

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GIOVANA DE FÁTIMA MENEGOTTO

**EFEITO DO Si NA SÍNTESE DE LIGAS E REVESTIMENTOS A PARTIR DA
DEPOSIÇÃO DE MISTURAS DE Nb/Al**

CURITIBA

2015

GIOVANA DE FÁTIMA MENEGOTTO

**EFEITO DO Si NA SÍNTESE DE LIGAS E REVESTIMENTOS A PARTIR DA
DEPOSIÇÃO DE MISTURAS DE Nb/Al**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Profa. PhD. Ana Sofia Clímaco M. D'Oliveira

CURITIBA

2015

M541e

Menegotto, Giovana de Fátima

Efeito do Si na síntese de ligas e revestimentos a partir da deposição de misturas de Nb/Al/ Giovana de Fátima Menegotto. – Curitiba, 2015.

153 f. : il. color. ; 30 cm.

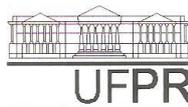
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Ana Sofia Clímaco M. D'Oliveira .

Bibliografia: p. 130-136.

1. Fusão por arco de plasma. 2. Revestimentos de metal. 3. Ligas de alumínio. 4. Compostos intermetálicos. 5. Nióbio - Metalurgia. I. Universidade Federal do Paraná. II.D'Oliveira, Ana Sofia Clímaco M.. III. Título.

CDD: 669.722



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

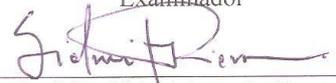
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos trinta e um dias do mês de julho de 2015, na Sala de Aula do Laboratório de Materiais - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a septuagésima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Ana Sofia C. M. D'Oliveira (UFPR), Ney Pereira Mattoso Filho (UFPR), Sérgio Luiz Henke (UFPR), Márcio Mafra (UFPR), Sidnei Antonio Pianaro (UEPG). Às 09:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **GIOVANA DE FÁTIMA MENEGOTTO** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“EFEITO DO Si NA SÍNTESE DE LIGAS E REVESTIMENTOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DE MISTURAS DE Nb/Al”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 31 de julho de 2015.


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. D'Oliveira
Orientador


Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke
Examinador


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador


Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho
Examinador


Prof. Dr. Márcio Mafra
Examinador


Prof. Dr. César Augusto Dartora
Vice-Coordenador do PIPE

**Dedico este trabalho ao meu
marido Carlos Henrique, a
minha filha Júlia, e aos meus
pais Maria de Lurdes e Eloy
(*in memoriam*).**

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais esta conquista.

A minha orientadora, Prof^a PhD. Ana Sofia C. M. D'Oliveira, pela dedicação, pelos ensinamentos, pelo empenho, pela paciência, pela orientação e pela amizade.

Ao apoio da Universidade Federal do Paraná, em especial à equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies.

A CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pela doação do pó de Nióbio utilizado neste trabalho.

Ao meu marido Carlos Henrique Peixe, pela compreensão, carinho, companheirismo e por me incentivar sempre.

Ao amigo Prof. Dr. Sérgio Luiz Henke, pela sua disponibilidade em ajudar sempre.

Ao Pedro Sabino por toda responsabilidade e seriedade na condução dos trabalhos.

A minha mãe Maria de Lurdes Borsato Menegotto e a minha sogra Laurita Stoco por terem me ajudado sempre que precisei.

A todos os meus amigos e familiares que torceram por mim.

“A vida é uma pedra de amolar: desgasta-nos ou afia-nos, conforme o metal de que somos feitos...” (George Bernard Shaw)

RESUMO

Compostos intermetálicos são intrinsecamente designados para aplicações em temperaturas elevadas devido à sua estrutura ordenada de longo alcance, o que torna estas ligas interessantes para proteger componentes que trabalham nestas condições. A elevada resistência mecânica de revestimentos de aluminetos de Nióbio é relatada na literatura. No entanto, estas ligas são susceptíveis a uma severa degradação sob temperaturas que variam de 800 a 1000°C. A adição de Si pode melhorar o comportamento de oxidação dos revestimentos Nb-Al devido à formação de camadas de óxido protetoras. Para utilização de revestimentos Nb-Al-Si é importante compreender a influência de Si sobre a síntese e resistência à oxidação dessas ligas. Desta forma, neste trabalho foram avaliados mini tarugos processados por Plasma com Arco Transferido (PTA) em molde de Cu resfriado e revestimentos NbAl e NbAlSi depositados por PTA em aço inoxidável SAE 304, com as mesmas composições (Nb40wt%Al, Nb40wt%Al + 15wt%Si e Nb40wt%Al + 30wt%Si). Os testes de oxidação isotérmica dos tarugos revelaram uma dependência da temperatura e composição química, sendo que 800°C parece ser uma temperatura crítica na qual as adições de Si aceleraram a degradação. A adição de Si à mistura de pós de Nb40wt%Al impede que a síntese se complete durante a deposição, e a exposição a temperatura permite a continuidade das reações. Os resultados da Análise Térmica Diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TGA) mostram um comportamento mais estável para os tarugos processados sem Si, em concordância com os resultados de oxidação isotérmicos. A menor estabilidade dos tarugos processados com Si contraria ao que era esperado pela adição de Si ao sistema NbAl. Entretanto, as reações que completam a síntese dos compostos e o oxigênio aprisionado nos tarugos advindo dos próprios pós contribuem para estas diferenças. A exposição em temperatura dos revestimentos mostra que a síntese das misturas de pós, com e sem Si, se completou durante a deposição e subsequente solidificação dos revestimentos. O comportamento a oxidação medido por TGA mostra uma maior resistência do revestimento processado com a mistura Nb40wt%Al + 30wt%Si.

Palavras-chave: PTA, revestimentos NbAlSi, ligas NbAlSi, intermetálicos, NbAl

ABSTRACT

High strength intermetallics are intrinsically designed for high temperature applications due to their order structure, making these alloys very attractive to protect components that operate at high temperature. The high mechanical resistance of Nb aluminides coatings is reported in the literature. However, these alloys are susceptible to a severe degradation under temperatures ranging from 800 to 1000°C. The addition of Si can improve the oxidation behavior of the Nb-Al coatings due to formation of protective oxide layers. To successfully use Nb-Al hardfacing coatings and subsequently assess the influence of dilution, it is important to understand the influence of Si on the oxidation resistance of alloys. For that purpose this work evaluated both NbAl and NbAlSi mini billets processed by PTA (Plasma Transferred Arc) on a cooled Cu mold and coatings deposited by PTA in stainless steel SAE 304 with the same compositions of the mini billets (Nb40wt%Al, Nb40wt%Al + 15wt%Si e Nb40wt%Al + 30wt%Si). Isothermal oxidation tests of billets revealed a dependency of temperature and chemical composition, 800°C appears to be a critical temperature at which the Si additions accelerated the degradation. The addition of the Si in the powder mixture of Nb40% wtAl prevents complete synthesis during the deposition, and exposure to temperature allows the continuation of the reactions. DSC and TGA results show a more stable behavior for the billets processed without Si, in accordance with the results of isothermal oxidation. The minor stability of processed billets with Si is contrary to what was expected by the addition of Si in the NbAl system. However, the reactions that complete the synthesis of compounds and oxygen trapped in the billets from the post themselves contribute to these differences. The exposition in temperature shows that the synthesis of mixtures of powders, with and without Si, was completed during the deposition and subsequent solidification of coatings. The oxidation behavior measured by TGA shows a higher resistance of the coating with the mixture Nb40wt%Al +30wt%Si.

Key-words: PTA, coatings NbAlSi, alloys NbAlSi, intermetallics and NbAl

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – LEIS DE OXIDAÇÃO LINEAR E PARABÓLICA.	27
FIGURA 2 – REAÇÕES INTERFACIAIS E PROCESSOS DE TRANSPORTE PARA OS MECANISMOS DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS (a) MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIOS E (b) MOVIMENTAÇÃO DE ÂNIOS	28
FIGURA 3 – ENERGIA LIVRE PARA FORMAÇÃO DE ÓXIDOS.	29
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA: (a) LIGA SEM ORDEM, (b) COMPOSTO INTERMETÁLICO ORDENADO E (c) LIGA COM ORDENAÇÃO DE CURTO ALCANCE.	31
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE FASES Nb-Al	32
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE FASES Nb-Al COM REAÇÃO EUTETÓIDE	33
FIGURA 7 – DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O SISTEMA Al-Nb-Si.....	36
FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO A CONSTRIÇÃO DO ARCO NA PONTA DA TOCHA DO PTA	38
FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM PTA	39
FIGURA 10 – CORDÕES SOBRE O SUBSTRATO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304.	44
FIGURA 11 – TARUGOS DEPOSITADOS EM MOLDE DE COBRE RESFRIADO. .	44
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DAS ÁREAS DE CÁLCULO DA DILUIÇÃO.....	47
FIGURA 13 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X – LIGA Nb40wtAl (Nb70atAl).....	52
FIGURA 14 – MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40wtAl (Nb70atAl) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	53
FIGURA 15 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MINI TARUGO Nb40wtAl (Nb70atAl). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS.	53
FIGURA 16 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wtAl (Nb70atAl) OBTIDOS VIA MEV/EDS.	54
FIGURA 17 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO RAIOS-X – Nb40wtAl + 15wtSi (Nb56atAl20atSi).....	55

FIGURA 18 – MICROESTRUTURA Nb40wt%Al + 15%Si (Nb56at%Al20at%Si), OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	56
FIGURA 19 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MINI TARUGO Nb40%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS.	56
FIGURA 20 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.	57
FIGURA 21 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).....	58
FIGURA 22 – MICROESTRUTURA Nb40wt%Al + 30%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	58
FIGURA 23 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MIN TARUGO Nb40%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS.	59
FIGURA 24 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.	59
FIGURA 25 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (AT%) DOS REVESTIMENTOS (a) Nb40wt%Al (Nb70at%Al), (b) Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) E (c) Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	61
FIGURA 26 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS Nb40%wtAl (Nb70at%Al), Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) E Nb40%wtAl + 30%Si (Nb47at%Al33at%Si) DEPOSITADOS SOBRE SAE 304	61
FIGURA 27 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al).....	63
FIGURA 28 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al), OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	63
FIGURA 29 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO	

REVESTIMENTO Nb40wt%Al (Nb70at%Al). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.....	64
FIGURA 30 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al) OBTIDOS VIA MEV/EDS.	65
FIGURA 31 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si).	66
FIGURA 32 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	67
FIGURA 33 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO REVESTIMENTO Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.....	67
FIGURA 34 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.....	68
FIGURA 35 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).	69
FIGURA 36 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	70
FIGURA 37 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO REVESTIMENTO Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.....	70
FIGURA 38 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.....	71

FIGURA 39 – PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS (HV0,5) PARA OS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).	72
FIGURA 40 – COMPARAÇÃO DE DUREZA ENTRE REVESTIMENTOS E MINITARUGOS.....	74
FIGURA 41 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al (Nb70at%Al).....	76
FIGURA 42 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	77
FIGURA 43 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFICIE DOS TARUGOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER. ..	78
FIGURA 44 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) 600oC / 5h e (b) 1000oC / 5h, OBTIDAS VIA MEV – ELÉTRONS RETROESPALHADOS.	78
FIGURA 45 – MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE AL, O E Nb NA MICROESTRUTURA DO TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS EXPOSIÇÃO A 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	79
FIGURA 46 – MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE AL, O e Nb NA MICROESTRUTURA DO TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS EXPOSIÇÃO A 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	80
FIGURA 47 – MEV COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O MINI TARUGO Nb40%wtAl. AUMENTO: 1000x.....	81
FIGURA 48 – VARIAÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA	82
FIGURA 49 – RESULTADOS TGA – TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70%atAl).	83
FIGURA 50 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – AMOSTRA Nb40%wtAl (Nb70%atAl).....	83
FIGURA 51 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al +15%Si (Nb56at%Al20at%Si)	85
FIGURA 52 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al + 15wt%Si: (a) SEM OXIDAÇÃO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	86

FIGURA 53 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFÍCIE DOS TARUGOS Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	86
FIGURA 54 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.	87
FIGURA 55 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.	88
FIGURA 56 – VARIÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)	89
FIGURA 57 – RESULTADOS TGA – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)	90
FIGURA 58 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).	91
FIGURA 59 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 700°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).	91
FIGURA 60 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1050°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).	92
FIGURA 61 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al + 30%Si.....	93
FIGURA 62 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al + 30wt%Si: (a) SEM OXIDAÇÃO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	94
FIGURA 63 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFÍCIE DOS TARUGOS Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	95
FIGURA 64 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.	96

FIGURA 65 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.	97
FIGURA 66 – MEV COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O MINI TARUGO Nb40%wtAl + 30%wtSi. AUMENTO: 1000x.....	98
FIGURA 67 – VARIAÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA	99
FIGURA 68 – RESULTADOS DTA – AMOSTRA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si)	100
FIGURA 69 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	100
FIGURA 70 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ (a) 700°C e (b) 1050°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	101
FIGURA 71 – RESULTADOS TGA – VARIAÇÃO DE MASSA (mg) / ÁREA (µm ²) - COMPARAÇÃO ENTRE OS MINI TARUGOS PROCESSADOS.....	102
FIGURA 72 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wt%Al, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.....	103
FIGURA 73 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	104
FIGURA 74 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	105
FIGURA 75 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl.	105
FIGURA 76 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	107

FIGURA 77 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.....	108
FIGURA 78 – RESULTADOS TGA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl (Nb70at%Al).	109
FIGURA 79 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl (Nb70at%Al).	109
FIGURA 80 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wt%Al + 15%wtSi, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.	110
FIGURA 81 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al +15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	111
FIGURA 82 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.....	112
FIGURA 83 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl + 15%wtAl.	113
FIGURA 84 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.....	114
FIGURA 85 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	115
FIGURA 86 – RESULTADOS TGA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).	116

FIGURA 87 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)	117
FIGURA 88 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wt%Al + 30%wtSi, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.	118
FIGURA 89 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	119
FIGURA 90 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.	119
FIGURA 91 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl + 30%wtAl.	120
FIGURA 92 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	121
FIGURA 93 - MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.	123
FIGURA 94 – RESULTADOS DTA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	124
FIGURA 95 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si)	124
FIGURA 96 – MICRODUREZA VICKERS (HV 0,5) OBTIDA APÓS OXIDAÇÃO, PARA AMOSTRAS Nb40%wtAl (Nb70at%Al), Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	125

FIGURA 97 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TGA / ÁREA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl (Nb70at%Al), Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	126
FIGURA 98 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TGA / ÁREA – MINI TARUGOS X REVESTIMENTOS	127

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS MINI TARUGOS DEPOSITADOS	42
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL SAE 304 (wt%)	43
TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS E DOS MINI TARUGOS (selecionados com base em experiências do grupo).....	45
TABELA 4 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS Nb40wtAl DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.....	51
TABELA 5 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS Nb40%Al + 15%Si DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.....	54
TABELA 6 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.	57
TABELA 7 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DAS FASES.....	62
TABELA 8 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO DEPOSITADO COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al), OBTIDA POR EDS.....	62
TABELA 9 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si), OBTIDA POR EDS.	66
TABELA 10 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si), OBTIDA POR EDS.	69
TABELA 11 – SÍNTESE DOS RESULTADOS DE MICRODUREZA (HV0,5) PARA OS TARUGOS	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 OBJETIVO GERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 OXIDAÇÃO	25
2.1.1 Princípios cinéticos	25
2.1.2 Princípios termodinâmicos.....	29
2.2 COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	30
2.3 SISTEMA BINÁRIO Nb-Al.....	32
2.4 OXIDAÇÃO DE LIGAS DE NIÓBIO	34
2.5 PROCESSO DE PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA).....	37
2.6 HIPÓTESES	40
2.7 ABORDAGENS.....	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS DE Si E Nb UTILIZADOS PARA O PROCESSAMENTO DOS MINITARUGOS E DOS REVESTIMENTOS.....	42
3.2.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS PARA OS MINI TARUGOS.....	42
3.3.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS PARA OS REVESTIMENTOS	43
3.4.DEPOSIÇÃO DOS MINI TARUGOS E DOS REVESTIMENTOS.....	43
3.5.CARACTERIZAÇÃO DOS MINI TARUGOS	45
3.6.CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	46
3.7.EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DOS MINI TARUGOS E DOS REVESTIMENTOS	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1.DESENVOLVIMENTO DOS MINI TARUGOS	50

4.1.1. Características gerais dos mini tarugos	50
4.1.2. Síntese dos mini tarugos	51
4.1.2.1. Liga Nb40%wtAl (Nb70at%Al)	51
4.2. DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS	60
4.2.1. Aspecto geral dos revestimentos	60
4.2.2. Síntese dos revestimentos	62
4.4. DESEMPENHO À TEMPERATURA DOS MINI TARUGOS	74
4.4.1. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl (Nb70at%Al)	74
4.4.2. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)	84
4.4.3. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).	92
4.4.4. Destaques finais da estabilidade em função da temperatura para os mini tarugos	101
4.5. DESEMPENHO À TEMPERATURA DOS REVESTIMENTOS	103
4.5.1. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40%wtAl (Nb70at%Al)	103
4.5.2. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)	110
4.5.3. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si)	117
4.5.4. Destaques finais da exposição à temperatura dos revestimentos	124
4.6. EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA – MINI TARUGOS X REVESTIMENTOS	126
5. CONCLUSÕES	128
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE 01	137

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de equipamentos industriais capazes de trabalhar em ambientes agressivos tem conduzido ao desenvolvimento de novos materiais e processos. Nesses ambientes, corrosão, temperaturas elevadas e desgaste estão entre as principais causas de falhas. Para melhorar a resistência a tais solicitações a produção de componentes revestidos tem sido realizada. A escolha correta do processo de deposição bem como do material a ser depositado são decisivos para as características finais dos revestimentos e conseqüentemente do componente.

A técnica de produção de revestimentos por Plasma com Arco Transferido (PTA) possibilita o trabalho com materiais difíceis de serem processados, em decorrência de maior dureza e ponto de fusão, além de permitir a manipulação da composição química do revestimento, versatilidade da utilização do material de adição na forma de pó.

O desenvolvimento de materiais resistentes ao desgaste e estáveis a altas temperaturas é considerado um dos fatores determinantes para o desenvolvimento tecnológico dos próximos anos. Metais refratários, compostos intermetálicos e cerâmicos apresentam grande potencial para aplicações envolvendo altas temperaturas, acima de 500°C, pois esses materiais apresentam elevada estabilidade microestrutural.

Neste estudo, o metal refratário Nióbio foi selecionado para produção de ligas, na forma de mini tarugos, e revestimentos, pois este metal apresenta elevada temperatura de fusão (2467°C) e grande potencial para substituir as ligas de Níquel para operações em temperaturas elevadas (GHOSH e OLSON, 2007). As ligas à base de Nióbio apresentam alta resistência mecânica e tenacidade à fratura elevada em altas temperaturas, além de adequada resistência à fluência. A principal limitação das ligas de Nb é a baixa resistência à oxidação em altas temperaturas, particularmente entre 800 e 1200°C (RIOS *et al*, 2005; DAN-QING *et al*, 2007) devido a grande afinidade entre este elemento e o Oxigênio.

Compostos intermetálicos e materiais reforçados por estes apresentam alta resistência mecânica à temperatura ambiente e, como destaque estabilidade em altas temperaturas (700 até 1000°C), ou seja mantêm sua estrutura ordenada de longo alcance inalterada.

Dentro dessa perspectiva, alguns estudos têm sido direcionados aos compostos intermetálicos dos sistemas NbAl e NbSi, nomeadamente aos compostos intermetálicos Nb₃Al e NbAl₃ (YOO *et al*, 2000), Nb₅Si₃ e NbSi₂ (MATHIEU *et al*, 2012 e ZHANG *et al*, 2006). Entretanto, a resistência à oxidação destes sistemas em função da temperatura não apresenta comportamento estável (RIOS *et al*, 2005 e ZHANG *et al*, 2006). O comportamento “*pesting*”¹ das ligas NbAl e NbSi, envolvendo a oxidação dos contornos de grão, deteriora a liga e limita seu uso em aplicações na temperatura ambiente (MURAYAMA e HANADA, 2002; BEWLAY *et al*, 2003 e MATHIEU *et al*, 2012). No entanto, Murayama e Hanada (1999) verificaram que o sistema ternário NbAlSi contendo as fases Nb_{ss}, Nb₃Al e Nb₅Si₃ apresenta resistência à altas temperaturas e tenacidade à fratura na temperatura ambiente superiores às obtidas nos sistemas binários Nb-Al e Nb-Si.

O processamento de revestimentos a base de Nb/Al com ou sem Si, a partir da síntese dos compostos intermetálicos durante a deposição de misturas de pós é uma ferramenta que abre diversas possibilidades de aplicação para proteção de componentes. O efeito da interação com o substrato durante a deposição por Plasma com arco Transferido e a grande quantidade de energia, na forma de calor, liberada durante a reação exotérmica que ocorre na obtenção de compostos intermetálicos, pode ser utilizada na obtenção destas fases, como sugerem estudos envolvendo a síntese de intermetálicos através de reação exotérmica (SRITHARAN e MURALI, 2001). Nesse espaço é que se propõe o presente estudo que mostra o desenvolvimento de ligas *in-situ*, isto é quando da deposição, tendo os objetivos citados a seguir.

¹ *Pesting*: oxidação preferencial dos contornos de grãos, juntamente com a fragilização por oxigênio, podendo levar à auto-pulverizações do material, o que ocorre geralmente em temperaturas entre 800 e 1000°C (BALSONE, S.J. *et al*, 2001; BEWLAY *et al*, 2003).

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do Si no desempenho a oxidação e estabilidade metalúrgica de ligas e revestimentos sintetizados *in-situ* durante a deposição de misturas de Nb/Al por plasma arco transferido.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliar o impacto da adição do Si à misturas de Nb/Al nas características metalúrgicas dos mini tarugos e revestimentos;
2. Analisar o desempenho à oxidação e estabilidade microestrutural de ligas Nb/Al/Si processadas *in-situ* e sua correlação com a liga binária Nb/Al;
3. Avaliar a estabilidade metalúrgica e o desempenho à oxidação após exposição dos mini tarugos e revestimentos em altas temperaturas;
4. Correlacionar desempenho em temperatura de ligas e revestimentos Nb/Al/Si processados *in-situ*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OXIDAÇÃO

A oxidação pode ser definida como a interação de um metal com oxigênio para formar um óxido. Porém, existem muitos fatores que afetam o comportamento de oxidação de um metal e os mecanismos de reação envolvidos frequentemente são mais complicados (KHANNA, 2002).

As reações de oxidação em temperaturas elevadas podem ser analisadas considerando-se tanto a cinética da reação, defeitos estruturais dos óxidos e mecanismos de reação dos reagentes quanto à termodinâmica da reação.

2.1.1 Princípios cinéticos

Em projetos de componentes que estarão sujeitos à oxidação é extremamente importante conhecer a velocidade que ocorrerá o processo de oxidação. O início da reação de oxidação ocorre com adsorção de oxigênio, presente na atmosfera, sobre a superfície do metal, seguida da nucleação e crescimento de óxidos formando um filme de óxido que cobre o metal. Essa película cresce até espessuras maiores e a reação continua pela difusão dos íons de oxigênio e metal através do filme de óxido. Defeitos, como por exemplo, microtrincas e porosidade tendem a formar um filme de óxido não protetor, porque, na sua presença, o oxigênio pode chegar facilmente ao metal continuando a oxidação (ROBERGE, 1999).

O volume do óxido formado, em relação ao volume do metal consumido, é um parâmetro importante na previsão do grau de proteção fornecido pela camada de óxido. Se o volume de óxido é relativamente baixo, tensões de tração podem quebrar as camadas de óxidos. Se o volume de óxido é muito elevado, também são geradas tensões trativas que podem levar a uma quebra na adesão entre o óxido de metal. Para obter um elevado grau de

proteção, o volume do óxido formado deve ser semelhante ao volume do metal consumido e essa relação pode ser calculada utilizando a Equação 01, chamada de Pilling-Bedworth:

$$PB = \frac{\text{Volume de óxido produzido}}{\text{Volume de metal consumido}} = \frac{Wd}{nDw} \quad \text{Eq.01}$$

Sendo: W = o peso molecular do óxido, D = densidade do óxido, n = número de átomos do metal na molécula do óxido, d = densidade do metal e w = peso atômico do metal.

Se o valor de PB é ligeiramente superior a 1 pode ser prevista uma "ótima" proteção, com pequenas tensões de compressão geradas na camada de óxido (ROBERGE, 1999). Porém, se o valor for muito diferente de 1 o óxido formado não é protetor.

Em geral o peso do material que está oxidando aumenta, pois normalmente a incrustação de óxido produzida na reação de oxidação permanece sobre a superfície. Essa variação no peso, Δm , pode ser verificada continuamente com o tempo (Figura 1). Normalmente, são observados dois tipos de comportamentos em altas temperaturas: oxidação linear e oxidação parabólica.

A Lei Linear (Equação 02) (Figura 1) é uma relação empírica aplicada para descrever o comportamento de camadas de óxidos não protetoras (porosas ou trincadas). O comportamento do Nb, acima de 600°C, pode ser descrita pela lei linear.

$$\Delta m = k_L t \quad \text{Eq. 02}$$

sendo k_L = constante de velocidade linear e t = tempo (ASHBY E JONES, 2007).

A perda de peso de alguns metais que tem seu comportamento à oxidação descrito por essa lei, pode ser explicada pela formação de óxidos que evaporam logo depois de formados. Já no caso de ganho de peso se tem a formação de óxido sobre o metal, neste caso se o volume de óxido desenvolvido for menor que o do material do qual é formado, trincas serão geradas na camada de óxido, aliviando a energia de deformação. Porém, se o volume de óxido formado for maior que o do material do qual é formada a camada de óxido desprende-se parcialmente do metal. Assim sendo, o óxido não atuará como barreira de proteção nos metais que têm seu comportamento à oxidação descrito pela lei linear.

A Lei Parabólica (Equação 03) (Figura 1) considera que a oxidação é controlada pela difusão de cátions ou ânions. A concentração de espécies difusoras e a difusividade na camada de óxido, por serem consideradas constantes, implicam na formação de uma camada de óxido uniforme, contínua e protetora. A oxidação de metais como Cobalto, Níquel, Alumínio e Cobre pode ser descrita pela lei parabólica.

$$(\Delta m)^2 = k_p t \quad \text{Eq. 03}$$

sendo: k_p = constante de velocidade parabólica, sempre positiva e t = tempo (ASHBY E JONES, 2007).

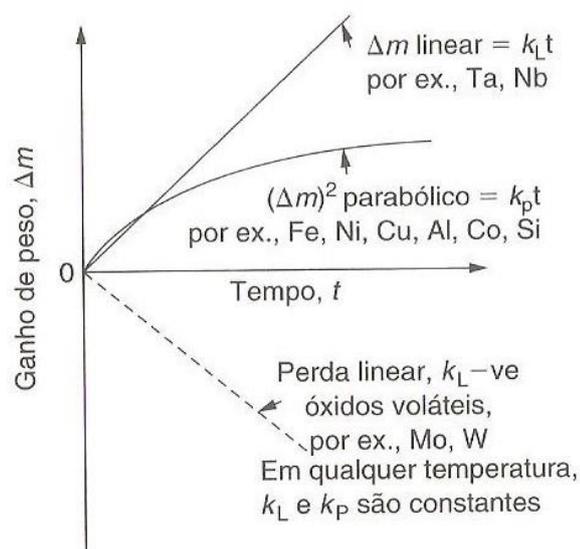


FIGURA 1 – LEIS DE OXIDAÇÃO LINEAR E PARABÓLICA.
 FONTE: ADAPTADO ASHBY E JONES, 2007

O processo de formação de uma camada de óxido, para um metal bivalente M , pode ser descrito de acordo com a seguinte reação: $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$. Essa reação é formada por semi-reações de oxidação ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$) e redução ($\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$).

Uma representação esquemática do processo de oxidação parabólica é ilustrada na Figura 2. Observando-se que para aumentar a espessura da camada de óxido é necessário que: (1) os elétrons sejam conduzidos até a interface óxido-gás, (2) os íons M^{2+} difundam para fora da interface metal-óxido (difusão do cátion) e/ou (3) os íons O^{2-} difundam em direção à mesma interface metal-óxido (difusão do ânion) (BIRKS *et al*, 2006).

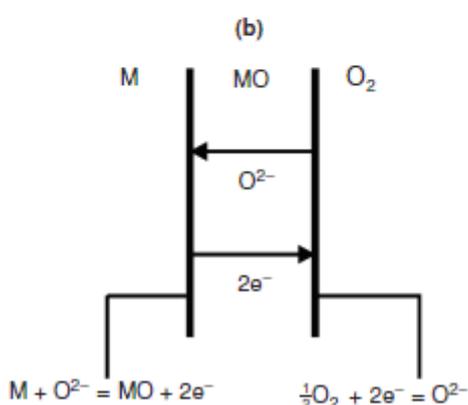
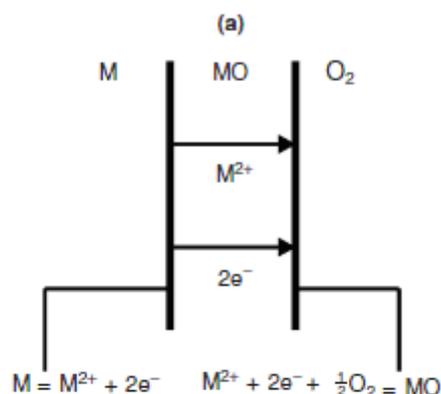


FIGURA 2 – REAÇÕES INTERFACIAIS E PROCESSOS DE TRANSPORTE PARA OS MECANISMOS DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS (a) MOVIMENTAÇÃO DE CÁTIOS E (b) MOVIMENTAÇÃO DE ÂNIOS
 FONTE: BIRKS *et al*, 2006.

Assim, a camada de óxido pode atuar como um eletrólito através do qual os íons se difundem ou como um circuito elétrico para a passagem dos elétrons. Desta forma, explica-se porque algumas camadas de óxido são mais protetoras do que as outras, uma camada de óxido pode proteger o metal contra oxidação se atuar como uma barreira à difusão iônica e/ou uma barreira à condução elétrica (BIRKS *et al*, 2006).

Normalmente deseja-se que a taxa de oxidação diminua com o tempo, comportamento parabólico, pois o aumento da espessura da camada de óxido atua como uma forte barreira à difusão. No crescimento linear, esse efeito não ocorre devido à formação de uma camada de óxido porosa, de pouca aderência ou trincada. Por conseguinte, o crescimento linear é indesejável (ROBERGE, 1999).

2.1.2 Princípios termodinâmicos

O desenvolvimento de ligas resistentes à oxidação considera que a adição de elementos que se oxidam seletivamente possa produzir um óxido protetor. A Figura 3 indica as energias livres padrão de reação (ΔG^0), em função da temperatura, necessárias para formação de alguns óxidos em temperaturas diferentes, permitindo selecionar os elementos que formam óxidos mais estáveis. Quanto mais baixa a energia livre observada mais estável é o óxido formado.

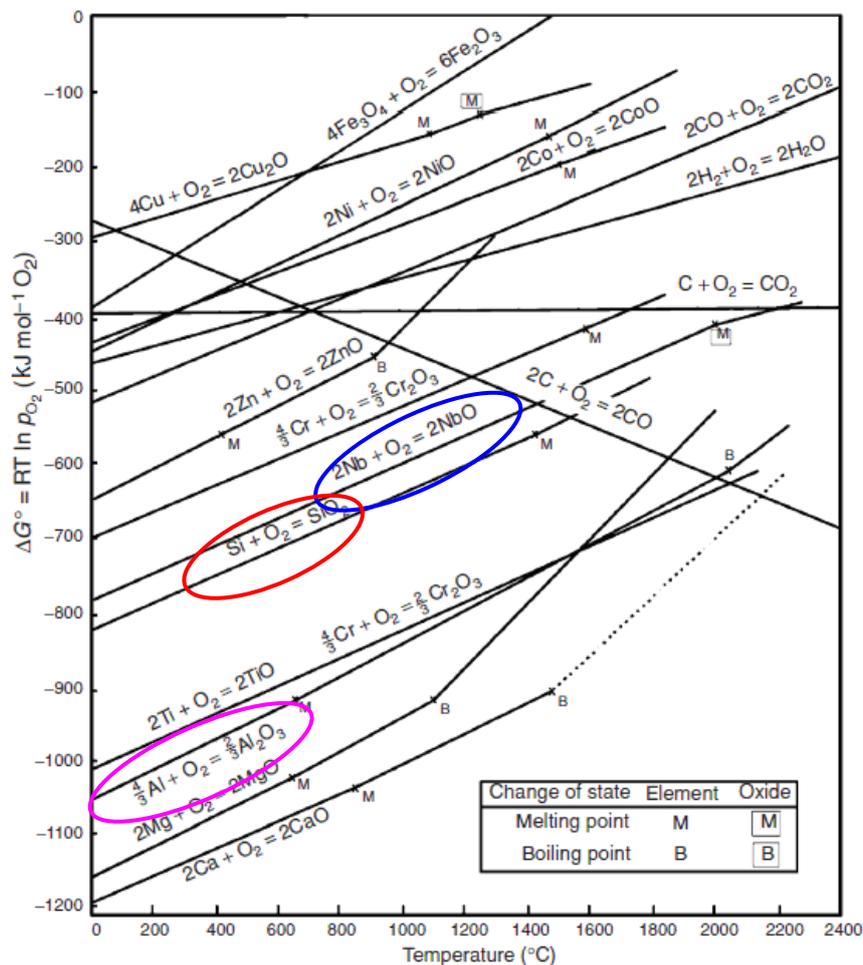


FIGURA 3 – ENERGIA LIVRE PARA FORMAÇÃO DE ÓXIDOS.
 FONTE: ADAPTADO BIRKS *et al*, 2006

A oxidação seletiva de um componente da liga, Al ou Si, por exemplo, requer que a alumina ou a sílica sejam mais estáveis que os óxidos formados por outros componentes da liga. Logo, espera-se que a adição de Alumínio (Al_2O_3 - 1045kJ/mol

O₂, a 273K) possa estabilizar o Nióbio (Nb₂O₅ - 757kJ/mol O₂, a 273K) (Figura 3). Porém, alguns estudos têm mostrado que a resistência à oxidação deste sistema, em função da temperatura, não apresenta comportamento estável, pois somente a adição de Al em Nb não tem sido suficiente para formar uma camada de óxido protetora, como α - Al₂O₃ (RIOS *et al*, 2005).

Já a adição de Silício ao Nióbio aparentemente não teria um efeito significativo, pois as energias de formação dos óxidos nestes dois elementos estão próximas (SiO₂ - 836kJ/mol O₂, a 273K), sendo concorrentes (BIRKS *et al*, 2006). Entretanto, alguns estudos têm demonstrado que a adição de Si tem melhorado a resistência a oxidação das ligas NbAl, devido a formação de algumas fases compactas como por exemplo Nb₃Si₅Al₂ com potencial para aplicações envolvendo oxidação em altas temperaturas, deixando menos Nb disponível para sofrer oxidação (MURAKAMI *et al*, 2001).

Vale ressaltar que a Figura 3 prevê a formação do óxido mais estável considerando apenas a energia livre de formação, porém não prevê a cinética da sua formação. Sendo necessário incluir o tempo de oxidação para atingir determinada espessura de óxido e não considerar somente a energia livre para formação de óxidos.

2.2 COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Os compostos intermetálicos apresentam estrutura cristalina com ordem a longo alcance entre dois ou mais elementos metálicos que, muitas vezes, apresentam faixas estreitas de composição química ou proporções estequiométricas. Quando a organização dos átomos está em solução sólida substitucional (SSS) ocorrem pequenos agrupamentos na rede cristalina e a estrutura apresenta ordem de curto alcance, Figura 4 (c), porém quando a organização é observada em toda a rede, a estrutura apresenta ordem de longo alcance, Figura 4 (b) (PORTER e EASTERLING, 1981).

Pequenas variações nas composições estequiométricas podem ser compensadas pela presença de lacunas ou pelo posicionamento incorreto de alguns

átomos na rede cristalina (PORTER e EASTERLING, 1981). A ordem da estrutura diminui à medida que a liga se afasta da estequiometria, Figura 4 (a).

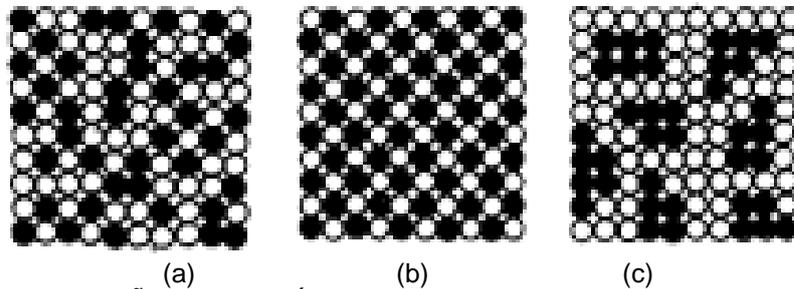


FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA: (a) LIGA SEM ORDEM, (b) COMPOSTO INTERMETÁLICO ORDENADO E (c) LIGA COM ORDENAÇÃO DE CURTO ALCANCE.
FONTE: ADAPTADO PORTER e EASTERLING, 1981

A maior parte das transformações no estado sólido ocorre devido à difusão atômica, decorrente do aumento de temperatura do sistema. A energia fornecida na forma de calor é responsável pela movimentação de átomos e lacunas na rede cristalina.

A estrutura ordenada de longo alcance dos compostos intermetálicos proporciona uma apreciável restrição à movimentação das discordâncias mesmo em temperaturas elevadas, ao contrário do que ocorre em ligas de solução sólida, onde as discordâncias aumentam um grau de liberdade quando o material é exposto a altas temperaturas (COTTREL, 1982). Além disso, os compostos intermetálicos possuem baixa difusão atômica, tornando-os interessantes para aplicações em altas temperaturas.

Na maioria dos compostos intermetálicos, a estrutura ordenada tende a se desordenar com o aumento da temperatura devido ao aumento da entropia da estrutura. Essas modificações alteram a resistência mecânica do material. Os compostos intermetálicos Nb_3Al e $NbAl_3$ não apresentam esta tendência. Dessa maneira, os intermetálicos Nb_3Al e $NbAl_3$ apresentam grande potencial na formação de ligas e revestimentos de elevada dureza e estáveis à altas temperaturas.

2.3 SISTEMA BINÁRIO Nb-Al

O diagrama de fases binário Nb-Al pode ser usado para a previsão das composições químicas capazes de formar os intermetálicos Nb_3Al e $NbAl_3$ na solidificação. Porém, deve-se lembrar que este diagrama considera o resfriamento no equilíbrio, o que não ocorre nos processos de deposição por soldagem. No diagrama Nb-Al, Figura 5, pode-se identificar as faixas de composição e temperaturas onde ocorre a formação dos intermetálicos Nb_3Al , Nb_2Al e $NbAl_3$.

As fases Nb_3Al e Nb_2Al formam-se através de reações peritéticas a aproximadamente $2060^\circ C / 8,8\%wt Al$ e $1940^\circ C / 12,5\%wt Al$, respectivamente. Finalmente a fase $NbAl_3$ forma-se congruentemente em torno de $1660^\circ C / 46,5\%wt Al$ (ZHU *et al*, 2008).

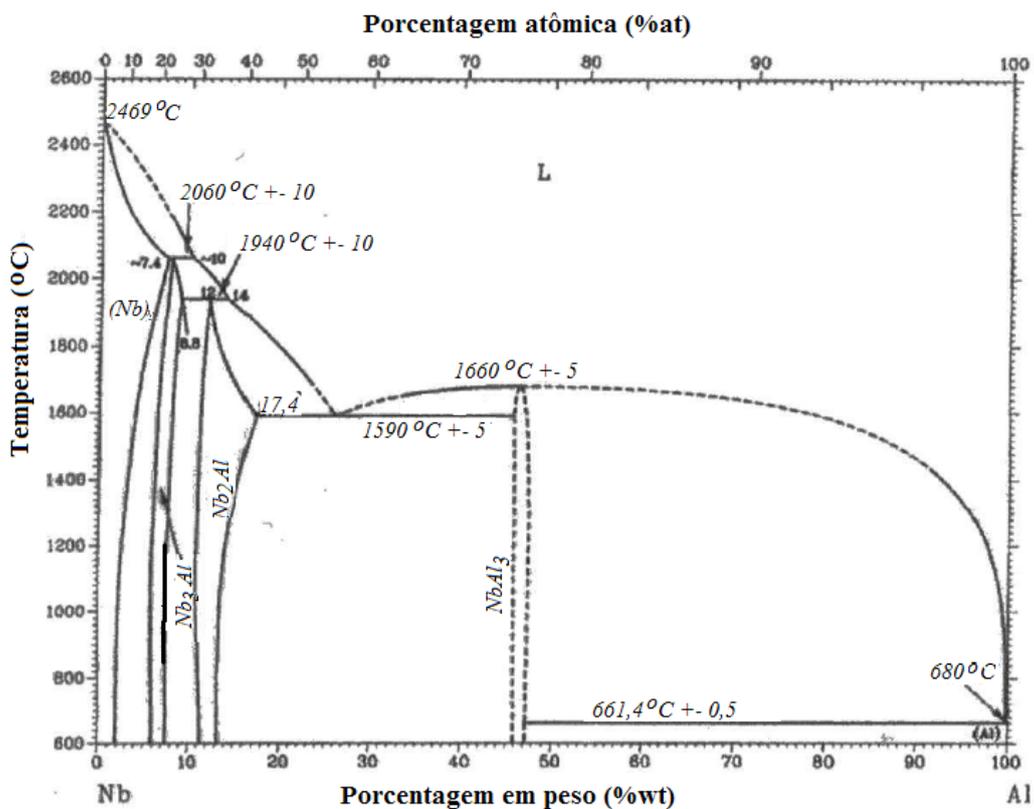


FIGURA 5 – DIAGRAMA DE FASES Nb-Al
FONTE: ADAPTADO ASM HANDBOOK (1992)

Existem algumas controvérsias quanto ao diagrama de fases Nb-Al (ZHU *et al*, 2008), incluindo a possível existência de uma reação eutetóide na qual a solução

sólida NbAl se transforma em Nb₃Al e Nb₂Al (BUTA *et al*, 2003) alterando a previsão das fases observadas, Figura 6.

Os intermetálicos Nb₃Al apresentam alto ponto de fusão (2060°C), alta dureza (980HV) (CHUNG *et al*, 2002) e boa ductilidade quando comparados à fase sigma de estrutura tetragonal do Nb₂Al. Adicionalmente apresentam baixa solubilidade, desta forma estão presentes em faixas de composição próximas à estequiométrica e pequenas alterações nos teores de Al tornam essa fase instável (BUTA *et.al*, 2003).

A solução sólida NbAl apresenta baixa ductilidade e baixa tenacidade à temperatura ambiente. Esse comportamento está relacionado possivelmente à alta temperatura de transição ductil-frágil, em torno de 1000°C (SOLOMON, 1993). Os intermetálicos Nb₂Al são normalmente indesejáveis na maioria das aplicações, pois apresentam elevada fragilidade a temperatura ambiente.

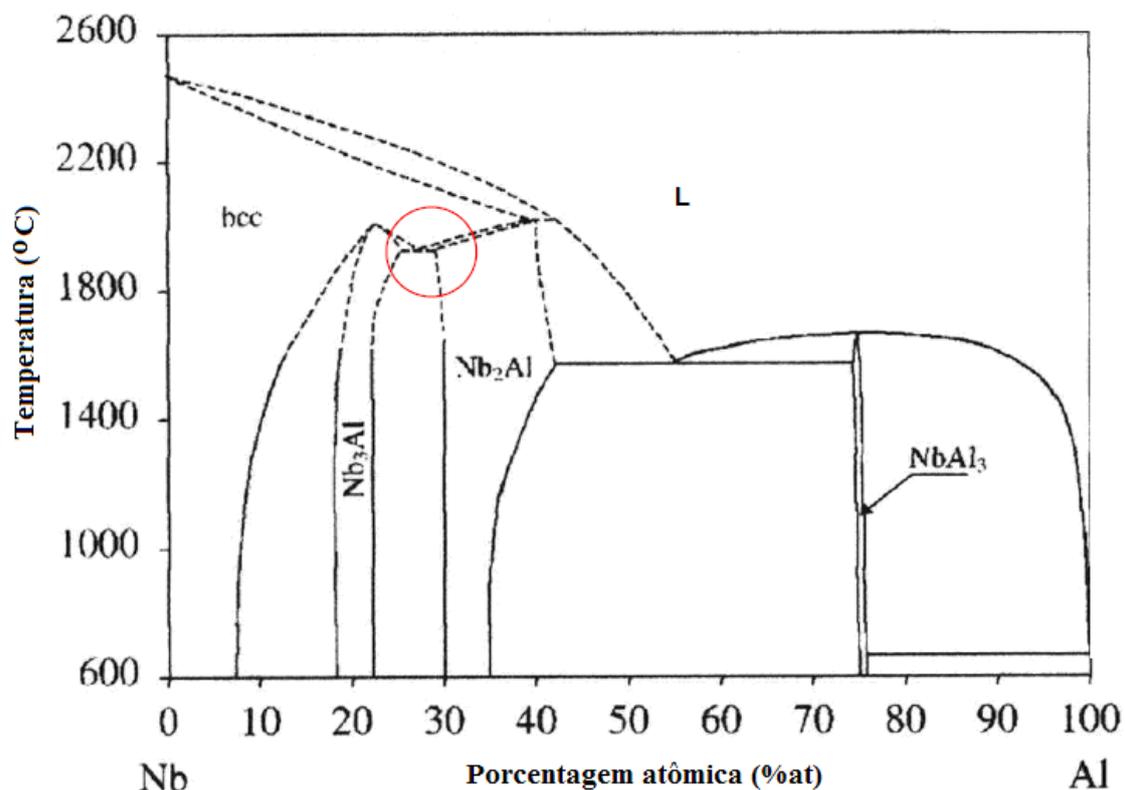


FIGURA 6 – DIAGRAMA DE FASES Nb-Al COM REAÇÃO EUTETÓIDE
FONTE: BUTA *et al*, 2003

2.4 OXIDAÇÃO DE LIGAS DE NIÓBIO

O Nióbio reage prontamente com oxigênio, sendo esta reação de difícil controle em temperaturas elevadas. Os principais óxidos de nióbio são: óxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). O Nb₂O₅ é o óxido de nióbio mais estável e o principal produto da reação de oxidação.

O valor alto do índice Pilling-Bedworth (PB) entre o Nb₂O₅ e o Nb (2,74) resulta na formação de tensões internas na interface matriz Nb/camada de óxido, o que por sua vez provoca a formação de camadas de óxido não compactas e a esfoliação contínua das camadas de óxido exteriores (YIN *et al*, 2003). Essa baixa resistência à oxidação em temperatura elevadas tem sido o principal obstáculo para o desenvolvimento e aplicação do Nb puro. Dessa forma, estudos têm sido direcionados para melhorar a resistência à oxidação do Nb, verificando-se uma melhora através da formação de soluções sólidas de Ti, Si, Al e Cr (VENTURA *et al*, 2009; RIOS *et al*, 2009). A adição desses elementos no Nb puro provoca uma cinética de oxidação alternativa e a formação de óxidos com menor valor PB (MURAYMA e HANADA, 2002), contribuindo para a proteção da matriz.

Neste contexto, Mitsui *et al* (1996) avaliaram a oxidação das ligas Al-30%Nb e Al-50%Nb (at%) em temperaturas entre 1073 e 1473K, verificando-se que a taxa de oxidação diminui com o aumento da %Al, embora a maioria dos processos de oxidação não siga uma taxa de oxidação parabólica. Rios *et al* (2005) também verificaram um crescimento linear da camada de óxido ao avaliar a oxidação (1200°C durante 24h) da liga eutética Al₃Nb–Nb₂Al (Al + 42,2 at%Nb), ou seja, nesse caso a quantidade de Al adicionado foi insuficiente para formar uma camada de óxido protetora, como a α – Al₂O₃.

Os estudos direcionados para o sistema NbAl indicam elevada resistência mecânica, porém pouca resistência à oxidação, especialmente sob condições de temperatura variando entre 800 e 1200°C (RIOS *et al*, 2005 e DAN-QING *et al*, 2007). O fenômeno de pragas (*pesting*) dos compostos intermetálicos do sistema Nb-Al, envolvendo a oxidação contorno de grão, deteriora a liga e limita seu uso para aplicações em temperatura ambiente (KATSMAN *et al*, 1994 e MURAYAMA *et al*, 2002). Segundo Katsman *et al* (1994) esse modelo de oxidação considera que a oxidação de compostos intermetálicos é seletiva. Ou seja, átomos de um

componente reagem com o oxigênio e saem da composição da liga. Durante este processo, as frações molares dos outros componentes do intermetálico aumentam e um excesso de lacunas aparece perto do óxido interno. Quando um átomo de um intermetálico reage com o oxigênio e forma óxidos, seus laços com os átomos ao redor diminuem substancialmente. Esse átomo, em seguida, desempenha o papel de uma lacuna. Tal mecanismo induz a geração de um excesso de lacunas durante a oxidação interna e a coalescência das lacunas pode levar à formação de trincas próximas à zona de oxidação.

As características básicas do fenômeno de pragas (*pesting*) são sumarizadas conforme citado a seguir (MEIER e PETTIT, 1992):

1. O ataque é predominantemente intergranular, muitas vezes associado com endurecimento do contorno de grão;
2. Necessidade de exposição do material a um gás reativo, como por exemplo O_2 ;
3. O ataque rápido é precedido de um período de incubação;
4. A desintegração ocorre ao longo de um intervalo de temperaturas limitado que varia de composto para composto;
5. Alguns compostos aparentam ser imunes.

Para ultrapassar esta limitação, é importante evitar a difusão de oxigênio ao longo dos contornos dos grãos. A adição de elementos de liga que possuam maior afinidade com o oxigênio (Cr e Si, por exemplo) ou que fixem o Nb na liga pode melhorar este comportamento. A influência da adição de Si no comportamento à oxidação das ligas NbAl tem sido avaliada. Alguns estudos indicam que a resistência à altas temperaturas e à tenacidade a fratura na temperatura ambiente de ligas contendo as fases Nb_{ss} , Nb_3Al e Nb_5Si_3 do sistema ternário Nb-Al-Si (Figura 7) são superiores as obtidas nos sistemas binários Nb-Al e Nb-Si (MURAYMA e HANADA, 1999). Além disso, a fase compacta $Nb_3Si_5Al_2$ observada no sistema Nb-Al-Si, Figura 7, também tem apresentado potencial para aplicações envolvendo oxidação em altas temperaturas (MURAKAMI *et al*, 2001).

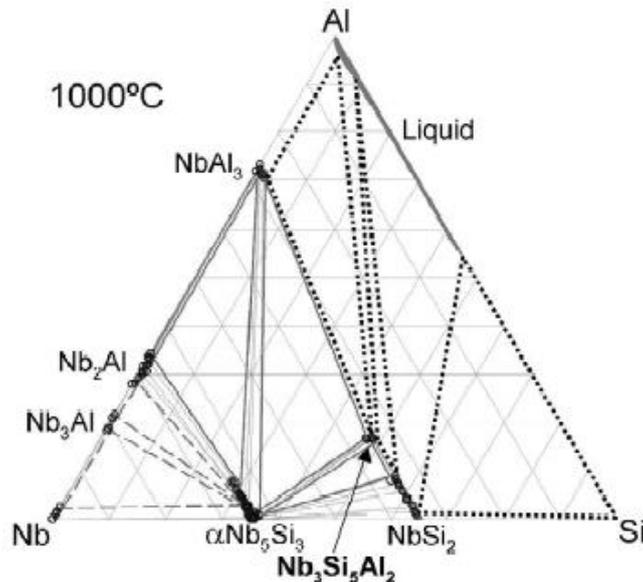


FIGURA 7 – DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O SISTEMA Al-Nb-Si.
 FONTE: ZHAO *et al*, 2003

Nesse contexto, a adição de Si no sistema NbAl foi estudada por Lee *et al* (2000), os quais verificaram que a resistência à oxidação (973K, 1073K e 1173K) de revestimentos Nb-38%Al-4%Si (at%) é superior a do substrato, em Titânio. Nesse estudo, notou-se que a taxa de oxidação diminui com a temperatura, mostrando um crescimento parabólico da camada de óxido. A oxidação em altas temperaturas das ligas NbAlSi também foi avaliada por Murakami *et al* (2001). Nesse estudo, a liga Nb-47Si-20Al (at%) foi submetida à temperatura de 1573K durante 50h, verificando-se que a matriz compacta de Nb₃Si₅Al₂ observada na liga avaliada, apresentou ótima resistência à oxidação devido a formação de uma camada aderente de Al₂O₃. Igualmente a influência da adição de Si na resistência à oxidação de revestimentos NbAl depositados por PTA foi avaliada por Vaz e D’Oliveira (2009). Nesse estudo foi observado que, após a oxidação, os revestimentos não tiveram mudanças significativas na massa e nas dimensões dos cordões depositados. Adicionalmente, a formação de um óxido contendo Al, Si e Cr pode estar associado à alta diluição, permitindo que os elementos do substrato (AISI 304L), Cr principalmente, participem da formação de um óxido estável.

Já a adição simultânea de Si e Cr ao sistema NbAl foi avaliada por Alvarez e Varma (2011). Neste trabalho a oxidação do sistema Nb-20Si-20Cr-5Al (%at) foi avaliada em temperaturas entre 700 e 1400°C, observando-se que em 700°C predominava o comportamento “*pestring*”, no qual o metal transforma-se em pó

como resultado de uma grande oxidação. Porém, entre 800 e 900°C ocorreu um desprendimento do óxido formado (*spalling*), o qual é atribuído ao menor coeficiente de expansão térmica da camada de óxido em comparação com a liga, o que gera tensões de tração na interface metal/óxido. O desprendimento de óxidos também pode ocorrer devido à formação de óxidos volumosos, criando tensões de compressão. A 1000°C, a amostra estava completamente oxidada. Entre 1100 e 1400°C observou-se tanto uma fragmentação do óxido quanto uma oxidação interna. Embora os mecanismos de oxidação não estejam completamente compreendidos, descobriu-se que a fase Nb₂O₅ é estabilizada por Si durante o processo de oxidação.

Além das avaliações anteriores também tem sido analisada a oxidação de ligas Nb-Al com adição de Ti e Si simultaneamente. Dan-qing *et al* (2007) estudaram a oxidação da liga Nb-15Ti-11Al-10Si (at%) em 1573K, observando-se a formação das fases Nb₂O₅, Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂. A fase SiO₂ previne o crescimento de Nb₂O₅ e forma uma camada protetora. O efeito da adição de Si em ligas de Nb-Al ainda não é completamente conhecido. Entretanto, verificou-se que a camada de Nb₅Si₃ diminui significativamente a solubilidade do oxigênio, sem afetar a difusão do Ti. Concluíram dessa maneira que a adição de Ti e Si reduz a solubilidade e difusão de oxigênio na matriz e que a liga apresentou boa resistência à oxidação.

Os estudos apresentados acima indicam que a resistência a oxidação do sistema NbAl pode ser melhorada devido a adição de Silício. Entretanto, ainda não estão claros quais são os mecanismos de oxidação envolvidos. Esses resultados reforçam a necessidade de um estudo sistemático sobre a oxidação de revestimentos à base de Nb-Al, e adição de outros elementos de liga.

2.5 PROCESSO DE PLASMA COM ARCO TRANSFERIDO (PTA)

O processo de plasma com arco transferido (PTA) é reconhecido pela qualidade dos revestimentos produzidos, além da grande versatilidade na escolha da composição dos revestimentos, devido à utilização de materiais na forma de pós. Nesse processo são utilizados um arco piloto, um bocal de constrição do arco e três sistemas de gás (Figura 8). Os três fluxos de gás no PTA são necessários para

transportar o pó de adição, proteger a poça de fusão e formar o plasma. No PTA, o material de adição na forma de pó passa pelo plasma de arco para formar um revestimento junto ao substrato.

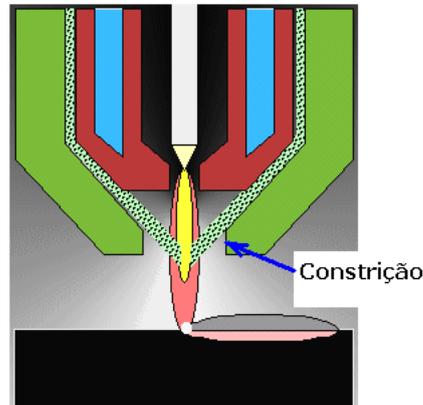


FIGURA 8 – ESQUEMA MOSTRANDO A CONSTRIÇÃO DO ARCO NA PONTA DA TOCHA DO PTA
FONTE: ADAPATADO PLASMA TEAM, 2007

O processo consiste em ocasionar, com o auxílio do arco piloto, o aumento da temperatura em uma coluna de gás, suficiente para gerar a dissociação e ionização dos átomos presentes no gás. Esse gás ionizado é forçado a passar através de uma abertura que possui a parede fria. A diferença abrupta das temperaturas entre o centro e a periferia da coluna de gás gera um grande gradiente térmico, ocasionando a ionização de outros átomos, devido à diferença de densidade na coluna. Quando o gás transforma-se em plasma passa a exibir características de condutor de eletricidade.

O revestimento é protegido parcialmente pelo gás ionizado (plasma), porém é necessário uma proteção auxiliar para proteger a poça líquida da oxidação (WAINER *et.al.*, 1995).

Apresentando um trabalho de revisão de literatura Silva e Dutra (2012) descrevem um típico equipamento de PTA, o qual é constituído por: uma fonte de corrente para o arco principal, uma fonte de corrente para o arco piloto, uma tocha para alimentação do material na forma de pó e um recipiente de pó para alimentar a tocha, além de uma mesa de soldagem, sistema de resfriamento, cilindros de gás argônio e seus respectivos controladores. Um esquema do processo de plasma com arco transferido é ilustrado na Figura 9.

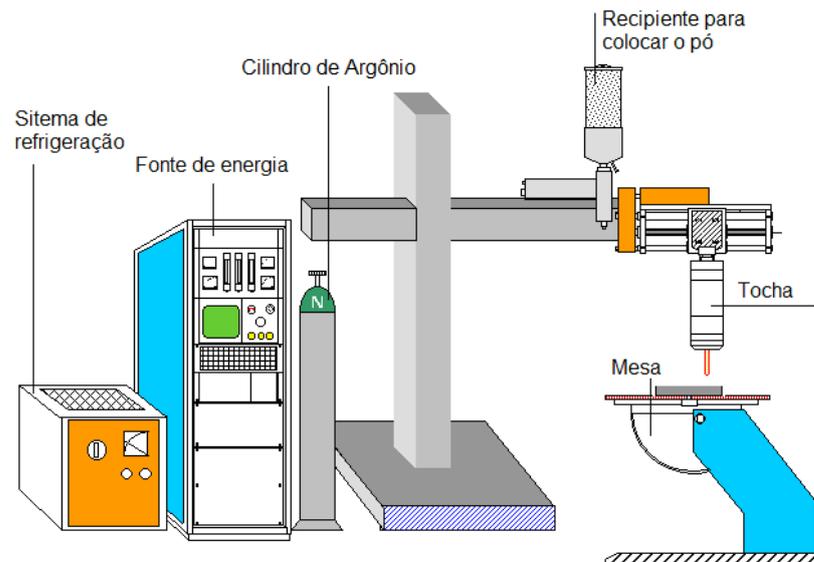


FIGURA 9 – ESQUEMA DE UM PTA
 FONTE: ADAPATADO PLASMA TEAM, 2007

Revestimentos de Nb/Al obtidos através do processo de PTA também têm sido avaliados. Graf e D'Oliveira (2007) analisaram ligas contendo Nb-20%Al, Nb-40%Al e Nb-60%Al (wt%), depositadas com uma intensidade de corrente de 170 A sobre um substrato de aço carbono AISI 1020. Nesse trabalho, observaram que os menores valores de dureza eram obtidos quando os teores de Al na liga aumentavam. Verificaram também que os revestimentos com 20 e 40%Al apresentaram fases intermetálicas de especial interesse para aplicações envolvendo desgaste/corrosão a altas temperaturas, como por exemplo Nb₃Al e NbAl₃, respectivamente.

Ao comparar o processamento de revestimentos depositados por PTA, utilizando misturas de pós elementares de Nb e Al, e uma liga fundida e triturada com a mesma composição, Graf (2009) mostrou que a exposição dos revestimentos nas temperaturas de 600 °C e 800 °C apresentou pequenas alterações de dureza, sugerindo que os revestimentos são estáveis a estas temperaturas, no entanto observou a ocorrência de severa degradação com reduções significativas da espessura dos revestimentos.

O potencial do processo de PTA para o desenvolvimento de revestimentos *in-situ* já vem sendo estabelecido, permitindo a proteção de componentes com materiais de difícil soldabilidade. Neste trabalho utilizou-se esta técnica para processar ligas e revestimentos de NbAl e NbAlSi, cooperando para aprimorar o desempenho de componentes expostos a situações envolvendo oxidação em altas

temperaturas. As ligas e os revestimentos foram obtidos a partir da deposição de misturas de pós de NbAl e NbAlSi, sendo a variação das características dos depósitos obtidas pela variação da composição química da mistura e dos parâmetros de deposição.

2.6 HIPÓTESES

Avaliando os dados de literatura acima discutidos, considera-se que o sistema ternário NbAlSi pode apresentar melhor comportamento à oxidação que o sistema binário NbAl, através da formação de fases Nb_{ss} , Nb_3Al , Nb_5Si_3 , $Nb_3Si_5Al_2$, $NbSi_2$ e SiO_2 .

Entre os estudos mencionados, cita-se a avaliação da oxidação, em 1573K (1300°C) durante 50h, de ligas contendo Nb-47Si-20Al (at%) realizada por Murakami *et al* (2001), no qual foi observada a formação da fase $Nb_3Si_5Al_2$, com resistência à oxidação na temperatura testada, consequência da formação de uma camada aderente de Al_2O_3 . Adicionalmente, Kashyap *et al* (2013) avaliaram a resistência à oxidação de ligas Nb-12.3at%Si-9at%Al e Nb-18.79at%Si nas temperaturas de 600, 700 e 1000°C durante 60 minutos. Nesse estudo foi verificado que as ligas ternárias (Nb-Si-Al) apresentaram maior resistência à oxidação nas temperaturas de 600 e 700°C e que em 1000°C a liga ternária apresenta comportamento a oxidação similar ao da liga binária (Nb-Si), porém, com uma menor variação de massa, consequentemente, menor taxa de oxidação. A formação de óxidos estáveis de Al e Si são responsáveis pelo melhor comportamento à oxidação das ligas ternárias.

De acordo com a literatura consultada a estabilidade de ligas NbAlSi é consequência da presença de fases ordenadas (Nb_3Al , Nb_5Si_3 , $Nb_3Si_5Al_2$) e da formação de óxidos estáveis de Al e Si.

O presente trabalho explorou estas hipóteses para compreender o comportamento em temperaturas de até 1000°C de ligas e revestimentos Nb/Al/Si. Em relação aos revestimentos, é necessário prever a interação com o substrato quando da deposição das misturas de pó de Nb/Al com e sem Si, e identificar os deslocamentos que esta interação provoca no sistema para entender os mecanismos de oxidação atuantes e a estabilidade metalúrgica.

2.7 ABORDAGENS

Considerando-se o potencial para aplicações dos compostos intermetálicos e do processo de PTA foi realizada uma primeira abordagem avaliando-se ligas NbAl e NbAlSi processadas por Plasma por Arco Transferido em molde de Cu resfriado. Essa análise foi realizada com o objetivo de avaliar a oxidação das ligas, destacando o efeito do Si e favorecendo o desenvolvimento das fases NbAl₃, Nb₅Si₃ e Nb₃Si₅Al₂.

Na segunda abordagem foi avaliada a formação de revestimentos NbAl e NbAlSi, sobre substrato de aço inoxidável AISI 304. Considerou-se ainda que não existem estudos que relacionam o efeito da mistura dos elementos do substrato, com as propriedades oxidativas dos revestimentos formados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS DE Si E Nb UTILIZADOS PARA O PROCESSAMENTO DOS MINITARUGOS E DOS REVESTIMENTOS

Primeiramente, foi realizada uma análise da composição química, por fluorescência de Raios-X, do pó de Si utilizado para o processamento dos mini tarugos e dos revestimentos. Essa avaliação mostrou a presença de Si (88at%) e grande quantidade de Fe (11at%).

Segundo o fabricante, o certificado de composição química do pó de Nb também indica a presença de 100 ppm de Fe.

3.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS PARA OS MINI TARUGOS

A composição química das misturas de pós processados é informada na Tabela 1. O processamento dos mini-tarugos foi realizado por Plasma por Arco Transferido em molde de Cu resfriado. Primeiramente, avaliaram-se ligas com Nb40wtAl (Nb70at%Al) e em seguida, verificou-se o efeito da adição de Si no comportamento à oxidação dos mini tarugos NbAl, sendo avaliados os sistemas Nb40wtAl + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wtAl + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si). A adição de Silício foi realizada com o objetivo de aumentar a resistência à oxidação do sistema NbAl devido à formação de óxidos estáveis (KASHYAP *et al*, 2013).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS MINI TARUGOS DEPOSITADOS

Amostra
Nb40wtAl (Nb70at%Al)
Nb40wtAl + 15wtSi (Nb56at%Al20at%Si)
Nb40wtAl + 30wtSi (Nb47at%Al33at%Si)

3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PÓS PARA OS REVESTIMENTOS

Em uma primeira etapa desse trabalho foram avaliados revestimentos processados com Nb20wt%Al (Nb46at%Al) em substrato de SAE 304 (composição química apresentada na Tabela 2). Mitsui *et al* (1996) também avaliaram ligas NbAl com aproximadamente essa composição. Em seguida, foi avaliado o sistema Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si). Os resultados dessa fase preliminar são apresentados no Apêndice 01.

Posteriormente, foram avaliados revestimentos com Nb40wt%Al (Nb70at%Al) em substrato de AISI 304. O efeito da adição de Si no comportamento à oxidação desses revestimentos também foi analisado, sendo estudados os sistemas Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL SAE 304 (wt%)

C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	Si	S
Max	18,0-	Bal.	Max	8,0-	Max	Max	Max
0,08	20,0		2,00	10,5	0,045	1,00	0,03

Fonte: MATWEB, 2015

3.4. DEPOSIÇÃO DOS MINI TARUGOS E DOS REVESTIMENTOS

Para deposição das ligas foi utilizada uma central de deposição Starweld 300 PTA Welding System®. Este equipamento está instalado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR e permite a deposição automatizada, utilizando material particulado, dentro da faixa de corrente de 40 a 300A, possibilitando ainda a opção de corrente contínua constante ou corrente contínua pulsada. Quando do desenvolvimento de ligas durante a deposição a seleção dos parâmetros de processamento deve considerar a completa fusão de misturas dos pós que estão sendo depositados.

Os mini tarugos de Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Al (Nb47at%Al33at%Si) foram

depositados com uma intensidade de corrente de 180A e velocidade de avanço da tocha de 5cm/min.

Na fase preliminar, as misturas Nb20wt%Al (Nb46at%Al) e Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si) foram depositadas com três intensidades de corrente diferentes (100, 150 e 180 A) e velocidade de avanço da tocha de 15 cm/min. Considerando os resultados obtidos nessa fase inicial, apresentados no Apêndice 01, os revestimentos com maior quantidade de Al (Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si)) foram depositados somente com uma intensidade de corrente (150A) e velocidade de avanço da tocha de 15 cm/min.

Antes da deposição, todas as misturas de pós foram homogeneizadas em um misturador pelo período de uma hora. Os materiais de adição foram secados em estufa, a uma temperatura de 100°C, pelo período de 24 horas.

As diferentes composições dos revestimentos foram depositadas na forma de um cordão único, sem pré-aquecimento do substrato. A Figura 10 ilustra os cordões depositados sobre o substrato de AISI 304 (100 x 100 x 10mm) e a Figura 11 ilustra os mini tarugos depositados em molde de cobre resfriado.

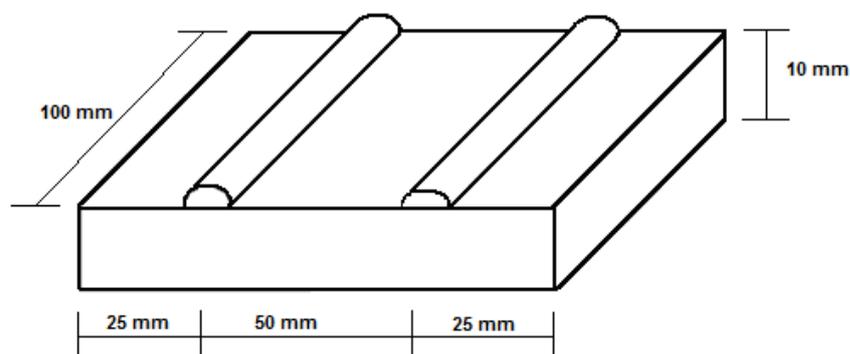


FIGURA 10 – CORDÕES SOBRE O SUBSTRATO DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 304.

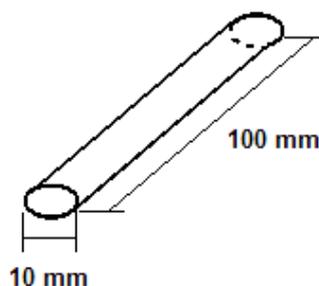


FIGURA 11 – TARUGOS DEPOSITADOS EM MOLDE DE COBRE RESFRIADO.

Os parâmetros utilizados para deposição dos revestimentos e dos tarugos são informados na Tabela 3.

TABELA 3 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS E DOS MINI TARUGOS (selecionados com base em experiências do grupo)

Vazão do gás de plasma	2 L / min
Vazão do gás de pressão	15 L / min
Vazão do gás de arraste	0,8 L / min
Distância tocha – peça	10 mm
Taxa de alimentação	Volume constante
Velocidade de avanço da tocha	15cm/min (todos os revestimentos) 5cm/min (mini tarugos)
Corrente	100,150,180A (revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si) 150A (revestimentos Nb40wt%Al, Nb40wt%Al + 15wt%Si e Nb40wt%Al + 30wt%Si) 180A (mini tarugos)

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MINI TARUGOS

Avaliou-se a homogeneidade dos mini tarugos em sua seção transversal através da análise de microdureza Vickers com carga de 4,9 N.

Para os ensaios de microdureza e análise da microestrutura antes da oxidação, foi retirada uma amostra do meio de cada mini tarugo. Essas amostras foram embutidas a quente e realizados doze (12) impressões de microdureza na seção transversal de cada tarugo, com o intuito de se obter uma média dos valores de microdureza. Para esses testes foi utilizado o microdurômetro HMV – 2T da marca Shimadzu localizado na Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

A seção transversal dos tarugos, também foi utilizada na identificação da microestrutura. A análise microestrutural foi realizada com auxílio de microscopia confocal a laser em equipamento Lext 400 da Olympus, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento da marca FEI modelo Quanta 450 FEG, localizado no Centro de

Microscopia Eletrônica da UFPR. As análises semi-quantitativas de composição química por EDS e mapeamento da composição química da microestrutura foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (FEI Quanta 450 FEG), para cada fase e considerando os elementos Ferro, Nióbio, Alumínio e Si.

As amostras preparadas para identificação da microestrutura foram lixadas de acordo com a seguinte sequência de lixas de carboneto de silício: 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas utilizando-se uma suspensão de água destilada com partículas de Alumina. O ataque químico por imersão utilizado para revelar a microestrutura foi uma solução 10ml HF + 30ml HNO₃ + 60ml de ácido láctico por 5 segundos.

Para identificação das fases presentes nos mini tarugos antes da oxidação foram realizados ensaios de difração por Raios-X de alto ângulo, utilizando um difratômetro Shimadzu XRD7000, localizado no Laboratório de Óptica de Raios-x e Instrumentação da UFPR. Essas análises foram realizadas na seção transversal dos tarugos com as amostras fixas durante toda a varredura.

Em adição, com o objetivo de verificar a composição química dos mini tarugos antes da oxidação foram realizadas análises de Fluorescência de Raios-X em equipamento da marca Shimadzu modelo Rayny EDX – 800HS, localizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Inicialmente foi realizada uma avaliação dos revestimentos em relação ao acabamento superficial ao longo do cordão, por inspeção visual, para a identificação de defeitos macroscópicos, como por exemplo trincas e porosidade.

Em seguida calculou-se a diluição dos revestimentos, a qual representa o percentual dos elementos do substrato que se misturam na composição da zona fundida. Sua avaliação é de grande importância, pois quanto maior o seu valor, maior será o efeito dos elementos presentes no substrato no desenvolvimento dos revestimentos.

A medida da diluição foi feita pelo método das áreas utilizando o software Image Pro-Plus®. Este método pressupõe uma mistura homogênea na poça de

fusão, porém, deve-se observar que junto à linha de fusão o substrato poderá ter maior influência. No método das áreas o nível de diluição é determinado através da razão de áreas dada pela Equação 04.

$$\text{Diluição} = (A_I / A_T) * 100 \quad \text{Eq. 04}$$

A Figura 12 ilustra as áreas utilizadas para o cálculo da diluição.



FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DAS ÁREAS DE CÁLCULO DA DILUIÇÃO.
FONTE: ADAPTADO ASM HANDBOOK, 1992

Para os ensaios de microdureza e análise da microestrutura antes da oxidação, foi retirada uma amostra do meio de cada cordão, as quais foram embutidas a quente e realizados dois perfis de microdureza Vickers, com carga de 4,9 N, na secção transversal de cada revestimento, com o intuito de se obter uma média dos valores de microdureza. O microdurômetro instrumentado CSM Micro Combi-Tester foi utilizado para determinação do perfil de microdureza.

A secção transversal dos revestimentos, também foi utilizada na identificação das microestruturas. A análise microestrutural foi realizada com auxílio de microscopia confocal a laser em equipamento Lext 400 da Olympus e MEV (FEI modelo Quanta 450 FEG). As análises semi-quantitativas de composição química por EDS e mapeamento da composição química da microestrutura foram realizadas em MEV para cada fase e considerando os elementos Fe, Nb, Al, Si, Cr e Ni.

As amostras preparadas para identificação da microestrutura seguiram o mesmo procedimento descrito para os minitarugos. O ataque químico por imersão utilizado para revelar a microestrutura foi uma suspensão de 5 mL HNO₃; 5 mL HCl e 1 g de ácido pícrico em 100mL de álcool por 40 segundos.

Também foram realizadas análises por difração de raios-X de alto ângulo utilizando o difratômetro Shimadzu XRD7000 para identificação das fases presentes

nos revestimentos antes da oxidação. Essas análises foram realizadas no topo dos revestimentos com as amostras fixas durante toda a varredura.

Adicionalmente, foram realizadas análises de Fluorescência de Raios-X em equipamento Rayny EDX – 800HS da marca Shimadzu, no topo dos revestimentos antes da oxidação com o objetivo de verificar a composição química dos revestimentos depositados.

3.7. EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DOS MINI TARUGOS E DOS REVESTIMENTOS

Para os testes de oxidação dos mini tarugos foram retiradas quatro amostras de cada um dos depósitos, as quais foram submetidas a diferentes temperaturas em forno mufla (600, 800 e 1000°C) durante 5 horas e em seguida resfriadas ao ar. Para a oxidação dos revestimentos também foram retiradas quatro amostras dos depósitos e a face superior dos cordões de cada uma das amostras foi lixada de acordo com a seguinte sequência de lixas de carboneto de silício: 180, 220, 320 e 400 mesh. Os revestimentos também foram submetidos a 600, 800 e 1000°C, em forno mufla, durante 5 horas e em seguida resfriados ao ar.

A variação de massa dos mini tarugos foi determinada de acordo com a Equação 05, pesando-se as amostras antes e após a exposição a altas temperaturas.

$$\Delta m = (m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}) / m_{\text{inicial}} \quad \text{Eq. 05}$$

Onde:

Δm = variação de massa;

m_{final} = massa final (depois da exposição à alta temperatura) e

m_{inicial} = massa inicial (antes da exposição à alta temperatura).

Após a oxidação a homogeneidade dos mini tarugos e dos revestimentos em sua seção transversal foi avaliada através da análise de microdureza Vickers e análise da microestrutura, seguindo os mesmos procedimentos descritos antes da oxidação.

Em adição, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), também foi utilizada na identificação das microestruturas após oxidação dos mini tarugos e dos revestimentos. Análises semi-quantitativas de composição química por EDS foram realizadas juntamente com o MEV para cada fase e considerando os elementos Fe, Nb, Al, Si e O para os minitarugos e os elementos Fe, Nb, Al, Si, Cr, Ni e O para os revestimentos.

Após a oxidação foram novamente realizados ensaios de difração por raios-x de alto ângulo nos revestimentos e nos tarugos, com o objetivo de observar as alterações nas fases causadas pelas variações de temperatura.

Os mini tarugos depositados com a mistura de pós Nb40%wtAl e Nb40%wtAl + 30%wtSi também foram submetidos a uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com variação de temperatura no equipamento FEI Quanta 450 FEG, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, sendo as amostras aquecidas rapidamente (30°C/min) até 600°C, seguido de aquecimento lento (2°C/min) até 800°C e permanência de 1 hora em 800°C. Para realização deste ensaio a superfície das amostras foi lixada de acordo com a seguinte sequência de lixas de carboneto de silício: 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh.

Com o objetivo de verificar as alterações de massa e identificar eventuais transformações de fase em função da variação de temperatura os mini tarugos e revestimentos também foram submetidos à análise térmica diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TGA) em ar sintético até a temperatura de 1300°C, no equipamento STA 449 F3 JUPITER DA NETZSCH, localizado na Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR. Foram realizados ensaios de difração de raios-x nos mini tarugos e revestimentos após DTA completo e em intervalos de temperatura após as principais transformações identificadas no teste de DSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo é apresentado e discutido o efeito da adição de Si na mistura de pós Nb40wt%Al (Nb70at%Al). Inicialmente foi avaliado o impacto da adição de Si na liga produzindo minitarugos. Na sequência, em uma tentativa de extrapolar as informações obtidas, foram processados revestimentos com as mesmas misturas sobre aço inoxidável SAE 304.

O impacto do Si foi avaliado na condição como processada e também em função da temperatura, esta última de grande relevância para avaliar se a síntese *in-situ* da liga se completou.

Os resultados da avaliação preliminar realizada nos revestimentos processados com as misturas Nb20wt%Al (Nb46at%Al) e Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si) estão apresentados no Apêndice 01.

4.1. DESENVOLVIMENTO DOS MINI TARUGOS

4.1.1. Características gerais dos mini tarugos

Nesta etapa do estudo, foram avaliados mini tarugos processados com a mistura Nb40wt%Al (Nb70at%Al). Também foram processados mini tarugos com as misturas Nb40wt%Al +15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) para avaliar o efeito da adição de Si as ligas. Todas as misturas foram processadas por Plasma por Arco Transferido em molde de Cobre resfriado.

No que diz respeito às características macroscópicas gerais dos mini tarugos foram observadas trincas na seção transversal dos mini tarugos com composição de Nb40wt%Al (Nb70at%Al). A adição de Si à mistura resultou em porosidades na seção transversal dos mini tarugos de Nb40wt%Al +15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).

4.1.2. Síntese dos mini tarugos

4.1.2.1. Liga Nb40%wtAl (Nb70at%Al)

A composição química dos mini tarugos processados com a mistura Nb40%wtAl (Nb70at%Al), foi determinada por análises semi-quantitativas da composição química por EDS, Tabela 4. Esses resultados mostram a presença de Fe na composição química dos pós utilizados para o processamento dos mini tarugos e confirmam a composição do tarugo com teores de Al na região hipereutética do diagrama de fases Nb-Al (ASM HANDBOOK, 1992).

TABELA 4 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS Nb40%wtAl DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40%wtAl	
	%wt	%at
Nb	62,9	35,7
Al	36,7	63,8
Si	0,1	0,2
Fe	0,3	0,3

O processamento da mistura de pós com a composição binária resultou no desenvolvimento das fases previstas no diagrama binário Nb-Al (ASM HANDBOOK, 1992). As fases identificadas, Figura 13, confirmam a formação “*in-situ*” dos intermetálicos Nb₂Al e NbAl₃. A fase sigma de estrutura tetragonal do Nb₂Al é geralmente indesejável na maioria das aplicações devido a sua baixa tenacidade, o que implica em elevada fragilidade à temperatura ambiente. Esse comportamento pode ser relacionado com a alta temperatura de transição dúctil-frágil dessa fase, em aproximadamente 1000°C (SOLOMON, 1993). O que é confirmado pelas trincas observadas nos mini tarugos depositados.

Em oposição, o intermetálico NbAl₃ é desejável, sendo possível identificar características como ponto de fusão inferior aos intermetálicos Nb₃Al e Nb₂Al (1650°C) e baixa densidade (4,54g/cm³). A sua elevada resistência mecânica em altas temperaturas pode ser superior aos aluminetos de Níquel, NiAl e Ni₃Al (LEE *et.al*, 2000). Essas características indicam que os compostos NbAl₃ apresentam um grande potencial para aplicações em altas temperaturas. Entretanto, algumas de

suas propriedades devem ser melhoradas, como insuficiente ductilidade na temperatura ambiente e baixa resistência à oxidação em temperaturas, acima de 700°C (GAUTHIER *et al*, 2002).

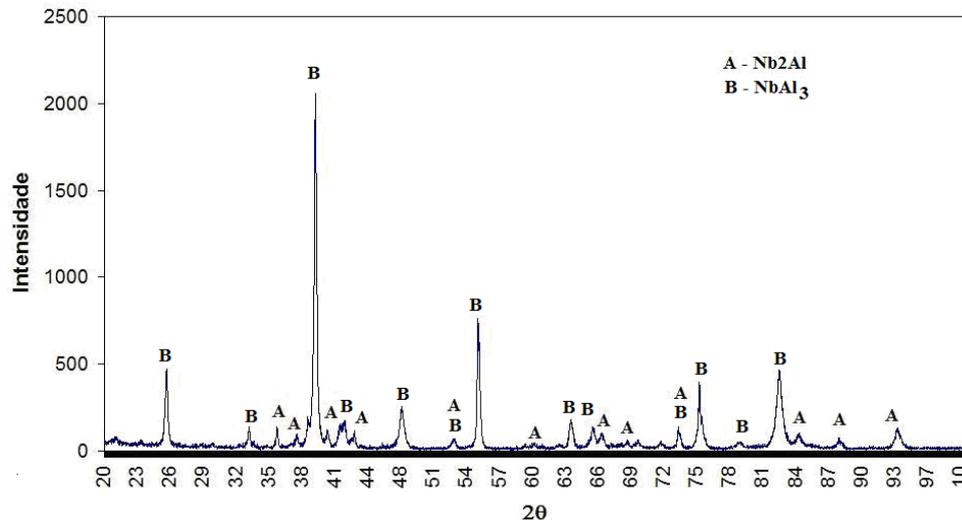


FIGURA 13 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X – LIGA Nb40wtAl (Nb70at%Al).

Os tarugos processados com esta mistura apresentaram valores de dureza (679 ± 9 HV_{0,5}) compatíveis a mistura das fases observadas (Nb₂Al - 790HV e NbAl₃ - 600HV), conforme relatado por Chung *et al*, 2002.

A deposição da mistura de pós Nb40wt%Al (Nb70at%Al) resultou em uma estrutura de solidificação dendrítica, Figura 14. A análise do diagrama de fases NbAl (ASM HANDBOOK, 1992) para essa liga hipereutética prevê a formação da fase NbAl₃ nas dendritas e as fases NbAl₃ e Nb₂Al na região interdendrítica. Os resultados da composição química por EDS das diferentes fases, Figura 15 e o mapeamento da composição química da microestrutura, Figura 16, confirmam a formação de dendritas de NbAl₃, (região 1 que apresenta maior quantidade de Al) e uma região interdendrítica com intermetálico NbAl₃ em conjunto com o Nb₂Al, em conformidade com a maior concentração de Nb (região 2). A presença de Fe na região interdendrítica decorre principalmente da contaminação dos pós (Nb com 100ppm de Fe, página 41).

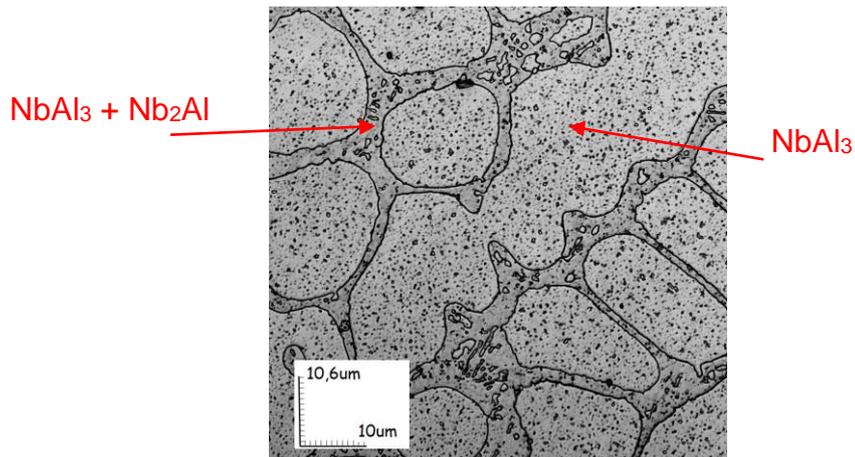


FIGURA 14 – MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40wt%Al (Nb70at%Al) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

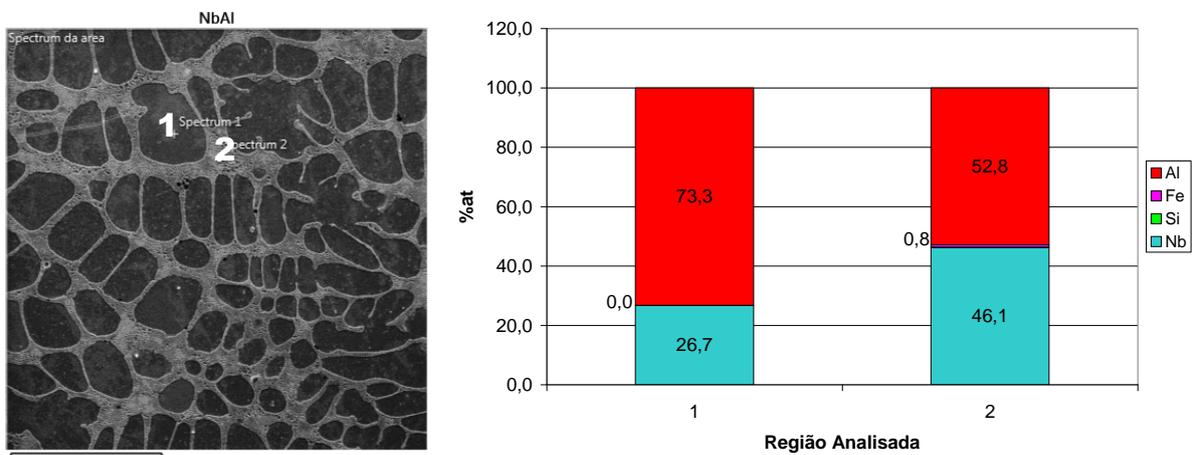
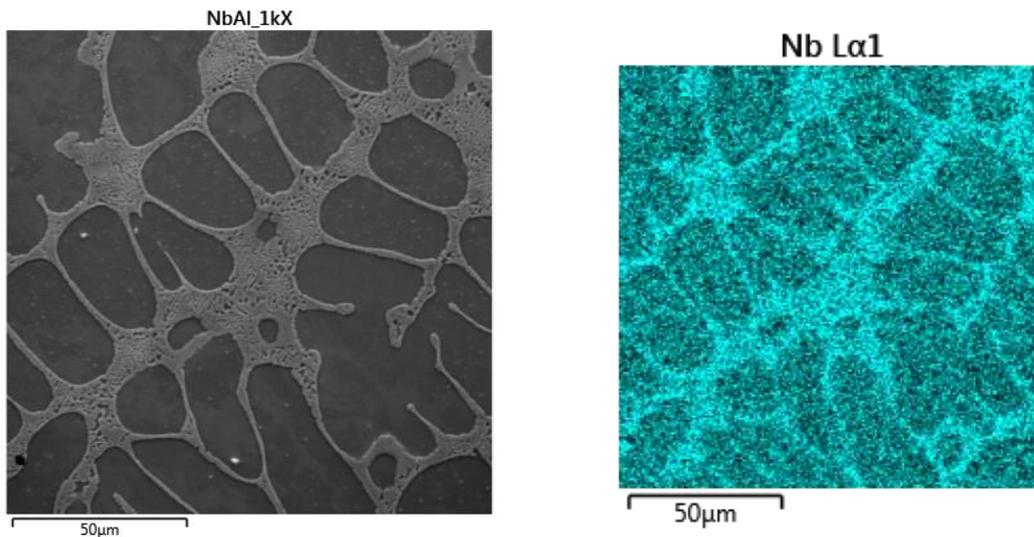


FIGURA 15 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MINI TARUGO Nb40wt%Al (Nb70at%Al). IMAGEM DE MEV – ELETRONS RETROESPALHADOS.



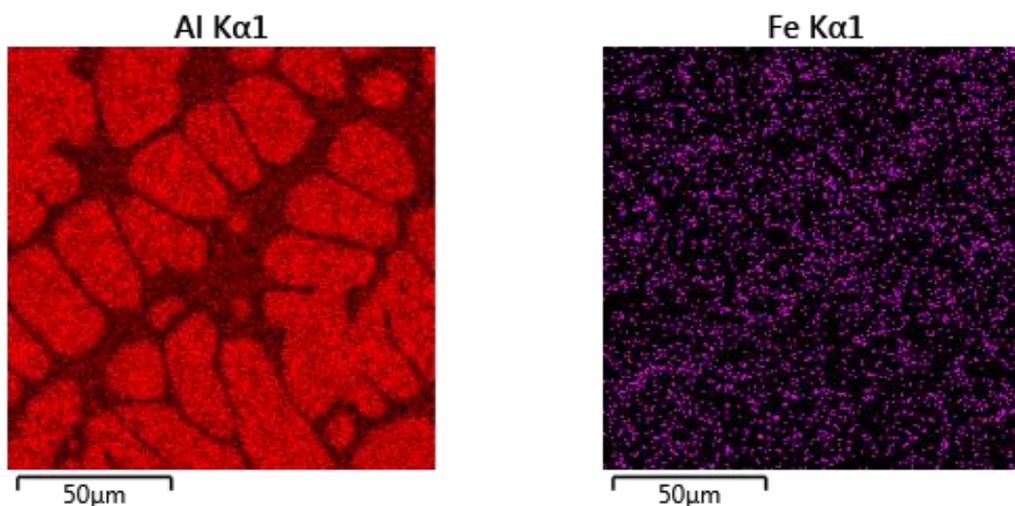


FIGURA 16 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

4.1.2.2. Liga Nb40%wt Al + 15%wt Si (Nb56at%Al20at%Si)

A análise da composição química dos mini tarugos processados com a mistura Nb40%wtAl + 15%wtSi, Tabela 5 confirma que o mini tarugo tem composição coerente com a composição da mistura de pós depositada. A presença de maior quantidade de Fe é consequência da contaminação do pó de Si adicionado à mistura (Si com 11%at de Fe, página 41).

TABELA 5 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS Nb40%Al + 15%Si DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40%Al + 15%Si	
	%wt	%at
Nb	54,1	26,3
Al	29,1	48,8
Si	14,1	22,7
Fe	2,7	2,2

A adição de 15wt%Si a mistura de Nb40wt%Al resultou na formação de uma microestrutura complexa, com formação de aluminetos, NbAl₃ e Nb₂Al, e de silicetos Nb₅Si₃ e NbSi₂, Figura 17. Zhao *et al*, 2003 também observaram a presença das fases Nb₅Si₃ e NbSi₂ ao estudar o diagrama ternário NbAlSi. Destaca-se entre essas fases ricas em Si que o Nb₅Si₃ diminui a difusividade do oxigênio na matriz, sendo interessante para aplicações em altas temperaturas (DAN - QING *et al*, 2007).

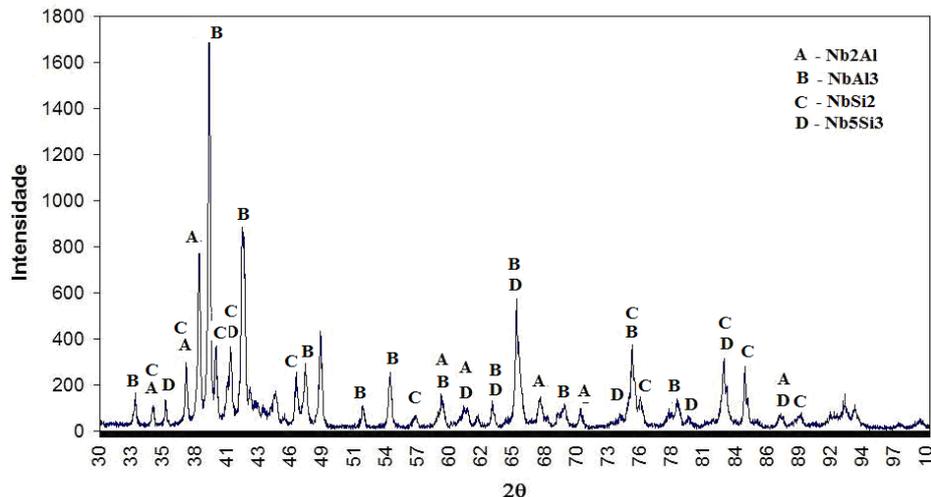


FIGURA 17 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO RAIOS-X – Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).

O ensaio de dureza da liga processada com a mistura Nb40%wtAl + 15%wtSi apresentou valores médios 689 ± 100 HV_{0,5}, compatíveis com a mistura de fases identificadas, Nb₂Al - 790HV e NbAl₃ - 600HV (CHUNG *et al*, 2002), mas está abaixo do esperado em consequência da presença dos silicetos. A heterogeneidade da microestrutura, Figura 18, pode justificar a grande dispersão que acompanha os valores de dureza dos tarugos e a formação da fase Nb₅Si₃, 1480 HV (KIM *et al*, 2004), deve estar dispersa e em pequena quantidade o que justifica o pequeno aumento dos valores médios de dureza verificados nessas ligas depositadas com misturas contendo Si em comparação aos valores de dureza obtidos para as amostras depositadas sem Si (679 ± 9 HV_{0,5}). Em adição, na Figura 18 pode-se observar que as partículas presentes parecem estar parcialmente fundidas, não havendo evidências de formação de dendritas.

Utilizando o procedimento anterior quanto à análise pontual, Figura 19, e mapeamento da composição química, Figura 20, é confirmada a heterogeneidade da estrutura. Observa-se a presença de grãos coroados com concentração de Nb variando do centro para a região mais externa dos grãos. Maior concentração de Nb, sem Al, no centro do grão, região (1), com Si presente do centro do grão em torno deste núcleo, região (2), e na região mais externa Nb e Al, região (3), e Fe concentrado nos contornos entre os grãos. O gradiente de concentração de Nb nos grãos reforça a hipótese que as partículas foram parcialmente fundidas. Essa heterogeneidade da estrutura está relacionada com a rápida velocidade de resfriamento imposta pelo molde de Cu resfriado.

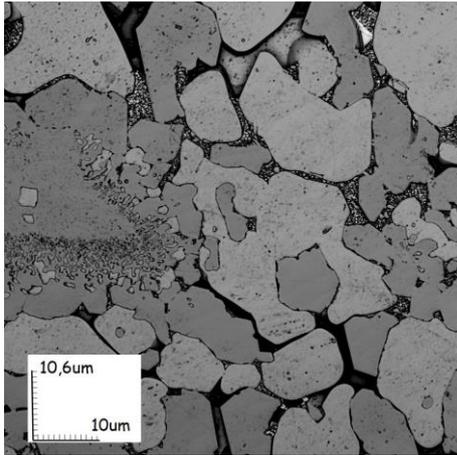


FIGURA 18 – MICROESTRUTURA Nb40wt%Al + 15%Si (Nb56at%Al20at%Si), OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

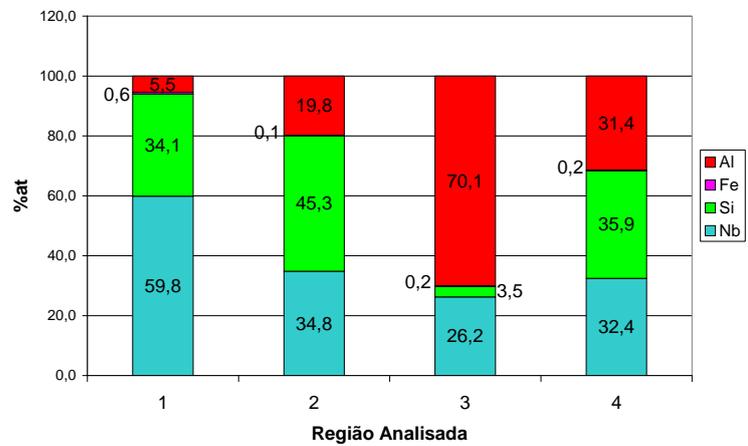
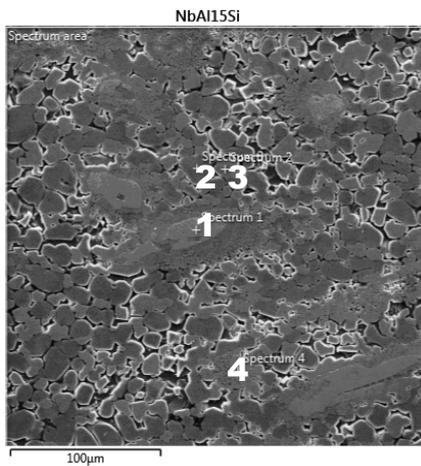
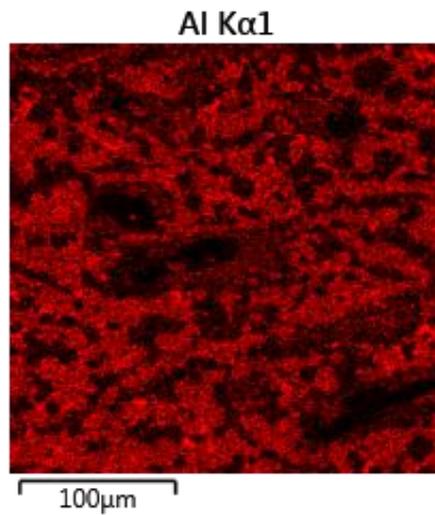
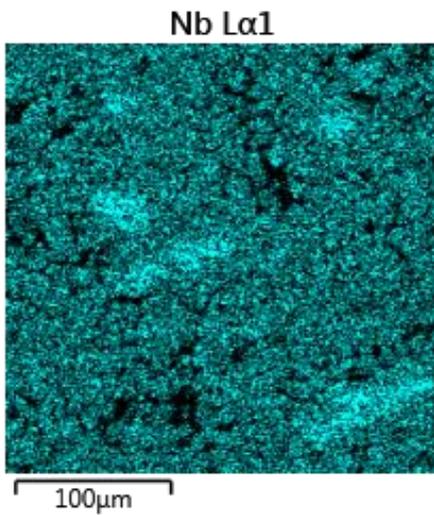


FIGURA 19 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MINI TARUGO Nb40%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS.



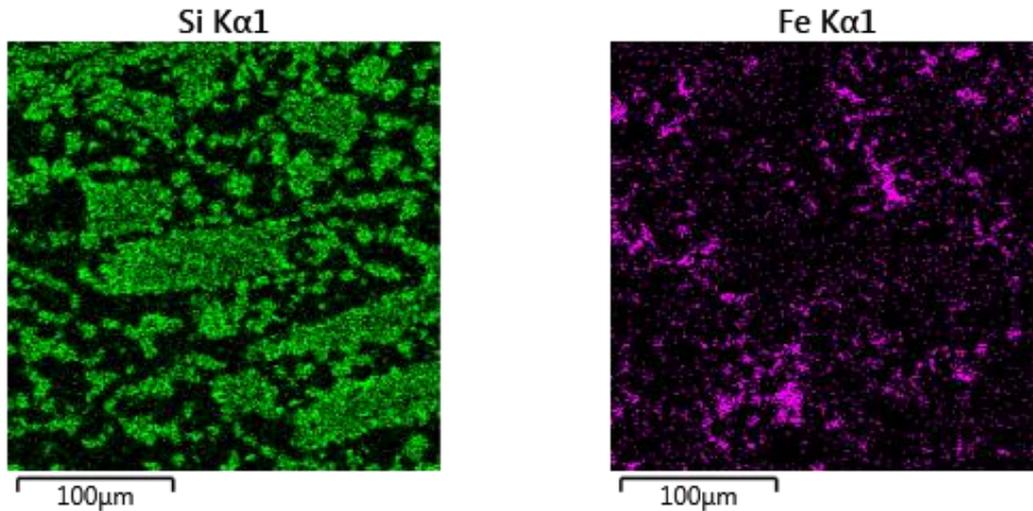


FIGURA 20 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

4.1.2.3. Liga Nb40%wt Al + 30%wt Si (Nb47at%Al33at%Si)

A composição química dos tarugos processados com Nb40%wtAl + 30%wtSi, Tabela 6, confirma o incremento no teor de Si na mistura de pós e mostra o correspondente aumento no teor de Fe que acompanha o aumento do teor de Si na mistura de pós, em consequência da já mencionada contaminação.

TABELA 6 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS TARUGOS DEPOSITADOS, OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40%Al + 30%Si	
	%wt	%at
Nb	39,8	17,5
Al	29,6	44,8
Si	21,2	30,8
Fe	9,4	6,9

A presença de maior teor de Si nos tarugos não alterou as fases já identificadas na mistura com menos Si, Figura 21. É confirmada a síntese dos silicetos (NbSi₂ e Nb₅Si₃), e dos aluminetos de Nb (Nb₂Al e NbAl₃), entretanto observa-se também a presença de FeAl₃, este último associado ao maior teor de Fe que acompanha o pó de Si. A grande quantidade de calor liberada na formação deste intermetálico, -28kJ/mol, favorece a sua formação (BOOM *et al*, 1983).

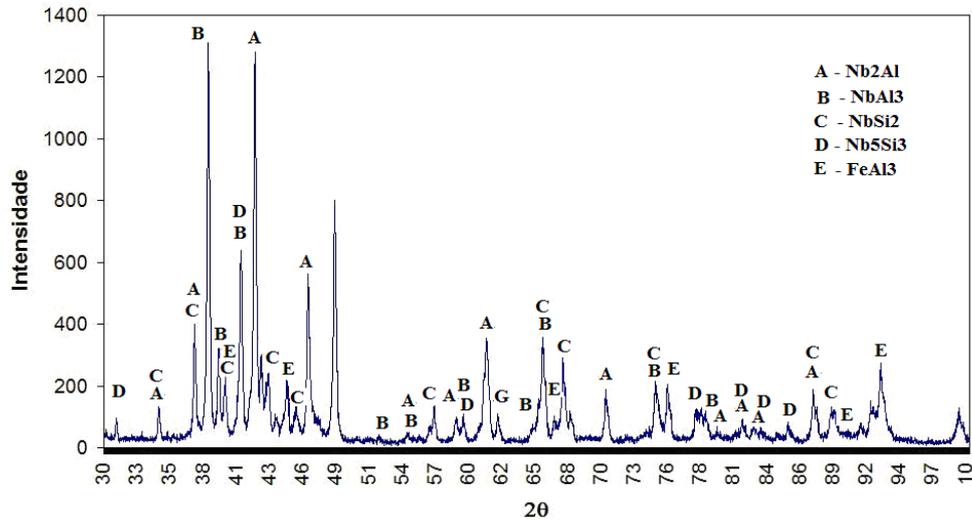


FIGURA 21 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X – Nb40wtAl + 30wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

A menor dureza destes tarugos (573 ± 41 HV0,5), em relação aos processados com a mistura com menos Si, 15wt%Si, pode ser associada a estrutura de solidificação mais grosseira identificada nestes tarugos mais ricos em Si, Figura 22. De acordo com a análise pontual por EDS, Figura 23, e o mapeamento da composição química, Figura 24, observa-se que a região (1) é constituída por grãos ricos em Nb e Si e pequena quantidade de Al e as fases ricas em Al e o Fe se concentram na região segregada entre as dendritas, região (2). Analisando-se essa distribuição pode-se concluir que os silicetos de Nb ($NbSi_2$ e Nb_5Si_3) e os aluminetos de Nb (Nb_2Al e $NbAl_3$) devem estar presentes na região (1), enquanto na região (2) deva estar presente a fase $FeAl_3$.

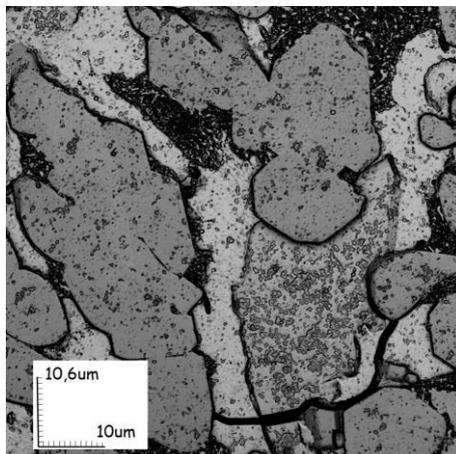


FIGURA 22 – MICROESTRUTURA Nb40wt%Al + 30wtSi (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

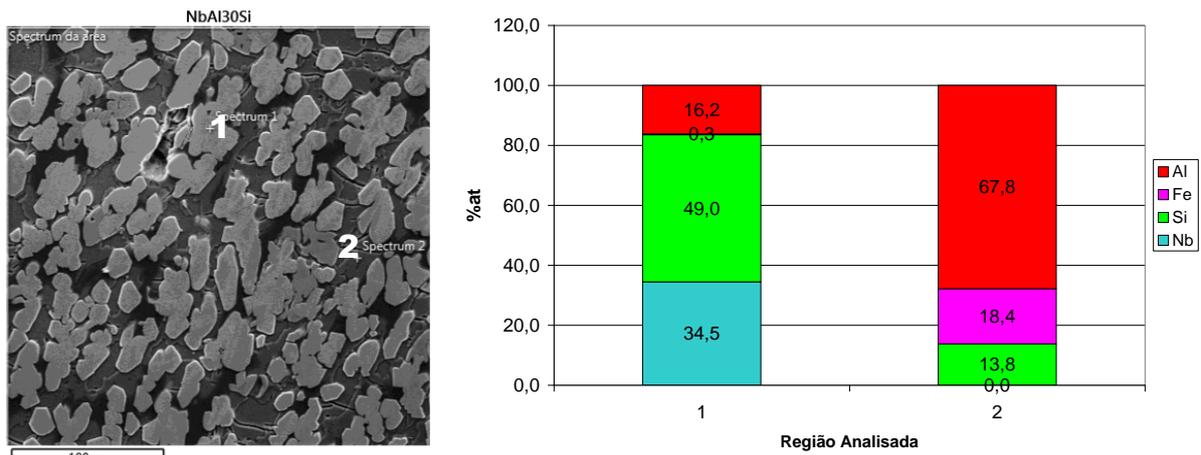


FIGURA 23 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO MIN TARUGO Nb40%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÔNS RETROESPALHADOS.

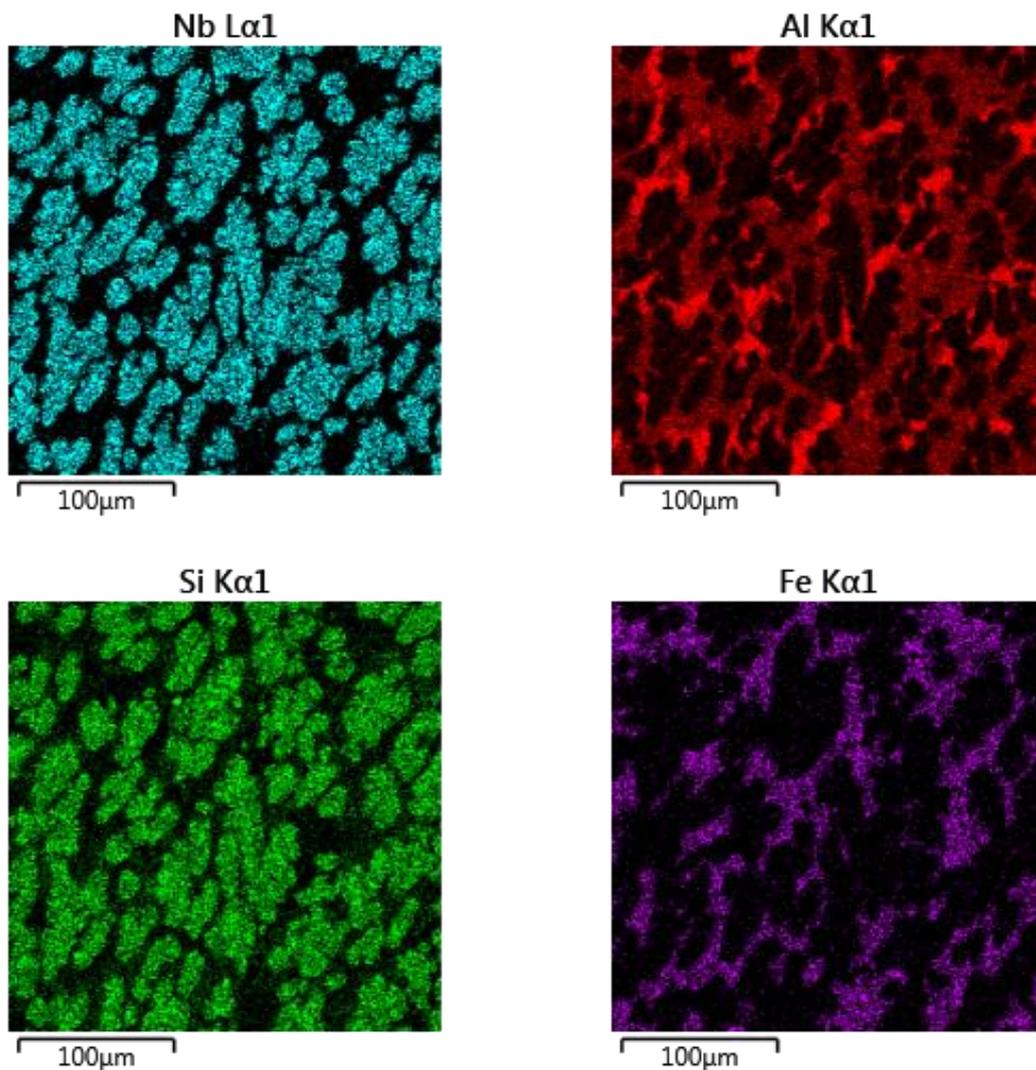


FIGURA 24 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DE TARUGOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

4.2. DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS

4.2.1. Aspecto geral dos revestimentos

A composição da mistura de pós no sistema binário, Nb40wt%Al (Nb70at%Al), oferece a possibilidade de processar ligas de composição hipereutética privilegiando a formação do composto NbAl₃. Entretanto, a presença de trincas nos revestimentos com e sem Si, sugerem a presença de fases de baixa tenacidade que têm menor facilidade em acomodar esforços mecânicos. O aparecimento de trincas em revestimentos soldados também está associado ao estado de tensões impostas pela ligação entre o material do substrato e do revestimento. Conforme citado por KOU, 2003 *apud* ALMEIDA *et al*, 2010 essas tensões resultam dos diferentes coeficientes de expansão térmica do material dos revestimentos e do substrato, e da contração de solidificação.

Os resultados de composição química medida por fluorescência de Raios-X (Figura 25) e os valores de diluição acima de 40% nos revestimentos processados com todas as misturas de pós preparadas (Figura 26) indicam uma grande interação entre o material dos revestimentos e o substrato. As medidas de diluição (obtidas pela relação entre as áreas) acima de 40% são superiores aos resultados obtidos para a deposição por PTA de superligas sobre aço inoxidável que podem chegar a 30% (D'OLIVEIRA *et al*, 2002). Esses resultados podem ser explicados por alguns fatores, tais como: a reação exotérmica necessária para formação de fases ordenadas, a baixa condutividade térmica do substrato - 16,2 W/mK - (MATWEB, 2015) que não permite um bom escoamento de calor, o movimento do metal líquido na poça de fusão e as características de solidificação da liga depositada. Em estudo sobre o desenvolvimento de revestimentos NiAl, Almeida *et al* (2010) associaram as características de solidificação dos revestimentos com o intervalo de solidificação, observando-se que a deposição de ligas que solidificam em um intervalo de temperatura maior faz com que o revestimento permaneça líquido por mais tempo, resultando em uma diluição mais elevada.

Esses altos valores de diluição podem levar a formação de soluções sólidas de Fe, Cr e Ni provenientes do substrato, contribuindo para melhorar a resistência à

oxidação do Nb (VENTURA *et al*, 2009). A adição desses elementos no Nb puro pode alterar a cinética de oxidação, contribuindo para a proteção da matriz.

Mesmo considerando a elevada diluição medida se verifica que os revestimentos Nb40wt%Al (Nb70at%Al) e Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) exibem valores menores do que aquele medido para a composição Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si). Esta diferença pode estar associada à proporção das fases que se formam em cada revestimento. Na Tabela 7 se resume as entalpias de formação das fases ordenadas mais prováveis de estarem presentes nos revestimentos, confirmando a forte liberação de calor para a poça de fusão. Assim a maior diluição pode estar associada a formação de maior quantidade de silicetos com o aumento do teor de Si na mistura de pós.

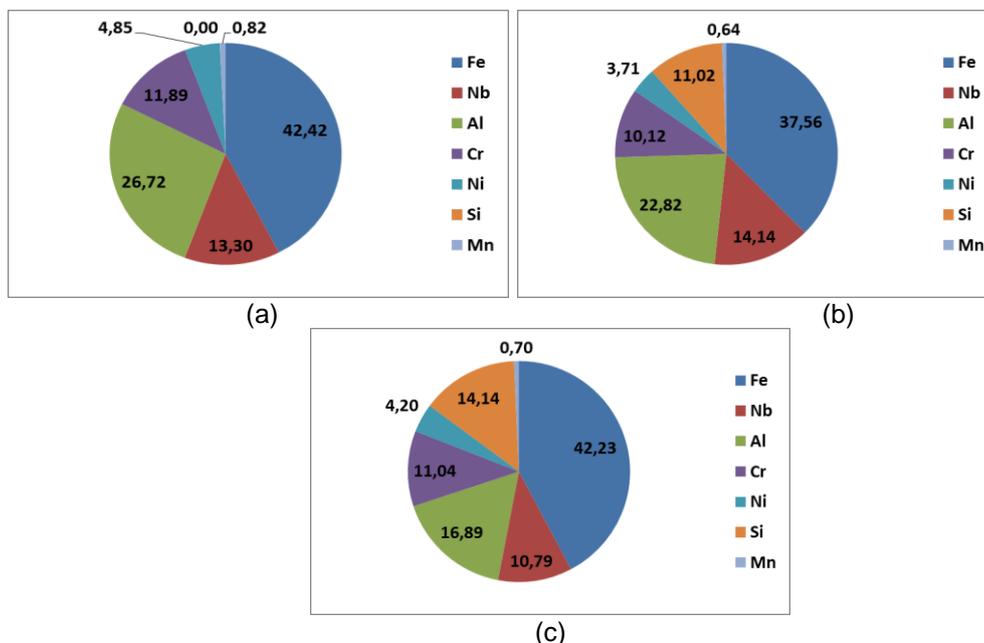


FIGURA 25 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (AT%) DOS REVESTIMENTOS (a) Nb40wt%Al (Nb70at%Al), (b) Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) E (c) Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

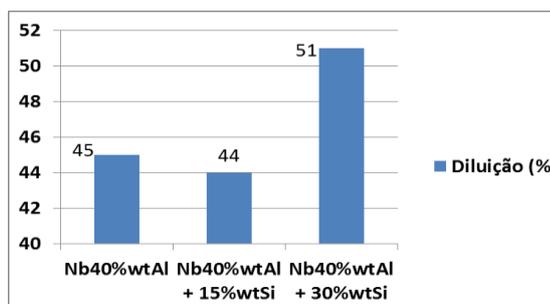


FIGURA 26 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) E Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) DEPOSITADOS SOBRE SAE 304

TABELA 7 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DAS FASES

Fases	Entalpia de formação	Referência
Cr ₅ Al ₈	-15,0 kJ/mol	Archan <i>et al</i>
Nb ₃ Al	-19,0 kJ/mol	Shilo <i>et al</i>
Nb ₂ Al	- 24,9 kJ/mol	Shilo <i>et al</i>
NbAl ₃	- 41,5 kJ/mol	Colinet e Pasturel
NbSi ₂	- 53,7 kJ/mol	Meschel e Kleppa
Nb ₅ Si ₃	-64,6 kJ/mol	Meschel e Kleppa

4.2.2. Síntese dos revestimentos

4.2.2.1. Revestimento Nb40wtAl (Nb70at%Al)

As fases intermetálicas Nb₂Al e NbAl₃ são esperadas ao se processar a mistura de pós Nb40wt%Al (Nb70at%Al) na forma de mini-tarugos. Entretanto, a composição química dos revestimentos processados, Tabela 8, confirma a grande interação do revestimento com o substrato, com a presença os elementos Fe, Cr e Ni, e alteração da proporção dos elementos Nb e Al.

TABELA 8 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO REVESTIMENTO DEPOSITADO COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al), OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40wtAl	
	%wt	%at
Nb	18,5	10,3
Al	13,1	25,2
Si	0,3	0,6
Fe	50,5	46,9
Cr	11,8	11,8
Ni	5,8	5,2

As fases sintetizadas durante a deposição das misturas de pós para o revestimento processado com Nb40wtAl confirmam que o sistema se deslocou para composições menos ricas em Nb e favoreceu a formação do composto peritético Nb₂Al, Figura 27. A presença das fases Al₈Cr₅, Cr₂Nb e AlFe₃, confirma a significativa mistura dos elementos do substrato com os revestimentos, como antecipado pelas medidas da diluição. A maior afinidade do Fe com o Al e do Cr com o Nb, favorece a formação de compostos com estes elementos em oposição ao

alumineto $NbAl_3$ que havia sido observado para os mini tarugos depositados com a mesma mistura, mostrando a importância do substrato como fonte de elementos de liga. Segundo Bewlay *et al*, 2003 a fase Cr_2Nb aumenta a resistência à oxidação da liga.

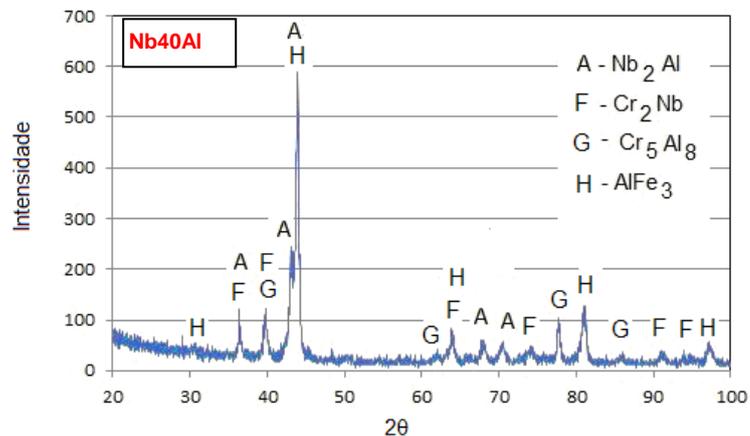


FIGURA 27 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al).

A microestrutura do revestimento depositado com a mistura Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Figura 28, confirma a solidificação peritética, com dendritas ricas em Nb, Figura 29 e 30, formadas pela fase Nb_2Al , estando as demais fases, presentes na região entre as dendritas.

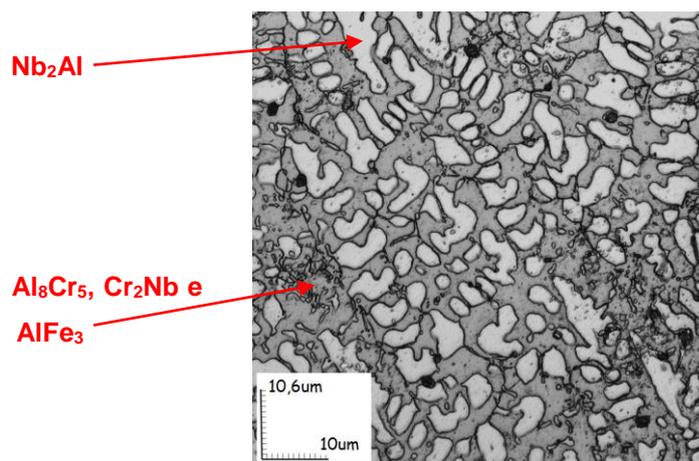


FIGURA 28 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al), OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

A dureza obtida para este revestimento, $643 \pm 9HV0,5$ é inferior aos valores medidos em mini tarugos processados desta mesma mistura e também aos valores

obtidos por Chung *et al* (2002) para a fase Nb₂Al, 790HV. A diferença entre os valores medidos pode ser associada à interferência dos elementos do substrato que resultou em uma mistura de fases.

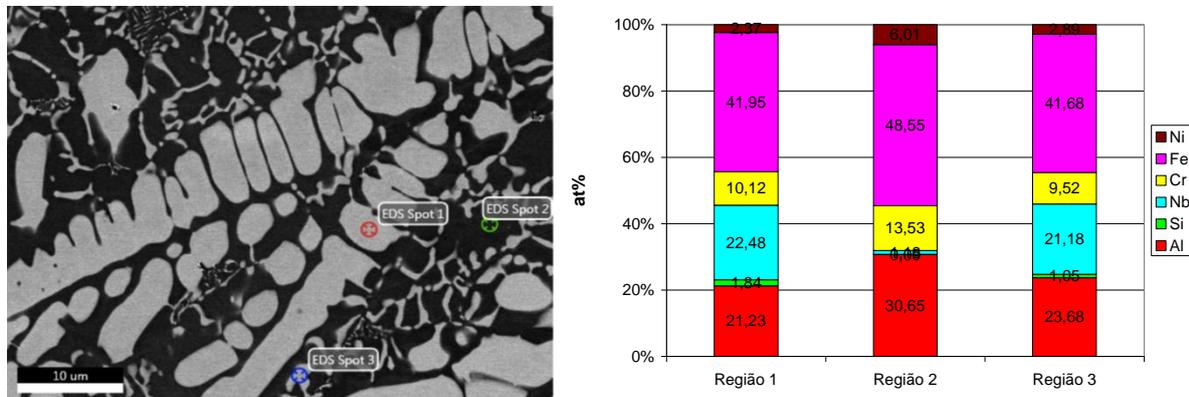
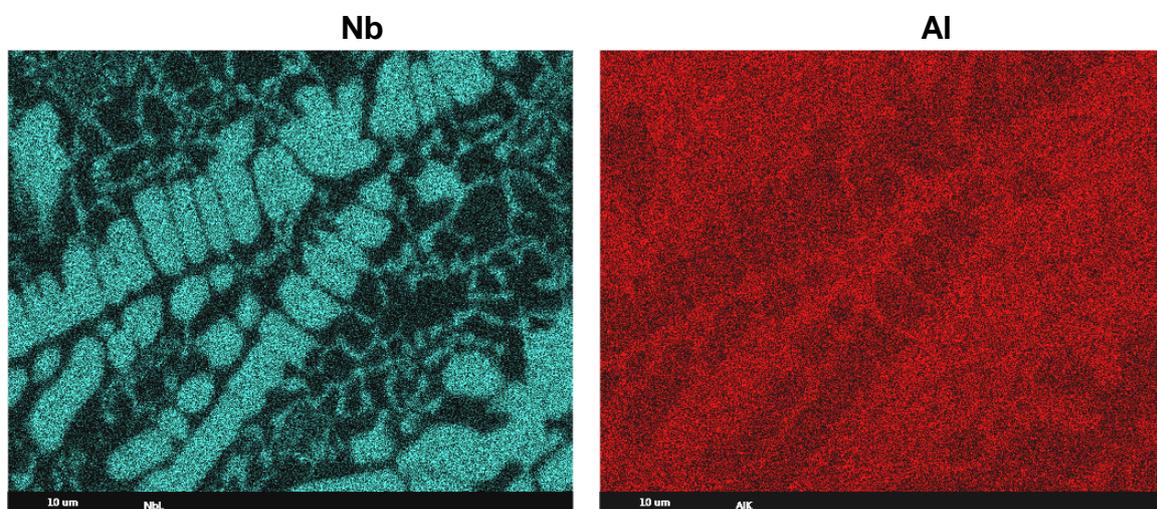


FIGURA 29 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO REVESTIMENTO Nb40%wtAl (Nb70at%Al). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.

Em oposição ao que havia sido observado para os mini tarugos depositados com a mesma mistura, o deslocamento da composição dos revestimentos para composições menos ricas em Nb, é destacado pelo mapeamento da composição química desses revestimentos, Figura 30, indicando que o Nb está concentrado na região dendrítica, associado ao composto Nb₂Al e o Al apesar de presente em toda a estrutura tem mais forte concentração entre as dendritas. Em adição, os elementos Fe, Cr e Ni estão distribuídos entre as dendritas. Esse deslocamento da composição química alterou as fases formadas e impediu a formação do composto NbAl₃.



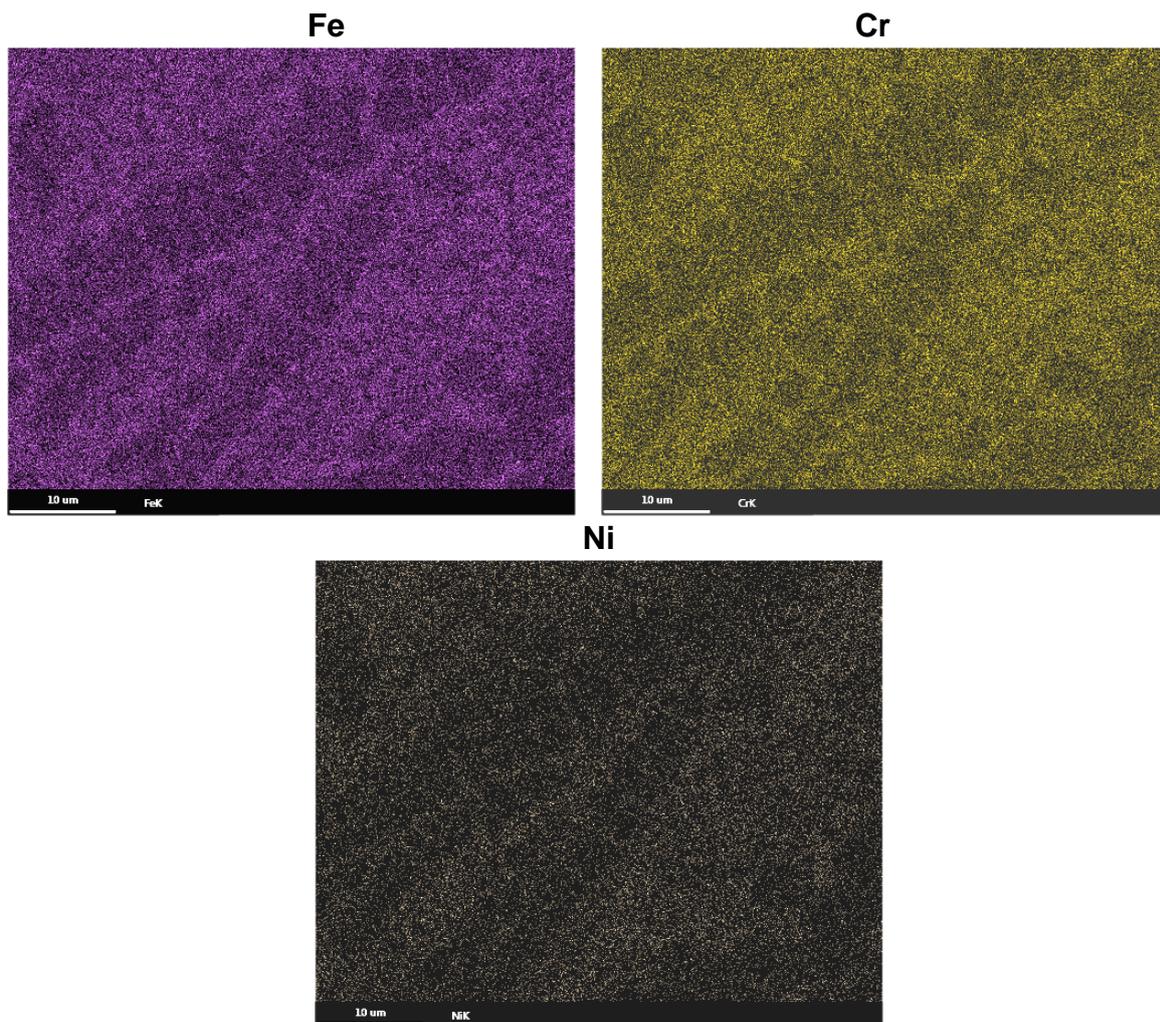


FIGURA 30 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al (Nb70at%Al) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

4.2.2.2 Revestimento Nb40%wt Al + 15%wt Si (Nb56at%Al20at%Si)

A composição química dos revestimentos processados com 15%wtSi, Tabela 9, indica novamente uma grande interação do revestimento com o substrato e um deslocamento para composições com menos Nb.

Segundo a tendência já observada quando do processamento dos tarugos, a adição de 15wt%Si ao sistema Nb40wt%Al resultou na formação do siliceto de Nb, Nb₅Si₃, Figura 31. A fase ordenada Nb₅Si₃ também foi obtida por Murayma e Hanada (1999) ao estudarem o sistema Nb-Al-Si. Segundo esses autores o sistema ternário Nb-Al-Si contendo Nb₅Si₃ apresenta resistência a altas temperaturas

superior a obtida no sistema binário Nb-Al. As fases Cr_5Al_8 e AlFe_3 , resultantes da forte interação dos revestimentos com o substrato, foram novamente identificadas.

TABELA 9 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si), OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40%wtAl + 15%wtSi	
	%wt	%at
Nb	17,4	9,4
Al	13,6	24,9
Si	4,7	8,3
Fe	48,2	42,7
Cr	10,8	10,2
Ni	5,3	4,5

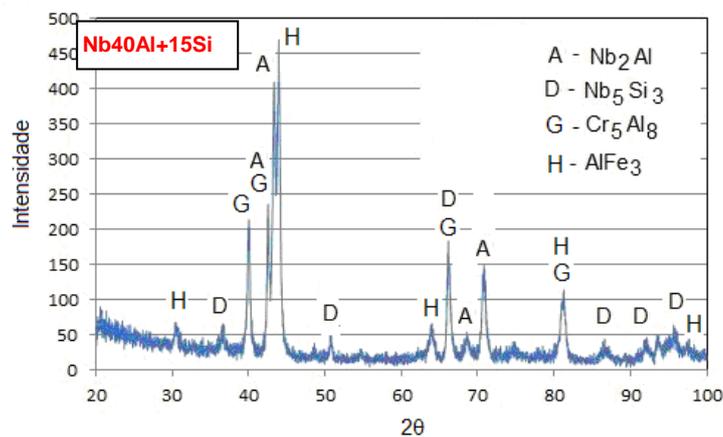


FIGURA 31 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si).

A microestrutura obtida para os revestimentos depositados com a mistura Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si), Figura 32, também apresentou uma estrutura dendrítica de solidificação. A análise do diagrama binário NbSi (OKAMOTO, 2005) sugere que o siliceto de Nb esteja presente na região dendrítica, enquanto as outras fases identificadas se encontram na região entre as dendritas.

A presença da fase, Nb_5Si_3 - 1480 HV (KIM *et al*, 2004) justifica os maiores valores de dureza obtidos para esses revestimentos, $694 \pm 48 \text{HV}_{0,5}$, em comparação aos valores médios obtidos para os revestimentos processados sem Si ($643 \pm 9 \text{HV}_{0,5}$).

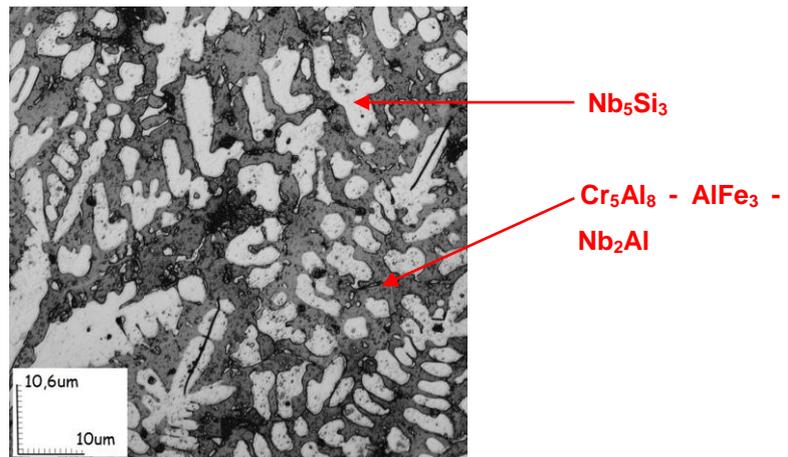


FIGURA 32 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

O detalhamento da análise da microestrutura recorrendo a avaliações semi-quantitativas pontuais de composição química por EDS, Figuras 33, e mapeamento da composição química, considerando os elementos Nb, Al, Si, Fe, Cr e Ni, Figura 34, permite um melhor entendimento da estrutura formada. A solidificação inicia com a formação de dendritas de Nb_5Si_3 , e a semelhança do revestimento processado com a mistura binária Nb-Al, as fases provenientes das intervenções com o substrato estão presentes na região entre as dendritas.

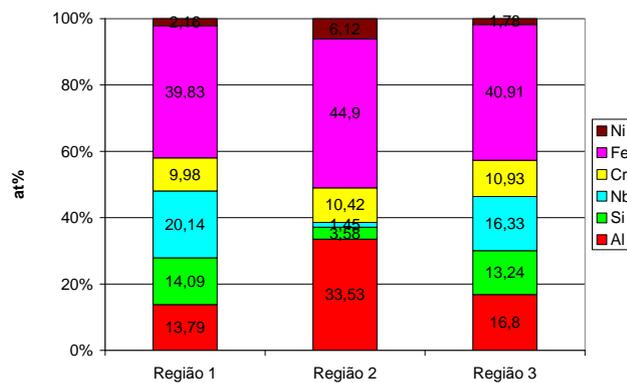
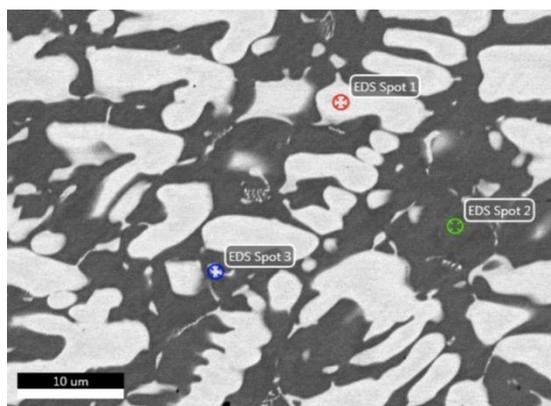


FIGURA 33 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO REVESTIMENTO Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.

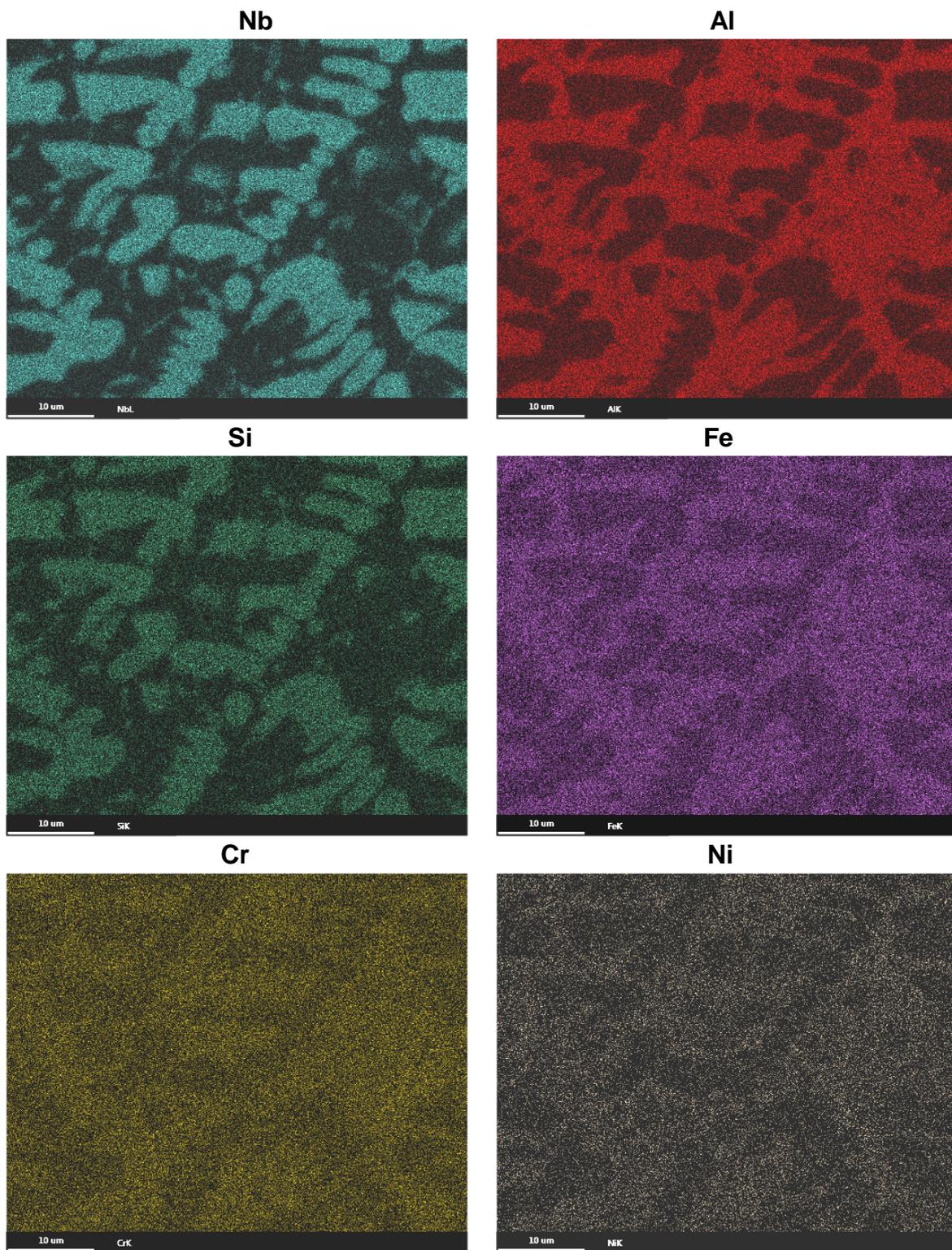


FIGURA 34 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

4.2.2.3 Revestimento Nb40wt Al + 30wt Si (Nb47at%Al33at%Si)

A composição química dos revestimentos processados com maior quantidade de Si, Tabela 10, confirma o aumento no teor de Si, sem alteração no teor de Nb em relação ao revestimento processado com a mistura com menos Si. Novamente a grande interação do revestimento com o substrato é identificada.

TABELA 10 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si), OBTIDA POR EDS.

Elemento	Nb40wtAl + 30wtSi	
	%wt	%at
Nb	17,1	9,1
Al	10,9	20,0
Si	7,4	13,1
Fe	48,9	43,4
Cr	10,8	10,2
Ni	4,9	4,2

Seguindo a tendência já observada nos mini-tarugos, a adição de 30wt%Si no sistema Nb40wt%Al também resultou na formação do siliceto de Nb, Nb₅Si₃ (Figura 35) e a permanência do intermetálico Nb₂Al. As fases Cr₂Nb e AlFe₃ resultantes da forte interação entre o revestimento e o substrato, também foram observadas. Contrariando o comportamento medido nos mini-tarugos que mostrou uma queda de dureza quando do processamento das misturas com maior teor de Si, os revestimentos mais ricos em Si apresentam maior dureza, 769_±24HV_{0,5}.

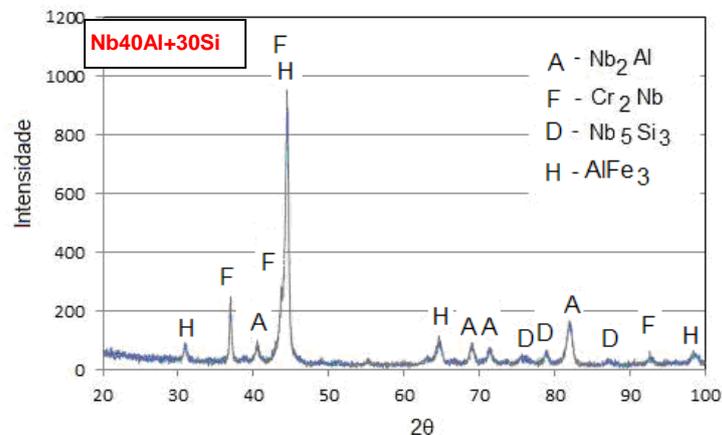


FIGURA 35 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).

A análise da microestrutura destes revestimentos, Figura 36, novamente prevê que o siliceto de Nb esteja presente na região dendrítica e as demais fases observadas na difração de Raios-x estejam na região entre as dendritas.

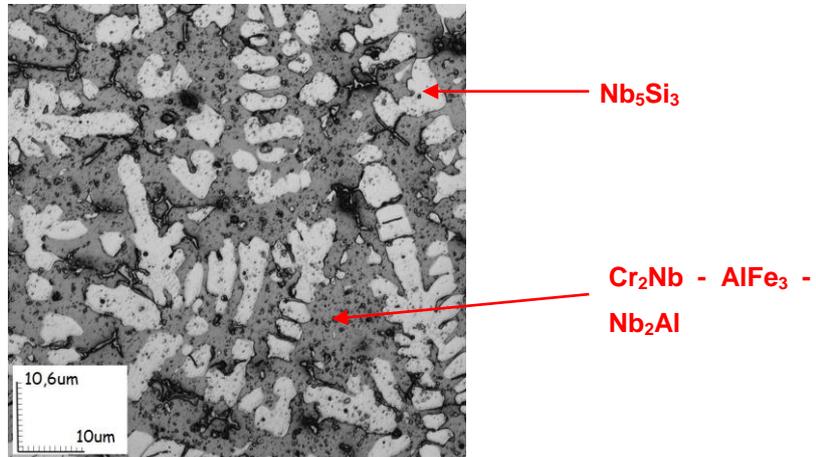


FIGURA 36 – MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDA NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

A presença dos silicetos e de fases provenientes da interação com o substrato, tais como Cr_2Nb , que apresenta dureza de 950HV (VIGNOUL *et al*, 1993), observadas na análise de difração de raios-x, permitem correlacionar com os maiores valores médios de dureza obtidos.

Informações da análise semi-quantitativa pontual de composição química, Figura 37, e do mapeamento da composição química da microestrutura, Figura 38, permitem um detalhamento da microestrutura. A solidificação inicia com a formação de dendritas de silicetos, a sequência se formam em torno das dendritas compostos ricos em Al e o último líquido a solidificar resulta na formação do composto Cr_2Nb .

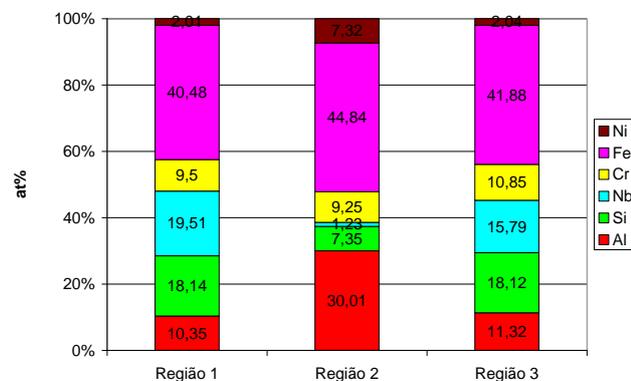
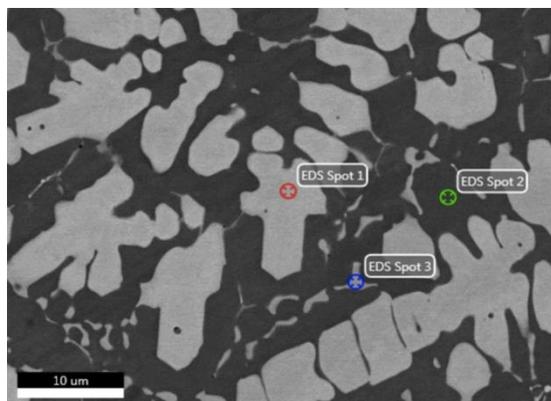


FIGURA 37 – ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA REALIZADA POR EDS PARA AS DIFERENTES REGIÕES DO REVESTIMENTO Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si). IMAGEM DE MEV – ELETRÓNS RETROESPALHADOS. AUMENTO: 1000x.

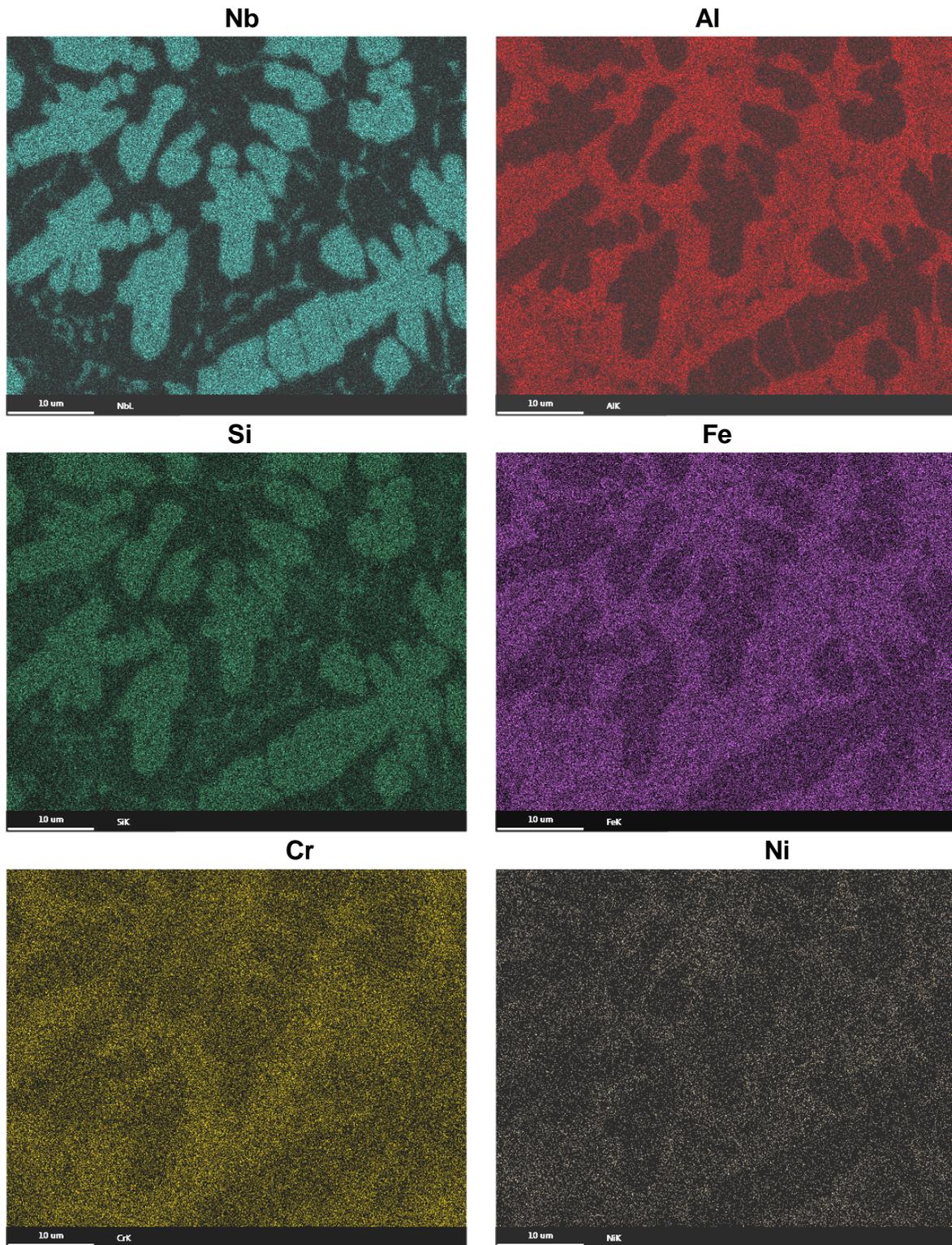


FIGURA 38 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si) OBTIDOS VIA MEV/EDS.

O impacto da adição de Si nos revestimentos pode ser identificado nos perfis de dureza, Figura 39, com um aumento de dureza em consequência da formação de uma maior quantidade de silicetos de Nb, como por exemplo Nb₅Si₃, os quais

apresentam uma maior dureza em comparação aos aluminetos. Verifica-se também que a amostra processada com 15%wtSi apresentou uma maior sobre-espessura, conforme mostra ilustração dos revestimentos obtidos, Figura 39. Sugerindo uma menor molhabilidade.

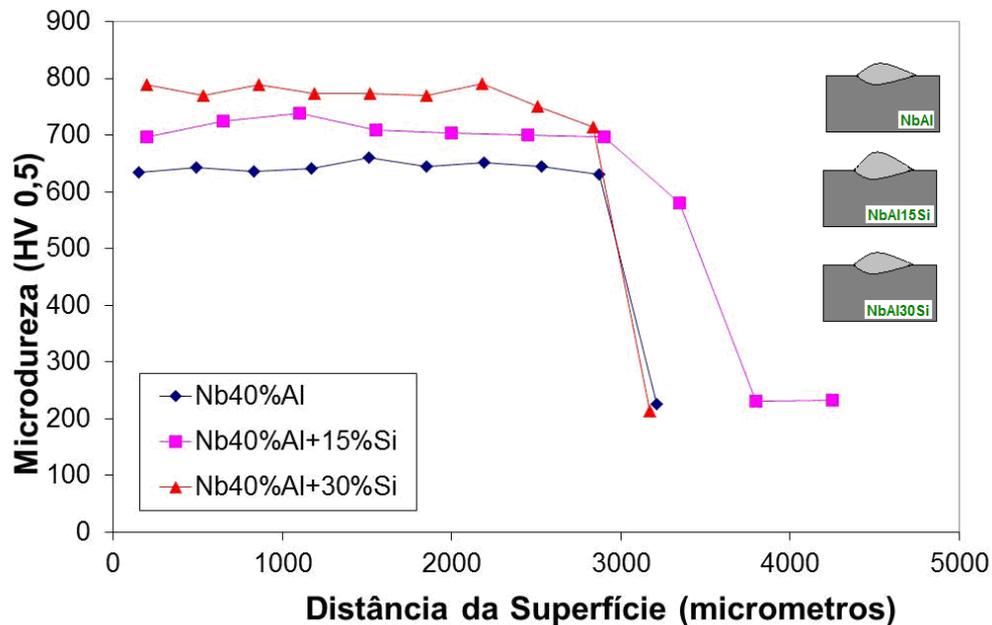


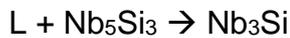
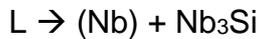
FIGURA 39 – PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS (HV_{0,5}) PARA OS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al), Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si).

4.3. SÍNTESE DOS MINI TARUGOS x SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS

No processamento das misturas binárias com Nb40%wtAl e utilizando o diagrama binário Al-Nb como referência, Figura 6, apesar das velocidades de solidificação mais rápidas que podem acentuar segregações, é possível esperar uma estrutura de solidificação com dendritas de alumineto de Nb, NbAl₃ no caso dos minitarugos, e o composto peritético Nb₂Al, nos revestimentos.

O efeito da adição de Si a misturas de pós de Nb40%wtAl é o de favorecer a formação de silicetos em detrimento de fases de aluminetos. Este comportamento está associado à maior afinidade e força de ligação entre o Nb e o Si, em detrimento do Al. Em adição, a maior liberação de energia para a formação dos silicetos NbSi₂ e Nb₅Si₃, em comparação com os aluminetos Nb₂Al e NbAl₃, Tabela 7, favorece a formação dos primeiros. A possível sequência de sínteses que ocorrem quando da

solidificação da mistura de pós fundida inicia com a formação de silicetos de Nb, dependendo da faixa de temperatura da poça de fusão e das flutuações na composição química as reações a seguir podem ocorrer (OKAMOTO, GOKHALE e ABBASCHIAN, 1993; OKAMOTO, 2005):



Nesta composição o Al é segregado para a região entre as dendritas permitindo a formação de aluminetos de Nb.



A diluição com o substrato traz elementos para a poça de fusão, em particular Fe, Cr e Ni. Esta alteração na composição química causa mudanças nas fases formadas nos revestimentos em relação ao observado nos tarugos, com deslocamento do sistema para menores teores de Nb. A maior afinidade do Fe com o Al e do Cr com o Nb, favorece a formação de compostos com estes elementos em oposição ao alumineto $NbAl_3$. Assim, os dados sugerem que as dendritas nos revestimentos processados com a mistura binária são de Nb_2Al e as demais fases se concentram na região interdendrítica. Entretanto, o processamento de misturas com adição de Si as misturas de Nb40wt%Al, mantêm as dendritas de silicetos como observado e deixa na região segregada, além do alumineto Nb_2Al , os compostos decorrentes da interação com o substrato. A maior diluição dos revestimentos mais ricos em Si reflete a formação de maior quantidade de Nb_5Si_3 , produto de uma forte reação exotérmica (OKAMOTO, GOKHALE e ABBASCHIAN, 1993). A segregação durante a solidificação estende a presença do líquido permitindo que a última fase a solidificar seja o Cr_2Nb .

Uma comparação entre os valores de dureza obtidos para os mini tarugos e para os revestimentos processados com as diferentes misturas, Figura 40, mostra que o impacto da adição de Si é diferente nos revestimentos e nos tarugos. A maior quantidade de Si nas misturas tende a reduzir a dureza dos tarugos enquanto que o comportamento oposto é observado nos revestimentos.

Em adição, os revestimentos processados com 30wt%Si apresentaram uma dureza superior aos mini tarugos de mesma composição. Essa grande diferença pode estar associada à dureza das fases identificadas por Raios-x para esses revestimentos, como por exemplo, a fase Cr_2Nb (Figura 35) e a microestrutura mais refinada obtida para os revestimentos (Figuras 22(a) e Figura 36).

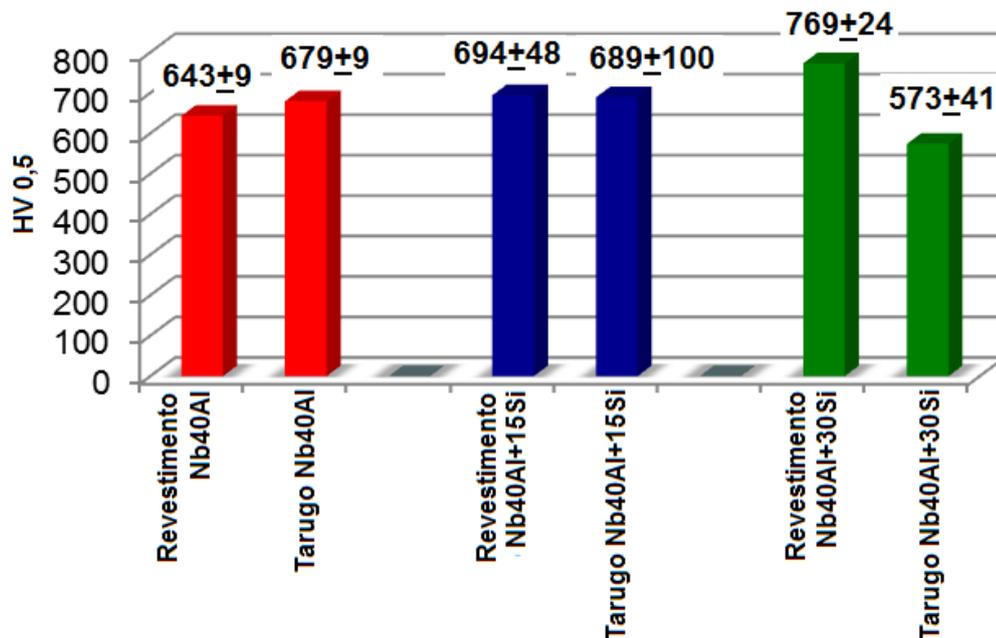


FIGURA 40 – COMPARAÇÃO DE DUREZA ENTRE REVESTIMENTOS E MINITARUGOS.

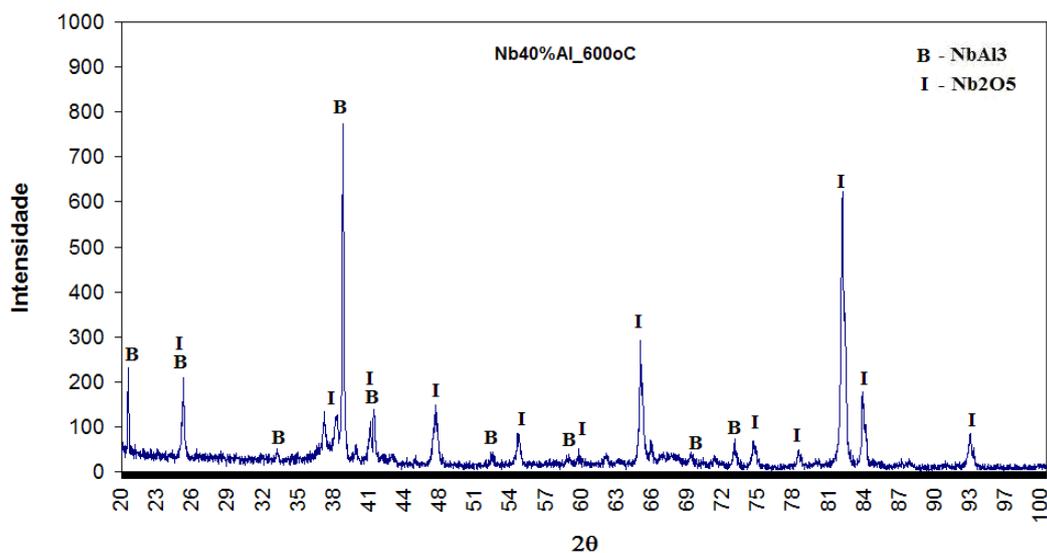
4.4. DESEMPENHO À TEMPERATURA DOS MINI TARUGOS

4.4.1. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl (Nb70at%Al)

Para um material ser considerado apto a operar em altas temperaturas precisa atender a requisitos intrínsecos (do material) e extrínsecos (interação material/meio). Dentre os requisitos intrínsecos, estão a estabilidade química e microestrutural. O resfriamento fora do equilíbrio, como acontece na soldagem, pode acarretar em alterações na liga quando submetida à alta temperatura.

A exposição dos mini tarugos à temperatura em forno mufla sem atmosfera controlada permite avaliar sua estabilidade metalúrgica e seu desempenho a oxidação.

A baixa resistência à oxidação dessa liga é confirmada pela presença de óxidos identificados nas análises de difração de Raios-X, Figura 41, nas diferentes temperaturas de teste, destacando-se que a partir de 800°C se desenvolveu Al_2O_3 . A forte interação e afinidade entre Nb e oxigênio levaram a formação de Nb_2O_5 , o óxido de Nb mais estável, em todas as temperaturas avaliadas. Destacando-se que segundo Grabke *et al* (1993) este óxido facilita a difusão do oxigênio para camadas mais internas do material. Esses resultados confirmam que somente a adição de Al ao Nb não foi suficiente para prevenir a oxidação e concordam com o que foi observado por Rios *et al*, 2005 e Dan-Qing *et al*, 2007. Das fases identificadas na condição como depositada apenas NbAl_3 foi detectada na análise por difração de Raios-X, o que mostra a estabilidade dessa fase em altas temperaturas.



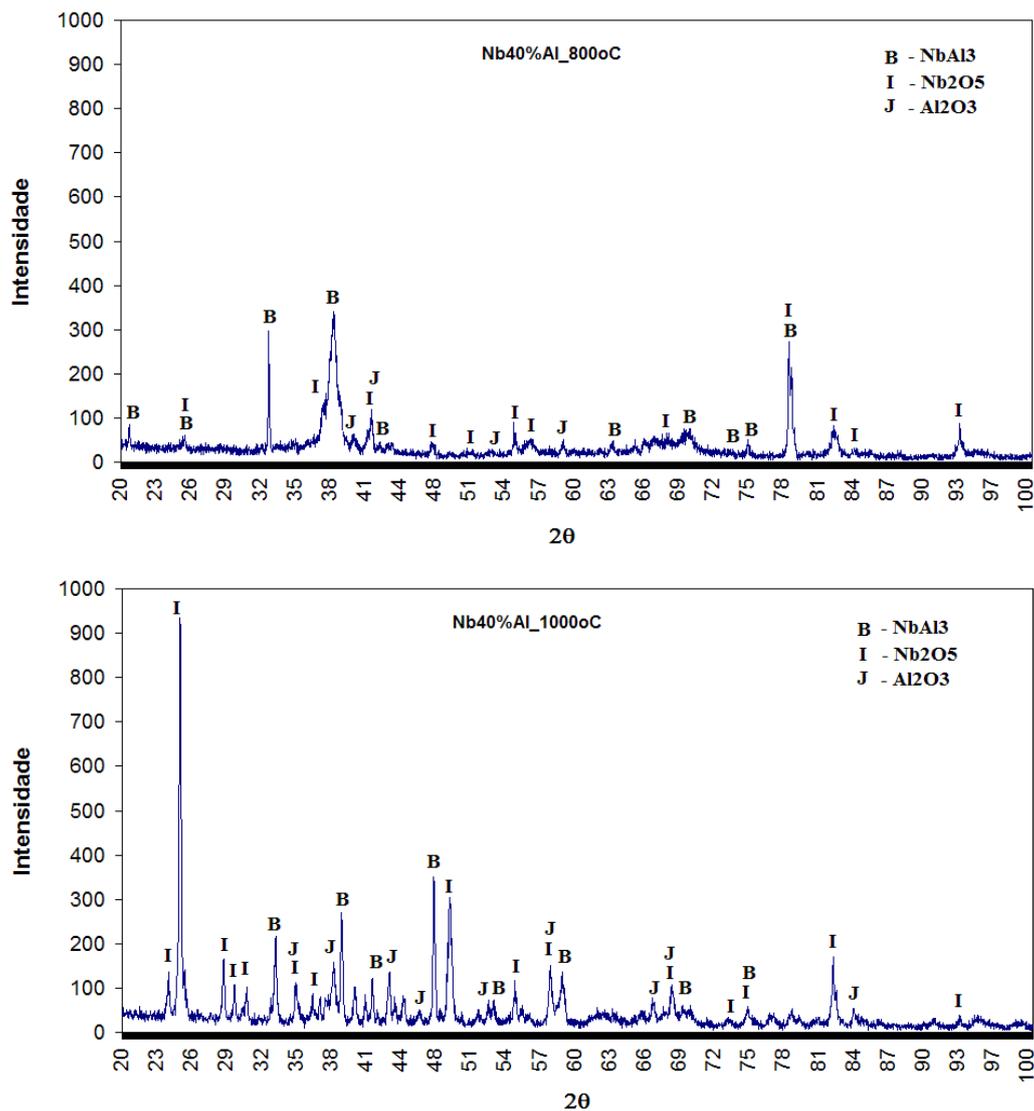


FIGURA 41 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al (Nb70at%Al).

A exposição à temperatura dos tarugos processados com as misturas Nb40wt%Al (Nb70at%Al) provocou alterações na microestrutura, obtida no centro dos tarugos, Figura 42. A análise da seção transversal dos tarugos mostra solubilização e coalescimento de fases após exposição a 600°C e 800°C. Verifica-se também forte precipitação identificada após exposição a 1000°C decorrente do resfriamento até a temperatura ambiente.

Alterações microestruturais após exposição à temperatura junto à superfície dos tarugos também foram observadas, Figura 43, sugerindo que com o aumento da temperatura a oxidação ocorre entre as dendritas (contornos de fase), com forte contribuição na formação dos óxidos identificados nas análises de Raios-x.

Katsman *et al*, 1994, sugerem que a oxidação dos compostos intermetálicos do sistema NbAl é seletiva, e envolve a degradação dos contornos.

A exposição à temperatura também provocou a nucleação e propagação de trincas nesses tarugos, Figura 44, associadas às tensões geradas pela formação de óxidos. Sempre que o óxido formado tiver maior dureza que a matriz ocorre a geração de trincas. O mapeamento da composição química confirma a maior concentração de oxigênio ao longo das trincas e em partículas aprisionadas nas trincas o que contribui para o aumento destas trincas, Figuras 45 e 46.

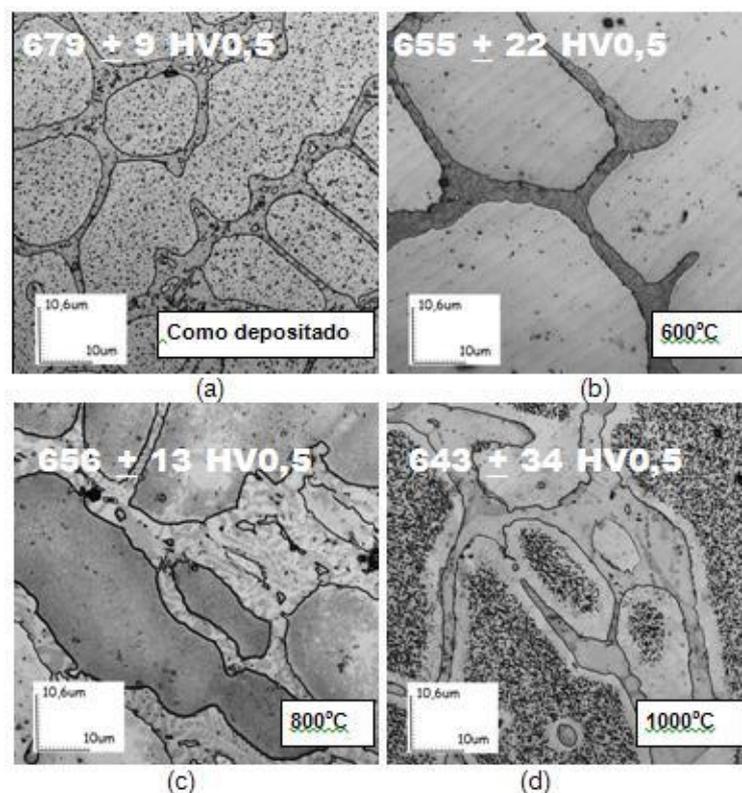


FIGURA 42 – MICROESTRUTURAS Nb₄₀wt%Al (Nb₇₀at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

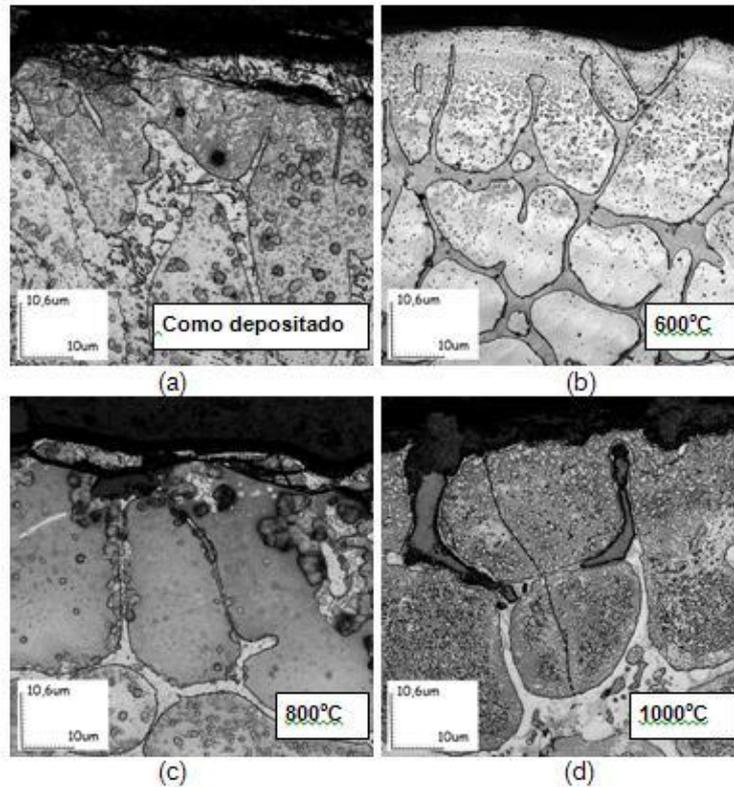


FIGURA 43 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFÍCIE DOS TARUGOS Nb₄₀wt%Al (Nb₇₀at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

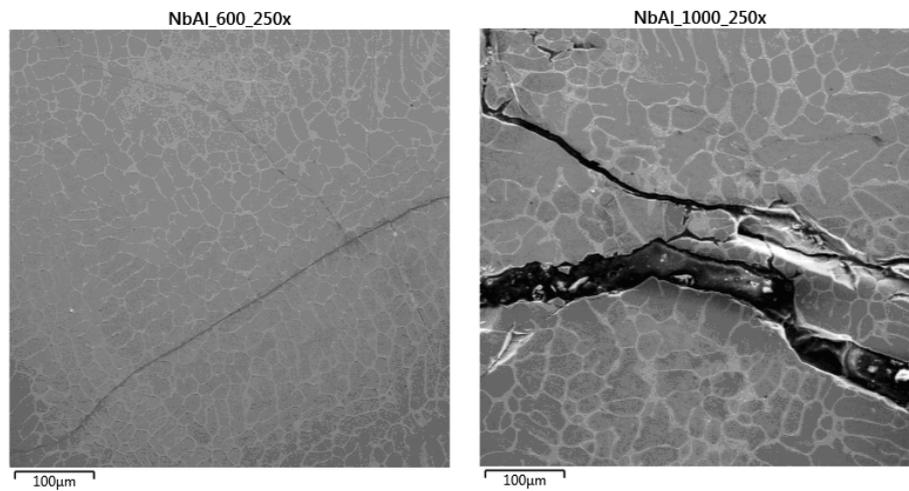


FIGURA 44 – MICROESTRUTURAS Nb₄₀wt%Al (Nb₇₀at%Al): (a) 600oC / 5h e (b) 1000oC / 5h, OBTIDAS VIA MEV – ELÉTRONS RETROESPALHADOS.

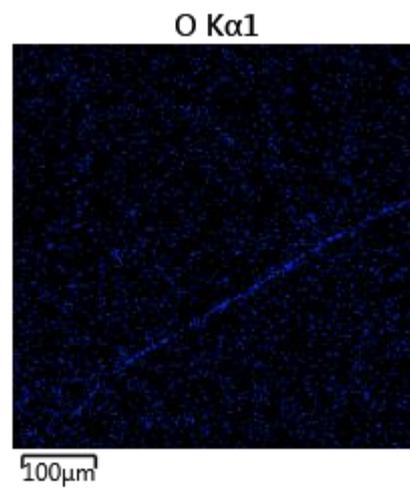
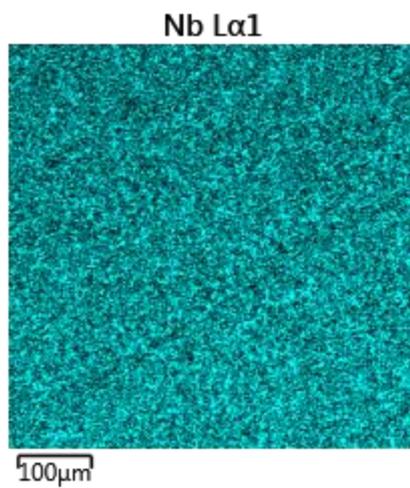
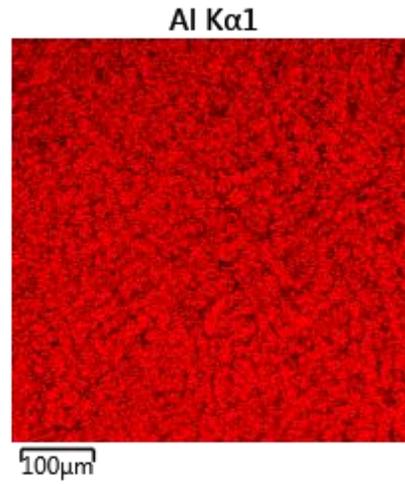
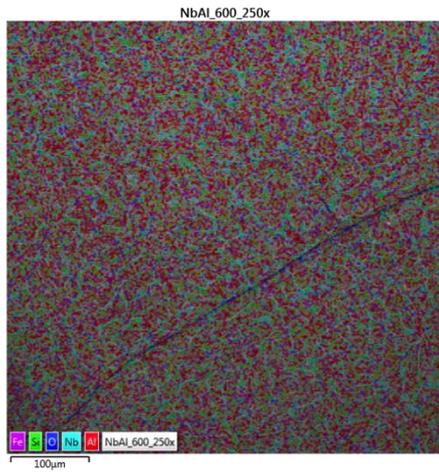
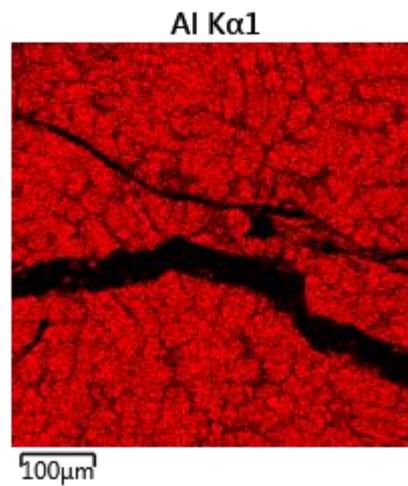
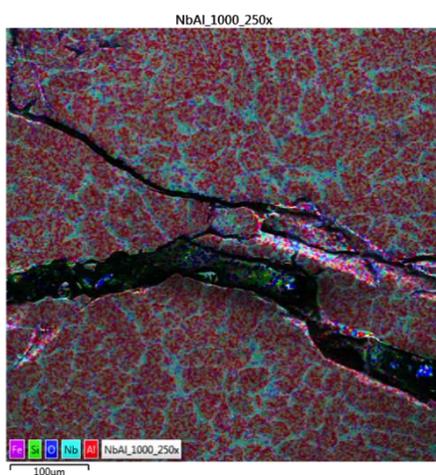


FIGURA 45 – MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE AL, O E Nb NA MICROESTRUTURA DO TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS EXPOSIÇÃO A 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.



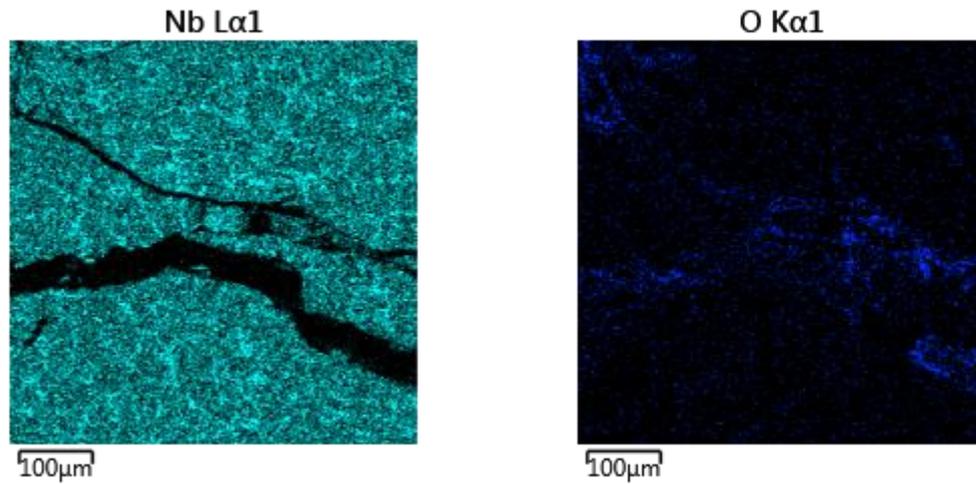


FIGURA 46 – MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE Al, O e Nb NA MICROESTRUTURA DO TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS EXPOSIÇÃO A 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.

Adicionalmente, a liga Nb40%wtAl foi submetida ao ensaio de MEV dinâmico, com variação de temperatura até 800°C e permanência a 800°C/1h, Figura 47. Observa-se que a microestrutura sofreu alterações muito sutis durante a realização do ensaio (detalhes na Figura 47), o que confirma que está ocorrendo uma movimentação atômica. Porém, a ausência de oxidação nestes testes está relacionada ao ambiente de vácuo em que os ensaios são realizados.

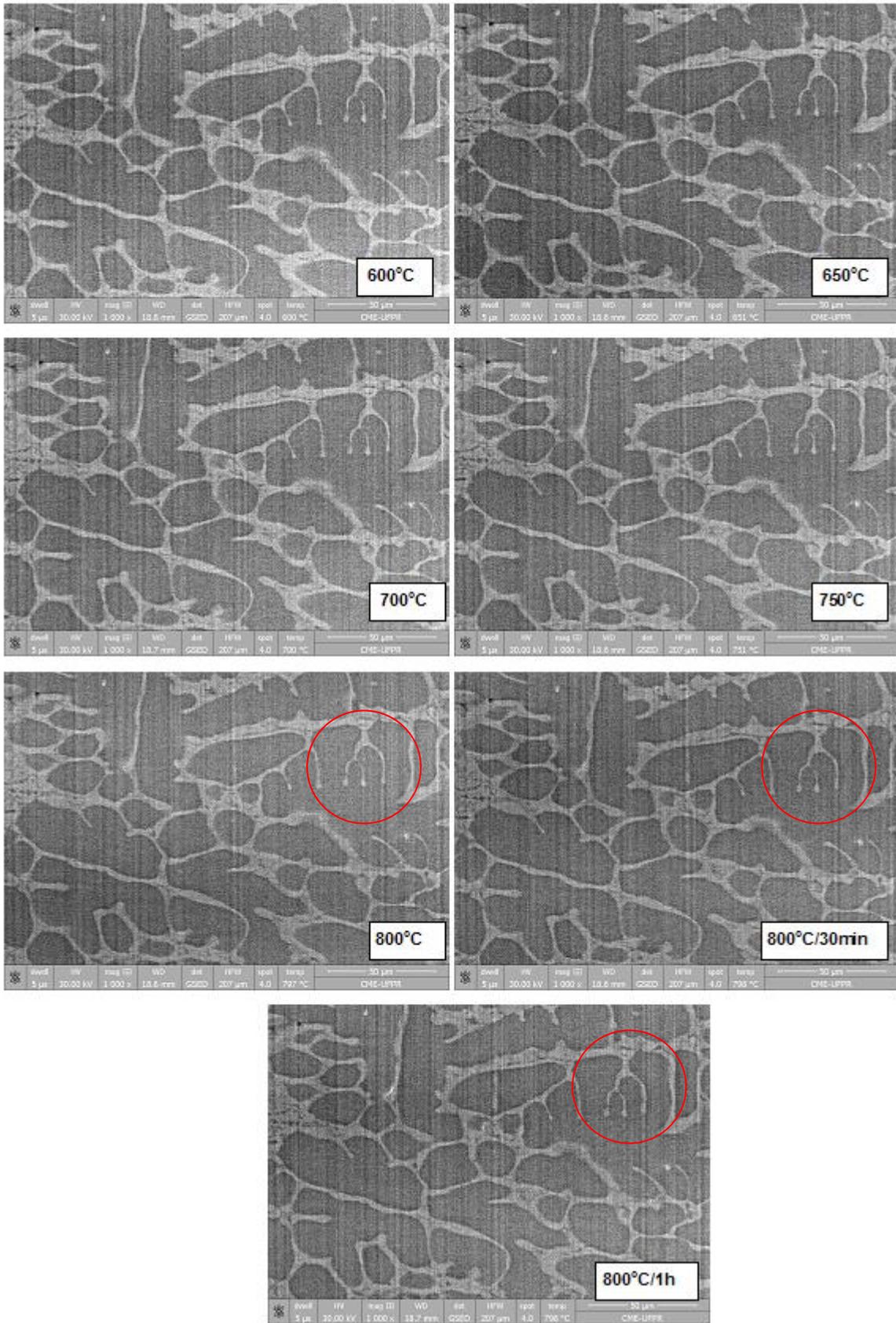


FIGURA 47 – MEV COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O MINI TARUGO Nb40%wtAl. AUMENTO: 1000x.

Com o intuito de correlacionar o desempenho a oxidação (alterações na superfície) com as alterações metalúrgicas (alterações na microestrutura/dureza) observadas, é apresentado um mapa de desempenho contendo os resultados da variação de massa e de dureza com o aumento da temperatura de teste, Figura 48.

Esta correlação mostra que apesar das variações microestruturais observadas após 5h de exposição nas diferentes temperaturas ocorrem poucas alterações de dureza. Por outro lado, o ganho de massa dos tarugos denota a baixa resistência à oxidação corroborando a significativa presença de óxidos identificada por difração de raios-X. Verifica-se também uma taxa de crescimento de óxidos com um comportamento que tende a exponencial, o qual está associado à ausência de um filme óxido protetor.

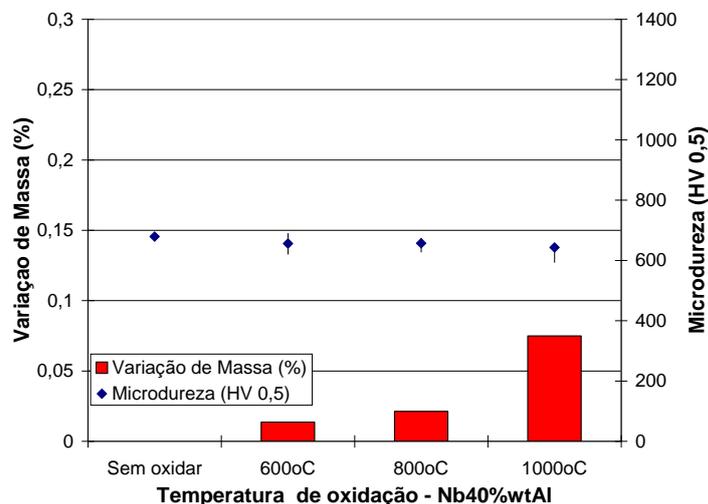


FIGURA 48 – VARIAÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA

A Análise Termogravimétrica (TGA) em atmosfera de ar sintético até a temperatura de 1300°C, Figura 49, confirmou um ganho de massa exponencial com o aumento da temperatura para o mini tarugo processado com a mistura Nb40%wtAl (Nb70%atAl). Esses resultados mostram que essa liga sofreu um ganho de massa contínuo em função do aumento da temperatura até cerca de 800°C, sendo exponencial para temperaturas mais elevadas. Este resultado sugere que a síntese durante a deposição foi completa e que na exposição à temperatura apenas ocorre a formação de óxidos.

As amostras submetidas aos testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C foram analisadas por difração de raios-x, sendo os resultados apresentados

na Figura 50. Através dessa figura verifica-se que a fase NbAl_3 permaneceu estável nesta temperatura e que os óxidos Al_2O_3 , AlNbO_4 e Nb_2O_5 foram identificados. Estes resultados corroboram com a análise realizada na superfície dos mini tarugos.

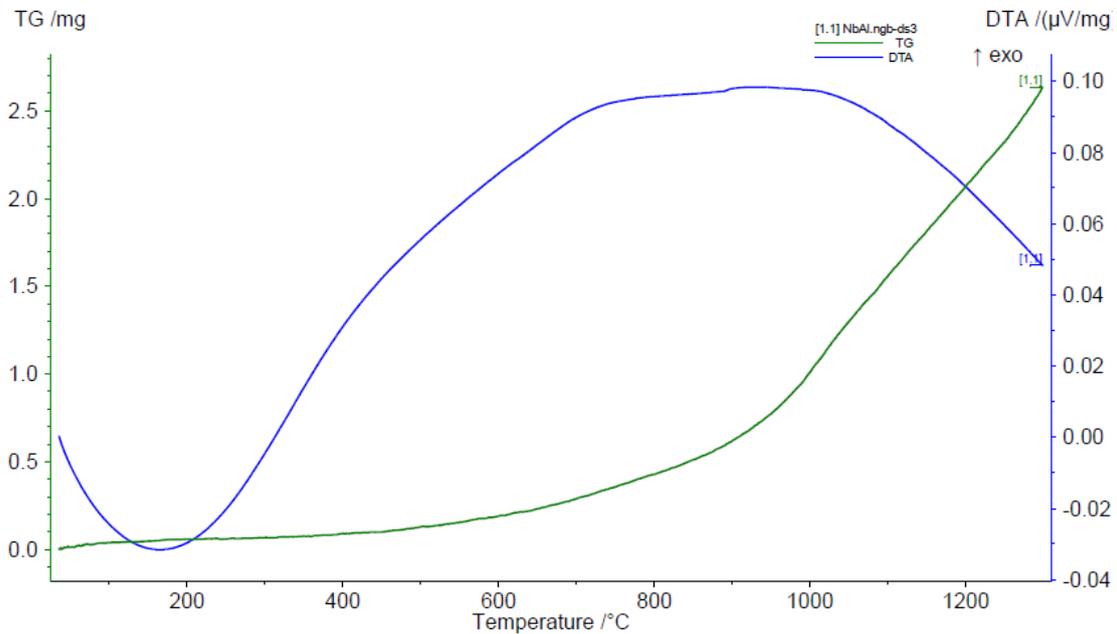


FIGURA 49 – RESULTADOS TGA – TARUGO PROCESSADO COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70%atAl).

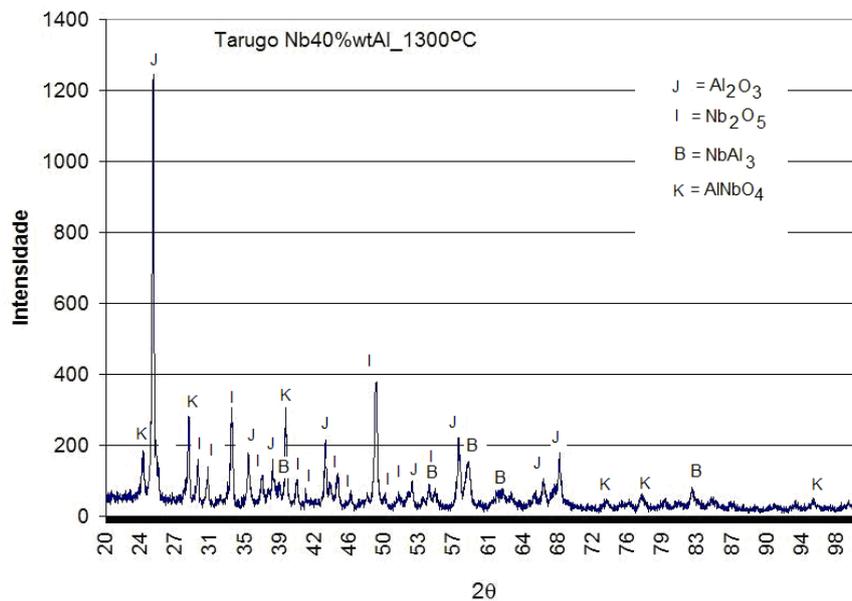


FIGURA 50 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – AMOSTRA Nb40%wtAl (Nb70%atAl).

4.4.2. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)

A exposição à temperatura de mini tarugos processados com a mistura de pós Nb40%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) resulta na formação do óxido SiO₂ em todas as temperaturas avaliadas, Figura 51. As fases NbAl₃, NbSi₂ e Nb₅Si₃ permaneceram estáveis em todas as temperaturas. Adicionalmente, a fase Al₂O₃ apareceu nas temperaturas de 800 e 1000°C. Ao estudar o sistema Nb47Al20Si (at%), Murakani *et al* (2001) também observou a formação de Al₂O₃, após exposição a 1573K/50h. Destaca-se que a presença do óxido SiO₂ inibe a formação de Nb₂O₅ (DAN-QING, *et al* 2007).

Variações na microestrutura observadas na seção transversal no centro dos mini tarugos da liga Nb40%wtAl + 15%Si (Nb56at%Al20at%Si) são acompanhadas por alterações na microdureza, Figura 52. Destaca-se nesta análise, um espessamento dos contornos de grão sugerindo o seu descolamento nas maiores temperaturas de teste.

Análise junto a superfície, Figura 53, mostra a degradação a partir dos contornos de fase e que também para esta composição de misturas de pós, Nb40%wtAl + 15%Si (Nb56at%Al20at%Si), a degradação na superfície é mais acentuada a partir dos 800°C.

Nas Figuras 54 e 55 são observados caminhos preferenciais de oxidação para a liga Nb40%wtAl + 15%Si (Nb56at%Al20at%Si) após oxidação a 600 e 1000°C, onde nota-se uma maior concentração de oxigênio nos contornos dos grãos como mostram os resultados do mapeamento da composição química.

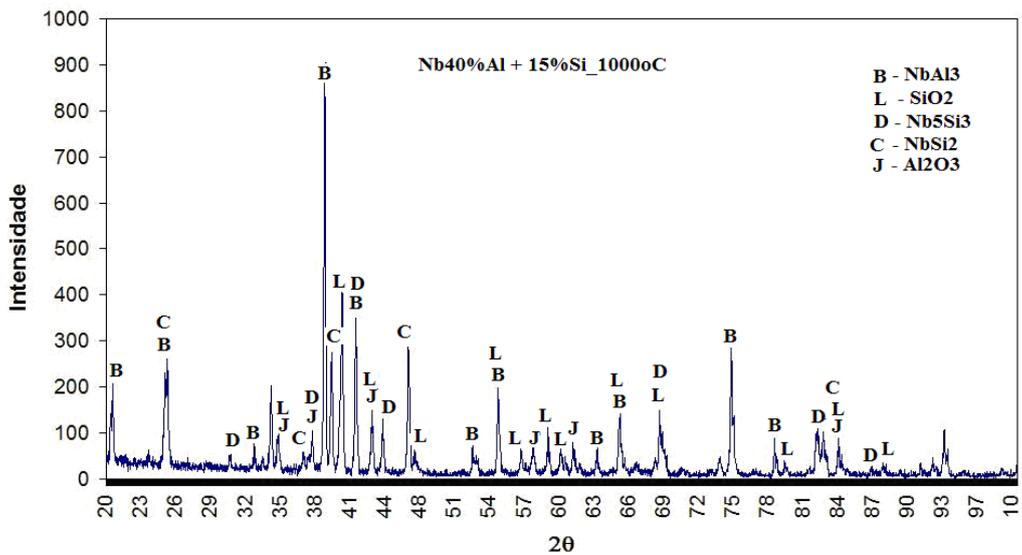
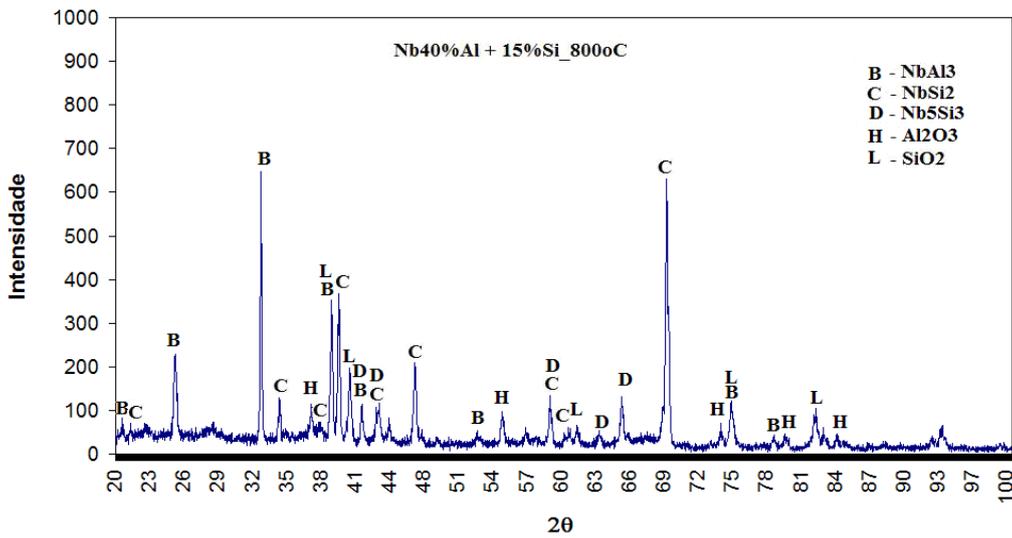
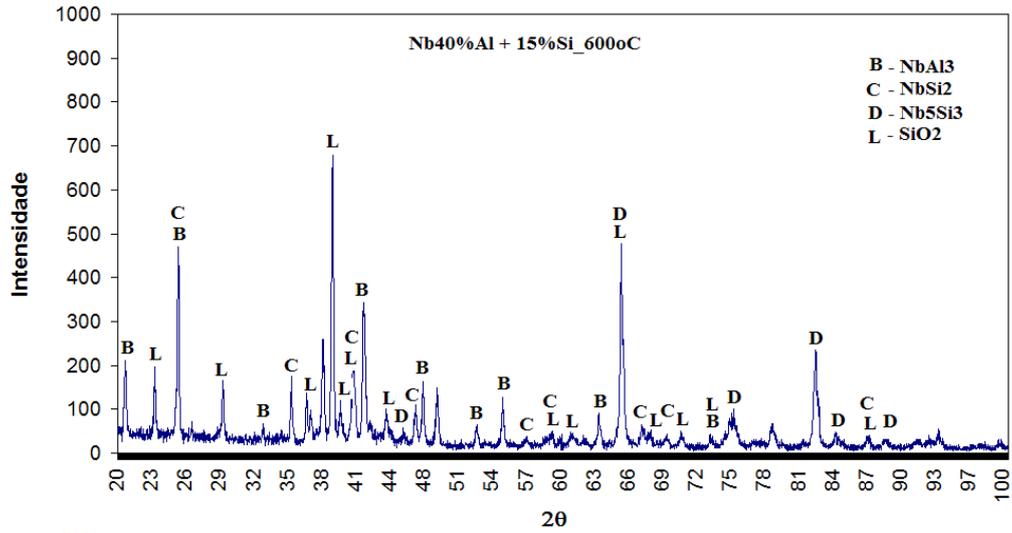


FIGURA 51 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al +15%Si (Nb56at%Al20at%Si)

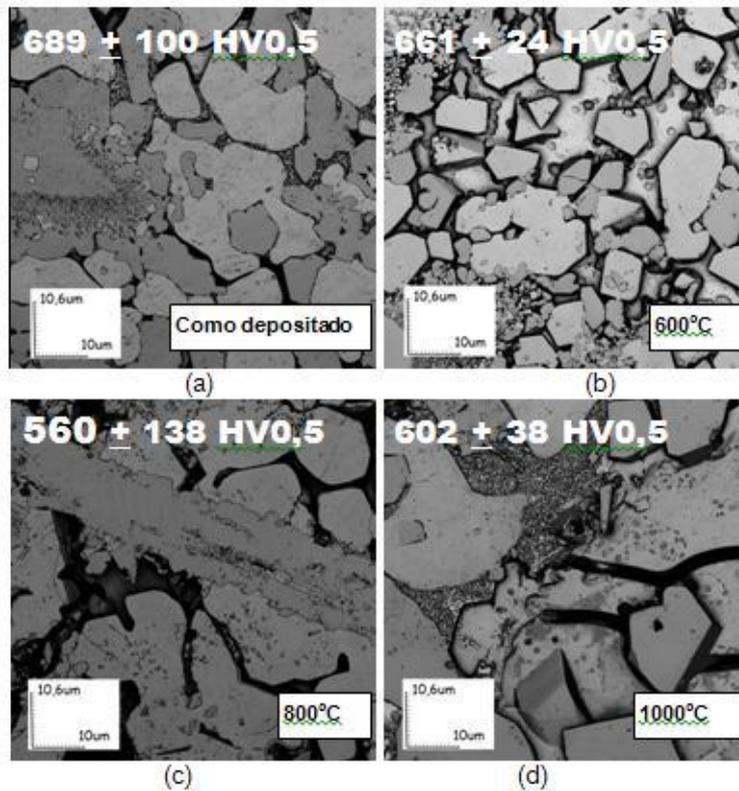


FIGURA 52 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al + 15wt%Si: (a) SEM OXIDAÇÃO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

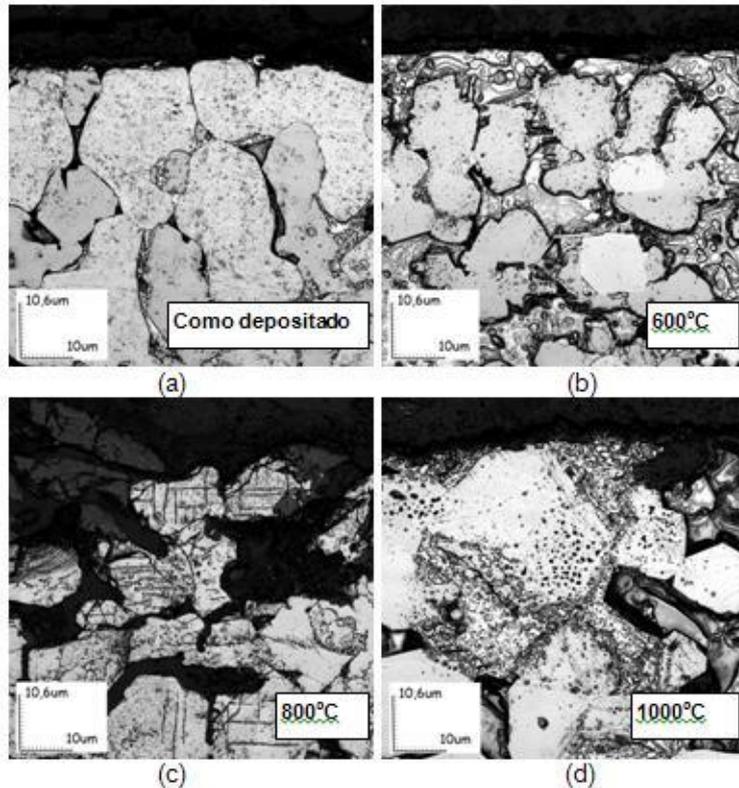


FIGURA 53 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFÍCIE DOS TARUGOS Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

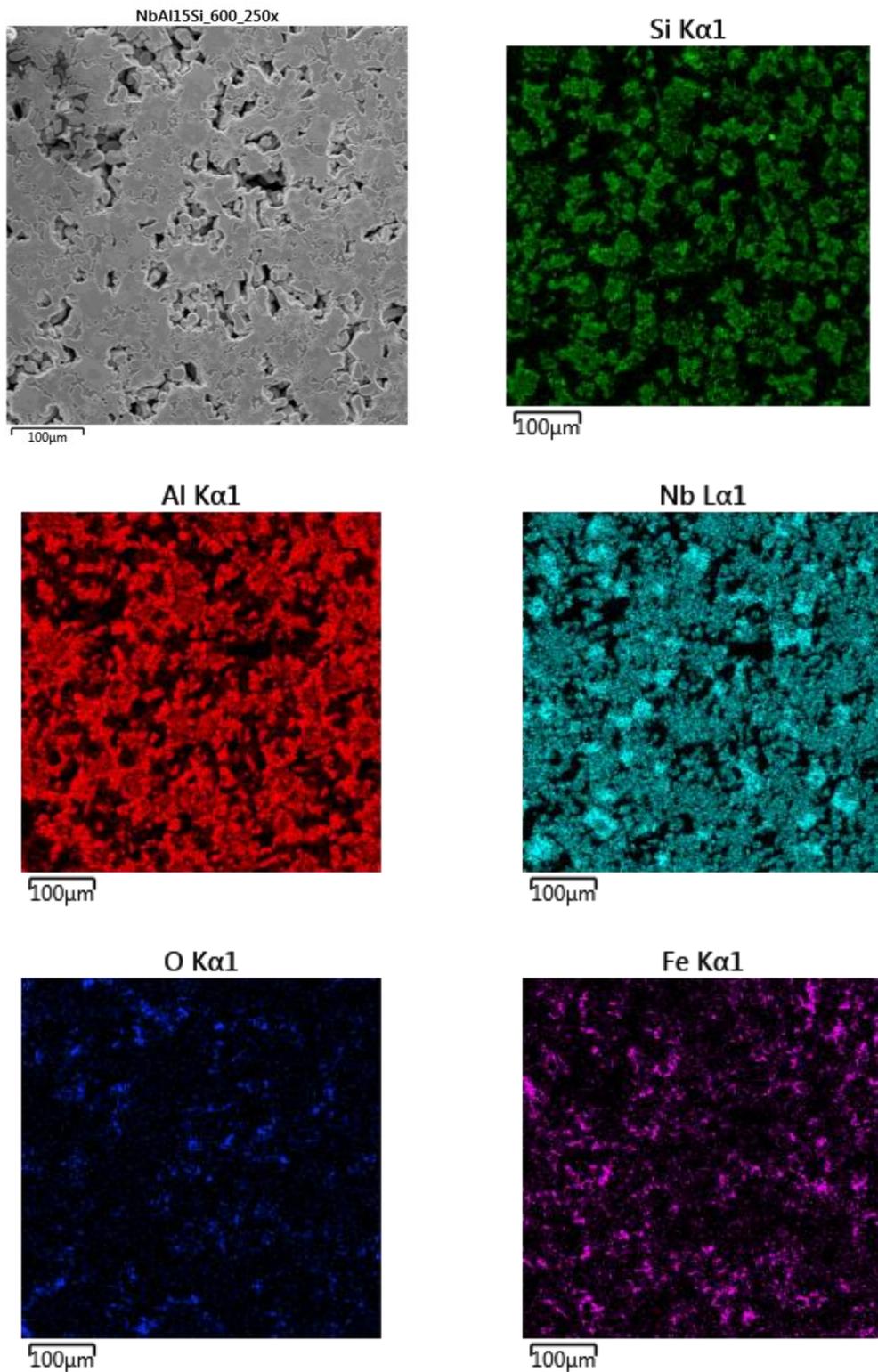


FIGURA 54 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.

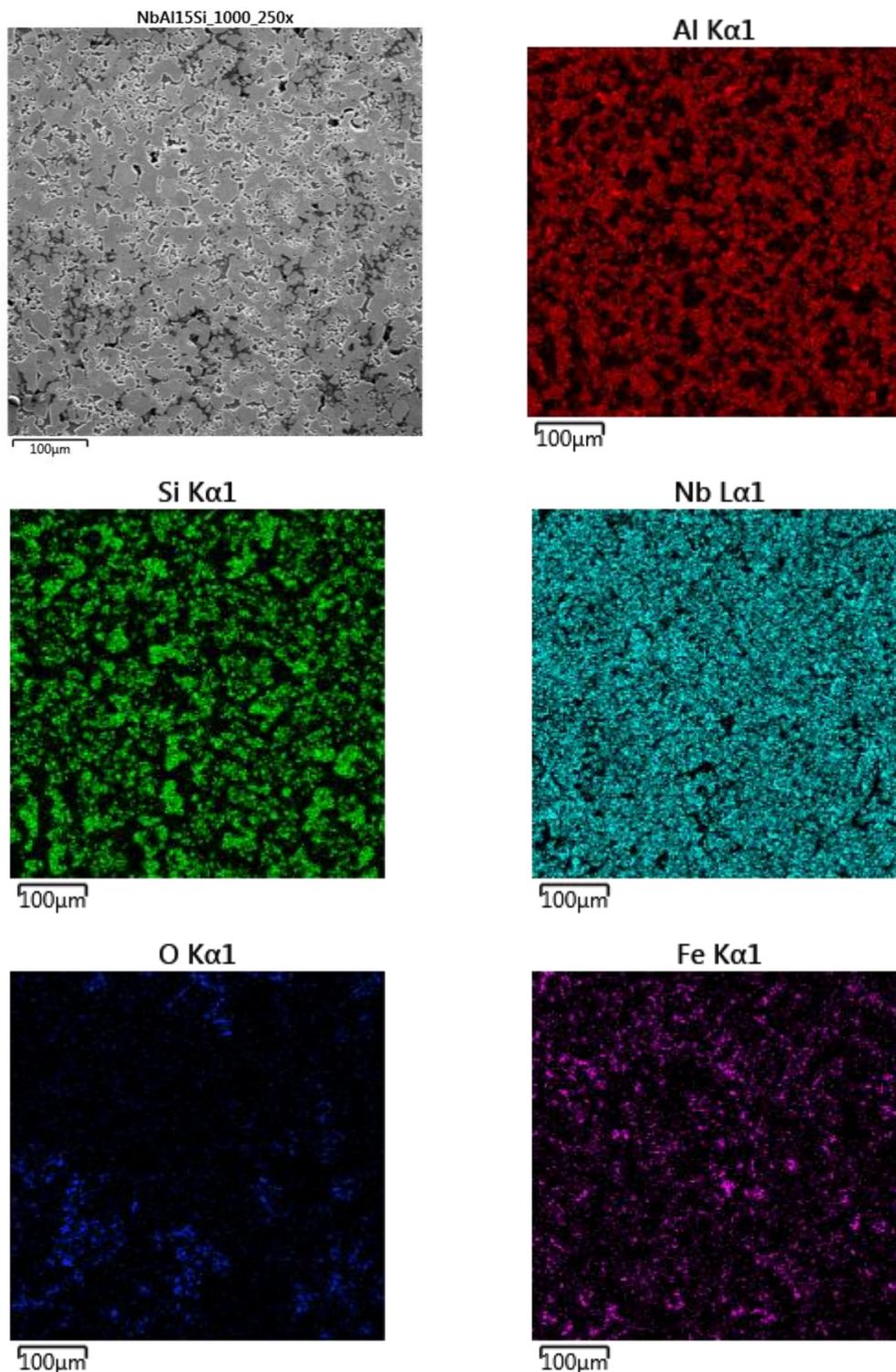


FIGURA 55 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.

A compilação dos resultados da estabilidade a temperatura medida pela variação de massa e de dureza, Figura 56, mostra menor estabilidade em temperatura com maior ganho de massa e maiores variações de dureza para o mini

tarugo processado com a mistura Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) em comparação ao mini tarugo processado sem Si. Esse resultado contrasta com o que era esperado da adição de Si ao sistema NbAl (LEE *et al*, 2000 e Murakami *et al*, 2001), porém pode estar associado a microestrutura desenvolvida.

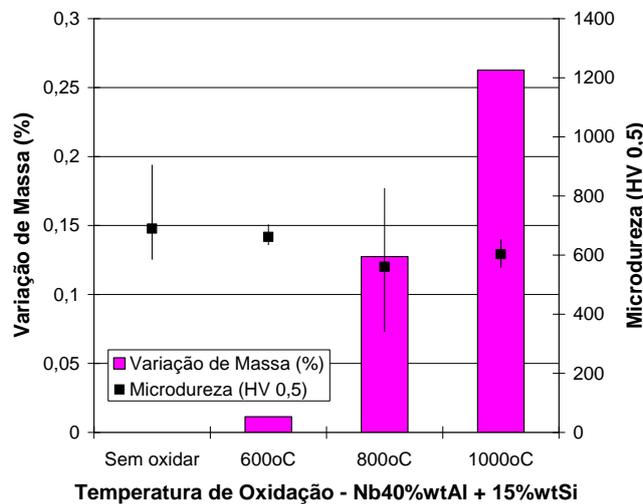


FIGURA 56 – VARIÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)

Um melhor entendimento do comportamento dos tarugos processados com Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) em função da temperatura foi dado pela Análise Termogravimétrica (TGA), em atmosfera de ar sintético até a temperatura de 1300°C, Figura 57. Observa-se um ganho de massa mais significativo a partir de 1000°C, temperatura um pouco mais alta do que a medida para o tarugo processado com a mistura sem Si. Entretanto, diferenças significativas são exibidas pela análise térmica diferencial que mostra diversas reações exotérmicas ocorrendo com o aumento da temperatura, evidenciando que a deposição desta mistura não permitiu a síntese completa dos diferentes compostos. Em adição, através da análise deste resultado pode-se identificar a transformação alotrópica do quartzo alfa para beta que ocorre a ~573°C também reportada Drozda, (2012) quando da avaliação de misturas de pós contendo sílica pico marcado na Figura 57, confirmando a sua presença nos tarugos e identificação na análise de raios-x.

Após os testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C as amostras foram submetidas a ensaios de difração de raios-x, sendo os resultados apresentados na Figura 58. Adicionalmente, as amostras Nb40%wtAl + 15%wtSi

foram submetidas a ensaios de TGA em atmosfera de ar sintético até 700 e 1050°C, devido a observação de transformações de fases próximas a essas temperaturas e em seguida também foram realizadas análises de raios-x nessas amostras, conforme mostram as Figura 59 e 60, respectivamente.

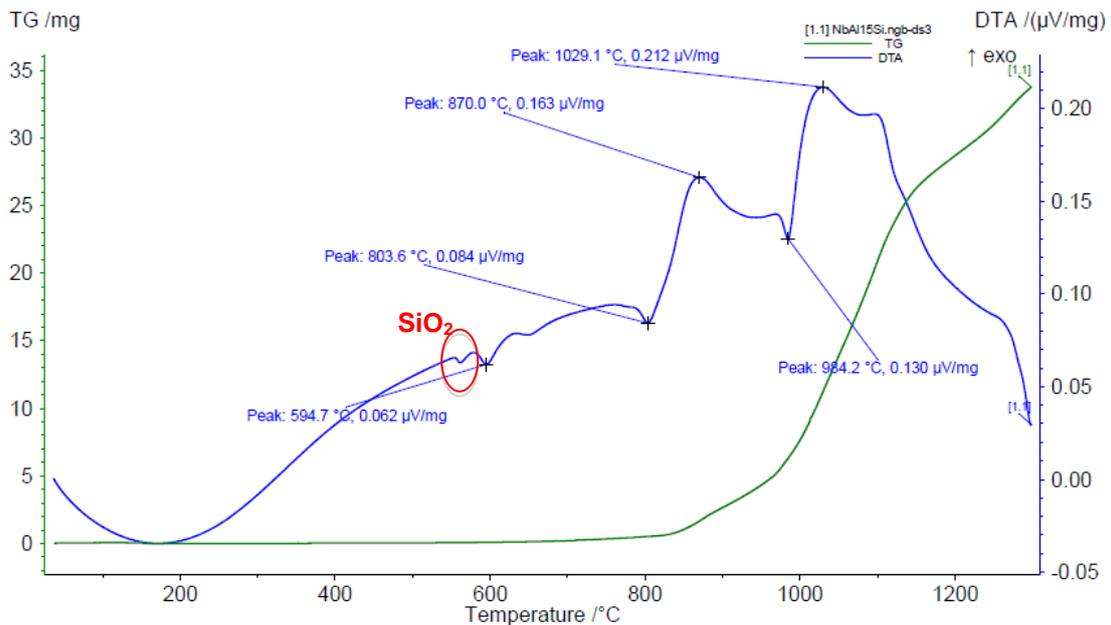


FIGURA 57 – RESULTADOS TGA – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)

A análise de raios-x após exposição dos tarugos com 15%wtSi a 1300°C, resultou na formação dos óxidos Al_2O_3 e SiO_2 , os quais também haviam sido observados após exposição isotérmica a 1000°C/5h. Adicionalmente, as fases $NbAl_3$ e Nb_5Si_3 permaneceram estáveis. A exposição a temperatura permitiu a síntese da fase $Nb_3Si_5Al_2$, concordando com os resultados obtidos por Murakami *et al* (2001) ao estudar o sistema Nb47Si20Al (at%).

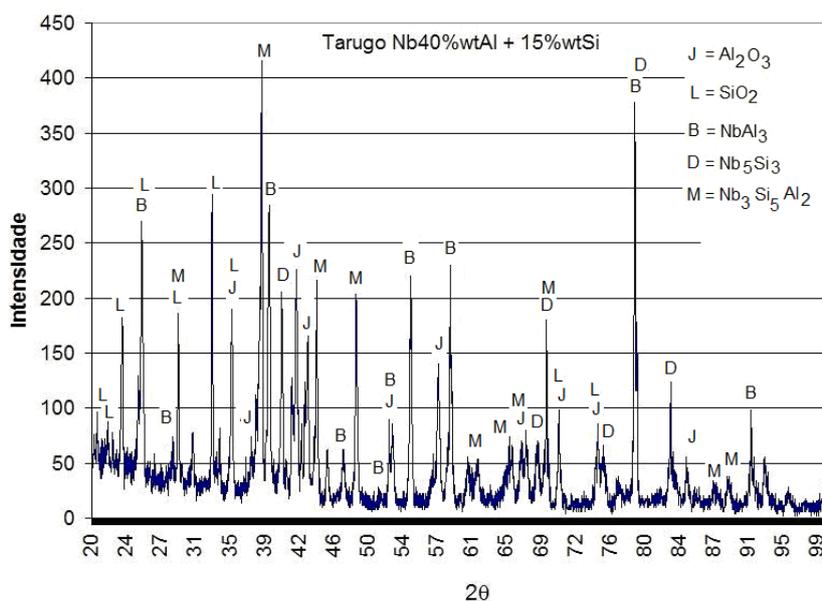


FIGURA 58 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).

Os óxidos Al_2O_3 e SiO_2 e as fases NbSi_2 , NbAl_3 , Nb_5Si_3 e $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ foram identificados nos ensaios de raios-x, após exposição a 700°C, Figura 59. Entretanto, após 1050°C a fase NbSi_2 foi totalmente substituída pela fase ternária. Esta análise do comportamento em alta temperatura permite confirmar que a síntese dos diferentes compostos não terminou quando do processamento dos tarugos.

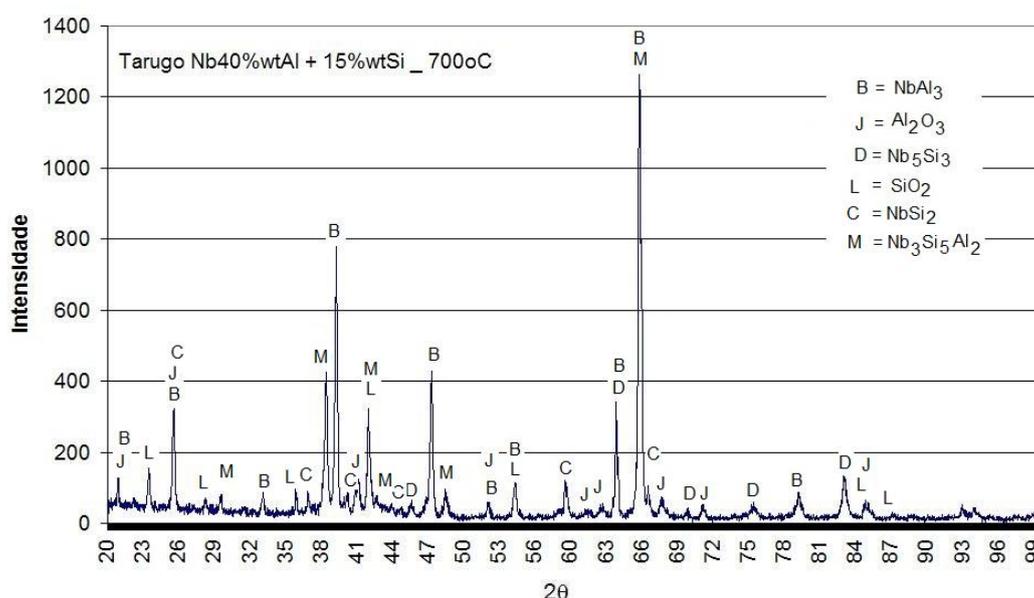


FIGURA 59 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 700°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).

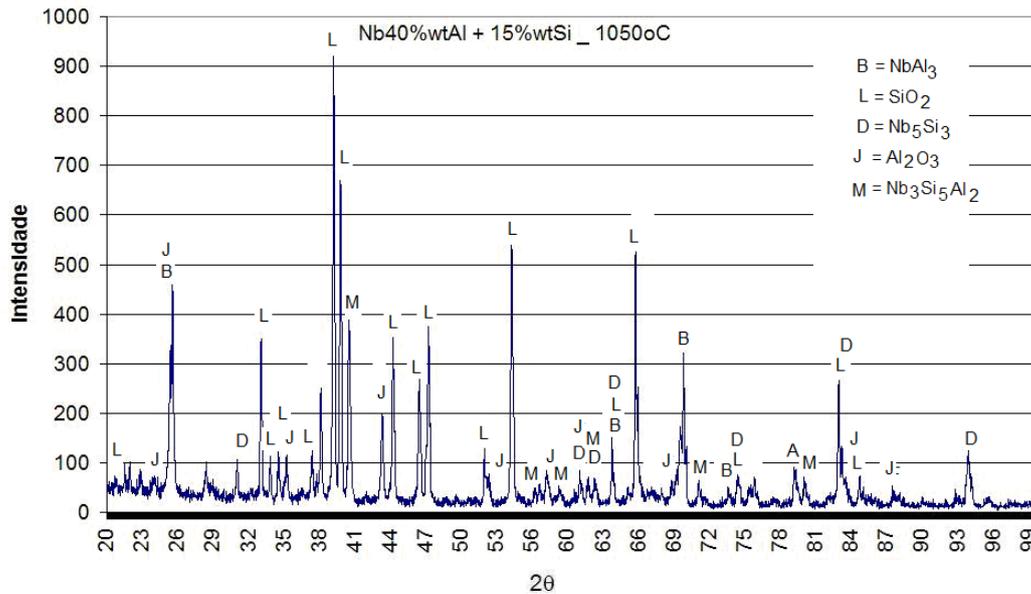


FIGURA 60 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1050°C – AMOSTRA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).

4.4.3. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Liga Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

A exposição à temperatura dos mini tarugos processados com Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si) resultou na formação de SiO₂ em todas as temperaturas avaliadas e na formação de Al₂O₃ acima de 800°C, Figura 61. Os compostos Nb₅Si₃, NbSi₂ e NbAl₃, também permaneceram estáveis em todas as temperaturas avaliadas. As fases identificadas estão de acordo com as fases previstas pelos diagramas binários Nb-Si (OKAMOTO, 2005) e Nb-Al (ASM HANDBOOK, 1992).

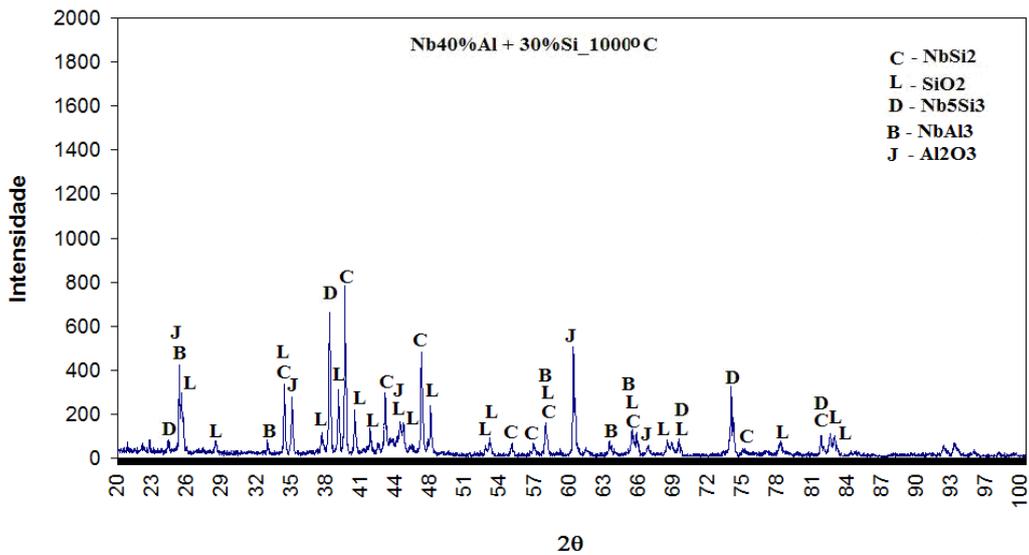
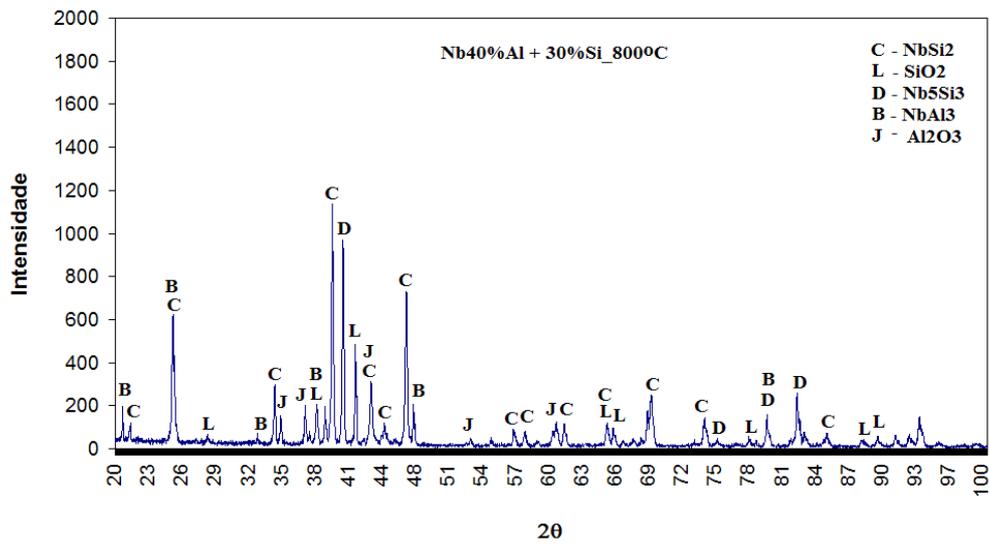
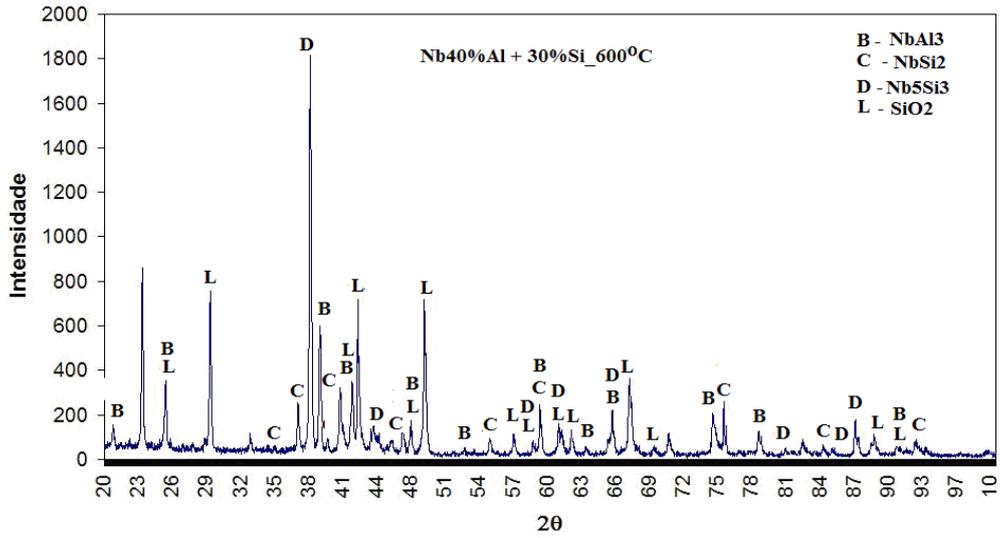


FIGURA 61 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DE RAIOS-X APÓS OXIDAÇÃO – Nb40%Al + 30%Si

A análise da microestrutura e das microdurezas da seção transversal no centro dos tarugos da liga Nb40wtAl + 30wtSi (Nb47at%Al33at%Si), Figura 62, mostram alterações significativas com a exposição a temperatura. Adicionalmente, o exame da microestrutura no topo desses mini tarugos mostra um aumento da degradação através dos contornos de fase, sugerindo uma oxidação da região interdendrítica, Figura 63.

As Figuras 64 e 65 ilustram o mapeamento de composição química para os mini tarugos após exposição às temperaturas de 600 para 1000°C. Verificando-se um aumento na segregação dos diferentes elementos com Nb e Si se concentrando nas dendritas, estando o Fe e Al presente entre as dendritas. Com o aumento da temperatura para 1000°C ocorre ainda uma concentração de oxigênio na região entre as dendritas sugerindo que a difusão nesta região está carregando o oxigênio para dentro material causando o descolamento dos contornos de grão identificados na análise por microscopia confocal.

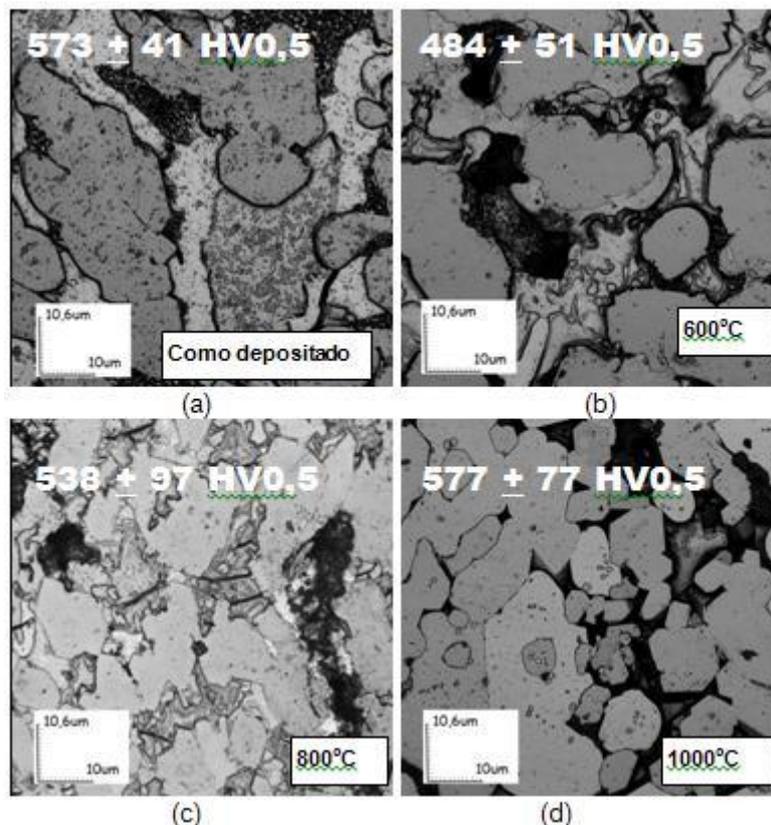


FIGURA 62 – MICROESTRUTURAS Nb40wt%Al + 30wt%Si: (a) SEM OXIDAÇÃO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

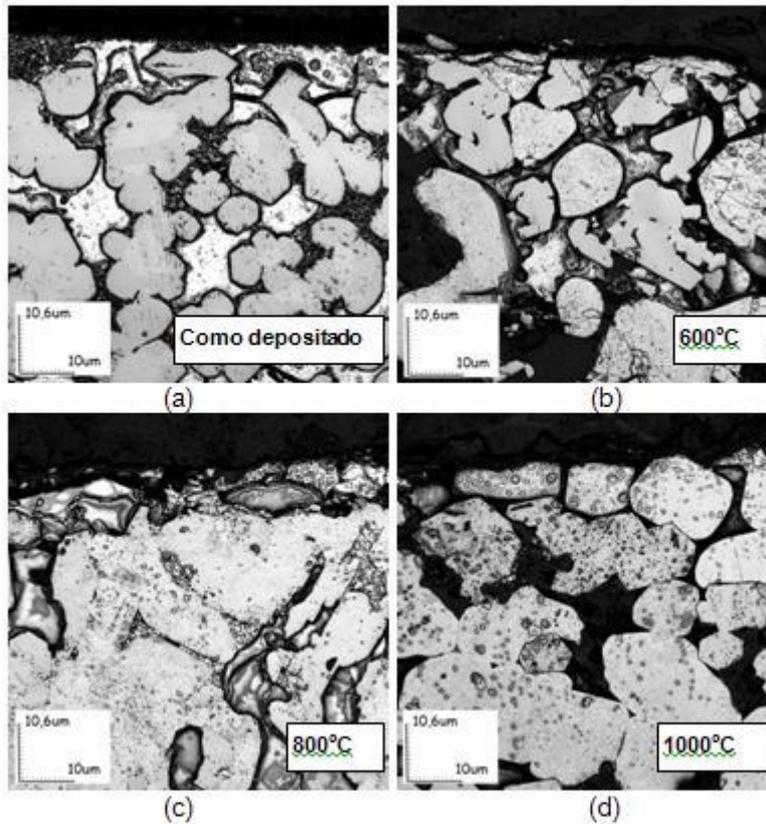
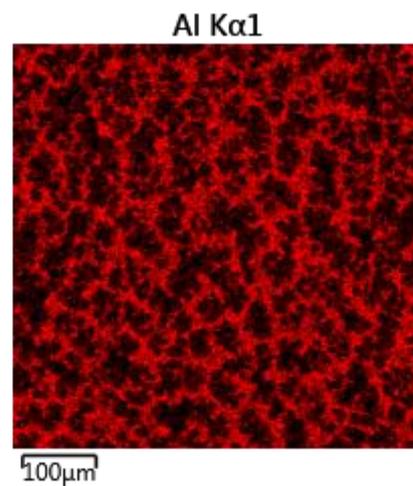
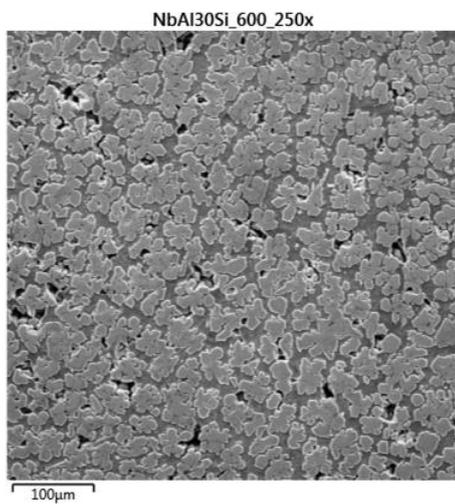


FIGURA 63 – MICROESTRUTURAS JUNTO DA SUPERFÍCIE DOS TARUGOS Nb₄₀wt%Al + 30wt%Si (Nb₄₇at%Al₃₃at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) 600oC / 5h, (c) 800oC / 5h e (d) 1000oC / 5h, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.



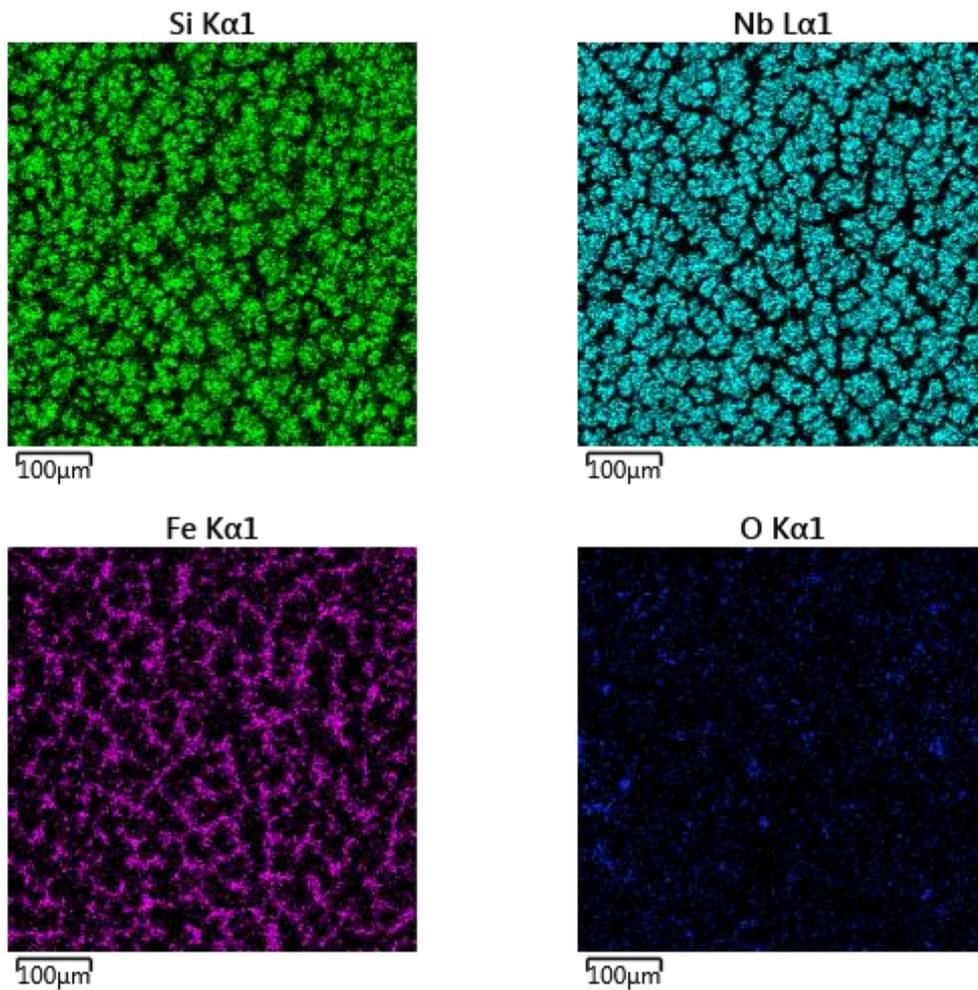
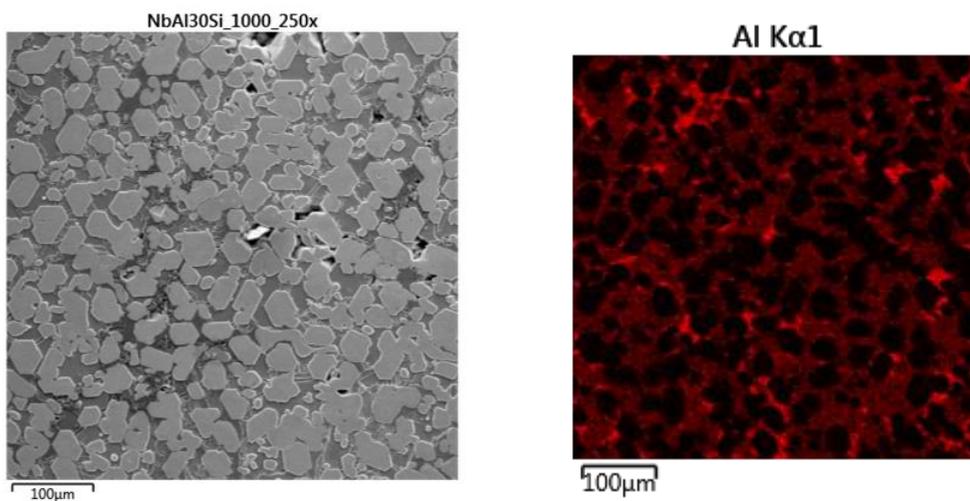


FIGURA 64 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.



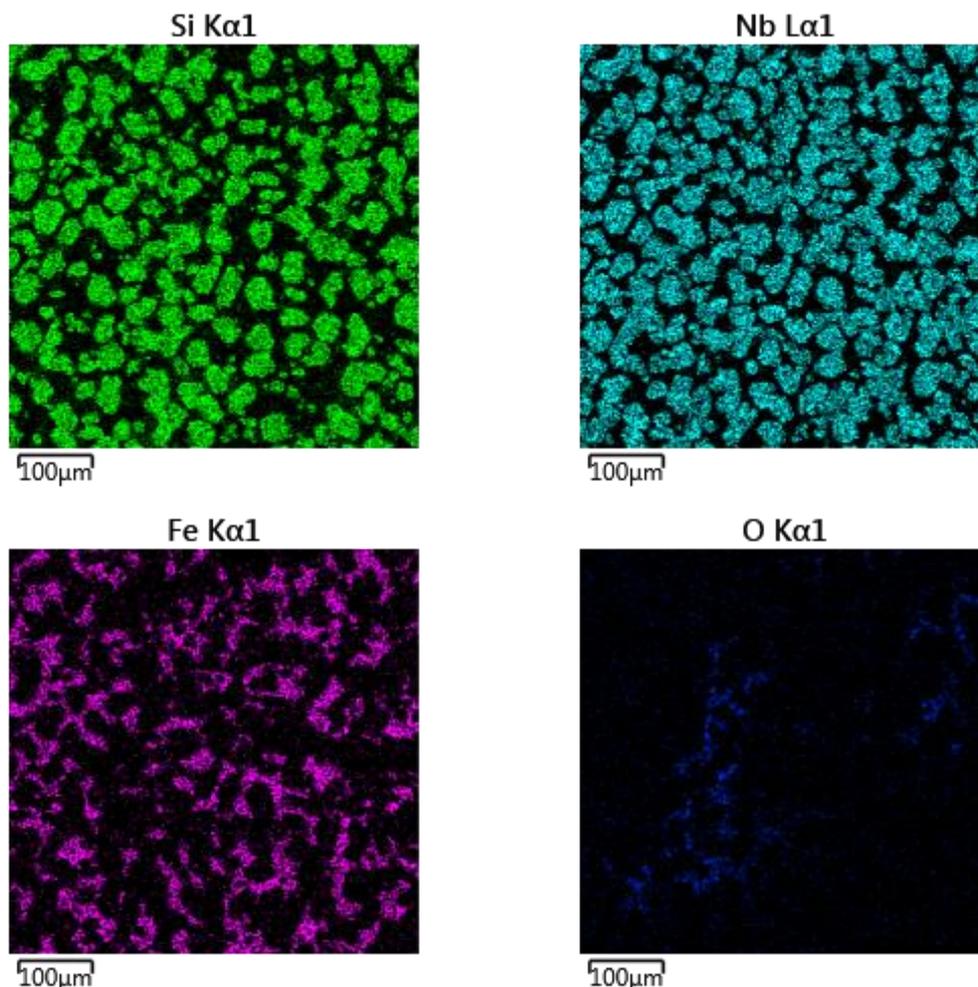


FIGURA 65 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DA LIGA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS OBTIDOS VIA MEV/EDS.

A análise *in-situ* do efeito da temperatura na microestrutura do tarugo processado com a mistura Nb40%wtAl + 30%wtSi, Figura 66, mostra que a microestrutura começa a sofrer pequenas alterações nos contornos dos grãos a partir de 650°C. Essa menor estabilidade para liga com 30%wtSi pode estar associada a presença de Oxigênio que ficou aprisionado na estrutura e por estar presente nos pós oxidados, como pelo fato da deposição ter sido feita ao ar, sendo a proteção oferecida pela tocha insuficiente para proteger ligas que tenham forte afinidade com o Oxigênio. A medida que se aumenta a temperatura observa-se que essas alterações permanecem estáveis durante o restante do ensaio. Novamente a estabilidade microestrutural, comparada aos testes isotérmicos, pode estar relacionada ao menor tempo de ensaio, 800°C/1h, comparado as 5h utilizadas nos testes em forno. A ausência de Oxigênio neste teste *in-situ* também contribui para a estabilidade observada, sem a ocorrência de oxidação na região interdendrítica.

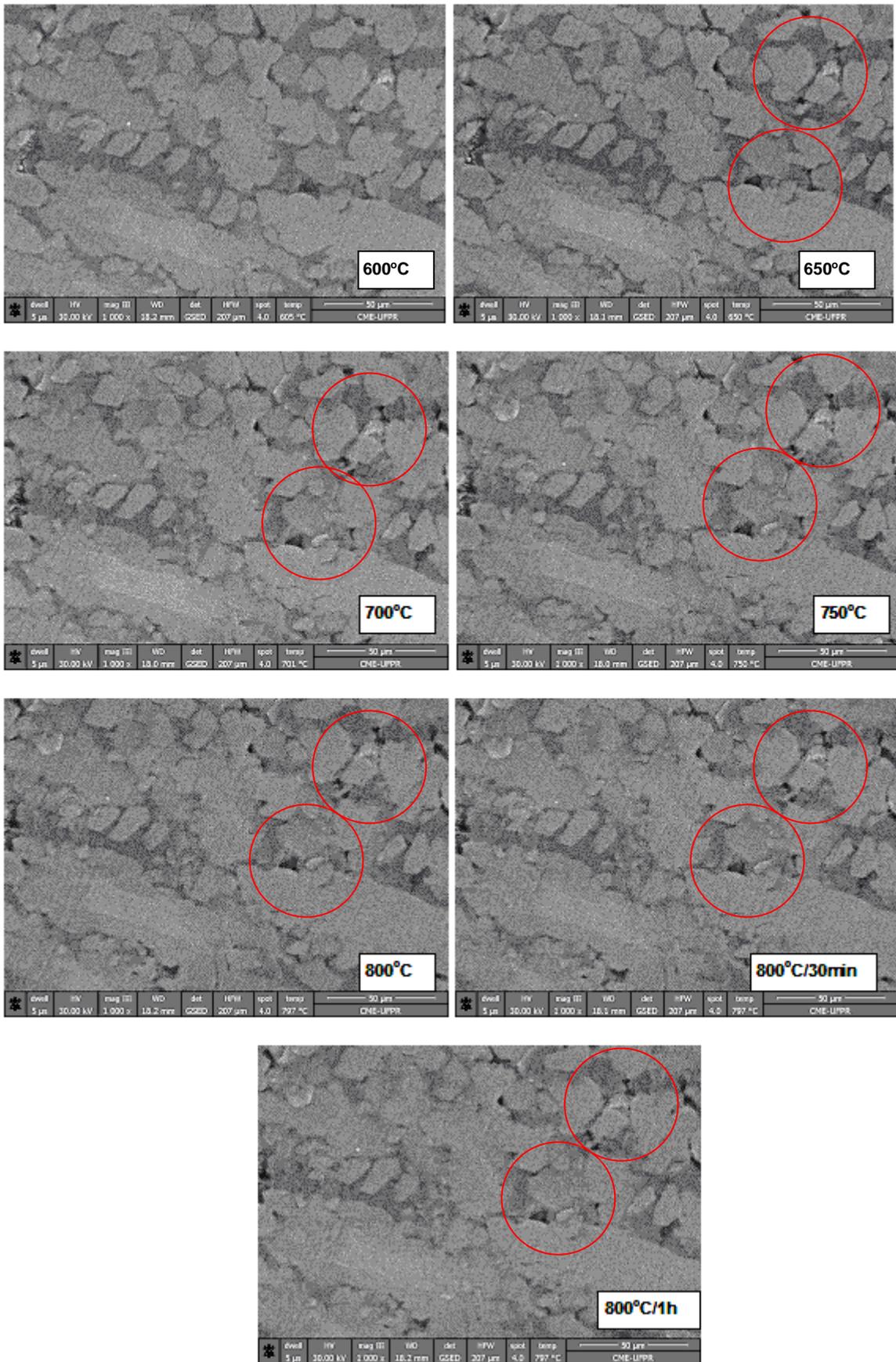


FIGURA 66 – MEV COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O MINI TARUGO Nb₄₀%wtAl + 30%wtSi. AUMENTO: 1000x.

A compilação dos dados de ganho de massa e dureza, Figura 67, não mostra uma relação entre a estabilidade de dureza e o pequeno ganho de massa que se mede a partir de 800°C.

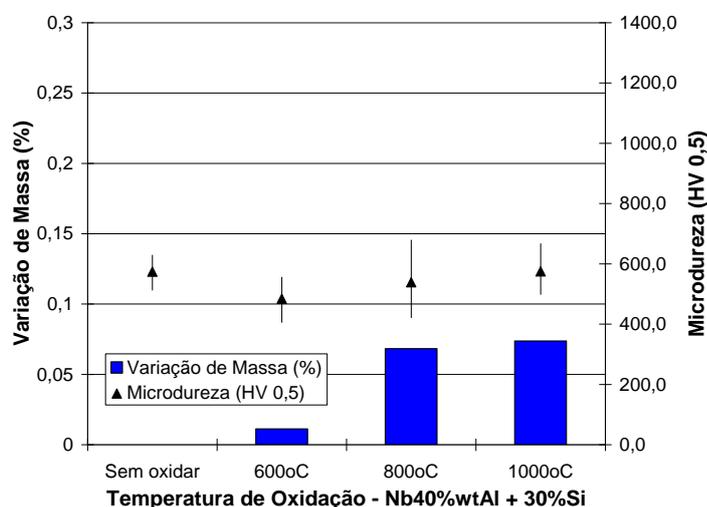
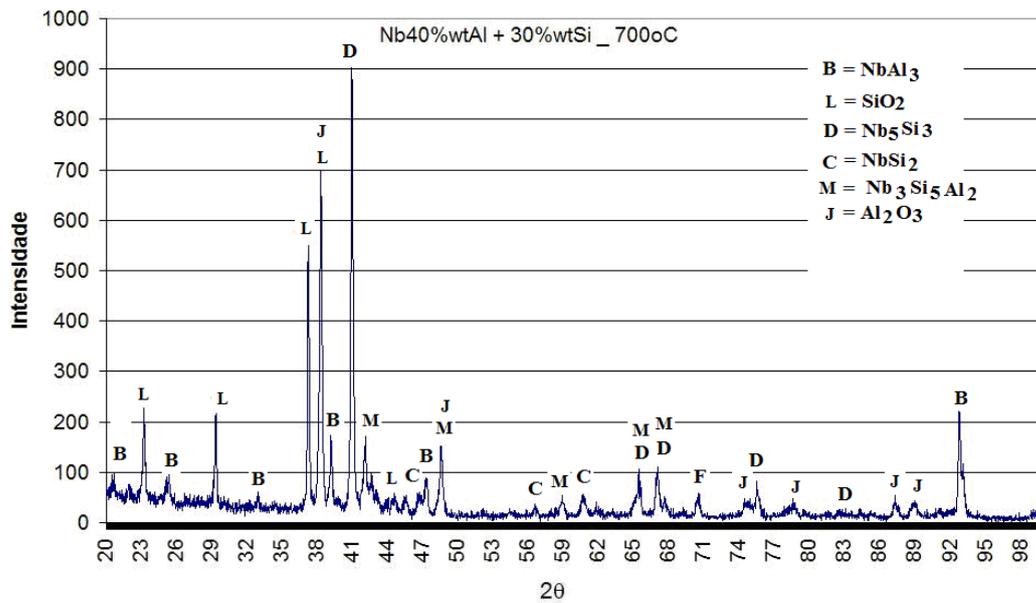


FIGURA 67 – VARIÇÃO DE MASSA X TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO X MICRODUREZA

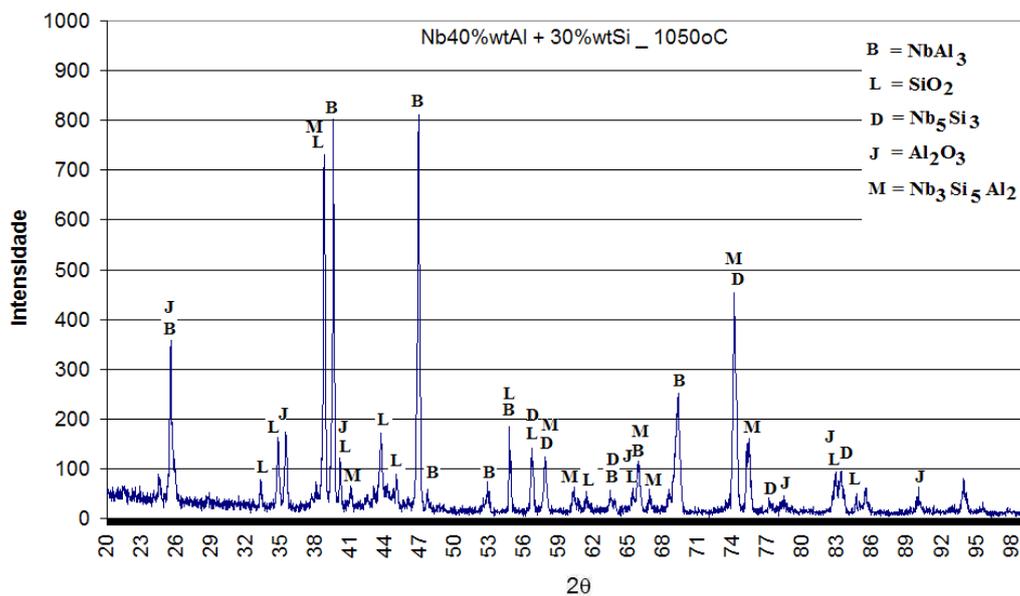
Os resultados da Análise Termogravimétrica (TGA), na Figura 68, mostram que o tarugo apresentou um ganho de massa comparativamente maior a partir de 800°C. A semelhança do mini tarugo processado com a mistura com menos Si, o aumento da temperatura identifica uma sequência de reações endotérmicas e exotérmicas sugerindo que no processamento da mistura de pós a síntese não foi completa. Observa-se também a presença do pico de transformação alotrópica de SiO₂ alfa para beta identificado na Figura 68.

As amostras submetidas aos testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C foram analisadas por difração de raios-x, sendo os resultados apresentados na Figura 69. Adicionalmente, os mini tarugos Nb40%wtAl + 30%wtSi foram submetidas a ensaios de TGA em atmosfera de ar sintético até 700 e 1050°C e em seguida também foram analisadas por difração de raios-x, conforme mostra a Figura 70.

A análise de raios-x após exposição dos tarugos com 30%wtSi a 1300°C, resultou na formação dos mesmos óxidos observados após a exposição isotérmica a 1000°C/5h (Al₂O₃ e SiO₂). Assim como nos revestimentos processados com menos Si a fase Nb₃Si₅Al₂ foi identificada. Em adição, as fases NbAl₃ e Nb₅Si₃ permaneceram estáveis.



(a)



(b)

FIGURA 70 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ (a) 700°C e (b) 1050°C – AMOSTRA Nb40wtAl + 30wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

4.4.4. Destaques finais da estabilidade em função da temperatura para os mini tarugos

A exposição à temperatura mostra que a adição de Si à mistura de pós de Nb40wt%Al impede que a síntese se complete durante a deposição, e que a exposição à temperatura permite a continuidade nestas reações. As transformações que ocorrem durante a exposição à temperatura podem justificar as

oscilações medidas na dureza dos tarugos com Si, contrastando com a suave queda de dureza exibida pelos tarugos processados com a mistura Nb40wt%Al, Tabela 11.

TABELA 11 – SÍNTESE DOS RESULTADOS DE MICRODUREZA (HV0,5) PARA OS TARUGOS				
Amostras	Sem oxidação	600°C	800°C	1000°C
Nb40%wtAl	679±9	655±22	656±13	643±34
Nb40%wtAl + 15%wtSi	689±100	661±24	560±138	602±38
Nb40%wtAl + 30%wtSi	573±41	484±51	538±97	577±77

Uma comparação dos resultados de TGA obtidos para os mini tarugos é apresentada na Figura 71 e mostra um menor ganho de massa para os tarugos processados com a mistura Nb40wtAl, em concordância com os resultados dos testes de oxidação isotérmicos (Figuras 48, 56 e 67). A aceleração do processo de oxidação observado nos tarugos com adição de 15%wtSi pode ser associada a maior heterogeneidade da estrutura produzida. O Oxigênio retido nessa microestrutura contribui para o pior desempenho observado para essa liga.

A menor estabilidade dos mini tarugos processados com Si contraria ao que era esperado pela adição de Si ao sistema NbAl (LEE *et al*, 2000 e Murakami *et al*, 2001). Entretanto, as reações que completam a síntese dos compostos e o oxigênio aprisionado nos tarugos advindo dos próprios pós contribuem para estas diferenças.

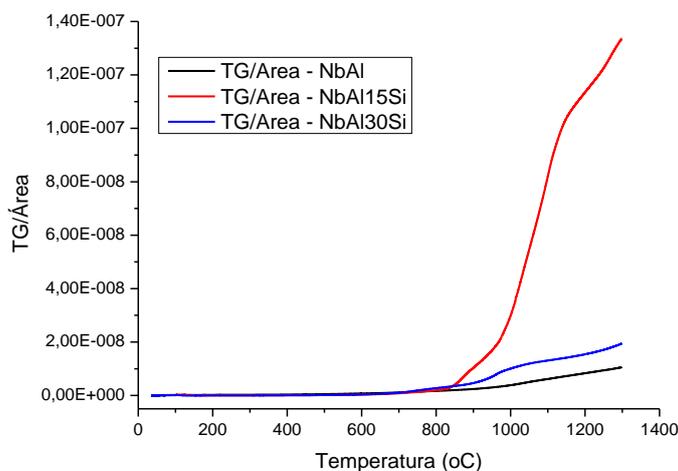
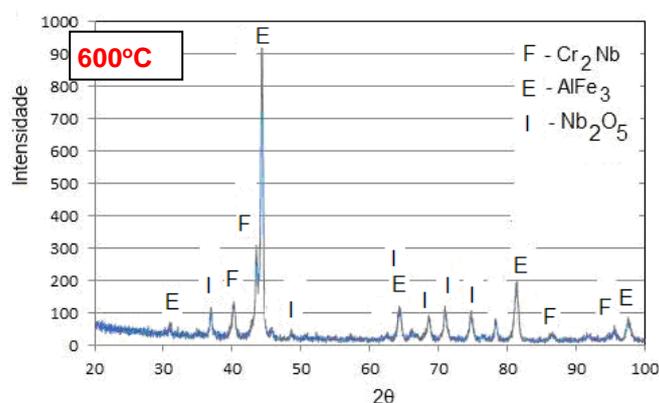


FIGURA 71 – RESULTADOS TGA – VARIAÇÃO DE MASSA (mg) / ÁREA (μm^2) - COMPARAÇÃO ENTRE OS MINI TARUGOS PROCESSADOS

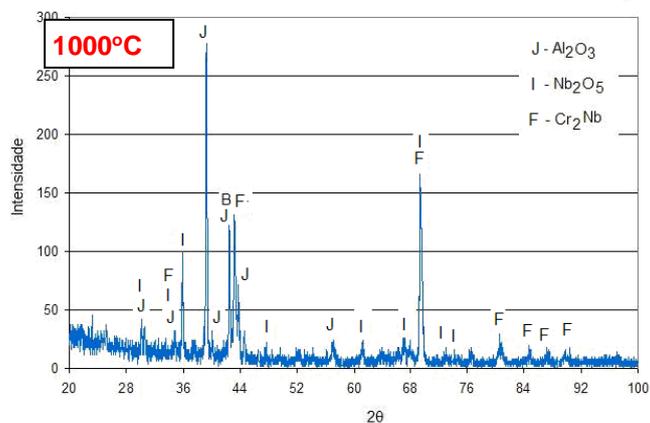
4.5. DESEMPENHO À TEMPERATURA DOS REVESTIMENTOS.

4.5.1. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40wtAl (Nb70at%Al)

A análise por difração de raios-X do revestimento processado com a mistura de pós Nb40wtAl (Nb70at%Al) mostra a formação do óxido Nb₂O₅ nas temperaturas de 600°C e 1000°C, Figura 72. Esses óxidos se formam em decorrência da forte interação entre Nióbio e Oxigênio. Verifica-se também que as fases Cr₂Nb e AlFe₃, decorrentes da interação da mistura de pós com elementos do substrato e já identificadas antes da exposição à temperatura, foram novamente observadas após exposição a 600°C. Já na temperatura de 1000°C também foi verificado o óxido Al₂O₃, o que pode justificar a mudança na intensidade dos picos, e a permanência da fase Cr₂Nb.



(a)



(b)

FIGURA 72 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wtAl, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.

As microestruturas obtidas da seção transversal dos revestimentos junto da superfície e no centro são apresentadas nas Figuras 73 e 74, sendo que uma avaliação qualitativa sugere que ocorre um aumento de fases presentes entre as dendritas entre 600-800°C, entretanto o aumento da temperatura para 1000°C resulta na dissolução dessas fases e um coalescimento da região dendrítica. Os precipitados observados nas temperaturas de 600 e 800°C, ocorrem no resfriamento até a temperatura ambiente.

A Figura 75 mostra o perfil de microdureza obtido para os revestimentos Nb40wtAl após os ensaios de oxidação isotérmicos. Verificando-se que a exposição à temperatura causou um aumento na microdureza dos revestimentos, o que pode estar associado a formação dos óxidos observados nas análises de difração de Raios-x e as variações microestruturas observadas após exposição à temperatura. Também são observadas variações na espessura dos revestimentos após exposição à temperatura, em particular após exposição a 800°C. Essa variação de espessura pode estar associada ao deslocamento das trincas observadas na superfície desses revestimentos.

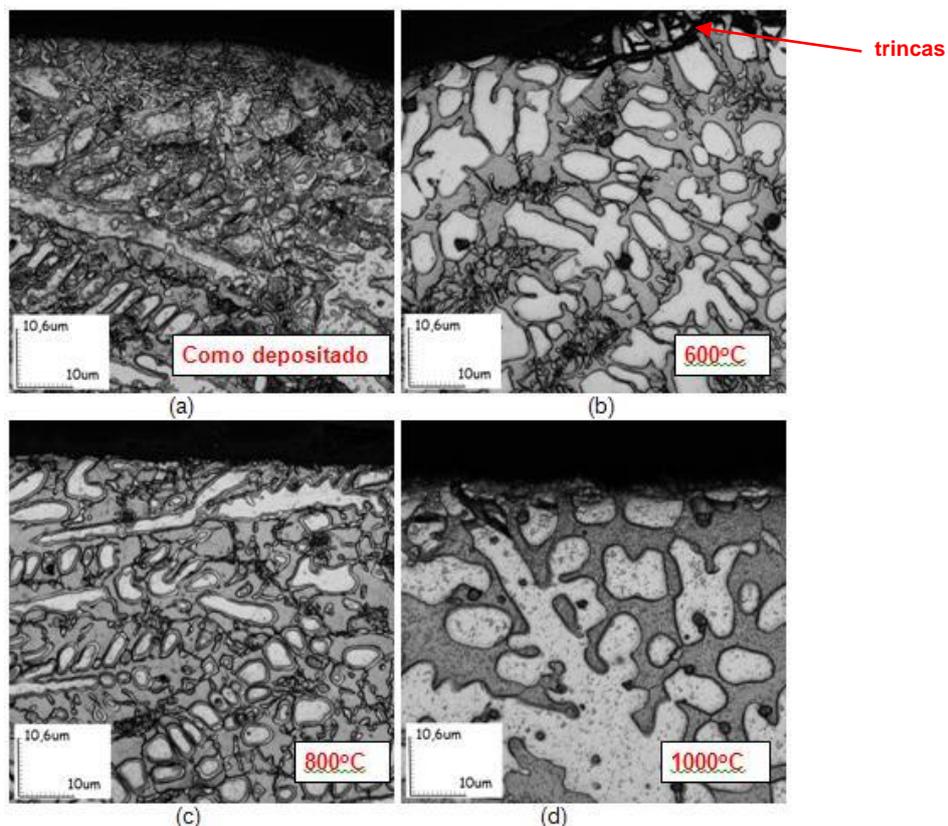


FIGURA 73 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

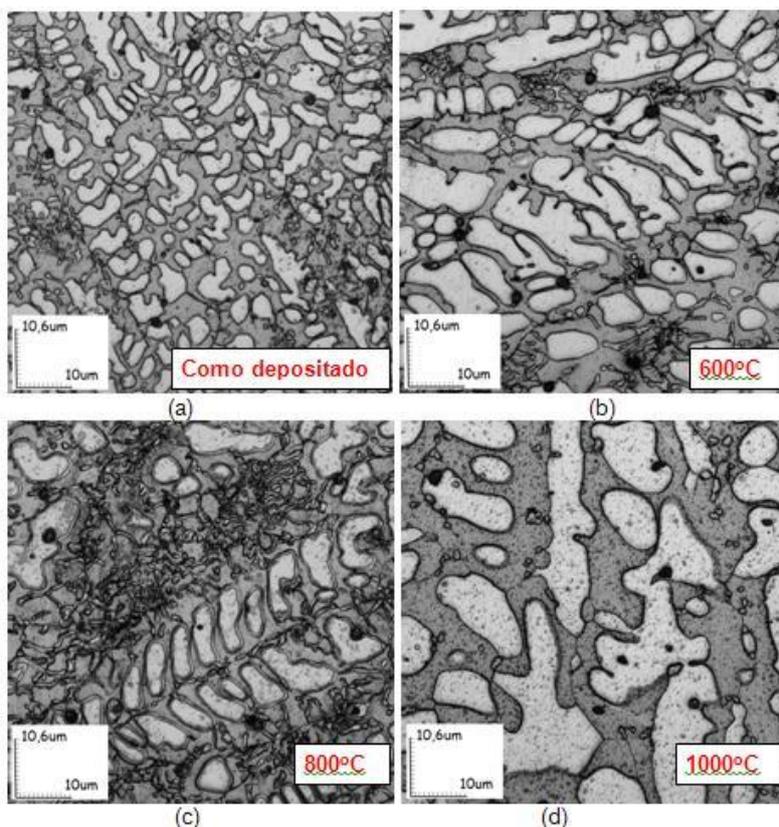


FIGURA 74 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al (Nb70at%Al): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

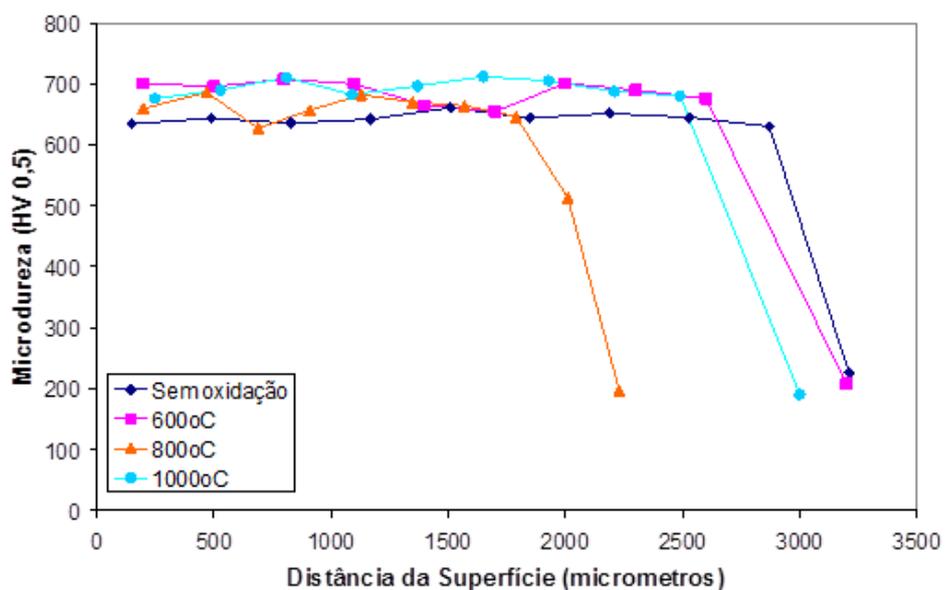
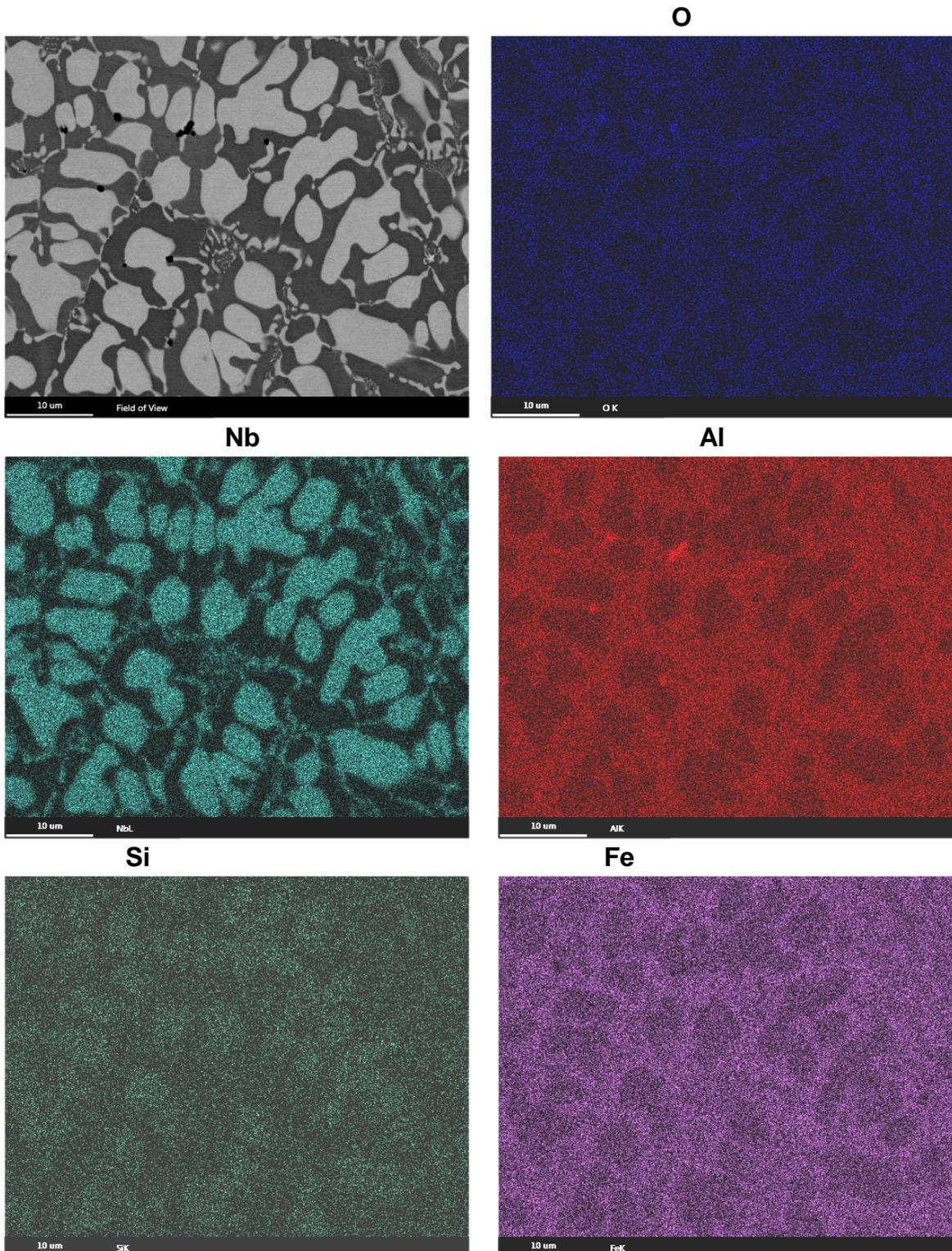


FIGURA 75 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl.

As Figuras 76 e 77 ilustram o mapeamento da composição química das microestruturas dos revestimentos Nb40%wtAl após exposição a 600 e 1000°C.

Confirmando-se que a oxidação ocorre preferencialmente entre as dendritas como mostra a maior concentração de oxigênio nesta região. A 600°C e 1000°C se identifica ainda a presença de partículas escuras ricos em Al, provavelmente o óxido de alumínio. Após exposição a 1000°C, observa-se também a presença de precipitados ricos em Nb (fase mais clara), sem Cr e Fe.



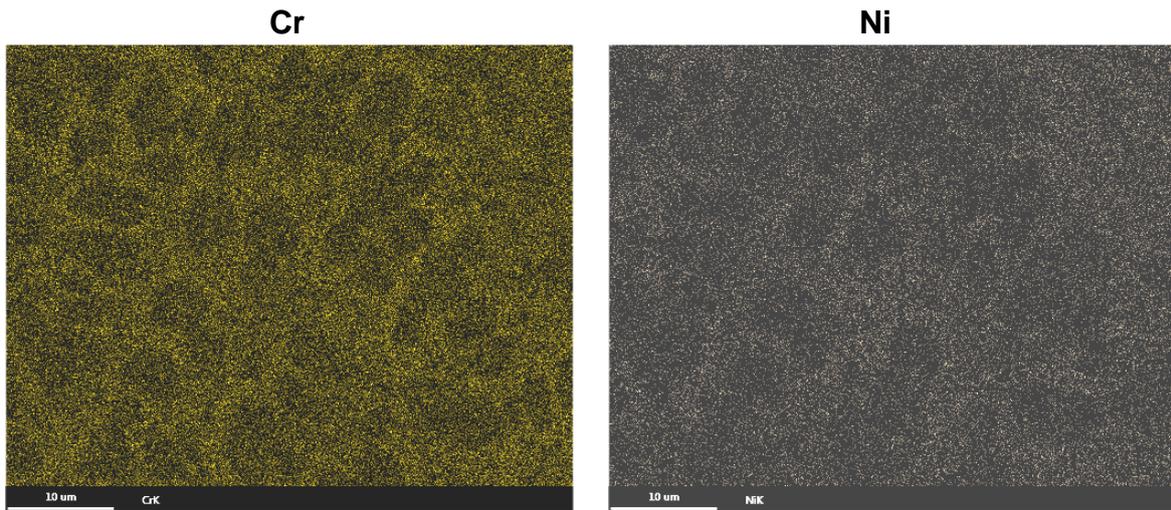
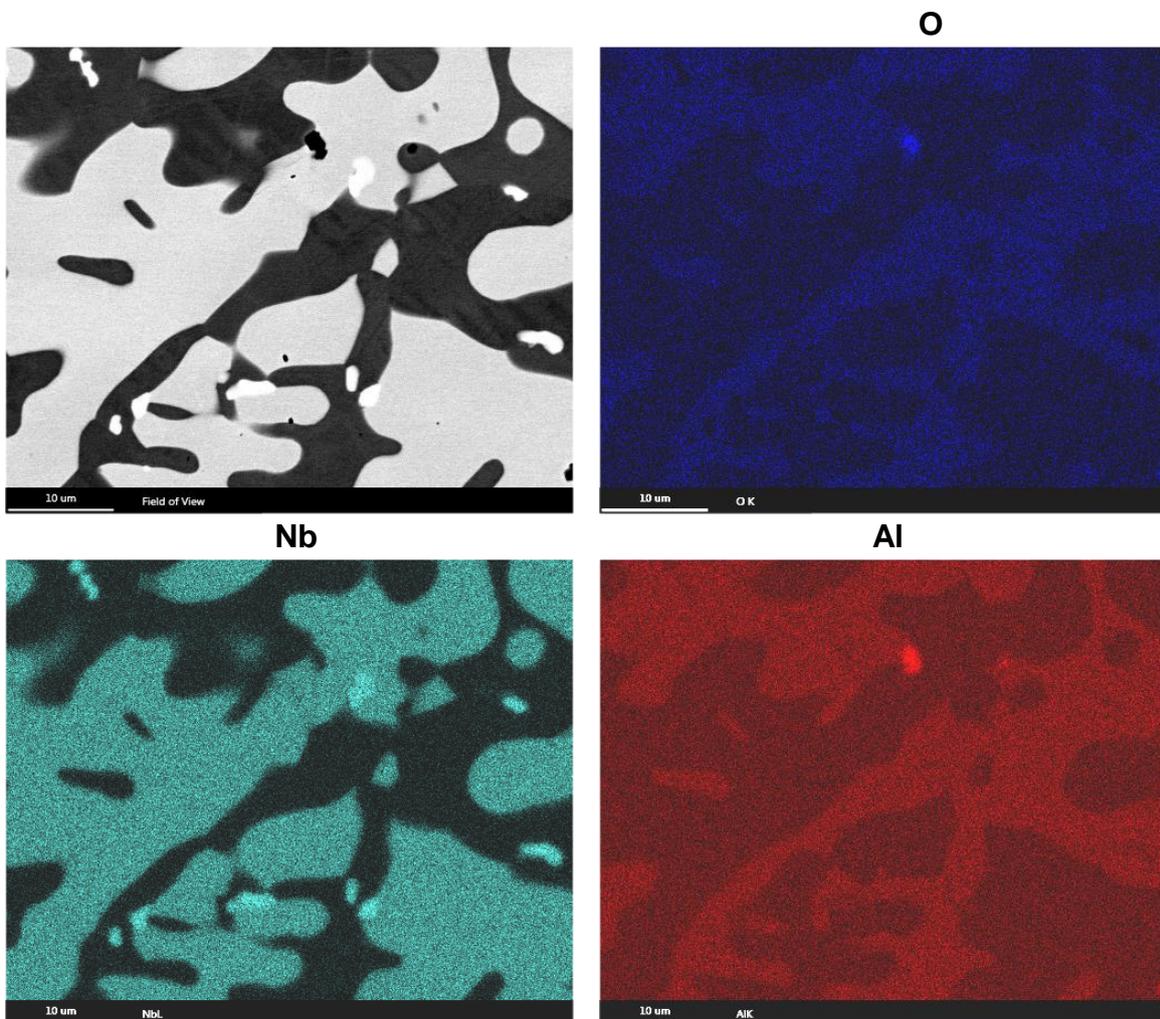


FIGURA 76 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.



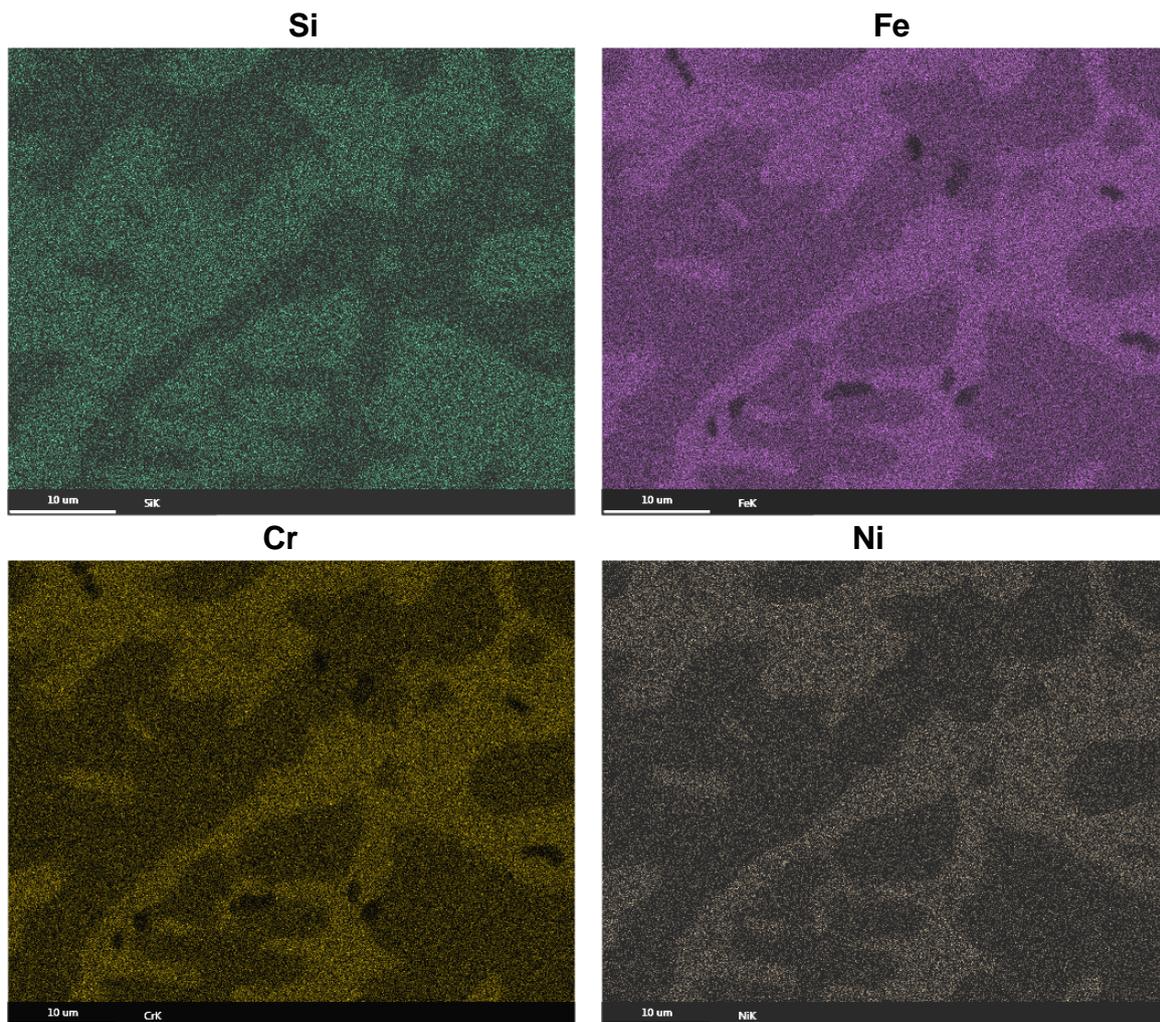


FIGURA 77 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl (Nb70at%Al), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.

A Análise Termogravimétrica (TGA) Figura 78, mostra um comportamento muito similar ao observado para os tarugos processados com a mesma mistura de pós. O revestimento sofreu um ganho de massa contínuo até temperaturas próximas de 1000°C. A partir desta temperatura o ganho de massa foi mais acentuado.

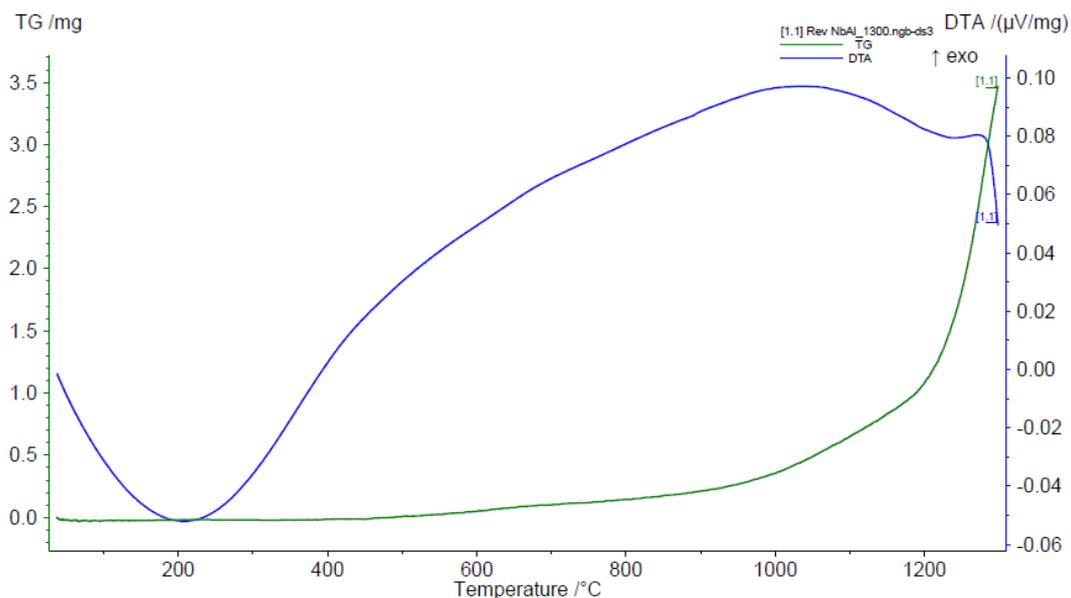


FIGURA 78 – RESULTADOS TGA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl (Nb70at%Al).

Os revestimentos Nb40%wtAl submetidas aos testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C foram analisadas por difração de raios-x, sendo os resultados apresentados na Figura 79. Sendo observados os óxidos, Nb₂O₅ e Al₂O₃ e a fase Cr₂Nb, ou seja, as mesmas fases obtidas para os testes isotérmicos realizados a 1000°C/5h.

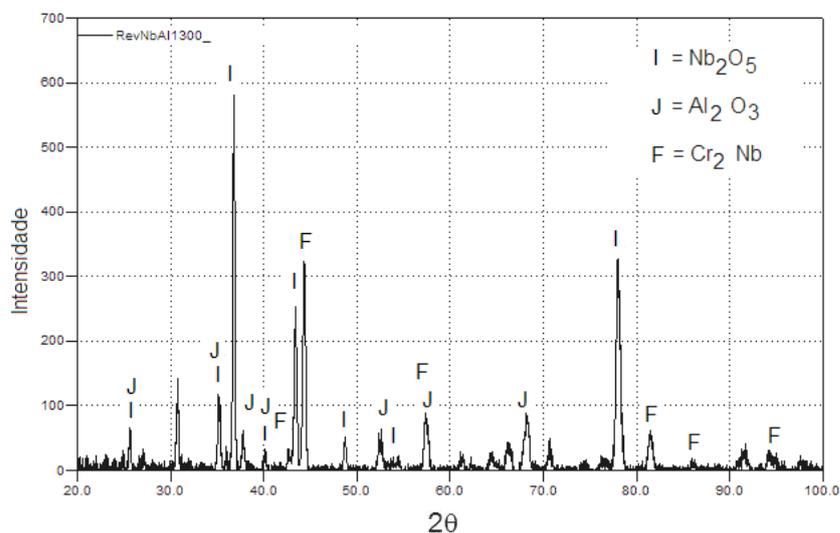


FIGURA 79 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl (Nb70at%Al).

4.5.2. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40wtAl + 15wtSi (Nb56at%Al20at%Si)

Para o revestimento processado com mistura de pós Nb40wt%Al + 15wt%Si (Nb56at%Al20at%Si) observou-se a formação de NbO em 600°C e 1000°C (Figura 80), adicionalmente o óxido Al₂O₃ foi encontrado somente na temperatura mais alta. A fase Nb₅Si₃ permaneceu após exposição a ambas as temperaturas, sugerindo maior estabilidade, enquanto que a fase AlFe₃ foi encontrada somente na temperatura mais baixa.

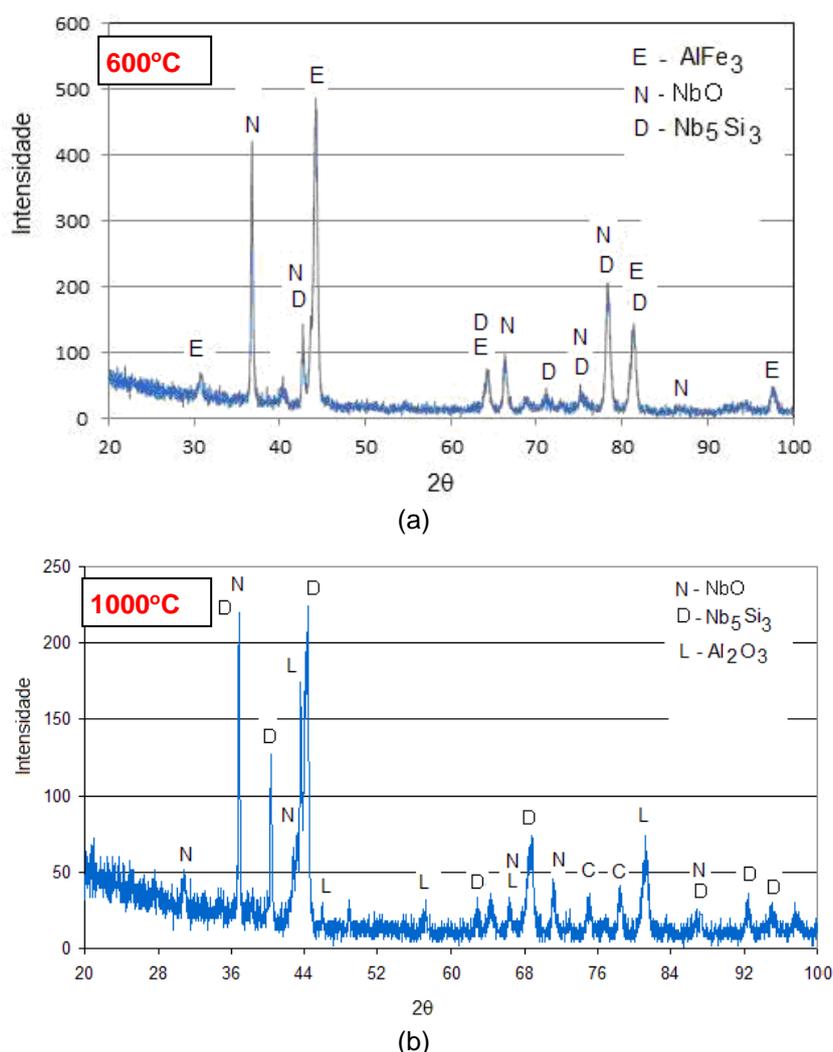


FIGURA 80 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wt%Al + 15wtSi, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.

A análise das microestruturas no topo dos revestimentos depositados com Nb40wtAl + 15wtSi (Nb56at%Al20at%Si), Figura 81, mostra a presença de

trincas horizontais na seção transversal. Essas trincas, conforme citado anteriormente, podem ser associadas ao estado de tensões impostas pela ligação entre o substrato e o revestimento. A formação dos óxidos após a exposição à temperatura, normalmente implica em uma expansão o que contribui para o aparecimento de trincas.

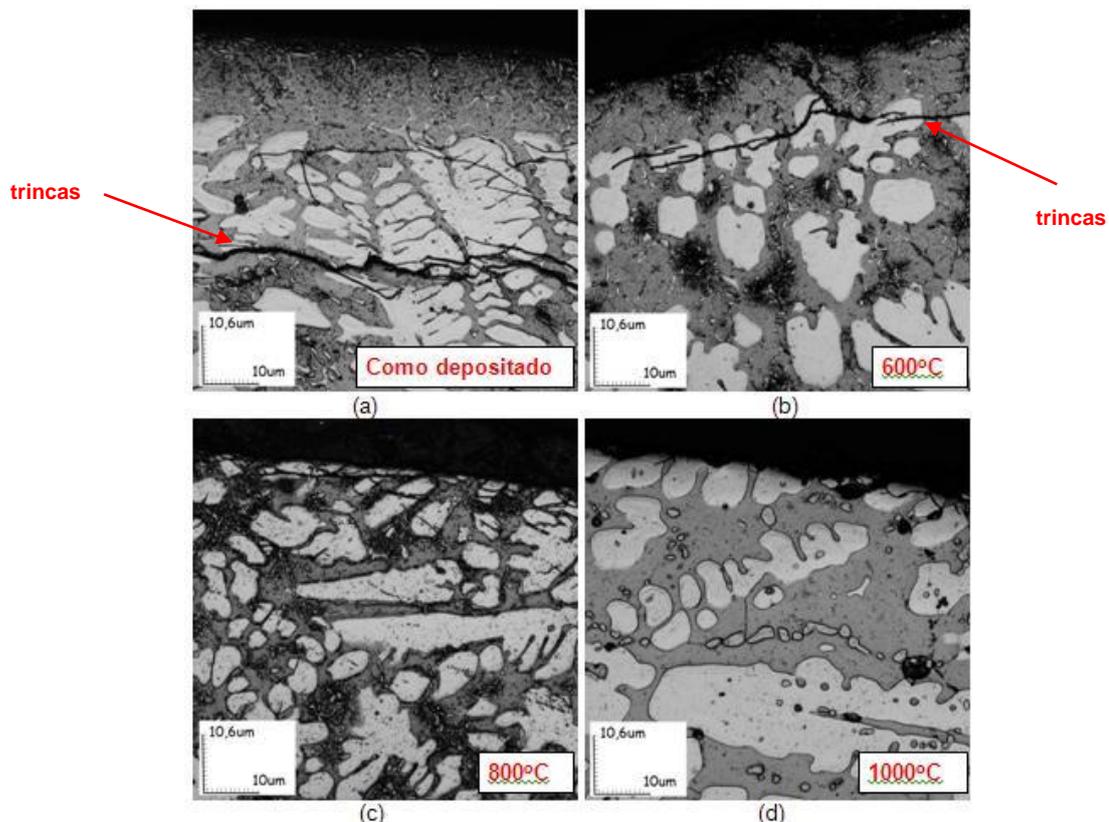


FIGURA 81 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

A presença de uma grande quantidade de precipitados na região entre as dendritas para o revestimento processado com 15%wtSi na temperatura de 800°C, Figura 82 (c), permite correlacionar com o maior valor de dureza obtida, Figura 83, sendo que em 1000°C parecer ocorrer a dissolução de precipitados e o coalescimento das dendritas. Não sendo identificada precipitação decorrente do resfriamento até a temperatura ambiente, sugerindo que a solução sólida formada não está saturada neste intervalo de temperaturas. Estes revestimentos exibem um pico de dureza após exposição a 800°C, Figura 83, que pode ser correlacionado com o aumento da fase precipitada entre as dendritas seguindo da sua dissolução

em temperaturas mais elevadas. Para esse revestimento processado com 15%wtSi também são observadas variações na espessura dos revestimentos após exposição à temperatura, Figura 83. O que pode estar associado ao deslocamento de material em consequência da propagação das trincas observadas na superfície desses revestimentos.

As Figuras 84 e 85 mostram o mapeamento da composição química das microestruturas dos revestimentos Nb40wtAl + 15wtSi após exposição a 600 e 1000°C. Na temperatura de 600°C se observa um eutético bem refinado, rico em Cr e Nb, associado com as regiões escuras observadas na análise por microscopia confocal. A formação de partículas de óxido de alumínio reforça a tese de que o oxigênio retido na estrutura durante a deposição contribui para formação de óxidos.

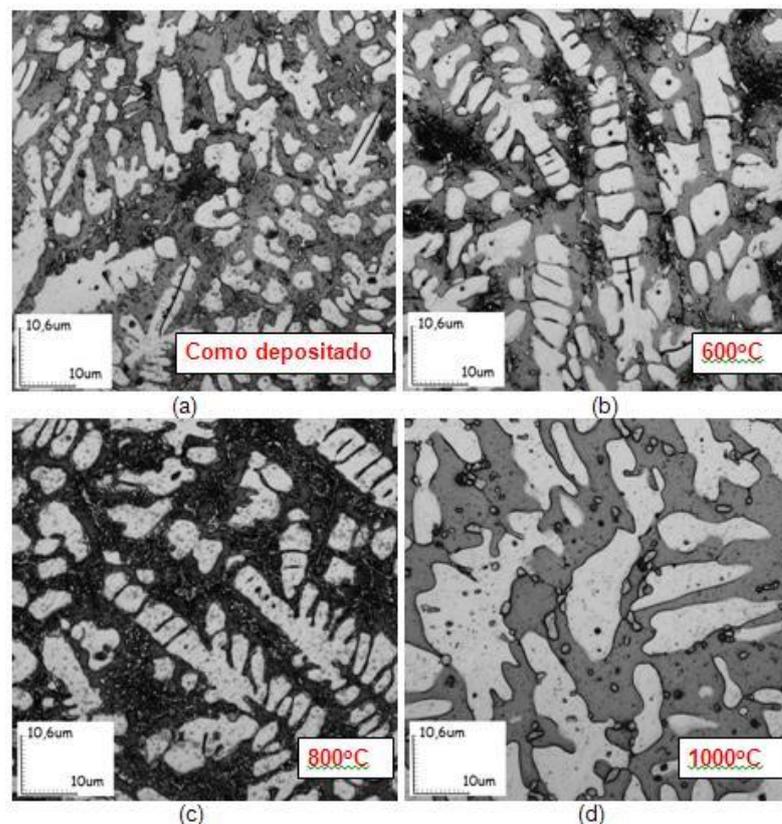


FIGURA 82 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 15wtSi (Nb56at%Al20at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

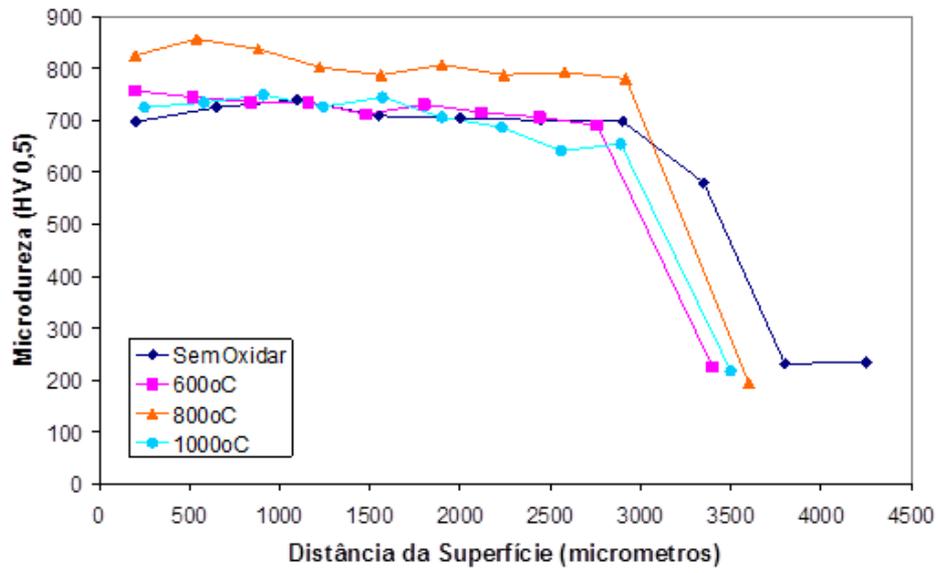
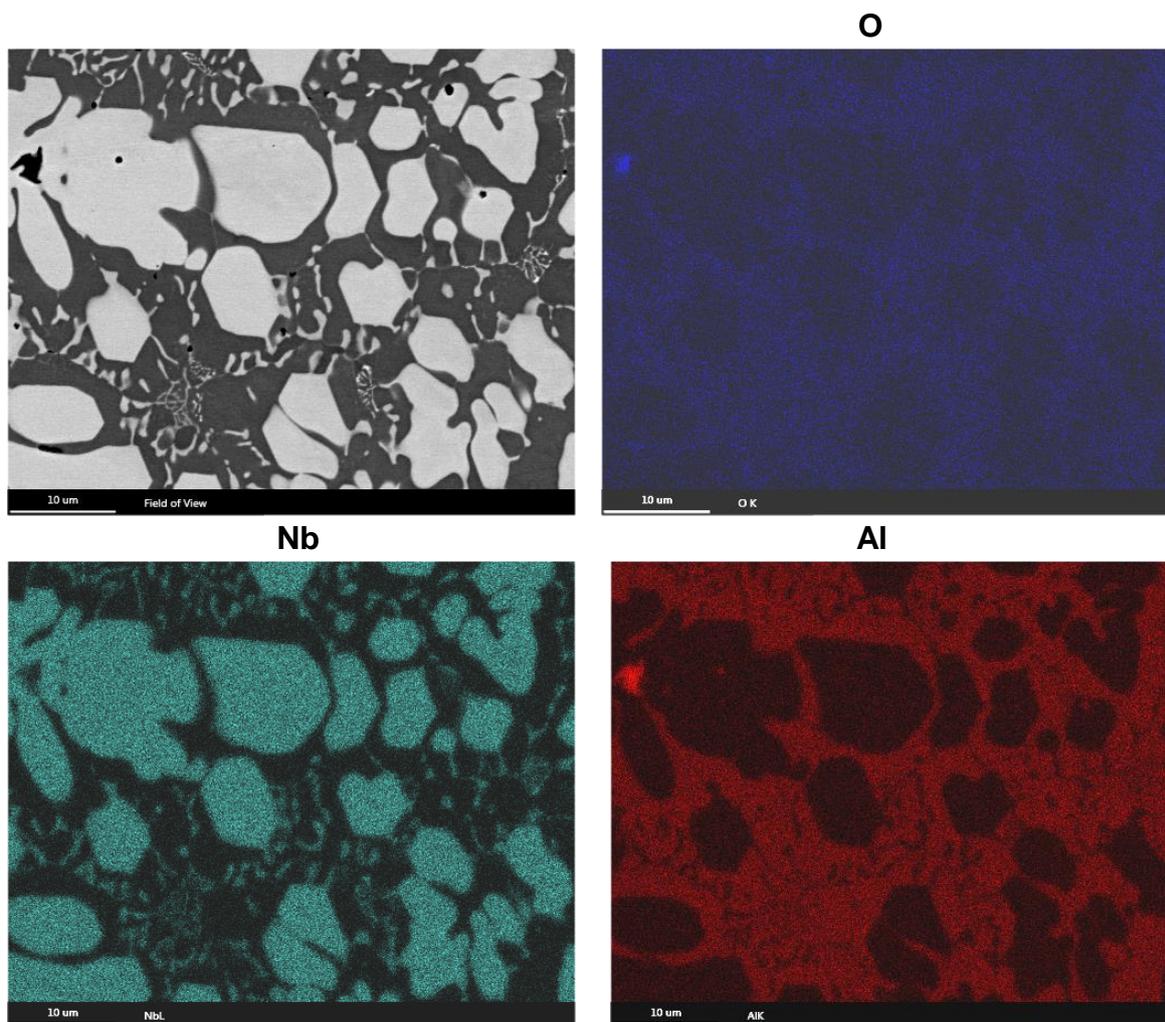


FIGURA 83 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl + 15%wtAl.



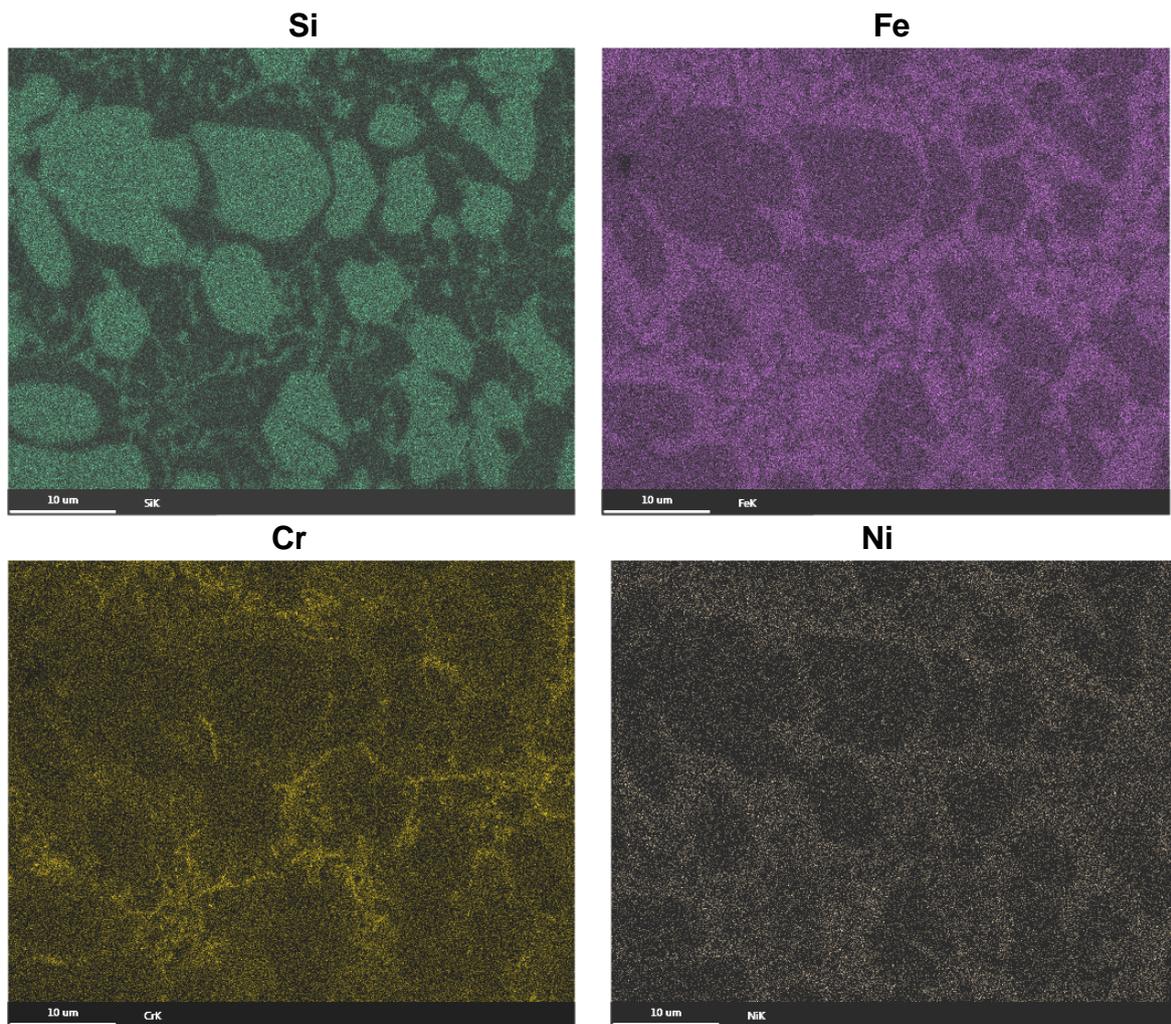
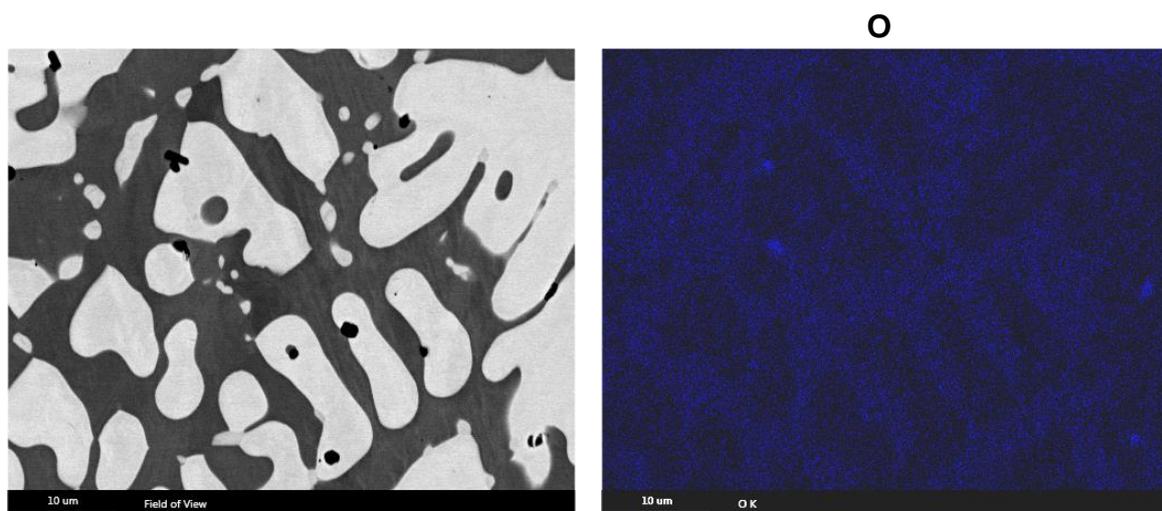


FIGURA 84 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 6000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.



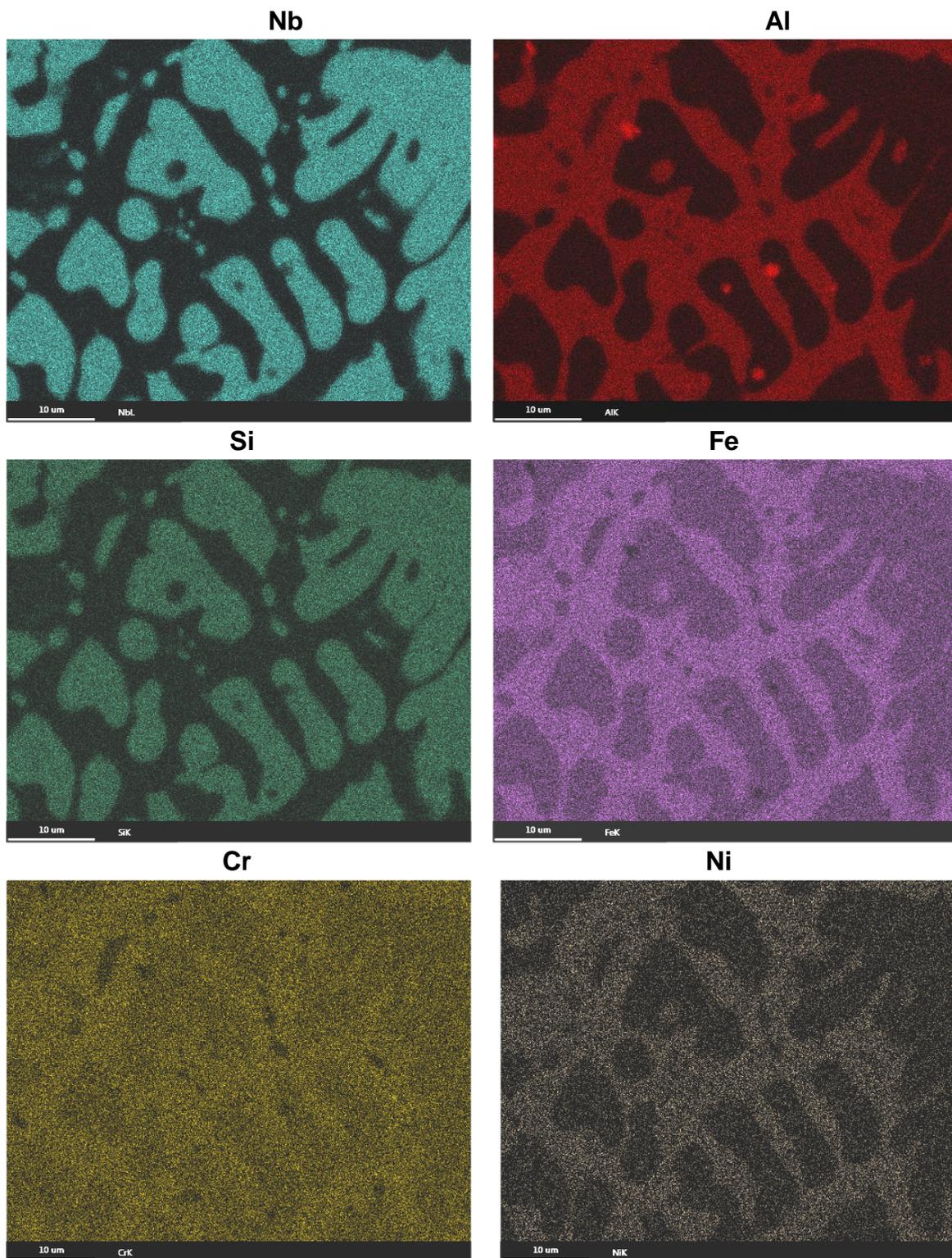


FIGURA 85 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.

A Análise Termogravimétrica (TGA), Figura 86 mostra resultados bem distintos dos observados com o tarugo processado com a mesma mistura, sem a presença de reações de síntese com o aumento da temperatura. Pode assim se

afirmar que a deposição da mistura Nb40%wtAl + 15%wtSi como revestimento permitiu a síntese completa dos diferentes compostos. Esta diferença de comportamento pode ser associada a maior velocidade de resfriamento imposta aos tarugos e as eventuais deslocamento do sistema de liga em consequência da interação com o substrato. O ganho de massa contínuo até temperaturas próximas de 1000°C segue comportamento similar ao observado nos revestimentos processados pela mistura binária.

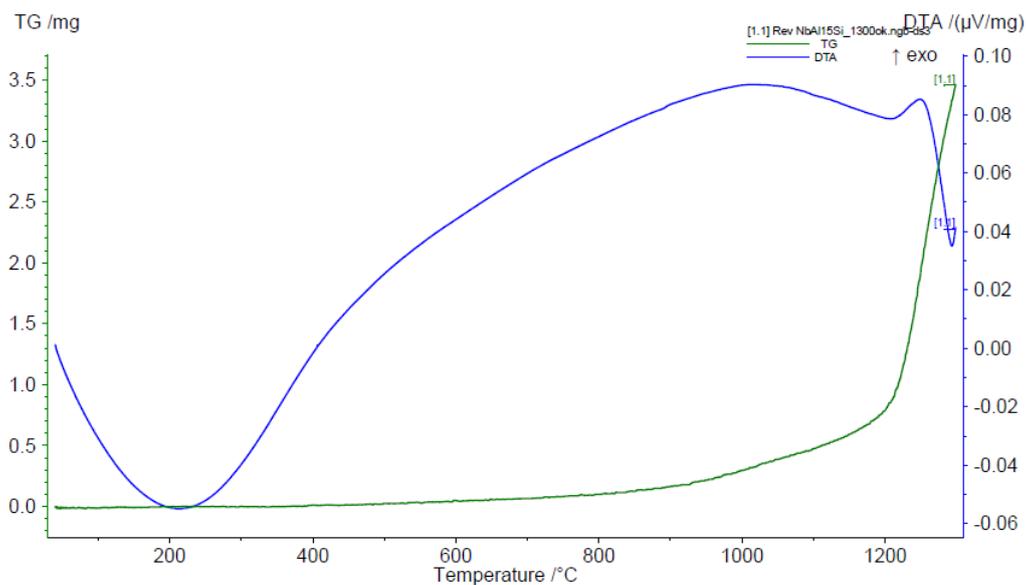


FIGURA 86 – RESULTADOS TGA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si).

Os revestimentos Nb40%wtAl + 15%wtSi submetidas aos testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C foram analisados por difração de raios-x, sendo os resultados apresentados na Figura 87. Sendo novamente obtidas as mesmas fases observadas após os testes de oxidação isotérmicos a 1000°C/5h, ou seja, Al₂O₃, NbO e Nb₅Si₃.

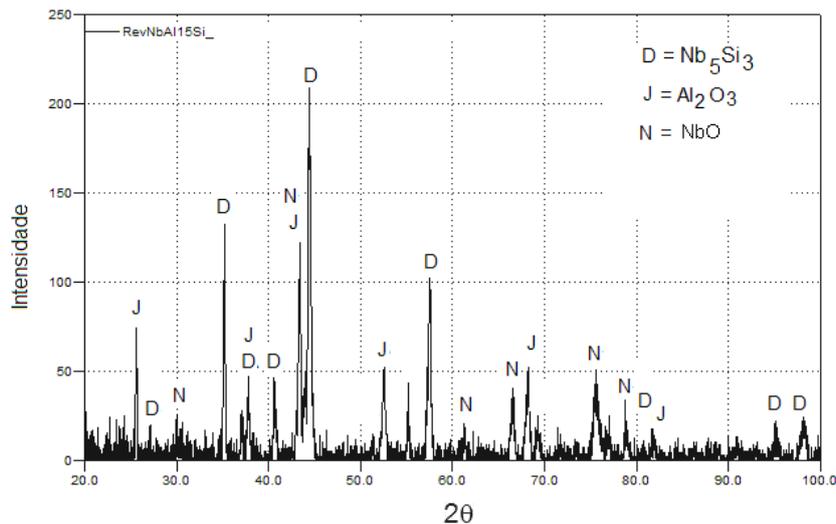
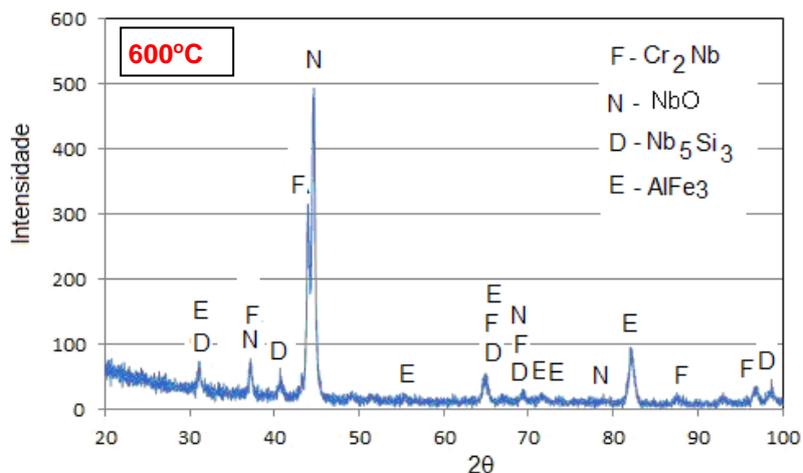


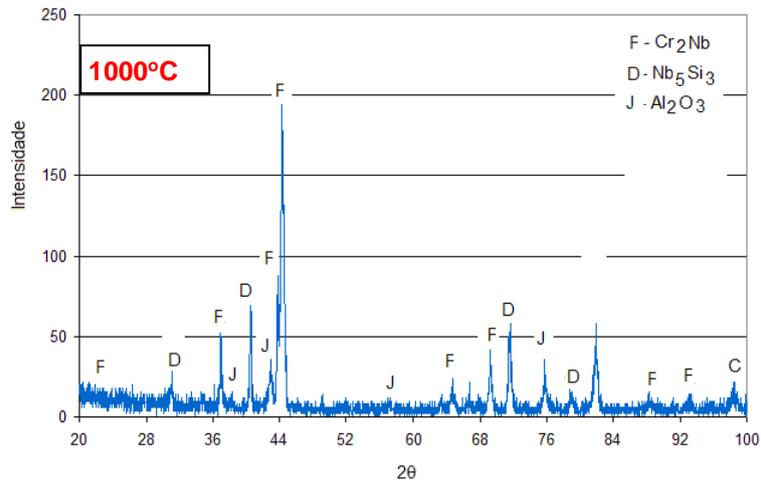
FIGURA 87 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si)

4.5.3. Estabilidade metalúrgica em função da temperatura – Revestimento Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

Para o revestimento Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si) foi identificado o óxido NbO em 600°C, e Al₂O₃ somente na temperatura mais elevada, Figura 88. Adicionalmente, as fases Cr₂Nb e Nb₅Si₃ permaneceram estáveis em ambas às temperaturas, porém a fase AlFe₃ foi observada somente na temperatura mais baixa.



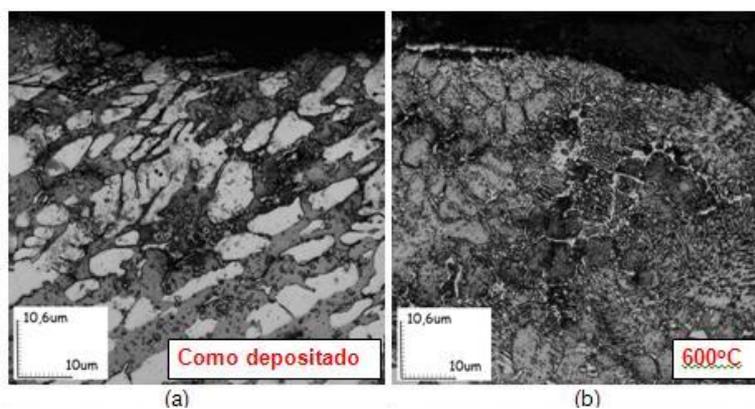
(a)



(b)

FIGURA 88 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb40wt%Al + 30%wtSi, APÓS EXPOSIÇÃO À (a) 600°C e (b) 1000°C.

As microestruturas analisadas na seção transversal dos revestimentos junto à superfície e no centro dos revestimentos são apresentadas nas Figuras 89 e 90, respectivamente. Seguindo observações feitas para os revestimentos processados com misturas contendo menos Si, é identificada a forte presença de uma fase escura na região interdendrítica em temperaturas até 800°C e após exposição a 1000°C ocorre a dissolução dessas fases e um coalescimentos da estrutura. A variação do perfil de dureza acompanha a presença das fases interdendríticas, Figura 91, tendo sido medido um aumento de dureza após exposição a 600 e 800°C, seguida de queda na dureza para os revestimentos que foram expostos a 1000°C. Contrariando o que foi observado para os revestimentos processados sem e com menos Si, esse revestimento não apresentou trincas na superfície antes e após exposição à temperatura.



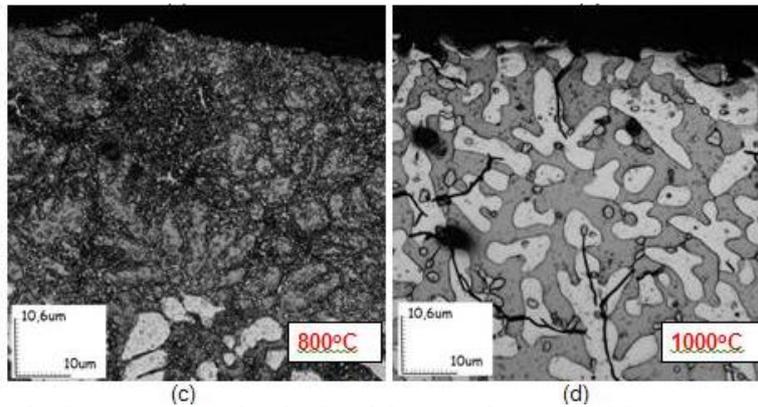


FIGURA 89 – MICROESTRUTURA DO TOPO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

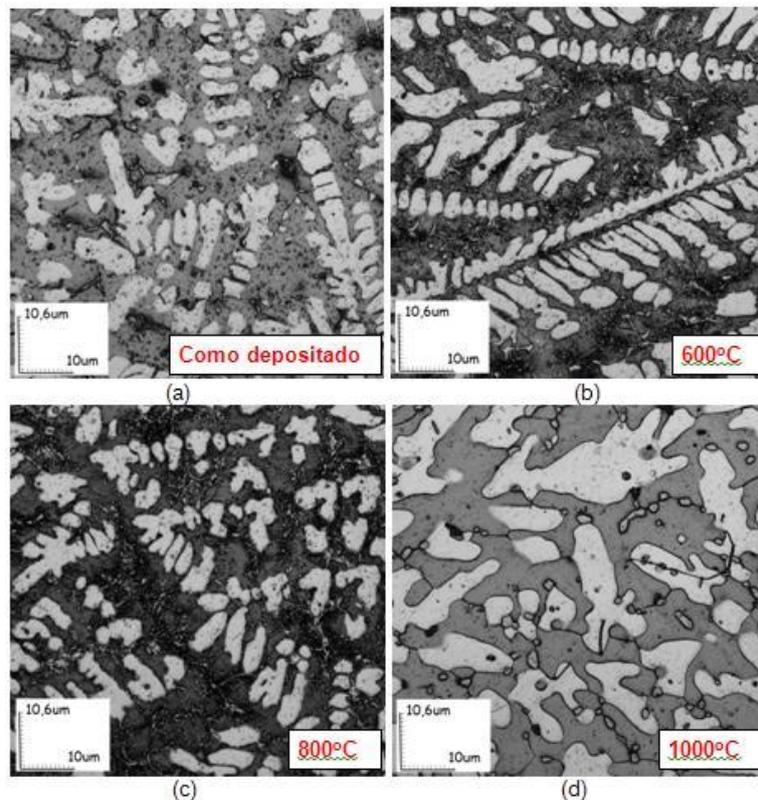


FIGURA 90 – MICROESTRUTURA DO CENTRO DOS REVESTIMENTOS Nb40wt%Al + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si): (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C E (d) APÓS 1000°C, OBTIDAS NO MICROSCÓPIO CONFOCAL A LASER.

Para esse revestimento processado com maior quantidade de Si foi verificado um leve aumento da espessura após exposição à temperatura, Figura 91. O que pode ser associado a retenção de Oxigênio na liga, levando a um “inchaço” do material.

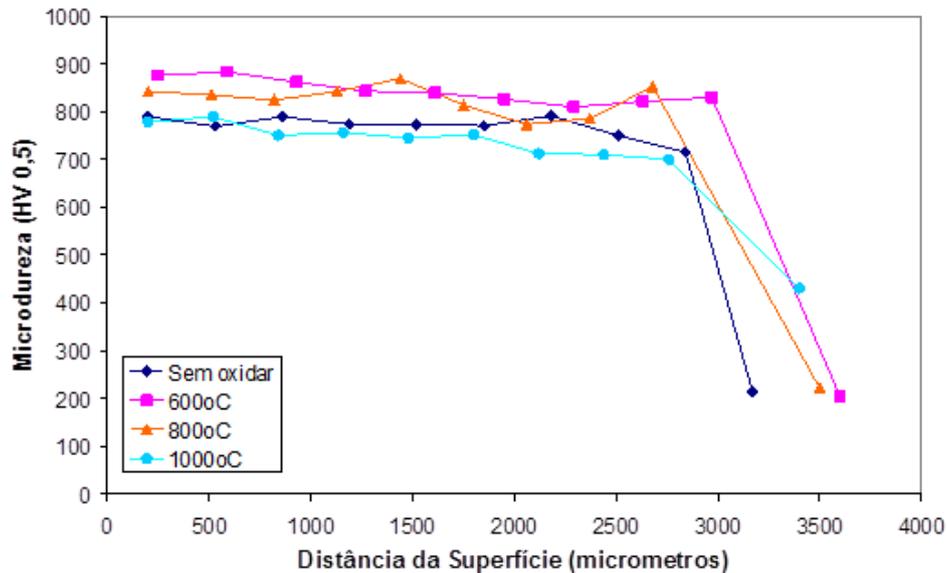
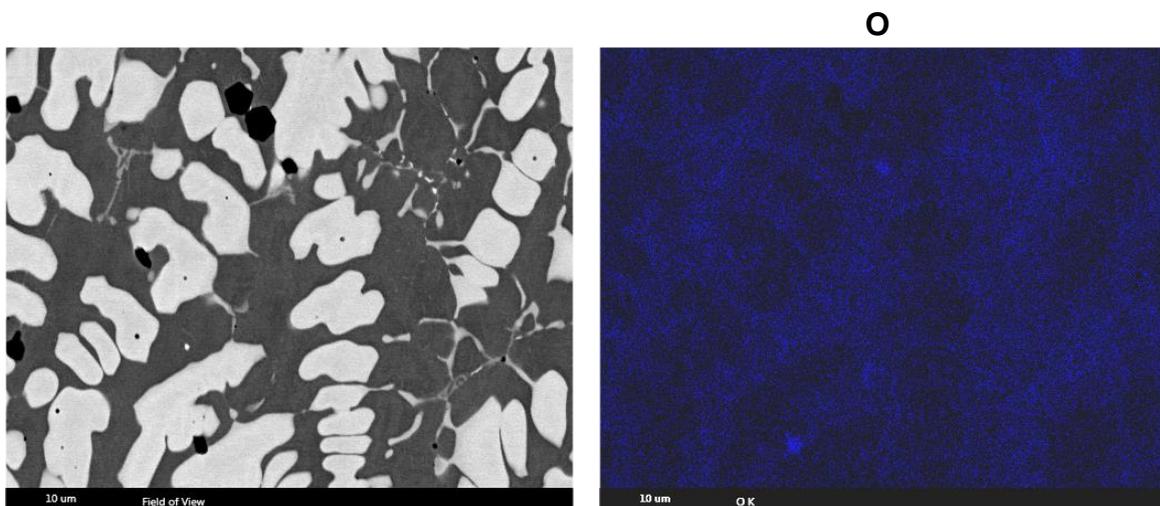


FIGURA 91 – PERFIL DE MICRODUREZA APÓS TESTES DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICOS PARA O REVESTIMENTO PROCESSADO COM A MISTURA DE PÓS Nb40%wtAl + 30%wtAl.

Melhor entendimento das alterações na microestrutura com o aumento da temperatura foram obtidas com o mapeamento da composição química, Figuras 92 e 93, após exposição a 600 e 1000°C. Novamente o oxigênio se concentra na região interdendrítica, mostrando ser esta a região mais vulnerável em alta temperatura, facilitando a difusão do oxigênio para o interior do revestimento. A 600°C se destaca a presença de uma fase rica em Nb, Si e Cr na região interdendrítica que pode ser associada com o aumento de dureza já mencionado e que se dissolve após exposição a 1000°C. Também a 600°C e 1000°C a presença de partículas de óxido de Al é identificada.



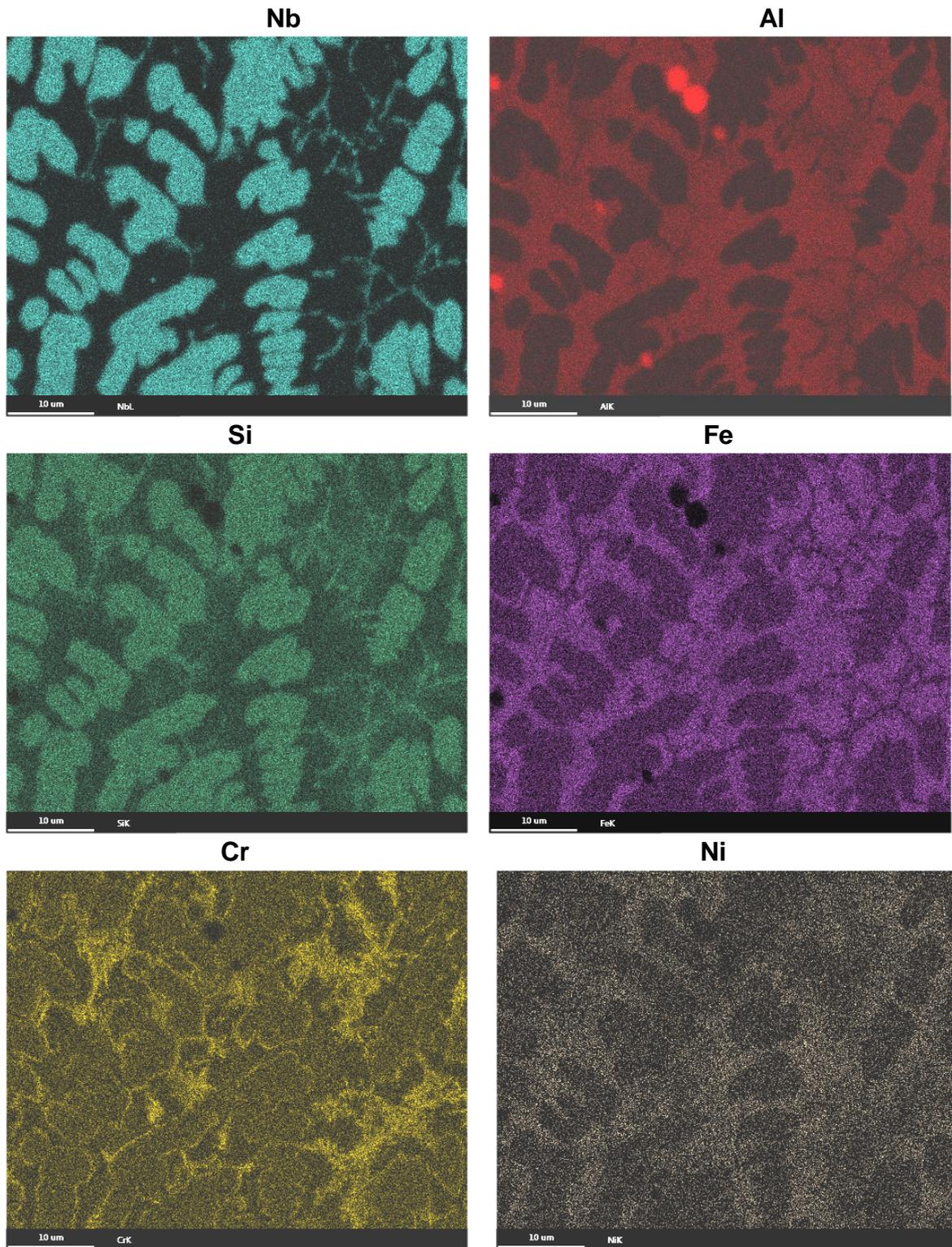
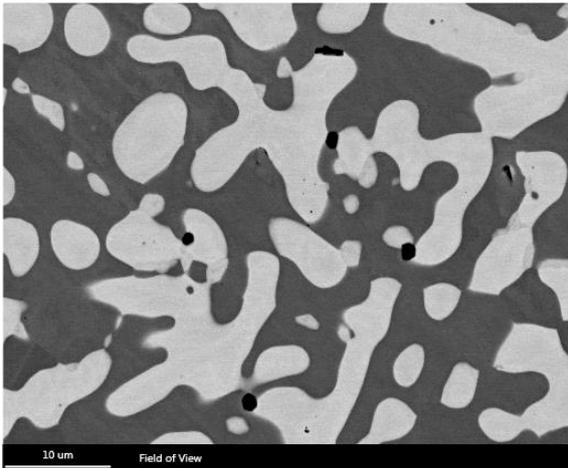
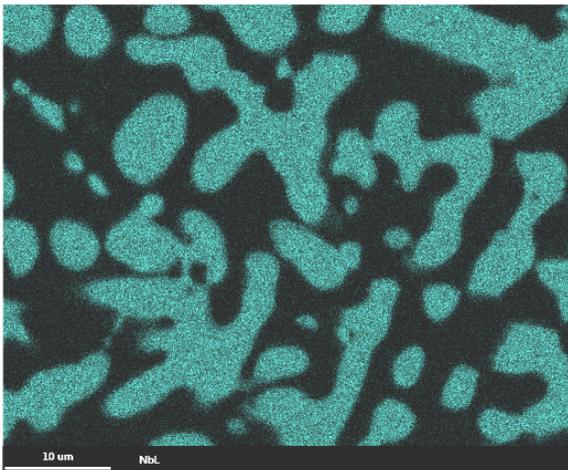


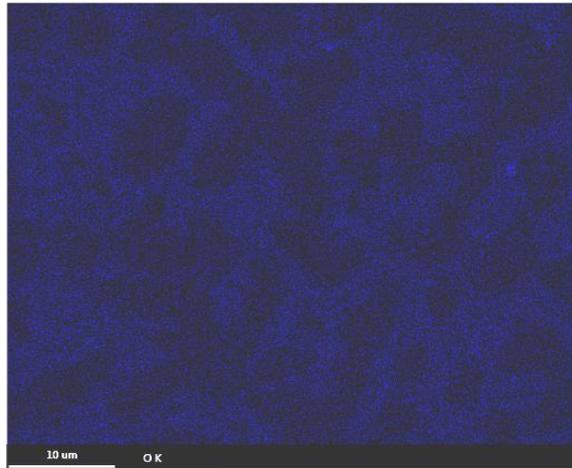
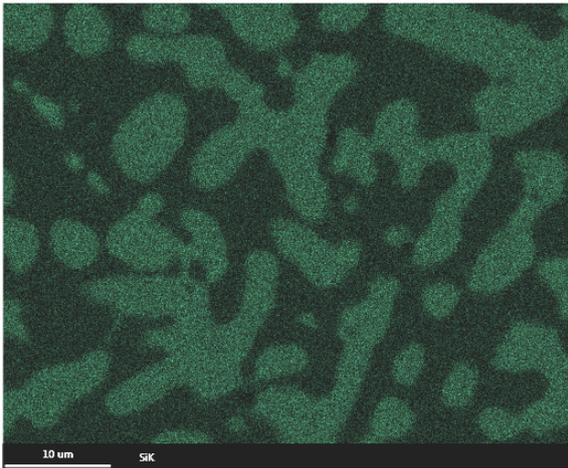
FIGURA 92 – MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 600°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.



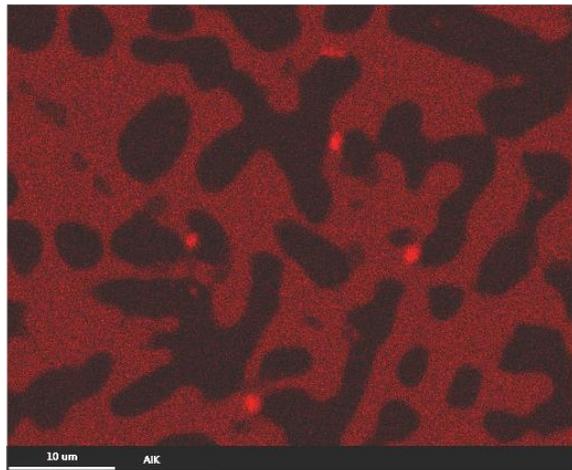
Nb



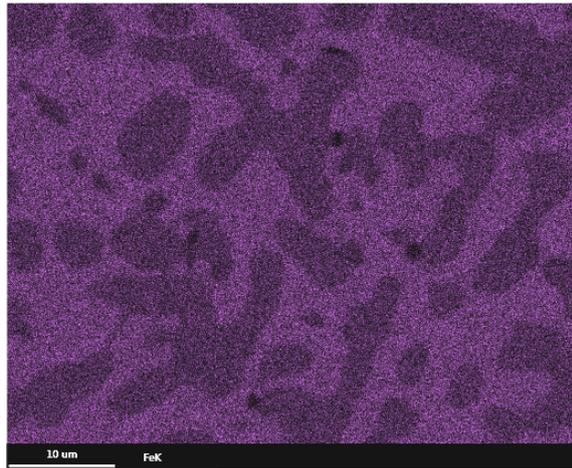
Si



Al



Fe



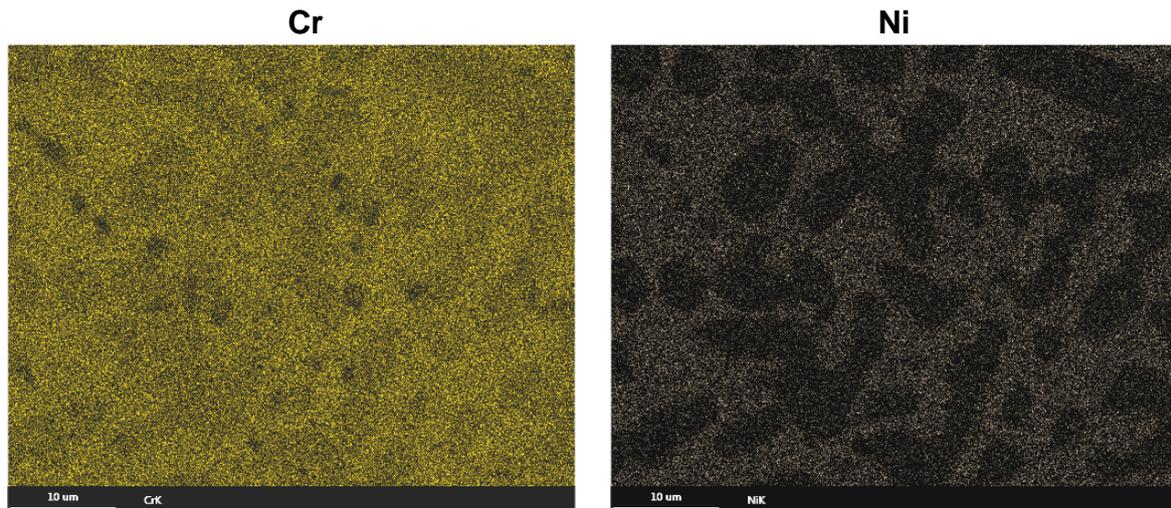


FIGURA 93 - MAPEAMENTO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM A MISTURA Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si), APÓS OXIDAÇÃO EM 1000°C/5HORAS, OBTIDOS VIA MEV/EDS.

A Análise térmica, Figura 94, confirma que a síntese durante a deposição foi completa e mostra que essa liga também sofreu um pequeno ganho de massa contínuo até temperaturas próximas de 1000°C. Comportamento similar ao observado com revestimentos processadas com a mistura contendo menos Si.

Os revestimentos Nb40%wtAl + 30%wtSi submetidas aos testes de TGA em atmosfera de ar sintético até 1300°C também foram analisados por difração de raios-x, sendo os resultados apresentados na Figura 95. A semelhança dos resultados obtidos para os revestimentos processados com menos Si, as fases identificadas foram as mesmas obtidas nos testes isotérmicos a 1000°C/5h (Nb₅Si₃, Cr₂Nb e Al₂O₃).

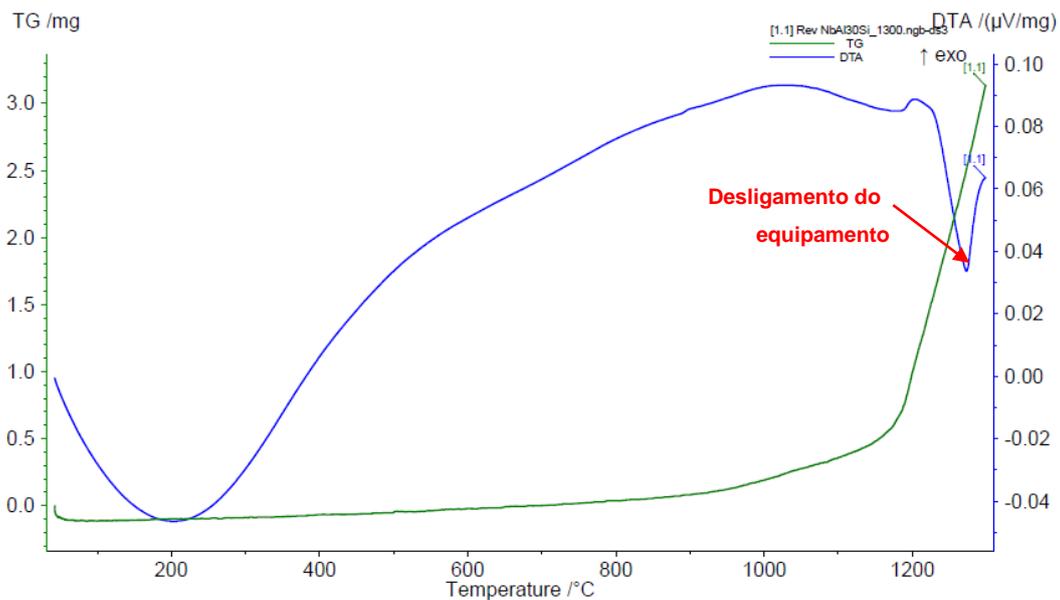


FIGURA 94 – RESULTADOS DTA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

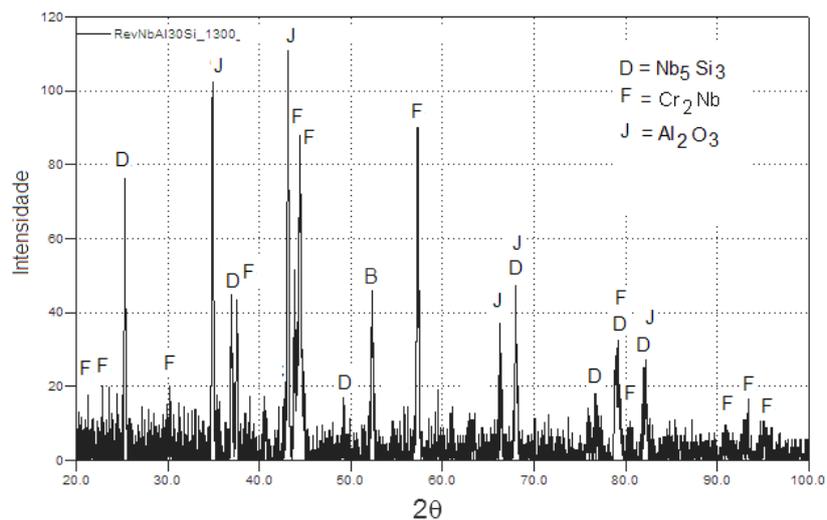


FIGURA 95 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X APÓS ANÁLISE TÉRMICA ATÉ 1300°C – REVESTIMENTO Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si)

4.5.4. Destaques finais da exposição à temperatura dos revestimentos

A exposição em temperatura confirma que a síntese das misturas de pós, com e sem Si, depositadas sobre o aço inoxidável se completou durante a deposição e subsequente solidificação dos revestimentos.

A adição de Si as misturas de Nb40wt%Al provoca a precipitação de uma fase rica em Nb, Si e Cr na região interdendrítica. A quantidade desta fase aumenta com o teor de Si adicionado a mistura de pós. Um aumento de dureza acompanha a presença desta fase. Revestimentos processadas com as duas misturas contendo Si exibem uma queda de dureza após exposição a 1000°C associada a dissolução de fases e coalescência da estrutura. O resumo da variação da microdureza em função da temperatura para as diferentes misturas processadas é apresentado na Figura 96.

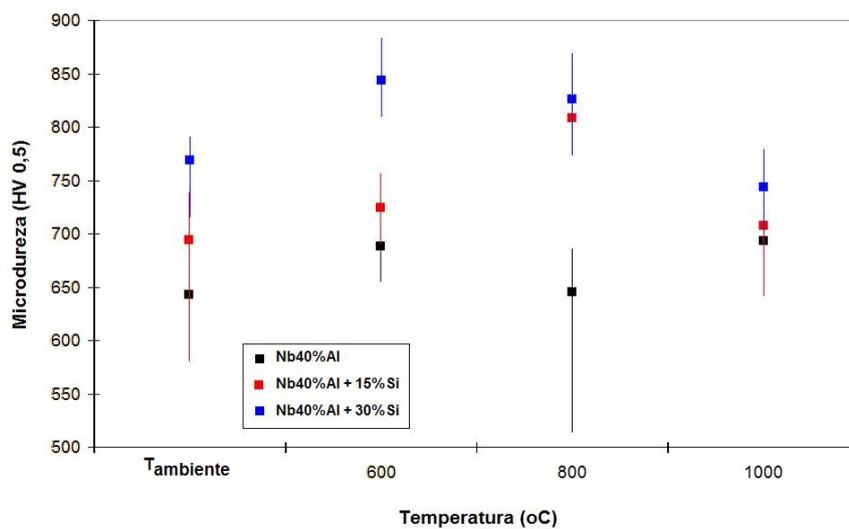


FIGURA 96 – MICRODUREZA VICKERS (HV 0,5) OBTIDA APÓS OXIDAÇÃO, PARA AMOSTRAS Nb40%wtAl (Nb70at%Al), Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

O desempenho em temperatura depende da composição da mistura de pós depositada, sendo que em revestimentos sem Si, se identifica a formação de Nb₂O₅ na temperatura de 600°C e a 1000°C também se identifica Al₂O₃. A adição de Si levou a formação de NbO e Al₂O₃. Ainda de destaque que nestes revestimentos o siliceto Nb₅Si₃ pode conter Al, Al₃Nb₁₀Si₃ o qual tem a mesma estrutura tetragonal que o siliceto sem Al, mas melhora a estabilidade em alta temperatura (RAGHAVAN, 2006).

O comportamento a oxidação medido por TGA mostra uma maior resistência do revestimento processado com a mistura Nb40wt%Al + 30wt%Si (Nb47at%Al33at%Si), Figura 97, e adia para temperaturas mais elevadas a “quebra” da resistência a oxidação (detalhe da figura 97). Este comportamento é associado

com permanência das fases ricas em Nb em altas temperaturas, e com a formação do óxido Al_2O_3 .

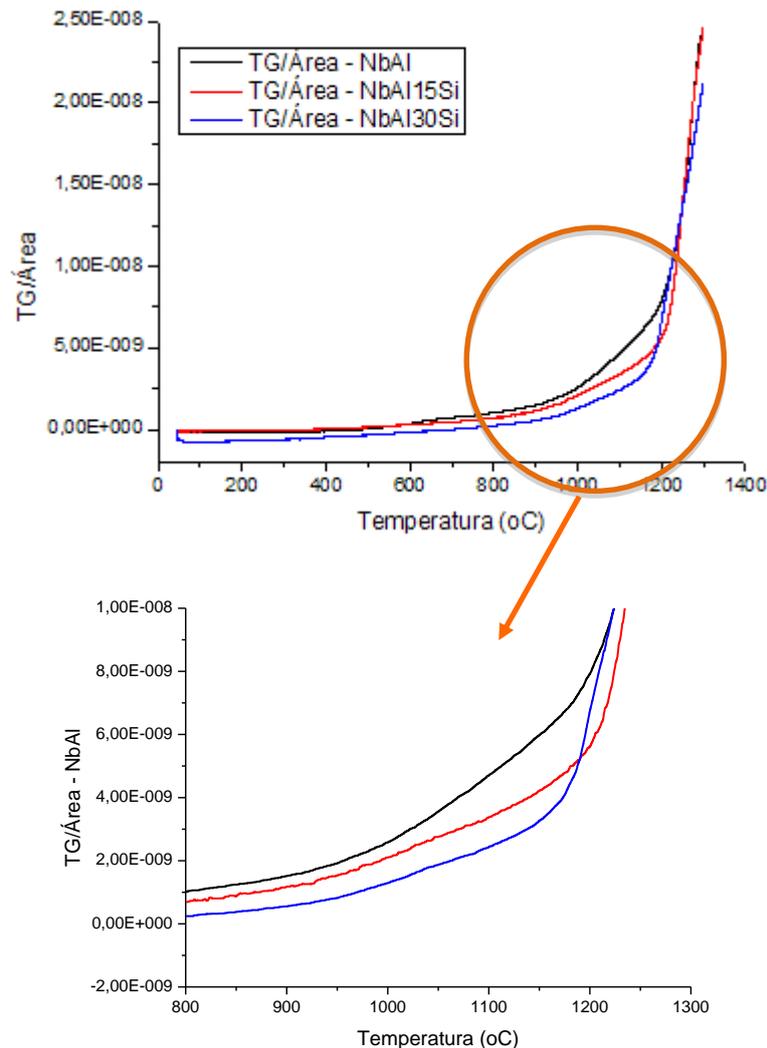


FIGURA 97 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TGA / ÁREA – REVESTIMENTOS Nb40%wtAl (Nb70at%Al), Nb40%wtAl + 15%wtSi (Nb56at%Al20at%Si) e Nb40%wtAl + 30%wtSi (Nb47at%Al33at%Si).

4.6. EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA – MINI TARUGOS X REVESTIMENTOS

A oxidação de revestimentos e tarugos ocorre preferencialmente na região entre as dendritas. O oxigênio carregado para o material durante o processamento do revestimento ou tarugo também contribui para a oxidação interna do material.

A avaliação em temperatura mostra que a maior taxa de resfriamento imposta no processamento dos tarugos impediu a síntese completa dos compostos de Al/Nb e de Si/Nb durante o processamento. A menor taxa de resfriamento contribuiu para a maior estabilidade e desempenho em atmosfera de ar sintético até 1300°C para os revestimentos, Figura 98. A interação com o substrato também contribuiu para este comportamento permitindo a formação de compostos como Cr₂Nb, deixando menos Nb livre para a oxidação conforme dados obtidos das análises de fluorescência de Raios-x, Figura 25, e mapeamento da composição química, Tabelas 8, 9 e 10.

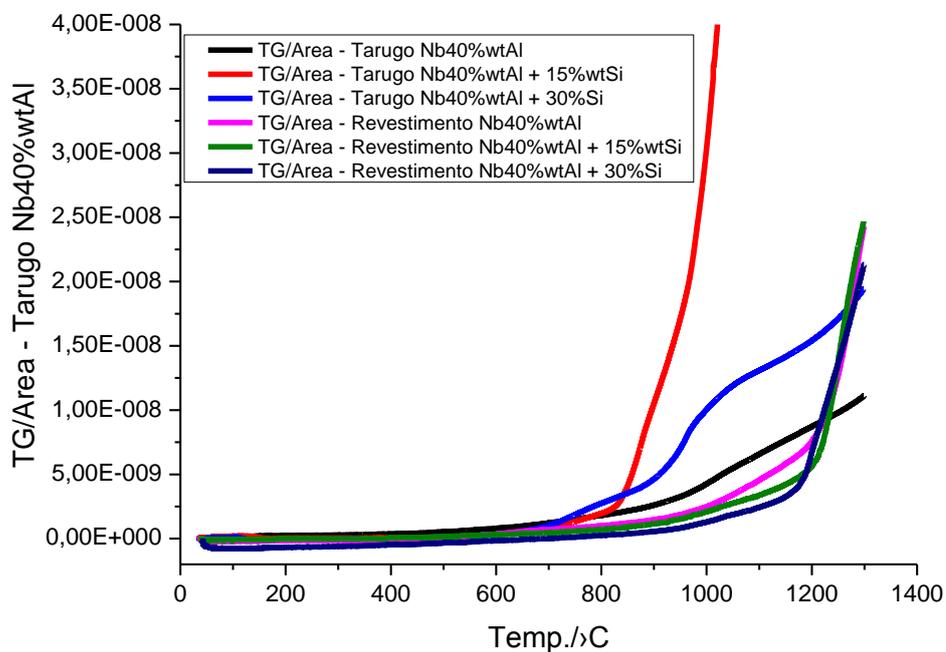


FIGURA 98 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS TGA / ÁREA – MINI TARUGOS X REVESTIMENTOS

5. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa avaliou-se o impacto da adição de Si na mistura de pós de Nb40wt%Al produzindo mini tarugos processados sobre molde de Cu refrigerado. Em seguida, com o intuito de extrapolar as informações obtidas, foram processados revestimentos, com as mesmas misturas, sobre placas de AISI 304. Para as condições de teste utilizadas nesta pesquisa é possível concluir que:

O Si adicionado a composição química dos mini tarugos e a alta taxa de solidificação imposta pelo processamento sobre molde de Cu refrigerado impediu que a síntese se completasse durante a deposição.

Os altos valores de diluição observados nos revestimentos trazem elementos do substrato para a poça de fusão, em particular Fe, Cr e Ni. Esta mudança na composição química altera as fases formadas nos revestimentos em comparação ao verificado nos tarugos.

A adição de Si a misturas de pós dos revestimentos processados com Nb40wt%Al favoreceu a formação de silicetos em detrimento de fases de aluminetos. A maior afinidade e força de ligação entre o Nb e o Si, em detrimento do Al é responsável por esse comportamento. Adicionalmente, a formação dos silicetos, NbSi₂ e Nb₅Si₃, é favorecida pela maior liberação de energia para sua formação, em comparação com os aluminetos Nb₂Al e NbAl₃.

O melhor desempenho na análise termogravimétrica dos tarugos processados com a mistura de pós sem Si está associado ao fato que durante o processamento da mistura de pós a síntese se completou. Em oposição, no processamento dos tarugos com as misturas contendo Si a síntese só se completa durante a exposição em temperatura, permitindo a continuidade das reações. A menor taxa de resfriamento imposta no processamento de revestimentos, em comparação aos tarugos, permitiu a síntese completa independente da composição da mistura depositada, o que junto com a interação com o substrato contribui para um melhor desempenho em temperatura.

Em relação aos mecanismos envolvidos na oxidação de tarugos e revestimentos esta ocorre preferencialmente na região entre as dendritas. O oxigênio carregado para o material durante o processamento do revestimento ou tarugo também contribui para a oxidação interna do material. Entretanto, os

produtos de oxidação, assim como o desempenho são dependentes do teor de Si na mistura de pós processada. A forte afinidade do Nb com o oxigênio é confirmada pela formação do Nb_2O_5 nos tarugos e nos revestimentos processados com a mistura binária. A maior resistência a oxidação é do revestimento processado com a mistura contendo maior quantidade de Si, a qual também tem deslocado para temperaturas mais elevadas a “quebra” da resistência a oxidação. O que está associado com permanência de fases ricas em Nb em altas temperaturas, e com a formação do óxido Al_2O_3 .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, V. B., TAKANO, E. H., MAZZARO, I. e D'OLIVEIRA, A. S. C. M., **Evaluation of Ni–Al coatings processed by plasma transferred arc**, Surface Engineering, 2010

ALVAREZ, D., VARMA, S.K., **Characterization of Microstructures and Oxidation Behaviour of Nb-20Si-20Cr-5Al Alloy**, Corrosion Science, 2011

ARCHAN, M.S., HEBALKAR, N., RADHA, K. e JOARDAR, J., **Phase formation during mechanically activated annealing of nanocrystalline Cr–60at.%Al**, Journal of Alloys and Compounds, Volume 501, Issue 1, 2, pg 18–24, 2010

ASHBY, M.F. e JONES, D.R.H., **Engenharia de Materiais - Uma Introdução a Propriedades, Aplicações e Projeto**, Volume 1, Editora Campus, 2007.

ASM HANDBOOK, **Phase Diagrams**, Volume 3, ASM International, 1992

BALSONE, S.J., BEWLAY, B.P., JACKSON, M.R., SUBRAMANIAN, P.R., ZHAO, J.-C., CHATTERJEE, A. e HEFFERNAN, T.M., **Materials Beyond Superalloys: Exploiting High-Temperature Composites**, GE Research & Development Center, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS). Technical Information Series, 2001

BEWLAY, B. P.; JACKSON, M. R.; ZHAO, J. -C. and SUBRAMANIAN, P. R., **A Review of Very – High - Temperature Nb – Silicide – Based Composites**; METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A; VOLUME 34A, OCTOBER 2003

BIRKS, N., MEIER, G. H. e PETTIT, F.S., **Introduction to the high-temperature oxidation of metals**, 2a Edição, Cambridge University Press, 2006

BOOM, R.; BOER, F.R.; NIESSEN, A.K. e MIEDEMA, A.R.; **Enthalpies of Formation of Liquid and Solid Binary Alloys Based on 3d Metals**, Physica B+C, Volume 115, Issue 3, pg. 285-309, 1983

BUTA, F., SUMPTION, M.D., COLLINGS, E.W., **Phase Stability at High Temperatures in the NbAl system**, IEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 13, 2003

CBMM, <http://www.cbmm.com.br> <Acessado em 01/02/2014>

CHUNG D-S., ENOKI M., KISHI T., **Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials**, Science and Technology of advanced materials 3, p.129-135, 2002

COLINET C., PASTUREL A., **Phase-Stability study of the Al-Nb system**, Physical Review B, volume 56, number 2, 1977

COTRELL, A. H., **Introdução à Metalurgia**, Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª. Edição, 1982.

DAVIS, J.R., **Corrosion, understanding the basics**, ASM International, Ohio USA, 2000.

DAN-QING, YI., DAN, LI., HUI-QUN, LIU., CHUN-PING, WU., HONG-MING, Z., **Microstructure and oxidation behavior of mechanically alloyed Nb-based multi-phase superalloy**, Proceeding of Sino Structural Materials Symposium, 2007

D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; YAEDU, A. E.; SILVA, P. S. C. P., **Influence of dilution on microstructure and mechanical properties of a cobalt-based alloy deposited by Plasma Transferred Arc welding**, International Conference on Advanced Materials, their Processes and Applications. Materials week 2002, Muchen 2002, 2002

D'OLIVEIRA, A. S. C. M., **Customização de superfícies soldadas por plasma com arco transferido**, 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

DÓLLAR, A. e DYMEK, S., **Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials**, Intermetallics 11, pg 341–349, 2003

DROZDA, F.O.; **Desenvolvimento in-situ de revestimentos de alumina pelo processo de Plasma por arco transferido**, Tese de doutorado, PGMEC, UFPR, 2012

FERNANDESA, P.B.; COELHO, G.C.; FERREIRA, F.; NUNESA, C.A.; SUNDMANC, B.; **Thermodynamic modeling of the Nb–Si system**; Intermetallics 10 (2002) 993–999

GHOSH G. e OLSON G.B., **Integrated design of Nb-based superalloys: Ab initio calculations, computational thermodynamics and kinetics, and experimental results**, Acta Materialia, 55, pg. 3281-3303, 2007

GAUTHIERA, V. *, BERANARDA, F., GAFFETB, E., VRELC, D., GAILHANOUD, M., LARPINA, J.P.; **Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction**, Intermetallics 10 (2002) 377–389

GRAF, K., **Desenvolvimento de revestimentos Nb/Al por PTA**, Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba-PR, 2009

GRAF, K. e D'OLIVEIRA, A S.C.M., **Revestimentos Nb/Al para altas temperaturas**, 4º PDPETRO, Campinas, SP, Artigo 9.2.0039, 2007.

GRAF, K., KUWABARA, E.Y., d'OLIVEIRA, A S.C.M., **Plasma Transferred Arc Hardfacing with a Ni-based Alloy**, Materials Week, 2002.

KHANNA, A. S. **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**.ASM, 2002.

KASHYAP, S, TIWARY, C.S. e CHATTOPADHYAY, K., **Microstructure and mechanical properties of oxidation resistant suction cast Nb–Si–Al alloy**, Materials Science & Engineering A 559, pg. 74–85, 2013

KIM, J-H.; TABARU, T.; SAKAMOTO, M.; HANADA, S.; **Mechanical properties and fracture behavior of an NbSS/Nb5Si3 in-situ composite modified by Mo and Hf alloying**, Materials Science and Engineering A 372, pg 137–144, 2004

KOU, S., **Welding metallurgy**, Hoboken, NJ, Wiley-Interscience, 2003.

LEE, D.B., HABAZAKI, H., KAWASHIMA, A. e HASHIMOTO, K., **High temperature oxidation of Nb-Al-Si coating sputte-deposited on titanium**, Corrosion Science, 42, p. 721-729, 2000.

LEE K.M., LEE J.S., LEE D.J., KIM S.S., AHN I.S., PARK M.W., **Effect of thermal treatment on the atomic ordering of mechanically alloyed Al_3Nb** , Journal of Alloys and Compounds 313, p. 214 – 217, 2000.

MATHIEU, S., KNITTEL, S., BERTHOD, P., MATHIEU, S. e VILASI, M.; **On the oxidation mechanism of niobium-base in situ composites**; Corrosion Science, pg. 181 – 182, 2012

MEIER, G. H. e PETTIT, F. S.; **The oxidation behavior of intermetallic compounds**; Materials Science and Engineering, A153, pg. 548-560, 1992

MESCHEL, S.V., KLEPPA, O.J.; **Standard enthalpies of formation of some 4d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry**, Journal of Alloys and Compounds 274, 193–200, 1998

MITSUI, H., HABAZAKI, H., ASAMI, K. HASHIMOTO, K. e MROWEC, S., **The sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited amorphous Al-Nb alloys at high temperatures**, Corrosion Science, Vol. 38, No 9, pg. 1431-1447, 1996.

MATWEB, <http://www.matweb.com> <Acessado em 24/01/2015>

MITRA, R.; Int Mater Rev 51, 13, FEB, 2006.

MURAKAMI, T., SASAKI, S., ICHIKAWA, K., KITAHARA, A., **Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of Nb-Si-Al and Nb-Si-N powder compacts prepared by spark plasma sintering**, Intermetallics 9, pg. 621-627, 2001

MURAYAMA, Y. e HANADA, S., **High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si-Al-Ti multiphase alloys**, Science and Technology of Advanced Materials 3, pg. 145-156, 2002.

MURAYAMA, Y. e HANADA, S., **Effect of (Si + Al) content in Nb solid solutions on mechanical properties of multiphase Nb-Si-Al alloys**, J. Jpn. Inst. Mater 63, pg. 1519-1526, 1999.

OKAMOTO, H., **Nb-Si (Niobium-Silicon)**, Supplemental Literature Review: Section III, ASM International, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 26, No. 6, p. 649, 2005

PLASMATEAM - <http://plasmateam.com>, <Acessado em 01/03/2015>

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E., **Phase transformations in metals and alloys**, Ed. Van Nostrand Reinhold. p. 446. 1981.

RAGHAVAN, V., **Al-Nb-Si (Aluminum-Niobium-Silicon)**, Phase diagram Evaluations: Section II, ASM International, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, No. 2, p. 163-165, 2006

ROBERGE, P. R., **Handbook of Corrosion Engineering**, McGraw-Hill, pg 236-237, 1999

RIOS, C. T., FERRANDINIB, P., CARAM, R., **Fracture toughness of the eutectic alloy Al₃Nb-Nb₂Al**, Materials Letters 57, pg 3949– 3953, 2003

RIOS, C. T., MILENKOVIC, S., CARAM, R., **A novel ternary eutectic in the Nb-Al-Ni system**, Scripta Materialia, 48, pg. 1495-1500, 2003

RIOS, C. T., MILENKOVIC, S., FERRANDINI, P.L., CARAM, R., **Directional solidification, microstructure and properties of the Al₃Nb–Nb₂Al eutectic**, Journal of Crystal Growth, 275, pg. 153 - 158, 2005

RIOS, O., GOYEL, S., KESLER, M. S., CUPID, D. M., SEIFERTB, H. J., e EBRAHIMIA, F., **An evaluation of high-temperature phase stability in the Ti–Al–Nb system**, Scripta Materialia, 60, pg 156–159, 2009

SCHLESINGER, M.E., OKAMOTO, H., GOKHALE, A.B., ABBASCHIAN, R., **The Nb-Si (Niobium-Silicon) system**, Journal of Phase Equilibria, Volume 14, Issue 4, pp 502-509, 1993

SHILO I., FRANZEN H.F., SCHIFFMAN R.A., Journal of Electrochemical Soc. 129, p.1608, 1982

SILVA, R. H. G. e DUTRA, J. C., **Processo PTA - P – Uma Revisão da Literatura como Base para Inovações. Parte 1 de 2: Elementos Construtivos**, Soldagem e Inspeção São Paulo, Vol. 17, No 1, pg. 76 - 85, 2012

SOLOMON H.D., **Fundamentals of Weld Solidification**, General Electric Company, ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol.6, 10th Edition, ASM Metals Park, Ohio, 1993

SRITHARAN T., MURALI S., **Synthesis of ternary intermetallics by exothermic reaction**, Journal of Materials Processing Technology 113, p.469-473, 2001

VENTURA J., PORTILLO, B., VARMA, S.K., **Oxidation resistant NbCr₂ phase in Nb–W–Cr system.**, J Alloy Compd., 2009

VIGNOUL, G.E., TIEN*, J.K. and SANCHEZ, J.M., **Characterization of the deformation behavior of the Cr₂Nb ordered intermetallic system**, Materials Science and Engineering, A 170, p. 177-183, 1993

YOO D-J., HWANG S-M., LEE S-M., **Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders**, Journal of Materials Letters 19, p. 1327-1329, 2000

ZHANG, F., ZHANG, L.T., SHAN, A.D., WU, J.S., Scripta Mater. 53, pg 653-656, 2005

ZHANG, F., ZHANG, L.T., SHAN, A.D., WU, J.S., **Microstructural effect on oxidation kinetics of NbSi₂ at 1023K**, Journal of Alloys and Compounds 422, pg 308–312, 2006

ZHAO, J. C., Peluso, L.A., Jackson, M.R., Tan, L., **Phase diagram of the Nb–Al–Si ternary system**, Journal of Alloys and Compounds 360, pg. 183–188, 2003

ZHENG, H., LU, S., JAINYE, Z., GUANGMING, L., Int. j. Refract Met. Hard Mater. 27, pg 659-663, 2009

ZHU, Z., DU, Y., ZHANG, L., CHEN, H., XU, H., TANG, C., **Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic in the Al-Nb system**, Journal of Alloys and Compounds 460, pg. 632-638, 2008

ZHIJUN Z., YONG D., LIJUN Z., CHEN H., HONGHUI X., CHENGYING T., **Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system**, Journal of Alloys and Compounds 460, p.632-638, 2008

ZHOU, JR e SHA, J.B, **Microstructural evolution and mechanical properties of an Nb-16Si in-situ composite with Fe additions prepared bay arc-melting**, Intermetallics 34, 1-9, 2013

YAO, D., ZHOU, C., YANG, J. e CHEN, H., **Experimental studies and modeling of the oxidation of multiphase niobium-base alloys**, Corrosion Science, 51, pg. 2619-2627, 2009

YIN L, YI DG, XIAO L.R., **Research progress in high temperature oxidation resistance of Nb and Nb-based alloys**. Mater Prot., 36:4–8, 2003.

APÊNDICE 01

1. PROCEDIMENTO DE EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA DOS REVESTIMENTOS Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

A exposição à temperatura permite avaliar a eficiência da síntese da liga, estabilidade da microestrutura e desempenho a oxidação. Foram retiradas quatro amostras de cada um dos depósitos e a face superior dos cordões de cada uma das amostras foi lixada de acordo com a seguinte sequência de lixas de carboneto de silício: 180, 220, 320 e 400 mesh. As amostras foram submetidas a diferentes temperaturas (600, 800, 900 e 1000°C) durante 5 horas e em seguida resfriadas rapidamente em água, conforme procedimento realizado por Graf, 2009.

A resistência à oxidação foi avaliada pela variação de massa, a qual foi determinada de acordo com a Equação 05, apresentada no Capítulo 03.

2. DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

2.1. Aspecto geral dos revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

Falta de integridade nas características gerais dos revestimentos foi observada devido a presença de trincas na seção transversal dos cordões processados com as misturas Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si depositados com intensidade de corrente de 100A. Nos revestimentos depositados com intensidade de correntes mais altas não foram observadas trincas. O aumento da corrente de deposição reduz a velocidade de resfriamento permitindo acomodar eventuais diferenças nos coeficientes de expansão térmica do revestimento e substrato. O aumento na intensidade de corrente de deposição também contribui para uma maior interação com o substrato o que altera as características das fases formadas e em consequência dos revestimentos podendo facilitar a acomodação de tensões.

A grande interação entre o material dos revestimentos e o substrato pode ser identificada pelos resultados de composição química medida por fluorescência de

Raios-X (Figuras A1 e A2) e confirmados pelos elevados valores de diluição dos revestimentos (Figura A3).

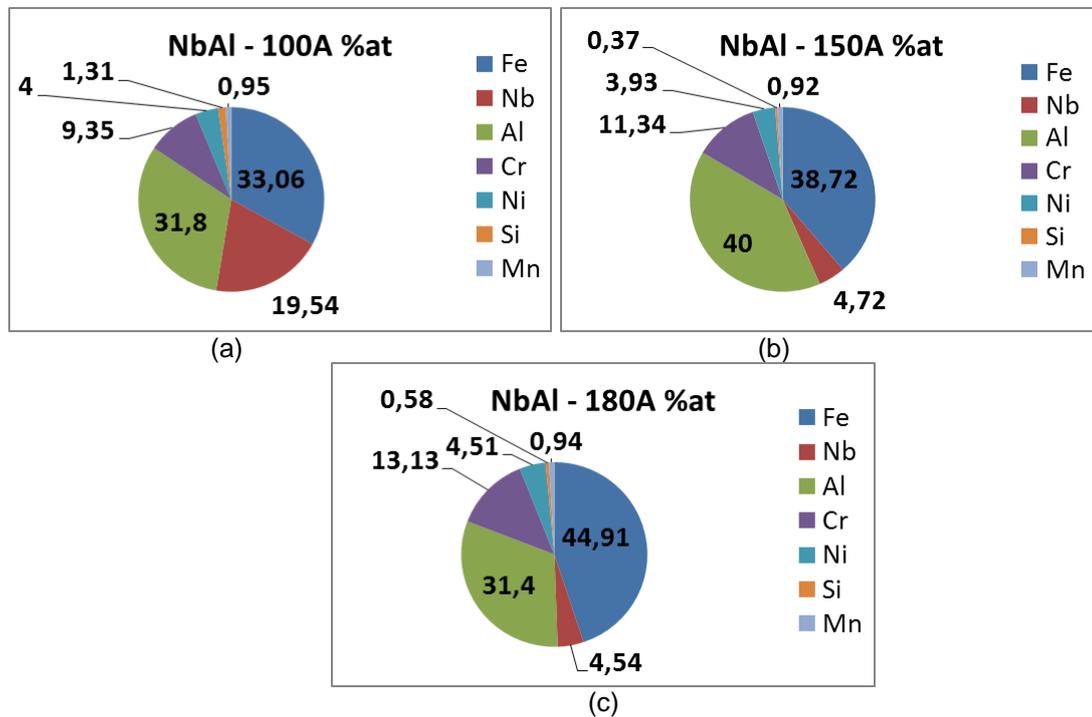


FIGURA A1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (AT%) DOS REVESTIMENTOS Nb20%wtAl OBTIDA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (a) 100A, (b) 150A e (c) 180A.

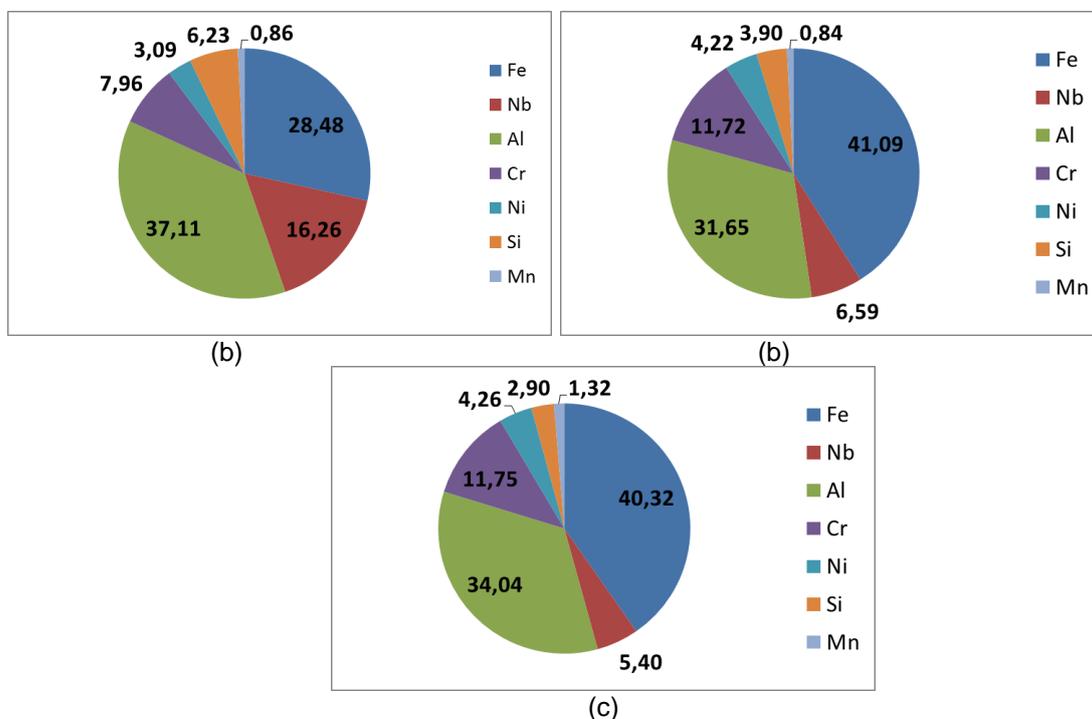


FIGURA A2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (AT%) DOS REVESTIMENTOS Nb20%wtAl + 15%wtSi OBTIDA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (a) 100A, (b) 150A e (c) 180A.

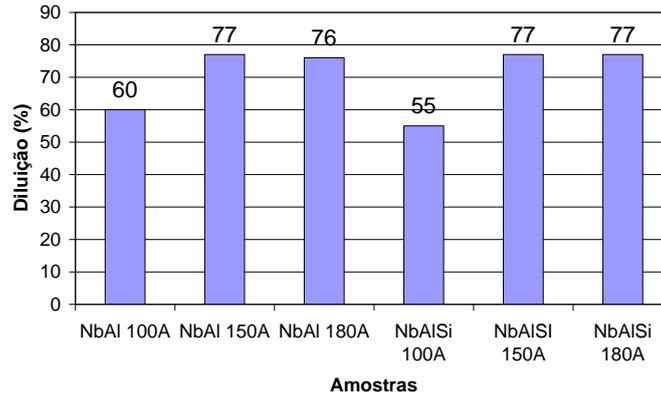


FIGURA A3 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS Nb20%wtAl E Nb20%wtAl + 15%wtSi DEPOSITADOS SOBRE SAE 304.

Nos revestimentos processados com a liga Nb20%wtAl observa-se um aumento significativo da porcentagem de Fe, Cr e Ni com o aumento da corrente, entretanto em sentido oposto ocorre a variação da porcentagem de Nb. É interessante observar que com o aumento da corrente de deposição ocorreu uma redução abrupta da porcentagem de Nb, caindo de 19,54%atNb nos revestimentos processados com 100A para valores em torno de 4%atNb apenas nas demais correntes.

Nos revestimentos processados com a mistura contendo Si a composição química nos revestimentos também é influenciada pela presença de elementos do substrato. Entretanto, nestes revestimentos se identificam dois níveis de interação com o substrato. Sendo uma interação menor quando do processamento com 100A e maior interação após processamento com 150 e 180A.

As medidas de diluição nos revestimentos processados com a liga NbAl com e sem Si, acompanham este comportamento, exibindo uma diluição menor quando do processamento com 100A e um valor maior (aproximadamente 77%) nos revestimentos processados com 150 e 180A. A adição de Si não alterou a diluição com o substrato.

As altas diluições com o substrato e a solidificação lenta influenciam na microestrutura dos revestimentos de aluminetos, sendo uma consequência da grande quantidade de energia na forma de calor, liberada durante a reação exotérmica que ocorre na obtenção de compostos intermetálicos (SRITHARAN e MURALI, 2001), da interação com o substrato e da interação com o arco de plasma.

Observa-se ainda que a diluição para os revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si, processados com 150 e 180A são muito próximas (Figura 98), sugerindo que as características metalúrgicas dos revestimentos tais como as fases presentes e sua distribuição têm forte influência na diluição, superando o efeito do maior aporte térmico imposto pelo aumento da corrente.

2.2. Síntese dos revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

As fases sintetizadas durante a deposição das misturas de pós foram identificadas por difração de Raios-X, Figuras A4 e A5 (misturas Nb20wtAl) e Figuras A6 e A7 (misturas Nb20wtAl + 15wtSi).

Os resultados da análise de difração de raios-X, Figuras A4 a A7, no topo dos revestimentos depositados com intensidade de corrente de 100A e 180A confirmam a formação de intermetálicos “*in-situ*”, como é o caso dos compostos peritéticos, Nb₂Al e Nb₃Al. Segundo literatura consultada o composto Nb₃Al apresenta alta dureza, e estabilidade térmica em altas temperaturas (Yoo *et al*, 2000). Estas características são importantes, pois mostram o potencial destes revestimentos para componentes submetidos a ambientes corrosivos e temperaturas elevadas. Já o intermetálico Nb₂Al normalmente não é desejável devido a sua baixa tenacidade que implica em elevada fragilidade a temperatura ambiente. Essa fragilidade foi confirmada pelas trincas observadas nos revestimentos depositados.

A presença das fases Cr₅Al₈, Cr₂Nb, Fe₂Nb e Fe₂Al₅ observadas na análise de difração de Raio-X confirmam a expressiva mistura dos elementos do substrato com os revestimentos, como antecipado pelas medidas da diluição e análise da composição química dos revestimentos por fluorescência de Raios-x.

A adição de 15wt%Si no sistema Nb20wt%Al resultou na formação das fases Nb₅Si₃ e Nb₃Si₂ (Figuras A6 e A7). A fase Nb₅Si₃ é de interesse para aplicações em altas temperaturas, pois diminui a solubilidade do oxigênio na matriz (DAN - QING *et al*, 2007).

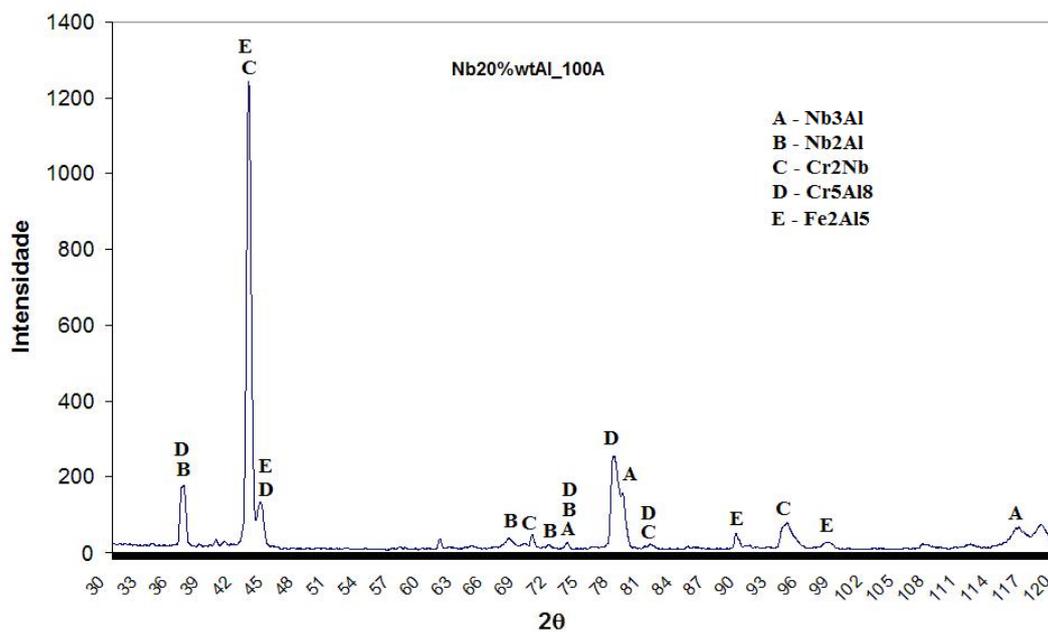


FIGURA A4 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20%Al (Nb46%atAl) – 100A

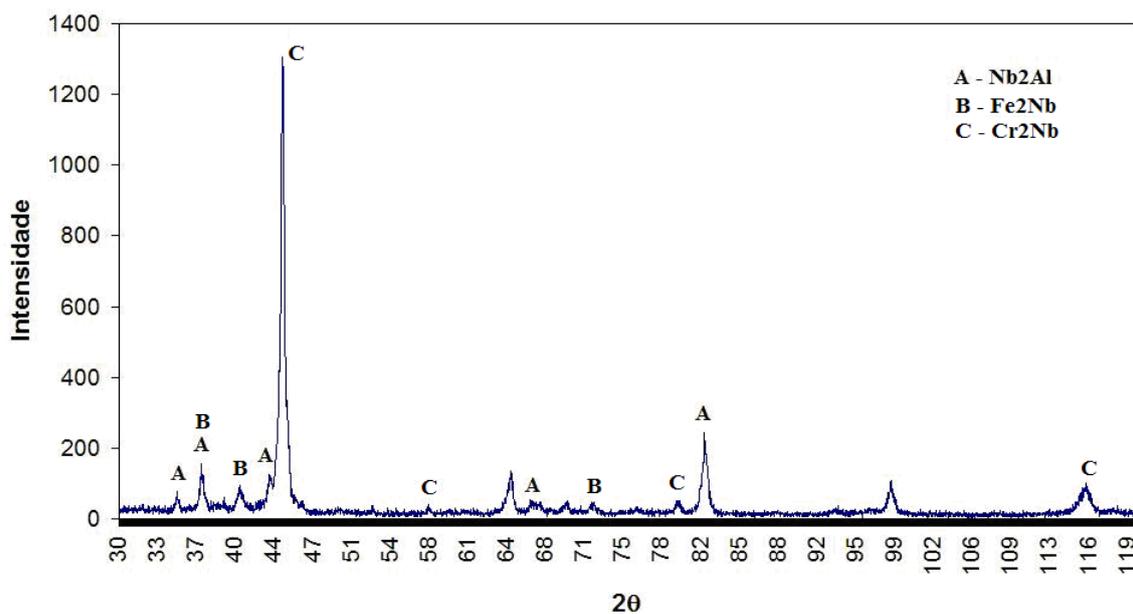


FIGURA A5 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20%Al (Nb46%atAl) – 180A

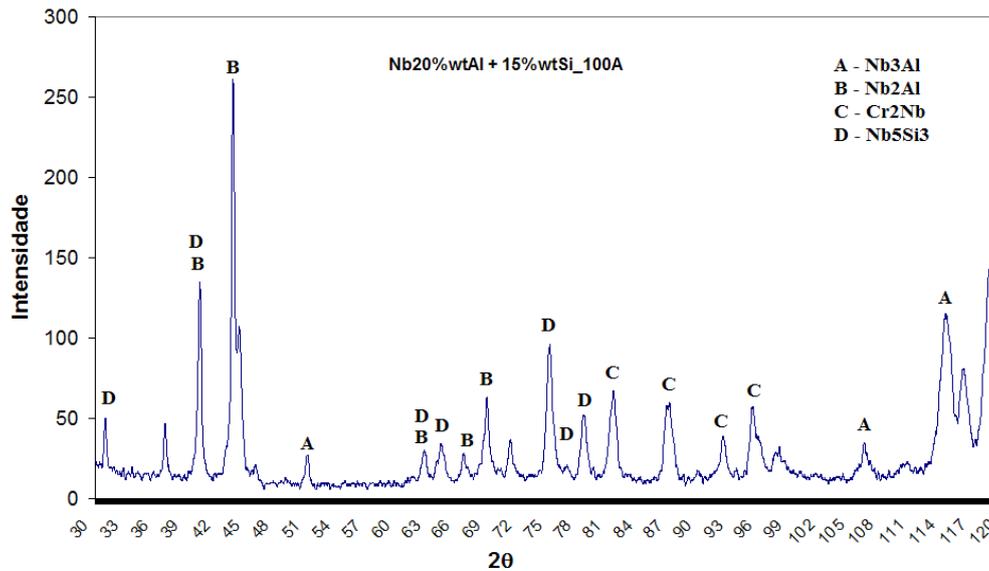


FIGURA A6 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20%Al + 15%Si (Nb35at%Al25at%Si) - 100A

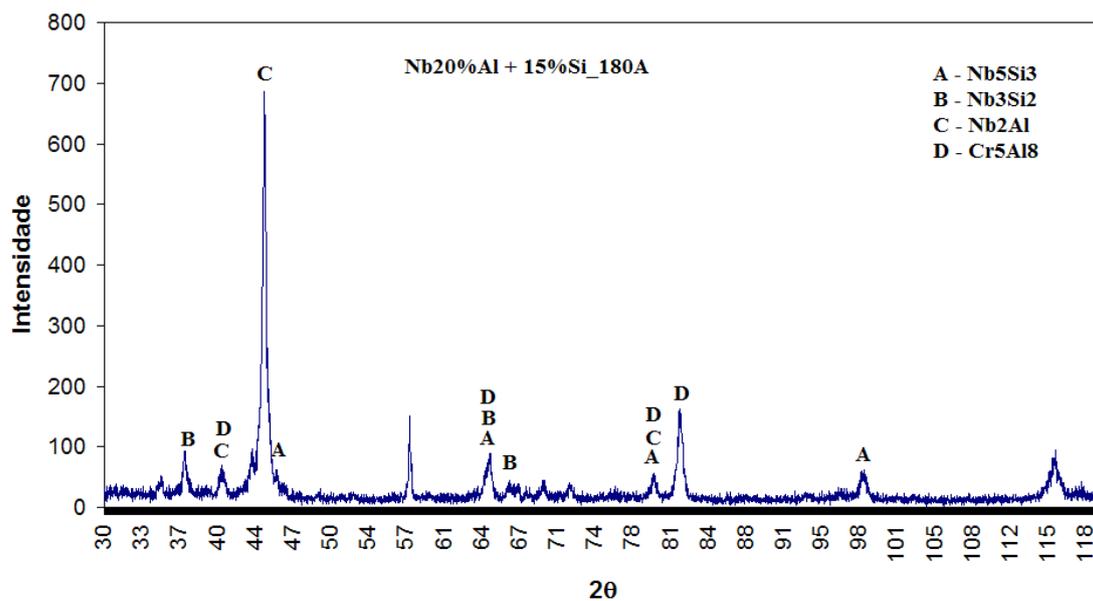


FIGURA A7 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20%Al + 15%Si (Nb35at%Al25at%Si) - 180A

Diferenças entre os revestimentos com e sem Si processados com 100 e 180A também foram identificadas nos perfis de microdureza medidos na seção transversal dos revestimentos, Figuras A8 e A9. Observa-se que o aumento da corrente de deposição provoca uma queda da dureza dos revestimentos, conforme indicam os valores médios apresentados na Tabela A1. Esses resultados concordam com o que é observado para a relação entre diluição e dureza em ligas

de solução sólida, ou seja, ocorre um deslocamento do sistema de liga para composições que permitem a formação de uma microestrutura de menor dureza.

A dureza dos revestimentos pode ser correlacionada com a dispersão das fases nos revestimentos, assim é esperado que a maior dureza dos revestimentos depositados com menor intensidade de corrente possa ser associada à presença da fase Nb₃Al. Na literatura são encontrados valores de 980HV para a fase Nb₃Al e 790HV para a fase Nb₂Al (CHUNG *et al*, 2002).

Para todas as condições se mediu um ligeiro acréscimo nos valores médios dos revestimentos processados com a mistura contendo Si. A formação da fase Nb₅Si₃, 1480 HV (KIM *et al*, 2004), pode contribuir para o aumento de dureza verificado nos revestimentos depositados com Si.

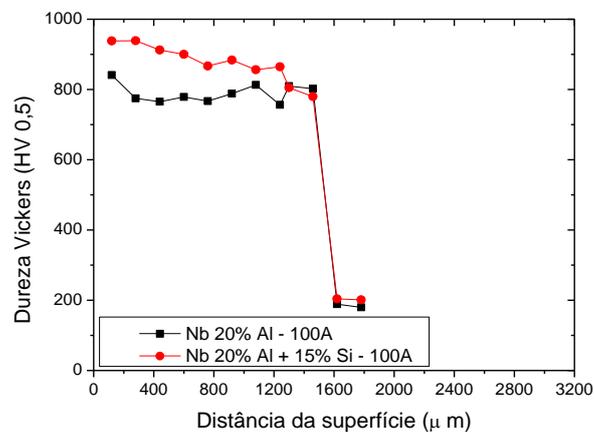


FIGURA A8 – PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS (HV0,5) PARA OS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM 100A.

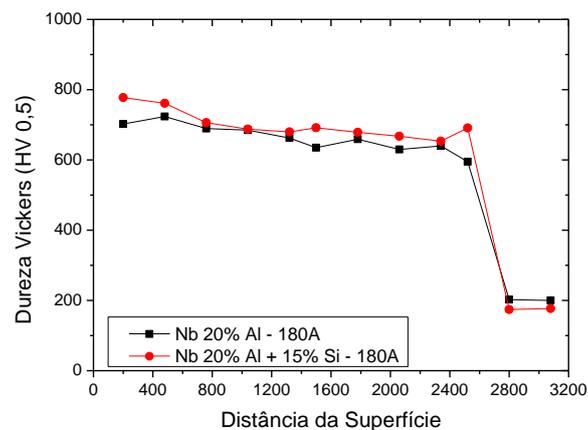


FIGURA A9 – PERFIS DE MICRODUREZA VICKERS (HV0,5) PARA OS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS COM 180A.

TABELA A1 – INFLUÊNCIA DA CORRENTE NA MÉDIA DE MICRODUREZA VICKERS (HV0,5)

Intensidade de corrente (A)	Nb20wt%Al	Nb20wt%Al + 15wt%Si
100	800,4±32	857,0±53
180	677,7±33	699,5±40

A partir dos perfis de dureza pode-se também avaliar a espessura dos revestimentos, Figura A10 e Tabela A2. Esses resultados sugerem um aumento da espessura com a intensidade de corrente de deposição, entretanto se destaca que o resultado inclui a sobre espessura e penetração do cordão. A penetração tem uma contribuição significativa no aumento da espessura medida e reflete uma maior interação do revestimento com o substrato.

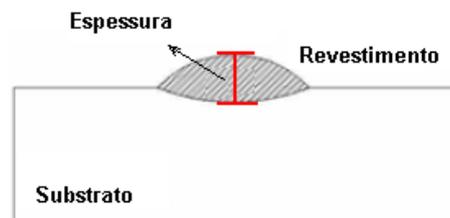


FIGURA A10 – MEDIDA DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS EM SAE 304

TABELA A2 – ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS COMO DEPOSITADO

Intensidade de corrente (A)	Nb20%Al (µm)	Nb20%Al + 15%Si (µm)
100	1460	1500
180	2340	2760

A análise das microestruturas desenvolvidas mostra que a maioria dos revestimentos depositados desenvolveu uma estrutura dendrítica de solidificação, Figuras A11 e A12. Exceto o revestimento Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si) depositado com intensidade de corrente de 180A, no qual a forte interação com o substrato deslocou o sistema para a composição eutética, Figura A12(c). A distribuição das fases, e respectiva dureza, permitem correlacionar com os valores de dureza dos perfis medidos na seção transversal dos revestimentos.

Considerando os revestimentos depositados com 100A, Nb20wt%Al (Nb46at%Al) e Nbwt20%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si), devido ao maior ponto de solidificação do composto intermetálico Nb₃Al, acredita-se ser esta a primeira fase a se formar (região dendrítica), estando o composto Nb₂Al, com menor ponto

de fusão presente na região interdendrítica. A maior dureza observada para as regiões dendríticas (787 e 852 HV_{0,025}) sugere que a fase Nb₃Al de maior dureza, apesar de inferior aos 980HV reportados por CHUNG *et al*, 2002, está presente nesta região, enquanto na região interdendrítica (634 e 579 HV 0,025) estaria presente a fase de menor dureza, Nb₂Al, novamente inferior ao valor de 790HV reportado por CHUNG *et al*, 2002. Essa diferença nos valores medidos pode ser associada a influência dos elementos do substrato.

Ainda no que se refere às microestruturas, observa-se que o aumento na corrente de deposição de 100 para 150A e 180A induziu a um aumento na região interdendrítica para os revestimentos Nb20wt%Al (Nb46at%Al) e Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si). O que pode ser associado à presença de uma maior quantidade de elementos do substrato nos revestimentos, conforme verificado pelos resultados da composição química através da Fluorescência de Raios-x e pelos resultados das fases presentes nas análises de Raios-x.

O aumento da corrente de deposição para os revestimentos Nb20wt%Al (Nb46at%Al) mostra que a região dendrítica (480 e 481 HV_{0,025}) apresenta uma dureza inferior a região interdendrítica (506 e 552 HV 0,025), o que pode estar associado a maior área de contorno entre as fases na região interdendrítica.

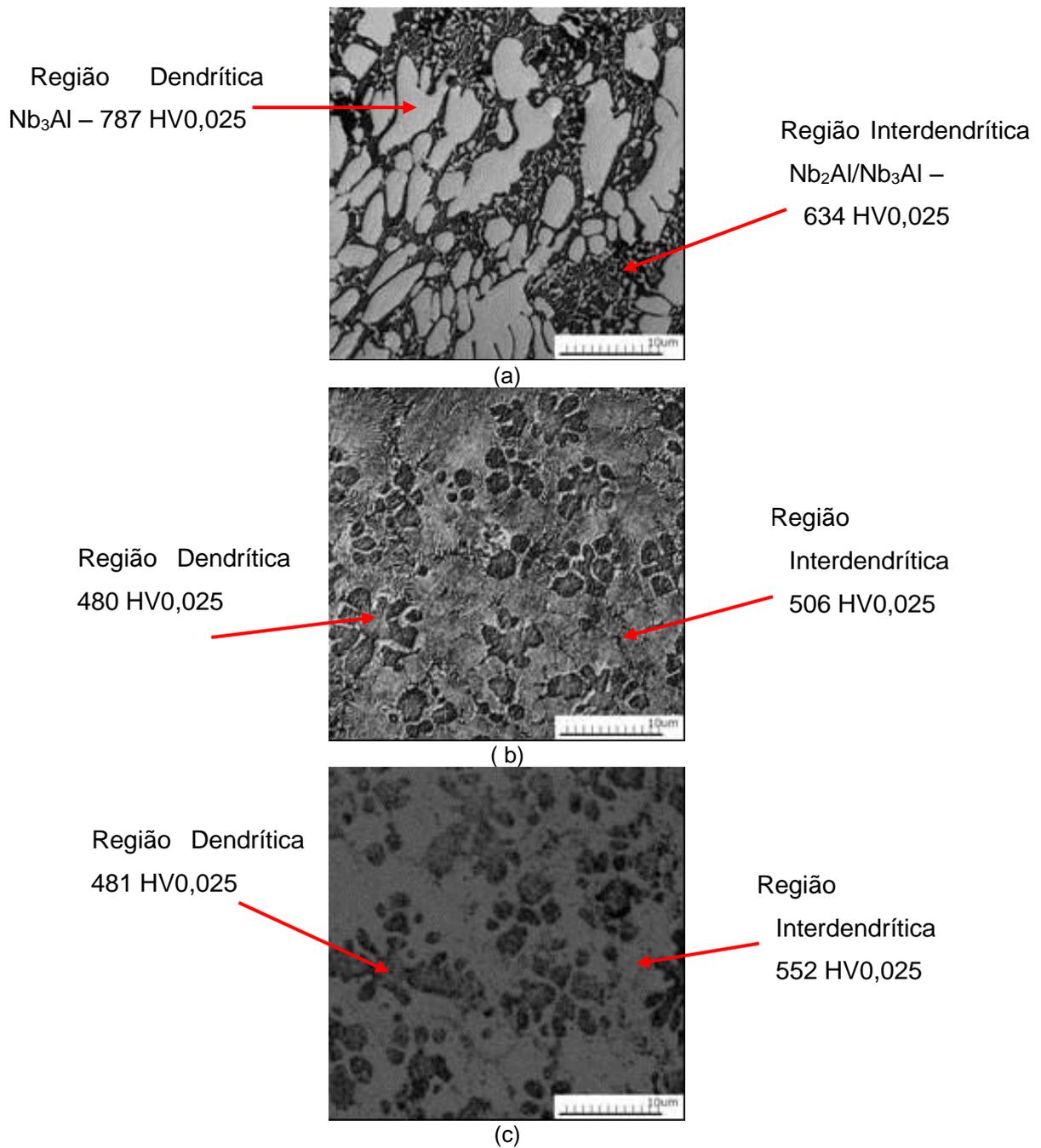


FIGURA A11 – MICROESTRUTURAS: (a) NbAl – 100A, (b) NbAl – 150A, (c) NbAl – 180A. AUMENTO 4000X. NAS IMAGENS DAS MICROESTRUTURAS, ESTÃO INCLuíDAS AS MEDIDAS DE MICRODUREZA PONTUAIS, HV 0,025, OBTIDAS PARA AS REGIÕES DENDRÍICAS E INTERDENDRÍICAS.

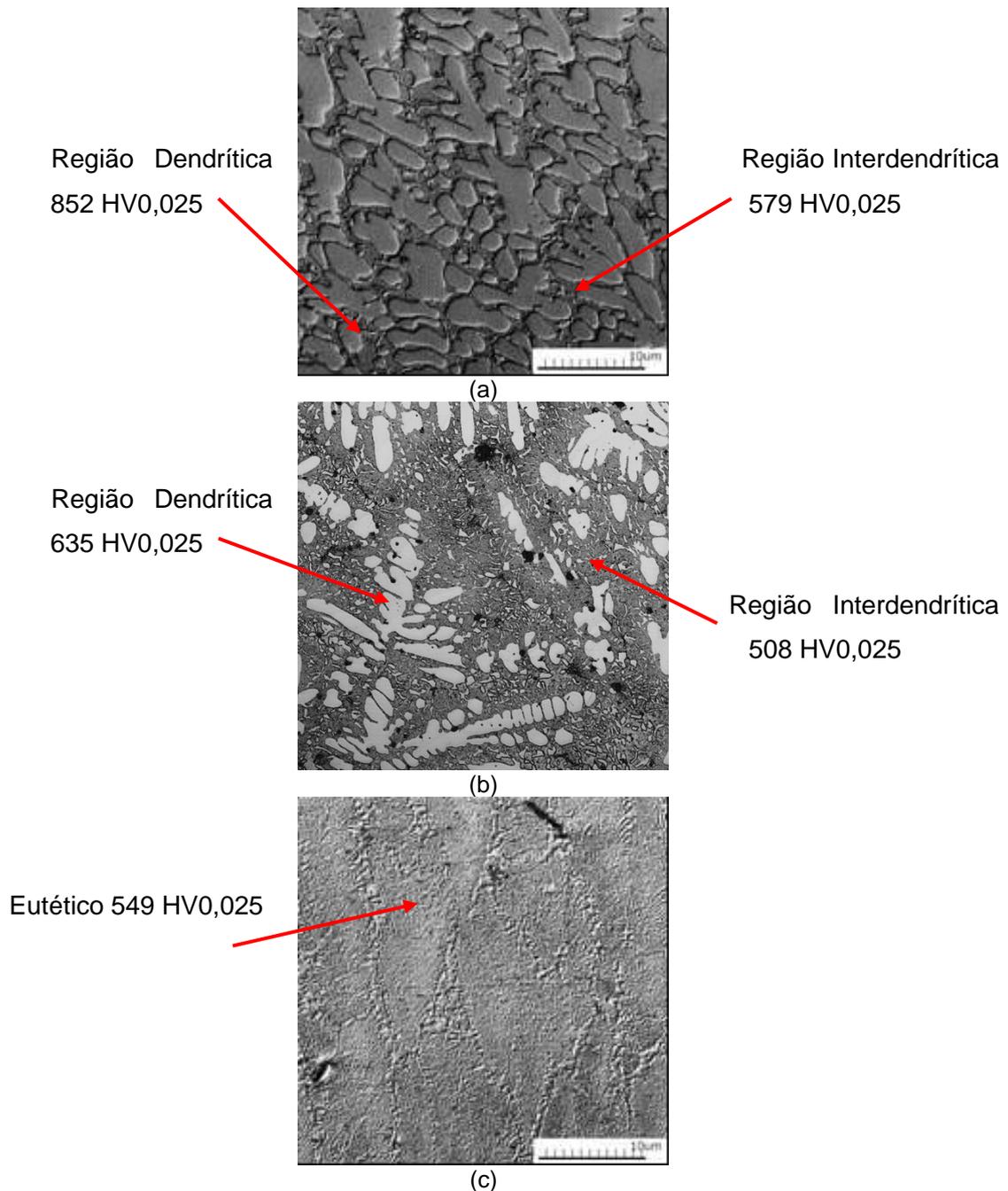


FIGURA A12 – MICROESTRUTURAS: (a) NbAlSi – 100A, (b) NbAlSi – 150A E (c) NbAlSi – 180A. AUMENTO 4000X. NAS IMAGENS DAS MICROESTRUTURAS, ESTÃO INCLUÍDAS AS MEDIDAS DE MICRODUREZA PONTUAIS, HV 0,025, OBTIDAS PARA AS REGIÕES DENDRÍTICAS E INTERDENDRÍTICAS.

2.2.1. Destaques da síntese dos revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

A adição de Si altera a microestrutura, fases presentes e microdureza dos revestimentos, apesar das elevadas diluições medidas. Os revestimentos processados com Si apresentam dureza superior aos revestimentos processados sem Si, o que pode ser associado com a maior dureza das fases presentes nos

revestimentos com Si. Desta forma, a distribuição das fases, e respectiva dureza, permitem correlacionar com os valores de dureza dos perfis medidos na seção transversal.

Para a liga processada com maior intensidade de corrente, 180A, a forte interação com o substrato deslocou o sistema para a composição eutetóide. Todos os outros revestimentos desenvolveram estrutura uma dendrítica de solidificação.

2.3. Exposição à temperatura dos revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

Uma análise do comportamento dos revestimentos de NbAl processados com e sem Si à temperatura foi feita após exposição dos revestimentos a 600, 800, 900 e 1000°C durante 5 horas. A análise por difração de raios-X confirma a grande afinidade do Nióbio com o Oxigênio e mostra que a presença de 20wt%Al (46at%Al) não foi suficiente para formar um filme de alumina, comportamento associado à formação de aluminetos e facilidade de oxidação de Nb.

A análise por difração de raios-X do revestimento processado com mistura de pós Nb20wt%Al depositado com 100A (Figura A13) mostra a formação dos óxidos Fe₂O₃ e Nb₂O₅ na temperatura de 600°C. A hematite decorrente da forte interação com o substrato e afinidade do Fe com o oxigênio e o Nb₂O₅ em consequência da forte interação entre Nb e oxigênio. Verifica-se também que a estabilidade da fase Cr₂Nb, a qual foi observada antes da oxidação. Após exposição a 1000°C foram observados algumas alterações como a formação da magnetite Fe₃O₄, dos óxidos NbAlO₄, NbO₂ e Nb₂O₅ (Figura A14) destacando-se a participação do Al. Entretanto, para os revestimentos processados com Nb40%wtAl e submetidos ao tratamento isotérmico de 1000°C/5h observou-se a formação de Al₂O₃. Indicando que o aumento no teor de Al favoreceu a formação dessa fase.

A presença de Si nas misturas depositadas com 100A eliminou a formação de óxidos de Fe após oxidação, mas permanece a formação dos óxidos de Nb (NbO₂ e NbAlO₄) e se forma a sílica, SiO₂, independente da temperatura de teste (Figuras A15 e A16). A formação da fase SiO₂, tende a inibir o crescimento de Nb₂O₅, formando uma camada protetora. Os óxidos observados no revestimento Nb20wt%Al + 15wt%Si concordam com o que foi observado por Kashyap *et al*

(2013) ao avaliar a oxidação de ligas NbAlSi em temperaturas de 600, 700 e 1000°C durante 60min.

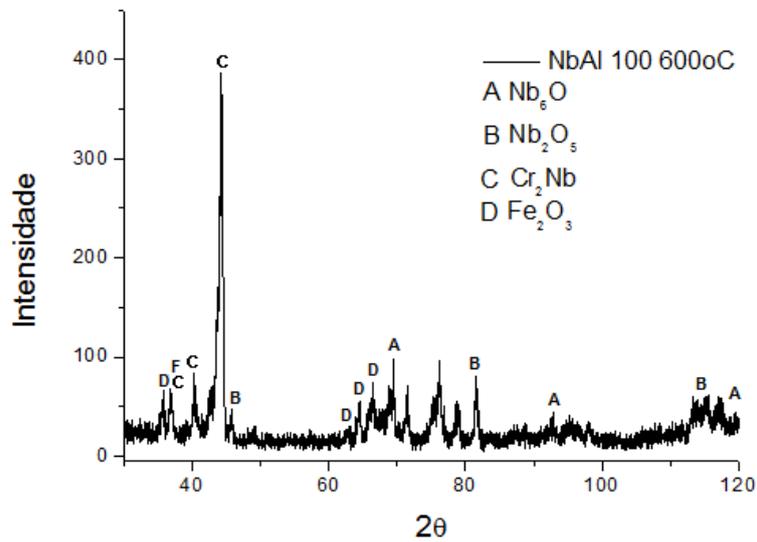


FIGURA A13 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20wt%Al (Nb46%atAl) E 100A, APÓS EXPOSIÇÃO À 600°C

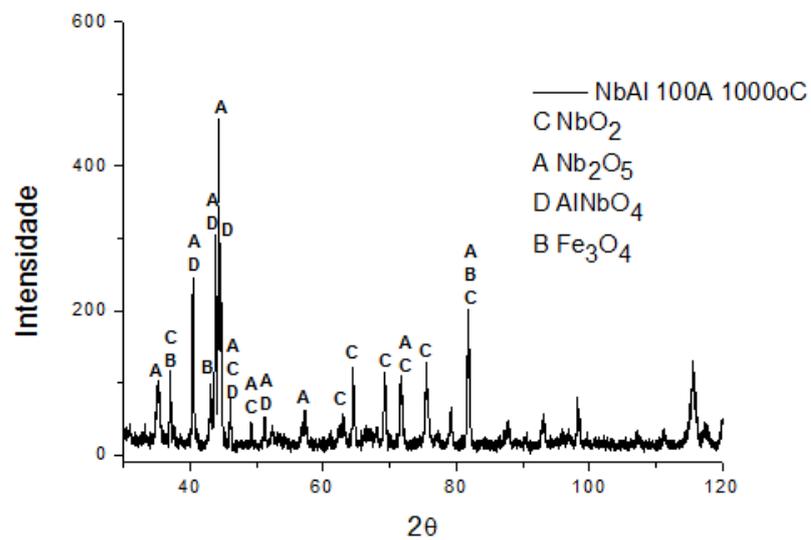


FIGURA A14 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20wt%Al (Nb46%atAl) E 100A, APÓS EXPOSIÇÃO À 1000°C

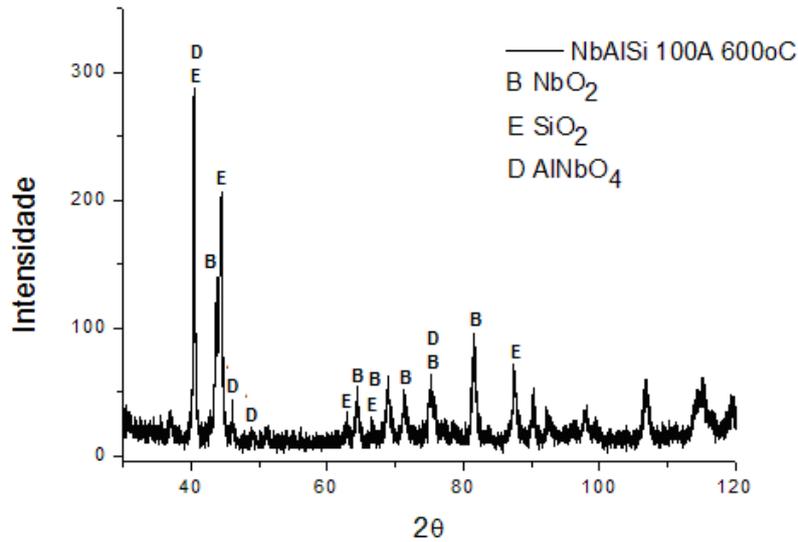


FIGURA A15 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20wt%Al + 15%Si (Nb35at%Al25at%Si) E 100A, APÓS EXPOSIÇÃO À 600°C

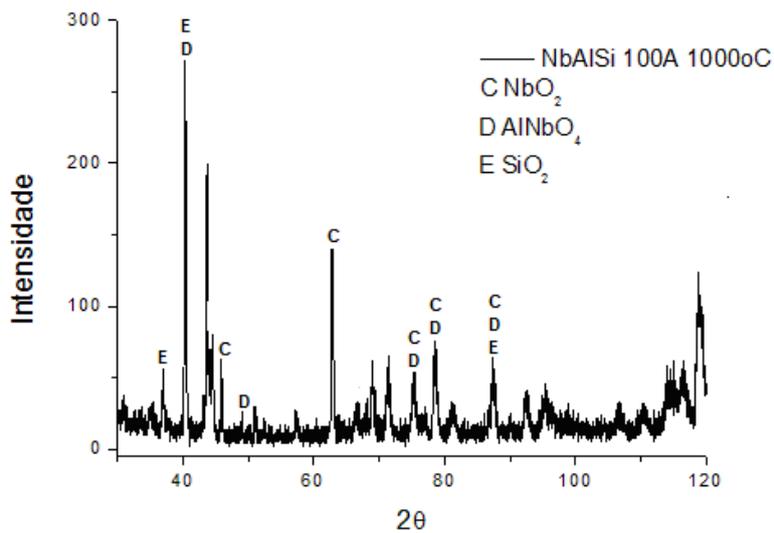


FIGURA A16 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM MISTURA Nb20wt%Al + 15%Si (Nb35at%Al25at%Si) E 100A, APÓS EXPOSIÇÃO À 1000°C

O impacto da exposição à temperatura, medido pela microdureza, foi diferenciado dependendo da corrente de deposição e da composição química da mistura depositada, Figuras A17 e A18. Os revestimentos processados com as misturas Nb20%wtAl, exibem um comportamento típico de um material envelhecido, com pico de microdureza para temperaturas intermediárias. Fugindo deste comportamento, o revestimento processado com 100A após exposição a 1000°C,

exibe uma dureza um pouco superior a condição como depositada, mas significativamente superior aquela medida após exposição a 900°C.

A análise da microestrutura no topo dos revestimentos Nb20%wtAl, Figura A19, em uma avaliação qualitativa sugere que até temperaturas de 900°C, ocorre um aumento da região interdendrítica (região de menor dureza), tendência que parece ser interrompida a 1000°C.

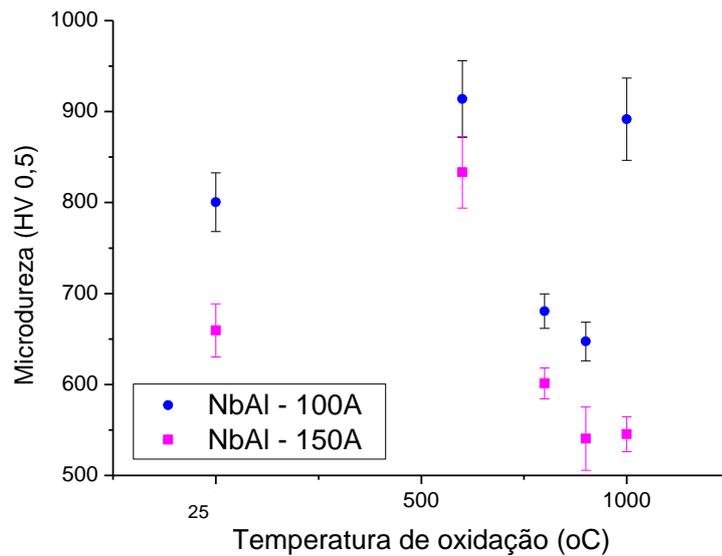


FIGURA A17 – MICRODUREZA VICKERS (HV 0,5) OBTIDA APÓS OXIDAÇÃO, PARA AMOSTRAS Nb20%Al (Nb46%atAl)

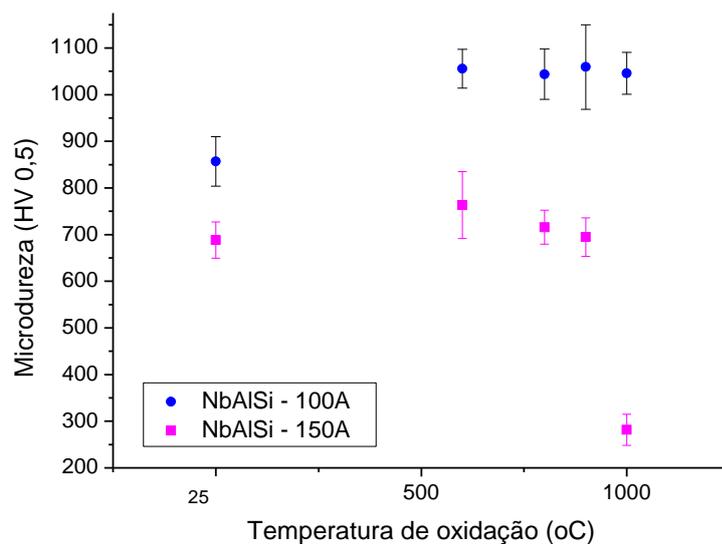


FIGURA A18 – MICRODUREZA VICKERS (HV 0,5) OBTIDA APÓS OXIDAÇÃO, PARA AMOSTRAS Nb20%Al + 15%Si (Nb35at%Al25at%Si)

Revestimentos processados com as misturas contendo Si (Figura A18) tem uma resposta bem diferenciada a exposição à temperatura, observando-se uma estabilidade da dureza dos revestimentos processados com 100A, após um pequeno incremento em relação à condição como depositada.

Análise da microestrutura no topo dos revestimentos, Figura A20, sugere um aumento da região dendrítica (de maior dureza). Entretanto, revestimentos processados com intensidade de corrente de 150A exibem comportamento típico de envelhecimento, com queda significativa de dureza após exposição a 1000°C.

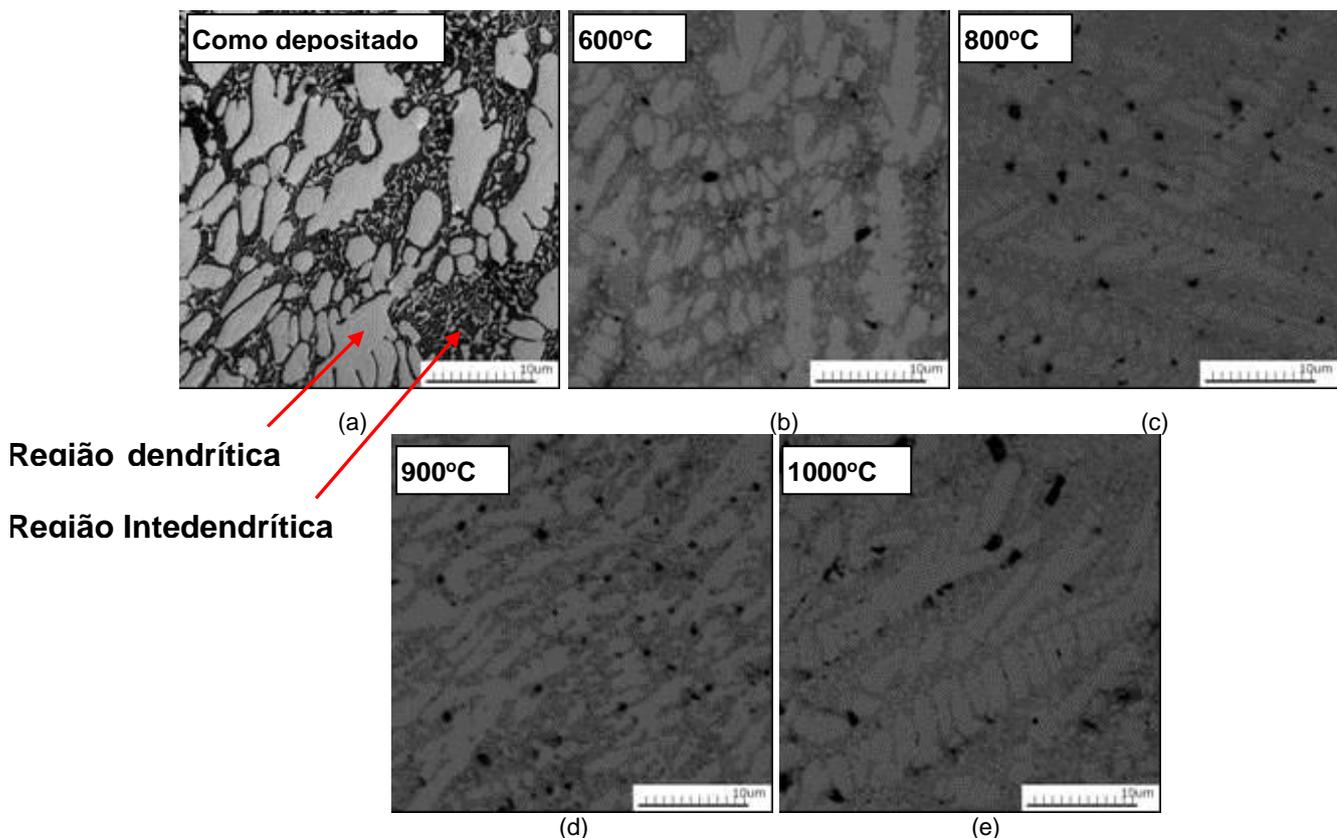


FIGURA A19 – Nb20wt%Al (Nb46%atAl) 100A (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C, (d) APÓS 900°C E (e) APÓS 1000°C. AUMENTO: 4000X

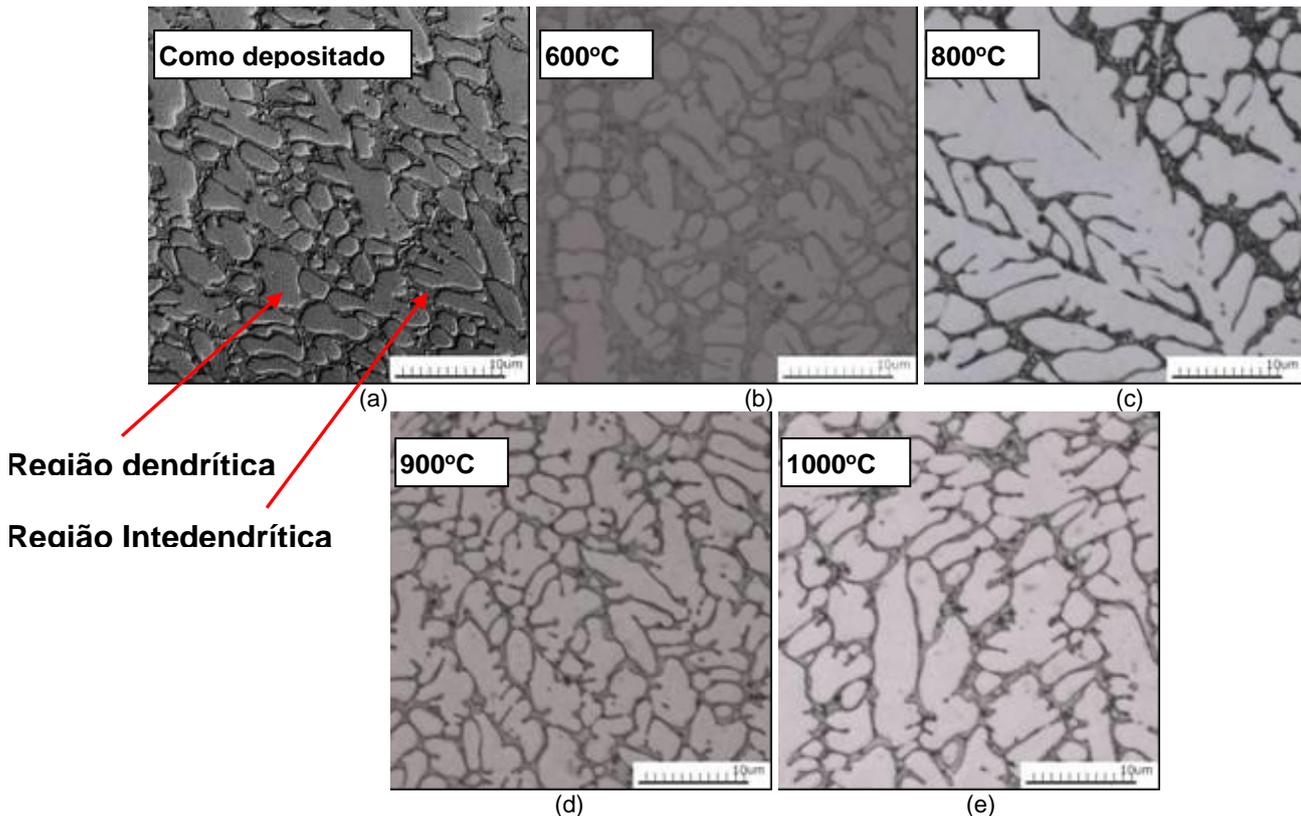


FIGURA A20 – Nb20wt%Al + 15wt%Si (Nb35at%Al25at%Si) 100A (a) COMO DEPOSITADO, (b) APÓS 600°C, (c) APÓS 800°C, (d) APÓS 900°C E (e) APÓS 1000°C. AUMENTO: 4000X

2.3.1. Destaques finais da exposição à temperatura dos revestimentos Nb20wt%Al e Nb20wt%Al + 15wt%Si

A exposição à temperatura resulta em respostas diferenciadas, em termos de fases presentes e microdureza, sugerindo que os mecanismos operantes são diferentes, dependendo da corrente e da composição química da mistura depositada.

Os revestimentos Nb20wt%Al depositados com 100A apresentaram Fe_2O_3 e Nb_2O_5 , o primeiro resultado da forte interação com o substrato e afinidade do Oxigênio com o Fe e o segundo em consequência da grande interação Nb e oxigênio.

A presença de Si nas misturas depositadas com 100A eliminou a formação de óxidos de Fe e Nb_2O_5 após oxidação, mas se forma SiO_2 independente da temperatura de teste. A formação da fase SiO_2 , tende a inibir o crescimento de Nb_2O_5 , formando uma camada protetora.