

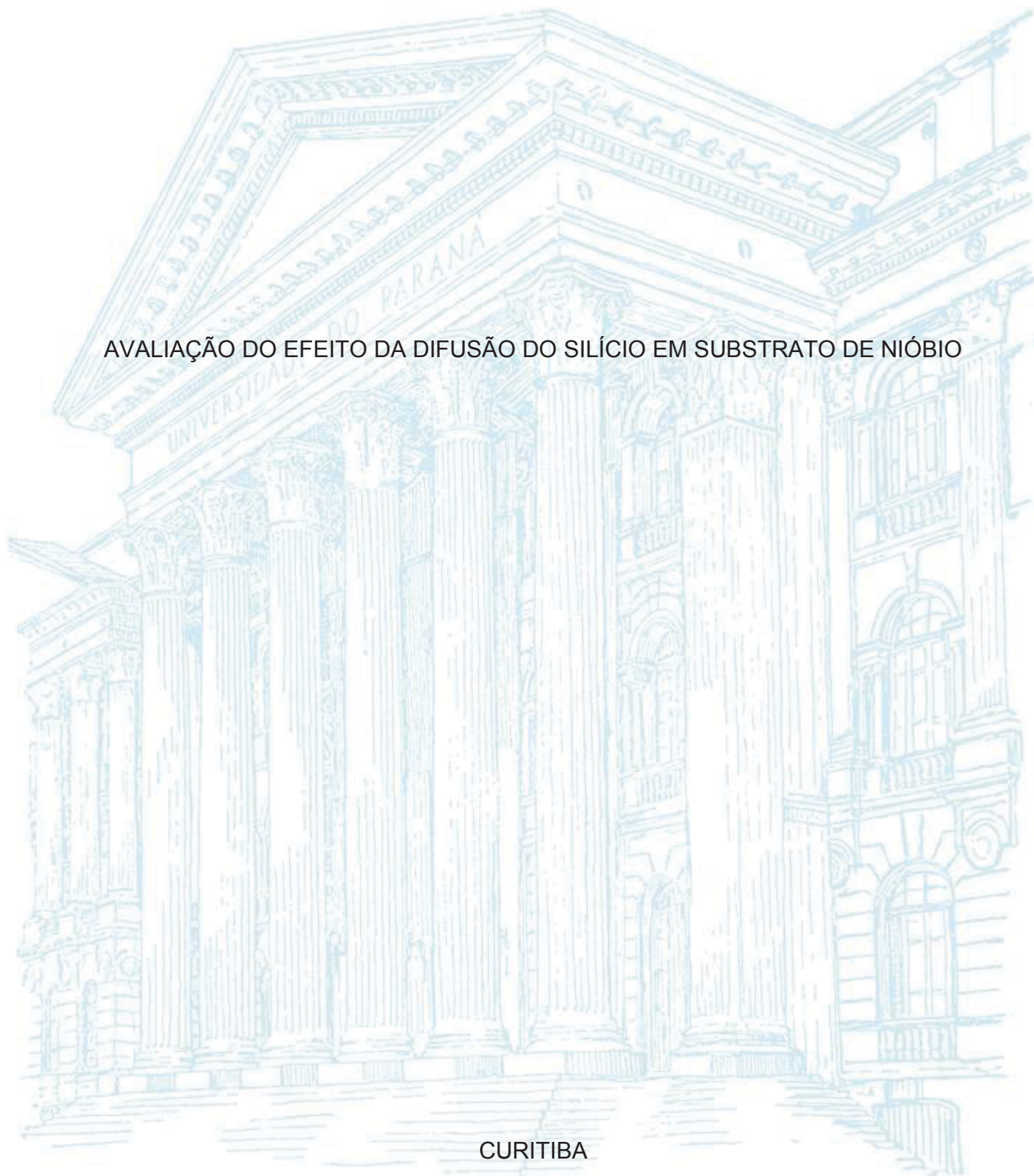
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIANE DE TOLEDO LIMA THOMÉ

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DIFUSÃO DO SILÍCIO EM SUBSTRATO DE NIÓBIO

CURITIBA

2018



MARIANE DE TOLEDO LIMA THOMÉ

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA DIFUSÃO DO SILÍCIO EM SUBSTRATO DE NIÓBIO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira.

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T465a

Thomé, Mariane de Toledo Lima

Avaliação do efeito da difusão do silício em substrato de nióbio [recurso eletrônico] / Mariane de Toledo Lima Thomé. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira

1. Nióbio. 2. Ligas (Metalurgia). 3. Resistência dos materiais. 4. Silicetos.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Título.

CDD: 620.11223

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



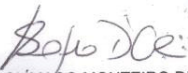
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

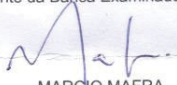
TERMO DE APROVAÇÃO


Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARIANE DE TOLEDO LIMA THOMÉ** intitulada: **Avaliação do efeito da difusão do silício em substrato de nióbio**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.


ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


MARCIO MAFRA
Avaliador Externo (UFPR)


CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI
Avaliador Interno (UFPR)

Dedico este trabalho a minha amada família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por me permitir viver esta experiência de crescimento profissional e pessoal.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Ana Sofia C. M. d'Oliveira pela sua dedicação, ajuda, paciência, por todo o conhecimento transmitido e pelo imenso aprendizado que tive no decorrer desta desafiante pesquisa.

Em especial a minha mãe Elizabeth Maria de Toledo e o meu marido Dennis Augusto Thomé que me deram apoio incondicional para cumprir esta jornada, sem vocês este trabalho não teria sido possível. Aos meus filhos Matheus e Sarah. Ao meu pai Wagner Ribeiro, que também graduado na UFPR, sempre foi o meu exemplo de estudo, garra e persistência. E aos meus irmãos Caroline e André pelo apoio.

Agradeço aos professores Rodrigo Perito e Sergio Henke pelas valiosas contribuições na banca de qualificação. Em especial ao Prof. Henke, que pacientemente me ajudou na preparação das amostras de nióbio. Ao Prof. e amigo Irineu Mazzaro pela sua sempre presente ajuda e discussões esclarecedoras.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida e que permitiu a realização deste trabalho. Ao Laboratório de Óptica de Raios-x e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pela caracterização das amostras.

À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela doação da chapa de nióbio e à Rima pela doação do pó de silício utilizados neste trabalho.

A Eloisa e Edson pela paciência e inestimáveis e fundamentais contribuições no meu trabalho, e que sempre me ajudaram quando precisei. Mais do que colegas de jornada, vocês foram verdadeiros amigos.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

Conhecimento não é aquilo que
você sabe, mas o que você faz com
aquilo que sabe.
(ADOUS HUXLEY)

RESUMO

Os metais refratários são considerados como a próxima geração de metais para alta temperatura. Entre estes, as ligas à base de Nb possuem uma combinação atraente de propriedades mecânicas e um alto ponto de fusão. No entanto, a aplicação destas ligas é restringida pela sua reduzida resistência à oxidação associada à natureza não protetora do Nb_2O_5 . Esta pesquisa contribui para mitigar esta limitação, usando revestimentos de difusão de Si processados por pack cementation para proteger a superfície de Nb metálico. Os revestimentos por difusão de Si têm um impacto positivo na resistência à oxidação a temperaturas elevadas. Em particular, o efeito da composição da pack mistura e da temperatura sobre as características dos revestimentos por difusão em Nb metálico foi avaliado. Nos procedimentos foram utilizados tempo de processamento de 6 horas e ativador com concentração 5 wt.% NH_4F . Para avaliar o efeito do teor de Si foram utilizados teores de 5 wt.%Si, 10 wt.%Si e 20 wt.%Si na pack mistura. O efeito da temperatura de processamento foi avaliado com a mesmas composições da pack à 1000°C e 1150°C. Posteriormente, as superfícies processadas foram caracterizadas em relação à estrutura de revestimentos, incluindo perfil de composição química, mapeamento químico, microestrutura de camadas intermetálicas esperadas e dureza. Os resultados mostraram que o aumento do teor de Si na pack mistura provoca um aumento da espessura dos revestimentos, tendência que é intensificada pelo aumento da temperatura de processamento. Após a deposição de Si na superfície dos substratos, a difusão preferencial de Nb para a superfície rica em Si resulta na formação de uma camada de NbSi_2 . A distorção dos parâmetros de rede desta fase no revestimento formado está associada à densidade de defeitos pontuais que o siliceto acomoda em sua estrutura ordenada e também pode ter uma contribuição de tensões residuais em consequência da diferença nos coeficientes de expansão térmica. Maior temperatura de processamento 1150°C, e maior teor de Si disponível, 20 wt.%Si, permitiram a formação de revestimentos com camada dupla de NbSi_2 junto a superfície externa e Nb_5Si_3 na interface com o substrato. Isso mostrou que os parâmetros de processamento influenciaram fortemente as características do reservatório de Si nos revestimentos.

Palavras-chave: Nióbio metálico. Pack cementation. Silicetos.

ABSTRACT

Refractory metals are referred as the next generation of high temperature metals. Among these, the Nb-based alloys have an attractive combination of mechanical properties and a high melting point. However, the application of these alloys is restrained by their reduce oxidation resistance associated with the non-protective nature of Nb₂O₅. This study contributes to mitigate this limitation by using Si diffusion coatings processed by pack cementation to protect the Nb metallic surface. Si diffusion coatings have a positive impact on oxidation resistance at elevated temperatures. In particular, the effect of the pack composition and the temperature on the characteristics of the diffusion coatings in metallic Nb was evaluated. Processing time was 6 hours and pack activator 5 wt.%NH₄F. To evaluate the effect of the Si content pack mixture of 5 wt.%Si, 10 wt.%Si and 20 wt.%Si were used. The effect of the processing temperature was evaluated using the same processing parameters of pack composition at 1000°C and 1150°C. Subsequently, as-processed surfaces were characterized regarding the structure of the coatings including chemical composition profile, EDS mapping, microstructure of the expected intermetallic layers and hardness. The results showed that the increasing in the Si content in the pack mixture increases the thickness of the coatings, a tendency that is also intensified by the increasing in the processing temperature. After deposition of Si on the surface of the substract, preferential diffusion of Nb to the surface rich in Si results the formation of a layer consisted of NbSi₂. The distortion of the lattice parameters of this phase in the coating that is formed is associated with the density of point defects that the silicide accommodates in its ordered structure and also can have a contribution of residual stress as a consequence of the difference in the thermal expansion coefficients. Higher processing temperature of 1150°C and higher Si content available, 20 wt.%Si, allowed the formation of double layer coating consisted of NbSi₂ near the outer surface and Nb₅Si₃ at the interface with the substrate. It showed that the processing parameters tested strongly influenced the characteristics of the Si reservoir in coatings.

Key-words: Diffusion Coatings. Metallic Nb. Silicides.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS INDUSTRIAIS	1
FIGURA 2 - EFEITO DE ALGUNS ELEMENTOS E LIGA NO PONTO DE FUSÃO NO NB	9
FIGURA 3 - EFEITO DO VANÁDIO, ZIRCÔNIO E TÂNTALO NO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO NB À 273K	11
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE FASES NB-O	13
FIGURA 5 - ANÁLISE TGA DE UMA LIGA DE NB AQUECIDA AO AR MOSTRANDO QUE A OXIDAÇÃO TEM INÍCIO À ~ 500°C.....	15
FIGURA 6 - ESQUEMA DO MECANISMO DE DIFUSÃO POR LACUNAS.....	16
FIGURA 7 - ESQUEMA DA LEI DE FICK	17
FIGURA 8 - PROCESSO DE PACK CEMENTATION	19
FIGURA 9 - DIAGRAMA DE FASES NB-SI	21
FIGURA 10 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS À A)1000°C B) 1300°C.....	22
FIGURA 11 - ILUSTRAÇÃO DOS EFEITOS DAS TENSÕES NOS PICOS DE DIFRAÇÃO	22
FIGURA 12 - MICROGRAFIA DA CHAPA DE NIÓBIO NO ESTADO DE FORNECIMENTO OBSERVADA POR MICROSCOPIA.	25
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DO NIÓBIO METÁLICO.....	26
FIGURA 14 - DIFRATOGRAMA DO PÓ DE SILÍCIO.....	27
FIGURA 15 - ESQUEMA DO CADINHO USADO NO PROCESSAMENTO.....	28
FIGURA 16 - FORNO INTI.....	29
FIGURA 17 - ESQUEMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DO EFEITO DO TEOR DE SI NA PACK MISTURA NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS.	29
FIGURA 18 - ESQUEMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DO EFEITO DA TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS.....	30
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	32
FIGURA 20 - MEDIDAS DA ESPESSURA PARA O CÁLCULO DA MÉDIA.....	33
FIGURA 21 - ESQUEMA DA DIFRAÇÃO DOS RAIOS X.....	33

FIGURA 22 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO DE INDENTAÇÃO	35
FIGURA 23 - CURVA DE DE CARREGAMENTO-DESCARREGAMENTO DE UM ENSAIO DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	36
FIGURA 24 - IMAGEM DAS INDENTAÇÕES REALIZADAS NO REVESTIMENTO E NO SUBSTRATO DE UMA AMOSTRA APÓS PROCESSAMENTO	37
FIGURA 25 - GRÁFICO DE DUREZA X DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE.....	38
FIGURA 26 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 5 WT.%SI À 1000°C POR 6H.....	40
FIGURA 27 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 10 WT.%SI À 1000°C POR 6H.....	40
FIGURA 28 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 20 WT.%SI À 1000°C POR 6H.....	41
FIGURA 29 - ESPESSURA DAS CAMADAS APÓS PROCESSAMENTO À 1000°C POR 6H.	41
FIGURA 30 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 5 WT.%SI À 1000°C 6H.....	42
FIGURA 31 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 10 WT.%SI À 1000°C 6H.....	42
FIGURA 32 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 20 WT.%SI À 1000°C 6H.....	42
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 5WT.%SI.....	43
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 10WT.%SI.....	43
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 20WT.%SI.....	44
FIGURA 36 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 5 WT. % SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.....	45
FIGURA 37 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 10 WT. % SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.....	45

FIGURA 38 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 20 WT.%SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.	46
FIGURA 39 - SURFACE MICROHARDNESS OF PROCESSED AT 1000 ° C.....	49
FIGURA 40 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 5 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	50
FIGURA 41 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 10 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	50
FIGURA 42 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 20 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	51
FIGURA 43 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPESSURAS DAS CAMADAS FORMADAS À 1000°C E À 1150°C.	51
FIGURA 44 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 5 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	52
FIGURA 45 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 10 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	53
FIGURA 46 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 20 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.	53
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 5WT.%SI.....	54
FIGURA 48 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 10WT.%SI.....	54
FIGURA 49 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 20WT.%SI.....	55
FIGURA 50 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 5 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.	56
FIGURA 51 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 10 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.	57
FIGURA 52 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 20 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.	57

FIGURA 53 - DIFRATOGRAMA DO PICO PRINCIPAL (1 1 1) DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE SI PROCESSADAS À 1150°C POR 6H.	58
FIGURA 54 – RELAÇÃO ENTRE DUREZA E DESLOCAMENTO DO PICO PRINCIPAL (1 1 1) DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM DIFERENTES TEORES DE SI PROCESSADAS À 1150°C.....	59
FIGURA 55 - MICRODUREZA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS À 1150°C.....	59
FIGURA 56 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% Si IN-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.	66
FIGURA 57 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% SI OUT-OF-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% SI OUT-OF-THE-PACK À 1150°C POR 6H.....	66
FIGURA 58 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 10 wt.% SI IN-THE-PACK À 1000°C B) 10 WT.% SI IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.	67
FIGURA 59 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% SI IN-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% SI IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS ESTATÍSTICAS DO BRASIL	6
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO.....	8
TABELA 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NB.....	10
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DE LIGAS COMERCIAIS DE NB	12
TABELA 5 - COMPONENTES DO PROCESSO DE PACK CEMENTATION.....	19
TABELA 6 - RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DE DESORDEM DE UM COMPOSTO INTERMETÁLICO	23
TABELA 7 - COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DE NB, NbI_2 , Nb_2O_5	24
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DAS PACK MISTURA UTILIZADAS NO PROCESSAMENTO.	27
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DAS PACK MISTURA NA PRIMEIRA FASE DO TRABALHO.....	30
TABELA 10 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMI-QUANTITATIVA DOS REVESTIMENTOS.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- at.% - Percentual em átomos
- CVD - Chemical vapor deposition
- DRX - Difração de raios X
- EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
- JPCDS - Joint Commitee on Powder Diffraction Standards (comissão mista sobre padrões de difração de pós).
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- PVD - Physical vapor deposition
- R_{PB} - Índice de Pilling-Bedworth
- u.a. - Unidade arbitrária
- wt.% - Porcentagem em peso

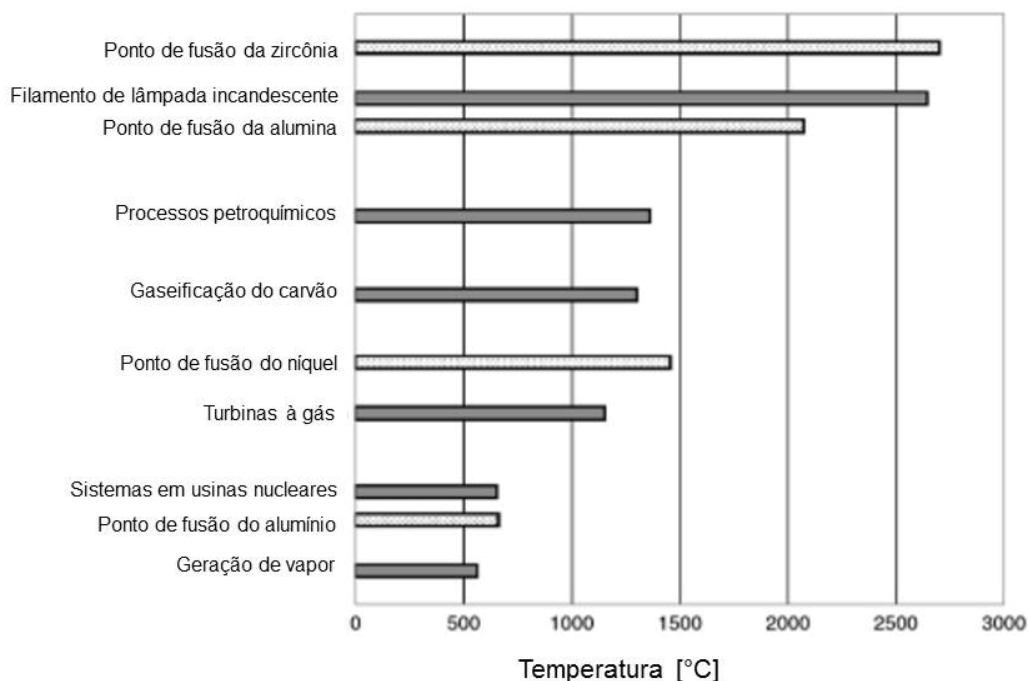
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	NIÓBIO.....	5
3.2	APLICAÇÕES	7
3.3	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	8
3.4	RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO	13
3.5	DIFUSÃO	16
3.6	REVESTIMENTOS POR DIFUSÃO.....	17
3.7	TENSÃO RESIDUAL.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	MATERIAL	25
4.2	PROCESSAMENTO.....	27
4.2.1	Estudo do efeito do teor de silício da pack mistura no processamento	29
4.2.2	Estudo do efeito da temperatura de processamento na superfície do substrato	30
4.2.3	Processamentos iniciais (inclusão de informações dos processamentos com o outro ativador).....	30
4.3	CARCTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	31
4.3.1	Microscopia	32
4.3.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	33
4.3.3	Difração de raios X.....	33
4.3.4	Indentação instrumentada	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1	EFEITO DO TEOR DE SILÍCIO.....	39
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA.....	49
6	CONCLUSÕES	60
7	TRABALHOS FUTUROS	61
8	REFERÊNCIAS	62
	ANEXOS	66

1 INTRODUÇÃO

Um grande número de processos industriais, como refino de petróleo, conversão de carvão e usinas nucleares, operam em ambientes severamente agressivos, caracterizados por altas temperaturas, pressões elevadas, grandes tensões em componentes individuais e presença em atmosfera oxidante e corrosiva, resultando em danos e induzindo à erosão. Equipamentos incluem turbinas à gás industriais e de aeronaves bem como turbinas à vapor, FIGURA 1. Todos esses processos exigem materiais que precisam ter boa performance para atender requisitos de durabilidade nessas temperaturas (Bose, 2007).

FIGURA 1 - TEMPERATURAS DE OPERAÇÃO DE ALGUNS PROCESSOS INDUSTRIAIS



FONTE: Adaptado de BOSE (2007).

Revestimentos têm sido utilizados por séculos para embelezamento de peças, como ocorre em jóias, e também para proteção de superfícies, como no caso da impermeabilização de cerâmicas. Em materiais para alta temperatura, que nestas condições possuem boas propriedades mecânicas, porém apresentam baixo desempenho à oxidação, o objetivo é promover a proteção da superfície contra a degradação. Aplicações típicas de revestimentos são turbinas à gás de aeronaves e sistema de propulsão de navios. (Birks, Meier, & Pettit, 2006).

Os revestimentos para alta temperatura devem atender a alguns requisitos, como resistência mecânica, boa adesão ao substrato, estabilidade térmica e custo competitivo. Nestes revestimentos é produzido um reservatório de elementos que quando submetido a determinadas condições térmicas forma-se uma superfície composta de óxido protetor (Galetz, 2015).

As ligas à base de Nb possuem uma combinação atrativa de propriedades mecânicas e um alto ponto de fusão (2468°C). No entanto, a baixa resistência à oxidação associada à natureza não protetora do Nb₂O₅ restringiu as aplicações de alta temperatura (MAJUMDAR et al., 2015).

Considera-se que os revestimentos por difusão de silício têm um impacto positivo na resistência à oxidação a temperaturas elevadas (Campbell, 2008). O Si é depositado na superfície da liga e a interdifusão com o Nb do substrato resulta em uma camada contínua de silicetos, que atua como um reservatório de Si, para manter o filme de óxido protetor de SiO₂. O filme de óxido de SiO₂ formado evita a difusão de íons de oxigênio para o material de base (VISHWANADH et al., 2013).

Pack cementation é um processo controlado por difusão controlada empregado para produzir um revestimento protetor em materiais de alta temperatura (MAJUMDAR et al., 2010). A técnica de pack cementation (cimentação em caixa) consiste em imergir as peças a serem revestidas em uma mistura de pós que contém o ativador e a espécie ativa (pack mistura). No processo de difusão com Si, a pack mistura contém Si, um ativador, que normalmente é um sal de halogeneto (NH₄F) e um material de enchimento inerte, tal como alumina (Al₂O₃), para evitar que a fonte do elemento de revestimento seja sinterizada a alta temperatura (Mévrel, Duret, & Pichoir, 1986). Muitos estudos foram realizados em revestimentos por difusão usando Al na proteção de ligas de Ni, avaliando o efeito dos parâmetros de processamento (tempo, temperatura e disponibilidade de Al na pack mistura), composição química da liga aluminizada, desempenho à oxidação, entre outros. No entanto, os revestimentos de difusão de Al não são adequados para proteger as ligas de Nb, em contraste com o carácter protetor dos filmes de SiO₂, que podem efetivamente proteger as ligas de Nb.

Muito já se estudou sobre revestimentos de difusão de alumínio em superligas de níquel, conseqüentemente há uma grande quantidade de informações disponível na literatura. Em contrapartida, apenas alguns estudos discutem a ligação entre parâmetros de processamento e as características dos revestimentos de difusão de

Si. Além disso, as pesquisas realizadas se concentram especificamente na liga Nb-1Zr-0,1C. Neste sentido, no presente trabalho optou-se por utilizar Si e Nb puros, constituindo um sistema binário Nb-Si, a fim de contribuir para a compreensão dos mecanismos responsáveis pela formação dos revestimentos por difusão de Si no Nb e características destas superfícies em função dos parâmetros de processamento.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo descrever como ocorre a interação entre Si e Nb entender as características dos revestimentos formados.

Para isso, foram avaliadas a influência da disponibilidade de Si presente na pack mistura e das condições de difusão nestes revestimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NIÓBIO

Em meados do século 17 diversos minerais foram coletados na bacia do Rio Columbia nos Estados Unidos e enviados ao Museu Britânico na Inglaterra. Dentre eles, havia um de coloração escura com veios dourados, o qual foi mantido num compartimento de vidro por 150 anos acreditando-se tratar de minério de ferro. Em 1801 o químico britânico Charles Hatchett analisou este material e descobriu que além de ferro, manganês e oxigênio, havia ali também um elemento novo e o chamou de colúmbio. Um ano depois o cientista sueco Andres Ekeberg relatou a descoberta um elemento químico dando o nome a ele de Tântalo (em homenagem ao deus grego Tântalo), cujas propriedades eram muito semelhantes ao elemento de Charles Hatchett. Inclusive, acreditou-se por muitos anos que os dois elementos eram na verdade somente um (tântalo). Em 1844 o químico alemão Heirich Rose esclareceu a questão e provou que colúmbio e tântalo eram elementos químicos distintos. O químico mudou o nome do primeiro para nióbio, em homenagem à Niobe, filha do deus Tântalo. O nome original colúmbio continuou sendo utilizado principalmente na Grã-Bretanha e Estados Unidos, até que em 1950 o comitê de nomenclaturas da IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) determinou que o nome do elemento fosse nióbio (Gupta & Suri, 1994).

Inicialmente o nióbio não tinha aplicação industrial. Porém, a partir de 1930 descobriu-se que pequena adição de nióbio melhorava enormemente as propriedades do aço, promovendo o aumento da resistência térmica, limite de elasticidade e tensão de escoamento. Em 1935 foi utilizado em superligas para aplicações em turbinas à gás, elevando-o à categoria de metal estratégico (IBRAM, 2012).

Até ao final da década de 50, o nióbio era obtido como um subproduto do tratamento das colombitas e tantalitas, e sendo minerais pouco disponíveis na natureza, possuíam elevados preços. A descoberta de grandes depósitos de pirocloro $[(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)]$, em 1954 no Canadá e em 1958 no Brasil (Araxá-MG) e diante da viabilidade técnica do seu aproveitamento no início da década de 60, ocorreu uma alteração no cenário de oferta, preços e da disponibilidade nos mercados (GUPTA e SURI, 1994; IBRAM, 2012; SILVA, 2013; VOJTECH, 2013).

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio e estão localizadas nos estados Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba. Apesar de outros países como Canadá, Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Rússia, Finlândia possuírem reservas, o Brasil é responsável por 95% da produção mundial.

As duas principais cidades produtoras são Araxá-MG e Catalão-GO, com capacidade de produção, respectivamente, de 6 Mt/ano e 0,9 Mt/ano de minério de pirocloro.

A TABELA 1 indica que as maiores exportações são de liga Fe-Nb com 46.982 toneladas em 2012. Já óxido de nióbio teve um valor expressivo no ano de 2011 com 1.808 toneladas. Dentre os países importadores da liga ferro-nióbio se destacam Holanda com 30% do total seguidos por China (22%), Cingapura (16%), Estados Unidos (14%) e Japão (9%). Óxido de nióbio é exportado para os Estados Unidos (58%), União Européia (26%) e Japão (16%) (Silva, 2013).

TABELA 1 - PRINCIPAIS ESTATÍSTICAS DO BRASIL

Discriminação		Unidade	2010 ^(r)	2011 ^(r)	2012 ^(p)
Produção	Concentrado ⁽¹⁾	(t)	63.329	64.657	82.214
	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	52.588	53.691	50.562
	Óxido de Nióbio	(t)	4.298	4.388	6.157
Importação	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	0	0	0
		(10 ³ US\$-FOB)	0	0	0
	Óxido de nióbio	(t)	0	0	0
		(10 ³ US\$-FOB)	0	0	0
Exportação	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	45.196	46.205	46.982
		(10 ³ US\$-FOB)	1.555.775,50	1.840.942,00	1.823.353,46
	Óxido de nióbio (NCM 28259090)	(t)	1.477	1.808	1.576
		(10 ³ US\$-FOB)	44.044,14	60.630,64	52.408,30
Consumo Aparente	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(t)	7.392	7.486	3.580
	Óxido de Nióbio (NCM 28259090)	(t)	2.821	2.580	4.581
Preço Médio*	Liga Fe-Nb ⁽²⁾ (NCM 72029300)	(US\$/t-FOB)	34.422,86	39.842,41	38.809,61
	Óxido de nióbio	(US\$/t-FOB)	29.820,00	33.534,64	33.254,00

Fontes: DNPM/DIPLAM-; MDIC/SECEX e empresas

(1) Dados em Nb₂O₅ contido no concentrado; (2) Dados em Nb contido na liga; (r) revisado, (p) preliminar. * Preço médio base exportação.

FONTE: SILVA (2013).

O emprego do nióbio está distribuído da seguinte forma: 75% na fabricação de aços microligados (sob a forma de ferronióbio); 12% são utilizados na fabricação de aços inoxidáveis resistentes ao calor (sob a forma de ferronióbio); 10% na produção de superligas (na forma de óxido de nióbio); e 3% para outros usos (SILVA, 2001).

3.2 APLICAÇÕES

Nióbio e ligas de nióbio são empregadas pelas indústrias aeroespacial, nuclear e de processos químicos (Davis, 1997). A aplicação mais realizada, como já discutido anteriormente, é como elemento de liga em aços, promovendo a formação de carbeto, e em superligas de níquel conferindo aumento de resistência por solução sólida, precipitação de carbeto e formação de fase coerente (Graham, Sutherlin, & Chang, 2001). Nióbio é adicionado a importantes superligas de níquel, como a liga INCONEL 718, com Ni (53%), Cr (18,6%), Fe (18,5%), Nb (5,3%), empregada na construção do motor à jato mais usado atualmente, o CFM56 da General Electric, contando com cerca de 300Kg de Nb de alta pureza. Outras aplicações em superligas são: INCONEL 706 (3% de Nb), INCONEL 625 (3,5% de Nb), René 62 e Udimet 630 (Pereira Júnior, 2010).

Seja utilizado com elemento de liga para melhorar uma propriedade específica de um material ou empregado para operar em altas temperaturas, o nióbio é freqüentemente preferível a outros materiais refratários, como o molibdênio, tântalo ou tungstênio, por apresentar a menor densidade dentre eles, além boa ductilidade à temperatura ambiente (Heisterkamp & Carneiro, 2001).

A liga C-103 tem sido amplamente usada em componentes de foguetes que exigem resistência moderada entre 1095°C a 1370°C. A liga Nb-1Zr apresenta boa resistência à danos por irradiação devido a sua baixa seção de choque para neutros térmicos tendo, portanto, em aplicações nucleares. As ligas C-129Y, FS-85 e Cb-752 são utilizadas na asa (leading edge), bico (nose caps) de veículos hipersônicos e foguetes e turbinas à gás (Davis, 1997).

Nióbio e suas ligas são estudadas como nova geração de materiais refratários que podem exceder a temperatura de aplicações das superligas de Ni (Menon, 2001).

Nióbio e suas ligas são potenciais materiais para operar em altas temperaturas em reatores nucleares e aplicações espaciais, uma vez que essas ligas possuem uma excelente combinação de propriedades metalúrgicas com resistência a danos por irradiação e alto ponto de fusão (MAJUMDAR et al., 2010). Entretanto, um dos maiores desafios em se utilizar ligas de Nb em temperaturas elevadas é a sua baixa resistência à oxidação, devido à natureza não protetiva do óxido que se forma (Nb_2O_5). Estudos mostram que essas ligas iniciam o processo de oxidação já em baixas temperaturas, à partir de 500°C (VISHWANADH et al., 2015).

3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Nióbio é um elemento localizado no período V-A da tabela periódica, juntamente com zircônio e molibidênio. As duas últimas camadas eletrônicas N e O são incompletas.

Em seu estado puro possui coloração cinza metálica. Dentre suas propriedades físicas se destaca o seu alto ponto de fusão 2468°C, apenas seis elementos químicos possuem valores mais altos (carbono, tungstênio, rênio, tântalo, osmio e molibidênio). Sua densidade é de 8,57g/cm³, valor baixo em relação aos outros metais refratários, é o que viabiliza seu uso em aplicações em que é importante a redução de peso. Sua estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC) até seu ponto de fusão e não possui alótropos.

Possui baixa seção de choque para neutrons térmicos de 1,1 barns o que viabiliza o seu uso em reatores nucleares (Gupta & Suri, 1994). Algumas propriedades físicas do Nb se encontram na TABELA 2.

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO NIÓBIO

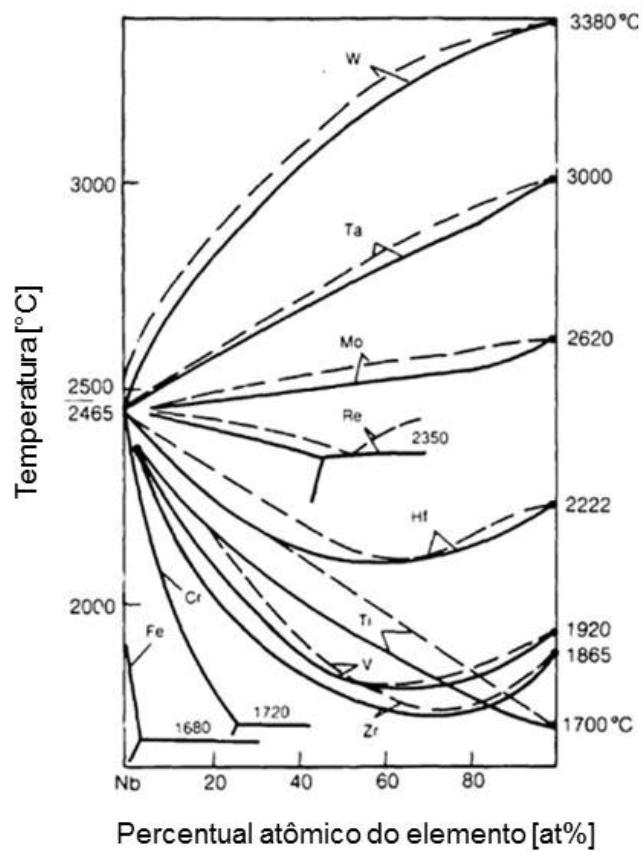
PROPRIEDADE	VALOR
Número atômico	41
Massa atômica [u]	92,91
Densidade à 20°C [g/cm ³]	8,57
Configuração eletrônica	4s ² , 4p ⁶ , 4d ⁴ , 5s ¹
Estrutura cristalina	CCC
Ponto de fusão [°C]	2468
Ponto de ebulição [°C]	4927
Choque para neutros térmicos [barns]	1,1
Condutividade térmica à 300°C [W/m.K]	58,50

FONTE: Adaptado de GUPTA e SURI (1994); DAVIS (1997).

As propriedades do nióbio e das ligas de nióbio possuem forte dependência da quantidade de elementos substitucionais e na forma como eles estão arranjadas no metal (Gupta & Suri, 1994). Se por um lado a adição de Cr, Ti e V em Nb puro têm demonstrado aumentar a resistência à oxidação do elemento, por outro isso leva a uma redução na fluência, além da drástica diminuição no ponto de fusão do material

(MAJUMDAR et al., 2010). O efeito de alguns elementos no ponto de fusão do Nb está apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2 - EFEITO DE ALGUNS ELEMENTOS E LIGA NO PONTO DE FUSÃO NO NB



FONTE: Adaptado de ANTON et al. (1989).

A TABELA 3 traz algumas propriedades mecânicas do Nb de acordo com a temperatura.

TABELA 3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DO NB

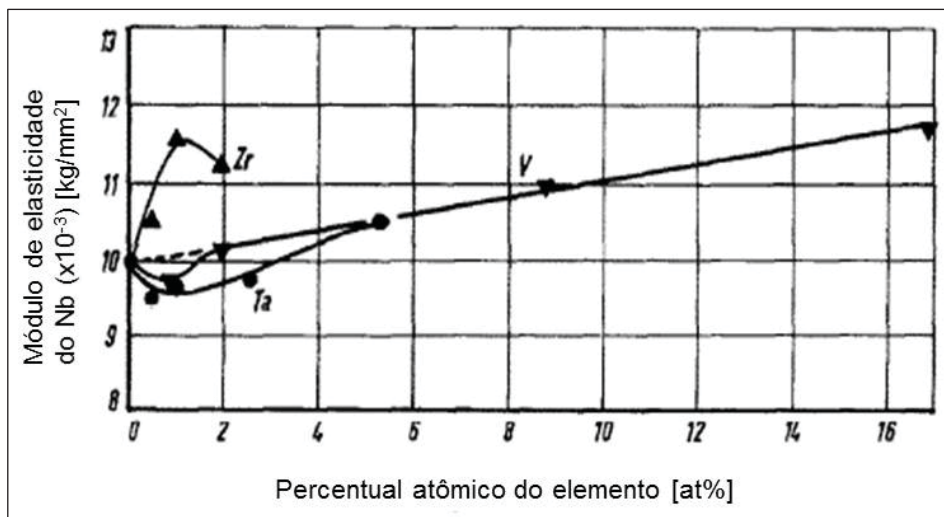
PROPRIEDADE	VALOR	TEMPERATURA
Resistência à tração	172 Mpa	à 20°C
	103 Mpa	à 799°C
	34 MPa	à 1199°C
Limite de elasticidade	103 Mpa	à 20°C
	69 Mpa	à 799°C
	14 Mpa	à 1199°C
Módulo de Young	98,5 Gpa	à 20°C
	82,7 Gpa	à 799°C
	75,8 Gpa	à 1199°C
	51,7 Gpa	à 1788°C
Temperatura de recristalização	899 - 1204°C	
Temperatura de transição dúctil-frágil	<-126°C	

FONTE: GUPTA E SURI (1994).

Para aplicações em alta temperatura, elementos de liga pode ser adicionados para melhorar as propriedades mecânicas do nióbio. A adição de elementos com amplo limite de solubilidade no Nb, como o Mo (1-3%), W e Ta (10-30%), provoca o endurecimento por solução sólida e aumenta tanto o módulo de elasticidade como limite de escoamento (MAJUMDAR et al., 2010). O efeito da adição de alguns elementos no módulo de elasticidade do nióbio pode ser observado na

FIGURA 3.

FIGURA 3 - EFEITO DO VANÁDIO, ZIRCÔNIO E TÂNTALO NO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO NB À 273K



FONTE: Adaptado de HARRIS (1967).

As ligas de nióbio que se destacam são aquelas formadas por vizinhos da tabela periódica dos grupo IV-A e VI-A, como o titânio, zircônio, háfnio, vanádio, tântalo, cromo, molibidênio e tungstênio. Estes elementos têm solubilidade total no nióbio. As ligas de nióbio comerciais mais comuns com suas respectivas composições são listadas na TABELA 4.

Em ligas com alta resistência mecânica utilizam soluções sólidas com W e/ou Ta. As adições de Zr e Hf em conjunto com C para formar precipitados de carbeto (ZrC, HfC) é o mecanismo primordialmente usado para se obter ligas de Nb com a maior resistência mecânica (DAVIS, 1997; ANTON et al., 1989).

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DE LIGAS COMERCIAIS DE NB

LIGA COMERCIAL	ADIÇÃO DE ELEMENTO DE LIGA, %
Baixa resistência - alta ductilidade	
Nb-1Zr	1 Zr
D-14, B-33	5 Zr
C-103	10 Hf, 1 Ti, 0,7 Zr
Cb-753	5 V, 1,25 Zr
D-36	10 Ti, 5 Zr
Resistência e ductilidade moderadas	
PWC-11	1 Zr, 0,1 C
SCb-291	10 W, 10 Ta
C-129Y	10 W, 10 Hf, 0,1Y
Cb-752	10 W, 2,5 Zr
D-43	10 W, 1 Zr, 0,1 C
FS-85	28 Ta, 11 W, 0,8 Zr
SU-16	10 W, 3 Mo, 2 Hf
B-66	5 Mo, 5 V, 1 Zr
AS-55	10 W, 1 Zr, 0,06 Y
Alta resistência	
Cb-1	30 W, 1 Zr, 0,05 C
B-88	28 W, 2 Zr, 0,07 C
Su-31	17 W, 3,5 Zr, 0,12 C, 0,05 Si
Cb-132M	20 Ta, 15 W, 5 Mo, 1 Zr, 0,1 C
F-48	15 W, 5 Mo, 1 Zr, 0,05 C
F-50	15 W, 5 Mo, 5 Ti, 1 Zr, 0,05 C
WC-3009	30 Hf, 9 W

FONTE: GUPTA e SURI (1994); MAJUMDAR et al. (2010).

Begley e Bechtold (1961) estudaram o efeito da adição de alguns elementos nas propriedades mecânicas no Nb em diferentes temperaturas.

À temperatura ambiente, V e Cr tiveram o maior impacto na resistência mecânica, apresentando os maiores valores; já Ti e Hf demonstraram os menores resultados. Elementos como Mo e W resultaram na diminuição da ductilidade.

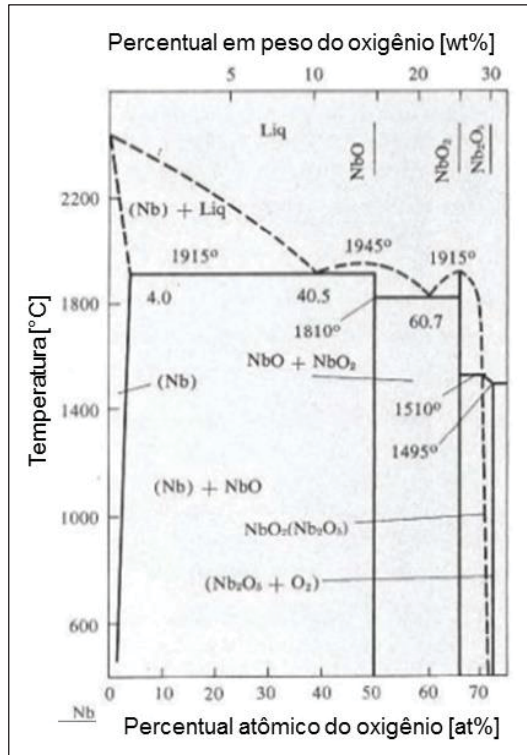
À 1095°C Zr e V mostraram os maiores valores de resistência mecânica, em contrapartida o Ti demonstrou pouco efeito. Mo, W e Hf conferem resistência moderada.

3.4 RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

Nióbio possui alta solubilidade para o oxigênio, sendo este absorvido pela superfície do óxido que se forma a partir de 400°C. Nos primeiros estágios da oxidação um filme de óxido se forma devido à reação do metal com o oxigênio. As próximas etapas envolvem o transporte de oxigênio para o metal e /ou transporte de átomos de Nb através da camada de óxido. A taxa de oxidação é governada pela taxa deste transporte. Se os filmes de óxido forem porosos, pouco aderentes, se destacam facilmente ou são voláteis, eles não representam uma barreira eficiente contra à oxidação (Campbell, 2008).

O Nióbio reage prontamente com O₂, H₂O, CO, CO₂, N₂ em temperaturas elevadas. Esses gases são componentes do ar, de gases residuais em sistemas a vácuo, impurezas em gases inertes e frequentemente são produtos de decomposição de compostos (Inouye, 1984). O diagrama de fases Nb-O apresentado na FIGURA 4 mostra que quatro fases Nb-O podem existir: uma solução sólida de oxigênio em nióbio, óxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) (Lyakishev, 1985).

FIGURA 4 - DIAGRAMA DE FASES NB-O



FONTE: Adaptado de LYKIASHEV (1985).

Por outro lado, se as camadas que se formam são compactas, aderentes e livres de poros, o transporte das espécies se torna difícil, resultando numa diminuição da taxa de oxidação ao longo do tempo (Campbell, 2008).

N. B. Pilling e R. E. Bedworth dividiram os metais oxidáveis em dois grupos: os que formam camada de óxido protetiva e os que formam camada de óxido não-protetiva (Davis, 1997). Para calcular o índice de Pilling-Bedworth tem-se a seguinte relação dada pela equação (1):

$$\frac{\text{Volume de 1 mol do óxido formado}}{\text{Volume de 2 mols do metal}} \quad (1)$$

Onde os volumes podem ser calculados através do peso molecular e atômico e das densidades das fases. Se:

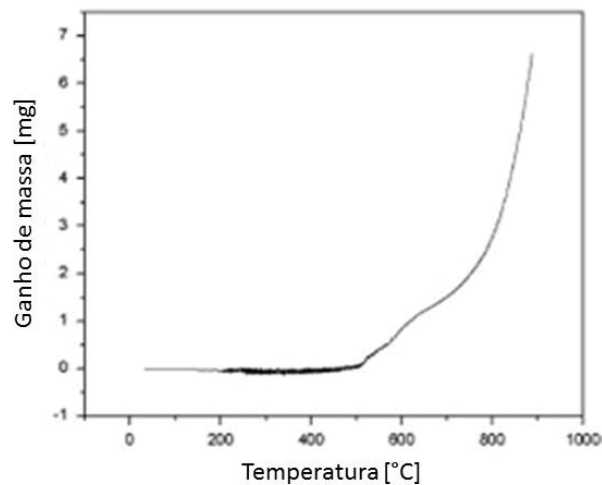
- $R_{PB} < 1$: camada de óxido muito fina, quebradiça, não confere proteção. Ex.: Mg

- $R_{PB} > 2$: camada de óxido lasca, não confere proteção. Ex.:Fe
- $1 < R_{PB} < 2$: camada de óxido é protetiva. Ex.: Al, Ti, Cr

No caso específico do Nb este índice tem valor 2,68. Os valores reportados de coeficientes de expansão térmica para o Nb e o Nb_2O_5 são de $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e 1 a $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente. Devido a esta grande diferença entre os coeficiente, aproximadamente 4 vezes, surgem tensões entre o óxido e material, resultantes dos ciclos de aquecimento e resfriamento. Sendo de natureza quebradiça, o filme de óxido não consegue acomodar estas tensões geradas, o que leva à formação de rachaduras e descolamento do filme (VISHWANADH et al., 2013)

Um experimento realizado por Vischwanadh et al. (2013) teve como um dos objetivos avaliar a resistência à oxidação de uma liga de Nb com composição (Nb-1Zr-0,1C). A FIGURA 5 mostra três faixas distintas de temperatura e os respectivos ganhos de peso em cada uma delas. Até 500°C o ganho de peso é desprezível. Na faixa de temperatura entre 500°C até 630°C ocorre um ganho gradual. À partir de 630°C existe um acentuado aumento de peso, indicando que a oxidação da liga com composição (Nb-1Zr-0,1C) acelera à partir de 500°C . O aumento da massa à partir de 630°C pode ser devido à trincas na camada de óxido ou à formação de uma outra camada de óxido.

FIGURA 5 - ANÁLISE TGA DE UMA LIGA DE NB AQUECIDA AO AR MOSTRANDO QUE A OXIDAÇÃO TEM INÍCIO À $\sim 500^\circ\text{C}$

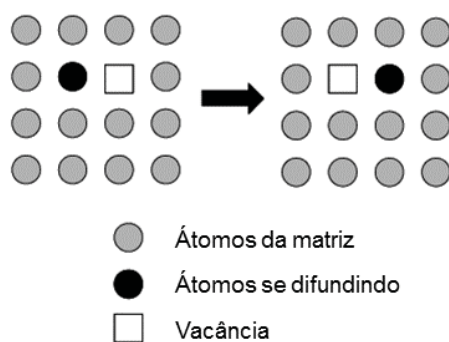


FONTE: Adaptado de VISHWANADH et al. (2013).

3.5 DIFUSÃO

Difusão é o transporte de matéria de um ponto a outro por meio do movimento térmico de átomos e moléculas. É relativamente rápida em gases, lenta em líquidos e muito lenta em sólidos. Para compreender a difusão em sólidos, faz-se necessário conhecer a posição desses átomos na rede e a maneira como eles se movimentam nos materiais. O mecanismo de difusão atômica em sólidos cristalinos está estreitamente conectada com os defeitos. As lacunas são consideradas como a principal forma de defeitos termicamente induzidos, sendo a movimentação dos átomos pelas vacâncias o principal mecanismo através do qual ocorre a difusão. Cada átomo se move na rede cristalina trocando de posições com as lacunas da vizinhança, como mostra a FIGURA 6.

FIGURA 6 - ESQUEMA DO MECANISMO DE DIFUSÃO POR LACUNAS

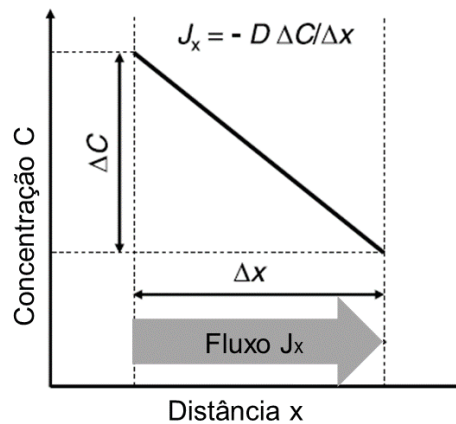


FONTE: Adaptado de MEHRER (2007).

Os processos de difusão são controlados pela Lei de Fick, equação (2). A direção do fluxo J_x [quantidade de partículas $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$] das espécies na direção x é oposto do gradiente de concentração $\frac{\partial C}{\partial x}$ [quantidade de partículas m^{-4}], FIGURA 7. Este gradiente é a força motriz que induz a reação entre as espécies, e a difusão ocorre até que se elimine a diferença de concentração. O fator de proporcionalidade é chamado de coeficiente de difusão D [m^2/s] ou difusividade das espécies.

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

FIGURA 7 - ESQUEMA DA LEI DE FICK



FONTE: Adaptado de MEHRER (2007).

A difusão em sólidos tem uma relação estreita com a temperatura, sendo alta em temperaturas mais elevadas, e baixa em condições mais amenas, acompanhando a densidade de lacunas. A equação de Arrhenius, equação (3), mostra a dependência exponencial do coeficiente de difusividade com a temperatura (Mehrer, 2007):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (3)$$

ΔH = energia de ativação (J/mol)

T = temperatura absoluta (K)

$R = 8,3145 \times 10^{-3}$ (KJ mol⁻¹ K⁻¹)

3.6 REVESTIMENTOS POR DIFUSÃO

Muitas abordagens têm sido feitas para melhorar a resistência à oxidação do nióbio em temperaturas mais elevadas (> 1000°C). Uma das tentativas para impedir a reação e solubilização do oxigênio é a adição de elementos de liga ao nióbio, enquanto a outra estratégia é a aplicação de um revestimento superficial (VOJTECH, 2013; MAJUMDAR et al., 2015; VISHWANADH et al., 2015). Se por um lado agregar elementos como o cromo, alumínio, titânio e tungstênio à constituição das ligas de nióbio melhora a resistência destas à oxidação, por outro lado esse

procedimento não pode comprometer outras propriedades do sistema. Como alternativa, as pesquisas se concentram no desenvolvimento de revestimentos para melhorar o comportamento frente à oxidação das ligas de nióbio para altas temperaturas de serviço (Davis, 1997). No caso específico do Nb (ANTON et al., 1989) e (Levy, Falco, & Herring, 1974) mostraram que a difusão de Si na superfície das ligas de Nb pode melhorar esta condição. Além do aumento da resistência à oxidação em temperaturas elevadas, a difusão com este elemento tem mostrado bons resultados também com relação à corrosão à quente em sais fundidos, carburização (Campbell, 2008).

Um estudo realizado por (Levy, Falco, & Herring, 1974) analisou o comportamento de ligas de nióbio em altas temperaturas (até 1371°C). As ligas que tiveram superfícies modificadas com silício apresentaram excelente resistência à oxidação devido à formação de uma camada de protetora de óxido SiO₂, a qual representa uma efetiva barreira contra a infiltração de oxigênio (Campbell, 2008).

Existem vários métodos através dos quais a adição de Si na superfície de um material pode ser feita, tais como PVD (physical vapor deposition), CVD (chemical vapor deposition), pack cementation, plasma, feixe de elétrons. Entretanto, muitos destes processos apresentam diversas limitações. Os processos PVD, por exemplo, formam camadas em que limitada espessura é alcançada, além de difícil operação com peças de complexa geometria. O método CVD é aplicado em um número restrito de revestimentos e torna-se complicado no caso de revestimentos cerâmicos. Para contornar as limitações dos processos CVD, desenvolveu-se a técnica de PACVD (plasma-assisted chemical vapour deposition), porém a baixa taxa de deposição restringe o uso dessa técnica para filmes e revestimentos com espessuras menores que 1µm. A técnica de aspensão térmica tem sido bastante utilizada devido ao baixo custo e fácil operação, porém forma revestimentos não uniformes, com alta porosidade e pouca ligação mecânica com o substrato.

Pack cementation (cementação em caixa) é um processo de difusão controlada mais utilizado na formação de revestimentos em materiais para alta temperatura, e cujo objetivo é proteger a superfície do substrato contra a oxidação a custo competitivo (MAJUMDAR et al., 2005). Os revestimentos formados apresentam forte ligação metalúrgica com o substrato e possuem a vantagem de oferecer um controle da espessura da camada depositada até 200µm. Há a possibilidade de depositar vários elementos simultaneamente além de ser aplicável para peças de geometrias e

tamanhos diversos. A limitação está em se tratar de um processo termo-ativado, a difusão no estado sólido ocorre em temperaturas bastante elevadas, o que pode alterar a microestrutura e as propriedades mecânicas do substrato (Mévrel, Duret, & Pichoir, 1986).

Os quatro principais componentes deste processo são mostrados na TABELA 5:

TABELA 5 - COMPONENTES DO PROCESSO DE PACK CEMENTATION

COMPONENTE	EXEMPLO
Substrato	Ligas de Nb, Ni, Ti
Pó contendo o elemento a ser difundido na superfície do substrato	Cr, Si, Al
Haleto ativador	NaCl, NaF, NH ₄ Cl
Pó contendo um material de enchimento inerte	Al ₂ O ₃ , SiO ₂

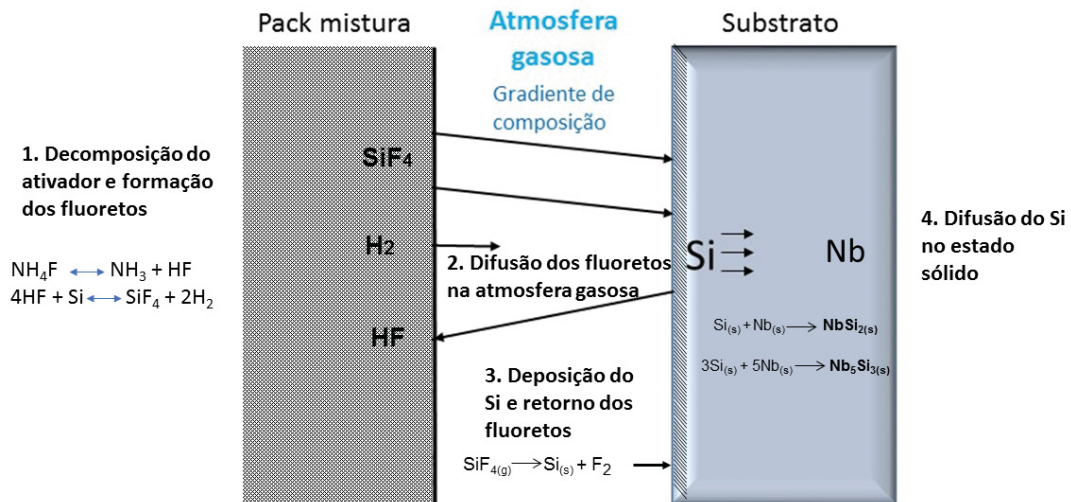
FONTE: Adaptado de BIANCO, HARPER e RAPP (1991).

O pó contendo a espécie a ser difundida, o haleto ativador e o pó de material inerte são misturados, formando a pack mistura. As peças a serem revestidas são devidamente limpas, colocadas dentro de uma caixa e então imersas nesta mistura. A caixa é vedada e selada e conjunto é submetido a temperatura de processamento (Bianco, Harper, & Rapp, 1991).

De forma geral, o processo de pack cementation pode ser dividido em quatro passos inter-relacionados (YUAN et al., 2013), onde estão ilustrados na FIGURA 8.

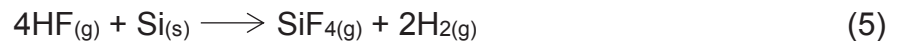
1. Estado de equilíbrio termodinâmico entre o ativador e o material, que determina a pressão de vapor das espécies gasosas ativas contidas na pack mistura;
2. Difusão no estado gasoso dos haletos metálicos da pack para a superfície do substrato, regidos pelos gradientes de potencial químico da fase gasosa e a superfície onde será depositado o elemento;
3. Reações na superfície do substrato para depositar os elementos químicos e realimentar a formação dos produtos vapor;
4. Difusão no estado sólido de elementos químicos depositados para o interior do substrato.

FIGURA 8 - PROCESSO DE PACK CEMENTATION



FONTE: Adaptado de LEVINE E CAVES (1974).

Inicialmente, os haletos metálicos são formados e transportados através da fase gasosa para a superfície do substrato, conforme as equações (4) e (5):



O haleto dissocia-se na superfície do substrato e o átomo de Si é depositado, de acordo com a equação (6):

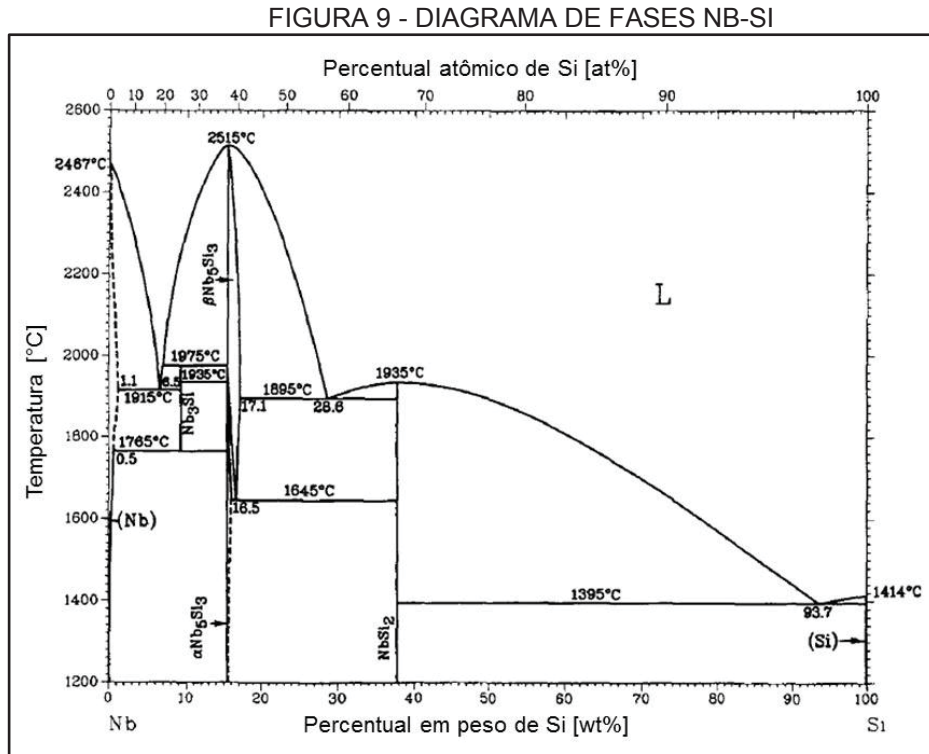


Depois de deixar o metal na superfície, o halogênio retorna para reagir com novos átomos de metal do pó, mantendo o processo contínuo, equação (7) e equação (8).



Os produtos da interdifusão do Si e do Nb dependerão da constituição do substrato, temperatura e tempo de processamento.

Uma estimativa da composição da fase formada pode ser feita através do diagrama de fases (SCHLESINGER et al., 1993), conforme FIGURA 9. No diagrama é possível verificar o intervalo de composição que favorece a formação dos intermetálicos NbSi_2 e Nb_5Si_3 .

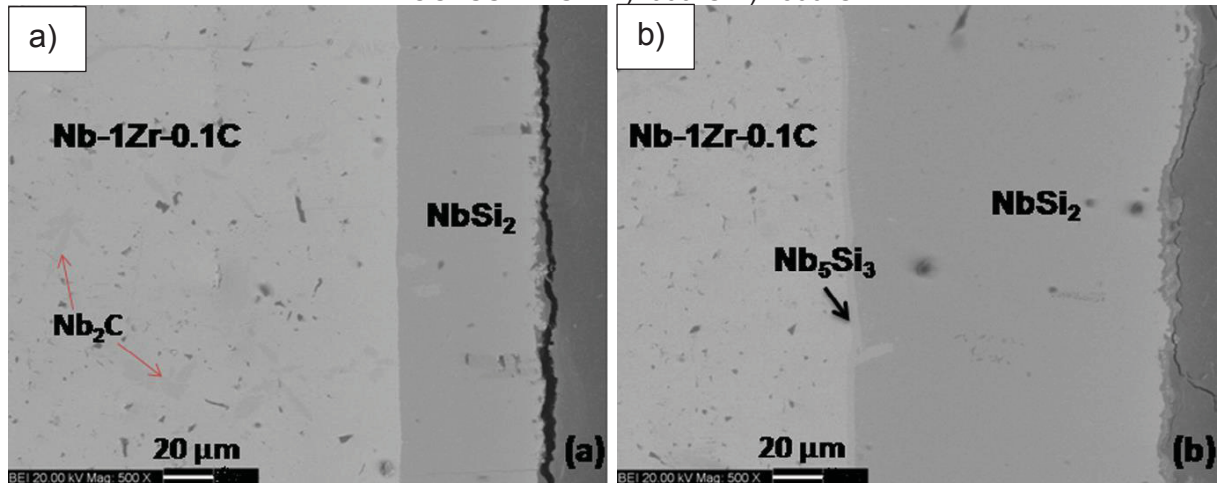


FONTE: Adaptado de SCHLESINGER et al. (1993).

O trabalho realizado por Majumdar et al. (2015) estudou a formação de silicetos em uma liga de nióbio (Nb-1Zr-0,1C) através da técnica de pack cementation por 6 horas modificando os parâmetros de processamento. Utilizando pack mistura contendo entre 1-20 wt.%Si em temperaturas de processamento até 1300°C, o revestimento é constituído apenas por numa única camada de NbSi_2 , formado através da difusão outwards do Nb do substrato para a superfície. Em contraste, superfícies processadas com 10 wt.%Si em temperaturas acima de 1300°C, destaca-se a presença de duas camadas, uma externa composta de NbSi_2 e uma interna composta de Nb_5Si_3 , formado pela difusão inwards do Si vindo da camada externa (MAJUMDAR et al., 2015; VISHWANADH et al., 2015). Esses resultados confirmam que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou os mecanismos de difusão formação da camada. A FIGURA 10 mostra os revestimentos formados por difusão de Si à

1000°C e 1300°C, evidenciando a relação com entre a fase formada com a temperatura de processamento.

FIGURA 10 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS À A) 1000°C B) 1300°C

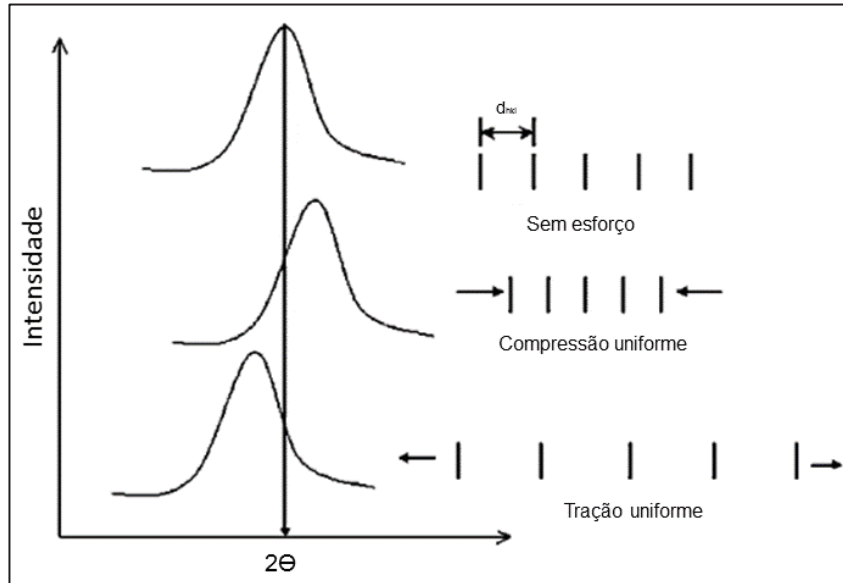


FONTE: MAJUMDAR et al. (2015).

3.7 TENSÃO RESIDUAL

Tensões residuais são aquelas que permanecem na peça quando todas as forças externas e/ou gradientes de temperatura que originam estas tensões são removidas (Lu, 1996). Nas redes cristalinas podem ter origem em lacunas, defeitos pontuais, diferenças nos coeficientes de expansão térmica, e podem causar distorções na rede cristalina. Estas variações podem ser detectadas em análises de DRX, afetando as posições dos picos de difração na análise com DRX (JENKINS & SNYDER, 1996). No caso de uma redução da distância interplanar, há indícios de tensão de compressão na superfície, fazendo com que os picos de difração desses planos sejam deslocados para um valor de 2θ maior. Por outro lado, um aumento da distância interplanar resulta num deslocamento de picos para um valor de 2θ menor, indicando tensão trativa (BANDYOPADHYAY *et al.*, 2005).

FIGURA 11 - ILUSTRAÇÃO DOS EFEITOS DAS TENSÕES NOS PICOS DE DIFRAÇÃO



Fonte: BANDYOPADHYAY et al. (2005).

Os intermetálicos podem existir em composições estequiométricas ou fora delas, sendo que algumas fases compensam a diferença na estequiometria através de lacunas (ausência do átomo numa posição da rede) e átomos anti-site (elementos que trocaram de lugar na estrutura) (Mehrer, 2007). Para um intermetálico AB formado por dois metais ou um metal e um semi-metal, a TABELA 6 relaciona alguns elementos de desordem na rede.

TABELA 6 - RELAÇÃO DOS ELEMENTOS DE DESORDEM DE UM COMPOSTO INTERMETÁLICO (sem correções, apenas alterei a posição no texto da da tabela 6, optei por mantê-la)

L_a	Lacuna na sub-rede de A
L_b	Lacuna na sub-rede de B
B_a	Anti-site do átomo B na rede de A
A_b	Anti-site do átomo A na rede de B

FONTE: Adaptado de MEHRER (2007).

No caso específico do NbSi₂, a existência destes defeitos pode impactar nos resultados do DRX através de deslocamentos nas posições dos picos, os quais formam correlacionados com os definidos pelas cartas.

Torna-se relevante o conhecimento do coeficiente de expansão térmica dos revestimentos de silicetos de Nb, a fim de prever o grau de tensão entre este intermetálico e o substrato de Nb (Raj, 2015). Na TABELA 7 estão os valores dos coeficientes para Nb, NbSi₂, Nb₂O₅ e SiO₂.

TABELA 7 - COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DE NB, NBSi₂, Nb₂O₅

Nb	$7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
NbSi ₂	$9,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Nb ₂ O ₅	$2,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
SiO ₂	$9,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

FONTE: PERRY (2011); ALLAM, BOULET e RECORD (2014); VISHWANADH et al. (2013).

Neste caso, o coeficiente de expansão do siliceto é superior ao Nb, podendo esperar tensões residuais compressivas na superfície.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O substrato empregado foi nióbio metálico laminado com 3 mm de espessura. A chapa foi fornecida pela mineradora CBMM.

Para análise do material, a chapa de nióbio foi cortada em corpos de prova de dimensões de 10 mm x 10 mm x 3 mm. A fim de garantir uma padronização no processamento e paridade de todas as amostras, uma superfície da amostra foi preparada na lixadeira metalográfica da marca Arotec modelo Aropol S com lixas de granulometrias 200, 320, 600, 1200 mesh, e foram polidas com pasta de diamante de 1 μm . Depois foram limpas com álcool e submetidos à limpeza ultrassônica com álcool por 5 minutos no equipamento Unique USC-700. A FIGURA 12 mostra a superfície da chapa de nióbio no estado de fornecimento através de microscopia, onde observa-se os contornos de grão do material. A análise do difratograma, FIGURA 13, indicou a presença apenas de Nb (CCC), e mostra que o material é monofásico.

FIGURA 12 - MICROGRAFIA DA CHAPA DE NIÓBIO NO ESTADO DE FORNECIMENTO OBSERVADA POR MICROSCOPIA.

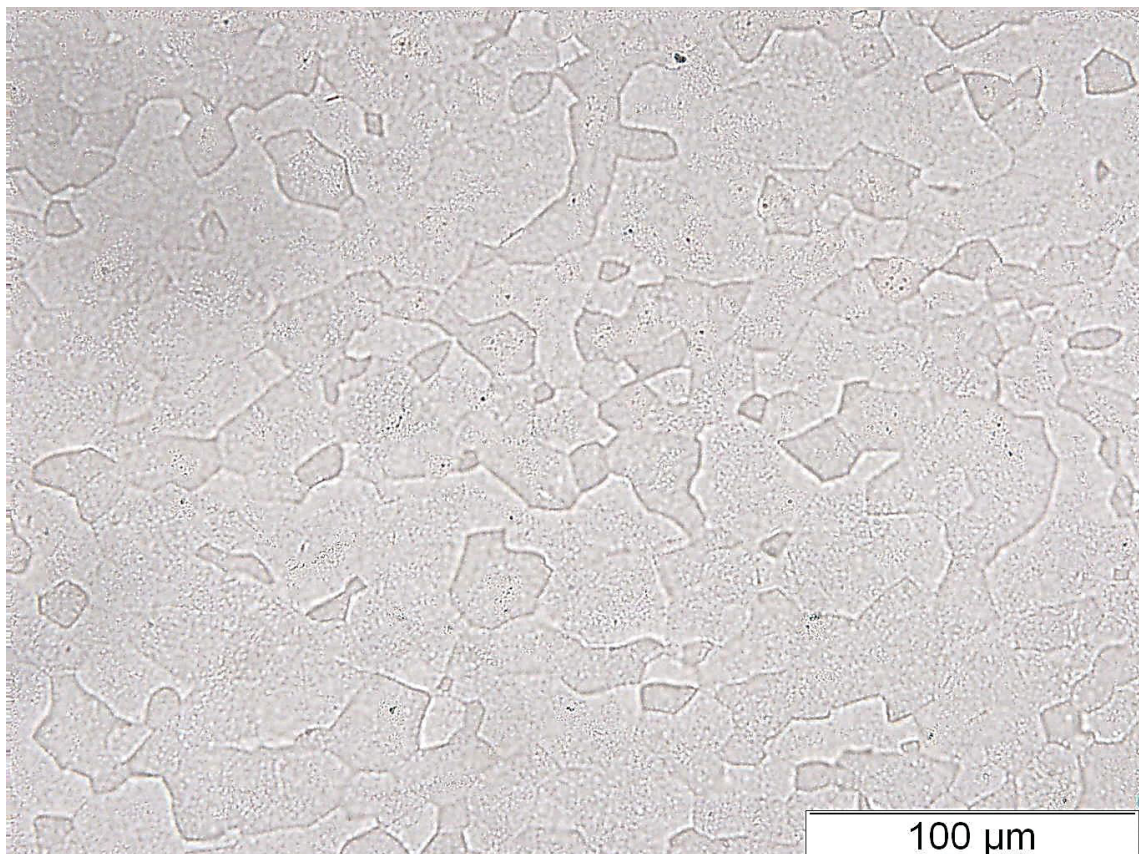
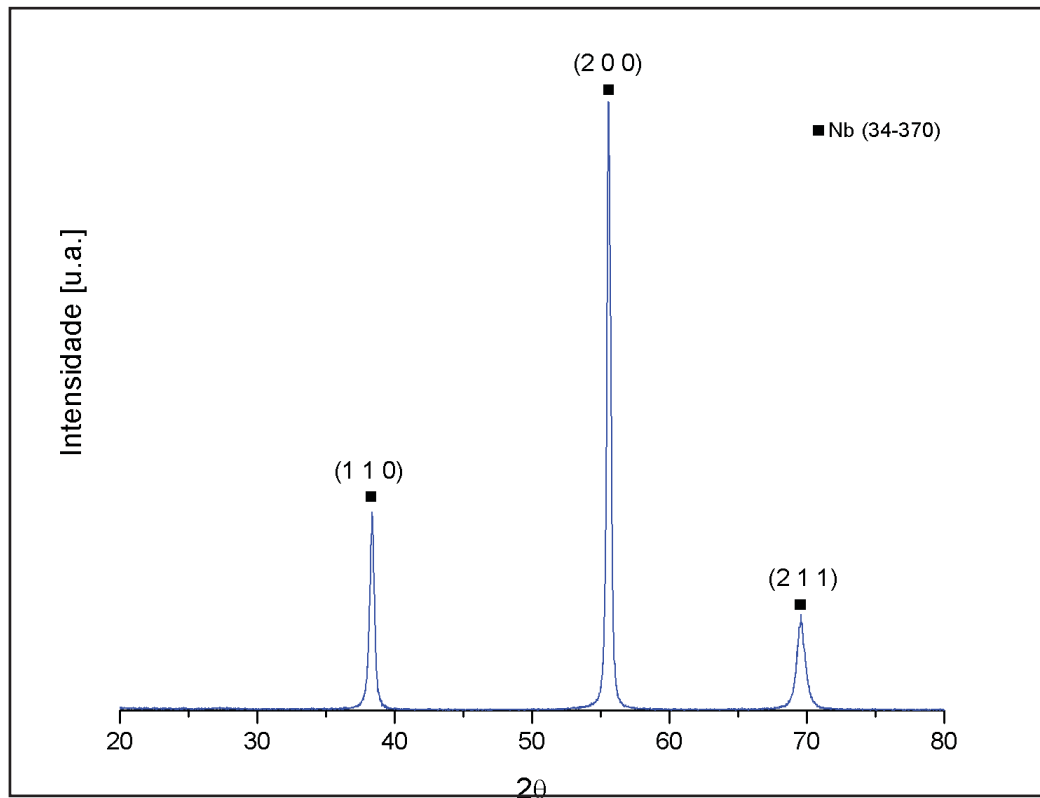


FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DO NIÓBIO METÁLICO.



A dureza superficial foi medida por nanoindentação e apresenta dureza de $2,11 \pm 0,01$ Gpa.

O silício em pó utilizado no experimento foi fornecido pela empresa RIMA. A análise no DRX confirmou a presença apenas de silício, conforme FIGURA 14. O pó apresenta granulometria entre 50 e 100 μm .

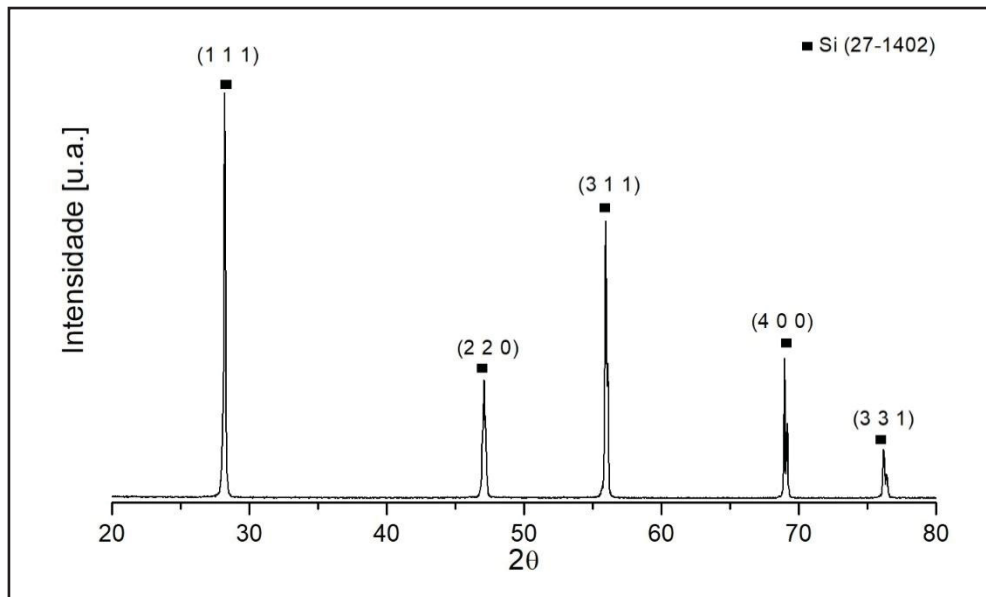


FIGURA 14 - DIFRATOGRAMA DO PÓ DE SILÍCIO.

4.2 PROCESSAMENTO

No processamento foram utilizadas três composições distintas de pack mistura, descritas na TABELA 8. Fixou-se a mesma quantidade de ativador para as três misturas, que é de 5 wt.% NH_4F , e se diferenciam entre si pela quantidade espécie ativa presente. O teor de Al_2O_3 foi ajustado para manter a proporção dos componentes em 100%.

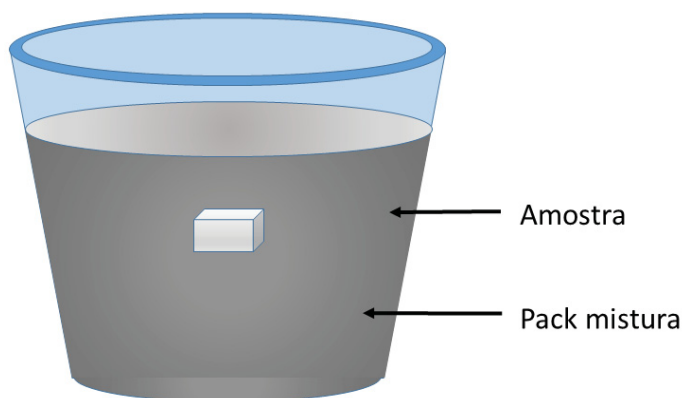
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DAS PACK MISTURA UTILIZADAS NO PROCESSAMENTO.

	wt.% Si	wt.% NH_4F	wt.% Al_2O_3
Pack mistura 1	5	5	90
Pack mistura 2	10	5	85
Pack mistura 3	20	5	75

No processamento foram utilizados cadinhos e tampa da marca Chiarotti (A-40) de porcelana refratária, cujos elementos preponderantes são: óxido de zircônio e óxido de alumínio. O conjunto foi lavado com álcool, seco e então levado juntamente com a mistura para a estufa, mantidos a uma temperatura de 100°C por 1 hora, com o objetivo de desumidificar os materiais.

O procedimento aplicado foi o in-the-pack, no qual a pack mistura é colocada no cadinho até o preenchê-lo completamente, e 3 amostras são imersas neste pó. Um esquema do procedimento está ilustrado na FIGURA 15.

FIGURA 15 - ESQUEMA DO CADINHO USADO NO PROCESSAMENTO.



FONTE: O autor (2016).

Uma vez colocada a tampa, o cadinho é então selado com a argamassa cerâmica referência Placibar UG da marca IBAR, aplicada entre a tampa e o cadinho, a fim de evitar a infiltração de oxigênio. O conjunto é levado para a estufa para secar a uma temperatura de 100°C por 1 dia.

Com o objetivo de minimizar a oxidação dos materiais, o experimento foi realizado em forno com atmosfera inerte não circulante. Os cadinhos já preparados foram retirados da estufa e colocados dentro do forno tubular à vácuo da marca INTI, FIGURA 16, sendo este então fechado. Foram realizadas 3 purgas no forno em atmosfera estanque com argônio 2.2 para reduzir a presença de oxigênio dentro da câmara. Em seguida, iniciou-se o processo de aquecimento, empregando uma taxa de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até atingir a temperatura de processamento, 1000°C e 1150°C. Quando atingiu a temperatura de processamento, esta foi mantida durante de 6 horas. Após esse período, o forno iniciou o resfriamento e foi desligado em torno de 300°C. O fluxo de argônio também foi interrompido nesta temperatura. Quando o forno atingiu a temperatura ambiente, os cadinhos foram retirados do equipamento. Majumdar et al. (2015) fizeram a difusão do Si em uma liga de Nb (Nb-1Zr-0,1C) e estudaram o impacto do tempo, temperatura, quantidade de ativador (NH₄F) e de Si na pack mistura nas características do revestimento formado.

Os parâmetros de processamento adotados levaram em consideração os bons resultados obtidos por esses autores no experimento realizado.

FIGURA 16 - FORNO INTI



FONTE: O autor (2018).

4.2.1 Estudo do efeito do teor de silício da pack mistura no processamento

Na primeira etapa, foi avaliado o efeito do teor de Si nas características dos revestimentos para o procedimento in-the-pack mantendo a temperatura de 1000°C, tempo de processamento de 6 horas, FIGURA 17. As composições adotadas foram descritas em detalhes na TABELA 8.

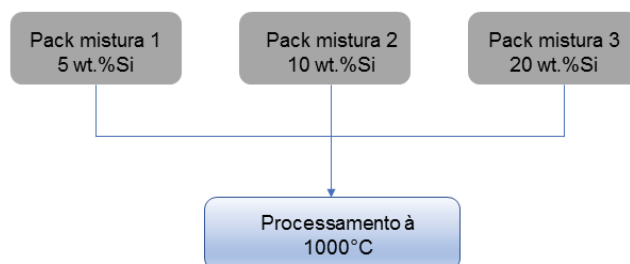


FIGURA 17 - ESQUEMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DO EFEITO DO TEOR DE SI NA PACK MISTURA NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS.

4.2.2 Estudo do efeito da temperatura de processamento na superfície do substrato

Nesta segunda etapa, as superfícies processadas com as composições de pack da TABELA 8 à 1150°C e tempo de 6 horas são comparadas com os resultados obtidos na primeira etapa, com o objetivo de se avaliar o efeito da temperatura de processamento nas propriedades dos revestimentos, FIGURA 18.

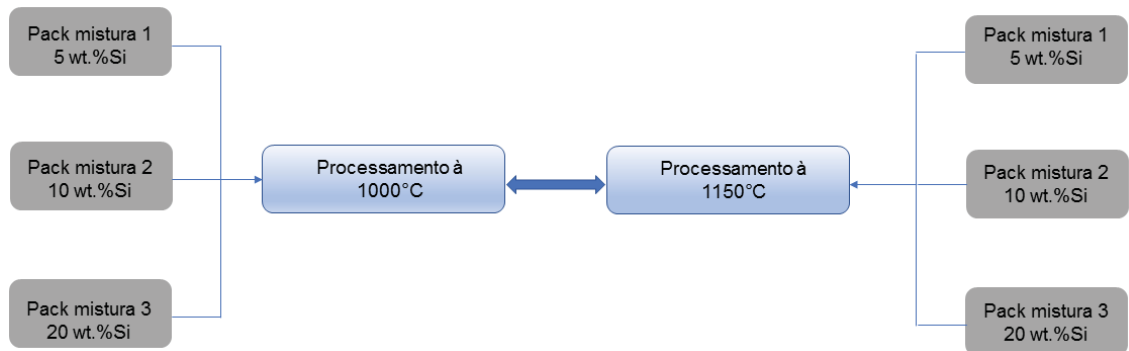


FIGURA 18 - ESQUEMA DE APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DO EFEITO DA TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO NAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS.

4.2.3 Processamentos iniciais (inclusão de informações dos processamentos com o outro ativador)

Inicialmente, foi utilizado nos processamentos um outro ativador, o NH_4Cl , e pack misturas com composições descritas na TABELA 9, temperaturas de trabalho de 1000°C e 1150°C. As micrografias eletrônicas estão no anexo. A análise conjunta do perfil químico composicional, mapa químico e DRX mostram que o ativador cloreto não favoreceu a formação de camada na composição de 10 wt%Si in-the-pack e 30 wt.%Si out-of-the-pack, apenas para a composição de 30 wt.% Si in-the-pack. As imagens encontram-se no anexo deste trabalho.

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DAS PACK MISTURAS COM ATIVADOR NH_4Cl .

	wt.%Si	wt.% NH_4Cl	wt.% Al_2O_3
In-the-pack	10	5	85
In-the-pack	30	5	65
Out-of-the-pack	30	5	65

Um grande desafio encontrado neste trabalho foi a preparação das amostras para a caracterização. Foram identificados nos resultados do mapeamento químico

compostos de Si dispersos por toda a seção transversal, que analisados juntamente com o perfil químico composicional, referiam-se efetivamente às partículas de carbeto de Si proveniente das lixas durante preparação na lixadeira metalográfica e não à difusão de Si. Assim, para minimizar a aderência desses fragmentos, optou-se por aplicar parafina nas lixas e retirar qualquer partícula restante.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A caracterização dos revestimentos formados sobre o substrato foi realizada empregando-se técnicas da microscopia óptica e de varredura, EDS, difração de raios X e indentação instrumentada.

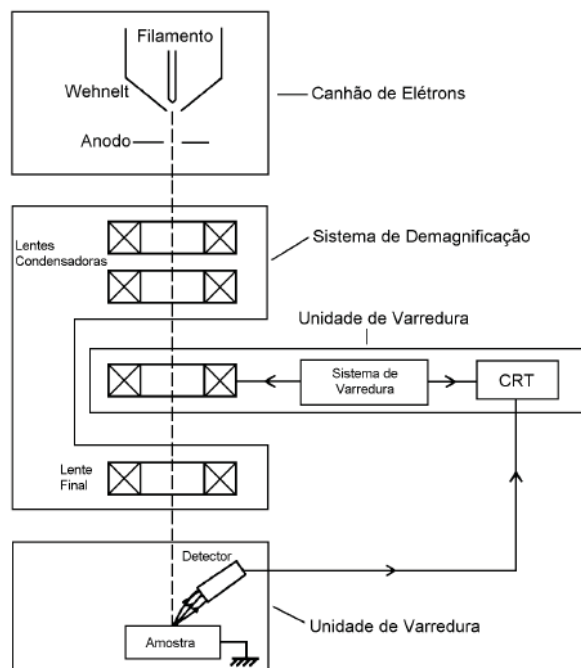
Após as amostras serem processadas, a seção transversal foi preparada por metalografia com o objetivo de investigar a microestrutura e a espessura do revestimento formado seguindo as seguintes etapas: os corpos de prova foram cortados na seção transversal na metade e embutidas à quente com baquelite no equipamento da marca Arotec modelo Pre 30Mi. Depois de embutidas, a seção transversal foi lixada na politriz metalográfica com lixa de granulometria 200 mesh. A fim de se evitar impregnação de carbonetos de silício presentes na lixa durante o lixamento, e assim eventualmente influenciar os resultados do EDS. Dessa forma, aplicou-se uma fina camada de parafina nas lixas 320, 400, 600, 800 e 1200 (formam utilizadas uma lixa de cada granulometria) antes do procedimento a fim de reduzir o atrito entre lixa e metal e minimizar os depósitos de carbonetos de Si provenientes da lixa na superfície das amostras. Ainda, as amostras foram posicionadas na lixa com parafina e um pouco de água e movimentadas seguindo uma linha vertical (de cima para baixo). Esse movimento era realizado somente uma vez em determinada região da lixa, para não desgastar o filme de parafina e expor excessivamente a amostra às partículas. Depois as peças eram limpas com água corrente, e na sequência retornavam à lixa para uma área adjacente da utilizada para mais um procedimento. Após o lixamento, as peças foram polidas na politriz metalográfica com alumina 0,05 μ por aproximadamente 1 hora e observadas regularmente no microscópio óptico até a completa eliminação dos depósitos de SiC (inúmeros pontos escuros na superfície da amostra). Em seguida, as amostras foram lavadas com água corrente e imersas num béquer com álcool e submetidas à limpeza ultrassônica por 5 minutos.

4.3.1 Microscopia

A análise da seção transversal da chapa de nióbio no estado de fornecimento foi realizada no microscópio óptico Olympus BX51M. Para a análise das camadas formadas e a microestrutura na seção transversal dos corpos de prova foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na produção de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (canhão de elétrons) através da aplicação de uma diferença de potencial (200V – 30 KV), FIGURA 19. Esse feixe é focado em um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra pelas lentes eletromagnéticas e captado pelos detectores. Os elétrons secundários e retroespalhados são responsáveis pela construção das imagens ao longo da varredura de elétrons pela amostra (Maliska, 2018).

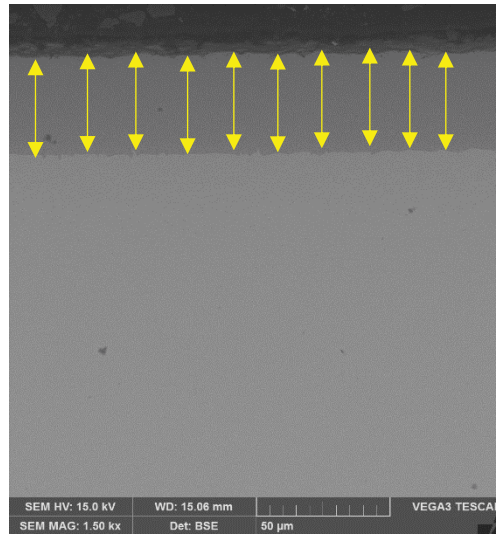
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.



Fonte: MALISKA (2018).

Para a medição da espessura das camadas utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas 10 medidas ao longo da camada, e feita a média.

FIGURA 20 - MEDIDAS DA ESPESSURA PARA O CÁLCULO DA MÉDIA



4.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para a análise semiquantitativa de composição empregou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

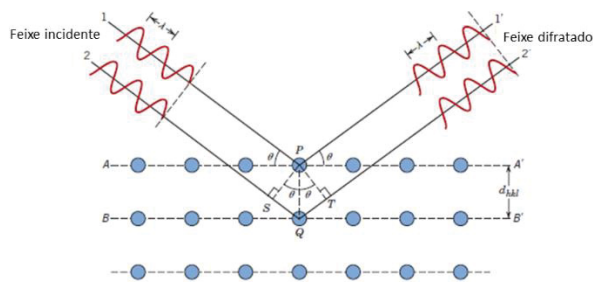
A técnica emprega um acessório acoplado ao MEV para a caracterização química elementar dos materiais. Quando o feixe de elétrons atinge a amostra um elétron sofre transição eletrônica de um nível de energia maior para um nível de energia menor. A energia do fóton de raios X que é produzido é então detectado. As transições que sofrem os elétrons abrangem normalmente níveis de energia mais internos do átomo e são característicos desse nível do elemento.

4.3.3 Difração de raios X

A análise por difração de raios X foi feita na superfície dos corpos de prova e empregada para identificação das fases presentes no material.

Esta técnica é utilizada para medir distância entre planos paralelos de pontos na rede cristalina. Os raios X têm um comprimento de onda da mesma ordem de grandeza que a distância entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, determinando os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras, FIGURA 21.

FIGURA 21 - ESQUEMA DA DIFRAÇÃO DOS RAIOS X



Fonte: Adaptado de CALLISTER JR. (2009).

Os picos de alta intensidade surgem quando a Lei de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos, equação (9) (Callister Jr., 2009).

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (9)$$

Sendo:

$n =$

$\lambda =$ comprimento de onda da radiação (\AA)

$d =$ distância entre os planos atômicos (\AA)

$\Theta =$ ângulo de Bragg (orientação dos planos em relação ao feixe)

Os ensaios foram realizados no difratômetro Shimadzu RDX-7000, utilizando-se radiação incidente $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 20,0 mA, tensão de 40KV, velocidade de varredura de 1,0 ($^\circ/\text{min}$). A variação da faixa de 2Θ foi entre $20^\circ - 90^\circ$, pois é onde se encontram as fases de interesse. As fases presentes nos revestimentos foram identificadas comparando com os cartões do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

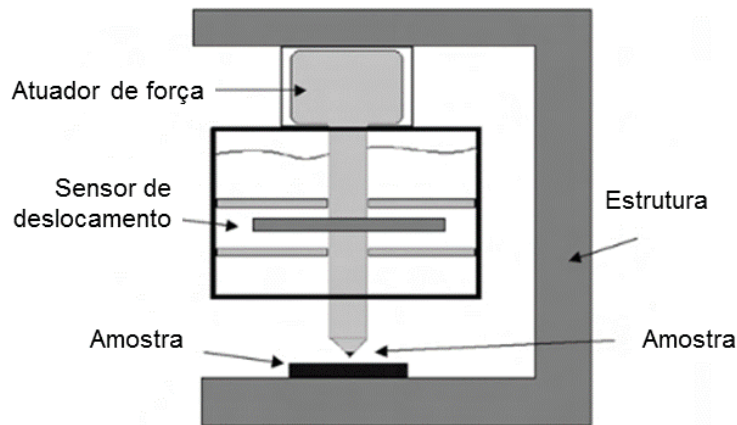
4.3.4 Indentação instrumentada

Uma propriedade mecânica relevante é a dureza, que fornece a medida da resistência de um material a uma deformação plástica deixada por uma pequena impressão (Callister Jr., 2009). De forma geral a dureza H é dada pela equação (10):

$$H = \frac{P}{A} \quad (10)$$

A indentação instrumentada é uma técnica empregada na medição de propriedades mecânicas (elásticas e plásticas) de filmes finos, revestimentos e materiais com superfícies modificadas, numa escala de força muito pequena. No procedimento, uma ponta de diamante penetra no material e os valores de carga e profundidade de penetração são registrados, FIGURA 22.

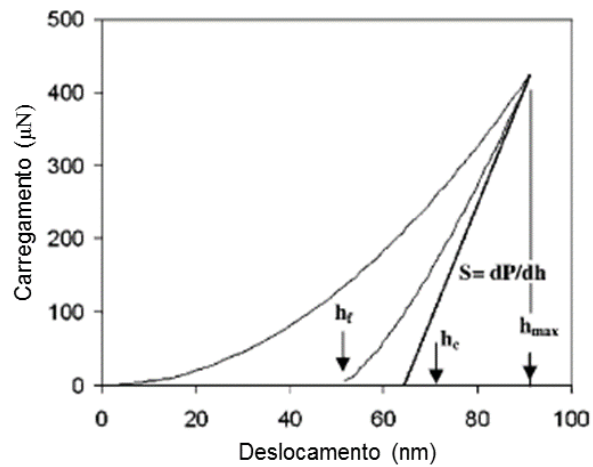
FIGURA 22 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO EQUIPAMENTO DE INDENTAÇÃO



Fonte: Adaptado de LEPIENSKI E FOERSTER (2004).

Nos métodos convencionais como Vickers e Brinell a dureza é calculada através medida da área de contato da indentação. Já na nanoindentação a dureza e módulo de elasticidade do material são obtidos através do método de Oliver e Pharr, utilizando a curva de carregamento-descarregamento do ensaio, FIGURA 23 .

FIGURA 23 - CURVA DE DE CARREGAMENTO-DESCARREGAMENTO DE UM ENSAIO DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA



Fonte: Adaptado de OLIVER E PHARR (1992).

Onde:

h_{max} = profundidade de penetração máxima (nm)

h_c = profundidade de contato (nm)

h_f = profundidade final (nm)

S = rigidez elástica

A profundidade de contato e a rigidez elástica podem ser obtidas através da equação (11) e (12), respectivamente:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (11)$$

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (12)$$

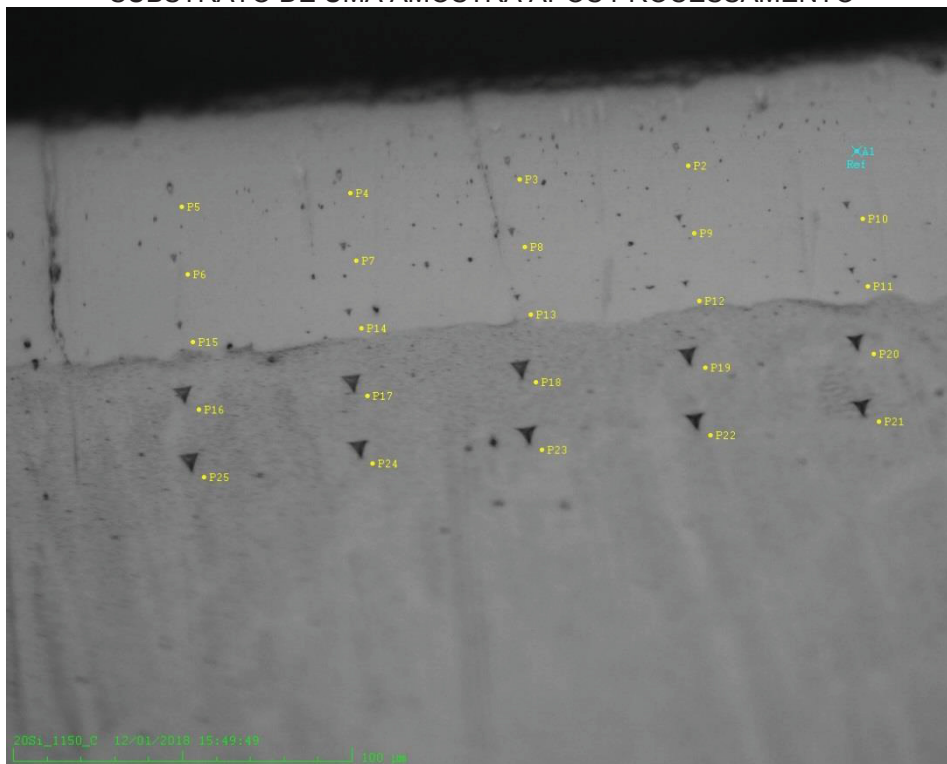
Onde ϵ tem valor 0,75 para o indentador Berkovich. Para um indentador ideal do tipo Berkovich, A área projetada é calculada pela equação (13):

$$A = 24,5 h c^2 \quad (13)$$

Para a determinação da dureza superficial do revestimento foi utilizado o equipamento de medição nanodureza da marca Zwick.

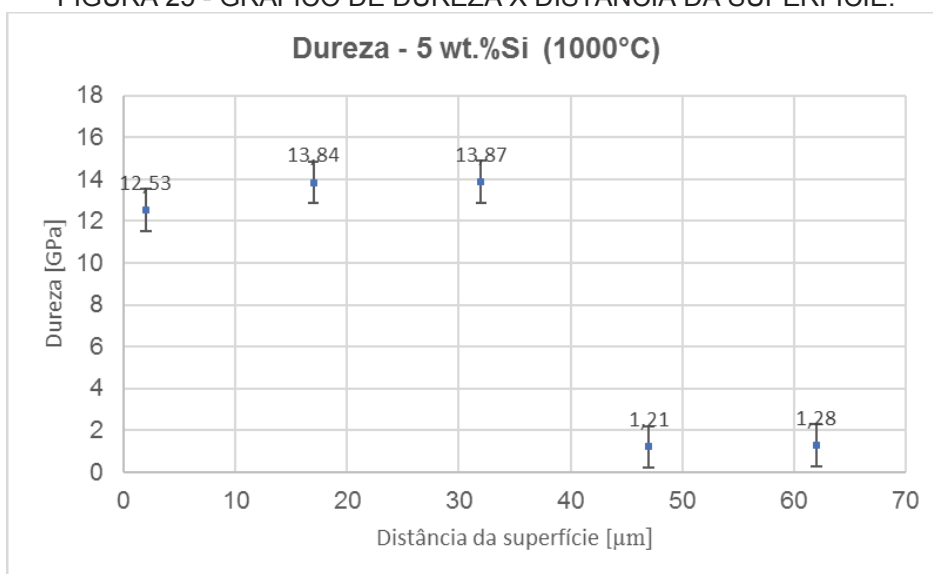
Foi realizado um conjunto de medidas com carga de 50g, correspondendo a uma matriz de 6x5 indentações na seção transversal das amostras, FIGURA 24. Foram calculados o valor médio de dureza e o desvio padrão dos 5 pontos de cada linha, com um espaçamento de 50 μ m. Os resultados das medições foram analisados considerando a variação de dureza Vickers e a distância em relação à superfície, FIGURA 25. É esperado que os valores de dureza das superfícies modificadas sejam superiores ao do substrato de Nb após os procedimentos, uma vez que os revestimentos de intermetálicos possuem dureza superior ao Nb metálico.

FIGURA 24 - IMAGEM DAS INDENTAÇÕES REALIZADAS NO REVESTIMENTO E NO SUBSTRATO DE UMA AMOSTRA APÓS PROCESSAMENTO



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 25 - GRÁFICO DE DUREZA X DISTÂNCIA DA SUPERFÍCIE.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesquisa utilizou o sistema binário Nb-Si, para um melhor entendimento da interação entre esses dois elementos durante processamento e avaliação dos mecanismos que atuam na formação do revestimento por difusão. A pesquisa está organizada em duas seções: a primeira avalia o efeito do teor de silício na pack mistura nas características das superfícies processadas, conforme mostra o esquema da FIGURA 17. A segunda parte estuda o impacto da temperatura em revestimentos processados à 1150°C com as mesmas condições de tempo e pack mistura, comparando-as com os resultados obtidos à 1000°C, como mostra a FIGURA 18.

5.1 EFEITO DO TEOR DE SILÍCIO

A seção transversal de revestimentos processados com diferentes concentrações de Si na pack mistura está apresentada na FIGURA 26, FIGURA 27 e FIGURA 28. Observa-se que todas as superfícies são similares, exibindo uma camada uniforme e homogênea com diferentes espessuras dependendo da disponibilidade de Si na pack mistura. A variação da espessura com o teor de Si, FIGURA 29, mostra um crescimento linear com a disponibilidade de Si na pack mistura, sugerindo que ainda não se alcançou saturação do Si no Nb metálico. Este resultado está em concordância com os experimentos realizados por Majumdar et al. (2015) que estudaram o efeito da variação do teor de Si na pack mistura (entre 1-20 wt.% Si) na superfície da liga de nióbio (Nb-1Zr-0.1C) e verificaram a tendência de aumento da espessura da camada conforme se eleva teor de Si na pack.

A formação do revestimento ocorre em quatro etapas: primeiramente há a decomposição do ativador (NH_4F) e formação dos haletos. Na segunda etapa, ocorre a difusão do SiF_4 na atmosfera gasosa, seguido pela deposição do Si na superfície do substrato. Na última etapa, há a difusão do Si no estado sólido, quando ocorre interdifusão entre Si e Nb (MAJUMDAR et al., 2015). Quando aumenta o teor de Si na pack, há uma quantidade maior de espécies ativas disponíveis para reagir com o ativador, levando à formação de mais vapores de haletos na atmosfera gasosa que transportam o Si até a superfície do Nb. De acordo com os mecanismos atuantes, FIGURA 8, o gradiente de concentração entre o Nb metálico e a pack se eleva,

aumentando a taxa de deposição do Si na superfície e conseqüentemente a disponibilidade de Si para difundir no substrato. O gradiente da fase gasosa (SiF_4) é preservado pelo consumo do elemento depositado, levando ao crescimento do revestimento, subseqüentemente o processo de difusão contínuo é mantido (LAI-RONG et al., 2006).

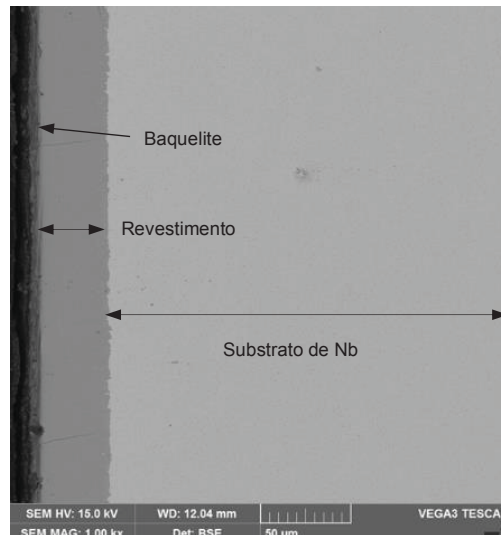


FIGURA 26 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 5 WT.%SI À 1000°C POR 6H.

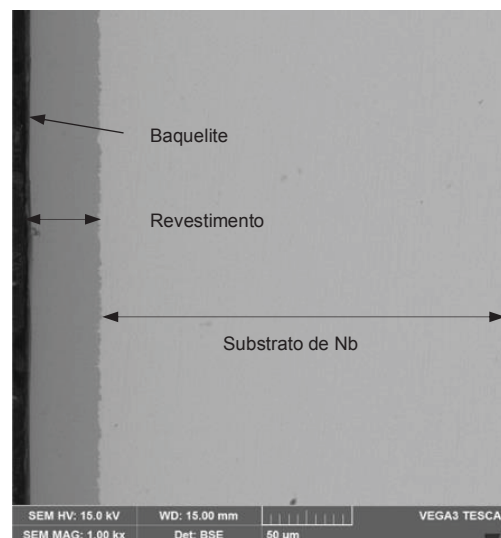


FIGURA 27 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 10 WT.%SI À 1000°C POR 6H.

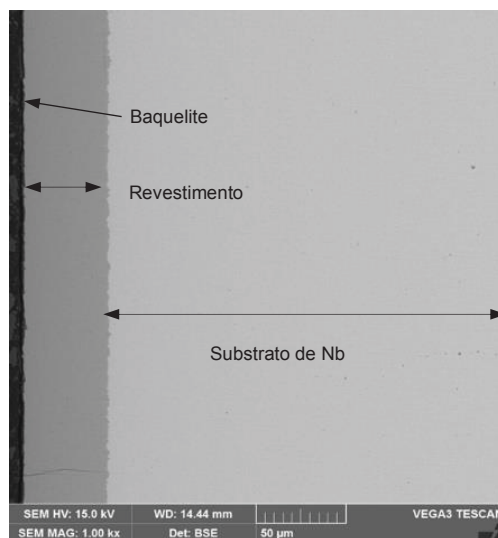


FIGURA 28 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA PROCESSADA COM 20 WT.%SI À 1000°C POR 6H.

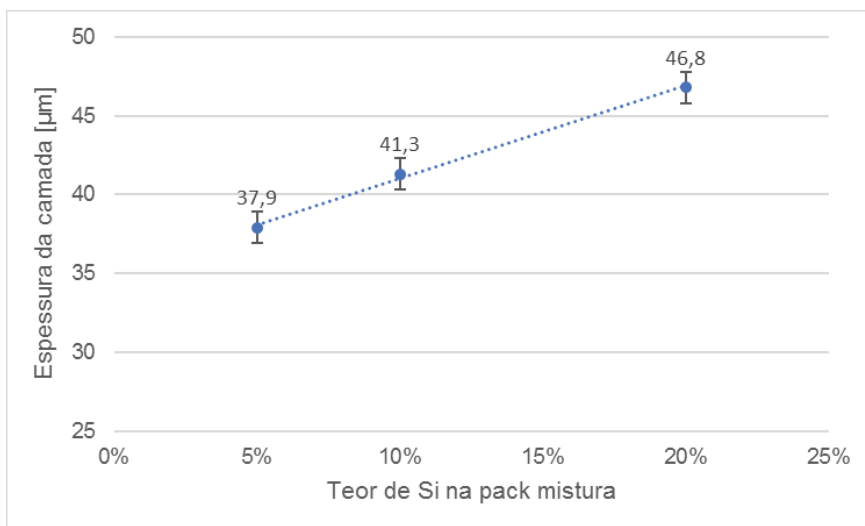


FIGURA 29 - ESPESSURA DAS CAMADAS APÓS PROCESSAMENTO À 1000°C POR 6H.

As imagens do mapeamento da secção transversal na FIGURA 30, FIGURA 31 e FIGURA 32 confirmam o crescimento da camada em função do teor de Si e a formação de camada uniforme rica em Si em todas as condições. Resultados sugerem a facilidade de difusão de Si e/ou Nb na camada formada, permitindo um aumento da espessura do revestimento.

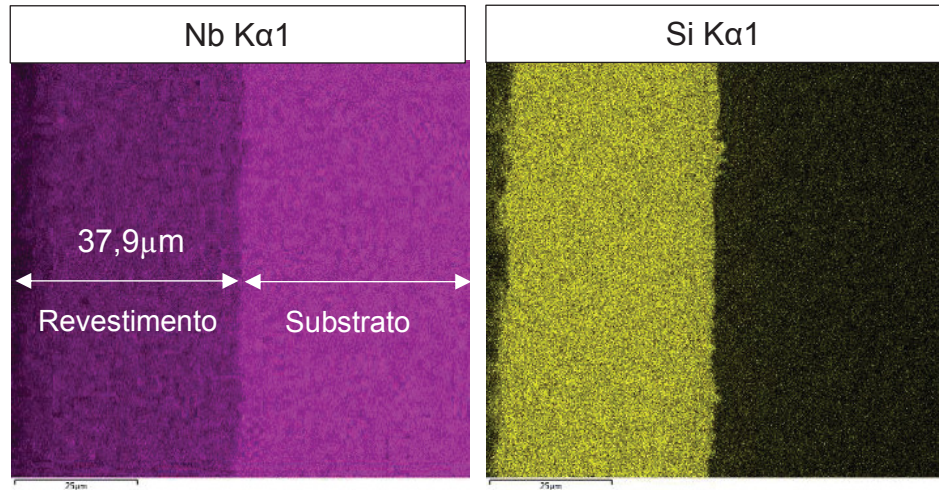


FIGURA 30 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 5 WT.%SI À 1000°C 6H.

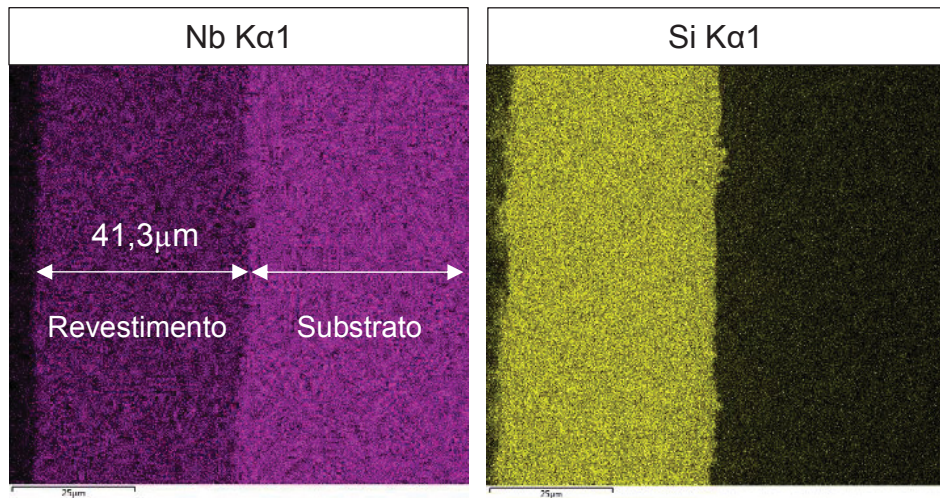


FIGURA 31 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 10 WT.%SI À 1000°C 6H.

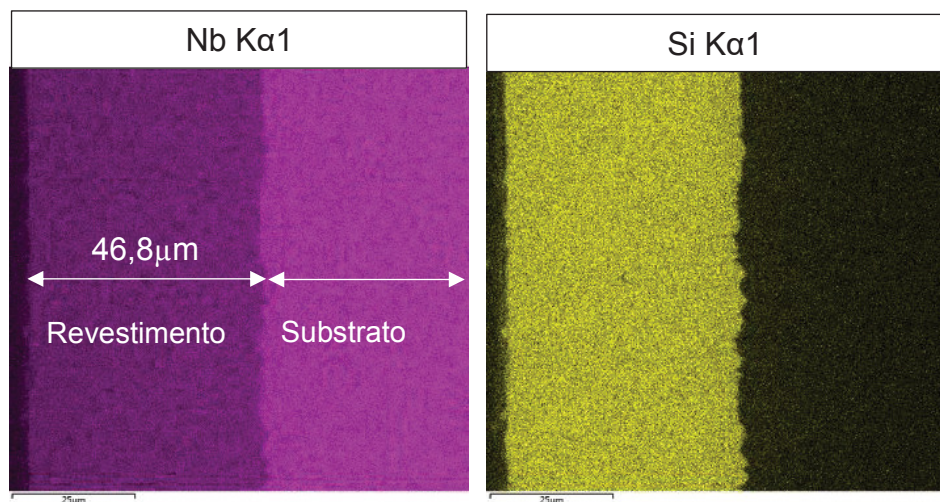


FIGURA 32 - MAPEAMENTO QUÍMICO DA SECÇÃO TRANSVERSAL DA AMOSTRA PROCESSADA COM 20 WT.%SI À 1000°C 6H.

Em todas as superfícies, independente do teor de Si na pack mistura, se identifica o siliceto NbSi_2 , conforme resultado do DRX, FIGURA 33, FIGURA 34, FIGURA 35. De acordo com a literatura (VISHWANADH et al., 2015), é esperada a formação de NbSi_2 quando se deposita Si (1-20 wt.%Si) na superfície de liga de Nb utilizando temperatura de processamento de 1000°C e tempo de 6 horas. (DIFRATOGRAMAS SEPARADOS)

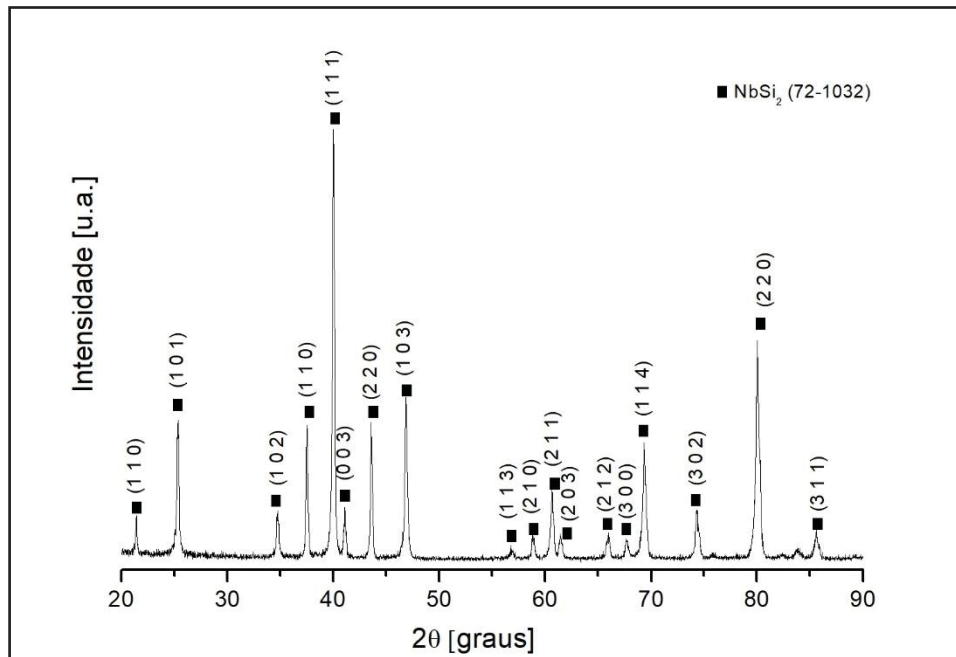


FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 5WT.%SI.

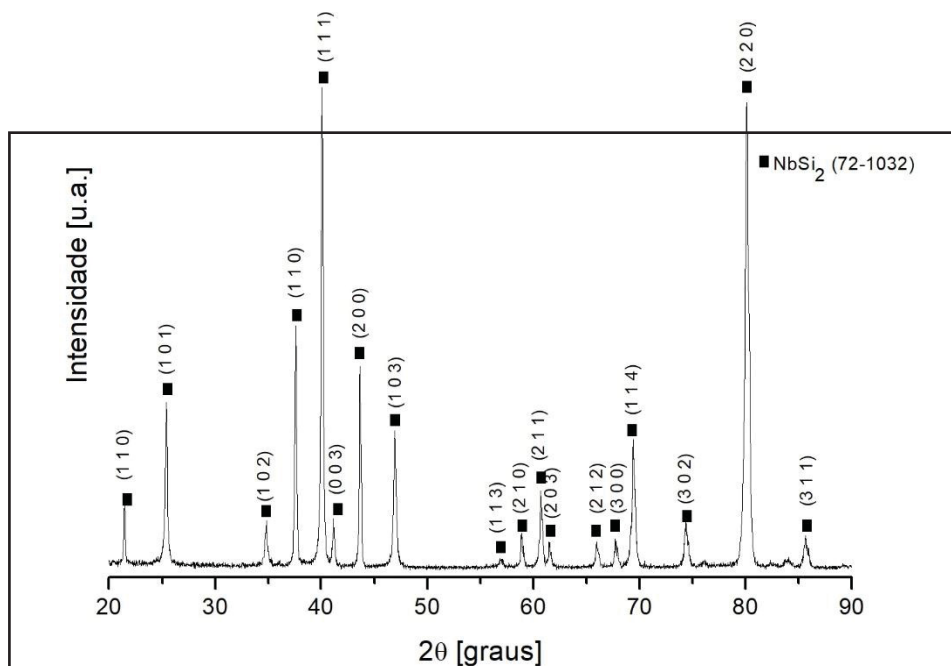


FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 10WT.%SI.

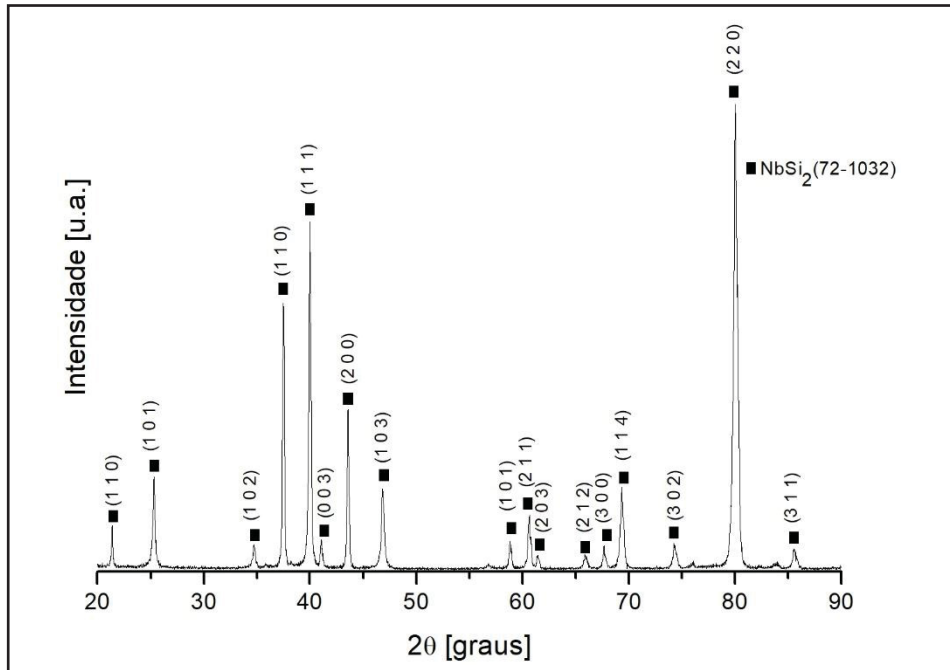


FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 20WT.%SI.

A uniformidade dos perfis de composição, FIGURA 36, FIGURA 37 e FIGURA 38, junto com os mapas de composição, reforça a informação de que em toda a espessura da camada difundida se forma o siliceto NbSi_2 . A TABELA 10 mostra que as porcentagens atômicas de Si e Nb no revestimento encontram-se dentro do intervalo de composição do intermetálico NbSi_2 no diagrama de fases, FIGURA 9.

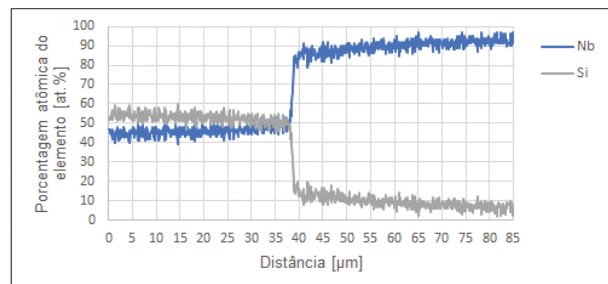
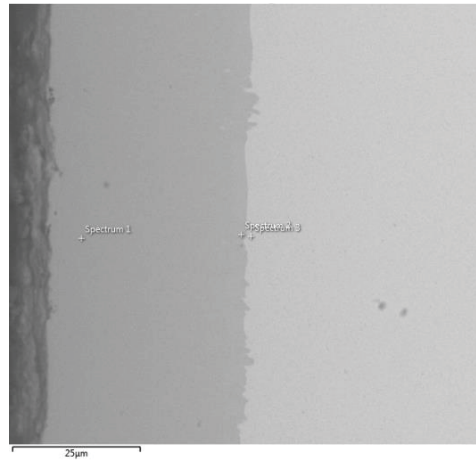


FIGURA 36 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 5 WT. % SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.

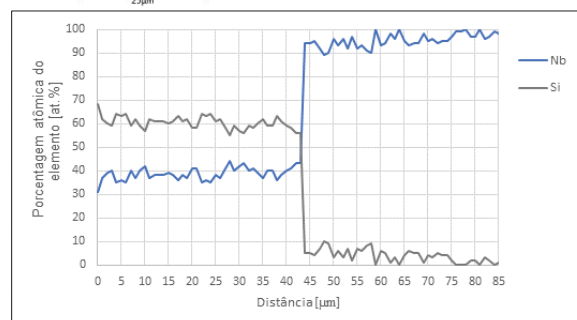
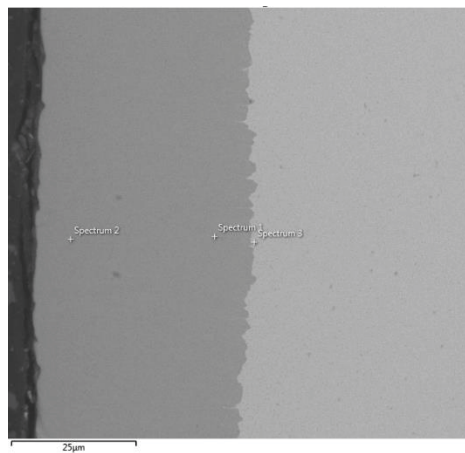


FIGURA 37 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 10 WT. % SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.

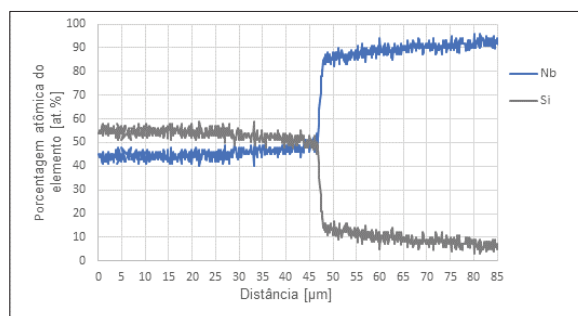
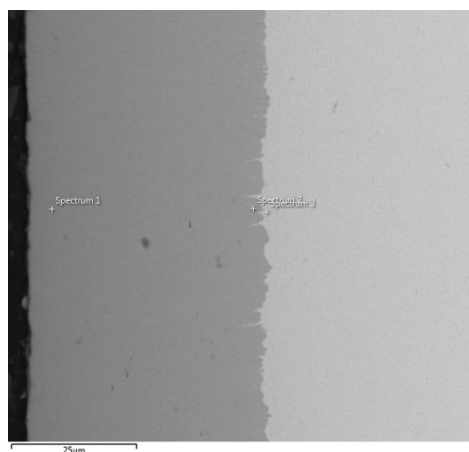


FIGURA 38 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 20 WT.%SI PROCESSADA À 1000°C POR 6H.

Pack mistura [wt.%Si]	Si [at.%]	Nb [at.%]
5	54,4	45,6
10	59,3	40,7
20	55,6	44,4

TABELA 10 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMI-QUANTITATIVA DOS REVESTIMENTOS.

Análise detalhada da sequência da deposição de Si na superfície e posterior interdifusão com o Nb metálico e da região rica em Si no sistema binário Si-Nb, FIGURA 9, permite identificar o mecanismo de formação da camada de siliceto NbSi₂. Durante a exposição isotérmica na temperatura de processamento, o Nb do substrato se difunde para encontrar o Si na superfície, formando o siliceto rico em Si, NbSi₂. Ou seja, a formação deste intermetalico independente da disponibilidade de Si na pack mistura sugere que o mecanismo responsável pela formação do revestimento é a difusão preferencial do Nb para reagir com o Si depositado na superfície (difusão outwards do Nb) (MAJUMDAR et al., 2015). A formação do siliceto mesmo para baixos teores de Si na pack mistura resulta em estruturas ordenadas com alta densidade de defeitos pontuais, TABELA 6, em particular lacunas na rede do Si e do Nb, o que facilita a interdifusão dos elementos, Si e Nb, e o conseqüente aumento da espessura

da camada de NbSi₂. No caso da estrutura ordenada dos silicetos, estes defeitos pontuais podem ser lacunas na sub-rede do Si, lacunas na sub-rede do Nb, anti-site no Si e anti-site no Nb (MEHRER, 2007). Para avaliar esta hipótese se considera que quanto maior a densidade de defeitos pontuais maior deve ser a distorção da rede (JENKINS & SNYDER, 1996). Assim, à medida que aumenta a disponibilidade do Si na pack mistura e por consequência na superfície do Nb metálico, menor deve ser a densidade de defeitos pontuais e em consequência menor a distorção da rede do siliceto, comportamento confirmado em varredura lenta da superfície dos revestimentos, que mostra um maior deslocamento do pico dos silicetos em relação ao pico do NbSi₂ puro (39,95°), **Erro! Fonte de referência não encontrada. e Erro! Fonte de referência não encontrada..**

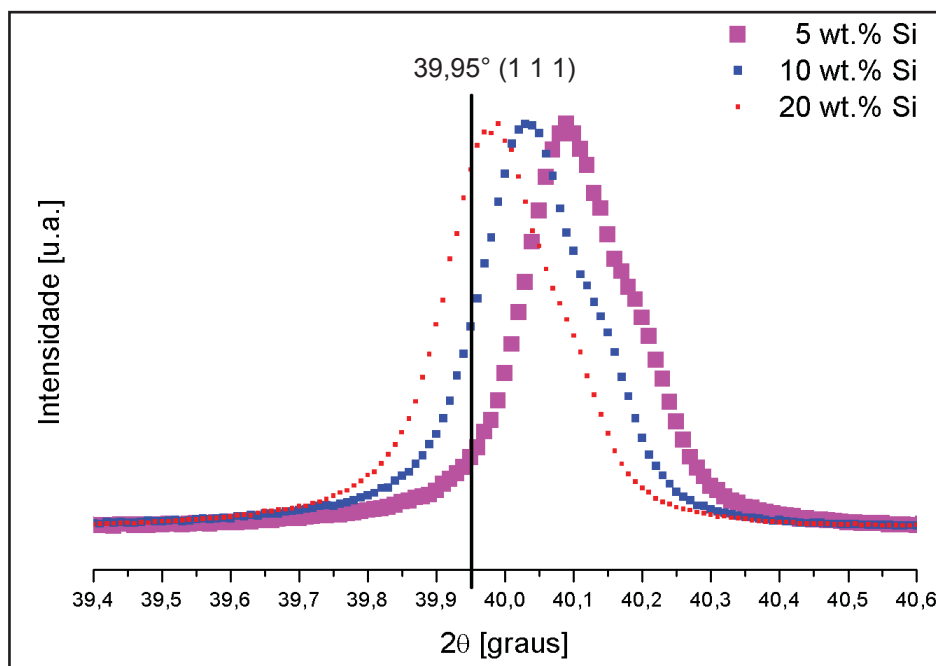


Fig. 39 – XRD of main peak (1 1 1) of samples with different Si content processed at ED AT 1000 ° C FOR 6H.

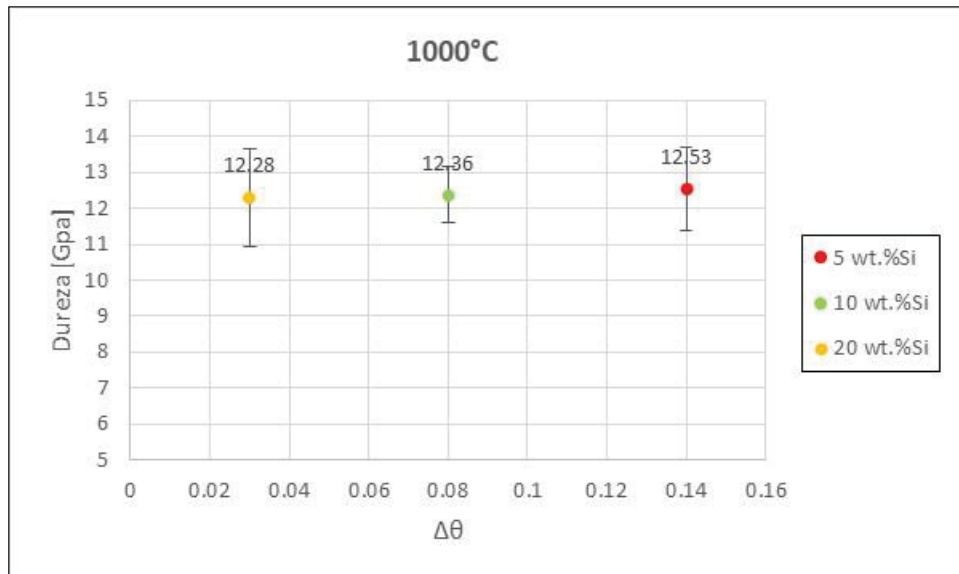


Fig. 40 – Relationship between hardness and displacement of the main peak (1 1 1) of siliceto NbSi₂ of samples processed with different Si contents at 1000°C.

Na análise deste resultado é necessário considerar que a distorção medida também pode ser associada à tensão residual, consequência da diferença nos coeficientes de expansão térmica do siliceto NbSi₂ ($9,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (Perry, 2011) e do Nb metálico ($7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) (ALLAM, BOULET, & RECORD, 2014). Considerando que a análise por DRX analisa apenas uma fina região superfície, quanto menor a espessura do revestimento, maior a sensibilidade da medida feita na superfície gerada em consequência da tensão residual, o que contribui para a maior distorção da rede do siliceto para revestimentos processados com pack misturas contendo 5 wt.%Si.

A presença do siliceto no revestimento é confirmada pelas medidas de dureza com valores entre 12,2-12,6 Gpa. Essas medidas encontram-se próximos dos níveis de dureza reportados por Samsonov (1967), de 11,2 Gpa. Análise detalhada da dureza junto da superfície do revestimento mostra uma tendência para redução com o aumento da disponibilidade de Si, FIGURA 39. Este comportamento pode ser entendido extrapolando modelos que relacionam a densidade e o tipo de defeitos pontuais em aluminetos de níquel com o aumento da dureza (PIKE, CHANG, & LIU, 1997). Ou seja, a maior dureza medida nos revestimentos processados com o menor teor de Si na pack mistura é consistente com a maior distorção da rede e pode ser associada a uma maior densidade de defeitos pontuais no siliceto NbSi₂.

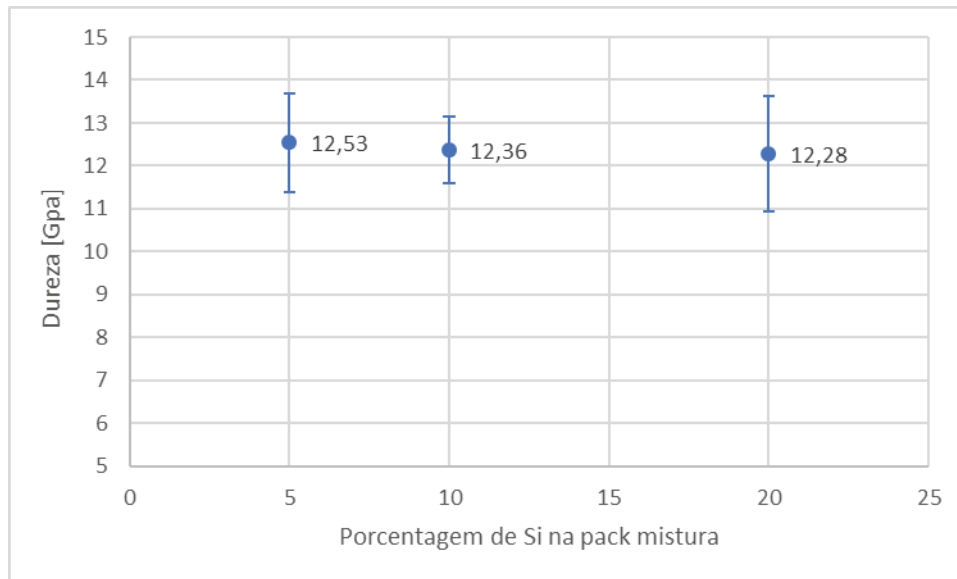


FIGURA 39 - SURFACE MICROHARDNESS OF PROCESSED AT 1000 ° C.

5.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Considerando a dependência dos mecanismos de difusão da temperatura, espera-se que o aumento da temperatura de processamento de 1000°C para 1150°C modifique as características dos revestimentos. Um aumento na cinética de difusão no meio gasoso dos haletos até a superfície aumenta a taxa de deposição do Si na superfície de Nb. Da mesma forma, um aumento da difusão no estado sólido, facilita a interdifusão do Si depositado na superfície e do Nb metálico, o que deve influenciar as características do revestimento.

Análise da seção transversal dos revestimentos confirma uma cinética diferenciada com o aumento da temperatura, evidenciada pelo aumento da espessura dos revestimento FIGURA 40,

FIGURA 41,

FIGURA 42. A uniformidade e homogeneidade das superfícies processadas à 1150°C é similar ao que ocorre à 1000°C. Como mencionado, a maior temperatura de processamento facilita a difusão, o que explica a maior espessura dos revestimentos (MEHRER, 2007; MAJUMDAR et al., 2015). Entretanto, a variação da espessura dos revestimentos com a temperatura também depende do teor de Si na pack mistura, FIGURA 43. A relação de proporcionalidade entre a espessura do revestimento processados a 1000°C e o teor de Si na pack mistura é alterada com o aumento da temperatura de processamento. À 1150°C, o maior teor de Si na pack

mistura (20 wt.%Si) resulta em uma aumento mais significativo da espessura do revestimento.

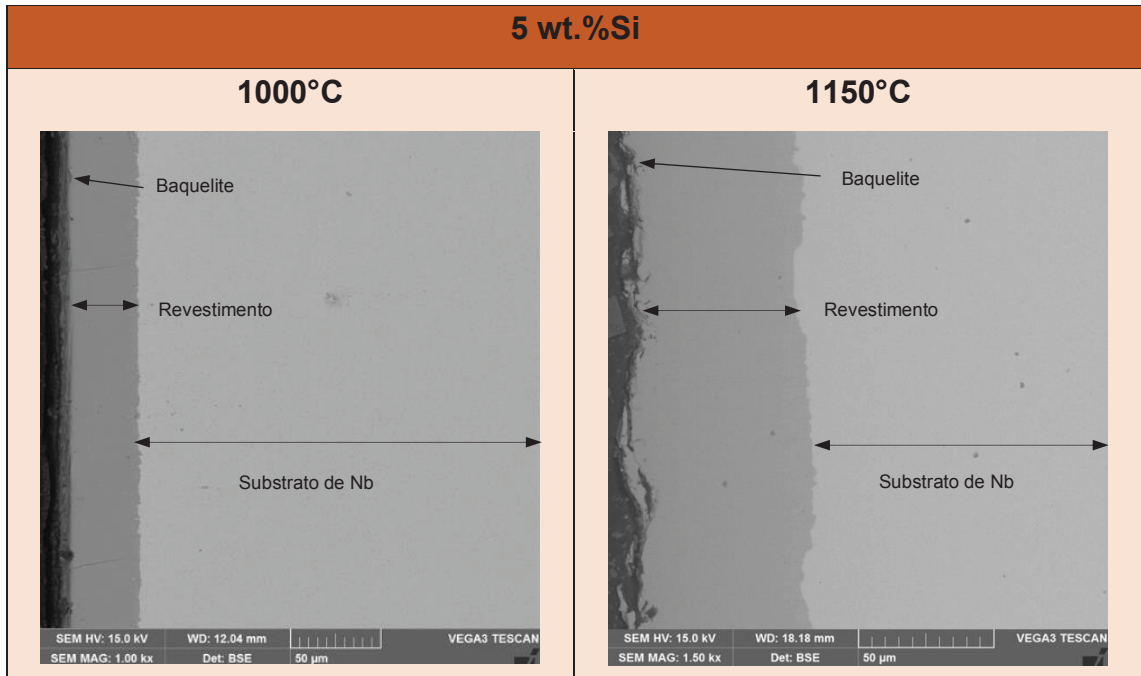


FIGURA 40 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 5 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.

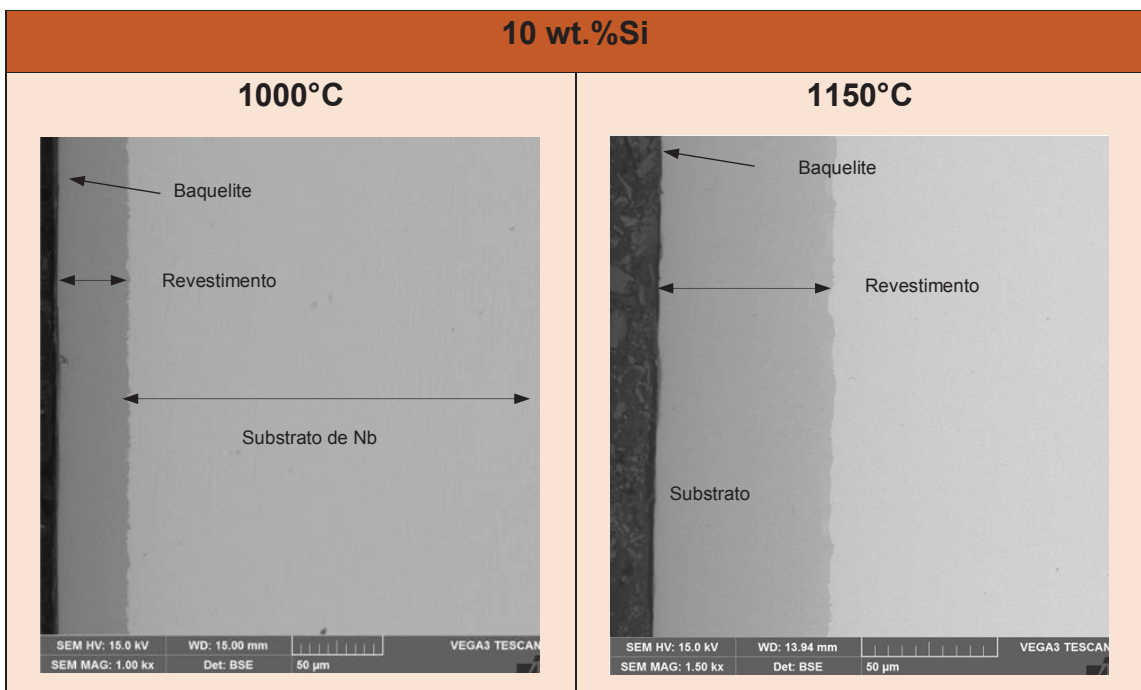


FIGURA 41 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 10 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.

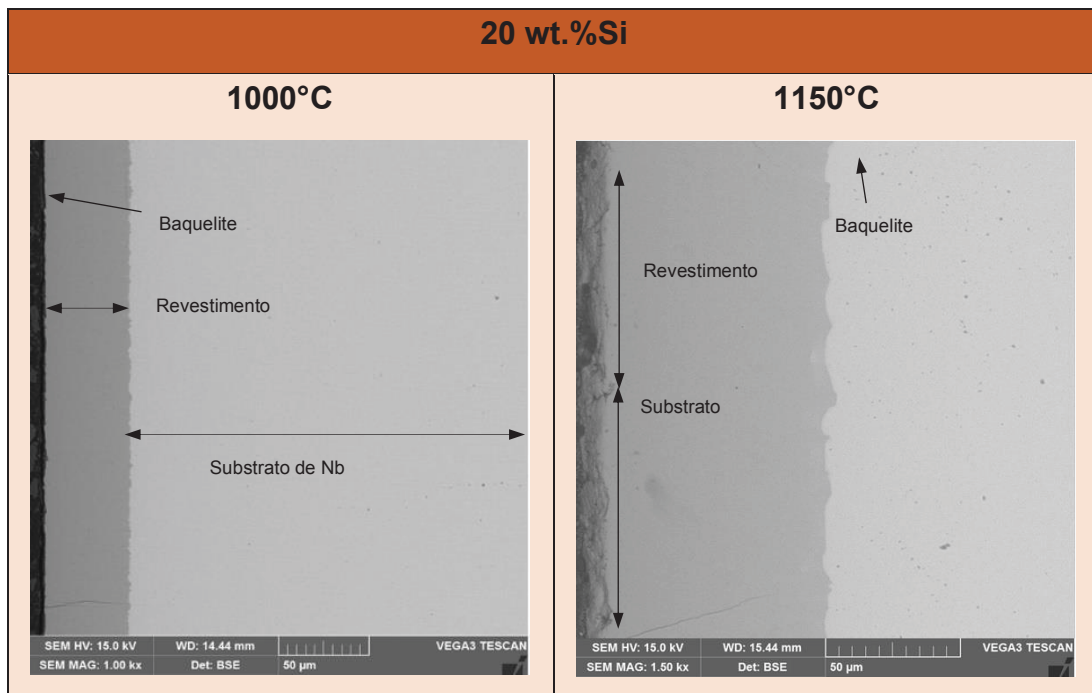


FIGURA 42 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM 20 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.

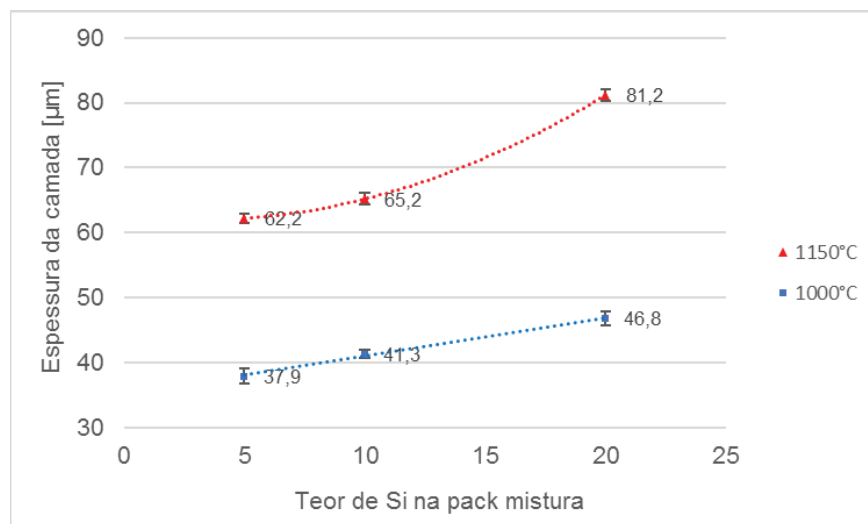


FIGURA 43 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPESSURAS DAS CAMADAS FORMADAS À 1000°C E À 1150°C.

O mapeamento químico do Si e do Nb no revestimento confirma as variações de espessura com o aumento da temperatura de processamento. A FIGURA 44, FIGURA 45 e FIGURA 46 mostram um comparativo do mapa das camadas formadas nas duas temperaturas e a evolução da espessura.

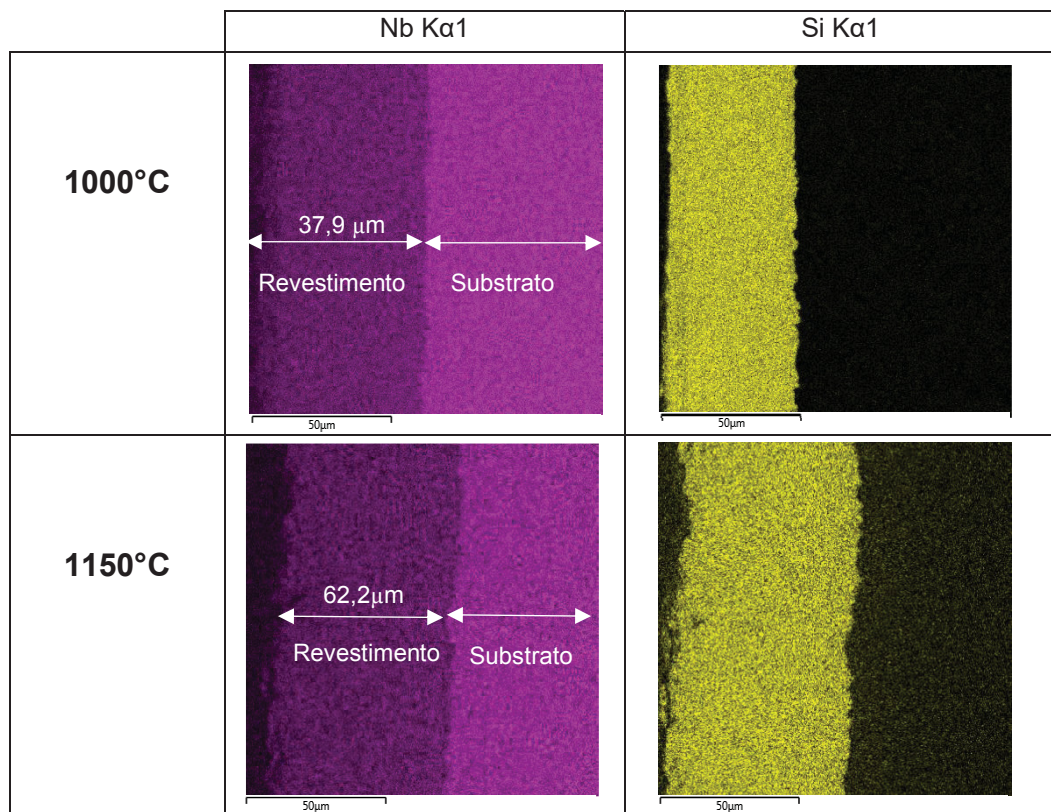
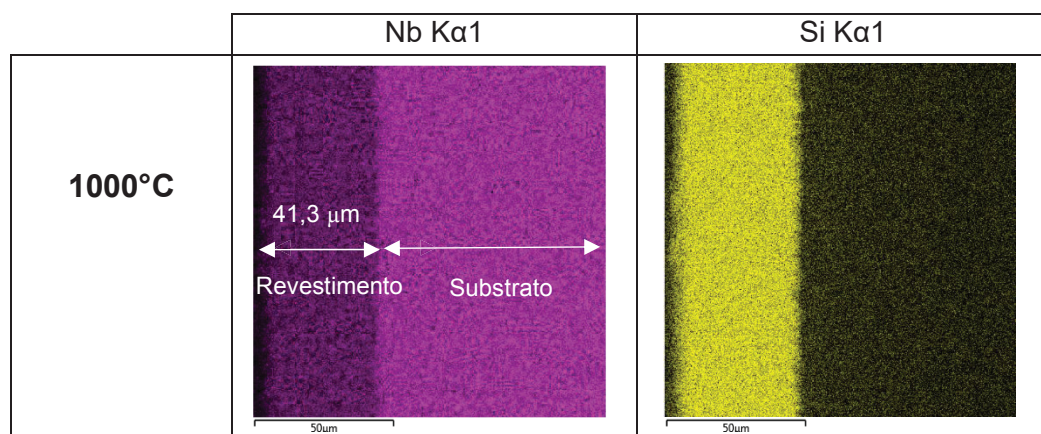


FIGURA 44 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 5 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.



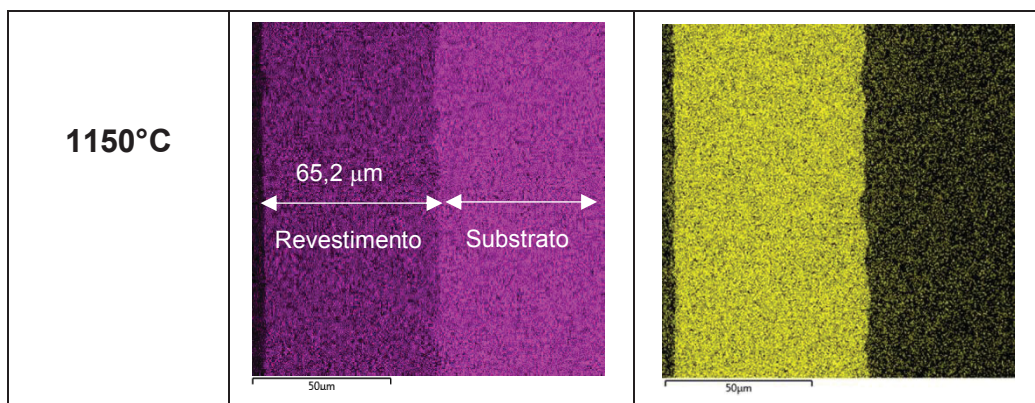


FIGURA 45 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 10 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.

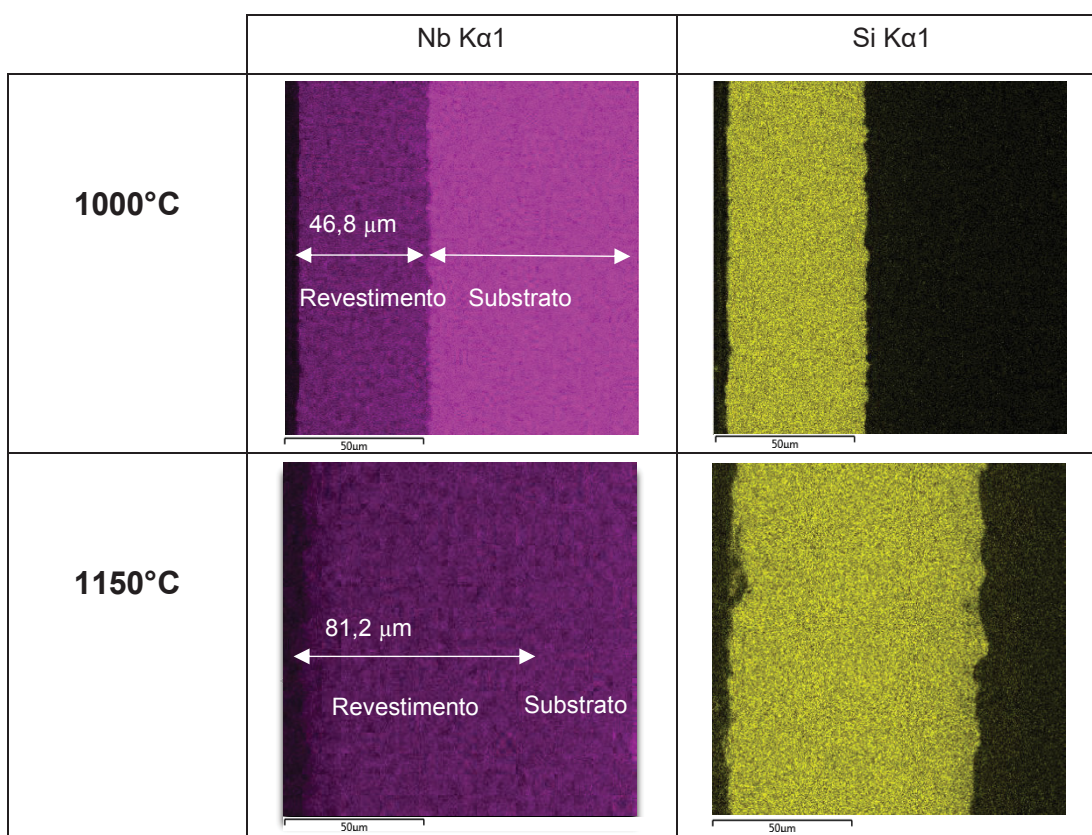


FIGURA 46 - MAPEAMENTO QUÍMICO DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM PACK MISTURA COM 20 WT.%SI À 1000°C E 1150°C POR 6H.

Assim como na condição de temperatura mais baixa, houve formação do siliceto NbSi₂ na superfície à 1150°C, indentificado nos resultados do DRX, FIGURA 47, FIGURA 48 e FIGURA 49 (difratogramas foram separados em 3).

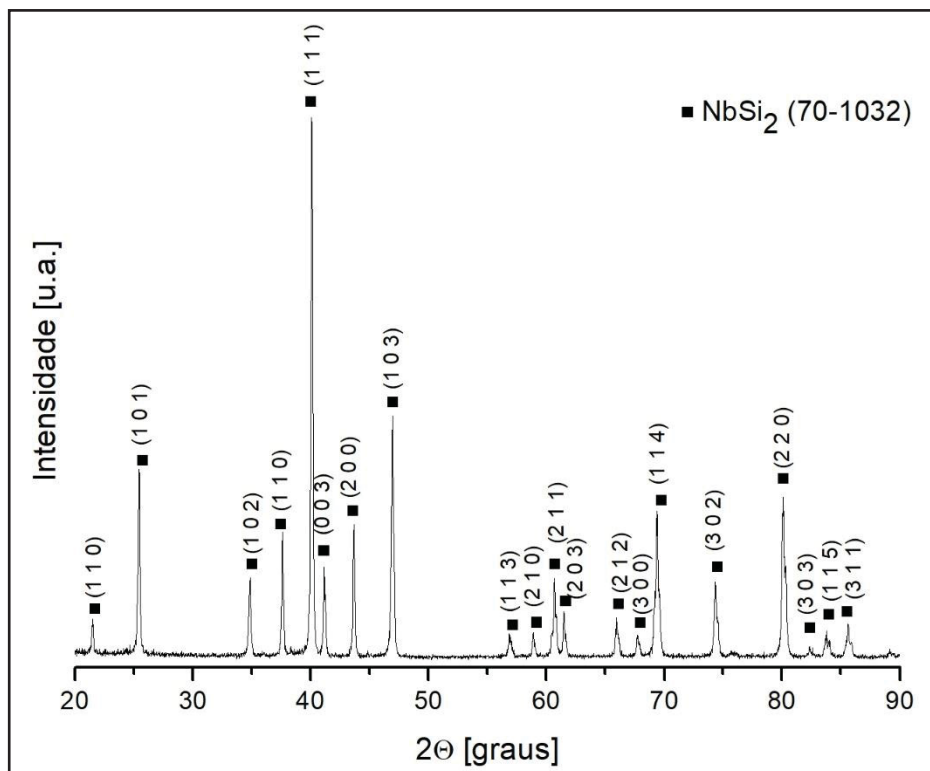


FIGURA 47 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 5WT.%SI.

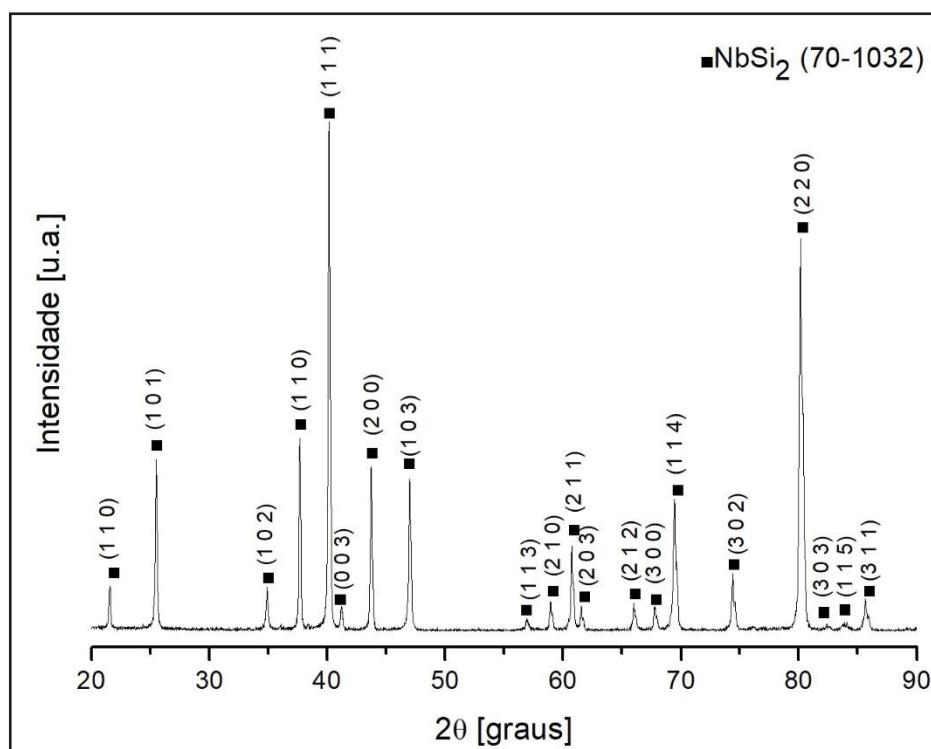


FIGURA 48 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 10WT.%SI.

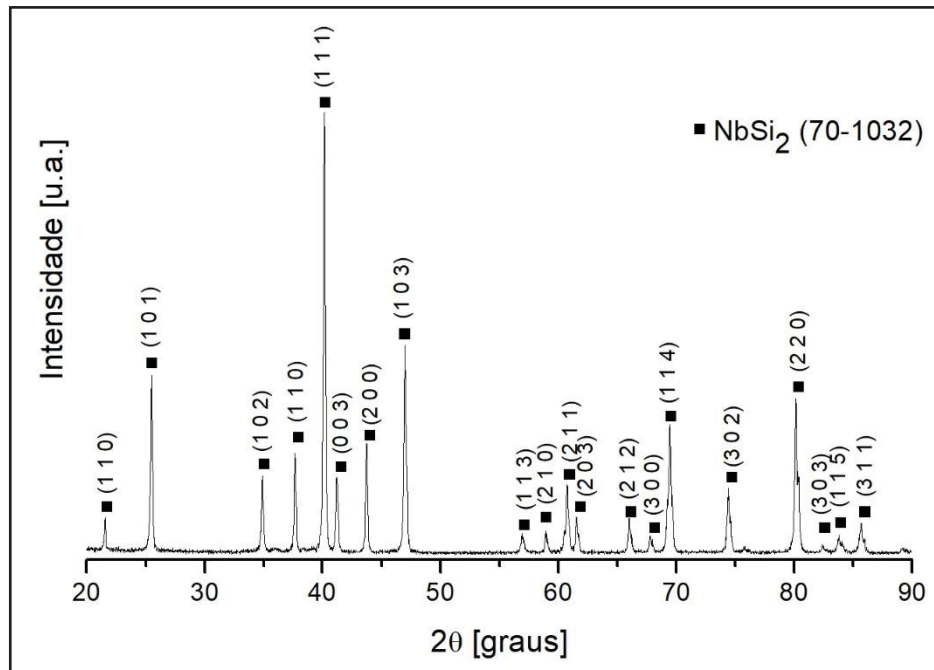


FIGURA 49 - DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS COM PROCESSADAS COM 20WT.%SI.

Melhor entendimento entre as diferenças observadas em consequência do aumento da temperatura de processamento foram obtidas analisando o perfil de composição química na seção transversal, FIGURA 50, FIGURA 51 e FIGURA 52. Revestimentos processados com os menores teores de Si na pack mistura exibem perfis de Si e Nb similares nas duas temperaturas de processamento, entretanto processamento com o maior teor de Si na pack mistura à 1150°C resulta na formação de revestimentos com duas camadas: junto à superfície uma camada mais rica em Si formada por NbSi₂ e junto do substrato uma camada mais fina mais rica em Nb. Os autores Sankar, Prasad e Baligheid (2015) relataram a formação da camada intermediária de siliceto rico em Nb constituída por Nb₅Si₃ entre a camada de NbSi₂ em uma liga de Nb (C-103). O resultado obtido com 20 wt.%Si sugere que ocorre uma mudança de mecanismo responsável pela formação da camada de siliceto externa e a camada de siliceto junto no substrato. Como mencionado, ocorre difusão preferencial do Nb para reagir com o Si depositado na superfície (difusão outwards do Nb) na camada externa para formação do siliceto NbSi₂. Em contraste, na interface deste siliceto com o substrato de Nb, alguns átomos de Si se desligam do siliceto e difundem para o substrato de Nb resultando na formação de uma camada rica em Nb (VISHWANADH et al., 2015). Analisando os teores de Nb (55,5 at.%) e Si (44,5 at.%) medidos no perfil químico, esta composição está situada numa faixa do diagrama de

fases (FIGURA 9) mais próxima ao Nb_5Si_3 , sugerindo que o composto da região rica em Nb seja este siliceto.

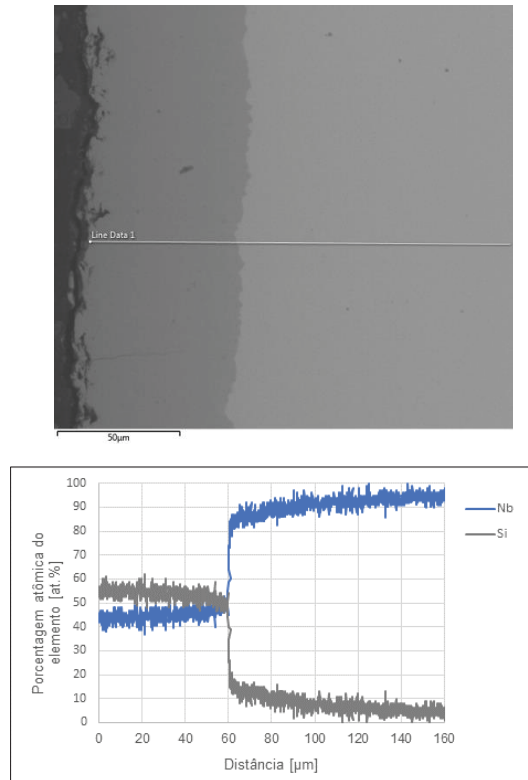


FIGURA 50 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 5 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.

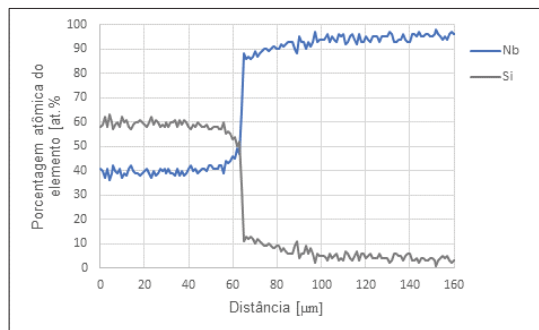


FIGURA 51 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 10 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.

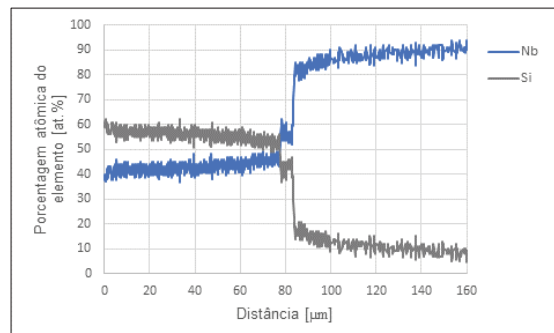
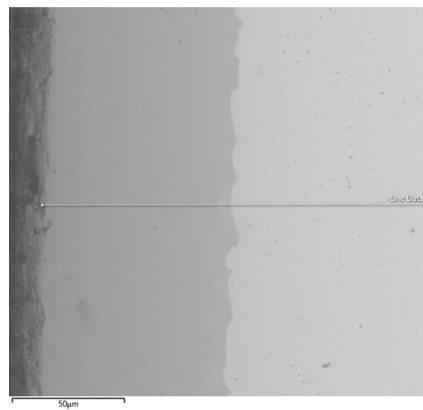


FIGURA 52 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PERFIL QUÍMICO COMPOSICIONAL SEMI-QUANTITATIVO REALIZADOS POR EDS DA AMOSTRA NA CONDIÇÃO 20 WT. % SI PROCESSADA À 1150°C POR 6H.

Os revestimentos processados à 1150°C seguem a mesma tendência que à 1000°C, a menor distorção da rede do NbSi₂ se forma nos revestimentos processados com a pack mistura contendo 20 wt.%Si, conforme mostram os picos do DRX na FIGURA 53. É interessante observar que a temperatura de processamento mais elevada resultou em silicetos com menor distorção da rede, comparando-se os gráficos das **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e FIGURA 54. Este resultado sugere que um menor teor de defeitos pontuais como lacunas na rede do Si ou do Nb está presente, provocando a distorção da rede.

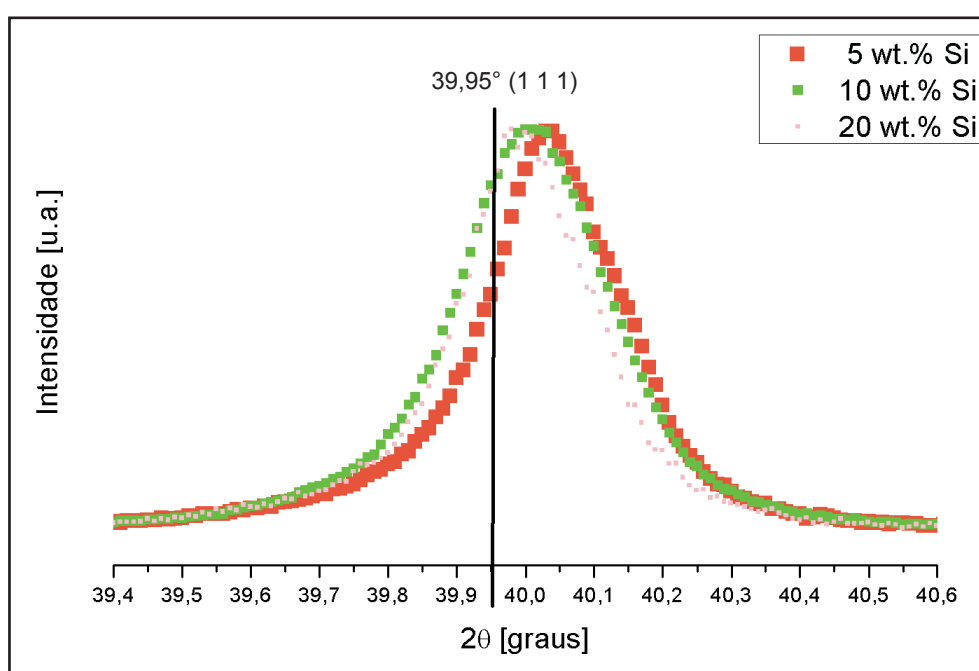


FIGURA 53 - DIFRATOGRAMA DO PICO PRINCIPAL (1 1 1) DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES TEORES DE SI PROCESSADAS À 1150°C POR 6H.

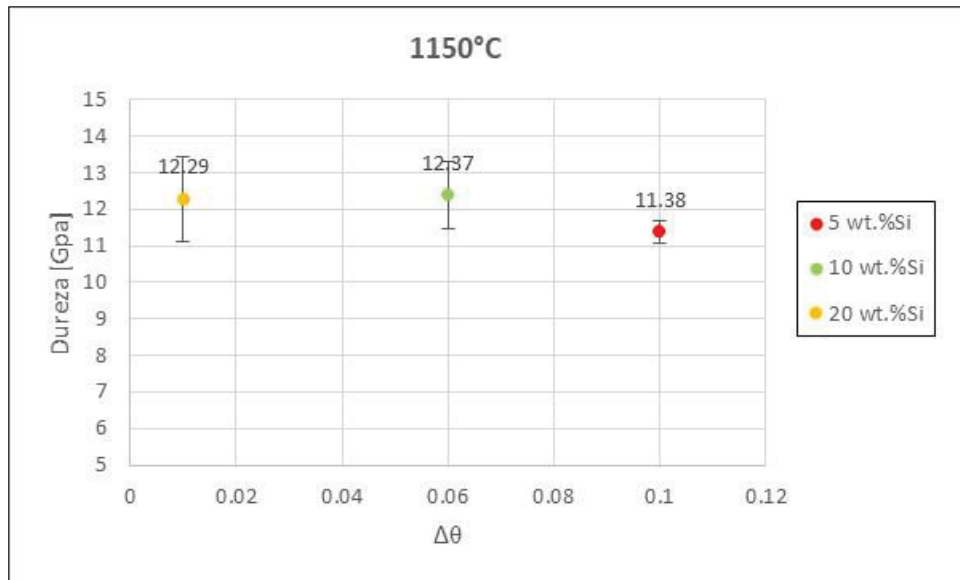


FIGURA 54 – RELAÇÃO ENTRE DUREZA E DESLOCAMENTO DO PICO PRINCIPAL (1 1 1) DAS AMOSTRAS PROCESSADAS COM DIFERENTES TEORES DE SI PROCESSADAS À 1150°C.

Os revestimentos mostram uma tendência crescente de dureza nas superfícies processadas à 1150°C, FIGURA 55. A análise realizada sugere que uma dureza de 12,29 Gpa se aproxima do siliceto “ideal”. Assim, variações em relação a este valor podem ser associadas ao tipo de defeitos pontuais que podem elevar ou reduzir a dureza.

Para detalhamento desta análise se sugere a realização de estudos detalhados para estabelecer a contribuição dos diferentes defeitos para a dureza do siliceto NbSi₂, à semelhança de estudos em aluminetos de níquel (Brunetti, 2012).

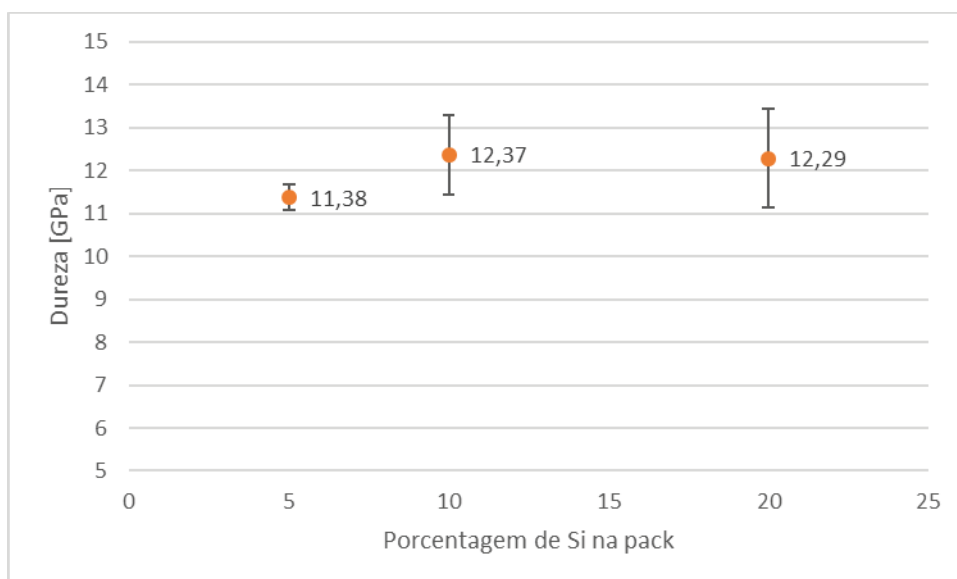


FIGURA 55 - MICRODUREZA DAS AMOSTRAS PROCESSADAS À 1150°C.

6 CONCLUSÕES

Para as condições utilizadas nesta investigação do efeito do teor de Si na pack mistura e temperatura de processamento nas características dos revestimentos é possível concluir que:

- A formação de revestimentos de silicetos NbSi_2 junto a superfície externa ocorre para todas as condições de teste.
- O revestimento se forma pela deposição do Si na superfície de Nb metálico, e a formação do siliceto NbSi_2 resulta da difusão outwards do Nb para se combinar com o Si depositado.
- A maior disponibilidade de Si na pack mistura reduz a distorção da rede cristalina sugerindo uma dependência da densidade e tipo de defeitos pontuais.
- O aumento da temperatura de processamento para 1150°C resulta na formação de revestimentos mais espessos e, para a maior disponibilidade de Si na pack mistura, ocorre a formação de duas camadas NbSi_2 na camada externa e camada possivelmente de Nb_5Si_3 junto do substrato por difusão inwards do Si.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Difusão do Si em substrato de Nb em temperaturas mais elevadas (1200°C, 1300°C, 1400°C) para verificar a possibilidade de formação de dupla camada de silicetos na superfície.
- Difusão do Si em aplicando diferentes tempos de processamento, a fim de estudar a cinética de crescimento da camada.
- Avaliação do desempenho à oxidação dos revestimentos formados com 5 wt.%Si, 10 wt.%Si e 20 wt.%Si.
- Estudo de diversos teores de ativador na pack mistura para verificar o efeito na espessura da camada formada.
- Análise detalhada para verificar se existe correlação entre a distorção da rede cristalina e a dureza.

8 REFERÊNCIAS

- ALLAM, A., BOULET, P., & RECORD, M. C. (2014). Linear thermal expansion coefficients of higher manganese silicide compounds. *Physics Procedia*, 55, 24-29.
- Anton, D. L., Snow, D. B., Favrow, L. H., & Giamei, A. F. (1989). *Dispersion strengthening of high temperature niobium alloys*. East Hartford (EUA). Acesso em 30 de 11 de 2015, disponível em <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a213829.pdf>
- Bandyopadhyay, R., Selbo, J., Amidon, G., & Hawley, M. (2005). Application of powder x-ray diffraction in study of compaction behaviour of bulk pharmaceutical powders. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 94, 2520-2530.
- Bianco, R., Harper, M., & Rapp, R. (1991). Codepositing elements by halide-activated pack cementation. 43, 68-73.
- Birks, N., Meier, G., & Pettit, F. (2006). *Introduction to the high-temperature oxidation of metals* (2 ed.). New York: Cambridge University Press.
- Bose, S. (2007). Introduction. Em S. Bose, *High Temperature Coatings* (1 ed., p. 2). Butterworth-Heinemann.
- Brunetti, C. (2012). *Intermetálicos NiAl processados in-situ por plasma arco transferido: efeito da diluição nas propriedades*. Curitiba.
- Callister Jr., W. D. (2009). *Materials Science and Engineering: an Introduction* (8 ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Campbell, F. C. (2008). Em *Elements of metallurgy and engineering alloys*. ASM Internacional.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading-Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Dalibore, V. (2013). Siliconizing. Em *Encyclopedia of Tribology* (pp. 3086-3090). Springer.
- Davis, J. R. (1997). *Heat-resistant materials*. ASM International.
- Galetz, M. (2015). Coatings for Superalloys. Em *Superalloys*. InTech.
- Graham, R., Sutherlin, R., & Chang, W. (2001). Niobium and niobium alloys in corrosive applications. *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM*, 19.
- Gupta, C., & Suri, A. (1994). *Extractive metallurgy of niobium*. CRC Press.

- Heisterkamp, F., & Carneiro, T. (2001). Niobium : Future Possibilities. *Proceedings of the International Symposium Niobium*, 53.
- IBRAM. (2012). *Sistema de informações e análises da economia mineral brasileira*(7). Acesso em 30 de 11 de 2015, disponível em <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>
- Inouye, H. (1984). Niobium in high temperature applications. *Proceedings of the International Symposium Niobium*, 615.
- JENKINS, R., & SNYDER, R. L. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. Hoboken, NY (USA): John Wiley & Sons, Inc.
- LAI-RONG, X., ZHI-GANG, C., DAN-QING, Y., & LEI, Y. (2006). Morphology, structure and formation mechanism of silicide coating by pack cementation process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, 239-244.
- Lepienski, C., & Foerster, C. (2004). Nanomechanical Properties by Nanoindentation. Em *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 7, pp. 1-20). USA.
- Levine, S., & Caves, R. (1974). Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. *Journal of The Electrochemical Society*, 121, p. 1051.
- Levy, M., Falco, J., & Herring, R. (1974). Oxidation of niobium and coated niobium alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, 34, 324-343.
- Lu, J. (1996). *Handbook on measurement of residual stresses*. Lilburn, GA (USA): The Fairmont Press.
- Lyakishev, N. P. (1985). *Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and application*. São Paulo: CBMM.
- Majumdar, S., Arya, A., Sharma, I., Suri, A., & Banerjee, S. (2010). Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium. *Applied Surface Science*, 257, 635-640.
- Majumdar, S., Kishor, J., Paul, B., Hubli, R., & Chakravartty, J. (2015). Isothermal oxidation behavior and growth kinetics of silicide coatings formed on Nb–1Zr–0.1C alloy. *Corrosion Science*, 95, 105-109.
- Majumdar, S., Sengupta, P., Kale, G., & Sharma, I. (2005). Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum. *Surface and coatings technology*, pp. 3713-3718.
- Maliska, A. (2018). *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. UFSC.

- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes* (1 ed.). Springer.
- Menon, E. (2001). Oxidation Behavior of Complex Niobium Based Alloys. *INTERNATIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM*, (p. 25). Orlando (USA).
- Mévrel, R., Duret, C., & Pichoir, R. (1986). Pack cementation process. *Materials Science and Technology*, 2, 201-203.
- Oliver, W., & Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal Materials Research*, 7, 1564-1583.
- Pereira Júnior, R. F. (2010). *Nióbio*. Acesso em 30 de 11 de 2015, disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3976
- Perry, D. (2011). Em *Handbook of Inorganic Compounds* (2 ed., p. 297). Boca Raton, FI (USA): CRC Press.
- PIKE, L. M., CHANG, Y. A., & LIU, C. T. (1997). Solid-solution hardening and softening by Fe additions to NiAl. *Intermetallics*, 5, 601-608.
- Raj, S. (2015). Comparison of the Thermal Expansion Behavior of Several Intermetallic Silicide Alloys Between 293 and 1523 K. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, 1199-1205.
- SAMSONOV, G. V. (1967). *Diffusion Cladding of Metals*. Springer.
- Sankar, M., Prasad, V. S., & Baligidad, R. (2015). Microstructure, oxidation resistance and tensile properties of silicide coated Nb-alloy C-103. *Materials Science & Engineering*, 339-346.
- Schlesinger, M., Okamoto, H, Gokhale, A., & Abbaschian, R. (1993). The Nb-Si (Niobium-Silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, pp. 502-509.
- SILVA, C. S. (2001). Acesso em 30 de 11 de 2015, disponível em Nióbio: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio>
- Silva, C. S. (2013). Acesso em 30 de 11 de 2015, disponível em Nióbio: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8996
- Sun, J., Fu, Q., Guo, L., Liu, Y., Huo, C., & Li, H. (2016). Effect of filler on the oxidation protective ability of MoSi₂ coating for Mo substract by halide activated pack cementation. *Materials and Desing*, 92, pp. 602-609.

- Verkhorobin, L., & Matyushenko, N. (1963). The thermal expansion of disilicides of some transition metals. 2, 468-469.
- Vishwanadh, B., Majumdar, S., Orsborn, J., Banerjee, R., Tewari, R., Fraser, H., & Dey, G. (2015). Characterization of silicide phases formed during pack siliconizing coating on the Nb-1Zr-0.1C alloy. *Intermetallics*, 63, pp. 59-66.
- Vishwanadh, B., Naina, R., Majumdar, S., Tewari, R., & Dey, G. (2013). A study on the oxidation behavior of Nb alloy (Nb-1 pct Zr-0.1 pct C) and silicide-coated Nb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, 442258-2269.
- Vojtech, D. (2013). Siliconizing. Em Q. J. Wang, & Y. Chung, *Encyclopedia of tribology* (pp. 3086-3090). Springer.
- Yuan, B., Li, Y., Qiao, M., & Zhou, C. (2013). Characterization of silicide phases formed during pack siliconizing coating on the Nb-1Zr-0.1C alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23, pp. 198-204.

ANEXOS

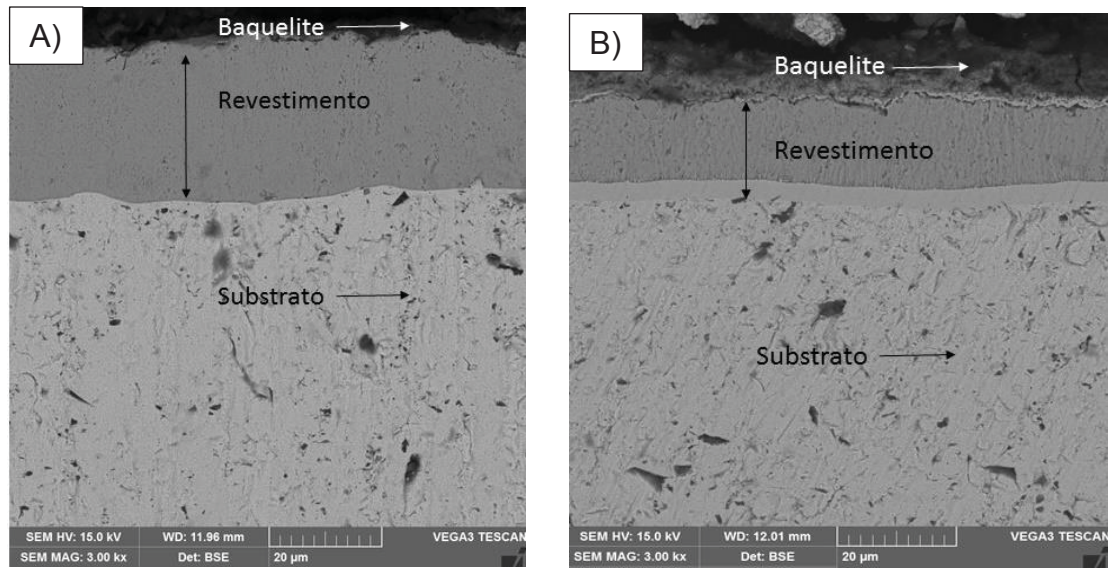


FIGURA 56 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% Si IN-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.

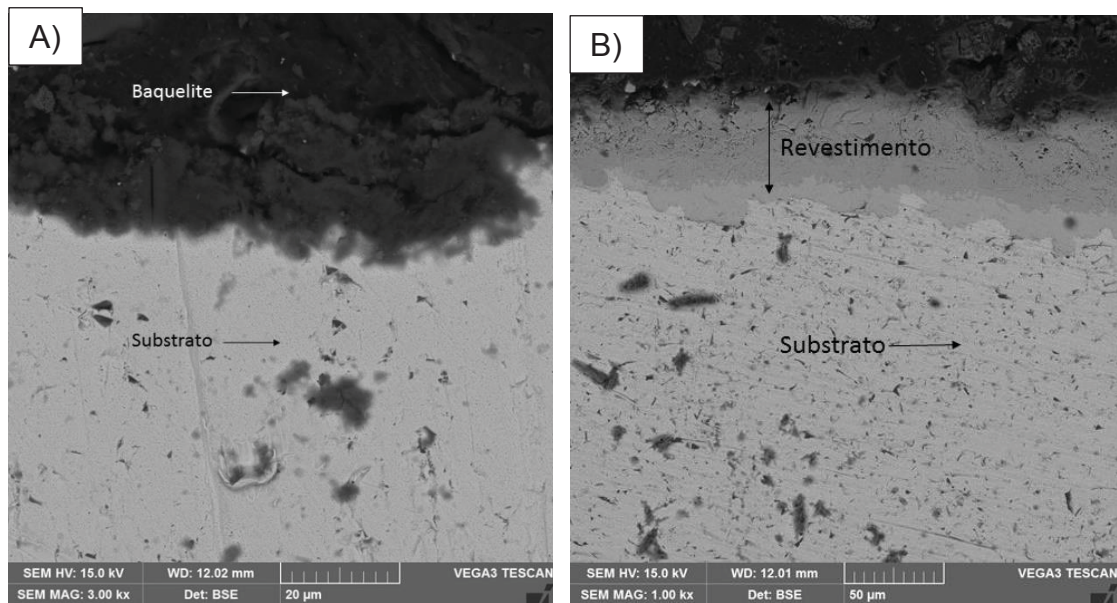


FIGURA 57 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% SI OUT-OF-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% SI OUT-OF-THE-PACK À 1150°C POR 6H.

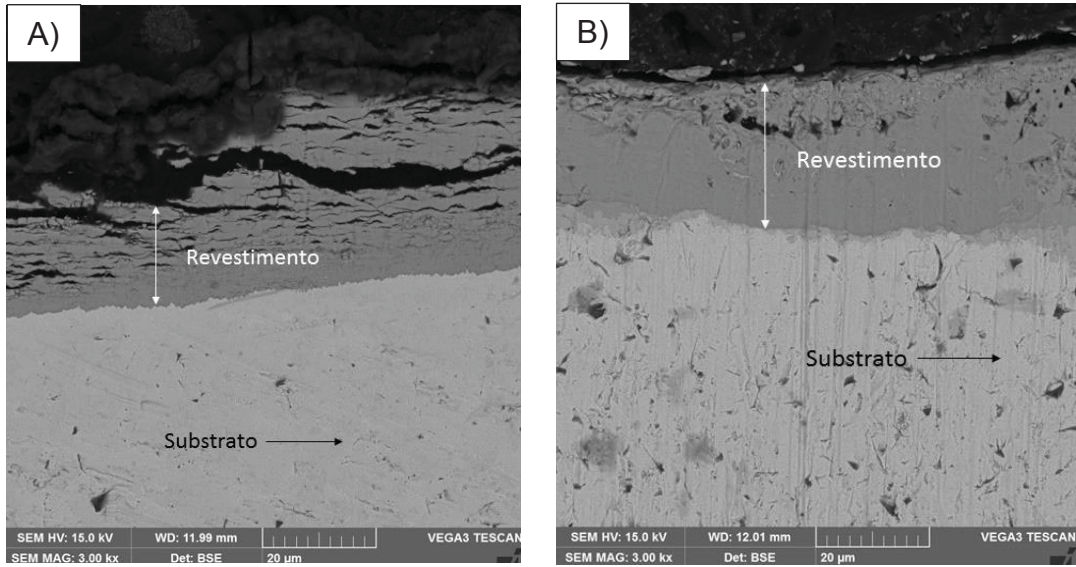


FIGURA 58 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 10 wt.% SI IN-THE-PACK À 1000°C B) 10 WT.% SI IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.

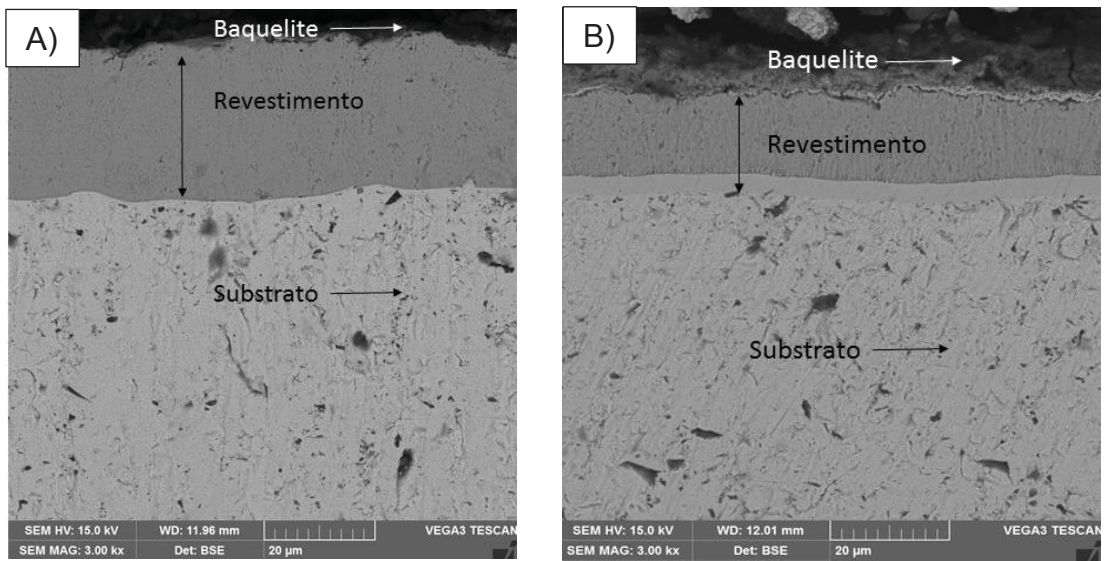


FIGURA 59 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS A) 30 WT.% SI IN-THE-PACK À 1000°C B) 30 WT.% SI IN-THE-PACK À 1150°C POR 6H.