

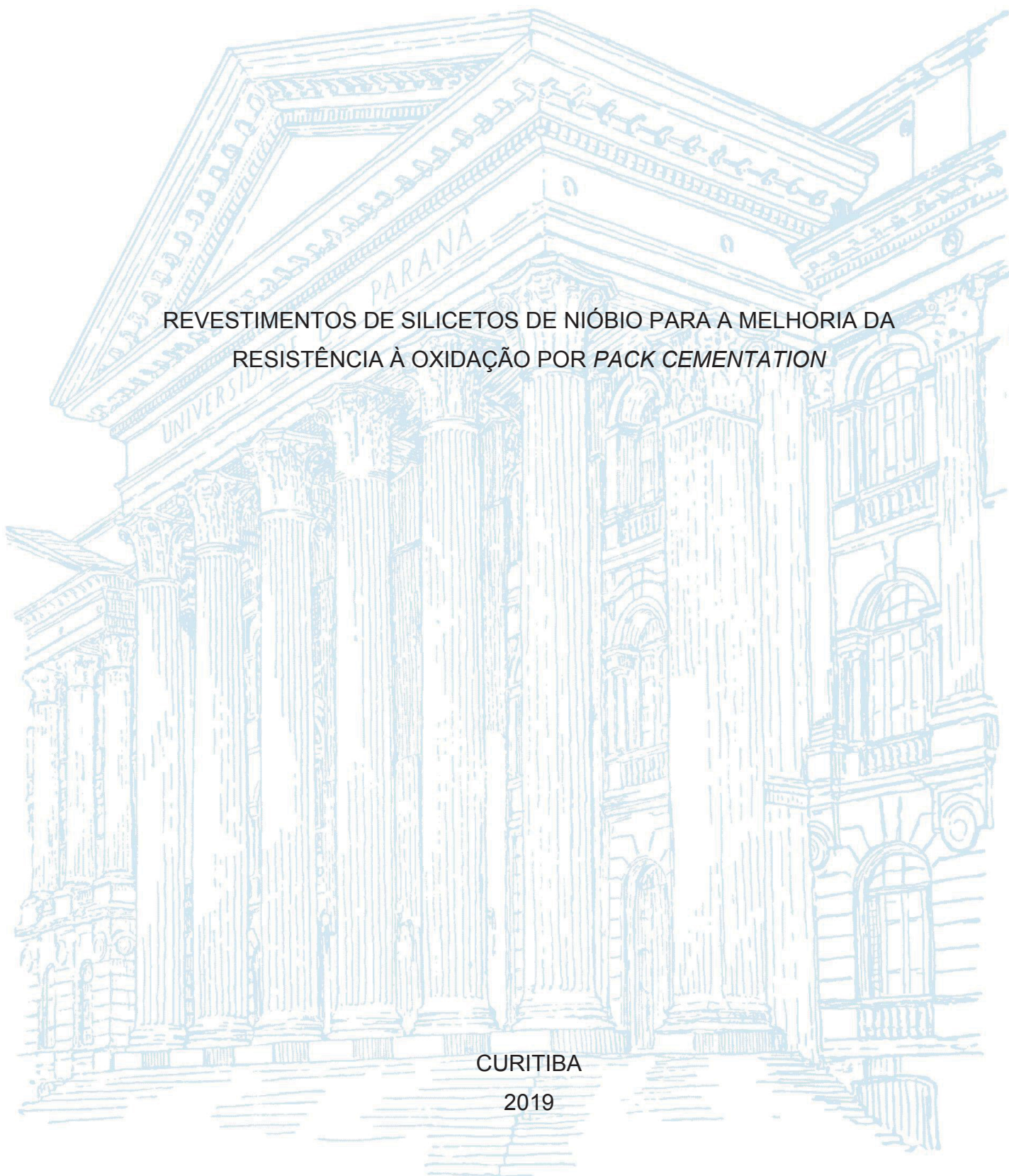
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BEATRIZ APARECIDA PINTO

REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE NIÓBIO PARA A MELHORIA DA
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO POR *PACK CEMENTATION*

CURITIBA

2019



BEATRIZ APARECIDA PINTO

REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE NIÓBIO PARA A MELHORIA DA
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO POR *PACK CEMENTATION*

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PGMEC, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira.

CURITIBA

2019

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

P659r

Pinto, Beatriz Aparecida

Revestimentos de silicetos de nióbio para a melhoria da resistência à oxidação por *pack cementation* [recurso eletrônico] / Beatriz Aparecida Pinto. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC), 2019.

Orientadora: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira.

1. Revestimentos. 2. Silicetos. 3. Nióbio. 4. Difusão. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. III. Título.

CDD: 671.735

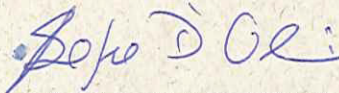
Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de BEATRIZ APARECIDA PINTO intitulada: REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE NIÓBIO PARA A MELHORIA DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO POR *PACK CEMENTATION*, sob orientação da Profa. Dra. ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA, que 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, 10 de Setembro de 2019.



ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



GILBERTO CARVALHO COELHO

Avaliador Externo (ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA)

Com todo amor à minha família, amigos e aqueles que lutam pela pesquisa.
Em tempos onde estudar é um ato de rebeldia, que sejamos todos rebeldes.

AGRADECIMENTOS

Toda a minha gratidão à Deus por me permitir e me capacitar na realização deste trabalho, foram muitos desafios, nenhum capaz de me impedir, pela Tua graça.

À minha orientadora Ana Sofia, pelo seu dom de ensinar e muito além disso, cultivar em seus alunos a vontade de descobrir o novo e enfrentar os desafios. Você é inspiração para muitas mulheres na pesquisa e na vida, para que sejamos fortes em um mundo tão injusto com nós.

À minha mãe Edna e meu pai Benedito, obrigada por acreditarem em mim e nos meus sonhos, sem vocês eu jamais conseguiria. E aos meus irmãos Aline e Rafael, meu porto seguro sempre. Lar é onde está nosso coração, e o meu sempre estará com vocês.

À todos os professores que passaram por minha vida, gratidão a Deus por vocês terem escolhido essa profissão. Espero um dia poder transmitir e ajudar as pessoas a construírem sonhos em suas vidas, como vocês me ajudaram a construir na minha.

Jamais poderia deixar de citar os amigos nestes agradecimentos, obrigada por me apoiarem em minhas aventuras, por me auxiliarem e me guiarem quando a vida parece ser um pouco mais difícil. Vocês são luz para os meus olhos. Um agradecimento especial aos amigos que trabalharam comigo no laboratório e me ajudaram a contornar os desafios impostos pela pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida e que permitiu a realização deste trabalho e à Universidade Federal do Paraná.

Ao laboratório multiusuário de difração e espalhamento de raios X adquirido através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011.

À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela doação da chapa de Nióbio utilizada neste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos à todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado. Obrigada!

“Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta.”

Carl Sagan

RESUMO

Nióbio (Nb) e ligas de nióbio são materiais promissores para aplicações em estruturas expostas a altas temperaturas devido ao alto ponto de fusão, boas propriedades mecânicas e também a sua densidade, similar à de superligas e alguns aços. Este material tem bom desempenho em ambientes ricos em enxofre, entretanto a resistência à oxidação é baixa, o que tem motivado o desenvolvimento de procedimentos que possam melhorar o desempenho em ambientes oxidantes. Neste trabalho desenvolveu-se revestimentos de silicetos para melhoria da resistência à oxidação em altas temperaturas do nióbio. A difusão de Si em Nb metálico foi realizada pela técnica de *pack cementation*. Para análise da cinética de formação dos revestimentos de siliceto foram utilizadas as temperaturas de processamento de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C em tempos de 1, 2, 4 e 6 horas. Revestimentos processados à 1000 °C apresentaram apenas uma camada de siliceto NbSi₂, porém um aumento de temperatura de processamento para 1100 °C resultaram em revestimentos que também apresentam Nb₅Si₃ em tempos de processamento maiores que 2 horas. A formação de revestimentos de dupla camada ocorre em todos os tempos no processamento à 1200 °C, confirmando assim que a cinética dos revestimentos é relacionada com o tempo e a temperatura do processamento. Análises de TG demonstram um ganho de massa dos revestimentos de siliceto muito menor quando comparado ao Nb metálico, indicando que a silicionização é efetiva na proteção do nióbio em altas temperaturas. As pequenas variações na espessura (camadas Nb₅Si₃ e NbSi₂) dos revestimentos antes e após à exposição à temperatura sugerem uma boa estabilidade, porém ocorre uma pequena queda na microdureza dos revestimentos ao serem expostos à altas temperaturas. Revestimentos que formaram as duas camadas de silicetos apresentaram trincas que foram estagnadas na camada de Nb₅Si₃, ou na zona de transição com o NbSi₂, após à exposição à alta temperatura, evitando a oxidação por *pestring*. A difusão de Si sobre Nb revestido com Cu, altera a cinética de formação dos silicetos. No processamento a 1000 °C por 6 horas o revestimento é composto por camadas de Nb₅Si₃ e NbSi₂ e entre estas, uma camada de um composto ternário, identificada como Nb₅Cu₄Si₄. A presença de Nb₅Si₃ no revestimento processado a 1000 °C sugere que o Cu acelera a formação dos silicetos.

Palavras-chave: Pack cementation. Difusão de Si. Nióbio.

ABSTRACT

Niobium (Nb) and niobium alloys are promising materials for applications in structures exposed to high temperatures due to high melting point, good mechanical properties as well as their density, similar to that of superalloys and some steels. This material performs well in sulfur-rich environments. However oxidation resistance is low, which has motivated the development of procedures that can improve performance in oxidizing environments. In this work silicide coatings were developed to improve oxidation resistance of niobium at high temperatures. Si diffusion in metallic Nb was performed by the pack cementation technique. For the analysis of the formation kinetics of the silicide coatings, processing temperatures of 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C were used for 1, 2, 4 and 6 hours. Coatings processed at 1000 °C showed a single layer of NbSi₂ silicide, but coatings processed at 1100 °C also showed the presence of Nb₅Si₃ at processing times longer than 2 hours. Double-layer coatings formed at 1200 °C regardless of the processing time, confirming that coatings kinetics are related to processing time and temperature. TG analyzes show a much lower mass gain of silicide coatings compared to metallic Nb, indicating that siliconizing is effective in protecting niobium at high temperatures. The small variations in thickness (Nb₅Si₃ and NbSi₂ layers) of coatings before and after temperature exposure suggest good stability, but there is a small decrease in coatings microhardness when exposed to high temperatures. Coatings with a double layer of silicides showed that crack propagation was mitigated by the Nb₅Si₃ layer, after exposure to high temperature. Cu increases the kinetics of silicide coatings formation. Processing at 1000 °C for 6 hours results on silicide layers of Nb₅Si₃ and NbSi₂ and in between a layer of a Nb₅Cu₄Si₄, consequence of the interdiffusion with Nb. The presence of Nb₅Si₃ in coating processed in the presence of Cu indicates a faster formation of silicides.

Keywords: Pack cementation. Diffusion of Si. Niobium.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DE FIXAÇÃO DE PALHETAS DE TURBINAS.....	20
FIGURA 2 - ANÁLISE TGA DA LIGA (Nb-1 PCT Zr-0.1 PCT C) AQUECIDA AO AR	23
FIGURA 3 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE PACK CEMENTATION.	26
FIGURA 4 - PROCESSO DE PACK CEMENTATION.....	27
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.....	29
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA POSIÇÃO DAS CAMADAS DE SILICETO E MICROESTRUTURA DE UM REVESTIMENTO PROCESSADO A 1300 °C POR 6 H.	31
FIGURA 7 - ETAPAS DA METODOLOGIA UTILIZADA.....	34
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DE DOUBLE PACK.	37
FIGURA 9 - IDENTIFICAÇÃO PARA MICRODUREZA VICKERS NOS REVESTIMENTOS Nb-Si.....	39
FIGURA 10 - IDENTIFICAÇÃO DOS SILICETOS NO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.	40
FIGURA 11 - REVESTIMENTOS DE Nb - Si: TEMPERATURA x TEMPO.....	41
FIGURA 12 - ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS Nb-Si.....	43
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS Nb-Si EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	44
FIGURA 14 - MEV (a) E (b), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C POR 6 HORAS.....	45
FIGURA 15 - REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C POR 6 HORAS (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO NIÓBIO (b) E SILÍCIO (c)....	46
FIGURA 16 – REVESTIMENTOS COMO PROCESSADOS POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADOS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C. ...	48
FIGURA 17 – REVESTIMENTOS PROCESSADOS A 1000 °C (a), 1100°C (b) E 1200 °C (c) POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADOS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C E PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA RESPECTIVAMENTE (d), (e) e (f).	49
FIGURA 18 – MEV (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (b) NIÓBIO, (c) SILÍCIO E (d) OXIGÊNIO, DO REVESTIMENTO PROCESSADO A	

1200 °C POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADO EM VARREDURA ATÉ 1350 °C.....	50
FIGURA 19 - DUREZA DOS REVESTIMENTOS COMO PROCESSADOS POR 6 HORAS E APÓS SEREM EXPOSTOS À ALTAS TEMPERATURAS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C.....	51
FIGURA 20 - DRX DE ÂNGULO RASANTE DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C E POSTERIORMENTE OXIDADO.....	51
FIGURA 21 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NIÓBIO COMERCIALMENTE PURO.....	52
FIGURA 22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	54
FIGURA 23 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE NIÓBIO COMERCIALMENTE PURO.....	55
FIGURA 24 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	56
FIGURA 25 - MEV DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1100 °C POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADO.....	57
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS A 1000 °C EM REVESTIMENTOS COM E SEM COBRE.	58
FIGURA 27 - MEV (a), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (b) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C SEM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	59
FIGURA 28 – REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C SEM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (b) NIÓBIO E (c) SILÍCIO.....	60
FIGURA 29 - MEV (a) E (b), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C NA AMOSTRA COM ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	61
FIGURA 30 - MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (a) NIÓBIO, (b) SILÍCIO E (c) COBRE, DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C NA AMOSTRA COM ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	62
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C COM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	62

FIGURA 32 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS CAMADAS NO REVESTIMENTO COM Nb, Cu E Si.	63
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	64
FIGURA 34 - MEV (a) E (b), E PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.....	65
FIGURA 35 - REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM ELETRODEPÓSITO DE COBRE (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (a) NIÓBIO, (b) SILÍCIO E (c) COBRE.	66
FIGURA 36 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Cu.....	67
FIGURA 37 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Cu-Si.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO NIÓBIO.....	21
TABELA 2 - DADOS TERMODINÂMICOS DAS FASES NbSi.....	29
TABELA 3 – COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA DO Nb E DAS FASES Nb ₅ Si ₃ E NbSi ₂	31
TABELA 4 - ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS ANTES E APÓS A OXIDAÇÃO.	48

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - COMPONENTES DO PROCESSO DE PACK CEMENTATION.26

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	OBJETIVO GERAL	17
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	JUSTIFICATIVA	18
4.	REVISÃO DE LITERATURA	19
4.1.	NIÓBIO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	19
4.2.	RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DO NIÓBIO.....	22
4.2.1.	Fenômeno de <i>Pesting</i>	22
4.2.2.	Comportamento do nióbio em altas temperaturas	23
4.3.	PACK CEMENTATION	25
4.4.	REVESTIMENTOS DE SILICETO EM NIÓBIO	28
4.4.1.	Oxidação dos revestimentos de siliceto.....	32
4.5.	ADIÇÃO DE Cu NO SISTEMA Nb-Si E ESTUDO DA ACELERAÇÃO DA SÍNTESE DOS SILICETOS	32
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1.	FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA	34
5.2.	PREPARAÇÃO DO NIÓBIO METÁLICO.....	35
5.3.	ELETRODEPOSIÇÃO	35
5.4.	PREPARAÇÃO DA PACK MISTURA	36
5.5.	DOUBLE PACK PROCEDURE	36
5.6.	EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA: OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE DOS REVESTIMENTOS	38
5.7.	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	38
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1.	ESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS	40
6.1.1.	Desenvolvimento cinético dos revestimentos	40
6.1.2.	Microestrutura e composição dos revestimentos.....	44
6.2.	ESTABILIDADE EM ALTA TEMPERATURA E RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	47
6.2.1.	Resistência à oxidação.....	47
6.2.2.	Estabilidade em alta temperatura	54

6.3.	REVESTIMENTOS DE SILICETO DE NIÓBIO COM A ADIÇÃO DE COBRE NO SISTEMA	57
6.3.1.	Estrutura e formação dos revestimentos	57
7.	CONCLUSÕES	69
8.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICE 1 - DRX DE ÂNGULO RASANTE DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C E POSTERIORMENTE OXIDADO.....	76
	APÊNDICE 2 - DRX DE ÂNGULO RASANTE DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1100 °C E POSTERIORMENTE OXIDADO.....	77

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico de áreas como a aeronáutica e aeroespacial, em que a eficiência dos equipamentos é quase que diretamente proporcional a temperatura de trabalho, requer materiais capazes de operar em altas temperaturas (o que impacta diretamente na disponibilidade de materiais estruturais resistentes ao calor e à oxidação). Para que haja uma melhoria no desempenho e aumento da vida útil de um componente, os materiais utilizados devem oferecer um conjunto de propriedades estruturais, como resistência à fluência e resistência à oxidação (VOYEVODIN; ZMII, RUDENKYI, 2017). Este é o cenário de desenvolvimentos de revestimentos para componentes metálicos que operam em elevadas temperaturas.

Nióbio (Nb) e ligas de nióbio são materiais promissores para aplicações nestas áreas por apresentar um alto ponto de fusão, uma densidade similar à de superligas de níquel e de alguns aços, e boas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Embora as ligas de nióbio mantenham boas propriedades mecânicas centenas de graus acima das superligas à base de níquel, seu uso tem sido muito limitado devido a que o nióbio sofre oxidação a temperaturas baixas, por volta de 500 °C (PERKINS; MEIER, 1990) e (WOJCIK, 1994). Dois fatores contribuem para este desempenho, a alta solubilidade do oxigênio no Nb e a formação de um filme de óxido, que não é uma barreira à difusão de oxigênio. Uma forma eficiente de conter a oxidação do Nb e ligas de Nb a altas temperaturas é através da aplicação de revestimentos de silicetos (VISHWANADH et al., 2013) e (YOON et al., 2005).

O revestimento de componentes é um procedimento de prevenção dos problemas de oxidação a altas temperaturas, proporcionando melhorias significativas no desempenho com uma boa relação custo benefício. Os revestimentos são utilizados para restringir a degradação a partir da superfície ou isolar termicamente o material do ambiente quente.

Entre os processos de revestimento, a técnica de *Pack Cementation* ativada por halogenetos (HAPC) é o processo mais utilizado para a aplicação de revestimentos protetores em materiais de alta temperatura, devido ao custo competitivo, simplicidade e praticidade. O revestimento é formado através de transporte e difusão de vapor de Al, Cr ou de Si na superfície do metal, podendo-

se aumentar a resistência à oxidação e corrosão em alta temperatura (LEVINE; CAVES, 1974) e (MAJUMDAR et al., 2010).

Revestimentos de silicetos são constituídos por uma camada de intermetálicos que se forma quando deposita-se silício em nióbio por difusão. A formação da camada de silicetos de nióbio atua como uma reserva de silício (Si) (MILANESE et al., 2003) e (VILASI et al., 1998). O caráter protetor desses revestimentos origina-se da natureza protetora do filme de SiO_2 formado nos silicetos a temperaturas elevadas, a partir de 850°C (STREIFF, 1993) e (SUZUKI et al., 2002).

Neste contexto de estudo, o presente trabalho investiga a difusão de Si em placas de Nb metálico, avaliando a formação e constituição dos revestimentos de silicetos. Também analisa-se o comportamento dos revestimentos em alta temperatura, quanto a oxidação e estabilidade metalúrgica. Outro desafio abordado está relacionado à competitividade do processamento, encarecido pelas altas temperaturas do processamento dos revestimentos que também dificultam o controle das variáveis deste.

A presença do cobre no processo de silicionização do nióbio tem sido estudada como uma forma de acelerar a taxa de formação dos silicetos no revestimento (LI et al., 2004). Neste contexto, este procedimento pode ser explorado para melhorar a competitividade do processamento. Dessa forma, este trabalho também apresenta a análise de revestimentos de silicetos processados com a presença de cobre. Busca-se identificar o impacto deste na taxa de síntese dos silicetos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudo do processamento e estabilidade em temperatura de revestimentos de silicetos em substratos de Nb processados por *Pack Cementation*, com foco na resistência a oxidação, estabilidade da microestrutura e compatibilidade estrutural em alta temperatura.

Analisar a formação de revestimentos de silicetos processados com a presença de cobre no sistema com o intuito de se identificar o impacto na taxa de síntese dos silicetos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma técnica eficiente para o processamento de revestimentos de silicetos de nióbio por difusão;
- Analisar a cinética do processo de deposição por difusão de Si no substrato de Nb;
- Estudar a disposição das camadas de siliceto na microestrutura dos revestimentos;
- Analisar a resistência à oxidação em altas temperaturas (até 1350 °C);
- Avaliar a estabilidade da microestrutura do revestimento de siliceto quando exposto em altas temperaturas (até 1350 °C);
- Analisar a interferência do cobre no processamento de silicionização no Nb e na microestrutura do revestimento.

3. JUSTIFICATIVA

O aumento da eficiência de sistemas mecânicos, como turbinas a gás, envolve condições de serviço em temperaturas mais elevadas. As altas temperaturas de trabalho impõem desafios na busca de materiais capazes de operar em ambientes mais agressivos. Sendo o nióbio um material candidato para estas aplicações, buscou-se meios de proteção à oxidação para este, considerando que o nióbio inicia sua oxidação em temperaturas relativamente baixas. Uma vez que revestimentos de aluminetos de nióbio não podem suportar seu crescimento para uma camada protetora, passou-se então a estudar outros possíveis revestimentos para a proteção do nióbio. O desenvolvimento de revestimentos de silicetos resistentes à oxidação para proteção de nióbio e suas ligas pode viabilizar a sua aplicação em altas temperaturas, oferecendo uma solução para a oferta de materiais capazes de operar em temperaturas acima de 1000 °C.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1. NIÓBIO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O nióbio (Nb), é um elemento metálico de número atômico 41, cuja presença na natureza está associada ao pegmatito sob forma de columbita-tantalita, ou associada a carbonatitos de maciços alcalinos, constituindo-se o mineral denominado pirocloro (ALVES; COUTINHO, 2015) e (SILVA, 2001). A descoberta desse metal deu-se no início do século passado, por Charles Hatchett, na Inglaterra. A origem do seu nome foi uma homenagem ao descobridor da América, de onde proveio o mineral, do qual o metal foi separado e denominado por ele como *Columbium*. Nos EUA o nome colúmbio ainda é usado na metalurgia (SILVA, 2001) e (UNESP. Laboratório virtual de química, 2018).

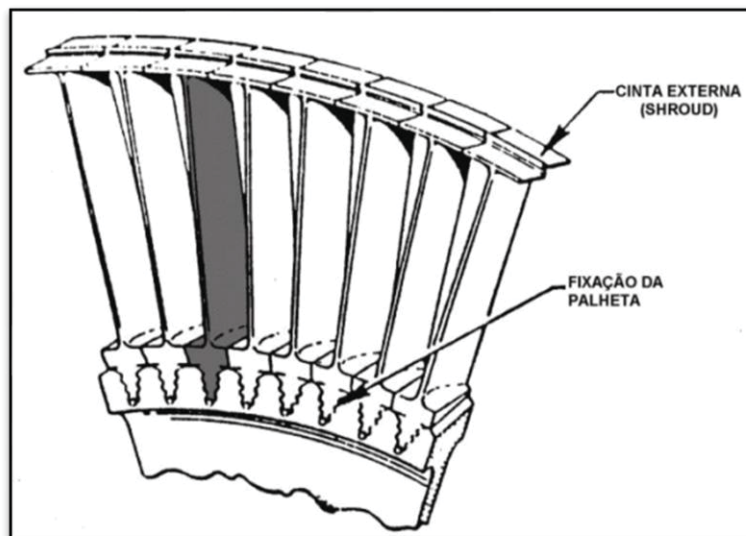
O Brasil possui as maiores reservas mundiais de Nb (98,53%), seguido pelo Canadá (1,01%) e Austrália (0,46%), e é o maior produtor do metal, representando aproximadamente 97,2% do total global. Neste cenário, o estado de Minas Gerais é o maior produtor, com participação de 83,6%, seguido pelo estado de Goiás com 15,3% e o estado do Amazonas com 1,1% (ALVES; COUTINHO, 2015).

Aproximadamente 95% da produção de nióbio mundial é utilizada como elementos de liga em aços, superligas e outras ligas não-ferrosas, sendo apenas os 5% restantes utilizados na produção de nióbio e suas ligas. O nióbio é utilizado para fabricação de eletrodos de solda, supercondutores e magnetos, tubulações de grande porte para gás e óleo, aços ferramentas (conferindo maior resistência mecânica), aços inoxidáveis usados em altas temperaturas (promove maior resistência da liga, garantindo maior durabilidade da peça), na indústria automobilística, na construção naval, em sistemas avançados de fornecimento de ar e para produção de ligas e superligas de Nb. A combinação única de propriedades das ligas de Nb também é usada na indústria aeroespacial, onde condições extremas de trabalho são exigidas (GRILL; GNADENBERGER, 2006).

Como exemplo de um componente utilizado em ambientes de altas temperaturas e, portanto, sujeito a um ambiente altamente oxidante, temos as palhetas de turbinas a gás. Seu ambiente de operação é altamente oxidante

devido a combustão dos gases que ocorre em contato com as palhetas. A oxidação é resultado da reação do oxigênio do ar com o metal e como o processo ocorre por difusão, as altas temperaturas contribuem para a sua evolução. Sendo ilustrada na FIGURA 1, as palhetas de turbinas a gás exigem a utilização de um material adequado para que haja a eficiência da turbina (VICTOR, 1964).

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO DE FIXAÇÃO DE PALHETAS DE TURBINAS



FONTE: Victor (1964).

A ligas multifásicas a base de níquel se mostraram promissoras para serem utilizadas em componentes de turbinas, porém, um fator que prejudica o uso destas ligas são suas temperaturas de fusão próximas a 1350°C , limitando assim a temperatura de operação das turbinas. Dessa forma, para operarem de forma segura, as turbinas cujos componentes são produzidos a partir de ligas a base de níquel, têm sua temperatura de operação atualmente limitada (BEWLAY et al., 2003) e (GRAL, 2013).

Tendo em vista que os projetos avançados de turbinas requerem materiais que possam operar com sucesso em temperaturas acima de 1300°C , metais refratários, como o Nb, têm sido considerados elegíveis para estas aplicações (BEWLAY et al., 2003).

O ponto de fusão do Nb é 2468°C , sendo considerado um alto ponto de fusão quando comparado com o ponto de fusão de outros metais, como o ferro (1535°C). Esta característica contribui para que se desenvolvam ligas de nióbio

que possam operar em temperaturas elevadas. Este metal possui baixa densidade ($8,57 \text{ g/cm}^3$) à temperatura ambiente (25°C), similar a diversos aços e superligas, sendo a menor entre os metais refratários de uso industrial, o que favorece o seu uso em sistemas onde o peso é um parâmetro crítico (ALVES; COUTINHO, 2015) e (UNESP. Laboratório virtual de química, 2018).

As propriedades físicas e mecânicas do Nb são influenciadas pela pureza do metal, relacionando-se principalmente com a presença de elementos intersticiais, portanto, mesmo pequenas quantidades de impurezas intersticiais podem promover a degradação do metal. A adição de pequenas quantidades de elementos de liga no Nb também pode melhorar significativamente suas propriedades. As principais impurezas do Nb são oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, carbono, ferro, molibdênio e tungstênio (ALVES; COUTINHO, 2015). As propriedades físicas e mecânicas típicas do nióbio de grau técnico (99,9% de pureza) estão resumidas na Tabela 1.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DO NIÓBIO.

	Nióbio (grau técnico)
Estrutura cristalina, parâmetro de rede (m)	CCC, 3.3004×10^{-10}
Raio atômico (pm)	142,9
Densidade (g/m^3)	8,56
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	2468
Ponto de ebulição ($^\circ\text{C}$)	4927
Calor específico 20°C (J/Kg K)	25,2
Capacidade calorífica (J/mol K)	25,2
Calor latente de fusão (J/Kg)	$298,5 \times 10^3$
Coefficiente de expansão linear ($1/\text{K}$)	$7,2 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica (W/m K)	52,25
Condutividade elétrica (%-IACS)	13,3
Módulo de Young (Gpa)	104
Temperatura de recristalização ($^\circ\text{C}$)	900-1527

FONTE: ASM International (1961).

4.2. RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

O Nb apresenta características físicas e propriedades mecânicas atrativas para aplicações em diversas áreas, sendo uma delas a indústria aeroespacial. Porém o Nb puro apresenta uma baixa resistência a oxidação quando exposto a temperaturas elevadas, tendo início sua oxidação a partir de 250°C. A oxidação de ligas de nióbio ocorre rapidamente acima de 500 °C. Isso ocorre devido a um fenômeno chamado *pestring*.

4.2.1. Fenômeno de *Pesting*

O fenômeno de *pestring* é relativo a oxidação em características microestruturais, tais como limites de grãos, e podem levar à auto-pulverização de alguns materiais em temperaturas relativamente baixas. O *pestring* é diretamente ligado a fragilização ocasionada por oxigênio (BEWLAY et al., 2003).

As características comuns do fenômeno *pestring* são as seguintes (WESTBROOK; WOOD, 1964):

- (1) O ataque é predominantemente intergranular (embora uma forma consideravelmente moderada de desintegração tenha sido observada em monocristais);
- (2) O ataque não ocorre em atmosferas inertes;
- (3) A desintegração ocorrerá sob condições isotérmicas ou condições de ciclos térmicos, desde que haja alguma exposição na faixa crítica;
- (4) A desintegração ocorre em um momento e lugar onde a fração volumétrica de óxido formado é desprezível;
- (5) A faixa de temperatura para o efeito é específica para um determinado composto;
- (6) O período de oxidação rápida durante o qual ocorre a reação de pulverização é precedido por um período de incubação;
- (7) O efeito pode ser agravado pela presença de umidade na atmosfera;
- (8) O efeito pode ser agravado pela presença de quantidades menores de impurezas no composto;

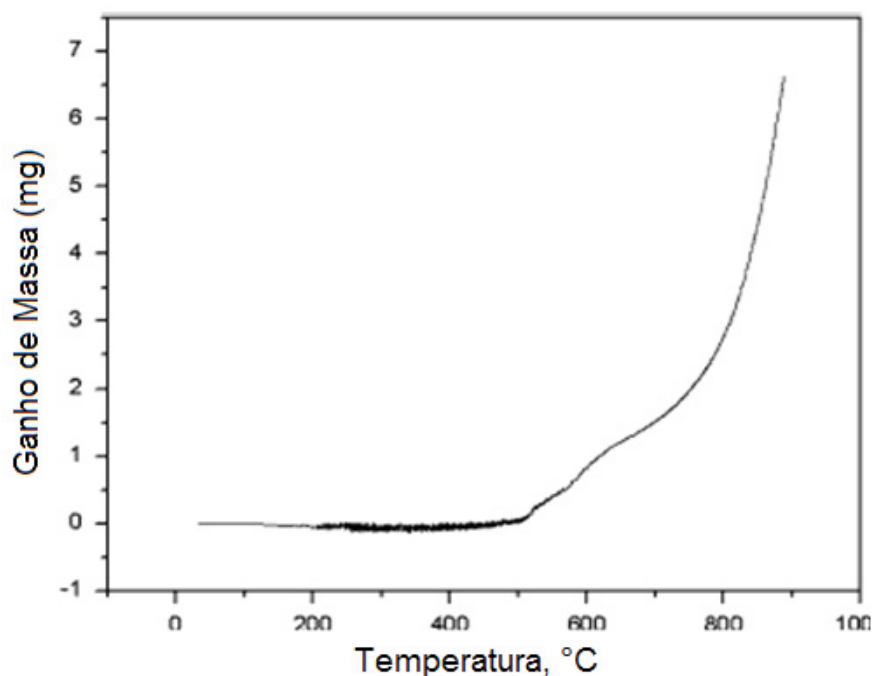
(9) O efeito pode ser moderado pela pré-oxidação a alta temperatura ou pela liga apropriada.

Embora haja um grande avanço para explicar o fenômeno de pesting, ainda não existe um modelo detalhado que responda por todas as características citadas.

4.2.2. Comportamento do nióbio em altas temperaturas

Segundo Vishwanadh et al. (2013), o comportamento de uma liga de Nb-1 Zr e Nb puro exposto ao ar é quase semelhante devido à camada de óxido formada (Nb_2O_5). Esse óxido tem o comportamento protetivo em temperatura ambiente, porém quando exposto a altas temperaturas não opera como uma barreira de difusão do oxigênio no Nb. Na FIGURA 2 pode-se observar o processo de oxidação de uma liga de Nb (Nb-1 pct Zr-0.1 pct C) exposta a temperatura, apresentando o ganho de massa *versus* temperatura, referente a formação do óxido de natureza não protetiva (Nb_2O_5) com o aumento de temperatura.

FIGURA 2 - ANÁLISE TGA DA LIGA (Nb-1 PCT Zr-0.1 PCT C) AQUECIDA AO AR



FONTE: Vishwanadh et al. (2013).

Tendo em vista o comprometimento da resistência a oxidação do Nb e suas ligas, várias abordagens estão sendo estudadas para melhorar a sua resistência à oxidação e viabilizar sua aplicação em temperaturas maiores que 1000 °C. Uma abordagem é desenvolver ligas melhoradas com adições de elementos de liga, e a segunda é processar um revestimento de barreira à oxidação para as ligas existentes. Para operações em temperaturas acima de 1000°C, além da resistência à oxidação, também é necessário que o material mantenha a resistência à fluência (VISHWANADH et al., 2013).

Nos anos de 1960 e início dos anos 70, atividades significativas de desenvolvimento de ligas de Nb foram realizadas na busca de métodos de proteção contra a oxidação em temperaturas superiores a 1000 °C. Apesar do desenvolvimento de algumas ligas, as suas aplicações ainda eram limitadas por sua suscetibilidade à oxidação em altas temperaturas (PRASAD; BALIGIDAD; GOKHALE, 2017). Em geral, verificou-se que, por adição de elementos de liga, é muito difícil alcançar simultaneamente alta resistência à fluência, alta resistência a metais alcalinos líquidos, bem como alta resistência à oxidação.

Uma outra forma de melhorar a resistência à oxidação do Nb em altas temperaturas seria através da aplicação de um revestimento externo. A aplicação de um revestimento para a proteção de metais refratários contra oxidação abrange dois fatores principais (SCHNEIDER, 1992):

- (1) Desenvolvimento de um processo para colocar o material do revestimento e a liga do substrato juntos dentro de um sistema operacional que executará com confiança o processamento.
- (2) Encontrar materiais para revestimento os quais possuam resistência à oxidação, e que tenham propriedades químicas e metalúrgicas necessárias para serem compatíveis com a liga do substrato, protegendo-o.

Ao revestir o substrato com um elemento, esse elemento deve ser capaz de oxidar e proteger, sendo capaz de impedir que o oxigênio entre em contato com o metal base, evitando assim a oxidação do substrato (SCHNEIDER, 1992). A composição específica do revestimento depende da liga de metal refratário a ser revestida, mas análises de revestimento diferentes para ligas de nióbio, mostraram que silício, alumínio, cromo e titânio são os principais elementos (INOUE, 1984).

A literatura apresenta que inicialmente os estudos foram direcionados para o sistema Nb-Al na tentativa de ser desenvolver revestimentos de aluminetos para o nióbio. Porém, estes revestimentos, apesar de indicar elevada resistência mecânica, apresentaram em grande parte, pouca resistência à oxidação, especialmente sob temperatura de 1200 °C. (RIOS et al., 2005). Estudos mostraram que inicialmente NbAl₃ forma uma película de alumina, mas não pode suportar seu crescimento para uma camada protetora. Ao invés disso, são formadas camadas não protetoras alternadas de Al₂O₃ e NbAlO₄ (PERKINS; MEIER, 1990).

Passou-se então a estudar outros possíveis revestimentos para aplicação em nióbio. A literatura mostra que os revestimentos de siliceto apresentam notável resistência mecânica, tolerância à deformação e resistência à oxidação em altas temperaturas e, portanto, seriam materiais candidatos para aplicações estruturais em ambientes oxidantes e agressivos (MILANESE et al, 2003).

O material utilizado no revestimento deve não só garantir proteção à oxidação, mas também deve manter as propriedades desejadas como resistência mecânica, resistência às elevadas temperaturas, ao impacto, e ao choque térmico. Dessa forma deve-se procurar a técnica de processamento que melhor atenda aos requisitos finais desejados para o ambiente de operação do dispositivo revestido.

Atualmente, existem diversas técnicas de revestimento disponíveis, entre elas pode-se destacar a *Physical Vapour Deposition (PVD)*, *Chemical Vapour Deposition (CVD)*, *Pack Cementation*, *Thermal Spray Coating*, *Vacuum Plasma Coating*. Entre estes processos de revestimento, a técnica de *Pack Cementation* ativada por halogenetos (HAPC) é o processo mais utilizado para a aplicação de revestimentos protetores em materiais de alta temperatura (LEVINE; CAVES, 1974) e (MAJUMDAR et al., 2010).

4.3. PACK CEMENTATION

Pack cementation (cimentação em caixa) é uma técnica de revestimento por tratamento termoquímico visando o enriquecimento superficial de um material. Através de difusão de Al, Cr ou de Si na superfície do metal, pode-se aumentar a resistência à oxidação e corrosão em alta temperatura. Estes elementos favorecem

a formação de óxidos estáveis, como Al_2O_3 , CrO_3 e SiO_2 . O processo ocorre através da imersão do substrato em uma mistura que contém pós finos do elemento a ser depositado, um haleto de sal ativador e um material inerte, chamada de pack mistura. Elementos da pack mistura são citados no QUADRO 1.

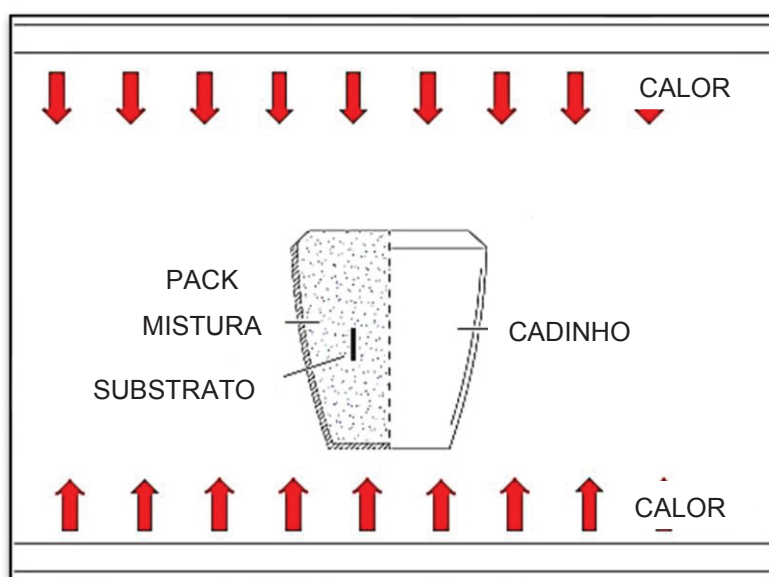
QUADRO 1 - COMPONENTES DO PROCESSO DE PACK CEMENTATION.

Componente	Exemplo
Pó contendo o elemento a ser difundido na superfície do substrato	Cr, Si, Al
Haleto ativador	NaCl, NaF, NH_4Cl
Pó contendo um material de enchimento inerte	Al_2O_3 , SiO_2

FONTE: Adaptado de Bianco, Harper e Rapp (1991).

Nesta técnica os elementos citados são colocados dentro de um recipiente que é vedado, ou semi vedado, e posteriormente aquecido a uma temperatura elevada (700°C - 1500°C) em um forno com atmosfera controlada. A temperatura e o tempo de exposição são controlados de acordo com as características desejadas no revestimento, como espessura e formação de fases, entre outras (GOWARD; BOONE, 1971). Uma representação esquemática do *set up* do processo pode ser visualizado na FIGURA 3.

FIGURA 3 - ESQUEMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE *PACK CEMENTATION*.

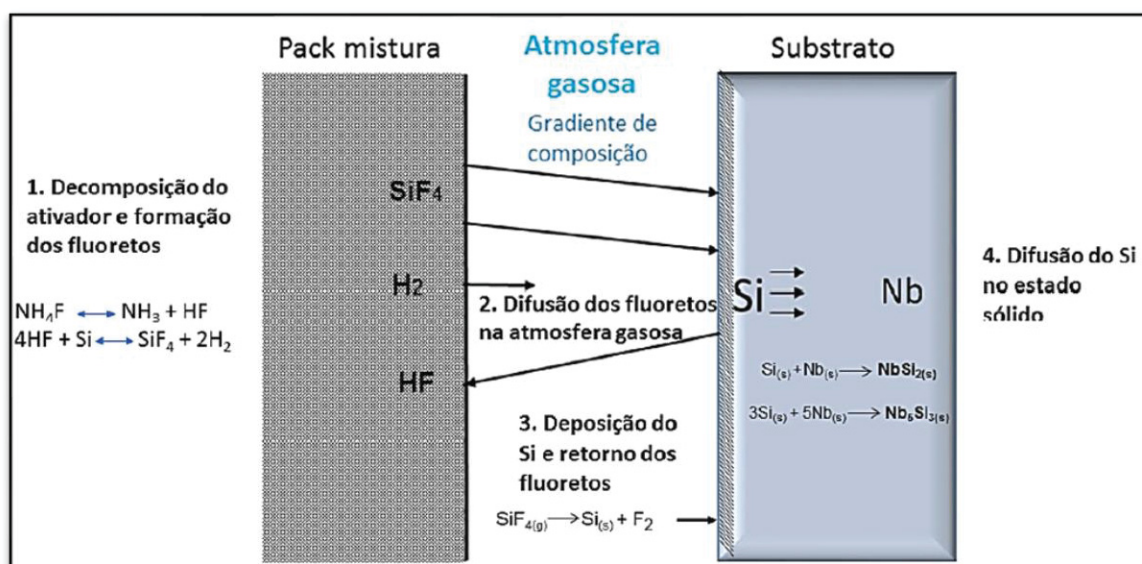


FONTE: A autora (2019).

Na temperatura de processamento, o elemento a ser difundido reage com o ativador para produzir haletos voláteis que difundem através da fase gasosa da pack mistura e se depositam no substrato. O revestimento é formado por reações de redução dos vapores de haletos metálicos que depositam o elemento na superfície do substrato e então ocorre difusão no estado sólido neste. As reações desse processo são representadas na FIGURA 4. De forma geral, o processo de *pack cementation* pode ser dividido em quatro passos inter-relacionados. Sendo apresentado por Levine e Caves (1974), estas etapas foram propostas para o processo de aluminização, sendo semelhantes para o processo de silicionização.

- (1) Inicialmente ocorre a decomposição do ativador e a formação dos haletos metálicos, neste caso os fluoretos;
- (2) Os fluoretos são transportados através da fase gasosa para a superfície do substrato onde ocorre a difusão destes na atmosfera gasosa;
- (3) O haleto dissocia-se na superfície do substrato e o átomo de Si é depositado;
- (4) Difusão no estado sólido de elementos químicos depositados para o interior do substrato.

FIGURA 4 - PROCESSO DE *PACK CEMENTATION*.



FONTE: Thomé (2018).

Os revestimentos formados por *pack cementation* apresentam forte ligação metalúrgica com o substrato devido a difusão dos elementos que ficam em solução sólida, ou quando extrapolam o limite de solubilidade formam camadas de intermetálicos que atuam como reserva de elemento formador de óxido protetor. Esta técnica possibilita a deposição de vários elementos simultaneamente, além de ser aplicável para componentes estruturais de geometrias e tamanhos diversos.

4.4. REVESTIMENTOS DE SILICETO EM NIÓBIO

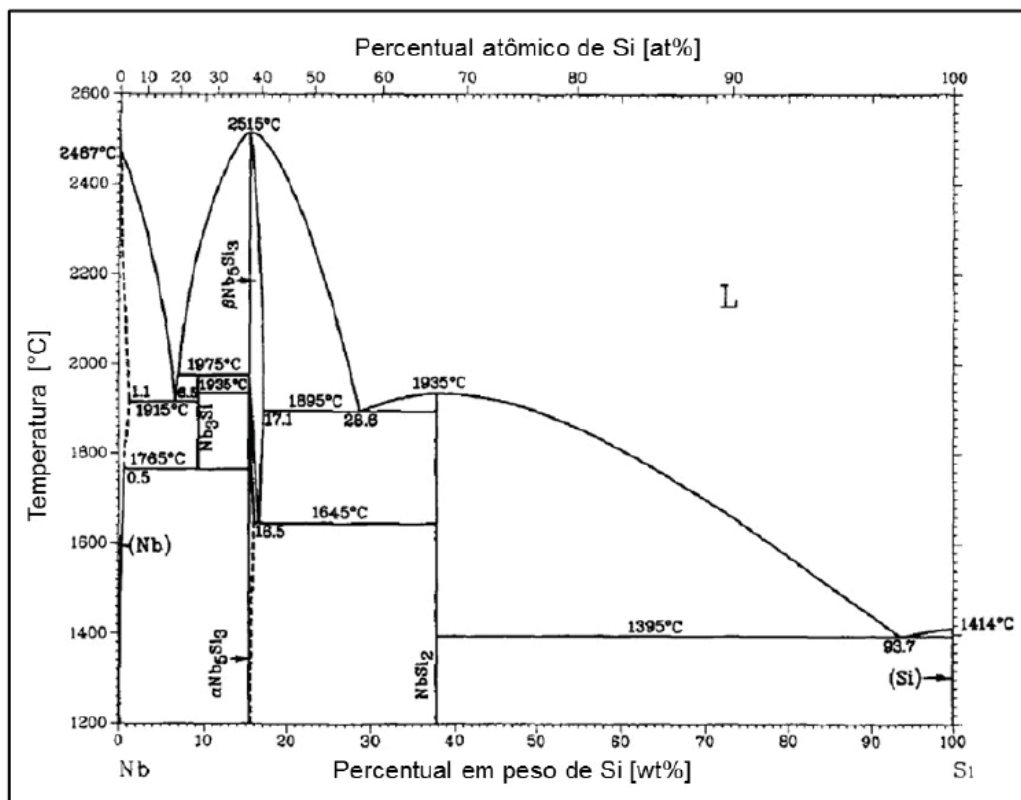
Nióbio e ligas de nióbio apresentam uma baixa resistência à oxidação quando expostos a temperatura acima de 500°C, o que dificulta sua aplicação em meios oxidantes (CAMPBELL, 2008) e (Vishwanadh et al., 2013). A aplicação de revestimentos com maior resistência à oxidação garante às ligas maiores períodos de vida útil, devido ao revestimento agir como uma barreira que evita o contato do oxigênio com o Nb. Dessa forma, há um grande esforço para o desenvolvimento de revestimentos que possam proteger ligas a base de nióbio quando submetidas a ambientes oxidantes ou corrosivos (SCHMIDT, 2013).

Revestimentos de siliceto estão sendo desenvolvidos para proteger as ligas de nióbio da oxidação e são considerados os melhores materiais disponíveis para a proteção contra oxidação destas. Isso ocorre devido ao fato do Si ter maior afinidade com o oxigênio do que o nióbio, agindo como uma “armadilha” para reduzir a difusividade do oxigênio no substrato (PERKINS; MEIER, 1990) e (SCHNEIDER, 1992).

A microestrutura de revestimentos de siliceto de nióbio depende da temperatura em que ocorre o processamento de *pack cementation*. Os silicetos são apresentadas no diagrama de fases Nb-Si (SCHLESINGER et al., 1993), conforme FIGURA 5. No diagrama é possível verificar o intervalo de composição e temperatura que favorece a formação dos intermetálicos NbSi₂ e Nb₅Si₃. São consideradas estáveis neste sistema as fases CCC (Nb), Nb₃Si, Nb₅Si₃-α, Nb₅Si₃-β, NbSi₂ e Diamante (Si), além do líquido L (FERNANDES; COELHO; NUNES et al., 2000).

Os dados termodinâmicos de formação das fases NbSi₂ e Nb₅Si₃ são apresentados na TABELA 2.

FIGURA 5 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.



FONTE: Schlesinger et al. (1993).

TABELA 2 - DADOS TERMODINÂMICOS DAS FASES Nb-Si.

	NbSi ₂	Nb ₅ Si ₃
Entalpia de formação (kJ.mol ⁻¹)	- 53,9 ± 4,2	- 62,2 ± 7,9
Energia de Gibbs (ΔG°/kJ)	- 165 + 0,008 (T/K) ± 13	- 526 + 0,009 (T/K) ± 63

FONTE: Fujiwara et al. (2003)

A literatura apresenta que revestimentos processados por *pack cementation* a 1050 °C formam apenas uma camada de siliceto sobre a superfície do nióbio, o qual é conhecido como NbSi₂ (LI et al. 2005). Vishwanadh et al. (2013) também observaram em seu trabalho a formação de NbSi₂ em revestimentos processados a 1200 °C em diferentes períodos de tempo (6, 9, 12 e 15 h), onde estudaram a formação e o comportamento de oxidação de revestimentos de siliceto em uma liga de Nb (Nb-1 pct Zr-0,1 pct C) obtidos pelo processo de *Pack Cementation*. Para processamentos realizados em temperaturas maiores (1300 °C, 1400 °C e 1500 °C), Vishwanadh et al. (2013) identificaram a formação

de duas camadas no revestimento, a camada de NbSi₂, apresentada na temperatura de 1200 °C, e uma outra camada entre esta e o substrato de nióbio. O siliceto entre a camada de NbSi₂ e o substrato de nióbio é identificado como Nb₅Si₃.

Milanese et al. (2003) em seu trabalho, onde estudaram o crescimento de silicetos de nióbio controlado por difusão em pares de Nb/Si e Nb/NbSi₂, observaram que revestimentos processados em temperaturas menores que 1200 °C possuíam uma estrutura composta, em grande parte, por NbSi₂. O siliceto Nb₅Si₃ apresentava-se como uma camada contínua apenas acima de 1200 °C, considerando que sua taxa de crescimento é muito pequena em temperaturas menores que esta.

O siliceto NbSi₂ forma-se primeiro no revestimento e por isto tem sua camada mais espessa que Nb₅Si₃. Com o aumento da temperatura do processamento, NbSi₂ decompõem-se para Si e Nb₅Si₃ termodinamicamente estável, que forma-se sobre o substrato de nióbio, de acordo com a reação (1) (LI et al., 2005).

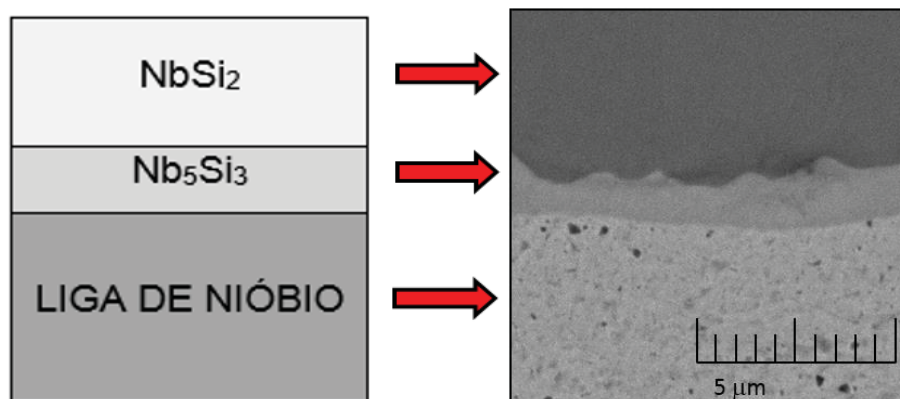


Uma ilustração de como essas camadas se apresentam no revestimento pode ser visto na FIGURA 6.

Os silicetos de nióbio apresentam coeficientes de expansão térmica (CET) diferentes entre si e entre o Nb metálico, sendo estes apresentados na TABELA 3.

A incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica (CET) entre as camadas de siliceto e entre o Nb metálico pode gerar tensões no revestimento, ocorrendo as maiores tensões entre o revestimento e o substrato. Quando há a formação apenas da camada de NbSi₂ diretamente no substrato de Nb, os CET ficam muito distantes, o que pode ocasionar trincas no material (YOON, 2005) e (ZHIJUN et al., 2008). A camada de Nb₅Si₃ possui um CET intermediário entre o Nb e o NbSi₂, podendo agir como uma transição, já que esta camada forma-se entre os dois componentes.

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DA POSIÇÃO DAS CAMADAS DE SILICETO E MICROESTRUTURA DE UM REVESTIMENTO PROCESSADO A 1300 °C POR 6 H.



FONTE: A autora (2019).

TABELA 3 – COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA DO Nb E DAS FASES Nb_5Si_3 E $NbSi_2$.

Tipos de fase	CET
$NbSi_2$	$11,7 \times 10^{-6} K^{-1}$
Nb_5Si_3	$8,64 \times 10^{-6} K^{-1}$
Nb metálico	$7,3 \times 10^{-6} K^{-1}$

FONTE: YOON (2005) e ZHANG (1997).

Estudos comprovam que revestimentos de siliceto de nióbio apresentam uma resistência à oxidação mais favorável quando o revestimento tem uma estrutura de duas camadas de silicetos. Isto ocorre devido as diferenças de expansão térmica serem menores entre as camadas do revestimento e o substrato, gerando assim menos tensão, e conseqüentemente, um revestimento com menos trincas (WEBER; BOUVIER; SLAMA, 1973). Além de diminuir as trincas do revestimento, o Nb_5Si_3 também estagnaria a propagação destas que iniciam na superfície e estendem-se até o substrato, o que impediria o contato do oxigênio diretamente com o nióbio, evitando assim a oxidação em altas temperaturas (SUZUKI et al., 2002) e (XIAO et al., 2006).

4.4.1. Oxidação dos revestimentos de siliceto

Ao ser exposto a temperaturas elevadas, a partir de 850 °C, os revestimentos de siliceto formam um filme de óxido de silício (SiO_2), sendo este, um óxido estável e de natureza protetiva em altas temperaturas. O SiO_2 evita a infiltração de oxigênio no Nb através da ligação do Si com aquele, protegendo o substrato de Nb contra a oxidação (STREIFF, 1993) e (SUZUKI et al., 2002). As camadas de siliceto de nióbio atuam como uma reserva de Si para o SiO_2 quando o revestimento é exposto à altas temperaturas.

Ao analisar a oxidação em temperatura de 1300 °C dos revestimentos de siliceto, Vishwanadh et al. (2013) observaram a formação de uma mistura de óxidos de Nb_2O_5 e SiO_2 na superfície. Li et al. (2005) também observaram a presença dos dois óxidos na superfície de revestimentos de siliceto de nióbio processados a 1050 °C e posteriormente oxidados em 1450 °C.

O SiO_2 não cobre toda a superfície do revestimento e por este motivo há a formação simultânea de Nb_2O_5 em temperaturas acima de 850 °C. Assim, sabe-se que há a oxidação do conjunto, porém esta comporta-se de uma forma muito menos agressiva do que se comportaria na ausência do revestimento de siliceto (SUZUKI et al., 2002).

4.5. ADIÇÃO DE Cu NO SISTEMA Nb-Si E ESTUDO DA ACELERAÇÃO DA SÍNTESE DOS SILICETOS

Como apresentado, para se obter revestimentos com uma estrutura de dois silicetos com camadas contínuas, NbSi_2 e Nb_5Si_3 , necessita-se realizar o processamento em temperaturas acima de 1200 °C, o que dificulta e agrega custo no processo. Como forma de amenizar este problema, a presença do cobre no processo de silicionização no nióbio tem sido estudada como uma forma de acelerar a taxa de formação dos silicetos no revestimento (LI et al., 2004).

A aceleração da síntese dos silicetos de nióbio foi observada por Li et al. (2004) em seu trabalho, onde os autores analisaram o efeito da adição do cobre nos revestimentos de silicetos. Em seu trabalho os revestimentos Nb-Si foram processados por *Pack Cementation* com e sem a adição de cobre por 2 horas em

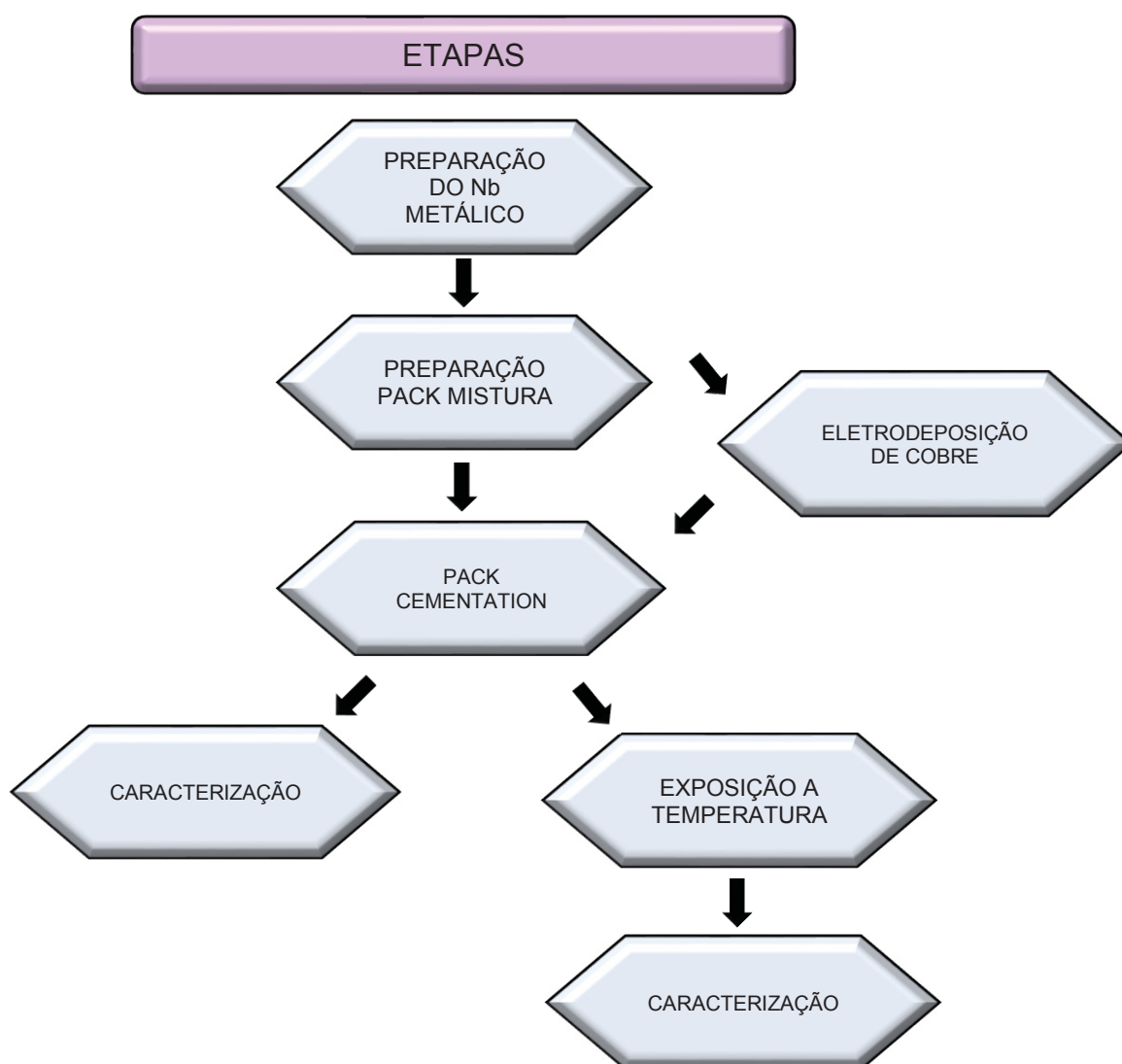
temperatura de 1050 °C. Os revestimentos com a presença de cobre apresentaram um aumento na taxa de crescimento e também a presença de uma fina camada entre o NbSi₂ e o substrato de nióbio, a qual não havia formado no revestimento sem cobre, concluindo-se assim, que este seria o elemento responsável pela aceleração na taxa de deposição.

Esse aumento da taxa de síntese dos silicetos de nióbio também foi estudada por Mattoso Filho et al. (1992) em um sistema onde o metal base era o silício, para aplicação em dispositivos de tecnologia de integração em larga escala (VLSI). Ele observou a coexistência das fases Nb₅Si₃, NbSi₂ e de uma fase ternária contendo Nb, Cu e Si utilizando a temperatura de recozimento de 800 °C no sistema Nb-Cu-Si. Ganglberger (1968) apresenta esse intermetálico como Nb₅Cu₄Si₄. Porém, a formação e posição das fases no sistema Nb-Cu-Si ainda não é bem definida na literatura.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA

FIGURA 7 - ETAPAS DA METODOLOGIA UTILIZADA.



FONTE: A autora (2019).

5.2. PREPARAÇÃO DO NIÓBIO METÁLICO

O substrato utilizado neste trabalho é o de nióbio metálico (99,8% de pureza), fornecido pela mineradora CBMM na forma de chapa metálica de espessura 2 mm.

As amostras foram cortadas nas dimensões de 10 mm x 10mm. Antes do processamento as superfícies das amostras foram preparadas de forma a garantir a padronização do procedimento através do lixamento com lixas de granulometrias 200, 320, 600, 800 e 1200 mesh. Na sequência foram submetidos à limpeza ultrassônica com álcool 70% por 5 minutos no equipamento Unique USC-700.

5.3. ELETRODEPOSIÇÃO

Para que se pudesse analisar o comportamento do cobre nos revestimentos de silicetos, foi realizado a silicionização em amostras de nióbio metálico com e sem a eletrodeposição de cobre.

A solução de eletrodeposição de cobre possuiu a seguinte composição: 150 g/L de sulfato de cobre (CuSO_4), 30 mL/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água destilada.

O preparo da solução iniciou-se pesando o sulfato de cobre em um copo de Becker e após isso, este foi dissolvido em água destilada. Posteriormente, adicionou-se o ácido sulfúrico.

O substrato a ser revestido de cobre, tendo a função de cátodo no sistema, foi posicionado na célula eletroquímica ao lado oposto do eletrodo de platina, sendo este o ânodo, numa distância de 20 mm. A célula eletroquímica possuía 100 mL de solução e durante a eletrodeposição a solução foi mantida em agitação através de um agitador magnético.

As eletrodeposições foram realizadas com densidade de corrente constante de 5 mA/cm² durante o tempo de 5 minutos, para obter filmes de revestimentos de aproximadamente 14 μm . O ajuste da corrente foi obtido com auxílio de um multímetro conectado em série entre a fonte e a célula. O eletrodo de trabalho (cátodo) é conectado ao polo negativo da fonte e o do ânodo, ao positivo, fechando-se, assim, o circuito.

5.4. PREPARAÇÃO DA PACK MISTURA

No processo de difusão por *Pack Cementation* os substratos a serem revestidos são imersos na pack mistura contida dentro de um cadinho que posteriormente seria fechado e parcialmente vedado com argamassa cerâmica. A pack mistura utilizada possui a seguinte composição: 15% de Si (elemento a ser difundido), 5% de NH_4F (haleto ativador) e 80% de Al_2O_3 (material inerte que mantém a temperatura do conjunto durante o tratamento). O silício em pó utilizado no experimento foi fornecido pela empresa RIMA e apresenta granulometria entre 50 e 100 μm .

5.5. DOUBLE PACK PROCEDURE

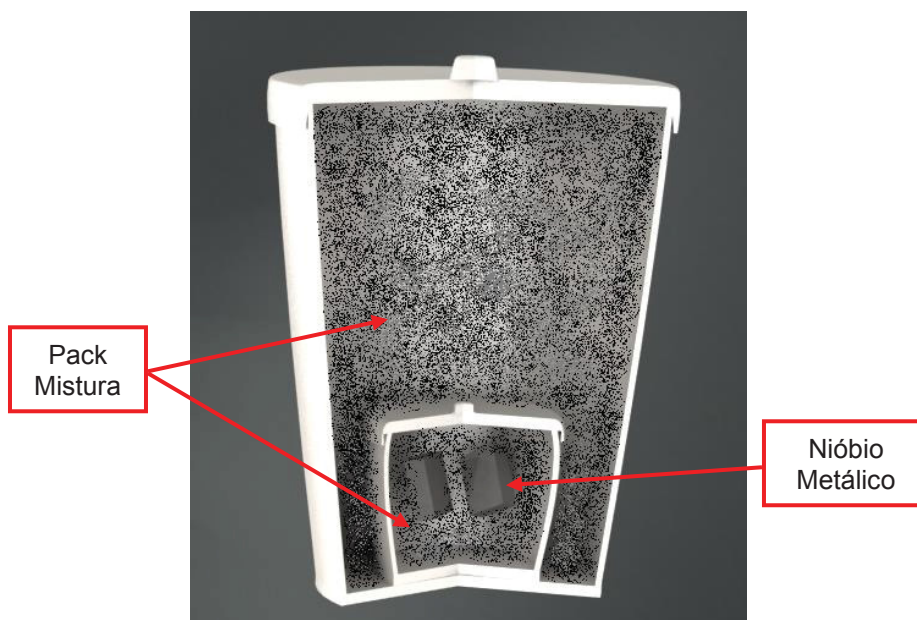
No processamento foram utilizados cadinhos e tampas de porcelana refratária. O conjunto foi lavado com álcool, seco e então levado juntamente com a mistura para a estufa, mantidos a uma temperatura de 50°C por 2 horas, com o objetivo de desumidificar os materiais.

Foram colocadas 3 amostras imersas na pack mistura dentro de cada cadinho e seu volume totalmente preenchido. Na sequência fechou-se com tampa e selou-se 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. Este conjunto foi levado para estufa para secar a uma temperatura de 50°C por 3 horas. Posteriormente colocou-se esse cadinho em um cadinho maior e este foi preenchido também com a pack mistura e selada com a argamassa cerâmica. Esse conjunto foi levado a estufa para secar a uma temperatura de 50°C por 3 horas.

O procedimento de utilização de um cadinho de porcelana maior é chamado de *Double Pack Procedure*. Este é utilizado como medida preventiva para evitar o contato das amostras de Nb com o oxigênio, caso a argamassa da vedação do cadinho não garanta a estanqueidade adequada. A utilização do segundo cadinho como recipiente para posicionar o cadinho contendo os substratos, e posteriormente preenche-lo com a pack mistura, tem por objetivo criar uma barreira a interação com o oxigênio. Em caso de quebra da vedação do cadinho impõe-se

que a interação ocorra com uma atmosfera de haletos. A Figura 8 ilustra o esquema de montagem do sistema.

FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DE *DOUBLE PACK*.



FONTE: A autora (2019).

Para o processamento no sistema Nb-Si foram selecionadas as temperaturas de 1000°C, 1100°C e 1200°C em tempos 1, 2, 4 e 6 horas. Para o sistema Nb-Cu-Si foram selecionadas as temperaturas de 800 °C e 1000 °C utilizando o período de 6 horas para o processamento.

Todos os processamentos foram realizados em um forno com atmosfera circulante de argônio. Iniciou-se o processo de aquecimento com rampa de 15°C/min, desde a temperatura ambiente até atingir a temperatura de processamento. Quando se atingiu a temperatura de processamento, esta foi mantida durante o período específico. Após esse período, o forno iniciou a rampa de resfriamento, utilizando também a taxa de 15°C/min. Quando o forno atingiu a temperatura ambiente, o conjunto foi retirado do equipamento e aberto para a retirada do cadinho contendo o substrato.

5.6. EXPOSIÇÃO À TEMPERATURA: OXIDAÇÃO E ESTABILIDADE DOS REVESTIMENTOS

Após o processamento dos revestimentos do sistema Nb-Si se realizou a análise de resistência à oxidação e de estabilidade para identificar eventuais transformações em temperatura em um equipamento de Análise térmica TG-DSC (STA 449 F3 JUPITER) Netzsch. Os revestimentos foram submetidos a ensaios em TG/DT em uma varredura de 100 °C a 1350°C com rampa de aquecimento de 15 °C/min em atmosfera de ar sintético e tempo total de ensaio de 2 horas e 47 minutos.

Não foram realizados ensaios de oxidação nos revestimentos do sistema Nb-Cu-Si.

5.7. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Para a caracterização das fases dos revestimentos como processados foram realizados ensaios de DRX no difratômetro Shimadzu DRX-7000, utilizando-se radiação incidente CuK- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 20,0 mA, tensão de 40KV. A variação da faixa de 2θ foi entre 15° – 100°, sendo esta a faixa referente a fases de interesse nos sistemas Nb-Si e no Nb-Cu-Si

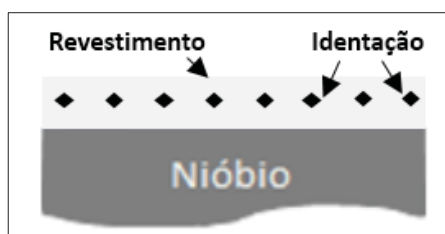
Para a identificação dos óxidos formados na superfície dos revestimentos após a exposição à altas temperaturas foram realizados ensaios de DRX de incidência de ângulos rasantes $\theta = 1^\circ$, $\theta = 3^\circ$ e $\theta = 5^\circ$. Diferentemente do DRX convencional, neste tipo de DRX o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante θ , e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Nesta configuração as amostras apresentam picos de difração quando a condição de difração se verifica para determinados grãos, cujos planos de difração não são paralelos à superfície. Quanto mais rasante for o ângulo de incidência, menor será a profundidade alcançada na amostra (HINRICHS, 2014).

No ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retroespalhados, foram analisadas as camadas formadas e a microestrutura na seção transversal das amostras, as quais foram cortadas transversalmente para expor o substrato e as camadas do revestimento. Para esta técnica se utilizou um

microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para a análise semiquantitativa de composição empregou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), nas condições como processadas e após a exposição em temperatura. O software de EDS utilizado é o AZTEC 3.1 SP1, *Oxford Instruments* com detector tipo DSS de 80 mm². Este detector está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

A caracterização foi complementada por ensaios de microdureza Vickers com uma carga 0,2 kgf ao longo da camada de NbSi₂ dos revestimentos como processados do sistema Nb-Si e após a oxidação (FIGURA 9). O teste Vickers utiliza uma carga com valor predeterminado, a qual é aplicada ao indentador produzindo uma impressão de dimensões micrométricas, que é visível apenas com o uso de instrumentos ópticos. Com a determinação da área da depressão formada pela aplicação da carga, são obtidos valores quantitativos de dureza do material. Foi utilizado o microdurômetro CSM Micro Combi-Tester.

FIGURA 9 - IDENTIFICAÇÃO PARA MICRODUREZA VICKERS NOS REVESTIMENTOS Nb-Si.



FONTE: A autora (2019).

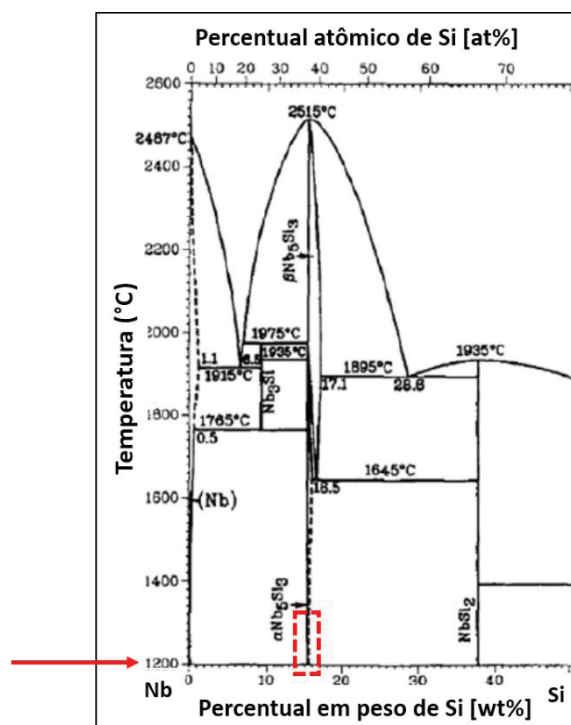
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. ESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS

6.1.1. Desenvolvimento cinético dos revestimentos

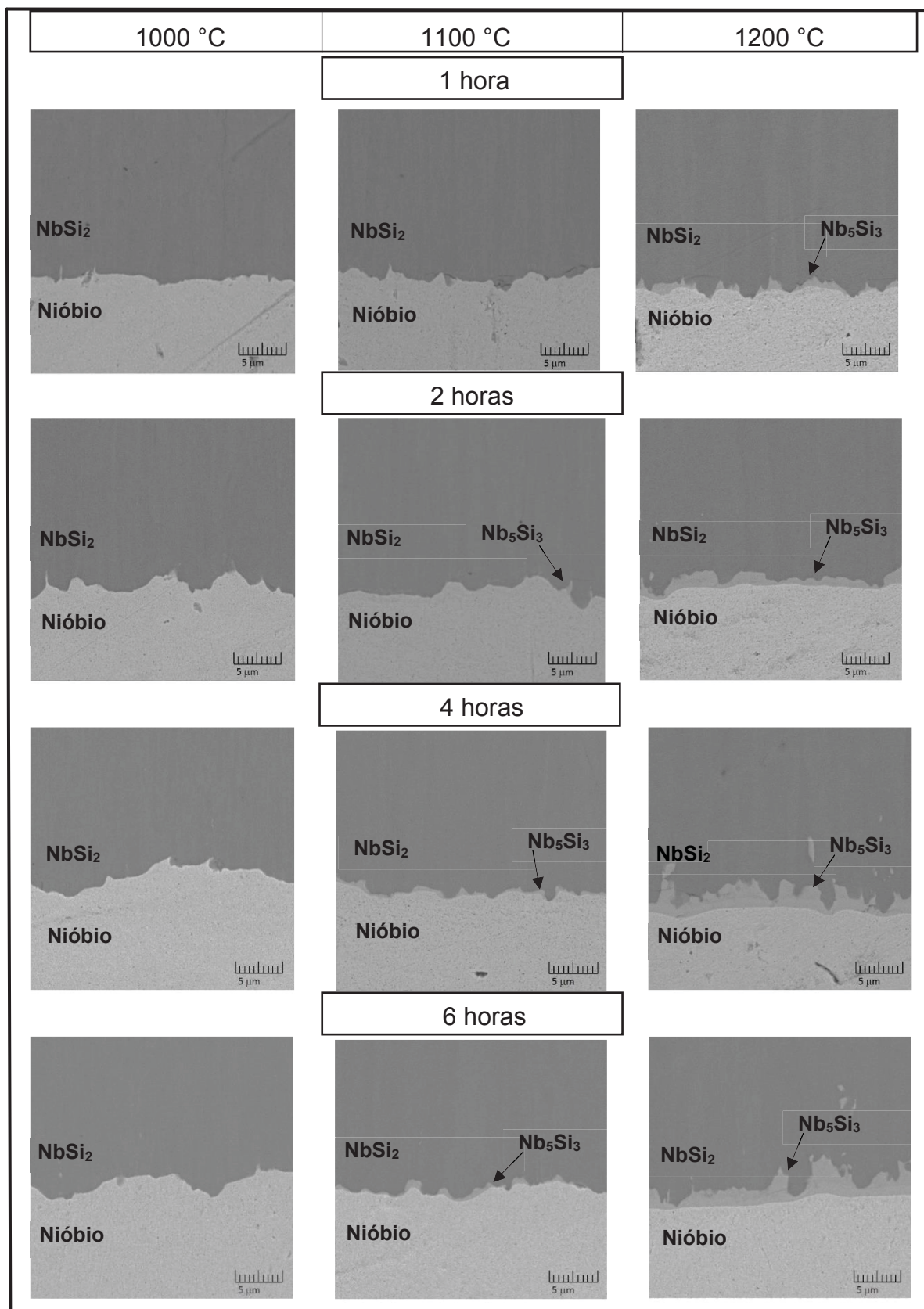
As temperaturas utilizadas nos processamentos, de acordo com o diagrama de fases Nb-Si, podem permitir a formação de NbSi₂ e Nb₅Si₃, considerando a disponibilidade de Si na pack mistura de 15%, FIGURA 10. A influência da temperatura e do tempo no desenvolvimento dos revestimentos de silicetos foram determinadas no intervalo de 1000 °C a 1200 °C em períodos de 1 a 6 horas. A FIGURA 11 apresenta a seção transversal dos revestimentos em função dos parâmetros de processamento temperatura e tempo.

FIGURA 10 - IDENTIFICAÇÃO DOS SILICETOS NO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.



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

FIGURA 11 - REVESTIMENTOS DE Nb - Si: TEMPERATURA x TEMPO.



FONTE: A autora (2019).

Vários fenômenos ocorrem em função do aumento da temperatura e tempo de processamento. Como destacado na FIGURA 11, a maior temperatura utilizada, 1200 °C, resulta na formação de revestimentos de dupla camada independente do tempo de processamento. De acordo com a literatura, a camada externa é NbSi₂ e junto à superfície se forma Nb₅Si₃ (VISHWANADH et al., 2013) e (XIAO et al., 2006).

Ocorre o crescimento do revestimento conforme há o aumento da temperatura e/ou tempo do processamento, este crescimento é observado por uma variação nas características do revestimento. Revestimentos processados a 1000 °C apresentaram apenas uma camada constituída por NbSi₂ em todos os tempos de processamento. Na temperatura mais elevada, 1200 °C, a partir de tempos de processamento de 1 hora se identifica uma camada contínua, referente a Nb₅Si₃, que aumenta de espessura com o tempo de exposição. Esta reação deve ser induzida pelo gradiente de composição na interface Nb/NbSi₂.

Para o início da formação de Nb₅Si₃ é necessário uma quantidade de energia mínima, como sugere a análise da interface NbSi₂/Nb a 1100 °C. Após 2 horas de exposição se identificou localmente a presença de Nb₅Si₃. Exposições mais longas à 1100 °C resulta em um aumento do volume desta fase localizadamente, sem a formação de uma camada contínua. Estes fenômenos sugerem que a energia necessária para a formação da camada intermediária atinge o seu mínimo em temperaturas acima de 1100°C, e se acumula em função do tempo de processamento. Em contraste com a interface Nb₅Si₃/Nb de aspecto quase plano, a análise da interface NbSi₂/Nb e NbSi₂/Nb₅Si₃ mostra que o aumento da temperatura e do tempo de exposição resultam em maior rugosidade, sugerindo um crescimento intermitente destes intermetálicos.

O tempo e a temperatura de exposição impactaram de forma significativa as espessuras dos revestimentos. Considerando que para cada temperatura de processamento a formação do revestimento por *pack cementation* é controlada pela difusão no estado sólido no substrato monofásico. É esperado que a espessura de crescimento da camada de revestimento deve seguir uma lei parabólica, descrita pela equação 1 (KHANNA, 2012):

$$\Delta x = \sqrt{(D \times t)} \quad (1)$$

Onde:

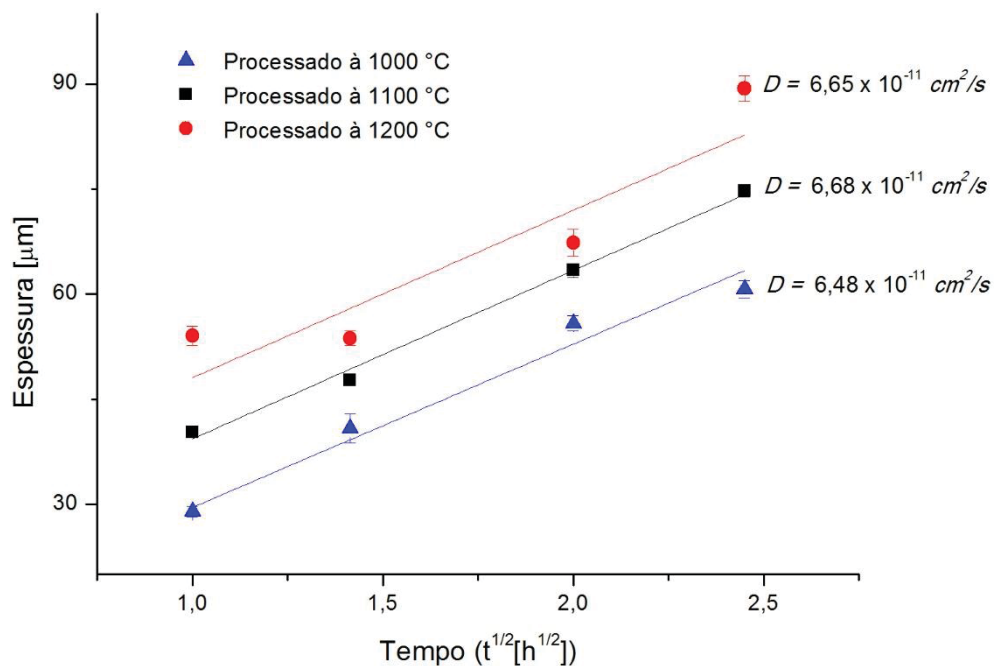
Δx : espessura da camada de revestimento;

t: tempo;

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

Para se validar o caráter parabólico do crescimento e determinar as constantes parabólicas do crescimento para cada temperatura é necessário identificar a variação da espessura em função da raiz quadrada do tempo, como apresentado na FIGURA 12. Para efeitos de análise aqui realizada, a espessura medida corresponde ao revestimento total, uma vez que a medida das camadas separadamente é dificultada devido a camada intermediária não ser contínua. O crescimento parabólico do revestimento também foi observado por Milanese et al. (2003), que destaca que a formação e a taxa de crescimento do revestimento estão relacionadas com o tempo e a temperatura de processo, onde há a formação de uma maior espessura em revestimentos processados em temperaturas e períodos maiores.

FIGURA 12 - ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS Nb-Si.

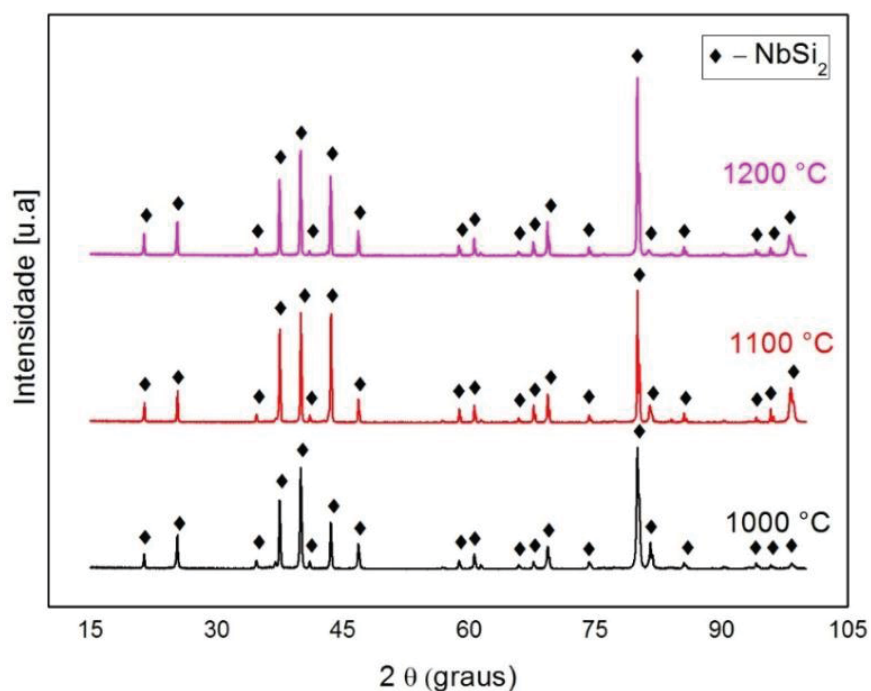


FONTE: A autora (2019).

6.1.2. Microestrutura e composição dos revestimentos

As condições de processamento utilizadas são favoráveis a formação do siliceto NbSi_2 na superfície dos revestimentos em todas as condições de processamento utilizadas, como confirmado pela análise de DRX. Este comportamento é corroborado pela literatura (LI et al. 2005), que observou a formação de NbSi_2 ao depositar Si na superfície de Nb utilizando processamento a 1050°C . Os difratogramas dos revestimentos obtidos à 1000°C , 1100°C e 1200°C por 6 horas são apresentados na FIGURA 13.

FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS Nb-Si EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

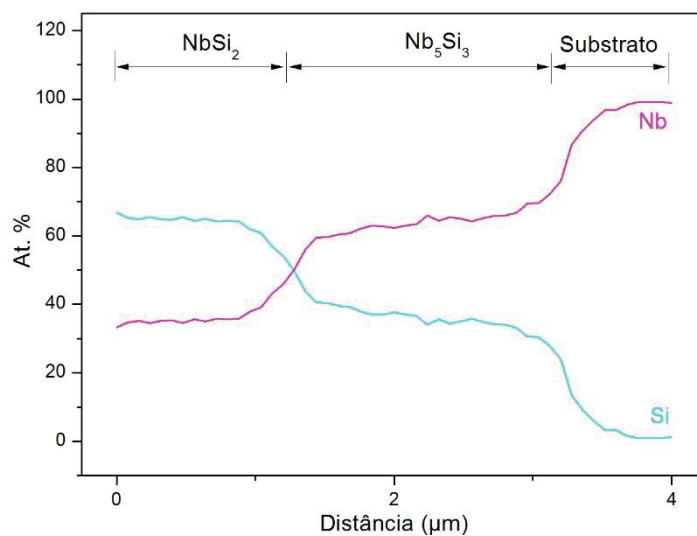
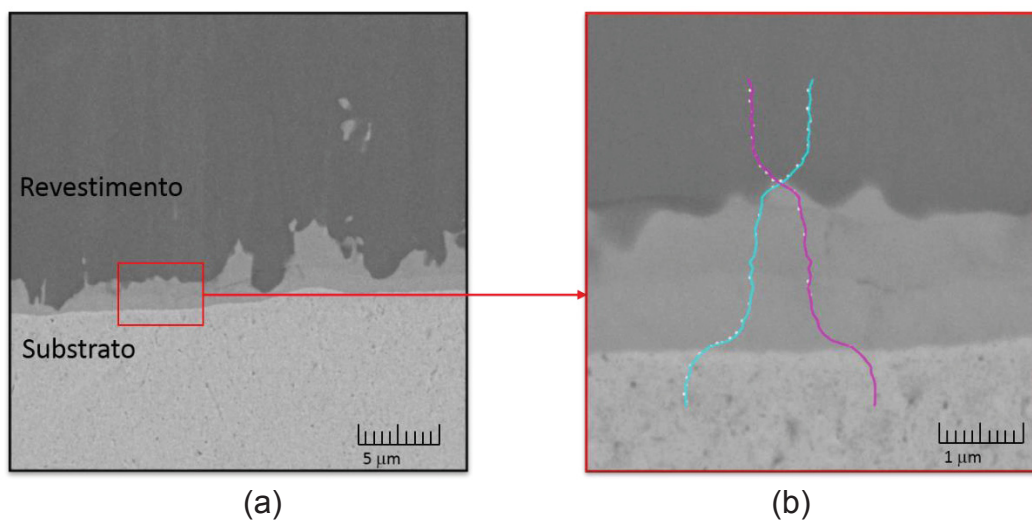


FONTE: A autora (2019).

O perfil de composição química na seção transversal do revestimento processado a 1200°C por 6 horas, FIGURA 14, identifica a difusão de Si na superfície do Nb metálico com uma ligeira queda no teor de Si na interface entre as duas camadas do revestimento junto da interface com o Nb metálico. Este comportamento sugere a presença de Nb_5Si_3 , esperado no sistema Nb-Si. Esta interpretação está de acordo com o diagrama de fases binário Nb-Si que apresenta que NbSi_2 e Nb_5Si_3 coexistem na faixa de 37% a 67% atômico de Si, com NbSi_2

possuindo uma porcentagem atômica maior de silício em sua composição do que Nb_5Si_3 .

FIGURA 14 - MEV (a) E (b), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C POR 6 HORAS.



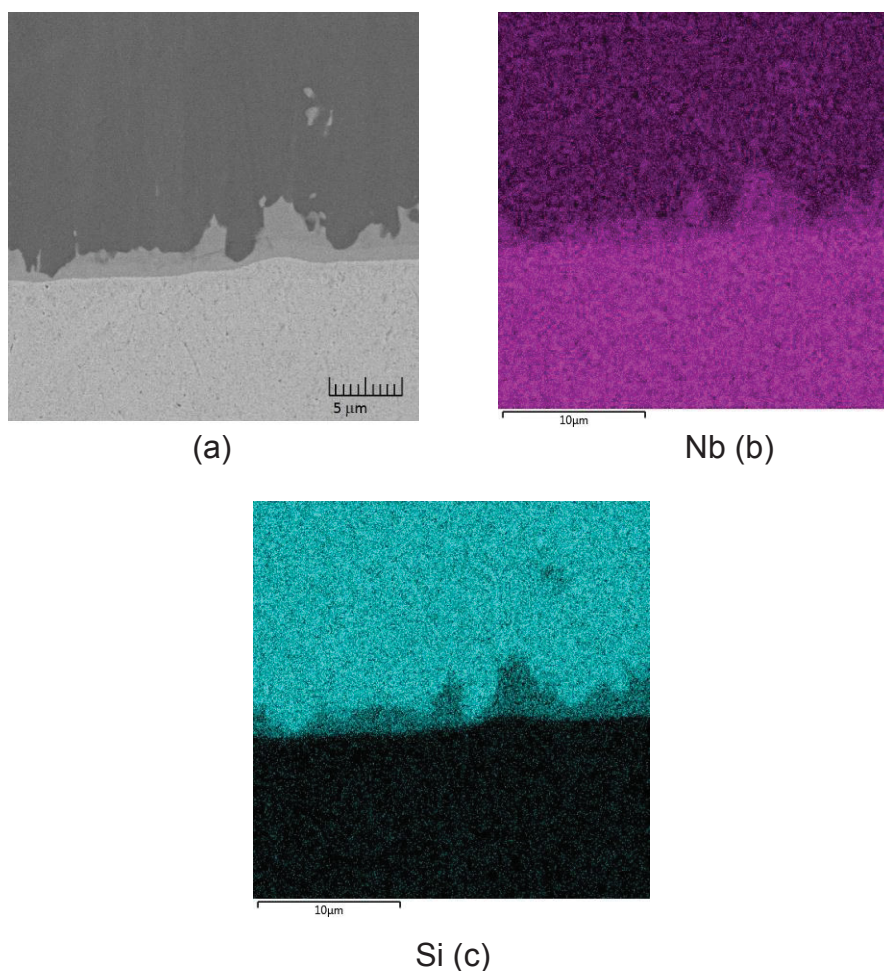
FONTE: A autora (2019).

O mapa de composição química (FIGURA 15) também confirma a diferença na porcentagem de Si nas diferentes camadas. Se observa que a interface com o substrato Nb metálico é uniforme com uma aparência reta, contrastando com a interface irregular entre as camadas de silicetos ($NbSi_2/Nb_5Si_3$). A característica irregular desta interface pode estar relacionada com a direção de crescimento

perpendicular à interface com o substrato e que corresponde a direção de difusão do Si no substrato de Nb (XIAO et. al, 2006).

Nos revestimentos bifásicos se identificam pequenos fragmentos de Nb_5Si_3 na camada de $NbSi_2$. Na camada de $NbSi_2$ podem ocorrer oscilações ou flutuações de composição que resultam na formação do Nb_5Si_3 . De acordo com o diagrama de fases pode se esperar que oscilações na composição da camada de $NbSi_2$ (relação Nb/Si) possam favorecer a formação de “ilhas” onde o arranjo atômico mais favorável é Nb_5Si_3 .

FIGURA 15 - REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C POR 6 HORAS (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO NIÓBIO (b) E SILÍCIO (c).



FONTE: A autora (2019).

A presença de Nb_5Si_3 no revestimento é desejável pois estudos apresentam que revestimentos de siliceto de nióbio apresentam uma resistência à

exposição à altas temperaturas mais favorável quando o revestimento tem uma estrutura de duas camadas de silicetos. Isto ocorre devido a uma suavização das diferenças de expansão térmica entre as camadas do revestimento e o substrato, gerando assim menos tensão, e conseqüentemente, um revestimento com maior capacidade de reduzir a nucleação e propagação de trincas (VISHWANADH et al., 2013) e (WEBER; BOUVIER; SLAMA, 1973).

6.2. ESTABILIDADE DO REVESTIMENTO EM ALTA TEMPERATURA E RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO

Para a análise da estabilidade e resistência à oxidação, os revestimentos foram submetidos a ensaios em TG/DT em uma varredura no intervalo de 100 °C a 1350°C com rampa de aquecimento de 15 °C/min em ar sintético, com um tempo total de 2 horas e 47 minutos.

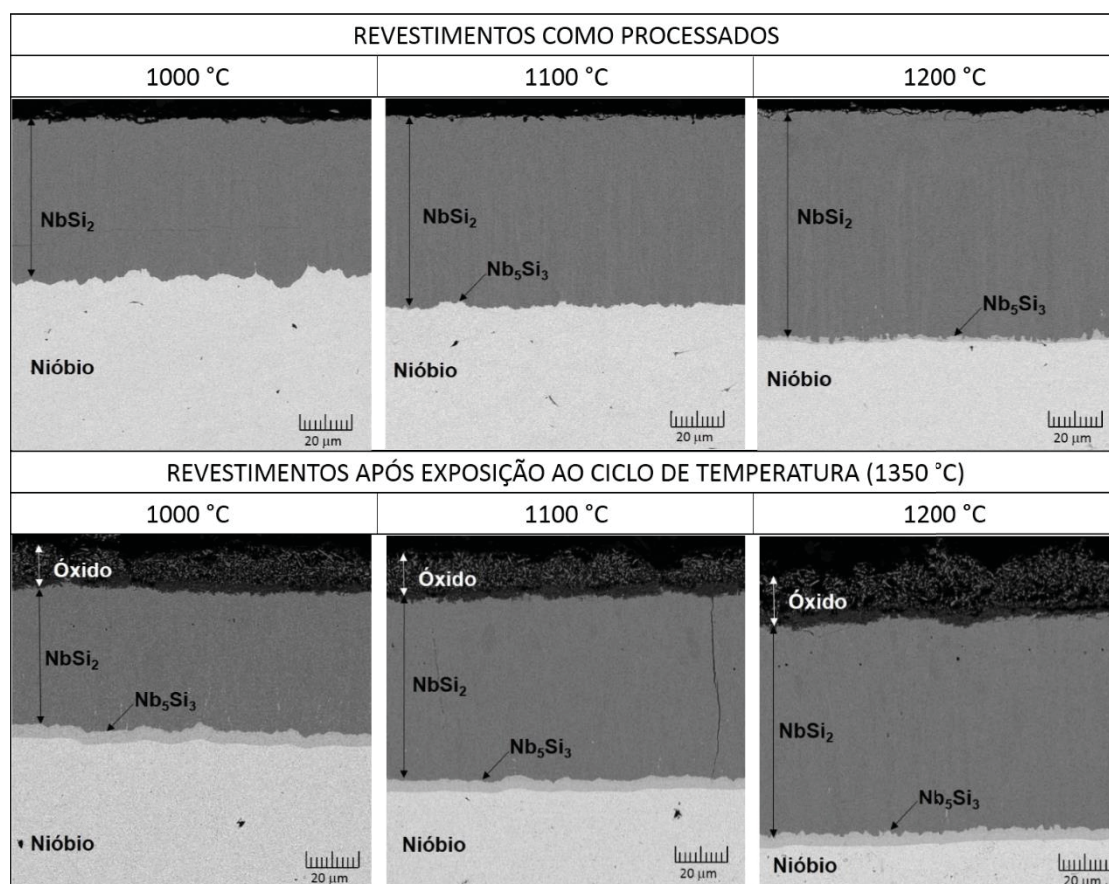
6.2.1. Resistência à oxidação

Os silicetos de nióbio funcionam como uma reserva de silício e quando em contato com o oxigênio há a formação de óxido de silício (SiO_2). Esse óxido forma uma camada contínua com boa aderência ao revestimento e baixa taxa de crescimento, características que lhe dão uma natureza protetiva, minimizando assim, a degradação do substrato. Quando esta reserva de silício não é o suficiente, ou falha por algum defeito, como trincas, por exemplo, o oxigênio entra em contato com o substrato de Nb e forma o óxido de nióbio (Nb_2O_5), causando a degradação dado o seu carácter não protetor.

A Figura 16 apresenta a seção transversal dos revestimentos como processados no período de 6 horas em temperaturas de 1000 °C (a e d), 1100 °C (b e e) e 1200 °C (c e f) antes e após exposição a temperatura. A análise de estrutura dos revestimentos mostra que após o ciclo de aproximadamente 3 horas todos os revestimentos apresentaram uma camada contínua de Nb_5Si_3 de espessura similar. Este comportamento sugere que durante a exposição em temperatura, que atingiu os 1350 °C, foi fornecida energia suficiente para a formação do composto Nb_5Si_3 , já que todos os revestimentos foram expostos ao mesmo ciclo de temperatura

independente da temperatura de processamento. Esta hipótese é consistente com a formação de camada contínua de Nb_5Si_3 apenas nas temperaturas de processamento mais altas. A TABELA 4 dá destaque também a pouca variação na espessura dos revestimentos (camadas Nb_5Si_3 e $NbSi_2$) após o ciclo de temperatura, sugerindo uma boa estabilidade.

FIGURA 16 – REVESTIMENTOS COMO PROCESSADOS POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADOS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C.



FONTE: A autora (2019).

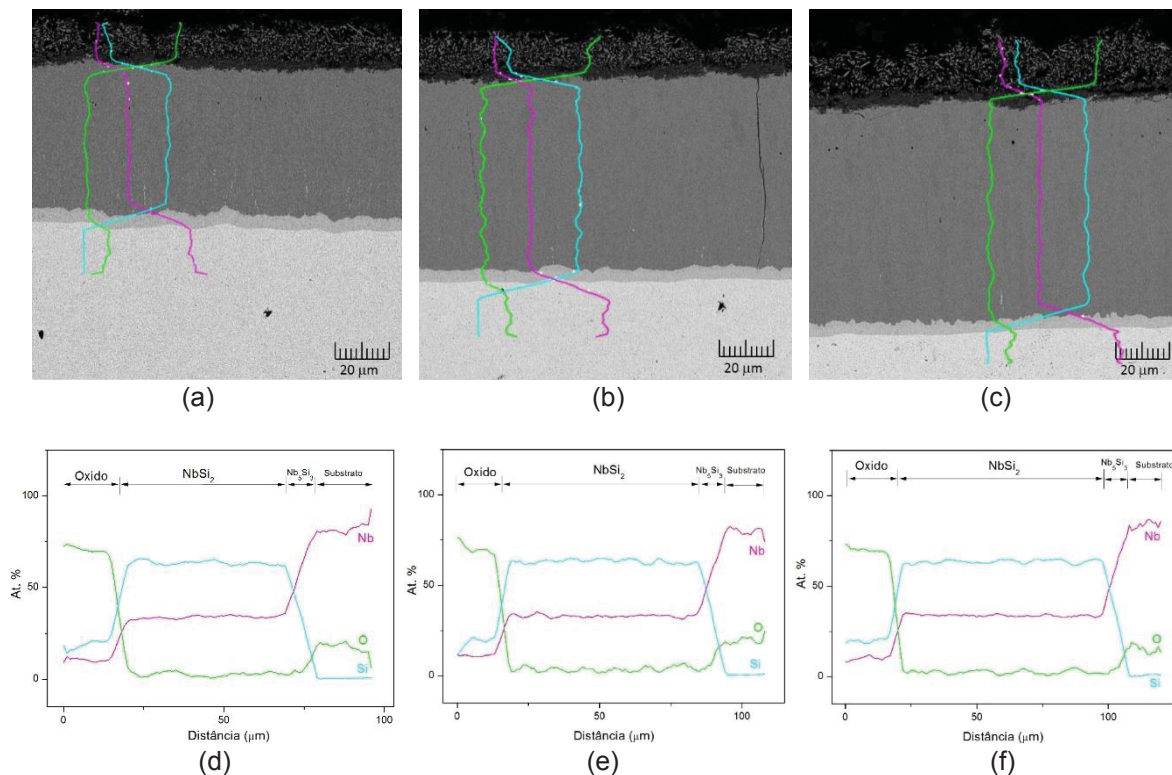
TABELA 4 - ESPESSURAS DOS REVESTIMENTOS ANTES E APÓS A OXIDAÇÃO.

Temp. De processamento (°C)	Revestimentos antes da oxidação (μm)	Revestimentos após a oxidação (μm)
1000	60,69 ± 1,68	59,61 ± 1,2
1100	74,74 ± 0,78	74,74 ± 0,81
1200	89,34 ± 1,05	86,64 ± 1,83

FONTE: A autora (2019).

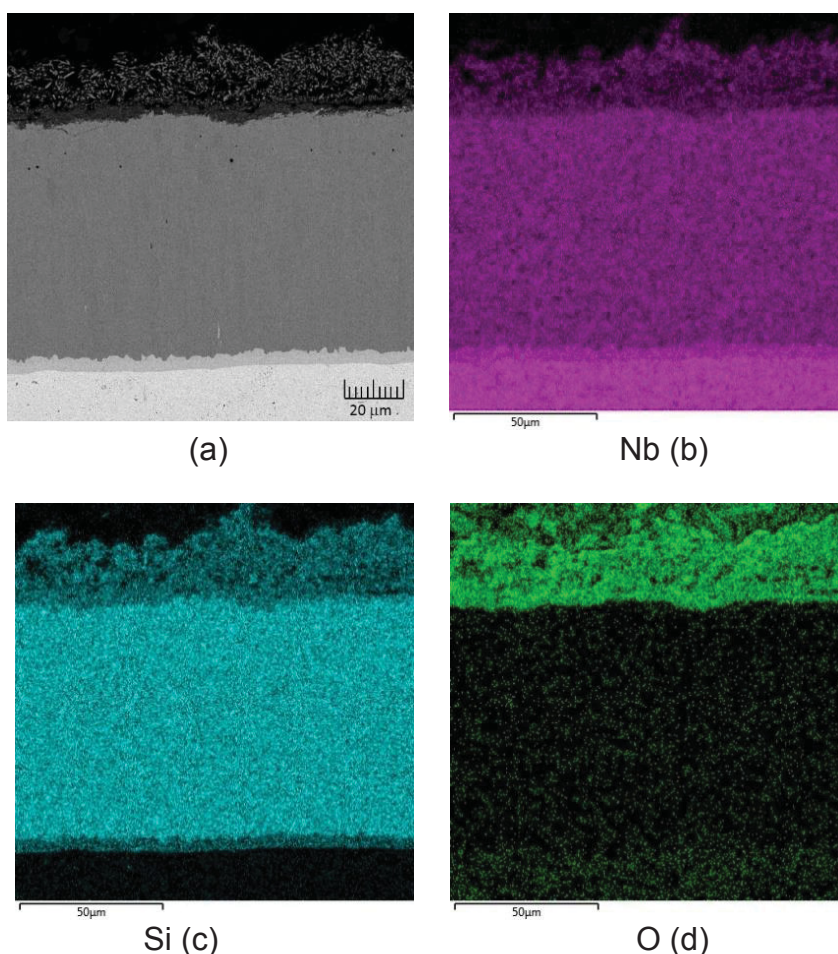
Após o ciclo de temperatura se identifica a formação de óxido na superfície dos revestimentos. O perfil de composição química dos revestimentos processados a 1000 °C (a) e (d), 1100 °C (b) e (e), e 1200 °C (c) e (f) por 6 horas e posteriormente oxidados (FIGURA 17) e o mapa de composição química (FIGURA 18), sendo (b) nióbio, (c) silício e (d) oxigênio, indicam a presença do óxido. Há a presença de nióbio, silício e oxigênio na composição do óxido, o que pode indicar a formação de Nb_2O_5 e SiO_2 simultaneamente. Esse resultado é reportado por Li et al. (2005) que realizou oxidação em 1450 °C de revestimentos de silicetos de nióbio processados a 1050 °C por *pack cementation*. Os autores relataram que os revestimentos de siliceto apresentaram a formação de uma mistura de óxidos de Nb_2O_5 e SiO_2 .

FIGURA 17 – REVESTIMENTOS PROCESSADOS A 1000 °C (a), 1100°C (b) E 1200 °C (c) POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADOS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C E PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA RESPECTIVAMENTE (d), (e) e (f).



FONTE: A autora (2019).

FIGURA 18 – MEV (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (b) NÍÓBIO, (c) SILÍCIO E (d) OXIGÊNIO, DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADO EM VARREDURA ATÉ 1350 °C.



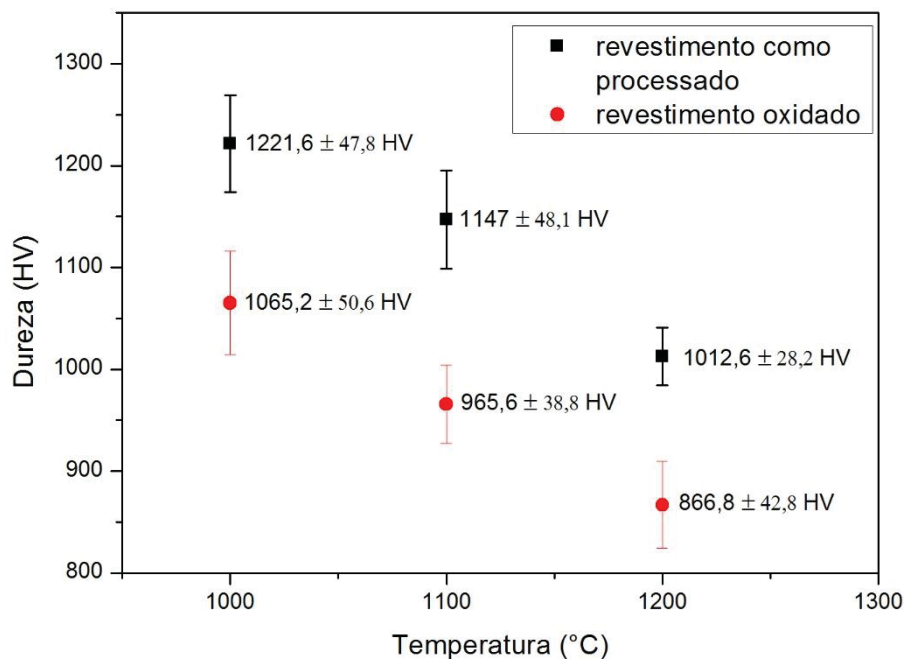
FONTE: A autora (2019).

A variação da microdureza na camada de NbSi_2 antes e após exposição em temperatura, (FIGURA 19) contribui para a análise da estabilidade. Há uma pequena queda da dureza dos revestimentos processados em todas as temperaturas. Essa variação na dureza sugere que no intervalo de temperatura em que ocorreu a varredura os revestimentos ainda sofrem alterações, provavelmente mais acentuadas nas temperaturas superiores que estão acima da temperatura de processamento indicando que os revestimentos perdem um pouco da estabilidade ao serem expostos à altas temperaturas.

Os difratogramas obtidos com diferentes ângulos rasante referentes aos revestimentos processados à 1200 °C por 6 horas e posteriormente oxidados, confirmaram a presença dos dois óxidos, Nb_2O_5 e SiO_2 , FIGURA 20. Os

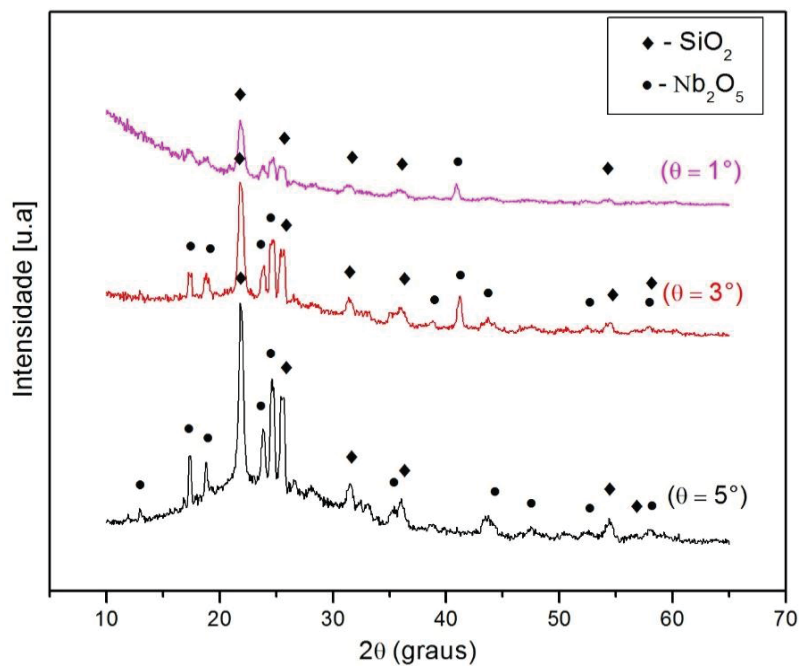
difratogramas de ângulo rasante dos revestimentos processados a 1000 °C e 1100 °C estão no APÊNDICE 1 e APÊNDICE 2, respectivamente.

FIGURA 19 - DUREZA DOS REVESTIMENTOS COMO PROCESSADOS POR 6 HORAS E APÓS SEREM EXPOSTOS À ALTAS TEMPERATURAS EM VARREDURA ATÉ 1350 °C.



FONTE: A autora (2019).

FIGURA 20 - DRX DE ÂNGULO RASANTE DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1200 °C E POSTERIORMENTE OXIDADO.

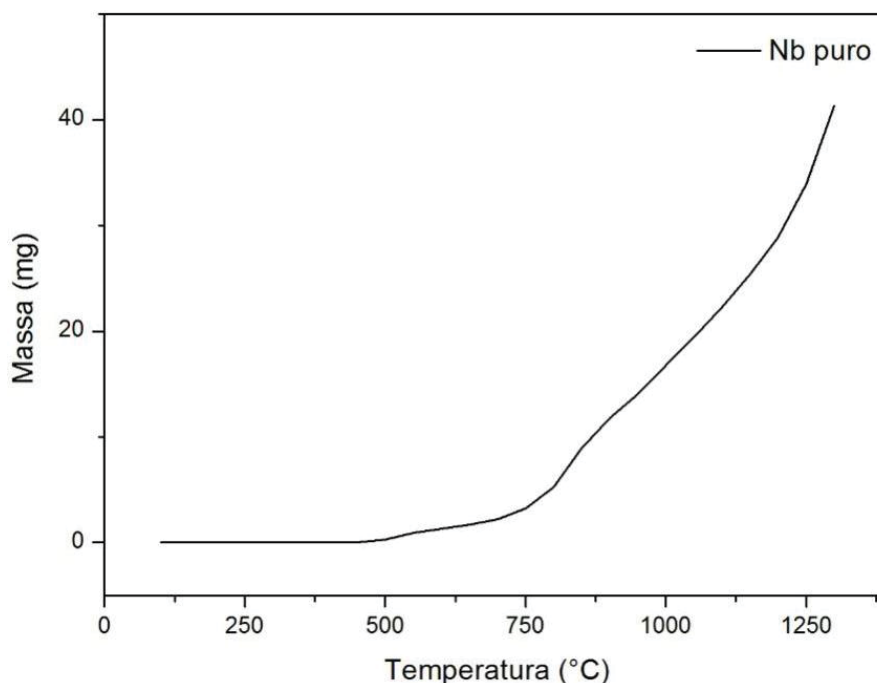


FONTE: A autora (2019).

O SiO_2 está presente em todo o filme de óxido predominando no contato da superfície com o meio. Entretanto, a presença de Nb_2O_5 , quando se utilizam ângulos rasantes maiores, sugere que este óxido se forma junto da interface com o revestimento. Quando se utiliza ângulos rasantes maiores de incidência pode-se alcançar maior profundidade no revestimento, por isso a identificação de Nb_2O_5 em ângulos rasantes maiores indica que este óxido esteja mais próximo à interface com o revestimento.

A porcentagem de Si na camada de óxido é maior que a de Nb, o que significa que haveria uma maior formação de SiO_2 do que de Nb_2O_5 . A análise termogravimétrica do Nb puro (FIGURA 21) e dos revestimentos de silicetos (FIGURA 22) confirma a ação protetora dos revestimentos processados. A oxidação medida pelo ganho de massa é particularmente severa no Nb metálico comercialmente puro, como relatado na literatura, a partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$, e com um aumento de massa logarítmico acima de $750\text{ }^\circ\text{C}$, associado a formação do óxido Nb_2O_5 .

FIGURA 21 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE NIÓBIO COMERCIALMENTE PURO.

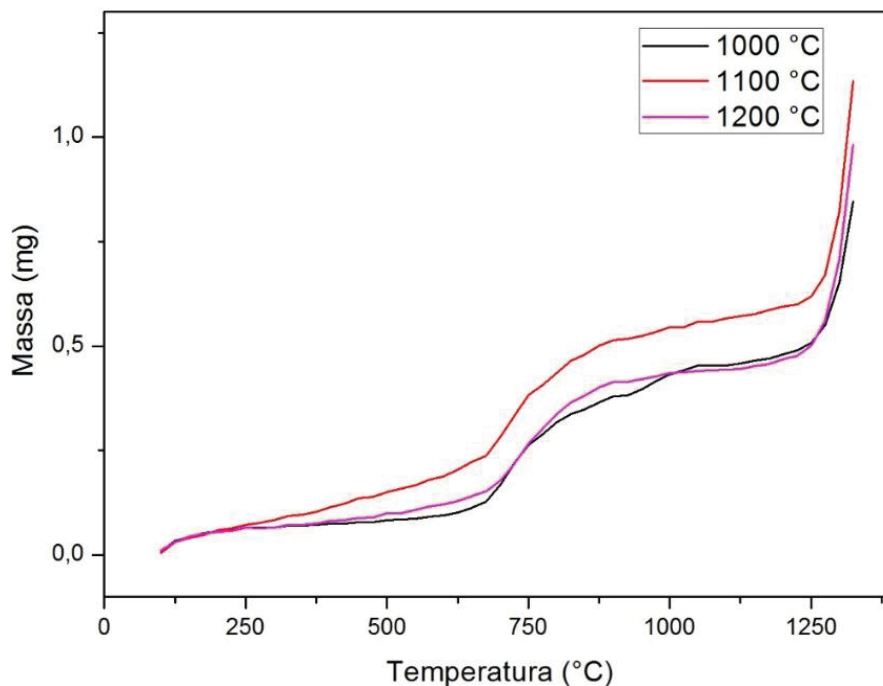


FONTE: A autora (2019).

O efeito protetor dos revestimentos processados é identificado na redução do ganho de massa total que foi de 40 mg para o Nb puro e aproximadamente de 1 mg para a camada de silicetos, NbSi₂. A análise comparativa dos revestimentos processados por 6 horas nas 3 temperaturas mostra um cenário bem diferenciado daquele obtido para Nb puro. O revestimento processado a 1000 °C demonstrou um comportamento muito próximo ao de 1200 °C, porém obteve um menor ganho de massa, ao término do ensaio, este apresentou um ganho de massa de 0,85 mg. O revestimento de 1100 °C apresentou ganho de massa final de 1,13 mg e o de 1200 °C, 0,98 mg.

Nas condições de teste os revestimentos exibem três faixas de comportamento distintas em função do intervalo de temperatura, independente das condições de processamento. Até 700 °C ocorre um comportamento linear, entre 700 °C e 1250 °C se identifica uma oxidação em regime parabólico, e para temperaturas mais elevadas o ganho de massa é exponencial. Esse comportamento apresentado pelos revestimentos tem temperaturas de mudanças similares ao comportamento apresentado na amostra de nióbio puro, porém com alguns deslocamentos de temperatura. Enquanto o nióbio puro inicia sua oxidação por volta de 500 °C, pode-se observar que no nióbio revestido esta curva tem seu início mais próximo dos 700 °C, esse ganho de massa é equivalente a formação de óxidos de nióbio não estequiométricos, NbO_x ($1 \leq x \leq 2$) e ortorrômnicos – Nb₂O₅, segundo Sun et al. (2016), ao analisarem em seu trabalho o comportamento de uma liga de nióbio durante o processo de aquecimento ao ar. Sun et al. (2016) também observou que na faixa de temperatura de 800 °C a 1200 °C, o ganho de massa das amostras aumentaram um pouco mais rápido devido a formação e crescimento de Nb₂O₅ numa estrutura monoclinica. Consegue-se ver, porém, que esse crescimento é mais suave no nióbio revestido do que no nióbio puro, confirmando o caráter protetor do revestimento de siliceto. Após 1250 °C há o aumento de massa exponencial devido a formação de mais produtos de oxidação após o deslocamento da camada superficial, ocorrendo a rápida oxidação do substrato recém descoberto. Essas transformações são melhor explicadas na seção 6.2.2, onde analisa-se a estabilidade em alta temperatura dos revestimentos.

FIGURA 22 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: A autora (2019).

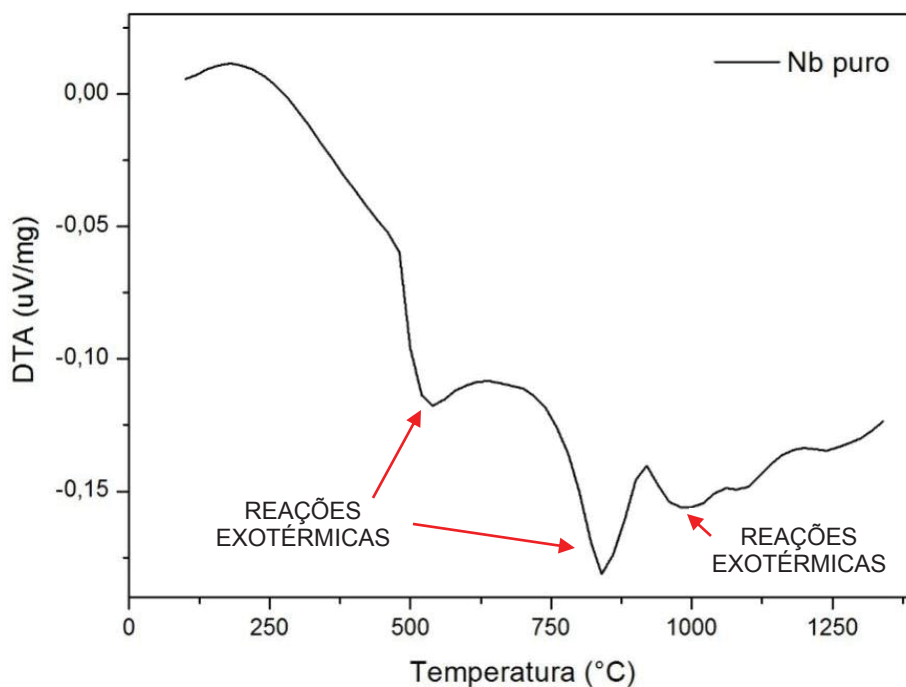
6.2.2. Estabilidade em alta temperatura

Quando se analisa a estabilidade em alta temperatura, além de analisar a resistência à oxidação, é importante se investigar a estabilidade estrutural em termos de compatibilidade de coeficiente de expansão térmica e estabilidade microestrutural.

A análise térmica diferencial do nióbio puro demonstra que o material sofre reações exotérmicas entre 500 °C e 900 °C (FIGURA 23), referentes a formação do óxido de Nb_2O_5 . À temperatura ambiente o Nb_2O_5 apresenta uma estrutura amorfa, a qual cristaliza à 500 °C formando a fase TT- Nb_2O_5 , em uma estrutura monoclinica ou pseudo-hexagonal. Esta fase se transforma em T- Nb_2O_5 , numa estrutura ortorrômbica, ao se aquecer para a faixa de temperatura de 600 °C à 800 °C. Ao atingir 800 °C a estrutura do Nb_2O_5 se transforma na fase M, numa estrutura tetragonal. Nas temperaturas mais elevadas, em torno de 1000 °C, é esperado a formação H- Nb_2O_5 na estrutura monoclinica, sendo esta a fase cristalina termodinamicamente mais estável, enquanto as formas T, TT e M são, em geral, metaestáveis. As fases TT e T tem como principal diferença a substituição

de alguns átomos de oxigênio na fase TT por espécies monovalentes ou vacâncias, formando uma fase menos cristalina que a forma T. A fase M constitui-se de uma fase intermediária da fase H, sendo esta última formada em altas temperaturas. A condição inicial do Nb pode afetar as temperaturas de transformação (RANI et al., 2014).

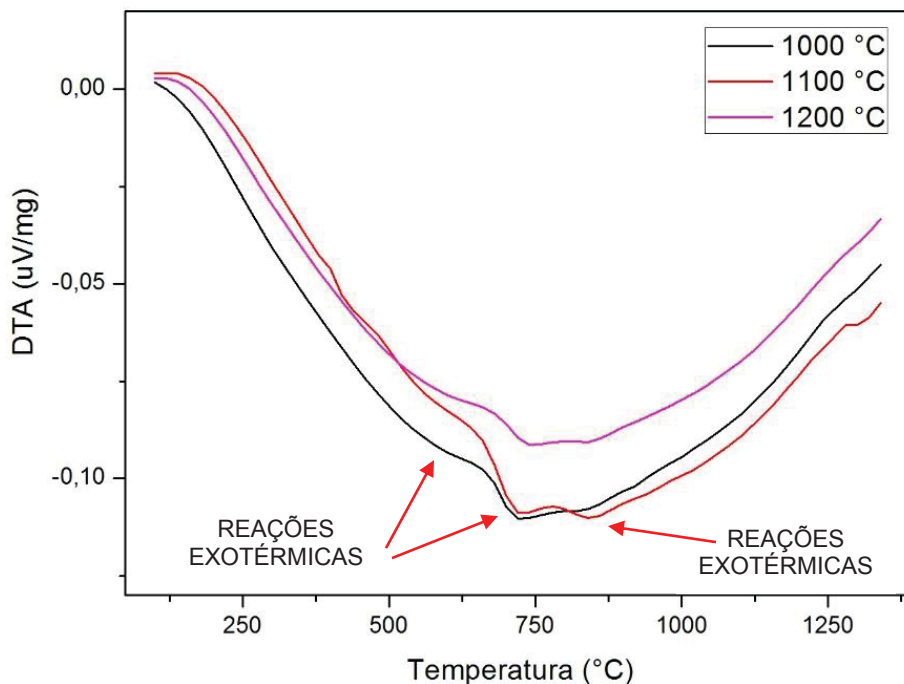
FIGURA 23 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE NIÓBIO COMERCIALMENTE PURO.



FONTE: A autora (2019).

No substrato revestido a análise apresenta três picos exotérmicos entre 550 °C e 900 °C, referentes a formação dos óxidos Nb_2O_5 e SiO_2 (FIGURA 24). As transformações registradas estão na mesma faixa de temperatura daquelas identificadas para o Nb puro, entretanto um estudo mais detalhado é necessário para entender as reações identificadas nesta análise.

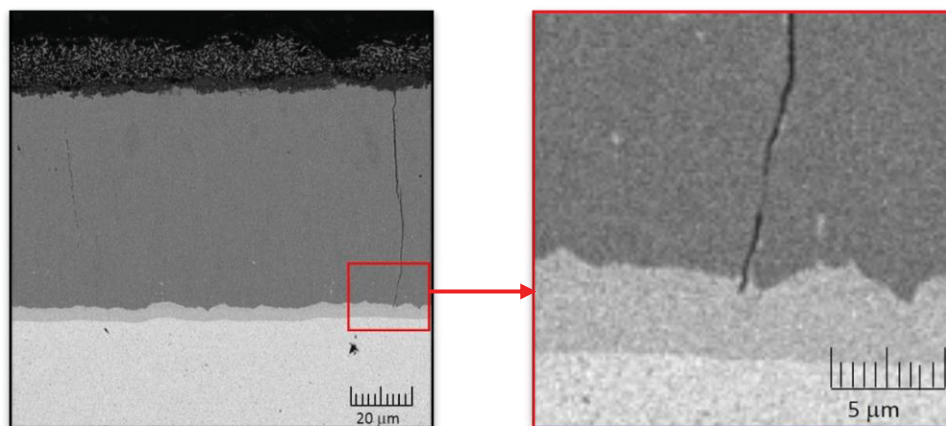
FIGURA 24 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: A autora (2019).

A diferença de coeficiente de expansão térmica entre o Nb ($7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do NbSi₂ ($11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) faz deste par de materiais estruturalmente instáveis em alta temperatura. A presença de Nb₅Si₃ ($8,64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) melhora a compatibilidade estrutural do sistema revestimento/substrato. A análise da seção transversal do revestimento processado a 1100 °C por 6 horas após oxidação, FIGURA 25, apresenta trincas na camada de NbSi₂ e que foram “travadas” na camada de Nb₅Si₃. Este comportamento é corroborado pelo estudo de Yoon et al. (2005). Xiao et al. (2006) também contribuíram para esta teoria em seu trabalho que mostra que Nb₅Si₃ pode impedir a propagação de trincas em revestimentos de duas camadas.

FIGURA 25 - MEV DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1100 °C POR 6 HORAS E POSTERIORMENTE OXIDADO.



FONTE: A autora (2019).

Apesar do impacto favorável da camada de Nb_5Si_3 , na redução da propagação das trincas algumas ainda chegaram ao substrato e podem ser responsáveis pela formação do Nb_2O_5 identificado na superfície.

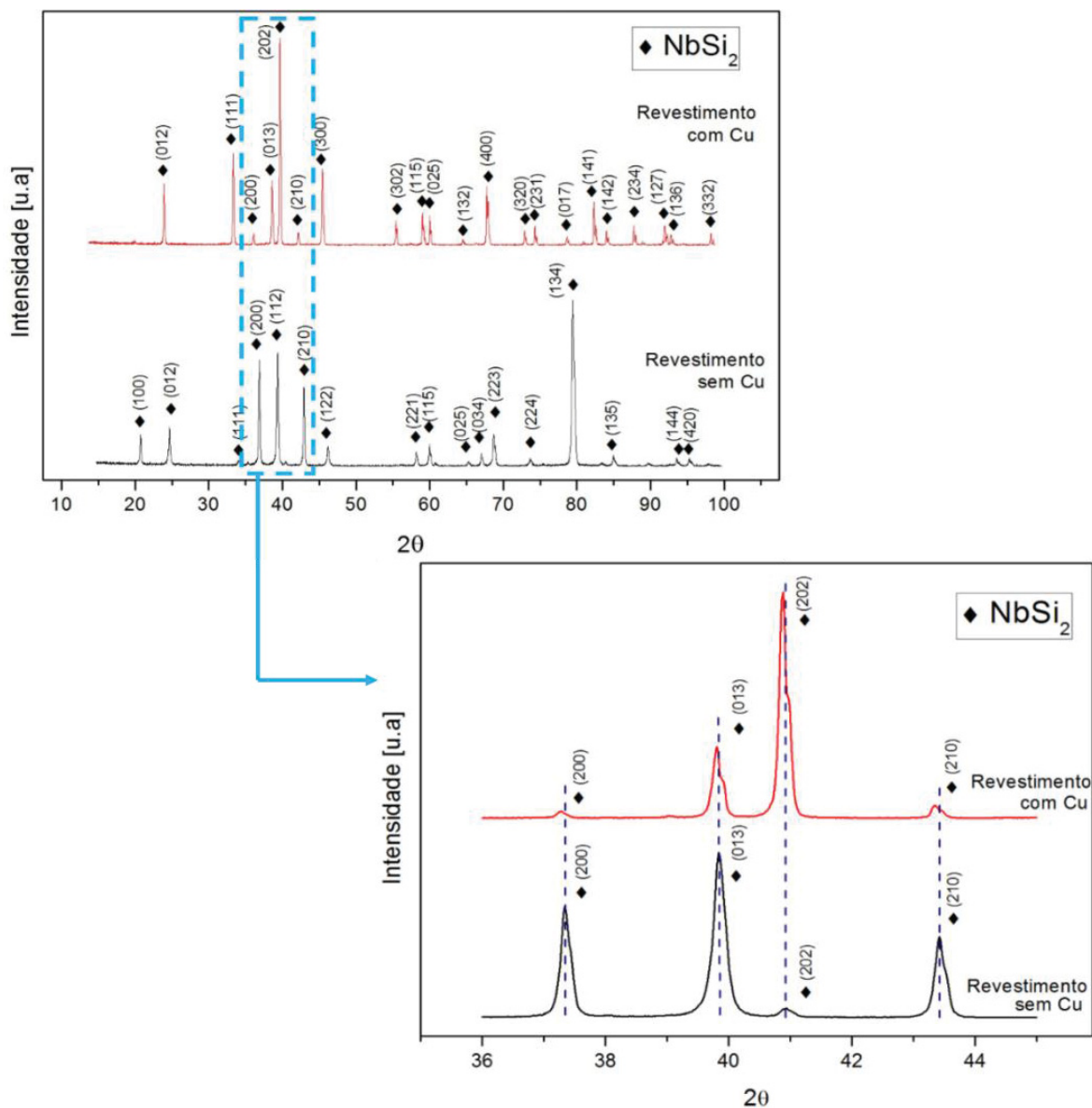
6.3. REVESTIMENTOS DE SILICETO DE NIÓBIO COM A ADIÇÃO DE COBRE NO SISTEMA

Um aumento da competitividade econômica dos revestimentos de silicetos pode ser conseguida induzindo uma aceleração na formação dos silicetos. Em consequência, seria possível reduzir as altas temperaturas ou longos tempos de processamentos a que ocorrem o processo. Para este fim, se estudou trabalhos da literatura que tentaram aumentar a cinética de síntese de silicetos utilizando Cu.

6.3.1. Estrutura e formação dos revestimentos

Na superfície externa dos revestimentos, novamente se identifica a formação do siliceto $NbSi_2$ em todas as condições de processamento, 800 °C e 1000 °C, por 6 horas. Entretanto a análise detalhada do $NbSi_2$ formado nos revestimentos processados, com e sem cobre, a 1000 °C por 6 horas (FIGURA 26), identifica diferenças decorrentes da presença do Cu.

FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DE REVESTIMENTOS PROCESSADOS A 1000 °C EM REVESTIMENTOS COM E SEM COBRE.



FONTE: A autora (2019).

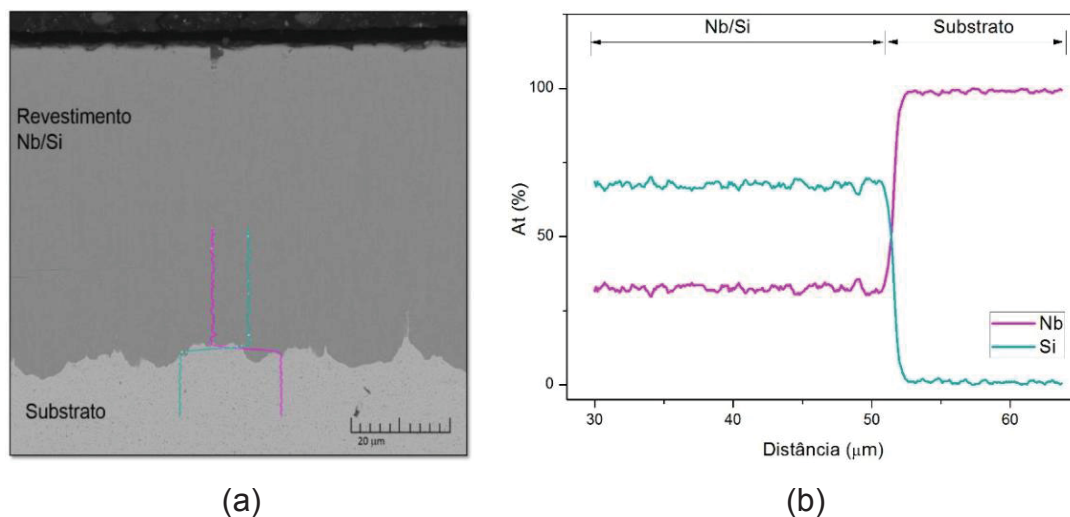
Pode-se observar uma maior quantidade de picos referentes ao NbSi_2 no difratograma do revestimento onde foi realizado previamente o eletrodeposição de cobre. A análise mais detalhada identifica um deslocamento para a esquerda dos picos do revestimento com cobre, isso pode ocorrer devido as tensões na estrutura cristalina do revestimento proveniente da presença de cobre. A diferença na textura que favorece o plano (2 0 2) pode ser um indicativo de uma alteração no mecanismo

de formação do composto, entretanto estudos mais aprofundados são necessário para testar esta hipótese.

O Cu teve grande impacto na estrutura dos revestimentos, FIGURAS 27 a 30. A seção transversal dos revestimentos com e sem Cu exibem características muito distintas. O perfil de composição química e mapa de composição da seção transversal do revestimento processado a 1000 °C sem o eletrodepósito de cobre, identificaram um revestimento onde há a formação de NbSi₂ sobre o substrato de nióbio.

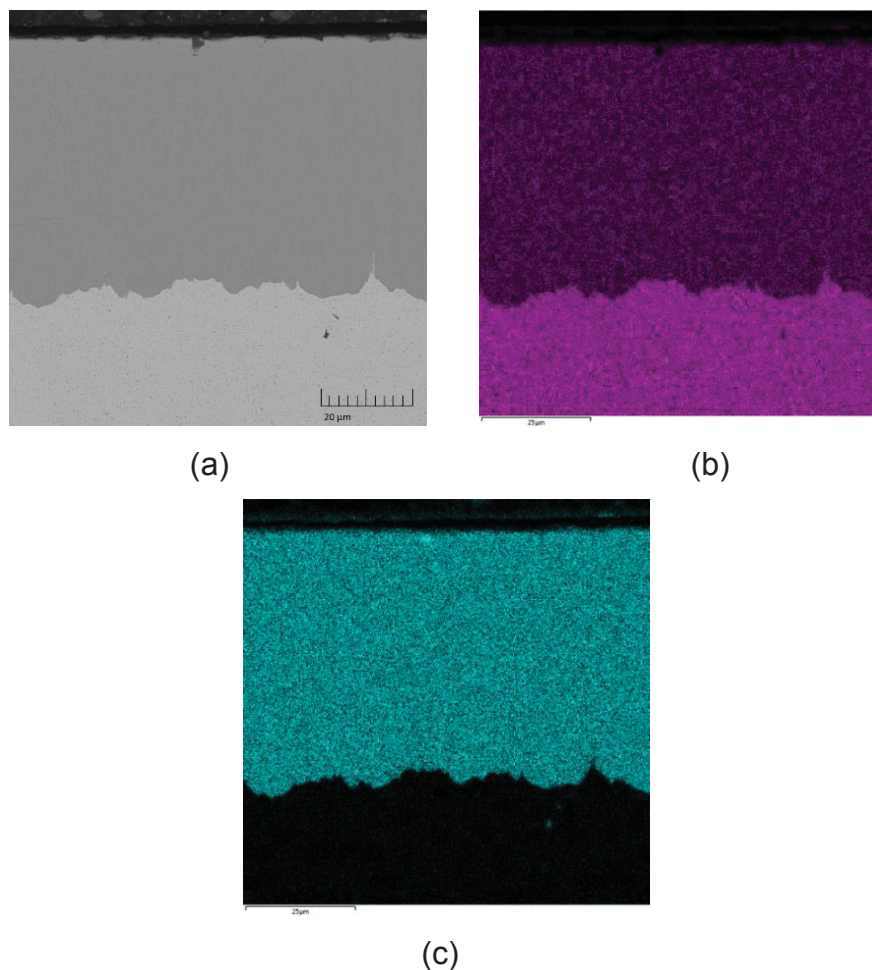
Em contraste, os revestimentos contendo Cu processados a 1000 °C são mais espessos e o perfil químico e mapas de composição química sugerem a presença do intermetálico Nb₅Si₃ junto a interface com o substrato de Nb e ainda um composto ternário Nb/Cu/Si abaixo de NbSi₂. Estes resultados reforçam a hipótese que o Cu impacta na cinética de formação dos silicetos. Em processamentos realizados anteriormente, pode-se observar a formação da camada de Nb₅Si₃ em temperaturas acima de 1100 °C no sistema Nb-Si.

FIGURA 27 - MEV (a), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (b) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C SEM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.



FONTE: A autora (2019).

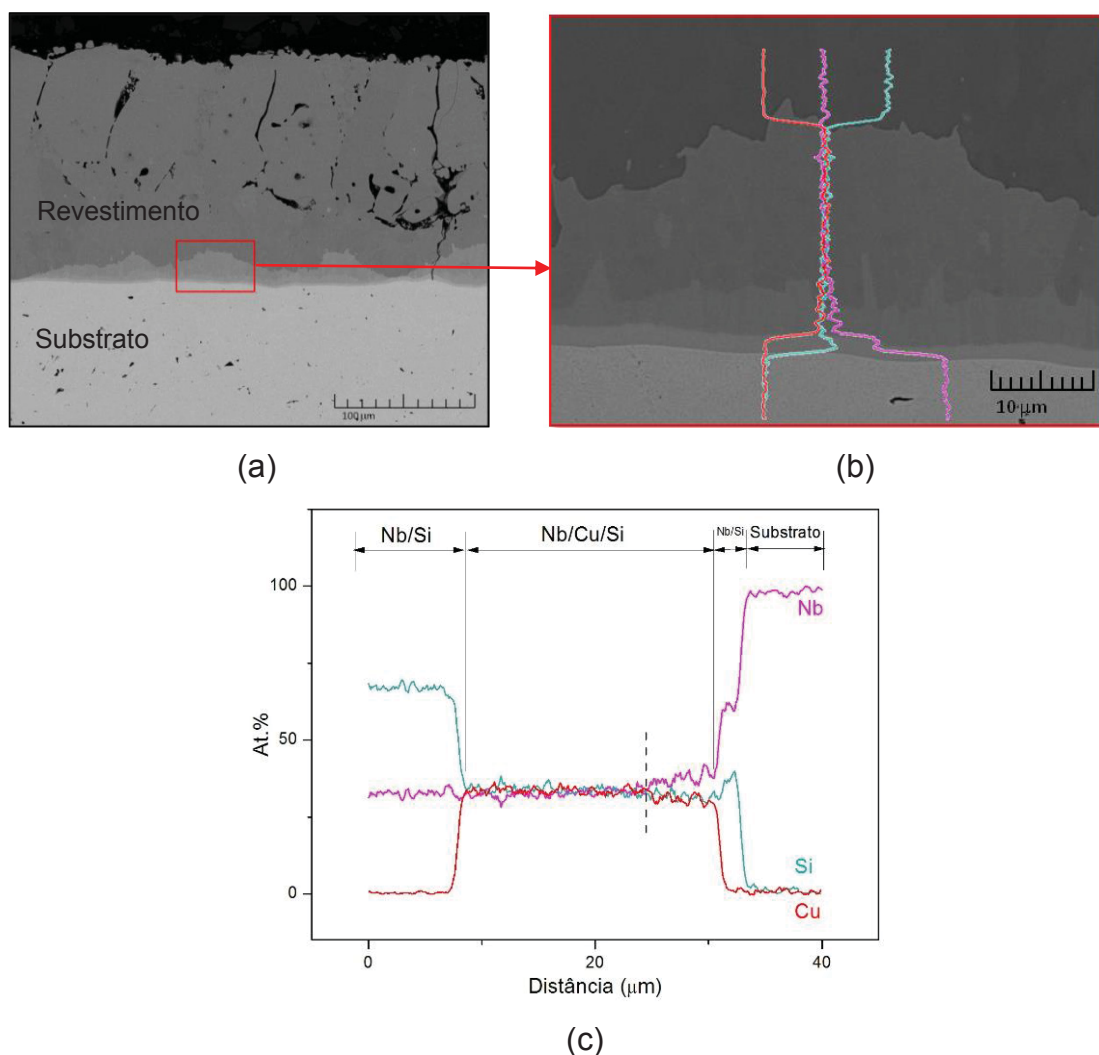
FIGURA 28 – REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C SEM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (b) NIÓBIO E (c) SILÍCIO.



FONTE: A autora (2019).

Um estudo do impacto no Cu na formação dos revestimentos requer mais experimentos, entretanto, a comparação da estrutura do revestimento de Nb-Si processado a 1200 °C com o processado a 1000 °C com presença de Cu (Figura 29), mostra que as camadas dos silicetos NbSi_2 e Nb_5Si_3 formam-se nos dois casos, mas com maior espessura na presença de Cu. A presença de Nb_5Si_3 no sistema onde há cobre indica que a presença deste no processamento acelera a formação dos silicetos.

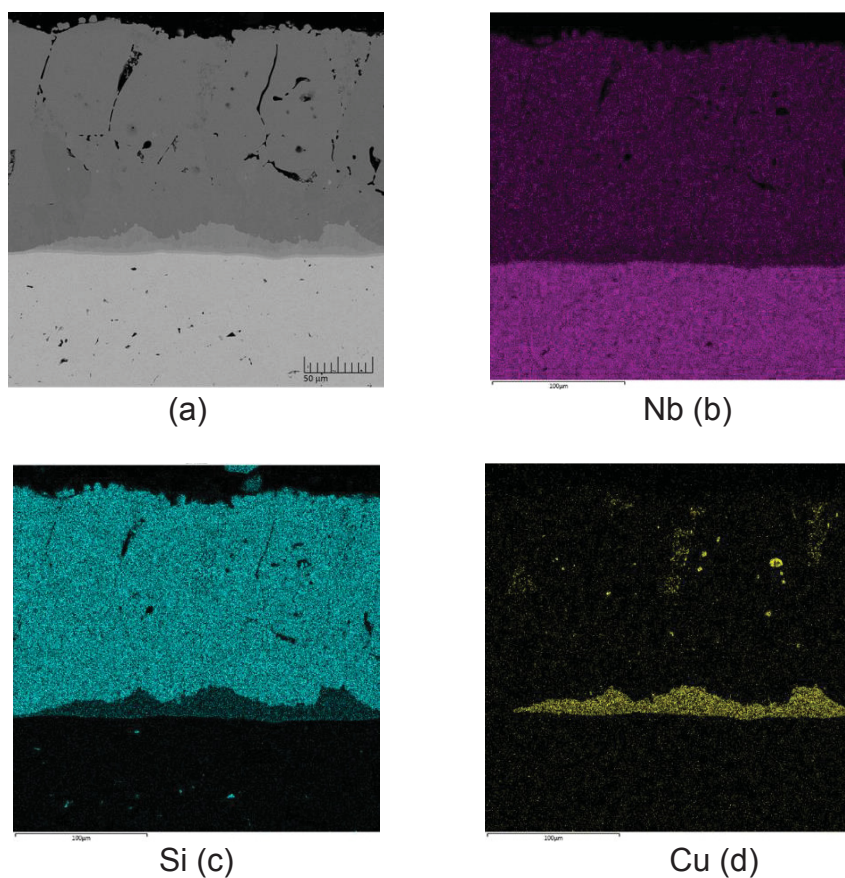
FIGURA 29 - MEV (a) E (b), PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C NA AMOSTRA COM ELETRODÉPOSITO DE COBRE.



FONTE: A autora (2019).

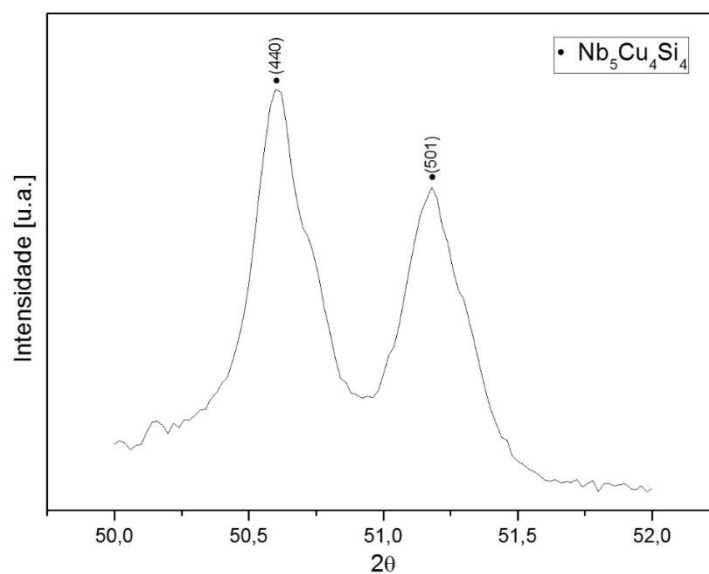
Análise da estrutura do revestimento de silicetos contendo Cu, requer o entendimento das fases presente. O mapa de composição indica que o Cu se concentra junto da interface com o substrato de Nb metálico e em algumas regiões dispersas na camada de NbSi₂. Entretanto, a camada da fase ternária apresenta duas regiões, uma com uma maior porcentagem de Nb, e a outra camada com um equilíbrio de composição entre os três elementos Nb, Si e Cu. Melhor entendimento desta fase foi conseguido por análise de DRX que identifica a presença do intermetálico Nb₅Cu₄Si₄, FIGURA 31, após remoção da camada de NbSi₂. Este resultado é corroborado por estudos de Ganglberger (1968).

FIGURA 30 - MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE (a) NIÓBIO, (b) SILÍCIO E (c) COBRE, DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C NA AMOSTRA COM ELETRODEPÓSITO DE COBRE.



FONTE: A autora (2019).

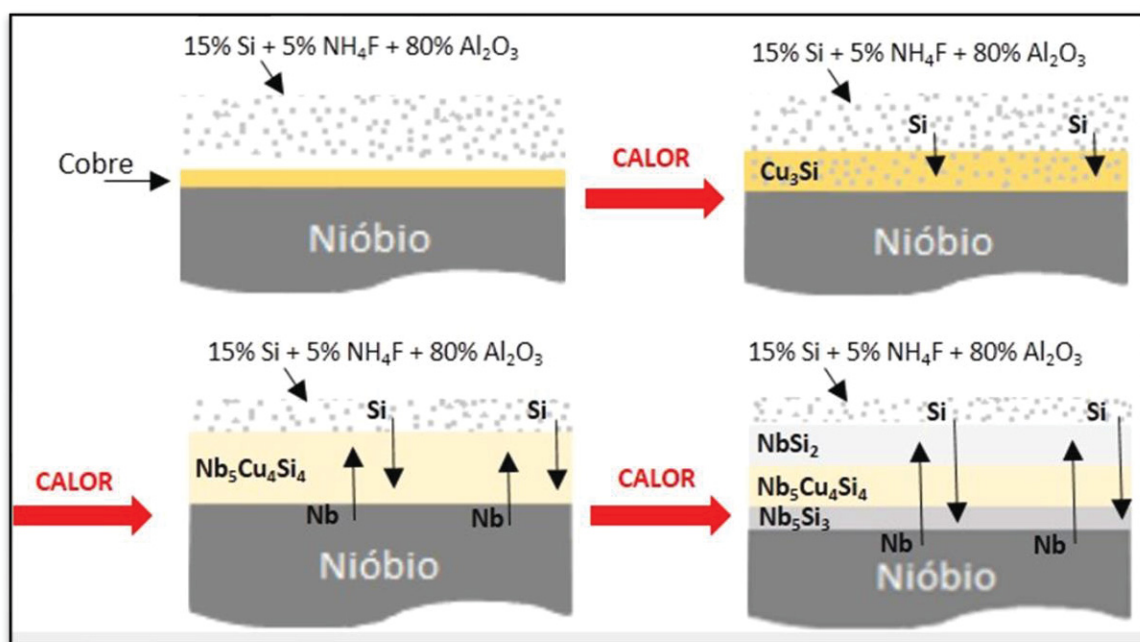
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 1000 °C COM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.



FONTE: A autora (2019).

O fator em pauta seria o porque desta fase se formar entre os silicetos, considerando que tem de existir uma interdifusão de silício e nióbio através desta camada para formação de NbSi_2 na superfície e de Nb_5Si_3 na interface com o nióbio. Uma proposta de sequência de formação das camadas no revestimento está apresentada na representação esquemática da FIGURA 32.

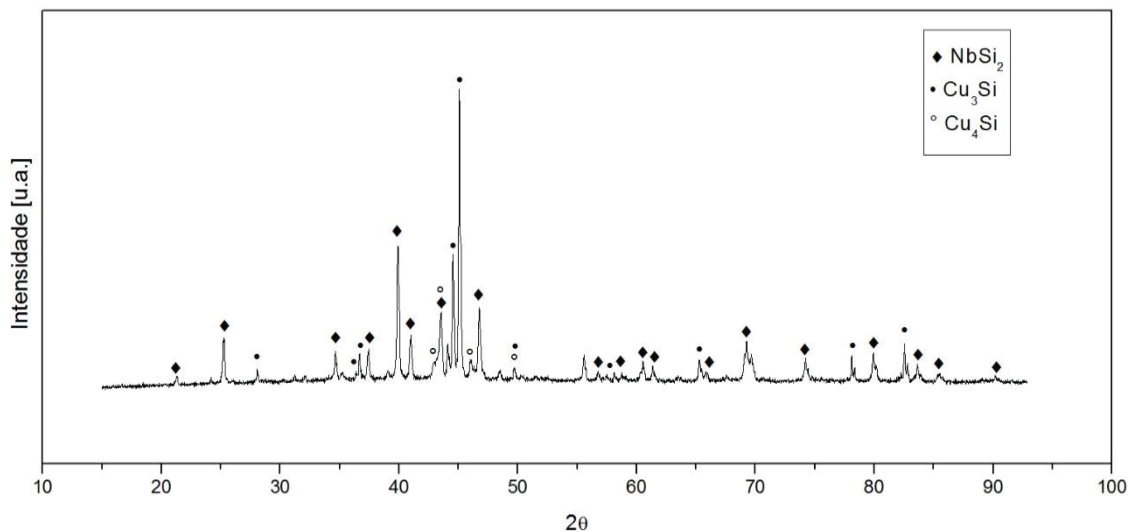
FIGURA 32 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS CAMADAS NO REVESTIMENTO COM Nb, Cu E Si.



FONTE: A autora (2019).

Para um melhor entendimento da formação destes silicetos, analisou-se também revestimentos processados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ na presença de cobre. Entretanto, este procedimento resulta em revestimento sem integridade, exibindo deslocamento parcial. A análise da superfície indica a presença de Cu_3Si e Cu_4Si nas regiões com revestimento, e nas regiões onde houve o deslocamento, apresentou-se a formação de NbSi_2 , FIGURA 33 e 34.

FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM O ELETRODEPÓSITO DE COBRE.

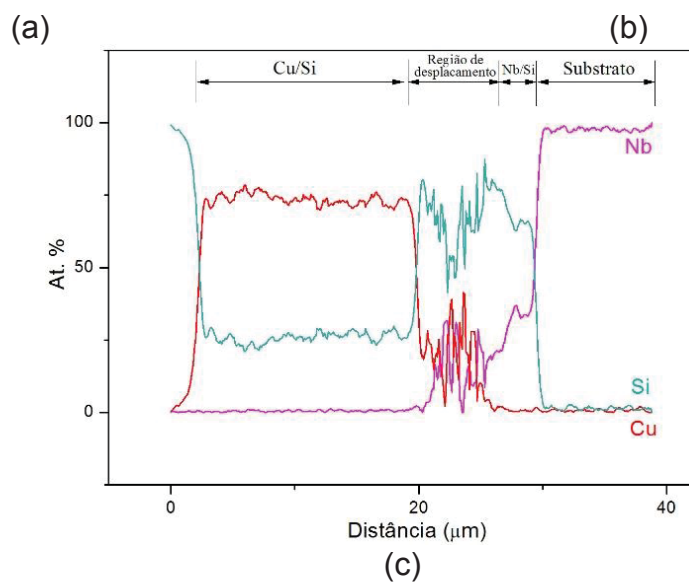
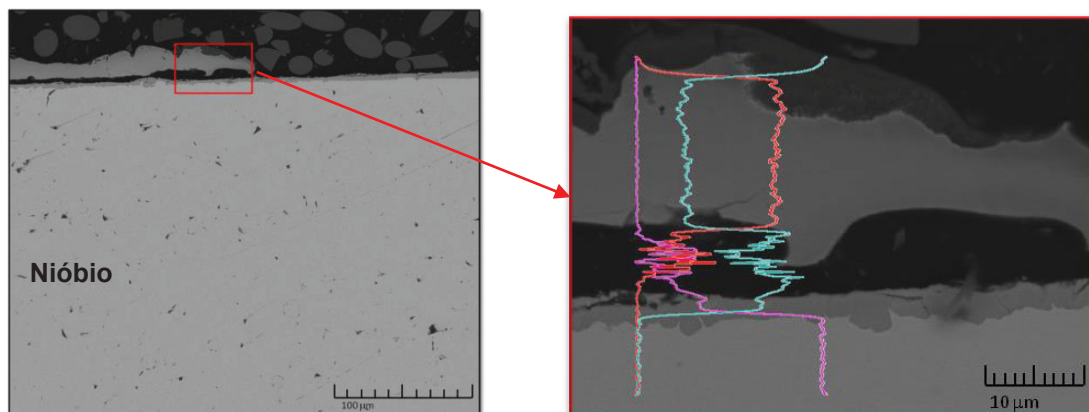


FONTE: A autora (2019).

Na Figura 34 são apresentados a seção transversal do revestimento processado a 800 °C (a) e o perfil de composição química semiquantitativa (b) e (c). Na Figura 35 apresenta-se e o mapa de composição química deste revestimento. Pode-se observar que não há cobre na região onde se tem NbSi_2 , entretanto, na camada seguinte, é identificada a presença de cobre e silício.

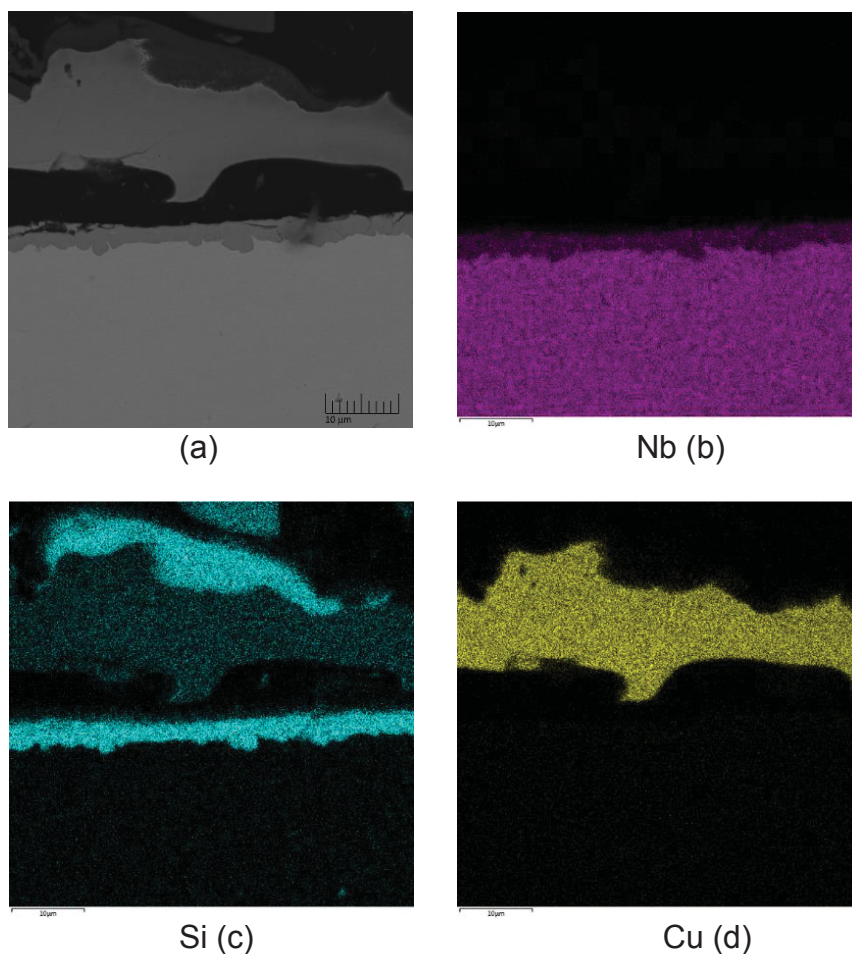
A formação da camada que contém apenas cobre e silício, identificada como Cu_3Si , também foi observada no trabalho de Mattoso Filho et al. (1992) como a primeira a se formar em um sistema Nb/Cu/Si (substrato de Si) por *electron gun evaporator*. Esta fase se forma através do movimento de átomos de cobre (STOLT, 1990), e após a reação de Cu e Si estar completa, Mattoso Filho et al. (1992) observaram que houve o acúmulo de Si onde seria a interface Nb/Cu, ocasionando a formação do siliceto NbSi_2 através da interação entre Nb e Si. Considerando esta informação, consegue-se explicar como ocorreu a formação de NbSi_2 na região onde houve o deslocamento, sob o Cu_3Si , do revestimento processado a 800 °C. O silício reagiu primeiramente com o Cu e, após esta reação, é que se iniciou a reação com o Nb, formando o NbSi_2 sobre o substrato de Nb.

FIGURA 34 - MEV (a) E (b), E PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA (c) DO REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM O ELETRODÉPOSITO DE COBRE.



FONTE: O autora (2019).

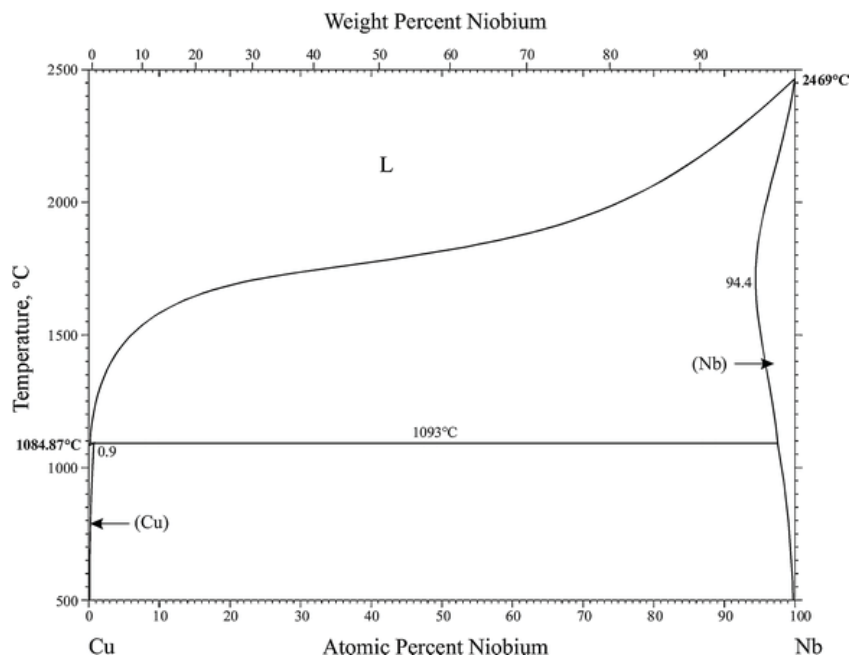
FIGURA 35 - REVESTIMENTO PROCESSADO A 800 °C COM ELETRODEPÓSITO DE COBRE (a) E MAPA DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA (a) NIÓBIO, (b) SILÍCIO E (c) COBRE.



FONTE: A autora (2019).

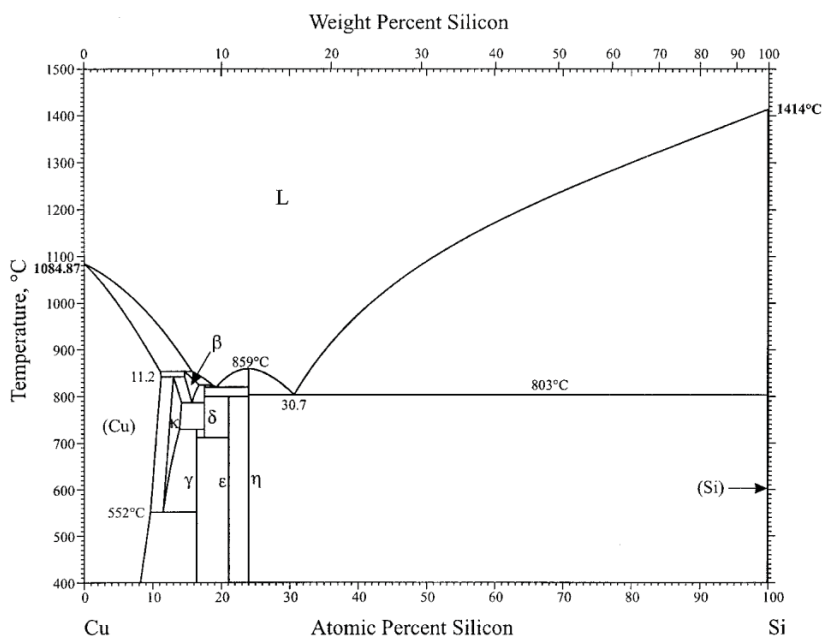
O revestimento processado a 800 °C não apresentou o siliceto Nb_5Si_3 . A ausência deste siliceto se deve ao fato de não haver energia suficiente para sua formação, pois nesta temperatura o Cu reage em pequena quantidade com o Nb, como apresenta o diagrama de fase Nb-Cu na Figura 36. Neste caso, é mais estável a formação de silicetos de cobre, pois o Cu reage com o Si em temperaturas bem menores, como previsto no diagrama de fase do sistema Cu-Si na Figura 37.

FIGURA 36 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Cu.



FONTE: Allibert, Driole e Bonner¹ (1969 apud LAUGHLIN; CHAKRABARTI, 1982)

FIGURA 37 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Cu-Si.



FONTE: Rudolphi (1907)

¹ ALLIBERT, C; DRIOLE, J; BONNER, E. Equilibrium Phase Diagram of the Copper-Niobium System. *C. R. Acad. Sci.*, v. C 268, p.1579-1581, 1969.

Coloca-se assim a hipótese de que para conseguir a integridade do revestimento é necessário a formação da fase ternária. O processamento realizado a 1000 °C disponibiliza energia necessária para que o Cu reaja com o Nb de forma significativa. Com o aumento da temperatura ocorre também a interdifusão do cobre através do nióbio pelos contornos de grãos já que a solubilidade do Cu no Nb é quase nula. Esta observação é consistente com o o trabalho de Jang (1996) que estudou a aplicação do nióbio como uma barreira de difusão entre o cobre e o silício.

7. CONCLUSÕES

Para as condições de teste utilizadas nesta investigação de processamento e estabilidade em temperatura de revestimentos de silicetos em substratos de Nb processados por *Pack Cementation*, é possível concluir que:

A utilização da técnica *Double Pack Procedure*, desenvolvida neste trabalho, é eficaz, permitindo a obtenção dos revestimentos de siliceto de nióbio.

O aumento da temperatura e/ou tempo de processamento resulta na formação de revestimentos com camada dupla de silicetos NbSi_2 na superfície e Nb_5Si_3 junto ao substrato de Nb, esta última é contínua para temperaturas de processamento acima de 1100°C .

Os revestimentos de silicetos mostram que em relação ao Nb puro ocorre uma melhoria significativa da resistência à oxidação associada a formação do SiO_2 . Entretanto não é eliminada a formação de Nb_2O_5 oferecendo um campo de melhoria para dos parâmetros de processamento.

A exposição até a 1350°C induz a formação da camada de Nb_5Si_3 em todos os revestimentos, entretanto a análise de estabilidade em altas temperaturas medida pela variação de espessura identifica as temperaturas de processamento de 1100°C e 1200°C como mais favoráveis para processar revestimentos de silicetos. A análise de microdureza indica uma pequena queda da dureza dos revestimentos processados em todas as temperaturas o que sugere que os revestimentos perdem um pouco da estabilidade ao serem expostos a altas temperaturas.

A presença da camada de Nb_5Si_3 favorece a integridade dos revestimentos contribuindo para reduzir a propagação de trincas após a exposição a alta temperatura.

O Cu aumenta a cinética de formação dos silicetos permitindo a formação de revestimentos mais espessos e com dupla camada de silicetos, NbSi_2 e Nb_5Si_3 em temperaturas menores.

Revestimentos com cobre exibem uma camada de um composto ternário $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ entre as camadas de silicetos.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Exposição isotérmica dos revestimentos para entender melhor as transformações que ocorrem na microestrutura destes.

Estudo do impacto do Cu na cinética de formação dos revestimentos em ampla faixa de temperatura e composição da pack mistura.

Estudo de oxidação e estabilidade em altas temperaturas dos revestimentos do sistema Nb-Cu-Si para análise do desempenho.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. R.; COUTINHO, A. R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, p. 106–112, 2015.

ASM INTERNATIONAL. Properties and protection of metals. 8 ed. Ohio. **ASM Handbook 1**, 1961.

BEWLAY, B. P. et al. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide Based Composites. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 10, p. 2043–2052, 2003.

BIANCO, R.; HARPER, M. A.; RAPP, R. A. Codepositing elements by halide-activated pack cementation. **JOM**, v. 43, n. 11, p. 68-73, 1991.

CAMPBELL, F. C. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys. **ASM International**, 2008.

E. RUDOLFI. Silicides of Copper. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, v. 53, p. 216–227, 1907.

FERNANDES, P. B.; COELHO, G. C.; NUNES, C. A. CÁLCULO TERMODINÂMICO DO SISTEMA Nb – Si. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, v. 14, p. 34602–34613, 2000.

FUJIWARA, H.; UEDA, Y.; AWASTHI, A.; KRISHNAMURTHY, N. Determination of Standard Free Energy of Formation for Niobium Silicides by EMF Measurements. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 8, p. 43–48, 2003.

GANGLBERGER, E. Crystal structure of Nb₅Cu₄Si₄. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 99, p. 549–556, 1968.

GOWARD, G. W.; BOONE, D. H. Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 5, p. 475–495, 1971.

GRAL, R. D. F. Proteção à oxidação de ligas Nb-Si-B via “Halide Activated Pack Cementation”: revestimento de Fe-Cr-Si-B. Trabalho de conclusão de curso, **Universidade de São Paulo**, 2013.

GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal : Production – properties – processing. **International Journal of Refractory Metals an Hard Materials**, v. 24, n. 4, p. 275–282, 2006.

HINRICHS, R. Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD). **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do RS**. Porto Alegre, 2014.

INOUYE, H. Niobium in high temperature applications. **The Metallurgical Society of AIME**, v. 17, n. 21, p. 615-636, 1981.

JANG, S. Y.; LEE, S. M.; BAIK, H. K. Tantalum and niobium as a diffusion barrier between copper and silicon. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 7, n. 4, p. 271-278, 1996.

KHANNA, A. S. High Temperature Oxidation. *In: Handbook of environmental degradation of materials*. 2 ed. Nova York: Editora Elsevier Inc., 2012, p. 127-194.

LAUGHLIN, D. J. CHAKRABARTI, D. E. The Cu-Nb (Copper-Niobium) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 2, n. 4, p. 455–460, 1982.

LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1051–1064, 1974.

LI, M. et al. Effect of Copper Addition on the Niobium Disilicide Coatings by Pack Cementation. **Materials Transactions**, v. 45, n. 8, p. 2785–2787, 2004.

LI, M. et al. Formation and Oxidation Resistance of NbSi₂ Coatings on Niobium by Pack Cementation. **Key Engineering Materials**, v. 280–283, n. 2005, p. 907–910, 2005.

MAJUMDAR, S. et al. Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 635–640, 2010.

MATTOSO FILHO, N.; ACHETE, C.; JR. FREIRE, F. L. Silicide formation and phase separation from Cu/Nb and Nb/Cu bilayers on silicon. **Thin Solid Films**, v. 220, n. 1–2, p. 184–190, 1992.

MILANESE, C. et al. Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples. **Acta Materialia**, v. 51, n. 16, p. 4837–4846, 2003.

PERKINS, R. A.; MEIER, G. H. The oxidation behavior and protection of niobium. **JOM**, v. 42, n. 8, p. 17–21, 1990.

PRASAD, V. V. S.; BALIGIDAD, R. G.; GOKHALE, A. A. Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications. **Aerospace materials and material technologies**, v. 1, p. 267–288, 2017.

RANI, R. A. et al. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 15683–15703, 2014.

RIOS, C. T. et al. Directional solidification, microstructure and properties of the Al_3Nb - Nb_2Al eutectic. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 153–158, 2005.

SCHIMIDT, D. V. N. Teste de oxidação cíclica e isotérmica em ligas Nb-Si-B com revestimento de Fe-Cr-Si depositado via halide activated pack cementation. Monografia (Bacharel em engenharia dos materiais), **Universidade de São Paulo**, 2013.

SCHLESINGER, M. et al. The Nb-Si (niobium-silicon) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 14, n. 4, p. 502–509, 1993.

SCHNEIDER, S. G. Revestimento antioxidante para o nióbio em altas temperaturas. Dissertação de Mestrado, **Universidade de São Paulo**, 1992.

SILVA, C. S. Balanço mineral brasileiro - 2001 (nióbio). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio>>. Acesso em: 24 set. 2018.

STOLT, L. The Formation of Cu_3Si : marker experiments. **Thin Solid Films**, v. 189, p. 269–274, 1990.

STREIFF, R. Protection of materials by advanced high temperature coatings. **JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque**, v. 3, n. C9, p. 17-41, 1993.

SUN, J. et al. Silicide Coating Fabricated by HAPC / SAPS Combination to Protect Niobium Alloy from Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 24, p. 15838–15847, 2016.

SUZUKI, R. O.; ISHIKAWA, M.; ONO, K. NbSi₂ coating on niobium using molten salt. **Journal of alloys and compounds**, v. 336, p. 280–285, 2002.

THOMÉ, M. T. L. Avaliação do efeito da difusão do silício em substrato de nióbio. Dissertação de Mestrado, **Universidade Federal do Paraná**, 2018.

UNESP. **Laboratório Virtual de Química: Nióbio**. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/041_niobio.html>. Acesso em: 22 set. 2018

VICTOR, J. E. **Steam Turbines**. Ed Martin Hawley, 1964.

VILASI, M. et al. New silicides for new niobium protective coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 264, n. 1–2, p. 244–251, 1998.

VISHWANADH, B.; NAINA, R. H.; MAJUMDAR, S.; TEWARI, R.; DEY, G. K. 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 A**, v. 44, n. 5, p. 2258–2269, 2013.

VOYEVODIN, V. M.; ZMII, V. I.; RUDENKYI, S. G. High-temperature heat-resistant coatings for protection of refractory metals and their alloys (overview). **Powder and metals ceramics**, v. 56, n. 3–4, p. 198–209, 2017.

WEBER, R. G.; BOUVIER, J.; SLAMA, G. Failure mechanisms of aluminide and silicide coatings on a niobium alloy subjected to thermal cycling in air. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 32, p. 1–20, 1973.

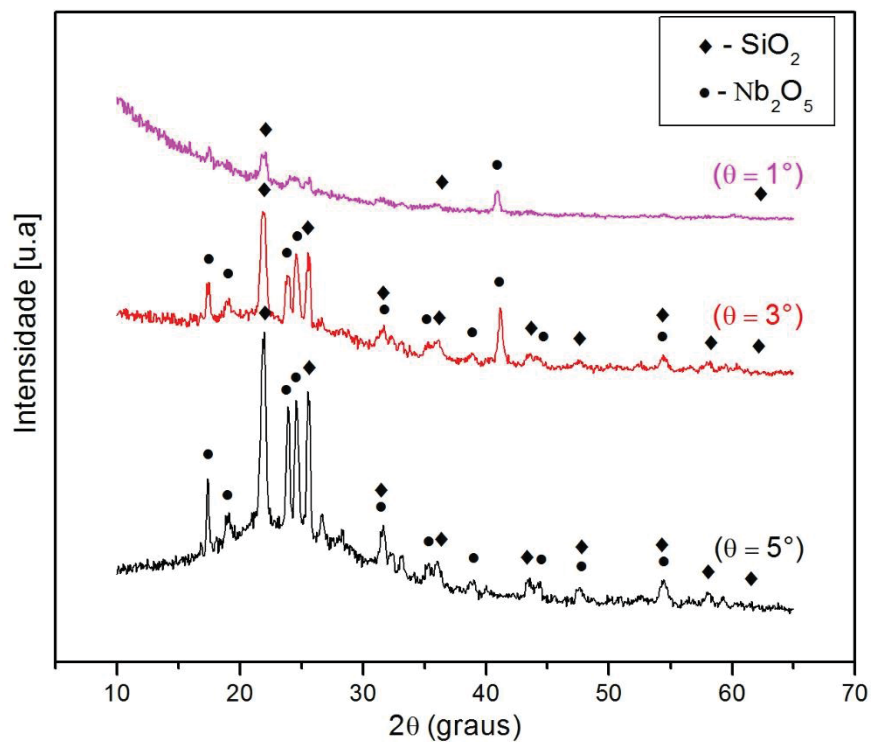
WESTBROOK, J.H; WOOD, D. L. “PEST” Degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds. **Journal of Nuclear Materials**, v. 12, n. 2, p. 208–215, 1964.

WOJCIK, C. C. Processing, properties and applications of high-temperature niobium alloys. **Materials Research Society**, v. 322, p. 519–530, 1994.

XIAO, L. R. et al. Morphology, structure and formation mechanism of silicide coating by pack cementation process. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. s239–s244, 2006.

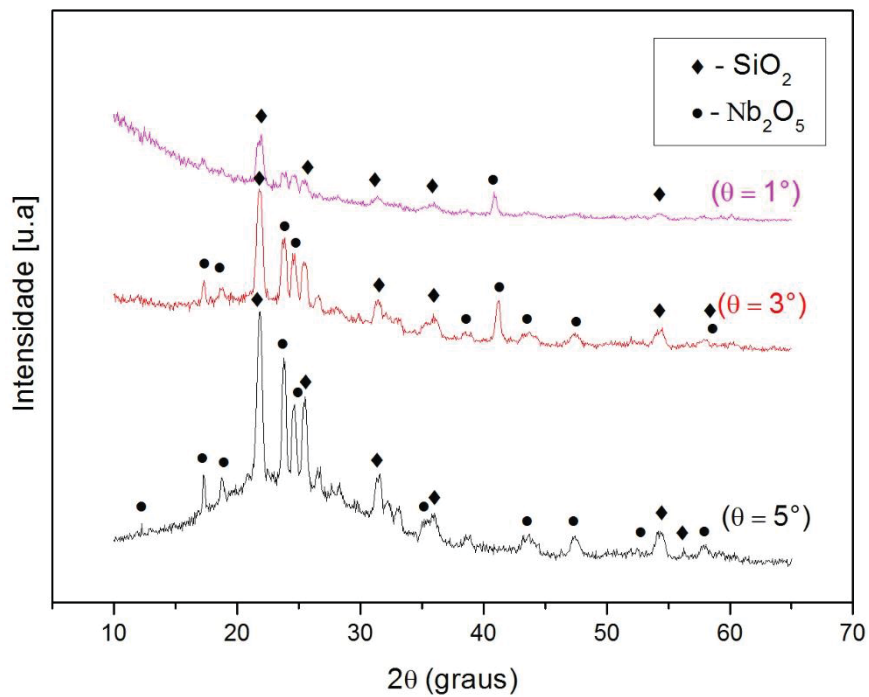
YOON, J. K. et al. Microstructure and oxidation property of NbSi₂/Si₃N₄ nanocomposite coating formed on Nb substrate by nitridation process followed by pack siliconizing process. **Intermetallics**, v. 13, n. 11, p. 1146–1156, 2005.

APÊNDICE 1 – DRX de ângulo rasante do revestimento processado a 1000 °C e posteriormente oxidado.



FONTE: A autora (2019).

APÊNDICE 2 – DRX de ângulo rasante do revestimento processado a 1100 °C e posteriormente oxidado.



FONTE: A autora (2019).