

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Obtenção de camadas com alta resistência à oxidação em ligas Nb-Si-B, utilizando o processo “Halide Activated Pack Cementation”

Juliana Barbosa Alves

Itajubá, novembro de 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Obtenção de camadas com alta resistência à oxidação em ligas Nb-Si-B, utilizando o processo “Halide Activated Pack Cementation”

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

**Área de concentração:** Metais – Ligas Metálicas

**Orientador:** Prof. Dr. Geovani Rodrigues

Juliana Barbosa Alves

Itajubá, novembro de 2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Elza e Pedro Paulo, à minha irmã Ana Amélia, à minha sobrinha Bárbara, à minha enteada Ana Luiza, ao meu marido Luciano e à nossa filha Júlia que cresce em meu ventre enquanto realizo este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que está sempre presente desde os mínimos detalhes.

A minha família e amigos que estão sempre presentes me proporcionando os melhores momentos e incentivos na vida.

Ao meu mestre e orientador Prof. Dr. Geovani Rodrigues, por toda sua dedicação, orientação e por todo aprendizado tornando possível a realização deste trabalho.

Aos alunos de doutorado e técnicos dos laboratórios por terem compartilhado suas experiências e conhecimento colaborando de forma ativa com este trabalho.

A todos que indireta ou diretamente me ajudaram em mais essa etapa de minha vida.

A minha filha Júlia, que me ensina a cada dia como o amor pode ser infinito.

## RESUMO

Alves, J. B. **Obtenção de camadas com alta resistência à oxidação em ligas Nb-Si-B, utilizando o processo “Halide Activated Pack Cementation”**. 2019. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, 2019

Devido à necessidade de obtenção de materiais cada vez mais resistentes à oxidação em altas temperaturas, vários estudos foram e estão sendo realizados em materiais refratários com revestimento via HAPC. Os metais refratários a base de Nb e Mo tem se destacado devido ao fato de que estes sistemas podem formar uma fase ternária ( $T_2$ ) a base de MR-Si-B (MR = Metal Refratário) que apresenta alto ponto de fusão, densidade relativamente baixa, boa resistência à oxidação e baixa anisotropia de expansão térmica. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de revestimentos visando a formação de camadas com alta resistência à oxidação em ligas do sistema Nb-Si-B, formadas pelas fases  $T_2$  e  $Nb_{ss}$ . A liga com composição 70Nb20Si10B, foi revestida utilizando o processo Halide Activated Pack Cementation, usando a liga mãe à base de Fe-Cr-Si, em diferentes condições de tempo e temperatura. A faixa de temperatura analisada foi de 1100°C e 1200°C devido ao resultado de simulações termodinâmicas que mostraram que essas são as temperaturas que apresentam a melhor taxa de deposição devido à pressão parcial dos haletos formados nesta temperatura. Os tempos avaliados foram de 12, 24 e 36 horas respectivamente. A microestrutura das amostras antes e após o processo de revestimento foi caracterizada por MEV e o mapeamento da camada foi realizado utilizando-se a técnica de EDS. Em todas as amostras avaliadas, houve a formação de camada protetora distribuída de forma homogênea por toda a superfície e com grande quantidade de trincas. A espessura das camadas variou de acordo com o tempo e temperatura, sendo que a menor espessura foi obtida na temperatura de 1100°C por 12 horas e a maior espessura de camada foi obtida na temperatura de 1200 °C por 36 horas. As amostras revestidas a 1100°C por 12 horas e a 1200°C por 36 horas foram oxidadas a 1200°C por 62 horas. A amostra se desintegrou após a o teste de oxidação isotérmica mostrando que embora o revestimento tenha apresentado a formação de camadas homogêneas, não houve a promoção do aumento da resistência a oxidação da liga Nb-Si-B revestida pelo fato da alta concentração de trincas existentes na camada, o que acabou por expor o metal base à atmosfera oxidante.

Palavras-chave: Liga Nb-Si-B. Halide Pack Cementation. Oxidação em altas temperaturas

## ABSTRACT

Alves, J. B. **Obtaining coatings with high oxide resistance in alloys Nb-Si-B by using the process “Halide Activated Pack Cementation”**. 2019. Dissertation (Master in Materials for engineering) – Universidade Federal de Itajubá, 2019

Due to the need of obtain materials with increasingly oxide resistance at high temperatures, several studies were and are being made in refractory materials with coatings obtained by HAPC process. The refractory metals based on the elements Nb and Mo have been in evidence because these systems can create a ternary phase ( $T_2$ ) based on RM -Si-B (RM = Refractory Metal) that presents high melting point, relative low density, great oxidation resistance and low anisotropy of thermal expansion. Based on this fact, this work had as its objective the development of coatings for obtain high oxidation resistance in alloys from Nb-Si-B systems formed by the phases  $T_2$  and  $Nb_{ss}$ . The coating process containing Fe-Cr-Si was released on the base material with the composition 70Nb20Si10B in different conditions of time versus temperature by using Halide Pack Cementation process. The analyzed temperatures were 1100°C e 1200°C due to the thermodynamic simulations results that showed that these temperatures present the better deposition rate because of its halide partial pressure formed at these temperatures. The evaluated times were 12, 24 and 36 hours respectively. The samples microstructure before and after the coating process was evaluated by REM and the chemical composition from the coating was mapped by using the EDS technician. In all evaluated samples there was a homogeny protective coating formation in all sample surface with a high content of cracks. The coating thickness hanged according to time and temperature. The smaller thickness was obtained on the temperature of 1100°C for 12 hours and the higher thickness was obtained at 1200°C per 36 hours. The coated samples that used 1100°C per 12 hours and 1200°C per 36 hours were oxidized at 1200°C per 62 hours. The samples disintegrated after the isothermal oxidation test showing that even though the coatings presented homogeny coatings, there was not a promotion of the high temperature oxidation resistance increase from the Nb-Si-B alloy because tee high concentration of cracks on the surface, that exposed the based material to the oxidizing atmosphere.

Key words: Nb-Si-B alloy. Halide Pack Cementation, Oxidation in high temperatures.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Ilustração do motor a jato GE 90-115 e seus componentes. (b) Tendência de pressão e temperatura na parte frontal e traseira no motor. (c) Ilustração das paletas das turbinas de alta pressão. ....	13
Figura 2. Microestrutura típica da liga Inconel 718 – (a) Forjada e solubilizada em alta temperatura (1030°C/2h) e envelhecida: 718°C/8h+650°C/8h. Ataque com Glicerégia (b) Laminada e tratada a (1040°C/1h + 980°C/8h + 760°C/8h + 650°C/8h) Fase clara: $\gamma$ , fase escura $\gamma'$ .....	15
Figura 3. Microestrutura típica da liga Nimonic 80 laminada, solubilizada (1080°/1 h) e envelhecida (800°C/1h). Ataque com Glicerégia.....	15
Figura 4. Estrutura cristalográfica de (a) gama $\gamma$ e (b) gama linha $\gamma'$ .....	17
Figura 5. Aumento da capacidade térmica das superligas a base de Ni ao longo dos anos. ....	18
Figura 6. Diagrama de equilíbrio do sistema Mo-Si-B. ....	21
Figura 7. Seção isotérmica do sistema Nb-Si-B à 1700°C. ....	22
Figura 8. Diagrama de equilíbrio do sistema W-Si-B a 1800°C.....	23
Figura 9. Diagrama de equilíbrio do sistema V-Si-B a 1600°C.....	24
Figura 10. Diagrama de equilíbrio Nb-Si.....	26
Figura 11. Imagem obtida pelo MEV da liga a base de Nb bruta de fusão. (a) Nb puro. (b) Nbss e $T_2$ na liga (Nb <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> B), (c) Fase $T_2$ na liga (Nb <sub>25</sub> Si <sub>12.5</sub> B).....	27
Figura 12. Estrutura cristalográfica da fase $T_2$ , onde os átomos de Nb estão representados pelas esferas largas de cor cinza claro, enquanto os átomos de Si estão representados pelas esferas menores em cinza escuro.....	28
Figura 13. Representação esquemática do processo de deposição via HAPC. ....	31
Figura 14. Imagens via MEV de revestimentos após codeposição de Si-B a 900° por 24h usando a técnica HAPC. Composição do Pack 12.5Si–12.5B–5NaF–70Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (a) Liga de Nb puro (b) Liga com fase única $T_2$ (c) Liga contendo Nbss + fase $T_2$ .....	32
Figura 15. Difratograma da camada formada sobre as ligas de Nb-Si-B com revestimento via HAPC realizado a 900°C por 24 horas. ....	33
Figura 16. Seção isotérmica a 1047°C do sistema Fe-Cr-Si. ....	34
Figura 17: Diagrama de Rindam e Whittle para as constantes parabólicas de oxidação. ....	35
Figura 18: Fluxograma com as etapas realizadas.....	36
Figura 19. Encapsulamento do metal base dentro do tubo de quartzo selado para revestimento com a liga Fe-Cr-Si.....	39
Figura 20. Energia livre de Gibbs de formação de alguns ativadores cloretos, brometos e fluoretos, considerando 1 mol de halogênio. ....	41
Figura 21. Pressão parcial de equilíbrio dos diferentes haletos formados pelo sal NH <sub>4</sub> Cl. (a), NaF(b), KBr (C).....	43
Figura 22. Liga 70Nb-20Si-10B no estado bruto de fusão. (a) Microestrutura (b) Difratograma .....	45
Figura 23. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 12 horas.....	46
Figura 24. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 12 horas.....	47
Figura 25. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 12h.....	48
Figura 26. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 12h. ....	49
Figura 27. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 24 horas.....	50
Figura 28. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 24 horas.....	50
Figura 29. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 24h.....	51
Figura 30. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 24h. ....	52

Figura 31. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas.....	53
Figura 32. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas.....	53
Figura 33. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 36h.....	53
Figura 34. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 36h. ....	55
Figura 35. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas.....	56
Figura 36. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 12 horas.....	56
Figura 37. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 12h.....	57
Figura 38. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1200°, t: 12h. ....	58
Figura 39. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 24 horas.....	59
Figura 40. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 24 horas.....	59
Figura 41. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 24h.....	59
Figura 42. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 36 horas.....	61
Figura 43. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 36 horas.....	61
Figura 44. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 36h.....	62
Figura 45. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1200°, t: 36h. ....	63
Figura 46. Espessura média da camada de revestimento em função do tempo, para os experimentos realizados a 1100°C e 1200°C. ....	64
Figura 47. Ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1100°C por 12 horas.....	65
Figura 48. Amostra decomposta após ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1100°C por 12 horas.....	66
Figura 49. Ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1200°C por 36 horas.....	66
Figura 50. Amostra decomposta após ensaio de oxidação isotérmica realizada por 62 horas em temperatura de 1200°C na amostra revestida a 1200°C por 36 horas.....	67



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Superligas a base de Ni e suas composições químicas em peso (%).....	16
Tabela 2. Dados cristalográficos da fase T2 em diferentes sistemas Mr-Si-B.....	24
Tabela 3 Parâmetros de processo utilizados para realização do revestimento da via HAPC.....	39
Tabela 4. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 25. T: 1100°, t: 12h.....	48
Tabela 5. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 29. T: 1100°, t: 24h.....	51
Tabela 6. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 33. T: 1100°, t: 36h.....	54
Tabela 7. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 37. T: 1200°, t: 12h.....	58
Tabela 8. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 41 T: 1200°, t: 24h.....	60
Tabela 9. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 44. T: 1200°, t: 36h.....	63

# SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
2. Objetivo.....	14
3. Revisão Bibliográfica .....	14
3.1. As superligas e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais resistentes a altas temperaturas.....	14
3.1.1. Fase T <sub>2</sub> nos sistemas MR-Si-B.....	20
3.2. Métodos de Revestimento .....	29
3.2.1. Método HAPC de revestimento.....	30
3.3. Liga Fe-Cr-Si .....	33
3.4. Oxidação em temperaturas acima de 1200° .....	34
4. Materiais e métodos .....	36
4.1. Preparação das ligas.....	36
4.1.1. Liga Nb-Si-B (substrato).....	36
4.1.2. Liga mãe Fe-Cr-Si .....	37
4.2. Simulação termodinâmica .....	37
4.3. Preparação e caracterização dos substratos para o processo HAPC .....	37
4.4. Processo de revestimento por HAPC.....	38
4.4.1. Mistura de pós para o revestimento por HAPC .....	38
4.4.2. Processo de revestimento via HAPC.....	38
4.5. Caracterização das ligas com e sem revestimento.....	40
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	40
4.5.2. Análise termogravimétrica .....	40
5. Resultados e discussões .....	40
5.1. Simulação termodinâmica .....	40
5.1.1. Caracterização do substrato Nb-Si-B.....	44
5.2. Revestimentos obtidos via HAPC .....	46
5.2.1. Revestimentos obtidos a 1100 °C por 12, 24 e 36 horas .....	46
5.2.2. Revestimentos obtidos a 1200 °C por 12, 24 e 36 horas .....	55
5.3. Análise termogravimétrica.....	65
6. Conclusões.....	67

<b>7. Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>68</b>
<b>8. Referências bibliográficas.....</b>	<b>68</b>

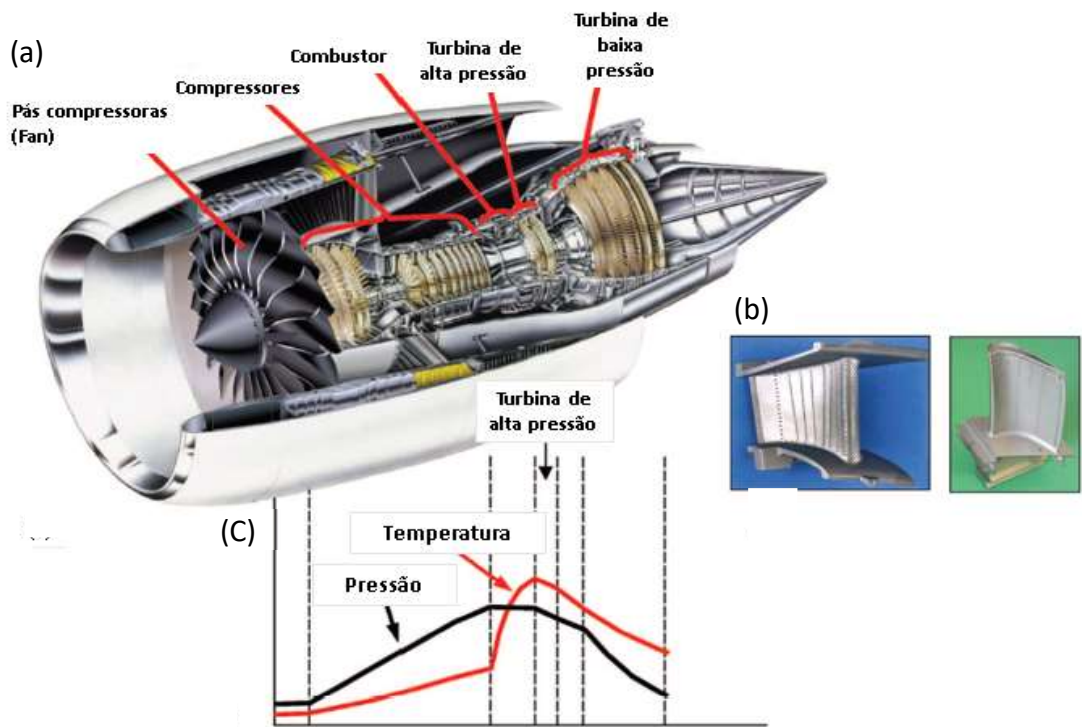
# 1. Introdução

O avanço tecnológico na indústria aeroespacial e aeronáutica mostra a necessidade de materiais que possam trabalhar em temperaturas cada vez mais altas. Exige cada vez mais o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de materiais existentes que possuam propriedades adequadas às suas aplicações, para que esses acompanhem aos crescentes requisitos que surgem decorrentes desse avanço. Esses materiais trabalham sob atmosferas agressivas e a altas temperaturas, o que faz necessário que suas propriedades incluam principalmente baixa densidade, resistência à fluência e à oxidação em altas temperaturas, mantendo boa tenacidade quando em temperatura ambiente. (Zhao, 2003)

A necessidade de ligas que apresentassem boas propriedades para trabalho a quente já era conhecida antes do século XX, porém inicialmente utilizaram-se materiais que já eram conhecidos por sua alta resistência a altas temperaturas e a oxidação, assim como as ligas de Ni-Cr por exemplo. Apenas entre os anos 1930 – 1940, com o aparecimento dos motores a jato, iniciaram-se pesquisas de materiais com resistência mecânica e à oxidação em altas temperaturas com o objetivo dessa aplicação e o início desses estudos foi com as superligas de Ni. (Zhao, 2003)

As turbinas integradas de alto desempenho empregadas nos motores a jato no final do século XX chegaram dobrando a taxa de força propulsiva pelo peso das turbinas já conhecidas e fabricadas até então. As superligas de Ni empregadas neste período na produção de motores a jato chegaram ao seu limite máximo de temperatura tendo temperaturas de trabalho maior do que 90% de sua temperatura de fusão e mesmo assim não alcançam os requerimentos das turbinas avançadas (Subramanian, 1997), onde a eficiência e performance do motor, dependem da maior temperatura de trabalho. Os materiais a serem empregados nessa aplicação devem ser cada vez mais leves sem que apresentem perda de força propulsiva. A Figura 1 representa as partes que compõem um motor, com ênfase nas turbinas de alta pressão. A eficiência dessas máquinas está diretamente ligada ao rendimento térmico que se pode extrair do seu ciclo termodinâmico (REED, 2006), o que está diretamente ligado ao aumento de temperatura de trabalho destes equipamentos.

Figura 1. (a) Ilustração do motor a jato GE 90-115 e seus componentes. (b) Tendência de pressão e temperatura na parte frontal e traseira no motor. (c) Ilustração das paletas das turbinas de alta pressão.



Fonte: Adaptado de Zhao, 2003.

Entre os materiais mais avançados, as superligas a base de Ni são as que mais se destacam em aplicações envolvendo altas temperaturas. Entretanto, estudos mostram que um aumento apreciável no limite superior da temperatura de trabalho destas superligas é muito difícil de ser alcançado o que torna necessário o desenvolvimento de novas famílias de materiais que possam trabalhar em temperaturas mais elevadas ( $T > 1250^{\circ}\text{C}$ ) (Zhao, 2003)

Vários trabalhos mostram que as ligas mais promissoras para essas aplicações são as ligas do sistema MR-Si-B (MR = Metal refratário), pois sua contem fases intermetálicas em equilíbrio com um metal ou liga refratária. Entre estes materiais os mais estudados são as ligas à base de Nb ou Mo. Apesar de várias propriedades que tornam essas ligas apropriadas para aplicações envolvendo altas temperaturas e atmosferas agressivas, a sua resistência à oxidação não é suficiente para que possam trabalhar, nestas condições, por longos períodos de tempo, fazendo-se necessária a utilização de camadas com propriedade de resistência à oxidação em altas temperaturas, uma vez que apenas a adição de elementos de liga acabam por chegar a um limite que impactam negativamente em custo e em propriedades mecânicas. (Cheng, 2013; Zhao, 2003; Rodrigues, 2004; Knittel, 2013; Nunes, 2006)

Desta forma o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de camadas com alta resistência à oxidação em ligas do sistema Nb-Si-B, formadas pelas fases  $T_2$  e  $Nb_{ss}$ .

## **2. Objetivo**

O presente trabalho tem como objetivo o estudo de camadas à base de Fe-Cr-Si, em ligas bifásicas ( $T_2 + Nb_{ss}$ ) do sistema ternário Nb-Si-B, utilizando o processo Halide Activated Cementation (HAPC) visando o aumento da resistência à oxidação em altas temperaturas.

## **3. Revisão Bibliográfica**

### **3.1. As superligas e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais resistentes a altas temperaturas.**

Superligas são ligas resistentes a altas temperaturas e tem como elementos base o Ni, Fe e Co. Essas ligas exibem uma combinação de boa resistência mecânica, a fluência térmica, a oxidação e a corrosão. (ASM Handbook, 1993),

As principais aplicações das superligas são turbinas a gás, indústrias de processos químicos e outras aplicações que demandam resistência a altas temperaturas e a corrosão. As turbinas de alta performance fabricadas com superligas foram modernizadas nos últimos anos por meio da adição de elementos de liga e evolução dos processos de fabricação das superligas. (ASM Handbook, 1993).

O desenvolvimento das superligas a base de Ni tiveram início no ano de 1906 com a patente da liga de Ni-Cu denominada “Monel”, desenvolvida e patenteada por Ambrose Monel. Essas são ligas que apresentam alta resistência à corrosão, no entanto possuem baixa resistência mecânica quando comparados às demais superligas de Ni. Sua principal aplicação é na indústria naval e petroquímica.

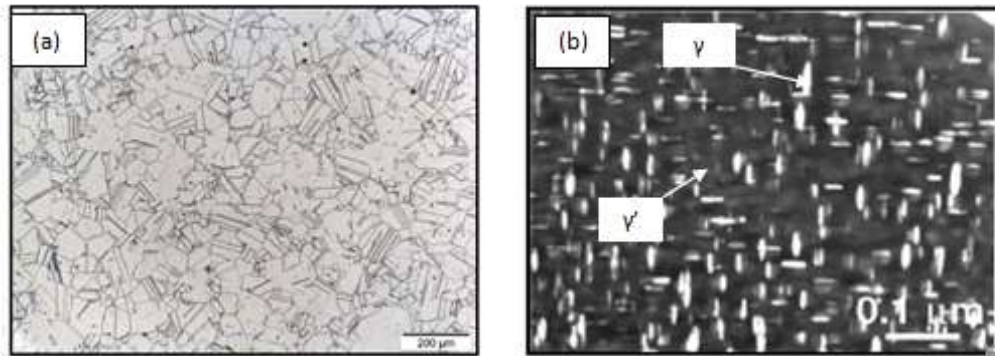
As superligas a base de Ni compreendem um dos materiais metálicos mais elaborados e “engenheirados” dentre os atualmente manufaturados (REED, 2006). Estes materiais possuem em média dez elementos químicos diferentes adicionados propositalmente com a finalidade de otimização das propriedades da liga de acordo com a aplicação desejada (ZHAO, 2003). Os elementos mais comumente encontrados nessas superligas são Ni, Al, Ti, Cr, Mo, W, Ta, Zr, Re, Rt, Hf, C e B (REED, 2006, Badeshia, 2003).

Algumas das ligas de Níquel mais utilizadas são aquelas fabricadas por Inconel<sup>®</sup> e Nimonic<sup>®</sup>. As ligas Inconel<sup>®</sup> são resistentes a altas temperaturas, com excelentes

propriedades mecânicas, possui elevada resistência a oxidação e razoável resistência a corrosão. As ligas mais utilizadas são a Inconel<sup>®</sup> 718 (Figura 2) e Inconel<sup>®</sup> 625 e têm como aplicação principal as indústrias aeroespacial, nuclear e petroquímica, válvulas automotivas e turbinas de avião e a gás. (Fonte: Villares Metals)

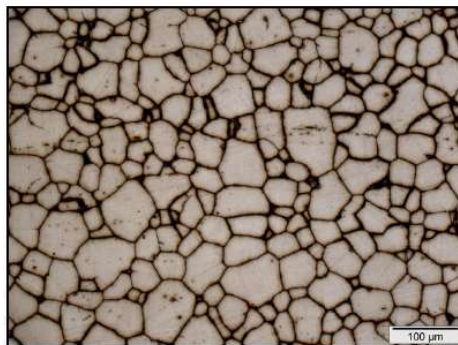
As ligas Nimonic<sup>®</sup> apresentam boa resistência à corrosão a alta temperatura, excelente resistência à fluência e à fadiga a quente, tem como principal aplicação a indústria automotiva na fabricação de válvulas para motores de combustão interna, indústria petroquímica e aeroespacial. A principal liga é a Nimonic<sup>®</sup> 80 (Figura 3). (Fonte: Villares Metals)

Figura 2. Microestrutura típica da liga Inconel 718 – (a) Forjada e solubilizada em alta temperatura (1030°C/2h) e envelhecida: 718°C/8h+650°C/8h. Ataque com Glicerégia (b) Laminada e tratada a (1040°C/1h + 980°C/8h + 760°C/8h + 650°C/8h) Fase clara:  $\gamma$ , fase escura  $\gamma'$ .



Fonte: Villares Metals.

Figura 3. Microestrutura típica da liga Nimonic 80 laminada, solubilizada (1080°/1 h) e envelhecida (800°C/1h). Ataque com Glicerégia.



Fonte: Villares Metals.

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de superligas comerciais de Ni, sua composição química em peso e seu processo de fabricação. Essas ligas contêm mais do que apenas Ni, Al e Ti, pode-se ver a presença de Cromo e Alumínio que são importantes para resistência a oxidação. Pequenas quantidades de Ítrio ajudam na adesão da camada de

óxidos ao substrato. As ligas policristalinas possuem elementos como B e Zr que ajudam no endurecimento por precipitação nos contornos de grão. Também estão presentes nas superligas os elementos formadores de carbetos: C, Cr, Mo, W, C, Nb, Ta, Ti e Hf. Nos monocristais, são também subdivididos em primeira, segunda e terceira geração, sendo que a segunda e terceira geração contém 3% e 6% de rênio respectivamente que é uma adição de alto custo a qual promove aumento na resistência a fadiga do material (Badeshia, 2003).

Tabela 1. Superligas a base de Ni e suas composições químicas em peso (%).

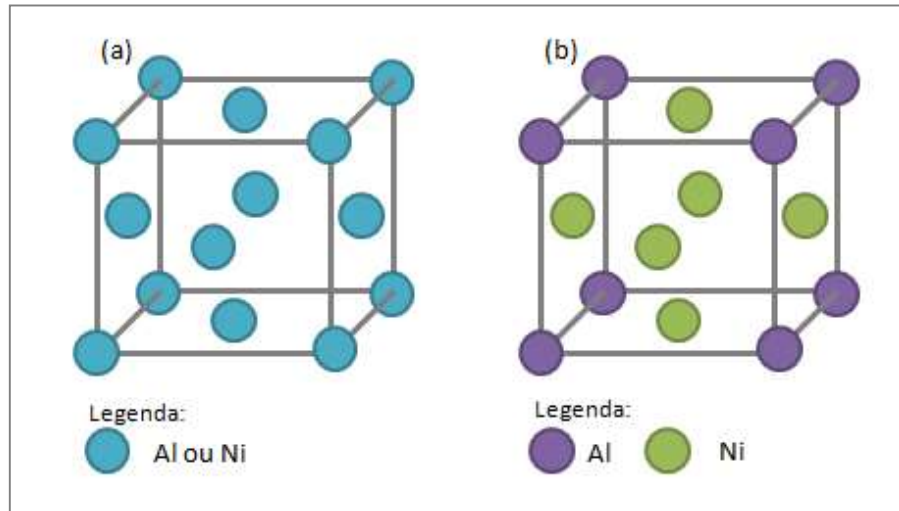
Liga	Processo de fabricação	Composição química (%)														
		Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Fe	C	B	Zr	Re	Hf	Outros
ATI 718 Plus	Forjada	19	9	2,8	1,1		5,6	1,45	0,75	9	0,03	0,06				
Astroloy	Metalurgia do pó	14,9	17,2	5,1				4	3,5		0,03		0,04			
CMSX2	Mono-cristal	8	4,6	0,6	7,9	5,8		5,6	0,9				3	0,1		
CMSX4	Mono-cristal	5,7	11	0,42	5,2	5,6		5,2	0,74							
CMSX6	Mono-cristal	9,8	5	3		2,1		4,8	4,7				6	0,03		
CMSX10	Mono-cristal	2	3	0,4	5	8	0,1	5,7	0,2							
FT70DC	Forjada	20			3,5			2,3	2,1	5	0,07	0,005			0,4 Si	
Hastelloy X	Forjada	22	1,5	9	6					18,5	0,1				0,5 Mn, 0,5 Si	
Hastelloy S	Forjada	15,5		14,5				0,2		1	0,02	0,009			0,02 La	
Inconel 600	Forjada	15,8								7,2	0,04				0,2 Mn, 0,2 Si	
Inconel 718	Forjada	18,6		3,1			5	0,4	0,9	18,5	0,04				0,2 Mn, 0,3 Si	
Inconel 625	Depositada	22	0,1	9			3,5	0,1	0,2	3	0,01					
MA758	Mecânica/ óxidos	30			0,5			0,3			0,05				0,6 Y	
MA760	Mecânica/ óxidos	19,5			3,4			6		1,2	0,06				1,0 Y	
MA6000	Mecânica/ óxidos	15			3,9			4,5	2,3	1,5	0,06				1,1 Y	
MAR-M200	Fundida	9	10		12		1	5	2		0,15	0,015	0,05			
Nimonic 80A	Forjada	19,5	1,1					1,3	2,5			0,06				
Nimonic 105	Forjada	14,5	20	5					1,2	4,5		0,2				
PM1000	Mecânica/ óxidos	20						0,3	0,5	3					0,6 Y	
Rene N5	Mono-cristal	7	8	2	5	7		6,2					3	0,2		
Rene N6	Mono-cristal	4,2	12,5	1,4	6	7,2		5,75					5	0,15		
Rene 41	Forjada	19	11	10				1,5	3,1		0,09	0,05				
RR2000	Mono-cristal	10	15	3				0,05	4						1 V	
RR3000	Mono-cristal	2,3	3,3	0,4	5,5	8,4		5,8	0,2				6,3	0,03		
UCSX1	Mono-cristal	2,3	6	1,5	7	8,4		5,8	0,2				6,3	0,03	2 Ru	
UCSX8	Mono-cristal	2,3	6	3	6	8,4		5,8	0,2				6,3	0,03	6Ru	
SRR99	Mono-cristal	8,5	5		9,5	2,8		5,5	2,2							
TMS 63	Mono-cristal	6,9		7,5		8,4		5,8	0							
TMS 75	Mono-cristal	3	12	2	6	6							5	0,1		
TMS 138	Mono-cristal	3	12	3	6	6							5	0,1		
TMS 162	Mono-cristal	2,9	5,8	3,9	5,8	5,6		5,8					4,9	0,1		
Udimet 500	Forjada	18	18,5	4				2,9	2,9		0,08	0,006	0,05			
Udimet 700	Forjada	15	18,5	5,2				4,3	3,5		0,08	0,03				
Waspaloy	Forjada	19,5	13,5	4,3				1,3	3		0,08	0,006	0,06			

As superligas de Ni normalmente contém níveis substanciais de Alumínio e Titânio com uma concentração tipicamente inferior a 10% em peso atômico. O resultado da microestrutura são duas fases em equilíbrio gama “ $\gamma$ ” e gama linha “ $\gamma'$ ” (Bhadeshia, 2003). Os elementos Al e Ti aumentam a resistência mecânica da matriz austenítica por meio da precipitação da fase gama linha ( $\gamma'$ ) composta por  $Ni_3(Al, Ti)$  além de aumentar a sua resistência a altas temperaturas. A fase gama é uma solução sólida com estrutura CFC (Cúbica de Face Centrada) com uma distribuição aleatória dos elementos Ni e Al ou Ti, enquanto que a fase gama linha contém a estrutura SC (Cúbica Simples) com os átomos de



Ni localizados nos centros das faces e os elementos Al ou Ti situados nos vértices do cubo conforme representado na Figura 4 (Bhadeshia, 2003).

Figura 4. Estrutura cristalográfica de (a) gama  $\gamma$  e (b) gama linha  $\gamma'$ .



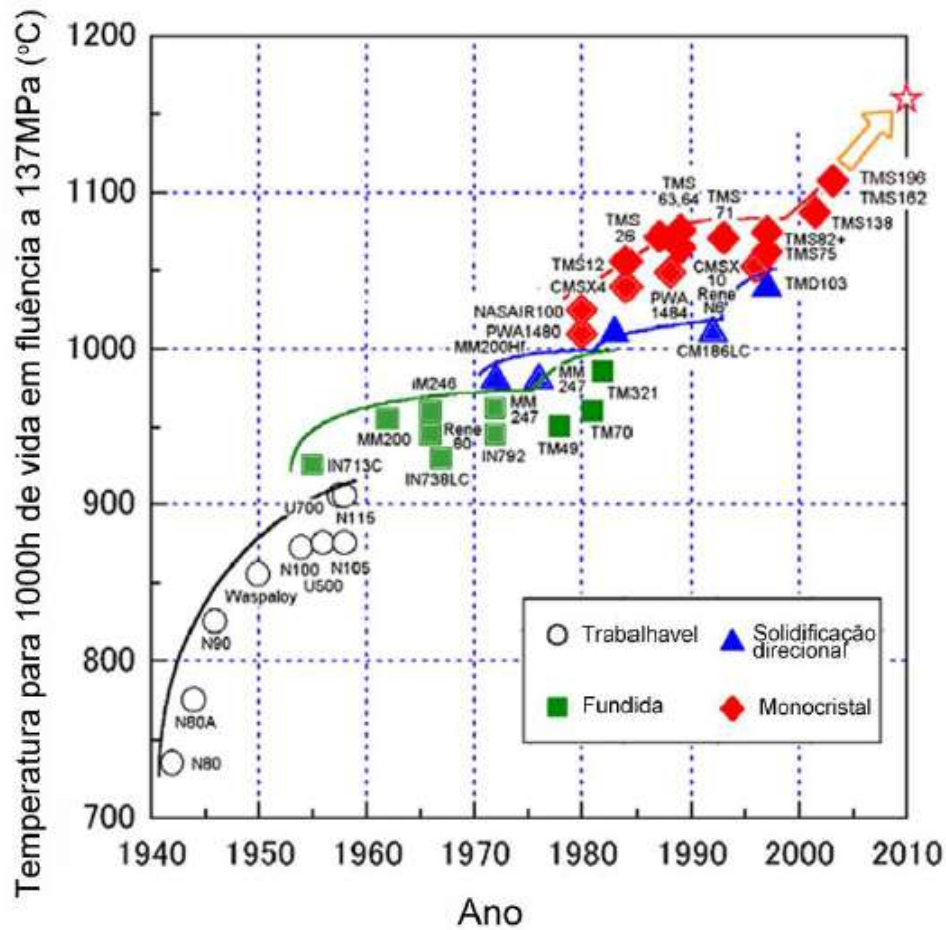
Fonte: Adaptado de Bhadeshia, 2003

Em adição ao aumento de resistência, causado pela precipitação de  $\gamma'$ , um aumento de resistência por solução sólida é obtido pela adição de elementos refratários e aumento de resistência por contorno de grão pela adição de boro, zircônio, carbono e háfnio (Bhadeshia, 2003). Os mecanismos de aumento de resistência por endurecimento da fase  $\gamma$  por solução sólida e a precipitação da fase secundária  $\gamma'$  fornecem a característica de resistência a altas temperaturas das superligas a base de Ni. (Durand-Charre, 1997; Reed, 2006).

A adição de cromo e alumínio a essas ligas conferem superior resistência à corrosão. Além disso, podem ser usados recobrimentos na maioria das ligas de Ni de forma a promover melhoria na proteção a oxidação e corrosão em altas temperaturas. (Bhadeshia, 2003).

Ao longo dos últimos 50 anos, as ligas de Ni alcançaram um aumento de 400°C, bastante considerável em sua resistência a altas temperaturas. Este aumento se deu devido ao aumento na quantidade de elementos refratários como tungstênio, tântalo, rênio na composição da liga, além do avanço nos processos de produção dos componentes, partindo da solidificação convencional para a direcional, onde os contornos de grão estão alinhados paralelamente com o eixo de tensão até a eliminação total dos contornos pela técnica de crescimento de sólidos monocristalinos (HARADA, 2010 ; Reed, 2006). Essa evolução é mostrada na Figura 5.

Figura 5. Aumento da capacidade térmica das superligas a base de Ni ao longo dos anos.



Fonte: Adaptado de Reed 2006; HARADA, 2010.

Ainda que o aumento da capacidade térmica das ligas de Ni tenha sido considerável nos últimos anos, a temperatura de trabalho alcançada por essas ligas é de até 1200°C e a adição excessiva de elementos acaba por influenciar de forma negativa a performance mecânica dessas ligas, sendo necessário novos estudos para o alcance de temperatura ainda maiores (DURAND-CHARRE, 1997; Reed, 2006). Nas turbinas modernas a temperatura de trabalho já ultrapassa a temperatura de fusão das superligas, e por este motivo a utilização de revestimentos de barreiras térmicas também se tornaram primordiais para a utilização dessas superligas de forma a melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas e aumentar a resistência à fadiga térmica.

Os metais refratários, as cerâmicas monolíticas, ligas intermetálicas e ligas baseadas no sistema MR (MR= Metal Refratário) são categorias de materiais conhecidas que podem ser considerados para aumentar as temperaturas de trabalho

A classe de cerâmicas monolíticas possui boa resistência nas temperaturas de trabalho das turbinas, mas também excessiva fragilidade de forma a colocar em risco a montagem, além do risco de que haja danos por objetos externos que possam colidir com a turbina em funcionamento. Restam, portanto, duas classes como foco para tal aplicação, são elas as ligas intermetálicas e as ligas baseadas no sistema metal refratário. (Zhao, 2003).

Vários sistemas de ligas intermetálicas foram apresentados nas décadas de 80 e 90, para potencial serviço acima de 800°C. Desses sistemas, Ni<sub>3</sub>Al e γ-TiAl são as únicas ligas que prometeram sucesso em escala industrial. A liga Ni<sub>3</sub>Al pode ser considerada uma superliga de baixo custo com os mesmos limites de temperatura, porém não oferecem um ganho real em turbinas avançadas. A liga γ-TiAl tem suas vantagens em uma ampla gama de aplicações, porém o ganho de temperatura ainda é limitado.

Embora existam várias investigações nas superligas a base de Ni, e Ti-Al, os novos designs de turbinas avançadas fez surgir a necessidade do desenvolvimento de uma nova geração de materiais resistentes a altas temperaturas de classe totalmente diferente, elas devem apresentar um balanço de propriedades como resistência em baixa temperatura, a altas temperaturas, a fluência e estabilidade estrutural. (Subramanian, 1997).

As ligas baseadas no sistema de metais refratários MR-Si-B chegaram para suprir essa necessidade, sendo bastante visados os sistemas Mo-Si-B e Nb-Si-B. (Zhao, 2003).

Os metais refratários incluem Nióbio, Tântalo, Molibdênio, Tungstênio e Rênio. Com a exceção de dois metais Osmium e Irídio, eles possuem as maiores temperaturas de fusão e menor pressão de vapor de todos os metais. Portanto, esses metais refratários sofrem degradação em ambientes oxidantes em temperaturas moderadamente baixas, propriedade essa que restringe a aplicação desses metais em ambientes agressivos. (ASM Metals Handbook).

As ligas baseadas em metais refratários apresentam potencial para aplicações em altas temperaturas, sendo candidatas a uma possível substituição das superligas à base de Ni, nas seções mais quentes das turbinas a gás uma vez que esses sistemas permitem produzir ligas constituídas por microestruturas contendo fases intermetálicas em equilíbrio com um metal ou liga refratária, entre todos os sistemas, envolvendo os metais refratários, os sistemas Mo-Si-B e Nb-Si-B são os mais promissores. Esses sistemas podem formar uma fase ternária à base de MR-Si-B (MR = Metal Refratário) que apresenta alto ponto de fusão, densidade relativamente baixa, boa resistência à oxidação e baixa anisotropia de expansão térmica. (Zhao, 2003; Linfen Su, 2015; Rodrigues, 2004; Nunes, 2006)

Além das ligas ternárias, as ligas binárias dos sistemas Mo-Si e Nb-Si também são muito estudadas visando aplicações em altas temperaturas.

As ligas Mo-Si foram conhecidas por um bom tempo tendo o aprimoramento de suas propriedades por meio da adição de outro elemento químico. A adição de B nas ligas Mo-Si ofereceu melhoria na propriedade de resistência à oxidação e resistência mecânica. (Meyer, 1996).

Uma das ligas baseadas em metal refratário que se tornou muito atrativa é liga Nb-Si, que também é conhecida como compósitos “In situ”. Essas ligas são constituídas por Nb em solução sólida e silicetos  $(Nb,X)_5Si_3$ , onde X representa os elementos que substituem o Nb). (Kajuchet, 1995; Sekido, 2006).

O motivo da importância dada a essa liga é devido ao alto ponto de fusão, baixa densidade e boas propriedades mecânicas como resistência à fratura em temperatura ambiente. Como ponto fraco, a fase Nbss apresenta baixa resistência à oxidação em temperaturas intermediárias à altas, fazendo-se necessário a adição de elementos de liga para adequar essa liga à aplicação. Sendo assim, nas últimas décadas foram-se desenvolvidos novos sistemas com elementos de liga como Ti, Cr, Al, Hf e B (Geng., 2006; Varama, 2010; Wang, 2012; Zelenitsas, 2006). Cada elemento de liga tem sua colaboração em determinada propriedade, sendo que a adição de B melhora a resistência à fratura em baixas temperaturas e aumenta a resistência à oxidação. (L. Su 2014; Zhang, 2015)

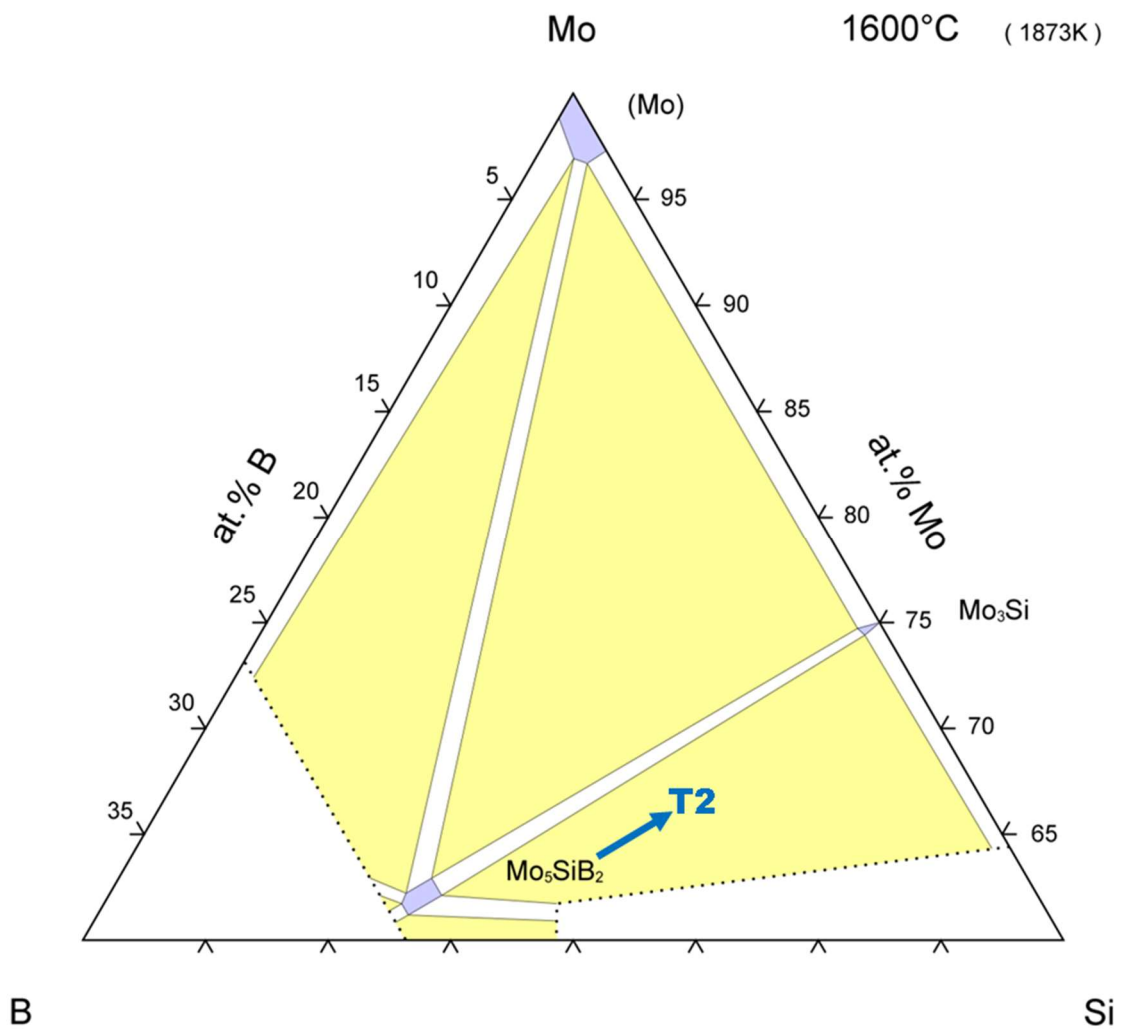
### **3.1.1. Fase $T_2$ nos sistemas MR-Si-B**

Os sistemas MR-Si-B que apresentam a fase  $T_2$  tem como propriedades alto ponto de fusão, densidade relativamente baixa e boa resistência à oxidação. Diferente dos sistemas binários MR- Si, são vários dos sistemas ternários MR-Si-B que apresentam a fase  $T_2$ , tendo como metais refratários os elementos W, V, Mo, Ta, Mn ou Nb (Bewlay, 1996). Além destas propriedades a fase  $T_2$  apresenta baixa anisotropia de expansão térmica quando submetida ao aquecimento. Este comportamento é de fundamental importância em aplicações em altas temperaturas, principalmente quando se envolve ciclagem térmica, pois quanto mais isotrópico o material, menos tensões internas são geradas o que diminui o risco do surgimento de trincas e consequente falha do material em serviço.

A fase  $T_2$  possui estrutura tetragonal grupo espacial  $I4/mcm$  e possui parâmetros de rede, composições e faixas de solubilidade que variam de acordo com cada sistema. (Bewlay, 1996; Rodrigues, 2004; Joubert, 2012)

As Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram as secções isotérmicas dos sistemas Mo-Si-B, Nb-Si-B, V-Si-B e W-Si-B onde se observa a presença da  $T_2$ . No sistema Mo-Si-B (Fig. 6) a fase  $T_2$  tem composição próxima a  $Mo_5SiB_2$ , possui ponto de fusão acima de  $2200^\circ C$  (Sakidira, 2001).

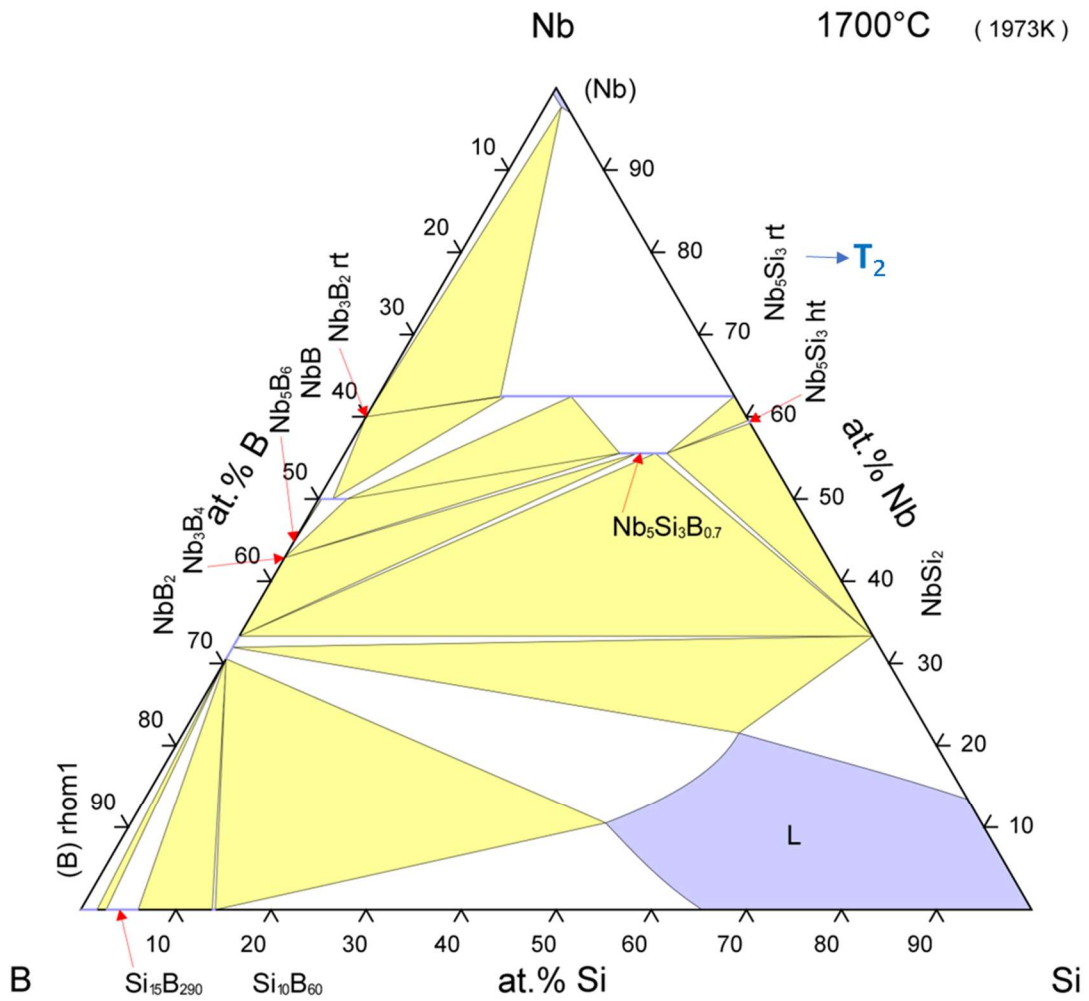
Figura 6. Diagrama de equilíbrio do sistema Mo-Si-B.



© ASM International 2009. Diagram No. 204664

Fonte: Adaptado de Rawn, 2006

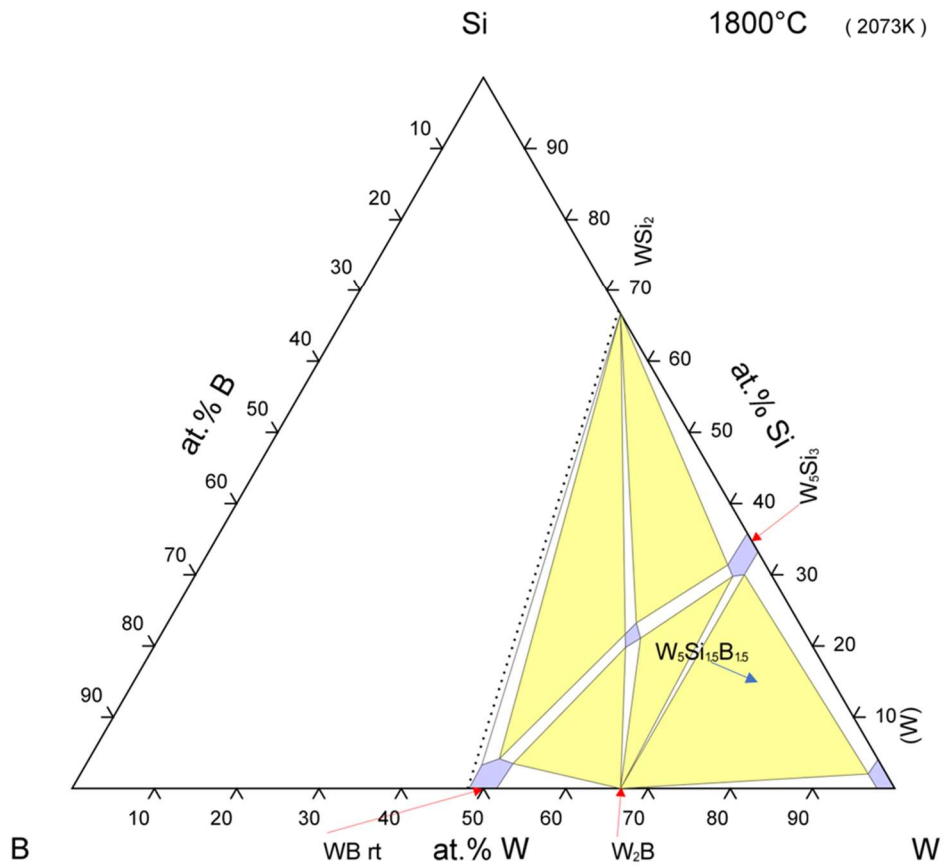
Figura 7. Seção isotérmica do sistema Nb-Si-B à 1700°C.



© ASM International 2014. Diagram No. 213465

Fonte: Adaptado de Sun, 2011

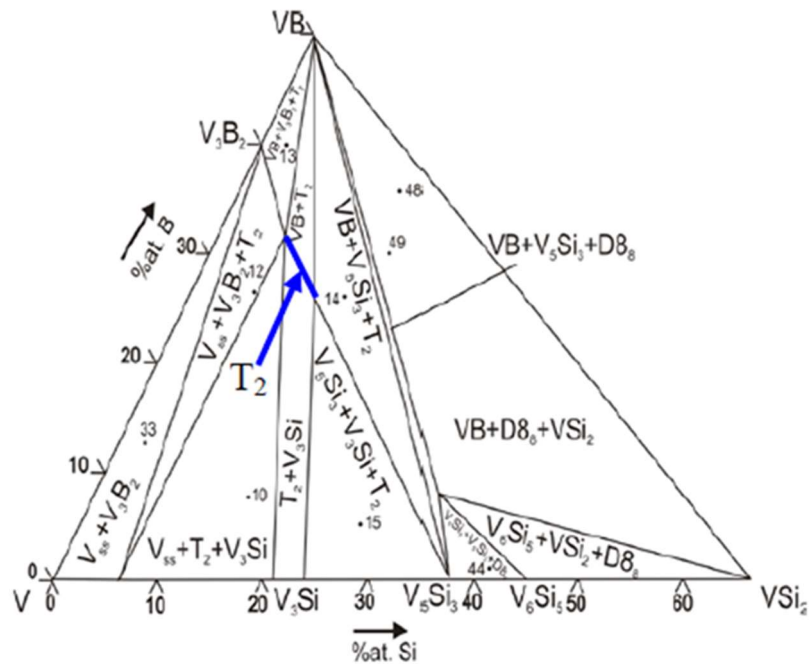
Figura 8. Diagrama de equilíbrio do sistema W-Si-B a 1800°C.



© ASM International 2011. Diagram No. 207489

Fonte: Adaptado de English, 1961

Figura 9. Diagrama de equilíbrio do sistema V-Si-B a 1600°C.



Fonte: Adaptado de Lima, 2004

Os dados cristalográficos desta fase variam de acordo com o sistema e de acordo com o limite de solubilidade em cada sistema (Tabela 2).

Tabela 2. Dados cristalográficos da fase T2 em diferentes sistemas Mr-Si-B.

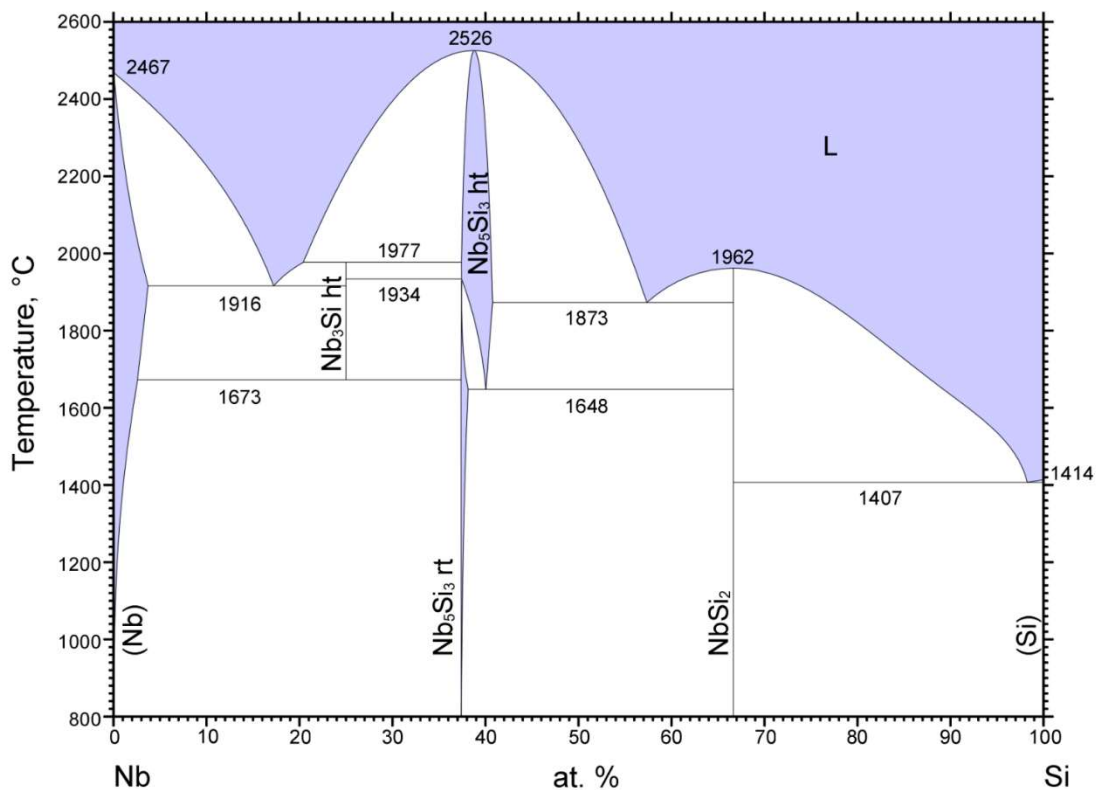
Elemento	Composição	Símbolo de Pearson / Grupo espacial	Densida de (mg/m <sup>3</sup> )	Volume (nm <sup>3</sup> )	Parâmetros de rede (nm)	Parâmetros de rede (°)	Referência
Nb	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	tI32 I4/mcm	7.11	0.51297	a=0.657 b=0.657 c=1.1884	α=90 β=90 γ=90	(Parthé, 2011)
Mo	Mo <sub>5</sub> Si <sub>0.9</sub> B <sub>2.1</sub>	tI32 I4/mcm	8.72	0.402	a=0.60272 b=0.60272 c=1.10671	α=90 β=90 γ=90	(Rawn, 2000)
W	W <sub>5</sub> Si <sub>1.5</sub> B <sub>1.5</sub>	tI32 I4/mcm	16.16	0.4019	a=0.6047 b=0.6047 c=1.099	α=90 β=90 γ=90	(Nowotny, 1961)



As ligas Mo-Si-B exibem excelente resistência mecânica e resistência à fluência em altas temperaturas, além de excelente resistência à oxidação em temperaturas acima de 1.200°. Seus principais problemas são o fato de não apresentarem uma resistência à oxidação desejável em temperaturas intermediárias, baixa resistência à fadiga e ao impacto, e baixa resistência à fratura (Zhao, 2003). Vários estudos foram realizados considerando-se o uso de revestimentos para melhora na resistência à oxidação nas ligas ternárias Mo-Si-B obtendo-se bons resultados (Rioult, 2009).

Seguindo os avanços significativos dos sistemas ternários Mo-Si-B, o sistema Nb-Si-B exhibe excelentes propriedades mecânicas à altas temperaturas e são de grande interesse para aplicações estruturais em altas temperaturas (Sun, 2011). Estudos prévios de compostos gerados a partir da liga binária Nb-B com adição de elementos como Ti, Hf, Cr, Al, B (Bewlay, 1995), e posteriormente também adições de B, foram descobertas como forma de aumentar a resistência a oxidação e diminuir a anisotropia da fase  $T_2$  nas ligas Nb-Si (Bewlay, 1996, Rodrigues, 2004). Nowotny foi o primeiro a investigar o equilíbrio de fases do sistema Nb-Si-B a 1.600°C, usando difração por raios x em misturas de pós, o resultado de seu trabalho está representado na Figura 6, onde duas fases ternárias foram encontradas com grande range de solubilidade, essas fases são conhecidas por  $T_2$  e  $D_8$ , tendo suas fases ternárias  $(Nb)_5(Si,B)_3$  e  $Nb_5(Si,B)_3(B, Va)$ , respectivamente (Nowotny, 1960). Em 2004, Katrych S. realizou um estudo em amostras recozidas a 1.800°C por 4 horas e verificou que a fase  $T_2$  é contínua de  $Nb_5Si_3$  para  $Nb_5SiB_2$ , denominando-se a fórmula  $Nb_5Si_{3-x}B_x$  ( $0 < x < 2$ ) com concentração fixa de Nb.

Figura 10. Diagrama de equilíbrio Nb-Si



© ASM International 2014. Diagram No. 107119

Fonte: Geng, 2010

Zhiping Sun em 2011 apresentou um estudo de desenvolvimento de um modelo termodinâmico utilizando-se o método CALPHAD do sistema Nb-Si-B. Este estudo teve como base uma revisão literária dos estudos experimentais prévios ( Sun, 2011; Nowotny, 1960; Fernandes, 200; Katrych, 2004) com o objetivo de se comparar os resultados do cálculo obtido com os dados experimentais.

Modelos de Nb<sub>5</sub>(Si, B)<sub>3</sub>, (Nb)<sub>5</sub>(Si, B)<sub>3</sub> (B, Va) e Nb (B, Si), foram aplicados para modelar as fases T<sub>2</sub>, D8 e NbB, respectivamente para chegar à estrutura cristalina e range de homogeneidade de fases. Como resultado, os cálculos tiveram concordância com as observações experimentais referente à secção isotérmica à 1.600°C, os compostos Nb<sub>77</sub>Si<sub>23</sub>-Nb<sub>77</sub>B<sub>23</sub> e Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>B, a projeção Liquidus e microestruturas como fundidas. Na região rica em Nb, existe uma ampla região bifásica (Nb) + T<sub>2</sub> a 1.600°C.

O Boro tende a ser solúvel para formar Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(B) com a estrutura D8 (tipo Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, hexagonal). Ao mesmo tempo, quando o B é substituído por Si, a fase Nb<sub>5</sub>(Si, B)<sub>3</sub>, chamada fase T<sub>2</sub>. Essa fase possui uma estrutura tetragonal de corpo centrado que possui natureza

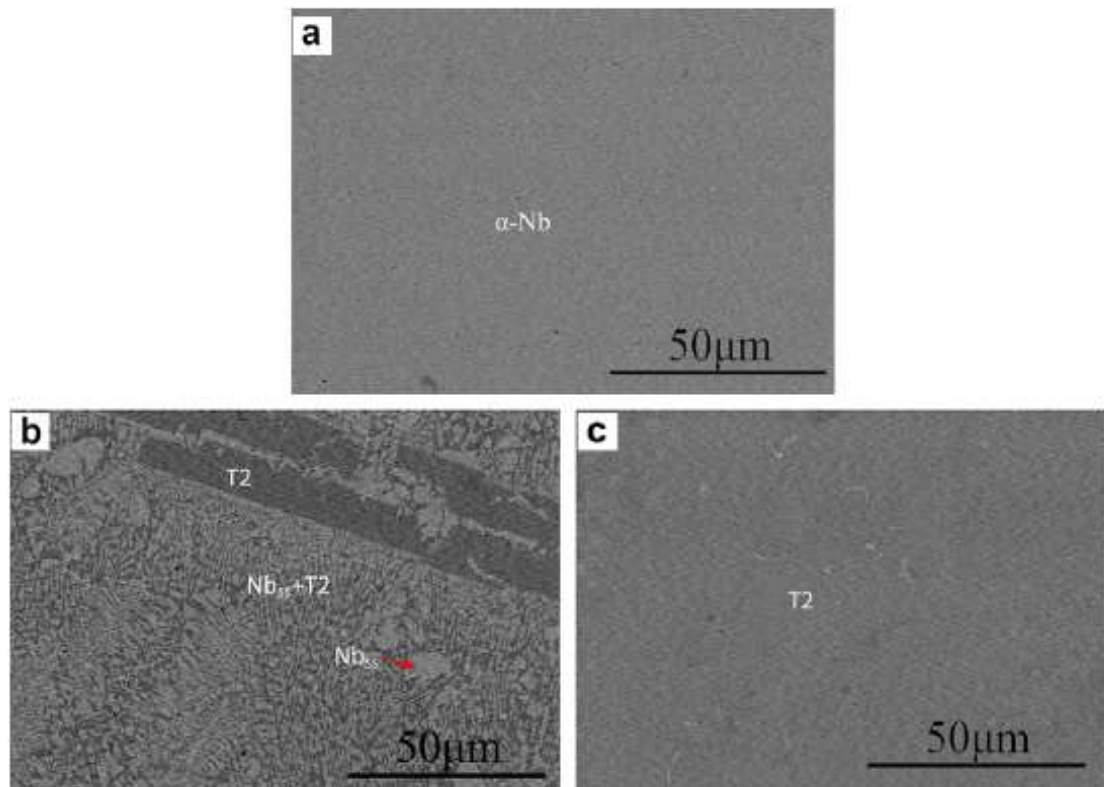
forte, ela está em equilíbrio com o Nióbio em solução sólida (Nbss) formando uma ampla região bifásica  $T_2$ +Nbss no diagrama ternário Nb-Si-B (Cheng, 2012).

No sistema Nb-Si-B, o aumento da quantidade de boro na fase  $T_2$  causa uma variação favorável nos valores de anisotropia de expansão térmica, de  $\alpha_c/\alpha_a = 1,2$  na composição  $Nb_{62,5}Si_{37,5}$  até  $\alpha_c/\alpha_a = 0,73$  na composição  $Nb_{64}Si_{14,4}B_{21,6}$ , onde  $\alpha_c$  e  $\alpha_a$  representam os valores de expansão térmica ao longo das direções cristalográficas a e c. (Rodrigues, 2004; Chen, 2007).

A fase  $T_2$  tem um range de homogeneidade ao longo da direção paralela a B-Si com solubilidade máxima do B em  $T_2$  de 23,5 at% a 1.600°C.

A larga região bifásica (Nb) +  $T_2$  nas secções isotérmicas assim como o vale eutético de (Nb) +  $T_2$  é de importância prática para fabricação do desejável compósito in situ (Nb) +  $T_2$  para o Nb e silicetos a base de Nb .

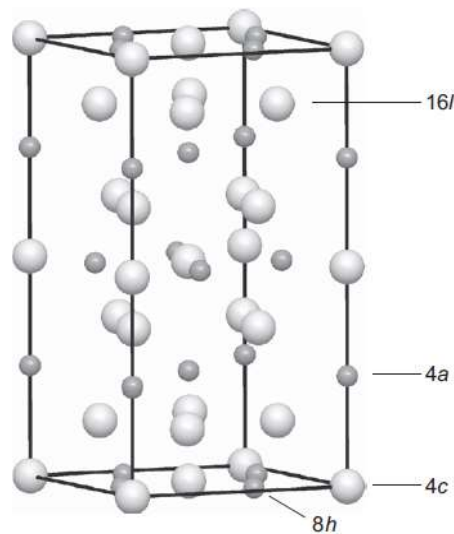
Figura 11. Imagem obtida pelo MEV da liga a base de Nb bruta de fusão. (a) Nb puro. (b) Nbss e  $T_2$  na liga ( $Nb_{14}Si_6B$ ), (c) Fase  $T_2$  na liga ( $Nb_{25}Si_{12,5}B$ ).



Fonte: Jingchang Cheng, 2012

A fase  $T_2$  no sistema Nb-Si-B tem ponto de fusão acima de 2250°C, possui uma célula unitária que contém 20 átomos de Nióbio e 12 átomos de Silício (Fig. 12), os quais ocupam cristalograficamente 4 tipos de posição Wyckoff: 4C, 16l, 4a, 8h. O número de posições atômicas em cada tipo é 4, 16, 4 e 8 respectivamente. Os átomos de Nb ocupam as posições 4C e 16l, e os átomos de silício ocupam as posições 4a e 8h (Joubert, 2012).

Figura 12. Estrutura cristalográfica da fase  $T_2$ , onde os átomos de Nb estão representados pelas esferas largas de cor cinza claro, enquanto os átomos de Si estão representados pelas esferas menores em cinza escuro.



Fonte: Joubert., 2012

Embora as ligas metálicas à base de nióbio se apresentem como boas candidatas para as aplicações de materiais estruturais que trabalham em altas temperaturas por causa de sua baixa densidade quando comparada ao Ni, alto ponto de fusão e alta resistência mecânica em altas temperaturas, esses materiais possuem baixa resistência à oxidação, resultando em degradações catastróficas quando submetidos a um ambiente oxidante, fazendo-se necessária a melhora dessa propriedade para adequação à aplicação (Cheng, 2013).

A adição de elementos de liga é uma alternativa para melhoria da propriedade de oxidação, mas chega a um nível onde as adições começam a exibir um efeito colateral de deterioração das propriedades mecânicas, por este motivo uma opção que se mostra bastante eficaz atualmente está na aplicação de coberturas resistentes à oxidação que promovem proteção às ligas a base de nióbio. Vários estudos foram desenvolvidos sobre coberturas resistentes à oxidação para as ligas a base de nióbio. Coberturas de aluminetos e silicetos modificados com os elementos Al, Cr, Ge e Y foram investigadas de forma intensa devido à

proteção à oxidação conferidas pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  que são formados quando expostos à alta temperatura, porém essas coberturas só se mostraram eficientes em temperaturas inferiores a  $1250^\circ\text{C}$ , quando o objetivo é atingir temperaturas mais elevadas do que essa (Su, 2015).

Vários estudos apontam que o uso de silicetos refratários mostram um potencial atrativo para cobertura das ligas a base de nióbio devido à sua compatibilidade com o composto de nióbio-silício e sua resistência à oxidação. Entretanto é importante atentar-se ao fato de que muitos silicetos refratários ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  etc.) são propícios à oxidação catastrófica em temperaturas moderadas exigindo cuidado na seleção dos silicetos a serem depositados, silicetos complexos como os baseados em Fe-Cr-Si e Ti-Cr-Si não são susceptíveis a esse efeito, sendo uma boa alternativa para utilização no revestimento (Knittel, 2013).

### **3.2. Métodos de Revestimento**

É importante ressaltar a importância do processamento e técnica de deposição dos revestimentos, pois o resultado desse processo implicará diretamente na performance do material revestido.

Uma série de técnicas de revestimento está disponível, onde podemos citar algumas: PVD (Physical vapor deposition), CVD (chemical vapor deposition), Pack cementation, thermal spray, plasma a vácuo, revestimento de ligas por laser, etc. e cada técnica tem sua particularidade (Cheng, 2013).

O Método PVD é bom, no entanto, normalmente apresenta ligação mecânica fraca com o substrato e uma limitação na obtenção da espessura de camada onde quanto maior a espessura de camada, pior é a qualidade desta, além de apresentar dificuldade para deposição em peças de geometria complexa e dificuldade para controlar a composição química da camada. O custo também é um problema para aplicação deste método. O método CVD é utilizado apenas para um número limitado de revestimentos e o método apresenta dificuldades para aplicações de ligas e revestimentos cerâmicos. O processo PACVD (Plasma-assisted chemical vapour deposition) foi desenvolvido a fim de suprir algumas das limitações do processo CVD, mas a baixa taxa de deposição dessa técnica torna o seu uso limitado a filmes com espessura inferior a micrômetros, sendo assim bastante utilizada na aplicação de circuitos microeletrônicos integrados. (Cheng, 2013).

O método por Thermal spray tem sido vastamente utilizado por ser um processo simples e de baixo custo para aplicação, mas apresenta alta porosidade, superfície não

uniforme e a fraca ligação mecânica com o substrato normalmente limita o seu uso em ambientes agressivos. Existem desenvolvimentos recentes de recobrimento por plasma spray de baixa pressão (LPPS) e plasma a vácuo que sobressai a esses problemas, mas seu uso é limitado devido ao tamanho da câmara de vácuo e a movimentação da amostra deve ser controlada por manobras sofisticadas realizadas pelo lado de fora da câmara. (Cheng, 2013).

A técnica HAPC é a mais amplamente utilizada para aplicação de camadas protetivas em materiais como superligas que são utilizadas em aplicações de altas temperaturas, pois HAPC é um processo controlado de difusão onde uma ligação metalúrgica se forma entre o substrato e a camada depositada. O processo é de fácil operação, baixo custo, pode acomodar substratos de variados tamanhos e geometrias, além de produzir camadas uniformes e suaves com diferentes espessuras (Majumdar, 2006).

### **3.2.1. Método HAPC de revestimento**

O método HAPC é basicamente um processo CVD de deposição de vapor químico onde a peça a ser recoberta é aquecida em uma mistura de pós, composta por um material inerte que tem como objetivo evitar a sinterização dos pós, a liga mãe que contém os elementos a serem depositados e um haleto ativador, responsável pela reação com a liga mãe a qual leva à forma gasosa responsável pelo revestimento (Knittel, 2013).

Quando a preparação dos pós é levada à temperatura de processo, é formado um metal de haleto volátil o qual difunde na fase gasosa e reage com o substrato para a liberação dos metais e formação e crescimento da camada. Como o transporte em fase gasosa é mais fácil, a cinética de crescimento da camada é governada/limitada pela difusão em estado sólido das espécies metálicas liberadas na direção do do substrato (Knittel, 2013).

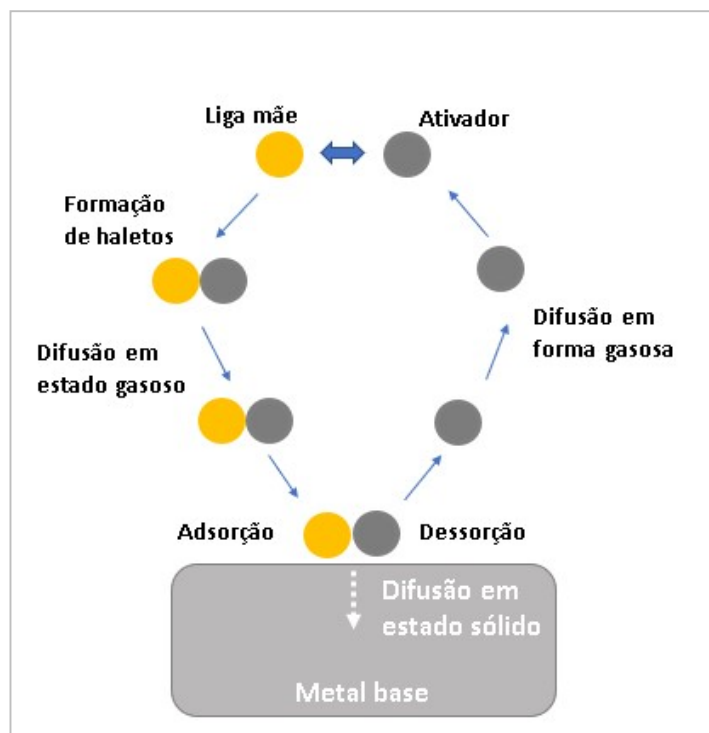
As técnicas de deposição química em fase vapor cobrem um conjunto de processos que consistem em produzir um “deposito” a partir de uma reação química do tipo gás - sólido envolvendo um composto gasoso do metal a ser depositado.

A força motriz do processo de deposição em fase vapor e a diferença de potencial químico entre a fase gasosa e a interface do substrato (GALERIE; WOUTERS, 2009).

A Figura 13 mostra uma representação de como ocorre o processo HAPC onde ocorre na seguinte ordem:

1. Formação dos haletos, a partir da reação química entre o ativador e a liga mãe;
2. Difusão em fase gasosa dos haletos metálicos em direção ao substrato;
3. Adsorção de uma ou mais espécies de haletos metálicos na superfície do substrato;
4. Reação dos haletos com o substrato e liberação do elemento metálico a ser depositado proveniente da liga mãe;
5. Difusão no estado sólido dos átomos depositados na superfície (se a temperatura for suficientemente alta e se a difusão no estado sólido é possível);
6. Dessorção de produtos voláteis formados durante a reação química com o substrato;
7. Difusão gasosa destes produtos voláteis através da camada limite na direção do cimento.

Figura 13. Representação esquemática do processo de deposição via HAPC.

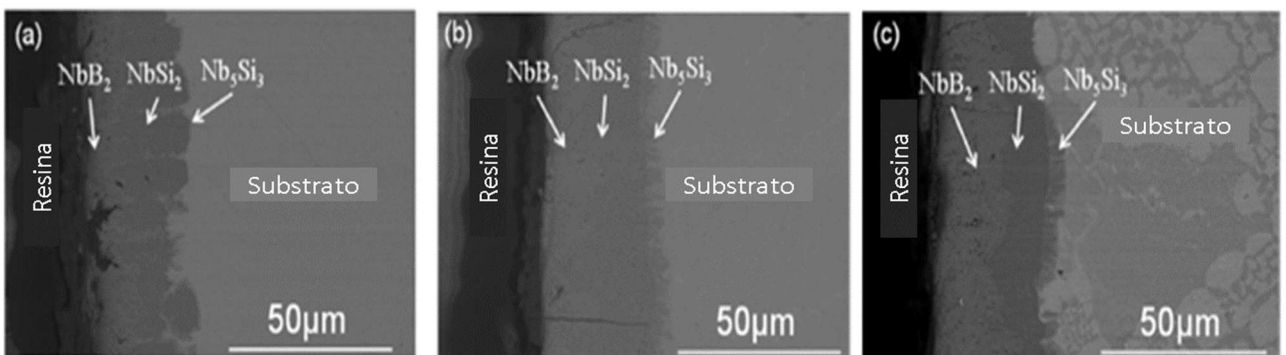


Fonte: Autor

Existem diversas ferramentas de simulação termodinâmica para auxílio na definição de parâmetros de processo, entre elas Thermocalc, HSC Chemistry e FACTSAGE (Chen, 2007). Por meio do uso destas ferramentas, é possível avaliar quais são as condições mais favoráveis para que ocorra a deposição, uma vez que quanto maior a pressão parcial dos diferentes haletos formados, maior é a atividade, gerando uma maior taxa de deposição e um crescimento mais acelerado da camada. (Chen, 2007).

Cheng estudou a formação de camadas pela codeposição de Si-B em 3 diferentes substratos, um contendo a fase Nb puro, outro contendo a fase  $T_2$  e por fim um substrato contendo as fases Nbss +  $T_2$ . O processo de codeposição foi realizado via HAPC a  $900^\circ\text{C}$  por 24 horas com composição  $12.5\text{Si}-12.5\text{B}-5\text{NaF}-70\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como resultado, o revestimento apresentou as camadas compostas de  $\text{NbB}_2$  /  $\text{NbSi}_2$  /  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  respectivamente independente da composição do substrato, no entanto pode-se observar que a camada  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  ficou mais espessa no revestimento composto pela fase  $T_2$  quando comparada ao revestimento sobre o substrato de nióbio puro. No substrato composto pelo Nbss +  $T_2$ , a camada  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  se formou apenas sobre a fase  $T_2$  como mostram as micrografias da Figura 14. Ao se realizar a análise por DRX, não foi possível evidenciar a fase  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , isso ocorre pelo fato de a camada formada dessa fase ser muito fina nos três revestimentos, o resultado dessa análise é mostrado na Figura 15.

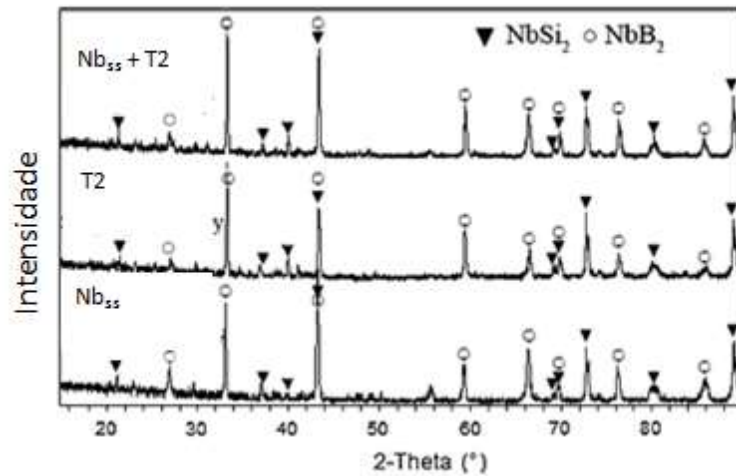
Figura 14. Imagens via MEV de revestimentos após codeposição de Si-B a  $900^\circ$  por 24h usando a técnica HAPC. Composição do Pack  $12.5\text{Si}-12.5\text{B}-5\text{NaF}-70\text{Al}_2\text{O}_3$ , (a) Liga de Nb puro (b) Liga com fase única  $T_2$  (c) Liga contendo Nbss + fase  $T_2$ .



Fonte: Adaptado de Cheng., 2015



Figura 15. Difratoograma da camada formada sobre as ligas de Nb-Si-B com revestimento via HAPC realizado a 900°C por 24 horas.



Fonte: Adaptado de Cheng., 2015

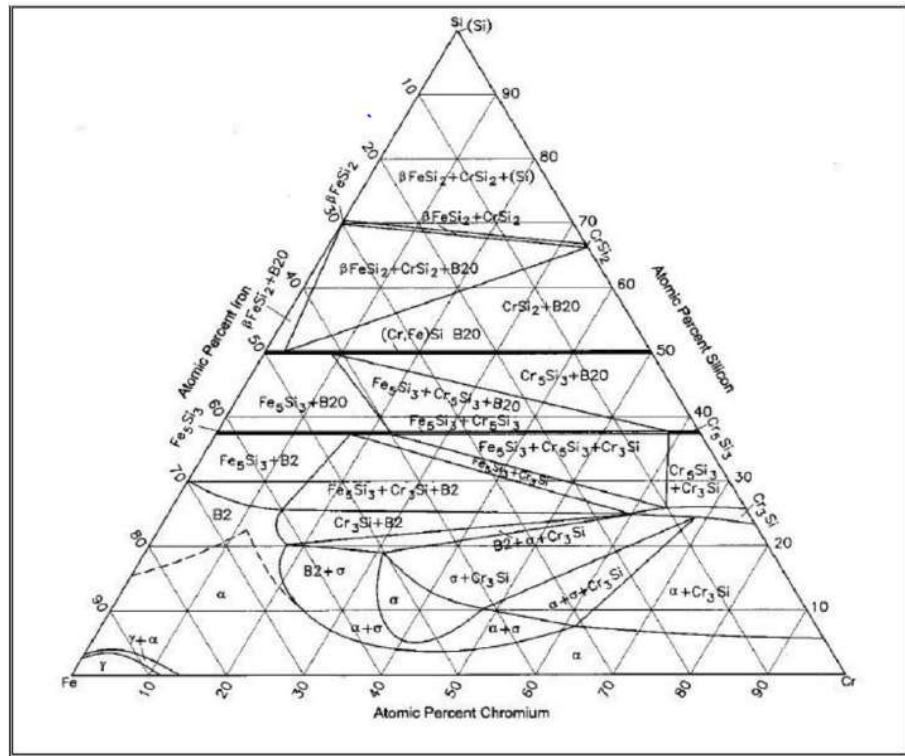
### 3.3. Liga Fe-Cr-Si

Existem vários revestimentos que podem ser utilizados com o objetivo de se aumentar a resistência à oxidação das ligas do sistema MR-Si-B, tendo-se destacado os silicetos de Fe/cromo, pois permitem a formação de óxidos estáveis, densos e aderentes ao substrato. Por esse motivo, estudos sobre revestimentos baseados no sistema Fe-Cr-Si vêm se destacando nas últimas décadas, principalmente com a finalidade de proteger ligas à base dos metais refratários Nb e Mo (Vilasi, 1998; Vilasi, 1996; Knittel, 2013).

Por meio do uso de ligas do sistema Fe-Cr-Si, podemos obter uma sequência de silicetos que possuem a propriedade de alta resistência à oxidação. Alguns silicetos em destaque são NbFe<sub>5</sub>Cr<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>, Nb<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> e Nb<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>CrSi<sub>6</sub>, pois oferecem significativa proteção às ligas baseadas em Ni e Mo em ambientes que são oxidante e apresentam temperaturas elevadas (Vilasi, 1998; Vilasi, 1996).

A Figura 16 mostra o diagrama a seção isotérmica a 1047°C do sistema Fe-Cr-Si.

Figura 16. Seção isotérmica a 1047°C do sistema Fe-Cr-Si.



Fonte: Vilasi, 1996

### 3.4. Oxidação em temperaturas acima de 1200°

Os materiais metálicos sofrem diversos tipos de degradação dependente do meio ao qual são submetidos. No caso da degradação por decorrência de gases, em temperaturas acima de 1.200° é possível considerar apenas a reação com o oxigênio, pois mesmo que outros gases como enxofre ou cloro possam colaborar nas reações com o oxigênio, o principal problema em altas temperaturas é a formação de óxidos. (BIRK, 1991).

Normalmente a resistência à oxidação é obtida por meio de produtos de reação de óxidos, estes óxidos são conhecidos como “óxidos protetores” e devem apresentar baixa pressão de vapor, pois à medida que a pressão de vapor aumenta, a volatilidade dos óxidos também aumenta. (BIRK, 1991).

Além da baixa pressão de vapor, também é importante que a velocidade do transporte dos reagentes pela barreira de óxido seja a mais lenta possível obedecendo à uma lei parabólica descrita pela equação (1) (BIRK, 1991).

$$dx/dt = kp/x \quad (1)$$

Onde:

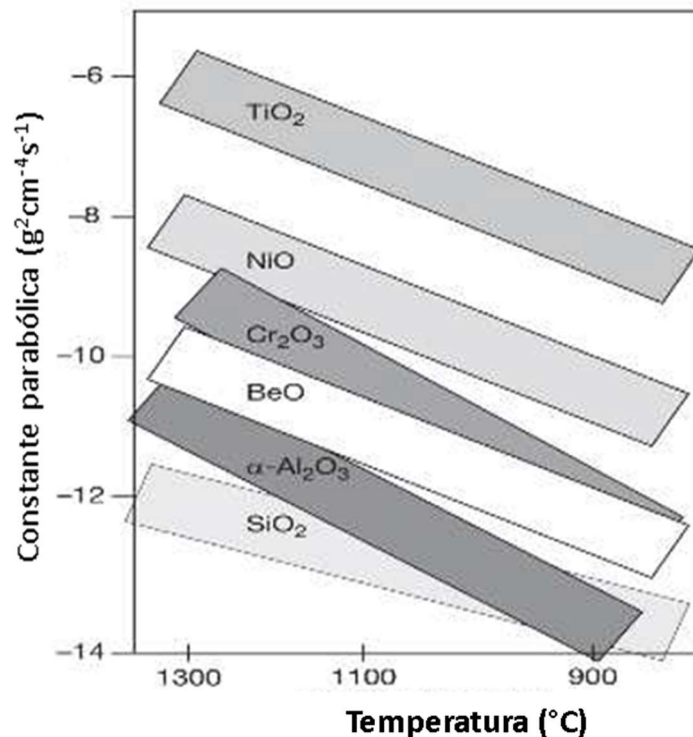
dx: Espessura da camada formada de óxido;

dt: Variação de tempo de exposição,

kp: Constante de oxidação parabólica.

Na Figura 17 é possível observar que os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são os óxidos que possuem as menores constantes de oxidação parabólica dos chamados óxidos "protetores", desta forma a velocidade de transporte dos reagentes oxidantes pela barreira de óxidos protetivos torna-se mais lenta, ou seja, estes óxidos irão conferir mais proteção ao material exposto à atmosfera oxidante.

Figura 17: Diagrama de Rindam e Whittle para as constantes parabólicas de oxidação.

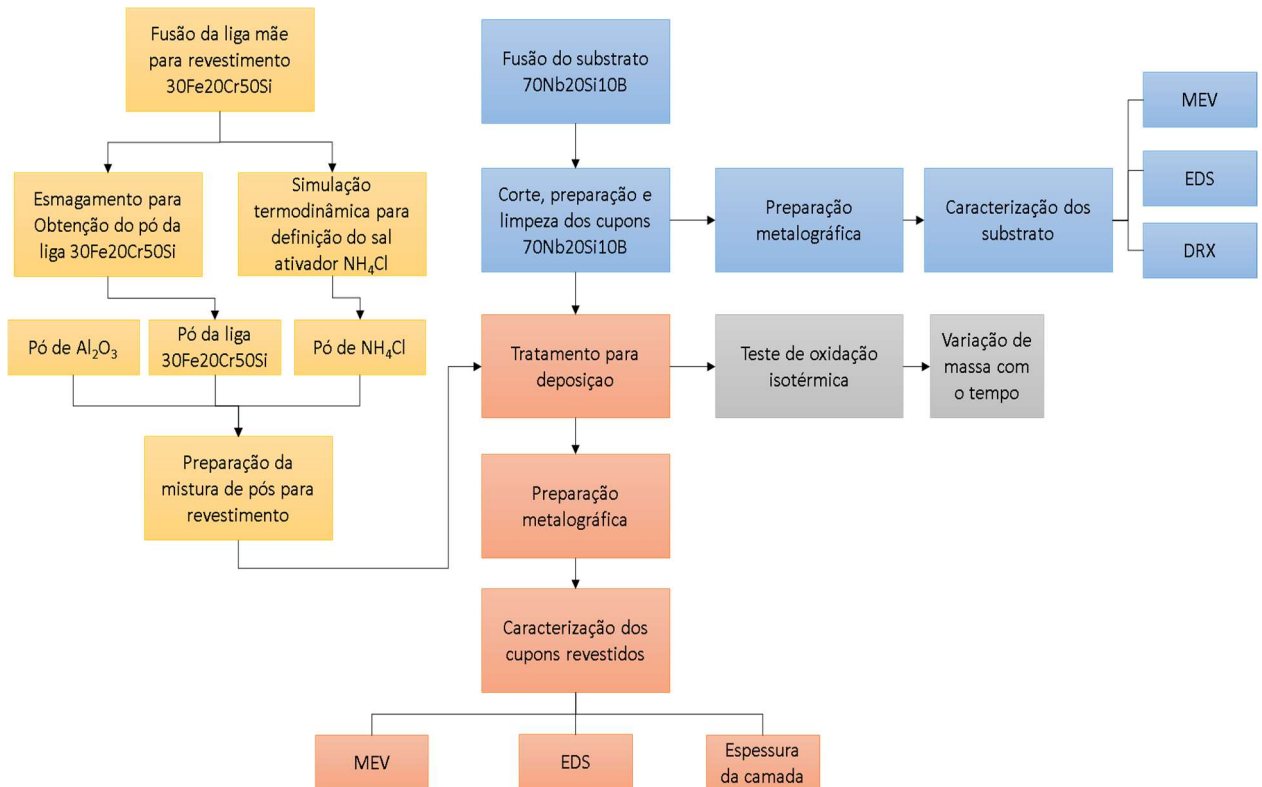


Fonte: Adaptado de BIRK, 2006

## 4. Materiais e métodos

As etapas realizadas neste trabalho estão mostradas no fluxograma da Figura 18.

Figura 18: Fluxograma com as etapas realizadas



Fonte: Autor

### 4.1. Preparação das ligas

#### 4.1.1. Liga Nb-Si-B (substrato)

A liga com composição nominal de 70Nb20Si10B, foi preparada com o objetivo de formar uma microestrutura formada pelas fases  $T_2$  e  $Nb_{ss}$ . As ligas foram preparadas via fusão a arco, sob atmosfera de argônio, utilizando um cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo não consumível de W. Para a homogeneização o lingote foi refundido 4 vezes, virando o lado a cada refusão. As ligas (10 g) foram obtidas a partir de elementos de alta pureza, Nb (mín 99,8%) na forma de chapas finas, Si (99,998%) e B (mín 99,5%) na forma de pequenos pedaços, que foram pesadas em balança analítica com 0,1 mg de precisão.

#### **4.1.2. Liga mãe Fe-Cr-Si**

Pós dos elementos Fe (min 99,99%), Cr (min 99,99%) e Si (min 99,99%) foram prensados na estequiometria 30Fe20Cr50Si (% p) e fundidos via fusão a arco. As fusões foram realizadas sob atmosfera de argônio, utilizando um cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo não consumível de W. Para a homogeneização o lingote foi refundido 4 vezes, virando o lado a cada refusão. Após fusão, a liga foi quebrada em um pilão de aço e esmagada em gral de ágata para a obtenção de um pó com baixa granulometria, o qual vai compor a mistura pra revestimento.

### **4.2. Simulação termodinâmica**

A escolha do sal ativador a ser usado no processo HAPC foi realizada segundo dados da literatura e simulações termodinâmicas via HSC Chemistry 6.0. Foram realizadas simulações com os sais  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , NaF e KBr para verificar qual destes sais teria melhor performance para a formação de haletos com os elementos da liga mãe 30Fe-20Cr-50Si.

Para a formação do gráfico da energia de Gibbs de formação dos ativadores foram considerados 1 mol das espécies  $\text{F}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , em fase gasosa

Para a obtenção dos gráficos das pressões parciais dos haletos ativados, os parâmetros utilizados foram:

- Pressão total do sistema fixada em 1 bar;
- Número de mols de Fe, Cr e Si respectivos às massas usadas na parte experimental

### **4.3. Preparação e caracterização dos substratos para o processo HAPC**

O lingote da liga Nb-Si-B (10 gramas), foi cortado em cupons com dimensões aproximadas de 2,0 mm x 5,0 mm x 1,0 mm. Estes cupons foram lixados manualmente, lixando-se as bordas com a finalidade de se eliminar cantos vivos, deixando os cantos arredondados para evitar o efeito de borda. Após o lixamento foram polidos com solução de alumina de 0,3  $\mu\text{m}$ , limpados com álcool e posteriormente secados com o auxílio de um secador de ar quente.

As medidas de difração de raios-X foram utilizadas para auxílio na identificação das fases formadas no metal base. Estas medidas serão realizadas no substrato em forma de pó. O modelo do difratômetro utilizado é o X'Pert Pro e os parâmetros de análise são:

- Radiação: Cu K $\alpha$
- Intervalo angular  $2\theta$  :10° a 90°
- Passo angular: 0.05
- Tempo de contagem por ponto: 1s

## **4.4. Processo de revestimento por HAPC**

### **4.4.1. Mistura de pós para o revestimento por HAPC**

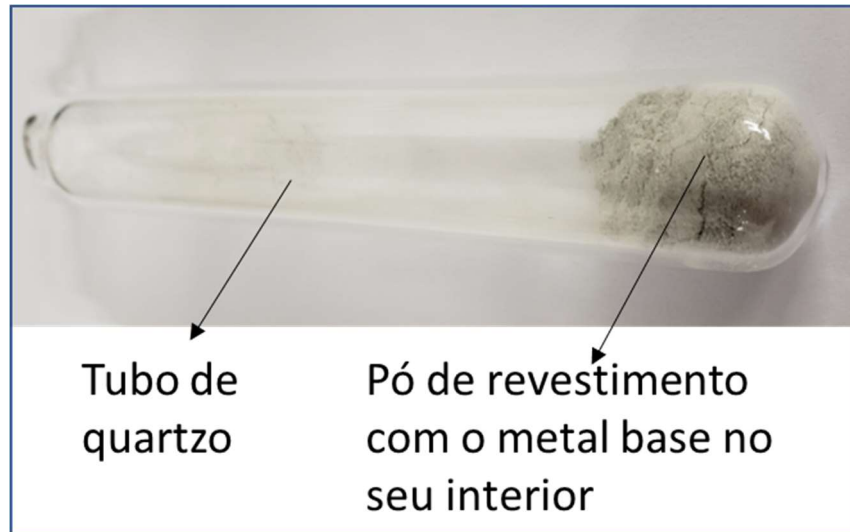
A mistura de pós para o revestimento foi composta por 60% da liga mãe 30Fe20Cr50Si, 40% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material inerte e 15 mg de ativador NH<sub>4</sub>Cl. Neste caso foi o ativador que apresentou melhor resultado nas simulações via HSC Chemistry 6.0. É possível compreender o motivo da escolha deste sal na seção de resultados das simulações termodinâmicas.

O cálculo da quantidade do ativador NH<sub>4</sub>Cl é realizado considerando que todo o pó do ativador vai evaporar e formar a fase gasosa, respeitando uma pressão máxima de 1 atm no interior da ampola de quartzo, dentro da qual o processo de deposição ocorrerá.

### **4.4.2. Processo de revestimento via HAPC**

Após a limpeza dos cupons realizada em aparelho de ultrassom, as amostras foram inseridas em um tubo de quartzo junto com a mistura de pós para revestimento (Fig. 19). As peças foram posicionadas no meio da mistura de pós, dentro do tubo de quartzo conforme Figura 19. Este tubo contendo os cupons mais a mistura de pós foi fechado sob alto vácuo ( $\sim 10^{-5}$  mbar) e inserido em um forno com os parâmetros pré-determinados. No total foram realizados seis revestimentos conforme parâmetros de tempo e temperatura descritos na tabela 3.

Figura 19. Encapsulamento do metal base dentro do tubo de quartzo selado para revestimento com a liga Fe-Cr-Si.



Fonte: Autor

Tabela 3 Parâmetros de processo utilizados para realização do revestimento da via HAPC.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>
1	1100	12
2		24
3		36
4	1200	12
5		24
6		36

A temperatura de 1.200°C foi escolhida devido a pressão parcial dos cloretos de Fe, Cr e Si para codeposição destes elementos conforme simulação apresentada na seção de resultados, na Figura 21. A essa temperatura, os metais haletos em sua forma volátil difundem na fase gasosa e reagem com o substrato para liberação dos metais. A temperatura de 1100°C também apresenta pressão parcial favorável para a formação de haletos sendo ligeiramente inferior do que a 1200°C. O transporte na fase gasosa é fácil e então o crescimento da camada é governado pela difusão em estado sólido das espécies dos metais no substrato (Knittel, 2013), logo o tempo e temperatura serão responsáveis pelo crescimento da camada após sua deposição. Após o processo de recobrimento, o tubo de quartzo foi quebrado e as amostras foram limpas com álcool etílico no ultrassom por trinta minutos para remoção do pó aderido na superfície das amostras.

## **4.5. Caracterização das ligas com e sem revestimento**

### **4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura**

Para análise da espessura de camada e das fases formadas, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microanálises eletrônicas (EDS) sobre amostras preparadas metalograficamente com embutimento a frio seguido de lixamento com lixa de SiC com grana 180 até 1200 e por fim, as amostras foram polidas com solução de alumina 0,3 $\mu$ m e levadas para análise no microscópio eletrônico de varredura modelo ZEISS-EVOMA15 com tensão de aceleração entre 15 e 20kV e distância de trabalho entre 10 e 15mm.

### **4.5.2. Análise termogravimétrica**

A avaliação da resistência à oxidação dos substratos com revestimento foi realizada por meio de ensaio de oxidação isotérmica na balança termogravimétrica modelo NETZSCH STA 449F3, em temperatura de 1200°C pelo tempo de 62 horas, com atmosfera ambiente e(ar), considerando a variação de massa das amostras em função do tempo.

As amostras submetidas ao ensaio de oxidação foram as amostras revestidas a 1100°C por 12 horas e a 1200°C 36 horas.

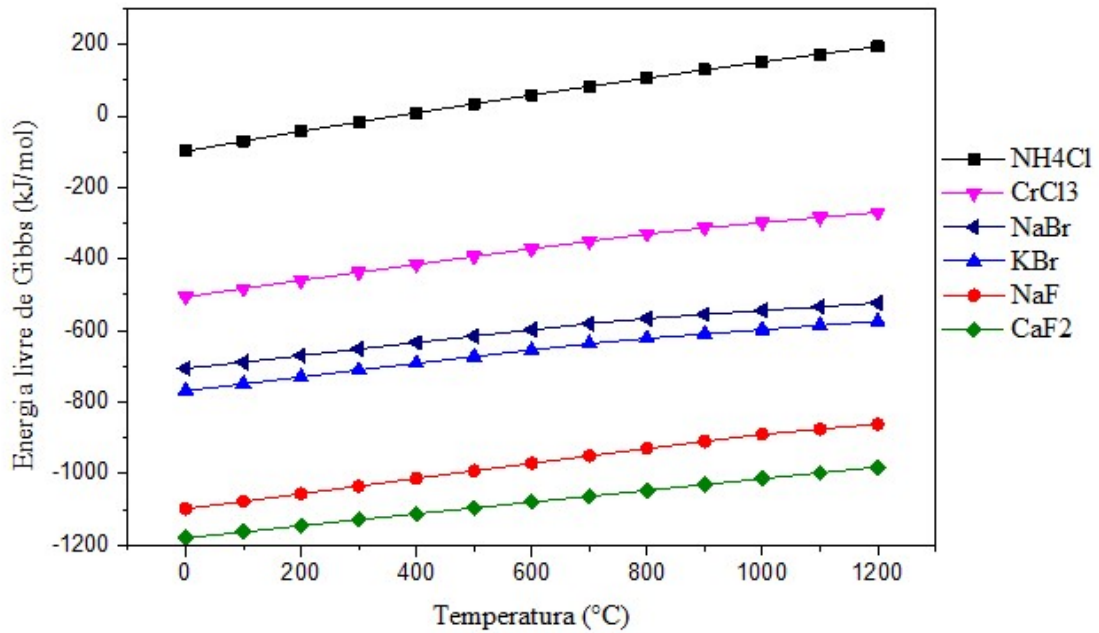
## **5. Resultados e discussões**

### **5.1. Simulação termodinâmica**

Os ativadores a base de cloretos são termodinamicamente menos estáveis dos que os fluoretos e brometos, como pode ser visto na Figura 20, onde estão relacionadas as energias livres de Gibbs de formação de alguns desses compostos. Esta instabilidade está concernente com a quantidade maior de espécies gasosas geradas aptas às reações com os elementos da liga-mãe.



Figura 20. Energia livre de Gibbs de formação de alguns ativadores cloretos, brometos e fluoretos, considerando 1 mol de halogênio.



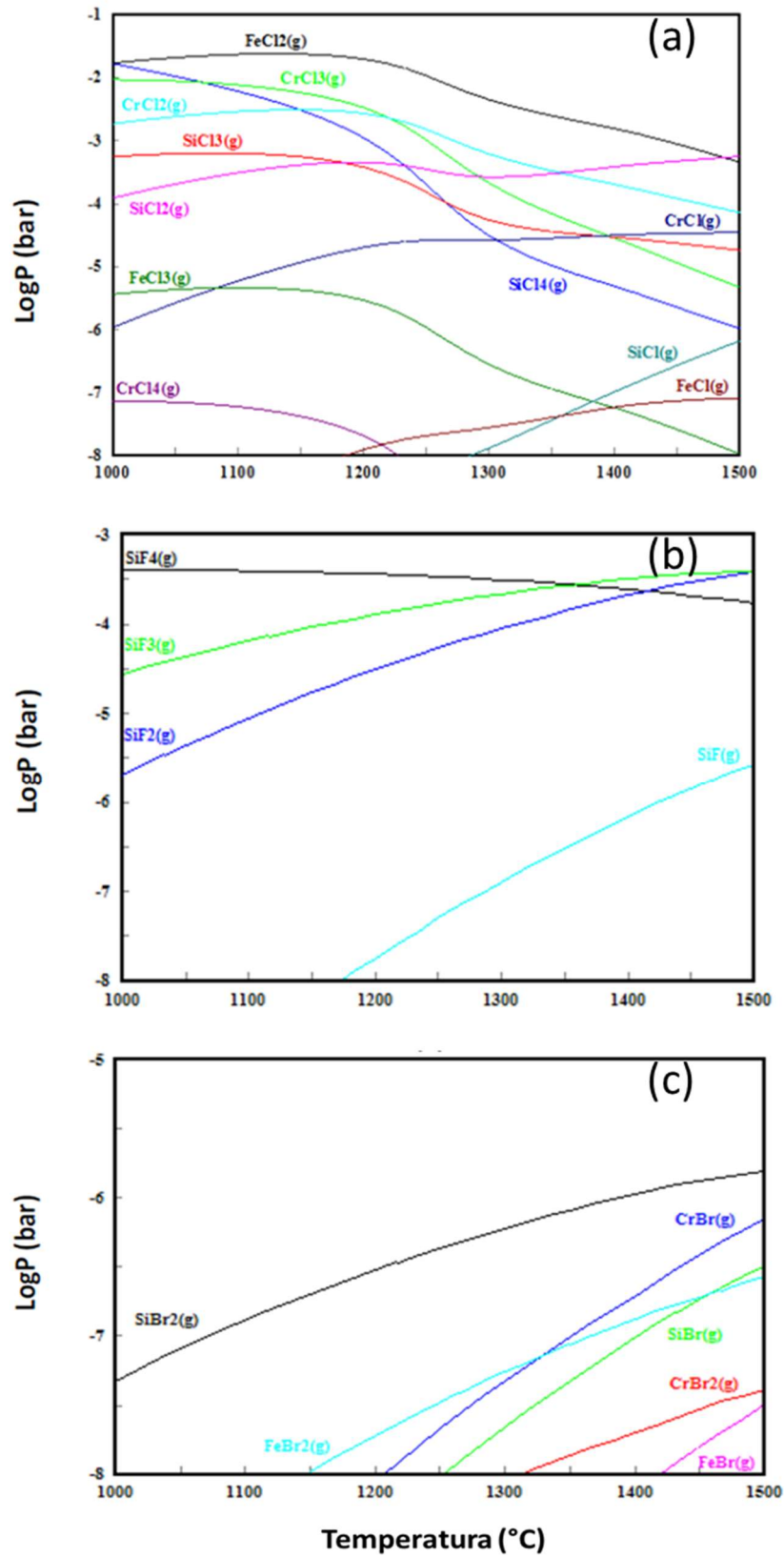
Fonte: Autor

A Fig. 21 mostra a pressão parcial dos haletos gerados a partir da reação dos ativadores (a) NH<sub>4</sub>Cl, (b) NaF e (c) KBr com os elementos da liga-mãe, Fe, Cr e Si, para uma faixa de temperatura de 1000 a 1500°C. Observa-se então, que o ativador NH<sub>4</sub>Cl apresentou uma maior quantidade de haletos e maiores valores de pressões parciais, já que estas pressões estão diretamente relacionadas ao potencial químico de reação do elemento químico. Além disso, a deposição de mais de um elemento, chamado processo de codeposição, para a formação do revestimento ocorrerá mais fielmente quanto mais próximo forem as pressões parciais dos haletos ativados dos respectivos elementos contidos na liga-mãe. (BIANCO, 1996).

Nota-se que para o uso do ativador NaF (Figura 21b) haveria somente a deposição do Si e que para o uso do ativador KBr (Figura 21c) haveria também somente a deposição do silício, porém com uma taxa de deposição bem inferior ao uso do ativador NaF, devido à pressão parcial do haleto SiBr<sub>2</sub>(g) ser da ordem de 10<sup>-7</sup> bar em comparação aos valores de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-3</sup> dos haletos ativados provenientes do ativador NaF.

Com o uso do ativador  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Figura 21(a)), a fase gasosa é composta principalmente pelos haletos  $\text{FeCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrCl}_3(\text{g})$ ,  $\text{SiCl}_2(\text{g})$ ,  $\text{SiCl}_3(\text{g})$ ,  $\text{SiCl}_4(\text{g})$ ,  $\text{CrCl}(\text{g})$  e  $\text{FeCl}_3(\text{g})$ , que fixam a pressão interna do tubo de quartzo em 1 bar, sendo estes os possíveis candidatos para a deposição de Fe Cr e Si no substrato; os demais gases formados não haveriam efeito significativo nas reações envolvidas com o substrato devido as suas baixas atividades atreladas às pressões parciais abaixo de  $10^{-6}$  bar. Portanto, diante destas análises o composto  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foi escolhido como o ativador dos processos HAPC deste trabalho nas temperaturas de 1100 e 1200°C, devido às maiores pressões parciais e a maior proximidade entre os haletos de Fe, Cr e Si, sendo que acima desta temperatura a atividade química dos principais elementos começam a decair.

Figura 21. Pressão parcial de equilíbrio dos diferentes haletos formados pelo sal  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . (a),  $\text{NaF}$ (b),  $\text{KBr}$  (c)



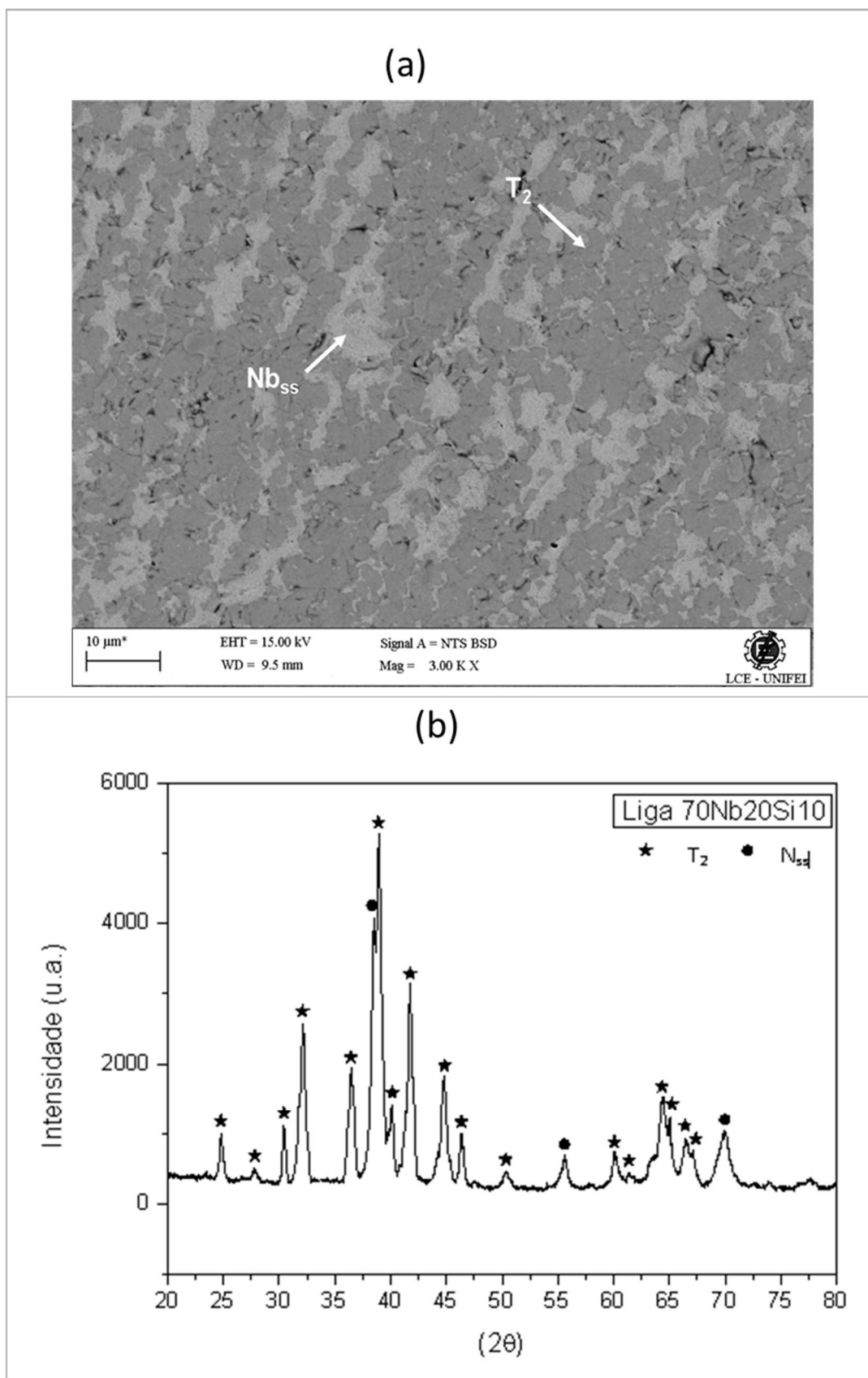
Fonte: Autor

### 5.1.1. Caracterização do substrato Nb-Si-B

A análise do substrato por microscopia eletrônica de varredura (Figura 22 (a)), com auxílio da técnica de EDS, nos permite verificar que a liga 70Nb-20Si-10B, no estado bruto de fusão, é formada pela fase T<sub>2</sub> e Nb<sub>ss</sub>. As análises de EDS indicaram a composição 73,36 % at. de Nb e 26,64% at. de Si para a fase matriz, composição próxima à fase T<sub>2</sub> e uma composição 95,93 % at. de Nb e 4,03% at. de Si nas regiões claras indicando a fase Nb<sub>ss</sub> (fig. 22). A não observação do B na composição química da fase T<sub>2</sub> (matriz), obtida via EDS se explica pelo baixo peso atômico do boro. A presença do Si nas regiões definidas como Nb<sub>ss</sub> se explica pela interação do feixe de raios X com a matriz de T<sub>2</sub> que contém o elemento Si.

A análise por difração de raio-X (Figura 22(b) ) mostra a presença das fases T<sub>2</sub> e Nb<sub>ss</sub>.

Figura 22. Liga 70Nb-20Si-10B no estado bruto de fusão. (a) Microestrutura (b) Difratograma



## 5.2. Revestimentos obtidos via HAPC

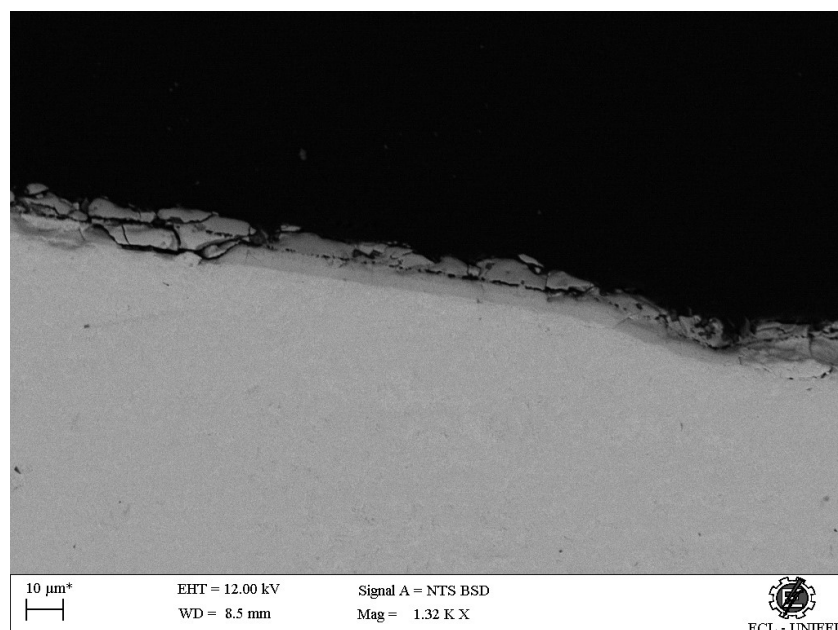
### 5.2.1. Revestimentos obtidos a 1100 °C por 12, 24 e 36 horas

Os experimentos realizados a 1100 °C por 12, 24 e 36 horas apresentaram camadas que recobriram toda a amostra, homogêneas e com espessura que variou de 11,53  $\mu\text{m}$  (12 h) até 25,11  $\mu\text{m}$  (36 h).

A Fig. 23 mostra o resultado do revestimento realizado a 1100°C por 12h. Pode-se observar nessa imagem a micrografia da liga 70Nb-20Si-10B recoberta por uma camada que apresenta uma espessura média de 11,53 $\mu\text{m}$ . Observa-se que esta camada recobre toda a amostra, apresenta espessura homogênea e possui uma grande quantidade de trincas. Pode-se observar também que esta camada de recobrimento é formada por três regiões distintas, observadas pelas diferentes tonalidades de cinza na micrografia (Fig.24) obtida via MEV no modo elétrons retro-espalhados, o que indica regiões com diferentes composições químicas.

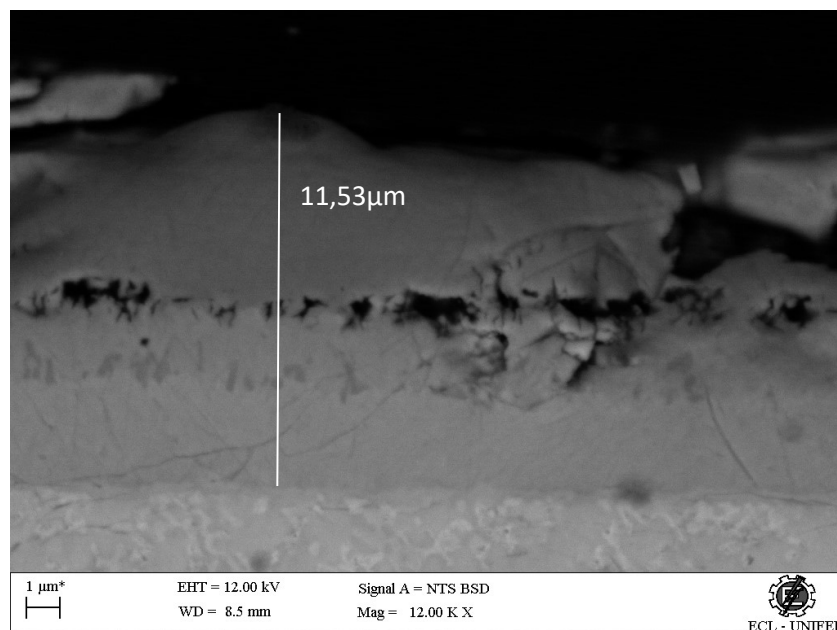
Para identificar a composição química e as fases que formam cada região foram realizadas análises via EDS e os resultados são apresentados nas Figs. 25 e 26 e pela tabela 4. Observa-se que a camada apresenta os elementos Nb, Si, Cr e Fe com diferentes proporções.

Figura 23. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 12 horas



Fonte: Autor

Figura 24. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 12 horas.



Fonte: Autor

A Fig. 25 mostra os resultados de análises elementares pontuais, onde o ponto 1 é no substrato e o ponto 15 é próximo à superfície externa da camada. Observa-se que ao longo da espessura da camada, avaliando-se do substrato para a superfície, o Nb apresenta uma redução significativa e o Si está presente em toda a camada apresentando um leve aumento nessa direção. Observa-se que o Cr está presente principalmente nas camadas intermediária e externa e que o Fe está presente em pequenas proporções ao longo de toda a espessura da camada, sendo mais presente na camada mais externa. Observa-se também que a superfície da camada é formada majoritariamente pelos elementos F, Cr e Si, com uma quantidade muito pequena de Nb. Esta avaliação pode ser também observada no resultado de mapeamento da composição química o qual mostra que houve a formação de 3 camadas onde o substrato apresenta-se rico em Nb, enquanto o Fe e Cr possuem quantidades pequenas na camada mais interna e seus percentuais vão aumentando da camada mais interna até a mais externa que é rica em Fe, Cr e Si. O elemento Si mantém um percentual elevado em todas as camadas, uma vez que ele está presente tanto no pó de revestimento, quanto no substrato.

Pelo mapeamento dos elementos químicos via EDS, mostrado na Figura 26, também é possível verificar sua distribuição no revestimento. Lembrando que o B não

aparece na investigação pelo fato de ser um elemento muito leve, não sendo possível analisá-lo com a técnica utilizada.

Figura 25. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 12h.

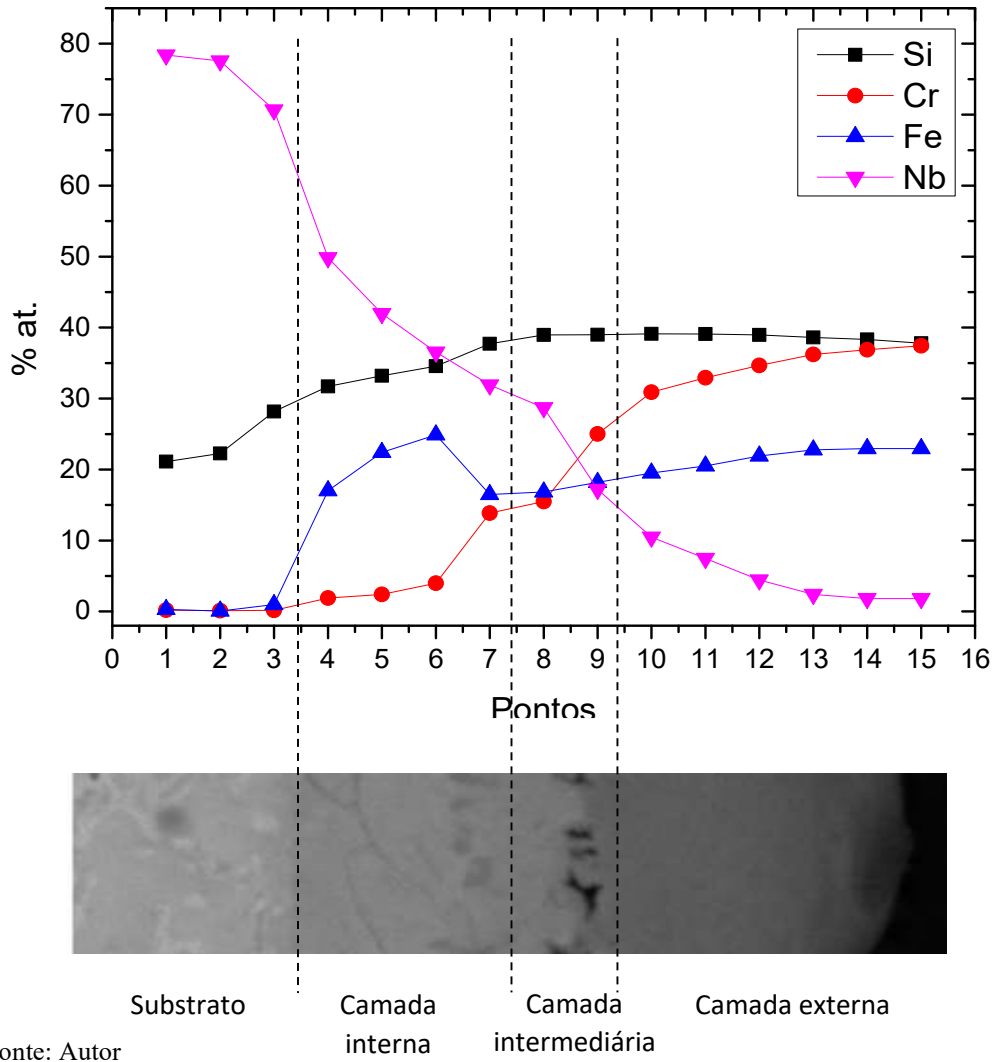
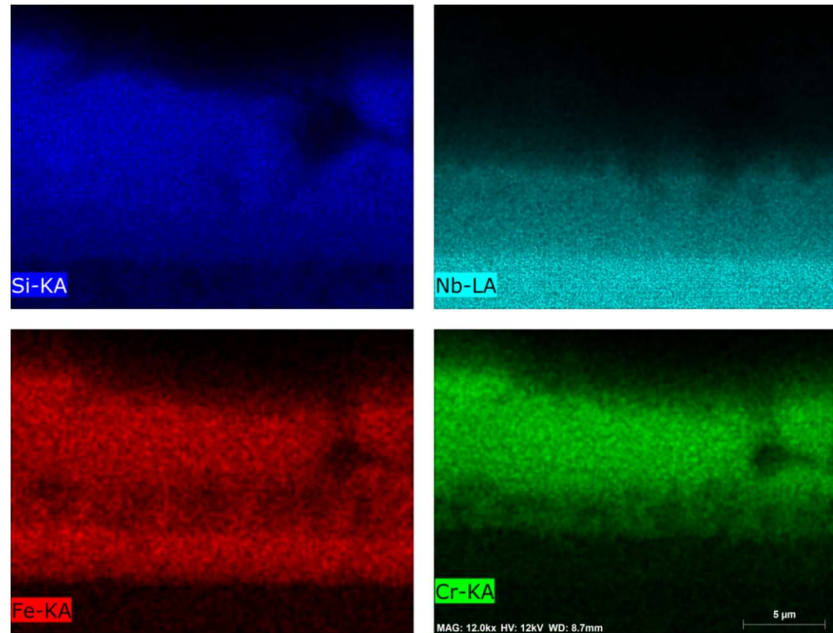


Tabela 4. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 25. T: 1100°, t: 12h

Camada	Composição
Interna	$\text{Fe}_{19,4}\text{Cr}_{8,1}\text{Nb}_{37}\text{Si}_{35,5}$
Intermediária	$\text{Fe}_{17,5}\text{Cr}_{20,3}\text{Nb}_{23,3}\text{Si}_{39}$
Externa	$\text{Fe}_{21,7}\text{Cr}_{35,2}\text{Nb}_{4,6}\text{Si}_{38,5}$



Figura 26. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 12h.



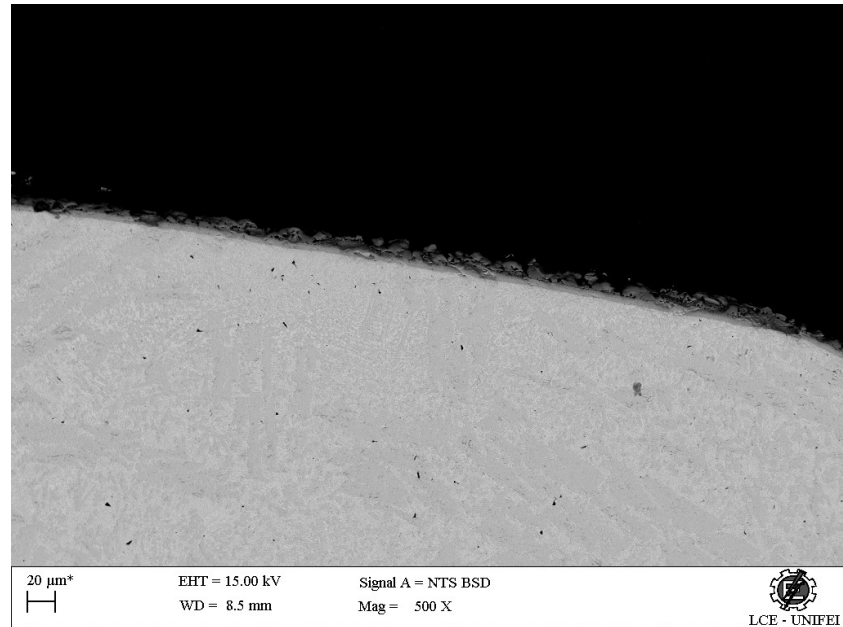
Fonte: Autor

No revestimento realizado a 1100°C por 24 horas, ocorreu a formação de camada com espessura média de 19,91μm, que recobre toda a amostra mantendo uma espessura homogênea e uma grande quantidade de trincas (Figs. 27 e 28). Pode-se observar que esta camada de recobrimento é formada por três regiões distintas, observadas pelas diferentes tonalidades de cinza na micrografia (Fig.28) obtida via MEV no modo elétrons retro-espalhados, o que indica regiões com diferentes composições químicas.

Pela análise via EDS mostrado na Figura 29 em conjunto com a tabela 5, o mapeamento da composição química mostra que a distribuição dos elementos químicos seguiu um padrão similar ao ocorrido quando submetido a 12 horas.

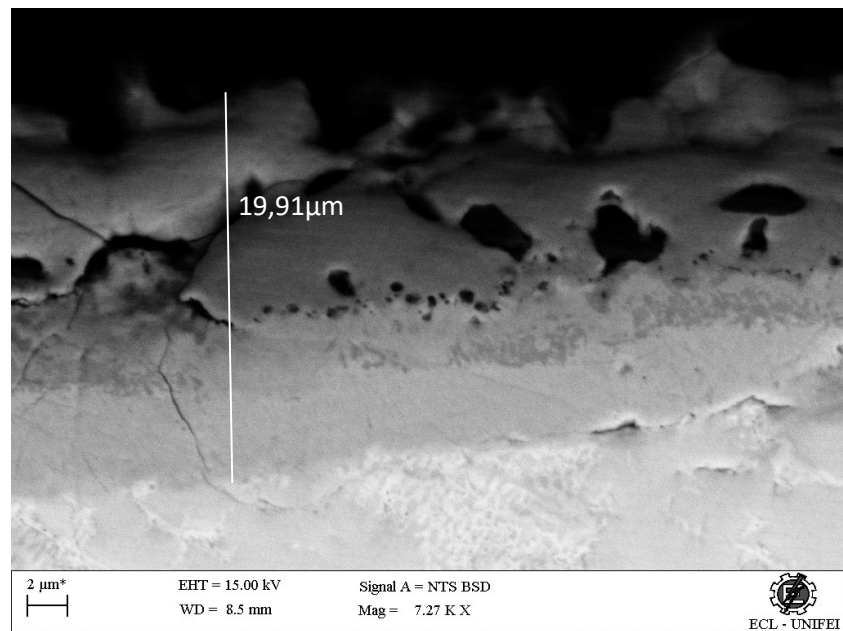
Pelo mapeamento de cores via EDS, mostrado na Figura 30, também é possível verificar a distribuição dos elementos químicos.

Figura 27. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 24 horas



Fonte: Autor

Figura 28. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 24 horas.



Fonte: Autor

Figura 29. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 24h.

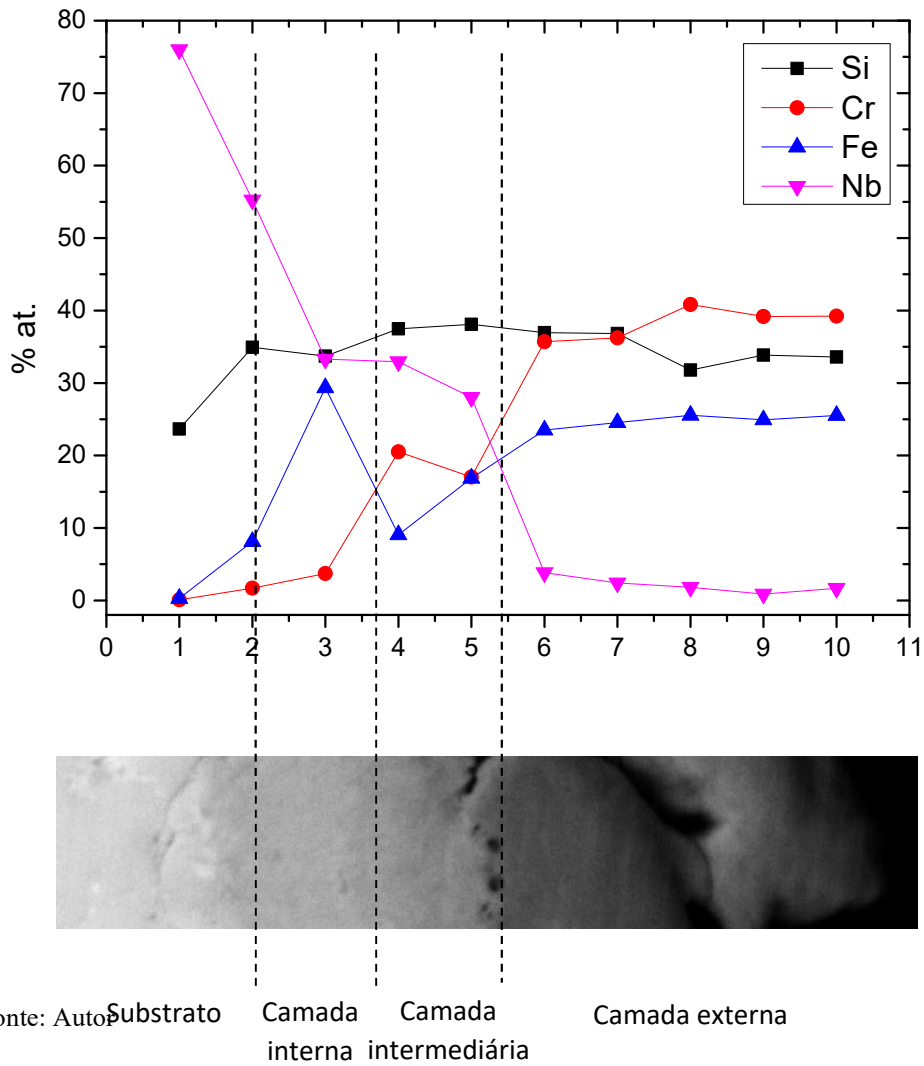
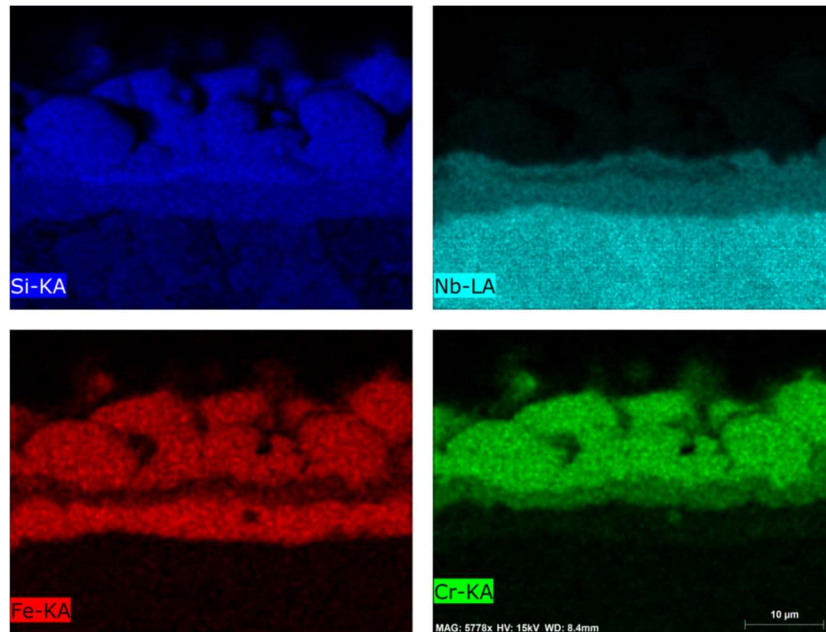


Tabela 5. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 29. T: 1100°, t: 24h.

Camada	Composição
Interna	$Fe_{0,28}Cr_{0,09}Nb_{75,99}Si_{23,65}$
Intermediária	$Fe_{16,86}Cr_{17,04}Nb_{28,01}Si_{38,09}$
Externa	$Fe_{24,92}Cr_{39,19}Nb_{2,04}Si_{33,86}$

Figura 30. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 24h.



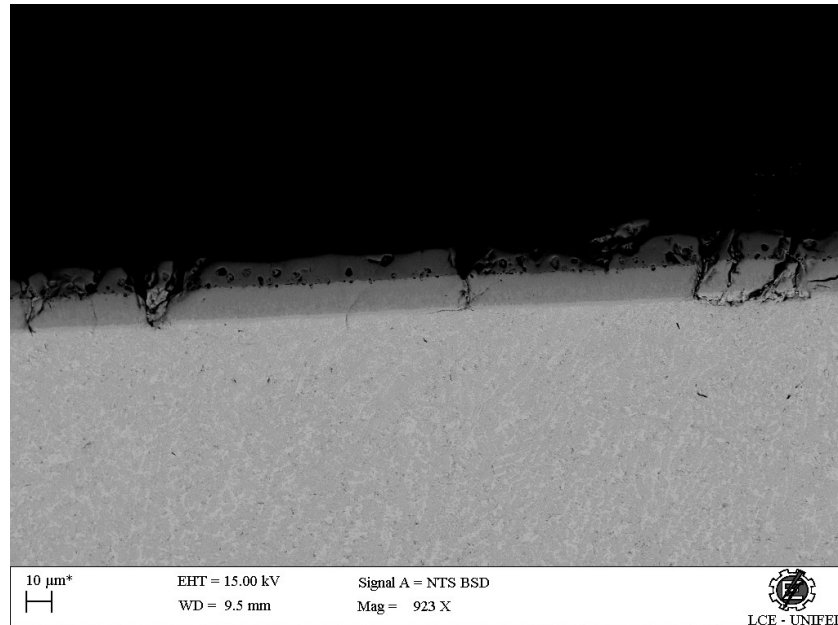
Fonte: Autor

O revestimento obtido a 1100°C por 36 horas, proporcionou a formação de de uma camada com espessura média de 25,11 μm de espessura que também recobre toda a amostra mantendo uma espessura homogênea e uma grande quantidade de trincas (Figs. 331 e 32). Pode-se observar que esta camada de recobrimento é formada por quatro regiões distintas, observadas pelas diferentes tonalidades de cinza na micrografia (Fig.32) obtida via MEV no modo elétrons retro-espalhados, o que indica regiões com diferentes composições químicas.

Pelo mapeamento obtido pela análise de EDS (Fig. 33), pode-se perceber que o substrato é rico em Nb e Si com baixas concentrações de Cr e Fe. Na camada de interdifusão inicia-se um aumento no percentual de Cr e manutenção da concentração de Nb e Si. A partir da camada interna em direção a camada intermediária percebe-se que a concentração de Cr começa a aumentar e a de Nb reduzir. Na camada intermediária os elementos Fe, Cr e Si mantêm em altas concentrações enquanto que a quantidade de Nb reduz. Este comportamento se mantém na camada mais externa da amostra.

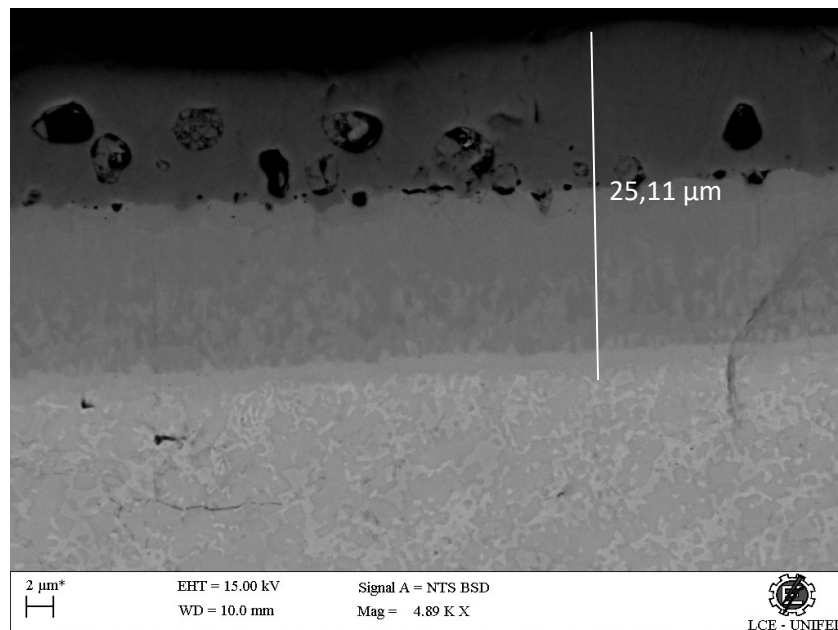
A distribuição dos elementos também pode ser observada na Figura 34, onde é apresentado o mapeamento de cores via EDS.

Figura 31. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas.



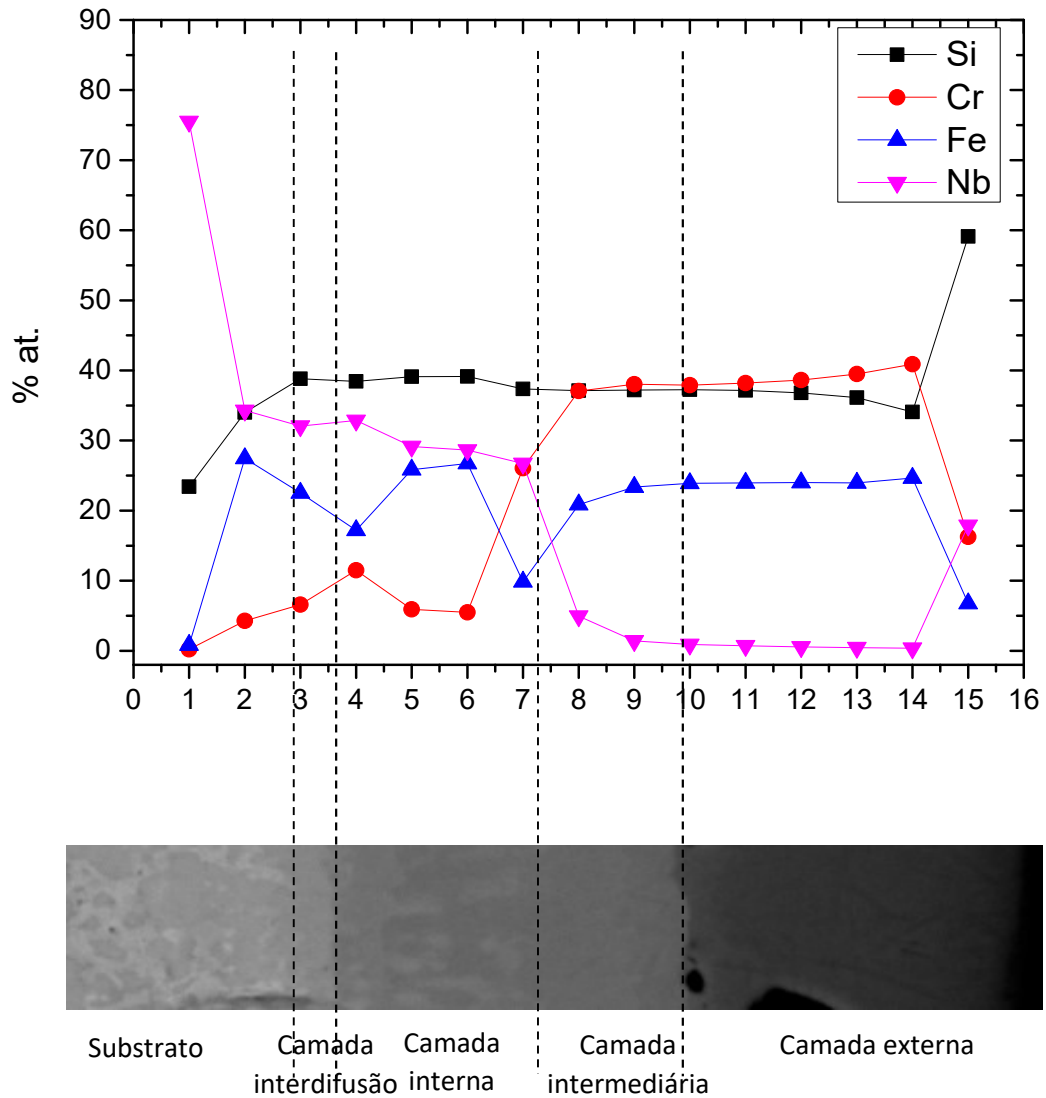
Fonte: Autor

Figura 32. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas.



Fonte: Autor

Figura 33. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1100°, t: 36h

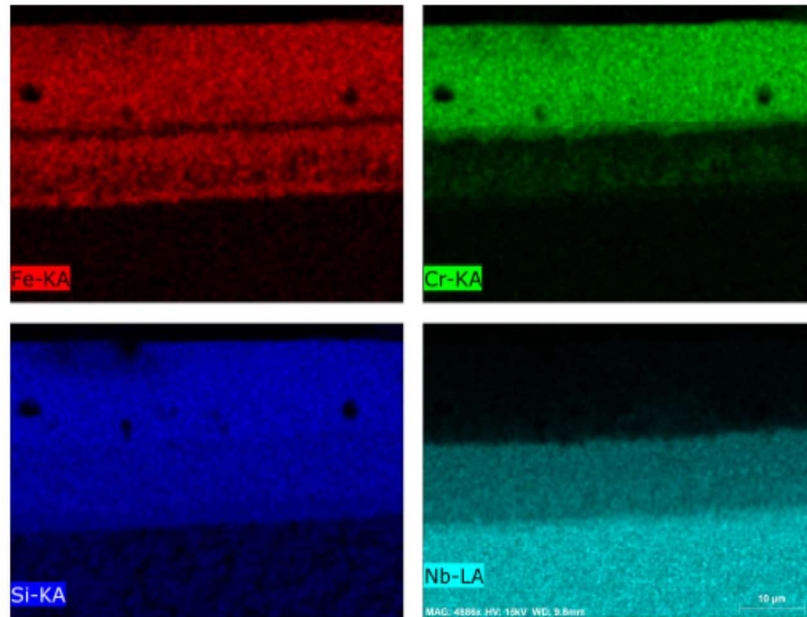


Fonte: Autor

Tabela 6. Composição química média dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 33. T: 1100°, t: 36h

Camada	Composição
Interdifusão	Fe <sub>17,21</sub> Cr <sub>11,48</sub> Nb <sub>32,86</sub> Si <sub>38,45</sub>
Interna	Fe <sub>26,74</sub> Cr <sub>5,49</sub> Nb <sub>28,63</sub> Si <sub>38,14</sub>
Intermediária	Fe <sub>22,115</sub> Cr <sub>5,49</sub> Nb <sub>3,18</sub> Si <sub>37,16</sub>
Externa	Fe <sub>24,66</sub> Cr <sub>40,89</sub> Nb <sub>0,37</sub> Si <sub>34,08</sub>

Figura 34. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1100°, t: 36h.



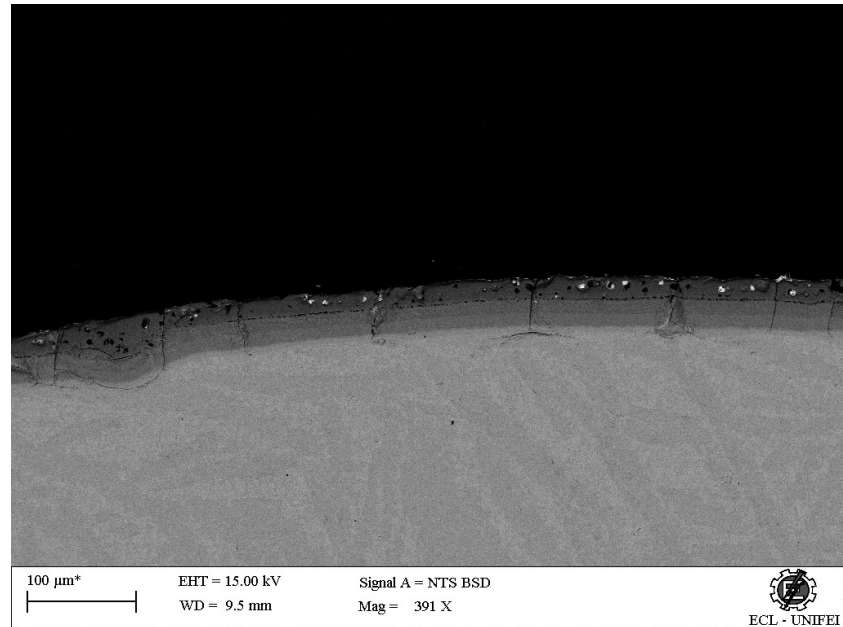
Fonte: Autor

### 5.2.2. Revestimentos obtidos a 1200 °C por 12, 24 e 36 horas

Foram realizados três experimentos a 1200°C, variando-se o tempo em 12, 24 e 36 horas respectivamente. Todos os experimentos apresentaram formação de camada, tendo apresentado menor espessura de camada a amostra submetida a 1200°C por 12 horas, e maior espessura de camada a amostra submetida ao tratamento mais longo de 36 horas. A espessura média variou de 44,53µm (12h) a 75,2 µm (36h).

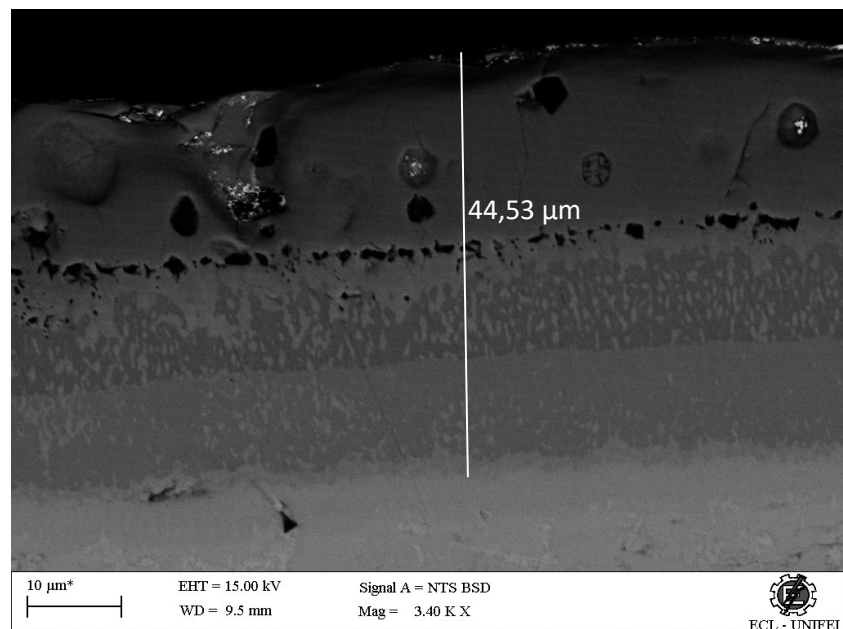
As Figs. 35 e 36 mostram as micrografias substrato com revestimento obtido a 1200°C por 12 horas, observa-se a formação de camada homogênea, que recobre toda a amostra e com espessura média de 44,53µm de espessura. Ainda na Figura 35 é possível um revestimento homogêneo mas com a presença de várias trincas que vão da superfície camada até o substrato.

Figura 35. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1100°C por 36 horas



Fonte: Autor

Figura 36. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 12 horas.

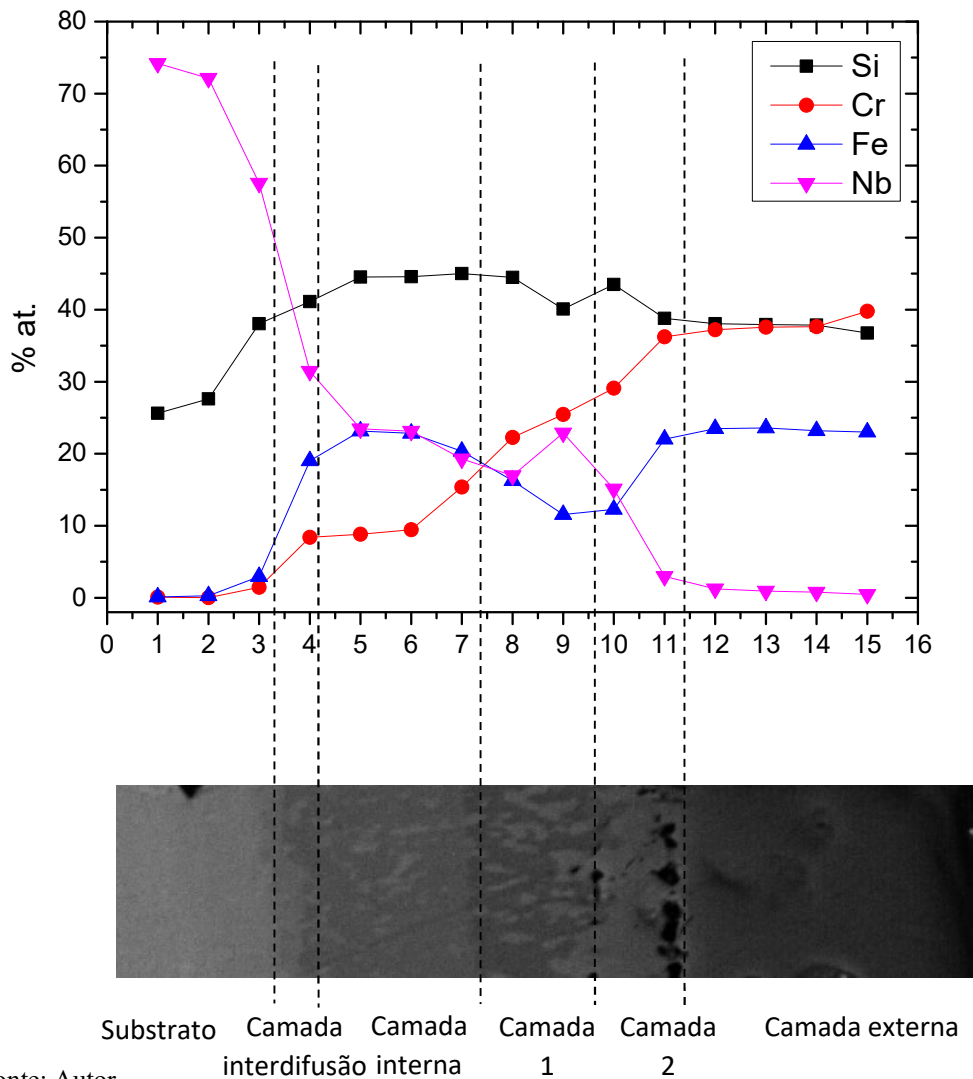


Fonte: Autor



O mapeamento da composição química realizado pela análise pontual via EDS mostrado na Figura 37 em conjunto com a tabela 7, mostra que quando a amostra foi submetida ao tratamento a 1100°C por 12 horas ocorreu a formação de 5 camadas, onde verificando o resultado a partir do substrato até a camada mais externa, observa-se que o Nb apresenta uma grande concentração no substrato a qual decai drasticamente na camada de interdifusão e continua decaindo até alcançarmos a camada mais externa. Já o percentual do elemento Si se mantém entre 30 e 40% desde a camada de interdifusão até a camada externa, a qual apresenta grande quantidade dos elementos Fe e Cr, o que se é esperado uma vez que esses elementos compõem a liga-mãe utilizada no pó de revestimento para o processo de packing realizado.

Figura 37. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 12h



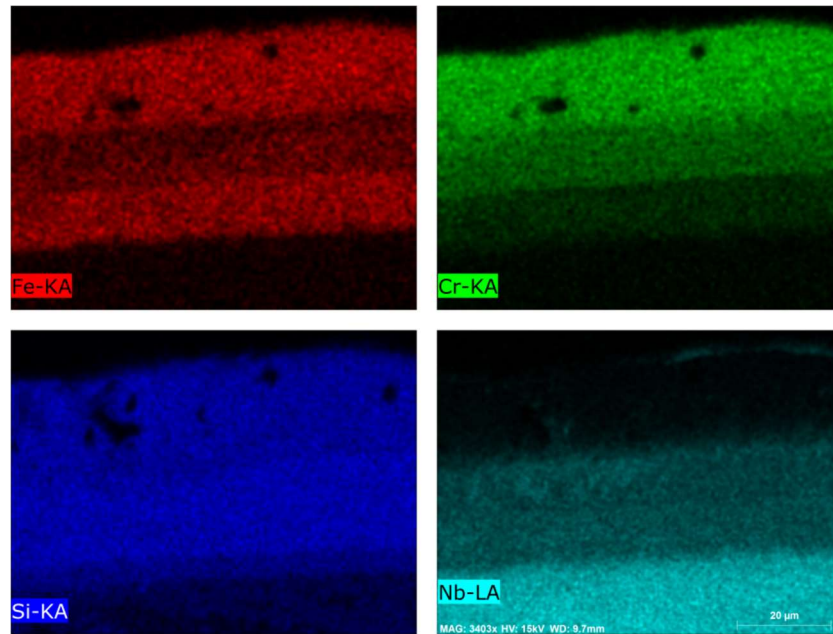
Fonte: Autor

Tabela 7. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 37. T: 1200°, t: 12h

Camada	Composição
Interdifusão	Fe <sub>0,27</sub> Cr <sub>0,01</sub> Nb <sub>72,12</sub> Si <sub>27,61</sub>
Interna	Fe <sub>22,84</sub> Cr <sub>9,49</sub> Nb <sub>23,13</sub> Si <sub>44,59</sub>
1	Fe <sub>16,27</sub> Cr <sub>22,27</sub> Nb <sub>16,97</sub> Si <sub>44,49</sub>
2	Fe <sub>12,29</sub> Cr <sub>29,09</sub> Nb <sub>15,10</sub> Si <sub>43,51</sub>
Externa	Fe <sub>23,57</sub> Cr <sub>37,57</sub> Nb <sub>0,93</sub> Si <sub>37,93</sub>

Pelo mapeamento de cores via EDS, mostrado na Figura 38, também é possível verificar a distribuição dos elementos químicos na amostra.

Figura 38. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1200°, t: 12h.



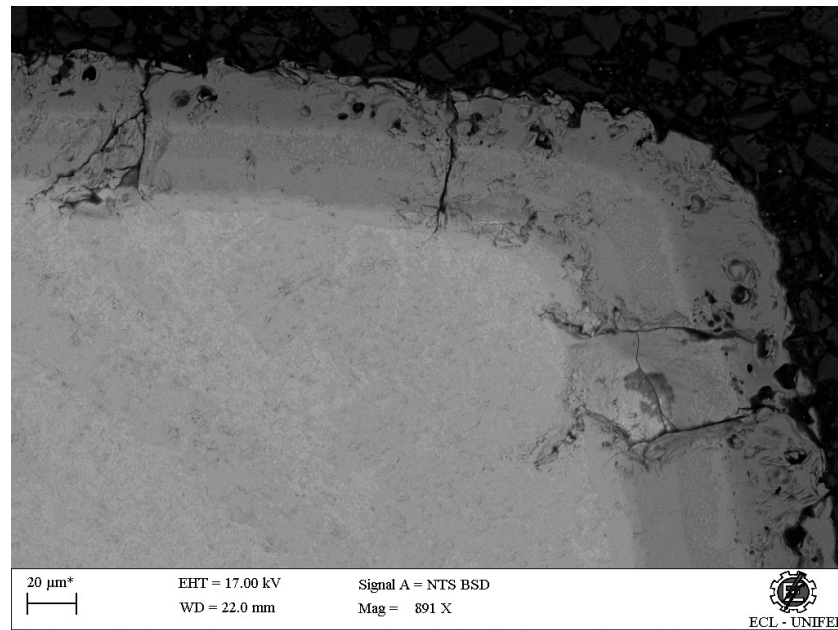
Fonte: Autor

No revestimento realizado a 1200°C por 24 horas, ocorreu a formação de camada média de 57,10 μm de espessura conforme mostrado nas micrografias das Figuras 39 e 40. A Figura 39 mostra a formação de camada homogênea com grande quantidade de trincas.

Na análise pontual de composição química realizada via EDS na amostra tratada a 1200°C por 24h mostrado na Figura 41 em conjunto com a tabela 8, observa-se que ocorreu a formação de 5 camadas, assim como ocorreu quando submetido ao tratamento realizado por 12 horas na mesma temperatura. Observa-se que o elemento Nb tem alta concentração

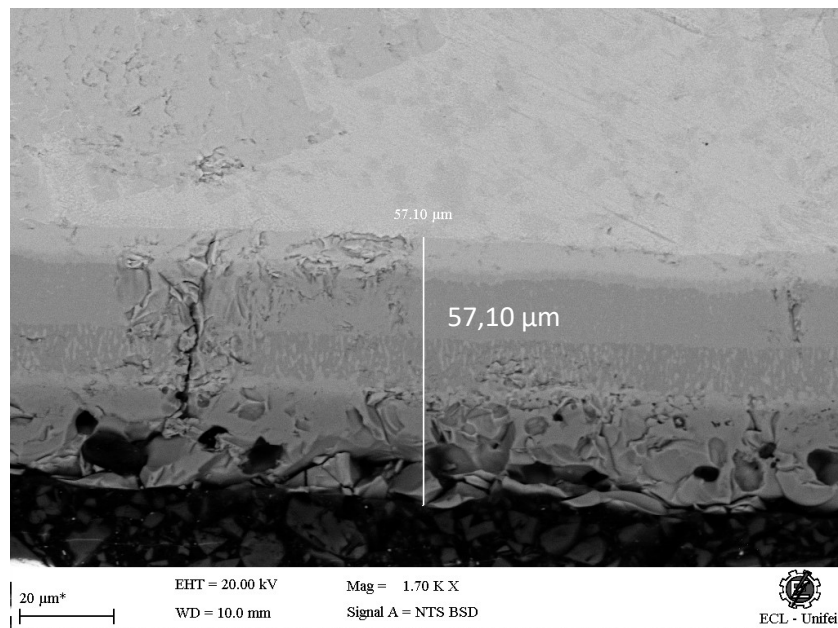
no substrato e decai nas camadas subsequentes. Nas camadas 1 e 2, o percentual de Fe é maior nas camadas de interdifusão e na camada externa, nas camadas intermediária, camada 1 e camada 2, este elemento apresenta um menor percentual de Fe.

Figura 39. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 24 horas.



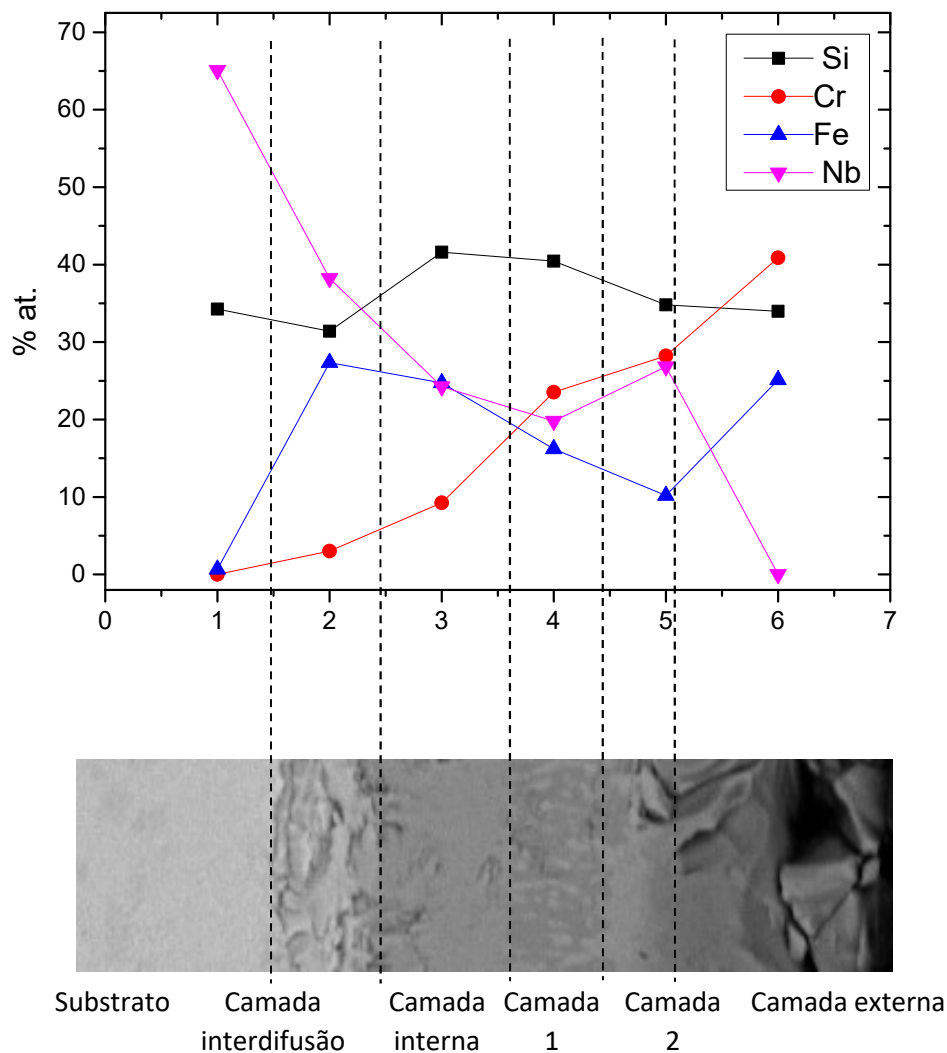
Fonte: Autor

Figura 40. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 24 horas.



Fonte: Autor

Figura 41. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 24h



Fonte: Autor

Tabela 8. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 41 T: 1200°, t: 24h.

Camada	Composição
<b>Interdifusão</b>	Fe <sub>0,47</sub> Nb <sub>65,09</sub> Si <sub>34,26</sub>
<b>Intermediária</b>	Fe <sub>24,73</sub> Cr <sub>9,41</sub> Nb <sub>23,25</sub> Si <sub>41,61</sub>
<b>1</b>	Fe <sub>16,20</sub> Cr <sub>23,54</sub> Nb <sub>16,20</sub> Si <sub>40,46</sub>
<b>2</b>	Fe <sub>10,18</sub> Cr <sub>28,21</sub> Nb <sub>26,82</sub> Si <sub>34,80</sub>
<b>Externa</b>	Fe <sub>25,13</sub> Cr <sub>40,89</sub> Si <sub>33,98</sub>

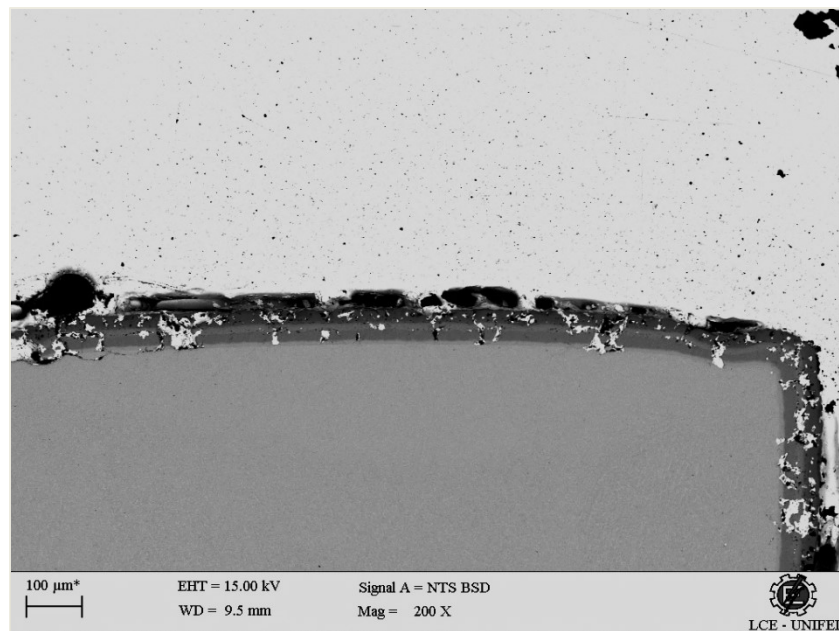
O revestimento realizado a 1200°C por 36 horas proporcionou a formação de camada média de 75,2 µm de espessura conforme mostrado nas micrografias das Figuras

42 e 43. A Figura 42 mostra a formação de camada homogênea com grande quantidade de trincas. As regiões mais claras presentes na camada são resquícios de ouro utilizado no processo de recobrimento da amostra para as medidas de MEV.

As análises pontuais via EDS, da amostra tratada a 1200°C por 36h (Fig. 44) em conjunto com a tabela 9, observa-se a formação de 5 camadas, assim como ocorreu quando submetido ao tratamento realizado por 12 e por 24 horas na mesma temperatura. Observa-se que o elemento Nb tem alta concentração no substrato e decai nas camadas subsequentes. Na camada de interdifusão o elemento Nb começa a reduzir a concentração e o elemento Si aumenta. O percentual de Fe aumenta BA camada intermediária e volta a reduzir nas camadas 1 e 2, aumentando sua concentração na camada externa. Já o elemento Cr aumenta desde a camada intermediária, até alcançar sua maior composição na camada externa.

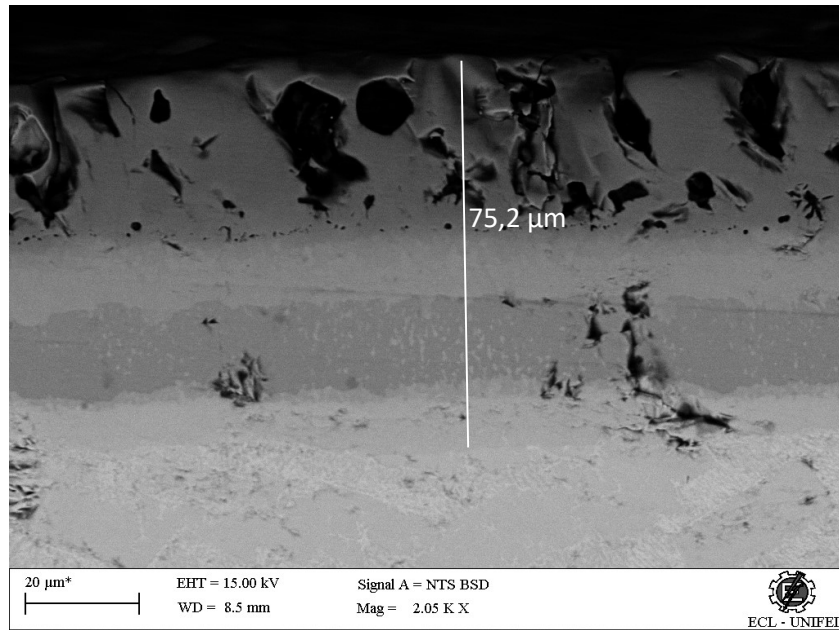
O mapeamento de cores via EDS, mostrado na Figura 45, confirma a distribuição dos elementos químicos na amostra.

Figura 42. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 36 horas.



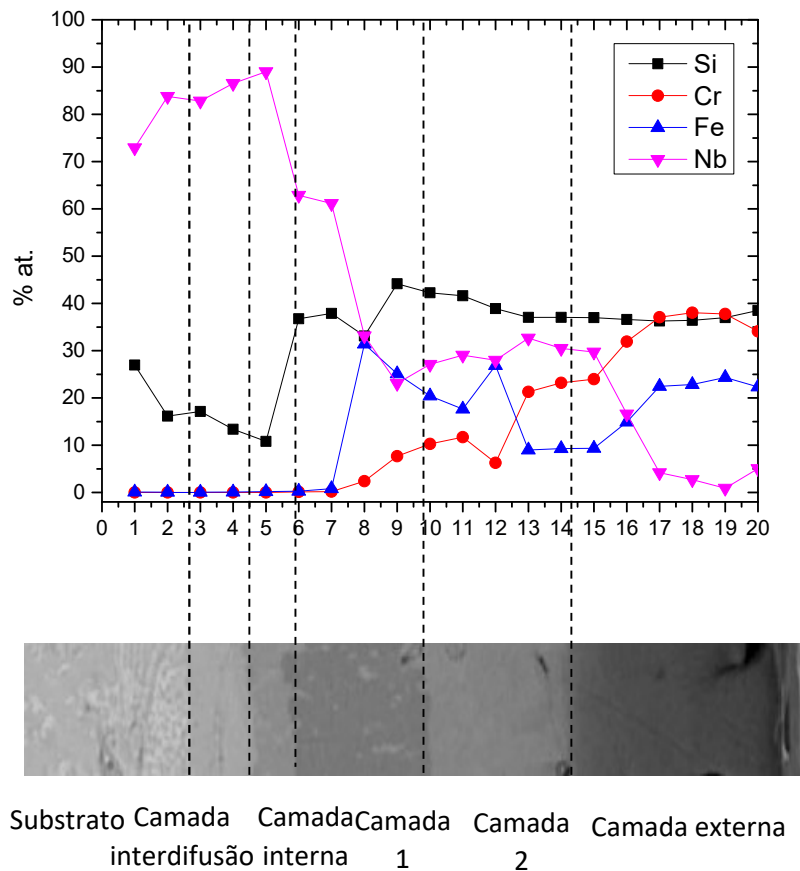
Fonte: Autor

Figura 43. Micrografia da camada formada no processo de HAPC a 1200°C por 36 horas.



Fonte: Autor

Figura 44. Mapeamento via EDS da camada revestida. T: 1200°, t: 36h.

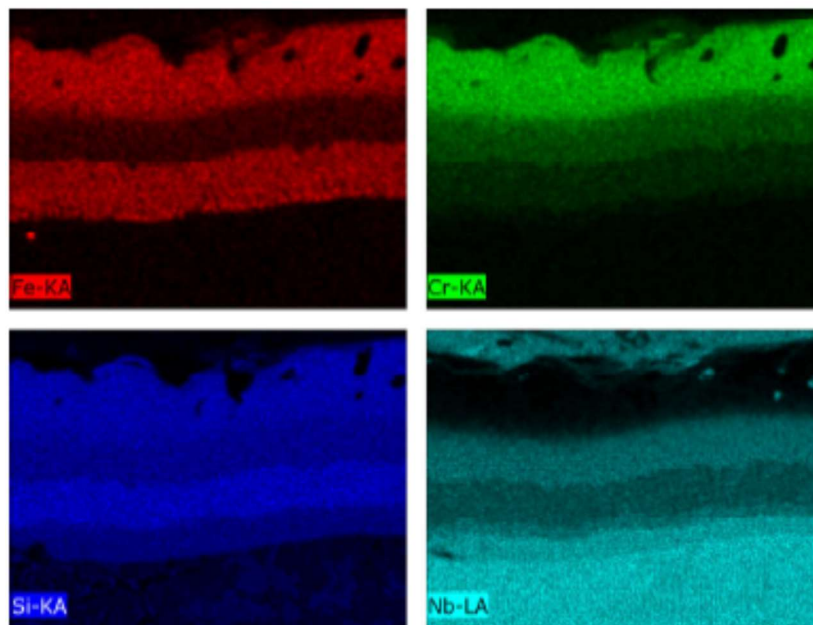


Fonte: Autor

Tabela 9. Composição química dos elementos encontrados na análise via EDS conforme mapeamento mostrado na Figura 44. T: 1200°, t: 36h.

Ponto	Composição
1	Fe <sub>0,27</sub> Cr <sub>0,11</sub> Nb <sub>67,88</sub> Si <sub>36,74</sub>
2	Fe <sub>31,39</sub> Cr <sub>2,38</sub> Nb <sub>33,12</sub> Si <sub>33,11</sub>
3	Fe <sub>22,75</sub> Cr <sub>8,97</sub> Nb <sub>25,08</sub> Si <sub>43,19</sub>
4	Fe <sub>9,15</sub> Cr <sub>22,25</sub> Nb <sub>31,56</sub> Si <sub>37,04</sub>
5	Fe <sub>23,58</sub> Cr <sub>37,91</sub> Nb <sub>1,81</sub> Si <sub>36,70</sub>

Figura 45. Mapeamento de cores realizado via EDS para avaliação da distribuição dos elementos químicos ao longo da camada formada no processo via HAPC. T: 1200°, t: 36h.



Fonte: Autor

Em todos os experimentos realizados foi verificado que o substrato foi revestido por camadas com boa espessura média, homogêneas e que recobriam toda a amostra. Entretanto, observou-se um grande número de trincas em todas as camadas obtidas, o que diminui drasticamente a eficiência de proteção contra oxidação destas camadas. Como esperado a espessura das camadas aumenta com o tempo e a temperatura (Fig. 46).

As amostras submetidas a temperatura de 1100°C apresentaram características similares na formação de camadas, sendo que as amostras submetidas a 12h e 24h



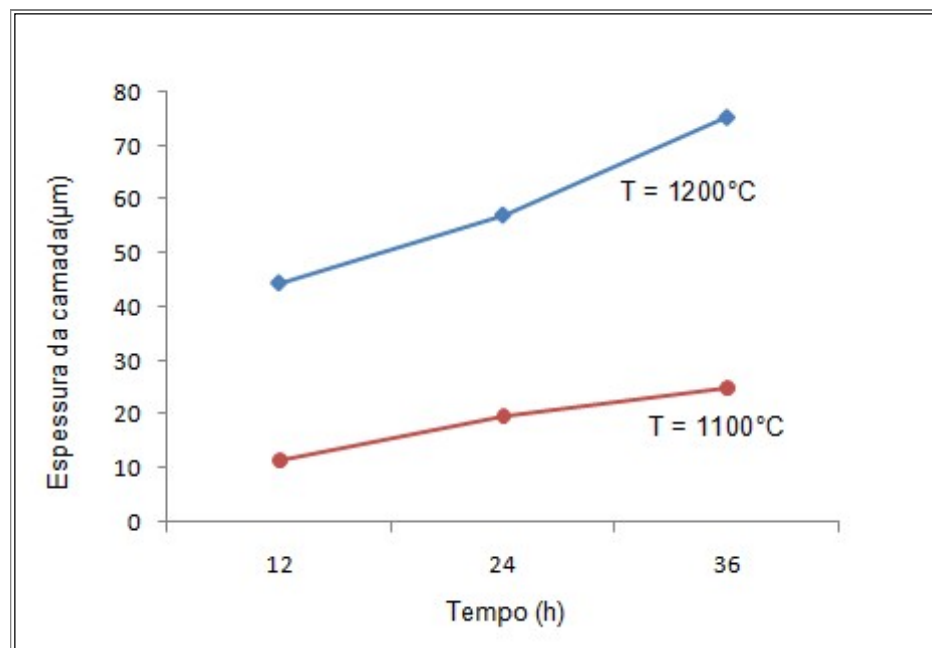
apresentaram 3 camadas com composições aproximadas, enquanto a amostra submetida a 36h apresentou 4 camadas.

O mesmo comportamento foi observado nas amostras revestidas a temperatura de 1200°C para o revestimento, no entanto neste processo, pôde-se observar a presença de 5 camadas distintas.

Pelo mapeamento da composição química realizada via EDS, pôde-se verificar que todos os elementos da liga mãe foram depositados em ambas as temperaturas comprovando-se o esperado durante a simulação termodinâmica onde o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  foi escolhido como o ativador dos processos HAPC deste trabalho nas temperaturas de 1100 e 1200°C, devido às maiores pressões parciais e a maior proximidade entre os haletos ativados.

Ao se comparar a deposição realizada a 1100°C versus 1200°C, verificou-se que a 1100°C a deposição foi inferior, obtendo-se um menor número de camadas com menor espessura, mostrando que os haletos formados tiveram a pressão parcial necessária para a deposição dos elementos conforme demonstrado na simulação termodinâmica, sendo a temperatura de 1200°C a que apresenta a melhor taxa de deposição devido a maior pressão parcial dos haletos formados nessa temperatura.

Figura 46. Espessura média da camada de revestimento em função do tempo, para os experimentos realizados a 1100°C e 1200°C.



Fonte: Autor

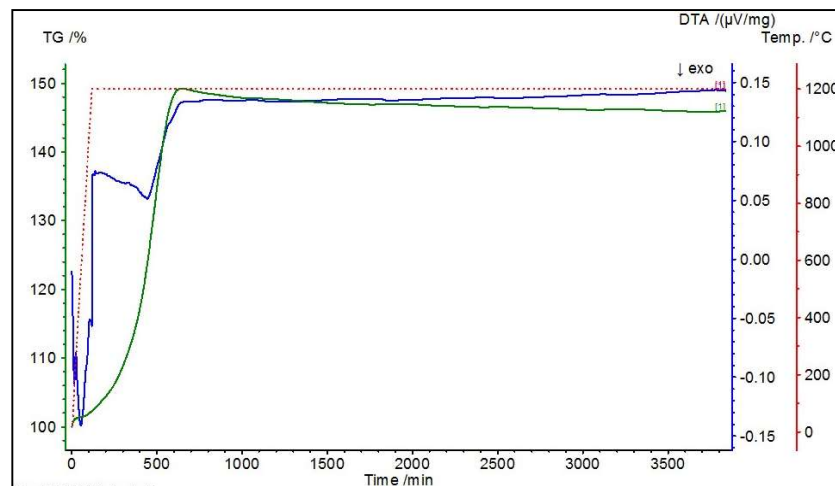


### 5.3. Análise termogravimétrica

As amostras revestidas a temperatura de 1100°C pelo tempo de 12 horas e 1200°C por 36 horas foram submetidas ao ensaio de oxidação isotérmica pelo período de 62 horas a 1.200°C e os resultados estão apresentados nas Figuras 47 e 49, respectivamente.

Em ambos os casos a amostra se decompôs, mostrando que o revestimento não foi eficaz, conforme mostrado nas Figuras 48 e 50. A causa mais provável para que o revestimento não tenha resistido é a presença de trincas em toda a superfície, a qual acaba por expor o substrato à atmosfera oxidante.

Figura 47. Ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1100°C por 12 horas.



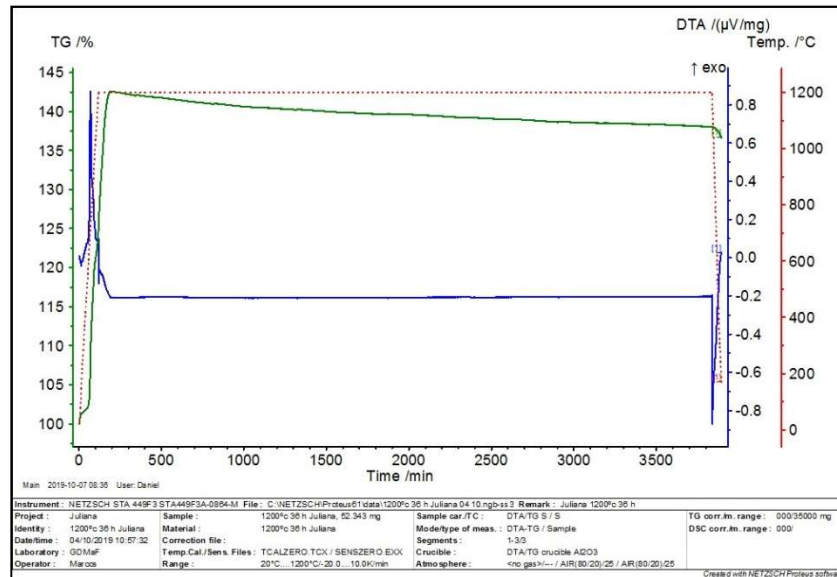
Fonte: Autor

Figura 48. Amostra decomposta após ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1100°C por 12 horas.



Fonte: Autor

Figura 49. Ensaio de oxidação isotérmica realizado por 62 horas em temperatura de 1.200°C na amostra revestida a 1200°C por 36 horas.



Fonte: Autor

Figura 50. Amostra decomposta após ensaio de oxidação isotérmica realizada por 62 horas em temperatura de 1200°C na amostra revestida a 1200°C por 36 horas.



Fonte: Autor

## 6. Conclusões

Todos os experimentos realizados foram eficientes no que diz respeito à formação de camadas homogêneas, que recobriam todo o substrato e com espessuras desejadas, as quais aumentaram com o tempo e temperatura. Nos processos de revestimento, via HAPC, realizados à 1100°C, por 12 e 24h observou-se a formação de um revestimento formado por 3 camadas distintas. Aquele realizado a 1100°C, por 36h apresentou um revestimento formado por 4 camadas com composições distintas. Os revestimentos realizados à 1200°C apresentou um revestimento formado por 5 camadas com composições distintas para 12, 24 e 36h.

É possível verificar pelo estudo de EDS que a distribuição dos elementos químicos, ao longo da espessura das camadas de revestimento, é bastante similar em todas as amostras, onde o Nb se apresenta rico no substrato e decai até chegar à camada mais

externa. O elemento Si se mantém em um patamar quase que constante, uma vez que está presente tanto no substrato, quanto no revestimento. Os elementos Fe e Cr apresentam-se elevados nas superfícies mais externas e vai decaindo à medida que se aproxima do substrato.

Pode-se concluir que as temperaturas e tempos utilizados foram eficazes na formação das camadas protetivas, como esperado ao se analisar os resultados da simulação termodinâmica, no entanto durante o teste de oxidação isotérmica as amostras se decompuseram devido à presença de trincas que passaram por toda a camada até o substrato, expondo o metal base à atmosfera oxidante.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

Como trabalhos futuros pode-se realizar o recobrimento das ligas Nb-Si-B, formadas pelas fases T<sub>2</sub> e Nbss com diferentes taxas de resfriamento, visando a diminuição das trincas nas camadas de recobrimento, que podem ser oriundas dos diferentes coeficientes de expansão térmica entre as fases da camada de revestimento e/ou entre a camada de revestimento e o substrato.

Outra opção seria o revestimento destas ligas utilizando diferentes composições para a liga-mãe e/ou diferentes ativadores.

## **8. Referências bibliográficas**

(ASM Handbook, 1993) Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Página 2301(1993)

(Bewlay, 1995) Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. - Bewlay BP, Lipsitt HA, Jackson MR, Reeder WJ, Sutliff JA. Mater SciEng A 1995;192 (1995)

(Bewlay, 1996 ).The balance of mechanical and environmental properties of a multielement Niobium-Niobium silicide-based in situ composite. Metal - Bewlay BP, Jackson MR, Lipsitt HA (1996)

(BIANCO, 1996) Pack cementation diffusion coatings. In: Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, - BIANCO, R. - Edited by Kurt H. Stern. Chapman & Hall, London (1996)

(Birks, 1991) Environmental effects during application of materials at temperatures above 1200 °C - N. Birks and F. S. Pettit - Materials Science and Engineering Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261 (U.S.A.) (1991)

(Chen, 2007) Deposition of Cr-modified silicide coatings on Nb-Si system intermetallics, - C. Chen, C. Zhou, S. Gong, S. Li, Y. Zhang, H. Xu - Intermetallics. 15 (2007)(Cheng, 2012) Oxidation behaviors of Nb-Si-B ternary alloys at 1100 °C under ambient atmosphere - Jingchang Cheng, Seonghoon Yi , Joon Sik Park Intermetallics 23 (2012)

(Cheng, 2013) Oxidation behavior of Nb-Si-B alloys with the NbSi<sub>2</sub> coating layer formed by a Pack cementation technique – Jingchang Cheng, Seonghoon Yi, JoonSok Park, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 21 (2013)

(English J.J, 1961) Binary and Ternary Phase Diagrams of Nb, Mo, Ta, and W, DMIC Rep. 152 - English J.J., (1961)

(Fernandes, 2002) Thermodynamic modeling of the NbSi system. - Fernandes PB, Coelho GC, Ferreira F, Nunes CA, Sundman B. - Intermetallics (2002)

(Geng, 2006) J. Geng, P. Tsakirooulos, G. Shao, Mater. Sci. Eng. A 441 (2006)

(Geng, 2010) Thermodynamic assessment of the Nb-Si-Mo system- Geng T., Li C., Zhao X., Xu H., Du Z., and Guo C. (2011)

(Goulette, 1996) THE FUTURE COSTS LESS - HIGH TEMPERATURE MATERIALS FROM AN AEROENGINE PERSPECTIVE - M. J. Goulette - Advanced Engineering - Aerospace Group - Rolls-Royce plc (1996)

(Joubert, 2012) The T<sub>2</sub> phase in the Nb–Si–B system studied by ab initio calculations and synchrotron X-ray diffraction - J.-M. Joubert, C.Colinet, G.Rodrigues, P.A.Suzuki, C.A.Nunes, G.C.Coelho, J.-C.- Tedenac f Journal of Solid State Chemistry 190 (2012)

(Katrych, 2004) Structural materials: metal-silicon-Boron. The Nb-rich corner of the Nb-Si-B system. - Katrych S, Grytsiv A, Bondar A, Rogl P, Velikanova T, Bohn M. - J Solid State Chem (2004)

(Kajuch, 1995) Acta Mater.43 (5) - ) J. Kajuch, J. Short, J.J. Lewandowski (1995).

(Knittel, 2013) Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation- S. Knittel, S. Mathieu, L. Portebois, S. Drawin, M. Vilasi - Surface & Coatings Technology 235 (2013)

(Knittel, 2013) Nb<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> coatings to protect niobium and niobium silicide composites against high temperature oxidation - S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi - Surface & Coatings Technology 235 (2013)

(Lepik, 1984) Corrosion of Fe-Cr-Si-B and Fe-Cr-Ni-Si-B Metallic Glasses Containing Various Chromium Concentrations - O. E. LEPIK, B. RAMASWAMI, Y. WASEDA and K. T. AUST - Materials Science and Engineering, 68 (1984)

(Lima, 2004) Determinação da seção isotérmica a 1600° C e da projeção liquidus na região rica em vanádio do sistema V-Si-B - B. B. Lima - tese de doutorado: Departamento de engenharia de Materiais (DEMAR), Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAQNQUIL). (2004)

(Majumdar, 2006) Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum - S. Majumdar, P. Sengupta, G.B. Kaleb, I.G. Sharma - Surface & Coatings Technology 200 (2006)

(Meyer, 1996) M.K. Meyer, M.J. Kramer, M. Akinc, Intermetallics 4 273–281. (1996)

(Nowotny, 1956) Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi<sub>2</sub>-TaSi - Nowotny H., Dimakopoulou E., and Kudielka H., Monatsh. Chem., Vol. 88, 1957, p 180-192 (1956)

(Nowotny, 1957) H. Nowotny, E. Dimakopoulou, H. Kudielka, Monatshefte Fuer Chemie, 88:180, (1957)

(Nowotny, 1960). Aufbau und Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium Legierungen - Nowotny H, Benesovsly F, Rudy E, Wittmann A- . Mh. Chem 1960;5:975 - 90. Bd.(1960)

(Nunes, 2006) Revestimento do Nb e da liga Nb<sub>83</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>7</sub> por Pack Cementation com ligamãe Fe<sub>30</sub>Cr<sub>20</sub>Si<sub>50</sub> e Fe<sub>30</sub>Cr<sub>20</sub>(Si<sub>38,8</sub>B<sub>11,2</sub>) e avaliação da resistência à oxidação cíclica dos materiais produzidos. - Nunes C.A., Vilasi M - Relatório de afastamento EEL-USP (2006)

(Riout, 2009 ) Riout FA, imhoff SD, Sakidja R, Perepezko JH. Acta Materialia ;57: 4600 – 13 (2009)

(Rodrigues, 2004) Lattice parameters and thermal expansion of the T<sub>2</sub>-phase of the Nb-Si-B system investigated by high temperature X-ray diffraction. - Rodrigues G, Nunes CA, Suzuki PA, Coelho GC. Intermetallics 2004; 12:181 - 8. (2004)

(Sakidira, 2001) International Journal of Refractory Metals and Hard Materials - Sakidja R, Myers J, Kim S, Perepezko JH. (2001)

(Schlesinger, 1993) The Nb-Si (Niobium-Silicon) System - M.E. Schlesinger - Journal of phase Equilibria Vol. 14 No 4, (1993)

(Sekido, 2006) N. Sekido, Y. Kimura, S. Miura, F.G. Wei, Y. Mishima, J. Alloys Compd. 425 (2006)

(Subramanian, 1997) Advanced intermetallic alloys—beyond gamma titanium aluminides P.R. Subramanian, M.G. Mendiratta D.M. Dimiduk, M.A. Stucke - Materials Science and Engineering A239–240 (1997)

(Sun, 2011) Thermodynamic modeling of the Nb-rich corner in the Nb-Si-B system - Sun Z., Yang Y., Guo X., Zhang C., and Chang Y.A. (2011)

(Su, 2014) L. Su, L. Jia, J. Weng, Z. Hong, C. Zhou, H. Zhang, Corros. Sci. 88 (2014)

(Su, 2015) An ultra-high temperature Mo–Si–B based coating for oxidation protection of NbSS/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>composites – Linfen Su, Otto Lu-Steffes, Hu Zhang, John H. Perepezko - Applied Surface Science 337 (2015)

(Varama, 2010) S.K. Varama, C. Parga, K. Amato, J. Hernandez, J. Mater. Sci. 45 (2010)

(Vazquez, 2011) High-temperature oxidation behavior of Nb–Si–Cr alloys with Hf additions - Alma Vazquez, S.K. Varma- Journal of Alloys and Compounds 509 (2011)

(Verduzco, 2002) Fatigue behavior of Fe–Cr–Si–B metallic glass wires - J.A. Verduzco, R.J. Hand 1, H.A. Davies - International Journal of Fatigue 24 (2002)

(Vilasi, 1996) Elevated Temperature Coatings: Science and Technologies II, - Vilasi M., Brequel H., Podor R., Steinmetz J. - The Minerals, Metals and Materials Society, (1996)

(Vilasi, 1998) New silicide for new niobium protective coating, - M. Vilasi, M. Francois, R. Podor, J. Steinmetz - Journal of Alloys and Compounds. 264 (1998)



(Yuan, 2013) Vapor phase codeposition of Cr and Si on Nb-base in situ composites by pack cementation process – Bifei Yuan, Yang Li, Min Qiao, Chungen Zhou - Progress in Natural Science: Materials International (2013)

(Wang, 2012) L. Wang, L. Jia, R. Cui, L. Zheng, H. Zhang, Chin. J. Aeronaut. 25 (2012)

(Zelenitsas, 2006) K. Zelenitsas, P. Tsakirooulos, Mater. Sci. Eng. A 416 (2006)

(Zhang, 2015) S. Zhang, X. Guo, Intermetallics 57 (2015)

(Zhao, 2003) Ultrahigh- Temperature Materials for Jet Engines - J.-C. Zhao and J.H. Westbrook, Guest Editors - [www.mrs.org/publications/bulletin](http://www.mrs.org/publications/bulletin) (2003)

(Zhiping, 2011) Thermodynamic modeling of the Nb-rich corner in the Nb-Si-B system Zhiping - Sun a,c, Ying Yang b, Xiping Guo a, Chuan Zhang c, Y. Austin Chang - Intermetallics 19 (2011)