

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO COBRE NOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE NIÓBIO

Renan Henrique Grohs Erthal¹, erthalrenan7@gmail.com

Beatriz Aparecida Pinto², beatriz.aparecida@ufpr.br

Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira³, sofmat@ufpr.br

¹Universidade Federal do Paraná

²Universidade Federal do Paraná

³Universidade Federal do Paraná

Resumo. O Nióbio é um forte candidato para aplicações em altas temperaturas devido a sua boa resistência a fluência nestas condições. Para estas aplicações, o nióbio necessita de revestimentos de silicetos para proteção contra a oxidação. Neste trabalho a pesquisa desenvolvida visa o entendimento da influência do cobre na aceleração da formação das camadas de siliceto, com o intuito de diminuir suas temperaturas de processamento. Processou-se revestimentos de silicetos por pack cementation na temperatura de 900 °C por 6 horas com e sem a adição de cobre. Para os revestimentos modificado com cobre, este elemento foi inserido no sistema por eletrodeposição antes do processamento. Pode-se observar um aumento significativo na espessura dos revestimentos que possuíam o cobre no sistema, o que seria um indicativo de sua influência na aceleração da formação dos silicetos. Uma diminuição na microdureza dos revestimentos de silicetos de nióbio modificados com o cobre foi observada quando comparado aos revestimentos sem este elemento.

Palavras chave: Nióbio. Difusão de Si. Cobre

Abstract. Niobium is a strong candidate for high temperatures applications due to its good creep resistance. For applications in high temperatures, niobium needs silicate coatings for its protection against oxidation. In this article, an understanding of the influence of copper on the acceleration of the formation of silicate layers was addressed, in order to decrease processing temperature. Silicide coatings were processed by pack cementation at 900 °C for 6 hours with and without the addition of copper. For coatings modified with copper, this element was inserted into the system by electrodeposition before processing. A significant increase in the thickness of the coatings modified with copper can be observed, an indication of its influence on the acceleration of the silicide formation. A decrease in microhardness of niobium silicate coatings modified with copper was observed when compared to coatings without this element.

Keywords: Niobium, Diffusion of Si, Copper

1. INTRODUÇÃO

A escassez de materiais para a aplicação em altas temperaturas impulsionou a busca por novos materiais capazes de operarem de forma estável nestes meios. Elevar a eficiência destes equipamentos envolve aumento de temperatura de operação e em consequência necessita-se de materiais que suportem temperaturas mais elevadas do que aquelas que os materiais utilizados atualmente, como as super ligas de níquel. O nióbio é um forte candidato para aplicação em altas temperaturas devido a sua boa resistência a fluência nestas condições, também pelo seu alto ponto de fusão (2477 °C) e sua densidade relativamente baixa (8,57 g/cm³) (LI et al, 2004). Ademais, o Brasil possui 98 % das reservas mundiais de nióbio, tendo suas maiores reservas localizadas nos estados de Minas Gerais e Goiás (BRUZIQUESI et al., 2019).

Além da aplicação em altas temperaturas, o nióbio também é utilizado com outras finalidades, como por exemplo na indústria automobilística como elemento de liga, onde a finalidade é aumentar a resistência mecânica e proporcionar maior segurança ao veículo, além de tornar o automóvel mais leve, devido a menor quantidade de aço utilizada por causa do aumento da resistência mecânica promovida pela adição do nióbio (BRUZINQUESI et al., 2019).

Apesar do nióbio e suas ligas apresentarem boas propriedades mecânicas em altas temperaturas, apresentam uma baixa resistência à oxidação, quando exposto em temperaturas superiores a 500 °C. Isso ocorre porque o Nb em presença de oxigênio forma um filme de óxido não protetor (Nb₂O₅) (VISHWANADH et al., 2013). Como forma de solucionar esse problema, a aplicação de um revestimento protetor que atua como barreira para impedir a infiltração do oxigênio no Nb pode ser usado. Entre as opções de revestimentos, a literatura apresenta que os revestimentos de silicetos são os que apresentam os melhores resultados para o Nb devido a formação de um óxido protetor (SiO₂) quando exposto em altas temperaturas.

Quando o silício é depositado por difusão no nióbio, de acordo com o diagrama de fases há a possibilidade de formação de dois silicetos, $NbSi_2$ e Nb_5Si_3 , sendo esta formação dependente do tempo e/ou temperatura de processamento. A camada de $NbSi_2$ funciona como uma reserva de silício (Si) para o SiO_2 , já a camada de Nb_5Si_3 que se forma entre o $NbSi_2$ e o substrato de Nb, auxilia na formação de uma estrutura de revestimento com um gradiente de propriedades, proporcionando maior tenacidade ao revestimento devido ao seu coeficiente de expansão térmico (CET) intermediário entre as outras camadas (MILANESE et al., 2003) e (VILASI et al., 1998). A literatura apresenta que revestimentos de dupla camada de silicetos possuem um melhor desempenho em altas temperaturas, porém para que ocorra a formação de uma camada contínua de Nb_5Si_3 entre o substrato de Nb e $NbSi_2$, necessita-se que os revestimentos sejam processados em temperaturas superiores a 1200 °C (PINTO, 2019).

Como apresentado, são necessárias altas temperaturas para obtenção de revestimentos de dupla camada de silicetos, por isso, é extremamente importante encontrar formas de diminuir essa temperatura de tratamento térmico por difusão dos revestimentos. O cobre (Cu) tem sido estudado como um elemento possível para a aceleração da formação dos silicetos (LI et al., 2004). Dessa maneira, a utilização do cobre como um elemento de adição no sistema Nb-Si é estudada neste trabalho com o objetivo de analisar como o Cu influencia nos revestimentos de silicetos.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação das amostras

Substratos de Nb comercialmente puro foram retirados de uma chapa de Nb nas dimensões de 10 mm x 10 mm x 3 mm e preparados através de lixamento seguindo a sequência de granulometria de 200#, 320#, 400#, 600# e 1200#, para manter-se uma padronização. Depois disso, substratos de Nb foram imersos e limpos em álcool 98 % com o auxílio de um banho ultrassônico.

3.2. Processamento dos revestimentos

Os revestimentos foram processados utilizando-se dois sistemas, Nb-Si e Nb-Cu-Si, para fins de comparação e análise da interferência do Cu na difusão do Si. Os processamentos foram realizados em temperatura de 900°C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento e após as 6 horas de processamento, uma taxa de resfriamento de 15 °C/min. Utilizou-se no forno uma atmosfera circulante de argônio.

Para que seja possível fazer a difusão do silício no nióbio necessita-se de uma mistura de pós, denominada pack mistura. Utilizou-se a composição de 15% de Si, 5% de NH_4F e 80% de Al_2O_3 . A pack mistura foi preparada por 30 minutos em um misturador do tipo Y.

3.2.1 Processamento dos revestimentos no sistema Nb-Si

Antes do processamento a pack mistura permaneceu 1 hora na estufa em temperatura de 80°C, para a retirada de umidade. Depois de seca inseriu-se a pack mistura, juntamente com os substratos de Nb, em um cadinho de 40 cm de altura até seu total preenchimento e vedou-se este sistema com uma argila cerâmica. Este sistema foi levado a estufa por 3 horas, também em temperatura de 80°C, para o secamento da argila e posteriormente este cadinho menor foi inserido em um cadinho de 100 cm de altura, o qual também foi totalmente preenchido com a pack mistura e selado com a argamassa cerâmica, a fim de evitar o contato do nióbio com o oxigênio e manter durante todo o processamento uma atmosfera de haletos.

Após o secamento total da argila, 3 horas, esse sistema foi levado ao forno para a realização do processamento dos revestimentos.

3.2.2 Processamento dos revestimentos no sistema Nb-Cu-Si

Neste sistema o substrato de nióbio foi revestido com Cu por eletrodeposição anteriormente ao processo apresentado no tópico 2.2.1. Para a realização da eletrodeposição utilizou-se uma solução de 150 g/L de sulfato de cobre ($CuSO_4$), 30 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água destilada.

O substrato de nióbio foi posicionado como ânodo e o eletrodo de platina como cátodo um em frente ao outro com uma distância de 20 mm de separação. o sistema foi induzido por uma fonte de corrente com 0,5 mA por 5 minutos, resultando em revestimentos de cobre de aproximadamente 14 μm sobre o nióbio.

Posteriormente seguiu-se os passos detalhados no tópico 2.2.1.

3.3. Caracterização dos revestimentos

Para a análise dos revestimentos, amostras foram cortadas na seção transversal, embutidas e preparadas para microscopia através de lixamento seguindo a sequência de granulometria de 200#, 320#, 400#, 600# e 1200#.

Posteriormente realizou-se o polimento de diamante nas granulometrias de 6 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm . A análise das imagens foi realizada através de um microscópio confocal modelo LEXT OLS4000 da marca Olympus.

Os ensaios de microdureza utilizaram um microdurômetro HMV-2T Shimadzu com um penetrador Vickers e uma carga de 0,2 Kgf. Realizou-se 10 identações somente no comprimento da camada de NbSi_2 .

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O revestimento de siliceto processado a 900 °C por 6 horas apresentou apenas a formação do siliceto NbSi_2 , “Fig. 1 – a”, o que já era previsto pelo diagrama de fases em equilíbrio do sistema Nb-Si e também através de trabalhos apresentados na literatura, que mostram que revestimentos de silicetos processados em temperaturas menores que 1200 °C formam apenas uma camada de siliceto contínua (NbSi_2) (VISHWANADH et al., 2013), (XIAO, 2006) e (PINTO, 2019). Com a adição de Cu o revestimento processado a 900 °C apresentou uma espessura muito maior do que a espessura do revestimento sem a adição de Cu, “Fig. 1 – b”, o que seria um indicativo de sua influência na aceleração da síntese dos silicetos, sendo as espessuras de 34,26 μm e 141,74 μm para o sistema Nb-Si e Nb-Cu-Si respectivamente.

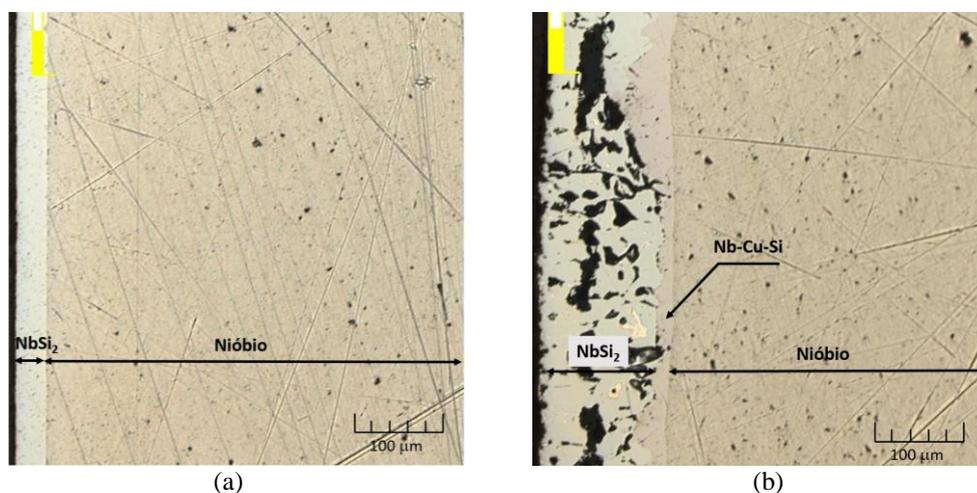


Figura 1. Revestimentos de silicetos processados a 900 °C por 6 h no sistema (a) Nb-Si e (b) Nb-Cu-Si (Os autores, 2020)

Pode-se observar que o revestimento processado com a adição de cobre possui em sua estrutura uma camada intermediária com Cu entre o NbSi_2 e o substrato de Nb. Pinto (2019) analisou a influência do cobre nos revestimentos de silicetos processados por pack cementation a 800 °C e 1000 °C por 6 horas, e identificou que em 1000 °C havia a formação desta camada, de composição ternária, contendo os três elementos presentes no sistema, Nb, Cu e Si. Ganglberger (1968) identificou esta fase como $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$. Uma melhor visualização desta fase pode ser vista na “Fig. 2” com uma maior ampliação deste revestimento.

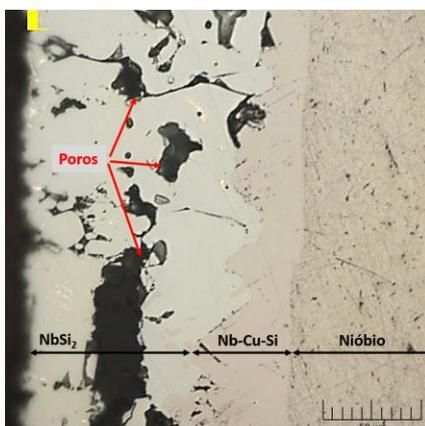


Figura 2. Revestimento processado a 900 °C por 6 horas no sistema Nb-Cu-Si (Os autores, 2020)

Não é possível afirmar se houve a formação da camada do siliceto Nb_5Si_3 devido ao tamanho desta camada ser muito inferior ao das outras. Para uma melhor análise será necessária a realização de microscopia eletrônica de varredura e EDS. Entretanto, Pinto (2019) identificou em seu trabalho a formação de Nb_5Si_3 entre a camada ternária e o substrato de Nb quando os revestimentos foram processados a 1000 °C, o que já não ocorreu nos revestimentos processados a 800 °C. A autora comenta que os revestimentos processados a 800 °C sofreram deslocamento pois sua estrutura era composta por Cu_3Si entre a camada de $NbSi_2$ e o substrato de Nb, o que impôs uma grande diferença de CET no revestimento ocasionando o seu deslocamento. Dessa forma, considerando que não se identifica a formação de siliceto de Cu, pode-se levantar a hipótese de que com a formação da camada ternária também ocorreu a formação de Nb_5Si_3 nos revestimentos processados a 900 °C neste trabalho, devido a integridade em que apresentam.

A camada de $NbSi_2$ dos revestimentos do sistema Nb-Cu-Si também apresentaram poros e trincas em sua estrutura, como ilustrado na “Fig. 2”, apesar de não ocorrer o deslocamento do substrato. As trincas podem ser associadas a maior espessura da camada deste siliceto de baixa tenacidade. Entretanto a formação de porosidade nestas condições de processamento, pode ser relacionada com o caráter exotérmico da formação dos silicetos, agora formados em maior quantidade. Um estudo mais aprofundado é necessário para um melhor entendimento deste fenômeno de aumento de temperatura no sistema durante a síntese dos diferentes silicetos.

Quando analisado a microdureza da camada $NbSi_2$ dos revestimentos, observou-se que a adição de cobre no sistema resulta numa diminuição na microdureza. A média de 1375,3 HV para o sistema Nb-Si está de acordo com a literatura e 843,7 HV para o sistema Nb-Cu-Si. As idetações foram realizadas nas regiões da camada de $NbSi_2$ que não possuíam poros.

4. Conclusão

Nas condições de processamento utilizadas no presente trabalho que analisou o efeito do Cu em revestimentos de silicetos de Nb pode-se concluir que:

- Revestimentos processados com a adição de cobre no sistema apresentam uma maior espessura do que revestimentos no sistema Nb-Si, indicativo da influência deste elemento na aceleração da síntese dos silicetos;
- Revestimentos com cobre exibem uma camada de um composto ternário, provavelmente $Nb_5Cu_4Si_4$ entre $NbSi_2$ e o substrato de Nb;
- Quando adicionado ao sistema, o cobre tende a diminuir a microdureza da camada de $NbSi_2$.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Universidade Federal do Paraná e ao CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- BRUZIQUESI, C. G. O. et al. "Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil". *Quimica Nova*, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.
- GANGLBERGER, E. "Crystal structure of $Nb_5Cu_4Si_4$ ". *Monatshefte fuer Chemie*, v. 99, p. 549–556, 1968.
- LI, M. et al. Effect of Copper Addition on the Niobium Disilicide Coatings by Pack Cementation. *Materials Transactions*, v. 45, n. 8, p. 2785–2787, 2004.
- MILANESE, C. et al. "Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples". *Acta Materialia*, v. 51, n. 16, p. 4837–4846, 2003.
- PINTO, B. A. "Revestimentos de silicetos de nióbio para a melhoria da resistência à oxidação por pack cementation". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2019.
- VILASI, M. et al. "Phase equilibria in the Nb-Fe-Cr-Si System". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 269, n. 1–2, p. 187–192, 1998.
- VISHWANADH, B. et al. "A study on the oxidation behavior of Nb alloy (Nb-1 pct Zr-0.1 pct C) and silicide-coated Nb alloys". *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 44, n. 5, p. 2258–2269, 2013.
- XIAO, L.-R. et al. "Morphology, structure and formation mechanism of silicide coating by pack cementation process". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 16, p. s239–s244, 2006.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.