

## DOUBLE PACK CEMENTATION: UMA TÉCNICA DE PROCESSAMENTO PARA REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE NÍOBIO

Beatriz Aparecida Pinto<sup>1</sup>

Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira<sup>2</sup>

Universidade Federal do Paraná<sup>1,2</sup>

beatriz.aparecida@ufpr.br, sofmat@ufpr.br

**Resumo.** Revestimentos de silicetos são uma opção para proteger ligas de Nb contra a oxidação. Entretanto, o processamento eficaz destes revestimentos em altas temperaturas impõe a necessidade de um procedimento que impeça a interação do nióbio com elementos contaminantes, em particular o oxigênio, devido a alta susceptibilidade do Nb de sofrer severa oxidação. Esse trabalho apresenta uma técnica desenvolvida com o objetivo de evitar a contaminação no processamento de revestimentos em altas temperaturas, nominada como Double pack cementation, a qual garante a estanqueidade do sistema no processamento de Nb com menor dependência da atmosfera do forno. O procedimento envolve o uso de dois cadinhos com o intuito de criar uma atmosfera de haletos em ambos os cadinhos, de forma que caso a vedação do cadinho interno falhe, não se perca a pressão de vapor dos haletos e nem o gradiente de composição em relação ao substrato. O procedimento foi testado no processamento de revestimentos de silicetos em nióbio a 1000 °C por 6 horas. A estanqueidade e eficiência do procedimento foi confirmada com a formação de camada única NbSi<sub>2</sub> na superfície do Nb sem a presença de óxidos. Foi realizada a análise dos revestimentos através de MEV, EDS e DRX.

**Palavras chave:** Pack cementation. Double pack cementation. Nióbio. Silicetos. Altas temperaturas.

### 1. INTRODUÇÃO

O processamento de revestimentos em altas temperaturas envolve diversos desafios, entre eles, garantir que não ocorra contaminação do substrato por elementos como o oxigênio, hidrogênio, etc., antes e durante a formação do revestimento. Em materiais como o nióbio, que apresenta elevada solubilidade do oxigênio em altas temperaturas e exibe uma degradação catastrófica do material por oxidação em temperaturas elevadas, a necessidade de uma técnica que permita a formação do revestimento de proteção sem a contaminação do substrato de nióbio é crucial. O nióbio, assim como outros metais refratários, é suscetível ao fenômeno de *pesting*, que ocasiona a degradação através da difusão de oxigênio em temperaturas elevadas, iniciando a oxidação, em ligas de nióbio, a aproximadamente 500 °C (Majumdar *et al.*, 2010). A necessidade da aplicação de revestimentos protetores no nióbio surge como uma solução para o problema de oxidação, sendo isto de extrema relevância, considerando que este metal apresenta-se como um forte candidato para a aplicação em altas temperaturas utilizadas na indústria aeronáutica e aeroespacial, devido suas boas propriedades mecânicas neste meio, como resistência à fluência, densidade relativamente baixa (8,57 g/cm<sup>3</sup>) e similar as super ligas de níquel, e alto ponto de fusão (2468 °C). Entre os processos de revestimento, a técnica *Halide activated pack cementation* (HAPC) é o processo mais utilizado para a aplicação de revestimentos protetores em materiais de alta temperatura (Levine e Caves, 1974) e (Majumdar *et al.*, 2010).

A técnica de *pack cementation* é amplamente utilizada para o processamento de revestimentos em materiais de alta temperatura devido ao custo competitivo, simplicidade e praticidade, além da possibilidade de deposição de vários elementos simultaneamente e a aplicabilidade para componentes estruturais de geometrias e tamanhos diversos. A técnica envolve a deposição de elementos como alumínio, cromo, silício, entre outros, na superfície e subsequente difusão e interação com metal do substrato. Estes elementos favorecem a formação de óxidos estáveis, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, que oferecem boa aderência, baixa taxa de crescimento e estrutura compacta que impede a difusão de íons de oxigênio através dos filmes de óxido (Bianco, *et al.*, 1991). O processo ocorre através da imersão do substrato em uma mistura de pós chamada pack mistura, que contém o elemento a ser depositado, um haleto de sal ativador e um material inerte. No caso do nióbio, os revestimentos de silicetos são considerados os melhores materiais disponíveis para a proteção contra a oxidação deste metal devido ao caráter protetor do óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), formado em altas temperaturas, o qual age como uma barreira para a difusão do oxigênio no nióbio (Perkins e Meier, 1990) e (Schneider, 1992).

Na *pack cementation* os elementos citados são colocados dentro de um recipiente que é vedado, ou semi vedado, e posteriormente aquecido a uma temperatura elevada (700°C - 1500°C) em um forno com atmosfera controlada. A temperatura e o tempo de exposição são controlados de acordo com as características desejadas no revestimento, como espessura e formação de fases, entre outras (Majumdar *et al.*, 2010). Na temperatura de processamento, o elemento a ser

difundido reage com o ativador para produzir haletos voláteis que se difundem através da fase gasosa da pack mistura e se depositam no substrato. O revestimento é formado por reações de redução dos vapores de haletos metálicos que depositam o elemento na superfície do substrato e então ocorre difusão no estado sólido pela interação com o substrato metálico. O revestimento é constituído por uma ou mais camadas que agem como reservatório (tipicamente silicetos, aluminetos, etc) que garantem a continuidade do filme de óxido protetor fornecendo alumínio, silício, etc “sob demanda” dependendo das condições de serviço do componente.

A alta temperatura de processamento utilizada na técnica de *pack cementation* incentiva processos de difusão tanto em ambiente gasoso como no estado sólido, impondo um maior rigor no controle do sistema quando se realiza o processo de revestimentos em materiais mais susceptíveis de sofrer oxidação, como é o caso do nióbio, Fig. 1.

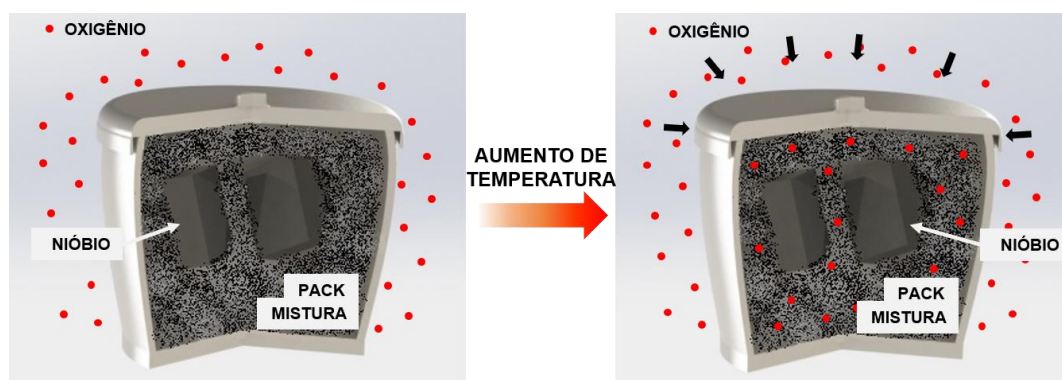


Figura 1. Representação do processamento de pack cementation com o aumento da temperatura, indicando a entrada de oxigênio (setas pretas) na pack mistura. (As autoras, 2021)

Neste contexto, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma técnica competitiva às utilizadas na literatura, denominada pelos autores de *Double pack cementation*, baseando-se nos princípios da *pack cementation*. Esta técnica faz o uso de dois cadinhos para garantir a estanqueidade do sistema e o processamento de revestimentos de silicetos de nióbio com a presença de contaminantes reduzida para teores que não interferem em sua formação e desempenho. A utilização de segundo cadinho externo, também contendo a pack mistura, tem por objetivo criar uma barreira a interação com o oxigênio. Em caso de quebra da vedação do cadinho menor impõe-se que a interação ocorra entre atmosferas de haletos.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Preparação do processamento

A mistura de pós utilizada como pack mistura na formação do revestimento possui a composição de 15% de Si, 5% de  $\text{NH}_4\text{F}$  e 80% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Antes do processamento esta mistura permaneceu por 1 hora em uma estufa com temperatura de 80 °C para sua secagem e depois foi inserida dentro de um cadinho de porcelana com 40 mm de altura (cadinho interno). Para efeitos de teste um substrato de nióbio cortado nas dimensões de 10 x 10 x 2 mm<sup>3</sup> foi imerso na pack mistura e posteriormente o cadinho foi fechado e parcialmente vedado com uma argamassa cerâmica. Este conjunto permaneceu a 80°C por 3 horas na estufa para secagem da argamassa cerâmica antes de ser posicionado na segunda caixa (cadinho externo).

Como caixa externa utilizou-se um cadinho de porcelana com 100 mm de altura. Uma ilustração deste sistema pode ser observada na Fig. 2. O cadinho interno já vedado contendo as amostras de nióbio foi inserido nesta caixa externa, a qual teve seu volume preenchido também com a pack mistura de forma a cobrir o cadinho interno. Na sequência esta também foi selada com a argamassa cerâmica, seguindo procedimento já descritos. Esse conjunto contendo os dois cadinhos foi levado ao forno para o processamento dos revestimentos sobre o nióbio metálico.

Programou-se o forno para uma temperatura de patamar de 1000 °C e rampa de aquecimento e resfriamento após o patamar de 15°C/min com atmosfera circulante de argônio. O tempo de patamar foi programado para 6 horas. Após o processamento, quando o forno atingiu a temperatura ambiente, o conjunto foi retirado do equipamento e aberto para a retirada do cadinho contendo o substrato revestido.

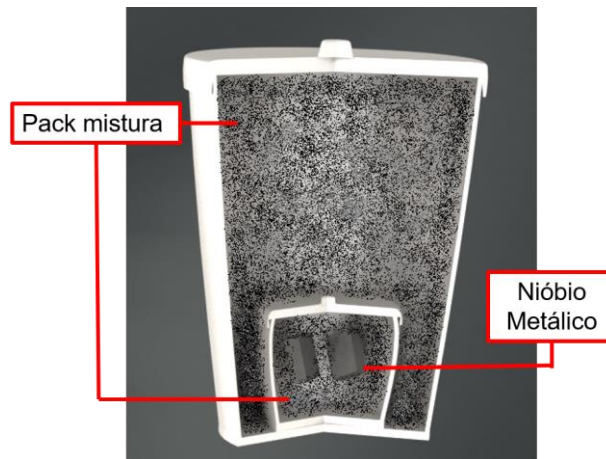


Figura 2. Representação do processamento de Double pack cementation. (As autoras, 2021)

## 2.2. Caracterização dos revestimentos

Para a caracterização das fases dos revestimentos como processados foram realizados ensaios de DRX no difratômetro Shimadzu DRX-7000, utilizando-se radiação incidente  $\text{CuK-}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ), corrente de 20,0 mA, tensão de 40KV.

Também foi realizada a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfil de composição química por análise semiquantitativa de composição através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na seção transversal dos revestimentos.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Processamento dos revestimentos

Após o resfriamento até a temperatura ambiente e abertura dos cadinhos, seguiu a extração do cadinho interno da pack mistura onde estava imerso. Observa-se que parte da pack mistura aderiu na tampa do cadinho interno. Para análise da eventual contaminação e oxidação da pack mistura o cadinho interno foi quebrado, Fig. 3. Análise visual da pack mistura revela um aspecto similar ao da condição antes do processamento, Fig.4, em particular se destaca o tom de cinza que contrasta com pack misturas mais escuras, típicas de excesso de oxigênio. A retirada das amostras de nióbio e análise da superfície permite identificar um aspecto típico do processamento dos revestimentos, com a perda de brilho na superfície e não se identificam sinais de oxidação. Isto seria um indício de que o substrato de nióbio não teve contato com o oxigênio durante o processamento pois devido a oxidação severa do nióbio em altas temperaturas, isto poderia ser notado através da mudança de aspecto do substrato, que sofreria *pestring oxidation* e apresentaria uma superfície esbranquiçada e porosa.



Figura 3. Fotografia do cadinho menor aberto após processamento dos revestimentos por Double pack cementation. A pack mistura do cadinho maior depositou-se na superfície do cadinho menor. (As autoras, 2021)

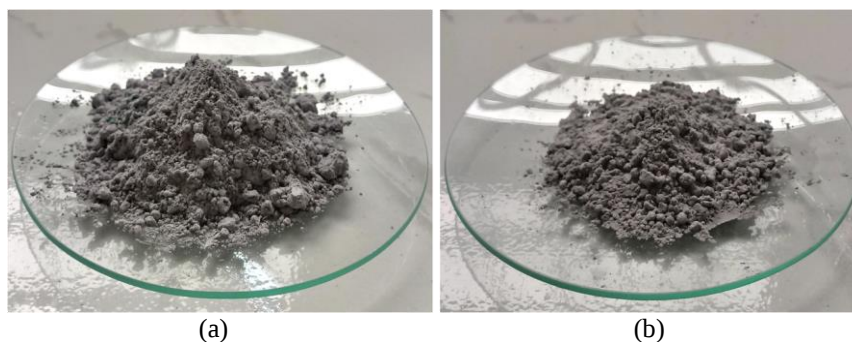


Figura 4. Aspecto da pack mistura do cadinho menor (a) antes e (b) após o processamento por Double pack cementation que revela um aspecto similar ao da condição antes do processamento, indicando que não houve a interação com elementos contaminantes. (As autoras, 2021)

### 3.2. Análise dos revestimentos

Para verificar se os revestimentos de siliceto de nióbio não sofreram interferência de elementos contaminantes, como o oxigênio, realizou-se o ensaio de DRX na superfície do revestimento, o qual pode ser visto na Fig.5. Análise dos resultados confirma a formação do siliceto  $\text{NbSi}_2$  na superfície do revestimento. A presença de camada de  $\text{NbSi}_2$  na superfície de revestimentos de silicetos é esperada nas condições e temperatura utilizadas, como prevê o diagrama de fases Nb-Si e é reportado na literatura (Schlesinger *et al.*, 1993), (Sun *et al.*, 2019) e (Vishwanadh *et al.*, 2013). Se destaca a ausência de óxidos na superfície,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou outras estequiometrias metaestáveis do óxido de nióbio.

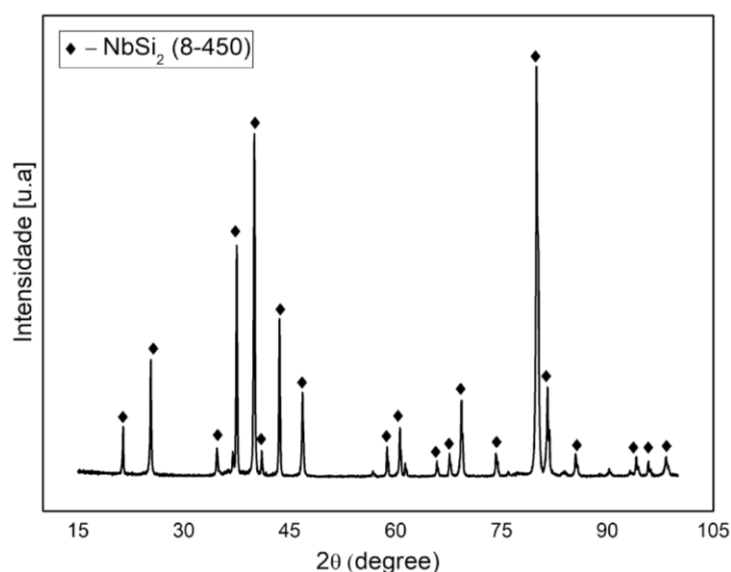


Figura 5. Difratoograma da superfície do revestimento processado a 1000 °C por 6 h por Double pack cementation. (As autoras, 2021)

Maior detalhamento da análise dos revestimentos processados por *Double pack cementation* foi obtida da análise da microestrutura na seção transversal do revestimento, na Fig. 6a, que confirma a formação de revestimento com camada única do siliceto, o  $\text{NbSi}_2$ . A eficiência do procedimento de *Double pack cementation* pode ser observada no perfil químico para nióbio, silício e oxigênio na seção transversal do revestimento, Fig. 6b. A análise semiquantitativa de composição química do revestimento mostra que este é composto por 63 % de Si, 33 % de Nb e 4 % de O. Essa composição é muito similar a apresentada na literatura (Vishwanadh *et al.*, 2013) e confirma a estequiometria com o siliceto formado. Cabe destacar que conforme apresentado no perfil de composição, o substrato de nióbio contém um percentual elevado de oxigênio em solução sólida, sendo possível concluir que a porcentagem deste elemento no revestimento pode ser resultado da difusão a partir do substrato de nióbio.

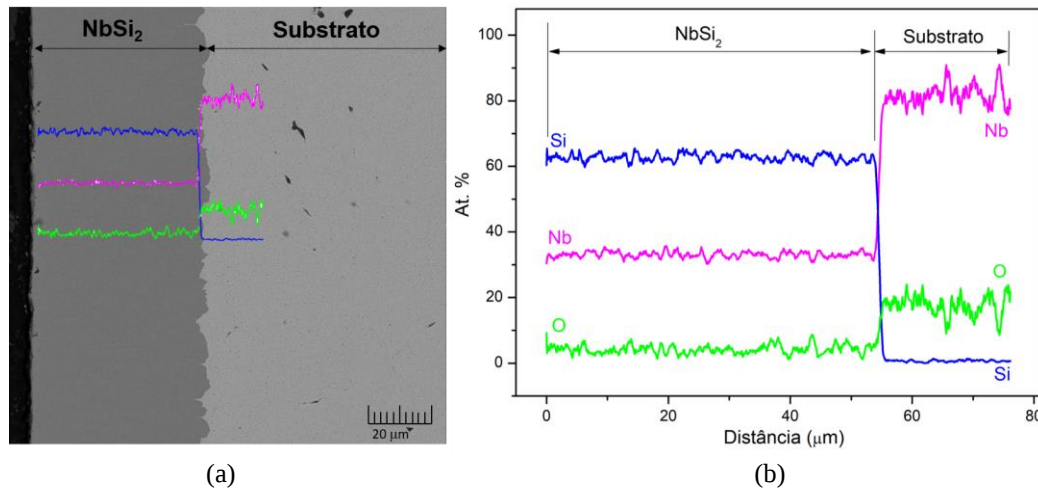


Figura 6. MEV do revestimento processado a 1000 °C por 6 h por *Double pack cementation* (a) e perfil de composição química (b). (As autoras, 2021)

#### 4. CONCLUSÃO

Nas condições de teste utilizadas neste trabalho que desenvolveu a técnica de *Double pack cementation* para processamento de revestimentos protetores de nióbio, é possível concluir que o procedimento de *Double pack cementation* permite a formação de revestimentos de siliceto de nióbio em temperaturas elevadas sem a interferência de elementos contaminantes, como o oxigênio.

*Double pack cementation* é um procedimento que impõe a interação entre atmosferas de haletos, evitando a contaminação da atmosfera de cementação.

O *Double pack cementation* é um procedimento eficaz para evitar o contato do substrato de nióbio com o oxigênio, o que sucederia em sua degradação antes da formação do revestimento de siliceto.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a Capes, ao CNPq e a Universidade Federal do Paraná.

#### 4. REFERÊNCIAS

- Bianco, R., Harper, M. A. e Rapp, R. A., 1991. "Codepositing elements by halide-activated pack cementation". *JOM*, Vol. 43, p. 68–73.
- Goward, G. W. e Boone, D. H., 1971. "Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys". *Oxidation of Metals*, Vol. 3, n. 5, p. 475–495.
- Levine, S. R. e Caves, R. M., 1974 "Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100". *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 121, n. 8, p. 1051–1064.
- Majumdar, S. *et al.*, 2010. "Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium". *Applied Surface Science*, Vol. 257, n. 2, p. 635–640, 2010.
- Perkins, R. A. e Meier, G. H., 1990. "The oxidation behavior and protection of niobium". *JOM*, Vol. 42, n. 8, p. 17–21.
- Schlesinger, M., Okamoto, H. e Gokhale, A., 1993. "The Nb-Si (niobium-silicon) system". *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 14, n. 4, p. 502–509.
- Schneider, S. G., 1992. "Revestimento antioxidante para o nióbio em altas temperaturas". *Dissertação de Mestrado: Universidade de São Paulo*.
- Sun, J. *et al.*, 2019. "Different oxidation protection mechanisms of HAPC silicide coating on niobium alloy over a large temperature range". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 790, p. 1014–1022.
- Vishwanadh, B., *et al.*, 2013. "A study on the oxidation behavior of Nb alloy (Nb-1 pct Zr-0.1 pct C) and silicide-coated Nb alloys". *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Vol. 44, n. 5, p. 2258–2269.

#### 5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

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

## Double pack cementation: a processing technique for niobium silicide coatings

Beatriz Aparecida Pinto<sup>1</sup>

Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira<sup>2</sup>

Federal University of Paraná<sup>1,2</sup>

beatriz.aparecida@ufpr.br, sofmat@ufpr.br

**Abstract.** Nb silicide coatings are an option to protect Nb alloys against oxidation. However, the effective processing of these coatings at high temperatures imposes the need for a procedure that prevents the interaction of niobium with contaminating elements, in particular oxygen, due to the high susceptibility of Nb to undergo severe oxidation. This work presents a technique developed with the objective of avoiding contamination in the processing of coatings at high temperatures, called Double pack cementation, which guarantees the tightness of the system in the processing of Nb with less dependence on the furnace atmosphere. The procedure involves the use of two crucibles in order to create an atmosphere of halides in both crucibles, so that if the internal crucible seal fails, the halide vapor pressure and composition gradient are not lost relative to the substrate. The procedure was tested in the processing of niobium silicide coatings at 1000 °C for 6 hours. The tightness and efficiency of the procedure was confirmed with the formation of a single NbSi<sub>2</sub> layer on the Nb surface without the presence of oxides. The analysis of the coatings was carried out using SEM, EDS and XRD.

**Keywords:** Pack cementation. Double pack cementation. Niobium. Silicides. High temperature.

### RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.