

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE "COATING", À BASE DE SILICETO, EM NIÓBIO

S.G. SCHNEIDER⁽¹⁾, D.G. PINATTI⁽¹⁾, U.U. GOMES⁽²⁾

- (1) FTI/CEMAR - Fundação de Tecnologia Industrial, Centro de Materiais Refratários - Polo Urbo-Industrial, Gleba AI-6 - 12600 - Lorena-SP
(2) UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Departamento de Física - 59072 - Natal - RN

RESUMO

O nióbio e suas ligas se destacam dentre os metais refratários pelo seu alto ponto de fusão (2500°C), pelas suas ótimas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Porém sua alta velocidade de oxidação em temperaturas acima de 500°C, limita a sua condição de trabalho. Este problema pode ser contornado com a adição de elementos de liga ou com um recobrimento superficial que impeça a infiltração do oxigênio. Neste trabalho são apresentados: 1) A preparação do recobrimento ("coating") pela formação de uma lama ("slurry") composta de pós metálicos (Fe, Cr, Si) e carboximetil celulose (CMC) como plastificante, aplicada ao substrato por imersão, sendo sintetizada a uma temperatura de 1500°C durante 1 hora em atmosfera inerte (hélio); 2) Caracterização do recobrimento através de análise microestrutural, microscopia eletrônica de varredura e raio-X; 3) Testes de oxidação como teste de tocha e teste de oxidação cíclica lenta, visando aplicações até 1800°C.

1. INTRODUÇÃO

A importância tecnológica dos metais refratários deriva de seu alto ponto de fusão (<1875°C), tornando-os capazes de serem usados em temperaturas mais altas que aquelas conseguidas em outros materiais, como superligas a base de níquel (Ni) e cobalto (Co).

Infelizmente, o ponto de fusão por si só não é suficiente para indicar um metal como de uso na engenharia de materiais em altas temperaturas. Por exemplo em temperaturas de interesse, isto é, acima de cerca de 1100°C, o molibdênio (Mo) oxidado forma MoO₃ gasoso, o nióbio (Nb) oxidado forma Nb₂O₅ e o tântalo (Ta) oxidado forma Ta₂O₅. Como em muitas aplicações de ligas metálicas refratárias o ambiente é oxidante, a degradação ambiental é uma desvantagem para aplicação desses materiais.

Dentre os metais refratários o Nb, Ta, Mo e W têm recebido maior atenção da comunidade metalúrgica. As ligas de Nb lideram a maior parte da atenção, porque o Nb é caracterizado por sua baixa massa específica, pequena seção transversal de absorção de nêutrons e alta temperatura crítica super-

condutora, além dos mais baixos pontos de fusão, condutividade térmica e módulo de elasticidade, como pode ser visto na tabela 1, segundo Kawai [5].

R.A. Perkins e Gerald H. Meier [3] em trabalho recente, 1990, concluem que, apesar de muitos anos de esforço, pesquisadores foram incapazes de desenvolver uma liga de Nb para aplicação em alta temperatura com habilidade para formar uma película de óxido protetora. Os "coatings" têm sido considerados para fornecer proteção à oxidação ao Nb e sua ligas.

Numerosas técnicas e combinações de técnicas são usadas na fabricação de sistemas de coatings. Algumas delas envolvem estágios de tratamentos subsequentes tais como redução por hidrogênio, difusão por recozimento, sinterização e densificação, e infiltração dos poros.

Os "coatings" a base de silicetos são considerados como os melhores materiais para a proteção das ligas de Nb. Os "coatings" de silicetos de Nb modificados com Cr e Fe ou Ti desenvolvidos por Priceman e Sama [1] em 1965, têm sido padrão na indústria dos últimos 25 anos. Em 1968, Priceman e Sama [2] apresentaram um estudo de otimização das composições anteriormente desenvolvidas chegando à conclusão que Si-20Cr-20Fe apresenta o melhor conjunto de características para proteção à oxidação em altas temperaturas.

Os estudos de "coatings" resistentes à oxidação para proteção de ligas de Nb foram revisados recentemente, 1989, por C. M. Parker [4].

Este trabalho tem por objetivo a produção de um "coating" a base de Si-20Cr-20Fe sobre cupons de Nb e posterior caracterização visando eficiência, praticidade e economia para futuras aplicações em temperaturas superiores a 1500°C.

PROPRIEDADES	Nb	Mo	Ta	W
Ponto de fusão, °C	2468	2610	2996	3410
°F	4474	4730	5425	6170
Massa específica, g/cc	8,57	10,22	16,6	19,3
1 lb/cu in	0,31	0,369	0,60	0,697
Seção transversal absorção nêutrons Barns/átomo	1,1	2,4	21,3	19,2
Expansão térmica in/in/°F x 10 ⁶				
RT - 400°C	4,0	3,0	3,7	2,25
RT - 2000°C	4,4	3,3	3,9	2,45
Condutividade térmica BTU/ft ² /hr/°F/ft				
temperatura ambiente	26	80	33	80
2000°F	36	58	43	63
Módulo de elasticidade, psi x 10 ⁶				
temperatura ambiente	15	46	27	58
2000°F	12	28	24	52
Temperatura crítica supercondutora K	9,46	-	4,48	-
Ponto de fusão no estado sólido				
°C	1490	795	1890	1473
°F	2714	1463	3434	2683

Tabela 1 - Tabela das propriedades comparativas dos principais metais refratários, segundo Kawai [5]

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A técnica utilizada neste trabalho é a lama fundida ("slurry") por suas vantagens, como exemplo, capacidade de revestir formas complexas, além das facilidades técnicas intrínsecas do processo.

As matérias-primas utilizadas foram pós metálicos elementares, grau para análise (P.A.), de Fe, Si e Cr com granulometria inferior a 500 mesh. A lama é obtida pela mistura desses pós, em um agitador mecânico Fisoton, com um verniz orgânico. O verniz orgânico utilizado para obtenção da lama é o carboxi metil celulose (CMC), muito utilizado na colagem de cerâmica.

As superfícies dos cupons de Nb, 20x25 mm e 2 mm de espessura, foram limpas superficialmente por um ataque químico em solução de uma parte de HF concentrado e uma parte de HNO₃ concentrado e uma parte de água, os quais tiveram primeiramente suas superfícies, cantos e bordas lixadas manualmente.

A lama é aplicada aos cupons, cuja superfície já foi cuidadosamente preparada, por imersão e são colocados para secar em estufa (50°C).

Depois de seco, o cupom revestido é levado

para um tratamento térmico a 1500°C durante 1 hora em atmosfera inerte (hélio). Durante esse tratamento ocorre a evaporação do CMC, a sinterização dos pós que compõem o "coating" e a difusão substrato/"coating".

A composição da lama estudada é Si-20Cr-20Fe em peso.

Através da preparação metalográfica e pela análise por microsonda combinada com raio-X, foi feita a caracterização do revestimento.

O passo seguinte foi a caracterização quanto à proteção à oxidação que o revestimento oferece. Dois testes diferentes foram utilizados para conferir a proteção desejada; foram eles: teste da tocha e teste de oxidação cíclica lenta. O teste da tocha consistiu em submeter o cupom de Nb revestido à chama de oxiacetileno. Nesse teste o cupom é sustentado por uma haste de grafite e distante o suficiente da chama para que a temperatura seja próxima 1800°C. O outro teste, oxidação cíclica lenta, consistiu em submeter o cupom a ciclos de aquecimento e resfriamento lento, conforme ciclo mostrado na fig. 1.

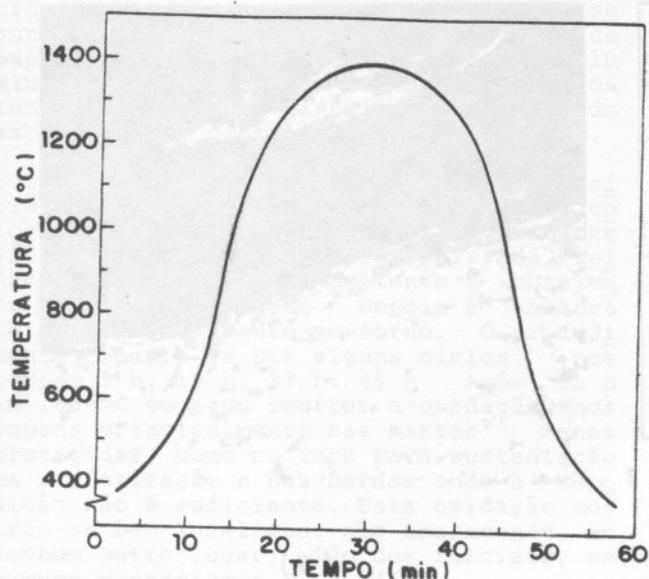


FIG. 1 - Temperatura contra tempo para teste oxidação cíclica lenta.

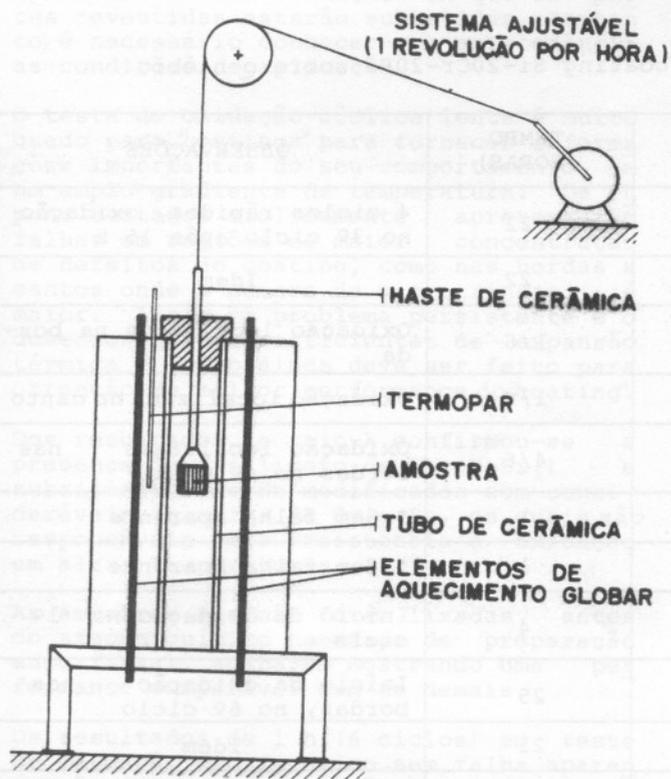


FIG. 2 - Desenho esquemático do aparato para teste de oxidação cíclica lenta.

Utilizou-se um forno de tubo de cerâmica vertical aquecido por elementos Gobar, mantido numa temperatura constante 1370°C na sua zona quente. As amostras são suspensas por um gancho de Pt-13%Rh atado a uma haste de cerâmica, e esta a um fio flexível (de cobre, por exemplo) conectado a um sistema mecânico que executa uma revolução por hora. Assim, as amostras entram e saem da zona quente do forno, sendo submetidas a um gradiente de temperatura entre 380-1370°C. Esse é um teste muito significativo por se aproximar das condições em várias aplicações, ver fig. 2.

3. RESULTADOS

As amostras preparadas metalograficamente apresentaram uma estrutura geral, como na figura 3, onde a interface, substrato "coating", possui uma forma bastante regular. Como era esperado, em consequência do de encontro dos coeficientes de expansão térmica durante o resfriamento, podemos observar a presença de microtrincas.



Fig. 3 - Fotomicrografias do nióbio revestido com Si-20Cr-20Fe após tratamento a 1500°C/1 h em hélio

A fig. 4 apresenta o resultado obtido por meio de microsonda quantitativa, dando a composição elementar em porcentagem atômica (%At.) contra posição em microns (µm), considerando o zero como a interface substrato/"coating".

Os resultados dos testes de oxidação são apresentados na tabela II.

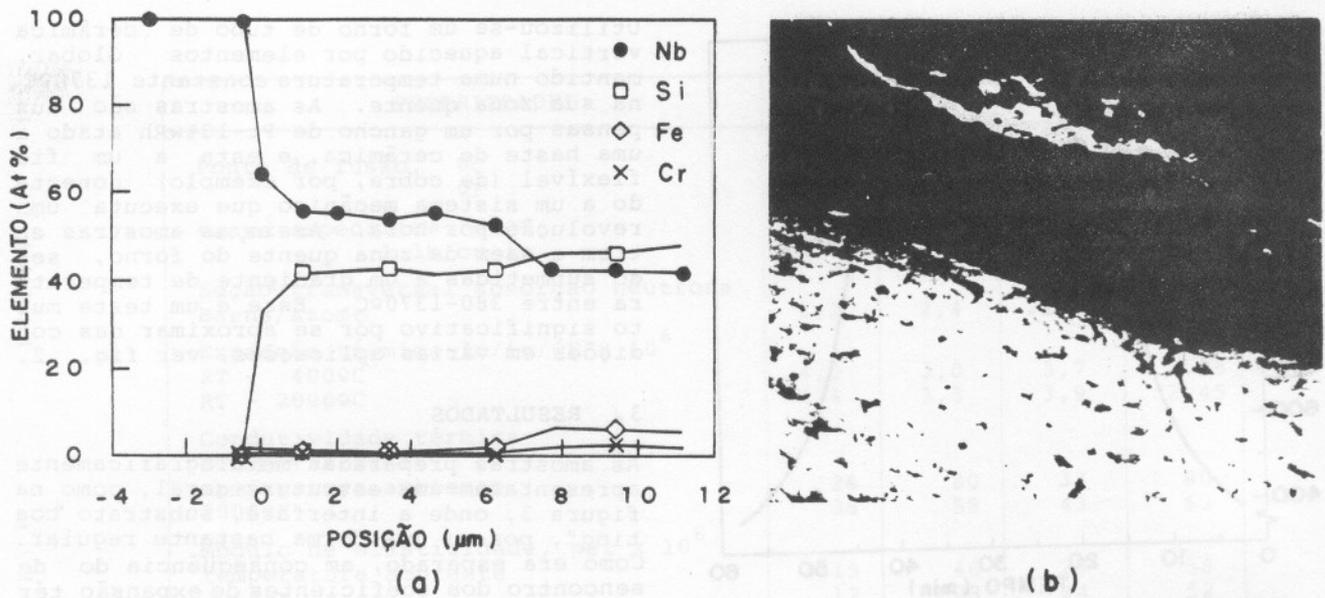


FIG. 4 - Análise quantitativa por microsonda (a) da amostra de Nb revestido Si - 20Cr - 20Fe (b)

Tabela 2 - Testes de oxidação do 'coating' Si-20Cr-20Fe sobre o nióbio

DEPOSIÇÃO mg/cm ²	CONDIÇÕES DE TESTE	TEMPO (HORAS)	OBSERVAÇÕES
1,682	Forno, temperatura constante 1000°C	22	4 ciclos rápidos, oxidação no 3º ciclo após 15 h
2,192	Idem	22	Idem
0,843	Tocha, temperatura constante 1760°C, ciclos de 10 min.	1/6	Oxidação localizada na bor- da
1,437	Idem	1/6	Oxidação localizada no canto
3,198	Idem	4/6	Oxidação localizada nas bordas no 4º ciclo
3,127	Idem	1	* Sem falha aparente
5,731	Idem	1	* Sem falha aparente
0,877	Forno, ciclos lentos 1 h 1370°C	4	Início da oxidação no 1º ciclo
1,597	Idem	25	Início da oxidação nas bordas, no 6º ciclo
2,748	Idem	21	Idem
3,283	Idem	4	* Teste interrompido
6,471	Idem	16	Teste interrompido

* Amostras cujas superfícies não foram lixadas antes do ataque químico.

Os cupons revestidos com diferentes quantidades de deposição foram testados, segundo descrições anteriores, com tocha de maçarico de oxiacetileno por ciclos de 10 minutos e por teste de oxidação em ciclos lentos, observando visualmente e anotando as alterações ocorridas após cada ciclo.

Foram realizados testes de oxidação em ciclos mais rápidos, onde a amostra foi colocada no forno em temperatura constante (1000°C) e depois das 2,5h resfriada rapidamente a temperatura ambiente e observado a variação no peso. Depois a amostra foi levada novamente ao forno. O procedimento repetiu-se por alguns ciclos nos tempos 5 h, 15 h, 22 h, 45 h. Após 15 h em 1000°C começou ocorrer a oxidação nos cupons principalmente nas partes menos protegidas, como no furo para sustentação na sinterização e nas bordas onde a deposição não é suficiente. Esta oxidação mostrou-se bem localizada não aparecendo em nenhum outro lugar, além dos iniciais, em tempos posteriores 22 h, 45 h.

4. CONCLUSÃO

Um problema difícil em qualquer desenvolvimento de "coating" é conseguir um eficiente teste de seleção. O mais importante é aproximar-se das condições em que as partes revestidas estarão submetidas. Portanto, é necessário conhecer com antecedência as condições de aplicação.

O teste de oxidação cíclica lenta é muito usado para "coatings" para fornecer informações importantes do seu comportamento em um amplo gradiente de temperatura. Os cupons testados ciclicamente apresentaram falhas em regiões de maior concentração de defeitos do "coating", como nas bordas e cantos onde o número de microtrincas é maior. Assim um problema persistente é o desencontro dos coeficientes de expansão térmica e muito ainda deve ser feito para obtenção de melhor performance do "coating".

Dos resultados de raio-X confirmou-se a presença do disiliceto de Nb ($NbSi_2$) e subsilicetos de Nb modificados com consideráveis quantias de Cr e Fe, os quais são responsáveis pela resistência à oxidação em altas temperaturas.

As amostras que não foram lixadas antes do ataque químico na etapa de preparação superficial, acabaram mostrando uma performance comparável com as demais.

Os resultados de 1 h (6 ciclos) em teste de oxidação com maçarico sem falha aparente são de grande importância, uma vez que Priceman e Sama [2] apresentaram resultados de falha total num tempo de 1/2 hora (2 ciclos).

Os resultados da tabela II mostram que "coatings" cujas deposições são inferiores a 2 mg/cm² não são resistentes à oxidação. A deposição mínima de 3 mg/cm², equivalente a um "coating" com 3 mils de espessura, faz-se necessária para um mínimo de proteção.

Não se pretendeu, neste trabalho, idealizar uma lista de presumíveis propriedades exigidas para um "coating" e sim apresentar as características de proteção no sentido mais amplo.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Mauro P. Otero, que atualmente está no Argonne National Laboratory - USA, onde foi feita a microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq pelo suporte financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] PRICEMAN, S. e SAMA, L. "Fused slurry silicide coatings for elevated temperature oxidation of Columbium Alloys". In AIME Metallurgical Conference, Refractory Metals IV, Oct. 1965, vol.41, R.I. Jaffee, editor, Gordon and Breach, p. 959-982
- [2] PRICEMAN, S. e SAMA, L. "Development of fused slurry silicide coatings for the elevated temperature oxidation protection of Columbium and Tantalum alloys". Ohio, Air Force Materials Laboratory, 1968. Technical Report AFML-TR-68-210.
- [3] PERKINS, R.A. e MEIER, G.H. "The oxidation behaviour and protection of niobium". Journal of Metals, 42(8): 17-21, 1990.
- [4] PARCKER, C.M. "Overview of silicide coatings for refractory metals". In: GROBSTEIN, T. e DOYCHAK, J. Oxidation of high-temperature intermetallics. Warrendale, TMS, 1989.
- [5] KAWAI, S. "Review on niobium and its alloys as a refractory metals". Japan, Hitachi Department, Hitachi Metals, Ltda., September 1982.

