

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NA FORMAÇÃO DE FASES EM SUBSTRATOS DE SILÍCIO PARA CÉLULAS SOLARES DEPOSITADOS POR ASPERSÃO A PLASMA ATMOSFÉRICO¹

Igor Alessandro Silva Carvalho²

Ricardo Luiz Ribeiro³

Lucas Norberto Bernardes Braga⁴

José Roberto Tavares Branco⁵

Resumo

Os componentes que utilizam propriedades eletrônicas e ópticas das camadas de silício contam com processos de fabricação de custo elevado que produzem silício com alto grau de pureza. O silício grau metalúrgico (Si-GM) tem sido utilizado na formação de recobrimentos de baixo custo através de aspersão térmica a plasma (ATP). Este trabalho analisa a formação das fases relacionadas a impurezas como Fe, Cr e Al. A precipitação dessas fases pode intensificar a formação de trincas e tensões internas, ocasionando a falha desses componentes. O Si-GM moído foi quimicamente analisado por espectroscopia de emissão óptica de plasma. A distribuição de tamanhos das partículas do silício foi determinada por difratometria a laser e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes preparados por aspersão térmica foram tratados termicamente e submetidos a diferentes taxas de resfriamento. Os resultados foram analisados por microscopia ótica e eletrônica de varredura, difratometria de raios X e análises de microdureza. Eles permitiram constatar a formação indesejada das fases e proporcionaram condições para o desenvolvimento de parâmetros que minimizem os problemas correlacionados.

Palavras-chave: Aspersão térmica; Células solares; Silício grau metalúrgico.

HEAT TREATMENT INFLUENCE ON PHASES FORMATION ON SOLAR CELLS SILICON SHEETS PREPARED BY ATMOSPHERIC PLASMA SPRAY PROCESS

Abstract

Optical and electronic components that use silicon layers properties have high cost manufacturing procedures that produce high grade purity silicon. The metallurgical grade silicon (Si-GM) has been used on plasma thermal spraying process (ATP) layers as a low cost material. This work analyzes the formation of phases related to impurities such as Fe, Cr and Al. The precipitation of these phases may intensify cracks formation and internal strains, leading these components to failure. The milled Si-GM was chemically analyzed by plasma optical spectroscopy emission. The silicon particles sizes distribution was determined by laser diffractometry and scanning electron microscopy (SEM). The films were prepared by atmospheric plasma thermal spraying, annealed and leaded to different cooling rates. The results were analyzed by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and microhardness analysis. They allowed to detect the unwanted formation of phases and provided conditions to develop parameters to minimize the correlated problems.

Key words: Thermal spraying; Solar cells; Metallurgical grade silicon.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Mestre em Engenharia de Materiais/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.*

³ *Bacharel em Engenharia Mecânica/ Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.*

⁴ *Graduando em Engenharia Mecatrônica/ Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.*

⁵ *PHD em Engenharia de Materiais Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.*

1 INTRODUÇÃO

O silício é considerado um insumo fundamental para as indústrias de tecnologia de ponta.⁽¹⁾ O uso de microprocessadores, células e painéis fotovoltaicos, fibras ópticas e dispositivos opto - eletrônicos derivados do silício tem crescido muito nas últimas décadas, embora o silício utilizado seja de alta pureza, e portanto, com um alto custo de fabricação. Neste trabalho optou-se pelo estudo do silício produzido em larga escala, chamado de Silício Grau Metalúrgico (Si-GM), que é comercializado na faixa de pureza de 98% a 99%. Devido ao baixo custo do Si-GM, é interessante conhecer o comportamento desta matéria prima quando aplicada na forma de camadas. Em função disto foi escolhido o processo de aspersão térmica a plasma atmosférico (ATP), que tem como vantagens a rapidez e o baixo custo no processamento de camadas.⁽²⁾

O processo de revestimento por ATP ocorre pela aplicação de uma alta temperatura do plasma na fusão de um pó metálico ou não-metálico durante a pulverização sobre um substrato, formando um depósito denso ao longo da superfície do substrato. A aspersão térmica tem larga utilização, tanto na produção quanto na manutenção de recobrimentos.⁽³⁾ A natureza do processo tem como característica a sinergia, isto é, o número de componentes e variáveis envolvidos é grande e, quando adequadamente escolhidos em conjunto e devidamente aplicados, produzem um efeito maior do que quando considerados individualmente. Ainda, cada componente ou variável deve ser bem entendido para permitir sua escolha e operação adequada, em cada processo em particular.^(4,5)

Durante o processo de deposição de uma camada, as partículas são injetadas no plasma e adquirem um estado de fusão parcial ou total, desenvolvendo neste momento, uma velocidade e uma trajetória. A projeção da partícula dentro do plasma termina quando acontece o impacto contra uma superfície, no caso um substrato devidamente preparado. Esta partícula adquire uma forma achatada durante o impacto devido a uma deformação plástica. A este formato da partícula é dado o nome de *splat*. A camada que se forma pelo espalhamento e solidificação individual destas partículas na superfície do substrato é resultante de uma aglomeração de *splats*.^(1,3)

As condições físicas e químicas superficiais do substrato exercem influência direta na formação da camada. Durante o processo de deposição de camadas, partículas em estado de fusão serão lançadas sobre essa superfície e logo que se chocam contra ela formam um *splat*. O empilhamento destes *splats* resulta na camada propriamente dita. Durante os primeiros impactos temos a influência da temperatura, da condução térmica e da rugosidade da superfície do substrato. São fatores que mudam o comportamento do pó aspergido no momento da formação dos “splats” e conseqüentemente mudam os seus empilhamentos. Além disso, gases adsorvidos na superfície do substrato e dos “splats” passam a ser elementos estranhos na camada e podem mudar o comportamento dessa camada em processos mecânicos e térmicos.^(1,4)

A forma dos *splat* resulta da soma de fatores que atuam durante a formação da camada como o tamanho da partícula, a velocidade de impacto, o estado do substrato com a temperatura, rugosidade, contaminações e ao mesmo tempo, o processo de solidificação que envolve transferência de calor e processos difusionais.⁽⁵⁻⁷⁾

Num substrato de superfície áspera, há grandes possibilidades de se desenvolver uma microestrutura de camadas lamelares sendo composta por *splats*

nas lamelas, com boa aderência na interface camada/substrato e ligações entre os vizinhos. O *splat* se formará de maneira similar em um substrato liso, exceto na periferia, onde as deformações necessárias para sua formação não apresentam homogeneidade.⁽⁸⁾ É necessária uma boa aderência da camada e ligações entre os *splats*, pois a camada poderá facilmente soltar do substrato devido à diferença de coeficientes de dilatação entre substrato e camada. Além disso existe a ação de tensões internas criadas em função do processo de construção dessa camada, com taxas de resfriamento dos *splats* em torno de 10^5 - 10^6 K.s⁻¹, no processo ATP.^(9,10)

O objetivo desse trabalho é simular as condições que as partículas sofrem ao serem aspergidas e formarem o recobrimento através de tratamentos térmicos e determinar condição de resfriamento que resulte numa melhor camada. Para tanto é preciso analisar a influência de diferentes condições de resfriamento na formação de fases indesejadas e na microestrutura de substratos de Si-GM preparados por aspersão térmica em plasma atmosférico, e que exercem influência significativa na eficiência células solares. O crescimento dessas fases pode intensificar a formação de trincas e tensões internas, provocando fraturas nos filmes e ocasionando a falha dos componentes em que são utilizados.

A Figura 1 representa o diagrama binário de equilíbrio Fe-Si. Pelo diagrama é possível observar que, a 1.000°C (1273,15 K), para o silício acima de 72% atômico, a fase dominante é $\alpha + (\text{Si})$ e que a fase $\beta + (\text{Si})$ ocorre no resfriamento.

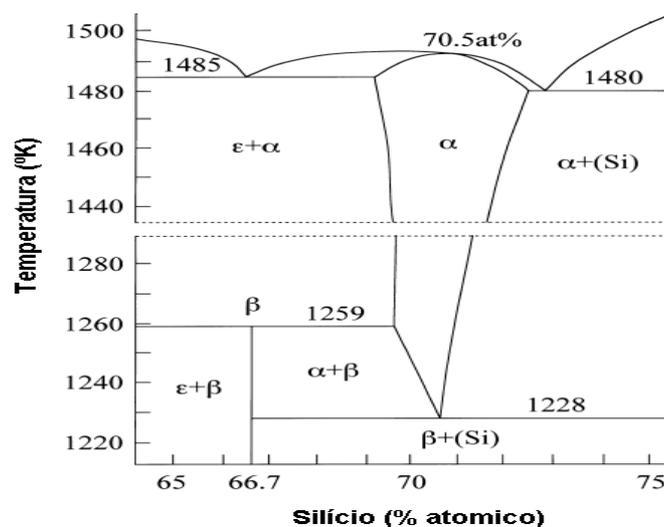


Figura 1: Diagrama binário de equilíbrio Fe-Si, mostrando uma região parcial onde se encontram as fases deste sistema.⁽¹¹⁾

As contaminações que vêm naturalmente agregadas ao Si-GM tendem a se incorporar às fases formadas durante o processo de aspersão. O ferro, o estanho e o cromo são contaminações comuns na matéria prima, com afinidade química e físico-química pelo silício podendo formar compostos e, mesmo quando não o fazem, suas solubilidades parciais no silício podem prejudicar as propriedades do filme.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada para a produção das camadas aspergidas termicamente foi Si-GM particulado com 98% de pureza, moído em moinhos de barras com subsequente peneiramento, resultando num particulado com diâmetro

médio de $56,91\mu\text{m}$. A distribuição de tamanho das partículas do pó de Si-GM resultante desse processo de moagem pode ser vista nas imagens de EDS de microscopia eletrônica de varredura e no histograma (Figura 2). A medida dessa distribuição foi obtida através de difratometria a laser, realizada num difratômetro CILAS com uma amplitude de detecção de distribuição de partículas de 0,3 a $400\mu\text{m}$, numa potência de luz variável de 5 a 10mW, conforme a norma NBR 5778.

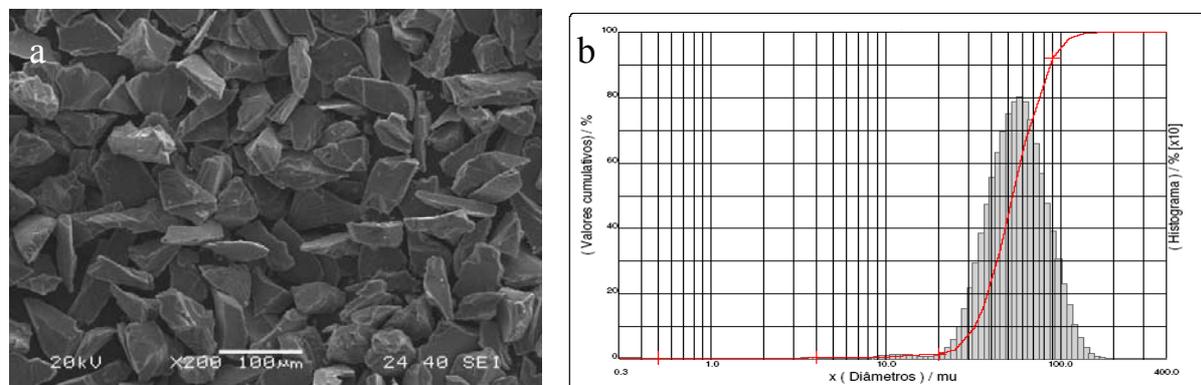


Figura 2: (a) imagem de EDS das partículas Si-GM, com uma ampliação de 200x; (b) histograma de distribuição de partículas obtido por difratometria a laser.

A composição química do Si-GM (Tabela 1) foi determinada por espectroscopia de emissão óptica de plasma utilizando-se espectrômetro ICP Optima 3000 numa sala limpa classe 10000, com ilhas de fluxo laminar classe 100. A água utilizada foi purificada por Milli-Q e os reagentes purificados por subebulição.

Tabela 1: Composição química de amostra de Si-GM obtida por espectroscopia de emissão por plasma em ppm

Al	Ba	Bi	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Na	Ni	Sr	Ti	V	Zn	P
0,150	54,4	<10	0,0334	94,9	32,1	0,96	1,10	38,1	214,8	13,07	20,9	33,8	195	0,009

Os ensaios e análises químicas e físicas foram realizados na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) nos Setores de Análise Química, Mineralogia, Metalografia e Metalurgia.

2.1 Preparação das Amostras

Foram produzidas amostras de filmes de silício (Si-GM) depositados sobre lâminas de aço inoxidável AISI304 de $40 \times 20 \times 1\text{mm}$ de dimensões, previamente jateadas. A deposição foi realizada por aspersão térmica a plasma atmosférico (ATP) utilizando uma tocha METCO 3MB II, tendo o Argônio 99,95% de pureza como gás arraste e de plasma, sendo adicionado Hidrogênio Analítico 5.0 como gás de plasma complementar numa razão de 100/10psi. A temperatura superficial do substrato de aço inox foi mantida em torno de 250°C e a taxa de alimentação do pó de silício variou em torno de 5–10g/min. A faixa granulométrica do pó de silício foi de $>38\text{--}53\mu\text{m}$, a distância de aspersão de 180mm, a corrente de 300A e o tempo de deposição de cada amostra foi 15s. Destas amostras, separaram-se quatro, denominadas de 1 a 4, sendo que a amostra 1 foi mantida como depositada e as demais encaminhadas aos tratamentos térmicos.

2.2 Microscopia Ótica

A análise por microscopia ótica foi realizada num microscópio petrográfico binocular LITEZ – modelo ORTHO PLAN com dois polarizadores cruzados, em uma seção transversal à camada depositada, com o objetivo de se observar a homogeneidade na microestrutura das partículas.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A imagem do silício moído (Figura 2a) foi obtida num microscópio eletrônico de varredura com sinais de elétrons secundários (SEI). As imagens das seções transversais dos recobrimentos (Figuras 3a e b e 7) foram obtidas com ampliação de mil vezes e novecentas vezes. Sinais de EDS foram utilizados na amostra 2 (Figura 7) a fim de analisar sua composição química puntual. As imagens foram geradas no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

2.4 Difração de Raios-X

Foi utilizado um aparelho “SHIMADZU X-RAY DIFFRACTOMETER XDR 6000” com radiação $\text{CuK}\alpha$ e tubo de raios X operando a 30 mA e 40kV, a uma velocidade de varredura de 2 graus/min e 2θ variando de 10° a 90° , com a finalidade de identificar nos planos cristalinos uma possível variação na rede cristalina do silício após a aspersão térmica.

2.5 Tratamentos Térmicos

A promoção dos resfriamentos consistiu em um tratamento térmico, no qual as amostras foram aquecidas até 1.000°C e resfriadas de três maneiras diferentes: na atmosfera do forno (amostra 2), ao ar (amostra 3) e na água (amostra 4). Estes tratamentos foram realizados em um forno tubular de quartzo com 100mm de diâmetro, numa atmosfera controlada de argônio com uma vazão de 2l/min sendo o aquecimento controlado eletronicamente por um programador de rampa de aquecimento. A taxa de aquecimento foi de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ com um patamar de 800°C durante 20min seguido de uma nova rampa de aquecimento com taxa de $10^\circ/\text{min}$ até 1000°C , de forma a evitar os efeitos de dilatação e possíveis danos nas amostras⁽¹²⁾. A taxa de resfriamento da amostra 2 foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, da amostra 3 foi de $76^\circ\text{C}/\text{min}$ e a amostra 4 sofreu processo de têmpera, com taxa de resfriamento a $2455^\circ\text{C}/\text{min}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalho anterior,⁽¹³⁾ a microestrutura das partículas utilizadas para a deposição dos filmes foi analisada e não se observou nenhuma fase relacionada a este estudo. Durante a deposição dos filmes, no resfriamento, várias camadas depositadas delaminaram em pequenos pedaços ou apresentaram trincas visíveis a olho nu. Acredita-se que essa delaminação é devida à diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato de aço e a camada de silício ou é devida à formação das fases no filme de silício, que podem tensionar o filme e promover o crescimento de trincas, levando-o à delaminação observada.

A Figura 3 demonstra a microestrutura do filme aspergido como depositado, que não sofreu delaminação. Nessa figura pode-se notar os poros característicos do

processo de aspersão. No entanto, não foram observadas as fases encontradas nas amostras 2 e 3, que foram tratadas termicamente. A idéia é que, nas partículas que produziram essas camadas, não havia contaminação pelos elementos formadores das fases ou a quantidade deles não era suficiente para precipitá-las, ficando esses contaminantes dissolvidos na matriz de silício ou ainda, que o tempo resfriamento dessa camada não tenha possibilitado a difusão desses contaminantes, impedido assim a formação das fases indesejadas.

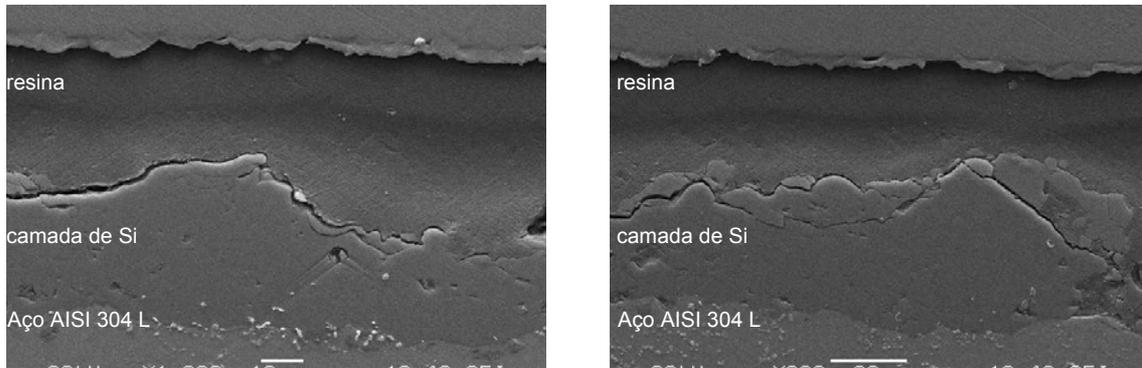


Figura 3: Imagens de MEV de filme de silício como depositado (amostra1); (a) seção transversal da camada de silício, ampliação de 1.000x; (b) seção transversal de outra região da camada de silício, ampliação de 900x.

A microestrutura da amostra 2 que sofreu resfriamento no forno apresentou uma fase precipitada na matriz, com uma dureza de 747HV, e a matriz com 455HV. Conforme mostrado na figura 4a, as fases estão precipitadas na matriz e as trincas passam próximas desta, não sendo encontradas nessas fases, regiões que indicam o início de formação de trincas. As trincas maiores apresentaram uma formação perpendicular à interface metal/camada e as trincas menores, uma tendência de estarem perpendiculares à esta interface. Nesta análise, não foram observadas regiões oxidadas. A Figura 4b mostra uma fase, que apresenta alguns poros em sua superfície, próxima às trincas paralelas à interface camada/metal.

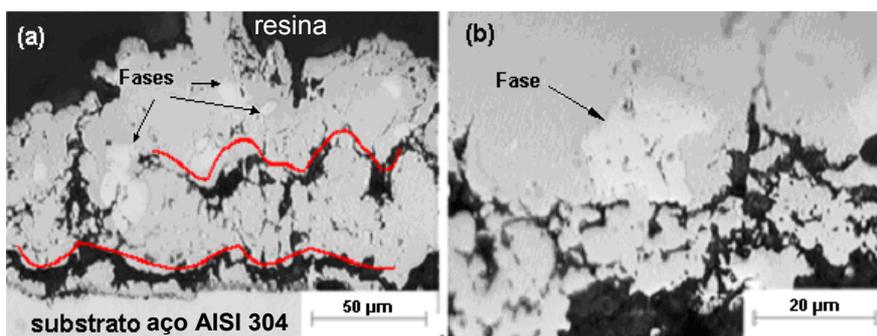


Figura 4: Imagens da microscopia ótica de filme resfriado no forno (amostra 2); (a) seção transversal da camada de silício, ampliação de 200x. As linhas vermelhas mostram a propagação das principais trincas; (b) seção transversal da camada de silício, ampliação de 500x.

A microestrutura da amostra 3, que foi resfriada ao ar, apresentou uma pequena precipitação de fase (Figura 5a), com uma dureza na matriz de 394HV. Esta camada apresentou também, uma formação intensa de pequenas trincas (Figura 5b), que ocorreram principalmente nos contornos dos *splats* (linhas amarelas), e algumas

trincas maiores (linhas vermelhas), com uma formação perpendicular à interface camada/substrato, não sendo observadas regiões oxidadas.

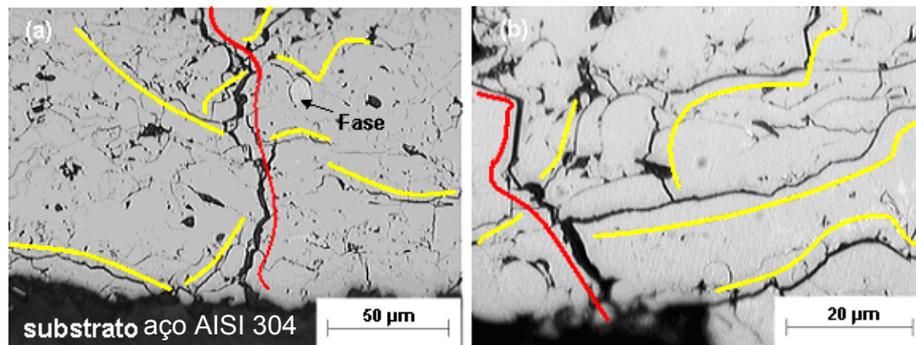


Figura 5: Imagens da microscopia ótica de filme resfriado ao ar (amostra 3); (a) seção transversal da camada de silício, ampliação de 200x, mostrando trincas maiores (vermelho) e trincas menores seguindo os contornos (amarelo); (b) seção transversal da camada de silício, ampliação de 500x.

A microestrutura da amostra 4, que foi resfriada na água, apresentou uma matriz sem a precipitação de fases e ausência de regiões oxidadas. A matriz apresentou uma dureza de 609HV e foram observadas somente pequenas trincas que, em grande parte, propagam-se sobre os contornos (amarelo) dos *splats* (Figura 6a e b). As trincas maiores (vermelho) apresentaram uma tendência de propagação pelos poros da camada.

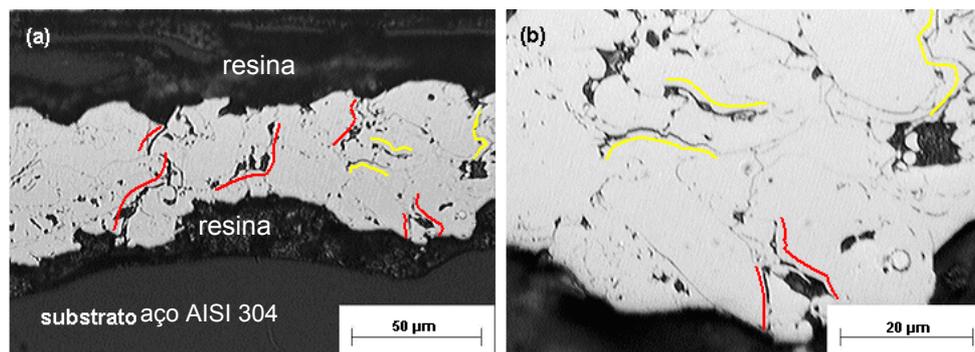


Figura 6: Imagens da microscopia ótica de filmes resfriado na água (amostra 4); (a) seção transversal da camada de silício, ampliação de 200x; (b) seção transversal da camada de silício, ampliação de 500x.

Observando as Figuras 4 e 5, supõe-se que a precipitação das fases tenha ocorrido durante o resfriamento, provavelmente devido a um processo difusional. Acredita-se que a fase $\beta+$ (Si) se forma no resfriamento porque as amostras foram aquecidas a uma temperatura característica de uma região no diagrama de fases (Figura 2) em que o domínio pertence à fase $\alpha +$ (Si). Sendo assim, todos os componentes precipitadores da fase $\beta+$ (Si) estariam dissolvidos a essa temperatura, podendo então somente precipitar no resfriamento.

A Figura 7 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra resfriada no forno (amostra 2) e a Tabela 2 mostra a composição química puntual obtida por EDS. Assim como na análise por microscopia ótica (Figura 4a e b), aqui também se observou a precipitação de uma fase na matriz, que seria provavelmente a fase β -FeSi₂, a qual é um produto da reação peritética ($\alpha + \epsilon = \beta$), e a reação eutética ($\alpha = \beta + \text{Si}$).⁽¹¹⁾ Esta fase

apresenta propriedades de um semiconductor e possui um coeficiente de expansão térmica duas vezes maior do que a do silício em temperaturas abaixo de 600°C.⁽¹⁴⁾

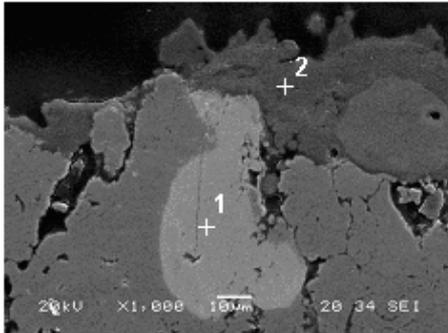


Tabela 2: Composição química por EDS da matriz e da fase na Figura 6

Região	Ponto	Si	Fe	Cr	Ni
Fase	1	14,16	33,87	5,70	3,83
Matriz	2	96,43	0,00	0,00	0,00

Figura 7: Imagem de MEV (amostra 2) com ampliação de 1000 X de uma fase precipitada no resfriamento no forno, com os pontos de análise química pelo sinal EDS.

Analisando os difratogramas da Figura 8, não foi observada nenhuma característica que pudesse estar relacionada com a velocidade de resfriamento das amostras, uma vez que os picos se encontram na mesma posição 2θ . As fases precipitadas durante o resfriamento no forno e ao ar, observadas na análise metalográfica, não foram identificadas nesses difratogramas. Isso se deve provavelmente à proximidade da posição dos picos dessa fase em relação aos picos do silício puro. Contudo, na análise dos ângulos, mostrados na Tabela 3, dois picos destacaram-se (número 2 e 4) nas camadas resfriadas no forno e ao ar. Esses picos não aparecem da amostra resfriada na água. Provavelmente eles estão relacionados à formação da fase β -FeSi₂. Tais resultados estão em concordância com a análise de microestrutura, onde não aparecem fases na amostra 4, resfriada sob têmpera, que estão presentes nas amostras 2 e 3.

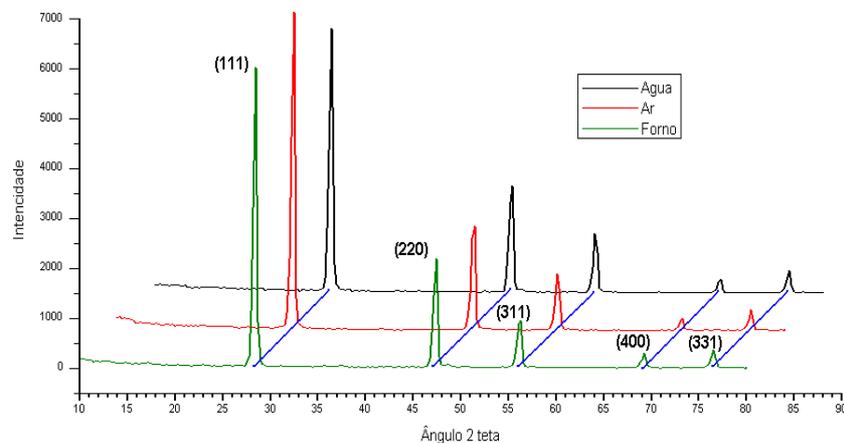


Figura 8: Difratogramas das camadas de Si-GM resfriadas no forno, ar e água.

Tabela 3: Posição dos picos no difratograma de amostras resfriadas em três diferentes condições

Resfriamento	Forno	Ar	Água
	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Picos	Ângulo 2θ		
1	28.4107	28.3764	28.3605
2	46.8400	46.7600	---
3	47.3150	47.2860	47.2730
4	55.6600	55.6000	---
5	56.1557	56.1213	56.1111
6	69.1834	69.1254	69.1375
7	76.4291	76.3935	76.4054

A fase β -FeSi₂, pôde ser observada pelas análises realizadas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado nas micrografias das Figuras 4, 5 e 7. Entretanto, esta fase não foi observada analisando os difratogramas obtidos. Considerando que a difração de raios-X detecta somente quantidades acima de 5%, pode-se concluir que a quantidade desta fase é pequena, estando abaixo deste valor.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a influência de diferentes condições de tratamentos térmicos na formação de fases indesejadas e na microestrutura de substratos de silício grau metalúrgico preparados por aspersão térmica em plasma atmosférico.

Durante o resfriamento no forno e ao ar, houve a precipitação da fase β -FeSi₂. Embora esta fase tenha uma dureza maior que a matriz, não foi observada uma relação dessa com a formação das trincas. Contudo, a quantidade e tamanho dessas trincas foram maiores nestes meios.

As trincas demonstraram uma tendência em se propagar nos contornos dos *splats*, tanto no sentido perpendicular como no longitudinal em relação à interface camada/substrato. Isto está relacionado ao processo de produção das camadas por aspersão térmica e demonstra que os *splats*, na formação da camada, não tiveram uma união perfeita nas interfaces com os seus vizinhos e, portanto, atuam como concentradores de tensão durante o resfriamento.

Em todos os tratamentos térmicos realizados neste estudo as camadas de silício se soltaram do substrato, sugerindo principalmente uma incompatibilidade nas dilatações térmicas e propriedades plásticas na interface camada/substrato. Neste estudo, a contaminação do Si-GM com o elemento ferro produziu fases que interferem nas propriedades da camada. Entre essas se destaca a β -FeSi₂, que apresenta propriedades de um semicondutor e possui um coeficiente de expansão térmica maior que a do Si-GM. Essa diferença no coeficiente de expansão térmica pode comprometer a qualidade de filmes de Si-GM submetidos a processamentos posteriores que necessitem de aquecimento. Dentre todos os processos de tratamento térmico, a melhor camada resultante é característica de tempos menores de resfriamento.

REFERÊNCIAS

- 1 LUQUE A; HEGEDUS S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. USA: Institute of Energy Conversion, 2003.
- 2 FAUCHAIS, P.; MONTAVON, G.; VARDELLE, M.; CEDELLE, J. Developments in direct current plasma spraying. Surface & Coatings Technology, n. 201, p. 1908–1921. 2006.
- 3 SAMPATH S. Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt.%Al bond coats. Materials Science and Engineering, n. A364, p. 216–231. 2004.
- 4 SAMPATH, S.; JIANG X. “splat” formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects. Materials Science and Engineering, n. A304–306, p. 144–150. 2001.
- 5 MOSTAGHIMI, J.; PASANDIDEH, M.; CHANDRA, S. Dynamics of “splat” formation in plasma spray coating process. Plasma Chemistry and Plasma Processing, v. 22, n. 1. 2002.
- 6 FAUCHAIS, P.; VARDELLE, A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. Int. J. Therm. Sci., n. 39, p. 852–870. 2000.
- 7 KHARAS, B.; WEI, G.; SAMPATH, S.; ZHANG, H. Morphology and microstructure of thermal plasma sprayed silicon “splats” and coatings. Surface & Coatings Technology, n. 20. 2005.
- 8 JIANG X.; MATEJICEK J.; SAMPATH S. Substrate temperature effects on the “splat” formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings part II: case study for molybdenum. Materials Science and Engineering, n. A272, p. 189–198. 1999.
- 9 IORDANOVA I.; FORCEY K.S. Texture and residual stresses in thermally sprayed coatings. Surface and Coatings Technology, n. 91, p. 174 – 182. 1997.
- 10 YANGA, Y.; CHANGB, E. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy. Surface & Coatings Technology, n. 190 p.122–131. 2005.
- 11 OHTA, Y.; MIURA, S.; MISHIMA, Y. Thermoelectric semiconductor iron disilicides produced by sintering elemental powders. Intermetallics, n. 7, p. 1203-1210. 1999.
- 12 TOLEDO, T.F. Siliciação de aço silício. 2007. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- 13 RIBEIRO R. L.; DOMINGUES, R.P. BRANCO, J.R.T. Estudo da microestrutura da camada de silício grau metalurgico ASPERGIDA POR PLASMA. In. II SMSM – SIMPÓSIO MINEIRO DE CIÊNCIAS DE MATERIAIS, 2007, Ouro Preto.
- 14 ZHANG, F.; SAXENA, S. Phase stability and thermal expansion property of FeSi₂. Scripta Materialia, n. 54, p. 1375–1377. 2006.