

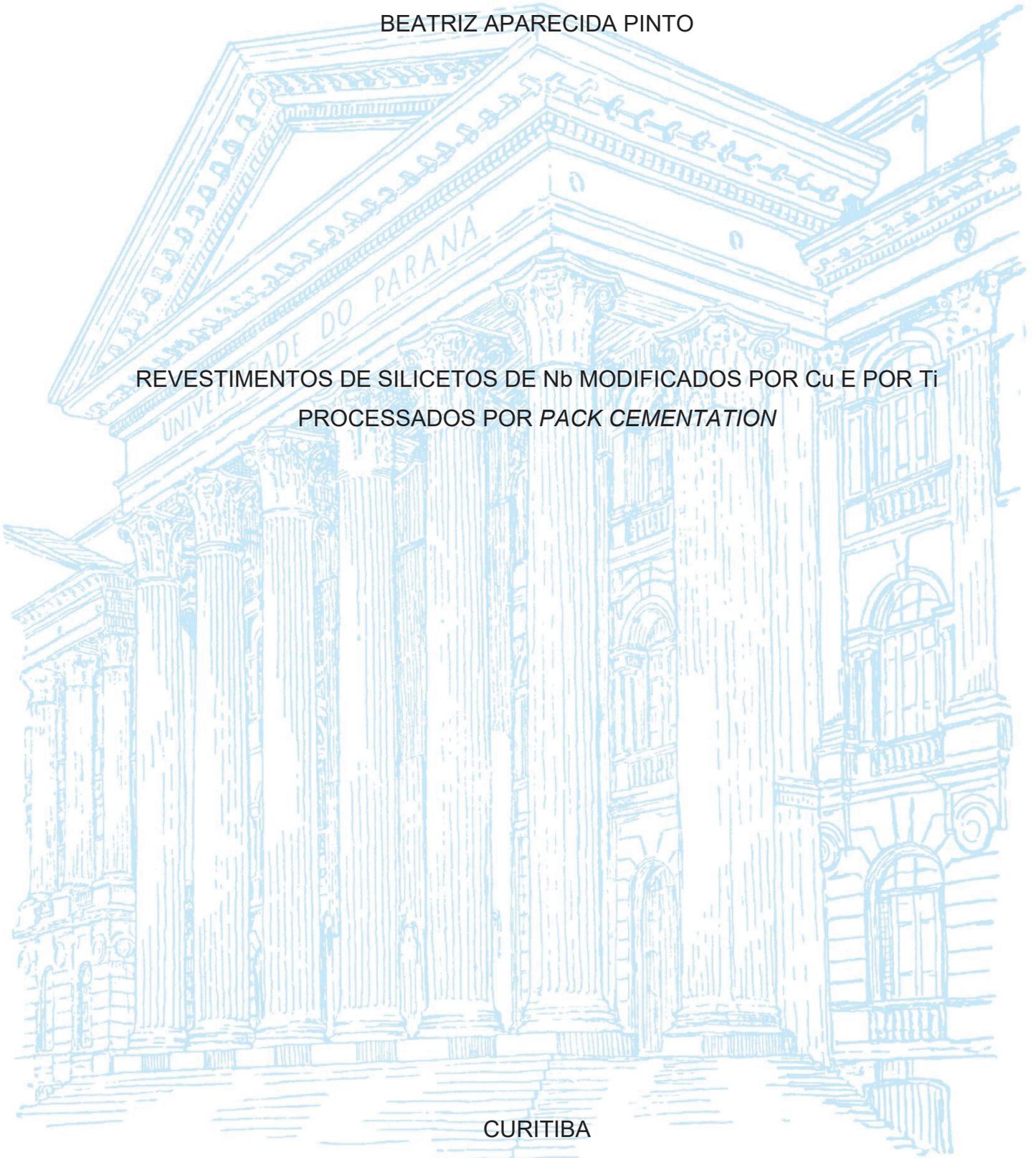
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BEATRIZ APARECIDA PINTO

REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb MODIFICADOS POR Cu E POR Ti
PROCESSADOS POR *PACK CEMENTATION*

CURITIBA

2024



BEATRIZ APARECIDA PINTO

REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb MODIFICADOS POR Cu E POR Ti
PROCESSADOS POR *PACK CEMENTATION*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - PGMEC, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Sofia C. M. D'Oliveira
Coorientador: Prof^o. Dr^o. Nabil Chaia

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Pinto, Beatriz Aparecida

Revestimentos de silicetos de Nb modificados por Cu e por Ti processados por pack cementation / Beatriz Aparecida Pinto. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira

Coorientador: Nabil Chaia

1. Nióbio. 2. Silicetos. 3. Titânio. 4. Cobre. 5. Pack cementation. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Oliveira, Ana Sofia Clímaco Monteiro de. IV. Chaia, Nabil. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **BEATRIZ APARECIDA PINTO**, intitulada: **REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb MODIFICADOS POR Cu E POR Ti PROCESSADOS POR PACK CEMENTATION**, sob orientação da Profa. Dra. ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Dezembro de 2024.

Assinatura Eletrônica

07/01/2025 18:29:14.0

ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

06/01/2025 20:58:36.0

RODRIGO PERITO CARDOSO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

07/01/2025 08:33:40.0

NEY PEREIRA MATTOSO FILHO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

27/01/2025 15:11:26.0

GILBERTO CARVALHO COELHO

Avaliador Externo (ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA)

Assinatura Eletrônica

13/01/2025 15:34:03.0

RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Com amor aos meus pais, meu porto seguro
e terra firme, quando eu atravesso oceanos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força, sabedoria e resiliência, que me permitiram realizar este trabalho.

À minha orientadora, professora e amiga Dra. Ana Sofia, que me inspira todos os dias com seu exemplo de profissionalismo, sabedoria e bravura.

Agradeço aos meus amados pais, Edna e Benedito, minha inspiração de amor e união. Obrigada por sonharem junto comigo os meus sonhos. E aos meus irmãos Aline e Rafael, que partilham amorosamente comigo o caminhar da vida. Como é bom ter vocês ao meu lado.

Um agradecimento especial a todos os amigos que cruzaram meu caminho nesta intensa jornada. Seria ousado tentar citar cada um e correr o risco de esquecer alguém. Incluo aqui, de coração, meus queridos amigos de Joinville e Curitiba, os valiosos amigos que conheci em Padova durante meu período de intercâmbio, e os amigos do laboratório LAMSE. Cada um de vocês foi essencial para a realização deste trabalho. Que privilégio é ter amigos para compartilhar a vida!

À CAPES, pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos concedida que permitiu a realização deste trabalho na Universidade Federal do Paraná, incluindo um período de intercâmbio na Università degli Studi di Padova.

Ao meu coorientador Professor Dr. Nabil Chaia por todo o ensinamento e suporte durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Manuele Dabalà por me receber no período de intercâmbio na Università degli Studi di Padova – Itália.

À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela doação da chapa de Nióbio utilizada neste trabalho.

Agradeço de todo o coração à todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

“Um sonho custa caro.
Mas desistir, custa um sonho.”
- **Autor desconhecido**

RESUMO

Os revestimentos de silicetos de Nb destacam-se como materiais promissores para altas temperaturas devido ao conjunto de propriedades compatíveis com ambientes agressivos. No entanto, ainda enfrentam desafios relacionados à estabilidade estrutural. Este trabalho apresenta o estudo do impacto da adição de Ti e Cu, separadamente, à *pack* mistura com Si, visando aumentar a tenacidade e acelerar a formação de silicetos (NbSi_2 e Nb_5Si_3). Na abordagem está incluída a análise da influência de diferentes sais de haletos ativadores (NH_4F , NH_4Cl e NaF) de forma a contribuir para uma melhor compreensão do seu impacto na formação e desempenho de revestimentos de siliceto de Nb. Os revestimentos foram processados por *pack cementation* a 1000 °C por 6 horas. As análises termodinâmicas demonstram que embora o NH_4Cl forme mais haletos de Si, o NH_4F gera maiores pressões parciais desses haletos, resultando em revestimentos mais espessos. Em contraste, a maior estabilidade do NaF limita a formação de haletos de Si, promovendo a difusão *outward* de Nb e a formação de uma camada dupla de silicetos, NbSi_2 e Nb_5Si_3 . O desempenho em altas temperaturas mostrou maior ganho de massa em dois estágios para revestimentos com NH_4F , enquanto revestimentos com NH_4Cl e NaF apresentaram comportamento parabólico, com melhor desempenho para o último. A oxidação isotérmica a 1100 °C por 2 horas revelou a formação de Nb_2O_5 e SiO_2 em todas as condições. Nos revestimentos com adição de Ti, cálculos termodinâmicos e processamentos indicaram a codeposição de Si e Ti na superfície do substrato de Nb. No entanto, a difusão sólida resulta apenas na formação de NbSi_2 e Nb_5Si_3 no revestimento, com TiSi_2 restrito à superfície. A formação de Nb_5Si_3 ocorre devido à escassez de Si para o crescimento de NbSi_2 , causada pela competição entre haletos de Si e Ti na difusão gasosa e pela formação de TiSi_2 na superfície do revestimento. Os revestimentos processados com Ti e NH_4F exibiram comportamento parabólico em altas temperaturas, enquanto os com NH_4Cl apresentaram comportamento linear. O ganho de massa foi significativamente menor nos revestimentos com Ti, devido à combinação de SiO_2 e TiO_2 na superfície. Cálculos termodinâmicos para revestimentos com adição de Cu indicaram dificuldade na codeposição de Cu e Si, consistente com a formação apenas de NbSi_2 e Nb_5Si_3 nos revestimentos processados. A presença de Cu aumenta a volatilização dos ativadores, elevando a concentração de haletos de Si e resultando na formação de revestimentos mais espessos e com dupla camada de silicetos. Os revestimentos processados com Cu apresentam grãos maiores próximos à superfície, consequência da maior cinética de formação, grãos colunares intermediários e grãos equiaxiais de Nb_5Si_3 . O desempenho destes revestimentos é inferior ao dos revestimentos sem Cu, pois os grãos maiores na superfície facilitam a infiltração de oxigênio. Os resultados deste estudo contribuem para o avanço dos revestimentos de silicetos de Nb, tornando-os mais viáveis para aplicações em ambientes de alta temperatura.

Palavras-chave: nióbio; silicetos; *pack cementation*; altas temperaturas; titânio; cobre; sal de haleto ativador.

ABSTRACT

Nb silicide coatings stand out as promising materials for high-temperature applications due to their combination of properties compatible with aggressive environments. However, they still face challenges related to structural stability. This study investigates the impact of adding Ti and Cu, separately, to the pack mixture with Si to enhance toughness and accelerate the formation of silicides (NbSi_2 and Nb_5Si_3). The approach includes the analysis of the influence of different activating halide salts (NH_4F , NH_4Cl and NaF) in order to contribute to a better understanding of their impact on the formation and performance of Nb silicide coatings. The coatings were processed by pack cementation at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 hours. Thermodynamic analyses demonstrate that, although NH_4Cl forms more Si halides, NH_4F generates higher partial pressures of these halides, resulting in thicker coatings. In contrast, the greater stability of NaF limits the formation of Si halides, promoting the outward diffusion of Nb and the formation of a double layer of silicides, NbSi_2 and Nb_5Si_3 . High-temperature performance exhibited a two-stage mass gain for coatings with NH_4F , whereas coatings with NH_4Cl and NaF showed parabolic behavior, with the latter demonstrating the best performance. Isothermal oxidation at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 hours revealed the formation of Nb_2O_5 and SiO_2 under all conditions. In coatings with the addition of Ti, thermodynamic calculations and processing indicated the codeposition of Si and Ti on the Nb substrate surface. However, solid diffusion results only in the formation of NbSi_2 and Nb_5Si_3 in the coating, with TiSi_2 restricted to the surface. The formation of Nb_5Si_3 occurs due to the scarcity of Si for the growth of NbSi_2 , caused by competition between Si and Ti halides in gaseous diffusion and the formation of TiSi_2 on the coating surface. Coatings processed with Ti and NH_4F exhibited parabolic behavior at high temperatures, while those with NH_4Cl showed linear behavior. The mass gain was significantly lower in the Ti coatings, due to the combination of SiO_2 and TiO_2 on the surface. Thermodynamic calculations for coatings with the addition of Cu indicated difficulty in the codeposition of Cu and Si, consistent with the formation of only NbSi_2 and Nb_5Si_3 in the processed coatings. The presence of Cu increases the volatilization of the activators, increasing the concentration of Si halides and resulting in the formation of thicker coatings with a double layer of silicides. Coatings processed with Cu exhibit larger grains near the surface due to higher formation kinetics, along with intermediate columnar grains and equiaxed Nb_5Si_3 grains. The performance of these coatings is inferior to that of coatings without Cu, primarily due to the larger surface grains, which facilitate oxygen infiltration. The results of this study contribute to the advancement of Nb silicide coatings, making them more viable for applications in high-temperature environments.

Keywords: niobium; silicides; pack cementation; high temperature; titanium; copper; activator halide salt.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb VERSUS Nb PURO EM UMA VARREDURA TEMPERATURA ATÉ 1350 °C.	26
FIGURA 2 - SEÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.	29
FIGURA 3 - REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS À (a) 1000 °C E À (b) 1200 °C.	31
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-Si.	36
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM DOS CADINHOS NO PROCESSAMENTO POR <i>DOUBLE PACK CEMENTATION</i>	40
FIGURA 6 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO PARA DIFERENTES ATIVADORES.	45
FIGURA 7 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si PARA OS ATIVADORES (a) NH ₄ Cl, (b) NH ₄ F E (c) NaF.	46
FIGURA 8 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.	49
FIGURA 9 - DIFRATOGRAMA DAS SUPERFÍCIES DE REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.	50
FIGURA 10 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.	50
FIGURA 11 - FENÔMENO DE ESGOTAMENTO DE HALETOS DE Si NA ATOMOSFERA GASOSA.	52
FIGURA 12 - EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM (a), NH ₄ Cl (b) E NaF (c). .	54
FIGURA 13 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.	55
FIGURA 14 - ANÁLISE DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb ATIVADORES APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1100 °C POR 2 HORAS.	56

FIGURA 15 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1100 °C POR 2 HORAS.	57
FIGURA 16 – ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS HALETOS DE Si E Ti UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	59
FIGURA 17 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Ti FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH ₄ F (a) e NH ₄ Cl (b) EM UMA COMPOSIÇÃO DE <i>PACK</i> MISTURA CONTENDO	61
FIGURA 18 - ESPESSURA TOTAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS PROCESSADOS COM A ADIÇÃO DE Ti.	62
FIGURA 19 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS SEM E COM 10% wt. DE Ti UTILIZANDO OS ATIVADORES (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	63
FIGURA 20 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO OS ATIVADORES NH ₄ F E NH ₄ Cl.	64
FIGURA 21 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 7% wt. DE Ti PROCESSADOS COM O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	65
FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO NH ₄ F.	66
FIGURA 23 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO NH ₄ Cl.	67
FIGURA 24 - REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 10% wt. DE Ti PROCESSADOS COM O ATIVADORES NH ₄ F E NH ₄ Cl.	68
FIGURA 25 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM E SEM Ti, UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	69
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 10% wt. DE Ti APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.	70
FIGURA 27 - SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 10% wt. DE Ti APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.	71

FIGURA 28 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS HALETOS DE Si E Cu UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.....	74
FIGURA 29 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Cu FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH ₄ F (a) e NH ₄ Cl (b) EM UMA COMPOSIÇÃO DE <i>PACK</i> MISTURA CONTENDO 7% wt. DE Cu.	75
FIGURA 30 - ESPESSURA TOTAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS PROCESSADOS COM A ADIÇÃO DE Cu.....	77
FIGURA 31 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO OS ATIVADORES NH ₄ F E NH ₄ Cl.	78
FIGURA 32 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 7% wt. DE Cu PROCESSADOS COM O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	79
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO DE SILICETO DE Nb PROCESSADO COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH ₄ F.	80
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO DE SILICETO DE Nb PROCESSADO COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH ₄ Cl.	81
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO NH ₄ F.....	83
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO NH ₄ Cl.....	83
FIGURA 37 - EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS SEM Cu UTILIZANDO NH ₄ F (a) E NH ₄ Cl (c), E COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH ₄ F (b) E NH ₄ Cl (d).	85
FIGURA 38 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS SEM E COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO OS ATIVADORES (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	86
FIGURA 39 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM E SEM Cu, UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH ₄ F E (b) NH ₄ Cl.	87
FIGURA 40 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 7% wt. DE Cu APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.	88

FIGURA 41 - SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb
PROCESSADOS COM 7% wt. DE Cu APÓS EXPOSIÇÃO
ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.89

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÕES DAS <i>PACK</i> MISTURAS UTILIZADAS	41
TABELA 2 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si PARA OS ATIVADORES NH_4Cl , NH_4F E NaF À 1000 °C.	47
TABELA 3 - ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES À 1000 °C POR 6 HORAS.	48
TABELA 4 - PRESSÕES PARCIAIS E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Ti PARA OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl À 1000 °C.	61
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS DESTACADOS NA FIGURA 27.	72
TABELA 6 - PRESSÕES PARCIAIS E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Cu PARA OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl À 1000 °C.	75
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS DESTACADOS NA FIGURA 41.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CCC - Cúbica de corpo centrado
- CET - Coeficiente de expansão térmica
- CME - Centro de Microscopia Eletrônica
- CVD - *Chemical Vapour Deposition*
- DRX - Difração de Raio-X
- DTA - Análise térmica diferencial
- EBSA - *Electron backscatter diffraction*
- EDS – *Energy-dispersive X-Ray spectroscopy*
- FEG – *Field Emission Gun*
- HAPC - *Halide Activation Pack Cementation*
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- PVD - *Physical Vapour Deposition*
- TGA - Análise termogravimétrica
- ΔG_f - Energia livre de Gibbs de formação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CONTEXTO E PROBLEMA	17
1.2 JUSTIFICATIVA	20
1.3 OBJETIVO.....	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 NIÓBIO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	22
2.2 COMPORTAMENTO DE NIÓBIO EM ALTAS TEMPERATURAS	23
2.3 <i>PACK CEMENTATION</i>	26
2.4 REVESTIMENTOS DE SILICETOS EM NIÓBIO	28
2.5 ADIÇÃO DE ELEMENTOS NOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS.....	32
2.5.1 Efeito do titânio no processamento de revestimentos de silicetos	35
2.5.2 Efeito do cobre no processamento de revestimentos de silicetos	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	39
3.2 PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS	39
3.3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS REVESTIMENTOS EM ALTAS TEMPERATURAS.....	42
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 EFEITO DO ATIVADOR EM REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM SI.....	44
4.1.1 Análise termodinâmica	44
4.1.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados	47
4.1.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb em altas temperaturas	54
4.2 REVESTIMENTOS DE SILICETOS COM ADIÇÃO DE TITÂNIO	58
4.2.1 Análise termodinâmica	58
4.2.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados com Ti	61
4.2.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb processados com Ti em altas temperaturas.....	68
4.3 REVESTIMENTOS DE SILICETOS COM ADIÇÃO DE COBRE	72
4.3.1 Análise termodinâmica	73
4.3.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados com Cu	76

4.3.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb processados com Cu em altas temperaturas.....	86
5 CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS.....	93
ANEXO I.....	100

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E PROBLEMA

Setores da indústria que se utilizem de equipamentos que operam em elevada temperatura, requerem a disponibilidade de materiais com um conjunto de propriedades compatíveis com as demandas impostas por condições agressivas do ambiente. Este é o caso de diversos sistemas mecânicos encontrados no setor aeronáutico, aeroespacial, naval, nuclear, de defesa entre outros. Neste enquadramento é importante reconhecer que para estas aplicações que envolvem operação em temperaturas elevadas, utilizam-se amplamente as superligas de níquel, que chegam a operar por milhares de horas (20.000 h) sob altas pressões em temperaturas que representam aproximadamente 85% do seu ponto de fusão. Esta condição de limite de operação é uma indicação de que para se obter maior eficiência no desempenho destes equipamentos são necessários materiais que permitam operações em temperatura substancialmente mais elevada, superior a 1300 °C, com maiores pontos de fusão, melhores propriedades mecânicas e resistência à oxidação (ZHAO; WESTBROOK, 2003).

O Nióbio (Nb) (8,57 g/cm³) e as ligas de nióbio são materiais com densidade similar ao níquel (8,9 g/cm³) e as superligas de níquel, e apresentam um conjunto de propriedades mecânicas com bom desempenho em altas temperaturas, tornando esse metal um candidato notável para a aplicação neste tipo de ambiente (WANG et al., 2025). Entretanto, o uso de Nb em altas temperaturas tem sido limitado pela sua baixa resistência à oxidação, a qual inicia-se em temperaturas relativamente baixas, em torno de 500 °C, ocasionada pelo fenômeno de *pestring*. A utilização de revestimentos protetores é uma alternativa para evitar a interação do oxigênio com o substrato e aumentar a resistência à oxidação deste material.

Revestimentos protetores podem ser utilizados para proteger o material do substrato, evitando a sua oxidação, com o intuito de tornar a vida útil deste material aceitável (ZHAO; WESTBROOK, 2003). No caso do Nb, necessita-se que o revestimento atue como uma barreira de difusão para evitar a degradação do substrato pela difusão externa de elementos contaminantes, mais especificamente o oxigênio. Estes revestimentos podem ser processados por diversas técnicas, porém a que tem sido mais amplamente utilizada é a técnica *Halide Activation Pack*

Cementation (HAPC) (COCKERAM, 1995; MAJUMDAR et al., 2010; SEIGLE, 1984; ZANDRAHIMI; VATANDOOST; EBRAHIMIFAR, 2012).

A técnica de *Pack Cementation* ocorre através de um processo controlado por difusão que é tecnicamente simples, relativamente de baixo custo e pode acomodar substratos com uma variedade de tamanhos e formas, podendo produzir revestimentos uniformes e de espessura adequada à dimensão do componente e aplicação (MAJUMDAR et al., 2006). O revestimento é formado através de transporte e difusão dos haletos do elemento ativo, como por exemplo, Al, Cr ou Si, até a superfície do metal, e posterior difusão no substrato metálico. O haleto ativador é responsável por formar estes haletos ativos e sua eficiência é extremamente importante para uma deposição eficaz do elemento ativo no substrato, e conseqüentemente para a formação do revestimento. O revestimento de siliceto é equivalente a um reservatório de Si capaz de suprir a necessidade de disponibilização deste elemento para formar e manter um óxido protetor. O óxido de silício (SiO_2) tem sido um bom candidato para a proteção de Nb e ligas de Nb atuantes em altas temperaturas, e pode ser obtido através de revestimentos de silicetos.

Os revestimentos de siliceto de Nb apresentam boa resistência mecânica, tolerância à deformação e resistência à oxidação em altas temperaturas, podendo agir como uma barreira de proteção em ambientes oxidantes e agressivos (MAJUMDAR et al., 2010; MILANESE et al., 2003; VILASI et al., 1998). O filme de sílica (SiO_2) que se forma, além da boa aderência e baixa taxa de crescimento, se apresenta resistente à difusão de oxigênio e, em consequência, à interação deste com o Nb. O resultado é um filme resistente à oxidação a temperaturas acima de 850 °C (STREIFF, 1993; SUZUKI; ISHIKAWA; ONO, 2002).

Revestimentos de silicetos processados por difusão são constituídos por camadas de intermetálicos que se formam quando o silício depositado na superfície do substrato rico em Nb, difunde e interage com os elementos do substrato. Nesta reação, forma-se primeiramente uma camada de NbSi_2 . As condições de processamento determinam as características dos revestimentos, podendo-se destacar o processamento em temperaturas acima de 1200 °C que leva à formação de revestimentos com duas camadas de silicetos, além da camada de NbSi_2 , forma-se a camada de Nb_5Si_3 entre o nióbio e o NbSi_2 (MILANESE et al., 2003; VILASI et al., 1998; VISHWANADH et al., 2013). A presença de Nb_5Si_3 fornece uma maior estabilidade estrutural através de seu coeficiente de expansão térmico intermediário

entre o Nb e o NbSi₂, auxiliando para mitigar a formação de trincas no revestimento (XIAO et al., 2006). A obtenção de revestimentos com essas duas camadas de silicetos, NbSi₂ e Nb₅Si₃, constitui ainda um desafio, pois normalmente só é possível obtê-la para processamentos acima de 1200 °C.

A necessidade de realizar os processamentos em altas temperaturas para a obtenção de revestimentos com uma estrutura de dupla camada de silicetos influencia diretamente na competitividade do processamento. O processamento é encarecido pelo maior consumo de energia, e há uma maior dificuldade no controle das variáveis de processamento em temperaturas elevadas, as quais facilitam e aceleram os fenômenos de difusão. A presença do cobre (Cu) no processo de silicionização do nióbio tem sido estudada como uma forma de acelerar a taxa de formação dos silicetos e se obter revestimentos de dupla camada em temperaturas inferiores a 1200 °C (LI et al., 2004). Neste contexto, este procedimento pode ser explorado como estratégia para aumentar a competitividade do processamento.

Além disso, a possibilidade de se aumentar a tenacidade dos revestimentos de silicetos para reduzir a nucleação e propagação de trincas também seria uma solução para o desafio de se alcançar maior estabilidade em altas temperaturas. Algumas ligas de Nb tem o titânio (Ti) adicionado em sua composição quando há a necessidade de uma maior tenacidade (ZHANG; GUO, 2013). Esta adição do titânio poderia ser extrapolada para se obter revestimentos de siliceto por difusão com uma maior tenacidade.

Em contraste com os revestimentos de aluminetos que têm sido exaustivamente estudados, ainda existem lacunas no entendimento dos mecanismos de formação e estabilidade dos revestimentos de silicetos. A proposta desta pesquisa divide-se em três seções para abordar os desafios que envolvem a formação e o desempenho dos revestimentos de silicetos de Nb em altas temperaturas.

Inicia-se pelos estudos explorando o impacto de diferentes sais de haleto ativador no processo de silicionização em nióbio. O estudo do impacto do ativador no processamento de revestimentos é essencial para a compreensão da eficiência de ativadores específicos, tanto para o transporte de silício para o substrato quanto para o tempo de vida do ativador durante o processo. Este trabalho visa contribuir para a discussão sobre a influência do sal de haleto ativador na formação e desempenho de revestimentos de siliceto de nióbio processados por HAPC, usando três ativadores diferentes: NH₄F, NH₄Cl e NaF. Apresenta-se também uma análise dos revestimentos

processados com base em análises termodinâmicas realizadas para os diferentes sistemas.

Em sequência aborda-se o estudo do impacto da adição de Ti e de Cu, individualmente, no processamento dos revestimentos de siliceto de nióbio por HAPC. O presente trabalho contribui para a compreensão dos mecanismos de formação de revestimentos de siliceto em Nb processados com Cu e Ti, fornecendo uma análise dos revestimentos processados com base em análises termodinâmicas e o impacto da adição destes elementos no desempenho em alta temperatura desses revestimentos.

1.2 JUSTIFICATIVA

Revestimentos de siliceto têm mostrado desempenho promissor em relação à sua resistência à oxidação em altas temperaturas. A aplicação desses revestimentos a componentes operacionais em ambientes que exigem um balanço adequado de propriedades em altas temperaturas tem sido objeto de muitos estudos. A alta resistência à fluência e a densidade relativamente baixa do nióbio e suas ligas, em comparação com superligas, legitimam sua proteção com revestimentos de siliceto de Nb para superar a baixa resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Apesar de seu desempenho promissor, ainda há uma carência de conhecimento relacionada aos mecanismos de formação destes revestimentos que explore o impacto de diferentes sais de haleto ativador no processo de silicionização em nióbio. Compreender o impacto do haleto ativador no processamento de revestimentos de silicetos de Nb é fundamental para otimizar sua eficiência e aprimorar seu desempenho nas aplicações específicas. Além disso, é conhecido que há a necessidade de aprimoramento para se obter revestimentos com maior estabilidade em altas temperaturas, mitigando a nucleação e a propagação de trincas. O estudo da adição de Ti e Cu, de forma individual, no processamento de revestimentos de silicetos por HAPC, busca entender o efeito sobre as propriedades desses revestimentos, impactando significativamente sua aplicabilidade na proteção de componentes mecânicos operantes em temperaturas elevadas. Essa abordagem reforça a viabilidade de um material competitivo à base de Nb para aplicações em altas temperaturas.

1.3 OBJETIVO

No contexto apresentado de busca de materiais compatíveis com condições de serviço que requerem boas propriedades em altas temperaturas, esta pesquisa tem por objetivo:

Entender o impacto de diferentes haletos ativadores no processamento de revestimentos de silicetos de Nb por HAPC, com ênfase na investigação da microestrutura, propriedades e desempenho desses revestimentos em altas temperaturas. O estudo também visa reduzir a temperatura de processamento e otimizar a estabilidade térmica e as propriedades dos revestimentos, através do estudo do efeito da adição individual de Cu e Ti na síntese e nos mecanismos de formação dos silicetos de Nb, em conjunto com a avaliação do impacto dos ativadores utilizados na *pack* mistura.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 NIÓBIO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A descoberta do nióbio (Nb) ocorreu no século passado por Charles Hatchett, na Inglaterra. Inicialmente nomeado como colúmbio, o Nb é um metal refratário de número atômico 41 e possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Seu ponto de fusão é 2468 °C, sendo considerado um alto ponto de fusão quando comparado a outros metais como o ferro (1535 °C). O Brasil possui 98,53 % das reservas mundiais de Nb, seguido pelo Canadá com 1,01 % e a Austrália com 0,46%, e é o maior produtor do metal, representando aproximadamente 97,2% do total global. O estado de Minas Gerais é o maior produtor com uma produção equivalente a 83,6%, seguido pelo estado de Goiás com 15,3% e o estado do Amazonas com 1,1% (ALVES; COUTINHO, 2015).

O Nb é usado em uma grande variedade de materiais e de aplicações devido a sua característica de aprimorar propriedades e funcionalidades, como por exemplo a resistência à corrosão e resistência mecânica. Atualmente, mais de 80% Nb produzido é empregado em ligas que vão desde aços estruturais até superligas destinadas a aplicações em altas temperaturas e ambientes altamente corrosivos. Apenas uma pequena porcentagem é direcionada à produção de nióbio puro e suas ligas, com a proporção de Nb variando conforme o tipo de aplicação. O Nb é utilizado para fabricação de eletrodos de solda, supercondutores e magnetos, tubulações de grande porte para gás e óleo, como elemento de liga em ligas de Ni, aços ferramentas (conferindo maior resistência mecânica), aços inoxidáveis usados em altas temperaturas (promove maior resistência da liga garantindo maior durabilidade da peça), utilizados na indústria automobilística, na construção naval e para produção de ligas e superligas de Nb. A combinação única de propriedades das ligas de Nb também é usada na indústria aeroespacial, onde condições extremas de trabalho são exigidas. Utiliza-se em ligas especiais em motores a jato, como a Inconel 718, com teores de Nb de até 5,5 % wt. (BRUZIQUESI et al., 2019; GRILL; GNADENBERGER, 2006).

De todos os metais refratários, o Nb tem sido considerado um dos metais com maior potencial para aplicação em turbinas a gás por apresentar boas propriedades mecânicas em altas temperaturas e uma densidade relativamente baixa de

8,56 g/cm³, sendo menor que a de níquel 8,9 g/cm³. As ligas multifásicas à base de níquel têm sido utilizadas em componentes de turbinas, porém a necessidade de motores mais eficientes impõe que materiais operem com sucesso em temperaturas mais elevadas, limitando o uso das ligas de Ni cujas temperaturas *liquidus* são próximas a 1350 °C (BEWLAY et al., 2003).

A disponibilização de turbinas a gás mais eficientes, mesmo com um projeto otimizado para garantir um bom sistema de resfriamento, exige que os materiais utilizados nas palhetas disponham de um bom desempenho em temperaturas superiores a 1300 °C, isso é devido a operação destas turbinas em um ambiente altamente oxidante, consequência da combustão de gases. A oxidação é resultado da reação do oxigênio com o metal e como o processo ocorre por difusão, as altas temperaturas contribuem para a sua evolução (BEWLAY et al., 2003; VICTOR, 1964). A temperatura acelera os fenômenos de difusão pois fornece mais energia para que os elementos do sistema reajam mais rapidamente.

Apesar das ligas de Nb apresentarem boas propriedades mecânicas, como resistência à fluência, em altas temperaturas, foi identificado há várias décadas que o uso dessas ligas é limitado por sua baixa resistência à oxidação em temperaturas relativamente baixas, em torno de 500 °C (PERKINS; MEIER, 1990; WOJCIK, 1994).

2.2 COMPORTAMENTO DE NIÓBIO EM ALTAS TEMPERATURAS

O desempenho do Nb em altas temperaturas é limitado pela sua baixa resistência à oxidação, a qual é consequência de um fenômeno que metais refratários estão suscetíveis, denominado *pestring*.

O fenômeno de *pestring* está relacionado a oxidação nos contornos de grãos, e podem levar à pulverização do material sob condições isotérmicas ou de ciclos térmicos de temperaturas ambientes a temperaturas relativamente baixas, por volta de 250 °C para o nióbio puro (BEWLAY et al., 2003; ZHAO; WESTBROOK, 2003). A *pestring* causa a degradação severa do metal através de estágios de progressão conforme sua suscetibilidade, iniciando-se pelo estágio de nucleação, também conhecido como incubação, seguindo para o segundo estágio de rápido crescimento do óxido. Esse rápido crescimento ocasionado pela rápida difusão do oxigênio no metal facilitando a sua nucleação nos contornos de grãos, interfaces e microtrincas (CHOU; NIEH, 1993).

Em particular no nióbio, a interação com o oxigênio resulta na formação do óxido estável, não protetor, de Nb (Nb_2O_5), levando à subsequente degradação total do metal. Para contornar esse problema, podem ser utilizados dois métodos de proteção contra a oxidação desses materiais: a adição de elementos de liga com alta afinidade pelo oxigênio, capazes de formar um filme de óxido estável e protetor, ou a aplicação de um revestimento que desempenhe a mesma função. Além disso, o revestimento também atua na prevenção ou limitação do acesso do oxigênio à base metálica (MAJUMDAR et al., 2006). As ligas desenvolvidas até o momento ainda necessitam de complementação quanto a sua resistência à fluência e à oxidação, como é o caso da liga comercial C-103, devido à dificuldade de se alcançar simultaneamente as duas resistências somente por elementos de liga (PRASAD; BALIGIDAD; GOKHALE, 2017; XIAO et al., 2006).

A alternativa do uso de revestimentos de proteção para o Nb aborda o desafio do desenvolvimento de um revestimento que impeça a difusão do oxigênio e a interação com este elemento, e além disso possua compatibilidade com o substrato de Nb (SUZUKI; ISHIKAWA; ONO, 2002; VILASI et al., 1998). A composição específica do revestimento depende da liga a ser revestida, entretanto, análises de revestimentos para ligas de nióbio mostraram que silício, alumínio, cromo e titânio são os principais elementos utilizados (INOUYE, 1984). Entre as ligas comerciais de Nb amplamente utilizadas como substrato pode-se citar a C-103, Nb-1Zr, PWC-11, WC-3009 e FS-85 (WOJCIK, 1994).

A literatura apresenta que inicialmente os estudos foram direcionados para o sistema Nb-Al na tentativa de desenvolver revestimentos de aluminetos para o nióbio, como forma de extrapolação do que já era realizado para as ligas de níquel. O processamento de revestimentos de aluminetos foi, e ainda é, realizado para a proteção das superligas de níquel, aumentando consideravelmente sua resistência à oxidação em temperaturas acima de 1000 °C. A estrutura do revestimento com intermetálicos ricos em Al atua como reserva deste elemento para a formação de um filme contínuo de Al_2O_3 na superfície do revestimento em temperaturas elevadas, o qual promove uma espécie de “barreira” para a difusão do oxigênio na microestrutura (BRUMM; GRABKE, 1992).

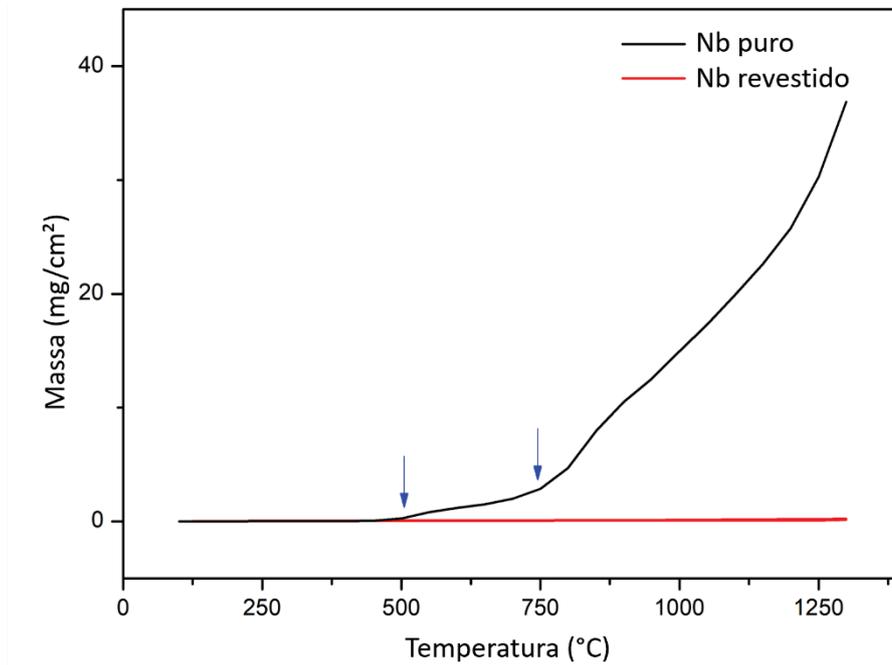
Quando se trata de nióbio e ligas de nióbio, os revestimentos de aluminetos foram replicados de forma a se obter a mesma proteção que nas superligas de níquel. Os revestimentos de aluminetos em nióbio formam inicialmente o alumineto Al_3Nb ,

sendo este o responsável por fornecer Al para a camada de Al_2O_3 quando exposto à altas temperaturas. Entretanto, durante a oxidação, o Al da superfície exige uma alta reposição, fazendo com que ocorra uma mudança de fase de Al_3Nb para AlNb_2 na microestrutura. Esta mudança de fase induz uma alta concentração de falhas, como trincas, na camada de Al_2O_3 , e conseqüentemente uma rápida oxidação (ULRICH; GALETZ, 2016). Além disso, o Al_2O_3 formado possui entalpia de formação de -1675.7 kJ/mol, similar ao óxido de Nb, -1841,79 kJ/mol, o que não impede a ligação do oxigênio com o Nb, e oxidação do material em consequência da camada mista de óxidos que oferece baixa proteção. Como uma possível solução para superar a aplicação não bem sucedida de revestimento de aluminetos em nióbio, passou-se a estudar com maior intensidade a aplicação de revestimentos de silicetos (GAILLARD-ALLEMAND et al., 2001; KUROKAWA; YAMAUCHI; MATSUSHITA, 2005; MUELLER et al., 1992; VILASI et al., 1998).

Revestimentos de silicetos permitem a formação de um filme de sílica (SiO_2) que possui entalpia de formação de -910.86 kJ/mol. Este filme possui uma boa adesão, uma taxa de crescimento muito baixa, bem como uma boa resistência à difusão do oxigênio e, conseqüentemente, uma baixa interação deste com o nióbio (STREIFF, 1993; SUZUKI; ISHIKAWA; ONO, 2002). O oxigênio tem baixa mobilidade em SiO_2 , e quando se infiltra na rede, age como um defeito intersticial (LAMKIN e RILEY, 1992). Pinto; D'Oliveira (2021) verificaram o ganho de massa de revestimentos de silicetos comparado ao Nb puro quando expostos a uma varredura de temperatura até 1350 °C, FIGURA 1.

Os revestimentos de silicetos podem ser obtidos através de diversas técnicas, entre elas pode-se destacar: *physical vapour deposition (PVD)*, *chemical vapour deposition (CVD)*, *halide activation pack cementation (HAPC)*, *thermal spray*, *vacuum plasma*, *laser surface alloying* e *hot dip silicon-plating* (ZHANG et al., 2023). Entre estes processos de revestimento, a técnica de *pack cementation* é o processo mais utilizado para a aplicação de revestimentos protetores em materiais que estão expostos a altas temperaturas (LEVINE; CAVES, 1974; MAJUMDAR et al., 2010).

FIGURA 1 - COMPORTAMENTO DE REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb *VERSUS* Nb PURO EM UMA VARREDURA TEMPERATURA ATÉ 1350 °C.



FONTE: Adaptado de Pinto; D'Oliveira (2021).

2.3 PACK CEMENTATION

A *halide activation pack cementation* (HAPC) é um dos processos mais amplamente utilizados para a aplicação de revestimentos de proteção em componentes que precisam operar em altas temperaturas. A técnica é econômica e prática. Os revestimentos processados por HAPC formam-se como resultado de reações químicas entre os elementos ativos da *pack* mistura e o substrato a ser revestido. A *pack* mistura é a mistura de pós de processamento composta por um elemento ativo, o qual será depositado na superfície do substrato, um haleto de sal ativador e um material inerte. O material inerte não faz parte das reações do processo, sendo usado apenas para balancear a transferência de calor e a distribuição de temperatura no sistema.

A *pack* mistura é colocada em um recipiente onde é inserido o substrato metálico e posteriormente vedado, ou semi-vedado. Este conjunto é então exposto a temperaturas elevadas (700°C - 1500°C) em um forno, que pode ter ou não atmosfera controlada, para que ocorra a formação do revestimento. As reações químicas que ocorrem durante o processo de silicionização, ou quando se utilizam outros

elementos, definem as características e a composição do revestimento (KUNG; RAPP, 1989). Os mecanismos associados à formação de revestimentos de difusão foram inicialmente propostos por Goward e Boone (1971), que explicam a difusão dos elementos no estado sólido, e Levine e Caves (1974) que estudam a difusão dos elementos no estado gasoso e sólido.

As reações envolvidas no processo por HAPC podem ser descritas como uma reação inicial entre o haleto ativador e o elemento ativo, no caso, o silício para os revestimentos de silicetos, que resulta na formação de diversos vapores de haletos de silício, como fluoretos, cloretos, brometos, entre outros. Posteriormente, ocorre a difusão gasosa dos haletos que transportam o silício para a superfície do substrato, seguida pela reação de redução dessas espécies halogenadas na superfície do substrato de nióbio. Isso leva à deposição de Si no substrato de nióbio, e a posterior interdifusão entre o Si e o Nb culmina na formação da camada de revestimento de siliceto de nióbio por meio de difusão no estado sólido (KE et al., 2015; SEIGLE, 1984).

O papel do sal haleto ativador no processo de revestimento por HAPC impacta diretamente as pressões parciais dos haletos que transportam o elemento ativo até a superfície do substrato. As pressões parciais influenciam tanto a cinética de crescimento do revestimento quanto a estequiometria dos compostos formados. Isso ocorre porque a eficiência da deposição das espécies gasosas no substrato, formadas durante a reação entre o ativador e o elemento ativo, está diretamente relacionada às pressões parciais de cada haleto (KE et al., 2015; SEIGLE, 1984).

O haleto de sal ativador tem por função reagir com o elemento ativo formando produtos voláteis. Estes produtos voláteis formam uma atmosfera gasosa permitindo a difusão do elemento ativo da *pack* mistura até a superfície do substrato, onde é depositado e posteriormente ocorre a difusão sólida (KUNG; RAPP, 1989). Durante o processamento, diversas reações ocorrem, resultando na formação de diferentes haletos. O sal haleto ativador é responsável por formar esses haletos, cada um com uma pressão parcial distinta. Diferentes ativadores possuem ciclos de vida variados, o que impacta o transporte de Si para o substrato e, conseqüentemente, afeta a disponibilidade desse elemento à medida que ocorre a difusão para o substrato para a formação do revestimento.

Importante destacar que para cada ativador, os diferentes haletos formados influenciam a eficiência do transporte de Si (difusão gasosa) e a formação do revestimento (CHAIA et al., 2020). Para um melhor planejamento do revestimento,

análises termodinâmicas podem ser realizadas antes do processamento, a fim de avaliar a estabilidade do ativador e determinar as pressões parciais de vapor dos haletos formados.

A realização da codeposição no substrato de dois, ou mais, elementos simultaneamente também pode ser realizada por HAPC, podendo aumentar o desempenho e a complexidade metalúrgica dos revestimentos. Esta combinação de elementos ocorre quando se deseja que o revestimento apresente melhoria de desempenho para um conjunto de demandas, como estabilidade estrutural e resistência à oxidação. Para que ocorra a codeposição é necessário que ambos elementos possuam haletos com pressões parciais comparáveis, assim os fluxos destes vapores de haletos metálicos na fase gasosa acontecem ao mesmo tempo, resultando na codeposição dos elementos na superfície do substrato (KUNG; RAPP, 1989; MAJUMDAR *et al.*, 2006). Quando há uma grande diferença de pressão, têm-se um elemento com espécies gasosas dominantes, o que suprime a codeposição do outro elemento. Assim, também deve-se considerar que os valores calculados para as pressões parciais de equilíbrio das espécies gasosas dos elementos individualmente, com seu respectivo ativador, serão diferentes para os valores calculados para o conjunto de vários elementos e ativadores, devido à mudança na composição de equilíbrio (KUNG; RAPP, 1989; MUELLER *et al.*, 1992).

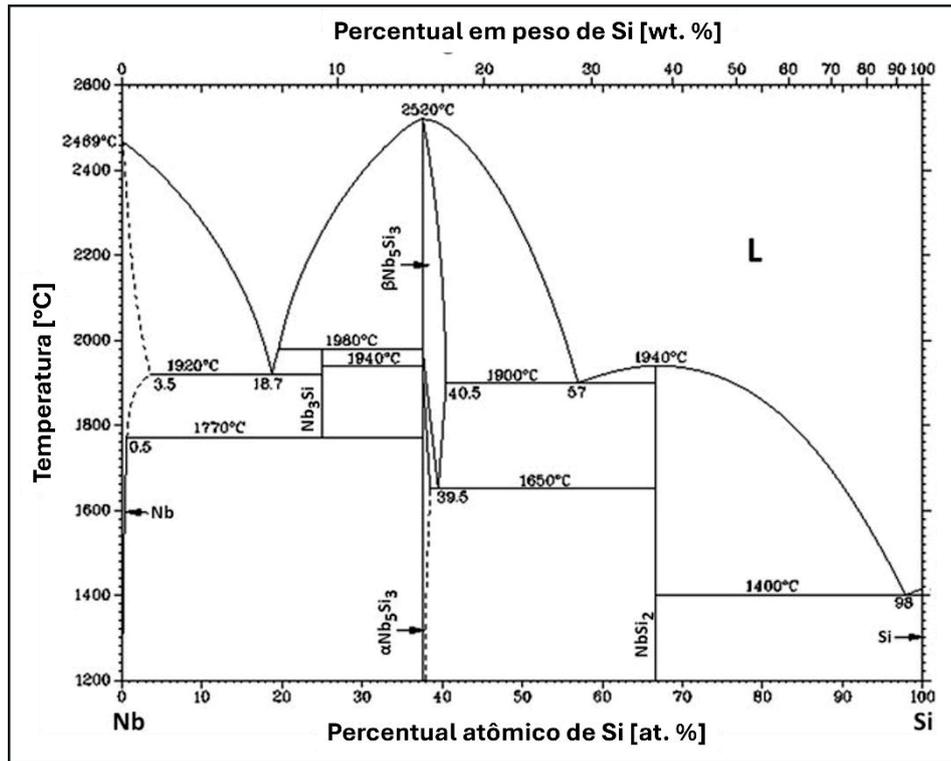
2.4 REVESTIMENTOS DE SILICETOS EM NIÓBIO

Dos possíveis elementos a serem utilizados na formação de revestimentos por HAPC em Nb para proteção contra oxidação, os revestimentos de silicetos são considerados os melhores materiais disponíveis (PERKINS; MEIER, 1990).

Os revestimentos de silicetos exibem um bom desempenho em termos de resistência à oxidação, comportamento associado à capacidade de formação de um filme de SiO_2 aderente e com baixa taxa de crescimento quando exposto em altas temperaturas. Estes revestimentos podem ser utilizados para estender os limites de temperatura de materiais que operam nestas condições (ALAM *et al.*, 2010; LI *et al.*, 1999). Quando aplicados por HAPC em nióbio, estes revestimentos formam intermetálicos Nb_xSi_x , em particular NbSi_2 e Nb_5Si_3 , que podem ser previstos pelo diagrama de fases Nb-Si (FIGURA 2), resultado da difusão do silício no nióbio (SCHLESINGER *et al.*, 1993). A literatura apresenta alguns parâmetros de

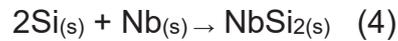
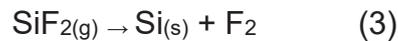
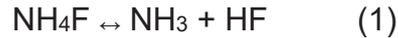
processamento que interferem na formação destes intermetálicos por HAPC, como temperatura, tempo, concentração de Si na *pack* mistura e ativador selecionado (ALAM *et al.*, 2010; PINTO; D'OLIVEIRA, 2021; SUN *et al.*, 2019; VISHWANADH *et al.*, 2013).

FIGURA 2 - SEÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Nb-Si.



FONTE: Traduzido de Schlesinger; Okamoto; Gokhale (1993).

As reações que ocorrem na *pack* mistura durante o processamento de revestimentos de silício em nióbio por HAPC, utilizando NH_4F como ativador, formam alguns possíveis haletos gasosos como SiF_2 , SiF_3 e SiF_4 . Pinto e d'Oliveira (2021) descreveram as reações que ocorrem quando utiliza-se uma *pack* mistura com composição de 15 % de Si, 5 % de NH_4F e 80 % de Al_2O_3 . A Equação (1) e (2) representam as reações responsáveis por carregar o haleto de Si até o substrato de Nb e a Equação (3) representa a dissociação de haletos na superfície do substrato, resultando posteriormente na difusão no estado sólido de Si no substrato formando NbSi_2 .

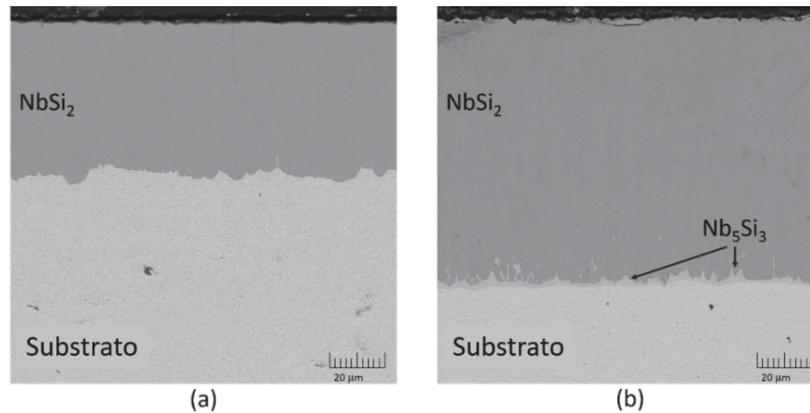


A difusão do Si induz a formação de camadas de intermetálicos, NbSi_2 e Nb_5Si_3 quando os revestimentos são processados por HAPC, a presença das duas camadas é dependente da energia fornecida ao sistema (temperatura) (FIGURA 3). O siliceto NbSi_2 é o primeiro intermetálico a se formar sobre o substrato de nióbio, devido à sua baixa energia de ativação, quando comparado a outros silicetos, equivalente a 191 kJ/mol (LI *et al.*, 2005; PRASAD; PAUL, 2011; SUN *et al.*, 2019; VISHWANADH *et al.*, 2013). Este siliceto atua como uma reserva de silício para a formação da camada de óxido SiO_2 que se forma quando o revestimento de siliceto é exposto à altas temperaturas (ALAM *et al.*, 2010; MAJUMDAR *et al.*, 2010; PERKINS; MEIER, 1990). A FIGURA 3 - (a) apresenta a microestrutura de revestimento de siliceto de nióbio processado a 1000 °C, quando há apenas a formação de NbSi_2 .

Quando processados em temperaturas superiores a 1200 °C, os revestimentos apresentam também uma camada contínua do siliceto Nb_5Si_3 entre o NbSi_2 e o substrato de Nb (FIGURA 3- (b)) (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021; VISHWANADH *et al.*, 2013). A formação desta camada cria um gradiente de propriedades que impacta na diminuição de tensões no revestimento. A diferença de coeficiente de expansão térmica (CET) entre o Nb ($7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do NbSi_2 ($11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) faz deste par de materiais estruturalmente instáveis em alta temperatura. A presença de Nb_5Si_3 ($8,64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) melhora a compatibilidade estrutural do sistema revestimento/substrato e ajuda a mitigar a propagação de trincas em revestimentos de duplo siliceto (XIAO *et al.*, 2006; YOON *et al.*, 2005).

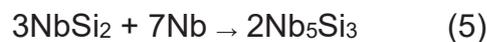
A literatura descreve que a formação do siliceto Nb_5Si_3 ocorre através da continuidade do processo de deposição de Si sobre NbSi_2 . A síntese do NbSi_2 continua, porém se constituem dois pares de difusão NbSi_2/Si na superfície e NbSi_2/Nb na interface com o substrato. O entendimento de como ocorre a formação do revestimento por difusão dos silicetos é beneficiado quando se extrapolam os resultados de Milanese *et al.* (2003) que utilizaram Nb-Si *diffusion couples*.

FIGURA 3 - REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS À (a) 1000 °C E À (b) 1200 °C.



FONTE: Adaptado de Pinto; D'Oliveira (2021).

Alguns autores levantaram hipóteses sobre como ocorreria a decomposição de NbSi_2 para Nb_5Si_3 , a qual ocorreria na interface Nb/NbSi_2 , onde o gradiente composicional favoreceria a difusão de Nb, que combinado com NbSi_2 , formaria o intermetálico mais rico em Nb, Nb_5Si_3 , conforme a Equação (5) (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021).



Porém esta equação representa um sistema estequiométrico e sem defeitos, o qual a literatura já mostrou que não ocorre para os revestimentos de silicetos obtidos por difusão. A estequiometria dos revestimentos pode ser alterada pela presença de defeitos criados na sub-rede do Si ou do Nb, como as lacunas na camada de NbSi_2 , formadas através das flutuações na composição química decorrentes do processamento, em particular junto as diferentes interfaces (PAN *et al.*, 2016). Pinto; D'Oliveira (2021) descreveram em seu trabalho como seria a reação de formação de Nb_5Si_3 considerando as lacunas de Si no revestimento formadas durante o processamento, Equação (6).



Também é observado que as constantes elásticas desta fase diminuem com o aumento de concentração de lacunas devido ao fato de que um grande número de

lacunas enfraquece a interação da carga entre os átomos e impacta a estrutura cristalina, influenciando assim as propriedades mecânicas de NbSi₂ (THOMÉ; D'OLIVEIRA, 2022).

Apesar dos revestimentos de silicetos de nióbio apresentarem uma resistência à oxidação muito superior ao nióbio puro, devido à formação de SiO₂, ainda há a necessidade de aprimoramento destes. A literatura mostra que quando estes revestimentos são expostos a temperaturas superiores a 1200 °C e ciclos térmicos, eles tendem a falhar, formando além de SiO₂, Nb₂O₅ e outras estequiometrias do óxido de nióbio. As falhas nos revestimentos são resultados da infiltração de oxigênio através da formação de trincas no revestimento até o substrato e até mesmo da facilidade de difusão do oxigênio na estrutura cristalina dos silicetos com maior densidade de lacunas (CHOI et al., 2017; FU et al., 2023; MAJUMDAR et al., 2015; SUN et al., 2019).

Para amenizar estas trincas, necessita-se que o revestimento possua mais tenacidade, o que pode ser obtido através da inserção de elementos no processamento que incrementem as propriedades dos revestimentos de silicetos de nióbio e auxiliem em um melhor desempenho destes em altas temperaturas.

2.5 ADIÇÃO DE ELEMENTOS NOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS

Tendo em vista a otimização dos revestimentos de silicetos de nióbio em relação a resistência à oxidação e estabilidade estrutural em temperaturas elevadas, a codeposição de revestimentos de silicetos com outros elementos sobre o nióbio ganhou uma maior visibilidade nos últimos anos, apesar de já haver estudos desde do início da década de 90. A literatura apresenta alguns trabalhos onde foi realizada a codeposição de Si com outros elementos por HAPC sobre um substrato de Nb, podendo ser citados:

- Mueller et al. (1992) que codepositaram silício e germânio sobre um substrato de nióbio puro pré-revestido com molibdênio e tungstênio na temperatura de 1150 °C. O germânio foi utilizado com o objetivo de melhorar a resistência às oxidações cíclicas, aumentando o coeficiente de expansão térmica do óxido de silício e contribuindo para evitar a degradação do revestimento por *pestring*. Além disso, o germânio promove uma melhor cobertura do óxido em baixas temperaturas, devido à formação de GeO₂ em temperaturas inferiores às do

SiO₂. O germânio também auxilia na diminuição da viscosidade de SiO₂ em temperaturas mais altas, o que resulta em um melhor selamento;

- Gaillard-Allemand et al. (2001) realizaram a codeposição de silício e cromo, variando a composição dos elementos, sobre o nióbio à 1200 °C. O cromo foi utilizado com o objetivo de melhorar a resistência à oxidação através da estabilização da fase *Laves* rica em cromo NbCr₂ (ZHAO; JACKSON; PELUSO, 2003);
- Li et al., 2004 fizeram a codeposição de silício e cobre sobre o nióbio puro a 1050 °C, também variando a composição dos elementos. A adição de cobre tem por finalidade diminuir a temperatura de processamento incentivando a aceleração da síntese dos revestimentos de silicetos, tornando o processamento destes revestimentos mais competitivos economicamente;
- Majumdar et al. (2006) codepositaram silício e alumínio sobre o nióbio na temperatura de até 1200 °C com o intuito de formar revestimentos multicamadas resistentes à oxidação. A adição de alumínio no sistema possibilita a formação de Nb (Si, Al)₂ ou Nb₃Si₅Al₂ aumentando a resistência à oxidação do revestimento (WANG; ZHANG; ZHOU, 2014);
- Wang et al. (2014) codepositaram silício, alumínio e háfnio sobre uma liga à base de Nb-Si a 1300 °C. Adicionou-se o alumínio para se aumentar a resistência à oxidação, como apresentado no trabalho anterior. O háfnio também foi adicionado ao sistema com esse intuito devido ao seu efeito de elemento reativo, onde ocorre a redução da taxa de crescimento do óxido e melhora a adesão do filme de óxido;
- Qiao et al. (2015) codepositaram silício e boro sobre uma liga à base de Nb-Ti-Si a 1150 °C. O boro, assim como o germânio, atua no revestimento diminuindo a viscosidade do filme de SiO₂, auxiliando no aumento da fluidez das camadas para selar fissuras e obstruir poros, e minimizando a diferença do coeficiente de expansão térmico entre o revestimento e SiO₂. Além disso, o boro também têm sido inserido com o intuito de aumentar a resistência à oxidação dos revestimentos de silicetos, este comportamento foi observado por Cockeram (1995) que investigou a influência do boro em revestimentos de silicetos em substratos de Nb, Ti e ligas destes elementos, ocorrendo um aumento na resistência à oxidação cíclica desses substratos revestidos;

- Qiao et al. (2017) codepositou silício, boro e ítrio, variando-se a composição dos elementos, sobre uma liga à base de Nb-Ti-Si a 1200 °C. O ítrio também tem a habilidade de melhorar a resistência à oxidação dos revestimentos de silicetos.

Entretanto, a formação de um siliceto que favoreça a criação de um filme de óxido protetor é apenas um aspecto do desenvolvimento do revestimento. É igualmente relevante garantir a compatibilidade estrutural, evitando a formação de trincas nos revestimentos de silicetos, o que poderia comprometer sua resistência à oxidação. A literatura destaca a importância da camada de Nb₅Si₃ intermediando os coeficientes de expansão térmica do substrato e da camada de NbSi₂, e se observa uma tendência para se ter menos trincas devido ao aumento de compatibilidade estrutural (XIAO et al., 2006). Entretanto, para se obter revestimentos com camada dupla de silicetos, necessita-se realizar o processamento em temperaturas acima de 1200 °C, o que dificulta e agrega custo no processo (VISHWANADH et al., 2013). Como forma de amenizar este problema, a presença do cobre no processo de silicionização no Nb foi levantada como uma possível condição de se realizar os processamentos de revestimentos com dupla camada em temperaturas inferiores (LI et al., 2004).

Uma outra abordagem para o aumento da tenacidade dos revestimentos recorre a adição de elementos de liga que aumentassem a tenacidade do NbSi₂, e conseqüentemente mitigassem a formação de trincas no revestimento causadas por tensões. O titânio é amplamente adicionado a ligas para exercer esta função, pois quando associado a outros compostos, como os silicetos, fornece uma maior tenacidade ao material (MITRA; WANHILL, 2017).

O estudo da codeposição de Cu com Si e Ti com Si sobre o substrato de Nb visa combinar as propriedades fornecidas por ambos os elementos para aprimorar o desempenho dos revestimentos de silicetos modificados. Existe uma lacuna na literatura quanto a influência destes elementos na estrutura e no desempenho dos revestimentos de silicetos em altas temperaturas. Para melhor explorar esta abordagem se faz necessário um estudo mais aprofundado dos impactos da codeposição destes elementos com o Si nos revestimentos de silicetos de nióbio.

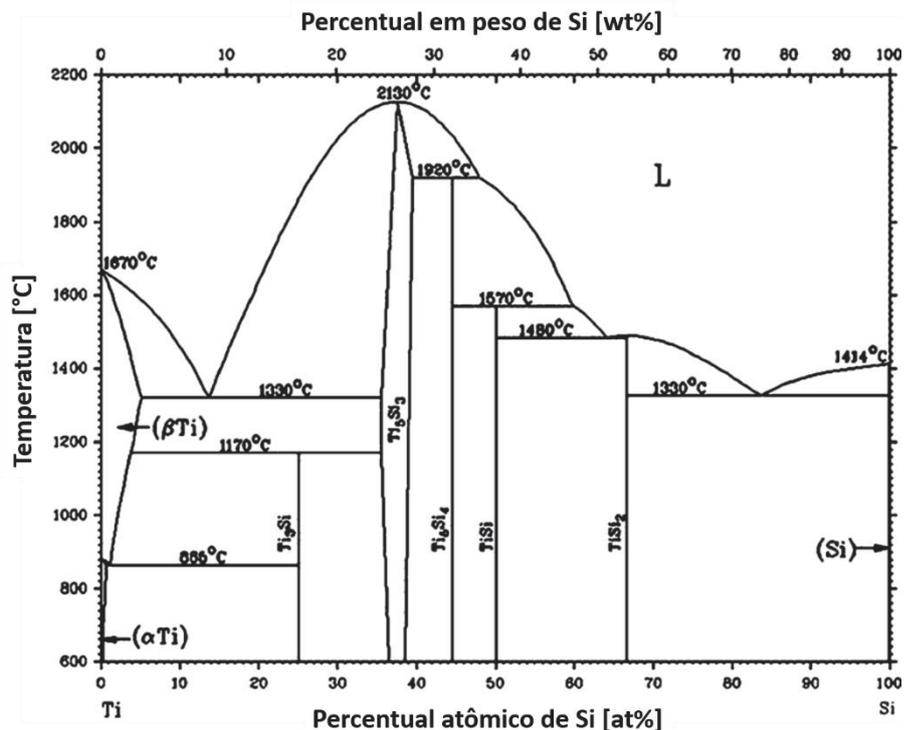
2.5.1 Efeito do titânio no processamento de revestimentos de silicetos

A necessidade de aprimoramento dos revestimentos de silicetos de nióbio no que diz respeito a tenacidade, propriedade que proporciona maior resistência à nucleação e propagação de trincas geradas por tensões decorrentes de diferenças entre coeficientes de expansão térmica, direcionou os estudos ao efeito do titânio nos revestimentos (ZHANG; GUO, 2013). A literatura apresenta o uso do titânio como um elemento que permite o aumento da tenacidade em materiais. Alguns estudos utilizam a adição desses elementos em ligas como Ti-6Al-4V, Ti-6Al-1Mn e Nb-Ti-Si devido ao seu conjunto de propriedades que incluem boa resistência à corrosão, alta resistência específica e baixa densidade, possibilitando sua aplicação em diversas áreas, incluindo aplicações em altas temperaturas (MITORAJ-KRÓLIKOWSKA; GODLEWSKA, 2018; VENKATESWARLU et al., 2013; ZHANG; GUO, 2013). Em termos de formação de revestimentos, a codeposição de titânio com outros elementos, como o alumínio, é amplamente encontrada na literatura utilizando a técnica de HAPC (NOGORANI; ASHRAFIZADEH; SAATCHI, 2012; WANG et al., 2014; ZANDRAHIMI; VATANDOOST; EBRAHIMIFAR, 2012). O Ti afeta positivamente o comportamento de oxidação das ligas formadoras de alumina pois promove, quando combinado com o alumínio, a formação de $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas menores do que se formaria normalmente. Além disso, a presença de Ti influencia a nucleação do óxido de alumínio e auxilia no selamento de defeitos físicos devido ao rápido crescimento do óxido de titânio (ROSADO; SCHÜTZE, 2003). No sistema MoSi_2 , quando o Ti é adicionado a materiais *bulk*, os átomos de Ti tendem a substituir os átomos de molibdênio, formando $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ e uma estrutura bifásica composta pela fase tetragonal C11b $\alpha\text{-MoSi}_2$ e pela fase hexagonal C40 $\beta\text{-MoSi}_2$, resultando em uma estrutura menor em comparação à estrutura monofásica. A adição de titânio ao MoSi_2 melhora as propriedades mecânicas e a resistência à oxidação em altas temperaturas (LI et al., 2018; MATSUURA et al., 2000).

Estudos do comportamento de revestimentos de silicetos de nióbio com a presença de titânio no sistema têm sido realizados por meio da silicionização de ligas de nióbio contendo titânio (CHAIA et al., 2020; QIAO; SHEN; GUO, 2015; ZHANG; GUO, 2015). Assim como nos revestimentos de titânio codepositados com alumínio, pode-se realizar a codeposição de titânio com silício, projetando-se a formação de dissiliceto de titânio, que segundo Glushko et al. (2000), é muito promissor para a

proteção de metais da corrosão gasosa em temperaturas até 1400°C, devido à sua combinação de alta resistência ao calor, ausência de corrosão localizada e ausência de falhas em baixas temperaturas (400 °C - 500 °C). A análise do diagrama Ti-Si (FIGURA 4) apresenta os silicetos de titânio possíveis de se formarem no revestimento, além dos intermetálicos que se formarão através da interação dos elementos com o substrato de nióbio (MASSALSKI *et al.*, 1990).

FIGURA 4 - DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-Si.



FONTE: Adaptado de Massalski et al. (1990).

Ainda existem muitas lacunas quando se trata do entendimento dos mecanismos de formação do revestimento por codeposição de titânio e silício sobre nióbio e como estes revestimentos se desempenham quanto a resistência à oxidação. Há a necessidade de estudos direcionados para este tema para uma melhor compreensão.

2.5.2 Efeito do cobre no processamento de revestimentos de silicetos

A alta temperatura, necessária no processamento por HAPC, influencia diretamente na competitividade do processo pois um maior consumo de energia está envolvido para manter a alta temperatura de processamento. As variáveis de processamento também são mais difíceis de controlar, pois a difusão é mais rápida com o aumento da temperatura. Busca-se um equilíbrio entre o controle que a menor temperatura de processamento oferece e a eventual limitação de temperatura de aplicação dos revestimentos que essa menor temperatura de processamento pode impor.

A redução da temperatura de processamento dos revestimentos de dupla camada de silicetos por HAPC pode ser realizada através da adição de um elemento de liga que acelere a síntese dos silicetos e permita a formação de Nb_5Si_3 em temperaturas inferiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Em seu trabalho Li et al. (2004) analisam a eficiência do cobre em permitir a realização de processamento de silicetos em temperaturas menores ($1050\text{ }^\circ\text{C}$). Os autores utilizaram uma *pack* mistura constituída por 5 % de Cu, 10 % de Si, 3 % de NaF e 84 % de SiC, com o intuito de realizar a codeposição de cobre e silício. Os autores observaram a formação de dupla camada de silicetos quando há cobre na *pack* mistura, porém, não detectaram a presença de cobre no revestimento através de análise de EDS. Também ocorreu o aumento do tamanho de grão do $NbSi_2$, resultado da maior cinética de crescimento dos revestimentos. Além da maior cinética, o aumento do tamanho dos grãos na superfície precisaria ser incentivado por algum fator específico, como o aumento da temperatura nesta região, porém esta abordagem não é apresentada no trabalho. A formação de Nb_5Si_3 é um indício que o cobre acelera a síntese dos silicetos, entretanto, há uma lacuna quanto ao entendimento de como o cobre interfere na formação dos silicetos e como estes revestimentos são afetados quanto as suas propriedades químicas e mecânicas, sendo necessário um estudo mais aprofundado para esta análise.

Quando se trata de codeposição do cobre junto a outros elementos, há uma escassez de trabalhos devido à dificuldade de se depositar cobre por esta técnica. O cobre, quando ligado ao haleta, exige uma energia (temperatura) muito elevada para a sua deposição em outro substrato, sendo considerado um elemento receptor, ou seja, o que recebe o revestimento. Mesmo não se depositando no substrato, estudos

preliminares apresentaram indícios que de o cobre impacta nas reações gasosas do processamento por HAPC (PINTO; D'OLIVEIRA, 2023).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

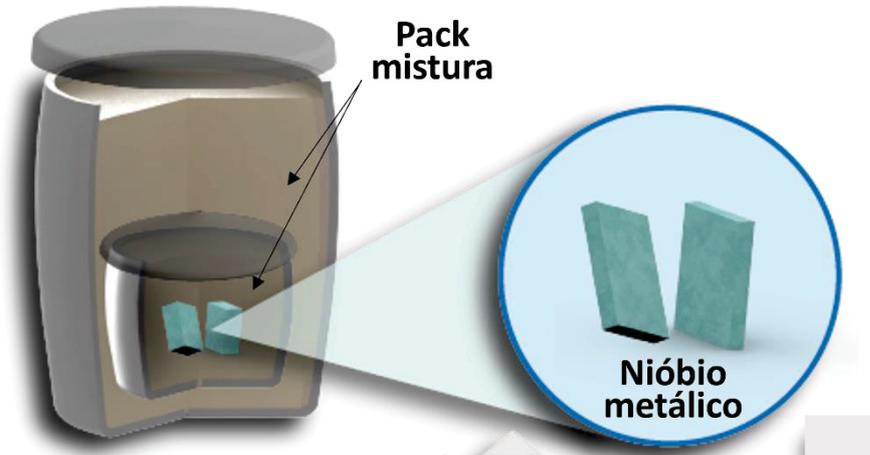
3.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Os cálculos termodinâmicos da energia livre de Gibbs e da pressão parcial das diferentes espécies gasosas (haletos) formadas com os diferentes elementos e ativadores, foram realizados utilizando o software HSC Chemistry 6.0. O HSC Chemistry 6.0 é um software de reação química e equilíbrio com extenso banco de dados termoquímico e simulação de fluxograma (METSO, 2023). Para o sistema contendo a composição da *pack* mistura apenas com Si e o haleto ativador, usou-se a proporção 3:1, respectivamente. As proporções da *pack* mistura para os sistemas contendo Si - Cu e Si - Ti basearam-se nos trabalhos de Li et al. (2004) e Nogorani; Ashrafizadeh; Saatchi (2012). Para o sistema contendo Si, Ti e o haleto ativador, se utilizou a composição da *pack* mistura na proporção de 50: 33,33: 16,67, respectivamente. E para o sistema contendo Si, Cu e o haleto ativador, se utilizou a proporção de 55,56: 25,92: 18,52, respectivamente.

3.2 PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos processados neste trabalho foram realizados através da técnica de *Double pack cementation* desenvolvida pela autora e descrita no trabalho “*Double pack cementation*: uma técnica de processamento para revestimentos de silicetos de nióbio” (PINTO; D’OLIVEIRA, 2021). Esta técnica é baseada nos princípios da técnica *Halide activation pack cementation* (HAPC), porém utilizam-se 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, com menor dependência da atmosfera do forno. A utilização do segundo cadinho externo, também contendo a *pack* mistura, tem por objetivo criar uma maior barreira a interação com o oxigênio. Em caso de quebra da vedação do cadinho menor interno impõe-se que a interação ocorra entre atmosferas de haletos. Este é um procedimento que reduz as exigências em relação a atmosfera do forno onde se realiza o procedimento, contribuindo para a redução do consumo de gases nobres. A FIGURA 5 demonstra como é a montagem dos cadinhos.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA MONTAGEM DOS CADINHOS NO PROCESSAMENTO POR *DOUBLE PACK CEMENTATION*.



FONTE: A autora (2024).

Chapas de Nb metálicos de 2 mm de espessura foram utilizadas como substrato, doação da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que foi cortado em amostras de dimensão $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ e $10 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$. Os substratos passaram por lixamento nas lixas de granulometria #220, #320, #400, #600, #1200 e #2000 para fins de padronização e posteriormente foram limpos em ultrassom imersos em álcool etílico anidro 99 %. Após procedimentos de limpeza, os substratos foram imersos na *pack* mistura.

As composições das *pack* misturas preparadas constituem três sistemas, os quais são apresentados na TABELA 1. Foram utilizados três tipos de ativadores para os processamentos dos revestimentos, NH_4F , NH_4Cl e NaF , a fim de ser analisar o efeito destes na formação e desempenho dos silicetos quanto as propriedades mecânicas e a resistência à oxidação.

Os pós das *pack* misturas foram secos durante 1 hora a 50°C em uma estufa, posteriormente estes foram inseridos em um cadinho de alumina de 40 mm de altura (cadinho interno) onde foram imersos os substratos de nióbio. Os cadinhos foram fechados com tampa de alumina e vedados com uma argamassa cerâmica. Este conjunto permaneceu a 50°C por 3 horas na estufa para secagem da argamassa cerâmica antes de ser posicionado na segunda caixa (cadinho externo). Após o período de secagem, o cadinho interno com as amostras foi inserido no cadinho externo que possui 100 mm de altura, este foi preenchido com a mistura de pós sem

elementos adicionais, com o mesmo ativador utilizado no sistema do cadinho interno. O cadinho externo foi fechado com uma tampa de alumina e vedado com a argamassa cerâmica, seguindo o procedimento já descrito. O conjunto com os dois cadinhos foi levado ao forno para o processamento dos revestimentos sobre o nióbio metálico.

Todos os processamentos foram realizados à temperatura de 1000 °C por 6 horas de processamento, além da taxa de aquecimento de 15 °C/minuto. O forno utilizado possui o sistema de atmosfera circulante, no qual se utilizou o argônio como gás de proteção. 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.

TABELA 1 - COMPOSIÇÕES DAS PACK MISTURAS UTILIZADAS

Pack mistura de Si (wt %)	
NH ₄ F	15 % Si, 5 % NH₄F, 80 % Al₂O₃
NH ₄ Cl	15 % Si, 5 % NH₄Cl, 80 % Al₂O₃
NaF	15 % Si, 5 % NaF, 80 % Al₂O₃
Pack mistura de Si com adição de cobre (Cu) (wt %)	
NH ₄ F	15 % Si, 3% Cu, 5 % NH₄F, 77 % Al₂O₃
	15 % Si, 5% Cu, 5 % NH₄F, 75 % Al₂O₃
	15 % Si, 7% Cu, 5 % NH₄F, 73 % Al₂O₃
NH ₄ Cl	15 % Si, 3% Cu, 5 % NH₄Cl, 77 % Al₂O₃
	15 % Si, 5% Cu, 5 % NH₄Cl, 75 % Al₂O₃
	15 % Si, 7% Cu, 5 % NH₄Cl, 73 % Al₂O₃
Pack mistura de Si com adição de titânio (Ti) (wt %)	
NH ₄ F	15 % Si, 4% Ti, 5 % NH₄F, 76 % Al₂O₃
	15 % Si, 7% Ti, 5 % NH₄F, 73 % Al₂O₃
	15 % Si, 10% Ti, 5 % NH₄F, 70 % Al₂O₃
NH ₄ Cl	15 % Si, 4% Ti, 5 % NH₄Cl, 76 % Al₂O₃
	15 % Si, 7% Ti, 5 % NH₄Cl, 73 % Al₂O₃
	15 % Si, 10% Ti, 5 % NH₄Cl, 70 % Al₂O₃

FONTE: A autora (2024).

3.3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS REVESTIMENTOS EM ALTAS TEMPERATURAS

Todas as condições de revestimentos foram expostas a análise termogravimétrica (TGA) para a determinação da estabilidade térmica monitorada através do ganho de massa que ocorre quando o revestimento é aquecido a uma taxa constante. A taxa de aquecimento utilizada é de 20 °C/minuto em um intervalo de temperatura de 100 °C a 1350 °C em ar sintético. O equipamento utilizado é denominado Análise térmica TG-DSC (STA 449 F3 JUPITER) Netzsch.

Para investigar a formação dos óxidos na superfície dos revestimentos, esses materiais também foram expostos a condições isotérmicas. Os revestimentos foram colocados em um forno mufla após a temperatura ter se estabilizado, operando sem atmosfera controlada, por um período de 2 horas. Os revestimentos processados apenas com Si foram expostos isotermicamente a temperatura de 1100 °C, enquanto os revestimentos que foram processados com a adição dos elementos Cu e Ti foram expostos a 1200 °C. Após o tratamento térmico, o resfriamento ocorreu de forma natural, dentro do próprio forno.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Foram conduzidas na superfície e nas interfaces dos revestimentos, quando necessária a análise de intermetálicos, análises por difração de raio - X. Para as amostras que possuíam a camada intermetálica de Nb₅Si₃, foi retirada mecanicamente a camada de NbSi₂, utilizando uma politriz manual, até que se fosse possível detectar a camada intermediária nos difratogramas. Estas análises ocorreram nos revestimentos como processados e após a exposição a temperatura. Utilizou-se o difratômetro Shimadzu DRX-7000, utilizando-se radiação incidente CuK- α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), corrente de 20,0 mA, tensão de 40KV. A variação da faixa utilizada foi de 2θ entre 15° - 100°, sendo esta a faixa referente a fases de interesse nos sistemas Nb-Si. O difratômetro utilizado pertence ao laboratório multiusuário de difração e espalhamento de raios X adquirido através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011.

Para o estudo da microestrutura dos revestimentos foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retroespalhados (BSE) na

seção transversal dos revestimentos e por elétrons secundários (SE) na superfície dos revestimentos. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura modelo TESCAN VEGA3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Realizou-se de forma conjunta ao MEV as análises semiquantitativas de composição química através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o software AZTEC 3.1 SP1, *Oxford Instruments* com detector tipo DSS de 80 mm². Este detector está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Análises de Difração de Elétrons Retro-Espalhados (EBSD) foram conduzidas na seção transversal dos revestimentos processados apenas com Si e nos revestimentos processados com Si e Cu para análise da estrutura cristalina destes revestimentos. Para os revestimentos processados apenas com Si, as análises foram conduzidas na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG – *Field Emission Gun*) da marca TESCAN, modelo Mira 3. O detector de EBSD deste equipamento é da marca Oxford, modelo NordlysNano. Os programas utilizados para a coleta e análise dos dados de EBSD foram os softwares AZTec, MAMBO, TANGO e SALSA, todos pertencentes ao pacote de programas Channel 5 fornecido pela Oxford Instruments. Para os revestimentos processados com Si e Cu, as análises foram realizadas na Instituto de pesquisa DECHEMA – Frankfurt, utilizando um MEV-FEG modelo SU5000 da empresa Hitachi. Utilizou-se uma câmera de velocidade do EBSD da marca EDAX para as medições e o software OIM para a coleta e análise dos dados.

Testes de nanodureza também foram realizados na seção transversal de revestimentos desde o substrato até próximo da superfície com uma carga de 20 mN utilizando um nanoindentador da marca Zwick/Roell e o software ZHN – *InspectorX*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em três sub-seções. A primeira aborda o efeito do ativador nos revestimentos de silicetos de nióbio. Em seguida, a segunda sub-seção discute os efeitos da adição de Ti no processamento desses revestimentos. Por fim, a terceira sub-seção explora o impacto do Cu nos mecanismos de formação e nas propriedades dos revestimentos de silicetos de nióbio.

4.1 EFEITO DO ATIVADOR EM REVESTIMENTOS PROCESSADOS COM Si

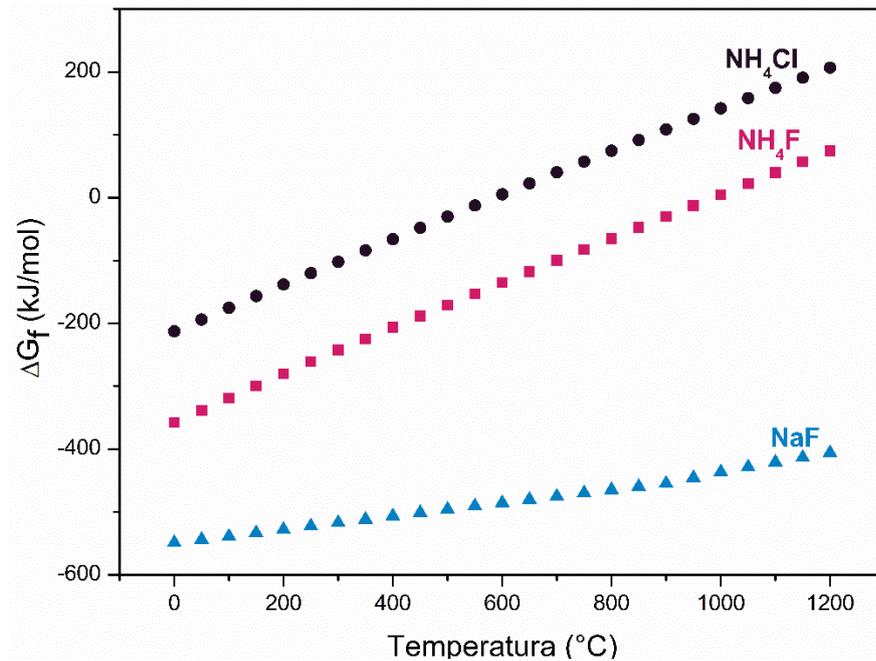
O estudo dos revestimentos de silicetos teve início com a análise do impacto do ativador no processamento utilizando a técnica de HAPC. Foram utilizados para o processamento dos revestimentos os ativadores NH_4F , NH_4Cl e NaF . Podem ser encontrados na literatura trabalhos que envolvem revestimentos de siliceto de nióbio processados com os ativadores NH_4Cl , NH_4F e NaF , porém, esses estudos usam cada ativador individualmente, sem comparar ou focar no seu impacto na formação do revestimento (ALAM; RAO; DAS, 2010; CRUZ et al., 2020; SUN et al., 2019; THOMÉ; D'OLIVEIRA, 2022).

4.1.1 Análise termodinâmica

Análises termodinâmicas foram realizadas com o intuito de se prever e compreender melhor as reações que ocorrem durante a formação dos revestimentos de silicetos de nióbio por HAPC. O planejamento das condições de processamento pode se beneficiar da análise termodinâmica, pois a energia livre de Gibbs indica a decomposição do ativador em relação à temperatura dentro do sistema. Neste primeiro estágio do processo de silicionização, o sal ativador de haleto se decompõe para reagir com Si e formar haletos de Si. Quanto maior a energia livre de Gibbs, maior a instabilidade do ativador, e conseqüentemente maior a facilidade de se decompor e fornecer os elementos gasosos necessários para reagir com o Si e formar os haletos de silício e transportar o Si para a superfície a ser protegida. A Figura 6 mostra a energia de formação dos três ativadores utilizados neste trabalho em uma faixa de temperatura de 0 a 1200 °C. Pode se observar que NH_4Cl indica uma maior facilidade à decomposição quando comparado aos fluoretos NH_4F e NaF . É importante observar

que o NaF apresenta uma propensão muito menor a se decompor quando comparado aos outros ativadores, o que implicaria em uma formação menor de haletos de Si e consequentemente, em uma menor deposição deste elemento na superfície do Nb.

FIGURA 6 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO PARA DIFERENTES ATIVADORES.



FONTE: A autora (2024).

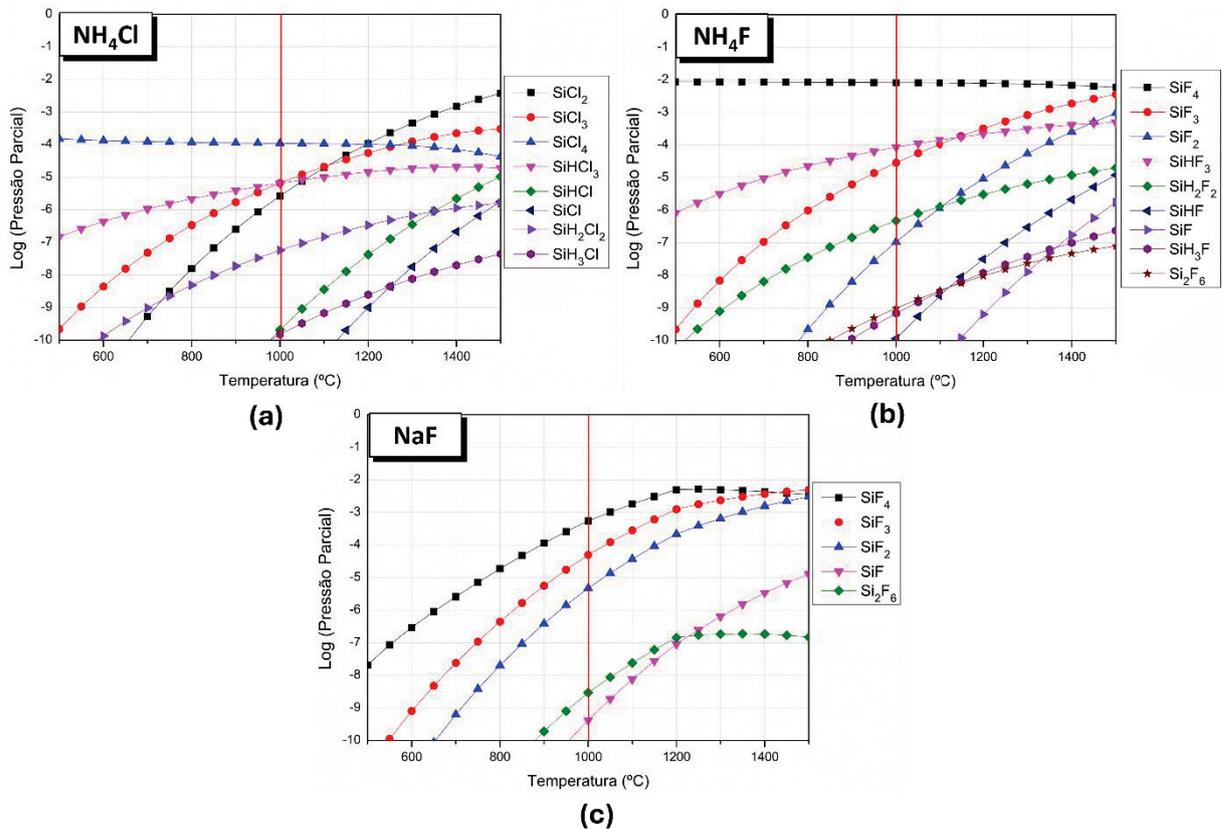
Além da estabilidade do ativador confirmada pela energia livre de Gibbs, uma investigação mais aprofundada do comportamento termodinâmico dos ativadores pode ser obtida determinando a eficiência da difusão em fase gasosa desses haletos para a superfície do Nb. Isso é avaliado por meio das pressões parciais das espécies de haletos gasosos formadas nas reações entre cada um dos ativadores e o Si na *pack* mistura na temperatura de processamento (1000 °C). A magnitude das pressões parciais dos vapores de haletos está relacionada a mobilidade do haleto que transporta o Si até a superfície do Nb na etapa de difusão gasosa (SEIGLE, 1984). Quanto maior a pressão parcial, maior será a eficiência do transporte dos haletos de Si (difusão na fase gasosa) até a superfície do Nb, resultando em uma maior facilidade de formação do revestimento (difusão sólida) (LU; XIANG, 2017).

A Figura 7 e a Tabela 2 comparam as pressões parciais de vapores de haleto para diferentes ativadores na temperatura de processamento de 1000 °C. De acordo com a simulação termodinâmica, o processamento com NH₄Cl resulta

predominantemente na formação de SiCl_4 , em torno de 10^{-4} atm, Figura 7 (a). A formação de SiCl_3 , SiHCl_3 e SiCl_2 também ocorre, com pressões parciais entre 10^{-5} e 10^{-6} atm. Nesta análise, espécies com pressões parciais menores que 10^{-10} atm foram desconsideradas pois sua deposição sobre o substrato seria dificultada devido a sua baixa atividade química na atmosfera gasosa (CRUZ et al., 2020).

A simulação mostra que ao usar NH_4F e NaF , espécies gasosas semelhantes são formadas, porém com pressões parciais em ordens de magnitude diferentes, como apresentado na Figura 7 (a) e (c). SiF_4 é o principal haleto gasoso a se formar com ambos ativadores, porém quando utiliza-se NH_4F , esse haleto se forma com uma pressão parcial que é uma ordem de magnitude maior que a do NaF (10^{-2} em oposição a 10^{-3} atm), indicando que a deposição de Si no substrato ocorreria mais facilmente com NH_4F . Outras espécies que se formam em menores pressões parciais em ambas condições incluem SiF_3 e SiF_2 entre 10^{-5} e 10^{-7} atm. Adicionalmente ao NH_4F , também há a formação de SiHF_3 em torno de 10^{-4} atm.

FIGURA 7 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si PARA OS ATIVADORES (a) NH_4Cl , (b) NH_4F E (c) NaF .



FONTE: A autora (2024).

TABELA 2 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si PARA OS ATIVADORES NH_4Cl , NH_4F E NaF À 1000 °C.

NH_4Cl		NH_4F		NaF	
Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)
SiCl_4	1.10E-04	SiF_4	8.25E-03	SiF_4	5.54E-04
SiHCl_3	6.75E-06	SiHF_3	8.56E-05	SiF_3	4.98E-05
SiCl_3	6.64E-06	SiF_3	2.87E-05	SiF_2	4.77E-06
SiCl_2	2.67E-06	SiF_2	1.07E-07	Si_2F_6	2.96E-09

FONTE: A autora (2024).

Os resultados das simulações termodinâmicas mostram que a pressão parcial de SiF_4 , independentemente do ativador ser NH_4F ou NaF , é maior em comparação com a de SiCl_4 , indicando que revestimentos de silicetos ativados por fluoretos resultariam em camadas mais espessas, já que mais silício é transportado e depositado na superfície do substrato. No entanto, a alta estabilidade do ativador NaF , confirmada por sua baixa energia livre de Gibbs (Figura 6), sugere que seria mais difícil formar haletos de silício em comparação com os processamentos que utilizam NH_4F . Chaia et al. (2020) demonstram, por meio de cálculos termodinâmicos, que os haletos ativadores ricos em cloro, como por exemplo o FeCl_3 e o NbCl_3 , possuem menor estabilidade termodinâmica em comparação aos fluoretos. Assim, um gás reativo formado por cloretos é mais estável do que aquele gerado por fluoretos, resultando em uma maior quantidade de espécies gasosas, o que corrobora os cálculos de energia livre de Gibbs dos ativadores, conforme mostrado na Figura 6. Em contraste com esse resultado, os cálculos de pressão parcial indicam que uma maior quantidade de silício é transportada para a superfície ao usar ativadores à base de fluoretos, especificamente o NH_4F (Figura 7). Para avaliar qual fator tem maior impacto na formação de revestimentos de silicetos, é necessária uma abordagem experimental e processar revestimentos por difusão utilizando *pack* misturas contendo cada um dos sais ativadores mencionados.

4.1.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados

O processamento com diferentes sais ativadores resultou em diferenças significativas em relação a microestrutura e propriedades mecânicas dos revestimentos. Quando processados com o sal ativador NH_4F , formaram-se revestimentos com espessuras de $55 \pm 2 \mu\text{m}$, diferente dos revestimentos formados

com NH_4Cl que apresentaram espessuras de $33 \pm 2 \mu\text{m}$, e NaF com espessuras de $11,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (TABELA 3).

TABELA 3 - ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES À 1000 °C POR 6 HORAS.

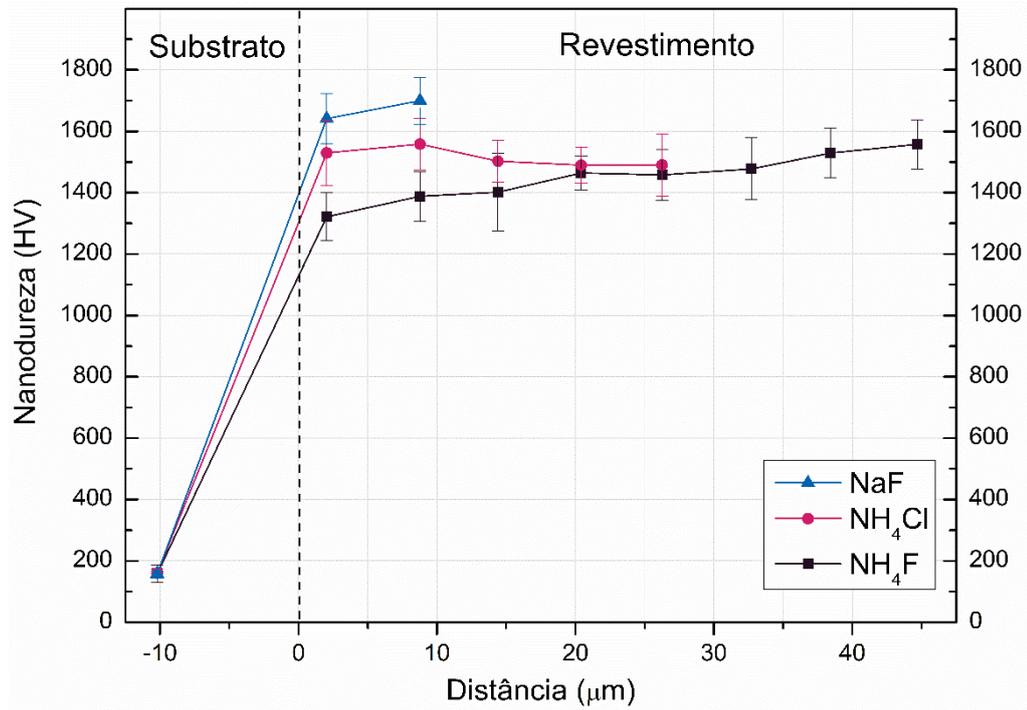
Espessura dos Revestimentos (μm)		
NH_4F	NH_4Cl	NaF
$56 \pm 2 \mu\text{m}$	33 ± 2	$11,9 \pm 0,5$

FONTE: A autora (2024).

Como mencionado anteriormente, a formação do revestimento está diretamente relacionada à magnitude das pressões parciais de vapor de haletos. As espessuras dos revestimentos de silicetos de nióbio processados com os diferentes sais ativadores corrobora com os resultados previsto pelos cálculos termodinâmicos que indicam que o NH_4F induz a formação de revestimentos mais espessos quando processado por HAPC a 1000 °C. Isso se deve a combinação da alta energia livre de Gibbs e da maior pressão parcial de SiF_4 em comparação aos outros haletos. Embora NH_4Cl produza pressões parciais mais baixas do que NaF , ele resultou em um revestimento mais espesso. Esse comportamento pode ser atribuído à maior dificuldade do NaF em se decompor e formar haletos de Si, conforme demonstrado na simulação termodinâmica na Figura 6.

A caracterização dos revestimentos ao longo de sua espessura revela uma variação na dureza entre os revestimentos processados com diferentes ativadores (Figura 8). Os revestimentos de siliceto de nióbio processados com NH_4F , apesar de terem maior espessura, exibiram menor dureza perto da interface com o substrato de Nb em comparação aos revestimentos processados com os outros ativadores. Mais perto da superfície externa do revestimento, a dureza é igual à dos revestimentos processados com NH_4Cl . Em contraste, os revestimentos menos espessos processados com NaF apresentaram maior dureza em comparação aos outros.

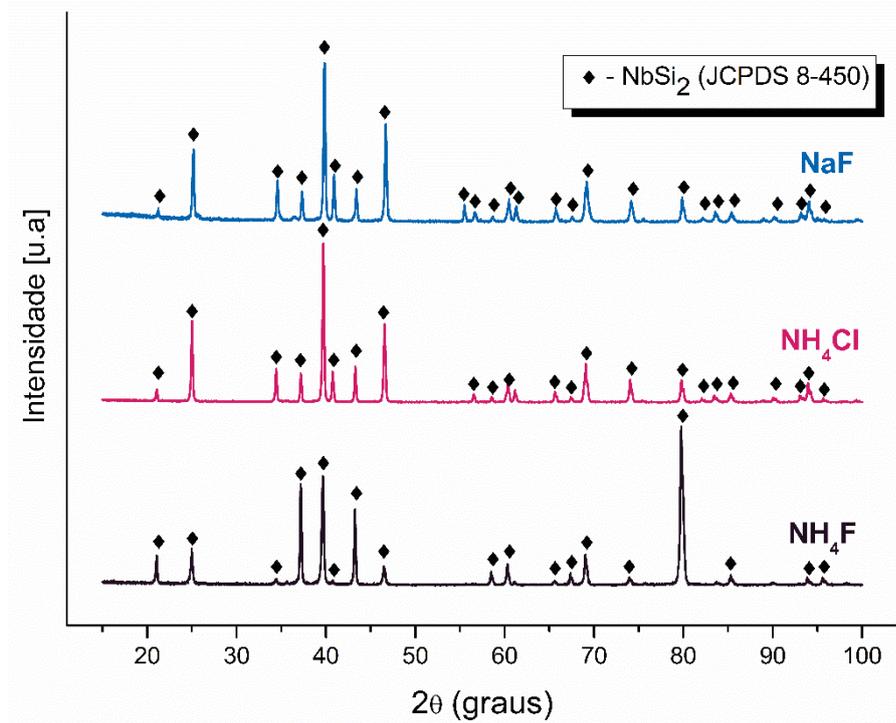
FIGURA 8 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.



FONTE: A autora (2024).

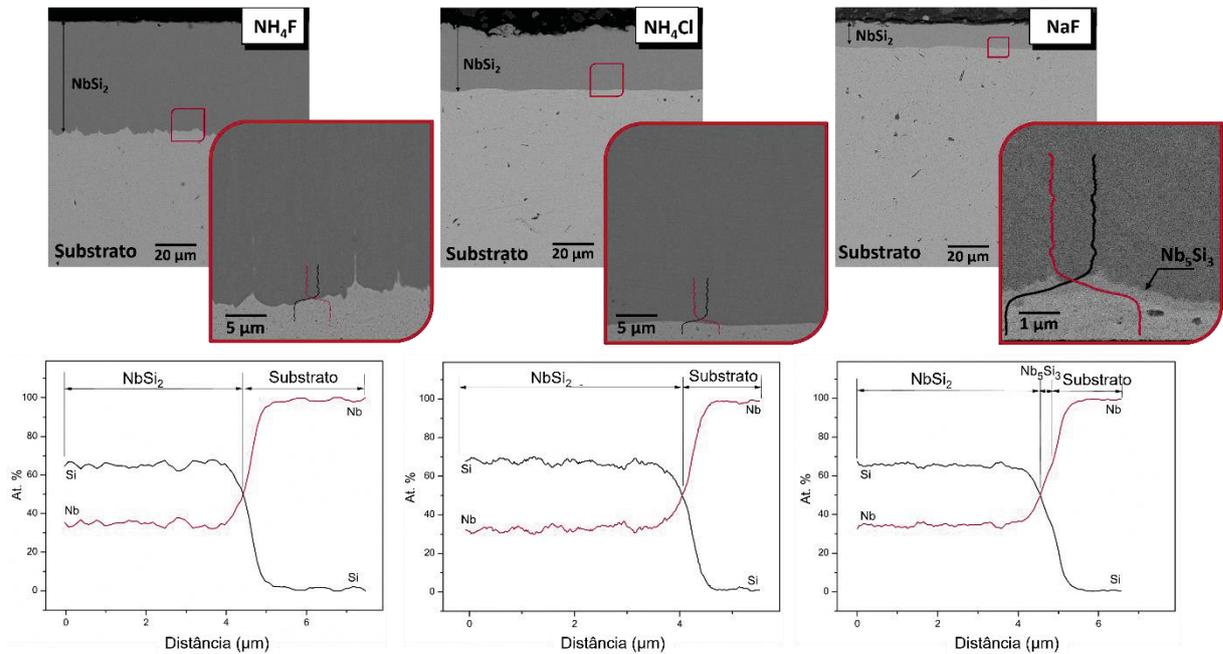
Apesar dessas diferenças na espessura e na dureza, os revestimentos apresentaram a formação de NbSi₂, com aproximadamente 66 % at. de Si e 34 % at. de Nb, em todas as condições de processamento, conforme observado nas Figuras 9 e 10. Esse resultado é corroborado por relatos na literatura (MAJUMDAR et al., 2015; SCHLESINGER; OKAMOTO; GOKHALE, 1993; SUN et al., 2019; THOMÉ; D'OLIVEIRA, 2022).

FIGURA 9 - DIFRATOGRAMA DAS SUPERFÍCIES DE REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.



FONTE: A autora (2024).

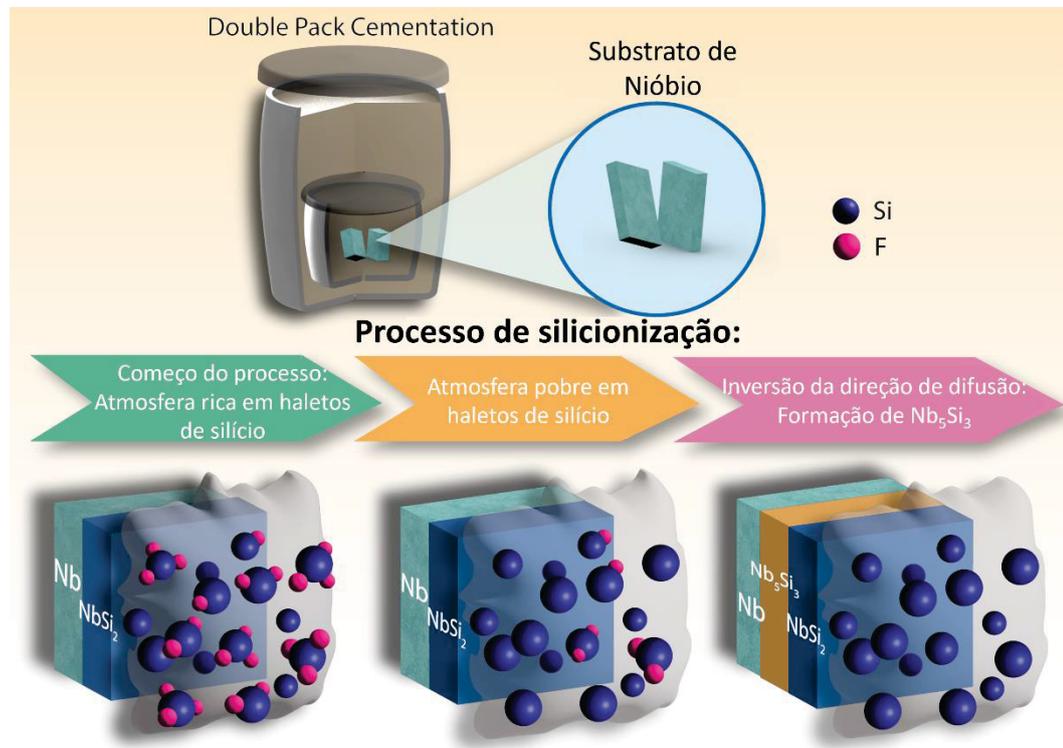
FIGURA 10 - MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.



FONTE: A autora (2024).

A análise da seção transversal dos revestimentos revela que, para o processamento com o ativador NaF, uma fina camada de Nb_5Si_3 também se forma na interface $NbSi_2/Nb$, contrastando com a literatura que reporta a formação desta camada ocorrendo em temperaturas de processamento de 1200 °C e acima (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a). A formação dessa camada ocorre devido ao esgotamento dos haletos de Si durante o processamento, fazendo com que o transporte de Si para a superfície do substrato de Nb se esgote mais cedo no processamento. Quando a eficiência da deposição de Si na superfície diminui, ocorre o comprometimento do crescimento da camada de $NbSi_2$. Em decorrência deste fenômeno, a direção da difusão se inverte, e o Nb do substrato começa a se difundir em direção ao revestimento de $NbSi_2$, formando a fase Nb_5Si_3 na interface $Nb/NbSi_2$. Para ilustrar melhor esse fenômeno, as etapas de difusão e o esgotamento dos haletos na atmosfera gasosa durante o processamento estão representados esquematicamente na Figura 11. Essa condição difere da proposta por Vishwanadh et al. (VISHWANADH et al., 2015), que descreve o crescimento de Nb_5Si_3 devido à difusão de Si em direção ao interior na interface $Nb/NbSi_2$, onde o crescimento pela difusão de Nb do substrato para o exterior seria desfavorável. No entanto, em casos onde o Si não está disponível para difundir na interface $Nb/NbSi_2$, como identificado nos revestimentos de silicetos de Nb processados com NaF, a difusão *outward* de Nb para as superfícies/camada de $NbSi_2$ se tornaria predominante nessa interface, induzindo a formação de Nb_5Si_3 .

FIGURA 11 - FENÔMENO DE ESGOTAMENTO DE HALETOS DE Si NA ATOMOSFERA GASOSA.



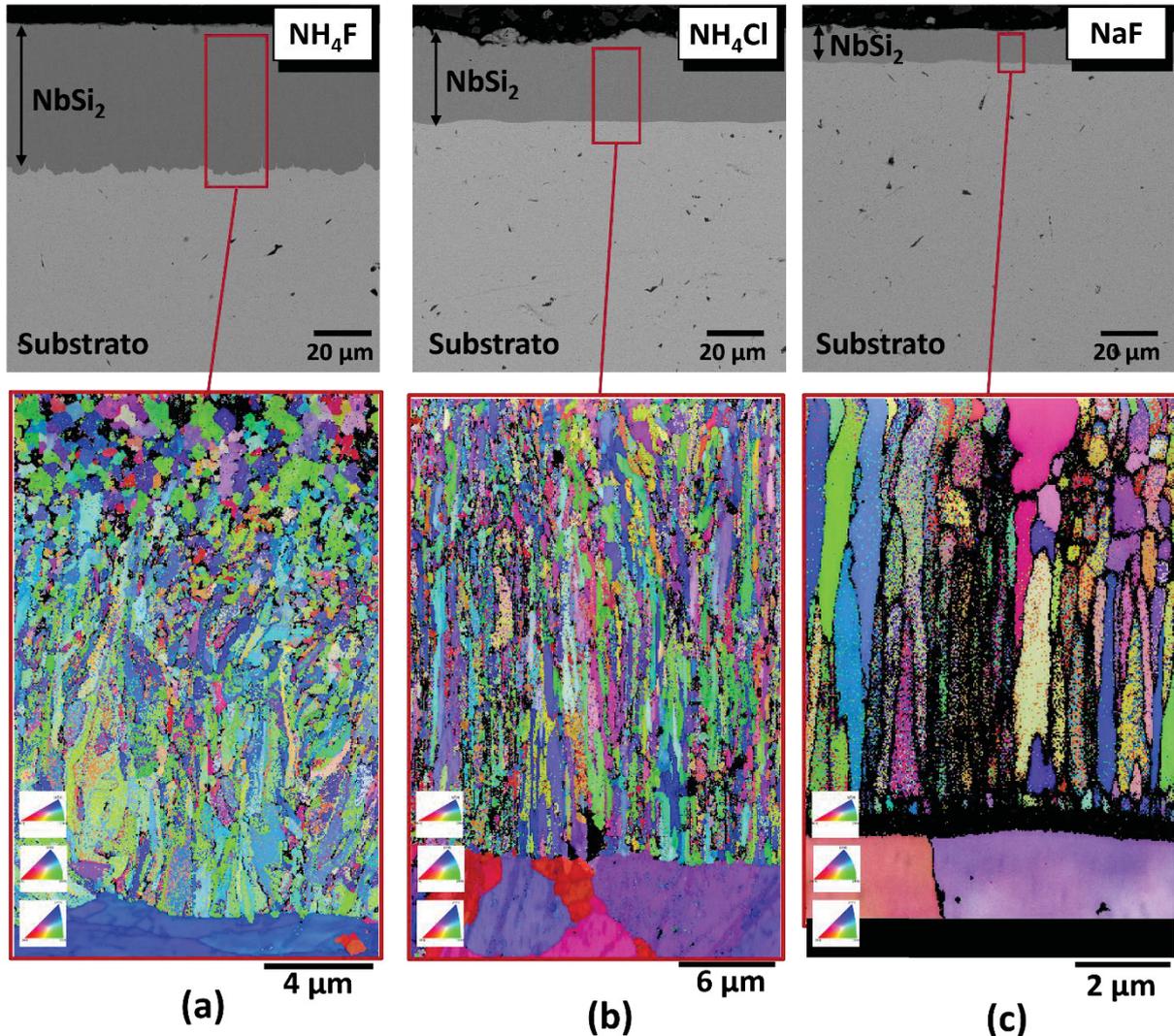
FONTE: A autora (2024).

O fenômeno de esgotamento de haletos de silício na fase gasosa durante o processamento de revestimentos de siliceto de nióbio com NaF pode ser comparado ao que ocorre durante a exposição dos revestimentos a altas temperaturas quando o silício não é fornecido. A difusão do substrato de nióbio para a superfície/revestimento ocorrerá predominantemente na interface Nb/ $NbSi_2$, formando a camada de intermetálico rica em Nb composta de Nb_5Si_3 . Esse comportamento foi observado em revestimentos de siliceto de nióbio processados em estudos anteriores, que mostrou que os revestimentos de camada única de $NbSi_2$ formaram a camada de Nb_5Si_3 após exposição a temperaturas de até 1350 °C (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a).

As microestruturas na seção transversal dos revestimentos (Figura 10) revelam que, além das diferenças em espessura e dureza, as características na interface Nb/revestimento também variam dependendo do sal ativador usado no processamento. Essas características indicam que os mecanismos de crescimento das camadas de siliceto ocorreram de forma diferente para cada condição de processamento, em função do ativador utilizado. A análise da microestrutura dos

revestimentos mostra que o processamento com NH_4F resulta em uma mistura de grãos maiores alongados e grãos menores equiaxiais, conforme observado na Figura 12 (a). Combinando essa estrutura com sua maior espessura, pode-se concluir que o revestimento cresceu a uma taxa mais elevada, devido à maior disponibilidade de Si em sua superfície, como indicado pelos cálculos termodinâmicos apresentados na Figura 7. Revestimentos com taxas de crescimento mais baixas, como os processados com NH_4Cl e NaF , mostram uma predominância de grãos alongados orientados de NbSi_2 (Figura 12 – (b) e (c)), entretanto com um maior refino quando se processa com NaF . Além disso, nos revestimentos processados com NaF (Figura 12 – (c)), a maior ampliação da análise EBSD permite identificar uma estrutura de grãos equiaxiais próxima ao substrato de Nb, correspondente à camada de Nb_5Si_3 . Com a formação de Nb_5Si_3 após a camada de NbSi_2 , diversos núcleos se formam na interface com o substrato, resultando em uma microestrutura refinada. A microestrutura refinada desse revestimento explica sua maior dureza.

FIGURA 12 - EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM (a), NH_4F (b) E NaF (c).



FONTE: A autora (2024).

4.1.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb em altas temperaturas

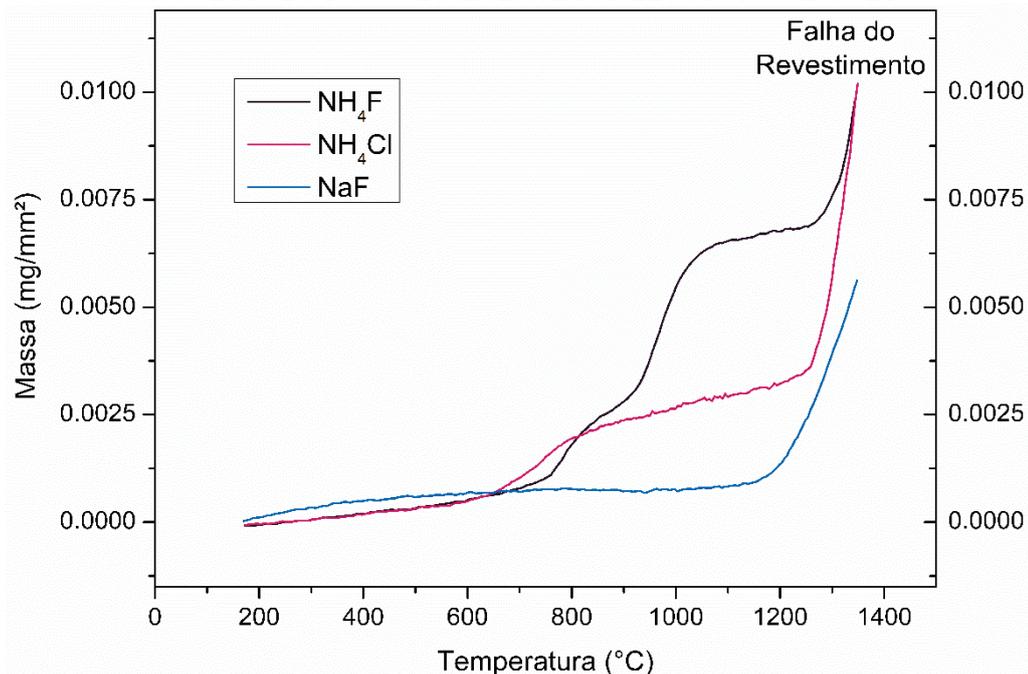
A exposição a uma varredura de temperatura até 1350 °C em ar sintético resultou em respostas diferentes dependendo do ativador utilizado no processamento do revestimento, conforme mostrado na Figura 13.

Os revestimentos processados com NH_4F exibiram um aumento de massa ocorrendo em duas etapas, a 750 °C e 950 °C. A variação de massa foi mais significativa na temperatura mais alta, 950 °C, em torno de 0,007 mg/mm², quando comparada aos revestimentos processados com outros ativadores. Esse intervalo de temperatura corresponde à formação e às transformações metaestáveis tanto do SiO_2 , que se forma em sua fase de quartzo por volta de 574 °C e se transforma em

crystalita aproximadamente a 874 °C, quanto do Nb₂O₅, que pode começar a se formar no Nb puro em torno de 500 °C e se transforma em uma estrutura monoclinica entre 800 °C e 1200 °C (SCHNURRE; GROBNER; SCHMID-FETZER, 2004; SUN et al., 2016; VISHWANADH et al., 2013). Este comportamento sugere uma baixa resistência a oxidação, como esperado quando se tem na superfície uma composição de óxidos com diferentes características de taxa de crescimento e adesão. Os revestimentos processados com os demais ativadores apresentam um comportamento a oxidação diferenciado, com o revestimento de silicetos processado com NH₄Cl exibindo um comportamento com tendência para ser parabólico a partir de 750 °C. O revestimento com menor ganho de massa e melhor desempenho a oxidação foi aquele processado com NaF, que manteve um ganho de massa parabólico e pouco expressivo ao longo de toda a exposição à temperatura.

A análise também mostra que o limite de utilização associado a falha dos revestimentos ocorreu em temperaturas semelhantes para os revestimentos processados com NH₄F e NH₄Cl, acima de 1200 °C, enquanto os revestimentos processados com NaF falharam um pouco abaixo de 1200 °C. Em qualquer dos casos, expandindo significativamente a faixa de resistência a oxidação do substrato de Nb metálico.

FIGURA 13 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES.

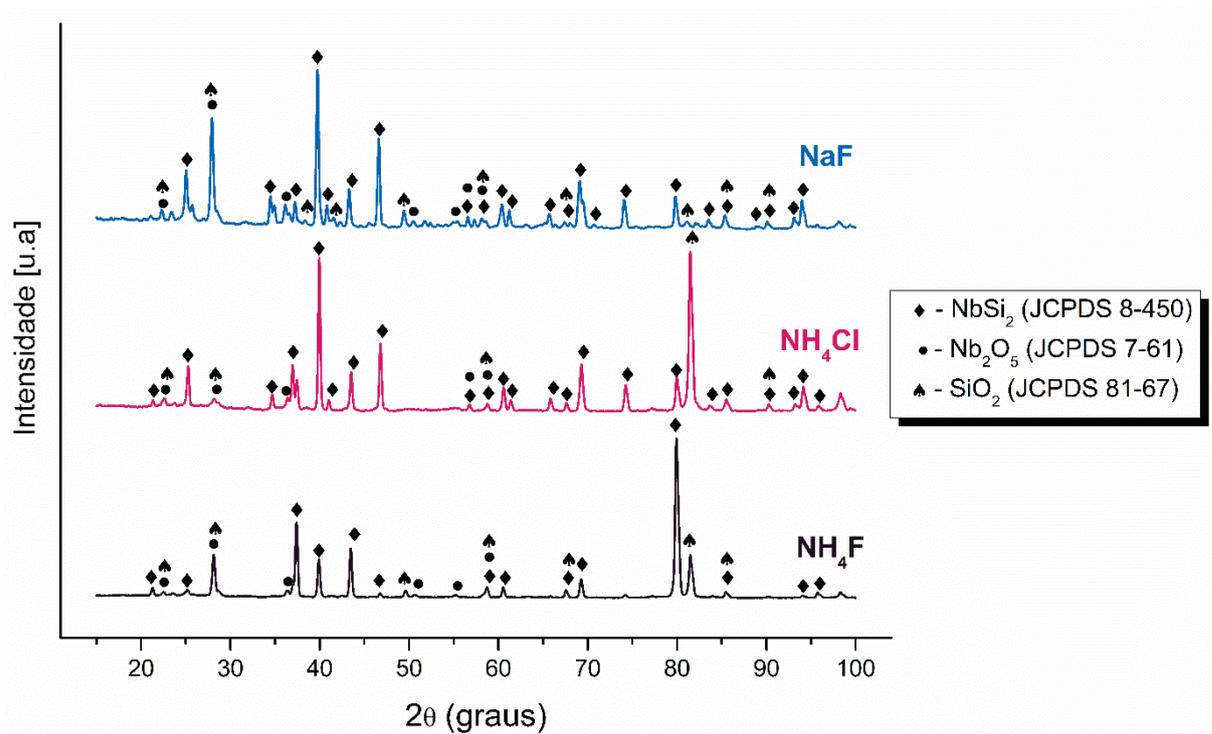


FONTE: A autora (2024).

Uma análise mais detalhada do comportamento em temperatura foi obtida através de uma exposição isotérmica dos revestimentos à 1100 °C por 2 horas em ar sintético.

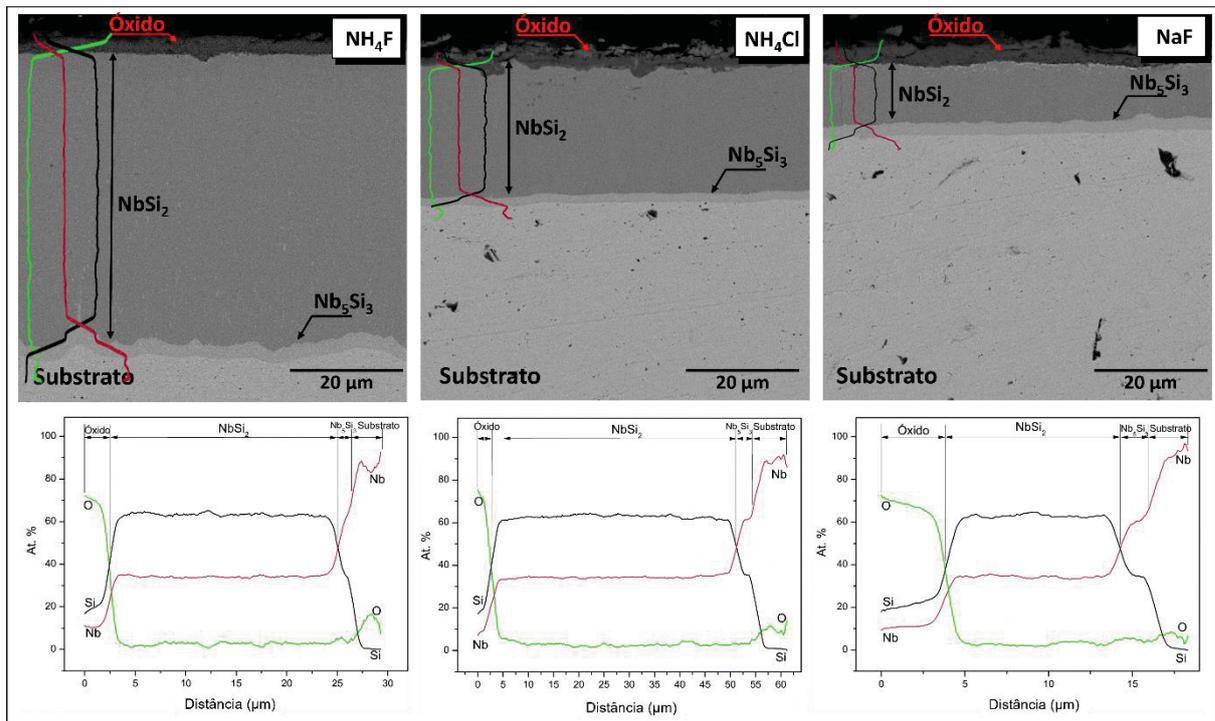
Os revestimentos foram colocados no forno a temperatura de 1100 °C para mitigar a formação de Nb_2O_5 , que inicialmente se forma próximo ao substrato de Nb (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a). Apesar disso, alguns picos de Nb_2O_5 ainda são observados em todos os revestimentos de silicetos, independentemente do ativador (Figura 14). SiO_2 e NbSi_2 também estão presentes, com o SiO_2 predominando na superfície, conforme indicado pela análise de composição semiquantitativa (Figura 15), sugerindo a formação de um filme de óxido protetor. A 1100 °C, o SiO_2 está em sua fase cristobalita, que se forma em torno de 874 °C (SCHNURRE; GROBNER; SCHMID-FETZER, 2004).

FIGURA 14 - ANÁLISE DE DRX DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb ATIVADORES APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1100 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 15 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM DIFERENTES HALETOS ATIVADORES APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1100 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

Todos os revestimentos formaram uma camada contínua de Nb_5Si_3 , após exposição isotérmica a 1100 °C, reforçando a tese de que ocorre uma mudança na direção preferencial da difusão, agora com predomínio do deslocamento do Nb para a superfícies na interface Nb/ NbSi_2 devido à falta de um suprimento contínuo de Si. Ainda que os revestimentos tenham apresentado a formação de óxidos similares quando expostos a temperatura, o comportamento a oxidação é distinto entre os revestimentos. A característica parabólica do crescimento do óxido e a maior temperatura de ruptura do filme de óxido nos revestimentos de silicetos de Nb processados com NH_4Cl indica que são bons candidatos para operações que expõem componentes a curtos picos de temperatura. Em contraste, os revestimentos processados com NaF apresentam baixo ganho de massa até temperaturas de 1200 °C, quando falham abruptamente. Essa característica os torna adequados para equipamentos que operam em altas temperaturas por longos períodos. O ganho de massa superior dos revestimentos processados com NH_4F pode estar relacionada a uma estrutura com uma maior presença de defeitos, como as lacunas, resultado de uma taxa de formação maior do revestimento (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a). A

presença de lacunas na estrutura dos silicetos no revestimento também impacta diretamente nas propriedades mecânicas destes devido ao enfraquecimento da interação de carga entre os átomos, destruindo a estrutura cristalina deste siliceto, o que é corroborada pela menor dureza apresentada por estes revestimentos (PAN et al., 2016).

4.2 REVESTIMENTOS DE SILICETOS COM ADIÇÃO DE TITÂNIO

A adição de titânio em ligas e revestimentos tem sido amplamente utilizada devido a maior tenacidade que este elemento proporciona para os materiais, mitigando a formação e propagação de trincas causadas por tensões decorrentes do processamento.

Os revestimentos de silicetos processados com a adição de titânio na *pack* mistura foram submetidos aos mesmo parâmetros que os revestimentos sem titânio, para fins de comparação e análise de como este elemento impactaria a microestrutura e comportamento dos silicetos. Baseando-se nos resultados na seção 4.1, para uma melhor análise destes revestimentos, foram selecionados para os processamentos apenas os ativadores NH_4F e NH_4Cl . A composição das *pack* misturas utilizadas foram baseadas no trabalho de Nogorani; Ashrafizadeh; Saatchi (2012), que codepositaram alumínio e titânio em uma liga de níquel por HAPC utilizando o NH_4Cl como ativador.

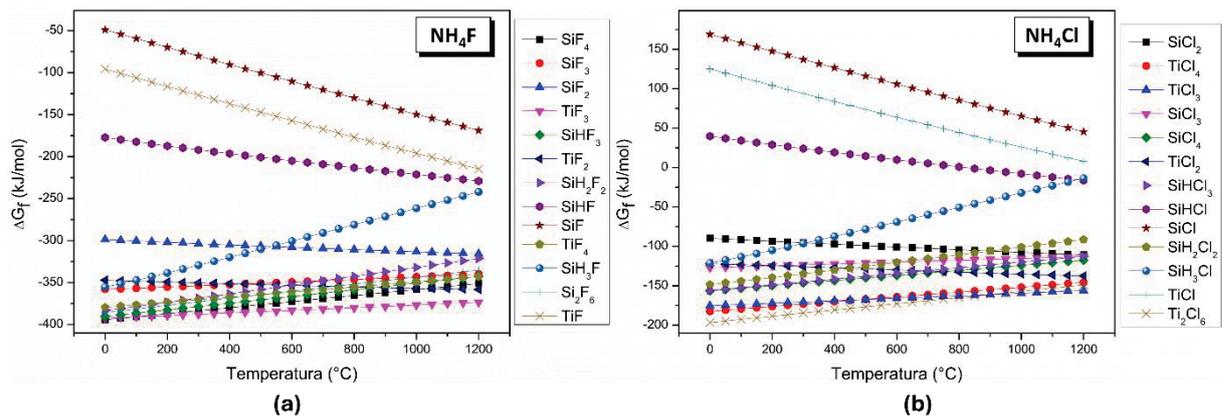
4.2.1 Análise termodinâmica

As reações químicas que ocorrem durante o processamento por HAPC podem ser previstas através de cálculos termodinâmicos considerando os elementos reativos, Si e Ti, e os haletos ativadores na *pack* mistura. Estes cálculos auxiliam na definição dos parâmetros otimizados de processamento e são realizados considerando um sistema ideal.

Na Figura 16 é possível observar a energia livre de Gibbs de formação das espécies formadas quando se utiliza os ativadores NH_4F (Figura 16 – (a)) e NH_4Cl (Figura 16 – (b)), considerando um mol F/Ti, F/Si, Ti/Cl e Si/Cl. Os valores das energias de Gibbs das espécies formadas também podem ser encontrados na Tabela 4. Observa-se que a maioria dos fluoretos de Si e Ti apresentaram menores energias

de Gibbs de formação e conseqüentemente, maior estabilidade termodinâmica do que os cloretos de Si e Ti. Sendo assim, para o processamento de revestimentos de Si e Ti em uma única etapa, os fluoretos teriam maior capacidade de formar haletos estáveis que pudessem transportar o Si e o Ti até o substrato de Nb do que os cloretos. Estes resultados diferem-se do que é previsto na literatura por Chaia et al. (2020) que demonstram em seu trabalho que cloretos apresentam uma baixa estabilidade termodinâmica e conseqüentemente o gás reativo formado a partir dele é mais estável que o gerado a partir dos fluoretos. Apesar disto, os autores relatam que a formação de revestimentos de siliceto de Nb, com boa qualidade metalúrgica, só foi possível de ser realizada utilizando BaF₂ como haleto ativador.

FIGURA 16 – ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS HALETOS DE Si E Ti UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH₄F E (b) NH₄Cl.



FONTE: A autora (2024).

Além da energia livre de Gibbs, também analisou-se a pressão parcial das diferentes espécies gasosas formadas com os diferentes elementos e ativadores. A mobilidade do Si e do Ti estão diretamente relacionadas a magnitude das pressões parciais dos haletos que são responsáveis por realizar o transporte destes elementos até a superfície do substrato de Nb durante o processamento. Dessa forma, quanto maior a pressão parcial do haleto, maior a quantidade de determinado elemento transportado até o substrato e disponível para a formação do revestimento através da difusão sólida (KE et al., 2015; SEIGLE, 1984).

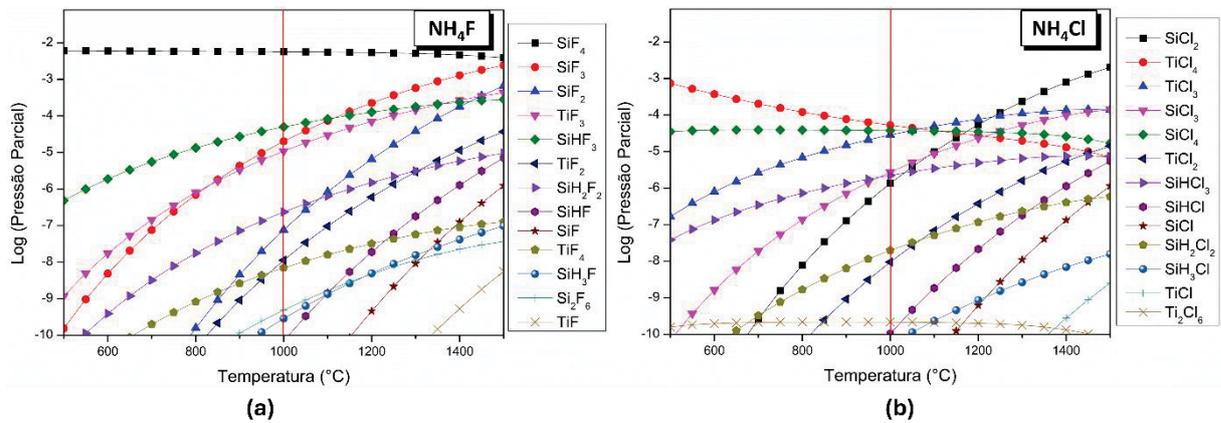
Os cálculos das pressões parciais foram realizados para a menor e a maior composição de Ti na *pack* mistura (4 % wt e 10 % wt.). Devido à baixa diferença dos valores das pressões parciais quando se compara as duas composições de *pack*

mistura, a Figura 17 apresenta os cálculos para a composição de 10 % wt. de Ti. Os cálculos para a *pack* mistura com 4 % wt. de Ti encontram-se no Anexo I. A análise das pressões parciais das diferentes espécies de haletos gasosos, quando utilizado NH_4F como sal ativador, demonstram que ocorre a formação de SiF_4 com pressão parcial numa magnitude de 10^{-3} atm, considerando a temperatura de processamento de 1000 °C, como mostra a Figura 17 - (a) e a Tabela 4. Com menores pressões parciais ocorre a formação de SiHF_3 , SiF_3 e TiF_3 em torno de 10^{-5} atm. Levando em consideração que as espécies concorrem entre si durante o processamento, espécies de haletos gasosos com pressões parciais menores que 10^{-5} atm dificilmente conseguiriam realizar o transporte de Si ou Ti até a superfície do Nb.

Para o sistema utilizando NH_4Cl como sal ativador, observa-se na Figura 17 - (b) a formação de 3 espécies com magnitudes muito similares, na faixa de 10^{-5} atm, sendo TiCl_4 , SiCl_4 e TiCl_3 . Da mesma forma que no sistema com NH_4F , ocorre a formação de outras espécies com pressões parciais menores que 10^{-5} atm e que são desconsideradas devido a sua baixa atividade química. Este sistema demonstra uma maior predisposição a codeposição de Si e Ti por ocorrer a formação de espécies gasosas de ambos elementos, Si e Ti, com pressões parciais próximas (BIANCO; HARPER; RAPP, 1991; KUNG; RAPP, 1989; MAJUMDAR et al., 2006).

A maior atividade química ocorre com o SiF_4 , quando comparado as outras espécies de haletos gasosas formadas tanto com o ativador NH_4F ou com NH_4Cl . Isto seria um indicativo de que utilizando-se NH_4F para a formação de haletos de silício, ocorreria a formação de revestimentos de silicetos mais espessos do que com o NH_4Cl na temperatura de 1000 °C. Porém, a grande diferença das pressões parciais de SiF_4 e TiF_3 poderia dificultar a codeposição dos dois elementos sobre o substrato.

FIGURA 17 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Ti FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4F (a) e NH_4Cl (b) EM UMA COMPOSIÇÃO DE *PACK* MISTURA CONTENDO 10 % wt. DE Ti.



FONTE: A autora (2024).

TABELA 4 - PRESSÕES PARCIAIS E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Ti PARA OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl À 1000 °C.

NH_4F			NH_4Cl		
Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	ΔG_f (kJ/mol)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	ΔG_f (kJ/mol)
SiF_4	5.71E-03	-358.29	TiCl_4	5.30E-05	-151.87
SiHF_3	5.02E-05	-350.60	SiCl_4	3.76E-05	-124.03
SiF_3	2.02E-05	-343.17	TiCl_3	2.88E-05	-159.37
TiF_3	1.10E-05	-376.79	SiCl_3	2.77E-06	-115.20
SiH_2F_2	2.35E-07	-331.89	SiHCl_3	2.26E-06	-119.77
SiF_2	7.62E-08	-313.28	SiCl_2	1.35E-06	-107.55
TiF_2	1.13E-08	-356.82	SiH_2Cl_2	1.98E-08	-101.05
TiF_4	6.98E-09	-349.09	TiCl_2	9.48E-09	-135.16
Si_2F_6	4.88E-10	-343.48	Ti_2Cl_6	2.17E-10	-157.00
SiH_3F	2.87E-10	-261.53	SiHCl	1.05E-10	-7.87

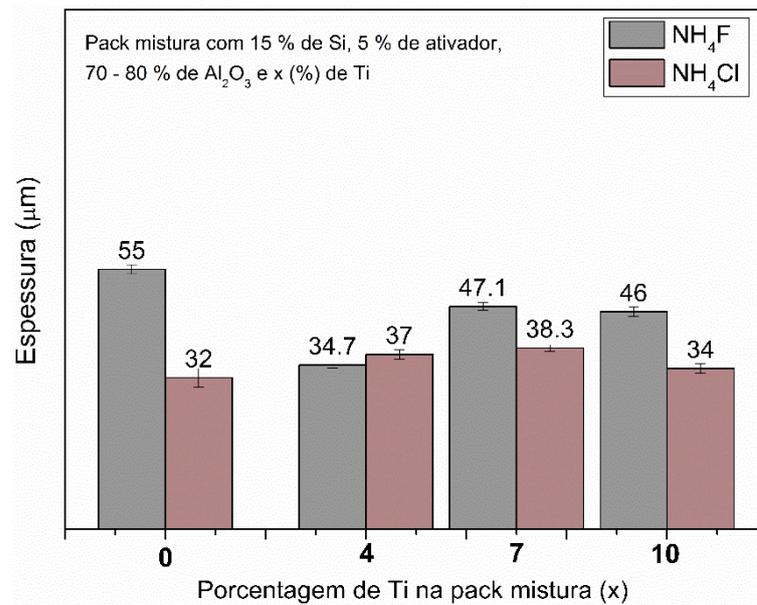
FONTE: A autora (2024).

4.2.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados com Ti

A presença de Ti no processamento impactou a espessura dos revestimentos (FIGURA 18). Os revestimentos com a adição de Ti na *pack* mistura processados com NH_4F apresentaram espessuras inferiores ao revestimento de siliceto sem o Ti, independente da composição deste elemento. Nos revestimentos processados com NH_4Cl os revestimentos com Ti apresentaram espessuras ligeiramente superiores aquelas medidas nos revestimentos sem Ti. Independente do ativador utilizado, se identifica que a composição da *pack* mistura com 7 wt % de Ti apresentou uma maior espessura. Além disso, é possível observar que em grande parte das composições utilizadas no processamento, sempre que se usa NH_4F formam-se revestimentos mais

esessos, condizente com a análise das pressões parciais dos haletos que indica uma maior pressão parcial para o haleto SiF_3 quando comparado aos haletos de cloro, Figura 17.

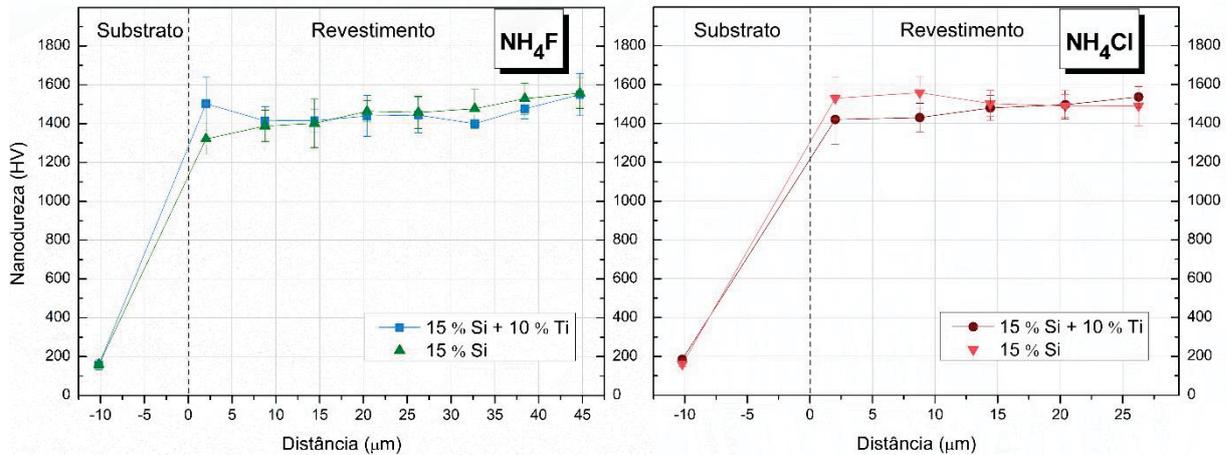
FIGURA 18 - ESPESSURA TOTAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS PROCESSADOS COM A ADIÇÃO DE Ti.



FONTE: A autora (2024).

Apesar das diferentes espessuras, nota-se que a adição de Ti no processamento dos revestimentos de silicetos de nióbio não impactou fortemente na dureza destes revestimentos que se mantém quase que linear por toda a espessura dos revestimentos. Uma comparação entre a dureza dos revestimentos processados sem e com 10% wt. de Ti utilizando os ativadores NH_4F e NH_4Cl pode ser visualizada na Figura 19.

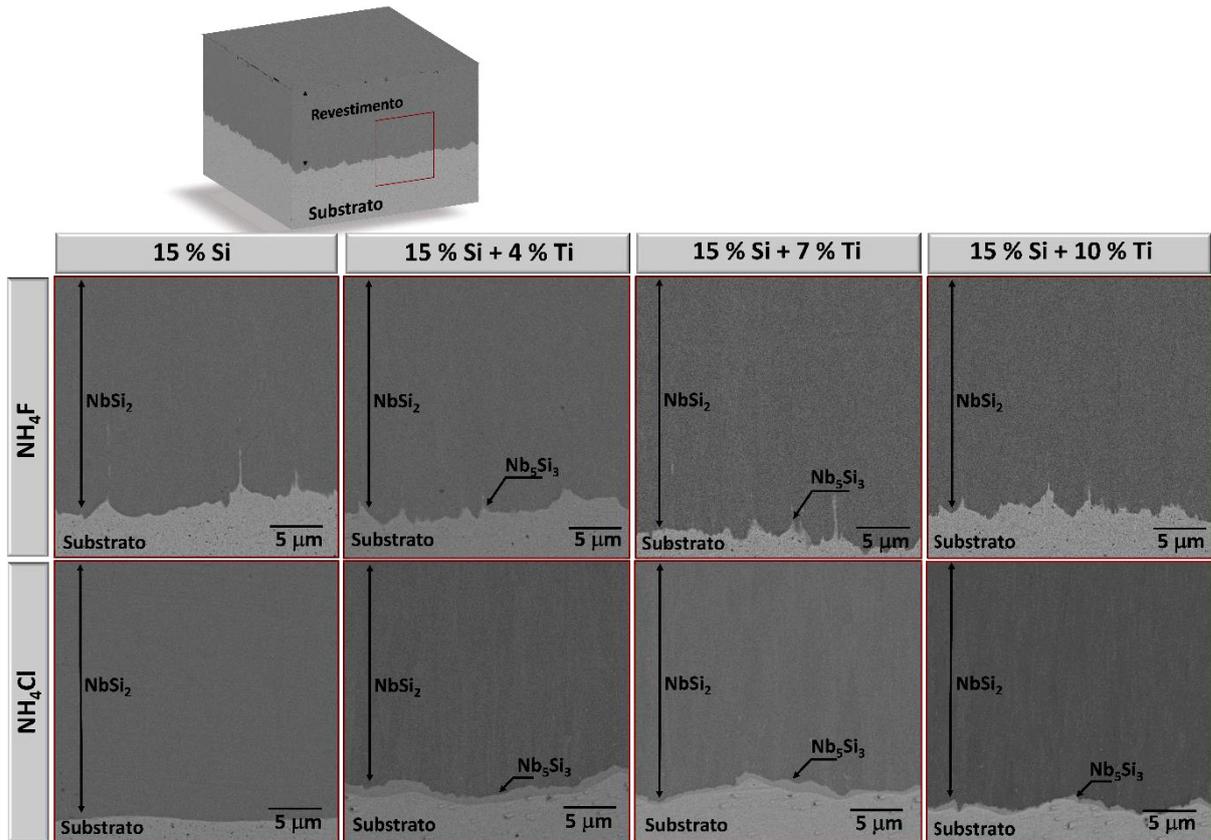
FIGURA 19 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS SEM E COM 10% wt. DE Ti UTILIZANDO OS ATIVADORES (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .



FONTE: A autora (2024).

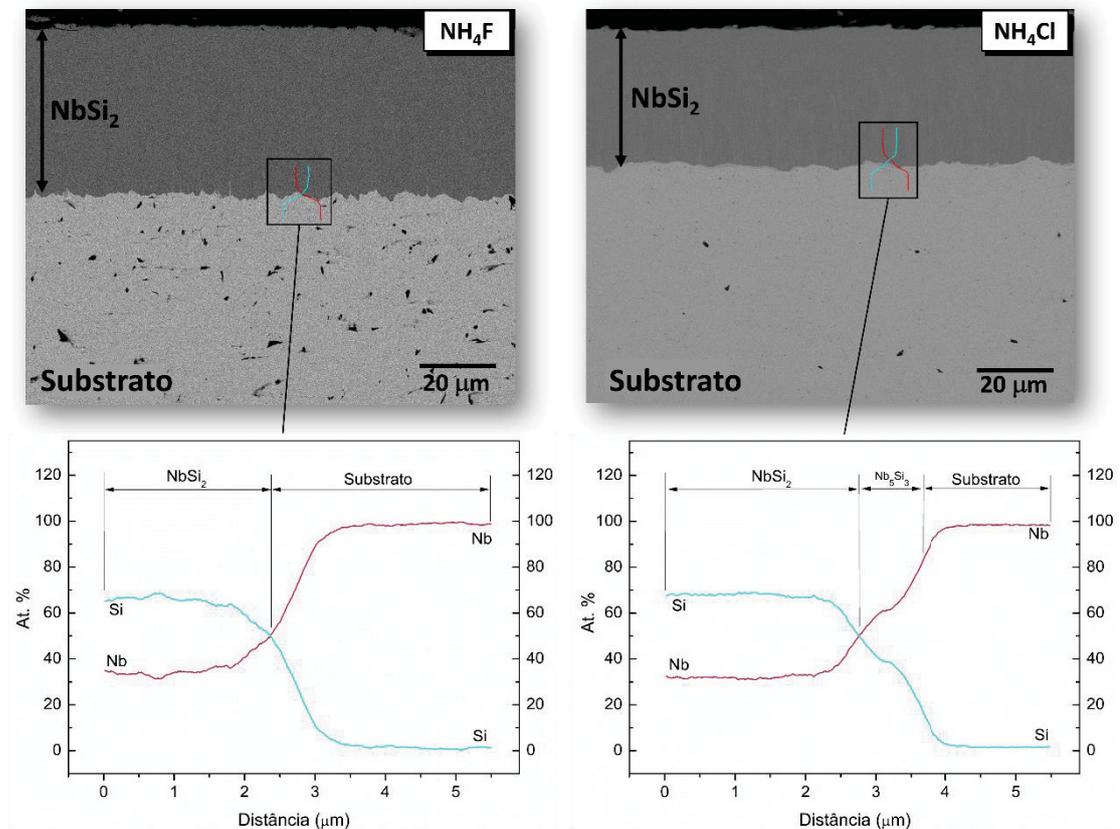
A análise microestrutural dos revestimentos demonstra que em todas as condições de processamento ocorre a formação de uma camada espessa referente ao siliceto NbSi_2 (Figura 20). Além disso, nos revestimentos de siliceto com a adição de Ti, processados com NH_4Cl , ocorreu também a formação de uma camada intermetálica na interface Nb/revestimento referente a Nb_5Si_3 , a qual foi observada apenas o início de formação para os revestimentos processados com NH_4F (MILANESE et al., 2003; VISHWANADH et al., 2013). Sabe-se que a formação de dupla camada de siliceto no revestimento fornece ao conjunto uma maior estabilidade estrutural devido ao gradiente de propriedades proporcionado pela camada intermediária de Nb_5Si_3 . Essa diferença na interface Nb/revestimento pode ser melhor visualizada na Figura 21 que apresenta a comparação da composição química na interface Nb/revestimento dos revestimentos de silicetos processado com 7 wt % de Ti na *pack* mistura e os ativadores NH_4F e NH_4Cl .

FIGURA 20 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl .



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 21 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 7% wt. DE Ti PROCESSADOS COM O ATIVADOR (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .



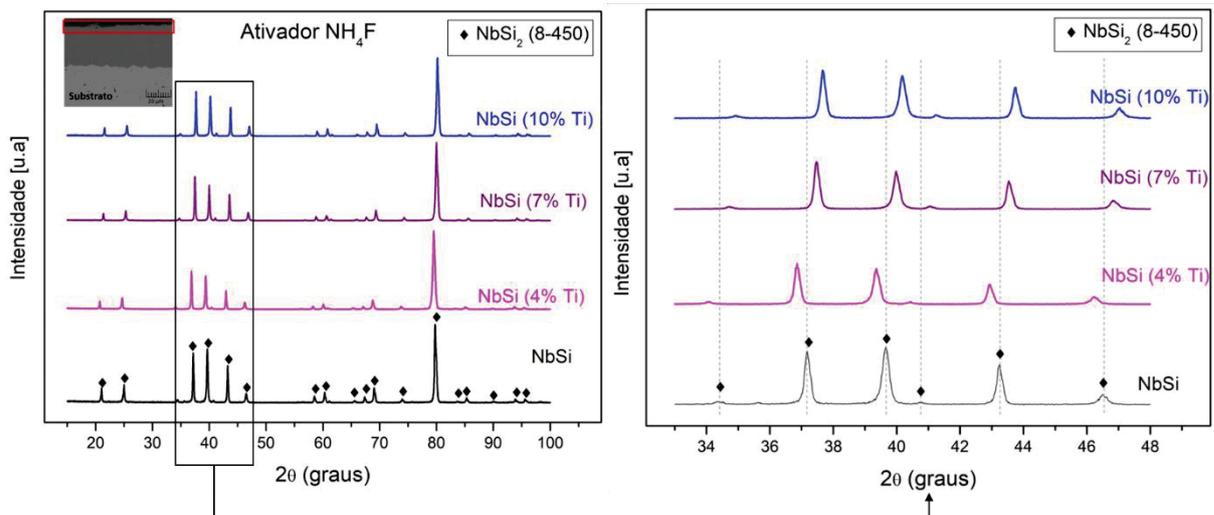
FONTE: A autora (2024).

Espera-se que ocorra a formação de uma camada contínua de Nb_5Si_3 quando se processa revestimentos em temperaturas superiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a). Para que a formação deste siliceto ocorra em temperaturas inferiores, como ocorreu nos revestimentos de silicetos processados com Ti utilizando NH_4Cl a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, entende-se que é necessário o favorecimento da difusão *outward* do Nb, que reagindo com o NbSi_2 , formaria Nb_5Si_3 . A difusão *outward* do Nb pode ter ocorrido devido a escassez na alimentação de Si na superfície do revestimento durante o processamento, condicionada por um menor transporte de haletos de Si e pela concorrência destes com os haletos de Ti. Esse efeito foi menos significativo nos revestimentos processados com NH_4F , possivelmente devido à interação entre o Si e o Ti depositados, que reduz a difusão do Si.

Não se identificou a formação de intermetálicos com o Ti na microestrutura do revestimento, independente do ativador ou composição utilizada no processamento. Entretanto, é identificado que na superfície dos revestimentos de silicetos

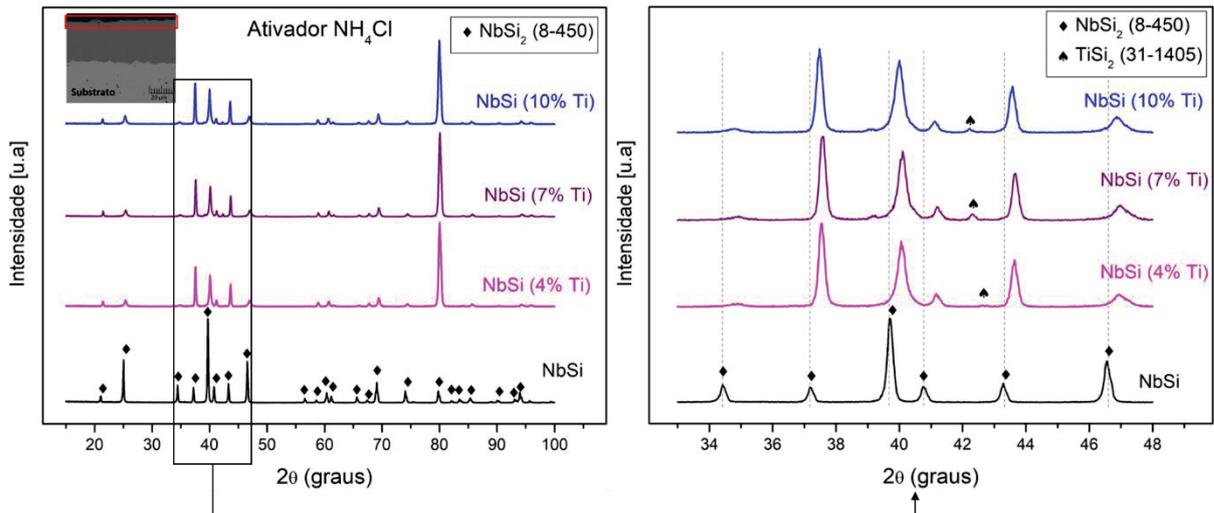
codepositados com Ti utilizando NH_4Cl há picos referente a TiSi_2 em aproximadamente 39° e $42,5^\circ$, além dos picos de NbSi_2 , o que seria um indicativo da reação entre o Ti e o Si depositados na superfície do revestimento (FIGURA 23). A formação de TiSi_2 resulta da interação entre os elementos, levando à formação de compostos estáveis que acabam sequestrando elementos que deveriam difundir-se no substrato de Nb. A energia de ativação favorece para que ocorra preferencialmente a formação de TiSi_2 na superfície do revestimento, sendo esta de $165,4 \text{ kJ/mol}$, comparado a de NbSi_2 , que é de 191 kJ/mol (PRASAD; PAUL, 2011; YEH; CHEN; HSU, 2007). Em particular, isso limita a difusão de Si, favorecendo a difusão *outward* do Nb e, conseqüentemente, promovendo a formação de Nb_5Si_3 . Os revestimentos processados com NH_4F não indicaram picos de compostos com titânio na superfície, apenas a formação de NbSi_2 (FIGURA 22).

FIGURA 22 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO NH_4F .



FONTE: A autora (2024).

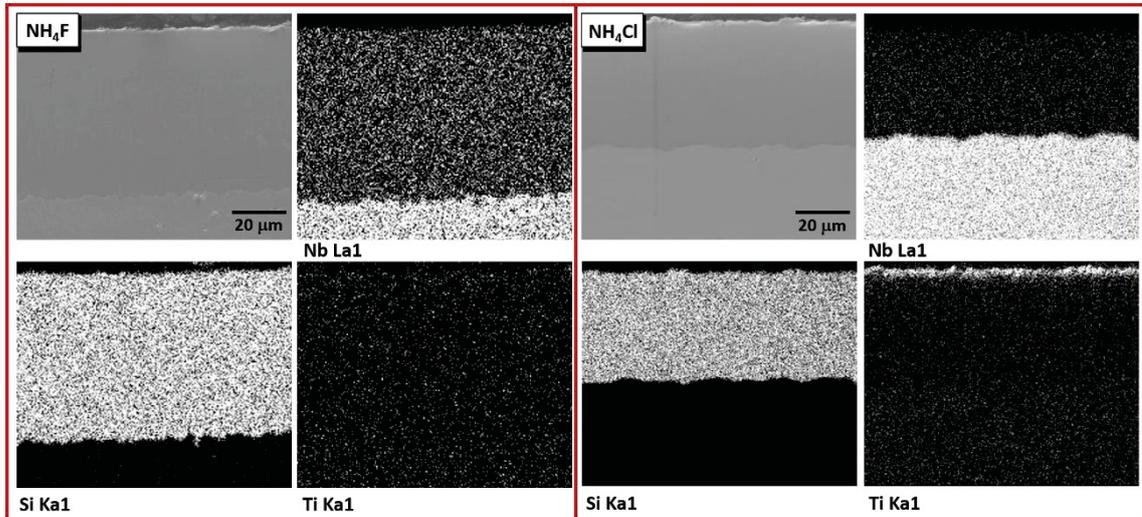
FIGURA 23 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Ti UTILIZANDO NH_4Cl .



FONTE: A autora (2024).

Quando comparado as análises termodinâmicas, se verifica que o comportamento observado é corroborado para os revestimentos processados com o ativador NH_4F , provavelmente com a maior parte do Si transportado por SiF_4 ($5.71\text{E}-03$ atm), devido a grande diferença de pressão parcial entre este haleto e o haleto de TiF_3 ($1.10\text{E}-05$ atm). Para os revestimentos processados com NH_4Cl , pode ser previsto a codeposição de Si e Ti devido as pressões parciais semelhantes dos haletos TiCl_4 ($5.30\text{E}-05$ atm), SiCl_4 ($3.76\text{E}-05$ atm) e TiCl_3 ($2.88\text{E}-05$ atm). A pequena quantidade de Ti identificada apenas na superfície dos revestimentos processados com NH_4Cl pode ser melhor observada na Figura 24 e demonstra que apesar de haver a difusão dos haletos de Ti na atmosfera gasosa, a difusão sólida do Si foi favorecida na superfície do substrato de Nb.

FIGURA 24 - REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 10% wt. DE Ti PROCESSADOS COM O ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl .

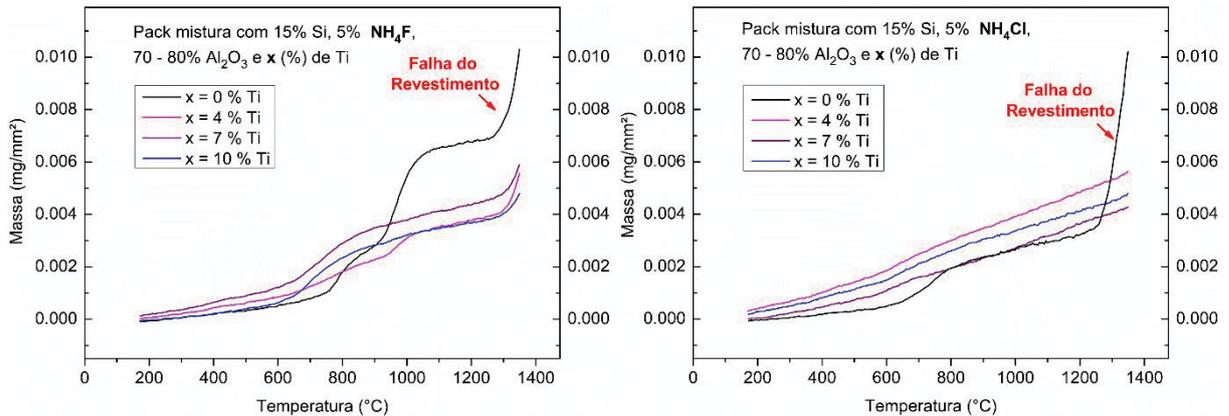


FONTE: A autora (2024).

4.2.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb processados com Ti em altas temperaturas

O efeito das mudanças na microestrutura dos revestimentos associadas a adição do Ti no processamento reflete diretamente no comportamento destes revestimentos em altas temperaturas. O ganho de massa de um material quando exposto a altas temperaturas é relacionado a formação de óxidos, podendo apresentar diferentes comportamentos referentes a variação da taxa de oxidação com o tempo, que pode ser logarítmica, parabólica ou linear (KHANNA, 2018). O comportamento parabólico é mais desejado pois demonstra que ocorreu a formação de um óxido protetor que foi responsável pela estabilização do sistema com o decorrer do tempo. Diferente do comportamento linear que reflete um ganho de massa contínuo e não se estabiliza. A análise termogravimétrica identifica que a presença de Ti na *pack* mistura impacta nos mecanismos de oxidação refletidos na variação do ganho de massa com o aumento da temperatura (FIGURA 25).

FIGURA 25 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM E SEM Ti, UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .



FONTE: A autora (2024).

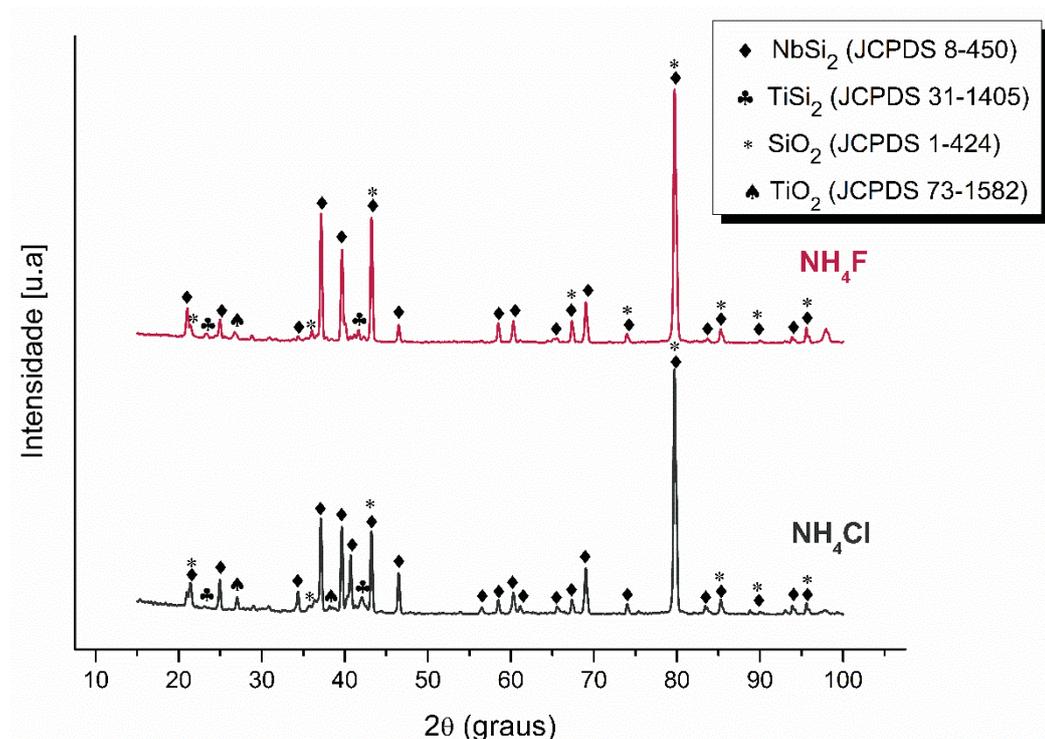
Ao analisar o comportamento dos revestimentos processados com os diferentes ativadores, observa-se que nos revestimentos processados com NH_4F a adição de Ti na *pack* mistura ocasiona o aumento do ganho de massa em temperaturas menores, embora a taxa de crescimento do óxido seja bastante reduzida. Estes revestimentos demonstram um comportamento inicial linear que passa a ser parabólico em torno de 550 $^\circ\text{C}$ com o característico ganho de massa rápido e posterior ganho de massa reduzido. Uma exceção é o revestimento processado com 4% em peso de Ti, no qual essa transição para o comportamento parabólico ocorre apenas por volta de 900 $^\circ\text{C}$. A total degradação dos revestimentos ocorre por volta de 1250 $^\circ\text{C}$. Foi observado em um trabalho anterior, através da análise térmica diferencial (DTA) para revestimentos de silicetos de nióbio processados utilizando NH_4F , a formação de picos exotérmicos entre 550 $^\circ\text{C}$ e 900 $^\circ\text{C}$, correspondentes a formação de SiO_2 (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a). Schnurre; Grobner; Schmid-fetzer (2004) apresenta que em 574 $^\circ\text{C}$ o SiO_2 forma-se em sua fase de quartzo, transformando-se a 874 $^\circ\text{C}$ na fase metaestável de cristobalita.

Os revestimentos processados com o ativador NH_4Cl , também exibem maior ganho de massa em temperaturas menores quando comparado ao revestimento sem Ti, entretanto a taxa de crescimento linear, com o aumento da temperatura, resulta em um ganho de massa total menor. As inflexões da curva referentes a formação de SiO_2 ocorrem de uma forma sutil nestes revestimentos, os quais continuam ganhando massa com o aumento de temperatura, mesmo que sutilmente. Não ocorre a falha dos revestimentos com a adição de Ti até o fim do ensaio, como ocorre nos revestimentos

processados com NH_4F . Apesar da pequena diferença de ganho de massa entre os revestimentos processados com Ti, é possível identificar que para os revestimentos processados com NH_4F a porcentagem de Ti que proporcionou o melhor desempenho foi 10 % wt., e para os processados com NH_4Cl foram os revestimentos com 7 % wt. de Ti adicionado a *pack* mistura.

Para uma melhor investigação das mudanças de comportamento em altas temperaturas dos revestimentos com a adição de Ti no processamento, realizou-se a exposição dos revestimentos processados com adição de 10 % wt. de Ti à 1200 °C por 2 horas. Na superfície dos revestimentos processados com ambos ativadores, NH_4F e NH_4Cl , identificou-se a presença, em grande maioria, de NbSi_2 e SiO_2 (Figura 26). Além disso, também foram identificados picos referentes a TiSi_2 e TiO_2 independente do ativador utilizado. Apesar de não terem sido identificados picos de compostos com Ti nos revestimentos como processados com NH_4F , após a exposição a temperatura, pode-se identifica-los na superfície dos revestimentos. Dessa forma, pode-se extrapolar a ocorrência de codeposição de Si e Ti na superfície do revestimento para este caso também, porém, de uma forma mais reduzida.

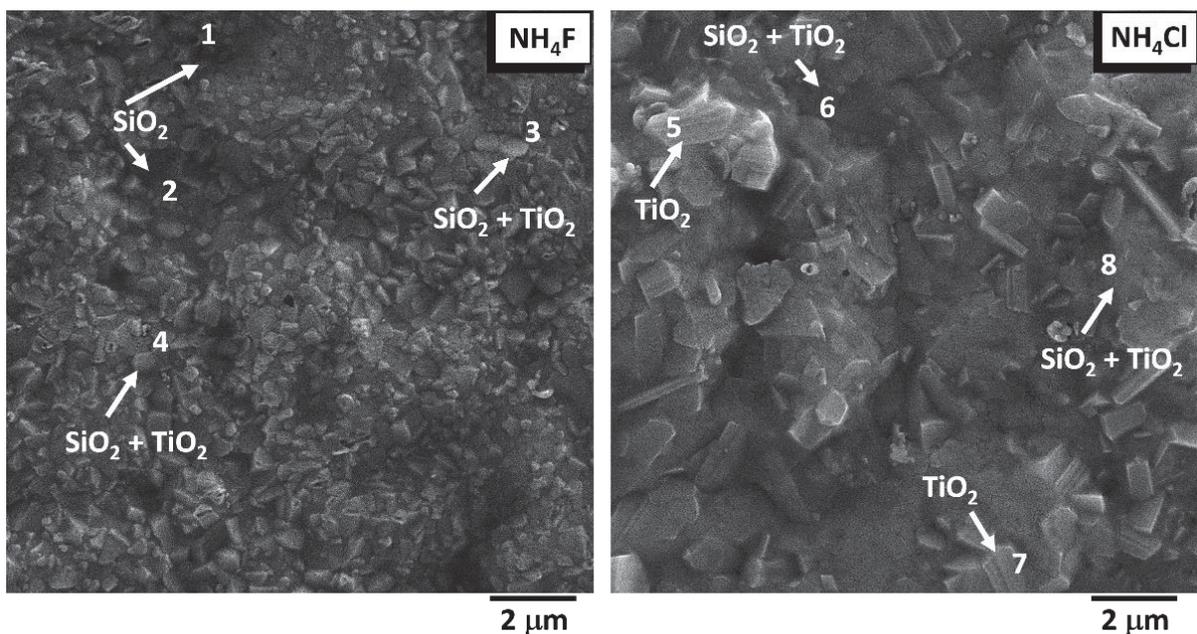
FIGURA 26 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 10% wt. DE Ti APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

A formação dos óxidos de SiO_2 e TiO_2 na superfície dos revestimentos após a exposição isotérmica pode ser confirmada na análise da superfície oxidada, Figura 27. São identificadas regiões na superfície do revestimento com diferentes aspectos referentes aos diferentes óxidos e as diferentes composições químicas dessas regiões e que podem ser verificadas na Tabela 5 (QIAO; SHEN; GUO, 2015; TIAN et al., 2023). A combinação de SiO_2 e TiO_2 explica a mudança no comportamento dos revestimentos em altas temperaturas. A diminuição no ganho de massa dos revestimentos, quando comparados aos revestimentos sem a adição de Ti no processamento é resultado da maior resistência a oxidação proporcionada pela combinação dos dois óxidos. A literatura apresenta que revestimentos com a presença dos dois óxidos, SiO_2 e TiO_2 , oferecem maior desempenho em altas temperaturas do que revestimentos compostos apenas de NbSi_2 , que conseqüentemente formariam apenas o SiO_2 (CHAIA et al., 2020). Chaia et al. (2020) relatam que essa maior resistência a oxidação é resultado da presença do Ti que auxilia a inibir a formação de Nb_2O_5 através da oxidação localizada nos contornos de grãos. O comportamento dos revestimentos processados com NH_4F tende a ser mais similar aos revestimentos sem Ti devido a menor quantidade deste elemento depositado na superfície do substrato de Nb do que nos revestimentos processados com NH_4Cl .

FIGURA 27 - SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 10% wt. DE Ti APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS DESTACADOS NA FIGURA 27.

Pontos	Composição (at.%)			
	Si	Ti	Nb	O
1	40,9	4,2	11,5	43,4
2	35,1	4,6	11,6	48,7
3	29,1	7,3	13,8	49,9
4	40,4	8,0	15,3	36,3
5	13,9	12,7	5,9	67,5
6	31,5	7,2	8,6	52,6
7	40,7	19,9	12,7	26,7
8	28,2	8,1	8,0	55,7

FONTE: A autora (2024).

A síntese de TiO_2 inicia-se geralmente por sua fase inicial chamada de anatase, que é uma fase metaestável. Sua transformação para rutilo, a fase estável, ocorre entre 800 °C e 1000 °C (HANAOR; SORRELL, 2011; LIBARDI et al., 2016). Consistente com a transição no ganho de massa identificada no revestimento processado com a *pack* mistura contendo 4% wt. de Ti e NH_4F . Apesar de ambos óxidos estarem presentes na superfície dos revestimentos, o SiO_2 seria o principal responsável pela proteção do revestimento. Isso ocorre porque o coeficiente de difusão do oxigênio é menor neste óxido do que em TiO_2 , sendo por volta de $3,3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $1 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 700 °C, respectivamente (CHAZE; CODDET, 1987; MITORAJ-KRÓLIKOWSKA; GODLEWSKA, 2018).

4.3 REVESTIMENTOS DE SILICETOS COM ADIÇÃO DE COBRE

Revestimentos de dupla camada de silicetos demonstram uma maior estabilidade estrutural devido ao gradiente de propriedades e necessitam ser processados em temperaturas superiores a 1200 °C (VISHWANADH et al., 2013). A adição de Cu nos revestimentos de silicetos é avaliada como uma forma de se processar revestimentos com os silicetos NbSi_2 e Nb_5Si_3 em temperaturas menores.

Os revestimentos com a adição de Cu na *pack* mistura foram processados seguindo os mesmos parâmetros que os revestimentos sem Cu, para fins de comparação do efeito deste elemento na microestrutura e na síntese dos silicetos. Com base nos resultados da seção 4.1, para uma melhor análise destes revestimentos, foram selecionados para os processamentos apenas os ativadores NH_4F e NH_4Cl . As porcentagens de cobre na *pack* mistura foram selecionadas com

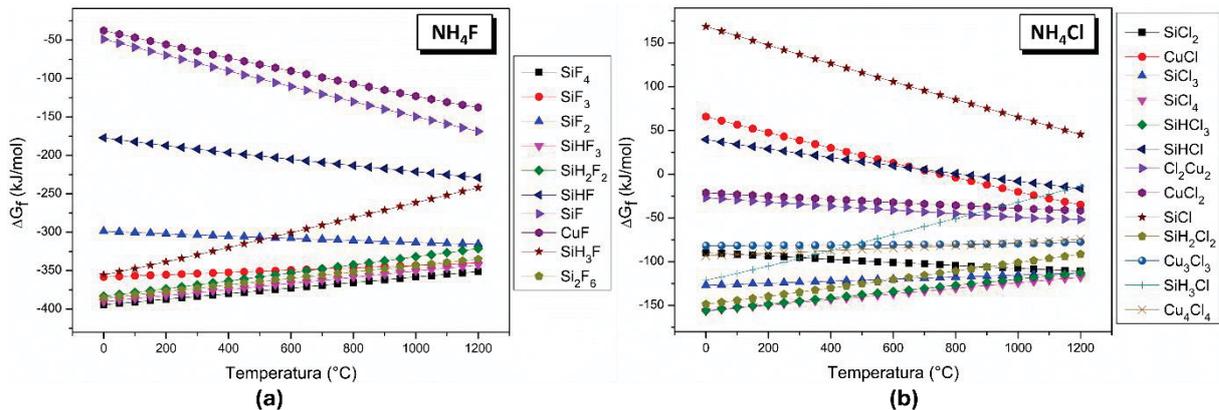
base no trabalho de Li et al. (2004) que utilizaram uma adição de até 5 wt % de cobre na composição da *pack* mistura e 3 wt % de NaF como ativador.

4.3.1 Análise termodinâmica

A análise termodinâmica dos revestimentos processados com a adição de Cu no processamento foi realizada considerando os elementos ativos, Si e Cu, e os haletos ativadores na *pack* mistura. A estabilidade dos haletos gasosos formados na *pack* mistura com os ativadores NH_4F e NH_4Cl pode ser avaliada através da energia livre de Gibbs. Para o processamento de revestimentos por HAPC é vantajoso que os haletos reativos tenham uma energia livre de Gibbs negativa, garantido que este seja suficientemente estável para se formar, mas também reativo o suficiente para liberar o Si na superfície do substrato de Nb. A energia livre de Gibbs dos haletos reativos é apresentada na Figura 28 para os ativadores NH_4F (Figura 28 – (a)) e NH_4Cl (Figura 28 – (b)), considerando um mol F/Cu, F/Si, Cl/Cu e Cl/Si. Estes valores também podem ser encontrados na Tabela 6.

De forma majoritária, os haletos de Si e Cu ligados ao fluoreto demonstram uma energia livre de Gibbs muito inferior aos haletos ligados ao cloreto, indicando uma maior estabilidade destes. Entre os haletos com menores energias para temperatura de 1000 °C encontra-se o SiF_4 (-358,29 kJ/mol), quando utiliza-se NH_4F , e SiCl_4 (-124,03 kJ/mol), quando utiliza-se NH_4Cl , e apesar de menos estável que os haletos formados a partir do fluoreto, a negatividade de alguns haletos formados a partir do cloreto também indicam estabilidade. O impacto das diferenças de magnitude entre estas energias na formação do revestimento precisa ser associado a análise das pressões parciais destes haletos para um melhor entendimento do processo. Além disso, é possível observar que independente dos ativadores, os haletos de Si apresentam energias muito menores quando comparados aos haletos de Cu, demonstrando a instabilidade destes haletos dentro de cada sistema, individualmente, e uma maior dificuldade de formação destes.

FIGURA 28 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO DOS HALETOS DE Si E Cu UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .

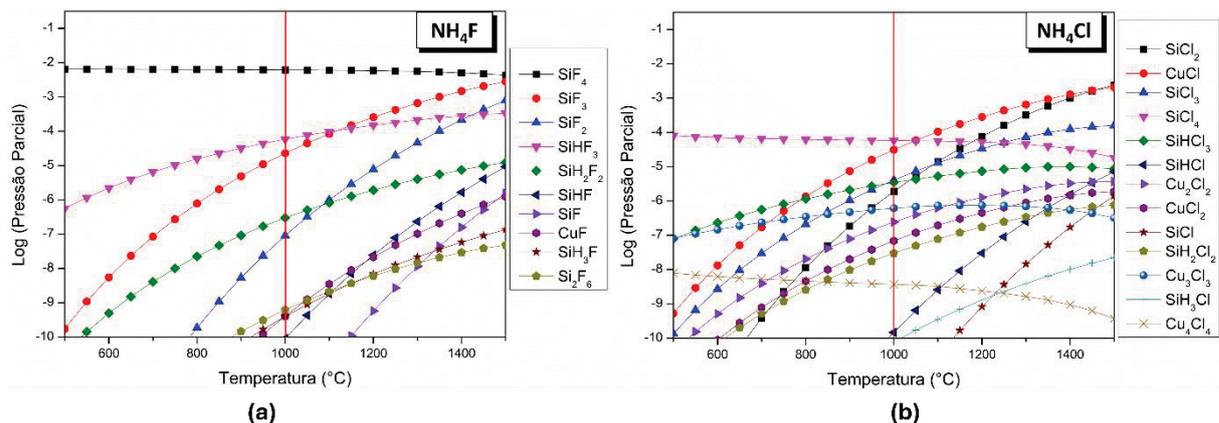


FONTE: A autora (2024).

Os cálculos das pressões parciais foram realizados para as menores e maiores concentrações de Cu na *pack* mistura (3 % wt. e 7 % wt.). Como a diferença entre os valores das pressões parciais para essas composições é muito baixa, a Figura 29 apresenta os cálculos referentes à composição com 7 % wt. de Cu. Os cálculos para a *pack* mistura com 3 % wt. de Cu estão disponíveis no Anexo I. A análise das pressões parciais dos haletos gasosos para uma *pack* mistura com 15% de Si e 7% de Cu, considerando a temperatura de 1000 °C, demonstrou que haletos formados a partir de NH_4F possuem maiores pressões parciais que os haletos formados com NH_4Cl , como apresentado na Figura 29 e Tabela 6. A magnitude da pressão parcial está relacionada a eficiência do transporte dos haletos dos elementos ativos, Si e Cu, até a superfície do substrato de Nb. Dessa forma, maiores pressões parciais indicam maior eficácia na difusão gasosa e maior disponibilidade de Si e Cu na superfície do substrato para a etapa de difusão sólida. Os haletos que indicaram maiores pressões parciais quando utiliza-se NH_4F foram os SiF_4 , SiHF_3 e SiF_3 , com magnitudes de 10^{-3} atm para o primeiro e 10^{-5} atm para os outros dois. O único haleto de Cu formado encontra-se dentro de uma magnitude de 10^{-10} atm, sendo este o CuF . Entretanto, a baixa pressão parcial de CuF e a grande diferença com as pressões parciais dos haletos de Si evidencia que a codeposição de Cu e Si sobre o substrato de Nb seria muito difícil de ocorrer. O transporte dos haletos gasosos utilizando o ativador NH_4F provavelmente será realizado pelos haletos SiF_4 , SiHF_3 por possuírem as maiores pressões parciais e também uma boa estabilidade demonstrada pela energia livre de Gibbs.

Em contraste com a inviabilidade de codeposição do Cu e Si, devido a grande diferença de pressões parciais quando utiliza-se NH_4F como ativador, as pressões parciais dos haletos de Cu e Si quando utiliza-se NH_4Cl demonstraram-se similares, entre as quais estariam, SiCl_4 e CuCl , com magnitude de 10^{-5} atm, seguidas de SiCl_3 com 10^{-6} atm. Apesar da similaridade entre as pressão parciais de SiCl_4 e CuCl , que indicam a possibilidade de codeposição entre estes elementos na superfície do Nb, a energia livre de Gibbs de CuCl (-20,07 kJ/mol) demonstra uma grande instabilidade deste haleto para a formação e transporte do Cu, provavelmente inviabilizando sua deposição no substrato. Sendo assim, o transporte gasoso no processamento ativado com NH_4Cl é majoritariamente realizado por SiCl_4 e SiCl_3 .

FIGURA 29 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Cu FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4F (a) e NH_4Cl (b) EM UMA COMPOSIÇÃO DE *PACK* MISTURA CONTENDO 7% wt. DE Cu.



FONTE: A autora (2024).

TABELA 6 - PRESSÕES PARCIAIS E ENERGIA LIVRE DE GIBBS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Cu PARA OS ATIVADORES NH_4F e NH_4Cl À 1000 °C.

NH_4F			NH_4Cl		
Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	ΔG_f (kJ/mol)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	ΔG_f (kJ/mol)
SiF_4	6.14E-03	-358.29	SiCl_4	5.81E-05	-124.03
SiHF_3	5.87E-05	-350.60	CuCl	3.14E-05	-20.07
SiF_3	2.29E-05	-343.17	SiCl_3	4.09E-06	-115.20
SiH_2F_2	3.00E-07	-331.89	SiHCl_3	3.47E-06	-119.77
SiF_2	9.07E-08	-313.28	SiCl_2	1.92E-06	-107.55
Si_2F_6	6.23E-10	-343.48	Cu_3Cl_3	6.13E-07	-79.35
CuF	4.11E-10	-123.03	Cu_2Cl_2	2.45E-07	-49.25
SiH_3F	3.99E-10	-261.53	CuCl_2	6.90E-08	-38.88

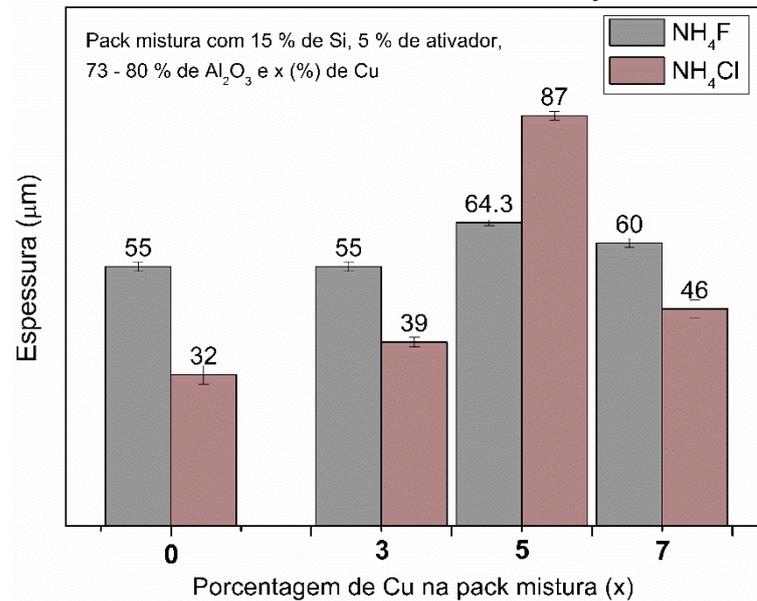
FONTE: A autora (2024).

Quando associada as análises de energia livre de Gibbs e pressão parcial dos haletos gasosos formados com os ativadores NH_4F e NH_4Cl , pode-se dizer que as maiores pressões parciais e maiores estabilidades dos haletos formados a partir de fluoretos viabilizariam a formação de revestimentos mais espessos. Este assunto foi discutido na seção 4.1 que aborda o estudo dos ativadores nos revestimentos de silicetos e confirmou a formação de revestimentos de silicetos de Nb mais espessos quando utiliza-se NH_4F como ativador. Apesar disso, este capítulo também apresenta os resultados dos revestimentos processados com Si e Cu para uma avaliação do real impacto deste elemento no processamento por HAPC.

4.3.2 Revestimentos de silicetos de Nb processados com Cu

A presença de Cu no processamento influenciou diretamente as espessuras dos revestimentos, resultando em um aumento da espessura total em todas as condições analisadas com Cu. Esses resultados sugerem que o Cu desempenha um papel significativo na cinética de formação dos revestimentos (FIGURA 30). Confirmando os resultados que envolvem o estudo dos ativadores na seção 4.1 e os cálculos termodinâmicos realizados para este sistema apresentados na seção 4.3.1, o ativador NH_4F resulta em uma tendência para processar revestimentos com espessuras maiores do que os revestimentos processados com NH_4Cl . Entretanto, existe uma exceção a este comportamento para o processamento com a *pack* mistura contendo 5 wt. % de cobre e NH_4Cl como ativador que apresentou a maior espessura entre todas as condições ($87 \pm 1 \mu\text{m}$). É interessante observar que o maior efeito na espessura dos revestimentos ocorre na condição com 5 wt. % de cobre na *pack* mistura independente do ativador, sugerindo que nestas condições de processamento se maximizou o impacto na cinética de reação.

FIGURA 30 - ESPESSURA TOTAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS PROCESSADOS COM A ADIÇÃO DE Cu.

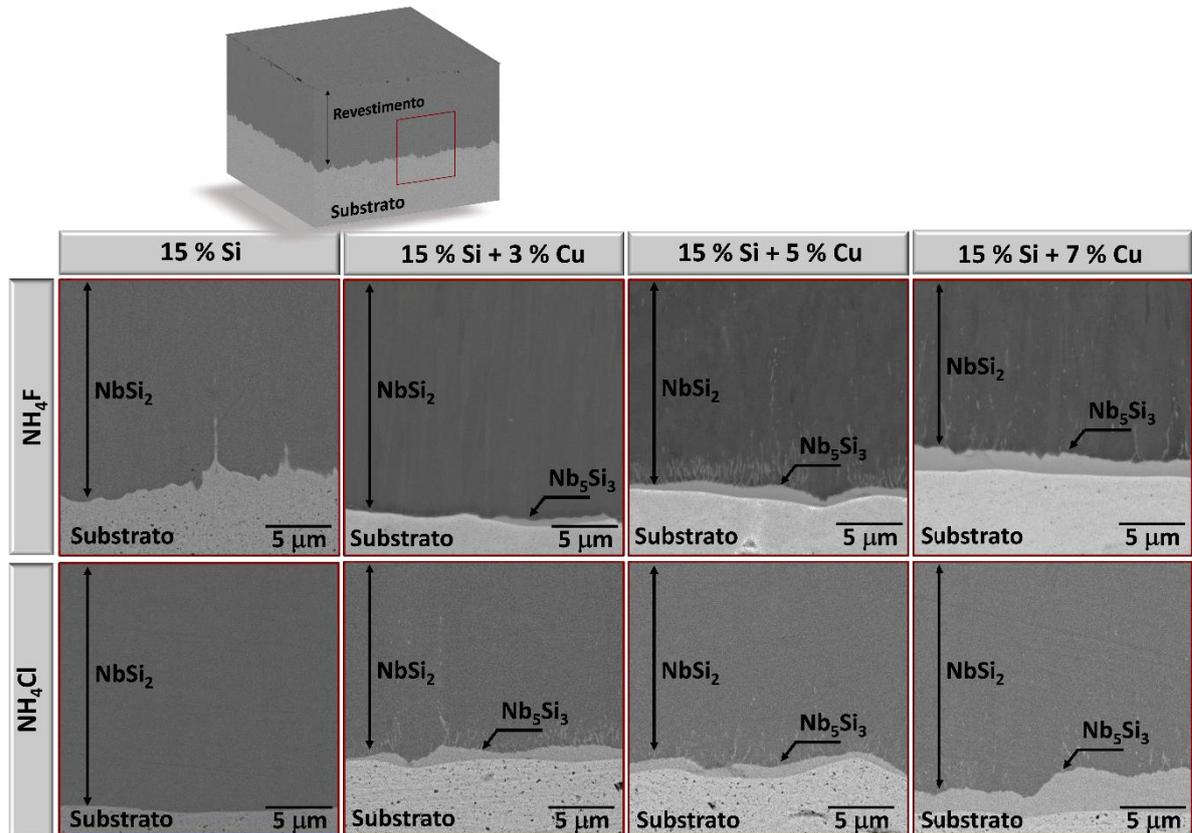


FONTE: A autora (2024).

Além da espessura, o Cu também impacta na microestrutura dos revestimentos. Todos os revestimentos processados com Cu e Si na *pack* mistura, apresentam em comum a camada de siliceto NbSi₂ para estes parâmetros de processamento, porém não se identificou a presença de Cu na composição dos revestimentos através da análise de EDS (FIGURA 31). Além disso, nos revestimentos processados com Cu também se observou a presença do siliceto Nb₅Si₃ entre o substrato de Nb e a camada de NbSi₂. Independente do ativador utilizado, menores quantidades de Cu no processamento formam menores quantidades de Nb₅Si₃. Nos revestimentos com 3 % wt. de Cu, Nb₅Si₃ demonstra estar no início de sua formação, não apresentando continuidade. Quando se aumenta para 5% wt. de Cu, se aumenta a quantidade de Nb₅Si₃, porém ainda demonstrando descontinuidades. Nestas condições de descontinuidade, a camada de Nb₅Si₃ ($8,64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) não é suficiente para criar um gradiente de propriedades no revestimento, mesmo possuindo um CET intermediário entre Nb ($7,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e NbSi₂ ($11,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A formação de uma camada contínua, de espessura maior e variável ao longo da interface com o substrato de Nb, ocorre quando utiliza-se 7% wt. de Cu no processamento dos revestimentos, a qual pode ser melhor observada através da análise de composição semiquantitativa na FIGURA 32. Confirma-se também a formação destes silicetos através dos difratogramas de raio-X realizados na superfície dos revestimentos processados com

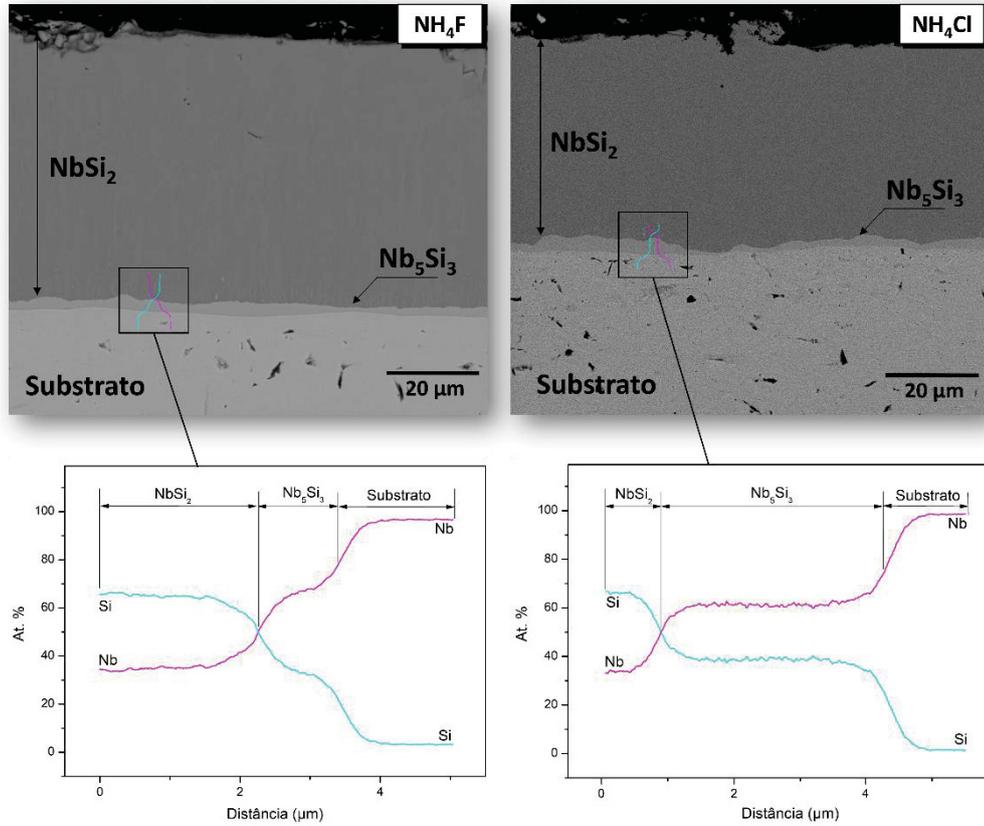
7 wt. % de Cu, e após a remoção mecânica da camada de NbSi_2 , conforme FIGURA 33 e FIGURA 34. Não se identificou nenhum pico relacionado a formação de intermetálicos ligados ao Cu.

FIGURA 31 - SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl .



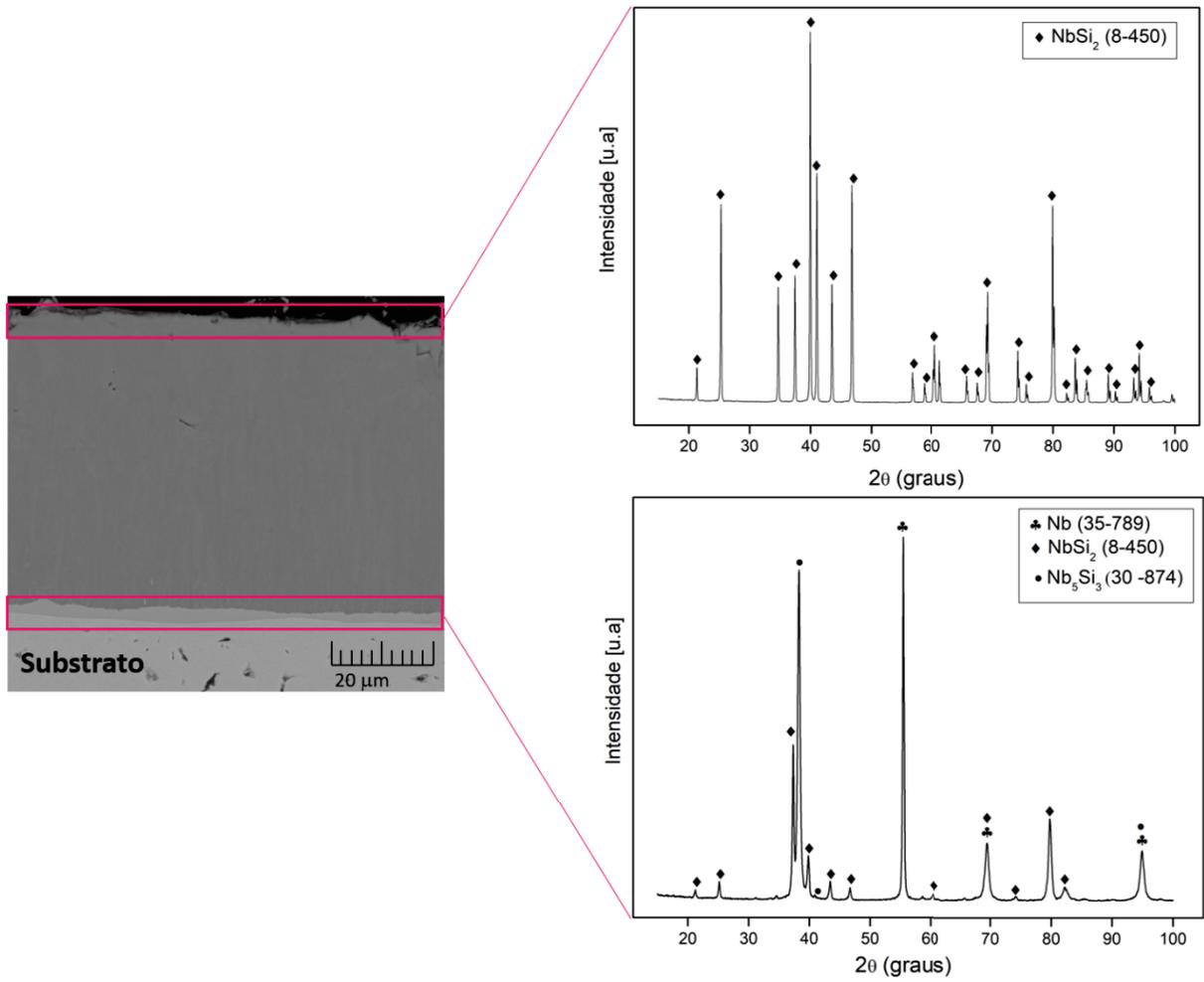
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 32 - PERFIL DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb COM 7% wt. DE Cu PROCESSADOS COM O ATIVADOR (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .



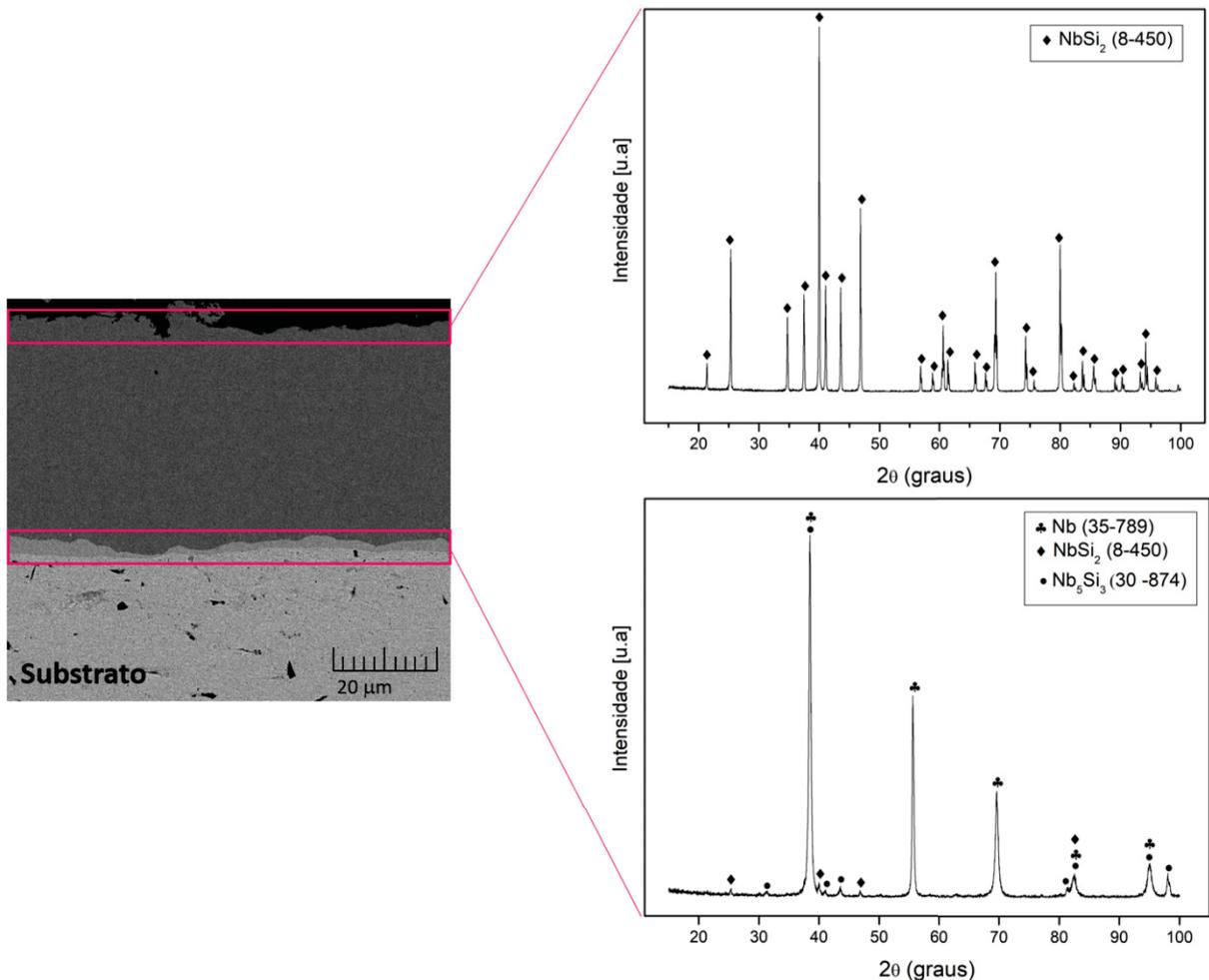
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO DE SILICETO DE Nb PROCESSADO COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH_4F .



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DO REVESTIMENTO DE SILICETO DE Nb PROCESSADO COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH_4Cl .



FONTES: A autora (2024).

O cobre é identificado como sendo um “catalisador” da síntese de silicetos de Nb, incentivando o crescimento simultâneo de NbSi_2 e Nb_5Si_3 em revestimentos difundidos por meio do sistema Cu-Nb-Si, além de estar presente em camada intermediária ($\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$). Sabe-se que o crescimento simultâneo de silicetos é um comportamento atípico ao se utilizar a técnica de *electron gun evaporator* para a deposição de filmes metálicos de Nb e Cu sobre o Si. Geralmente, o crescimento de um segundo siliceto só é iniciado após o completo consumo do filme metálico para a formação do primeiro siliceto (MATTOSO FILHO; ACHETE; JR. FREIRE, 1992). A formação de Nb_5Si_3 durante o processamento por HAPC é um indicativo de que o Cu acelera a síntese dos silicetos, sabendo-se que este siliceto não teria energia de ativação suficiente para ser formado em um processamento realizado a 1000 °C (PINTO; D’OLIVEIRA, 2021a; SCHLESINGER; OKAMOTO; GOKHALE, 1993;

VISHWANADH et al., 2013). O fato da camada de Nb_5Si_3 aumentar conforme se aumenta a quantidade deste elemento na *pack* mistura corrobora para a hipótese de que o Cu modifica os mecanismos de formação dos revestimentos via fase gasosa.

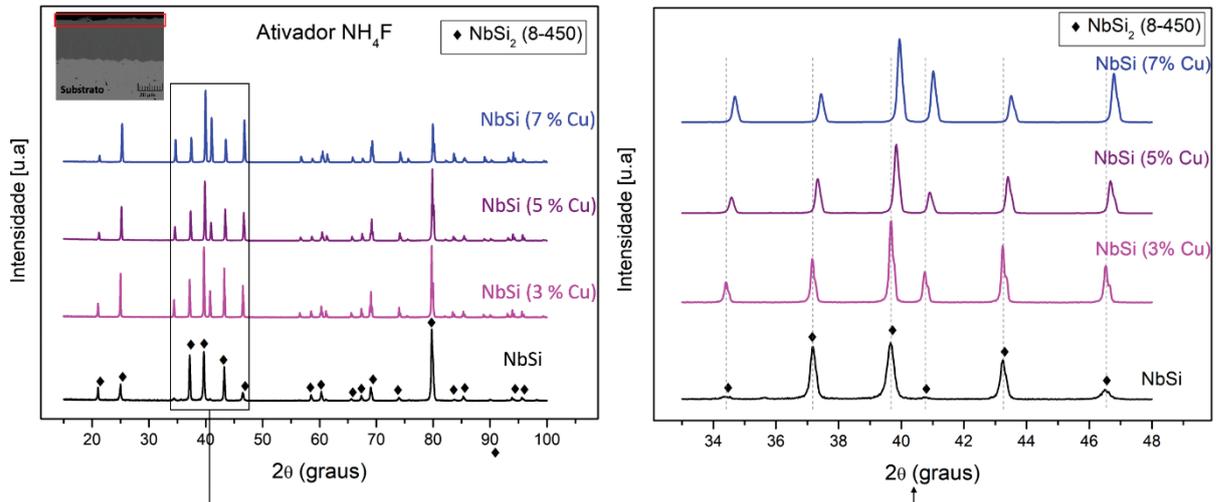
A formação de Nb_5Si_3 ocorre quando há uma energia suficiente para que o Nb se difunda na direção da superfície externa (*outward*) ligando-se a $NbSi_2$ e formando este siliceto, conforme a Equação (5). Esta energia nos processamentos por HAPC seria fornecida pela temperatura, que tende a aumentar as pressões parciais dos haletos reativos conforme é aumentada no processamento. Como as pressões parciais estão relacionadas ao transporte do elemento Si até a superfície do Nb, quanto maior é sua magnitude, maior seria a eficácia do transporte e maior a disponibilidade de Si para a difusão sólida no Nb. No processamento com temperatura a 1000 °C as pressões parciais dos haletos gasosos quase não se diferenciam quando se compara os sistemas com e sem Cu, como pode ser visualizado nas Tabelas 2 e 6. Sendo assim, esta não seria a variável que estaria sendo modificada no processamento.

A hipótese que melhor explica este fenômeno seria de que o Cu esteja agindo como catalizador, contribuindo para uma maior volatilização dos ativadores, aumentando, assim, a concentração de haletos de Si durante o processamento. Estes haletos seriam responsáveis por um transporte mais eficiente do Si até a superfície do Nb, resultando em uma maior taxa de difusão sólida e conseqüentemente, em revestimentos mais espessos. Com uma maior cinética de formação dos revestimentos, o Si da fase gasosa seria consumido e se esgotaria mais rapidamente no processamento, induzindo assim a difusão *outward* do Nb na interface Nb/ $NbSi_2$ e a formação de Nb_5Si_3 nestes revestimentos. Esse comportamento difere do que ocorre nos revestimentos de silicetos de Nb processados com a adição de Ti, que mantêm-se com espessuras similares aos revestimentos de silicetos sem Ti. Isso indica que a formação de Nb_5Si_3 , neste caso, ocorre pela escassez de Si na superfície do Nb para o crescimento do revestimento. Essa escassez é atribuída à competição entre os haletos de Ti e Si durante a difusão gasosa, bem como ao consumo de Si na formação da camada de $TiSi_2$ na superfície dos revestimentos.

Ao comparar os difratogramas da superfície dos revestimentos de silicetos sem a adição de Cu e com a adição de Cu, para os dois ativadores ocorreu o deslocamento dos picos de $NbSi_2$ para a direita conforme se aumenta a quantidade

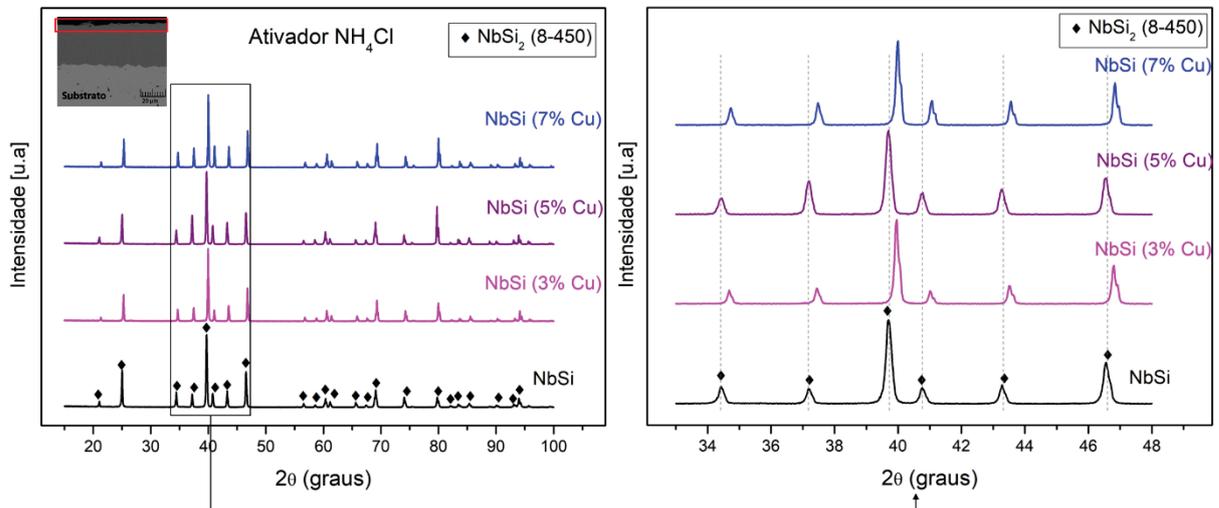
de Cu na *pack* mistura (FIGURA 35) e (FIGURA 36). Este deslocamento deve ser melhor analisado para uma compreensão mais precisa de sua causa.

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO NH_4F .



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM Cu UTILIZANDO NH_4Cl .



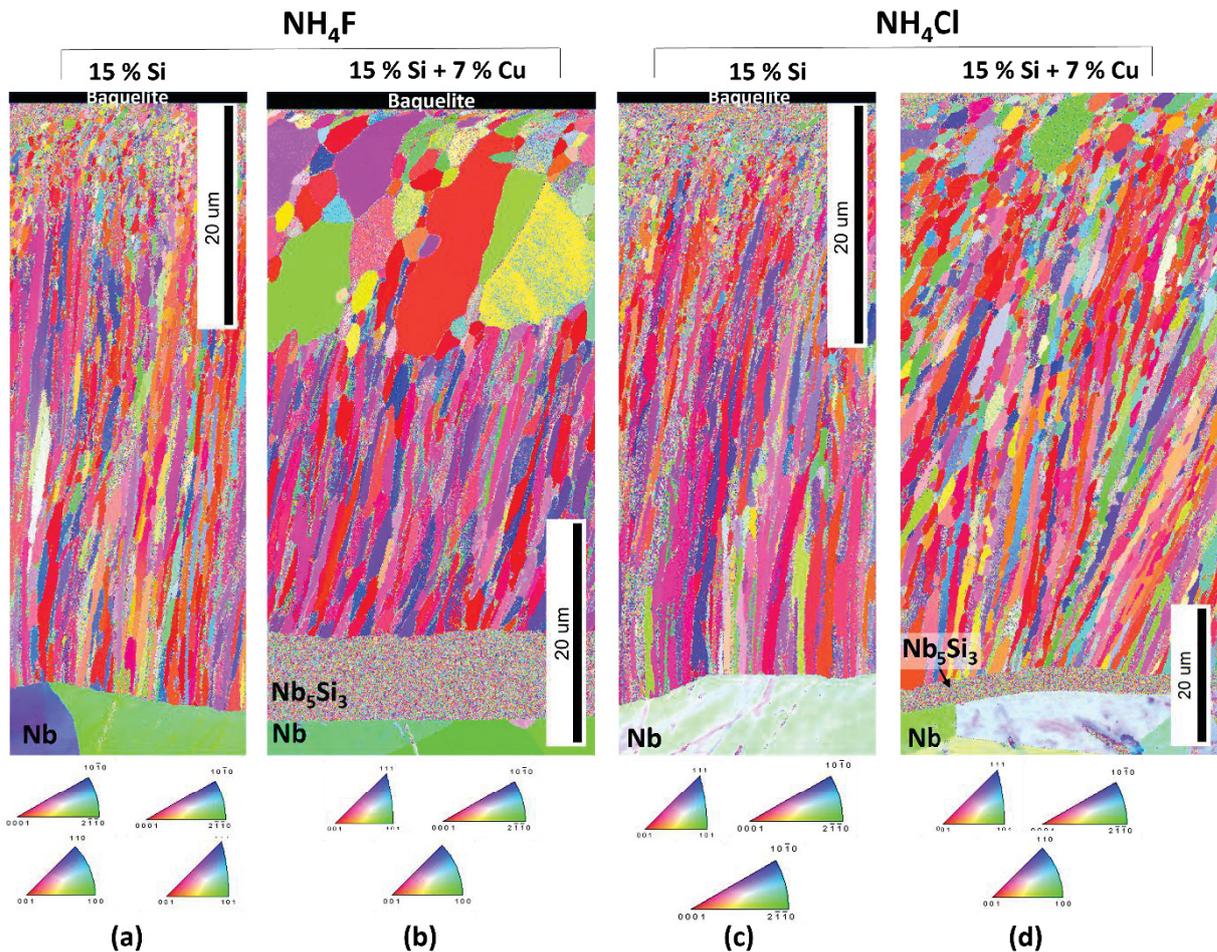
FONTE: A autora (2024).

O crescimento dos revestimentos é também controlado pela taxa de difusão sólida no substrato (SEIGLE, 1984). A discussão nesta tese, no entanto, aborda uma condição em que o limite da taxa de difusão sólida do Si no substrato de Nb ainda não foi atingido, de modo que a formação do revestimento permanece controlada pela

difusão gasosa. Sendo assim, pode-se compreender o impacto que as variações na difusão gasosa ocasionam no revestimento de siliceto de Nb quando se produz uma maior concentração de haletos reativos no processamento.

Assim como o efeito da temperatura aumenta majoritariamente as pressões parciais dos haletos reativos, também impacta na volatilização dos ativadores na etapa de sua dissociação, tornando-os menos estáveis conforme se aumenta a temperatura, isso pode ser observado na Figura 6. A adição de Cu na *pack* mistura atuaria com a função de reduzir a temperatura de volatilização do haleto ativador, tornando-o mais propício a formar uma maior quantidade de espécies gasosas em menores temperaturas. Foi observado por Vishwanadh et al. (2015) a formação de grãos grosseiros próximos a superfície do revestimento de siliceto de Nb processados com NH_4F a 1300 °C. Estrutura similar também é observada nos revestimentos de silicetos de Nb processados com a adição de 7% wt. de Cu e NH_4F a 1000 °C, como pode ser visualizado na Figura 37 – (b). Para os revestimentos com a adição de 7% wt. de Cu processados com NH_4Cl os grãos formados próximos a superfície do revestimento são menores comparados ao revestimento com Cu e NH_4F , Figura 37 – (d). Independente do ativador utilizado, os revestimentos com a adição de Cu demonstram grãos maiores próximos a superfície, quando comparado aos revestimentos de siliceto sem a adição deste elemento, Figura 37 – (a) e (c), o que corrobora para hipótese de que há uma intensificação no processo de difusão gasosa quando se adiciona Cu no processamento, sendo maior para o ativador NH_4F , similar ao que ocorreria em temperaturas maiores. A estrutura dos revestimentos processados com a adição de Cu é composta por NbSi_2 e Nb_5Si_3 , onde este último, como já discutido na seção 4.1, possui uma estrutura de grãos equiaxiais refinados. Além da formação de Nb_5Si_3 , o revestimento também é composto por NbSi_2 , que demonstra diferenças significativas dos revestimentos processados sem Cu. Nestes revestimentos observa-se além da estrutura colunar próximo ao substrato de Nb, uma estrutura de grãos equiaxiais grosseiros próximo da superfície, como já mencionado. Nesta análise, o revestimento processado com Cu e NH_4Cl demonstra uma espessura superior ao que foi demonstrado nas análises de MEV, isso deve ter ocorrido devido a análise ter sido realizada em uma região próxima a borda da amostra, onde há uma difusão preferencial.

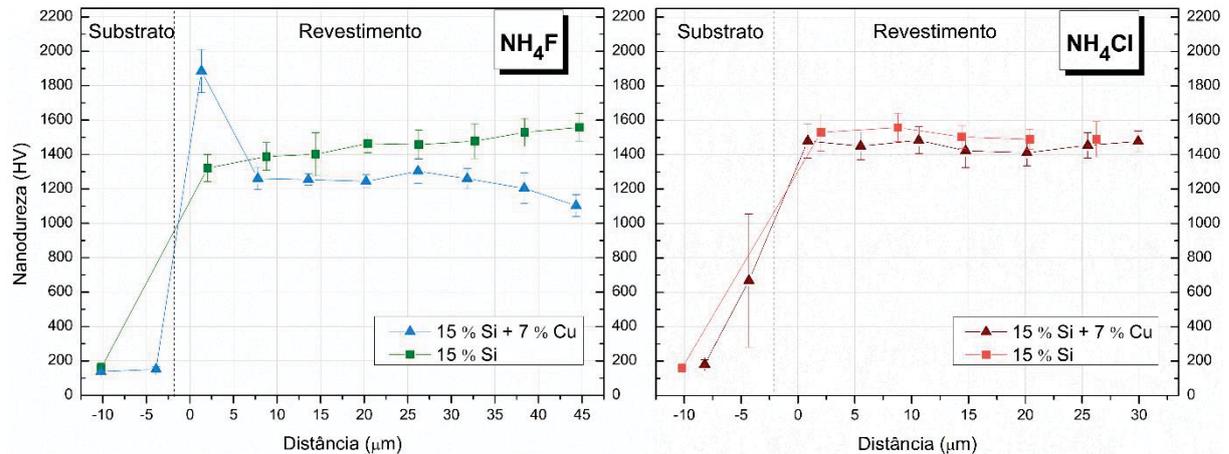
FIGURA 37 - EBSD DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS DE SILICETOS DE Nb PROCESSADOS SEM Cu UTILIZANDO NH_4F (a) E NH_4Cl (c), E COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO NH_4F (b) E NH_4Cl (d).



FONTE: A autora (2024).

Esta estrutura é compatível com os perfis de nanodureza realizados na seção transversal, Figura 38. Os revestimentos processados com 7% wt. de Cu apresentaram durezas inferiores aos revestimentos sem este elemento na *pack* mistura independente do ativador utilizado, em consequência da estrutura de grãos maiores. Este impacto pode ser melhor visualizado para os revestimentos processados com Cu e NH_4F que apresentam um perfil com um pico de dureza correspondendo ao Nb_5Si_3 , seguindo de uma dureza aproximadamente constante na região de grãos colunares da camada de NbSi_2 , e queda de dureza associada a região de grãos grosseiros próximos a superfície.

FIGURA 38 - NANODUREZA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS SEM E COM 7% wt. DE Cu UTILIZANDO OS ATIVADORES (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .

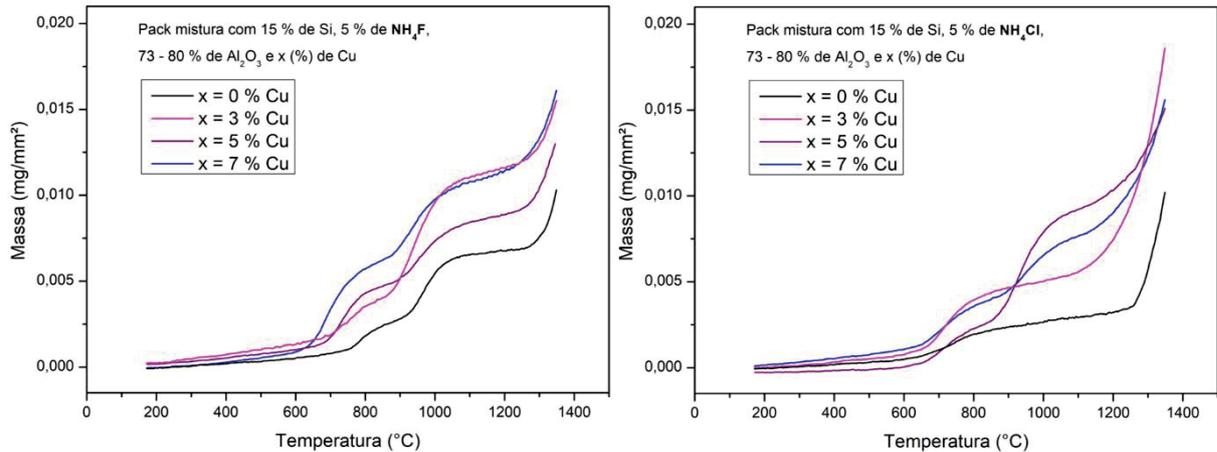


FONTE: A autora (2024).

4.3.3 Comportamento dos revestimentos de silicetos de Nb processados com Cu em altas temperaturas

O comportamento destes revestimentos quando expostos a uma varredura de temperatura até 1350 °C indica que, ocorre uma deterioração na resistência à oxidação independente do ativador utilizado no processamento, conforme a análise termogravimétrica apresentada na Figura 39. O comportamento de ganho de massa dos revestimentos de silicetos processados com Cu e o ativador NH_4F segue um comportamento similar ao dos revestimentos sem a presença de Cu, exibindo dois patamares de ganho de massa em torno de 750 °C e 950 °C. O revestimento com 7 % wt. de Cu demonstrou um aumento de massa maior que as outras condições desde o início da análise, consequência da microestrutura de grão mais grosseiros próximo a superfície do revestimento. Se observa ainda que para os maiores teores de Cu, 5 % wt. e 7 % wt., os revestimentos processados com o ativador NH_4Cl também exibem ganho de massa em dois patamares. Sabe-se que esta faixa de temperatura envolve a formação dos óxidos SiO_2 e Nb_2O_5 (SCHNURRE; GROBNER; SCHMID-FETZER, 2004; SUN et al., 2016; VISHWANADH et al., 2013). A maior cinética de formação dos revestimentos processados com a adição de Cu impacta diretamente na formação de grãos maiores e consequentemente, em caminhos facilitadores para a infiltração do oxigênio nos revestimentos, induzindo a sua degradação.

FIGURA 39 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM E SEM Cu, UTILIZANDO O ATIVADOR (a) NH_4F E (b) NH_4Cl .



FONTE: A autora (2024).

Para uma melhor compreensão da formação destes óxidos, os revestimentos de silicetos de Nb processados com a adição de 7 % wt. de Cu no processamento foram expostos a uma oxidação isotérmica a 1200 °C por 2 horas. A identificação de picos de Nb_2O_5 e SiO_2 confirma a formação destes óxidos na superfície do revestimento, Figura 40. Além destes óxidos, identifica-se uma grande quantidade de picos referentes a NbSi_2 , sugerindo que ocorre o deslocamento dos óxidos ou que a camada de óxidos é descontínua. A formação deste filme de óxido misto de SiO_2 e Nb_2O_5 pode ser descrita pela formação simultânea destes dois óxidos. Em ambientes ricos em oxigênio, o composto NbSi_2 se dissociará com o Nb e Si, respectivamente, reagindo com O_2 seguindo as reações dadas pela Equação (7-9):

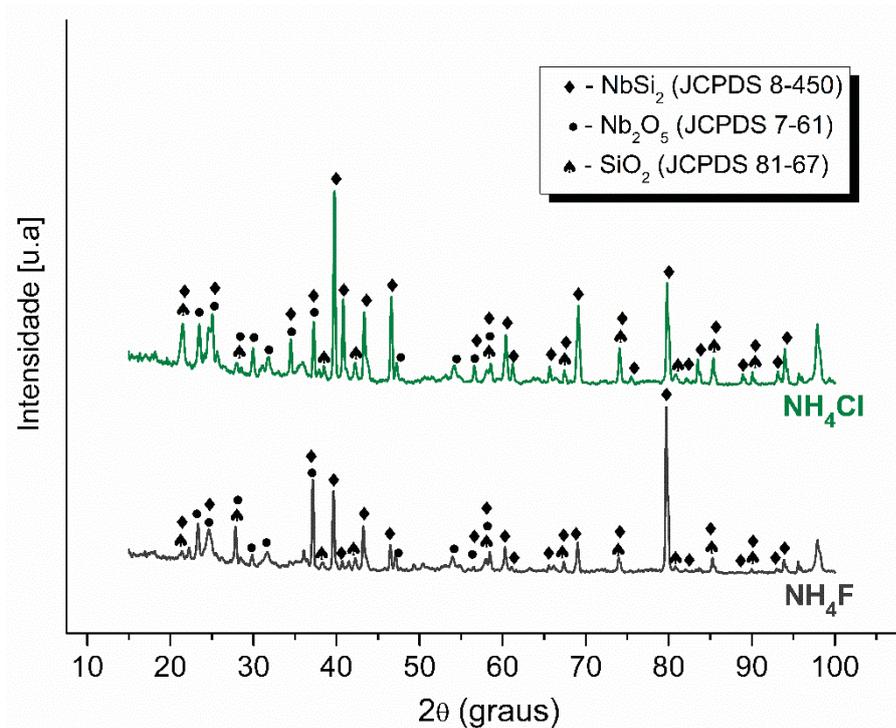


As equações 7-9 destacam que o Nb forma primeiro o NbO_2 seguido pelo Nb_2O_5 em exposições mais longas, simultaneamente, o Si livre forma o SiO_2 (ZHUSSUPBEKOV et al., 2020).

A correlação com dados de um trabalho anterior revela um desempenho semelhante ao apresentado por revestimentos de silicetos processados em Nb puro a 1200 °C, o que mostra que este filme de óxido misto se forma com uma estrutura de

SiO₂ na superfície e Nb₂O₅ abaixo dela, próximo à interface com o revestimento, devido à sua menor temperatura de formação e cinética rápida da camada (PINTO; D'OLIVEIRA, 2021a).

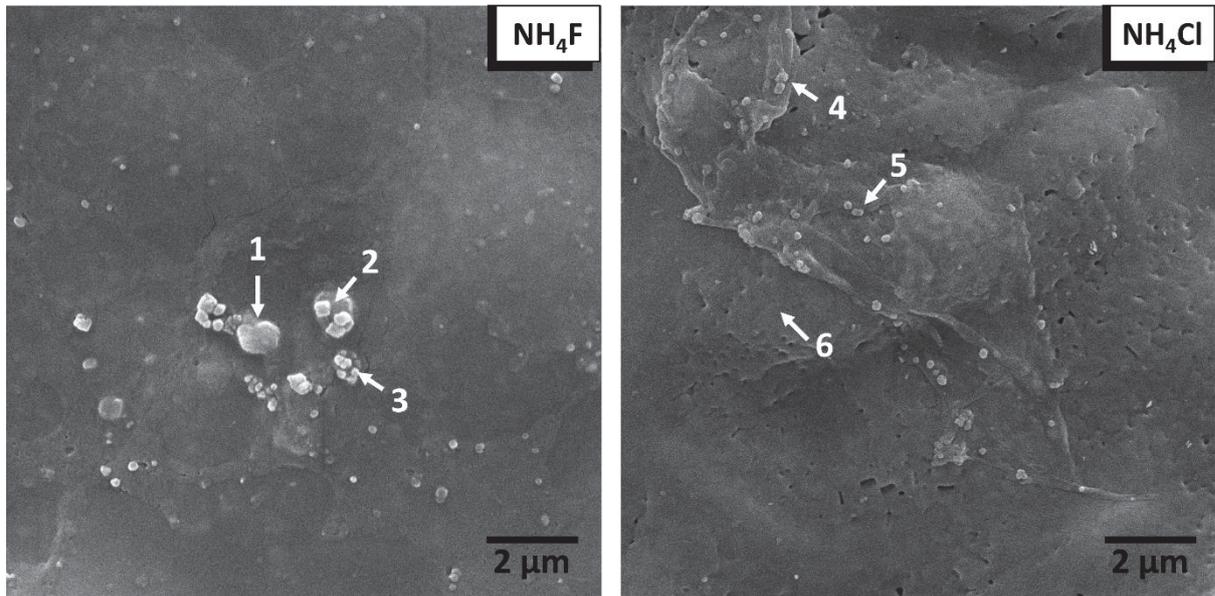
FIGURA 40 - DIFRATOGRAMA DA SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 7% wt. DE Cu APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

Embora a superfície seja predominantemente homogênea, é possível observar texturas e grãos em alguns pontos dos revestimentos. Apesar dessas variações, a composição química nos pontos destacados na Figura 41 mostra-se bastante uniforme, apresentando uma maior concentração de Nb, Tabela 7.

FIGURA 41 - SUPERFÍCIE DOS REVESTIMENTOS DE SILICETO DE Nb PROCESSADOS COM 7% wt. DE Cu APÓS EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA À 1200 °C POR 2 HORAS.



FONTE: A autora (2024).

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PONTOS DESTACADOS NA FIGURA 41.

Pontos	Composição (at.%)		
	Si	Nb	O
1	20,6	51,5	27,9
2	28,4	40,4	31,3
3	28,3	43,8	27,9
4	26,0	45,9	28,2
5	26,3	48,6	25,1
6	27,6	44,1	28,3

FONTE: A autora (2024).

Novamente não se identificou a presença de Cu na superfície dos revestimentos após oxidação, confirmando os cálculos termodinâmicos que indicavam a dificuldade de codepositar Cu e Si. Entretanto, a adição desse elemento no processamento dos revestimentos teve um impacto direto na sua formação, alterando as microestruturas com o desenvolvimento de grãos mais grosseiros. Apesar da formação de um revestimentos com dupla camada de silicetos, a modificação na microestrutura do revestimento ocasionada pelo Cu no processamento contribuiu para um desempenho inferior em altas temperaturas, intensificando o fenômeno de *peeling*, que ocorre predominantemente nos contornos de grãos (BEWLAY et al., 2003; ZHAO; WESTBROOK, 2003).

5 CONCLUSÕES

Nas condições de teste utilizadas nesta investigação do efeito dos ativadores e dos elementos de liga Cu e Ti na *pack* mistura é possível concluir:

- Análises termodinâmicas de reações gasosas no processamento de difusão de revestimentos de siliceto de nióbio com diferentes sais ativadores de haleto indicam que, devido à maior energia livre de Gibbs do ativador NH_4Cl , há uma maior formação de haletos de Si. Por outro lado, as maiores pressões parciais de haletos formados usando NH_4F levam à formação de revestimentos mais espessos. Este resultado sugere que sais ativadores que produzem maiores pressões parciais têm um impacto maior na espessura do revestimento do que na quantidade de haletos formados.

- A maior estabilidade do NaF limita a formação de haletos durante o processamento por HAPC, resultando na espessura reduzida dos revestimentos de siliceto de Nb. Sob essas condições de processamento, à medida que os haletos de silício se tornam escassos, ocorre uma reversão na direção de difusão preferencial na interface do substrato (difusão externa de Nb), resultando em revestimentos de dupla camada, NbSi_2 e Nb_5Si_3 .

- A relação inversa entre dureza e espessura indica que a microestrutura desempenha um papel decisivo. Todos os revestimentos exibem grãos alongados característicos de crescimento direcional na camada de NbSi_2 . Em revestimentos de siliceto de Nb processados com NH_4F , uma mistura de grãos direcionais maiores e grãos menores é formada, como resultado da maior taxa de crescimento do revestimento mais espesso. A microestrutura refinada dos revestimentos processados com NaF, com grãos alongados na camada de NbSi_2 e grãos equiaxiais na camada intermediária de Nb_5Si_3 , é responsável pela maior dureza desses revestimentos.

- O haleto ativador usado no processamento afeta o desempenho dos revestimentos em alta temperatura, com o revestimento processado com NH_4F exibindo dois estágios de crescimento associados à formação de SiO_2 e Nb_2O_5 . Os revestimentos processados com NH_4Cl demonstram melhor comportamento, conforme confirmado pelo ganho de massa parabólico. A formação de Nb_2O_5 e SiO_2 sugere que esses revestimentos são adequados para aplicações onde os componentes são expostos a breves períodos em temperaturas elevadas. O melhor desempenho em alta temperatura é oferecido por revestimentos processados com

NaF, conforme confirmado pelo baixo ganho de massa de até 1200 °C, apesar do filme de óxido misto composto de Nb₂O₅ e SiO₂. Isso os torna adequados para equipamentos que operam em altas temperaturas por períodos prolongados.

- A análise termodinâmica mostra a viabilidade de codeposição de Ti e Si, porém não a de Si e Cu. A formação de revestimentos compostos de NbSi₂ e Nb₅Si₃, e TiSi₂ na superfície, para os revestimentos processados com Ti, e revestimentos compostos apenas de NbSi₂ e Nb₅Si₃, para os revestimentos processados com Cu, suportam estes cálculos termodinâmicos.

- A dureza dos revestimentos e características da microestrutura mostram que os mecanismos responsáveis pela formação dos revestimentos de silicetos de Nb variam com a composição da *pack* mistura. Para os revestimentos com a adição de Ti, ocorre a ligação deste elemento com o Si na superfície do revestimento resultando na formação de TiSi₂, impactando na formação de revestimentos de silicetos de Nb menos espessos. Por outro lado, nos revestimentos processados com a adição de Cu, o Cu atua como catalisador na formação de haletos de Si, aumentando a eficiência de deposição de Si sobre a superfície e favorecendo a formação de revestimentos mais espessos.

- Os revestimentos de silicetos de Nb processados com a adição de Ti e Cu, separadamente, demonstram um favorecimento destes elementos a formação de revestimentos com dupla camada de silicetos, porém, os mecanismos responsáveis pela formação de cada revestimento diferem. Quando se adiciona Ti a *pack* mistura se induz a formação de Nb₅Si₃ devido a escassez de alimentação de Si para o crescimento da camada NbSi₂. Isso é consequência da concorrência da difusão na fase gasosa entre os haletos de Si e os haletos de Ti e da ligação do Si com o Ti para formar TiSi₂ na superfície do revestimento. Entretanto, quando adiciona-se Cu a *pack* mistura, a formação de Nb₅Si₃ ocorre em consequência da volatilização dos ativadores ocasionada pelo Cu, aumentando a concentração de haletos de Si na atmosfera gasosa. Isso intensifica o transporte de Si, acelera a cinética de difusão sólida e resulta em um rápido esgotamento de Si na fase gasosa, promovendo a difusão *outward* do Nb e a formação de Nb₅Si₃ no revestimento.

- A adição de Ti e Cu na *pack* mistura impacta diretamente no desempenho a oxidação dos revestimentos de silicetos de Nb. Nos revestimentos codepositados com Ti ocorre um aumento significativo na resistência à oxidação em altas temperaturas, resultado da combinação dos óxidos SiO₂ e TiO₂ na superfície dos

revestimentos, fornecendo uma maior proteção ao sistema. Em contraste, os revestimentos processados com Cu apresentam uma deterioração na resistência à oxidação, atribuída à formação de grãos maiores próximos à superfície, o que facilita a infiltração de oxigênio e a oxidação ao longo dos contornos de grão.

Apesar de todos os revestimentos processados exibirem camada de NbSi₂ na superfície, independente das condições de processamento, a adição de Ti e de Cu individualmente resulta em impactos diferenciados nos revestimentos, consequência de interações na fase gasosa que restringem ou incentivam a difusão do Si nos substratos de Nb.

Este trabalho contribui para o avanço dos estudos e viabilidade da aplicação de revestimentos de silicetos de nióbio em ambientes de alta temperatura. A introdução de elementos de liga nos revestimentos de silicetos por meio do processo de *pack cementation* permite o planejamento mais eficiente destes revestimentos, reduzindo a dependência exclusiva dos elementos presentes nas ligas do substrato. Dessa forma, este trabalho auxilia no aprimoramento do conhecimento sobre esses materiais e também no desenvolvimento de soluções mais eficientes e resistentes para aplicações de alto desempenho.

REFERÊNCIAS

- ALAM, M. Z.; RAO, A. S.; DAS, D. K. Microstructure and High Temperature Oxidation Performance of Silicide Coating on Nb-Based Alloy C-103. **Oxidation of Metals**, v. 73, n. 6, p. 513–530, 2010.
- ALVES, A. R; COUTINHO, A. R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, p. 106–112, 2015.
- BEWLAY, B. P. et al. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide – Based Composites. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 10, p. 2043–2052, 2003.
- BIANCO, R.; HARPER, M. A.; RAPP, R. A. Codepositing Elements by Halide-Activated Pack Cementation. **JOM**, p. 68–73, 1991.
- BRUMM, M. W.; GRABKE, H. J. The oxidation behaviour of NiAl-I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. **Corrosion Science**, v. 33, n. 11, p. 1677–1690, 1992.
- BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.
- CHAIA, N. et al. Aluminide and silicide diffusion coatings by pack cementation for Nb-Ti-Al alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p. 125675, 2020.
- CHAZE, A. M.; CODDET, C. Influence of silicon on the oxidation of titanium between 550 and 700°C. **Oxidation of Metals**, v. 27, n. 1–2, p. 1–20, 1987.
- CHOI, Y. J. et al. High temperature isothermal oxidation behavior of NbSi₂ coating at 1000–1450 °C. **Corrosion Science**, v. 129, p. 102–114, 2017.
- CHOU, T. C.; NIEH, T. G. Kinetics of MoSi₂ pest during low-temperature oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 7, p. 1605–1610, 1993.
- COCKERAM, B. V. Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method. **Surface and Coatings Technology**, v. 76–77, p. 20–27, 1995.
- CRUZ, A. W. DA et al. Fe-Cr-Si Codeposition on Nb-Si based Alloys via Halide Activated Pack Cementation to Improve Oxidation Resistance. **Materials Research**, v. 23, n. 5, p. 18–20, 2020.
- FU, T. et al. Microstructure and oxidation resistant of Si–NbSi₂ coating on Nb substrate at 800°C and 1000°C. **Ceramics International**, v. 49, n. 13, p. 21222–21233, 2023.
- GAILLARD-ALLEMAND, B. et al. Silicide coatings for niobium: Mechanisms of chromium and silicon codeposition by pack cementation. **Materials Science Forum**, v. 369–372, n. 2, p. 727–734, 2001.

- GLUSHKO, P. I. et al. Oxidation resistance of niobium coated with titanium disilicide. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 39, n. 11–12, p. 560–562, 2000.
- GOWARD, G. W.; BOONE, D. H. Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys. **Oxidation of Metals**, v. 3, n. 5, p. 475–495, 1971.
- GRILL, R.; GNADENBERGER, A. Niobium as mint metal : Production – properties – processing. **International Journal of Refractory Metals an Hard Materials**, v. 24, n. 4, p. 275–282, 2006.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.
- INOUYE, H. Niobium in high temperature applications. **Metallurgical Society of AIME**, v. 17, n. 21, p. 615, 1984.
- KE, S. R. et al. On the selection of halide activators for the formation of hybrid Ni-aluminide/Ni coatings on creep resistant ferritic steels by low temperature pack cementation process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 263–272, 2015.
- KHANNA, A. S. High-temperature oxidation. **Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition**, v. 2, p. 117–132, 2018.
- KUNG, S. C.; RAPP, R. A. Analyses of the gaseous species in halide-activated cementation coating packs. **Oxidation of Metals**, v. 32, n. 1–2, p. 89–109, 1989.
- KUROKAWA, K.; YAMAUCHI, A.; MATSUSHITA, S. Improvement of Oxidation Resistance of NbSi₂ by Addition of Boron. **Materials Science Forum**, v. 502, p. 243–248, 2005.
- LAMKIN, M. A.; RILEY, F. L. Oxygen Mobility in Silicon Dioxide and Silicate Glasses: a Review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, p. 347–367, 1992.
- LEVINE, S. R.; CAVES, R. M. Thermodynamics and Kinetics of Pack Aluminide Coating Formation on IN-100. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1051–1064, 1974.
- 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.
- LI, M. et al. Formation and Oxidation Resistance of NbSi₂ Coatings on Niobium by Pack Cementation. **Key Engineering Materials**, v. 280, n. 2005, p. 907–910, 2005.
- LI, W. et al. MoSi₂/(Mo, Ti)Si₂ dual-phase composite coating for oxidation protection of molybdenum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 740, p. 711–718, 2018.

LI, Y.; SOBOYEJO, W.; RAPP, R. A. Oxidation behavior of niobium aluminide intermetallics protected by aluminide and silicide diffusion coatings. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 495–504, 1999.

LIBARDI, J. et al. Diffusion of silicon in titanium dioxide thin films with different degree of crystallinity: Efficiency of TiO₂ and TiN barrier layers. **Vacuum**, v. 128, p. 178–185, 2016.

LU, X. J.; XIANG, Z. D. Formation of chromium nitride coatings on carbon steels by pack cementation process. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 994–1000, 2017.

MAJUMDAR, S. et al. Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 12–13, p. 3713–3718, 2006.

MAJUMDAR, S. et al. Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 635–640, 2010.

MAJUMDAR, S. et al. Isothermal oxidation behavior and growth kinetics of silicide coatings formed on Nb-1Zr-0.1C alloy. **Corrosion Science**, v. 95, p. 100–109, 2015.

MASSALSKI, T. B. et al. **Binary alloy phase diagrams**. 2nd Editio ed. [s.l.] ASM International, 1990.

MATSUURA, K. et al. Synthesis of MoSi₂-TiSi₂ pseudobinary alloys by reactive sintering. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 747–753, 2000.

MATTOSO FILHO, N.; ACHETE, C.; JR. FREIRE, F. L. Silicide formation and phase separation from Cu/Nb and Nb/Cu bilayers on silicon. **Thin Solid Films**, v. 220, n. 1–2, p. 184–190, 1992.

What's new in HSC Chemistry 6.0. METSO, 2023. Disponível em: <<https://www.metso.com/globalassets/portfolio/hsc-chemistry/06-whats-new-in-hsc-6.0.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2025.

MILANESE, C. et al. Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples. **Acta Materialia**, v. 51, n. 16, p. 4837–4846, 2003.

MITORAJ-KRÓLIKOWSKA, M.; GODLEWSKA, E. Silicide coatings on Ti-6Al-1Mn (at.%) alloy and their oxidation resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 334, n. November 2017, p. 491–499, 2018.

MITRA, R.; WANHILL, R. J. H. Structural Intermetallics. *In*: PRASAD, N. E.; WANHILL, R. J. H. **Aerospace Materials and Material Technologies**. Singapore: Springer, 2017. v. 1, p. 229–245.

MUELLER, A. et al. Oxidation behavior of tungsten and germanium-alloyed molybdenum disilicide coatings. **Materials Science and Engineering: A**, v. 155, n. 1–2, p. 199–207, jun. 1992.

NOGORANI, F. S.; ASHRAFIZADEH, F.; SAATCHI, A. Microstructural analysis and growth mechanism of single-step aluminum-titanium diffusion coatings on a nickel-based substrate. **Surface and Coatings Technology**, v. 210, p. 97–102, 2012.

PAN, Y. et al. Influence of vacancy on structural and elastic properties of NbSi₂ from first-principles calculations. **Materials and Design**, v. 108, p. 13–18, 2016.

PERKINS, R. A.; MEIER, G. H. The oxidation behavior and protection of niobium. **JOM**, v. 42, n. 8, p. 17–21, 1990.

PINTO, B. A.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Nb silicide coatings processed by double pack cementation: Formation mechanisms and stability. **Surface and Coatings Technology**, v. 409, p. 126913, 2021a.

PINTO, B. A.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. *In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 2021, Curitiba. Double pack cementation: uma técnica de processamento para revestimentos de silicetos de nióbio.* (Proceedings of the 11th Brazilian Congress on Manufacturing Engineering). ABCM, 2021.

PINTO, B. A.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Niobium Silicide Diffusion Coatings: The Impact of Cu and of Ti on the Microstructure and High-Temperature Behavior. **Materials Performance and Characterization**, v. 12, n. 3, p. 1–8, 2023.

PRASAD, S.; PAUL, A. Growth mechanism of phases by interdiffusion and diffusion of species in the niobium – silicon system. **Acta Materialia**, v. 59, n. 4, p. 1577–1585, 2011.

PRASAD, V. V. S.; BALIGIDAD, R. G.; GOKHALE, A. A. Niobium and Other High Temperature Refractory Metals for Aerospace Applications. **Aerospace materials and material technologies**, v. 1, p. 267–288, 2017.

QIAO, Y. et al. Comparison of two kinds of Si-B-Y co-deposition coatings on an Nb-Ti-Si based alloy by pack cementation method. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 93–100, 25 out. 2017.

QIAO, Y.; SHEN, Z.; GUO, X. Co-deposition of Si and B to form oxidation-resistant coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy by pack cementation technique. **Corrosion Science**, v. 93, p. 126–137, 2015.

ROSADO, C.; SCHÜTZE, M. Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting. **Materials and Corrosion**, v. 54, n. 11, p. 831–853, 2003.

SCHLESINGER, M. .; OKAMOTO, H.; GOKHALE, A. . The Nb-Si (niobium-silicon) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 14, n. 4, p. 502–509, 1993.

SCHNURRE, S. M.; GROBNER, J.; SCHMID-FETZER, R. Thermodynamics and phase stability in the Si – O system. **Journal of non-crystalline solids**, v. 336, p. 1–25, 2004.

SEIGLE, L. L. Thermodynamics and Kinetics of Pack Cementation Processes. **NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences**, n. 85, p. 345–369, 1984.

STREIFF, R. Protection of materials by advanced high temperature coatings. **JOURNAL DE PHYSIQUE IV**, v. 3, n. C9, p. C9-17-C9-41, 1993.

SUN, J. et al. Silicide Coating Fabricated by HAPC/SAPS Combination to Protect Niobium Alloy from Oxidation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 24, p. 15838–15847, 2016.

SUN, J. et al. Different oxidation protection mechanisms of HAPC silicide coating on niobium alloy over a large temperature range. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 790, p. 1014–1022, 2019.

SUZUKI, R. O.; ISHIKAWA, M.; ONO, K. NbSi₂ coating on niobium using molten salt. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, n. 1–2, p. 280–285, 18 abr. 2002.

THOMÉ, M. DE T. L.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M. Characterization of NbSi₂: Correlation between Crystal Structure and Mechanical Properties. **Journal of Materials Engineering and Performance**, p. 16–18, 2022.

TIAN, J. et al. Structure and High-Temperature Oxidation Performance of Si-Co Diffusion Coatings Prepared on a TiAl-Nb Alloy. **Coatings**, v. 13, n. 8, 2023.

ULRICH, A. S.; GALETZ, M. C. Protective Aluminide Coatings for Refractory Metals. **Oxidation of Metals**, v. 86, n. 5–6, p. 511–535, 2016.

VENKATESWARLU, V. et al. Failure analysis and optimization of thermo-mechanical process parameters of titanium alloy (Ti-6Al-4V) fasteners for aerospace applications. **Case Studies in Engineering Failure Analysis**, v. 1, n. 2, p. 49–60, 2013.

VICTOR, J. E. **Steam Turbines**. Ed. Martin Hawley, 1964.

VILASI, M. et al. New silicides for new niobium protective coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 264, n. 1–2, p. 244–251, 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.

VISHWANADH, B. et al. Characterization of silicide phases formed during pack siliconizing coating on the Nb-1Zr-0.1C alloy. **Intermetallics**, v. 63, p. 59–66, 2015.

WANG, H. X. et al. Effects of slurry pack cementation temperature on microstructure and wear resistance of Ti-Al co-deposited coating on copper plated nickel layer. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 24, n. 2, p. 449–454, 2014.

WANG, S. et al. High temperature oxidation behavior at 1250°C: A new multilayer modified silicide coating design strategy on niobium alloys. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 210, p. 159–169, 2025.

WANG, W.; ZHANG, B.; ZHOU, C. Formation and oxidation resistance of Hf and Al modified silicide coating on Nb-Si based alloy. **Corrosion Science**, v. 86, p. 304–309, 2014.

WOJCIK, C. C. Processing, properties and applications of high-temperature niobium alloys. **Materials Research Society**, v. 322, p. 519–530, 1994.

XIAO, L. 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, 1 jun. 2006.

YEH, C. L.; CHEN, W. H.; HSU, C. C. Formation of titanium silicides Ti₅Si₃ and TiSi₂ by self-propagating combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1–2, p. 90–95, 2007.

YOON, J. K. et al. Microstructure and oxidation property of NbSi₂/Si₃N₄ nanocomposite coating formed on Nb substrate by nitridation process followed by pack siliconizing process. **Intermetallics**, v. 13, n. 11, p. 1146–1156, 2005.

ZANDRAHIMI, M.; VATANDOOST, J.; EBRAHIMIFAR, H. Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, n. 10, p. 2074–2079, 2012.

ZHANG, P.; GUO, X. Effect of Al content on the structure and oxidation resistance of Y and Al modified silicide coatings prepared on Nb-Ti-Si based alloy. **Corrosion Science**, v. 71, p. 10–19, 2013.

ZHANG, P.; GUO, X. Preparation and oxidation resistance of silicide/aluminide composite coatings on an Nb-Ti-Si based alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 274, p. 18–25, 2015.

ZHANG, Y. et al. Anti-Corrosion Coatings for Protecting Nb-Based Alloys Exposed to Oxidation Environments: A Review. **Metals and Materials International**, v. 29, n. 1, p. 1–17, 2023.

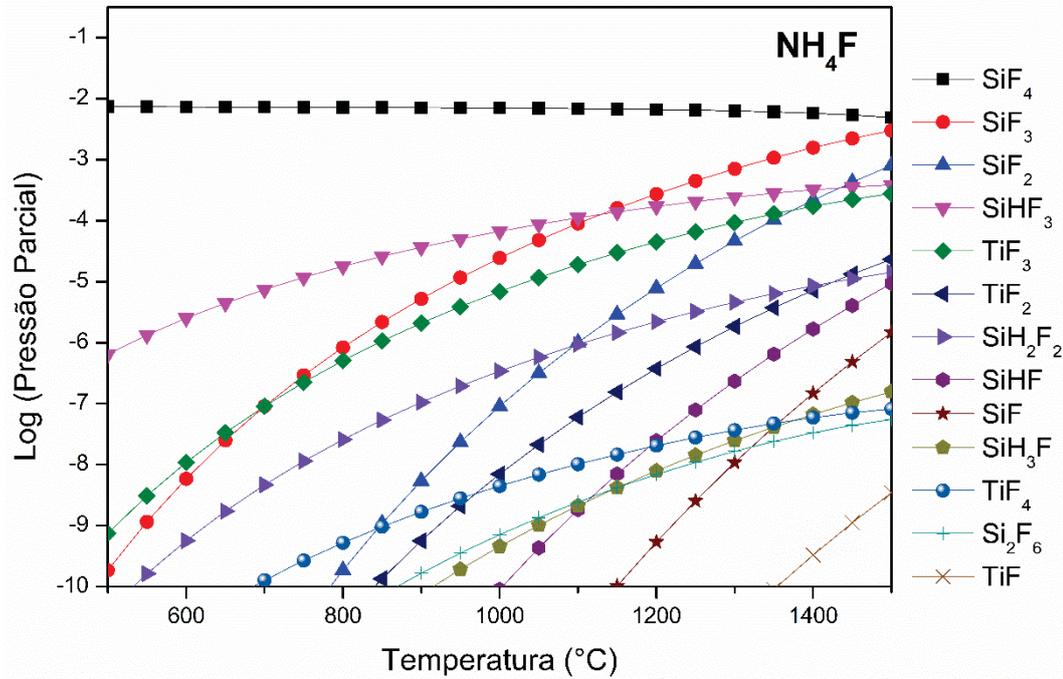
ZHAO, J. C.; JACKSON, M. R.; PELUSO, L. A. Determination of the Nb-Cr-Si phase diagram using diffusion multiples. **Acta Materialia**, v. 51, n. 20, p. 6395–6405, 2003.

ZHAO, J. C.; WESTBROOK, J. H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines. **MRS Bulletin**, v. 28, n. 9, p. 622–627, 2003.

ZHUSSUPBEKOV, K. et al. Oxidation of Nb(110): atomic structure of the NbO layer and its influence on further oxidation. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2020.

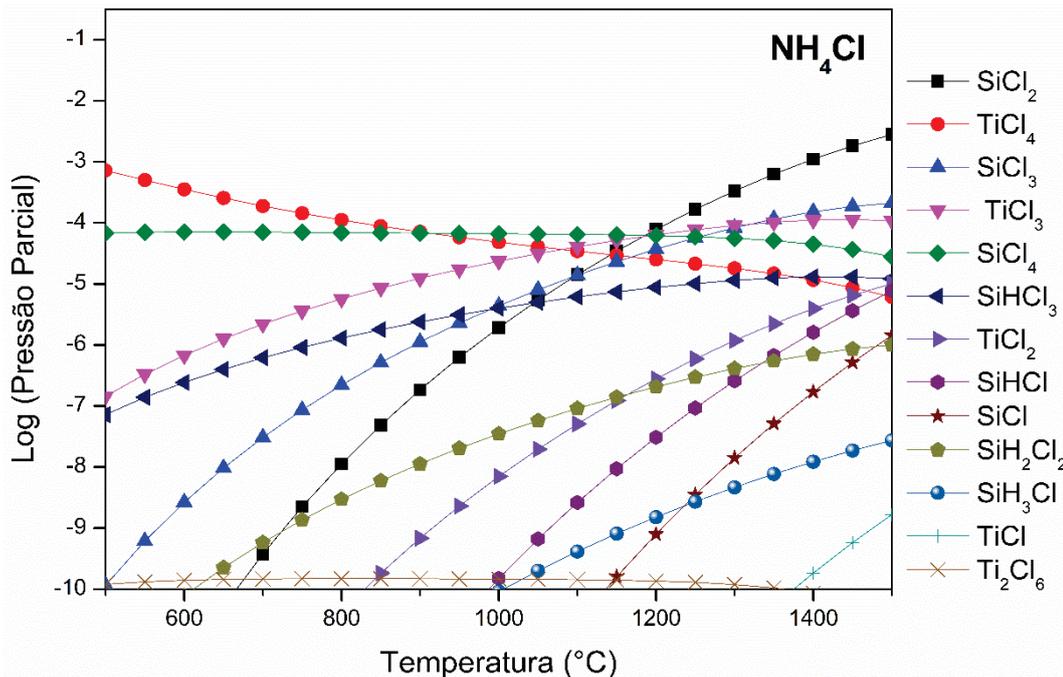
ANEXO I

FIGURA 1 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Ti FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4F EM UMA COMPOSIÇÃO DE *PACK* MISTURA CONTENDO 4 % wt. DE Ti.



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 2 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Ti FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4Cl EM UMA COMPOSIÇÃO DE *PACK* MISTURA CONTENDO 4 % wt. DE Ti.



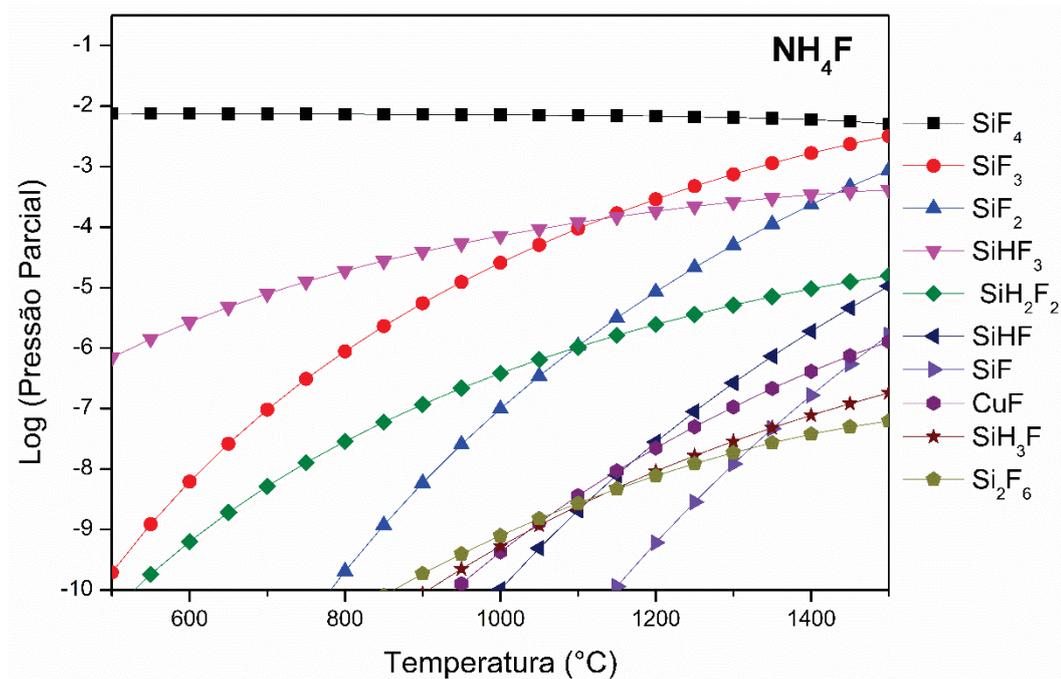
FONTE: A autora (2024).

TABELA 1 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Cu PARA OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl À 1000 °C EM UMA COMPOSIÇÃO DE 4% wt. DE Ti.

NH_4F		NH_4Cl	
Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)
SiF_4	7.00E-03	TiCl_4	8.84E-05
SiHF_3	6.71E-05	SiCl_4	6.63E-05
SiF_3	2.45E-05	TiCl_3	2.36E-05
TiF_3	6.92E-06	SiCl_3	4.39E-06
SiH_2F_2	3.44E-07	SiHCl_3	3.99E-06
SiF_2	9.10E-08	SiCl_2	1.93E-06
TiF_2	7.02E-09	SiH_2Cl_2	3.49E-08
TiF_4	4.47E-09	TiCl_2	7.01E-09
Si_2F_6	7.13E-10	Ti_2Cl_6	1.46E-10
SiH_3F	4.58E-10	SiHCl	1.50E-10

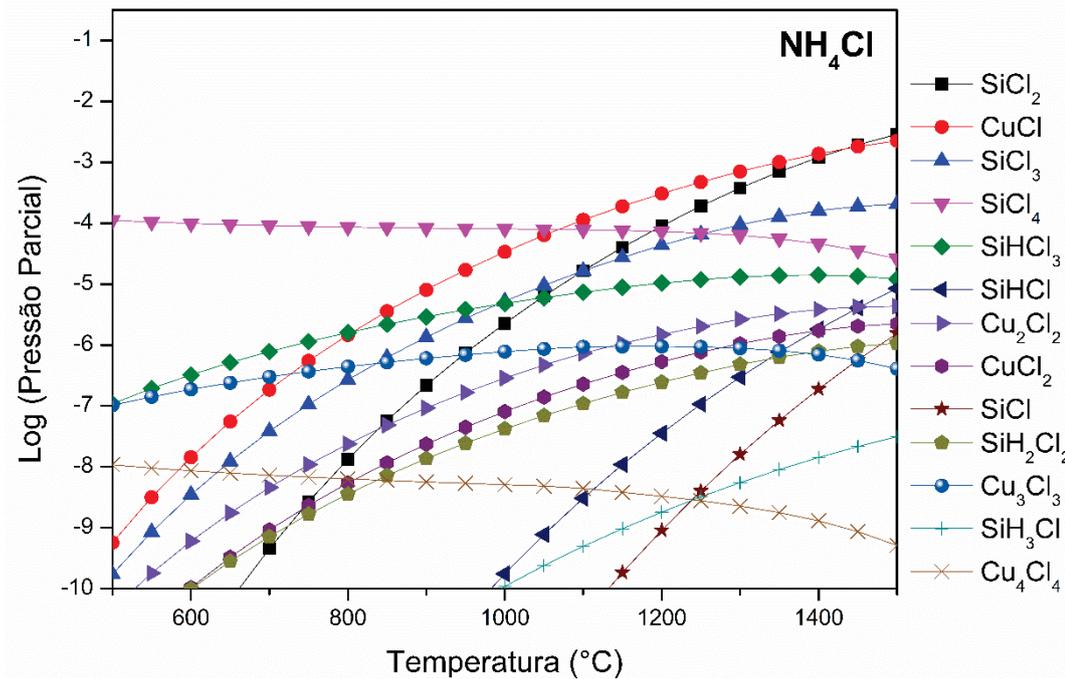
FONTE: A autora (2024).

FIGURA 3 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Cu FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4F EM UMA COMPOSIÇÃO DE PACK MISTURA CONTENDO 3% wt. DE Cu.



FONTE: A autora (2024).

FIGURA 4 - PRESSÕES PARCIAIS DOS HALETOS DE Si E Cu FORMADOS UTILIZANDO O ATIVADOR NH_4Cl EM UMA COMPOSIÇÃO DE PACK MISTURA CONTENDO 3 % wt. DE Cu.



FONTE: A autora (2024).

TABELA 2 - PRESSÕES PARCIAIS DAS ESPÉCIES DE VAPOR DE HALETOS DE Si e Cu PARA OS ATIVADORES NH_4F E NH_4Cl À 1000 °C EM UMA COMPOSIÇÃO DE 3% wt. DE Cu.

NH_4F		NH_4Cl	
Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)	Espécies de vapor de haletos	Pressão Parcial (atm)
SiF_4	7.18E-03	SiCl_4	8.11E-05
SiHF_3	7.17E-05	CuCl	3.40E-05
SiF_3	2.58E-05	SiCl_3	5.27E-06
SiH_2F_2	3.82E-07	SiHCl_3	4.85E-06
SiF_2	9.88E-08	SiCl_2	2.28E-06
Si_2F_6	7.94E-10	Cu_3Cl_3	7.80E-07
CuF	4.26E-10	Cu_2Cl_2	2.87E-07
SiH_3F	5.30E-10	CuCl_2	8.11E-08

FONTE: A autora (2024).