

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS DE Mo-Si-B REVESTIDAS POR HAPC (Halide Activated Pack Cementation)Douglas S. da Silva¹ (IC), Márcia R. Baldissera(PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI.**Palavras-chave:** Altas temperaturas. HAPC. Ligas de metais refratários. Revestimento.**Introdução**

O contínuo desenvolvimento de materiais capazes de operar em altas temperaturas é uma resposta direta à crescente demanda tecnológica por aplicações em ambientes cada vez mais severos. Para que possam desempenhar suas funções de maneira eficiente, essa classe de materiais necessita de um conjunto robusto de propriedades químicas e mecânicas. Um exemplo notório são os componentes de turbinas aeronáuticas, que operam por ciclos de 25 a 50 mil horas sob temperaturas que excedem 900°C, demandando características imprescindíveis como elevada resistência à fluência, à fadiga e à oxidação em serviço (MEETHAM, 1991; YU, 2021).

Os metais refratários, em particular, os sistemas baseados em ligas de molibdênio, têm recebido considerável atenção como uma alternativa promissora. Essa investigação é motivada pela demanda contínua por maior produtividade em motores térmicos, que requer materiais capazes de suportar temperaturas mais elevadas e, ao mesmo tempo, contribuir para a redução do consumo de combustível. As ligas de molibdênio atendem a esses requisitos por possuírem pontos de fusão mais elevados e exibirem excelente estabilidade mecânica e resistência à oxidação e corrosão em temperaturas superiores a 1300°C (MAJUMDAR, 2012; YU, 2021).

O sistema ternário Mo-Si-B, especificamente em suas composições ricas em molibdênio, apresenta grande potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas. Nessas ligas, a microestrutura formada pela fase de solução sólida de molibdênio (Mo_{ss}) e pela fase intermetálica Mo_5SiB_2 (T_2) promove um balanço favorável entre tenacidade à fratura e resistência à oxidação. A fase Mo_{ss} confere boa ductilidade em temperatura ambiente, enquanto a fase T_2 é responsável

pela proteção contra a oxidação devido à formação de uma camada de óxido protetora (LIU *et al.*, 2019).

Todavia, apesar dessa combinação sinérgica de propriedades, a aplicação dessas ligas ainda enfrenta um desafio crítico sendo a oxidação acelerada em temperaturas superiores a 1100°C, o que limita sua vida útil e seu desempenho em serviços mais severos (PAN *et al.*, 2021).

Diante deste cenário, torna-se imperativa a aplicação de revestimentos protetores em ligas à base de molibdênio para aprimorar sua resistência à oxidação. Propõe-se o uso da técnica de Cementação em Caixa Ativada por Halletos (HAPC), empregando uma mistura cementante composta por silício (elemento formador da camada), cloreto de amônio (NH_4Cl) como agente ativador e alumina (Al_2O_3) como carga inerte no processo difusional.

Após o processo de cementação (HAPC), a amostra revestida com silício foi submetida a um tratamento térmico de difusão a 1300°C por 10 horas. Subsequentemente, a eficácia da camada foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A oxidação da camada foi avaliada por MEV, para a análise morfológica, e por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), para a caracterização química.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir ligas Mo-Si-B, revesti-las com silício pela técnica HAPC e, por fim, realizar uma caracterização abrangente para avaliar a eficácia do revestimento. Foram investigadas a microestrutura, morfologia e composição da camada protetora por meio de MEV e Espectroscopia de raios X dispersiva de energia (EDS).

Metodologia

A liga foi sintetizada com uma composição

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

nominal de $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ (% at.), projetada para favorecer a formação da fase Mo_5SiB_2 (T_2). A síntese partiu de precursores de alta pureza (9,6 g de Mo, 0,4 g de Si e 0,94 g de B), que foram fundidos em um forno a arco voltaico sob atmosfera de argônio, com temperaturas de processo superiores a 2000 °C. Para assegurar a homogeneidade química e microestrutural, o lingote foi submetido a três ciclos de refusão em cada face. Ao final do último ciclo, a corrente do arco foi controladamente reduzida para promover uma solidificação mais lenta, visando refinar a granulação e minimizar os defeitos.

O lingote da liga Mo-Si-B foi seccionado em corpos de prova com geometria semicircular. Subsequentemente, as amostras foram submetidas a uma preparação metalográfica de superfície para garantir uma condição padronizada antes do revestimento. O procedimento consistiu em lixamento sequencial em via úmida, utilizando lixa de carbetto de silício (SiC) com granulometrias de #220, #400, #800 e #1200. Por fim, realizou-se um polimento final com suspensão de alumina (Al_2O_3) de 0,05 μm até a obtenção de um acabamento especular. Este tratamento visou à remoção de óxidos e contaminações superficiais, assegurando uma topografia uniforme e reprodutível para os ensaios subsequentes.

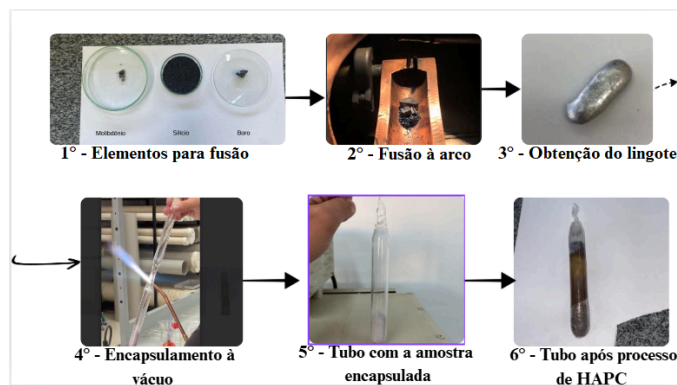
A preparação da amostra para o processo HAPC consistiu em seu encapsulamento em um tubo de quartzo contendo uma mistura cementante composta por 1,0 g de pó de silício (Si) como fonte doadora, 4,0 g de alumina (Al_2O_3) como carga inerte e 0,025 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) como ativador. O tubo foi selado a vácuo para remover o oxigênio e reter os gases reativos. Em seguida, o conjunto foi submetido a tratamento térmico para promover a difusão do silício e a formação da camada protetora pelo método HAPC.

O processo de revestimento foi realizado utilizando a técnica de HAPC, Na temperatura de 1000 °C. O tratamento térmico teve duração de 48 horas, contadas a partir da estabilização da temperatura no interior do forno. Tanto o aquecimento quanto o resfriamento do tubo de quartzo foi realizado diretamente no forno, uma vez que os efeitos cinéticos dessas etapas são considerados desprezíveis no crescimento das camadas formadas por difusão. O processo de preparação e metodologia é representado na figura 1.

Posteriormente, a amostra foi submetida a testes de oxidação utilizando um forno a 1300 °C por 10 horas com atmosfera oxidante (O_2). a efetividade do

revestimento e formação de camadas foram investigadas por MEV para análise morfológica superficial (uniformidade, defeitos) e microestrutural em seção transversal (espessura, interface). Associado ao MEV, utilizou-se espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) para realizar análises microquímicas pontuais e mapeamento elementar, permitindo identificar a distribuição do silício na superfície e ao longo da espessura da camada, além de verificar possíveis gradientes de composição e a presença de elementos residuais provenientes do processo. Essa abordagem integrada MEV/EDS fornece informações quantitativas e qualitativas que validam a eficiência do processo de cementação e a formação da camada protetora desejada.

Figura 1– Metodologia de obtenção e revestimento da amostra.



Fonte: Autores,2025.

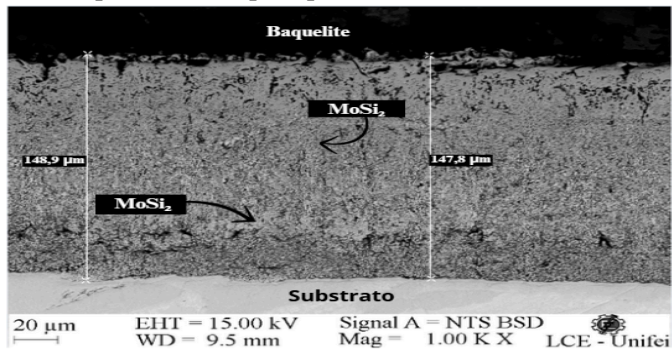
Desse modo, a metodologia adotada permitiu uma análise sistemática desde a preparação da liga até a obtenção do revestimento pelo processo HAPC, garantindo o controle das variáveis envolvidas e a reprodutibilidade dos resultados.

Resultados e discussão

O revestimento obtido pelo processo HAPC a 1000 °C durante 48 horas (Figura 2) apresentou uma camada contínua e uniforme, com espessura homogênea ao longo de toda a superfície. Observa-se que a camada formou uma interface bem definida entre o substrato e o revestimento, sem a presença de trincas e descontinuidades visíveis, o que indica boa aderência ao material base. Além disso, não foram detectados sinais de porosidade, demonstrando que as condições de difusão e deposição utilizadas foram adequadas para garantir a integridade estrutural da camada formada.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

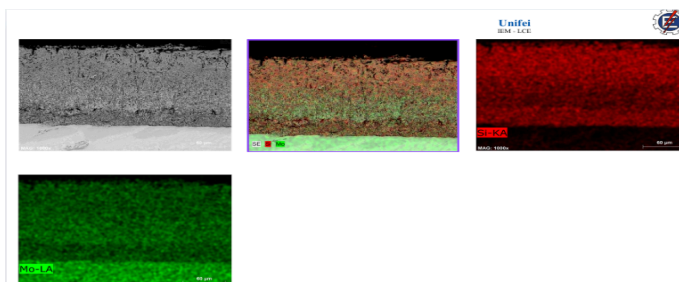
Figura 2– Micrografia da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ revestida a 1000°C por 48 horas pelo processo HAPC.



Fonte: Autores, 2025.

A homogeneidade observada é um fator relevante para aplicações em que se exige resistência à oxidação e proteção contra ambientes agressivos em altas temperaturas. O tempo de 48h de tratamento aliado à temperatura de 1000°C favoreceu a difusão controlada dos elementos, resultando em uma camada protetora estável e rica em silício, como apresentado na figura 3.

Figura 3– Distribuição elementar obtida por EDS da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ revestida a 1000°C por 48 h pelo processo HAPC.



Fonte: Autores, 2025.

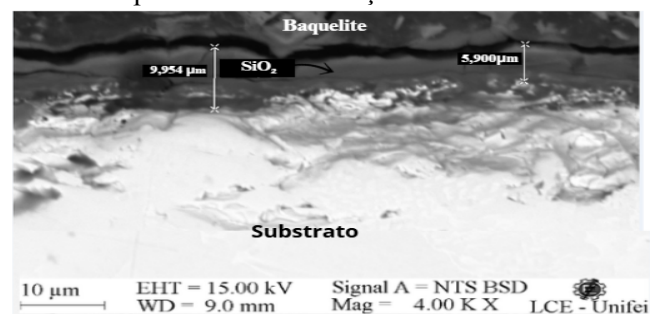
O revestimento também apresentou boa continuidade lateral, o que reforça a eficiência do método HAPC na formação de barreiras protetoras.

É importante destacar que a micrografia evidencia uma transição clara entre o substrato da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ e o revestimento como representado na figura 2, sem zonas de delaminação. Esse comportamento indica que o processo favoreceu a formação de uma camada aderente e estável, possivelmente devido ao papel do ativador (NH_4Cl) em promover a difusão efetiva dos átomos e garantir o crescimento uniforme do recobrimento.

A micrografia da Figura 4 apresenta o material

após o ensaio de oxidação a 1300°C por 10 horas. Observa-se a formação de uma camada superficial contínua sobre o substrato da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$, característica importante para o comportamento protetor do revestimento. A interface entre o revestimento e o substrato mantém-se bem definida, o que evidencia a boa aderência do recobrimento.

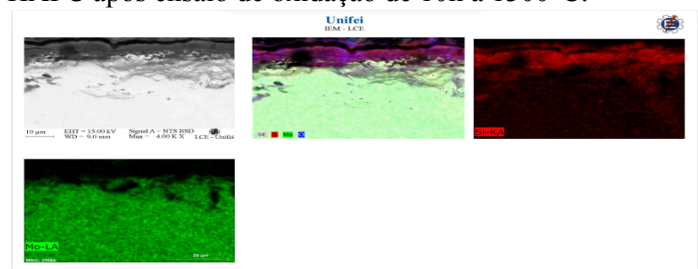
Figura 4– Micrografia da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ revestida após ensaio de oxidação a 1300°C .



Fonte: Autores, 2025.

Um ponto de destaque é a redução expressiva da espessura da camada protetora após o ensaio de oxidação. Antes do ensaio, a camada protetora possuía em torno de $150\ \mu\text{m}$ como apresentado na figura 2, e após o ensaio oxidativo reduziu-se para aproximadamente $9\ \mu\text{m}$ como apresentado na figura 4, mostrando que o revestimento foi em grande parte consumido durante o processo. Este resultado indica a ocorrência de uma intensa reação com o oxigênio em altas temperaturas. A degradação da camada está associada ao consumo preferencial de silício presente no recobrimento, o que promove a formação de óxidos estáveis, principalmente SiO_2 . Esses óxidos são reconhecidos por atuarem como barreira protetora contra a difusão de oxigênio, conforme evidenciado na Figura 5 por meio da análise de EDS.

Figura 5– Distribuição elementar obtida por EDS da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ revestida a 1000°C por 48 h pelo processo HAPC após ensaio de oxidação de 10h a 1300°C .



Fonte: Autores, 2025.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Apesar da formação da camada de SiO_2 , a redução da espessura demonstra que sua estabilidade em longos períodos ainda é limitada. Em contrapartida, o fato da interface ainda se manter íntegra sugere que a liga base não sofreu delaminação, o que é um indicativo positivo para aplicações que exigem resistência mecânica associada à proteção contra oxidação.

Entretanto, observa-se a presença de trincas na região do revestimento (figura 4). Essas trincas podem estar relacionadas a tensões residuais geradas durante o processo oxidativo da camada, bem como a diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre o revestimento e o substrato. Além disso, o aumento da temperatura e a consequente formação de novas fases oxidativas pode ter contribuído para a geração de microtrincas por tensões locais, observa-se também que houve uma diminuição considerável na camada após o ensaio oxidativo, a diminuição da espessura da camada após a exposição à 1300°C decorre da oxidação intensa do silício difundido, que consome a camada cementada e a transforma em uma película de SiO_2 . Essa película, apesar de protetora, é menor que a camada original e pode apresentar fragilidade em uso prolongado devido a fissuras e volatilização em altas temperaturas.

Apesar da ocorrência dessas trincas, a camada ainda se manteve aderida, o que sugere que o revestimento formado pelo processo HAPC apresenta uma boa resistência geral à oxidação em alta temperatura. Observou-se a presença de óxidos estáveis, como SiO_2 e silicatos comprovados por EDS, a qual contribui para reduzir a taxa de penetração de oxigênio presente na atmosfera.

Assim, o resultado indica que, embora o ensaio de oxidação a 1300°C por 10 h tenha diminuído o espessamento da camada e promovendo a formação de trincas, a integridade global do recobrimento foi preservada. Isso demonstra que o processo HAPC é eficaz na proteção da liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$ em condições extremas e oxidativas, embora seja importante considerar o efeito das trincas no desempenho a longo prazo.

Conclusões

O processo HAPC mostrou-se eficaz na formação de revestimentos protetores sobre a liga $\text{Mo}_{68}\text{Si}_{10}\text{B}_{22}$, produzindo camadas contínuas, homogêneas e bem aderidas ao substrato. O tratamento a 1000°C por 48 horas resultou em um recobrimento uniforme, sem evidências significativas de trincas ou porosidade, demonstrando a eficiência do método na

geração de barreiras protetoras contra ambientes agressivos.

Após o ensaio de oxidação a 1300°C por 10 horas, verificou-se a diminuição da camada e a formação de novas fases oxidativas (SiO_2), constituídas por óxidos e silicatos estáveis. Além disso, foram observadas a presença de trincas no revestimento remanescente. De forma geral, os resultados mostram que o revestimento obtido pelo processo HAPC foi efetivo na formação de uma camada protetora contra oxidação, apresentando potencial para aplicações em ligas refratárias expostas a ambientes severos. Contudo, a presença de trincas e a diminuição da espessura da camada sugere a necessidade de estudos adicionais, voltados à otimização das condições de processamento e à análise do comportamento em períodos prolongados de exposição em ambientes severos.

Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por intermédio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI), pela concessão da bolsa que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho. Expresso minha gratidão à Universidade Federal de Itajubá pelo suporte institucional, à Professora Márcia R. Baldissera pela orientação e incentivo contínuos, bem como a todos os envolvidos que contribuíram para a realização deste estudo.

Referências

- LIU, L. *et al.* Examination of B in the Mo solid solution (Moss) in Moss + Mo_5SiB_2 + Mo_2B alloys. *Scripta Materialia*, v. 163, p. 62-65, 2019.
- MAJUMDAR, S. Formation of MoSi_2 and Al doped MoSi_2 coatings on molybdenum base TZM ($\text{Mo}-0.5\text{Ti}-0.1\text{Zr}-0.02\text{C}$) alloy. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, p. 3393-3398, 2012.
- MEETHAM, G. W. High-temperature materials – a general review. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 853-860, 1991.
- PAN, K.; YANG, Y.; WEI, S.; WU, H.; DONG, Z.; WU, Y.; WANG, S.; ZHANG, L.; LIN, J.; MAO, X. Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys at medium-to-high temperatures. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 60, p. 113-127, 2021.
- YU, L. *et al.* Microstructure and oxidation behavior of metal-modified Mo-Si-B alloys: a review. *Coatings*, v. 11, p. 1256, 2021.
- YU, X. *et al.* Effect of Si content on the uniaxial tensile behavior of Mo-Si solid solution alloys. *Acta Materialia*, v. 207, p. 116654, 2021.