

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**Stéfani de Oliveira Schiavi**

**INTERDIFUSÃO NOS ALUMINETOS DE METAIS REFRAATÓRIOS (MO, NB, TA E  
V) E DETERMINAÇÃO DE GRANDEZAS CINÉTICAS**

Poços de Caldas/MG

2023

Stéfani de Oliveira Schiavi

**INTERDIFUSÃO NOS ALUMINETOS DE METAIS REFRAATÓRIOS (MO, NB, TA E  
V) E DETERMINAÇÃO DE GRANDEZAS CINÉTICAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Nabil Chaia

Área de Concentração: Caracterização e processamento de Materiais

Poços de Caldas/MG

2023

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas Biblioteca Campus  
Poços de Caldas

Schiavi, Stéfani de Oliveira .

Interdifusão nos aluminetos de metais refratários (Mo, Nb, Ta e V) e  
determinação de grandezas cinéticas / Stéfani de Oliveira Schiavi. - Poços de  
Caldas, MG, 2023.

50 f. : il. -

Orientador(a): Nabil Chaia.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade  
Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Difusão. 2. Tratamento superficial. 3. Metais refratários. 4. Cinética  
química. I. Chaia, Nabil, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor

**STEFANI DE OLIVEIRA SCHIAVI**

**INTERDIFUSÃO NOS ALUMINETOS DE METAIS REFRAATÓRIOS (MO, NB, TA E V) E DETERMINAÇÃO DE GRANDEZAS CINÉTICAS**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 22 de agosto de 2023.

Prof. Dr. Nabil Chaia  
Presidente da Banca  
Examinadora Instituição:  
Universidade Federal de  
Alfenas

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Antonio Augusto Araujo Pinto Silva  
Instituição: Universidade Federal de Itajubá



Documento assinado eletronicamente por **Nabil Chaia, Professor do Magistério Superior**, em 04/09/2023, às 08:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1050843** e o código CRC **C68D0AD2**.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Nabil Chaia por aceitar conduzir o meu trabalho de dissertação.

A todos os meus professores do curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas pela excelência da qualidade técnica de cada um.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando ao longo de toda a minha trajetória.

Ao meu esposo pela compreensão e paciência demonstrada durante todo o período do projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Estudar a difusão é essencial na compreensão de diversas propriedades físico-química e mecânicas de diferentes materiais (fluência, oxidação, crescimento de grãos, entre outros), ela controla as transformações de fase no estado sólido. Esses processos difusionais são explorados na fabricação de vários produtos destinados a vários setores industriais. Pode-se citar como exemplo, as superligas à base de Ni consideradas como a classe de materiais mais usados em altas temperaturas devido à sua capacidade de manter uma boa estabilidade mecânica com uma resistência à oxidação relativamente alta. Para aumentar a sua resistência química um método que pode ser usado é por meio de um tratamento superficial de aluminização por cementação em caixa, podendo ser aplicado também para metais refratários que estão sendo investigados com potencial de uso em aplicações em altas temperaturas. No presente trabalho a cementação em caixa foi explorada para poder estudar as grandezas cinéticas em sistemas M-Al ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V}$  e  $\text{Ta}$ ). Este trabalho consiste em encontrar os coeficientes de interdifusão para os compostos intermetálicos de metais refratários molibdênio (Mo), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta) e Vanádio (V) através de processos como Pack Cementation para contribuir a alimentar a literatura com dados cinéticos que, pela primeira vez, serão investigados de maneira sistemática.

**Palavras-chave:** difusão; tratamento superficial; metais refratários; cinética química.

## ABSTRACT

Studying diffusion is essential in understanding various physicochemical and mechanical properties of different materials (creep, oxidation, grain growth, among others), it controls phase transformations in the solid state. These diffusional processes are exploited in the manufacture of various products destined for various industrial sectors. As an example, Ni-based superalloys are the class of materials most used at high temperatures due to their ability to maintain good mechanical stability with relatively high oxidation resistance. In order to increase its chemical resistance, a method that can be used is by means of a superficial treatment of aluminization using the pack cementation technique, which also can be applied at the same time for refractory element with great potential for utilization at high temperatures applications. In the present work, the pack cementation was explored to determine the kinetics data in M-Al systems (M = Nb, Mo, V e Ta). This work consists mainly of the calculation of the interdiffusion coefficients for the intermetallic compounds of the refractory elements molybdenum (Mo), niobium (Nb), tantalum (Ta) and vanadium (V) through the pack cementation process to contribute with data that will be investigated in a systematic way for the first time.

**Keywords:** diffusion; surface treatment; refractory metals; chemical kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Deposição química: a) paleta de turbina e micrografia da seção de superliga à base de Ni revestida com aluminetos (Bond coat) e ZrO<sub>2</sub> estabilizada (Top coat);(b) micrografia de superliga à base de Ni revestida com NiAl onde pode-se observar precipitação de fases frágeis (TCPs) na região de interdifusão ..... 11
- Figura 2 - Exemplo de par de difusão Ni-Cu (a) antes e (b) depois exposição à temperatura constante durante um tempo definido levando a formação de um perfil de concentração ..... 15
- Figura 3 - Ilustração do mecanismo de difusão por lacunas numa rede cristalina .... 15
- Figura 4 - Ilustração do mecanismo de difusão por intersticiais numa rede cristalina ..... 16
- Figura 5 - Diagramas de fases binários dos sistemas: -a) Ta-Al - b) Nb-Al - c) V-Al - d) Mo-Al..... 22
- Figura 6 - Fluxos elementares das espécies móveis envolvidas no crescimento por consumo mútuo de uma fase em um par de difusão multicamadas..... 24
- Figura 7 - Imagens MEV/ERE das seções transversais das amostras revestidas com aluminetos nas diferentes temperaturas consideradas ..... 34
- Figura 8 - Perfis elementares de concentração dos substratos de Mo, V, Ta e Nb aluminizados usando um cimento de alta atividade  $a(\text{Al})=1$ , ativado por CrCl<sub>3</sub> anidro em 950°C por 9 horas ..... 35
- Figura 9 - Curvas da cinética do crescimento das camadas de aluminização para os substratos (a) Nb, (b) Mo e (c e d) V temperaturas de tratamento 750, 850 e 950°C ..... 37
- Figura 10 - Apresentação do tipo Arrhenius,  $\ln(D)$  em função da recíproca de temperatura, dos coeficientes de interdifusão para diferentes camadas observadas nos pares de difusão MR-Al..... 42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das constantes de crescimento $k_p$ determinadas a partir das curvas cinéticas .....	38
Tabela 2 - Valores das constantes dos coeficientes de interdifusão integrados determinados a partir dos dados cinéticos .....	40

## LISTA DE SIMBIOS

$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\Delta$	Delta
$\partial$	Derivada Parcial
$\varphi$	Fi
$\infty$	Infinito
$\lambda$	Lambda
$\nu$	Ni
$\sigma$	Sigma

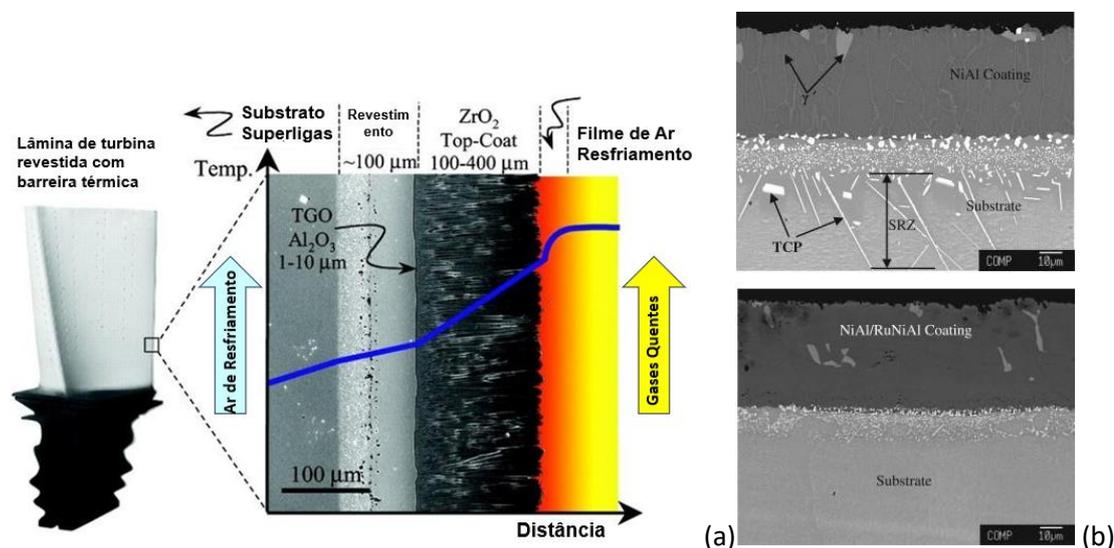
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1	Difusão .....	14
3.2	Considerações gerais sobre alumínio .....	17
3.3	Considerações sobre metais refratários .....	18
<b>3.3.1</b>	<b>Molibdênio .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Nióbio .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Tântalo.....</b>	<b>20</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Vanádio .....</b>	<b>21</b>
3.4	Descrição dos sistemas M-Al .....	21
3.5	Crescimento multicamadas .....	23
3.6	Análise de Wagner .....	25
3.7	HAPC como técnica de preparação dos pares de difusão .....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
4.1	Preparação dos pares de difusão.....	31
4.2	Caracterização dos produtos de interdifusão .....	32
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSAO .....</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da resistência química das ligas de metais refratários pode ser atingido por meio de tratamento superficial buscando a obter uma camada rica em Al para aumentar a resistência a corrosão, através do método de deposição química em fase gasosa (Figura 1.). Este método é principalmente usado hoje em dia para formar uma camada rica em Al para peças em ligas a base de Ni destinadas a uma utilização nas partes quentes dos motores de avião. Considerando o exemplo de superligas, dois tipos de revestimentos podem ser obtidos:  $\beta$  Ni(Pt)Al e MCrAlY (M= metal de transição). Durante o serviço, uma camada de  $Al_2O_3$  se forma de maneira espontânea em altas temperaturas na superfície do revestimento e protege o conjunto superliga/revestimento da oxidação devido à baixa difusão do oxigênio nesta camada formada.

Figura 1 – Deposição química: a) paleta de turbina e micrografia da seção de superliga à base de Ni revestida com aluminetos (Bond coat) e  $ZrO_2$  estabilizada (Top coat);(b) micrografia de superliga à base de Ni revestida com NiAl onde pode-se observar precipitação de fases frágeis (TCPs) na região de interdifusão



Fonte: Bai *et al.* (2012, p. 146); Gell; Jordan; Padure (2002, p. 280)

Além disso, uma zona de interdifusão é formada entre a superliga e o revestimento devido à difusão interna de Al como mostrado na figura 1.b. Nesta região, pode ocorrer a formação indesejável de compostos topologicamente compactos (TCPs), frágeis, que são considerados como uma fonte potencial de falha. A perda de

Al nesta região de interdifusão do revestimento deve ser limitada, uma vez que é necessário manter um processo de oxidação seletiva que necessita uma concentração crítica de Al para alimentar de maneira contínua a camada protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, para uma melhor compreensão dos fenômenos que podem ocorrer entre o revestimento e o substrato, é importante estudar o efeito de diferentes fatores que determinam a difusão dos diferentes elementos do sistema.

De maneira geral, os materiais estruturais para uso em ambientes extremos devem geralmente reunir uma alta estabilidade mecânica junto com uma boa resistência química. Atualmente, ligas à base de metais refratários estão sendo investigadas para um uso em temperaturas superiores a  $1200^\circ\text{C}$ , onde as superligas à base de Ni não podem ser usadas. Os compósitos à base de Mo e Nb surgiram como materiais promissores e estudos extensivos estão sendo conduzidos para melhorar suas propriedades no sentido de torná-los adequados para várias aplicações (DIMIDUK; MENDIRATTA; SUBRAMANIAN, 1996; PEREPEZKO, 2009; WESTBROOK; ZHAO, 2003). Contudo, a introdução no setor industrial destes tipos de ligas necessita o uso imperativo de revestimentos protetores contra a oxidação. Compostos intermetálicos com concentrações de Al e de Si superiores a 50 % at. foram identificados como os mais interessantes em vista de suas elevadas resistência química em ambientes agressivos (KNITTEL *et al.*, 2013; PEREPEZKO; SAKIDJA, 2010). Uso de longo prazo, exige uma boa estabilidade térmica do sistema substrato/revestimento, o que é crucial para poder manter as características iniciais do revestimento protetor. Até onde se tem conhecimento, os dados cinéticos (coeficientes de interdifusão) relativos a estes compostos são pouco investigados e especialmente para os aluminetos de metais refratários. Apenas alguns estudos realizados por Slama e Vignes (1971) sobre a cinética de crescimento no sistema Nb-Al estão disponíveis na literatura. Os autores calcularam as constantes parabólicas do composto  $\text{NbAl}_3$  durante seu crescimento via dois processos (hot dipping e pack cementation). Contudo, nos trabalhos de Slama e Vignes (1971) não foram determinados os coeficientes de interdifusão para nenhum composto presente no sistema.

## 2 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é de contribuir à alimentar a literatura com dados cinéticos para compostos intermetálicos no sistemas M-Al (M= Nb, Ta, Mo e V), que foram investigados de maneira sistemática. Estes aluminetos podem ser usados como revestimentos para proteção contra oxidação em altas temperaturas de ligas à base de metais refratários e elementos reativos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

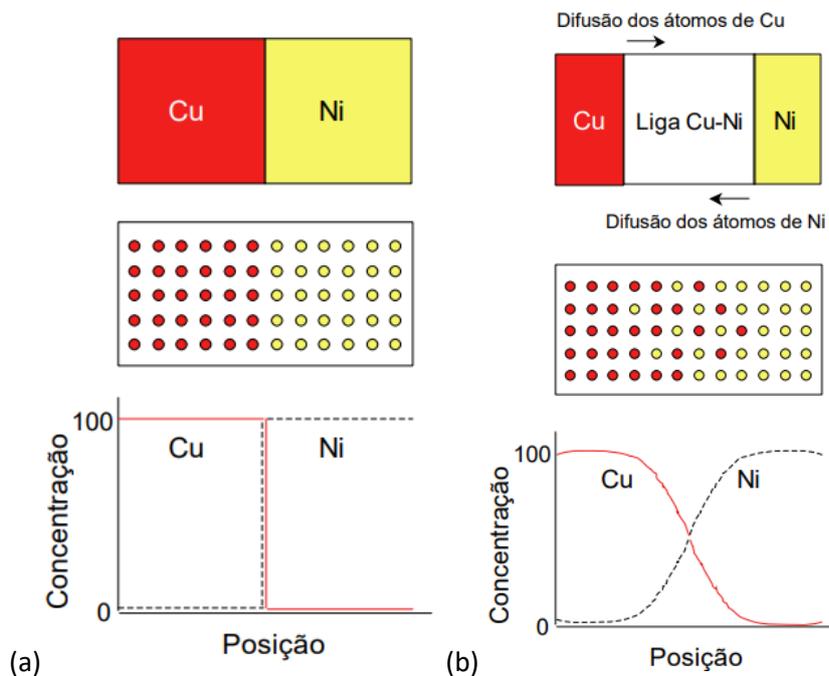
#### 3.1 Difusão

A difusão é definida como o transporte de matéria por movimento atômico, de forma que átomos migram de uma posição para outra na rede cristalina, dos mecanismos de transferência de massa, a difusão é considerada a mais lenta. Para um átomo fazer esse movimento, duas condições devem ser atendidas, a primeira condição é existir uma posição adjacente vazia e a segunda o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas com seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção da rede durante o seu deslocamento. Essa energia é de natureza vibracional e aumenta com a temperatura.

A difusão é dividida quanto à homogeneidade ou heterogeneidade das espécies em difusão, como autodifusão onde ocorre entre os átomos da mesma espécie ou a interdifusão que ocorre entre átomos de espécies diferentes.

Podemos exemplificar do fenômeno da difusão através do par de difusão. Este por sua vez é formado quando duas barras de materiais metálicos são colocadas em contato. Na figura 2 está representada de uma perspectiva atômica, o passo a passo da migração dos átomos de determinadas posições do reticulado cristalino ao outro.

Figura 2 - Exemplo de par de difusão Ni-Cu (a) antes e (b) depois exposição à temperatura constante durante um tempo definido levando a formação de um perfil de concentração

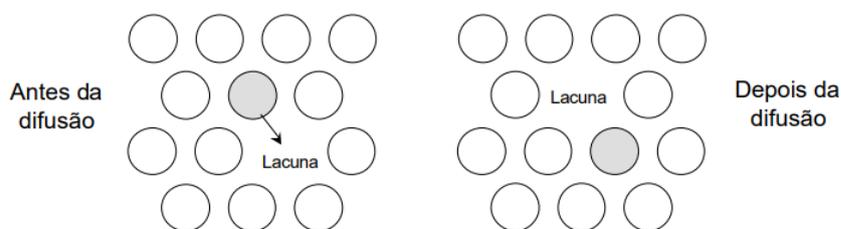


Fonte: Elaborado a partir de Callister (2016).

Existem vários mecanismos diferentes para explicar o movimento atômico durante a difusão. Para os metais são dominantes a difusão por lacunas (difusão substitucional) e a difusão intersticial.

Na difusão por lacunas um átomo se desloca de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago (lacuna), adjacente. A movimentação dos átomos ocorre em uma direção enquanto as lacunas ocorrem em direção contrária.

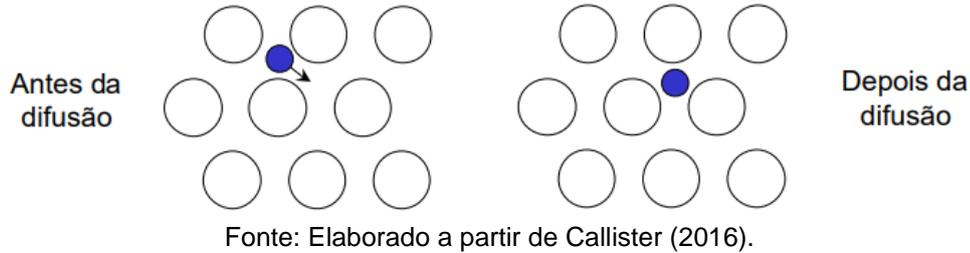
Figura 3 - Ilustração do mecanismo de difusão por lacunas numa rede cristalina



Fonte: Elaborado a partir de Callister (2016).

Na difusão intersticial os átomos intersticiais migram para posições intersticiais adjacentes que não estão ocupadas dentro do reticulado. A difusão intersticial normalmente é muito mais rápida que a difusão por lacunas.

Figura 4 - Ilustração do mecanismo de difusão por intersticiais numa rede cristalina



A velocidade associada à difusão é definida considerando várias grandezas cinéticas. A noção do fluxo de difusão ( $J$ ) é introduzida como sendo igual a massa  $M$  (ou o número de átomos) que se difunde por unidade de tempo por unidade de área perpendicular a direção do movimento da massa, conforme equação 1.

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

Sendo  $A$  a área pela qual a difusão está ocorrendo e  $t$  o tempo. As unidades do fluxo  $J$  são  $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  ou  $\text{átomos}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ .

Quando a difusão ocorre em regime estacionário em uma direção única ( $x$ ) o fluxo de difusão é proporcional ao gradiente de concentração  $dC/dx$  através a primeira lei de Fick, conforme equação 2.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

Onde o coeficiente de proporcionalidade  $D$  é chamado o coeficiente de difusão e é tem como unidade  $\text{m}^2/\text{s}$ . O sinal de negativo indica que a direção da difusão é contrária ao gradiente de concentração, seguindo da mais alta para a mais baixa. Nesta lei o gradiente de potencial químico é a força motriz (*driving force*) para que ocorra o fenômeno da difusão. Considerando uma difusão unidimensional, a concentração de  $C$  dos átomos que se difundem é em função da posição  $x$  no interior do sólido e do tempo  $t$  de difusão. Quando  $J$  não variar com o tempo  $C$  também é independente do tempo, assim temos uma difusão em estado estacionário.

A maioria dos casos práticos de difusão ocorre em regime não estacionário. Neste tipo de difusão o fluxo de difusão e o gradiente de concentração numa dada posição X, variam conforme o tempo t. Para descrever este tipo de difusão usamos a segunda lei de Fick na sua forma diferencial, conforme equação 3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Quando o coeficiente de difusão for independente da composição, a segunda lei de Fick pode-se simplificar para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Para obter soluções para a segunda lei de Fick quando é especificadas as condições de contorno que possuem um sentido físico utiliza-se as funções  $C=f(x,t)$ , que representam as concentrações em termos tanto da posição quanto do tempo.

Quando tem-se uma condição de contorno na qual a composição na superfície é constante usa-se a equação abaixo que envolve a função erro de Gauss (erf)

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5)$$

### 3.2 Considerações gerais sobre alumínio

O alumínio é o metal cujo símbolo na tabela periódica é representado por Al e a sua massa atômica é 27u. Ele apresenta propriedades mecânicas significativas como resistência à corrosão, excelente condutividade térmica e elétrica e um ótimo custo-benefício quando comparado a outros materiais que possuem resistência a corrosão.

Devido a sua versatilidade o alumínio é utilizado em muitos mercados distintos como mercado de embalagens, automotivo e industrial, construção civil e energia, outro setor que o alumínio está presente em abundância e a indústria aeroespacial, desde pigmento a propulsão de foguetes.

O alumínio não é encontrado na natureza em seu estado nativo e sim na estado oxidado no minério bauxita, que é composta em grande parte por  $\text{AlO}(\text{OH})$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , necessitando passar sua extração etapas de hidrometalurgia e de eletrólise (MACKENZIE, 2003).

Um dos processos mais comuns para obtenção de alumina é o processo Bayer. A alumina é usada para a obtenção do alumínio metálico por redução eletrolítica pelo processo Hall–Héroult. Neste processo uma mistura de alumina é criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) são aquecido em altas temperaturas ( $950^\circ\text{C}$  a  $980^\circ\text{C}$ ) para a obtenção de uma fase líquida na qual é aplicado um processo de eletrólise (ASHKENAZI, 2019).

O alumínio em sua forma pura possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Esta estrutura do cristal confere ao material boas propriedades mecânicas como ductilidade, além de proporcionar excelente conformabilidade ao metal, fazendo com que a fabricação em massa seja possível através de extrusão, laminação e trefilação (MATHERS, 2002).

Para desenvolvimento de materiais para aplicações em altas temperaturas, o alumínio é introduzido em pequenas quantidades (da ordem de 5-10 % em massa) em superligas de Ni e outras ligas especiais de Fe para favorecer a formação de uma camada protetora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a exposição em temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ . Infelizmente, para os metais refratários (Nb, Ta, V, etc.), o teor de alumínio que precisa ser adicionado para favorecer a formação de uma camada de alumina excede a limite de solubilidade nestes metais levando à formação de fases intermetálicas que possuem alta resistência a oxidação. Estas fases intermetálicas são caracterizadas também por uma grande fragilidade impossibilitando qualquer aplicação como material estrutural.

### **3.3 Considerações sobre metais refratários**

A grande maioria das definições lista os metais refratários sendo aqueles com ponto de fusão superior a  $2200^\circ\text{C}$  incluídos nesta definição estão os elementos nióbio, molibdênio, tântalo, tungstênio e rênio, já em outras definições classificam aqueles metais refratários os elementos com ponto de fusão acima de  $1850^\circ\text{C}$  incluindo os elementos titânio, vanádio, cromo, zircônio, háfnio, rutênio, ródio, ósmio e irídio. (WILSON, 1965).

O ponto de fusão elevado é a principal característica dos metais refratários e é a partir desta característica que é definida a maior parte da aplicação destes materiais. O alto ponto de fusão destes metais tem como consequência propriedades mecânicas estáveis mesmo em temperaturas elevadas. As aplicações destes materiais são variadas em diferentes aspectos, podendo ser usada para melhorar a resistência a

corrosão em alumínios por exemplo, ou até mesmo usado em filamentos de lâmpadas incandescentes, entre outros. (BAUCCIO, 1993). Porém, a maioria dos metais refratários são conhecidos por ter uma grande afinidade com oxigênio inviabilizando suas aplicações em aplicações onde a atmosfera é oxidante.

### 3.3.1 Molibdênio

O molibdênio é o elemento com o sexto maior ponto de fusão entre os elementos naturais com 2623°C, é um metal de transição de cor branco prateado. Ele possui um dos menores coeficientes de expansão térmica, identificado com o símbolo Mo e número atômico 42, sua massa molar é de 95,95 g/mol e sua eletronegatividade é de 2.16 na escala de Pauling.

O molibdênio não reage de forma visível com o oxigênio ou com a água em temperatura ambiente e a grande parte da oxidação do material ocorre em temperaturas superiores a 600°C, quando o mesmo resulta no trióxido de molibdênio:



Este trióxido de molibdênio é volátil e sublima em altas temperaturas, prevenindo a formação de uma camada protetora de oxido, que ajuda a impedir a oxidação do metal. O molibdênio possui diversos estados de oxidação, que vão de -2 a +6, sendo mais estáveis entre o +4 e +6.

Na área industrial, o elemento Mo é bastante utilizado como elemento de adição em aços estruturais inoxidáveis, em superligas a base de Ni, na fabricação de blindagens, partes de aeronaves e filamentos, entre outras. (EMSLEY, 2001). O elemento Mo é também na base da fabricação da liga TZM para uso em altas temperaturas contendo 0.5% de Ti e 0.08% de Zr e até 0.04% de C.

### 3.3.2 Nióbio

O nióbio é o elemento representado pelo símbolo Nb, com número atômico 41 e com uma massa atômica de 92,9 g/mol e com um alto ponto de fusão de 2477°C é um metal de transição, pertencente ao grupo 5 da tabela periódica, com coloração cinza brilhante. Ele é um material supercondutor em temperaturas criogênicas, sob

pressão atmosférica, possui uma temperatura crítica elevada de 9,2k tendo uma excelente supercondutividade, essas propriedades são dependentes diretamente da sua pureza, quanto mais puro mais mole e dúctil.

Na natureza o nióbio é encontrado em forma de minérios, como a columbita e a tantalita, apresentado na forma do isótopo estável  $^{93}\text{Nb}$ , sinteticamente podemos encontrar em pelo menos 32 radioisótopos onde a massa atômica pode variar de 81 até 113.

O nióbio e suas ligas são fisiologicamente inertes e com características hipoalergênicas e por isso uma das suas aplicações são em dispositivos médicos, como marca passo. É utilizado também como ímãs supercondutores em forma de fios de ligas de nióbio-titânio, que podem ser usados em máquinas de ressonância magnética nuclear, como nos aceleradores de partículas. Podemos encontrar também ligas metálicas com base nióbio como a liga C-103 para aplicações em altas temperaturas. O elemento Nb pode também ser usado em superligas de Ni ou de Co para melhorar a resistência a oxidação e o comportamento em fadiga, como ele pode ser usado em aços para aumentar suas propriedades mecânicas.

### 3.3.3 Tântalo

Tântalo é o elemento químico representado pelo símbolo Ta, com número atômico 73 e massa atômica 181u e com ponto de fusão 3017°C, está situado no grupo 5 da tabela periódica, é um metal de transição raro, dúctil, duro que apresenta brilho metálico de cor acinzentada, em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, resistente a corrosão por ácidos e um bom condutor de calor e eletricidade. Em temperaturas abaixo de 150°C é praticamente imune a ataques químicos.

É encontrado através do mineral columbita-tantalita, sendo fisiologicamente inerte, fazendo que, entre as suas várias aplicações podem ser empregado em fabricação de materiais cirúrgicos e implantes.

O principal uso do tântalo é com oxido, um material dielétrico, para produção de componentes eletrônicos, principalmente como capacitores, super pequenos em relação a sua capacidade. Também é utilizado para produzir ligas com altos pontos de fusão, alta resistência e boa ductilidade.

### 3.3.4 Vanádio

Vanádio é o elemento químico representado pelo símbolo V, com número atômico de 23 de massa atômica 50,94u e com ponto de fusão de 1910°C, está situado no grupo 5 da tabela periódica assim como o nióbio e tântalo, em condições ambientes é encontrado no estado sólido. É um metal de transição dúctil e de cor cinza brilhante, a sua eletronegatividade na escala de Pauling é de 1,63.

Este metal apresenta alta resistência a ataques químicos das bases ao ácido sulfúrico e ao ácido clorídrico. O elemento majoritariamente é utilizado na produção da liga ferrovanádio, que confere ao aço propriedades como resistência a corrosão e maior resistência mecânica, assim é muito utilizado em materiais de cortes e no segmento da construção, setores de transporte e energia, na indústria química é utilizado em catalisadores em reações orgânicas e inorgânicas.

Suas principais fontes minerais são a vanadinita e a carnotita, além de ser encontrado em diversas formas naturais rochas fosfáticas e petróleo cru.

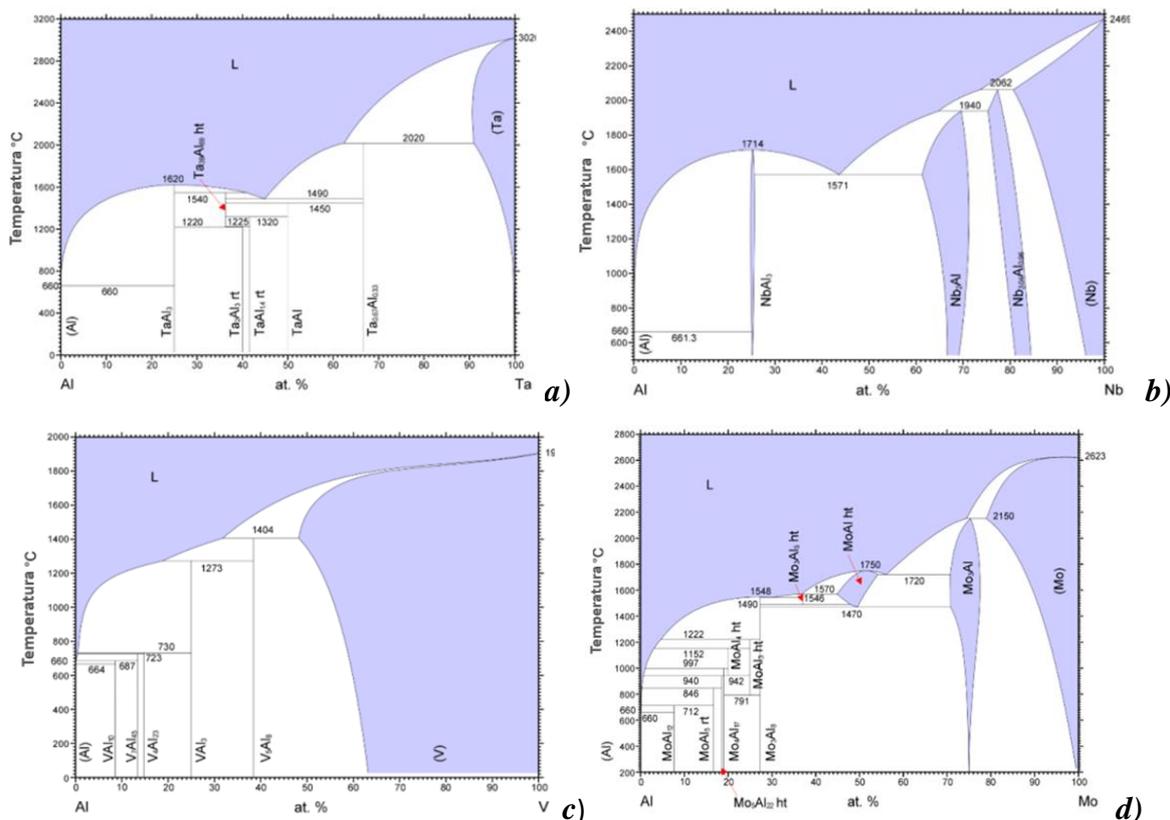
## 3.4 Descrição dos sistemas M-Al

Na figura 5, são apresentados os diagramas de fases binários calculados (pelo método Calphad\*) relativos aos sistemas de interesse, a saber Al-Ta, Al-Nb, Al-V e Al-Mo.

---

\* O método Calphad consiste em utilizar diversos modelos para descrever a energia livre de Gibbs das diversas fase presente em um sistema multicomponente, em função da pressão, da temperatura e da composição química.

Figura 5 - Diagramas de fases binários dos sistemas: -a) Ta-Al - b) Nb-Al - c) V-Al - d) Mo-Al



Fonte: Cupid *et al.* (2010, p. 1185); Du; Schmid-Fetze (1996, p. 311); Gong *et al.* (2004, p. 185); Bondar; Hecht; Witusiewicz (2009, p. 133).

Legenda: a) Ta-Al (Du; Schmid-Fetze, 1996)

b) Nb-Al (Bondar; Hecht; Witusiewicz, 2009)

c) V-Al (Gong *et al.*, 2004)

d) Mo-Al (Cupid *et al.*, 2010)

Vale-se notar que a maioria das fases presentes nestes sistemas são fases com fusão não congruente. É importante também relatar a alta solubilidade do alumínio nas fases terminais consideradas (Ta, Nb, V e Mo). Na descrição dos sistemas Ta-Al e V-Al, todas as fases intermediárias foram consideradas como compostos estequiométricos. O sistema Ta-Al é constituído por 6 fases intermetálicas enquanto no sistema V-Al somente 5 fases são observadas. As 3 fases intermetálicas que constituem o sistema Nb-Al apresentam um desvio estequiométrico com regiões de homogeneidade relativamente consideráveis. No sistema Mo-Al somente duas fases intermetálicas (MoAl e Mo<sub>3</sub>Al) exibem uma característica similar, isto é, um desvio estequiométrico considerável, enquanto as outras 8 fases são descritas como compostos estequiométricos.

### 3.5 Crescimento multicamadas

Considere um sistema de  $n$  camadas formando-se entre duas fases terminais A e B, que podem ser esquematizados da seguinte forma:



Com  $i$  denotando a  $i$ -ésima camada do par de difusão e  $u_i$  denotando a estequiometria do composto  $A_{u_i}B$  normalizada para um mol de B.

A formação das novas fases  $A_{u_i}B$  no par de difusão na interface entre A e B pode ser esperada em relação ao diagrama de equilíbrio A-B. Esta formação pode ser descrita em duas etapas distintas, que são: nucleação e crescimento.

O caso de crescimento multicamada tem sido tratado na literatura por diversos autores (DOUGLASS; GLESSON; WANG, 1989; KINDSON, 1961; HSU, 1986; WAGNER, 1933; WILLIAMS, 1981; YUREK; HIRTH; RAP, 1974;). Uma primeira abordagem teórica baseada numa extensão do método de Boltzmann-Matano foi realizada por Kidson (1961). Os vários modelos disponíveis na literatura usam nos seus formalismos matemáticos diferentes variáveis experimentais (deslocamento de interfaces, espessura de camadas, energia de Gibbs, atividade, constante de crescimento etc), mas geralmente levam a expressões de velocidade ou constantes de velocidade que são ou algebricamente equivalentes ou complementares.

Para uma melhor compreensão dos fenômenos de transporte em sistemas multicamadas, as seguintes hipóteses precisam ser levadas em consideração:

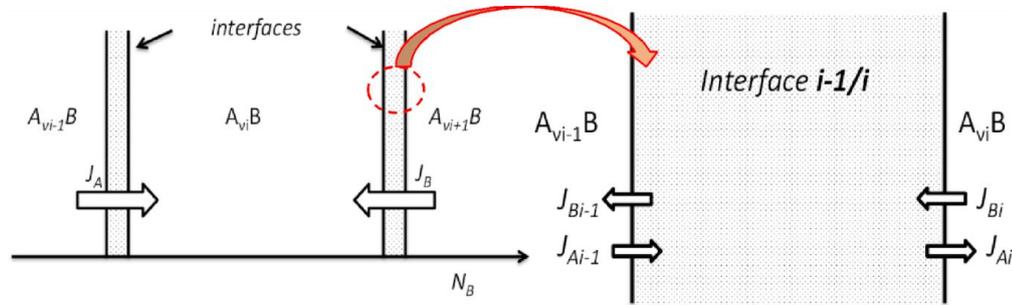
- As duas espécies A e B devem ser móveis no par de difusão;
- Os fluxos e as solubilidades dos elementos nas fases terminais são muito baixos;
- O deslocamento de cada interface impõe reações de decomposição e formação das fases que compartilham essa interface (conceito de consumo mútuo proposto por Wang (WANG, 1989) e por Buscaglia (BUSCAGLIA; TAMBURINI, 2002),
- o equilíbrio termodinâmico é estabelecido em cada interface.

Como mostrado na figura 3, na região entre as camadas  $i$  (rica em A) e  $i+1$  (rica em B), o deslocamento da interface envolve dois processos:

- A camada  $i$  consome a camada  $i+1$  para enriquecer-se nos átomos de B,

- A camada  $i+1$  consome a camada  $i$  para enriquecer-se em átomos de A.

Figura 6 - Fluxos elementares das espécies móveis envolvidas no crescimento por consumo mútuo de uma fase em um par de difusão multicamadas



Fonte: Autor (2023).

Ambos os processos na interface  $i/i+1$  ocorrem simultaneamente e em velocidades diferentes para que a interface se desloque. O mesmo raciocínio pode ser considerado na interface  $i-1/i$  para que a espessura da camada  $i$  possa variar.

Se o tempo necessário para a nucleação é negligenciável, a velocidade de crescimento é controlada pela difusão através de cada fase e/ou pelas reações químicas nas interfaces. Para um sistema multicamada essa situação é complexa porque:

- O fluxo de difusão é acoplado às reações nas interfaces. Estas reações liberando ou consumindo espécies difusionais, os dois processos estão ligados.
- O crescimento de uma determinada fase depende não apenas da difusividade nessa fase, mas também das difusividades nas fases vizinhas. Ou seja, as taxas de crescimento são interdependentes.

Considere-se uma cinética de crescimento controlada pela difusão no estado sólido, podemos expressar, para uma camada  $i$  que se desenvolve em um sistema com  $n$  camadas, a variação da espessura pela lei parabólica clássica da seguinte forma:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_{pi}^I}{x} \quad (7)$$

O coeficiente  $K_{pi}^I$  é chamado a constante de crescimento do tipo I ou também a constante de crescimento aparente. É uma grandeza que depende do número das fases presentes no par de difusão. Para poder convergir para uma constante intrínseca, é necessário excluir os componentes de interação com as fases vizinhas, considerando-se que a fase se desenvolve em um par de difusão incremental. É nesse sentido que os modelos de crescimento multicamadas encontram suas aplicações.

Neste trabalho, nos restringiremos ao uso de modelo de Wagner (1974) cuja eficiência conceitual já foi provada com sucesso para a descrição de crescimento multicamadas em vários sistemas M-Si (CHAIA *et al.*, 2017; PAUL; PRASAD; 2011; PAUL, ROY; 2013;).

### 3.6 Análise de Wagner

A análise de Wagner (1974) leva em consideração as mudanças de volume que podem ocorrer como resultado da interdifusão das espécies. Balluffi foi o primeiro a propor uma solução para o coeficiente de interdifusão para sistemas envolvendo um desvio dos volumes molares da idealidade e, assim, uma alteração do volume total após a mistura. O desvio em relação ao comportamento ideal após a mistura implica de maneira irrevocável um erro nos valores de coeficiente de interdifusão, induzido pela impossibilidade de determinar a posição de plano de contato inicial (plano de Matano).

Durante o surgimento de novos compostos intermediários, a consideração da variação do volume molar nas equações de difusão se torna inevitável.

A análise de Wagner consiste em determinar os coeficientes binários de interdifusão em um sistema multicamadas levando-se consideração a variação do volume molar total após a mistura de acordo com a composição. O método desenvolvido por Wagner, é baseado numa abordagem difusional levando em consideração as análises de Boltzmann-Matano (1894; 1933) e de Sauer-Freise (1962).

No caso de uma difusão unidirecional num sistema binário isomorfo A-B, as velocidades médias de A e de B podem ser expressas como uma função dos fluxos de material como:

$$v_A = \frac{J_A}{N_A/V_m} \quad (8)$$

$$v_B = \frac{J_B}{N_B/V_m} \quad (9)$$

Onde as proporções  $N_i/V_m$  são as concentrações em mols por unidade de volume.

Em um sistema envolvendo uma mudança de volume molar depois da mistura, as duas extremidades do par se movem relativamente uma em relação à outra. Por consequência os fluxos e as velocidades individuais dos elementos dependem da posição do plano de referência considerado na seção transversal do par de difusão (direita ou esquerda). Stark (1966) mostrou que a diferença de velocidade - (a velocidade de A em relação a B) é constante, independentemente do plano de referência escolhido.

Com base nisso, o coeficiente de interdifusão pode ser definido tomando em consideração suas características nas equações de Fick da seguinte forma:

$$\tilde{D} = \frac{N_A \cdot N_B (v_A - v_B)}{\partial N_B / \partial x} = \frac{V_m (N_B J_A - N_A J_B)}{\partial N_B / \partial x} \quad (10)$$

Essa equação é algebricamente igual à equação de Darken.

Para o cálculo de D, Wagner adotou o método de Sauer e Freise que é uma extensão do método de Boltzmann-Matano, possibilitando superar a determinação da posição do plano de contato inicial ( $x_M$ : posição do plano de Matano). Este método baseia-se na introdução na segunda lei de Fick de ambas as variáveis definidas por Boltzman e Matano:

$$\lambda = \frac{x - x_M}{\sqrt{t}} \quad (11)$$

e por Sauer e Freise:

$$Y = \frac{N_B - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \quad (12)$$

onde as composições  $N_B^-$  e  $N_B^+$  e são as frações molares nas extremidades do par no tempo  $t = 0$ ,  $N_B$  sendo a fração molar definida em relação à uma abscissa  $x$  variável.

As duas variáveis são introduzidas na equação de continuidade (segunda lei de Fick) que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (13)$$

A solução para o coeficiente de interdifusão para uma composição  $N_B^*$  correspondente à uma posição  $x = x^*$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\tilde{D}(N_B^*) = \frac{(N_B^+ - N_B^-) V_m(N_B^*)}{2t \cdot (\partial N_B / \partial x)_{x=x^*}} \left[ (1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx + Y^* \int_{x^*}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx \right] \quad (14)$$

Como essa equação envolve apenas o diferencial  $dx$ , é possível obter um valor de  $\tilde{D}(N_B^*)$  para toda a faixa de composição a partir de um plano de referência arbitrário. Portanto, não é necessário definir a posição do plano Matano  $x_M$ . O uso desta relação supõe primeiramente transformar os perfis de composição ( $N_B = f(x)$ ) para calcular as duas integrais  $\int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx$  e  $\int_{x^*}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx$  e calcular a derivada parcial  $(\partial N_B / \partial x)_{x=x^*}$  na posição de interesse. Isso supõe novamente que essa curva é diferenciável em todos os pontos. No caso de um sistema binário, com fases intermediárias  $i$  de domínio de homogeneidade estreito, a solução para o coeficiente de interdifusão é:

$$\tilde{D}(N_B^i) = \frac{1}{2t \cdot \left( \frac{\partial N_B}{\partial x} \right)} \left[ \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1,i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \Delta x_i + \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i,i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \right] \quad (15)$$

Esta relação envolve novamente a derivada  $N_B = f(x)$  e ainda não está adaptada para avaliar o coeficiente de interdifusão de um composto estequiométrico (para  $\frac{\partial N_B}{\partial x} \rightarrow 0$ , o valor do coeficiente de interdifusão  $\tilde{D}$  diverge).

Por outro lado, se o coeficiente de difusão estiver integrado em todo o domínio de composição da fase  $i$ , é possível dispensar o cálculo da quantidade  $\partial N_B / \partial x$  que é igual à 0 para compostos estequiométricos e a solução neste caso é definida por:

$$\int_{N_B''}^{N_B'} \tilde{D}(N_B^i) dN_2 = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \int_{-\infty}^{x_{i-1;i}} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B - N_B^-) dx + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \int_{x_{i;i+1}}^{\infty} \frac{V_m^i}{V_m} (N_B^+ - N_B) dx \quad (16)$$

Esta relação expressa um coeficiente de difusão integrado, notado  $\tilde{D}_{int}$ , ao longo de todo o domínio de estabilidade da fase considerada.

Finalmente, considerando que todas as fases intermediárias formadas entre A e B crescem com uma composição estequiométrica, a equação anterior se torna:

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^+ - N_B^i}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{\nu=2}^{\nu=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} (N_B^\nu - N_B^-) \Delta x_\nu + \frac{(N_B^+ - N_B^i)(N_B^i - N_B^-)}{N_B^+ - N_B^-} \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} \frac{N_B^i - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-} \sum_{\nu=i+1}^{\nu=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} (N_B^+ - N_B^\nu) \Delta x_\nu \quad (17)$$

Com:  $\nu$  o número associado à fase no par de difusão,  $t$  o tempo e  $\Delta x$  a espessura de camada.

Se considerarmos um par de difusões cujas fases terminais A e B são corpos puros sem solubilidade na região binária, com frações molares  $N_B^-$  e  $N_B^+$  respectivamente de 0 e 1, a expressão se torna:

$$\tilde{D}_{int}(N_B^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} N_A^i \sum_{\nu=2}^{\nu=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} N_B^\nu \Delta x_\nu + N_A^i N_B^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} N_B^i \sum_{\nu=i+1}^{\nu=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^\nu} N_A^\nu \Delta x_\nu \quad (18)$$

Estes formalismos que relacionam as espessuras das camadas formadas  $(x_i, x_v)$  com o coeficiente de interdifusão  $\tilde{D}_{int}$  podem ser utilizadas diretamente para determinar grandezas cinéticas das camadas de aluminetos formadas nos pares M-Al. Os coeficientes de interdifusão são dados fundamentais utilizados para estimar a estabilidade térmica de revestimentos protetores em altas temperaturas.

### 3.7 HAPC como técnica de preparação dos pares de difusão

Os pares de difusão realizados por HAPC (Halide Activated Pack Cementation) usando haletos (cloretos e fluoretos) como ativadores. Esta técnica de tratamento de superfícies é amplamente utilizada para a proteção de metais refratários ou semi-refratários para trabalho em ambientes agressivos e a altas temperaturas (BIANCO; RAPP, 1993; GEIB; RAPP, 1993). O princípio desta técnica baseia-se na interação de um gás gerado a partir de uma mistura de pós (cimento), com a superfície da peça a ser tratada. É, portanto, uma técnica pertencente à família das técnicas de CVD (*Chemical Vapor Deposition* = deposição química via fase vapor). Em geral, o processo HAPC consiste em reunir a peça a ser tratada e o cimento no mesmo reator isotérmico (a caixa). É por esta razão que esta técnica é conhecida como um CVD-in situ. A grande diferença com uma CVD clássica é a intervenção mandatória do substrato no processo de deposição usando a técnica HAPC.

O Cimento se apresenta sob a forma de uma mistura de pós que, na maioria dos casos, inclui basicamente três componentes principais (BIANCO; RAPP, 1996; GALEIRE, 2002): i) Elemento ou liga doadora (Masteralloy): um elemento puro (ou liga) contendo o(s) elemento(s) com o(s) qual(is) se quer enriquecer a superfície da peça a ser tratada; ii) gente ativador: um haleto (fluoreto, cloreto,... etc) que, por reação termoquímica, assegura o transporte do elemento doador, em fase vapor na temperatura do tratamento, até o substrato; iii) Diluente: uma carga inerte introduzida na mistura para evitar a sinterização da liga doadora durante o processo de revestimento. Os diluentes mais comumente usados são  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Neste tipo de processo, a força motriz para transporte das espécies e formação das fases é o gradiente de potencial químico entre a fase gasosa e o substrato.

Podem ser definidas cinco etapas de reação uma vez que condições próximas do equilíbrio termodinâmico são atingidas e o regime quase estacionário é estabelecido na interface sólido/gás:

1. O agente ativador se decompõe completamente ou parcialmente liberando halogênios que formam espécies voláteis por reação com a liga doadora;
2. As espécies voláteis de metal a depositar, cujas pressões parciais são altas, se difundem através do gradiente de atividade existente entre o substrato e a fase gasosa, e são adsorvidas na superfície do substrato;
3. Os haletos de metal se decompõem e liberam o elemento (ou elementos) a depositar na superfície do substrato;
4. As espécies liberadas se difundem na fase sólida, o que leva à formação de compostos intermediários previstos pelo diagrama de fases;
5. O halogênio é liberado da interface gás/revestimento e se difunde na fase gasosa em direção ao cimento para gerar novamente a espécie volátil.

Se um regime quase-estacionário e condições próximas de equilíbrio termodinâmico são estabelecidas nas interfaces entre as fases, as etapas que podem limitar a cinética de formação dos compostos na região de interdifusão podem ser a difusão na fase gasosa e/ou a difusão no estado sólido. A primeira contribuição (difusão no gás) pode ser minimizada de tal forma que pode ser insignificante adotando uma configuração onde a peça a ser revestida é completamente imersa na mistura de pós. Nesta configuração, chamada in-pack, a única limitação cinética é então a difusão no estado sólido (CAVES; LEVINE, 1974). Nesse sentido, o processo de pack cementation pode ser assimilado a um par de difusão clássico semi-infinito.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de pack-cementation foi usada com sucesso para fabricar revestimentos a base de aluminetos para os substratos de Nb, Mo, V e Ta. Os coeficientes de interdifusão para compostos intermetálicos presentes nos sistemas Nb/Al, Mo/Al, Ta/Al e V/Al numa faixa de temperaturas entre 750 e 1000°C foram determinados quando for possível. As temperaturas foram escolhidas por conveniência, em vista de executar com sucesso o processo de cementação usando tubos de quartzo. De fato, a experiência já mostrou que para processos de aluminização em temperaturas superiores a 1100°C, a alta reatividade do gás rico em haletos de alumínio leva à uma fragilização dos tubos de quartzo, o que provoca uma infiltração de oxigênio e uma subsequente oxidação do substrato e do cimento. Dito isto, as constantes cinéticas e os coeficientes de interdifusão em temperaturas superiores a 1000°C podem ser determinados por extrapolação. Assumindo que o processo de difusão é termicamente ativado, a dependência de  $D_{int}$  em função da temperatura deve seguir uma lei do tipo Arrhenius:  $D_{int}=D_0*\exp(-Q/RT)$ . Com: Q a energia de ativação, T a temperatura absoluta e R a constante dos gases perfeitos.

Os metais refratários foram revestidos com alumínio em temperaturas entre 750-1000 por durações de 4, 9 e 16 horas. Em alta temperatura, o gás reativo gerado a partir do cimento reage com os substratos. Ocorre então a interdifusão e os produtos de reação/difusão crescem com o tempo. Microscopia eletrônica acoplada com um sistema de microanálise EDS foram usados para determinar a composição da região de interação e espessura das fases presentes.

### 4.1 Preparação dos pares de difusão

As amostras a serem revestidas tem forma de paralelepípedo com dimensões próximas a 10x10x2 (em mm), cortadas a partir de placas de Nb, V, Mo e Ta. As amostras foram sujeitas a uma preparação de superfície para torná-las lisas e remover óxidos superficiais e eventuais contaminações devido ao corte. Um pré-polimento foi realizado utilizando lixas metalográficas (SiC) até a granulação P1200.

O processo de deposição por HAPC foi conduzido em tubos de quartzo selados sob vácuo primário ( $10^{-2}$  mbar), dentro do qual foram colocados o cimento e a amostra a ser revestida. É necessário a realização de vácuo nos tubos para evitar a oxidação

tanto do substrato quanto dos elementos da liga doadora. Os processos de cementação foram realizados com as amostras mergulhadas no cimento (configuração in pack) para evitar limitações cinéticas que podem surgir na fase gasosa em grandes distâncias. Isso pode reduzir significativamente a cinética de crescimento dos revestimentos. Os pares de difusão foram realizados na faixa de temperatura 750-1000°C por tempos de 4, 9 e 16h para poder determinar as cinéticas de crescimento.

#### **4.2 Caracterização dos produtos de interdifusão**

As amostras estudadas, ou seja, o material do substrato e os revestimentos desenvolvidos por HAPC, foram caracterizadas por meios das técnicas convencionais de caracterização de materiais:

Difratometria de raios X (DRX): a caracterização das amostras por difração de raios será realizada com radiação Cu-K $\alpha$ , no intervalo angular 2 $\theta$  de 10 a 120°, usando amostras planas. Foram caracterizadas as superfícies dos substratos revestidos estimando que os RX devem penetrar uma distância de 30 até 40  $\mu$ m da superfície externa. O equipamento utilizado é um difratômetro da marca Panalytical modelo Empyrean com um goniômetro do tipo  $\theta$ - $\theta$ . As análises foram realizadas com uma radiação de Cu-K $\alpha$ , com um passo angular de 0.02 e um tempo de contagem de 60s.

Microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV): as espessuras das camadas formadas e suas microestruturas serão caracterizadas por MO e MEV, nas seções transversais das amostras revestidas. Medidas de microanálise eletrônica por espectroscopia de energia dispersiva (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) foram realizadas usando acessório acoplado ao MEV. O equipamento usado é um microscópio de bancada da marca Hitachi modelo TM3000 equipado de um detetor de espectroscopia de energia dispersiva da marca Oxford Instruments.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSAO

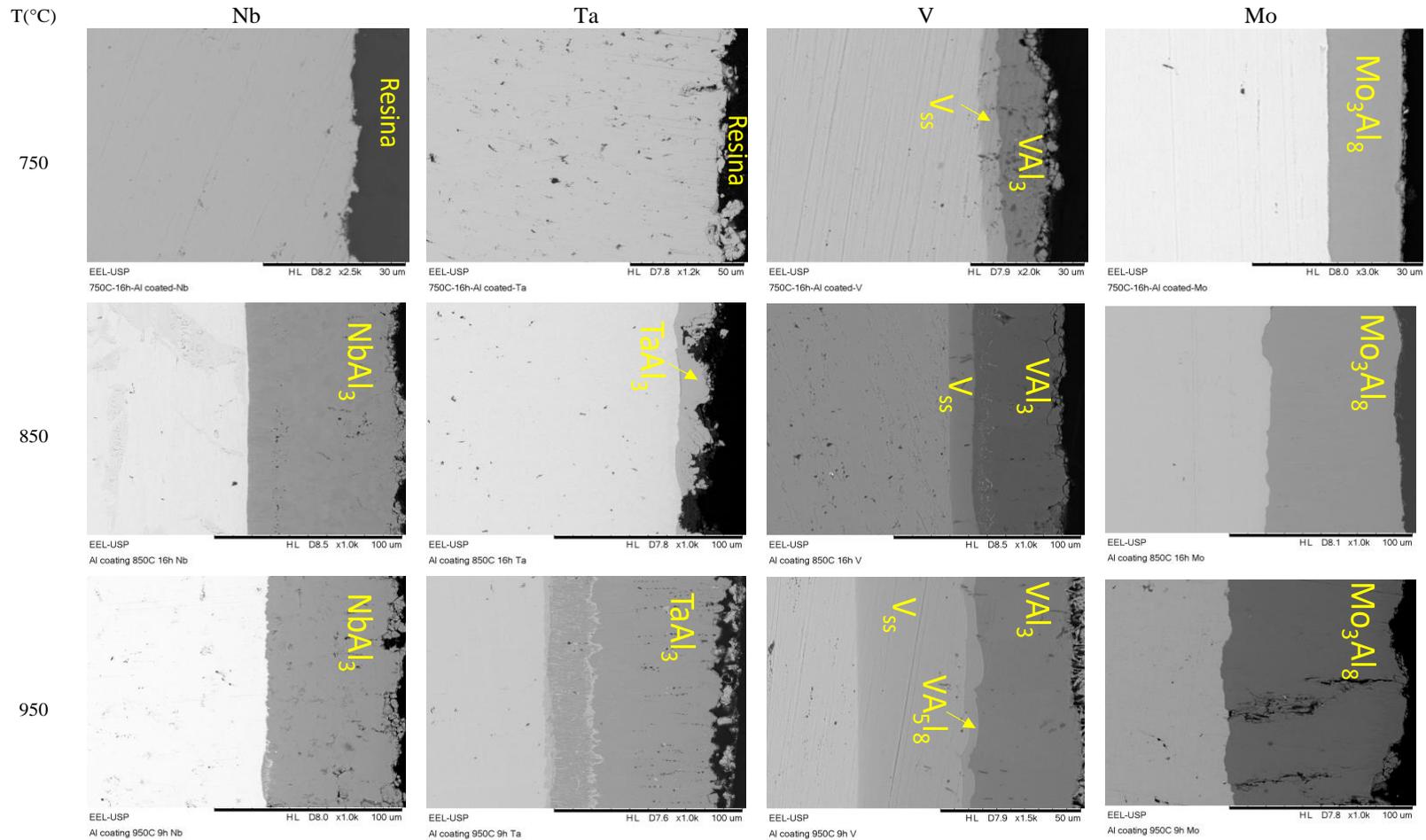
As seções transversais após testes de deposição de Al de algumas amostras representativas que mostram a formação de revestimentos intermetálicos baseados em HAPC em metais refratários Nb, Ta, V e Mo são mostradas na Figura 7. Os perfis de concentração associados determinados por EDS nas seções transversais das amostras revestidas a 950 °C por um período de 9 horas são ilustrados na Figura 7.

A 750 °C, os testes não foram bem-sucedidos para os substratos Nb e Ta, pois não houve formação de camadas intermetálicas, como previsto pelos diagramas de fases. No caso do substrato V, foi observado um revestimento caracterizado por um crescimento descontínuo, cuja morfologia depende fortemente do tempo de deposição. As camadas observadas foram identificadas pela técnica EDS como  $VAl_3$  para a camada externa e  $V_{53}Al_8$  para a camada interna. No caso do Mo, o depósito a base de Al é eficaz, com a formação de uma única camada identificada como  $Mo_3Al_8$ . Todas as amostras de Mo revestidas nesta temperatura resultaram em uma morfologia semelhante em função do tempo de deposição.

A 850 °C, a deposição de Al na superfície de Ta foi malsucedida e novamente apresentou problemas de nucleação e crescimento. Núcleos de  $TaAl_3$  foram observados a partir de tempos de deposição superiores a 9h, mas sem a formação de uma camada contínua e cobrindo completamente a superfície do substrato. O comportamento do depósito no Mo foi semelhante ao observado a 750 °C, com a formação de  $Mo_3Al_8$ , mas com cinética mais rápida. Em relação ao substrato V, foi observada uma alteração na morfologia do revestimento com o crescimento do composto  $V_5Al_8$  entre a fase externa e a solução sólida em V.

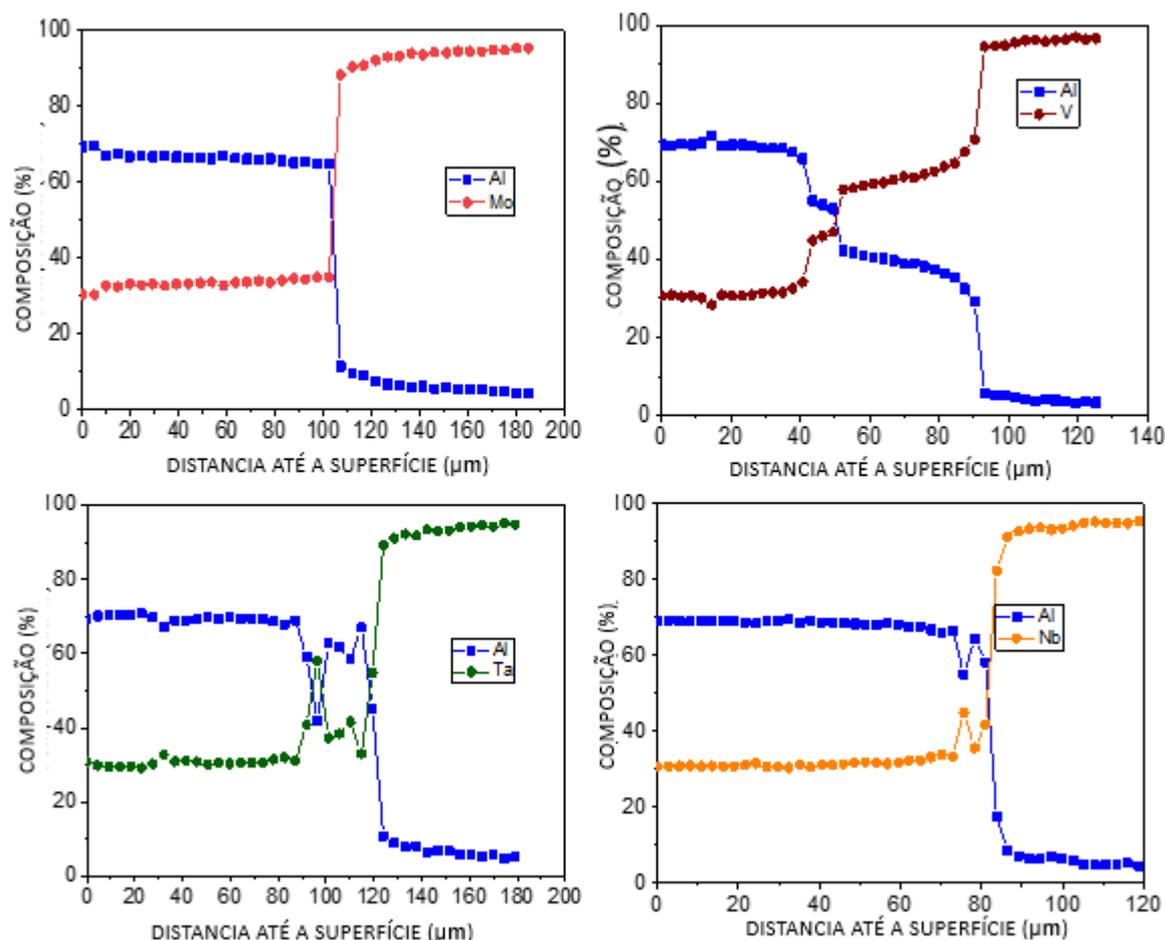
A 900 e 950 °C todos os depósitos foram conduzidos com sucesso, especialmente para o substrato de Ta, com a formação de uma camada  $TaAl_3$  contínua. Quanto aos demais substratos, não houve alteração em suas morfologias. Os revestimentos formados mantiveram a estratificação em relação à temperatura de 850°C.

Figura 7 - Imagens MEV/ERE das seções transversais das amostras revestidas com aluminetos nas diferentes temperaturas consideradas



Fonte: Autor (2023).

Figura 8 - Perfis elementares de concentração dos substratos de Mo, V, Ta e Nb aluminizados usando um cimento de alta atividade  $a_{(Al)}=1$ , ativado por  $CrCl_3$  anidro em  $950^\circ C$  por 9 horas



Fonte: Autor (2023).

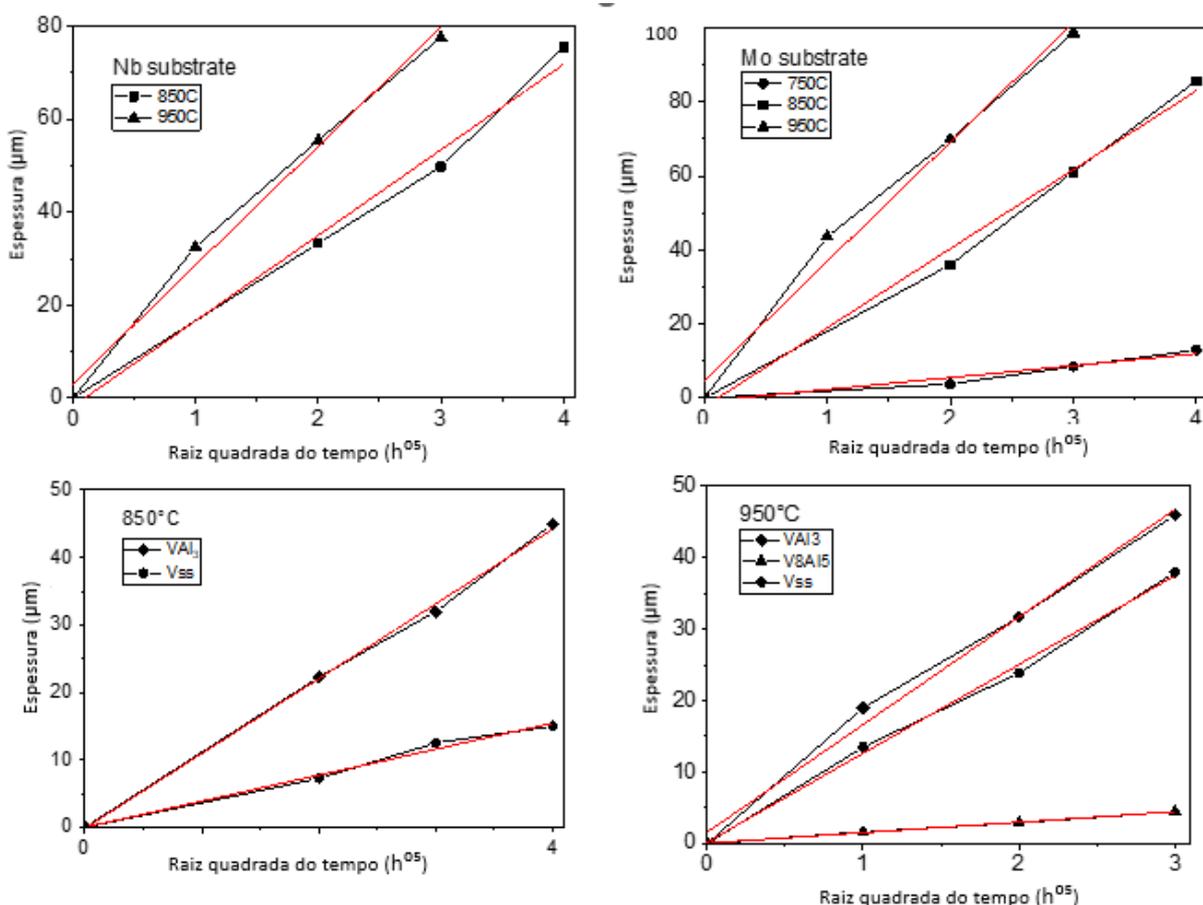
Infelizmente, experimentos conduzidos a  $1000^\circ C$  não foram bem-sucedidos devidos à uma forte interação do gás de haletos com a parede do reator de  $SiO_2$ . Essa forte interação levou a formação de haletos de Si que foram depositados nas camadas externas dos revestimentos, falsificando assim todos os resultados de crescimento dos aluminetos de metais refratários estudados. Uma camada rica em silício, por volta de 25% at. foi formada para todos os substratos investigados nesta temperatura. Em consequência, todos os experimentos realizados nesta condição foram descartados e não são apresentados neste trabalho. Tentativas de evitar a interação do gás reativos com o tubo de sílica serão conduzidos no futuro utilizando cadinhos de alumina como

receptáculo para confinar o cimento e evitar a difusão dos haletos de Si até a superfície dos substratos a serem aluminizados.

É importante ressaltar que a maioria das camadas que crescem nos diferentes substratos são monofásicas, ou seja, não há precipitados de uma fase dentro da outra e cujo movimento das superfícies internas ocorre paralelo à superfície do substrato.

Para todos esses substratos binários, verificou-se que a cinética de crescimento das camadas permanece perfeitamente controlada por uma lei parabólica, independentemente do elemento refratário do substrato considerado e do número de camadas que constituem os revestimentos. As curvas cinéticas (variação de espessura versus raiz quadrado do tempo) são mostradas na figura 9 para os substratos de Nb, Mo e V. Quanto a Ta, o crescimento da camada ocorreu apenas a 900 e 950°C, sua curva não é mostrada, mas os valores das constantes de crescimento são apresentados posteriormente. As constantes de crescimento parabólico determinadas para cada camada foram calculadas considerando a lei parabólica e são apresentadas na Tabela 1. Somente para o substrato Mo, a cinética de crescimento foi determinada em todas as temperaturas. Devido ao crescimento descontínuo de revestimentos em substratos como Nb, Ta e V, as constantes foram determinadas em função do crescimento de cada camada e de suas propriedades metalúrgicas (homogeneidade química, morfológica e estrutural).

Figura 9 - Curvas da cinética do crescimento das camadas de aluminização para os substratos (a) Nb, (b) Mo e (c e d) V temperaturas de tratamento 750, 850 e 950°C



Fonte: Autor (2023).

As constantes de crescimento dos compostos que apresentam uma estequiometria próxima de  $\text{MAl}_3$  possuem a característica de apresentar valores da mesma ordem de grandeza em função da temperatura do tratamento, exceto para o composto  $\text{TaAl}_3$  para qual não foi possível levantar dados para todas as temperaturas devido a dificuldades de nucleação/crescimento deste composto em baixas temperaturas ( $T < 900^\circ\text{C}$ ).

Tabela 1 - Valores das constantes de crescimento  $k_p^l$  determinadas a partir das curvas cinéticas

Par de difusão	Camada	constantes de crescimento ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )			
		750°C	850°C	900°C	950°C
Nb/Al	NbAl <sub>3</sub>	--	4.71E-10	7.45E-10	9.08E-10
Ta/Al	TaAl <sub>3</sub>	--	--	4.33E-10	1.17E-09
Mo/Al	Mo <sub>3</sub> Al <sub>8</sub>	1.44E-11	6.32E-10	8.73 E-10	1.44E-09
	VAl <sub>3</sub>	--	1.71E-10	2.75E-10	3.15E-10
V/Al	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	--	7.48E-13	1.12E-12	2.99E-12
	V <sub>ss</sub>	--	2.07E-11	4.82E-11	2.15E-10

Fonte: Autor (2023).

O modelo de Wagner torna possível o cálculo do coeficiente de interdifusão chamado "integrado"<sup>2</sup>, para cada composto de composição determinada presente num sistema multicamada, levando em consideração os volumes molares de cada composto na sequência de difusão. Considerando um par de difusão constituído pelos elementos puros Al e MR, onde MR designa metal refratário e  $N_{MR}^i$  e  $N_{Al}^i$  as frações atômicas de MR e Al na fase i, podemos escrever para uma camada i, assumindo que as solubilidades nas fases terminais são desprezíveis, o coeficiente de interdifusão integrado da seguinte forma:

$$\tilde{D}_{int}(N_{Al}^i) = \frac{\Delta x_i}{2t} N_{MR}^i \sum_{v=2}^{v=i-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_{Al}^v \Delta x_v + N_{MR}^i N_{Al}^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} + \frac{\Delta x_i}{2t} N_{Al}^i \sum_{v=i+1}^{v=n-1} \frac{V_m^i}{V_m^v} N_{MR}^v \Delta x_v \quad (19)$$

<sup>2</sup> O termo "integrado" significa que o coeficiente de interdifusão é calculado considerando virtualmente os limites de solubilidade da fase que possuem uma região de homogeneidade química muito estreita para ser medida com precisão e são de fato considerados como compostos estequiométricos.

Considerando uma única camada crescendo na região de interdifusão, os termos de interação com as camadas vizinhas na expressão anterior do coeficiente de interdifusão desaparecem. Neste caso, a expressão anterior do coeficiente de interdifusão integrado pode ser reduzida na seguinte forma:

$$\tilde{D}_{int}(N_{Al}^i) = N_{MR}^i N_{Al}^i \frac{(\Delta x_i)^2}{2t} \quad (20)$$

Em consequência, resulta-se que os coeficientes de interdifusão são então diretamente calculáveis a partir das espessuras das camadas medidas experimentalmente durante um determinado tempo de tratamento a uma dada temperatura. Portanto, eles não exigem a estimativa de constantes de velocidade aparentes. No entanto, para minimizar os erros, os cálculos dos coeficientes de interdifusão foram realizados com base nos valores de espessuras modelizadas a partir das constantes de crescimento  $k_p$ . Esta manobra permite de minimizar os erros relacionados ao uso de dados pontuais proveniente dos dados levantados experimentalmente, o que pode envolver um desvio considerável inerente as medidas experimentais quando uma extrapolação é considerada.

Na Tabela 2 são agrupados os coeficientes de interdifusão calculados usando o modelo de Wagner para as diferentes camadas nos pares de difusão considerados neste trabalho. Vale salientar, como foi observado para as constantes parabólicas de crescimento, que os compostos que apresentam uma estequiometria próxima de  $MAI_3$  são caracterizados por ter um coeficiente de interdifusão da mesma ordem de grandeza em função da temperatura.

Tabela 2 - Valores das constantes dos coeficientes de interdifusão integrados determinados a partir dos dados cinéticos

Par de difusão	Camada	Coeficientes de interdifusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )			
		750°C	850°C	900°C	950°C
Nb/Al	NbAl <sub>3</sub>	--	<b>8.83E-11</b>	<b>1.39E-10</b>	<b>1.70E-10</b>
Ta/Al	TaAl <sub>3</sub>	--	--	<b>8.11E-10</b>	<b>2.19E-10</b>
Mo/Al	Mo <sub>3</sub> Al <sub>8</sub>	<b>2.86E-12</b>	<b>1.25E-10</b>	<b>1.74E-10</b>	<b>2.86E-10</b>
	VAI <sub>3</sub>	--	<b>5.01E-11</b>	<b>6.55E-11</b>	<b>1.36E-10</b>
V/Al	V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	--	<b>4.45E-12</b>	<b>8.72E-12</b>	<b>2.02E-11</b>
	V <sub>ss</sub>	--	<b>7.26E-12</b>	<b>2.26E-11</b>	<b>6.21E-11</b>

Fonte: Autor (2023).

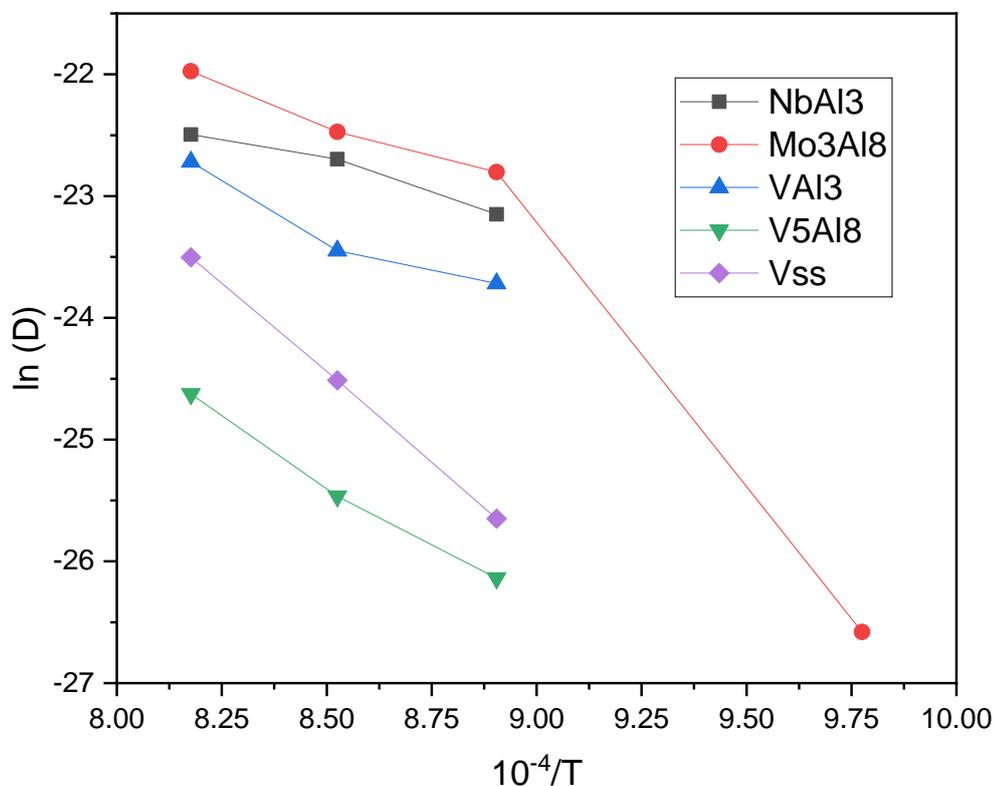
As camadas V<sub>5</sub>Al<sub>8</sub> e V<sub>ss</sub> apresentam valores de coeficiente de interdifusão inferiores de duas ordens de grandeza aproximadamente em relação aos compostos mais ricos em Al.

Para poder calcular as energias de ativação associadas ao processo de crescimento das diferentes camadas, os coeficientes de interdifusão são representados num gráfico do tipo Arrhenius como mostra a Figura 10.

Tomando em consideração que o processo é ativado termicamente, a energia de ativação dos fenômenos de interdifusão determinada para o crescimento do composto Mo<sub>3</sub>Al<sub>8</sub>, cuja os dados crescimento foram determinados na faixa de temperatura 750-950°C, foi de 244 kJ/mol usando uma equação do tipo Arrhenius. Este valor é típico para os fenômenos de transporte cuja o mecanismo controlando a cinética é a difusão no estado sólido com valores de energia de ativação fluando no intervalo de 150 – 350 kJ/mol aproximadamente. A solução solida de vanádio V<sub>ss</sub> também apresenta uma energia de ativação elevada da ordem de 245 kJ/mol. Por outro lado, os compostos NbAl<sub>3</sub> e VAI<sub>3</sub> apresentam energias de ativação relativamente baixas da ordem de 75 e 113 KJ/mol respectivamente. Estes valores indicam que o crescimento destes compostos não é muito afetado pela elevação de temperatura na

faixa estudada. Por fim, o composto  $V_5Al_8$  apresenta um valor intermediário em termo de energia de ativação em torno de 173 kJ/mol.

Figura 10 - Apresentação do tipo Arrhenius,  $\ln(D)$  em função da recíproca de temperatura, dos coeficientes de interdifusão para diferentes camadas observadas nos pares de difusão MR-Al



Fonte: Autor (2023).

Os mecanismos de transporte em sistemas MR-Al foram pouco estudados na literatura. As regiões que mais chamam a atenção no estudo da difusão nesses sistemas são aquelas que apresentam uma solução sólida nas regiões ricas em metais refratários. As poucas investigações disponíveis na literatura estão relacionadas à aluminização do Nb e suas ligas por cementação ativada em caixa e por imersão a quente (*hot dipping*).

Slama e Vignes mostraram que a formação de revestimentos por hot dipping é efetiva somente a partir de 1200°C com a formação de camadas aderente e contínuas. NbAl<sub>3</sub> é o composto majoritário, uma camada de Nb<sub>2</sub>Al é observada na interface com o substrato, e por tempos mais prolongados o composto Nb<sub>3</sub>Al surge como uma camada fina entre a fase Nb<sub>2</sub>Al e o substrato Nb. Para temperaturas mais baixas (inferiores à 1200°C), os autores observaram a formação de uma camada duplexa que é uma mistura de Al+NbAl<sub>3</sub> na superfície do substrato Nb. Em outra investigação, os

mesmos autores investigaram a aluminização de Nb e de algumas ligas de Nb por pack cementation. Slama *et. al*, (1971) notaram algumas dificuldades de crescimento dos revestimentos nas temperaturas de 700 e 800°C, corroborando nossas observações feitas a 750°C. O revestimento cresce de maneira homogênea somente com aumento de temperatura acima de 900°C. Portanto estes autores não determinaram nenhuma constante cinética para efeito de comparação e o foco de seu estudo foi particularmente voltado para os aspectos morfológicos e microestruturais. Foi mencionado que o estado inicial das chapas (recristalizada ou trabalhada a frio) possui um efeito notável nas propriedades microestruturais das camadas formadas assim bem como nas suas espessuras.

Por outro lado, as constantes cinéticas determinadas por Ogurtani (1972) por substratos de Nb imersos em banho de alumínio líquido (*hot dipping*) foram de três a quatro ordem de grandeza superiores às constantes cinéticas de crescimento determinadas neste estudo considerando as mesmas temperaturas. Uma das limitações cinéticas que podem induzir o crescimento lento determinado para o crescimento de NbAl<sub>3</sub> usando pack cementation em comparação ao hot dipping, é a difusão no estado gasoso dos haletos transportando o Al para a superfície do substrato.

Nas temperaturas consideradas aqui (750, 850, 900 e 950°C), podemos assumir como significativa a contribuição da difusão nos contornos de grãos. De fato, é geralmente assumido que a difusão no volume é predominante quando a temperatura do tratamento é superior a dois terços da temperatura de fusão do composto. Neste estudo, os tratamentos de aluminização foram realizados para temperaturas tais que a razão  $T/T_f$  está entre 0,5 e 0,61 para o composto NbAl<sub>3</sub>, entre 0,54 e 0,64 para TaAl<sub>3</sub>, entre 0,60 e 0,79 para VAl<sub>3</sub> e entre 0,56 e 0,67 para Mo<sub>3</sub>Al<sub>8</sub>. Com relação a esses valores, pode-se supor que a difusão em volume seja parcialmente predominante na faixa de temperatura estudada. Isso parece particularmente verdadeiro para estes compostos para a qual o crescimento equivale torna muito significativa com uma fração dos contornos de grãos particularmente alta.

Em relação à mobilidade dos elementos nas estruturas com um teor de Al superior à 70 at. %, é fortemente provável que seu crescimento é dominado pela difusão rápida do Al. As estruturas cristalográficas dos compostos NbAl<sub>3</sub>, VAl<sub>3</sub>, TaAl<sub>3</sub>

e  $\text{Mo}_3\text{Al}_8$  são marcadas pelo fato que os átomos de Al são cercados por aproximadamente  $2/3$  de átomos de Al e  $1/3$  de átomos de MR. Assim, é lógico de pensar que os átomos de Al podem trocar de posição nestas estruturas sem quebrar sua simetria cristalográfica. No caso adverso, uma difusão rápida de Nb necessita que a simetria do cristal esteja quebrada para possibilitar seu movimento o que deveria em teoria envolver altas energias de ativação.

## 6 CONCLUSÃO

Substratos de metais refratários (Mo Ta V e Nb) foram revestidos por pack cementation em vista de estudar a cinética de crescimento dos intermetálicos previstos pelos diagramas de fases binários. A técnica usada neste trabalho foi efetiva somente para revestir o substrato de Mo, enquanto para os outros substratos dificuldades de crescimento e/ou de nucleação foram observados para as temperaturas de 750 e 850°C. Os coeficientes de difusão foram determinados usando uma abordagem puramente difusional através do modelo desenvolvido por Wagner. Neste modelo os coeficientes de interdifusão são determinados diretamente a partir de medidas de espessura em função do tempo, evitando as complicações ligadas à determinação do plano de contato inicial (plano de Matano) e a impossibilidade de aplicar os formalismos de Boltzmann para os compostos estequiométricos. No caso dos substratos de Nb, Ta, e Mo a região de interdifusão (revestimento) é composta de uma camada única de fases ricas em Al conforme descrito nos resultados deste trabalho. Para o substrato de V, a região de interdifusão é constituída por três camadas que são  $VAl_3$ ,  $V_5Al_8$  e  $V_{ss}$ . Altas energias de ativação para o crescimento por interdifusão dos compostos  $V_{ss}$  e  $Mo_3Al_8$  foram de 245 e 243 kJ/mol respectivamente, para as fases  $NbAl_3$  e  $NbAl_3$  valores de 75 e 113 kJ/mol respectivamente foram determinados, enquanto para a fase  $V_5Al_8$  possui uma energia de ativação por volta de 173 kJ/mol.

## REFERÊNCIAS

- AGÜERO, A; GONZALEZ, V; MUELAS, L. Diffusion stable aluminide coatings: Behaviour under steam and oxy-fuel fire-side conditions at 650 °C and accelerated diffusion tests at 900 °C. **Surface & coatings technology**, v. 350, p. 119-127, 2018.
- ASHKENAZI, Dana. How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives. **Technological forecasting and social change**, Telavive, v. 143, n. Março, p. 101–113, 2019.
- BALLUFI, R.W. On the determination of diffusion coefficients in chemical. **Acta metallurgica**, v.8, p. 871 -873, 1960.
- BAUCCIO, Michael; "Metal de refração". **ASM International**. v. 3 p. 120–122.,1993
- BIANCO, R.;RAPP, R. A. Pack cementation aluminide coatings on superalloys: codeposition of Cr and reactive elements. **Journal of the electrochemical society**, v.140, p. 1181 – 1190, 1993.
- BIANCO, R; RAPP, R.A. Metallurgical and ceramic coatings, Ed. K.H. Stern, London, **Chapman&Hall**, 1996.
- BOLTZMANN, L. Zur integration der diffusionsgleichung bei variabeln. **Annalen der physik**, v. 53, p. 959 – 964, 1894.
- BOONE D. H; GOWARD, W. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. **Oxidation of metals**, v. 3, p. 475 – 495, 1971
- BOULESTEIX, C; PEDRAZA, F. Characterisation of aluminium diffusion coatings elaborated on austenitic stainless steels and on ferritic-martensitic steels. **Surface & coatings technology**. v. 339, p. 27 – 33, 2018.
- BUSCAGLIA, V; TAMBURINI, U.A. On the diffusional growth of compounds with narrow. **Acta materialia**, v. 50, p.525 – 535, 2002.
- CALLISTER, WILLIAM D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Brasil: LTC livros técnicos e científicos editora Ltda, 2016.
- CAVES, R.M; LEVINE, S.R. Thermodynamics and kinetics of Pack aluminide coating formation on IN-100. **Journal of the electrochemical society**, v.12, p. 1051 – 1064, 1974.

CHAIA, N. *et al.* On the interdiffusion in multilayered silicide coatings for the vanadium-based alloy V-4Cr-4Ti. **Journal of nuclear materials**, v. 484 p. 148 – 156, 2017.

CHAIA, N. *et al.* The ability of silicide coating to delay the catastrophic. **Journal of nuclear materials**, v. 457, p. 124 – 129, 2015.

CHAIA, N. *et al.* Multi-layered silicides coating for vanadium alloys for generation IV reactors. **Surface & coatings technology**, v. 206, p. 4594 – 4600, 2012.

CHEN, W. *et al.* Effects of reactive element oxides on the isothermal oxidation of  $\beta$ -NiAl coatings fabricated by spark plasma sintering. **Surface & coatings technology**, v. 357, p. 322 – 331, 2019.

CUPID, D.M. *et al.* Thermodynamic assessment of the Al–Mo system and of the Ti–Al–Mo System from 0 to 20 at.% Ti. **Intermetallics**. V.18, p. 1185 -1196, 2010.

DIMIDUK, D.M; MENDIRATTA, M. G; SUBRAMANIAN, P. R. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys . **Journal of metals**, v. 48, p. 33 – 38, 1996.

DIPAK, K; SURJENDU, B. S; ZAFIR, A. Das. Refurbishment of thermally degraded diffusion Pt-aluminide (PtAl) bond coat on a Ni-base superalloy. **Surface & coatings technology**, v. 354, p. 101 – 111, 2018.

DOUGLASS, D, L; GLESSON, B; WANG, G. Phenomenological treatment of multilayer growth. **Oxidation of metals**, v. 31, p. 415 – 429, 1989.

DU, Y; SCHMID-FETZE, R. Thermodynamic modeling of the Al-Ta system. **Journal of phase equilibria**, v.174, p. 311 – 324, 1996.

EMSLEY, Jonh. **Nature's building blocks**. Reino Unido: Oxford University Press, 2001 p. 262 – 266,

FREISE, V; SAUER, F. Diffusion in binary mixtures with volume change. **Zeitschrift für elektrochemie**, v.66, p. 353 - 363, 1962.

GALERIE, A ; **Traitements de surfaces en phase vapeur**. Paris : Hermès, Science Publications, 2002.

GEIB, F.D; RAPP, R.A. Simultaneous chromizing — Aluminizing coating of low-alloy steels by a halide-activated, pack-cementation process. **Oxidation of metals**, v.40, p. 213 – 228, 1993.

GELL, M; JORDAN, E. H; PADTURE, N.P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. **Science**, v. 296, p. 280 – 284, 2002.

GONG, W. *et al.* Thermodynamic reassessment of the Al – V system. **Zeitschrift für metallkunde**, v.951, p. 978 – 986, 2004.

HSU, H S. The formation of multilayer scales on pure metal, **Oxidation of metals**, v. 26, p. 315 – 332, 1986.

KIDSON, G.V. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems. **Journal of nuclear materials**, v. 3, p. 21 – 29, 1961.

KNITTEL, S. *et al.* Development of silicide coatings to ensure the protection of Nb and silicide composites against high temperature oxidation. **Surface & coatings technology**, v. 235, p. 401 – 406, 2013.

MACKENZIE, D. **Scott. handbook of aluminum**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

MATANO, C. The decisive contributions by L. Boltzmann and C. Matano to the quantitative analysis of diffusion phenomena. **Japanese journal of physics**, v. 8, p. 109 – 113, 1933.

MATHERS, Gene. **The welding of aluminium and its alloys**. Florida: Woodhead Publishing Ltd, 2002

OGURTANI, T. Kinetics of diffusion in the Nb-Al system. **Metallurgical transactions**, v. 3, p. 425–429, 1972.

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

PAUL, A ; ROY, S. Diffusion in tungsten suicides. **Intermetallics**, v. 37, p. 83 – 87, 2013.

PAUL, A; SANTRA, S. Diffusion of components via different modes during growth of the A15-V3Ga phase. **Philosophical magazine letters**, v.94, p. 487 – 494, 2014.

PAUL, A; SANTRA, S; SUWAS, S. Effect of Nb orientation and deformation on the growth of Nb 3 Sn intermetallic superconductor by bronze technique. **Philosophical magazine letters**, v. 95, p. 504 – 510, 2015.

PEREPEZKO, J. H; SAKIDJA, R. Oxidation-resistant coatings for ultra-high-temperature refractory Mo-based alloys. **Journal of metals**, v. 62, p. 13, 2010.

PEREPEZKO, J.H. The Hotter the Engine, the Better. **Science**, v. 326, p. 1068 – 1069, 2009.

PI. J; SHAO,W ; Zhou,C. Microstructural evolution and interdiffusion behavior of Mo-Si-B coating on Nb-Si based alloy. **Intermetallics**, v. 95, p. 150 – 156, 2018.

SLAMA; A. VIGNES, J. Coating of niobium and niobium alloys with aluminium: Part II. Hot-dipped coatings. **Less-common metals**, v. 24, p 1 – 21, 1971.

SLAMA, A; . VIGNES, J. Failure mechanisms of aluminide and silicide coatings on a niobium alloy subjected to thermal cycling in air. **Less-common metals**, v. 23, p 375 – 393, 1971.

STARK, J.P. An invariant of diffusion in binary systems. **Acta metallurgica**, v. 14, p. 228 – 229, 1966.

WAGNER, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systemsUtilization of the result de l'etude des couples de diffusion de systemes binaires a une phase et a plusieurs phasesThe evaluation of the data measured on diffusion pairs of binary single-phase and multiphase systems **Acta metallurgica**, v. 17, p. 99 – 107, 1933.

WANG, C. *et al.* Oxidation behavior and mechanism of MoSi<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating fabricated by supersonic atmospheric plasma spraying. **Applied surface science**, v. 439, p. 1111 – 1118, 2018.

WANG, J. *et al.* Suppressing the formation of SRZ in a Ni-based single crystal superalloy by RuNiAl diffusion barrier. **Progress in natural science: materials international**, v. 22, p. 146 – 152, 2012.

WESTBROOK, J; ZHAO, J.C. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. **MRS Bulletin**, v. 28, p. 622 – 630, 2003.

WILLIAMS, D; RAPP, R.A; HIRTH, J.P. Multilayer diffusional growth in silver-zinc alloys. **Metall trans A** , v.12, p 639 - 652, 1981.

WILSON, W. J. **Behaviour of Refractory Metals**, California: Stanford University Press, 1965. V.1.

WITUSIEWICZ, V.T. *et al.* The Al–B–Nb–Ti system: IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems. **Journal of alloys and compounds**, v.472, p. 133 – 161, 2009.

YUREK, G.J; HIRTH, J.P ; RAP, R.A ;. The formation of two-phase layered scales on pure metals. **Oxidation of metals**, v. 8, p. 265 – 281, 1974.