

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS DE MoSi_2 SOBRE O NÍÓBIO POR LASER CLADDING PARA PROTEÇÃO OXIDATIVA EM ALTA TEMPERATURA

Rodrigo Andrade Paes¹; Paulo Paiva Oliveira Leite Dyer²; Getúlio de Vasconcelos³;

Kátia Regina Cardoso⁴

¹ Instituto de Estudos Avançados. (ranpaes@yahoo.com.br).

² Instituto de Estudos Avançados. (paulo_dyer@yahoo.com).

³ Instituto de Estudos Avançados. (getuliovas@gmail.com).

⁴ Universidade Federal de São Paulo. (krcardoso@unifesp.br).

Resumo: O nióbio puro apresenta elevado ponto de fusão ($\sim 2468^\circ\text{C}$), boa estabilidade mecânica em temperaturas elevadas e baixa densidade relativa entre os metais refratários, sendo um candidato para componentes aeroespaciais, como tubeias, elementos de sistemas de proteção térmica e estruturas submetidas a aquecimento aerodinâmico intenso. Entretanto, sua aplicação em atmosferas oxidantes é severamente limitada pela formação rápida do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) acima de aproximadamente $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Esse óxido é poroso, mecanicamente instável e apresenta elevada taxa de crescimento, o que favorece o trincamento e a degradação progressiva do substrato. Nesse contexto, o dissiliceto de molibdênio (MoSi_2) constitui uma alternativa promissora para a proteção termoquímica do nióbio, pois combina estabilidade estrutural e resistência à oxidação na faixa de $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$, associadas à formação de uma camada protetora contínua de dióxido de silício (SiO_2), que atua como barreira difusional ao transporte de oxigênio e pode apresentar comportamento autorregenerativo sob exposição a agentes oxidantes. Com base nessas premissas, investigou-se o desenvolvimento de uma rota integrada de engenharia de superfície baseada na deposição de revestimentos de MoSi_2 sobre o nióbio por *laser cladding*, precedida de modificação superficial por *laser* pulsado de nanossegundos, visando promover uma ancoragem metalúrgica eficiente, controlar a diluição e favorecer a formação de zonas intermetálicas com gradientes por difusão. Inicialmente, o pó pré-sintetizado de MoSi_2 foi caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise granulométrica, confirmando uma composição monofásica predominante e morfologia compatível com o processamento por fusão localizada. A superfície do nióbio foi modificada por *laser* pulsado, mediante controle da fluência energética e da fração de área estruturada, promovendo a limpeza, a remoção de óxidos superficiais e a texturização controlada, com potencial influência sobre a molhabilidade e a ancoragem do revestimento. A deposição foi realizada por *laser* Yb:fibra (1,5 kW), sob parâmetros ajustados de potência e velocidade de varredura, com pré-deposição de pós de MoSi_2 em alojamentos usinados, para assegurar espessura geométrica reprodutível e controle do aporte térmico. As amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva, para análise microestrutural, caracterização da interface revestimento-substrato e identificação de gradientes químicos, além de ensaios de microdureza Vickers ao longo da superfície e da seção transversal. Os resultados indicaram a formação de uma camada externa contínua rica em MoSi_2 , associada a uma região interfacial compatível com a formação difusional

de fases do tipo Nb_5Si_3 , configurando uma transição composicional progressiva entre o revestimento e o substrato. A microestrutura apresentou continuidade da camada, ausência de delaminação macroscópica e interface coesa. Os ensaios de microdureza indicaram um incremento significativo da dureza superficial em comparação ao substrato, evidenciando o efeito combinado da fase intermetálica e da zona de difusão na melhoria da resposta mecânica. Dessa forma, a integração entre a modificação superficial por *laser* pulsado e a deposição do revestimento de $MoSi_2$ por *laser cladding* demonstrou ser uma rota viável para a proteção superficial do nióbio, apresentando coerência microestrutural e integridade interfacial compatíveis com aplicações aeroespaciais em ambientes oxidantes de alta temperatura.

Palavras-chave: Nióbio puro; Dissiliceto de molibdênio ($MoSi_2$); *Laser cladding*; Engenharia de superfície; Proteção oxidativa em alta temperatura.

DEVELOPMENT OF MoSi₂ COATINGS ON NIOBIUM BY LASER CLADDING FOR HIGH-TEMPERATURE OXIDATION PROTECTION

Rodrigo Andrade Paes¹; Paulo Paiva Oliveira Leite Dyer²; Getúlio de Vasconcelos³;

Kátia Regina Cardoso⁴

¹ Institute for Advanced Studies. (ranpaes@yahoo.com.br).

² Institute for Advanced Studies. (paulo_dyer@yahoo.com).

³ Institute for Advanced Studies. (getuliovas@gmail.com).

⁴ Federal University of São Paulo. (krcardoso@unifesp.br).

Abstract: Pure niobium exhibits a high melting point (~2468 °C), good mechanical stability at elevated temperatures, and relatively low density compared to other refractory metals, making it a candidate for aerospace components such as nozzles, thermal protection system elements, and structures subjected to intense aerodynamic heating. However, its application in oxidizing atmospheres is severely limited by the rapid formation of niobium pentoxide (Nb₂O₅) above approximately 500–600 °C. This oxide is porous, mechanically unstable, and exhibits a high growth rate, which promotes cracking and progressive substrate degradation. In this context, molybdenum disilicide (MoSi₂) constitutes a promising alternative for the thermochemical protection of niobium, as it combines structural stability and oxidation resistance in the 1000–1300 °C range, associated with the formation of a continuous protective silica (SiO₂) layer that acts as a diffusion barrier to oxygen transport and may exhibit self-healing behavior under oxidizing conditions. Based on these premises, this study investigated the development of an integrated surface engineering route based on the deposition of MoSi₂ coatings on niobium via laser cladding, preceded by surface modification using nanosecond pulsed laser processing, aiming to promote efficient metallurgical bonding, control dilution, and favor the formation of intermetallic zones with diffusion gradients. Initially, the pre-synthesized MoSi₂ powder was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and particle size analysis, confirming a predominantly single-phase composition and morphology compatible with localized melting processes. The niobium surface was modified by pulsed laser processing through controlled energy fluence and structured area fraction, promoting cleaning, removal of surface oxides, and controlled texturing, with potential influence on wettability and coating adhesion. Deposition was performed using a Yb: fiber laser (1.5 kW), under controlled power and scan speed parameters, with pre-placement of MoSi₂ powders in machined grooves to ensure reproducible geometric thickness and control of heat input. The samples were evaluated by scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy for microstructural analysis, coating–substrate interface characterization, and identification of chemical gradients, in addition to Vickers microhardness testing along the surface and cross-section. The results indicated the formation of a continuous outer layer rich in MoSi₂, associated with an interfacial region consistent with the diffusion-driven formation of Nb₅Si₃-type phases, establishing a progressive compositional transition between the coating and the substrate. The microstructure exhibited layer continuity, absence of

macroscopic delamination, and a cohesive interface. Microhardness results revealed a significant increase in surface hardness compared to the substrate, highlighting the combined effect of the intermetallic phase and diffusion zone on improving mechanical response. Thus, the integration of pulsed laser surface modification and MoSi₂ coating deposition via laser cladding proved to be a viable route for surface protection of niobium, demonstrating microstructural coherence and interfacial integrity compatible with aerospace applications in high-temperature oxidizing environments.

Keywords: Pure niobium; Molybdenum disilicide (MoSi₂); Laser cladding; Surface engineering; High-temperature oxidation protection.