

Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

TRABALHO DE FORMATURA

*Completação da Oxidação em Altas Temperaturas
ao Ar de Ligas Experimentais dos Sistemas Fe-Nb e
Fe-Ta*

Nicanor Moniz Novaes Rocha
Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório
Co- Orientador: Marcelo de Castro Rebello

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS.....	4
2.2. MECANISMOS DE OXIDAÇÃO	5
2.2.1. TEORIA DA OXIDAÇÃO DE WAGNER	6
2.2.2. TAXAS DE OXIDAÇÃO	9
2.3. OXIDAÇÃO DE LIGAS	10
2.3.1. OXIDAÇÃO INTERNA(PARA UMA LIGA BINÁRIA QUE FORMA SOLUÇÃO MONOFÁSICA).....	11
2.3.2. TRANSIÇÃO DA OXIDAÇÃO INTERNA PARA A OXIDAÇÃO EXTERNA.....	11
2.3.3. TENSÃO E RELAXAMENTO NOS ÓXIDOS	11
2.4. OXIDAÇÃO DE LIGAS Fe-Nb	11
2.4.1. COMPORTAMENTO EM BAIXAS PRESSÕES DE OXIGÊNIO (10^{-20} ATM).....	11
2.4.2. COMPORTAMENTO EM ALTAS PRESSÕES DE OXIGÊNIO(OU O ₂ PURO)(1 ATM).....	11
2.5. OXIDAÇÃO DE LIGAS Fe-Ta.....	11
2.5.1. LIGAS COBALTO –TÂNTALO-CARBONO	11
3. OBJETIVOS.....	11
4. PARTE EXPERIMENTAL	11
4.1. MATERIAIS.....	11
4.1.1. FURAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	11
4.1.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	11
4.2. ENSAIO DE OXIDAÇÃO	11
4.2.1. ENSAIO DE OXIDAÇÃO.....	11
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
5.1. ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	11
5.1.1. LIGA Fe-15%Ta OXIDADA AO AR	11
5.1.2. LIGA Fe-30%Ta OXIDADA AO AR	11
5.1.3. LIGA Fe-15%Nb OXIDADA AO AR	11
5.1.4. LIGA Fe-30%Nb OXIDADA AO AR	11
5.2. OBTENÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	11
6. CONCLUSÕES	11
7. BIBLIOGRAFIA.....	11

1. Introdução

O interesse no desenvolvimento de ligas que sejam resistentes à oxidação em condições de elevada temperatura vem crescendo nas últimas décadas. Os materiais mais usados em aplicações que funcionam em temperaturas elevadas são formados tradicionalmente por Fe, Ni ou Co como metais base ligados a Al, Cr ou Si. Estas ligas formam óxidos de seus solutos que são estáveis e apresentam crescimento lento, como o Cr_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 respectivamente, os quais são eficazes barreiras ao prosseguimento da oxidação.

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente tem levado inúmeros processos industriais (principalmente aqueles cuja fonte de energia é a queima de combustíveis fósseis) a operarem em ambientes onde vigoram baixas pressões parciais de oxigênio. O objetivo é diminuir a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), causadores da chuva ácida, pois reagem com as gotas de chuva, precipitando como ácido nítrico e sulfúrico, respectivamente.

Esta técnica consegue, efetivamente, diminuir as emissões dos óxidos NO_x e SO_x . Mas quando se diminui a pressão parcial de oxigênio, aumenta-se proporcionalmente a pressão parcial de enxofre, proveniente do combustível fóssil utilizado. Desta forma, os materiais que, geralmente, apresentam uma boa resistência à corrosão, passam a ter um comportamento insatisfatório sob esta atmosfera redutora.

Essa nova atmosfera com elevada pressão parcial de enxofre é bastante agressiva para estes materiais geralmente empregados em altas temperaturas⁽¹⁰⁾. Isto se deve ao fato de que estes materiais possuem uma forte tendência de produzirem sulfetos de Fe, Ni ou Co, mesmo que metais como Cr e Al sejam capazes de formar óxidos. Portanto, a velocidade de

formação destes sulfetos é maior que a velocidade de formação dos óxidos. Mesmo que a composição e temperatura do gás sejam ajustadas de forma que permitam a formação de uma camada protetora de Cr_2O_3 e/ou Al_2O_3 na superfície, pode ocorrer um processo conhecido como “breakaway corrosion”. Este processo consiste no aparecimento de sulfetos sob ou sobre a camada protetora de óxido e, uma vez iniciada, leva à rápida deterioração do material.

A solução é pesquisar e desenvolver novas ligas capazes de trabalharem nestas novas condições de atmosferas agressivas.

Alguns metais refratários como Nb e Ta, entre outros, apresentam uma boa resistência à sulfatação, porém, possuem uma péssima resistência à oxidação em ambientes onde há alta pressão parcial de oxigênio.

Fazer uma combinação dos metais tradicionais com os metais refratários representa uma boa probabilidade de se obter materiais que resistam à atmosferas compostas pela mistura destes dois gases ($\text{S}_2 + \text{O}_2$). Assim os metais refratários devem ser capazes de formar uma camada externa protetora composta pelo sulfeto e/ou óxido inferior deste metal.

Desta forma, este trabalho tem o objetivo de estudar e comparar as taxas de oxidação das seguintes ligas: Fe-15%Nb, Fe-30%Nb, Fe-15%Ta e Fe-30%Ta. O método utilizado p/ a oxidação das ligas foi o do monitoramento contínuo do ganho de massa, com o uso da TGA (thermogravimetric analyser). Todas as ligas foram oxidadas nas temperaturas de 650 e 750°C e os dados obtidos serviram para complementar trabalhos já realizados nas temperaturas de 600, 700 e 800°C ao ar também.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

Estas ligas são ligas experimentais que estão sendo estudadas pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais com o intuito de torna-las ligas aplicáveis em componentes industriais, submetidos a condições sub-estequiométricas em relação ao oxigênio, com melhora na resistência a corrosão com relação as ligas atualmente utilizadas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fundamentos termodinâmicos

Para que se possa compreender melhor o mecanismo de oxidação em altas temperaturas é necessário determinar se um certo componente do metal ou da liga pode ou não reagir com um dado componente de fase gasosa ou fase condensada⁽⁴⁾.

Uma das ferramentas utilizadas na análise destes problemas, que permite prever de forma simples e concisa os possíveis produtos de reação, é a utilização do equilíbrio termodinâmico. Além disto, a complexidade do fenômeno de oxidação a alta temperatura geralmente exige que a análise termodinâmica seja representada graficamente⁽⁴⁾.

A Segunda lei da termodinâmica permite determinar se uma determinada reação ocorrerá ou não. Como as condições encontradas em reações a alta temperatura geralmente são de temperatura constante, a Segunda lei será melhor escrita em termos de energia livre de Gibbs⁽⁴⁾.

$$G = H - TS \quad (1)$$

onde H é a entalpia e S a entropia do sistema. Sob estas condições, para a seguinte reação química:



sendo ΔG a variação de energia livre de Gibbs desta reação teremos:

$$\Delta G = c\Delta G_C + d\Delta G_D - a\Delta G_A - b\Delta G_B \quad (3)$$

sendo ΔG_A a energia livre padrão de formação do composto A e assim por diante. A segunda lei da termodinâmica determina:

- ✓ $\Delta G < 0$: reação espontânea
- ✓ $\Delta G = 0$: equilíbrio
- ✓ $\Delta G > 0$: processo termodinamicamente impossível.

A expressão que nos dá o ΔG é⁽⁴⁾:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) \quad (4)$$

onde ΔG° é a variação da energia livre quando todas as espécies presentes estão no estado padrão e a é a atividade termodinâmica, a qual significa o quanto um dado elemento está deslocado de seu estado padrão. Se o componente for gasoso, a atividade pode ser escrita como⁽⁴⁾:

$$a_i = p_i \quad (5)$$

onde p_i é a pressão de vapor para fases condensadas ou pressão parcial para fases gasosas, porém, esta propriedade só é válida se o gás apresentar comportamento semelhante ao ideal (em altas temperaturas e pressões relativamente baixas).

Em caso de termos um estado de equilíbrio ($\Delta G = 0$) a equação 4 fica reduzida a⁽⁴⁾:

$$\Delta G = -RT \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)_{eq} \quad (6)$$

A equação entre parênteses é a constante de equilíbrio (K) e é usada para descrever o estado de equilíbrio do sistema.

2.2. Mecanismos de Oxidação

Levando-se em conta a seguinte equação: $M_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = MO_{(s)}$ é óbvio que o produto sólido da reação ficará entre os dois reagentes da seguinte forma⁽⁴⁾:

M	MO	O ₂
Metal	Óxido	Gás

Para que a reação possa prosseguir, um ou ambos os reagentes devem penetrar na camada de óxido, isto é, o metal deve ser transportado através do óxido até a interface óxido-gás e reagir ali, ou o oxigênio deve ser transportado até a interface óxido-metal e reagir neste local⁽⁴⁾.

Pode-se, então, concluir que os mecanismos pelos quais os reagentes atravessam a camada de óxido, são uma parte fundamental dos mecanismos de oxidação a alta temperatura⁽⁴⁾.

2.2.1. Teoria da oxidação de Wagner

Já foi visto que para o processo de oxidação prosseguir, em condições onde os dois reagentes estão separados por uma camada de óxido (produto da reação), é necessário postular que o processo de transporte iônico e eletrônico através do óxido é acompanhado pela reação de ionização das interfaces e formação de um novo óxido num local onde a posição depende se cátions e/ou ânions são transportados através da camada de óxido.

Utilizando este modelo muito simples, e fazendo considerações ainda mais simples, Wagner foi capaz de desenvolver sua teoria de oxidação a altas temperaturas para metais. Na verdade, a teoria descreve o comportamento da oxidação somente para os casos onde a difusão de íons é determinante e sob condições altamente idealizadas.

Assumindo que o transporte iônico através da camada de óxido crescente controle a taxa de oxidação e que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido em cada interface, o processo pode ser analisado como mostra o esquema à seguir:

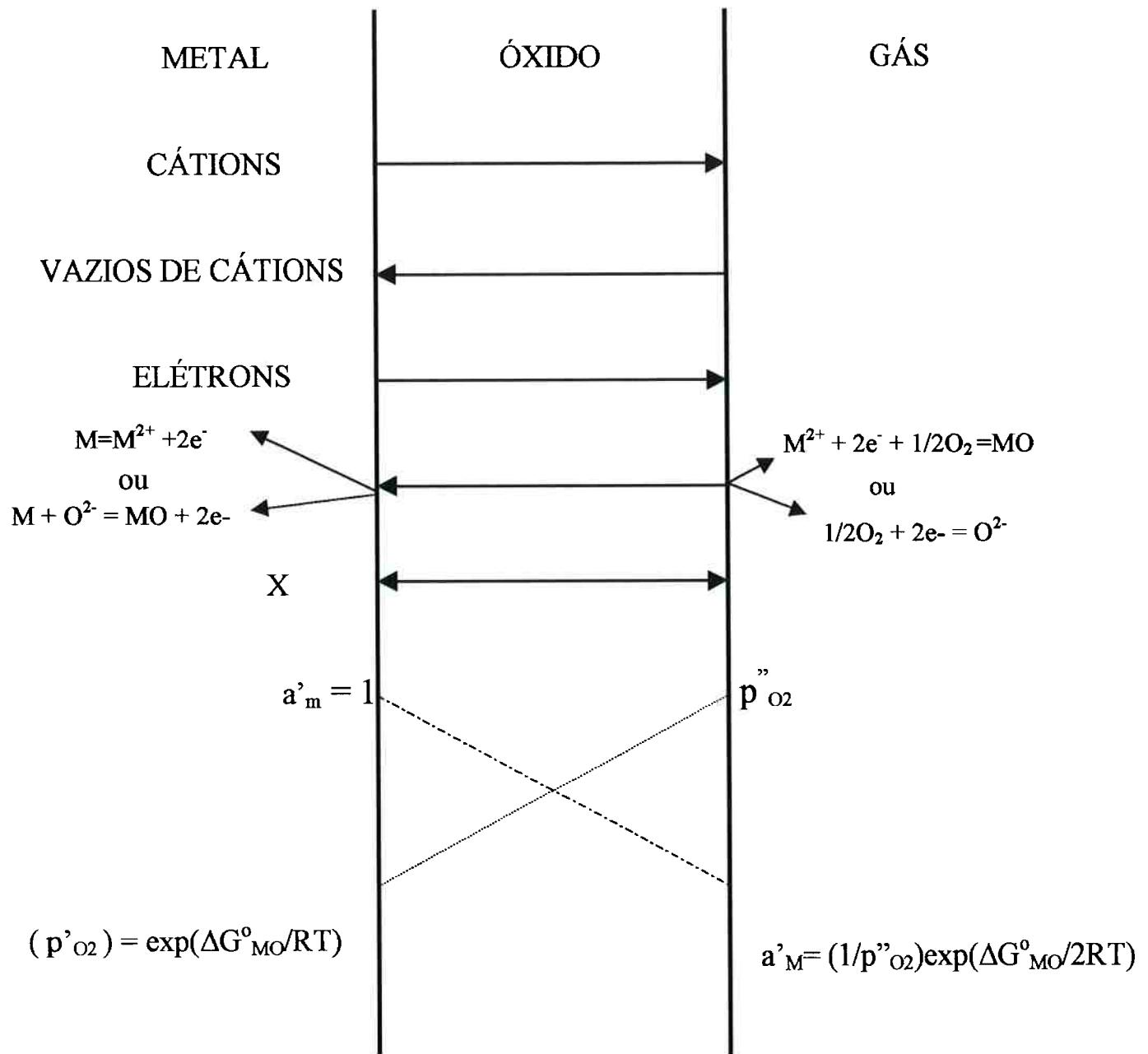


Figura 2.1 – representação da formação da camada de óxido .

A figura 2.1 mostra as condições para as quais a teoria é válida.

Tem-se as seguintes suposições:

1. A camada de óxido é compacta e perfeitamente aderente;

2. A migração de elétrons ou íons através da camada de óxido é a etapa que controla o processo;
3. equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as interfaces metal-óxido e gás-óxido;
4. A camada de óxido mostra apenas pequenas variações da estequiometria;
5. equilíbrio termodinâmico é estabelecido localmente no interior da camada de óxido;
6. A solubilidade do oxigênio no metal pode ser desprezada;

Como é assumido que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido nas interfaces metal-óxido e gás-óxido, os gradientes de atividade do metal e o do não metal estão estabilizados através da camada. Assim, íons de metal e de oxigênio tendem a migrar através da camada em sentidos opostos. Como estes íons estão carregados, a migração provocará a formação de um campo elétrico na camada de óxido, resultando no transporte de elétrons do metal até a atmosfera através do óxido para estabelecer o equilíbrio eletrônico. A taxa de migração relativa dos cátions, ânions e elétrons são balanceadas para que não ocorra nenhuma transferência de carga de rede através da camada de óxido, como resultado da migração iônica.

Como os íons são partículas carregadas, eles responderão por ambos os gradientes de potencial químico e elétrico, que juntos proporcionam a força para a difusão iônica.

2.2.1.1. Compostos Iônicos Não-Estequiométricos

Quando os compostos não são de natureza estequiométrica, a sua relação entre metais e não-metais não é exatamente igual àquela fornecida pela correspondente fórmula química. Para isto, assume-se que tanto o cátion como o ânion possuem valências variáveis. É muito

mais provável que o metal ou cátion apresente valência variável⁽⁴⁾.

Os compostos iônicos não-estequiométricos são semicondutores e devem apresentar comportamento negativo ou positivo⁽⁴⁾:

- ✓ Semicondutores Negativos ou Tipo n: esta classificação refere-se ao fato de a carga elétrica ser transferida por condutores negativos. Isto ocorre quando se tem um excesso de cátions ou uma deficiência de ânions⁽⁴⁾;
- ✓ Semicondutores Positivos Tipo p: neste caso, a transferência de carga é efetuada por condutores positivos. Tal fato é decorrente de uma deficiência de cátions ou excesso de ânions⁽⁴⁾.

2.2.2. Taxas de Oxidação

A taxa de oxidação é, na realidade a medida da velocidade da reação que pode ser determinada pela medição de um dos seguintes métodos⁽³⁾:

- ✓ Consumo do metal;
- ✓ Consumo de oxigênio;
- ✓ Produção de Óxido;



Existem vários comportamentos que regem a cinética da reação de oxidação, sendo, os mais importantes os seguintes⁽⁴⁾:

- ✓ Taxa Linear: a velocidade de formação da camada de óxido é linearmente dependente do tempo, sendo dada por:

$$X = K_1 t \quad (8)$$

onde x é a espessura da camada de óxido e K_1 a taxa linear da reação. A lei linear é comum em metais onde a taxa de oxidação é controlada por reações superficiais ou pela difusão da fase gasosa;

- ✓ Taxa Parabólica: esta lei ocorre quando a velocidade de formação da camada de óxido é inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo:

$$X^2 = 2k_p t \quad (9)$$

onde K_p é a taxa parabólica da reação. Ocorre em metais onde a difusão pelo óxido é a etapa controladora do processo;

- ✓ Lei da Taxa Logarítmica: ocorre quando os metais são oxidados em baixas temperaturas (até 400°C) ou com formação de filmes delgados (< a 1000 Å). É uma reação inicialmente rápida que reduz ligeiramente para uma reação bastante lenta. A Lei da Taxa Logarítmica é dada por⁽⁴⁾:

$$x = K_{\log} \log(t + t_0) + A \quad (\text{lei logarítmica direta}) \quad (10)$$

e

$$(1/x) = B - K_{il} \log t \quad (\text{lei logarítmica inversa}) \quad (11)$$

onde A , B , t_0 , K_{\log} e K_{il} são constantes em temperatura constante.

2.3. Oxidação de Ligas

O processo de oxidação de ligas possui uma complexidade maior que o processo de

oxidação de metais puros pelos seguintes motivos:

- ✓ Os metais presentes nas ligas possuem diferentes afinidades com o oxigênio, proveniente das diferentes energias livres de formação de óxidos;
- ✓ Pode existir a formação de óxidos duplos;
- ✓ Existência de graus de solubilidade sólida entre os metais;
- ✓ A mobilidade dos elétrons de cada elemento presente na liga são diferentes;
- ✓ Os elementos da liga possuem diferentes difusividades no óxido;
- ✓ A dissolução de oxigênio na liga pode resultar em uma precipitação sub-superficial de óxidos de um ou mais elementos de liga (oxidação interna);

2.3.1. Oxidação interna(Para uma liga binária que forma solução monofásica)

A oxidação interna é um processo que resulta da difusão do oxigênio no interior da liga e causa uma precipitação sub-superficial de óxidos de um ou mais elementos de liga, mantendo metálico um outro elemento⁽⁴⁾.

As condições necessárias para que ocorra este tipo de oxidação são⁽⁴⁾:

- ✓ ΔG° de formação (por mol de O_2) do óxido solubilizado, BO_v , deve ser mais negativo

que o ΔG° de formação (por mol de O_2) do óxido do metal base;

- ✓ ΔG° da reação : $B + vO = BO_v$ deve ser negativo. Deste modo, o metal de base deve ter uma solubilidade e difusividade de oxigênio suficiente o bastante para estabelecer a atividade requerida para o oxigênio dissolvido na frente de reação;
- ✓ A concentração de soluto da liga deve ser menor que a requerida para a transição de oxidação interna à externa;
- ✓ Não deve haver superfície de camada de óxido suficiente para impedir a dissolução do oxigênio na liga;

Na oxidação interna temos, primeiramente, o oxigênio difundindo-se no interior do metal base. O produto de solubilidade crítica, a_{BAO}^v , para a nucleação de precipitados é estabelecido na frente de reação pela difusão de oxigênio para o interior e pela difusão de cátions para fora. Num certo ponto, a concentração de soluto na liga não é suficiente para continuar suprindo o metal necessário ao crescimento dos óxidos precipitados. O crescimento subsequente só pode ocorrer por coalescimento dos precipitados⁽³⁾.

Muitos dos efeitos da oxidação interna, como o processo de corrosão e sua influência nas propriedades de uma liga, estão ligados à morfologia do precipitado óxido⁽⁴⁾.

Em geral, o tamanho da partícula de óxido é determinado pela competição entre a taxa de nucleação e a subsequente taxa de crescimento e coalescimento. Quanto maior o tempo que uma partícula tem para crescer entre a chegada de oxigênio e soluto em sua superfície e a próxima nucleação que consome soluto, maior será a partícula de óxido. Um posterior coalescimento pode ocorrer, mas este fenômeno será temporariamente desprezado. Desta

maneira, os fatores que favorecem altas taxas de nucleação implicarão em pequenas partículas e os que favorecem altas taxas de crescimento implicarão em partículas maiores⁽¹⁾.

Se a nucleação dos precipitados é controlada pela velocidade da frente de oxidação e o crescimento é controlado pelo intervalo de tempo disponível para o mesmo, o tamanho deve ser inversamente proporcional à velocidade da frente. Assim sendo, pode-se afirmar que a velocidade da frente de reação da zona de oxidação interna é dada por:

$$V = (dx/dt) = (N_o^{(s)} D_o / v N_B^{(0)}) x \quad (12)$$

onde x é profundidade da penetração da frente de reação, $N_o^{(s)}$ é a solubilidade de O_2 em A, D_o é a difusividade de O_2 em A e $N_B^{(0)}$ é a concentração inicial de soluto.

O tamanho dos óxidos internos será tanto maior quanto⁽⁴⁾:

- ✓ Maiores forem as profundidades de penetração da frente, x ;
- ✓ Maiores forem as concentrações de solutos, $N_B^{(0)}$;
- ✓ Menores forem as pressões parciais de oxigênio, p_{O_2} ;
- ✓ Maiores forem as temperaturas;
- ✓ Maior for a energia de interface partícula/matriz;
- ✓ Menos estáveis forem os óxidos: maior diferença de estabilidade entre os dois principais óxidos dos elementos da liga;

2.3.2. Transição da Oxidação Interna para a Oxidação Externa

Através da equação 12 podemos verificar que a velocidade de penetração da frente de oxidação diminui com o aumento de $N_B^{(0)}$ e com a diminuição de $N_o^{(s)}$ (isto é, decréscimo de p_{O_2}).

Assim, teremos uma concentração limite de soluto na liga: acima deste limite, a difusão de B para o exterior será grande o suficiente para formar uma camada contínua

protetora de BO_v que cessará a oxidação interna⁽¹⁾.

2.3.3. Tensão e Relaxamento nos Óxidos

A resistência à oxidação em alta temperatura requer o surgimento de uma barreira de óxido a qual venha a separar o metal do ambiente. A continuidade desta resistência depende da manutenção desta barreira de óxido. Assim, é importante que haja o relaxamento de tensões nos filmes óxidos, bem como também deve haver uma habilidade por parte da liga em reformar a camada de óxido protetora, se esta for retirada ou danificada.

As duas principais tensões que atuam no sistema liga/óxido são as tensões térmicas e as tensões de crescimento.

Os principais fatores responsáveis pelo surgimento de tensões de crescimento são:

- ✓ Diferenças de volume entre o óxido e o metal;
- ✓ Tensões epitaxiais;
- ✓ Tensões devido a defeitos pontuais;
- ✓ Mudança de composição na liga ou no óxido;
- ✓ Tensões de recristalização;
- ✓ Geometria do corpo de prova;

Mesmo que não surjam tensões enquanto o corpo de prova esta na temperatura de oxidação, estas surgirão durante o resfriamento devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do metal e do óxido. A magnitude desta tensão pode ser obtida pela seguinte expressão⁽⁵⁾ :

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox}\Delta T(\alpha_{ox} - \alpha_m)}{1 + 2 \left[\frac{E_{ox}t_{ox}}{E_m t_m} \right]} \quad (13)$$

Onde E = módulo de elasticidade;

α = coeficiente de expansão térmica;

t = espessura;

Sob a ação de tensões térmicas, o resultado é o desprendimento do óxido da superfície metálica⁽⁴⁾.

As tensões relacionadas ao crescimento e as tensões térmicas geradas durante a oxidação podem se acomodar através de uma série de mecanismos, dentre os quais convém citar⁽⁴⁾:

- ✓ Quebra do óxido;
- ✓ Desprendimento de lasca de óxido do substrato metálico;
- ✓ Deformação plástica do substrato;
- ✓ Deformação plástica do óxido;

2.4. Oxidação de Ligas Fe-Nb

Os óxidos gerados a partir da oxidação a alta temperatura de materiais metálicos podem assumir diferentes distribuições. É possível observar metais que se oxidam formando camadas externas, outros pela formação de uma camada interna, e aqueles que desenvolvem camadas internas e externas, simultaneamente. Para o sistema Fe-Nb é possível observar os três tipos de distribuição, de acordo com a atividade de oxigênio reinante no gás oxidante⁽⁵⁾.

A observação desta distribuição das camadas de óxidos desenvolvidas fornece valiosas informações sobre os mecanismos de oxidação atuantes. A formação de camada externa indica que houve difusão catiônica do metal para a interface óxido/gás, enquanto que, no caso

de desenvolvimento de camadas internas, o mecanismo de oxidação foi o de difusão aniónica (movimento do oxigênio em direção à interface metal/óxido). Uma situação intermediária ocorre quando coexistem camadas internas e externas, o que indica difusão ambipolar⁽⁵⁾.

2.4.1. Comportamento em Baixas Pressões de Oxigênio (10^{-20} atm)

O comportamento das ligas Fe-Nb é descrito com base nos experimentos executados em 600°C, 700°C e 800°C por Castro Rebello et al⁽⁶⁾. A figura 2.1 apresenta a curva cinética de oxidação para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb à 700°C e 800°C, respectivamente.

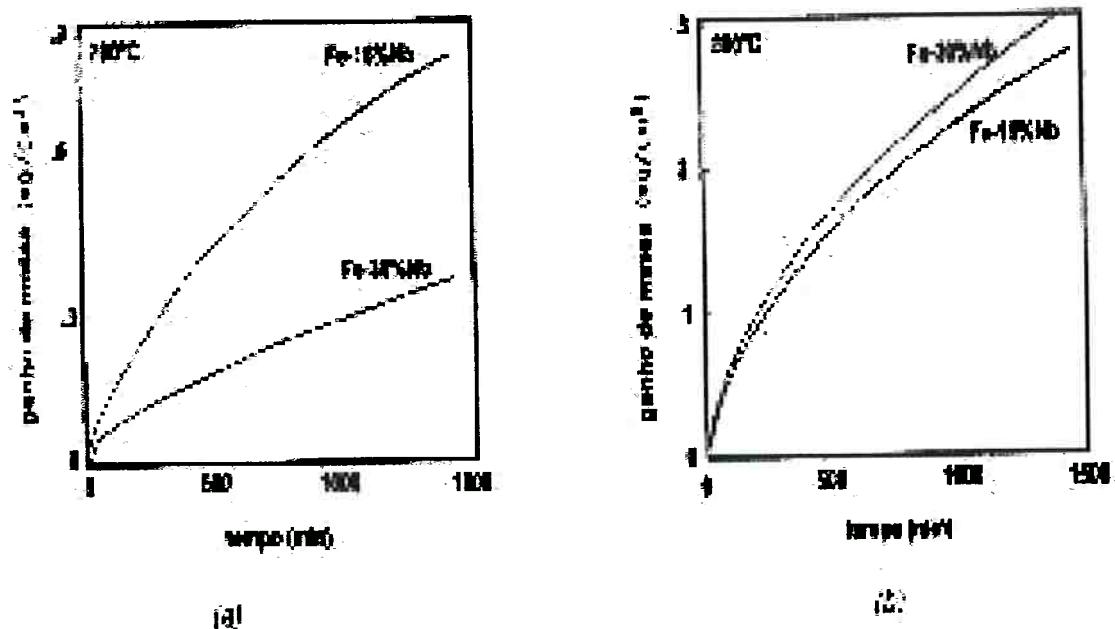


Figura 2.1.: Curvas cinéticas para ligas Fe-Nb em 10^{-20} atm de O_2 a (a) 700°C e (b) 800°C⁽⁶⁾.

As curvas cinéticas para as temperaturas de 700°C e 800°C mostraram, aproximadamente, um comportamento parabólico. A liga com menor teor de nióbio oxidou-se mais rapidamente a 700°C. Porém, a 800°C, a taxa de oxidação desta liga foi bastante próxima

à da liga Fe-30%Nb⁽⁶⁾. A tabela 2.1 mostra os valores aproximados da constante da taxa parabólica para as várias condições⁽⁶⁾.

T (°C)	Fe °	Fe – 15%Nb	Fe – 30% Nb
600	$2,7 \times 10^{-12}$		
700	$2,5 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-12}$
800	$5,9 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-10}$

Tabela 2.1. Constante da taxa parabólica em termos de ganho de massa($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) para a oxidação do ferro puro e das ligas Fe-Nb em 10^{-24} atm de O₂ a 600°C e 10^{-20} atm a 700°C e 800°C⁽⁶⁾.

Constatou-se que as fases formadas são: FeO, Fe₃O₄, óxidos de nióbio(NbO_x) e duplos óxidos (Fe_xNbO_y). A representação destes óxidos na forma geral deve-se ao fato da dificuldade em diferenciar os diversos tipos de compostos que são formados. Verificou-se que os óxidos de ferro formam-se somente a 600°C, enquanto que os demais óxidos se formam a 700°C e 800°C⁽⁷⁾.

O comportamento da liga Fe-15%Nb foi bastante semelhante ao da liga Fe-30%Nb em baixas pressões de oxigênio. A principal diferença levantada pelos pesquisadores reside no fato de a profundidade de penetração do oxigênio na liga com menor teor de nióbio ter sido maior. Isto porque a fração volumétrica da fase rica em ferro é maior para esta liga, indicando assumir que esta fase possui um coeficiente de difusão de oxigênio superior ao da fase intermetálica ϵ (Fe₂Nb).

A outra diferença encontrada refere-se ao modo como a fase Fe₂Nb se oxidou: na liga Fe-15%Nb ela se oxidou em dois estágios, sendo que o último correspondeu à formação de um anel escuro ao seu redor. Este anel, por sua vez, propiciou um empobrecimento de Nb na fase de Laves(Fe₂Nb). Este comportamento indicou ser o anel escuro, muito provavelmente, um óxido de nióbio. Prosseguindo-se a oxidação, observou-se que a fase intermetálica foi totalmente consumida e evidenciando, portanto, que o óxido que a envolve não foi totalmente consumida e que o óxido que a envolve não possui características protetoras⁽⁷⁾.

A fase Fe_2Nb na liga com maior teor de Nb (30%Nb) quase nunca apresentou oxidação completa e sim parcial, preferencialmente nas bordas das fases de Laves. Até os tratamentos mais longos não foram capazes de oxidar, por completo, a fase intermetálica. Pode-se concluir que a oxidação inicial é protetora⁽⁶⁾.

A camada de oxidação interna apareceu nos dois materiais na forma de uma “mancha escura”. Esta “mancha escura” na liga Fe-30%Nb possuía uma forma ondulada, com as cristas situadas na fase rica em Fe- α e os vales na fase de Laves. Esta ondulação era acentuada para pequenos intervalos de oxidação⁽⁶⁾. O material com menor teor de nióbio também apresentou esta “mancha escura” porém menos acentuada e com a frente de reação mais regular e retilínea⁽⁶⁾.

Os autores concluíram que a oxidação em baixas pressões de oxigênio é caracterizada pela produção de uma região de oxidação interna de nióbio, que se processa mais rapidamente a 700°C e, especialmente, a 800°C. Não há formação de camadas de óxidos externas⁽⁶⁾.

Pode-se assumir que o coeficiente de difusão do oxigênio na fase Fe_2Nb é menor que o da solução de Nb em Fe- α . Além disto, como para tempos maiores que de oxidação, a frente de reação da “mancha escura” tornou-se praticamente retilínea, é possível afirmar, segundo os pesquisadores, que a fase de Laves não consegue atuar, indefinidamente, como uma barreira preferencial ao avanço da camada interna⁽⁶⁾.

2.4.2. Comportamento em altas pressões de Oxigênio(ou O₂ puro)(1 atm)

O comportamento das ligas Fe-Nb é descrito com base nos experimentos executados em 600°C, 700°C e 800°C por Castro-Rebello et al⁽⁸⁾. A tabela 2.3 exibe os cálculos das constantes das taxas parabólicas para as várias condições. A corrosão destes materiais foi

consideravelmente menor que a do ferro puro, sob as mesmas atmosferas, mostrando, portanto, o efeito benéfico do Nb⁽⁸⁾.

T°C		Feº	Fe - 15%Nb	Fe - 30%Nb
600	(a)	Parab.	Parab.	Parab.
	(b)	Parab.	Parab.	Parab.
	(c)	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$8,9 \times 10^{-13}$
700	(a)	Parab.	$5,7 \times 10^{-11}$	Parab.
	(b)	Parab.	$1,3 \times 10^{-11}$	Parab.
	(c)	$9,0 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$
800	(a)	Parab.	irreg.	$5,5 \times 10^{-10}$
	(b)	Parab.	irreg.	$1,1 \times 10^{-10}$
	(c)	$7,7 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-10}$	$1,7 \times 10^{-10}$

(a)valores iniciais;(b)valores finais e (c)valor médio

Tabela 2.3. Constante da taxa parabólica em termos de ganho de massa ($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) para a oxidação do ferro puro e das ligas Fe-Nb em 1 atm de O₂ a 600°C, 700°C e 800°C⁽⁸⁾.

As curvas cinéticas para as ligas (Fe-15%Nb e Fe-30%Nb) são apresentadas na figura 2.2. Nota-se que a lei da taxa parabólica foi seguida para ambas as ligas a 600°C e a 700°C e para a liga Fe-30%Nb a 800°C. A curva mais irregular refere-se a liga Fe-15%Nb a 800°C⁽⁸⁾.

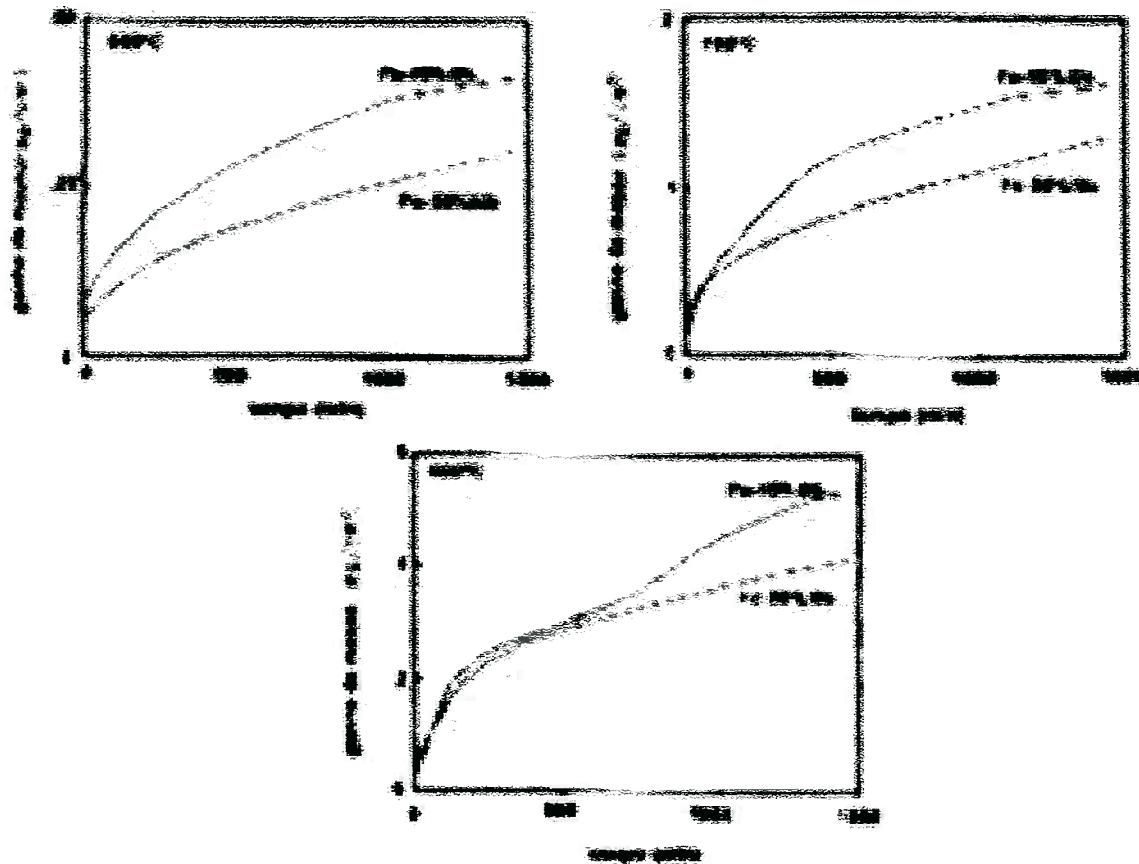


Figura 2.2. Curvas de ganho de nassa para a oxidação de ligas Fe 15%Nb e Fe-30%Nb em 600°C, 700°C e 800°C⁽⁸⁾

Verificou-se que a estrutura geral dos óxidos formados em todas as temperaturas correspondem à presença de uma camada externa que continha, em sua região mais próxima à superfície, óxido de ferro e na região mais interna, uma mistura de óxidos de ferro com óxido duplo de Fe e Nb. Um fato de bastante relevância foi que não se observou a existência de zonas de oxidação interna, o que constitui uma grande diferença em relação à oxidação destas ligas em baixas pressões de oxigênio⁽⁸⁾.

A liga Fe-15%Nb oxidada a 600°C apresentou uma camada com óxido de ferro, cuja parte mais externa possuía uma pequena quantidade de Nb(0,6%). Já a parte mais interna tinha a presença de ilhas de uma fase que continha Fe e Nb (com relação atômica Fe/Nb = 1). Esta composição corresponde ao óxido duplo FeNbO_4 . Esta foi uma diferença em relação à

mais a falta de zonas de oxidação interna, são atribuídas à formação da camada de óxido duplo na superfície da liga. A não oxidação externa de Nb na liga Fe-30%Nb foi uma consequência da baixa solubilidade do Nb no Fe, assim como a presença de duas fases na liga. Portanto, sob estas condições, a adição de Nb melhora à resistência à oxidação a alta temperatura do Fe⁽⁸⁾.

2.5. Oxidação de ligas Fe-Ta

Estudos realizados por Michael⁽¹¹⁾ em Tântalo puro mostraram que o Tântalo possui maior resistência a oxidação do que o Nióbio. Seus estudos foram feitos ao ar em temperaturas de 870, 980 e 1090°C. Estes resultados podem ser confirmados na figura 2.3 :

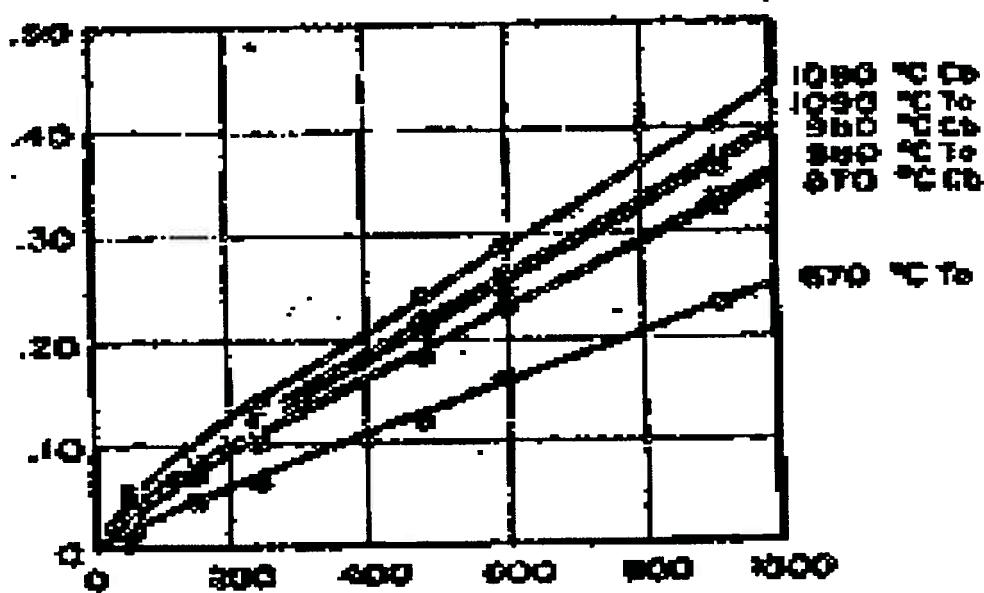


Figura 2.3. Oxidação do Nb e do Ta a 870, 980 e 1090°C, em termos de ganho de massa g/cm²⁽¹¹⁾.

Michaels⁽¹¹⁾ também estudou uma série de ligas binárias e ternárias de Ta em termos do deslocamento da interface após 16 horas ao ar a temperatura de 1900°C. A liga binária contendo 30% de ferro exibiu uma acentuada melhoria de comportamento frente à oxidação, entretanto revelou-se bastante frágil.

2.5.1. Ligas Cobalto –Tântalo-Carbono

Neste caso, foi feita a análise de uma liga similar pois a pesquisa bibliográfica não deu os resultados esperados. Portanto, devido as ligas Cobalto-Tântalo-Carbono serem bastante próximas das ligas Ferro-Tântalo, o estudo dela pode revelar dados e indícios muito importantes que podem auxiliar na compreensão do sistema Fe-Ta.

A oxidação de ligas Cobalto-Tântalo contendo entre 10 e 15% Tântalo em peso foi feita por El-Dahshan e Hazzaa⁽¹²⁾ ao ar, sob pressão atmosférica e temperaturas de 900, 1000 e 1100°C. As ligas oxidaram-se de acordo com uma lei parabólica, apresentando uma energia de ativação de aproximadamente 38 Kcal/mol. De forma geral, a adição de Tântalo aumentou a resistência a oxidação comparando-se com o Cobalto puro. A camada externa formada sobre a liga consistiu basicamente de óxido de Cobalto CoO, e uma camada interna porosa constituída pela mistura de CoO, óxido de tântalo (Ta₂O₅) e uma solução sólida destes dois óxidos (CoTaO₄).

Estas ligas binárias apresentaram oxidação interna ao longo das fases presentes no interior das ligas, sendo que o incremento do teor de tântalo provoca um aumento na densidade das fases internas.

As pesquisas feitas por Voitovich⁽¹³⁾ com ligas Co-Ta, o levaram a conclusão que pequenas adições de tântalo ao Cobalto parecem reduzir a taxa de oxidação do Cobalto até temperaturas abaixo de 800°C. A 900°C, há um aumento na oxidação com a adição de 20% de

Tântalo, seguido por um decréscimo na taxa de oxidação conforme o teor de tântalo é elevado.

3. Objetivos

O maior objetivo deste trabalho é complementar o estudo feito em trabalhos anteriores por Ract⁽⁹⁾, no caso das ligas Fe-15%Ta e Fe-30%Ta, e por Savieto⁽¹⁰⁾, no caso das ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, em condições de alta temperatura e atmosfera ao ar, quanto a sua cinética de oxidação.

A comparação entre essas ligas será realizada em termos de ganho de massa durante a oxidação e através do levantamento da taxa de oxidação. Será discutido não só a eficiência do elemento de liga (Nb ou Ta) como também a influência de maiores ou menores quantidades do elemento de liga na resistência a oxidação.

Os ensaios serão realizados nas temperaturas de 650 e 750°C para todas as ligas citadas.

4. Parte experimental

4.1. Materiais

Os materiais investigados foram as ligas Fe-15%Nb, Fe-30%Nb, Fe-15%Ta e Fe-30%Ta (porcentagem e peso). As ligas já haviam sido fundidas, refinadas, homogeneizadas e cortadas em espessuras em torno 0,5 e 1,0mm.

4.1.1. Furação das amostras

A furação das amostras foi feita no LAT (PMT-EPUSP). Antes de serem oxidadas, cada uma das amostras foi furada com o auxílio do Dremel para que a amostra pudesse ser pendurada de forma satisfatória ao gancho da TG.

4.1.2. Preparação das amostras

O último procedimento antes dos ensaios de oxidação foi o preparo das amostras. Nesta etapa, o principal objetivo foi obter um acabamento superficial uniforme em toda a superfície das amostras.

Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água na sequência 320-400-600-1000 mesh, fixados à mão do operador com fita adesiva para facilitar o lixamento sem causar danos aos dedos do operador.

Após isto as amostras foram pesadas em balança com precisão de 10^{-4} . Logo após, as amostras tiveram suas áreas superficiais determinadas com o auxílio de um planímetro e de um micrômetro. A determinação da área da superfície dos corpos de prova foi feita para permitir a determinação, no ensaio de oxidação, do ganho de massa por unidade de área.

Por último efetuou-se a limpeza da amostra em acetona utilizando-se um aparelho de ultra-som.

4.2. Ensaio de Oxidação

4.2.1. Ensaio de oxidação

A realização dos ensaios de oxidação deu-se no LAT(Laboratório de Análises Térmicas -PMT-EPUSP) através do uso de balanças termogravimétricas SHIMADZU modelo TGA-50H (figura 4.1), que podem atingir temperaturas de até 1500°C. Dois tipos de balança foram utilizados, uma com capacidade para amostras de até 1g e outra com capacidade de até 10g, porém, ambas possuem sensibilidade de 0,0001g. Um modelo esquemático de uma típica balança termogravimétrica mostrado na figura 4.2.

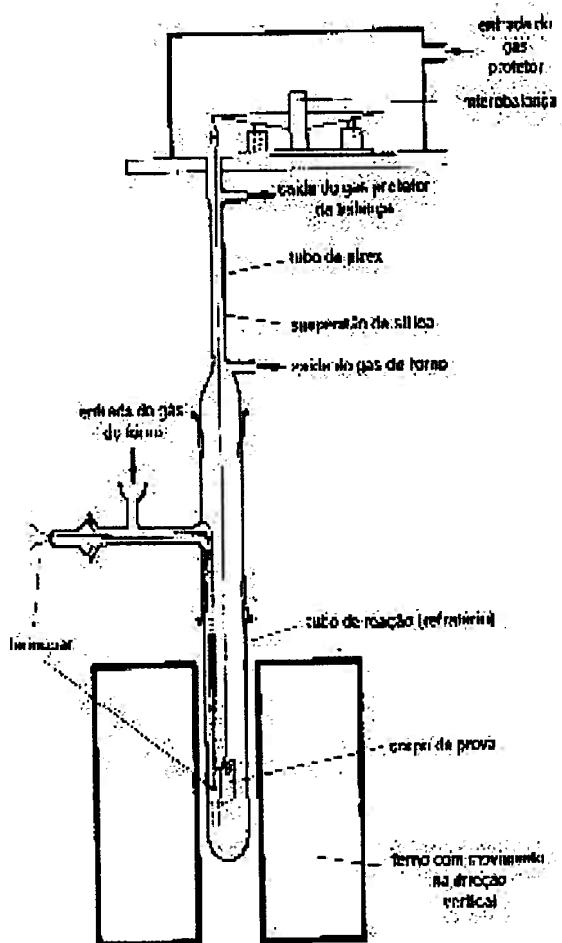


Figura 4.1. Esquema de uma balança termogravimétrica

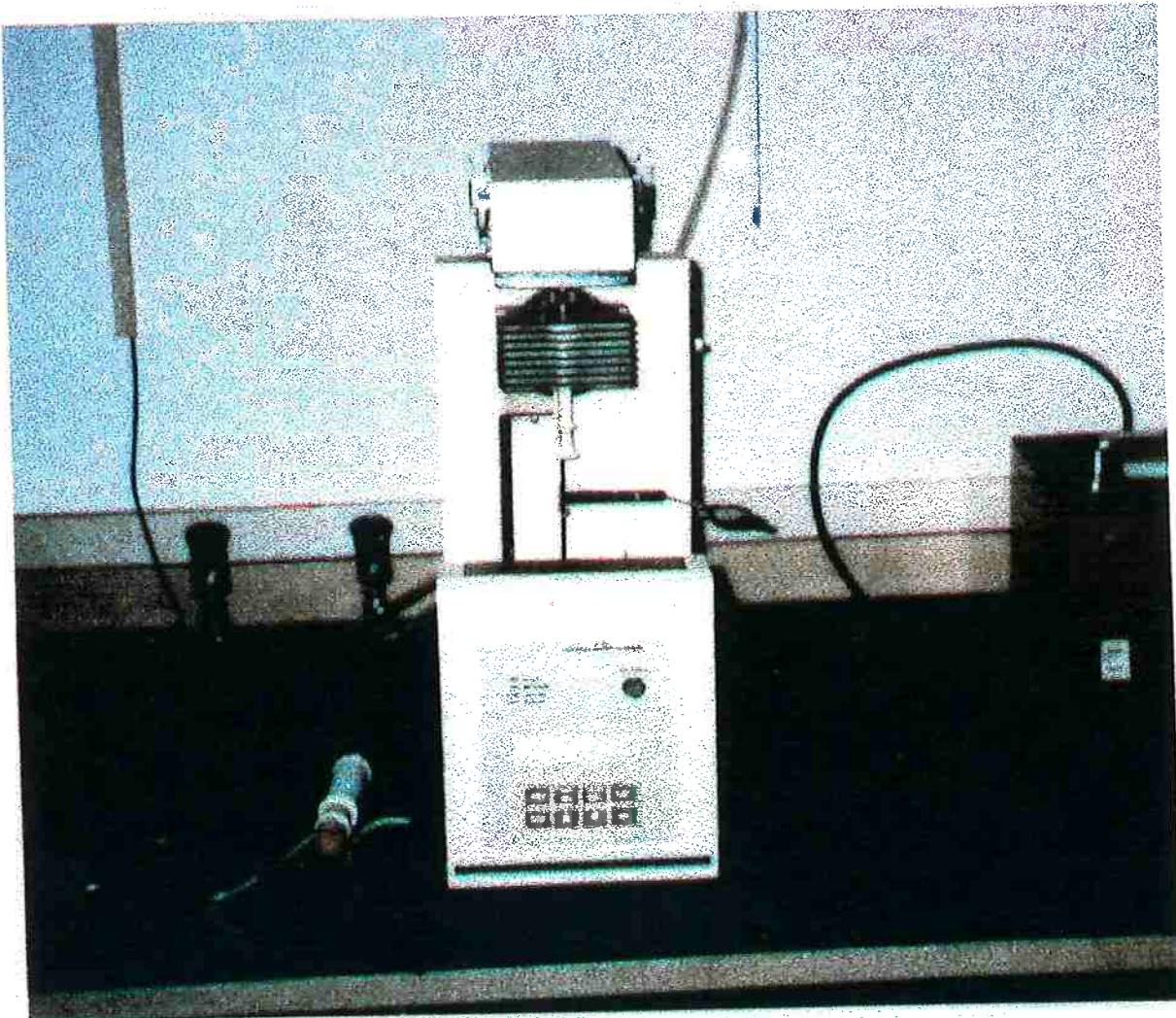


Figura 4.2. Foto de uma das balanças termogravimétricas usadas na parte experimental

Cada uma das amostras foi submetida a dois ensaios de oxidação isotérmicos em temperaturas de 650 e 750°C ao ar, somando um total de 8 ensaios cada qual com 18 horas de duração.

Um software integrado a TG efetuou a medida do ganho de massa devido à oxidação fazendo a tomada da nova massa a cada minuto.

Após o final do ensaio, obteve-se uma curva de ganho de massa/área versus tempo, que pode ser tratada no *software Excel*. Através deste programa dividiu-se os ganhos de massa pela área e levantou-se uma nova curva. Esta nova curva apresenta valores de ganhos de massa por unidade de área em função do tempo.

Ao término dos ensaios de oxidação, as amostras foram retiradas da câmara da TG com o máximo de cuidado para evitar desprendimento da camada de óxido formada, pois, futuramente, pretende-se levar as amostras oxidadas à análise por difração de Raios-X.

5.Resultados e Discussão

5.1. Ensaios de Oxidação

As curvas obtidas nos ensaios de oxidação são apresentadas a seguir. Estes gráficos são obtidos com os dados gerados pelas balanças termogravimétricas que foram tratados pelo software Excel onde foram elaborados os gráficos. Estes gráficos têm o ganho de massa(mg/cm^2) da amostra representado segundo o eixo das ordenadas e o tempo (horas) de ensaio esta representado no eixo das abcissas.

Para todas as ligas ensaiadas, a massa da amostra apresentou sucessivos aumentos com o decorrer do ensaio.

5.1.1. Liga Fe-15%Ta oxidada ao ar.

A figura 5.1 ilustra a curva cinética da liga Fe-15%Ta oxidada ao ar a 650°C. observa-se que esta liga apresenta comportamento linear para tempos menores que 7,5h mas a partir de 8 horas o comportamento passa a ser parabólico.

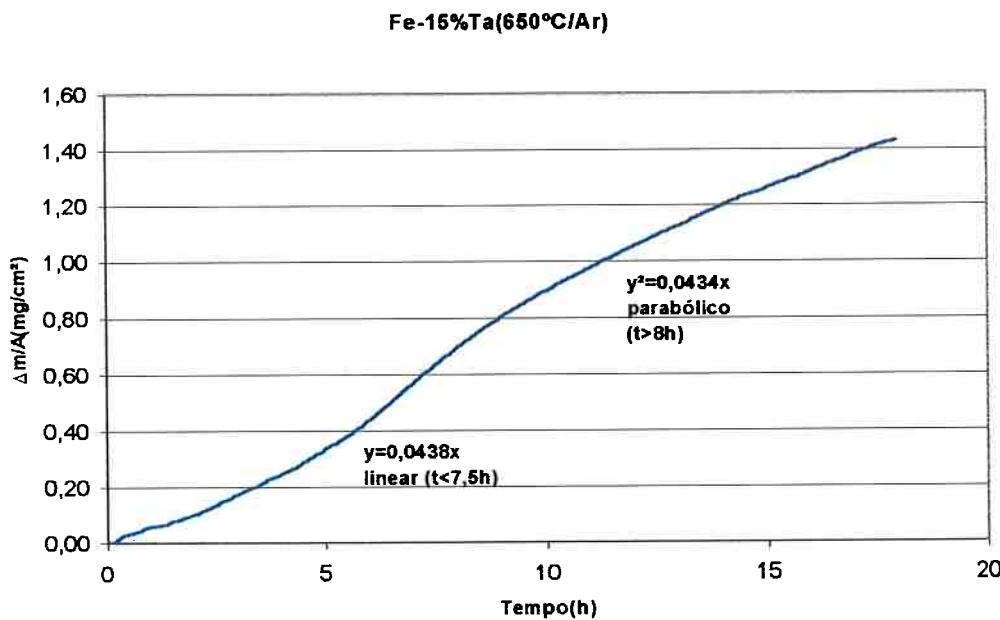


Figura 5.1. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Ta, a 650°C por 18 horas. A curva começa obedecendo uma lei linear de crescimento da camada de óxido a qual depois de aproximadamente 8 horas passa a ser parabólica.

O gráfico 5.2 a seguir mostra o comportamento da mesma liga quando submetida a 750°C ao ar. Mais uma vez a taxa de oxidação apresenta um comportamento linear, no início do experimento, passando a parabólico a partir de 6 horas de ensaio.

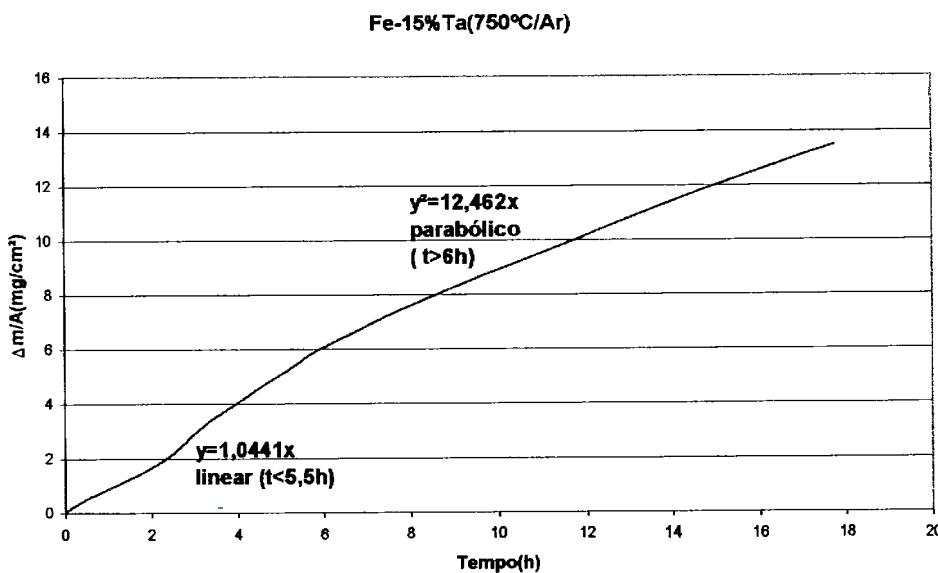


Figura 5.2. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Ta a 750°C. Percebe-se nesta curva que o comportamento do crescimento da camada de óxido possui dois estágios, o primeiro linear e o segundo parabólico.

O gráfico a seguir é um comparativo das curvas de cinética de oxidação nas temperaturas de 600, 650, 700, 750, 800°C. Para as temperaturas de 650 e 750°C os ensaios foram efetuados e fazem parte deste trabalho. Para as demais temperaturas, foram usados os dados obtidos por Castro-Rebello⁽⁷⁾. Percebe-se que as curvas a 600, 650 e 700°C apresentam comportamentos de oxidação ao ar bastante semelhantes por todo o período de ensaio. Já a curva a 750°C possui uma cinética de oxidação onde o ganho de massa é bem maior do que nas temperaturas anteriores. A 800°C o ganho de massa é ainda maior e fica evidente que tem-se dois estágios de oxidação para esta temperatura. Podemos concluir que, a taxa de oxidação aumenta com o incremento da temperatura sendo que a partir de um certo valor, esta taxa aumenta bastante com pequenos acréscimos de temperatura.

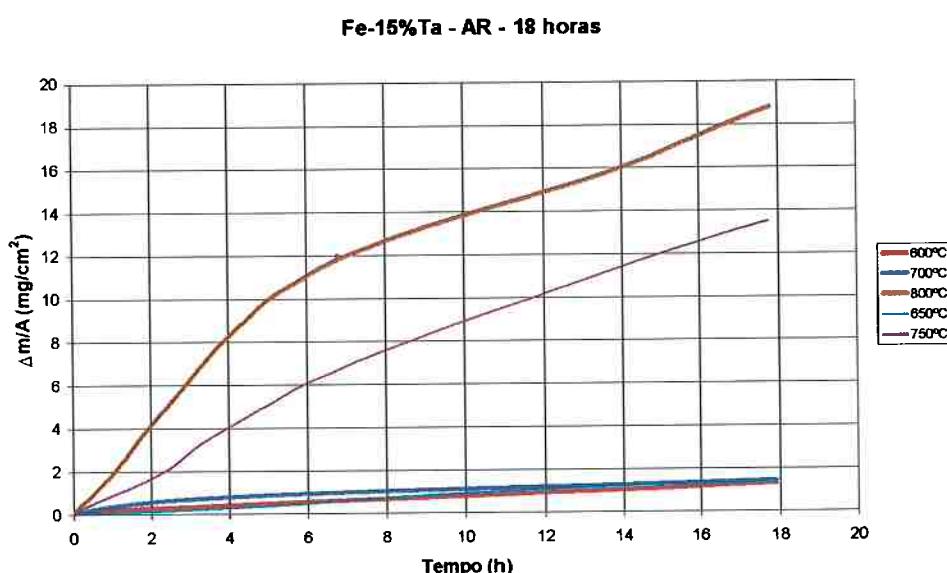


Figura 5.3.curvas cinéticas para a liga Fe-15%Ta. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação, maior é o ganho de massa e que a uma certa temperatura entre 700 e 800°C esse aumento passa a ter uma taxa de crescimento da camada de óxido por unidade de área ainda maior.

5.1.2. Liga Fe-30%Ta oxidada ao ar

O gráfico da figura 5.4 mostra o comportamento da liga Fe-30%Ta à 650°C ao ar. Observa-se dois estágios de oxidação. O primeiro é parabólico até aproximadamente 3,8 horas e o segundo também é parabólico e vai até o fim do experimento($K_{p2} > K_{p1}$).

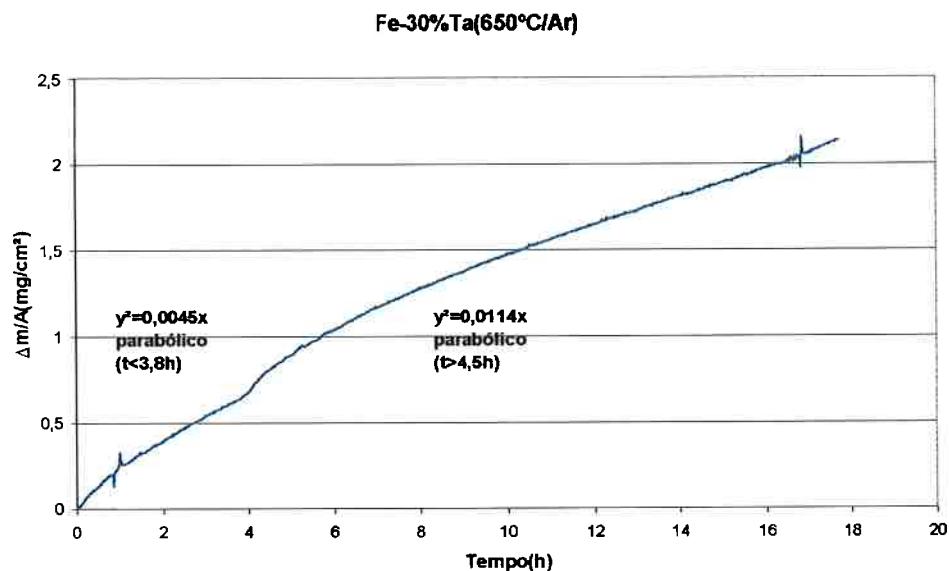


Figura 5.4. Curva cinética de oxidação da liga Fe-30%Ta ao ar à 650°C. observa-se dois estágios de crescimento da camada de óxido, sendo ambos parabólicos. O primeiro vai até aproximadamente 3,8 horas e o segundo estágio ocorre para tempos maiores que 4,5 horas.

A curva de oxidação ao ar para a liga Fe-30%Ta à 750°C é apresentada abaixo(figura 5.5). Também tem-se estágios distintos, porém, ambos parabólicos. O primeiro ocorre para tempos de ensaio menores que 13,5 horas e o segundo para tempos maiores que 14 horas. Também é nítido que a taxa de oxidação no segundo estágio é maior que no primeiro($K_{p2} > K_{p1}$).

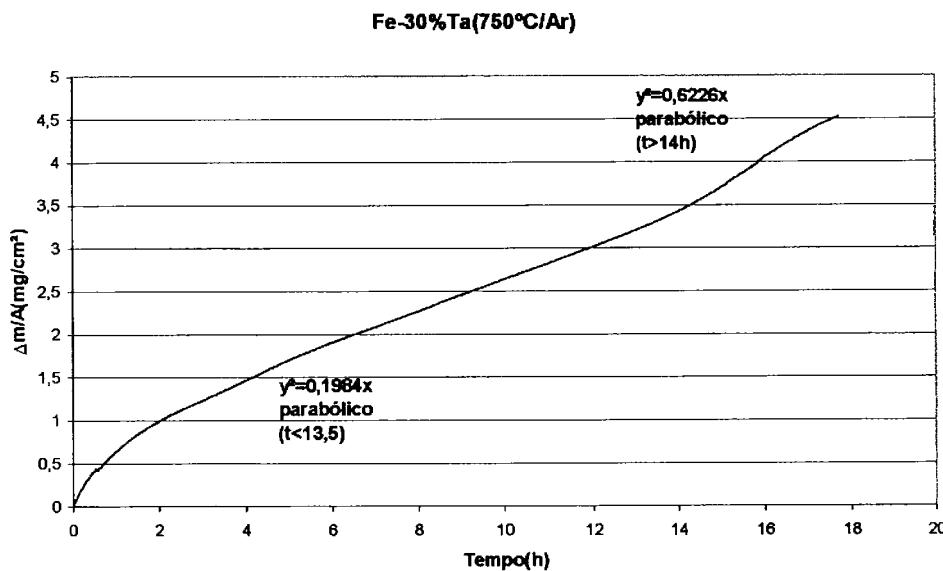


Figura 5.5. Cinética de oxidação da liga Fe-30%Ta à 750°C ao ar. Temos dois estágios distintos, ambos parabólicos.

Esta mudança de comportamento pode ser explicada pela possível presença de regiões ainda não oxidadas na superfície da amostra e quando estas regiões passam a ficarem recobertas por óxido, o comportamento da cinética de oxidação passa a ser parabólico. Também verifica-se que $K_{p2} > K_{p1}$, ou seja, a taxa com que a camada de óxido cresce no segundo estágio é maior do que no primeiro.

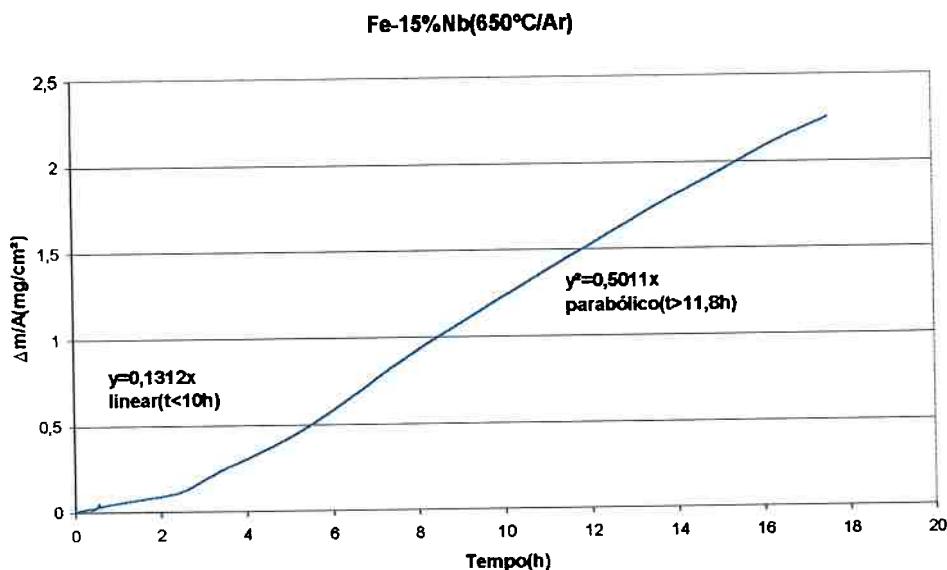


Figura 5.7. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 650°C por 18 horas. O comportamento é linear no primeiro estágio e parabólico no segundo estágio .

O gráfico apresentado na figura 5.8 mostra a curva cinética de oxidação da liga Fe-15%Nb ao ar por 18 horas a 750°C. Observa-se que tem-se dois estágios de oxidação bem definidos. O primeiro é linear e o segundo estágio tem comportamento parabólico com uma taxa de crescimento da camada de óxido maior do que no primeiro estágio($K_{p2} > K_{p1}$). Mas neste caso também pode-se observar o surgimento de um terceiro estágio depois de 16 horas de ensaio.

Fe-15%Nb(750°C/Ar)

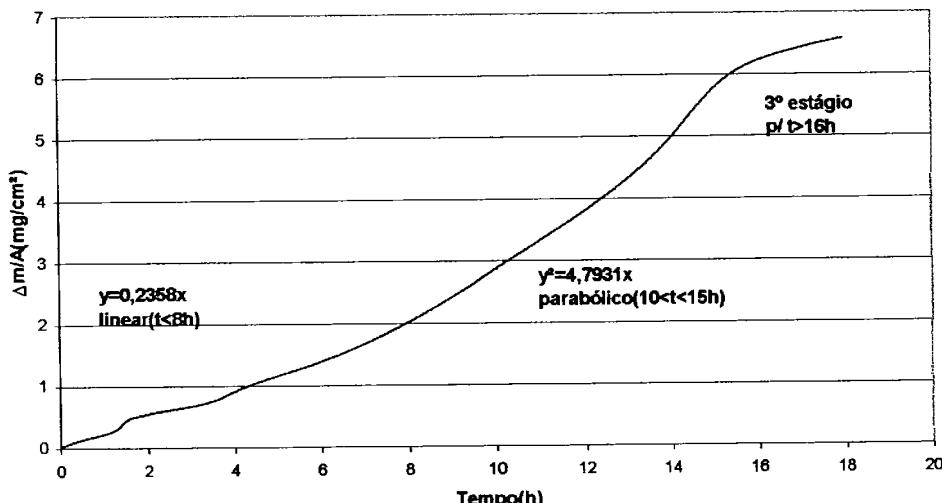


Figura 5.8. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 750°C, por 18 horas. O comportamento da cinética de oxidação tem dois estágios, sendo o primeiro linear e o segundo parabólico. Também observa-se o surgimento de um terceiro estágio no fim do ensaio.

Agora vamos colocar no mesmo gráfico as curvas de cinética de oxidação para as temperaturas de 600, 650, 700, 750, 800°C ao ar por 18 horas. Observa-se que quanto maior a temperatura, maior é o ganho de massa sendo que a taxa na temperatura de 800°C é bem maior do que nas outras temperaturas. As curvas à 600 e 650°C se confundem no começo do ensaio mas com o passar do tempo vão se distanciando ficando a curva de temperatura 650°C mais acima da curva à 600°C. O mesmo acontece com as curvas de 750 e 700°C ficando a curva da temperatura de 750°C mais acima do que a curva a 700°C.

Fe-15%Nb - AR - 18 horas

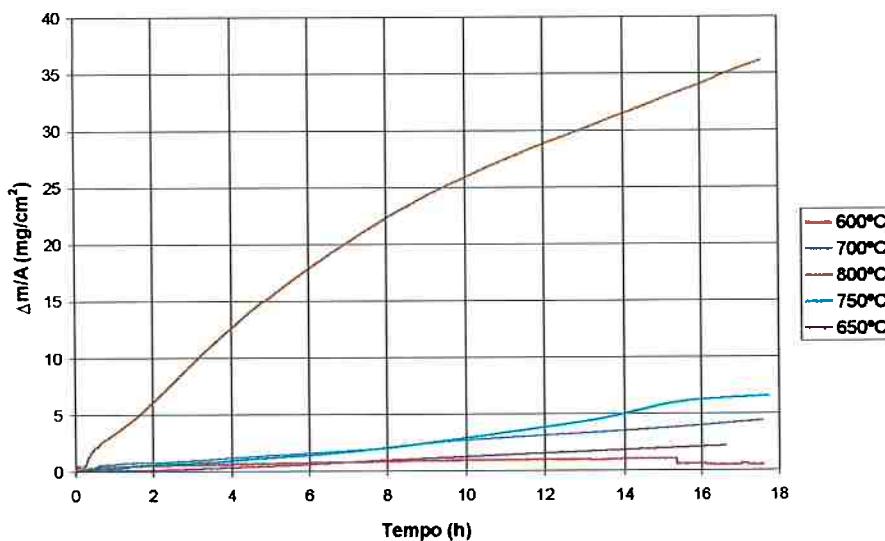


Figura 5.9. Curvas cinéticas para a liga Fe-15%Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação, maior é o ganho de massa.

5.1.4. Liga Fe-30%Nb oxidada ao ar

As seguintes figuras apresentam as curvas de ganho de massa para a liga Fe-30%Nb.

A figura 5.10 ilustra o comportamento desta liga na temperatura de 650°C em oxidação ao ar durante 18 horas de ensaio. Vê-se que o comportamento da taxa de crescimento da camada de óxido possui um único estágio que obedece uma lei parabólica.

Fe-30%Nb(650°C/Ar)

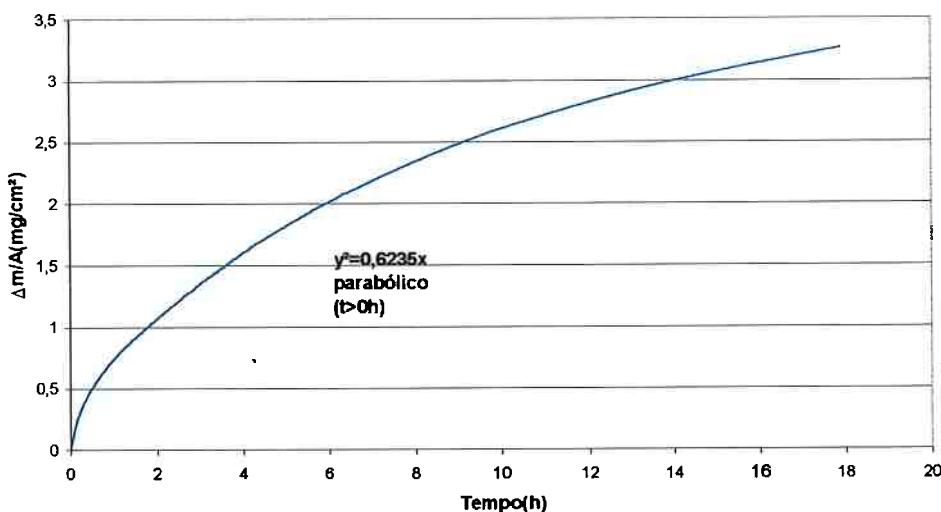


Figura 5.10. Cinética de oxidação da liga Fe-30%Nb à 650°C ao ar. Temos apenas um estágio de oxidação que obedece uma lei parabólica de crescimento da camada de óxido.

O seguinte gráfico apresentado na figura 5.11 ilustra a curva cinética de oxidação da liga Fe-30%Nb oxidada ao ar na temperatura de 750°C. Para esta liga também tem-se um único estágio que obedece uma lei parabólica de crescimento da camada de óxido.

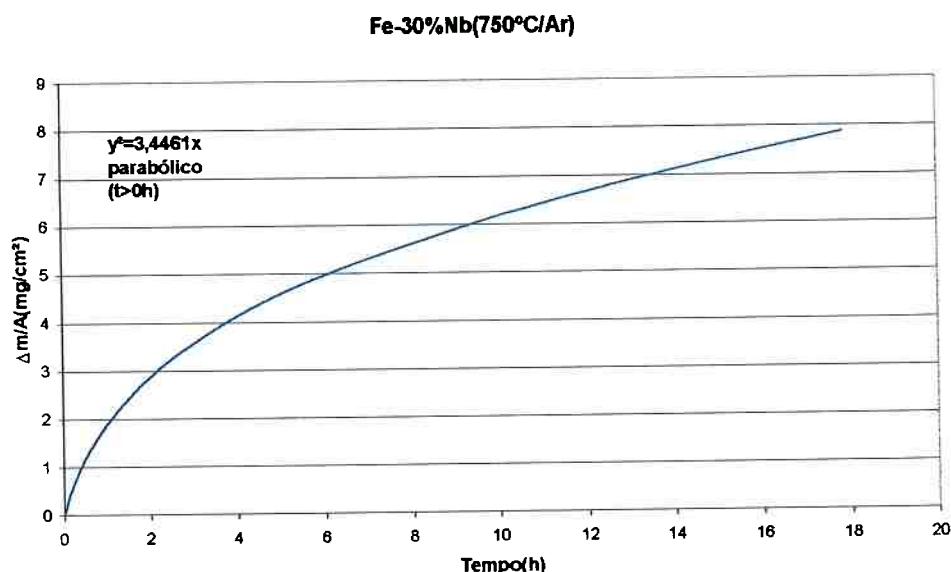


Figura 5.11. Curva cinética para a liga Fe-30%Nb oxidada ao ar à 750°C. Esta curva apresenta um único estágio de oxidação que obedece uma lei parabólica .

A figura 5.12 mostra um comparativo entre as curvas cinéticas de oxidação da liga Fe-30%Nb nas temperaturas de 600, 650, 700, 750 e 800°C. Fica claro que quanto maior for a temperatura , maior é a taxa de oxidação da liga. Neste caso, ao contrário dos casos anteriores, observa-se que a curva da cinética de oxidação à temperatura de 750° está mais próxima da curva à 800°C.

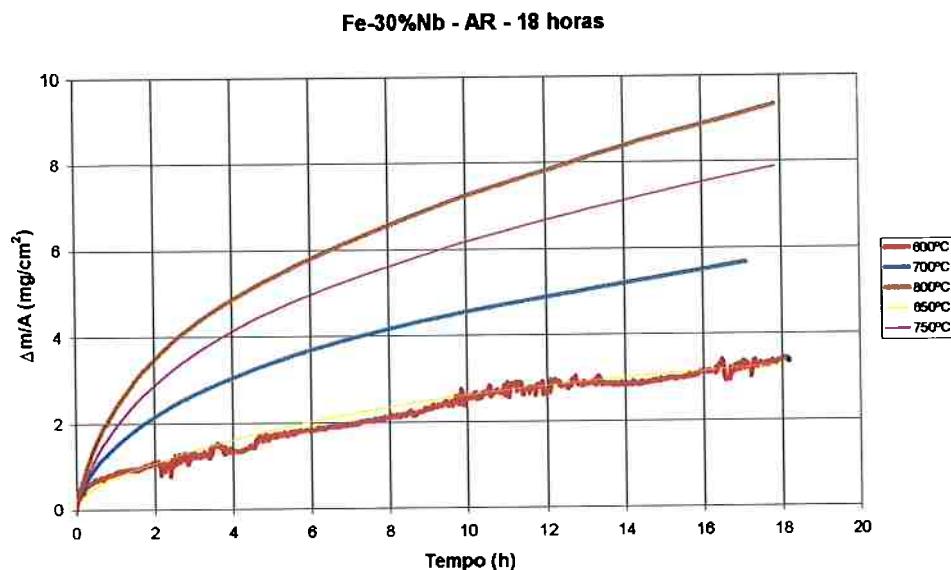


Figura 5.12. Curvas cinéticas para a liga Fe-30% Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação, maior é o ganho de massa e a curva à 750°C já está bem próxima da curva à 800°C.

5.2. Obtenção da energia de ativação

A tabela abaixo apresenta os valores das constantes parabólicas de oxidação relativos às curvas obtidas nos ensaios do presente trabalho e dos trabalhos efetuados por Castro-Rebelo⁽³⁾. Os dados são obtidos linearizando-se todas as curvas e tirando-se a equação das linhas de tendência destas curvas da cinética de oxidação das ligas nas diversas temperaturas já mencionadas.

	600°C ⁽³⁾	650°C	700°C ⁽³⁾	750°C	800°C ⁽³⁾
Fe-15%Ta	0,0744	0,1279	0,1146	10,876	18,928
Fe-30%Ta	0,2291	0,2661	1,3849	1,4234	22,931
Fe-15%Nb	0,0565	0,2554	0,8859	2,5079	79,634
Fe-30%Nb	0,6062	0,6243	1,9752	3,4725	4,7739

Tabela 5.1. Valores da constante da taxa K_p parabólica ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$)

Os valores das constantes da taxa parabólica foram plotados no gráfico de Arrhenius de acordo com a relação: $\log K_p = f(1/T)$. Os gráficos 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14 mostram o gráfico de Arrhenius para as ligas Fe-15%Ta, Fe-30%Ta, Fe-15%Nb e Fe-30%Nb respectivamente.

Observa-se que para todas as ligas é possível efetuar uma regressão linear para os cinco pontos obtidos com uma boa aproximação, ou seja, estão próximos de um relativo alinhamento.

O desvio do alinhamento entre os pontos é decorrente da imprecisão das medidas aliada ao surgimento do segundo estágio nas curvas de oxidação.

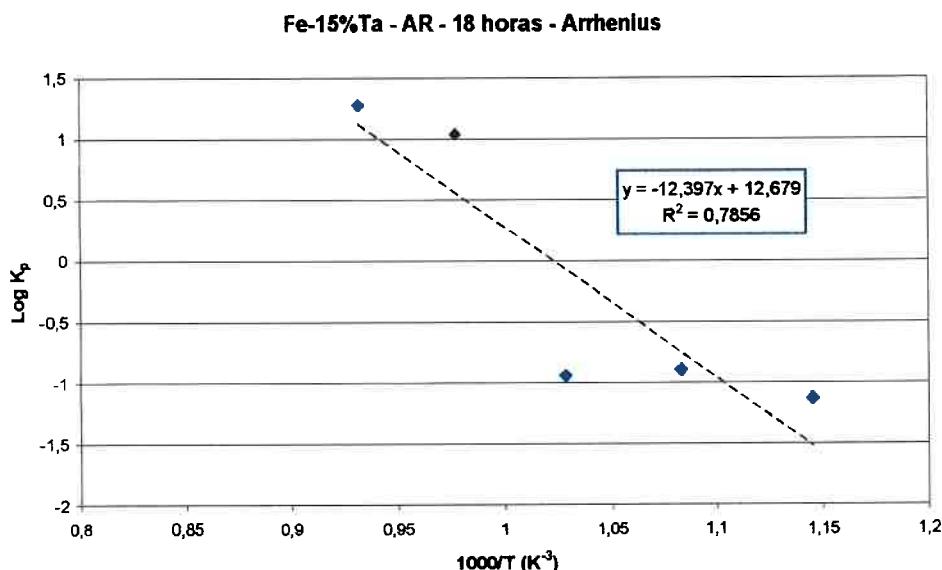


Figura 5.13. Gráfico de Arrhenius para a liga Fe-15%Ta. Verifica-se que os pontos estão coerentes com o esperado visto que, nesta liga, as curvas de ganho de massa/área em função do tempo para as 3 primeiras temperaturas estão bem próximas uma da outra, assim como as curvas para 750°C e 800°C. A reta representa o resultado da regressão linear e sua equação é representada ao lado. Na equação temos que $x=1/T$ e $y=\log K_p$.

Fe-30%Ta - AR - 18 horas - Arrhenius

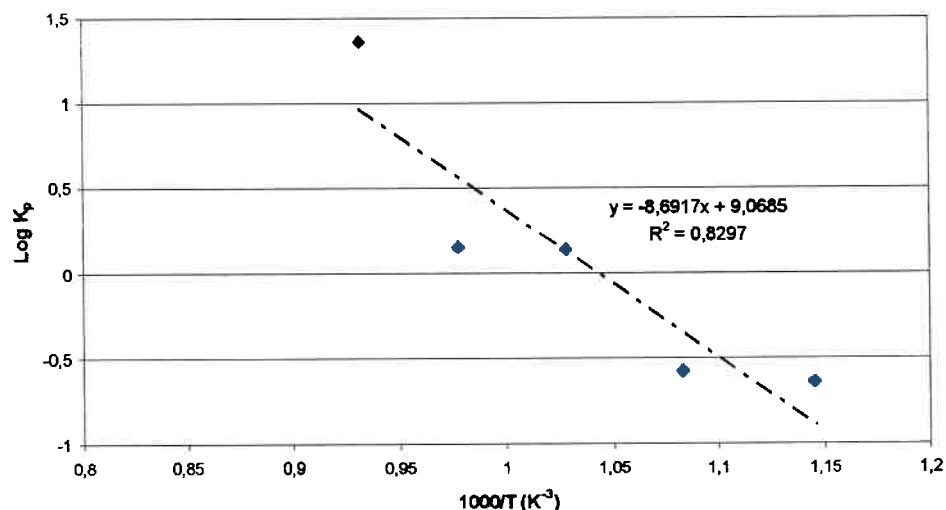


Figura 5.14. gráfico de arrhenius para a liga Fe-30%Ta. Verifica-se que os pontos das temperaturas de 600 e 650°C estão na mesma horizontal como era de se esperar visto que as curvas de ganho de massa/área em função do tempo nestas duas temperaturas são praticamente sobrepostas. A mesma explicação pode ser dada às temperaturas de 700 e 750°C e o ponto a 800°C também está dentro do esperado devido ao K_p obtido. A reta é resultado da regressão linear e sua equação é apresentada ao lado com x=1/T e y=log K_p.

Fe-15%Nb - AR - 18 horas - Arrhenius

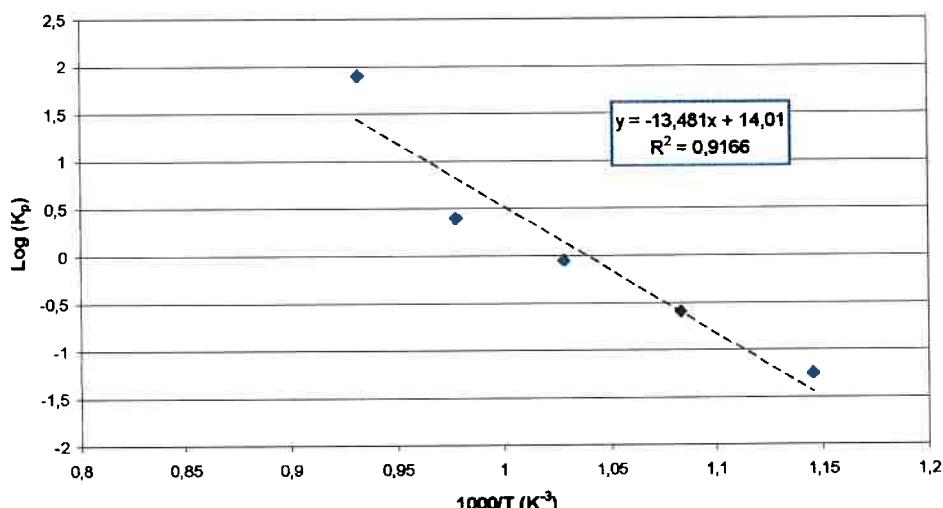


Figura 5.15. Gráfico de Arrhenius para a liga Fe-15%Nb. Os pontos obtidos estão dentro do esperado sendo que ilustram um aumento acentuado do K_p com o aumento da temperatura desde a temperatura de 600°C.

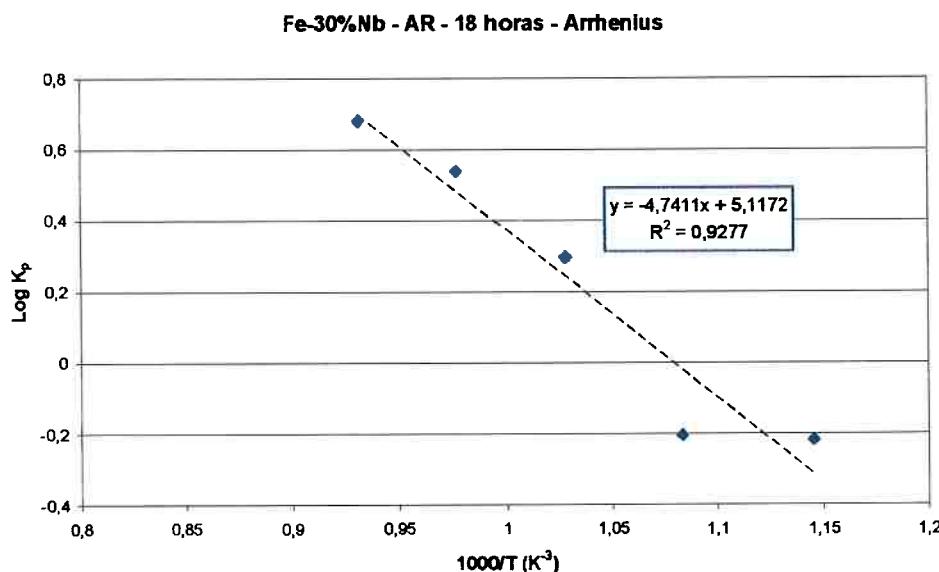


Figura 5.16. Gráfico de Arrhenius para a liga Fe-30%Nb. Neste caso tem-se os pontos das temperaturas de 600 e 650°C praticamente alinhados, o que já era esperado pois suas curvas de ganho de massa/área em função do tempo de ensaio são praticamente sobrepostas. Para as demais temperaturas isso não ocorre pois suas respectivas curvas são bem distintas entre si.

Levando-se em conta que o comportamento parabólico de crescimento da camada de óxido seja termicamente ativado, tem-se, para a equação de Arrhenius⁽⁴⁾:

$$K_p = A \exp(-Q/RT) \quad (14)$$

Onde k_p é a constante da taxa parabólica, A é uma constante, Q é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura. Pode-se escrever a equação (14) da seguinte forma:

$$\text{Log } k_p = \log A - (Q/2,303RT) \quad (15)$$

Assim, temos como achar os valores da energia de ativação para cada liga, igualando-se os coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos de Arrhenius ao termo que multiplica $(1/T)$ na equação (15):

$$\text{Coeficiente angular} = -Q/2,303R \quad (16)$$

Os valores da energia de ativação para as ligas Fe-15%Ta, Fe-30%Ta, Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, obtidos a partir dos gráficos de Arrhenius são exibidos na tabela 52.

	<i>Fe-15%Ta</i>	<i>Fe-30%Ta</i>	<i>Fe-15%Nb</i>	<i>Fe-30%Nb</i>
<i>Energia de Ativação</i>	237,36	166,42	258,12	90,79

Tabela 5.2. valores de energia de ativação Q obtidos do gráfico de Arrhenius(KJ/mol).

Constata-se que a energia de ativação diminui com o aumento do teor de elemento de liga. Logo, a barreira para a ativação do processo de oxidação é maior para o material com menor teor de elemento de liga tanto para as ligas do sistema Fe-Nb como para o sistema Fe-Ta.

6. Conclusões

O estudo do comportamento cinético da oxidação das ligas Fe-Nb e Fe-Ta ao ar nas temperaturas já mencionadas nos permite tirar as seguintes conclusões:

- 1) O ganho de massa durante a oxidação, nas condições deste trabalho, é diretamente proporcional à quantidade de elemento de liga, ou seja, menor se torna a resistência desta liga à oxidação em alta temperatura quanto maior for a quantidade de elemento de liga;
- 2) As curvas de ganho de massa/área em função do tempo para a liga Fe-15%Ta apresenta dois estágios para as temperaturas de 650°C e 750°C sendo o primeiro linear e o segundo parabólico. A liga Fe-30%Ta também tem os dois estágios nas duas temperaturas ensaiadas neste trabalho, porém ambos têm comportamento parabólico. A liga Fe-15%Nb apresenta dois estágios para as temperaturas de 650°C e 750°C sendo o primeiro linear e o segundo parabólico. No caso da liga Fe-30%Nb temos que a sua cinética obedece a um único estágio parabólico para as duas temperaturas ensaiadas;
- 3) A oxidação, em todas as ligas, apresentou um ganho de massa/área muito maior quando submetidas à temperatura de 800°C;

7. Bibliografia

1. NATESAN, K. corrosion. V. 41, p. 641, 1985.
2. KOFSTAD, PER. High temperature materials and Processes. V.6, no. 1, p345, 1984.
3. CASTRO-REBELLO, M. Comportamento de ligas Fe-Nb em oxidação a alta temperatura, sob baixa pressão parcial de oxigênio. Rio de Janeiro, 1993. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia.
4. BIRKS, N e MEIER, G. Introduction to high temperature oxidation of metals. Londom, Edward Arnold (publishers) Ltd, 1983, p 1-65 e 91-130.
5. CASTRO REBELLO, M.; LOPES, M. F. S.; NIU, Y. e RIZZO ASSUNÇÃO, F.C. Oxidação a 600°C de ligas bifásicas Fe-Nb – Distribuição das camadas desenvolvidas sob diferentes pressões parciais de oxigênio. In: CBECIMAT, 11., Águas de São Pedro, SP, dez, 94. Anais. São Paulo, v. 1, p. 323-326, 1994.
6. CASTRO-REBELLO, M.; NIU, Y.; RIZZO ASSUNÇÃO, F.C. E GESMUNDO, F. The oxidation of Fe-Nb alloys under low oxygen pressures at 600°C-800°C. Oxidation of Metals, v. 43, no.5-6, p. 561-579, 1995.
7. CASTRO-REBELLO, M.; NIU, Y. ; RIZZO ASSUNÇÃO, F. C. Oxidação interna de ligas bifásicas. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 51., Porto Alegre, RS, ago, 1996. Anais. São Paulo, ABM, v.3, p. 675-678, 1996.
8. NIU, Y.; GESMUNDO, F.; RIZZO ASSUNÇÃO, F.C.; CASTRO-REBELLO, M, e VIANI, F. The oxidation of Fe-Nb alloys in 1 atm of pure oxygen at 600-800°C. Werkstoffe

und Korrosion, v. 46, p. 223-231, 1995.

9.Ract,P.G. Estudo da cinética de oxidação a altas temperaturas de ligas Ferro-Tântalo. São Paulo,1997, Trabalho de Formatura – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de engenharia Metalúrgica e de Materiais.

10.Savieto,R. Comportamento das ligas Fe-Nb em Oxidação a alta temperatura. São Paulo,1997, Trabalho de Formatura – Escola politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de engenharia Metalúrgica e de Materiais.

11. Michael, A . B. Regional AIME Conference Reactive Metals. Buffalo(1958)

12.EL-DAHSHAN, M. E. & HAZZAA, M. I.;"The oxidation of cobalt-tantalum base alloys containing carbon".Werkstoffe und Korrosion, vol. 38, p. 422-431, (1987)

13 VOITOVICH, R. F.; Priki Khim, 39. P. 588, 1418. (1966). In: EL-DAHSHAN, M.E. & HAZZAA, M. I.; "The oxidation of cobalt-tantalum base alloys containing carbon". Werkstoffe und Korrosion, vol. 38, p. 422-431, (1987)