

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

PMT – 594 Trabalho de Formatura

Estudo da Cinética de Oxidação a Altas Temperaturas de Ligas Ferro-Tântalo

Paulo Geraldo Ract

Orientador Professor Doutor Stephan Wolynech
Co-orientador Marcelo de Castro-Rebello

Agradecimentos,

Ao co-orientador deste trabalho, Marcelo de Castro-Rebello, Mestre e Doutorando em Engenharia Metalúrgica, pelas horas de dedicação empregadas no auxílio da execução das experiências. Ao professor Doutor Stephan Wolynech pelas correções e orientações mais do que satisfatórias durante a confecção do trabalho. E ao amigo, Renato Saviato, que auxiliou na execução de alguns experimentos.

1	INTRODUÇÃO	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	TERMODINÂMICA	5
2.2	CINÉTICA DE OXIDAÇÃO	7
2.2.1	<i>Lei Linear.....</i>	7
2.2.2	<i>Transição da Lei Linear para a Parabólica</i>	8
2.2.3	<i>Lei Logarítmica.....</i>	9
2.3	METAIS REFRACTÁRIOS.....	10
2.4.1	<i>Propriedades a altas temperaturas</i>	13
2.4.2	<i>Oxidação dos Metais Refratários.....</i>	18
2.5	TÂNTALO	19
2.5.1	<i>Ligas comerciais de Tântalo</i>	20
2.5.2	<i>Oxidação do Tântalo e suas Ligas</i>	22
2.5.3	<i>Comportamento dos Pós de Tântalo.....</i>	24
2.5.4	<i>Diagrama de Fases Oxigênio-Tântalo.....</i>	24
2.5.5	<i>Migração do oxigênio em Solução Sólida</i>	26
2.5.6	<i>Óxidos de Tântalo.....</i>	27
2.5.7	<i>Ligas Cobalto-Tântalo.....</i>	28
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	MATERIAIS	31
3.1.1	<i>Preparação das amostras</i>	31
3.1.2	<i>Tratamento Térmico</i>	32
3.1.3	<i>Corpos de prova para ensaios de Microestrutura e de Oxidação</i>	34
3.2	MÉTODOS.....	36
3.2.1	<i>Caracterização Microestrutural.....</i>	36
3.2.2	<i>Ensaio de Oxidação.....</i>	37
3.2.3	<i>Caracterização dos Corpos de Prova Oxidados.....</i>	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	42
4.2	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	53
4.2.1	<i>Curvas características de oxidação.....</i>	53
4.2.2	<i>Micrografias das amostras oxidadas.....</i>	63
5	CONCLUSÕES.....	72
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

As ligas tradicionalmente usadas em aplicações onde vigoram altas temperaturas compõem-se de ferro (Fe), níquel (Ni) ou cobalto (Co), ligados ao cromo (Cr), alumínio (Al) ou silício (Si). Estas ligas formam óxidos de seus solutos, estáveis e de crescimento lento (Cr_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 , respectivamente), considerados barreiras bastante eficientes à continuação da oxidação.⁽¹⁾

Os fenômenos de sulfetação de metais ocorrem particularmente nas indústrias do setor petroquímico ou dentro daquelas associadas com o processamento de combustíveis fósseis. O sulfeto de hidrogênio representa o principal gás responsável pela sulfetação dos materiais empregados nestas indústrias. Este composto está presente no óleo cru e, desta forma, gases que contém o H_2S são bastante comuns dentro dos ambientes das refinarias.⁽²⁾ O sulfeto de hidrogênio também é encontrado em algumas matérias-primas utilizadas em usinas petroquímicas. Durante o processamento em altas temperaturas, o gás H_2S forma-se a partir da decomposição de compostos orgânicos de enxofre (S). A corrosão dos aços por sulfeto de hidrogênio acaba por formar um filme negro de sulfeto, muito comum em equipamentos presentes nestes locais.

Com muita frequência, a análise de materiais que sofreram falha em serviço revela a presença de sulfetos e/ou carbonetos dentre os produtos de corrosão, além dos óxidos já esperados. A presença de sulfetos induz o raciocínio de que as ligas desenvolvidas para usos sob atmosferas primordialmente oxidantes em altas temperaturas, vêm sendo utilizadas em outros ambientes, onde o oxigênio nem sempre representa o elemento corrosivo principal.⁽³⁾ Esta tentativa de adaptação, no que se refere a atmosferas sulfetantes, deve-se a inexistência de ligas comerciais

desenvolvidas especificamente com esta finalidade. Por outro lado, o uso alternativo de ligas refratárias, aços inoxidáveis e superligas tem se revelado ineficiente devido a inúmeros fatores.

As atmosferas cujas atividades (concentração ou pressão parcial) de enxofre apresentam um alto valor são particularmente agressivas à maioria dos materiais que são geralmente empregados em aplicações onde predominam altas temperaturas⁽³⁾. As ligas mais utilizadas nestes materiais, a base de ferro, cobalto e níquel apresentam uma tendência bastante forte à formação de sulfetos. Mesmo quando estes metais de base apresentam-se ligados com elementos como o cromo ou o alumínio, os quais têm a propriedade de formar óxidos protetores, ocorrem processos corrosivos. Com isso, pode-se afirmar que, na realidade as taxas de sulfetação são, para um certo número de metais, ordens de grandeza maiores do que suas taxas de oxidação, considerando-se uma mesma temperatura (para os metais Fe, Co e Ni estes fatores variam de 10^4 a 10^6)⁽⁴⁾. Contudo, os metais que apresentam uma cinética de corrosão lenta em ambientes oxidantes, casos do Cr, Al e Si, não são capazes de repetir este comportamento quando submetidos a atmosferas sulfetantes, explicando o fraco desempenho de ligas desenvolvidas para condições oxidantes em atmosferas que tenham a presença de enxofre. Seguindo esta linha de raciocínio, a família dos metais refratários é a que se mostra mais resistente aos ataques do enxofre a altas temperaturas. Em particular, o molibdênio (Mo), o nióbio (Nb) e o tântalo (Ta) apresentam uma resistência considerável. Recentes estudos⁽⁵⁾ a respeito do comportamento de sulfetação de ligas binárias (à base de Fe, Ni ou Co, com adições de Nb ou Mo) em atmosferas com elevada pressão de enxofre $P_{S_2} = 10^{-2}$ atm em temperaturas da ordem de 600-900°C, têm revelado que estes elementos são benéficos com relação à taxa de sulfetação dos metais de base, apesar de as taxas de corrosão das ligas serem ainda muito mais elevadas que as dos metais refratários.

puros, com relevância maior em altas temperaturas⁽⁵⁾. Desta maneira, ligas compostas por um dos metais de transição (Fe, Ni ou Co) e um dos metais refratários já citados representam uma perspectiva de se obterem materiais aptos às aplicações onde estes forem solicitados a atmosferas sulfetantes em elevadas temperaturas.

Em relação à escolha do tântalo, pode-se afirmar que este metal refratário é bastante promissor para as aplicações para as quais se deseja prescrever novos materiais. Segundo relatos contidos no trabalho de El-Dahshan e Hazzaa⁽⁶⁾, o tântalo apresenta a boa resistência à sulfetação comum aos metais refratários associada a uma superior resistência à oxidação (em comparação com Mo e Nb), o que o torna um forte candidato para aplicações a altas temperaturas em atmosferas mistas.

Apesar de pesquisas anteriores relatarem uma baixa resistência à oxidação ao ar das ligas ao tântalo sob temperaturas elevadas, o presente trabalho tem por objetivo o estudo do comportamento de ligas ferro-tântalo em atmosfera ambiente, com o intuito de avaliar como o tântalo, em teores de até 45% em peso, influi na resistência à oxidação dessas ligas. Além disso, outro ponto importante é o que se refere à identificação dos mecanismos de oxidação, ainda não definidos com precisão, o que teria um interesse científico. Este estudo pode, portanto, servir de base para outras pesquisas que envolvam outras variáveis já que se trata de um trabalho preliminar e praticamente inédito nesta área.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Termodinâmica

A compreensão⁽⁷⁾ de reações que digam respeito aos fenômenos de oxidação a altas temperaturas exige uma definição do componente presente no metal ou liga em estudo que pode reagir com um dado componente de uma fase gasosa ou outra fase condensada, relacionando-os com seus respectivos produtos. Na prática, os problemas a serem resolvidos envolvendo corrosão são invariavelmente mais complexos, compreendendo reações entre ligas com inúmeros componentes e gases com dois ou mais componentes reativos. A situação torna-se mais complicada quando existirem depósitos líquidos ou sólidos, os quais se formam através da condensação de vapor ou pelo impacto de pequenas partículas. Uma ferramenta importante na análise deste problemas é o equilíbrio termodinâmico, o qual permite prever os possíveis produtos de reação, ou a viabilidade ou não de uma vaporização ou condensação significativa de uma dada espécie, bem como as condições sob as quais um determinado produto de reação pode reagir com um depósito condensado, etc. A complexidade do fenômeno de corrosão acaba por impor que a análise termodinâmica seja representada no formato de um gráfico.

Torna-se necessário portanto uma compreensão do modo como são construídos os diagramas termodinâmicos associados às reações que envolvam metais e gases. Os tipos de diagramas relevantes para este estudo das reações de oxidação a altas temperaturas seriam ⁽⁷⁾:

- ❑ diagramas de energia livre de Gibbs versus composição e diagramas de atividade versus composição que são usados para descreverem as soluções termodinâmicas
- ❑ diagramas de energia livre de formação padrão versus temperatura, os quais possibilitam a apresentação em uma forma compacta dos dados de uma dada classe de compostos, óxidos, sulfetos, etc.
- ❑ diagramas de vapores que apresentam vapores de pressão de compostos em função de convenientes variáveis, como pressão ou componentes gasosos
- ❑ diagramas de estabilidade isotérmica, bidimensionais, que mapeiam as fases estáveis em sistemas envolvendo um componente metálico e dois reativos, não metálicos
- ❑ diagramas de estabilidade isotérmica, bidimensionais, que mapeiam as fases estáveis em sistemas envolvendo dois componentes metálicos e um reativo, não metálico
- ❑ diagramas tridimensionais de estabilidade isotérmica que mapeiam as fases estáveis em sistemas envolvendo dois componentes metálicos e dois reativos, não metálicos

2.2 Cinética de Oxidação

Dentre os metais refratários, a cinética observada para o tungstênio, o molibdênio, o nióbio e também para o **tântalo**, com relação a oxidação ao ar é bastante semelhante⁽⁸⁾. A temperaturas intermediárias, a oxidação ocorre seguindo uma forma parabólica. A medida que a temperatura vai sendo aumentada (ou o tempo sob determinada temperatura vai sendo estendido), A oxidação passa a apresentar um comportamento linear. A condições de temperaturas mais baixas, pode ser encontrada uma relação logarítmica ou mesmo logarítmica inversa, no caso do tântalo.

2.2.1 Lei Linear

Os metais, em certas condições, oxidam-se a um taxa constante e, portanto, obedecem a uma lei correspondente a uma taxa linear, ou seja⁽⁷⁾:

$$x = K_1 \cdot t$$

onde : **x** é a espessura da camada de óxido ;
 k₁ é a constante da taxa linear, a qual depende do método utilizado para análise da reação ;
 t representa o tempo de oxidação.

Por exemplo, se a medida x representar a espessura da camada de óxido, então a unidade de k_1 é cm/s, mas se a medida for dada pelo ganho de massa, a unidade apropriada para a constante k_1 será g/cm².s.

A lei da taxa linear é usualmente observada em condições onde os processos que ocorrem nos contornos das fases são as etapas que determinam a velocidade da reação, apesar de outras etapas do mecanismo de oxidação poderem levar ao mesmo resultado.

Quando a camada de óxido for muito fina a difusão através desta camada provavelmente não é a etapa controladora do processo, o que pode ser característico dos estágios iniciais do processo.

2.2.2 Transição da Lei Linear para a Parabólica

Inicialmente, quando a camada de óxido é formada e ainda é muito fina, a difusão através dela irá estabelecer rapidamente um equilíbrio com o metal na interface óxido-gás. Em outras palavras, a atividade do metal nesta interface será mantida em altos valores, inicialmente próxima a atividade unitária, através da rápida difusão através da camada de óxido. Com o prosseguimento da reação a uma velocidade constante, a camada de óxido vai tornando-se mais espessa, sendo que ao mesmo tempo o fluxo de íons através desta camada deve ser equivalente à taxa de reação na superfície. A fim de manter este fluxo constante, a atividade do metal na interface óxido-gás deve diminuir a medida em que a espessura do óxido vai aumentando e eventualmente aproximando-se do valor de equilíbrio com a atmosfera. Como o valor da atividade do metal não pode ultrapassar este valor, um aumento na espessura deve resultar na diminuição do gradiente de atividade do metal ao longo da camada de óxido e, por consequência, em uma

redução do fluxo iônico e da velocidade de reação. Neste instante, o transporte dos íons pela camada de óxido torna-se a etapa controladora do processo e a velocidade cai de acordo com uma lei parabólica⁽⁷⁾.

Portanto, a equação que pode melhor representar a evolução do processo de oxidação neste intervalo seria :

$$(\Delta m/A)^2 = k_2.t$$

onde : Δm representa o ganho de massa ;

A representa a área que está sendo oxidada ;

k_2 é a constante da taxa parabólica, dada em termos de $\text{mg}^2/\text{cm}^4.\text{min}$;

t . representa o tempo de oxidação, no caso em min.

2.2.3 Lei Logarítmica

Em determinados casos, os filmes iniciais de óxido formados com espessuras da ordem de até 1000 Å caracteriza-se por uma rápida reação inicial que logo a seguir passa a apresentar um taxa de reação bastante lenta⁽⁷⁾. Este tipo de comportamento pode ser explicado através de equações do tipo logarítmicas diretas ou inversas :

$$x = k_3. \log t + C_1$$

$$1/x = -k_4. \log t + C_2$$

onde : k_3 e k_4 representam respectivamente as constantes logarítmicas direta e inversa ;

C_1 e C_2 representam constantes a dadas temperaturas fixas.

Este fenômeno faz parte daqueles mais característicos de baixas temperaturas e a sua importância dentro da oxidação em alta temperatura deve-se ao fato de que é possível observar sua ocorrência nos estágios de aquecimento das amostras.

As interpretações com relação à lei logarítmica baseiam-se na adsorção das espécies reativas, no efeito dos campos elétricos desenvolvidos através do filme de óxido, no "túnel" eletrônico que se forma através da fina camada de óxido, do bloqueio sucessivo dos caminhos de difusão de baixa resistência, além de outros. Segundo Birks⁽⁷⁾ este tipo de comportamento é o menos compreendido no segmento de oxidação.

2.3 Metais refratários

Geralmente é atribuída a classificação de **metais refratários** àqueles que possuem um ponto de fusão acima dos 2000°C. Seguindo esta classificação⁽⁹⁾, seria considerado um grupo contendo dez elementos : o háfnio (Hf), o ósmio (Os), o irídio (Ir), o rutênio (Ru), o tecnécio (Tc), o tungstênio (W), o molibdênio (Mo), o Nióbio (Nb), o rênio (Re), além do **tântalo (Ta)**. Enquanto os cinco primeiros ainda são utilizados apenas em determinados campos especiais de aplicação, os cinco últimos, incluso aí o tântalo, têm ganho uma representatividade técnica bastante considerável.

Como fica evidenciado por meio de seus elevados pontos de fusão, as propriedades mais importantes dos metais refratários são⁽⁹⁾ alta resistência mecânica em altas temperaturas, temperatura de

recristalização elevada (temperaturas mais altas para diminuição da taxa de encruamento), temperatura de transição dúctil-frágil relativamente alta e correspondente dificuldade com respeito à trabalhabilidade e à conformabilidade. Com exceção feita ao rênio, todos os metais refratários possuem uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (CCC) e uma tendência à formação de carbonetos bastante estáveis. Por outro lado, todos os cinco elementos, citados anteriormente como mais representativos em termos práticos, possuem uma baixa resistência à oxidação quando elementos puros. O Mo, o W e o Re formam óxidos voláteis em temperaturas relativamente baixas. Por sua vez, o **Ta** e o Nb possuem a inconveniente propriedade da elevada solubilidade dos elementos oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

A tabela 2.1⁽¹⁰⁾ ilustra exatamente esta propriedade pertinente aos elementos nióbio e tântalo, relatando os valores correspondentes às solubilidades destes elementos a uma dada temperatura; no caso desta tabela, a temperatura a qual se referem os dados é de 1200°C (2190°F). As únicas exceções estão assinaladas por um asterisco (*), que identifica os ensaios realizados sob temperaturas de 900°C.

Estes metais refratários são essenciais em muitas indústrias dentro de muitas aplicações específicas, mas, ao mesmo tempo, também dominam aplicações especiais em locais onde não existem substitutos mais apropriados.

Tabela 2.1 Limite de Solubilidade de Intersticiais nos Metais Nb e Ta a 1200°C (ref. 10)

<i>Metal</i>	Oxigênio		Nitrogênio		Carbono		Hidrogênio	
	% atômica	% peso	% atômica	% peso	% atômica	% peso	% atômica	% peso
Nióbio	3,0	0,52	-	0,24	0,12	0,014	4,8*	0,11*
Tântalo	2,9	0,26	5,4	0,44	0,14	0,009	1,3	0,015

(*) valores determinados a 900°C

A tabela 2.2⁽⁹⁾, por sua vez define algumas das propriedades básicas dos metais refratários.

2.4 Tabela 2.2 - Propriedades dos Metais Refratários (Ref. 9)

Metal	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm³)	Temperatura de Início de Oxidação Catastrófica ao Ar (°C)	Propriedades Mecânicas				Propriedades Especiais
				Módulo de Elasticidade a 20°C (kN/mm²)	Resistência à tração (N/mm²)		Transição dúctil-frágil (°C)	
					20°C	1000°C		
W	3410	19,3	600/900	400	700/3400	200/2000	-50 / 300 depende do trabalho	Forma óxidos voláteis
Mo	2620	10,2	400/800	320	500/1300	100/500	-100 / 100 depende do trabalho	Forma óxidos voláteis
Re	3170	21,0	200/600	460	800/4000	300/2500	-270	Forma óxidos voláteis
Nb	2470	8,6	300	100	200/1000	70	-100	Alta solubilidade para H, N, O
Ta	3000	1 6,6	400	190	300/1500	100	-200	Alta solubilidade para H, N, O

2.4.1 Propriedades a altas temperaturas

Como uma primeira aproximação, a capacidade de resistência mecânica em altas temperaturas dos metais refratários cresce conforme aumenta o ponto de fusão dos elementos⁽¹⁰⁾. Esta aproximação é baseada no fato de que a fluência dos metais sob elevadas temperaturas ocorre por um processo de ascensão de discordâncias, o qual envolve, portanto, a ativação térmica e a difusão de átomos. Foi mostrado por Dorn et al⁽¹¹⁾ que a taxa de fluência varia com a temperatura de acordo com uma lei exponencial, a partir da qual uma energia de ativação deve ser estimada. Quanto maior a energia de ativação, menor será a taxa de fluência. Dorn et al⁽¹¹⁾ têm encontrado para casos de fluência a altas temperaturas ($T > \frac{1}{2} T_{\text{fusão}}$) uma igualdade entre a energia de ativação necessária para a ocorrência de fluência e a necessária para a auto-difusão. Ambas energias de ativação têm uma relação determinada com os pontos de fusão.

A recuperação e a recristalização também representam processos termicamente ativados, envolvendo difusão dos átomos dos metais de base. A resistência mecânica é mantida mesmo acima das temperaturas de recuperação, apesar de que esta cai rapidamente conforme o metal recristaliza-se durante a deformação. Os metais com alta energia de ativação para a auto-difusão também possuem altas temperaturas de recristalização, como ilustrado pelo gráfico presente na figura 2.1⁽¹⁰⁾ a seguir.

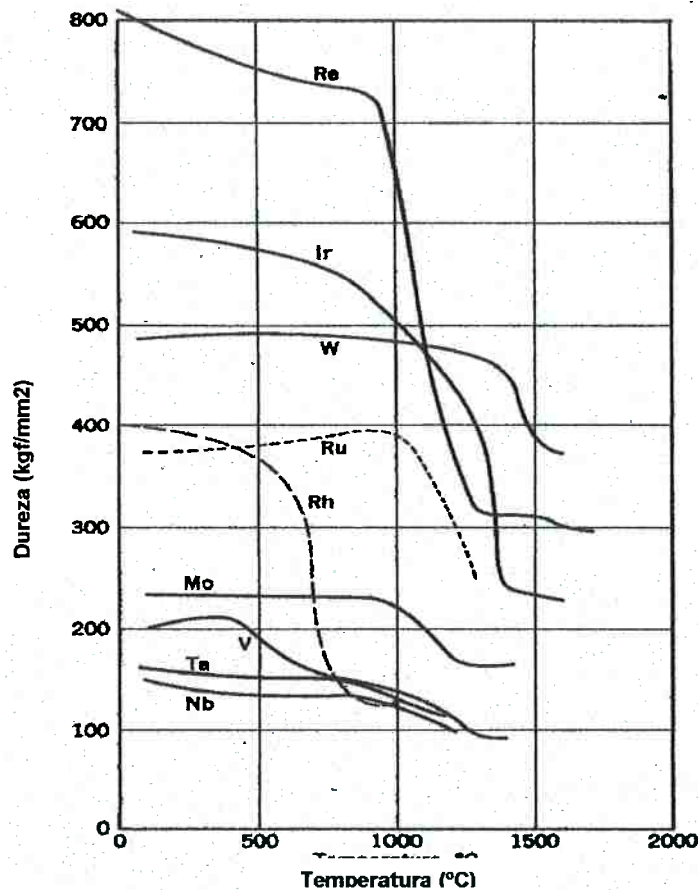


Figura 2.1 – Amolecimento e recristalização dos metais refratários (Ref. 10)

Uma comparação válida da resistência mecânica dos metais refratários nesta base é muito difícil devido ao efeito potencial das impurezas sobre a resistência mecânica a temperaturas elevadas. A próxima ilustração é a figura 2.2⁽¹⁰⁾ que mostra a resistência mecânica a altas temperaturas de alguns metais refratários em várias condições e em função das temperaturas homólogas ($T/T_{\text{fusão}}$), onde pode-se comparar as características do tântalo com as dos demais metais refratários. As resistências dos materiais obtidos por metalurgia do pó são consideravelmente mais altas do que as daqueles materiais fundidos por feixe de elétrons (*electron-beam*), como é o caso específico do tântalo (e do nióbio). Isto deve-se primeiramente a um elevado teor relativo de intersticiais proveniente do próprio processo de fusão. Contudo, os elementos fundidos por feixe de elétrons (*electron-beam*), ou seja o Ta e o

Nb, apresentam aproximadamente a mesma resistência em temperaturas homólogas, observando-se as diferenças quanto aos teores de impurezas dados para os dois. A partir daí, tem-se uma base para a conclusão que com o máximo de pureza dos elementos, a resistência de todos os metais refratários deveria ser a mesma numa escala de temperaturas homólogas.

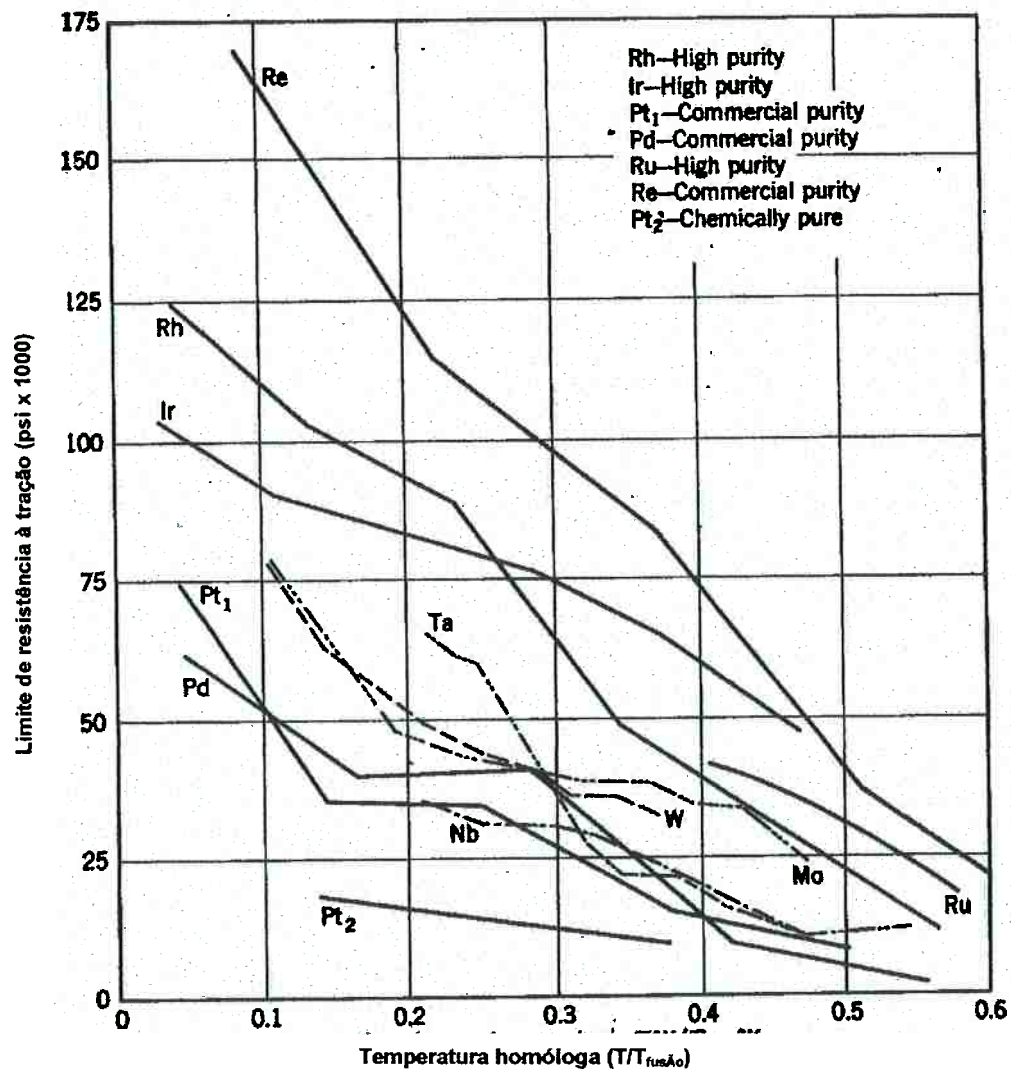


Figura 2.2 – Resistência a Tração X Temperatura para metais refratários recozidos (Ref. 10)

O endurecimento por deformação também representa outro fator que promove a resistência mecânica a alta temperatura dos metais

refratários⁽¹⁰⁾. A presença de elementos intersticiais como carbono, nitrogênio e oxigênio é particularmente importante como causa deste tipo de comportamento. Em certas faixas intermediárias de temperatura, após ocorrer uma fluência inicial, atmosferas de intersticiais difundem-se para atravancar as discordâncias tão intensamente que deformações adicionais por fluência não ocorrem, e não ocorrerão enquanto a tensão não aumentar. O comportamento do endurecimento por deformação também é percebido no aumento das propriedades de resistência à tração em temperaturas intermediárias. A figura 2.3 ⁽¹⁰⁾ ilustra a variação de resistência mecânica com um parâmetro tempo-temperatura para o caso de tântalo de alta pureza e para os casos de ligas de tântalo adicionadas de elementos intersticiais. O pico de resistência mecânica ocorre a uma temperatura aproximadamente igual àquela em que os picos de atrito interno são notados⁽¹²⁾. O endurecimento por deformação também resulta em bordos dentados na curva tensão deformação, sendo um indicativo de um escoamento descontínuo. Os efeitos de elevação de resistência mecânica provocados pelos intersticiais são mais pronunciados em faixas de temperaturas intermediárias, onde o endurecimento por deformação e o travamento das discordâncias operam. Em temperaturas mais elevadas, a ascensão das discordâncias é o primeiro mecanismo de fluência. A resistência à fluência a alta temperatura é obtida primariamente através da formação de ligas. Os dois principais mecanismos de formação de ligas para resistência mecânica em temperaturas elevadas são o endurecimento por solução sólida e o endurecimento por dispersão. As melhoras na resistência mecânica são consideravelmente maiores do que poderiam ser esperadas a partir de adições tão pequenas de elementos de liga. Foi descoberto que existe uma interação entre os elementos de liga e 0,03% das impurezas de carbono, o que prova a eficiência da adição destes

elementos com a finalidade de elevar-se a resistência dos metais refratários, dentre eles o Ta⁽¹⁰⁾.

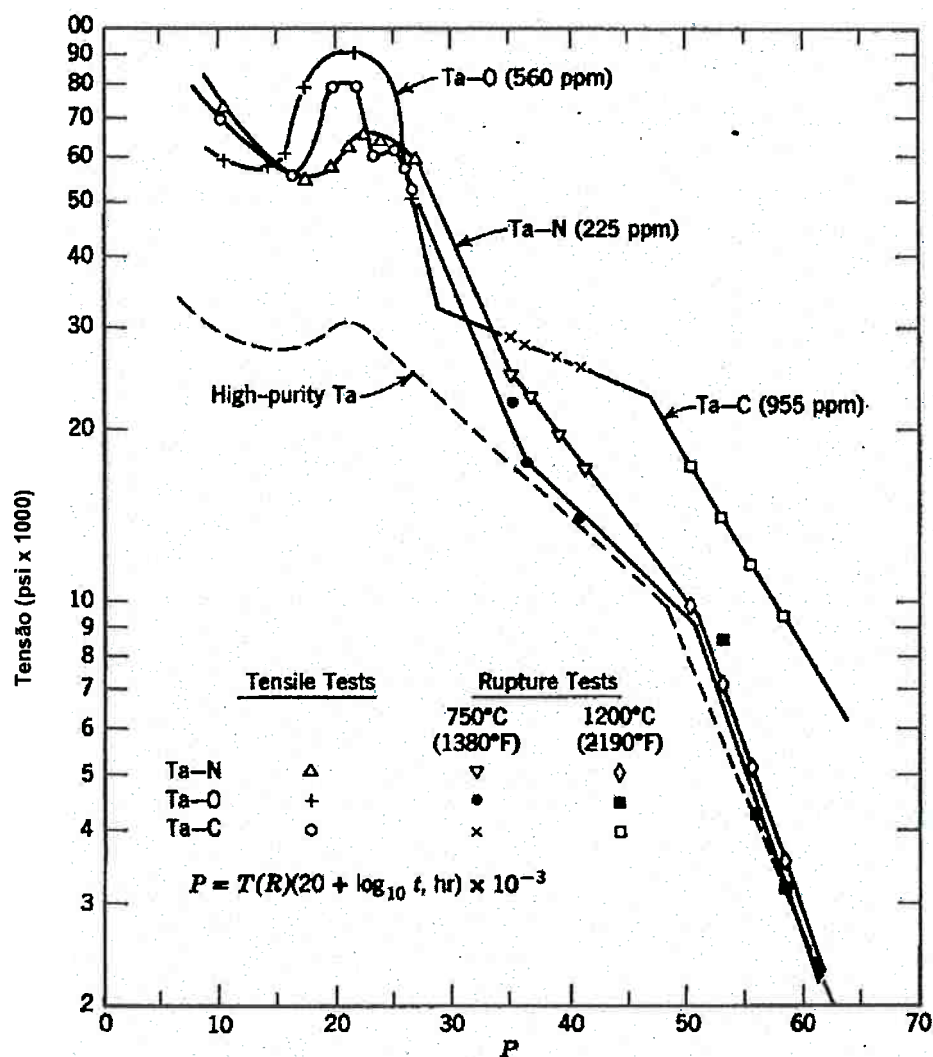


Figura 2.3 – Comparação das propriedades de ruptura do Ta de alta pureza com ligas de Ta-C, Ta-O e Ta-N (Ref. 10)

2.4.2 Oxidação dos Metais Refratários

Um dos aspectos mais importantes com relação aos materiais refratários é dado pelo seu comportamento quanto a oxidação. Apesar do sucesso e notoriedade da Teoria de Wagner e de uma maior compreensão a respeito dos mecanismos de oxidação, os conhecimentos acerca deste assunto ainda não são suficientes para que permitam o desenvolvimento de ligas resistentes à oxidação, tendo como dados de partida apenas as propriedades individuais de cada um dos elementos envolvidos. Sem dúvida isto também se deve a necessidade de uma avaliação sobre a resistência mecânica do material obtido, o que, na maior parte dos casos, acaba precedendo em grau de importância as propriedades de resistência à oxidação do material.

Contudo, parece bastante improvável o surgimento de uma teoria unificada no que diz respeito à oxidação dos metais, tendo em vista a multiplicidade de aspectos que o problema apresenta. Enquanto isso, trabalha-se com o conhecimento acumulado ao longo do tempo, sendo este enriquecido cada vez mais por meio de observações e de modelos particulares. Estes modelos são aplicados a situações específicas e são resultados, muitas vezes, de experiências idealizadas de uma forma empírica.

2.5 Tântalo

O Tântalo possui uma combinação interessante de propriedades⁽¹⁰⁾, as quais incluem elevado ponto de fusão (2996°C), excelentes características de fabricação e comportamento dúctil até mesmo em temperaturas abaixo de -253°C. As maiores desvantagens do tântalo⁽¹⁰⁾ incluem a aparente escassez (só aproximadamente 1/70 do suprimento estimado para o nióbio), elevada densidade (16,6 g/cm³), e, assim como outros metais refratários, baixa resistência à oxidação a temperaturas elevadas (acima de 649°C), com o resultado que revestimentos protetores são necessários a fim de permitir a aplicação das ligas de tântalo em atmosferas oxidantes.

Por um grande número de anos a produção anual de tântalo metálico tem se restringido a cerca de 1000 toneladas distribuídas entre aplicações que compreendem basicamente 450 t para a produção de capacitores, 300 t empregadas na confecção de carbonetos duros e ligas especiais na forma de carbonetos, 100 t de tântalo adicionadas a superligas como elemento de liga além de 150 t utilizadas na indústria química por razões anti-corrosivas.⁽⁹⁾

Duas propriedades do tântalo são decisivas para a escolha de suas aplicações ⁽⁹⁾:

- A indústria química toma a vantagem da resistência única a corrosão deste metal. O tântalo mostra uma excelente resistência à corrosão contra ácidos quentes e uma série de outros componenetes químicos;

- O ponto de fusão de aproximadamente 3000°C permite aplicações a altas temperaturas em vácuo e os carbonetos muito

estáveis determinam outras utilizações a temperaturas elevadas. Diferentemente do molibdênio e do tungstênio, o tântalo apresenta-se dúctil a temperatura ambiente. Apesar disto, um cuidado adicional deve ser tomado com relação a uma possível fragilização do tântalo pela presença de gases absorvidos em temperaturas mais elevadas, onde a solubilidade é bastante elevada, e que permanecem retidos no interior do metal após o resfriamento.

Para aplicações na área de corrosão o metal tântalo, bastante caro, é utilizado para cladear metais de custo menor, como por exemplo aços para reatores químicos. Trocadores de calor presentes em indústrias químicas e partes de fornos para altas temperaturas utilizados sob atmosferas de vácuo são construídos utilizando-se somente tântalo ou ligas de tântalo.

2.5.1 Ligas comerciais de Tântalo

Até o ano de 1963⁽¹⁰⁾ somente três ligas a base de tântalo estavam disponíveis comercialmente, Ta-10W, Ta-12.5W, e Ta-8W-2Hf. Uma grande variedade de formas, incluindo lingotes, barras, parranquilhas, chapas, tiras, fios e tubos eram produzidos.

As vantagens destas ligas comerciais a base de tântalo são os seus bons níveis de resistência mecânica dentro de faixas de temperatura de 1350 a 1950°C ou acima destas, combinadas com uma ductilidade criogênica (a -195°C), facilidade de fabricação e, o atributo mais importante, a possibilidade de se fazer juntas soldadas que basicamente duplicaram as propriedades das ligas com este metal de base⁽¹⁰⁾.

Várias outras ligas, tais como Ta-30Nb-7.5V, Ta-5W-2.5Mo, Ta-10W-2.5Hf e Ta-10W-2.5Mo, têm sido produzidas como pilotos na forma de um

resultado direto dos programas de pesquisa de desenvolvimento de ligas⁽¹⁰⁾.

Os programas de desenvolvimento e pesquisa têm tido como objetivo a otimização das adições de elementos de liga no sentido de encontrar o melhor compromisso de propriedades de alta e baixa temperatura, preocupando-se mais na manutenção dos comportamentos de baixa temperatura, principalmente a trabalhabilidade e a soldabilidade do metal de base. O trabalho realizado nas adições de dispersão estavam sendo limitados como um meio de endurecimento auxiliar. Esforços consideráveis têm sido direcionados no sentido de elevar o desenvolvimento das ligas experimentais promissoras, como é o objetivo também deste próprio estudo.

Os programas de desenvolvimento de ligas têm mostrado que, a temperaturas de 1550 a 1950°C, o tântalo pode ser endurecido até níveis acima daqueles exibidos pelas ligas comercialmente disponíveis⁽¹⁰⁾. O maior problema está em selecionar o balanço ótimo entre as propriedades de altas e baixas temperaturas. O endurecimento por dispersão provavelmente alcança a maior possibilidade de elevação das propriedades das ligas a base de tântalo. Contudo, esforços adicionais têm sido necessários a fim de definir melhor este potencial. Através dos próprios desenvolvimentos da tecnologia, antecipou-se que as ligas de tântalo deveriam ser produzidas comercialmente com uma resistência 50% melhor, sob a temperatura de 1950 °C, comparando-se com as ligas disponíveis atualmente, enquanto ainda mantivesse a ductilidade usual das baixas temperaturas. Mas, devido ao alto custo e disponibilidade limitada do tântalo, não tornou-se viável a utilização destas ligas em larga quantidade. Portanto, os pesquisadores encontrarão aplicações somente onde suas combinações únicas de alta resistência, soldabilidade e

dutidade de baixa temperatura justificarem sua seleção preferencialmente a outras ligas refratárias de preços menos elevados.

2.5.2 Oxidação do Tântalo e suas Ligas

Similarmente ao caso do nióbio, os estudos a respeito da resistência à oxidação do tântalo receberam grande atenção por parte de pesquisadores^(7,13,14). Atualmente considera-se que a sequência de oxidação do Ta acima de 800 °C é a seguinte :



Um dos estudos realizados sobre a oxidação de tântalo a altas temperaturas é o de Michael⁽¹³⁾, cujos resultados durante oxidação em ar corrente sob temperaturas de 870, 980 e 1090 °C mostraram que a resistência à oxidação do tântalo nestas condições de atmosfera e temperatura são ligeiramente superiores às do nióbio. Estes resultados podem ser confirmados na figura 2.4⁽¹³⁾.

Por outro lado, a oxidação de ligas binárias Ta-Ni dentro de uma faixa de composição de 10 a 80 % de tântalo foi estudada por Kubachewsky e Speidel⁽⁷⁾ em termos de decréscimo da pressão de oxigênio após um intervalo de tempo de 40 minutos a 1250 °C. Os resultados mostraram que a liga de teor de Ta de 80 % oxidou muito mais rapidamente que o próprio Ta puro. Contudo, as ligas de teores entre 10 e 40 % de tântalo exibiram um comportamento comparável àqueles observados para o cromo puro. Estes mesmos autores⁽⁷⁾ também estudaram a oxidação de ligas ternárias Ta-Cr-Ni e os resultados, embora não permitam, em termos de redução de pressão de oxigênio, uma comparação direta em relação a resistência à oxidação (sem dados de

profundidade de penetração), fornecem noções comparativas entre as resistências à oxidação de várias ligas.

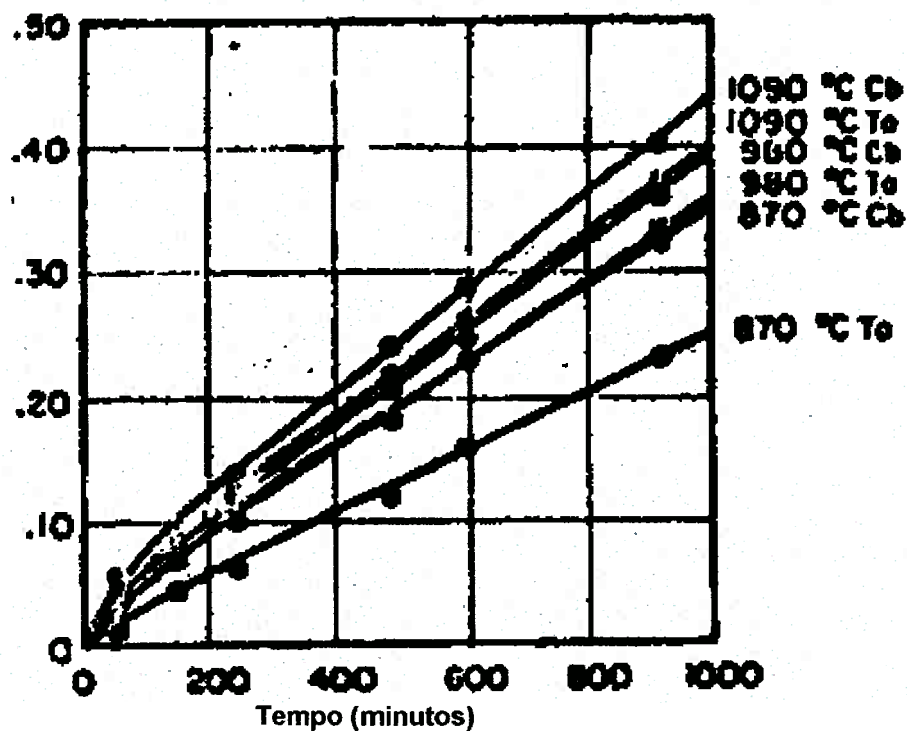


Figura 2.4 – Oxidação do Nb e Ta ao ar, a 870, 980, 1090°C, em termos do ganho de massa g/cm² (Ref. 13)

Myers⁽¹⁴⁾, por sua vez, não encontrou variação significativa quanto a resistência à oxidação de ligas de tântalo após tentar adições de tungstênio e/ou molibdênio.

Michael⁽¹³⁾ estudou também um número de ligas binárias e ternárias de Ta em termos de deslocamento de 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.

2.5.3 Comportamento dos Pós de Tântalo

Devido a alta afinidade dos cristais de tântalo por oxigênio, os pós deste material também absorvem uma quantidade considerável de oxigênio a partir da atmosfera. A superfície do tântalo é recoberta com um filme óxido de aproximadamente 40 camadas de átomos, e a partir daí o teor de oxigênio do Ta se eleva conforme diminui o tamanho das partículas do material. Cerca de 30000 ppm de oxigênio estão contidas nos pós de granulometria normal⁽¹⁵⁾.

2.5.4 Diagrama de Fases Oxigênio-Tântalo

O diagrama de fases do sistema oxigênio-tântalo, mostrado na figura 2.5⁽¹⁵⁾ já tem sido estudado há algum tempo, mas não têm sido feitas medidas da solubilidade do oxigênio nas regiões de temperaturas mais baixas.

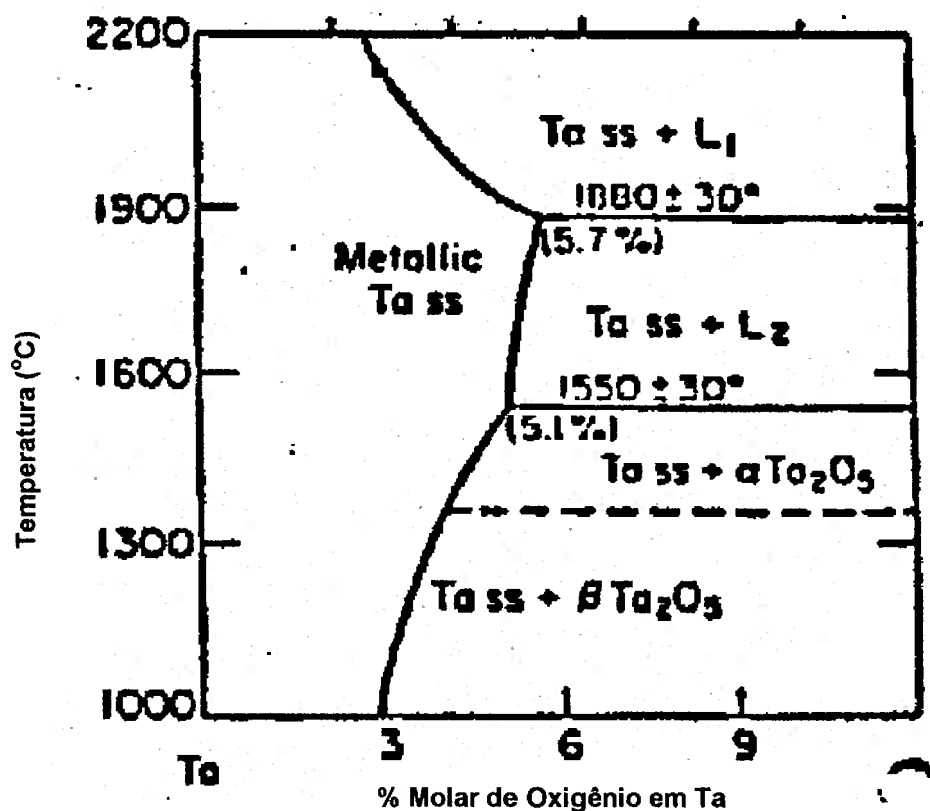


Figura 2.5 - Diagrama de fases Ta-O (Ref. 15)

Valores de solubilidade de oxigênio a temperaturas mais baixas que 500 °C só podem ser obtidos por meio de extrapolação dos dados experimentais de alta temperatura, o que pode ser notado na figura 2.6⁽¹⁵⁾.

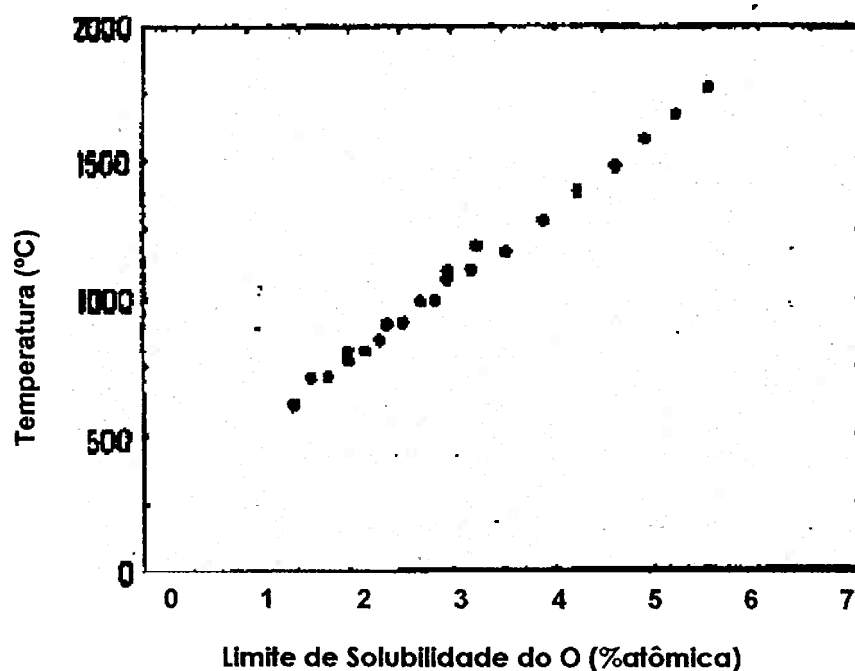


Figura 2.6 – Limite de Solubilidade do Oxigênio no Tântalo (°C) (Ref. 15)

2.5.5 Migração do oxigênio em Solução Sólida

Quando átomos não-metálicos com diâmetros reduzidos, tais como o hidrogênio, o carbono, o nitrogênio e o oxigênio estão dissolvidos nos metais, eles ocupam posições intersticiais dentro do reticulado. No tântalo, cuja estrutura é CCC, podem ser distinguidos dois tipos diferentes de posições : os interstícios octaédricos e tetraédricos. Células unitárias de cristais de tântalo são ilustradas nas figuras 2.7a. e 2.7b⁽¹⁵⁾, mostrando respectivamente os interstícios tetraédricos e os octaédricos.

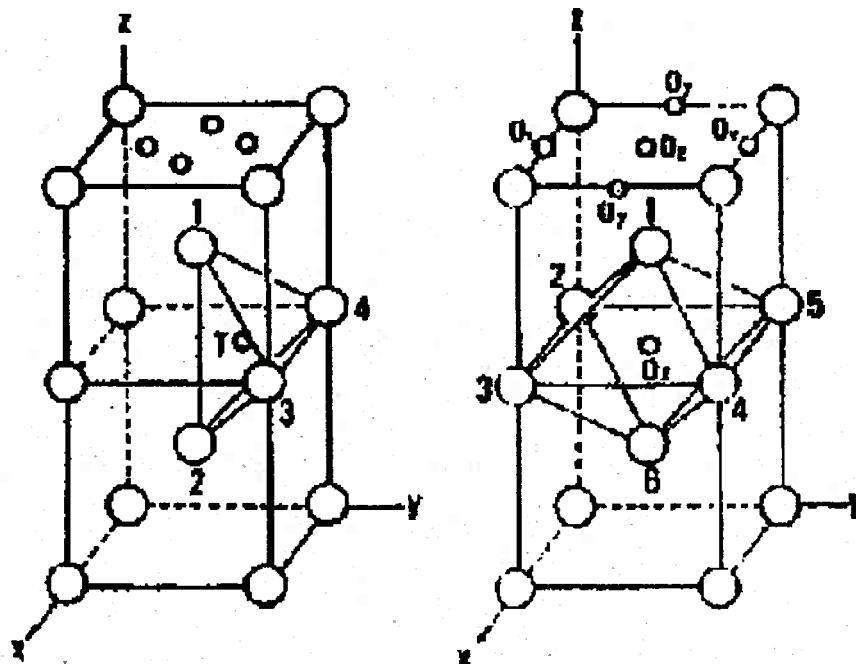


Figura (a)

Figura (b)

Figura 2.7 - Célula unitária de cristal de Ta com as posições intersticiais que podem ser ocupadas pelo oxigênio. (a) Posições Tetraédricas. (b) Posições Octaédricas.

Dentro do reticulado cristalino de tântalo (CCC), os átomos de oxigênio que ocupam posições intersticiais octaédricas causam uma distorção na simetria tetragonal. Existem três tipos de interstícios octaédricos (x,y,z) e, portanto, no caso de ausência de tensões externas, cada um desses três tipos de posições é ocupado por um terço dos átomos intersticiais.

2.5.6 Óxidos de Tântalo⁽¹⁰⁾

O principal óxido de tântalo, o Ta_2O_5 , com um ponto de fusão de $1890^{\circ}C$, representa um óxido consideravelmente estável. Ele não é

completamente reduzido a altas temperaturas, entretanto a temperaturas muito elevadas o hidrogênio reduz o Ta_2O_5 para um óxido inferior. Ele não se decompõe abaixo de seu ponto de fusão quando aquecido ao ar. O óxido de tântalo é um produto comercial.

A seguir são apresentadas algumas propriedades do óxido de tântalo⁽¹⁰⁾:

- ❑ peso molecular : 441.76
- ❑ ponto de fusão : 1890°C
- ❑ densidade : 8.02 g/cm³
- ❑ principal limitação : preço elevado
- ❑ porcentagem de elemento metálico na crosta terrestre : 0.001%
- ❑ outros óxidos : TaO_2 , (Ta_2O_4)

2.5.7 Ligas Cobalto-Tântalo⁽⁶⁾

A pesquisa bibliográfica a respeito de ligas ferro-tântalo foi infrutífera. Desta maneira, análise de ligas similares é válida. Sendo assim, o comportamento de ligas bastante próximas, como é o caso da cobalto-tântalo pode fornecer informações importantes e indícios que auxiliem na compreensão e obtenção de algumas respostas. Portanto, a observação dos resultados e conclusões retiradas destas pesquisas tornam-se relevantes no presente estudo.

A oxidação das ligas cobalto-tântalo contendo de 10 a 15% de tântalo em peso e um teor de carbono na faixa de 0 a 1% foi conduzida por El-Dahshan e Hazzaa⁽⁶⁾ ao ar, sob pressão atmosférica a 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 uma forma geral, a adição do tântalo teve o efeito de diminuir as taxas de oxidação, comparando-se com o cobalto puro e com teores equivalentes de cromo adicionados ao cobalto. As camadas formadas sobre as ligas Co-Ta e Co-Ta-C consistiram principalmente de uma camada externa de óxido de cobalto CoO, e uma camada interna porosa constituída por uma mistura de óxidos, sendo estes o óxido de cobalto CoO, o óxido de tântalo (Ta₂O₅) e uma solução sólida destes dois óxidos (CoTaO₄). Estas evidências são observadas sob todas as temperaturas contidas na faixa de 900 a 1100°C.

As ligas binárias Co-10%Ta e Co-15%Ta mostraram uma 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. A presença de carbono nas ligas ternárias Co-Ta-C tem pouco efeito e não existe uma penetração preferencial aparente ao longo da estrutura do carboneto de tântalo. Este é um contraste frente às características apresentadas pelo carboneto presente nas ligas Co-Cr-C, já que estes foram preferencialmente atacados, sendo a camada de óxido externa rompida devido à formação de gases derivados do carbono.

Voitovich⁽¹⁶⁾, após pesquisar ligas Co-Ta, concluiu que as 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. O pesquisador descobriu que a presença do Ta₂O₅ favoreceria um aumento na resistência ao calor da liga, desde que o CoO, o qual possui um reticulado cristalino com um grande número de defeitos catiônicos, for removido da camada de óxido pela reação :



Já Davin et al.⁽¹⁷⁾ examinaram as camadas de óxidos nas ligas Co-Cr contendo elementos de liga terciários. Eles descobriram uma camada externa, a qual era rica em cobalto, uma camada intermediária rica em cromo, e, nos casos onde foram adicionados elementos terciários que possuíam uma grande afinidade pelo oxigênio (caso típico do tântalo), uma terceira camada rica neste terceiro elemento formou-se junto ao metal de base. A resistência à oxidação do Co-10%Cr foi grandemente acrescida por uma adição de apenas 6%. Por outro lado, o tântalo não mostrou nenhum efeito sobre a resistência à oxidação da liga Co-30%Cr. Em ambos os casos, a oxidação das ligas ternárias obedeceu a uma lei parabólica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Preparação das amostras

O estudo a respeito das ligas ferro-tântalo, em condições de altas temperaturas e submetidas ao ar atmosférico, compreendeu as ligas de composições teóricas: Fe-15%Ta; Fe-30%Ta; Fe-45%Ta, todas porcentagens em peso.

Os elementos componentes das ligas foram fornecidos pela Aldrich Chemical, no caso do ferro (na forma de escamas) e pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (C.B.M.M.), no caso do tântalo (na forma de "vergalhões"). A etapa seguinte foi a de refino do material realizada em um equipamento de eletro-refino (*electron-beam*) pertencente à Fundação de Tecnologia Industrial localizada na cidade de Lorena, estado de São Paulo. A fim de se obter as proporções corretas de ferro e de tântalo, estes componentes foram cuidadosamente pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01 g, da Mettler.

A tabela 3.1 fornece a composição tanto do ferro quanto do tântalo utilizados para a confecção das ligas.

Tabela 3.1 - Presença de Impurezas nas amostras utilizadas

Elemento	Teor de Impurezas (ppm)											
	Al	W	Nb	O	N	Zn	Na	Mn	Cu	Ti	Ca	Mg
Ferro	>200	<60	>200	<70	<10	-	-	-	-	-	-	-
Tântalo	-	-	-	-	-	60	45	25	15	4	2	1

As ligas, com suas respectivas composições, foram preparadas a partir da fusão no interior de um forno elétrico a arco, sob atmosfera de argônio, presente no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena. A fim de garantir a homogeneidade de composição das ligas, o que apresenta certas dificuldades devido principalmente ao elevado ponto de fusão do tântalo, as amostras foram fundidas e refundidas diversas vezes (cinco vezes).

As dimensões dos mini-lingotes, obtidas a partir destas operações prévias e de uma etapa de forjamento a frio, oscilaram em cerca de 50mm de comprimento e 10mm de diâmetro. As massas correspondentes destes mini-lingotes variaram, de 30 a 35 gramas.

3.1.2 Tratamento Térmico

Objetivando-se uma homogeneização da microestrutura bruta de fusão dos lingotes, tornou-se necessária a realização do tratamento térmico destas ligas. Contudo, um grande cuidado teve que ser tomado com relação à possibilidade de oxidação das ligas no decorrer deste tratamento, o que comprometeria os ensaios de oxidação posteriores, certamente.

A fim de se evitar essa possibilidade, as amostras foram submetidas a um encapsulamento a vácuo em ampolas de quartzo. É válido ressaltar que uma etapa anterior a este encapsulamento compreendeu o corte de uma fatia de cada um dos lingotes. O corte foi efetuado com um equipamento de disco diamantado, a Isomet, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Estas fatias foram utilizadas posteriormente para uma comparação entre as microestruturas das ligas nos estados "como fundido" e "tratado termicamente".

O restante do material de cada lingote foi devidamente encapsulado no interior das ampolas de quartzo, tomando-se o cuidado de envolver cada uma das ligas em folhas de tântalo, além de se colocar em uma outra posição da ampola uma determinada quantidade de cavaco de titânio, já que no caso de restar, mesmo após as operações para obtenção de vácuo, algum teor de oxigênio, este irá reagir preferencialmente com o titânio, o qual possui grande avidez pelo oxigênio, protegendo assim as ligas de uma indesejável oxidação (*efeito getter*). Na extremidade aberta da ampola de quartzo, é introduzido um outro pedaço menor do mesmo material, com um diâmetro cerca de 5mm menor. A partir deste posicionamento utiliza-se um maçarico oxi-acetilênico para que se efetue um ponteamto entre os tubos interno e externo. A seguir, fixa-se o tubo de quartzo a uma bomba de vácuo, onde são realizadas sucessivas etapas de aplicação de vácuo e de injeção de gás inerte, no caso o argônio. Este processo é efetuado cerca de 5 a 10 vezes, sendo que na última vez é realizada apenas a operação de aplicação de vácuo e por um tempo maior que nas etapas anteriores. Estabelecido o vácuo em argônio, a região que corresponde ao local onde está o tubo de menor diâmetro é aquecida com o auxílio do maçarico. Com o amolecimento do tubo externo de quartzo, o próprio vácuo no interior do sistema provoca, por diferença de pressão interna e

externa, o estrangulamento deste tubo, fazendo com que o sistema seja isolado do meio externo e mantido sob atmosfera inerte para a realização do tratamento térmico.

A ampola foi então levada a um forno poço do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, aonde foi executado um tratamento térmico conjunto das três ligas em questão. O tratamento correspondeu a 36 horas a 1000°C seguidas de mais 36 horas a 900°C. Segundo o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ta estes tempos e temperaturas são suficientes para uma completa homogeneização dos lingotes, considerando suas dimensões.

3.1.3 Corpos de prova para ensaios de Microestrutura e de Oxidação

Ensaio para Revelação da Microestrutura

A etapa seguinte ao tratamento foi o corte de novas fatias provenientes das três ligas seguindo procedimento similar à retirada das amostras fundidas (Isomet). Os cortes produziram fatias com cerca de 0,5mm de espessura e aproximadamente 1cm² de área. As fatias de cada um dos lingotes que foram submetidos ao tratamento térmico foram então embutidas em resina epóxi, juntamente com uma das pontes do lingote original correspondente, a fim de facilitar a comparação. A preparação metalográfica posterior obedeceu à tradicional sequência de lixas (180, 220, 320, 400, 600) e de pastas diamantadas. Os três conjuntos foram então recobertos com uma fina camada de ouro a fim de permitir a condução dos elétrons quando do uso do equipamento de microscopia eletrônica de varredura. Com isso,

tornou-se possível comparar as microestruturas das ligas denominadas de "como fundidas" (CF) com as das ligas "tratadas termicamente" (TT).

Ensaio de Oxidação

Nas etapas de preparação dos corpos de prova para os ensaios de oxidação, os lingotes tiveram que ser furados longitudinalmente a fim de que, após o corte das fatias, as amostras pudessem ser penduradas no aparato da balança termogravimétrica. Com o intuito de diminuir as chances de confundir-se as amostras oxidadas, devido à semelhança de formas dos corpos de prova, foi estabelecido um padrão para a furação das amostras. O padrão estabelece que a liga de menor teor de elemento de liga, ou seja a Fe-15%Ta, é furada com a broca de menor diâmetro, que corresponde a 0,8mm. A broca de diâmetro intermediário, correspondente a 0,95mm foi utilizada para a furação da liga Fe-30%Ta e a liga de Fe-45%Ta foi furada com a broca de 1,2mm de diâmetro. Todos os furos foram efetuados em posições semelhantes nos três lingotes, mantendo assim uma padronização quanto aos procedimentos experimentais.

Com os lingotes devidamente furados, pôde ser efetuado o corte das amostras para oxidação. Este corte foi efetuado em um equipamento, adquirido pelo Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, bastante superior a Isomet utilizada anteriormente tanto com relação ao número de recursos de operação oferecidos quanto ao menor tempo de corte dos corpos de prova. Nestes cortes foram objetivadas dimensões de fatias condizentes com os limites físicos do equipamento (balança termogravimétrica) ao qual seriam submetidos os ensaios. A preocupação foi principalmente em relação à espessura das amostras, o que definiria uma massa que não poderia ultrapassar o valor de 1g ou

10g, dependendo da balança TG a ser utilizada. Com isso, as dimensões das amostras permaneceram basicamente próximas a 0,5mm e aproximadamente 1cm² de área superficial.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização Microestrutural

A observação das amostras correspondentes às ligas Fe-15%Ta, Fe-30%Ta, Fe-45%Ta, nos estados "como fundido" e "tratado termicamente" foi efetuada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP. O equipamento utilizado nesta etapa foi o da marca Leica, modelo Stereoscan 440, o qual foi operado em voltagem de 20 kV, no modo de *elétrons retro-espalhados*.

As amostras foram observadas sem recursos de ataque químico com aumentos de 1000x e de 4000x. O recurso de "zoom" para a observação de regiões mais particulares das microestruturas também foi utilizado, com aumento correspondente de 10000x.

A análise das microestruturas foi efetuada apenas com o auxílio do diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ta (figura 3.1⁽¹⁸⁾), já que nenhuma caracterização microestrutural anterior foi encontrada dentro da literatura consultada.

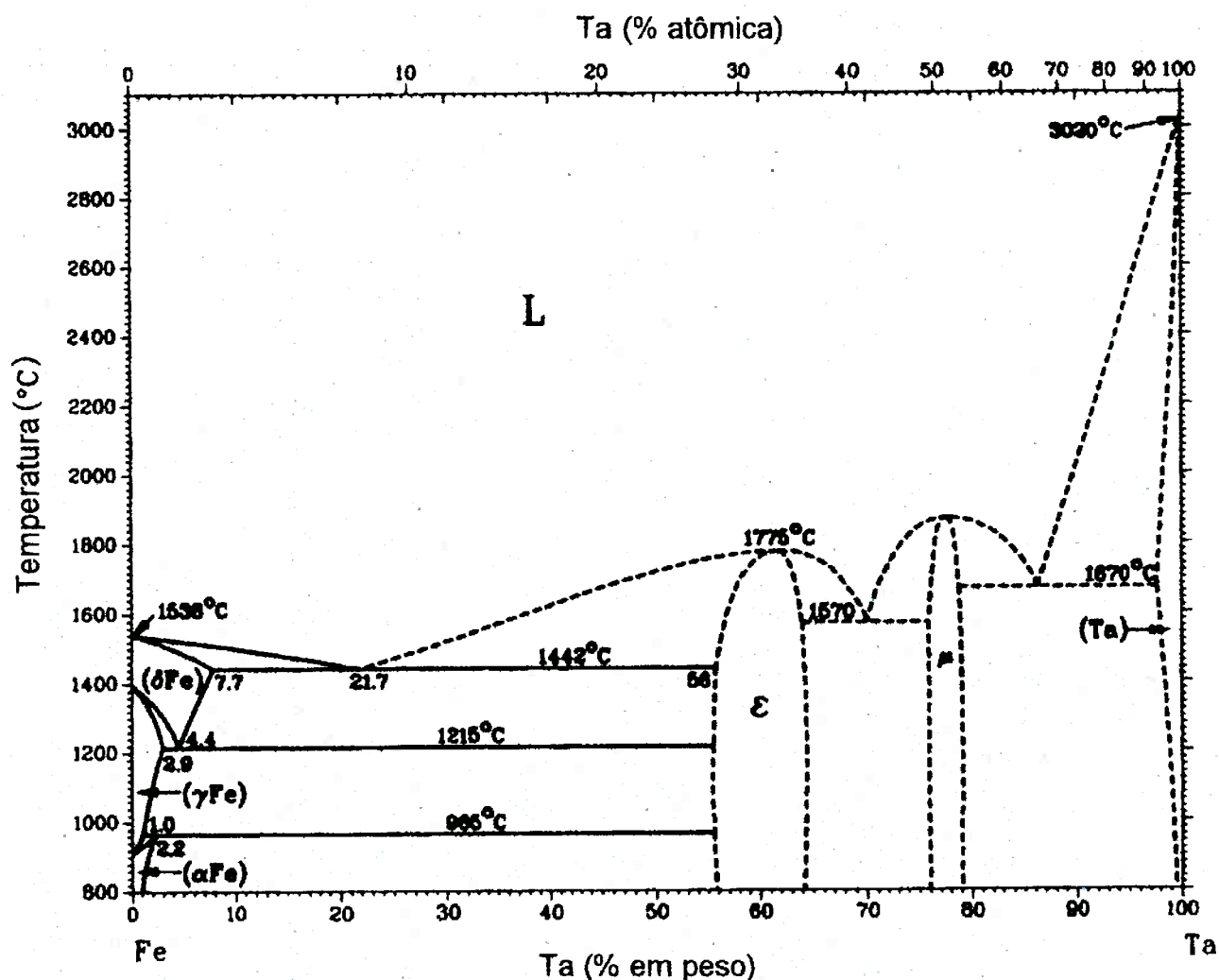


Figura 3.1 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ta. (Ref.18)

3.2.2 Ensaios de Oxidação

A realização dos ensaios de oxidação ao ar das ligas Fe-Ta foi efetuada no LAT (Laboratório de Análises Térmicas) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP com o auxílio de uma balança termogravimétrica da SHIMATZU, modelo TGA-50H. Dois tipos de balanças foram utilizadas, uma com capacidade para amostras com

massas de até 1g e outra com limite de 10g. Contudo, ambas as TG's possuem uma sensibilidade de medição de 0,0001g, sendo capazes de atingir temperaturas de até 1500°C. Um modelo esquemático de uma típica balança termogravimétrica é ilustrado na figura 3.2. Foi necessária, como uma etapa preliminar à oxidação, a medição das áreas superficiais de cada uma das amostras. Estas medidas foram realizadas através do uso de um planímetro e de um micrômetro .

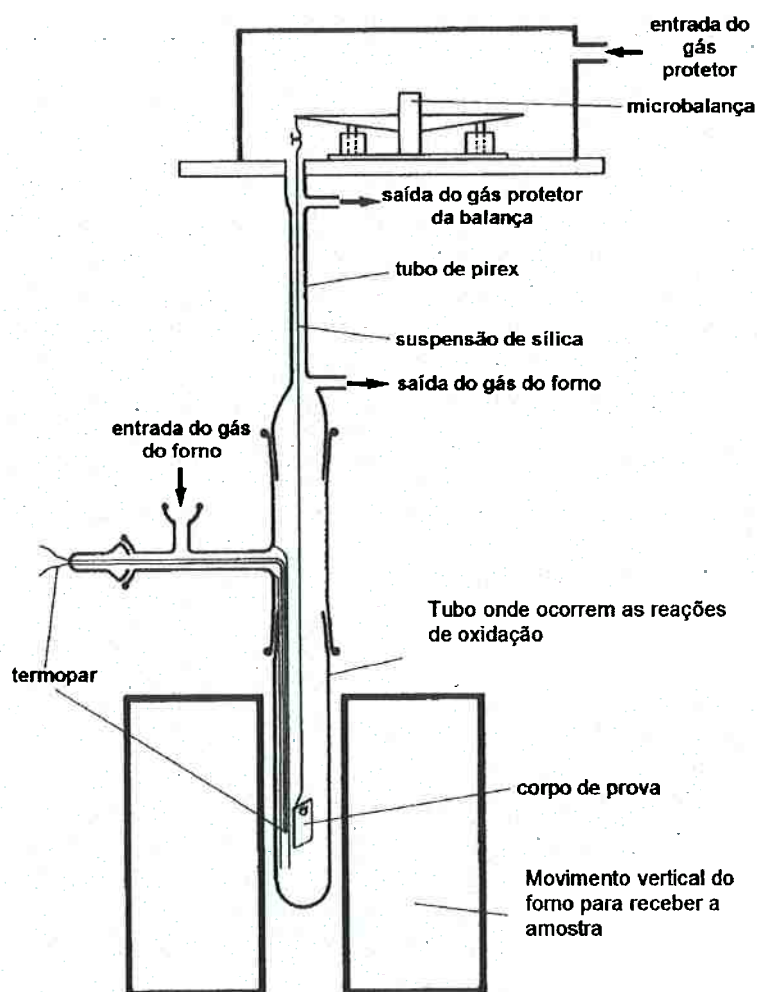


Figura 3.2 – Ilustração esquemática de uma balança termogravimétrica

Além disso, cada amostra também teve que ser pesada antes de ser oxidada, para a determinação das massas iniciais correspondentes.

Os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1mg, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

As temperaturas escolhidas para os ensaios de oxidação das três ligas (Fe-15%Ta, Fe-30%Ta, Fe-45%Ta) foram 600°C, 700°C e 800°C, temperaturas estas escolhidas por serem próximas às temperaturas de trabalho encontradas nos ambientes aos quais deseja-se aplicar estas ligas.

Sob estas temperaturas, foram efetuadas pela balança termogravimétrica as medições de ganho de massa com o decorrer do tempo. O tempo total de oxidação para cada um dos ensaios foi de 18 horas, com tomadas de dados de ganho de massa sendo feitas em intervalos de 45 segundos. Estes dados foram coletados pelo software específico conectado à balança termogravimétrica, o qual forneceu ao final dos experimentos, as curvas de ganho de massa em função do tempo.

Estes dados fornecidos pela TG foram tratados em planilhas do Excel, tomando o cuidado de dividir os valores de ganho de massa pelas respectivas áreas superficiais dos corpos de prova, além de transformar o eixo relativo ao tempo, de segundos para horas. As curvas obtidas após este tratamento de dados puderam ser então comparadas e analisadas, a fim de se tentar estabelecer as leis que regem os comportamentos observados nelas.

3.2.3 Caracterização dos Corpos de Prova Oxidados

As amostras oxidadas foram retiradas do interior da balança termogravimétrica e conduzidas para procedimentos de análise por difração de raio-X e análise em microscópio eletrônico de varredura.

A análise por difração de raio-X torna possível o estabelecimento dos óxidos e de outras fases formadas durante a oxidação. O difratômetro da *PHILIPS* utilizado pertence ao Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP e possui uma fonte geradora de radiação constituída por um filamento de cobre, fornecendo radiação $\text{Cu K}\alpha$, além de um monocromador de LiF , cuja função é a de melhorar a resolução do equipamento. As amostras foram varridas dentro de um intervalo de 10° a 80° , com incremento de $0,5^\circ$. Este intervalo é correspondente ao ângulo de Bragg, de 2θ . Contudo, a análise não foi completada, já que ainda é necessária a seleção dos picos principais de cada difratograma e a subsequente comparação com as fichas JCPDS selecionadas a partir dos compostos mais prováveis de serem formados através da combinação dos elementos (Fe, Ta, O e N) presentes.

Por outro lado, as amostras oxidadas foram embutidas em resina para que pudessem ser analisadas no MEV. Os corpos de prova foram colocados na resina de modo que as superfícies laterais das fatias ficassem voltadas para o alto da resina. Assim, tem-se uma superfície oxidada ideal para ser observada. Contudo, deve ser tomado um cuidado adicional quando do polimento dos corpos de prova embutidos, a fim de que não se arranque as camadas de óxidos formadas durante o ensaio, apesar das lixas utilizadas serem as tradicionais (320, 400, 600, 800, 1000). Para isso, o movimento relativo da lixa contra o comprimento maior do corpo embutido deve ser sempre efetuado da maneira mais perpendicular possível.

Para posterior análise no MEV, as amostras têm que ser recobertas com uma fina camada condutora de ouro para permitir a condução dos elétrons no interior do aparelho que funciona por varredura eletrônica. O equipamento utilizado nesta etapa foi o mesmo da análise da microestrutura, da marca *Leica*, modelo *Stereoscan 440*.

A figura 3.1⁽¹⁸⁾ ilustra o diagrama que foi utilizado para que fossem comparadas as estruturas observadas com aquelas ditadas pelo diagrama de equilíbrio respectivo.

As fases em equilíbrio do sistema Fe-Ta são : fase líquida L; a solução sólida CCC (Ta); a fase intermetálica μ de composição FeTa, que possui uma faixa de composição de 49 a 54 % de tântalo a 1300°C; a fase intermetálica ε de composição Fe₂Ta, com uma estrutura de fase de Laves e uma faixa de composição de 28 a 36 % de tântalo a 1300°C; uma fase CCC (Fe δ); uma fase CFC (Fe γ); e uma fase CCC (Fe α).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Microestrutural

De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Ta apresentado na figura 3.1⁽¹⁸⁾ constante da parte de materiais e métodos, todas as três ligas deveriam apresentar uma microestrutura bifásica. O eutético deve ser formado pelas fases Fe- α e pelo composto intermetálico Fe₂Ta ou fase ϵ (fase de Laves).

Liga Fe-15%Ta

A liga Fe-15%Ta no estado como fundida (CF) apresentou uma microestrutura que revelou uma matriz de natureza eutética, cujo constituinte primário ou seja, a fase pró-eutética, é dada pela fase Fe- α (o que é o previsto pelo diagrama de fases já que esta composição recai sobre um campo hipo-eutético). Esta estrutura está ilustrada nas figuras 4.1 e 4.2.

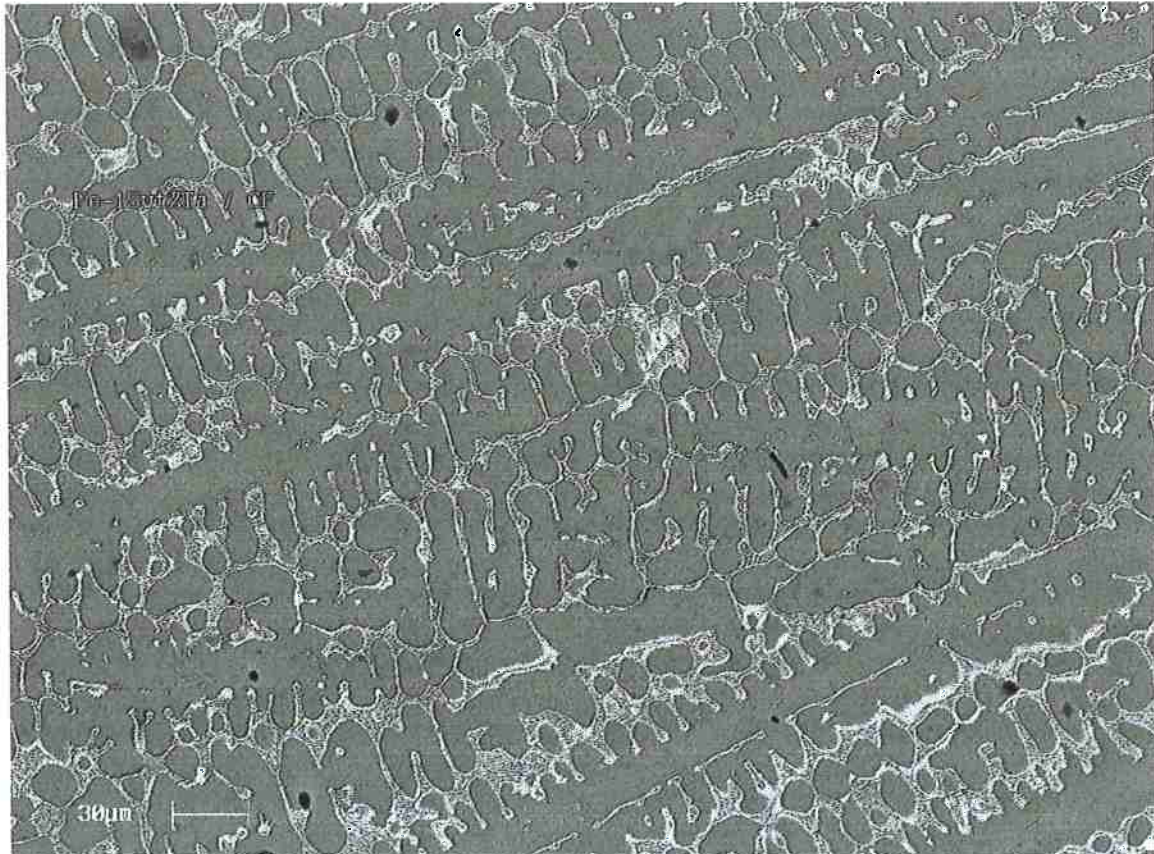


Figura 4.1 – Micrografia da liga Fe-15%Ta como fundida MEV(1000x). Sem ataque. Observa-se a matriz eutética como previsto pelo diagrama de fases.

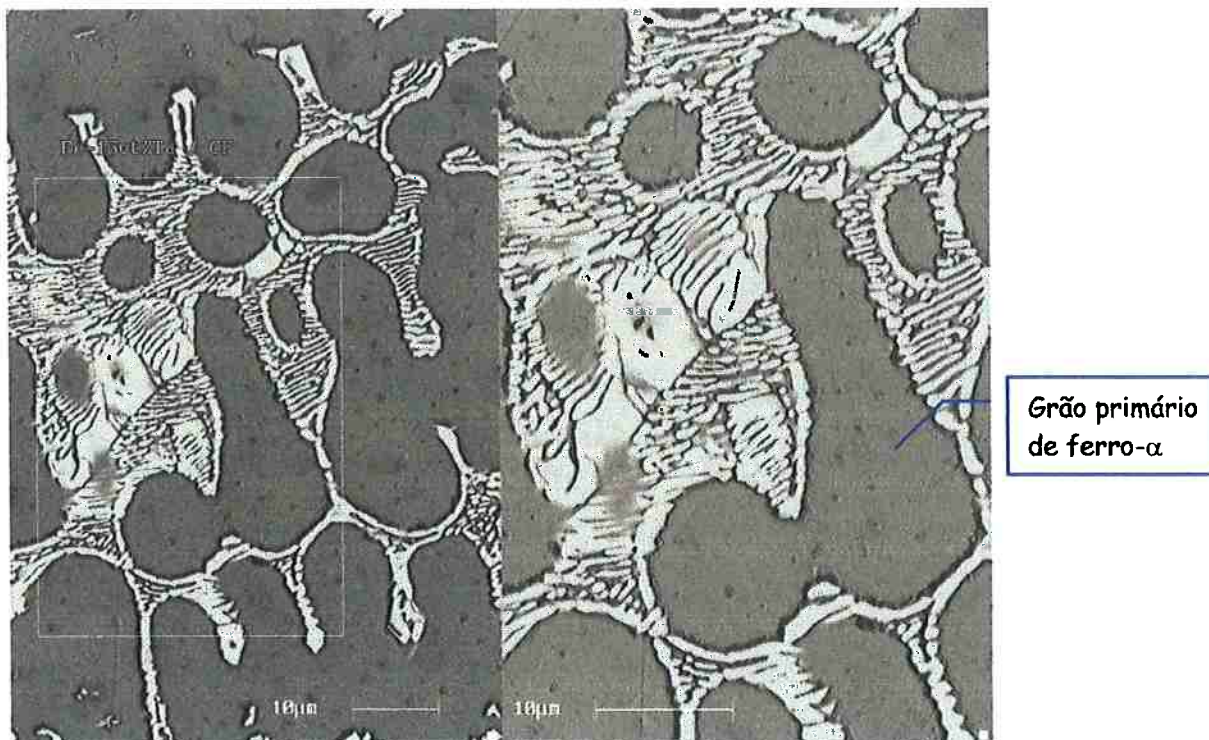


Figura 4.2 – Micrografia da liga Fe-15%Ta como fundida MEV (4000x / detalhe zoom de 10000x). Sem ataque. Nota-se a presença dos grãos primários de ferro (escuros) e o eutético composto pelo intermetálico (Fe_2Ta) e pelo ferro.

Após o tratamento térmico, a matriz deixa de apresentar uma natureza completamente eutética, já que as lamelas mais claras, constituídas por Fe_2Ta , presentes na matriz eutética original, coalesceram, dando origem a uma fase contínua, mostrada na figura 4.3. Durante o aquecimento, a fase mais rica em ferro ($\text{Fe } \alpha$) sofre uma contração, pois passa da estrutura CCC para uma CFC ($\text{Fe } \gamma$). Ocorre então o surgimento de trincas na fase Fe_2Ta , pois o intermetálico apresenta um comportamento bastante frágil e, já que não é submetido à mesma variação volumétrica da transformação α - γ , é tracionado e acaba até por descolar-se dos contornos de fase. Isto pode ser melhor visualizado na figura 4.4.

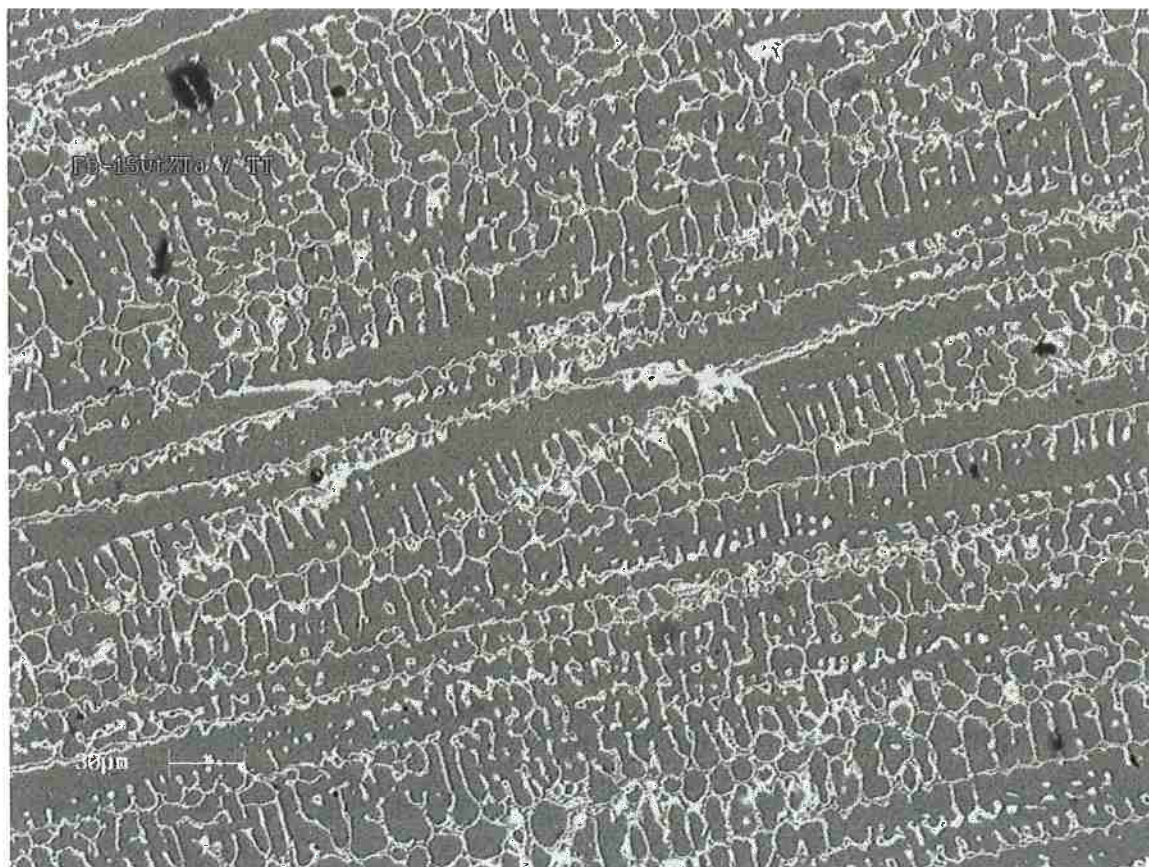


Figura 4.3 - Micrografia da liga Fe-15%Ta tratada termicamente MEV(1000x). Sem ataque. Nota-se que houve uma homogenização da liga

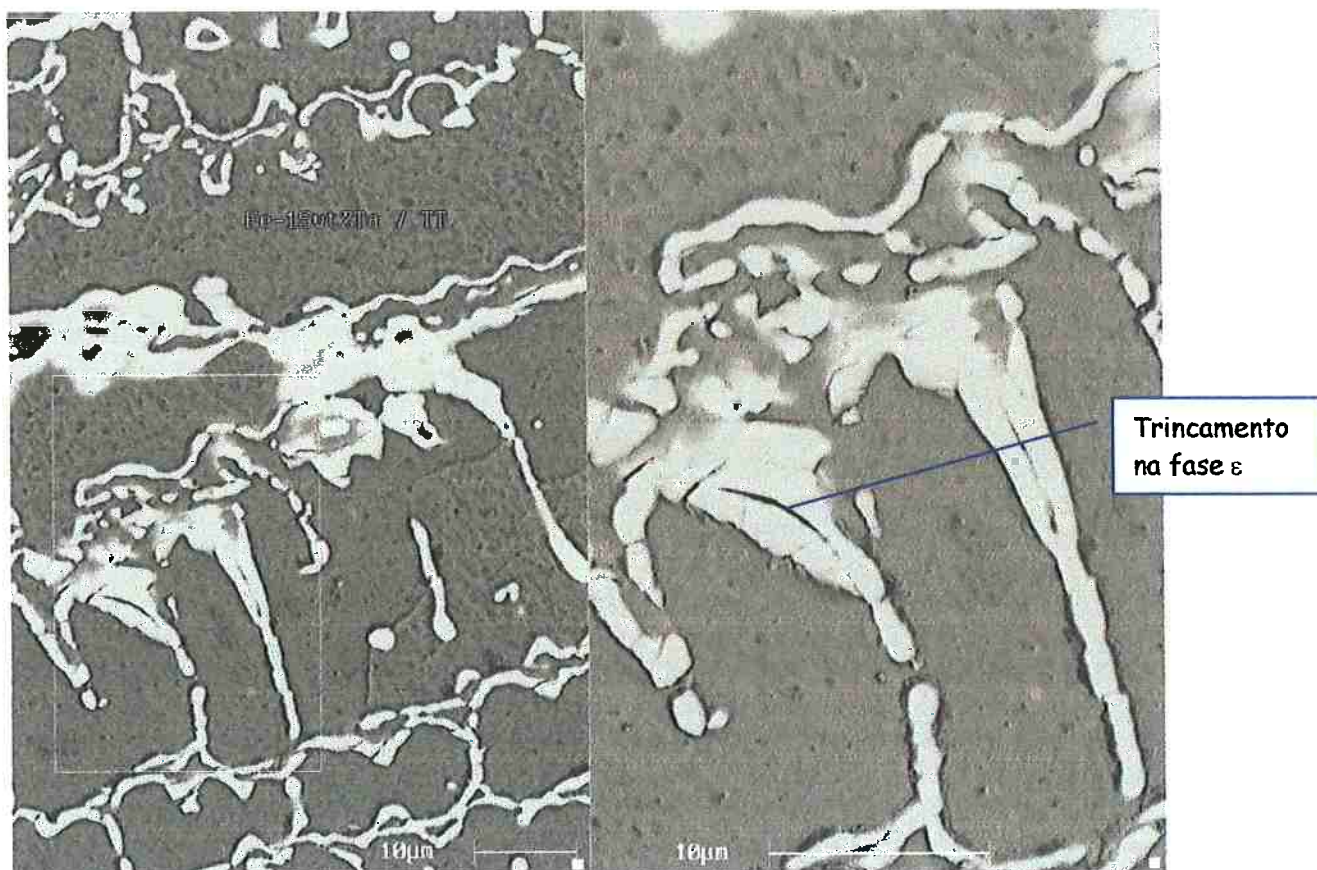


Figura 4.4 – Micrografia da liga Fe-15%Ta tratada termicamente MEV(4000x / detalhe zoom de 10000x). Sem ataque. Nota-se que houveram trincamentos na fase intermetálica Fe_2Ta , motivados pela variação de volume da matriz durante o aquecimento e por sua alta fragilidade.

Liga Fe-30%Ta

A Liga Fe-30%Ta apresenta a mesma matriz eutética da liga Fe-15%Ta. Contudo, como previsto pelo diagrama de fases, seu constituinte primário é o Fe_2Ta (liga de composição hiper-eutética), como pode ser observado na figura 4.5. esta liga apresenta uma mudança radical com relação à microestrutura dos estados como fundida e tratada termicamente (figura 4.6). A mudança provavelmente está associada ao coalescimento bastante intenso das lamelas intermetálicas da matriz eutética, o qual tem o papel de refinar a microestrutura final da liga.

Observações mais detalhadas podem ser feitas nas figuras 4.7 e 4.8, as quais apresentam um aumento mais significativo.



Figura 4.5 - Micrografia da liga Fe-30%Ta como fundida MEV(1000x). Sem ataque. Percebe-se que os grãos primários são mais claros, referentes ao composto intermetálico. Liga hipereutética.

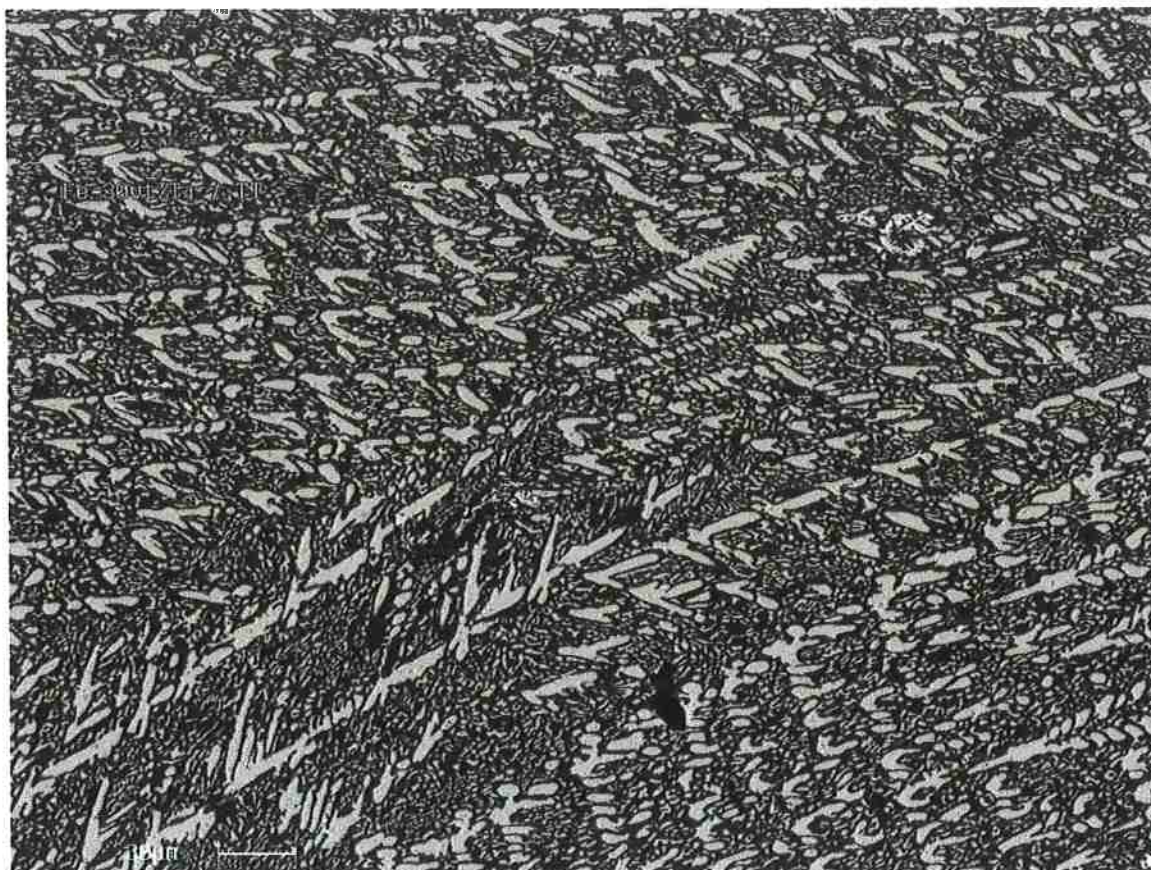


Figura 4.6- Micrografia da liga Fe-30%Ta tratada termicamente MEV(1000x). Sem ataque. Mudança brusca de microestrutura após tratamento térmico. Refinamento da estrutura bruta de fusão.

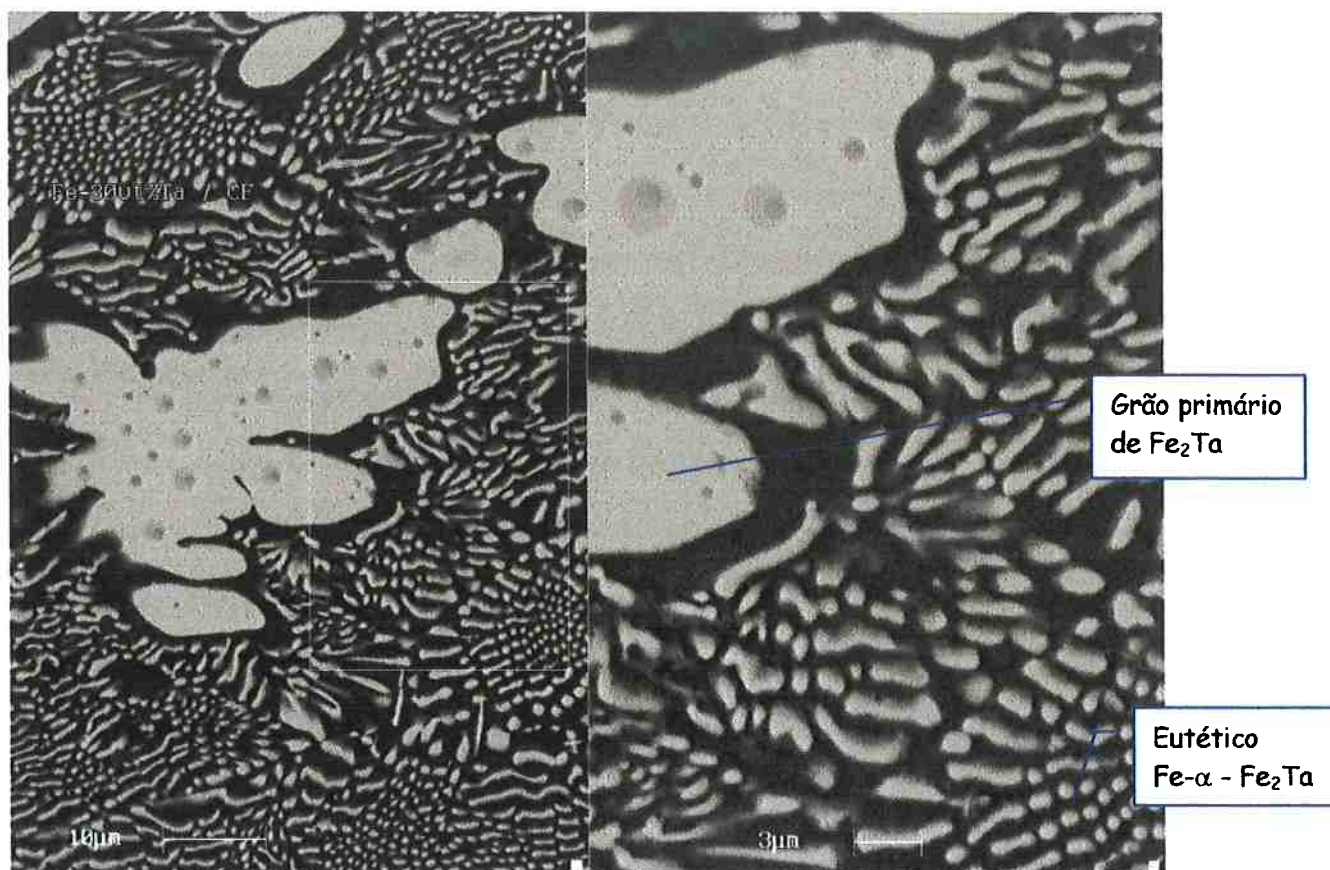


Figura 4.7 - Micrografia da liga Fe-30%Ta como fundida MEV(4000x / detalhe zoom de 10000x). Sem ataque. Detalhe mostrando cristal primário de intermetálico e eutético.

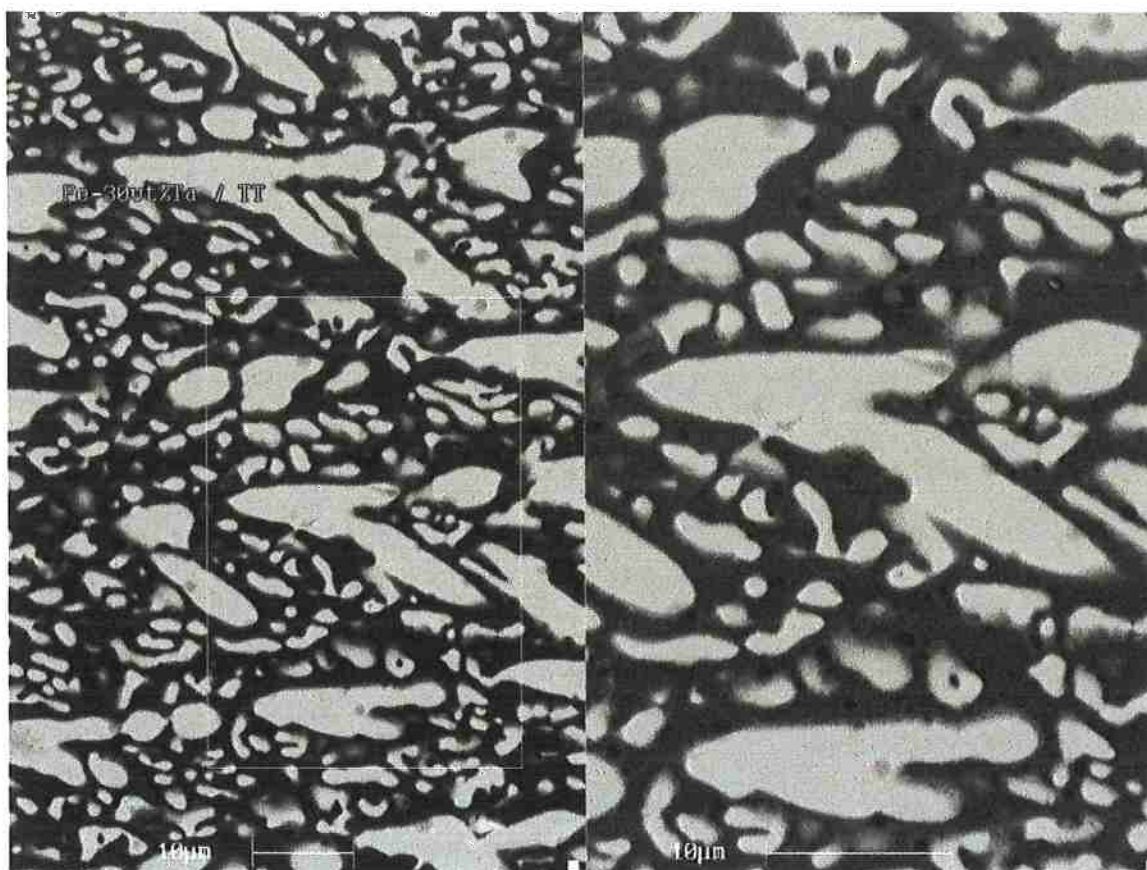


Figura 4.8 – Micrografia da liga Fe-30%Ta tratada termicamente. MEV(4000x / detalhe zoom de 10000x). Sem ataque. Nota-se que houve um coalescimento das lamelas do eutético, o qual quase não é mais diferenciado.

Liga Fe-45%Ta

A liga Fe-45%Ta possui a mesma natureza da liga Fe-30%Ta, ou seja, uma matriz eutética sendo sua fase pró-eutética constituída pelo intermetálico Fe_2Ta . Contudo, esta liga não apresenta modificações significativas na microestrutura quando comparadas as espécimes como fundida e tratada termicamente, cujas ilustrações estão presentes nas figuras. 4.9 e 4.10. Uma possível razão para essa constância pode ser atribuída à pequena variação das proporções das duas fases constituintes da liga (dadas pela *regra das alavancas*) quando observadas à temperatura eutética e à temperatura ambiente.

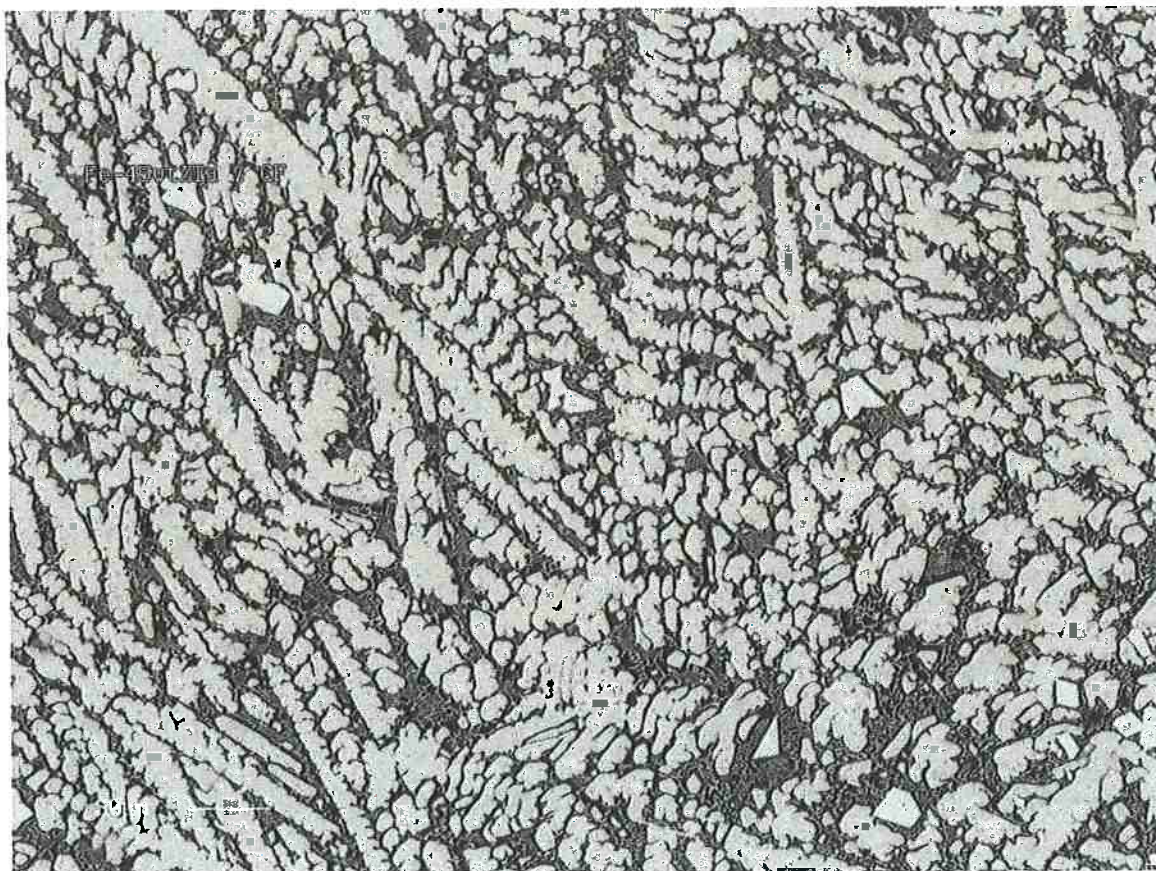


Figura 4.9 - Micrografia da liga Fe-45%Ta como fundida. MEV (1000x). Sem ataque. Nota-se a grande proporção de cristais primários do intermetálico Fe₂Ta.

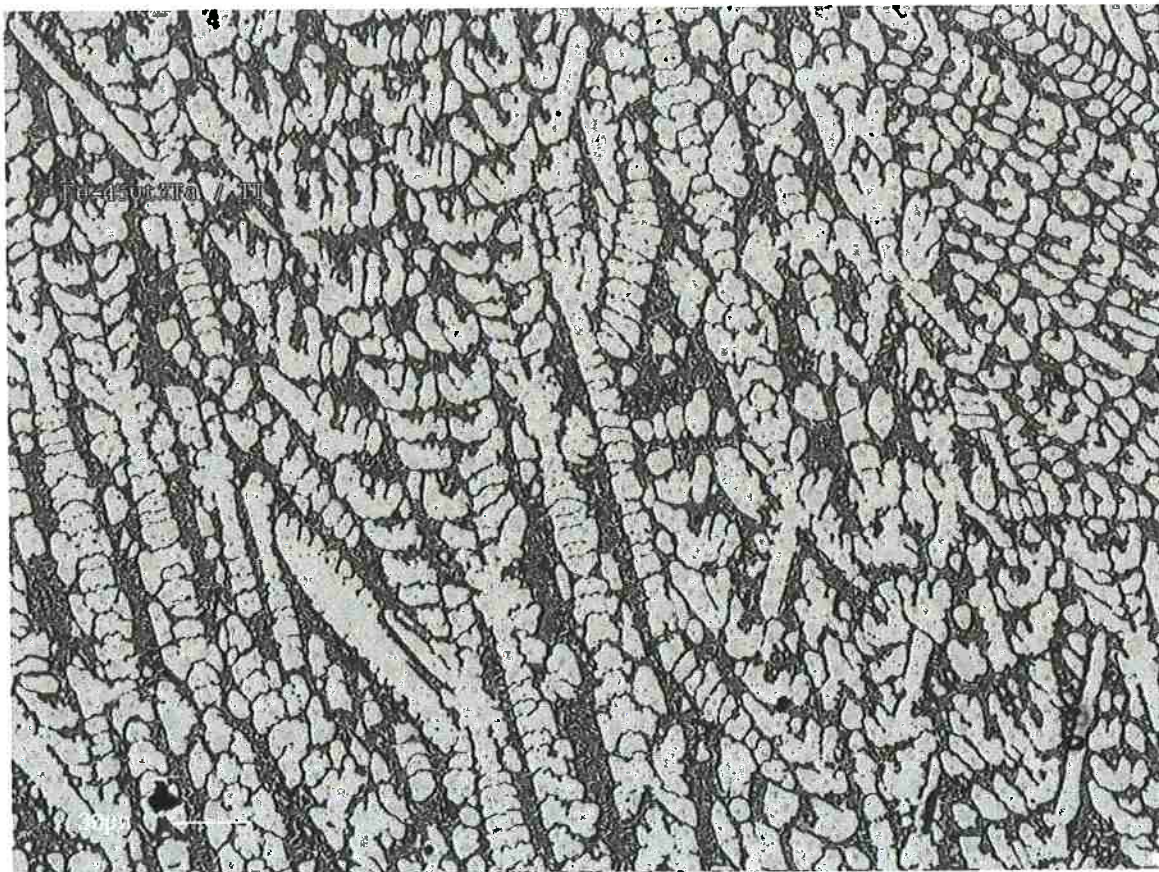


Figura 4.10 - Micrografia da liga Fe-45%Ta tratada termicamente. MEV(1000x). Sem ataque. Não há praticamente nenhuma mudança na microestrutura após o tratamento térmico.

4.2 Ensaios de Oxidação

A partir da realização dos ensaios de oxidação das três ligas (Fe-15%Ta; Fe-30%Ta; Fe-45%Ta) nas três temperaturas escolhidas (600°C; 700°C; 800°C), exceção feita à oxidação da liga Fe-15%Ta à temperatura de 800°C, a qual não foi realizada, foram obtidas 8 curvas características de oxidação. As microestruturas correspondentes às amostras oxidadas também complementam estes resultados.

4.2.1 Curvas características de oxidação

Ligas Fe-15%Ta oxidadas ao ar

As amostras correspondentes às ligas com teor de tântalo de 15% apresentaram características bastante semelhantes quanto às curvas de oxidação obtidas para as temperaturas de 600°C e 700°C, o que pode ser observado na figura 4.11.

Os ganhos de massa por unidade de área em função do tempo de ensaio apresentam um comportamento bastante similar, ao menos até tempos correspondentes a 10 horas de ensaio. A partir deste instante, no caso da liga oxidada a 700°C, e aproximadamente a partir de 13 horas, no caso da oxidação a 600°C, inicia-se um processo de perda de massa. Esta perda é devida à formação de um óxido não aderente a superfície da amostra, o qual vai se desprendendo com o decorrer do tempo. O fenômeno ocorre tão cedo quanto mais alta for a temperatura de oxidação, sendo também mais intensa a perda de massa conforme se

eleva a temperatura. Uma outra constatação a ser ressaltada é que este óxido surgiu na forma de um pó branco totalmente desprendido da amostra. Foi efetuada então a oxidação de uma amostra de tântalo puro e o resultado do ensaio revelou a formação de um pó idêntico ao observado no caso das ligas Fe-15%Ta, o que revela que, provavelmente, o óxido não aderente corresponde a um óxido de tântalo puro (Ta_2O_5).

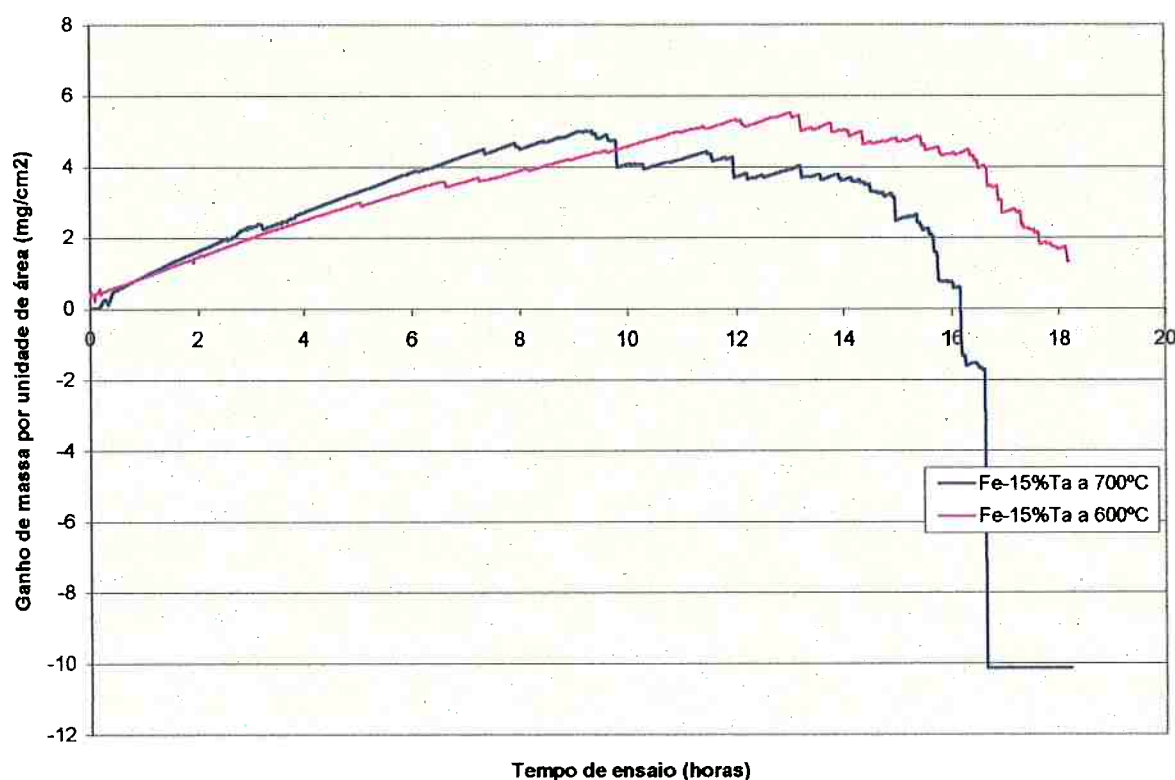


Figura 4.11 – Comparação das curvas características de oxidação da liga Fe-15%Ta a 600°C e a 700°C. Curvas de ganho de massa em função do tempo de oxidação ao ar ($mg/cm^2 \times horas$). Nota-se a perda de massa por desprendimento do óxido formado.

A lei que rege o comportamento de oxidação das ligas, em um estágio anterior a esta formação do óxido não aderente, pode ser considerada como intermediária entre uma lei linear e uma parabólica. Uma taxa de oxidação parabólica seria observada no caso em que o

coeficiente angular proveniente de uma plotagem dos dados em escalas logarítmicas ($\log x \log$) fosse igual a 0,5. Para a taxa corresponder a uma lei linear o coeficiente teria que ser igual a 1,0. No caso do ensaio realizado a 600°C, o coeficiente angular obtido foi igual a 0,743 e no experimento a 700°C o coeficiente encontrado foi de 0,754. As leis que regem estes comportamentos podem então ser descritas por meio de equações aproximadas da forma $y = k_p \cdot t^\alpha$, onde α corresponde ao coeficiente angular mencionado anteriormente:

$$600^\circ\text{C} \rightarrow y = 0,884 \cdot t^{0,743} \quad (0 < t < 13 \text{ horas})$$

$$700^\circ\text{C} \rightarrow y = 0,978 \cdot t^{0,754} \quad (0 < t < 10 \text{ horas})$$

Ligas Fe-30%Ta oxidadas ao ar

Comparando-se as curvas características de oxidação das ligas Fe-30%Ta, nota-se que o ganho de massa aumenta significativamente com a elevação da temperatura de ensaio, tornando-se bastante elevado no caso da oxidação realizada a 800°C. A figura 4.12 ilustra esta comparação.

Analisando particularmente cada uma das curvas correspondentes à liga Fe-30%Ta, pode-se observar, no caso do ensaio realizado a 600°C, a presença de pelo menos 2 estágios de oxidação distintos. O estágio I pode ser definido por meio de uma taxa de oxidação parabólica, já que seu coeficiente angular retirado a partir do gráfico $\log x \log$ resulta no valor 0,5. Este comportamento é observado até cerca de 9 horas de ensaio, sendo verificado, a partir daí, um estágio II, cuja lei é bastante próxima a uma parábola, com coeficiente angular $\log x \log$ igual a 0,667. A figura 4.13 ilustra estes 2 estágios. Este desvio da lei parabólica do estágio II pode ser explicado pela atuação simultânea do

comportamento referente ao primeiro estágio somado ao comportamento que se inicia a partir deste instante. A curva representa então, a partir de aproximadamente 9 horas de ensaio, a somatória de dois tipos de oxidação diferentes que estão ocorrendo simultaneamente. As curvas correspondentes aos 2 estágios podem ser escritas em função do tempo de ensaio por meio de equações empíricas aproximadas:

Estágio I $y = 0,530 \cdot t^{0,5}$ $(0 < t < 9 \text{ horas})$

Estágio II $y = 0,343 \cdot t^{0,66}$ $(9 < t < 18 \text{ horas})$

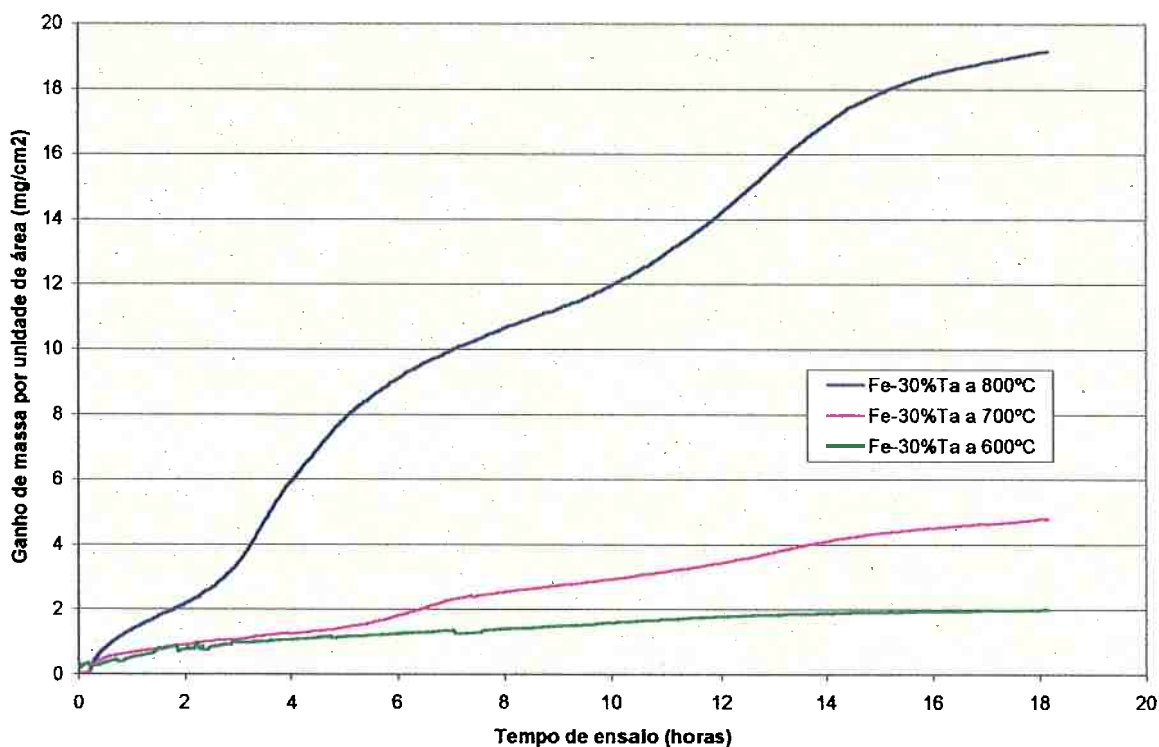


Figura 4.12 – Comparação das curvas características de oxidação da liga Fe-30%Ta a 600°C, 700°C e 800°C. Curvas de ganho de massa em função do tempo de oxidação ao ar (mg/cm² X horas). Nota-se a elevação da quantidade de óxido formado com o aumento da temperatura.

Oxidação ao ar de liga Fe-30%Ta a 600°C

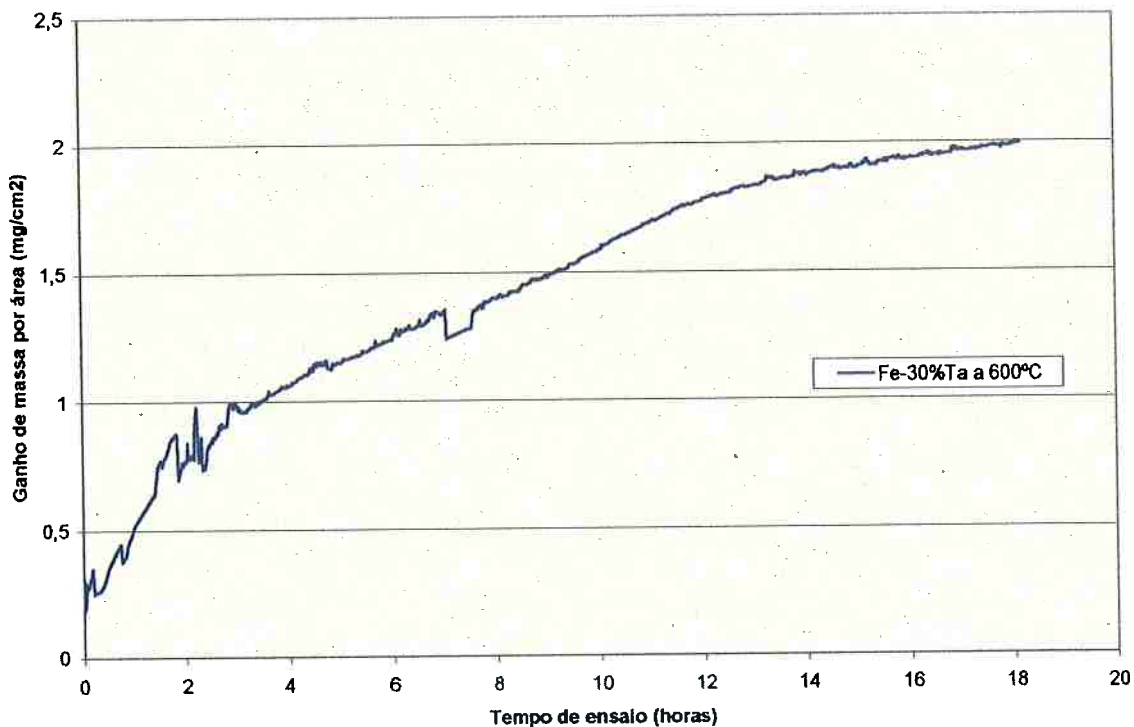


Figura 4.13 – Curva característica de oxidação ao ar da liga Fe-30%Ta a 600°C, revelando a presença de 2 estágios distintos de oxidação.

Por outro lado, a análise das curvas referentes aos ensaios efetuados nas temperaturas de 700°C e 800°C pode ser feita conjuntamente, já que ambas possuem estágios bastante similares. As diferenças se dão nos tempos de início de cada estágio, bem como nos tempos de duração desses estágios. Para o ensaio realizado a 800°C, os estágios ocorrem antes e tem menor duração do que os estágios correspondentes, relativos à temperatura de 700°C.

As curvas apresentam aparentemente um estágio inicial onde não há nenhum ganho de massa significativo. Este estágio I tem a duração de cerca de 15 minutos, tanto para o ensaio realizado a 700°C quanto para o efetuado a 800°C. Ao final deste, inicia-se um novo estágio, cuja taxa inicial de oxidação é bastante intensa, diminuindo após certo tempo. Este estágio II pode ser descrito, portanto, através de uma lei logarítmica:

Estágio II 700°C $y = 0,68 + 0,66 \log t$

A figura 4.14 ilustra os 2 primeiros estágios, mais facilmente identificáveis e que oferecem possibilidade da obtenção de equações empíricas, mas também mostra os estágios subsequentes, os quais apresentam uma série de inflexões e mudanças de comportamento, que tornam praticamente impossível o estabelecimento de equações que expliquem as leis que regem o processo de oxidação. O comportamento destes estágios que compõem as curvas características de oxidação é explicado provavelmente por um efeito acumulativo das taxas de oxidação, as quais vão se somando e resultando em curvas complexas.

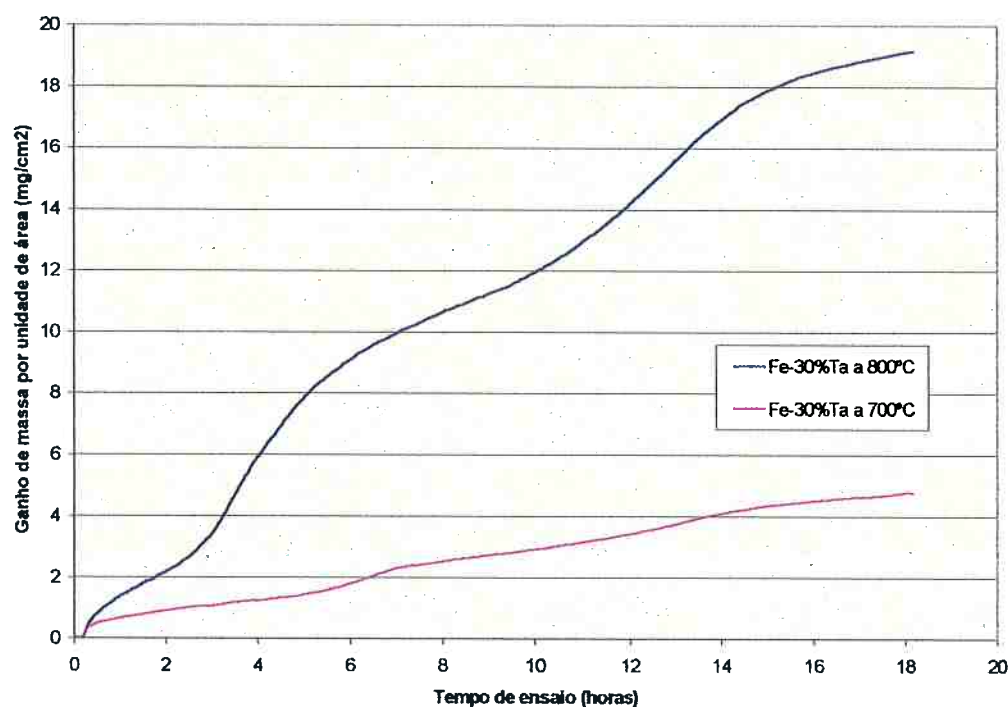


Figura 4.14 – Curva característica de oxidação ao ar da liga Fe-30%Ta oxidada a 700°C e a 800°C, revelando a presença de 2 estágios distintos de oxidação, seguidos por vários estágios menos identificáveis, em ambas as curvas. Verifica-se também que o ganho de massa por oxidação é bem mais intenso no ensaio realizado a 800°C.

Ligas Fe-45%Ta oxidadas ao ar

As ligas Fe-45%Ta oxidadas às temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C apresentam comportamentos bastante similares quanto aos aspectos das curvas características de oxidação. Um primeiro estágio é observado, cada vez mais acentuadamente, conforme aumenta a temperatura de ensaio. Este estágio I corresponde a um intervalo de tempo onde nenhum mecanismo de oxidação consegue ser ativado. O estágio seguinte (II) pode ser representado tipicamente por uma lei logarítmica. No caso do ensaio efetuado a 600°C, estes estágios ocorrem quase que simultaneamente e num curto intervalo de tempo. Os estágios seguintes apresentam taxas parabólicas de oxidação, sendo possível até estabelecer-se uma lei parabólica para o ensaio realizado a 600°C:

600°C	Estágio inicial	$y = 0,631 \cdot t^{0,3}$	$(0 < t < 1 \text{ hora})$
	Estágio seguinte	$y = 0,589 \cdot t^{0,42}$	$(t > 1 \text{ hora})$

Com relação ao ganho de massa, conforme aumenta a temperatura, cresce bastante a massa obtida por meio da oxidação das ligas. Estes comportamentos e as comparações entre as curvas são ilustrados na figura 4.15.

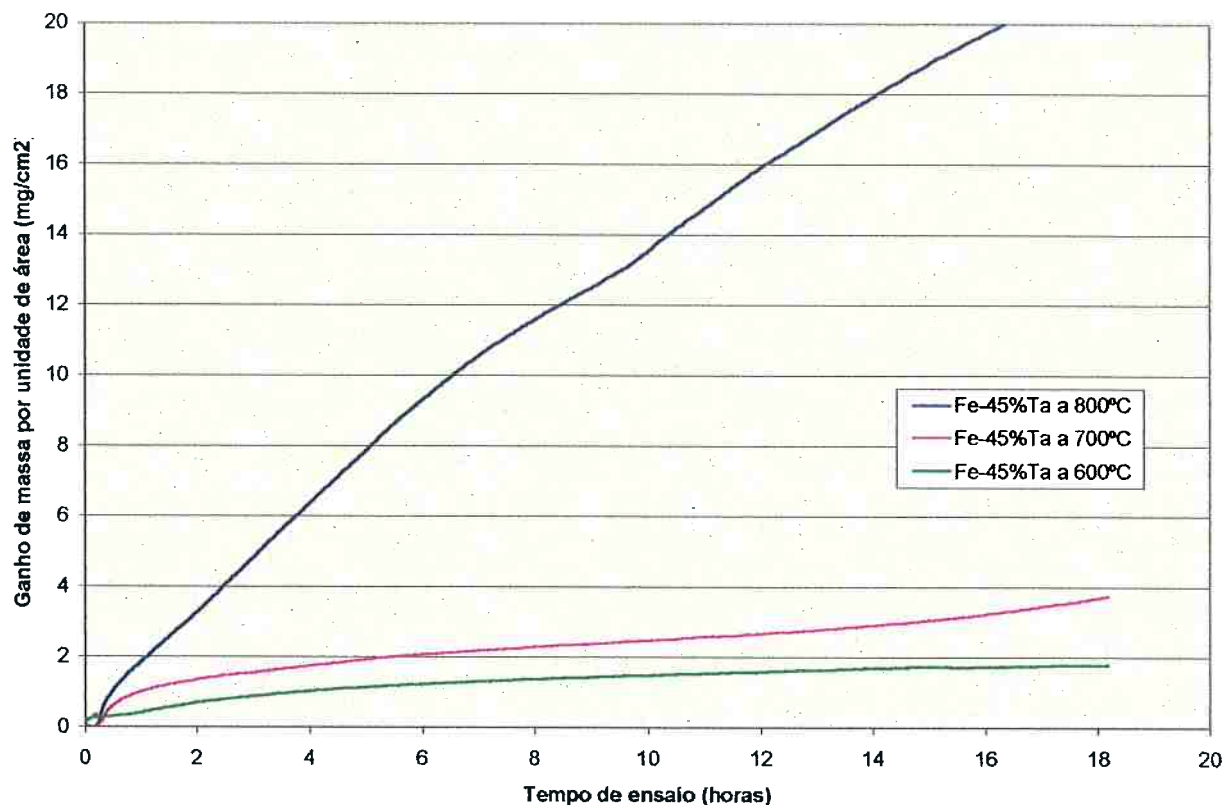


Figura 4.15 – Curva característica de oxidação ao ar da liga Fe-45%Ta oxidada a 600°C, 700°C e a 800°C, revelando a presença de comportamentos bem semelhantes às curvas. Verifica-se também que o ganho de massa por oxidação é bem mais intenso conforme aumenta a temperatura de ensaio.

A seguir foram comparadas as curvas correspondentes aos ensaios realizados a uma mesma temperatura, independentemente do teor de tântalo.

Ligas oxidadas a 600°C

As ligas submetidas aos ensaios a temperatura de 600°C apresentaram taxas de oxidação diferentes (medidas pelo ganho de massa). A liga de menor teor de tântalo apresentou o maior ganho de massa comparado às ligas Fe-30%Ta e Fe-45%Ta. Já o comportamento das curvas pode ser melhor analisado através da comparação feita na figura 4.16.

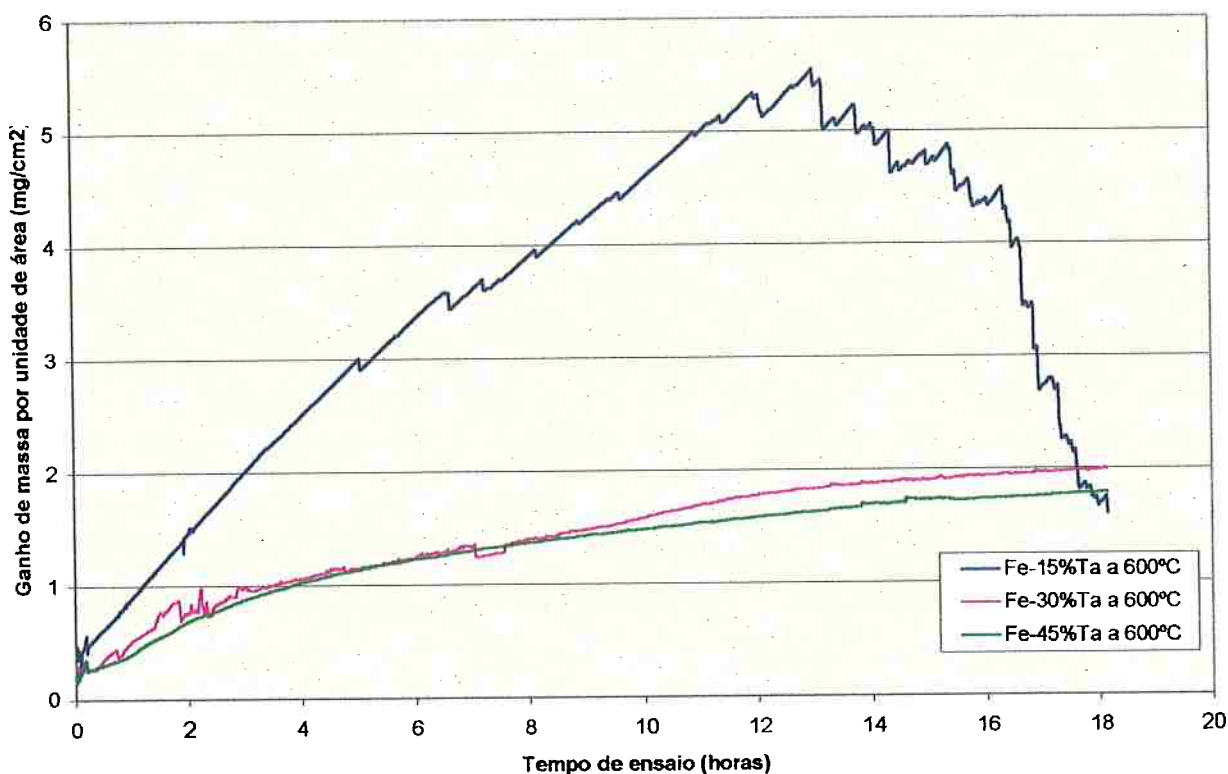


Figura 4.16 – Comparação das curvas características de oxidação ao ar das ligas oxidadas a 600°C, revelando comportamentos razoavelmente semelhantes entre as curvas. Verifica-se também que o ganho de massa por oxidação é mais intenso conforme se diminui o teor de tântalo das ligas.

Ligas oxidadas a 700°C

As ligas Fe-15%Ta, Fe-30%Ta e Fe-45%Ta oxidadas a 700°C, apresentaram curvas características de oxidação com comportamentos bastante diversos, como pode ser observado na figura 4.17. Por outro lado, o ganho de massa correspondente a cada uma das ligas foi bastante próximo, apesar de que no caso da amostra com 15% de tântalo, houve desprendimento de um óxido não aderente à superfície do metal e consequente perda de massa a partir de 10 horas de ensaio.

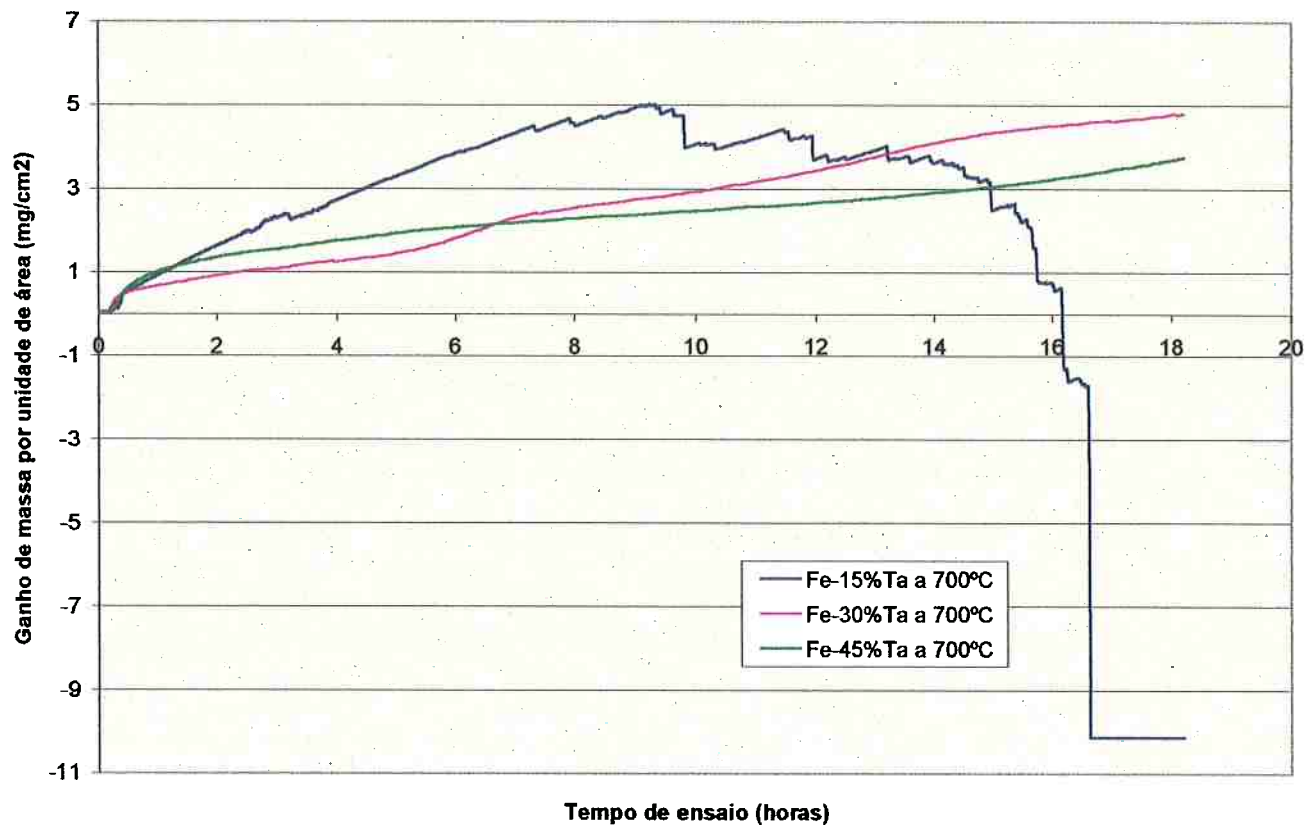


Figura 4.17 – Comparação das curvas características de oxidação ao ar das ligas oxidadas a 700°C. Nota-se que os ganhos de massa possuem valores bastante próximos.

Ligas oxidadas a 800°C

Apenas duas ligas foram oxidadas a esta temperatura, a Fe-30%Ta e a Fe-45%Ta. Os comportamentos apresentados pelas curvas características foram muito próximos. Contudo, a curva obtida a partir do ensaio realizado com a amostra Fe-30%Ta apresentou uma série de inflexões, sendo bem mais complexa de se determinar do que a curva correspondente a amostra com 45% de tântalo, a qual apresentou estágios bem mais definidos. A comparação entre as duas curvas está na figura 4.18.

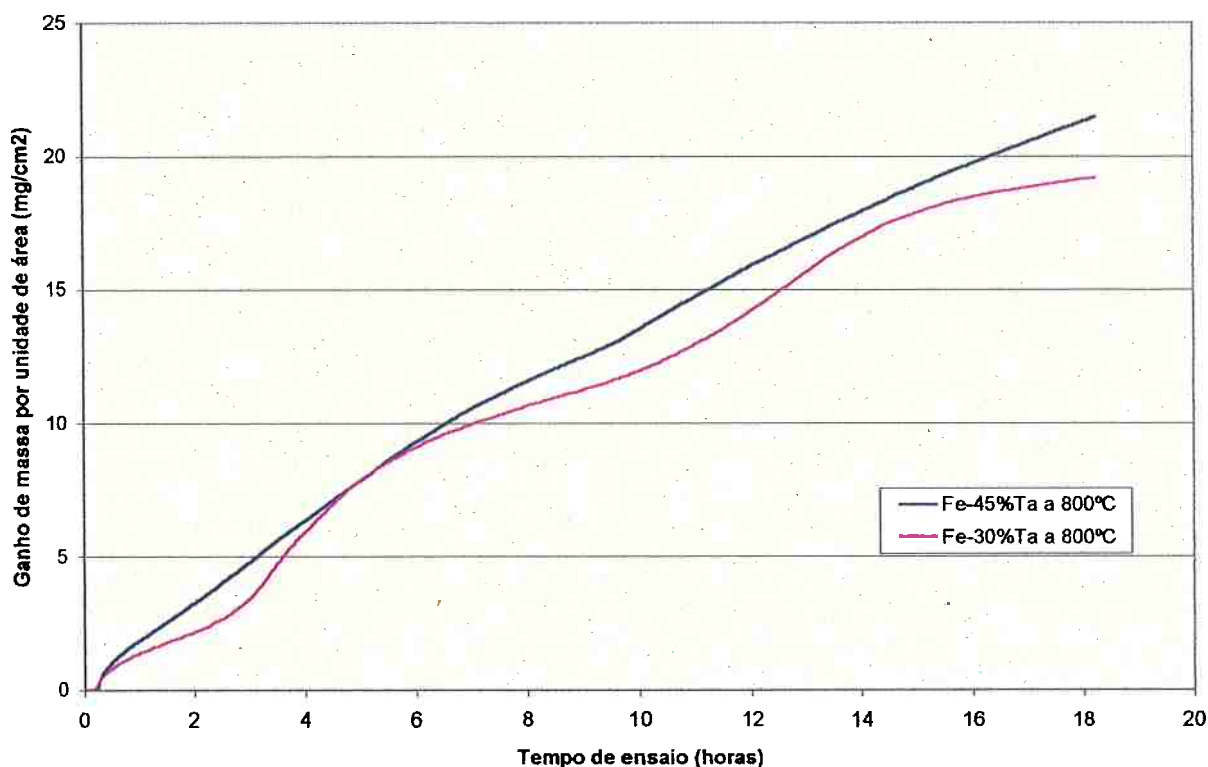


Figura 4.18 – Comparação das curvas características de oxidação ao ar das ligas oxidadas a 800°C. Os ganhos de massa possuem valores bem semelhantes.

4.2.2 Micrografias das amostras oxidadas

A observação das amostras oxidadas no microscópio eletrônico de varredura é importante para que se possa avaliar com maior profundidade, os mecanismos envolvidos na oxidação das ligas em questão.

Liga Fe-15%Ta

A amostra referente à liga Fe-15%Ta oxidada ao ar a 600°C apresentou aparentemente duas camadas de óxidos distintas.

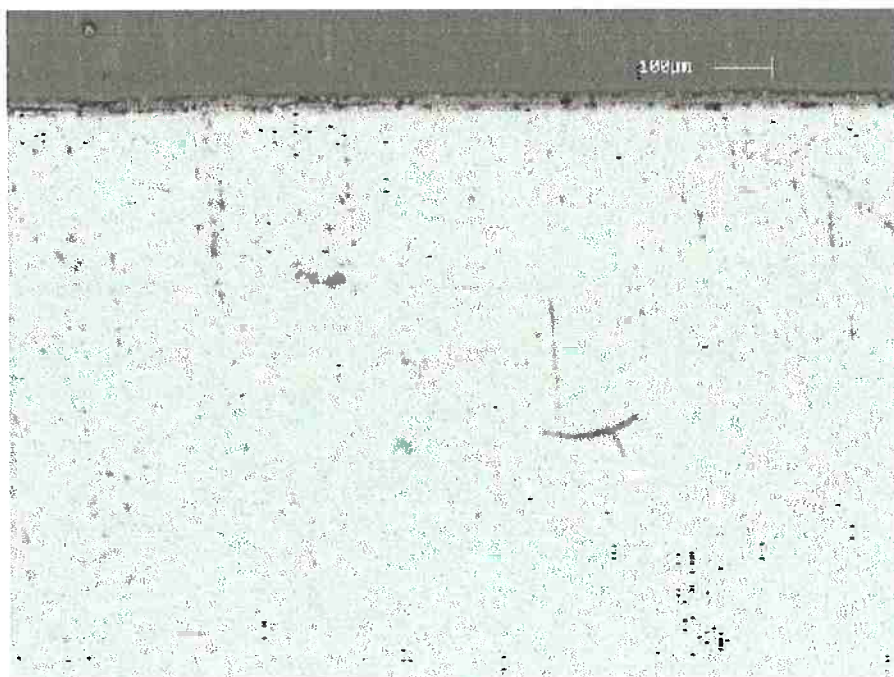


Figura 4.19 – Micrografia da liga Fe-15%Ta oxidada ao ar a temperatura de 600°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (300x).

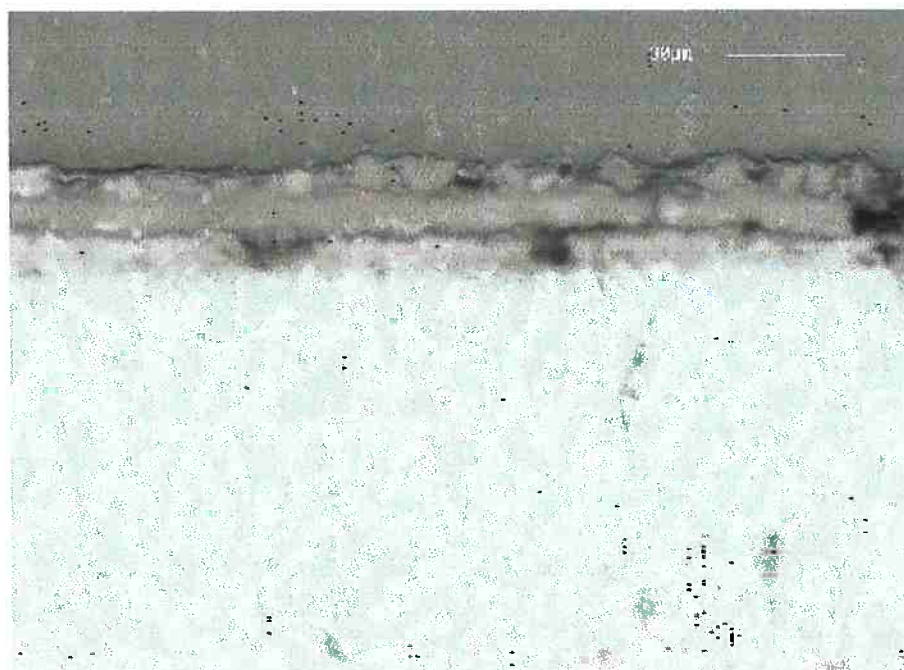


Figura 4.20 – Micrografia da liga Fe-15%Ta oxidada ao ar a temperatura de 600°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (2000x). Nota-se a presença de 2 camadas distintas de óxidos.

Já a amostra oxidada a 700°C apresenta dificuldades quanto à identificação das camadas oxidadas, como pode ser visto na micrografia constante na figura 4.21.



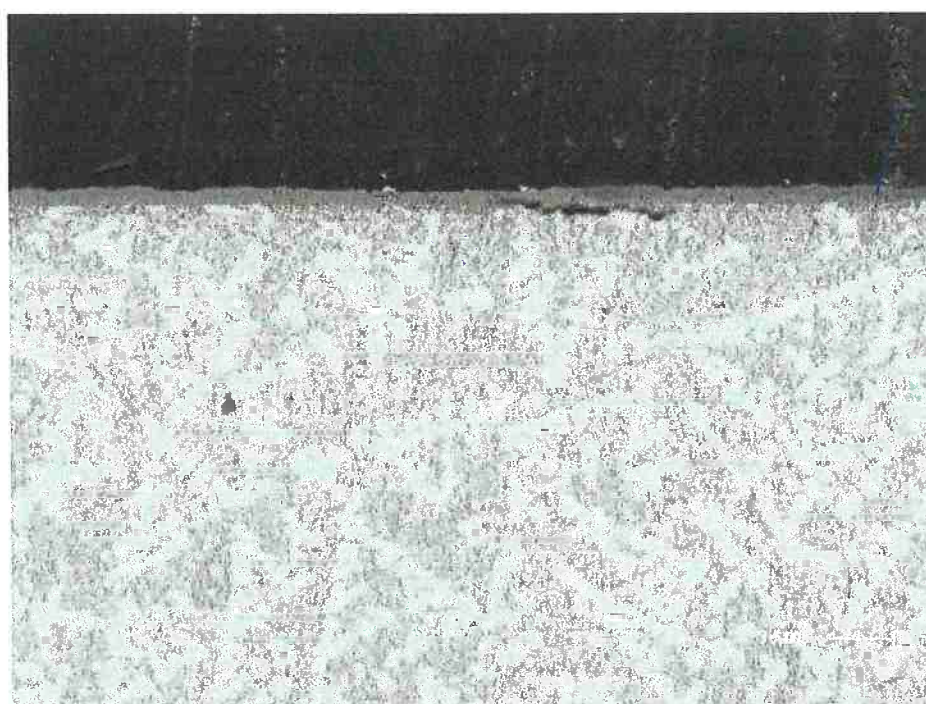
Figura 4.21 – Micrografia da liga Fe-15%Ta oxidada ao ar a temperatura de 700°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (1500x). Dificil identificação da superfície oxidada.

Liga Fe-30%Ta

Já as ligas com 30% de tântalo apresentaram, aparentemente, 1 camada de óxido para o ensaio realizado a 600°C, apesar do comportamento apresentado pela curva característica desta amostra apresentar mais de 1 estágio de oxidação. A amostra ensaiada a 700°C revelou ao menos duas camadas distintas de óxidos, quando observada no MEV. Por sua vez, o corpo de prova submetido a temperatura de 800°C durante a oxidação, apresentou três camadas de óxidos bem definidas.



Figura 4.22 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 600°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (500x).



Camada de óxido
superficial

Figura 4.23 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 600°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (1000x). Nota-se uma camada de óxido na superfície.



Figura 4.24 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 700°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (700x).

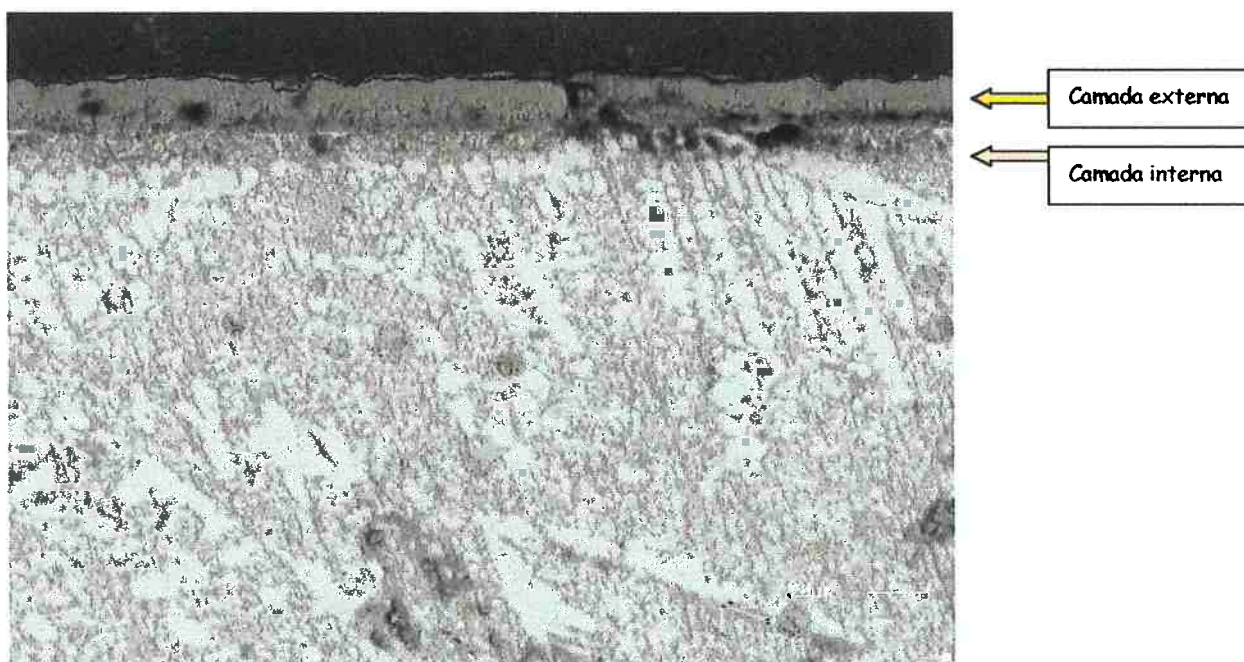


Figura 4.25 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 700°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (1500x). Nota-se a presença de 2 camadas de óxidos distintas.

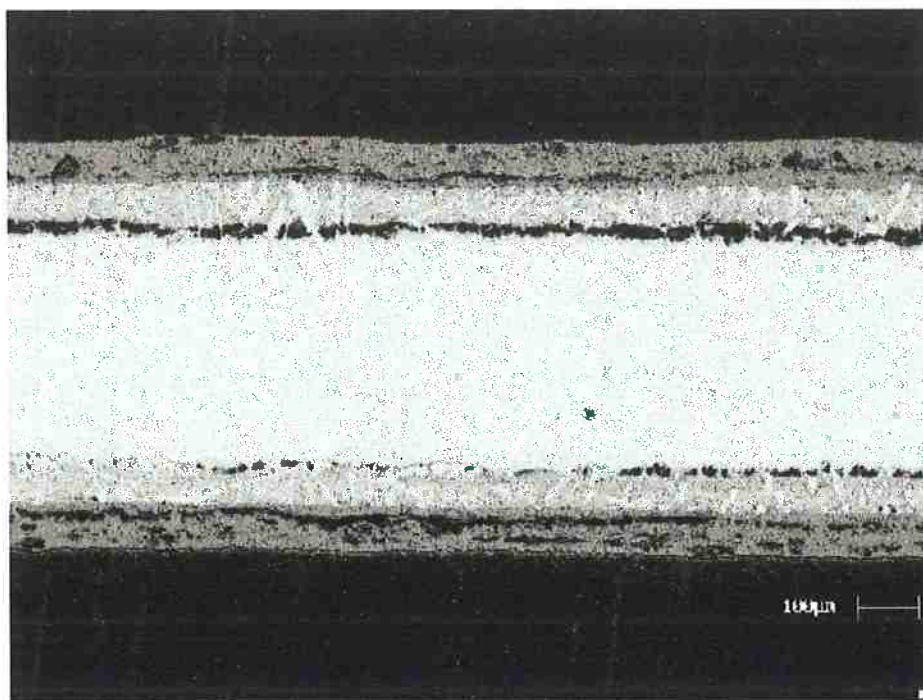


Figura 4.26 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 800°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (300x).

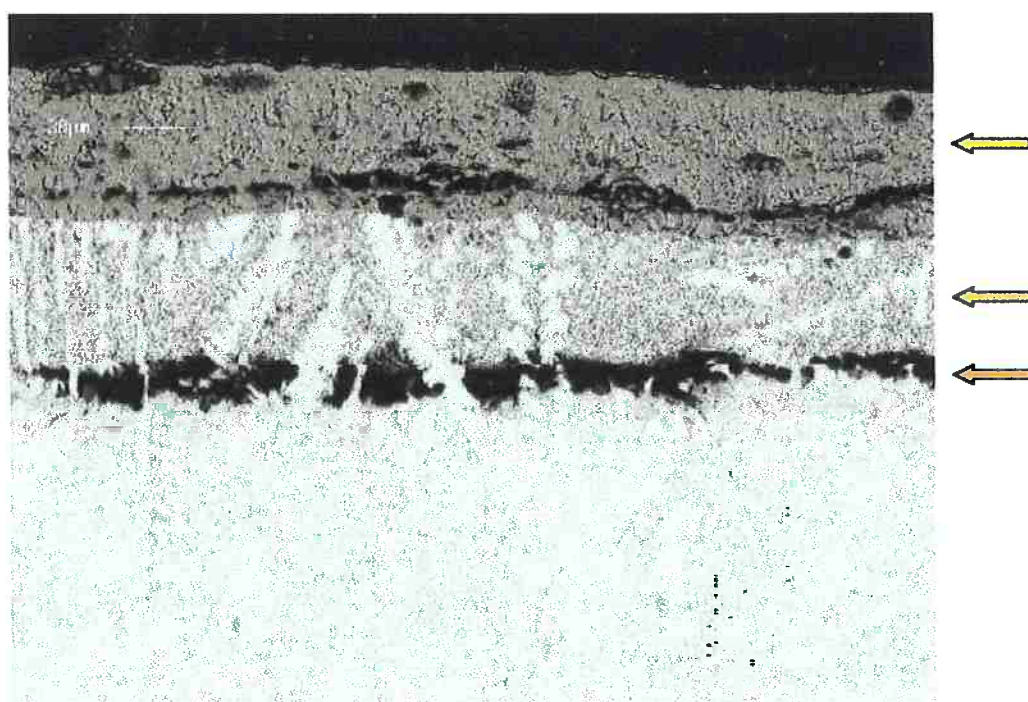


Figura 4.27 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 800°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (1000x). Nota-se 3 camadas distintas de óxidos.

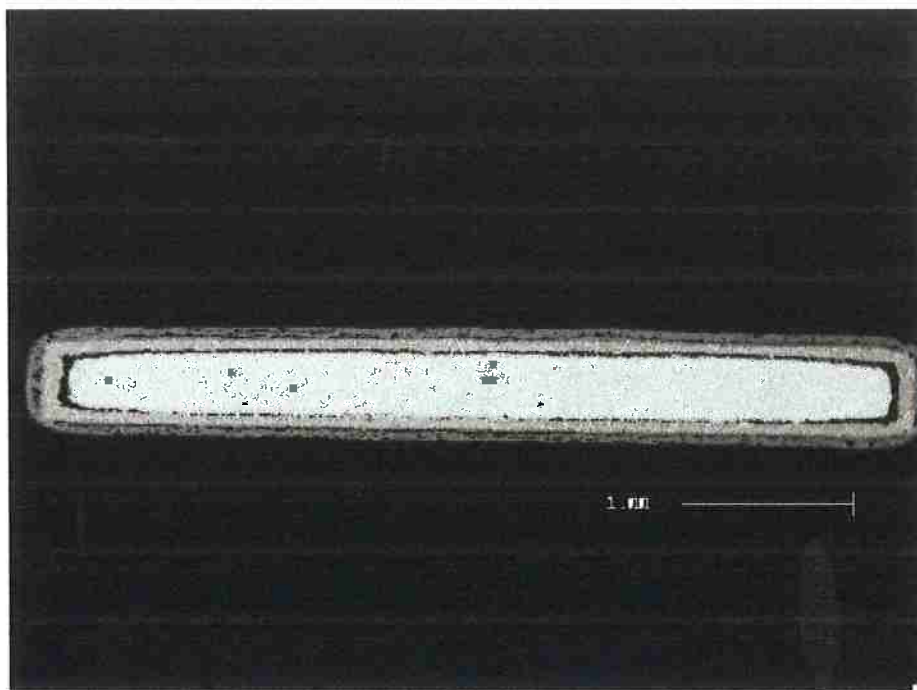


Figura 4.28 – Micrografia da liga Fe-30%Ta oxidada ao ar a temperatura de 800°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (85x). Evidente formação de tripla camada de óxidos.

Liga Fe-45%Ta

As amostras correspondentes às ligas Fe-45%Ta oxidadas nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, apresentaram, em geral, apenas uma camada notável de óxido sobre a superfície dos corpos de prova. As setas indicam as camadas de óxidos possíveis de serem verificadas.

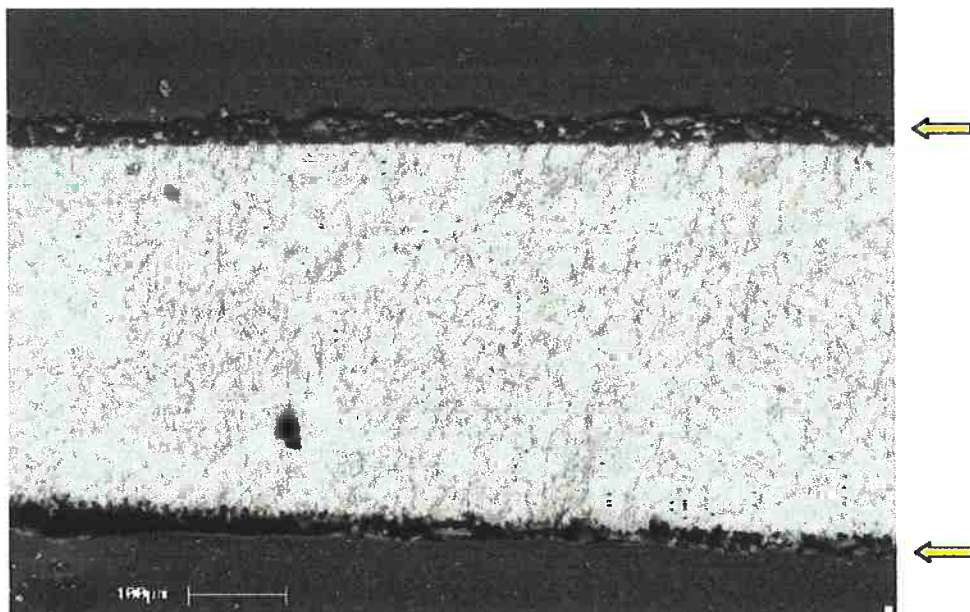


Figura 4.X – Micrografia da liga Fe-45%Ta oxidada ao ar a temperatura de 600°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (500x). Nota-se apenas uma camada externa de óxido.

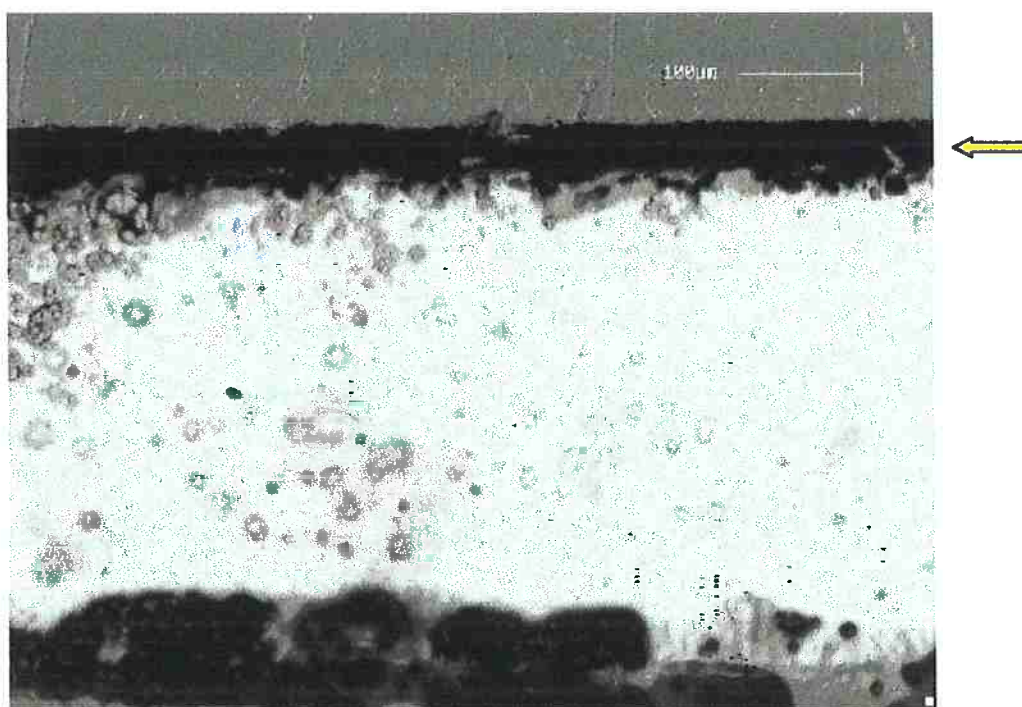


Figura 4.X – Micrografia da liga Fe-45%Ta oxidada ao ar a temperatura de 700°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (600x).

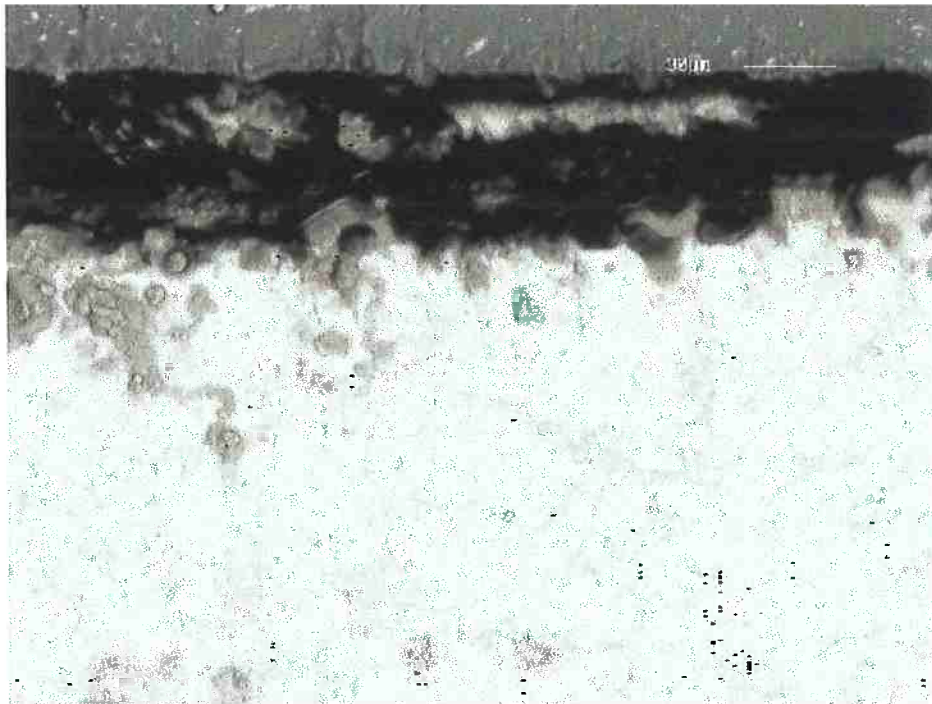


Figura 4.X – Micrografia da liga Fe-45%Ta oxidada ao ar a temperatura de 700°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (1500x).

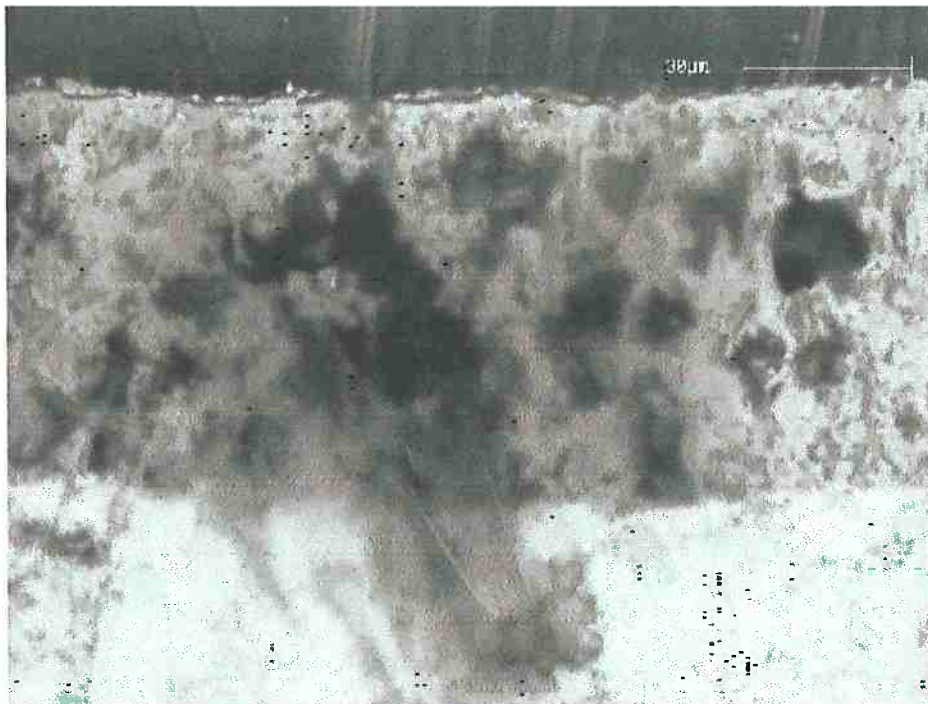


Figura 4.X – Micrografia da liga Fe-45%Ta oxidada ao ar a temperatura de 800°C por um período de 18 horas. Sem ataque. MEV (2800x). Detalhe da camada de óxido.

5 CONCLUSÕES

1. As ligas com teores equivalentes a 15% de tântalo formam um óxido não aderente à superfície da liga. O óxido surge na forma de um pó esbranquiçado, semelhante ao óxido de tântalo puro.
2. Tanto para a liga Fe-30%Ta quanto para a liga Fe-45%Ta, o aumento da temperatura de oxidação tem como consequência uma grande elevação da taxa de oxidação dessas ligas, verificada por meio do ganho de massa.
3. Para temperaturas constantes de ensaio, não houveram mudanças significativas quanto às taxas de oxidação. Ou seja, o ganho de massa devido à formação dos óxidos, praticamente não varia com o teor de tântalo das ligas.
4. As ligas Fe-30%Ta e Fe-45%Ta apresentaram, para temperaturas de ensaio de 700°C e de 800°C, um estágio inicial onde não houve ganho de massa significativo durante períodos de aproximadamente 15 minutos, significando portanto uma possível resistência à oxidação destas ligas.
5. Foram estabelecidas algumas constantes parabólicas e suas respectivas leis empíricas:

- Fe-15%Ta a 600°C $y = 0,884 \cdot t^{0,743}$ $(0 < t < 13 \text{ h})$
- Fe-15%Ta a 700°C $y = 0,978 \cdot t^{0,754}$ $(0 < t < 10 \text{ h})$
- Fe-30%Ta a 600°C $y = 0,530 \cdot t^{0,5}$ $(0 < t < 9 \text{ h})$
- Fe-30%Ta a 600°C $y = 0,343 \cdot t^{0,66}$ $(9 < t < 18 \text{ h})$
- Fe-45%Ta a 600°C $y = 0,631 \cdot t^{0,3}$ $(0 < t < 1 \text{ h})$
- Fe-45%Ta a 600°C $y = 0,589 \cdot t^{0,42}$ $(t > 1 \text{ h})$

6. A liga Fe-15%Ta apresentou trincamento da fase intermetálica após tratamento térmico de homogenização, devido à variação volumétrica da matriz. Este comportamento limita bastante os campos de atuação da liga em questão, já que apresenta propriedades mecânicas indesejáveis.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1). CASTRO-REBELLO, M. & WOLYNEC, S.; "Oxidação a alta temperatura de ligas contendo os metais refratários nióbio e tântalo", Projeto de Auxílio à Pesquisa – FAPESP (nº : 95/0086-2)
- (2). Metals Handbook – 9th Edition – Vol. 13 ; "Corrosion", pg 1266
- (3). CASTRO-REBELLO, M. et all; "Estudo microestrutural de ligas experimentais do sistema Fe-Ta"
- (4). MROWEC, S & PRZYBYLSKI, K.; "High Temperature Materials and Process", (1984). In: CASTRO-REBELLO, M. et all; "Estudo microestrutural de ligas experimentais do sistema Fe-Ta"
- (5). CASTRO-REBELLO, M.; "Comportamento de ligas Fe-Nb em oxidação a alta temperatura, sob baixa pressão parcial de oxigênio". Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, PUC, (1993)
- (6). 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)
- (7). BIRKS, N & MEIER, G. H.; "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals". (1983)
- (8). KUBACHEWSKY, O. & HOPKINS, B. E.; "Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten". New York, (1981)
- (9). BULLOCK, E et all; "Research and Development of High Temperature Materials for Industry". p. 79,80,84. London, (1989)
- (10). CAMPBELL, I. E. & SHERWOOD, E. M.; "High Temperature Materials and Technology". p. 168, 172-185, 285. (1967)
- (11). DORN, J. E.; Paper presented at National Physical Laboratories Symposium on Creep and Fracture of Metals at High Temperature.

London, (1954). In: CAMPBELL, I. E. & SHERWOOD, E. M.; "High Temperature Materials and Technology"

(12). POWERS, R. W. & DOYLE, M. V.; Acta Metallurgy, (1956). In: CAMPBELL, I. E. & SHERWOOD, E. M.; "High Temperature Materials and Technology"

(13). MICHAEL, A. B.; Regional AIME Conference Reactive Metals. Buffalo, (1958)

(14). MYERS, A.; "Oxidation Properties of Tantalum". In: TIETZ, T. E. & WILSON, J. W.; "Behavior and Properties of Refractory Metals". Stanford University Press., (1965)

(15). WADA, HIROAKI; "Behavior of Oxygen in Tantalum". Paper presented at T.I.C. meeting. Kobe, (1986)

(16). 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)

(17). DAVIN, A. et al; Cobalt. (1935). 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)

(18). MASSALSKI, T. B.; Binary Alloy Phase Diagrams. p. 1776, 1777. (1988)