

**Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais**



Renato Savieto



**Comportamento das Ligas Fe-Nb em
Oxidação a Alta Temperatura**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para graduação em
Engenharia Metalúrgica

Orientador:

Prof. Stephan Wolynec

Co-orientador:

Marcelo de Castro-Rebello

São Paulo

1997

Agradecimentos

Este trabalho de formatura é o resultado final de longos 6 anos (no meu caso) do curso de graduação em Engenharia Metalúrgica.

Assim, gostaria de agradecer a todos que me ajudaram a consolidar mais uma etapa de minha vida e, principalmente:

- ✓ Aos meus pais por sempre estarem ao meu lado e, sobretudo, por sempre depositarem grande confiança em mim;
- ✓ À minha “gatinha” Keli pelo amor, respeito e constante apoio nos bons e maus momentos;
- ✓ Ao meu orientador professor Stephan Wolynec pelos preciosos ensinamentos que me foram dedicados durante o curso e nesta etapa final;
- ✓ Ao meu co-orientador Marcelo de Castro-Rebelo pelos conhecimentos compartilhados, pela paciência e, principalmente, pela amizade;
- ✓ Aos meus amigos pela amizade, confiança, compreensão e paciência;
- ✓ Aos Professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica pelos conhecimentos e pela formação profissional;
- ✓ Aos Funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica pela amizade e paciência;
- ✓ Aos amigos Almir e Erick do Banco e Corretora Patente pela amizade e pelo apoio para a finalização deste trabalho.
- ✓ Ao meu amigo e colega de Trabalho de Formatura Paulo Ract (vulgo Paloma).

Sumário

Listas de Figuras

Listas de Tabelas

Resumo

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Fundamentos termodinâmicos	3
2.2. Mecanismos de oxidação	5
2.2.1. <i>Mecanismos de transporte</i>	5
2.2.1. Compostos iônicos não-estequiométricos	6
2.2.2. <i>Taxas de oxidação</i>	7
2.3. Oxidação de ligas	8
2.3.1. <i>Oxidação interna</i>	8
2.3.2. <i>Transição da oxidação interna para a oxidação externa</i>	10
2.3.3. <i>Tensão e relaxamento nos óxidos</i>	10
2.4. Características das ligas Fe-Nb	11
2.4.1. <i>Composição: 20 a 45% atômica de Nb</i>	12
2.4.2. <i>Composição: 45 a 60% atômica de Nb</i>	14
2.4.3. <i>Composição: 60% atômica de Nb a Nb puro</i>	15

2.5. Oxidação das ligas Fe-Nb 16

2.5.1. Comportamento em baixas pressões de oxigênio (10^{-20} atm) 16

2.5.2. Comportamento em altas pressões de oxigênio (1 atm) 18

3. Materiais e Métodos 21

3.1. Materiais 21

3.1.1. Fundição das Ligas 21

3.1.2. Tratamentos Térmicos 21

3.1.3. Furação das Amostras 25

3.1.4. Corte das Amostras 25

3.1.5. Preparação das Amostras 25

3.2. Métodos do Ensaio 26

3.2.1. Ensaio de Oxidação 26

3.2.2. Análises por difração de raio X 28

3.2.3. Exame no MEV 30

4. Resultados e Discussão 32

4.1. Ensaios de Oxidação 32

4.2. Difração de Raio-X 41

4.3. Exame no MEV 43

5. Conclusões 49

6. Referências Bibliográficas 50

Lista de Figuras

Figura 2.1	- Reações de interface e processos de transporte para mecanismos de oxidação a alta temperatura envolvendo (a) cátions e (b) ânions ⁽⁵⁾ .	6
Figura 2.2	- Diagrama de fases do sistema Fe-Nb ⁽⁷⁾	12
Figura 2.3	- Diagrama de fases de acordo com as observações feitas por Bejarano et al(8).	14
Figura 2.4	- Curvas cinéticas para as ligas Fe-Nb em 10 ⁻²⁰ atm de O ₂ a (a) 700°C e (b) 800°C ⁽¹⁰⁾ .	16
Figura 2.5	- Curvas de ganho de massa para a oxidação de ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb em 600°C, 700°C e 800°C(12)	19
Figura 3.1	- Esquema do arranjo de encapsulamento das amostras de Fe-Nb	22
Figura 3.2	- Micrografia do corpo fundido da liga Fe-15%Nb. A: Fase ε (intermetálico Fe ₂ Nb), B: Fe-α. MEV – 1000X	23
Figura 3.3	- Micrografia da liga Fe-15%Nb após tratamento térmico. MEV – 500X	23
Figura 3.4	- Micrografia do corpo fundido da liga Fe-30%Nb. Fase mais clara: Fase ε (intermetálico Fe ₂ Nb), Fase mais escura: Fe-α. MEV-300X.	24
Figura 3.5	- Micrografia da liga Fe-30%Nb após tratamento térmico. Fase mais clara: Fase ε (intermetálico Fe ₂ Nb), Fase mais escura: Fe-α. MEV – 500X	24
Figura 3.6	- Esquema de furação das amostras	25
Figura 3.7	- Balança Termogravimética SHIMADZU, modelo TGA-50H	26
Figura 3.8	- Esquema da balança termogravimétrica ⁽⁵⁾ .	27
Figura 3.9	- Esquema de embutimento da amostra	30
Figura 3.10	- Sentido do movimento das lixas.	30
Figura 4.1	- Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 600°C, por 18 horas. O comportamento é parabólico e há ocorrência do desprendimento da camada de óxido após, mais ou menos, 15 horas de ensaio	33
Figura 4.2	- Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-30%Nb, a 600°C, por 18 horas. A curva cinética obedece à lei parabolica de crescimento da camada de óxido	33
Figura 4.3	- Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 700°C, por 18 horas. Percebe-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 9 horas de ensaio. Aparentemente, o comportamento da curva no final da oxidação indica o surgimento de um terceiro estágio	34

Figura 4.4	- Cinética de oxidação do ar da liga Fe-30%Nb, a 700°C, por 18 horas.	34
	Observa-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 6 horas de ensaio	
Figura 4.5	- Cinética de oxidação do ar da liga Fe-15%Nb, a 800°C, por 18 horas.	35
	Percebe-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 1 hora e meia de ensaio	
Figura 4.6	- Cinética de oxidação do ar da liga Fe-30%Nb, a 800°C, por 18 horas.	35
	Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 2 horas e meia de ensaio	
Figura 4.7	- Curvas cinéticas para a liga Fe-15%Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação maior é o ganho de massa	36
Figura 4.8	- Curvas cinéticas para a liga Fe-30%Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação maior é o ganho de massa	36
Figura 4.9	- Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 600°C. Nota-se que quanto maior o teor de nióbio maior é o ganho de massa	37
Figura 4.10	- Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 700°C. Nota-se que quanto maior o teor de nióbio maior é o ganho de massa.	37
Figura 4.11	- Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 800°C. Verifica-se que a diferença entre as curvas é desprezível e, para estágios iniciais do ensaio de oxidação, a liga com menor teor de nióbio obteve maior ganho de massa	38
Figura 4.12	- Gráfico de Arrhenius para liga Fe-15%Nb. Verifica-se que os três pontos (azul) estão praticamente alinhados. A reta é resultado da regressão linear e sua equação é apresentada ao lado	40
Figura 4.13	- Gráfico de Arrhenius para liga Fe-30%Nb. Verifica-se que os três pontos (azul) estão praticamente alinhados. A reta é resultado da regressão linear e sua equação é apresentada ao lado	40
Figura 4.14	- Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas. A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 1000X	44
Figura 4.15	- Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas. A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 1750X	44
Figura 4.16	- Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas. A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$ - oxidada preferencialmente). MEV – 1000X	45

- Figura 4.17** - Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas. A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$ - oxidada preferencialmente). MEV – 2300X **45**
- Figura 4.18** - Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 700°C, por 18 horas. Observa-se a formação de uma “camada duplex”. A – camada externa (duplex), B – camada interna (duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 500X **46**
- Figura 4.19.** - Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 700°C, por 18 horas. Observa-se a formação de uma “camada duplex”. A – camada externa (duplex), B – camada interna (duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 300X **46**
- Figura 4.20** - Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 800°C, por 18 horas. Observa-se a formação de uma “camada duplex”. A – camada externa (duplex), B – camada interna (duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 500X **47**
- **Figura 4.21** - Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 800°C, por 18 horas. Observa-se a formação de uma “camada duplex”. A – camada externa (duplex), B – camada interna (duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$ - oxidação preferencial). MEV – 500X **47**

Listas de Tabelas

Tabela 2.1	- Resultados das análises das ligas de Fe-Nb tratadas termicamente ⁽⁸⁾	13
Tabela 2.2	- 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 da liga Fe-Nb em 10-24 atm de O_2 a 600°C e 10-20 atm de O_2 a 700°C e 800°C ⁽¹⁰⁾ .	17
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 da liga Fe-Nb em 1 atm de O_2 a $600 - 800^\circ\text{C}$ ⁽¹²⁾ .	18
Tabela 3.1	- Listagem das fichas JCPDS consultadas/fases possíveis de se formar pela combinação dos elementos dos sistema (Fe-O), (Fe-Nb) e (Fe-Nb-O).	28
Tabela 3.2	- Listagem das fichas JCPDS consultadas/fases possíveis de se formar pela combinação dos elementos dos sistema (Nb-O).	29
Tabela 4.1	- Valores da constante da taxa k_p parabólica ($\text{mg}^2\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{h}$).	39
Tabela 4.2	- Valores de energia de ativação Q obtidos a partir do gráfico de Arrhenius (kJ/mol). *A constante universal dos gases $R^{(13)} = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	41
Tabela 4.3	- Óxidos analisados a partir da difração de raios X das amostras ensaiadas	42
Tabela 4.4	- Possíveis reações de formações de duplos óxidos para o sistema Fe-Nb	42

Resumo

A preocupação com o meio ambiente vem ganhando crescente notoriedade dentro de nossa sociedade. Seguindo esta preocupação, existe uma tendência mundial em se levar inúmeros processos industriais (principalmente aqueles que geram energia através da queima de combustível fóssil) a trabalharem em atmosferas com baixa pressão de oxigênio. Com isto, visa-se diminuir a emissão de óxidos NO_x e SO_x, principais causadores da "chuva ácida".

Abaixando-se a pressão parcial de oxigênio aumenta-se, consequentemente, a de enxofre (combustível). Assim, os materiais, como o Fe, Co e o Ni, comumente usados em aplicações onde é necessária uma resistência à oxidação a alta temperatura, não resistem nesta nova atmosfera.

Os metais refratários, como o Nb, por sua vez, apresentam uma boa resistência à sulfatação, mas não resistem à oxidação. Portanto o desenvolvimento de ligas com Fe, Ni ou Co como metais de base e Nb como elemento de liga, pode ser uma boa solução para o problema citado e possui grande interesse tecnológico.

Nestas condições, o presente trabalho é uma investigação de caráter exploratório do comportamento das ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb (em peso) ao ar, em temperaturas de 600°C, 700° e 800°C.

Para isto, efetuou-se ensaios de oxidação em balança termogravimétricas. Estas forneceram as curvas cinéticas de oxidação para cada liga a 600°C, 700° e 800° C. Vale a pena ressaltar que existe uma preparação especial das amostras que serão oxidadas na balança termogravimétrica.

Em seguida, analisou-se as fases óxidas formadas nas amostras oxidadas através da difração de raio-x. Por último, foi feito um exame destas amostras no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV),, para caracterização da morfologia dos óxidos formados.

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- ✓ Quanto maior o teor de nióbio na liga maior é o ganho de massa durante a oxidação, ou seja, menor é resistência desta liga à oxidação a alta temperatura;
- ✓ A oxidação a 600°C é caracterizada, para as duas ligas, por uma curva cinética única e pela formação de uma única camada de óxido. Já a 700°C e a 800°C, as curvas cinéticas apresentam dois estágios distintos e há formação de camadas de óxidos "duplex";
- ✓ Todos os óxidos de ferro são formados durante a oxidação;
- ✓ Ocorrência de porosidades para oxidação a temperatura de 800°C.

1. Introdução

Os materiais tradicionalmente utilizados em aplicações em altas temperaturas são formados por Fe, Ni ou Co como metais de base ligados a Cr, Al ou Si. Isto porque estas ligas formam óxidos de solutos, estáveis e de crescimento lento (Cr_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 respectivamente), que são eficientes barreiras à continuação da oxidação.

A crescente preocupação mundial com o meio ambiente tem levado inúmeros processos industriais (principalmente aqueles que geram energia pela queima de combustível fóssil) 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, ao se diminuir 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.

O principal motivo é que esta nova atmosfera é bastante agressiva para estes materiais comumente empregados em altas temperaturas⁽¹⁾. 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 atmosferas agressivas.

Alguns metais refratários como o nióbio (Nb) e o molibdênio (Mo), entre outros, apresentam uma boa resistência à sulfatação, em relação ao Fe, Ni e Co⁽²⁾. Na verdade, a velocidade de formação de sulfetos nestes metais refratários é semelhante à velocidade de formação do óxido de Cr, que é um elemento bastante utilizado em ligas que requerem uma boa resistência à oxidação.

Não obstante, estes metais refratários apresentam uma péssima resistência à oxidação em ambientes onde há alta pressão parcial de oxigênio. Nestas condições, ocorre a formação de óxidos superiores, que são voláteis

(Mo_3 , WO_3), líquidos (V_2O_5) ou porosos e não protetores (Nb_2O_5 , Ta_2O_5)⁽³⁾. Em atmosferas onde a atividade do oxigênio é baixa, estes materiais possuem uma resistência à oxidação satisfatória, pois a formação de óxidos superiores é impedida por motivos termodinâmicos. Ocorre a formação de óxidos inferiores que podem apresentar taxas de crescimento aceitáveis.

Efetuar 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 (S_2+O_2). Assim, os metais refratários devem ser capazes de formar uma camada externa protetora composta pelo sulfeto e/ou óxido inferior deste metal.

As novas condições de operação englobam misturas de gases, apresentando pressões parciais de oxigênio de 10^{-20} atm e de enxofre de 10^{-8} atm⁽⁴⁾. As pesquisas possuem como estratégia estudar isoladamente o comportamento destas ligas em ambientes onde há uma predominância de um destes elementos (enxofre ou oxigênio), para, em seguida, estudar o comportamento em atmosferas mistas.

Apesar de se saber que a resistência à oxidação das ligas com materiais refratários ao ar normais ser baixa, existe interesse em se conhecer o seu mecanismo de oxidação (conhecimento este que poderá ser útil na interpretação do comportamento destas ligas em outras atmosferas). Nestas condições, o presente trabalho é uma investigação, de caráter exploratório, do comportamento das ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, ao ar, em temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fundamentos Termodinâmicos

O primeiro passo para a compreensão das reações de oxidação a alta temperatura consiste em determinar o componente, em um metal ou liga, capaz de reagir com outro componente de uma fase gasosa ou outra fase condensada, e os relacionar com os produtos obtidos. Isto pode parecer bastante simples à primeira vista, porém, na prática, os problemas relacionados à oxidação são, geralmente, mais complexos, envolvendo reações entre ligas multicomponentes e gases com dois ou mais elementos reativos⁽⁵⁾.

A utilização do equilíbrio termodinâmico como ferramenta na análise destes problemas permite apurar os possíveis produtos da reação, de forma simples e concisa. Além disto, a complexidade do fenômeno de oxidação a alta temperatura geralmente exige que a análise termodinâmica seja representada graficamente⁽⁵⁾.

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 e pressão constante, a segunda lei será melhor escrita em termos de energia livre de Gibbs⁽⁵⁾:

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

onde **H** é entalpia e **S** é entropia do sistema. Sob estas condições, para uma dada reação química:

$$aA + bB = cC + dD \quad (2)$$

onde ΔG é a variação de energia livre de Gibbs desta reação dada por:

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

e ΔG_A representa a energia livre padrão de formação do composto A, ΔG_B representa a energia livre padrão de formação do composto B e assim por diante. A segunda lei determina:

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

ΔG é expressa como⁽⁵⁾:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right) \quad (4)$$

onde ΔG^0 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 componente está deslocado de seu estado padrão. Para um componente gasoso, ela pode ser escrita na forma⁽⁵⁾:

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

onde p_i é a pressão de vapor para fases condensadas ou a pressão parcial para fases gasosas. Vale a pena ressaltar que para expressar a atividade a_i pela equação 5, é necessário que o gás possua um comportamento próximo do ideal a alta temperatura e pressões relativamente baixas.

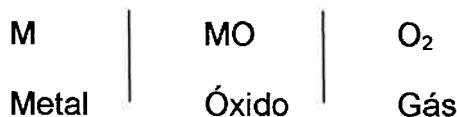
Para o caso especial de equilíbrio ($\Delta G = 0$) a equação 4 fica reduzida a⁽⁵⁾:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{eq} \quad (6)$$

A equação entre parênteses é denominada constante de equilíbrio (K) e é usada para descrever o estado de equilíbrio de sistemas.

2.2. Mecanismos de Oxidação

Considerando-se a equação: $M(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = MO(s)$ é óbvio que o produto sólido da reação separará os dois reagentes da seguinte forma⁽⁵⁾:



Para que a reação prossiga, 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⁽⁵⁾.

Entretanto, os mecanismos pelos quais os reagentes podem penetrar na camada de óxido constituem uma importante parte dentre os mecanismos de oxidação a alta temperatura. Precisamente, o mesmo aplica-se para a formação e crescimento de sulfetos e outros produtos de reações similares⁽⁵⁾.

2.2.1. Mecanismos de Transporte

Desde que todos os óxidos e sulfetos metálicos são iônicos por natureza, não é possível considerar o transporte (difusão) de átomos de metais ou não-metais neutros através do produto da reação. Vários mecanismos são viáveis para explicar a difusão de íons através de sólidos iônicos e estes podem ser divididos em mecanismos de transporte de cristais estequiométricos e mecanismos de transporte de cristais não estequiométricos⁽⁵⁾.

Considerando-se a representação gráfica para o processo de oxidação apresentado na figura 2.1, é visto que tanto os átomos neutros ou íons e elétrons devem se locomover em ordem para a reação ocorrer. Nestes casos, a etapa de transporte do mecanismo de reação conecta as duas reações de contorno de fase como indicado. Desta forma existe uma importante distinção entre o crescimento da camada de óxido pela migração de cátions e o crescimento pela migração de ânions, onde o primeiro leva à formação do óxido na interface óxido-gás e o segundo leva à formação na interface metal-óxido.

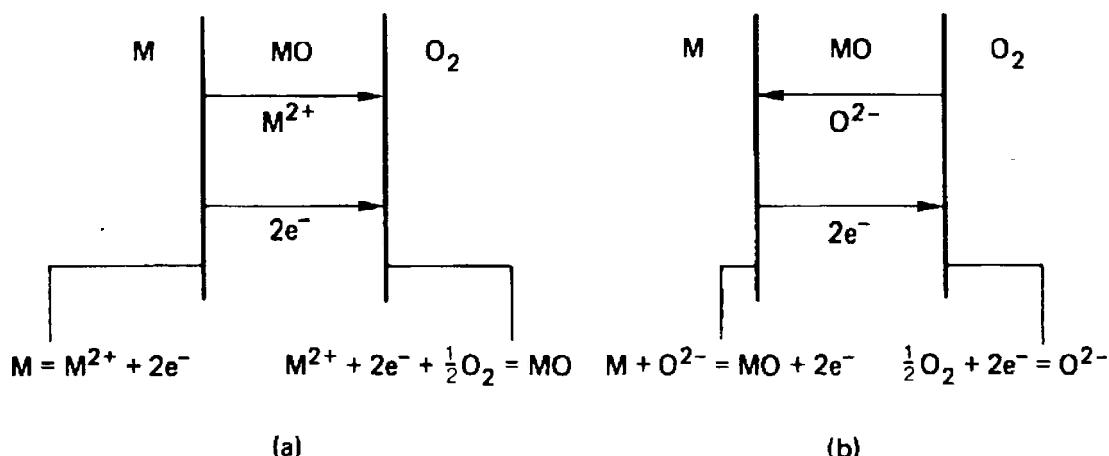


Figura 2.1 Reações de interface e processos de transporte para mecanismos de oxidação a alta temperatura envolvendo (a) cátions e (b) ânions⁽⁵⁾.

Para que se consiga explicar a migração simultânea de cátions e ânions é necessários assumir que os compostos formados durante a oxidação possuem natureza não estequiométrica⁽⁵⁾.

2.2.1.1. Compostos Iônicos Não-Estequiométricos

No caso dos compostos de natureza não 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⁽⁵⁾.

Os compostos iônicos não-estequiométricos são semicondutores e devem apresentar comportamento negativo ou positivo⁽⁵⁾.

- ✓ 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⁽⁵⁾,
 - ✓ 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⁽⁵⁾.

2.2.2. Taxas de Oxidação

A taxa de oxidação é, na realidade a medida da velocidade da equação que pode ser determinada pela medição de um dos seguintes métodos⁽⁴⁾:

- ✓ Consumo de Metal;
- ✓ Consumo de Oxigênio;
- ✓ Produção de Óxido.



Existem vários tipos de comportamentos que regem a cinética da reação de oxidação, sendo, os mais importantes⁽⁵⁾:

- ✓ Taxa Linear : a taxa de reação 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 taxa da reação 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 a formação de filmes delgados (até a faixa de 1000 Å). É caracterizada por uma reação inicial rápida que reduz ligeiramente para uma taxa bastante lenta. Este comportamento obedece à Lei da Taxa Logarítmica como⁽⁵⁾:

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

e

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

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

2.3. Oxidação de Ligas

A oxidação de ligas possui, de uma forma geral, uma complexidade maior que a oxidação de metais puros. Isto advém do fato de que:

- ✓ Os metais presentes na liga têm diferentes afinidades pelo oxigênio, proveniente das diferentes energias livres de formação de óxidos;
- ✓ Formação de óxidos duplos;
- ✓ Existência de graus de solubilidade sólida entre os óxidos;
- ✓ Os vários distintos metálicos possuem diferentes mobilidades no óxido;
- ✓ Os vários metais 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

A oxidação interna é o processo pelo qual o oxigênio difunde-se no interior de uma liga e causa uma precipitação sub-superficial de óxidos de um ou mais elementos de liga, mantendo metálico um outro elemento⁽⁵⁾.

As condições necessárias para a ocorrência deste fenômeno são⁽⁵⁾:

- ✓ 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 de base,
- ✓ O ΔG da reação: $B + v\cancel{O} = BO_v$ 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 Qna 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.

O processo de oxidação interna efetua-se da seguinte maneira: o oxigênio dissolve-se no metal de base, difundindo-se pelo seu interior. O produto de solubilidade crítica, $a_B a_O^v$, para a nucleação de precipitados é estabelecido na frente de reação pela difusão de oxigênio para o interior e pela difusão de soluto 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⁽⁴⁾.

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⁽⁵⁾.

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 uma partícula nucleada tem para crescer entre a chegada de oxigênio e soluto em sua superfície e a próxima nucleação que consome soluto, maior será a partícula. 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⁾.

Assumindo-se que 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, isto é, $r \propto 1/v$. Assim sendo, pode-se afirmar que a velocidade da frente de reação da zona de oxidação interna é dada por:

$$v = \frac{dX}{dt} = \frac{N_O^{(s)} D_O}{\nu N_B^{(0)}} \frac{1}{X} \quad (12)$$

onde X é a 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.

Em resumo, o tamanho dos óxidos internos será maior de acordo com os seguintes fatores⁽⁵⁾:

- ✓ Maiores profundidades de penetração da frente, X ,
- ✓ Maiores concentrações de solutos, $N_B^{(0)}$,
- ✓ Menores pressões parciais de oxigênio, p_{O_2} ,
- ✓ Maiores temperaturas,

- ✓ Maior energia livre de interface partícula-matriz;
- ✓ Óxidos menos estáveis: maior diferença de estabilidade entre os dois principais óxidos dos elementos da liga.

2.3.2. Transição da Oxidação Interna para a Oxidação Externa

É possível verificar, considerando-se a equação 12, que a velocidade de penetração da oxidação interna diminui com o aumento de $N_B^{(0)}$ e diminuição de $N_O^{(s)}$ (isto é, decréscimo de p_{O_2}).

Desta forma, haverá 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_x , que cessará a oxidação interna⁽¹⁾.

2.3.3. Tensão e Relaxamento nos Óxidos

É possível perceber, com base no que foi explicitado até agora, que a resistência à oxidação em alta temperatura requer o desenvolvimento de uma barreira de óxido que separa o ambiente do metal. A permanência desta resistência depende da manutenção desta barreira de óxido. Deste modo, a produção e relaxamento de tensões nos filmes de óxidos, assim como a habilidade de uma liga reformar a camada de óxido protetora, se esta for retirada, são importantes considerações na oxidação a alta temperatura de metais.

As duas principais tensões no sistema liga/óxido são divididas em tensões de crescimento e tensões térmicas.

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

- ✓ Diferenças de volume entre o óxido e o metal;
- ✓ Tensões epitaxiais;
- ✓ Mudanças de composição na liga ou no óxido;
- ✓ Tensões devido a defeitos pontuais;
- ✓ Mudanças de composição na liga ou no óxido;
- ✓ Tensões de recristalização;

- ✓ Geometria do corpo de prova.

Mesmo que não existam tensões na temperatura de oxidação, estas aparecerão durante o resfriamento devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do metal e do óxido. A magnitude desta tensão pode ser expressa como⁽⁵⁾:

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

onde E = módulo de elasticidade;

α = coeficiente de expansão térmica;

t = espessura.

O resultado das tensões térmicas é o desprendimento do óxido da superfície metálica⁽⁵⁾.

As tensões devido ao crescimento e as tensões térmicas geradas durante a oxidação podem se acomodar através de uma série de mecanismos, dentre os quais⁽⁵⁾:

- ✓ Quebra do óxido;
- ✓ “Spalling”: desprendimento do óxido do substrato metálico ;
- ✓ Deformação plástica do substrato;
- ✓ Deformação plástica do óxido.

2.4. Características das Ligas Fe-Nb

A caracterização das ligas pertencentes ao sistema Fe-Nb possui grande importância para a compreensão do comportamento das mesmas frente à oxidação a alta temperatura.

Observando-se o diagrama de equilíbrio, apresentado na figura 2.2, percebe-se que o sistema Fe – Nb possui as seguintes fases⁽⁶⁾:

- ✓ Fase líquida (L);

- ✓ Fase rica em nióbio (Nb), com estrutura CCC;
- ✓ Composto intermetálico μ , próximo da composição equiatômica;
- ✓ Composto intermetálico ϵ , com composição próxima a Fe_2Nb (fase de Laves), que existe em uma larga faixa de estequiométria;
- ✓ Ferro δ (δFe) em alta temperatura com estrutura CCC;
- ✓ Ferro γ (γFe) com estrutura CFC;
- ✓ Ferro α (αFe) em baixa temperatura com estrutura CCC.

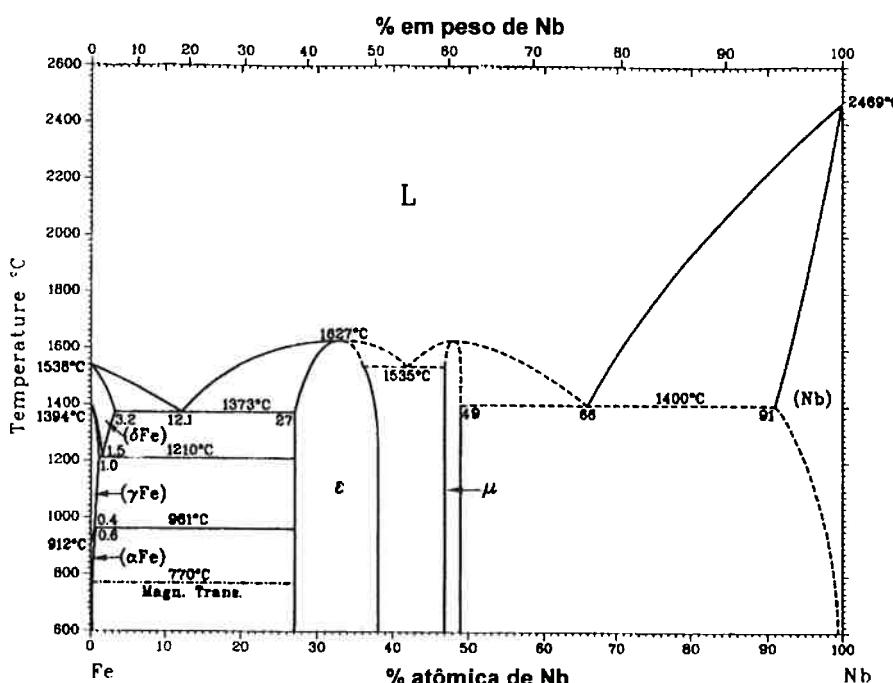


Figura 2.2. Diagrama de fases do sistema Fe-Nb⁽⁷⁾

As principais características relacionadas com o diagrama de fases Fe-Nb são determinadas a partir do estudo feito por Bejarano et al⁽⁷⁾.

2.4.1. Composição: 20 a 45% atômica de Nb

No estado bruto de fusão, as ligas de composições $Fe_{80}Nb_{20}$ e $Fe_{70}Nb_{30}$ apresentam uma precipitação primária de Fe_2Nb (ϵ) e uma mistura eutética constituída por Fe + ϵ . A quantidade da fase ϵ aumenta com a quantidade de nióbio. A liga com estequiometria Fe_2Nb apresenta uma microestrutura formada por apenas uma fase, tanto no estado bruto de fusão como após o tratamento térmico. A estequiometria destas fases é apresentada na tabela 2.1⁽⁸⁾.

Tabela 2.1. Resultados das análises das ligas de Fe-Nb tratadas termicamente⁽⁸⁾

Liga	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Composição		Fase
			% at. Fe	% at. Nb	
Fe ₂ Nb	1100	860	66.2	33.8	ε
Fe ₅₅ Nb ₄₅	1100	860	63.0	37.0	ε
			52.4	47.6	μ
Fe ₂₁ Nb ₁₉	1100	860	64.1	35.9	ε ^{a)}
			52.6	47.4	μ
Fe ₂₄ Nb ₇₆	1400	860	33.0	96.7	Nb _{ss}
			-	-	μ ^{b)}
Fe ₅₅ Nb ₄₅	1400	48	63.7	36.3	ε
			54.3	45.7	μ
Fe ₂₁ Nb ₁₉	1400	72	63.7	36.3	ε ^{a)}
			54.0	46.0	μ
Fe ₂₁ Nb ₁₉	1500	24	62.2	37.8	ε ^{a)}
			52.2	47.8	μ
Fe ₆ Nb ₉₄	1460	22	6.3	93.7	Nb _{ss}
Fe ₃ Nb ₉₇	1500	30	2.1	97.9	Nb _{ss}

^{a)}: pequenos precipitados; ^{b)}: eutético fino: μ e Nb_{ss}.

No estado bruto de fusão, as ligas Fe_{62,5}Nb_{37,5}, Fe₆₀Nb₄₀, Fe_{57,5}Nb_{42,5} e Fe₅₅Nb₄₅ apresentam a fase ε como precipitado primário e a fase μ como matriz. Não é observado a existência de nenhum eutético. A medida em que a quantidade de nióbio aumenta, a quantidade da fase ε diminui e a da fase μ aumenta⁽⁸⁾.

Após tratamento a 1100°C/860h, estas ligas apresentam microestrutura similares, compostas pelas fases ε e μ⁽⁸⁾.

Além disto, as medidas efetuadas no DTA (*Differential Thermal Analysis*) comprovam a reação eutética a 1370°C, na região com alto teor de ferro (lado esquerdo da fase de Laves)⁽⁸⁾. Entretanto, não se verifica a existência da reação

eutética entre as fases ϵ e μ . Na faixa de 37,5 a 45% de nióbio, verifica-se a existência de uma reação peritética de formação da fase μ a 1520°C⁽⁸⁾.

2.4.2. Composição: 45 a 60% atômica de Nb

Primeiramente, são discutidos as microestruturas das ligas em seus estados brutos de fusão. A liga Fe₅₄Nb₄₆ apresenta, além da precipitação primária da fase ϵ e uma matriz composta pela fase μ , pequenas colônias de eutético. As ligas Fe₂₁Nb₁₉ (composição da fase μ), Fe₅₀Nb₅₀ e Fe₄₇Nb₅₇ apresentam a mesma morfologia, mas com aumento do eutético. Este, por sua vez, corresponde à reação:



O novo diagrama de fases, que segue as observações feitas por *Bejarano et al* é apresentado na figura 2.3 abaixo:

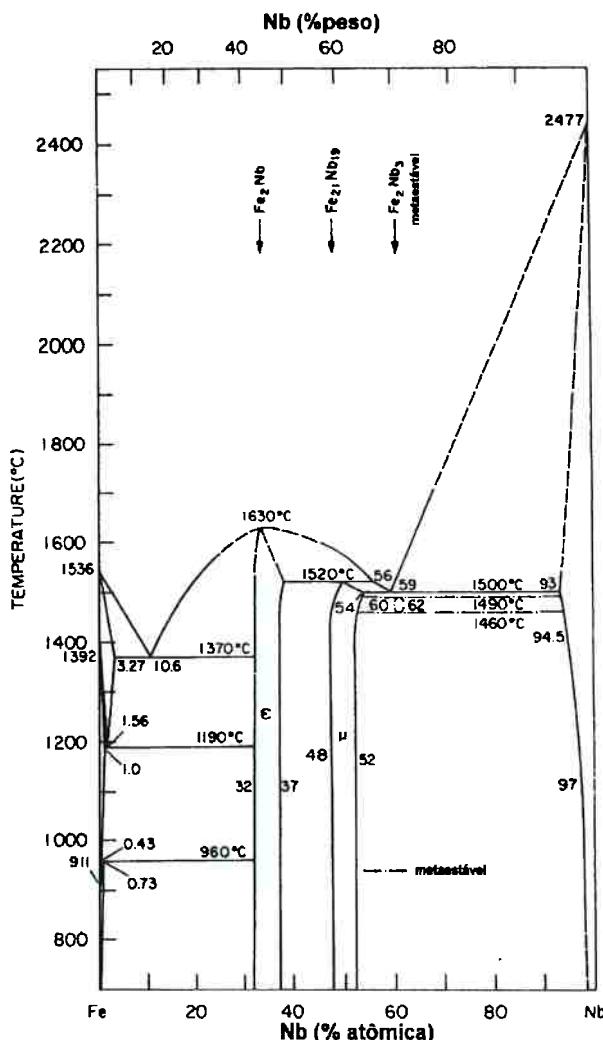


Figura 2.3. Diagrama de fases de acordo com as observações feitas por Bejarano et al⁽⁸⁾.

A composição $\text{Fe}_{44}\text{Nb}_{56}$ define o limite da linha peritética a 1520°C. Da composição $\text{Fe}_{44}\text{Nb}_{56}$ até $\text{Fe}_{41}\text{Nb}_{59}$ observa-se uma precipitação primária de μ na forma de grãos colunares retilíneos, circundados pelo eutético $\text{Nb} + \mu$.

A composição $\text{Fe}_{41}\text{Nb}_{59}$ corresponde ao eutético citado anteriormente. As ligas $\text{Fe}_{55}\text{Nb}_{45}$ e $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ tratadas termicamente a 1100°C/860h também apresentam as fases ϵ e $\mu^{(8)}$.

A liga $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$, apesar de próxima da composição de única fase, exibe pequenos precipitados da fase ϵ na matriz μ . Estes mesmos precipitados são observados após tratamento térmico a 1400°C/72h e a 1500°C/24h. Isto pode ser explicado pela estequiometria 21:19 que se encontra no contorno da fase μ . Desta forma, pequenos desvios de composição resultam em uma liga com as duas fases: ϵ e μ . Isto significa que a estequiometria 21:19 não pertence à faixa de existência da fase μ , que se estende de 48% até 52% at. de Nb⁽⁸⁾.

As análises do DTA das ligas $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{40}$ e $\text{Fe}_{47}\text{Nb}_{53}$ demonstram que há formação da fase μ através da reação peritética a 1520°C⁽⁸⁾.

Assim sendo, as informações mais relevantes são: a confirmação da não existência do eutético entre as fases ϵ e μ , sendo que esta é formada através de uma reação peritética a 1520°C. O eutético é formado por $\mu + \text{Nb}$, com uma composição de 59% at. de Nb⁽⁸⁾.

2.4.3. Composição: 60% atômica de Nb a Nb puro

As estruturas típicas para as ligas dentro desta faixa de composição no estado bruto de fusão são: precipitação primária de dendritas de Nb seguido pelo eutético $\mu + \text{Nb}$.

Após tratamento térmico, há uma leve modificação da microestrutura em relação às brutas de fusão.

As conclusões mais relevantes sobre o sistema Fe-Nb, que são levantadas por Bejarano et al⁽⁸⁾, são :

- ✓ A fase ϵ ocorre na faixa de composição entre 32% e 37% atômica de Nb,
- ✓ A fase μ ocorre na faixa de composição entre 48% a 53% atômica de Nb,
- ✓ A fase Fe_2Nb_3 não é estável, mas aparece em baixas velocidades de resfriamento, com possível formação peritetóide a 1490°C e decomposição eutetóide a 1460°C,
- ✓ A fase μ forma-se através de uma reação peritética a 1520°C. A composição do líquido peritético é 56% at. Nb.

2.5. Oxidação das 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⁽⁹⁾.

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 aniônica (movimento do oxigênio em direção à interface metal/óxido). Uma situação intermediária ocorre quando coexistem camadas internas e externas, o que indica difusão ambipolar⁽⁹⁾.

2.5.1. 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-Rebelo et al⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾. A figura 2.4 apresenta a curva cinética de oxidação para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb à 700°C e 800°C, respectivamente.

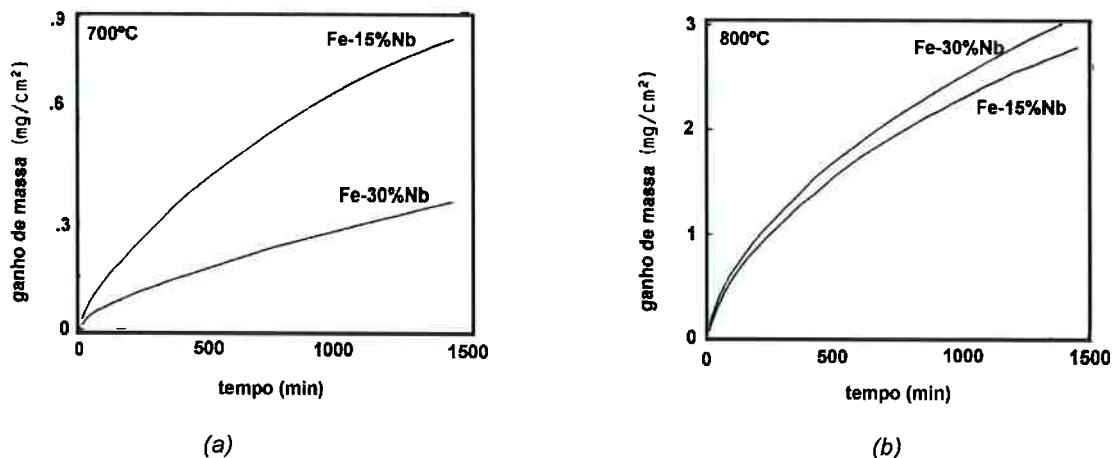


Figura 2.4.Curvas cinéticas para as ligas Fe-Nb em 10^{-20} atm de O_2 a (a) 700°C e (b) 800°C⁽¹⁰⁾.

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. A tabela 2.2 mostra os

valores aproximados da constante da taxa parabólica para as várias condições⁽¹⁰⁾.

Tabela 2.2. 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 da liga Fe-Nb em 10^{-24} atm de O_2 a 600°C e 10^{-20} atm de O_2 a 700°C e 800°C ⁽¹⁰⁾.

T ($^\circ\text{C}$)	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	$5,9 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-10}$

Constatou-se que as fases formadas são: FeO, Fe_3O_4 , 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 formaram-se somente a 600°C , enquanto que os demais óxidos se formaram a 700°C e 800°C ⁽¹¹⁾.

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 fase, indicando assumir que esta fase possui um coeficiente de difusão de oxigênio superior ao da fase intermetálica ϵ ⁽¹¹⁾.

A outra diferença encontrada refere-se ao modo como a fase Fe_2Nb 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. 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 possui características protetoras⁽¹¹⁾.

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 e, portanto, a oxidação inicial é protetora⁽¹¹⁾.

A camada de oxidação interna apareceu nos dois materiais na forma de uma “mancha escura”. Esta “mancha escura” na liga Fe-30%Nb possuia uma forma ondulada, com as cristas situadas na fase rica em $\text{Fe}-\alpha$ e os vales na fase de Laves. Esta ondulação era acentuada para pequenos intervalos de oxidação⁽¹¹⁾.

O material com menor teor de Nb também apresentou esta "mancha escura", porém menos acentuada e com a frente de reação mais regular e retilínea⁽¹¹⁾.

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⁽¹⁰⁾.

Pode-se assumir que o coeficiente de difusão do oxigênio na fase Fe₂Nb é menor que o da solução de Nb em Fe- α . Além disto, como para tempos maiores 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⁽¹¹⁾.

2.5.2. Comportamento em Altas Pressões de Oxigênio (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⁽¹²⁾. 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⁽¹²⁾.

Tabela 2.3. Constante da Taxa Parabólica em termos de ganho de massa ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$) para a oxidação do ferro puro e da liga Fe-Nb em 1 atm de O₂ a 600 – 800°C⁽¹²⁾.

<i>T</i> (°C)	<i>Fe</i> (*)	<i>Fe – 15%Nb</i>	<i>Fe – 30%Nb</i>
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

As curvas cinéticas para as duas ligas (Fe–15%Nb e Fe–30% Nb) são apresentadas na figura 2.5. 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 à liga Fe–15%Nb a 800°C⁽¹²⁾.

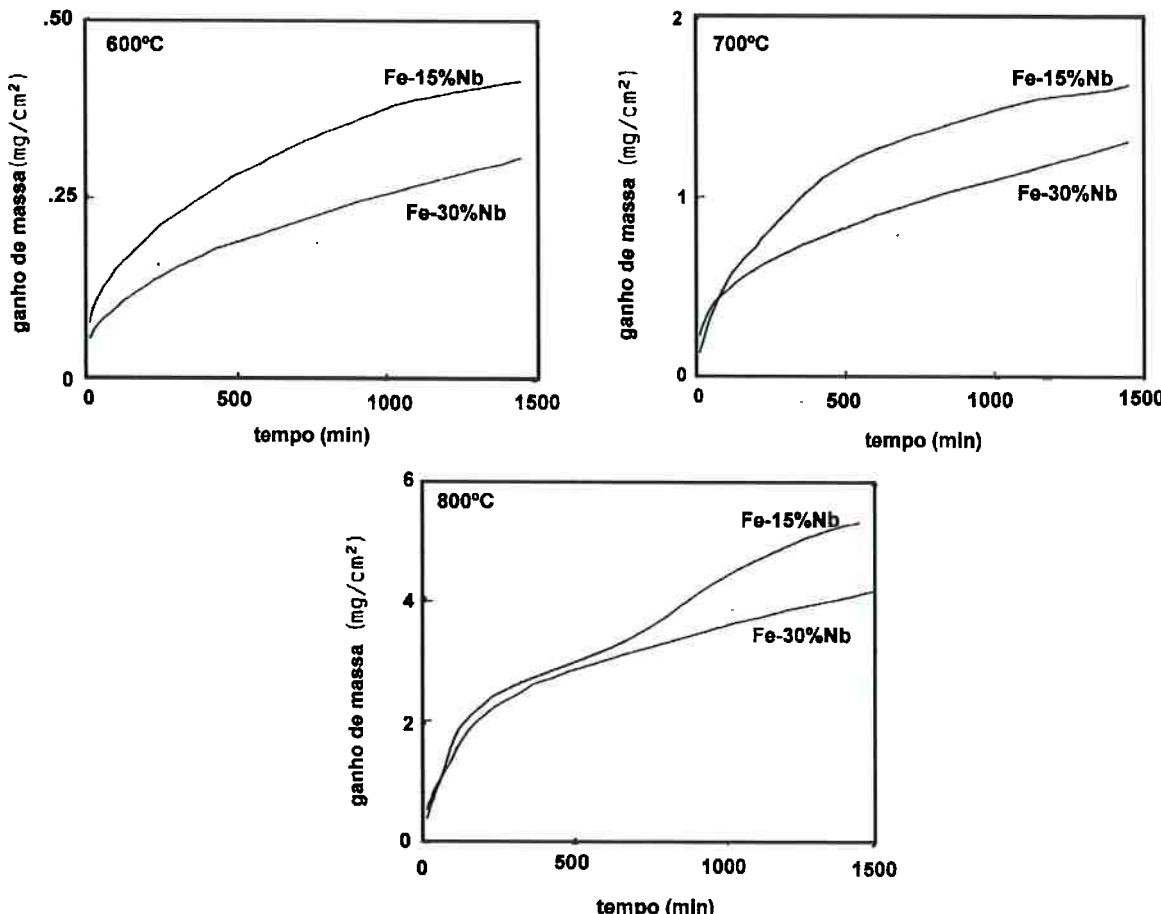


Figura 2.5. Curvas de ganho de massa para a oxidação de ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb em 600°C, 700°C e 800°C⁽¹²⁾

Verificou-se que a estrutura geral dos óxidos formados em todas as temperaturas corresponderam à presença de uma camada externa que continha, em sua região mais próxima à superfície, óxido de ferro 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 constituiu uma grande diferença em relação à oxidação destas ligas em baixas pressões de oxigênio⁽¹²⁾.

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 oxidação em baixa atividade de oxigênio, onde o duplo óxido formado é o FeNb_2O_6 , constatada pelos pesquisadores⁽¹²⁾.

Sob a mesma temperatura, a liga Fe –30%Nb também possuía uma estrutura similar à do Fe – 15%Nb, porém com a ocorrência de algumas trincas junto à interface com o óxido⁽¹²⁾.

Os óxidos das ligas oxidadas a 700°C exibiram estruturas semelhantes: a parte mais externa do filme tinha óxido de ferro em sua quase totalidade e a parte mais interna, próxima à interface com o filme, tinha a presença da fase constituída por Fe e Nb com uma relação atômica Fe/Nb = 1, em forma de uma camada descontínua⁽¹²⁾.

Vale a pena ressaltar que, para a liga Fe-30%Nb, tanto a fração volumétrica do óxido duplo como a sua continuidade foram maiores a esta temperatura de 700°C que a 600°C⁽¹²⁾.

Finalmente, a película de óxido mais externa da liga com menor teor de Nb que se forma a 800°C era composta por óxido de ferro e continha camadas finas e próximas de óxido duplo de Fe e Nb. Já a liga com maior teor de Nb formou um filme externo composto, quase que totalmente, por óxido de ferro puro, com um pouco de Nb. A região mais interna possuía uma camada contínua de FeNbO_4 e, junto à interface, existia uma fina camada da fase metálica α , o que indica um esgotamento de Nb⁽¹²⁾.

Não obstante, o fato mais importante levantado pelos autores, foi a inexistência da região de oxidação interna. O motivo disto é que, durante a oxidação destas ligas (a 1 atm de pressão de O_2), a pressão de oxigênio era baixa na interface metal – óxido devido à presença de uma camada de óxido duplo na superfície da liga⁽¹²⁾.

Os autores concluíram que a oxidação de ligas Fe – Nb em altas pressões de oxigênio segue, de uma forma geral, a lei parabólica, com constantes bastante menores que para o ferro puro. Além disto, as camadas de óxido que se formaram continham uma mistura de Fe_2O_3 com óxido duplo de Fe – Nb, sem a presença de FeO e Fe_3O_4 . A redução da taxa de oxidação em relação ao ferro puro ocorre graças à ausência de FeO na película de óxido. Este efeito, 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 F, assim como a presença de duas fases na liga. Portanto, sob estas condições, a adição de Nb melhora a resistência à corrosão do Fe ao oxigênio⁽¹²⁾.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os materiais investigados foram as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb (porcentagem em peso).

3.1.1. Fundição das Ligas

A fundição deste material foi efetuado na DEMAR/FAENQUIL situada em Lorena/SP, em forno elétrico a arco. O motivo da utilização deste tipo de equipamento reside no fato de que o nióbio possui um elevado ponto de fusão (2468°C), além da necessidade de se obter um estrutura o mais homogênea possível. Vale a pena ressaltar que este forno apresenta a importante característica de permitir a operação em atmosfera inerte.

O material de partida utilizado foi ferro (com teor de pureza de 99,9%), adquirido da Aldrich Chemical, e nióbio (também com 99,9% de pureza), fornecido pela C.B.M.M. – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Este, foi refinado em equipamento de eletro-refino (*electron-beam*) no próprio DEMAR/FAENQUIL. Os dois componentes foram, então pesados em balança (marca Mettler) com precisão de 10⁻²g para se obter a proporção desejada para cada liga: Fe-15%Nb e Fe-30%Nb e fundido.

Os lingotes possuíam massa variando entre 30 g a 35 g e dimensões aproximadamente iguais a 50 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

3.1.2. Tratamentos Térmicos

A etapa seguinte foi o tratamento térmico destes materiais com estrutura bruta de fusão. O objetivo foi o de promover uma homogeneização da microestrutura dos tarugos.

A grande preocupação era a de se evitar a oxidação destas ligas durante o tratamento térmico, o que, fatalmente, as inutilizaria para os ensaios de oxidação.

A solução encontrada foi encapsular as amostras em tubo de quartzo a vácuo. Primeiramente, colocava-se, dentro de um tubo de quartzo, fechado em um das extremidades, as amostras que seriam tratadas. Juntamente, adicionava-se, em ambos os lados, uma pequena quantidade de limalha de titânio. Este titânio oxida-se preferencialmente ao material de Fe-Nb (efeito *getter*),

protegendo-o. Na extremidade aberta, introduzia-se um pequeno pedaço de tubo de quartzo, com diâmetro um pouco menor. O arranjo é ilustrado na figura 3.1.

A seguir, efetuava-se um ponteamento deste tubo de menor diâmetro com um maçarico (gás: oxigênio + butano). O arranjo era preso, através de uma conexão especial) a uma bomba de vácuo e purgado através da introdução de argônio e aplicação de vácuo, sucessivamente. O próximo passo era aquecer com o maçarico a região do tubo onde estava penteado o tubo de menor diâmetro. Como o sistema estava sob vácuo, o amolecimento do quartzo provocava um estrangulamento do tubo de maior diâmetro, em um movimento que envolvia por completo o tubo de menor diâmetro, vedando a amostra.

Com a bomba desligada, aquecia-se novamente a região encapsulada. Se ocorresse um colapso do tubo de quartzo, significava que a amostra estava sob vácuo e podia ser submetida ao tratamento.

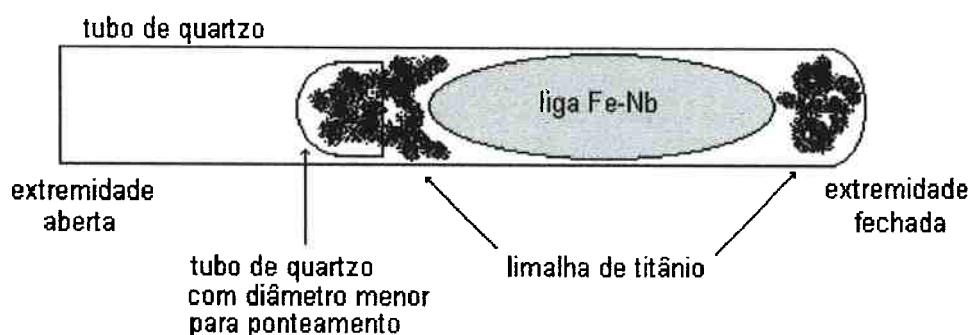


Figura 3.1. Esquema do arranjo de encapsulamento das amostras de Fe-Nb

O tubo, assim preparado, foi colocado em forno tipo poço no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT-EPUSP) e submetido a um tratamento total de 48 horas sendo que as primeiras 24 horas à temperatura de 1000°C e as restantes 24 horas à 900°C. Com isto, foi possível solubilizar e homogeneizar a estrutura da liga.

Após o tratamento térmico, retirou-se um pedaço de cada liga para embutimento em resina. Estas amostras foram submetidas à preparação metalográfica com lixas d'água (sequência: 80-220-320-400-600 mesh) e polidas com pasta de diamante (3, 2 e 1 µm). As figuras 3.2 e 3.3 mostram as microestruturas da liga Fe-15%Nb e as figuras 3.4 e 3.5 da liga Fe-30%Nb. Nesta última, a fase escura corresponde à solução sólida de nióbio em Fe- α e a fase clara ao intermetalíco Fe_2Nb (fase de Laves: ε).

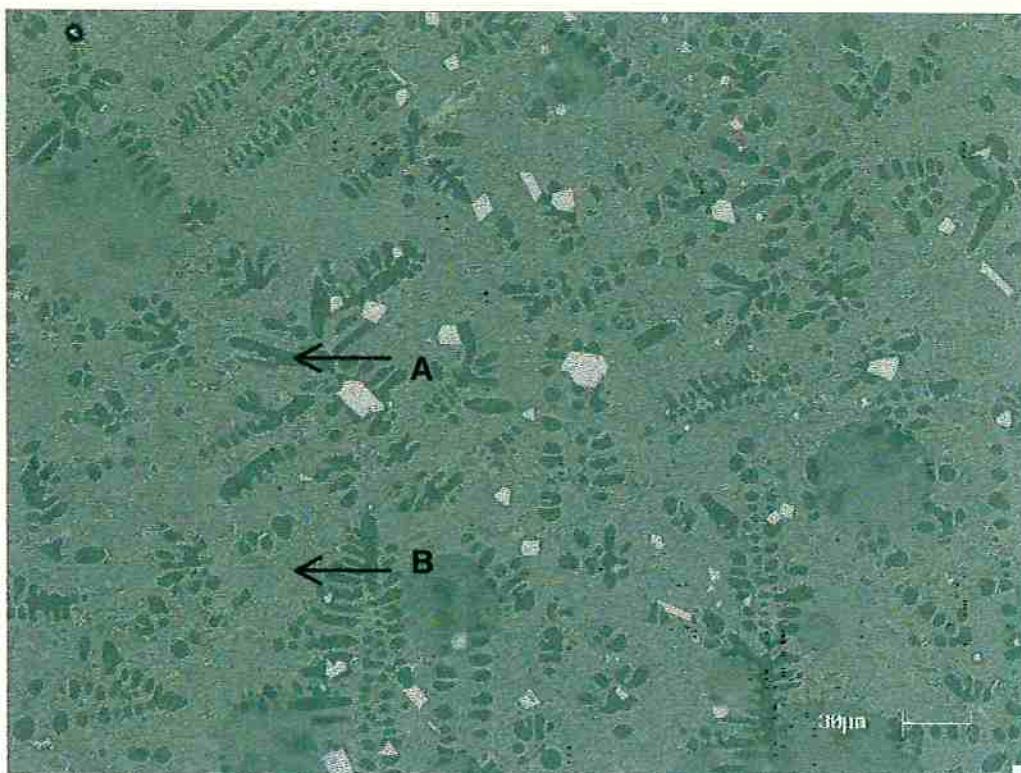


Figura 3.2. Micrografia do corpo fundido da liga Fe-15%Nb. A: Fase ε (intermetálico Fe_2Nb), B: $Fe-\alpha$. MEV – 1000X.



Figura 3.3. Micrografia da liga Fe-15%Nb após tratamento térmico. MEV – 500X.

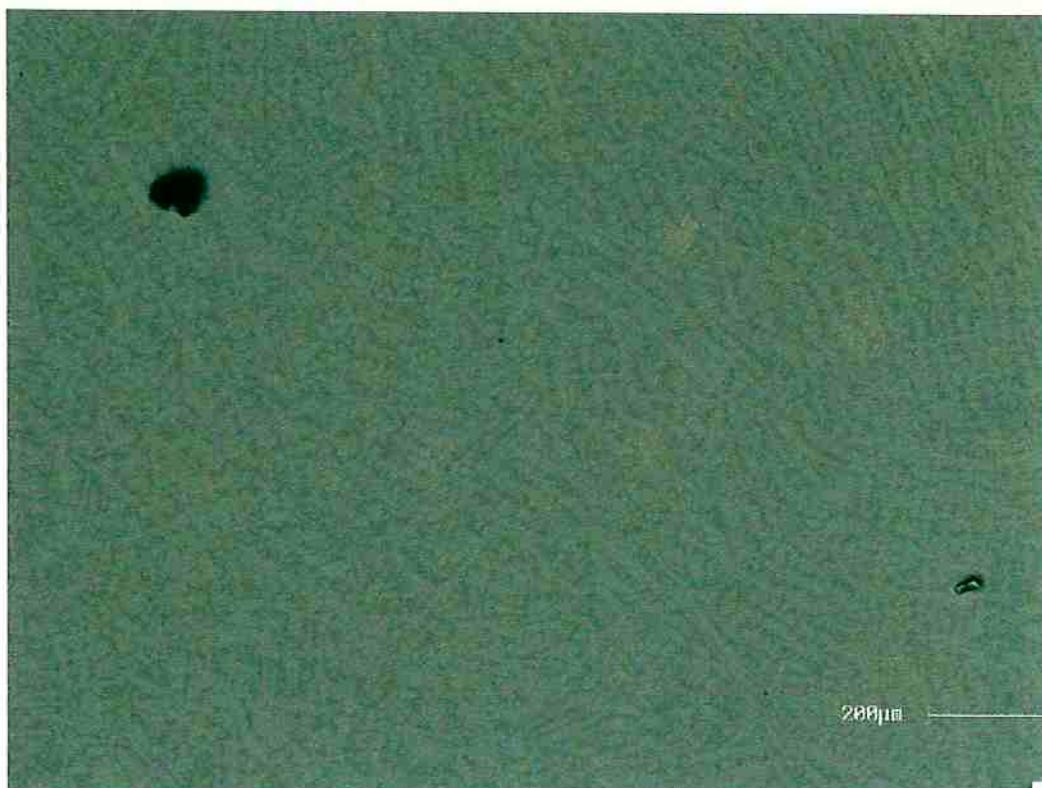


Figura 3.4. Micrografia do corpo fundido da liga Fe-30%Nb. Fase mais clara: Fase ϵ (intermetálico Fe_2Nb), Fase mais escura: $Fe-\alpha$. MEV-300X.



Figura 3.5. Micrografia da liga Fe-30%Nb após tratamento térmico. Fase mais clara: Fase ϵ (intermetálico Fe_2Nb), Fase mais escura: $Fe-\alpha$. MEV - 500X.

3.1.3. Furação das Amostras

A furação foi feita no Hall Tecnológico (PMT-EPUSP). Antes de serem fatiadas para o ensaio de oxidação, as amostras foram furadas para permitir que fossem penduradas na balança termogravimétrica.

Foi feito uma codificação para evitar possíveis confusões com as amostras. Para a liga Fe-15%Nb foi feito um furo com broca de 0,8 mm na parte inferior da face. Para a liga Fe-30%Nb, a espessura da broca utilizada foi de 1,0 mm. O esquema da codificação é exibido na figura 3.6.

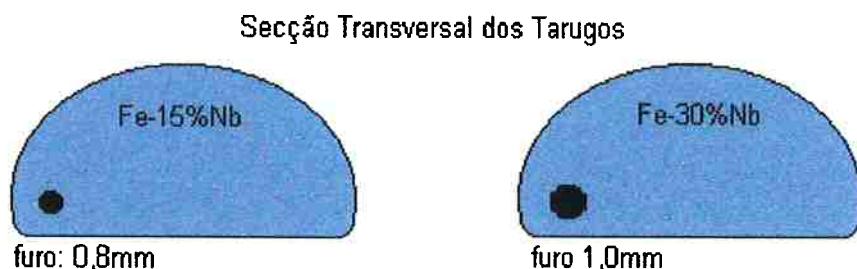


Figura 3.6. Esquema de furação das amostras

3.1.4. Corte das Amostras

As amostras fundidas e homogeneizadas precisavam ser fatiadas para poderem fornecer corpos de provas ideais para o posterior tratamento de oxidação.

Primeiramente, utilizou-se um equipamento de corte tipo ISOMET, modelo 11-180 Low Speed Saw da Buehler, com disco diamantado pertencente ao Laboratório Metalográfico (PMT-EPUSP). Apesar da elevada qualidade dos cortes, estes eram excessivamente lentos, demorando até 72 horas ou mais. A solução foi a compra de uma ISOMET, modelo 1000 da Buehler, que passou a efetuar os cortes em pouco mais de 2 horas.

Os cortes produziram amostras com aproximadamente 1 cm² de área e 0,5 mm de espessura.

3.1.5. Preparação das Amostras

Este era o último procedimento antes de se submeter o amostra ao ensaio de oxidação. O principal requisito era obter um acabamento superficial bastante uniforme em toda a superfície das amostras.

Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água na sequência: 320-400-600 *mesh*, fixados à mão do operador com a ajuda de fita adesiva dupla face (0,4 mm de espessura).

Após isto, as amostras foram pesadas em balança da professora Neuza (precisão 10^{-4} g) Laboratório de Metalografia (PMT-EPUSP). Depois 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.

3.2. Métodos do Ensaio

3.2.1. Ensaio de Oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas (PMT-EPUSP), através do uso de uma balança termogravimétrica SHIMADZU modelo TGA-50H (figura 3.7), que pode atingir a temperatura de 1500°C e possui sensibilidade de 10^{-4} g. Ela efetua medições de ganho de massa ao longo do tempo. A figura 3.8 representa esquematicamente uma balança termogravimétrica.

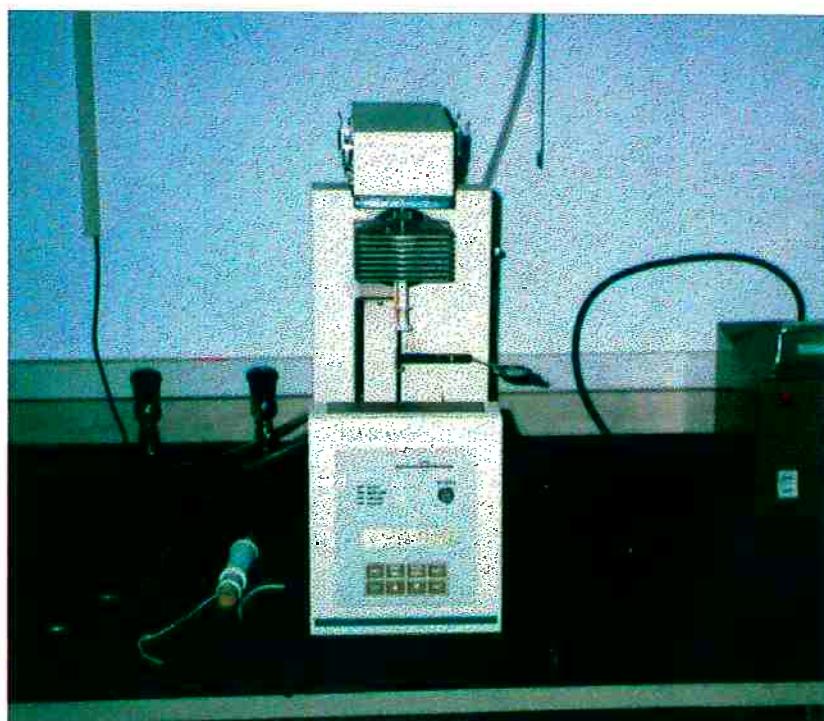


Figura 3.7. Balança Termogravimétrica SHIMADZU, modelo TGA-50H.

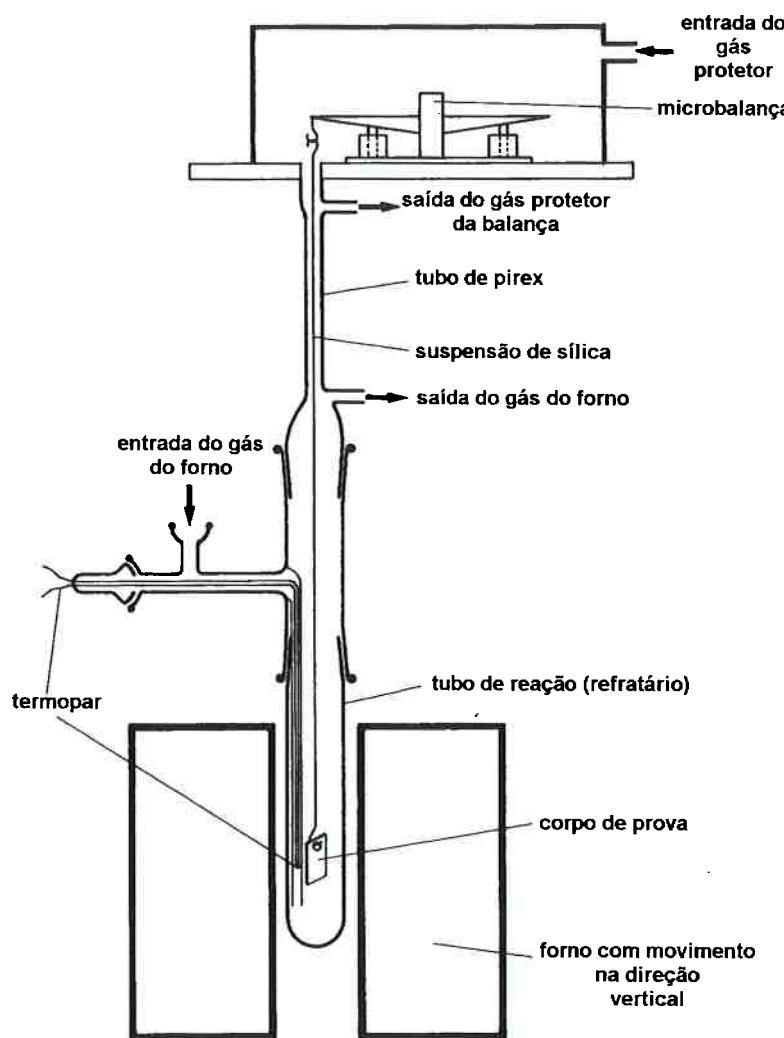


Figura 3.8. Esquema da balança termogravimétrica⁽⁵⁾.

Cada uma das amostras (Fe-15%Nb e Fe-30%Nb) foi submetida a três ensaios de oxidação isotérmicos em temperaturas de: 600°C, 700°C e 800°C, perfazendo um total de 6 ensaios de oxidação. Para cada uma destas temperaturas utilizou-se um tempo de 18 horas de duração do experimento.

O software integrado à TG efetuou a medida do ganho de massa devido à oxidação a cada 45 segundos.

Após o final do ensaio, obteve-se uma curva de ganho de massa 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 os 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 o desprendimento da camada de óxido.

3.2.2. Análises por Difração de Raio-X

As amostras oxidadas foram, primeiramente, submetidas à análise por difração de raios-X, através do qual é possível determinar as fases presentes. O aparelho utilizado é da marca Philips, com fonte geradora de radiação constituída de filamento de cobre (radiação Cu-K α) e monocromador LiF, que aumenta a resolução do aparelho. A varredura das amostras foi feita com o auxílio de um goniômetro acoplado ao aparelho que girou de 10 a 80° (correspondente a 2 θ) com incremento de 0,5°.

Este equipamento pertence ao Departamento de Engenharia de Minas (PMI-EPUSP) e possui um dispositivo de rotação que atenua o efeito da textura.

Os difratogramas foram levantados com a ajuda de um programa de computador. Após a seleção dos picos (ou raias) principais de cada difratograma, uma tabela contendo as posições destes picos foi organizada (transformação de 2 θ para distância interatômica, d, através da lei de Bragg) e de suas intensidades relativas ao pico de maior intensidade.

A partir desta tabela e dos difratogramas, as fases presentes na liga original, assim como as formadas durante os tratamentos de oxidação, foram analisadas com o auxílio do software APD (Philips). A tabela 3.1 e a tabela 3.2 mostram as fichas utilizadas para a análise em questão.

Tabela 3.1. Listagem das fichas JCPDS consultadas/fases possíveis de se formar pela combinação dos elementos dos sistemas (Fe-O), (Fe-Nb) e (Fe-Nb-O).

JCPDS/FASE	JCPDS/FASE
6-615/(FeO)8F	6-696/(Fe) 2B
6-711/(FeO) 2R (a 90°K)	
15-19/FeNbO ₄	16-357/ FeNbO ₄
16-358/ FeNbO ₄	16-374/FeNbO ₄
16-653/(Fe ₂ O ₃) 100M	16-895/(ϵ -Fe ₂ O ₃)
17-908/(Fe ₂ Nb) 12H	19-629/(Fe ₃ O ₄) 56F
20-1142/(NbFe) 13R	21-920/(π -Fe ₂ O ₃)
24-81/(γ -Fe ₂ O ₃)	25-1402/(Fe ₂ O ₃ – forma γ)
26-1136/Fe ₃ O ₄ (250 kbar)	28-491/Fe ₃ O ₄ (250 kbar)
32-469/(β -Fe ₂ O ₃)	33-664/Fe ₂ O ₃
32-426/Fe(NbO ₃) ₂	34-433/Fe ₄ Nb ₂ O ₈

A codificação simplificada das seguintes formas alotrópicas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5):

- ✓ $T\bar{T} = \delta$ (Terao);
- ✓ $T = \gamma$ (Terao) = α (Goldschmidt);
- ✓ $B = \gamma'$ (Terao);
- ✓ $M = \beta$ (Terao);
- ✓ $H = \alpha$ (Terao) = β (Goldschmidt)

Tabela 3.2. Listagem das fichas JCPDS consultadas/fases possíveis de se formar pela combinação dos elementos dos sistema (Nb-O).

JCPDS/FASE	JCPDS/FASE
9-235/(Nb₂O₅) 56Q	12-104/Nb₂O₅
15-258/(Nb₆O.NbO_x) T	15-535/(NbO) 6C
16-733/(Nb₁₂O₂₉) 82 M	16-734/(Nb₁₂O₂₉) 144Q
17-717/(NbO₂) T	18-911/(Nb₂O₅) 2OU
19-862/(\beta-Nb₂O₅)	19-861/(\alpha-Nb₁₂O₂₉)
19-864/(\gamma'-Nb₂O₅)	19-863/(\beta-Nb₁₂O₂₉)
22-1196/(Nb₂O₅) 14N	20-804/(\gamma-Nb₂O₅)
26-885/(Nb₂O₅) 20N	23-447/NbO_{2,49}
27-1311/(\gamma-Nb₂O₅)	27-1003/(Nb₂O₅) 56°
28-317/Nb₂O₅	27-1312/Nb₂O₅
30-871/NbO_{2,49}	30-870/(NbO_{2,432})
30-873/(T-Nb₂O₅)	30-872/(M-Nb₂O₅)
32-711/(M-Nb₂O₅)	32-710/Nb₂O₅

A codificação simplificada das seguintes formas alotrópicas do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5):

- ✓ $T\bar{T} = \delta$ (Terao);
- ✓ $T = \gamma$ (Terao) = α (Goldschmidt);
- ✓ $B = \gamma'$ (Terao);
- ✓ $M = \beta$ (Terao);
- ✓ $H = \alpha$ (Terao) = β (Goldschmidt)

Após a análise no raio X as amostras foram preparadas para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura.

3.2.3. Exame no MEV

O embutimento da amostra foi a primeira etapa de preparação para posterior análise no MEV e foi efetuada em resina fenólica.

Este processo constitui-se uma técnica especial, pois o amostra deve ser embutido permitindo-se uma perfeita análise da oxidação.

Desta forma, as amostras foram dispostas na posição vertical, aproveitando-se o furo passante presente em sua superfície, de acordo com a figura 3.9.

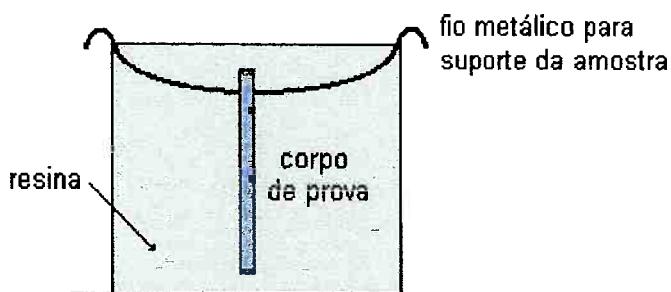


Figura 3.9. Esquema de embutimento da amostra.

O próximo passo foi o polimento da amostra embutida, que também constitui-se numa uma técnica especial.

Para que o óxido não seja eliminado durante o processo de polimento, deve-se fazê-lo, mantendo o movimento da lixa perpendicular à maior superfície do amostra.

Aplicando-se este procedimento visualizado na figura 3.10, evitou-se o arrancamento do óxido, que se adere mais ao metal menos duro que ele.

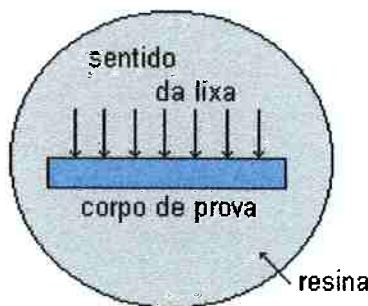


Figura 3.10. Sentido do movimento das lixas.

A sequência das lixas foi: 320-400-600-1000 mesh.

Para ser possível examinar as amostras no MEV, foi necessário que as mesmas tenham em suas superfícies uma camada condutora que permita a condução dos elétrons provenientes do feixe eletrônico.

Desta forma, as amostras foram levadas a um evaporador e tiveram uma fina camada de ouro depositada sobre suas superfícies. Após esta etapa, um "caminho" para a passagem dos elétrons foi feito utilizando-se tinta de carbono, unindo a camada de ouro ao pino de fixação da resina, que é encaixado ao porta-amostras do MEV.

O objetivo desta análise foi o verificar a profundidade da camada oxidada e a morfologia dos óxidos formados, sua aderência à matriz metálica, e eventual ocorrência de oxidação interna e outros defeitos como a presença de porosidades e sua influência sobre o comportamento à oxidação do material em estudo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio de Oxidação

As curvas obtidas a partir do ensaio de oxidação são apresentadas a seguir. Nestas figuras, o eixo das ordenadas representa o ganho de massa por unidade de área (mg.cm^{-2}), enquanto que o eixo das abscissas representa o tempo de ensaio em horas.

De um modo geral, para ambas as ligas, os ganhos de massas foram maiores com o aumento da temperatura de ensaio.

A figura 4.1 ilustra a curva cinética obtida para a liga Fe-15%Nb oxidada ao ar a 600°C, durante 18 horas. Percebe-se a ocorrência de um fato singular desta liga: o desprendimento do óxido formado ("spallation"). Este tipo de fenômeno não foi observado nos demais ensaios. Além disto, foi verificado, através da análise de regressão linear, que a curva obedece à lei parabólica de crescimento da camada de óxido.

A figura 4.2 mostra a curva cinética obtida para a liga Fe-30%Nb oxidada ao ar a 600°C, durante 18 horas. O comportamento da cinética de oxidação deste material também é parabólico (regressão linear).

O ensaio de oxidação ao ar da liga com menor teor de nióbio, a 700°C, durante 18 horas é apresentado na figura 4.3. A partir dela, verifica-se a existência de dois estágios de oxidação, cada um apresentando um comportamento parabólico (regressão linear). A mudança de um estágio para outro é determinado pela inflexão na curva no tempo de ensaio de aproximadamente 9 horas. Além disto, observa-se que a curva tende a subir no final do ensaio. Aparentemente, isto pode significar o surgimento de um terceiro estágio de oxidação.

A liga com maior teor de nióbio também apresenta uma curva cinética a 700°C (figura 4.4) dividida em dois estágios, cada um com progressão parabólica. Porém, a transição de um estágio para outro ocorre após, mais ou menos, 6 horas de ensaio. Esta curva não sai do ponto zero, pois a TGA começou a medir os ganhos de massa após atingir a temperatura de 700°C, mas acredita-se que o trecho inicial também possui comportamento parabólico.

Este mesmo comportamento (dois estágios) é observado para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb oxidadas a 800°C, mostrado nas figura 4.5 e 4.6, respectivamente. Cada estágio possui uma progressão parabólica, porém, a transição ocorre em tempos menores que a 700°C (1,5 horas para Fe-15%Nb e 2,5 horas para Fe-30%Nb).

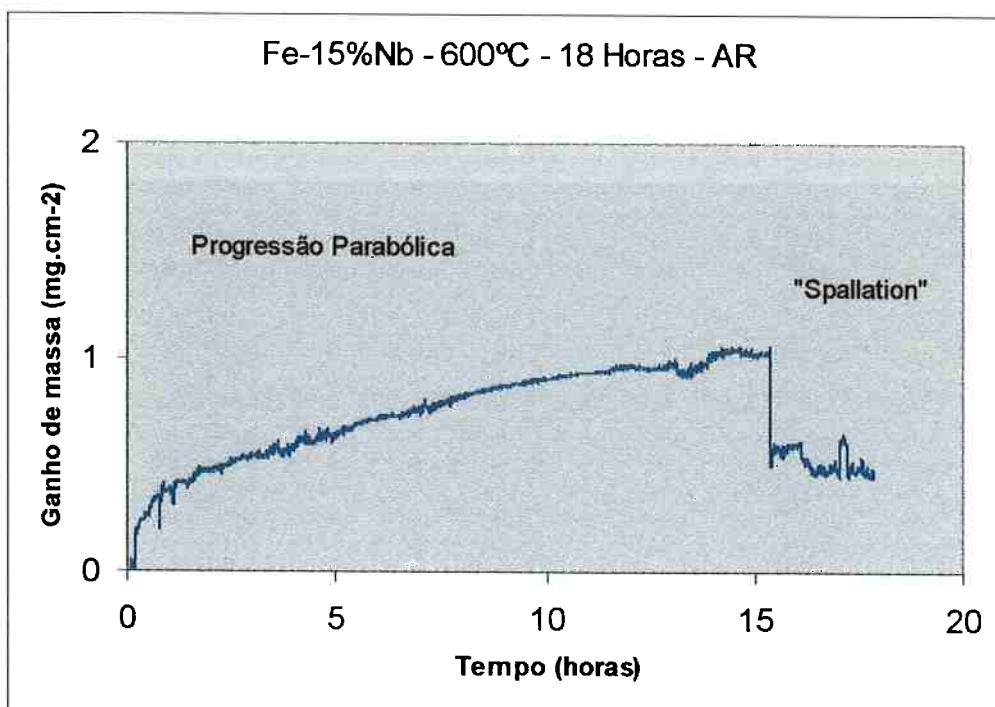


Figura 4.1. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 600°C, por 18 horas. O comportamento é parabólico e há ocorrência do desprendimento da camada de óxido após, mais ou menos, 15 horas de ensaio.

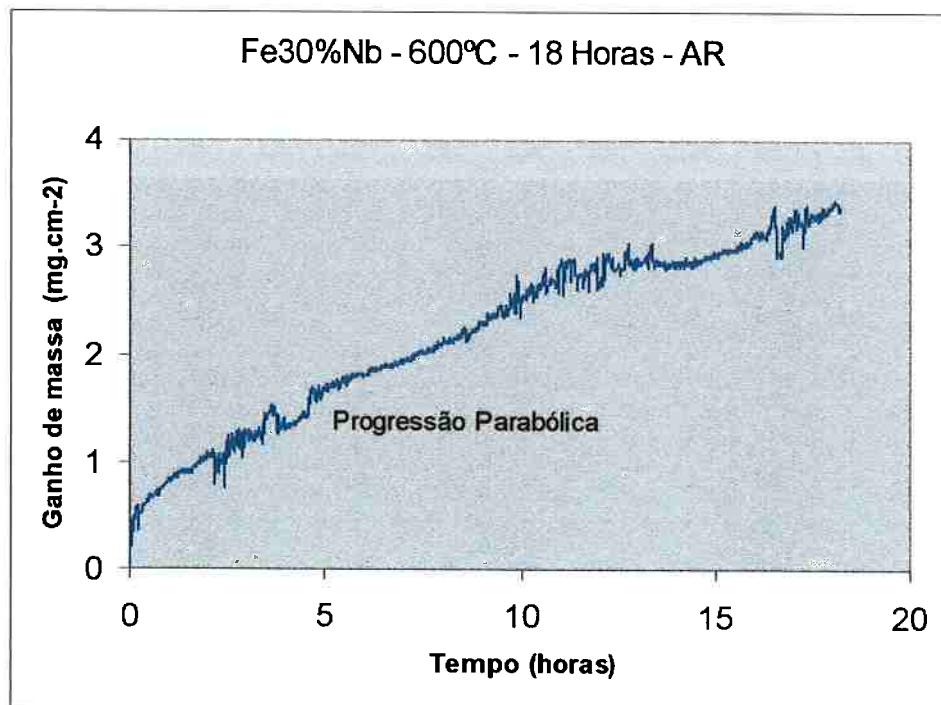


Figura 4.2. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-30%Nb, a 600°C, por 18 horas. A curva cinética obedece à lei parabolica de crescimento da camada de óxido.

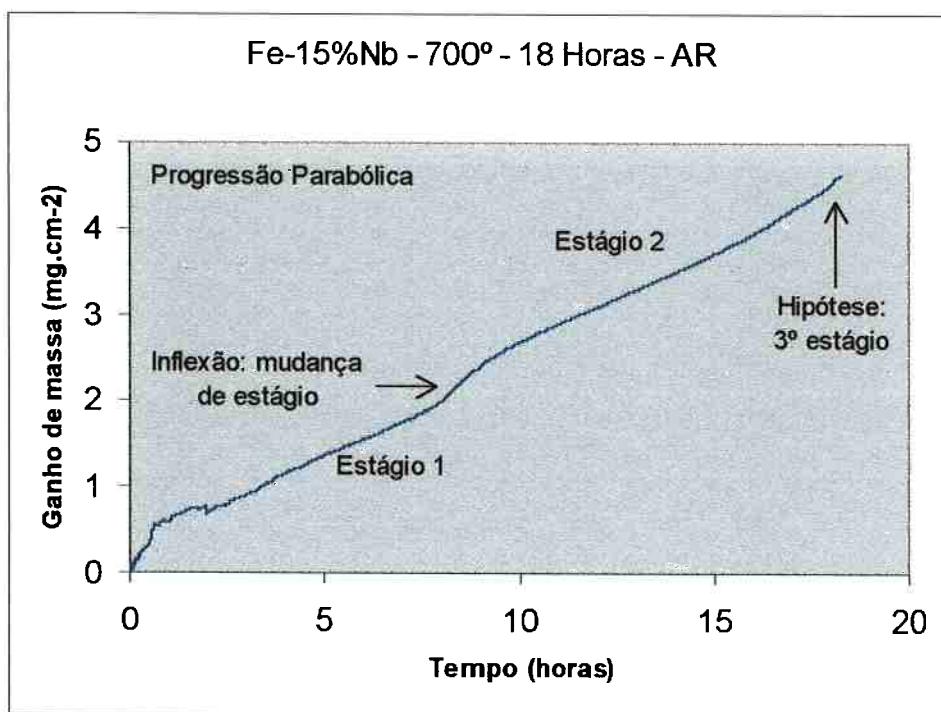


Figura 4.3. Cinética de oxidação ao ar da liga Fe-15%Nb, a 700°C, por 18 horas. Percebe-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 9 horas de ensaio. Aparentemente, o comportamento da curva no final da oxidação indica o surgimento de um terceiro estágio.

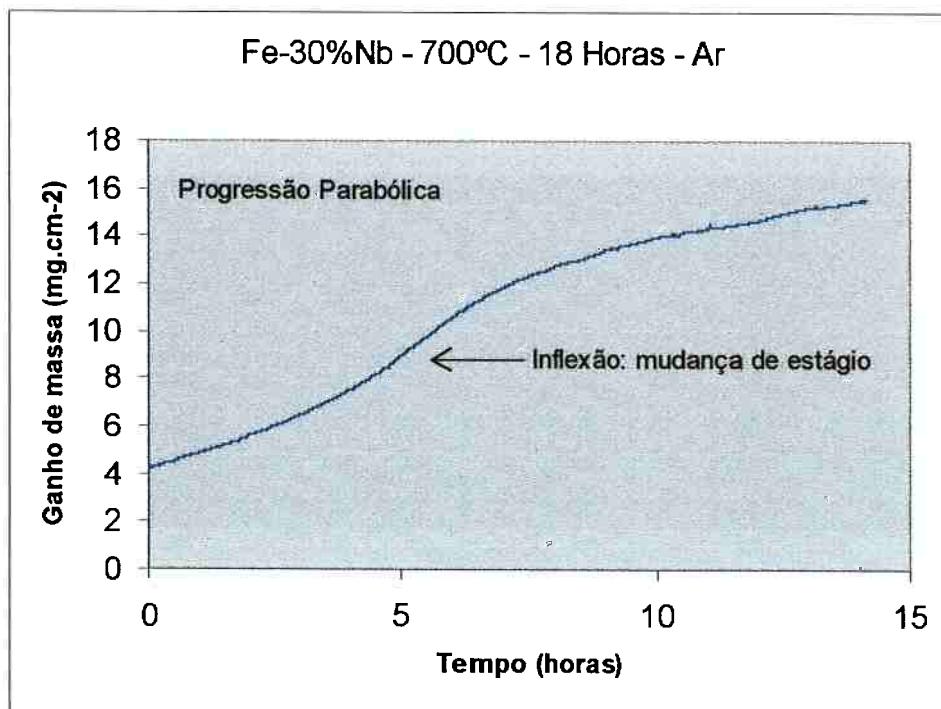


Figura 4.4. Cinética de oxidação do ar da liga Fe-30%Nb, a 700°C, por 18 horas. Observa-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 6 horas de ensaio.

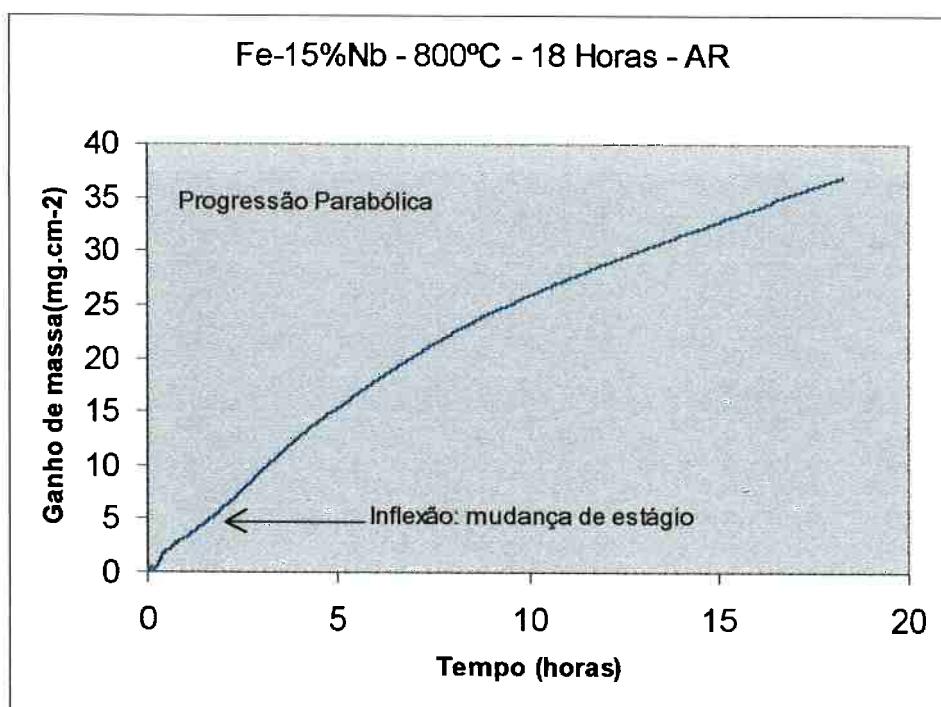


Figura 4.5. Cinética de oxidação do ar da liga Fe-15%Nb, a 800°C, por 18 horas. Percebe-se a existência de um comportamento dividido em dois estágios. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 1 hora e meia de ensaio.

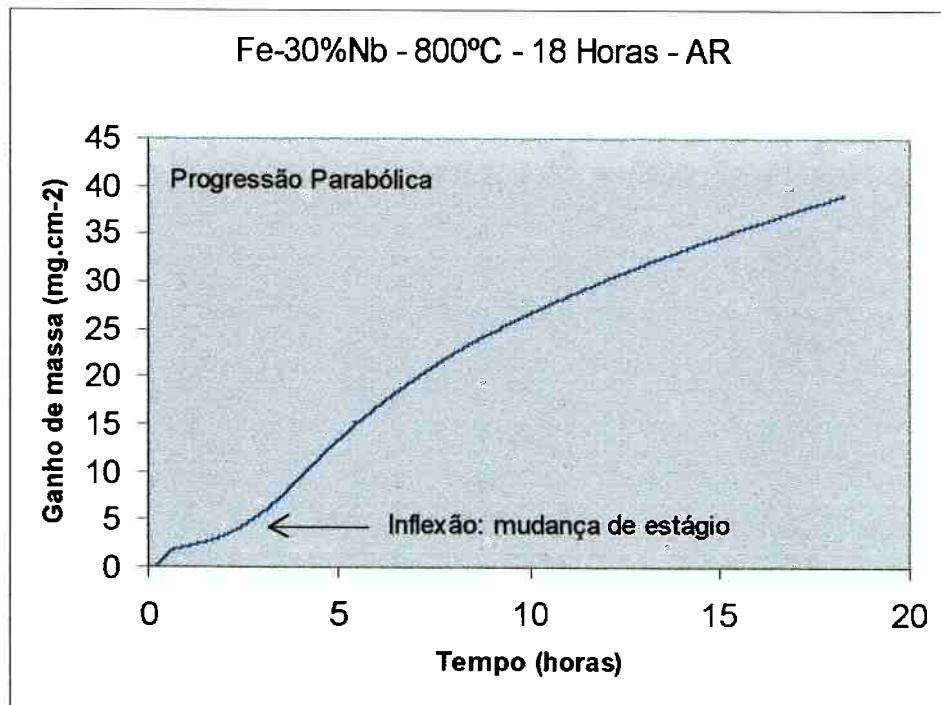


Figura 4.6. Cinética de oxidação do ar da liga Fe-30%Nb, a 800°C, por 18 horas. Cada estágio possui uma cinética de crescimento parabólico da camada de óxido e a mudança de um estágio para outro ocorre após 2 horas e meia de ensaio.

As figuras 4.7 e 4.8 trazem uma comparação das curvas cinéticas obtidas para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, respectivamente. Fica fácil visualizar que quanto maior a temperatura maior é o ganho de massa.

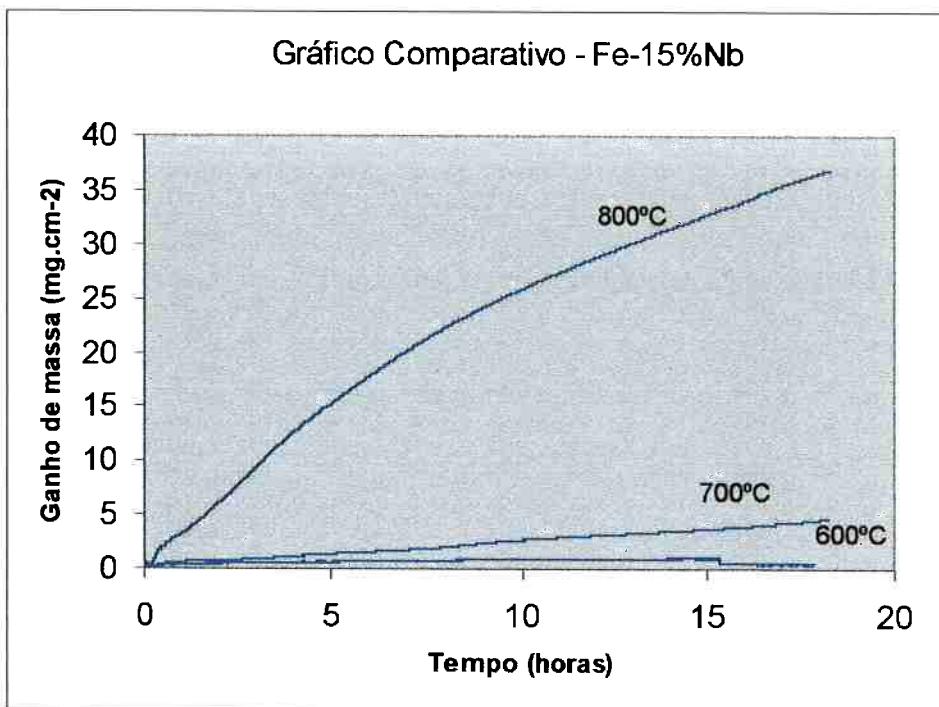


Figura 4.7.Curvas cinéticas para a liga Fe-15%Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação maior é o ganho de massa.

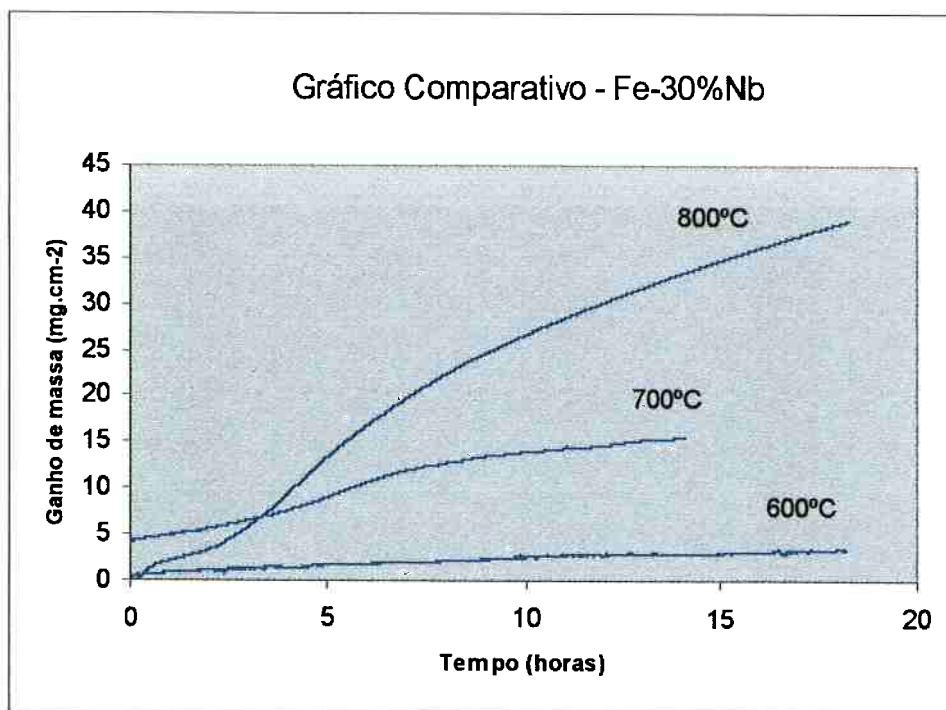


Figura 4.8.Curvas cinéticas para a liga Fe-30%Nb. Verifica-se que quanto maior a temperatura de oxidação maior é o ganho de massa.

As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 comparam, para as temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C (respectivamente), as curvas cinéticas das ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb. Fica evidente que, tanto a 600°C como a 700°C, quanto maior o teor de nióbio maior é o ganho de massa durante a oxidação. Já a 800°C, a diferença entre as duas curvas é desprezível e, para os estágios iniciais do ensaio de oxidação, a liga com menor teor de nióbio obteve maior ganho de massa.

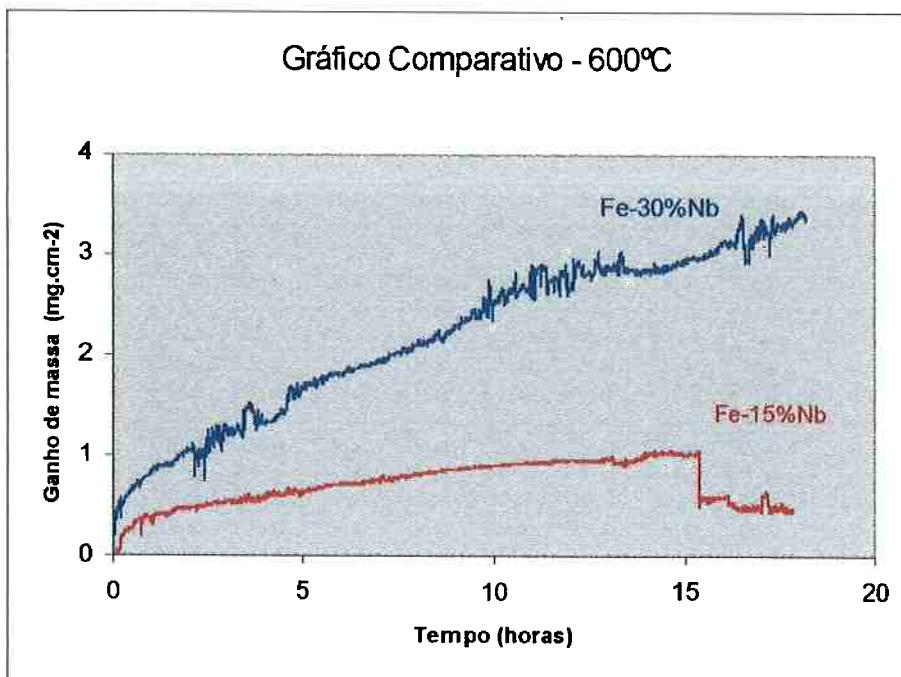


Figura 4.9.Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 600°C. Nota-se que quanto maior o teor de nióbio maior é o ganho de massa.

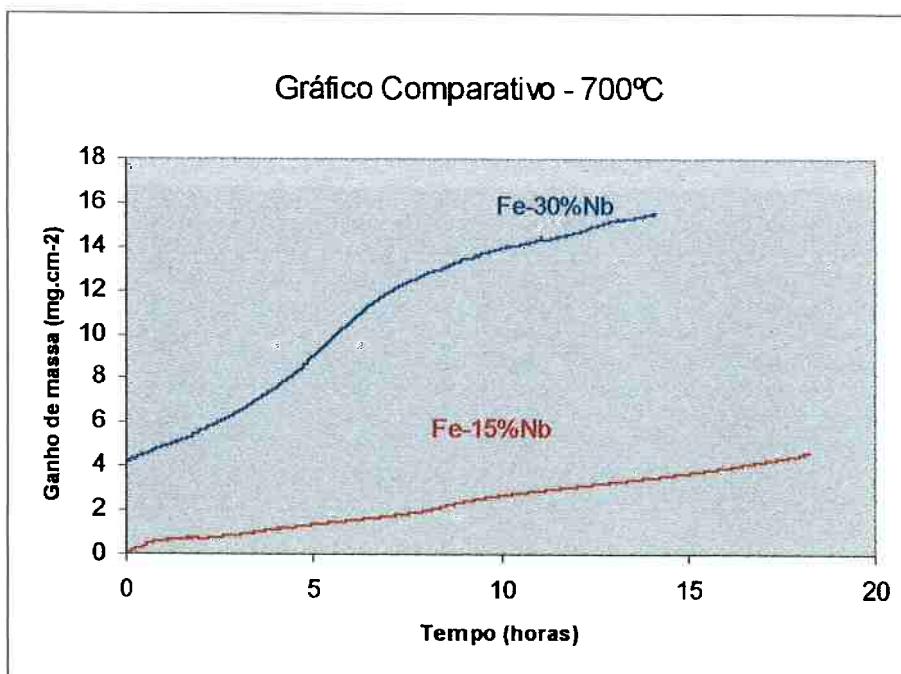


Figura 4.10.Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 700°C. Nota-se que quanto maior o teor de nióbio maior é o ganho de massa.

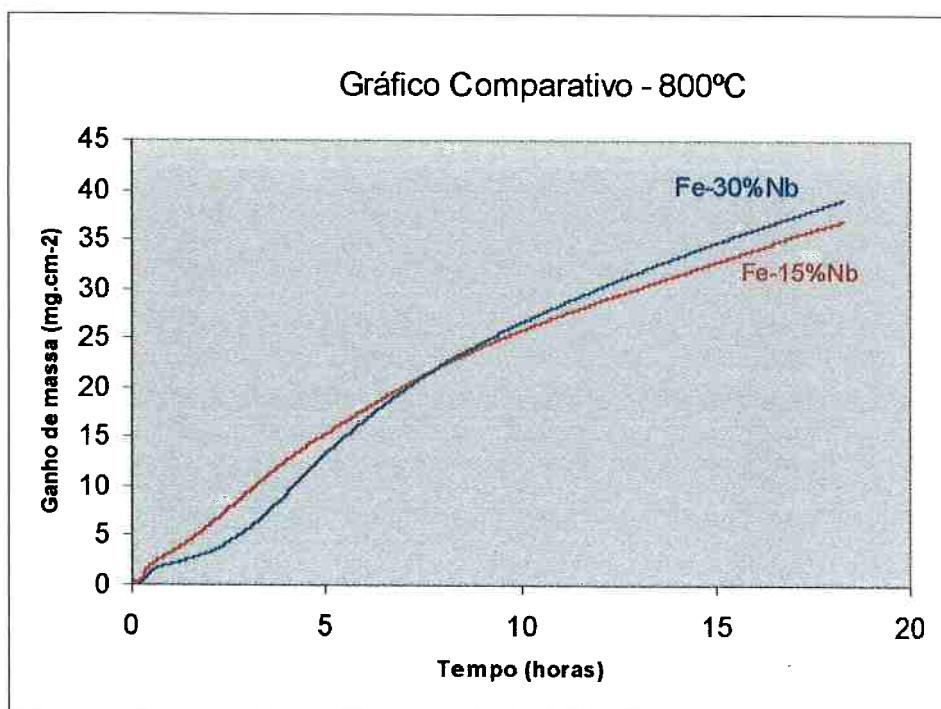


Figura 4.11. Curvas cinéticas para as ligas Fe-15%Nb(vermelha) e Fe-30%Nb(azul) a 800°C. Verifica-se que a diferença entre as curvas é desprezível e, para estágios iniciais do ensaio de oxidação, a liga com menor teor de nióbio obteve maior ganho de massa.

Pode-se assumir que este comportamento dividido em dois estágios seja resultado do surgimento de novos mecanismos de oxidação durante o ensaio de oxidação da liga Fe-Nb. Portanto, o efeito do aparecimento de um novo mecanismo somar-se-á ao efeito do mecanismo já corrente e será caracterizado pela ocorrência do segundo estágio.

Vale a pena ressaltar que este comportamento não é observado para oxidação a 600°C. Conclui-se, portanto, que o surgimento deste novo mecanismo de oxidação ocorre para temperaturas entre 600°C e 700°C. Assim sendo, valeria a pena efetuar um ensaio a 650°C para verificar se, nesta temperatura, já se observa a divisão em dois estágios.

Alternativamente, pode-se concluir, também, que o tempo utilizado para o ensaio a 600°C não foi suficiente para observar o aparecimento do segundo estágio. Portanto, poderia ser realizado ensaios de oxidação a 600°C, para as duas ligas, com intervalos de duração superiores a 18 horas.

Além disto, o primeiro estágio, para ambas as ligas, tem um tempo de duração a 800°C bastante inferior ao tempo de duração a 700°C. Neste caso, valeria a pena realizar um ensaio de oxidação a 900°C para observar se este comportamento ainda existe.

Como todas as curvas apresentaram uma progressão parabólica, calculou-se o valor da constante desta taxa. Para isto, sabe-se, primeiramente, que a lei da taxa parabólica segue a equação (9):

$$x^2 = 2k_p t \quad (5)$$

Em seguida constrói-se um gráfico de ganho por massa em função da raiz quadrada do tempo:

$$x = \sqrt{2k_p} \sqrt{t} \quad (15)$$

Este gráfico fornece uma reta cujo coeficiente angular é igual a $\sqrt{2k_p}$. Desta forma, consegue-se obter os valores das constantes da taxa parabólica que são apresentados na tabela 4.1. Vale a pena ressaltar que os valores de k_p referem-se ao segundo estágio das curvas cinéticas a 700°C e 800°C.

Tabela 4.1. Valores da constante da taxa k_p parabólica ($mg^2.cm^{-4}.h$).

Ligas \ Temperatura	600°C	700°C	800°C
Fe-15%Nb	0,0279	0,6189	43,8460
Fe-30%Nb	0,3189	9,4447	73,2534

Os valores das constantes da taxa parabólica foram plotados no gráfico de Arrhenius de acordo com a relação: $\log K_p = f(1/T)$. As figuras 4.12 e 4.13 mostram o gráfico de Arrhenius para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, respectivamente.

Observa-se, para ambas as ligas, que é possível efetuar uma regressão linear para os três pontos obtidos com uma boa aproximação, ou seja, estão praticamente alinhados.

O ligeiro desvio do alinhamento entre os pontos é decorrente da imprecisão das medidas aliada ao surgimento do segundo estágio nas curvas de oxidação a 700°C e 800°C (soma de mecanismos).

Porém é importante ressaltar que o número de pontos ainda é bastante reduzido e, portanto, valeria a pena realizar ensaios em temperaturas intermediárias. Com isto, aumentaria-se a confiabilidade acerca do alinhamento dos pontos no gráfico de Arrhenius.

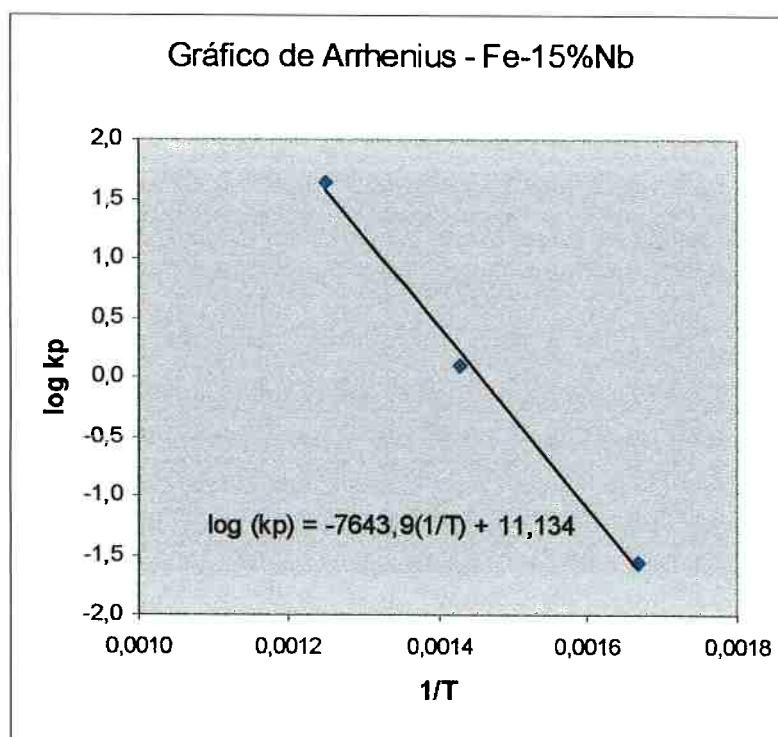


Figura 4.12. Gráfico de Arrhenius para liga Fe-15%Nb. Verifica-se que os três pontos (azul) estão praticamente alinhados. A reta é resultado da regressão linear e sua equação é apresentada ao lado.

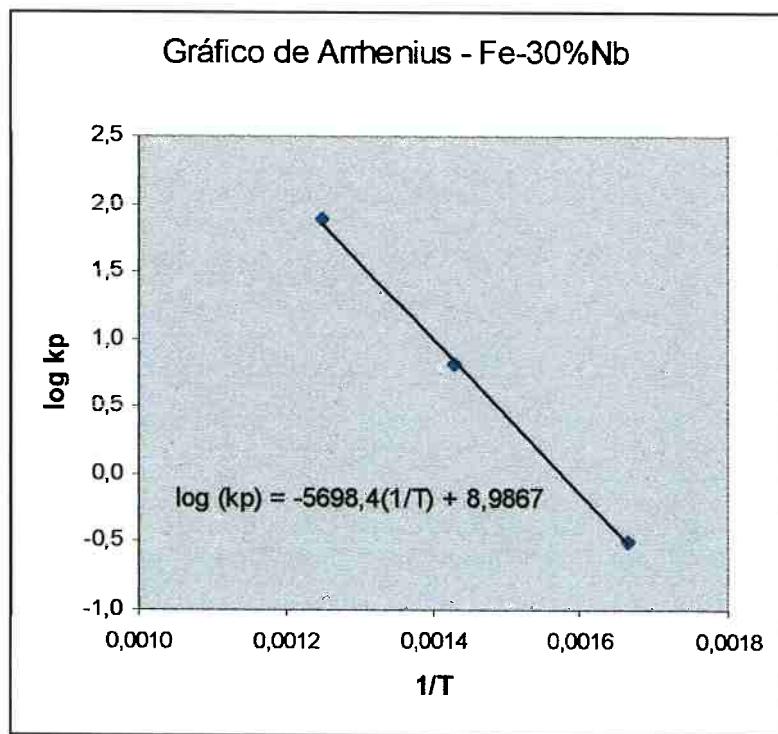


Figura 4.13. Gráfico de Arrhenius para liga Fe-30%Nb. Verifica-se que os três pontos (azul) estão praticamente alinhados. A reta é resultado da regressão linear e sua equação é apresentada ao lado.

Assumindo-se que o comportamento parabólico de crescimento da camada de óxido seja termicamente ativado, tem-se, para a equação de Arrhenius⁽⁵⁾:

$$k_p = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (16)$$

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 e T a temperatura. Pode-se rescrever a equação (16) da seguinte forma:

$$\log k_p = \log A - \frac{Q}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (17)$$

Deste modo, pode-se levantar 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 (17):

$$\text{Coeficiente angular} = -\frac{Q}{2,303R} \quad (18)$$

Os valores da energia de ativação para as ligas Fe-15%Nb e Fe-30%Nb, obtidas a partir do gráfico de Arrhenius, são exibidas na tabela 4.2.

*Tabela 4.2. Valores de energia de ativação Q obtidos a partir do gráfico de Arrhenius (kJ/mol). *A constante universal dos gases R⁽¹³⁾ = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹.*

Energia de Ativação (kJ/mol)*	
Fe-15%Nb	Fe-30%Nb
146,36	109,11

Constata-se que a energia de ativação para a liga Fe-15%Nb é maior que a energia de ativação da liga Fe-30%Nb. Assim, a barreira para a ativação do comportamento parabólico de formação de camada de óxido é maior para o material com menor teor de nióbio.

4.2. Difração de Raio-X

As difrações de raio-X das amostras oxidadas mostrou que as fases analisadas foram as mesmas para ambas as ligas, em uma mesma temperatura de ensaio. A tabela 4.3 mostra as fases óxidas analisadas.

Tabela 4.3. Óxidos analisados a partir da difração de raios X das amostras ensaiadas

Temperatura	Óxidos Analisados
600°C	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ e Fe(NbO ₃) ₂
700°C	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ e Fe(NbO ₃) ₂
800°C	Fe ₂ O ₃ e Fe ₄ Nb ₂ O ₉

A presença de Nb₂O₅ somente no ensaio efetuado a 600°C é o fato que mais chama a atenção. Em todas as temperaturas foram detectados duplos óxidos de ferro e nióbio. Estes duplos óxidos possuem valores de energia de formação de Gibbs intermediários aos valores de energia de Gibbs de formação de óxidos monocOMPONENTES e surgem a partir da combinação entre algum dos óxidos de ferro e o principal óxido de nióbio: Nb₂O₅ (reações 1 e 2) ou da fase Fe₂Nb com o oxigênio (reação 3), conforme explicitado na tabela 4.4⁽⁴⁾.

Tabela 4.4. Possíveis reações de formações de duplos óxidos para o sistema Fe-Nb

Reação de Formação dos Óxidos Duplos	Relação Fe/Nb
(1) FeO + Nb ₂ O ₅ → Fe(NbO ₃) ₂	1/2
(2) Fe ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅ → 2 FeNbO ₄	1/1
(3) 2 Fe ₂ Nb + 9 O → Fe ₄ Nb ₂ O ₉	2/1

Aparentemente, a 700°C todo o Nb₂O₅ formado combinou-se com a fase FeO (wustita), permitindo o surgimento do duplo óxido Fe(NbO₃)₂. Já nos tratamentos realizados a 800°C, não se pode afirmar que o Nb₂O₅ chegou a se formar, pois o duplo óxido analisado nesta condição foi o Fe₄Nb₂O₉, que é formado a partir da reação 3 (tabela 4.4) e, portanto, não envolve o pentóxido de nióbio.

Estes dados sugerem a formação da wustita nas amostras oxidadas a partir de um dos seguintes mecanismos:

- ✓ A wustita chega a se formar para as temperaturas de 600°C e 700°C, porém esta acaba sendo consumida para a formação do duplo óxido Fe(NbO₃)₂ (reação 1 – tabela 4.4),
- ✓ A magnetita (Fe₃O₄) desenvolvida, tanto no ensaio a 600°C como no a 700°C, é decomposta segundo a reação Fe₃O₄ → Fe₂O₃ + FeO. A hematita (Fe₂O₃) não reage para formar o duplo óxido FeNbO₄ (reação 2 – tabela 4.4), ao contrário da wustita que reage com o pentóxido de nióbio formando o duplo óxido Fe(NbO₃)₂ durante os ensaios de oxidação.

Assim sendo, pode-se concluir que os três óxidos de ferro são formados.

4.3. Exame no M.E.V.

O exame no MEV permitiu a observação da morfologia dos óxidos produzidos. As figura 4.14 e 4.15 mostram a interface óxido-substrato desenvolvida na amostra Fe-15%Nb, oxidada ao ar em 600°C, onde é possível notar a existência de uma única camada.

As figura 4.16 e 4.17 referem-se à liga Fe-30%Nb oxidada 600°C. Também há existência de uma única camada de óxido e, aparentemente, oxidação preferencial da fase escura (rica em Fe).

Para a temperatura de ensaio a 700°C, as amostras oxidadas desenvolveram “camadas duplex”. A figura 4.18 evidencia esta formação sobre a liga Fe-15%Nb, onde se observa a presença de uma camada mais externa, densa e escura (sugerindo ser constituída por algum óxido de ferro) e, mais internamente, uma outra camada de tonalidade mais clara (provavelmente constituída pelo duplo óxido analisado nesta condição: $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$). A figura 4.19 mostra o aspecto geral da oxidação a 700°C sofrida pela liga com maior teor de nióbio. Nesta, também há formação de “camada duplex”, onde a parte mais interna possui aspecto de oxidação preferencial da fase rica em ferro.

A oxidação de ambas as ligas, na maior temperatura de ensaio, é bastante semelhante. A figura 4.20 mostra as camadas oxidadas na liga Fe-15%Nb e a figura 4.21 na liga Fe-30%Nb. Os dois casos apresentam a existência da “camada duplex”, com acentuada porosidade na camada mais externa. Esta porosidade originou-se a partir de bolhas durante a análise no MEV (o aquecimento provocado pelo feixe de elétrons fez com que as bolhas se rompessem pela expansão do gás que esta continham). A liga com maior teor de nióbio mostra certa tendência de oxidação preferencial da fase escura ($\text{Fe}-\alpha$).

Aparentemente, o surgimento de camadas de óxidos “*duplex*” está relacionado com a presença de dois estágios nas curvas cinéticas de oxidação a 700°C e 800°C.

Sendo assim, valeria a pena efetuar ensaios de oxidação a 700°C e a 800°C, para ambas as ligas, com intervalos de duração inferiores aos necessários para o aparecimento do segundo estágio. Se fosse observado a “camada duplex”, estaria provado que a suposta relação é verdadeira.

Já com relação às porosidades, não é possível definir nem descrever, com base nas equações apresentadas na tabela 4.4, quais são as transformações que estão causando uma evolução de oxigênio.

5. Conclusões

O estudo do comportamento das ligas Fe-Nb permitiu levantar as seguintes conclusões:

- 1.** Quanto maior o teor de nióbio na liga maior é o ganho de massa durante a oxidação, ou seja, menor é resistência desta liga à oxidação a alta temperatura;
- 2.** A oxidação a 600°C é caracterizada, para as duas ligas, por uma curva cinética única e pela formação de uma única camada de óxido. Já a 700°C e a 800°C, as curvas cinéticas apresentam dois estágios distintos e há formação de camadas de óxidos “*duplex*”;
- 3.** Todos os óxidos de ferro são formados durante a oxidação;
- 4.** A oxidação de ambas as ligas, a temperatura de 800°C, provoca o surgimento de porosidades.

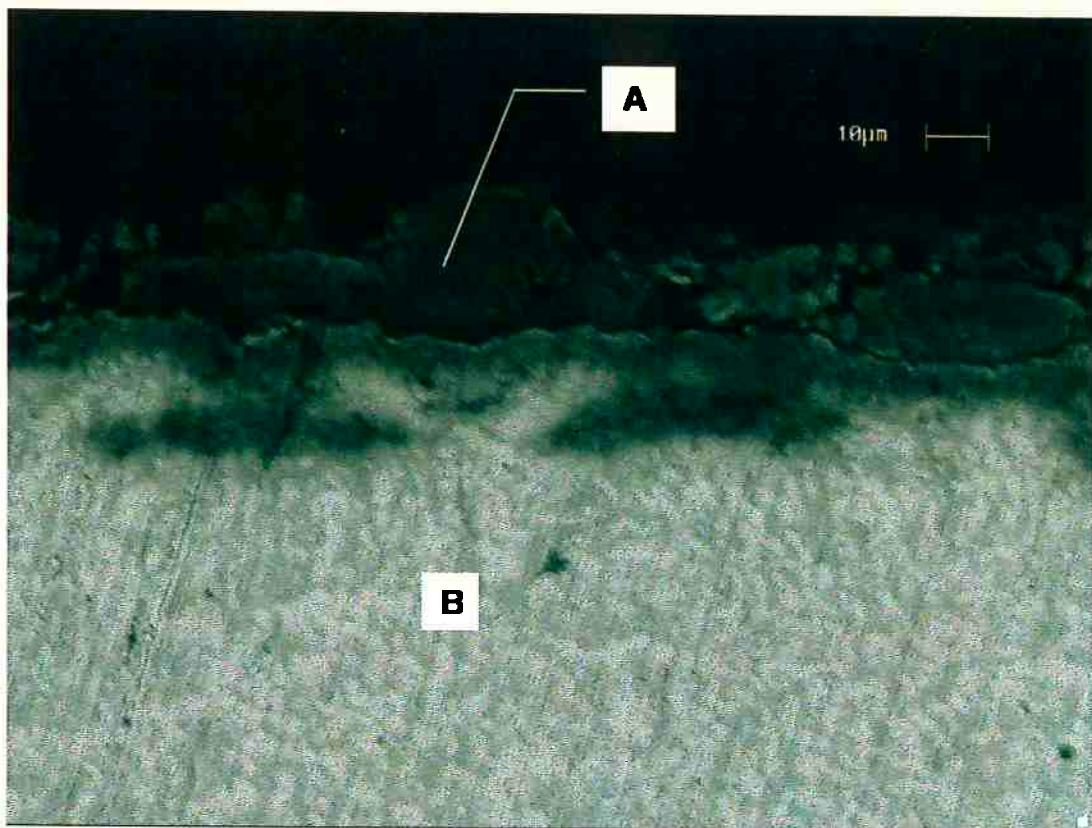


Figura 4.14. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas.
A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 1000X

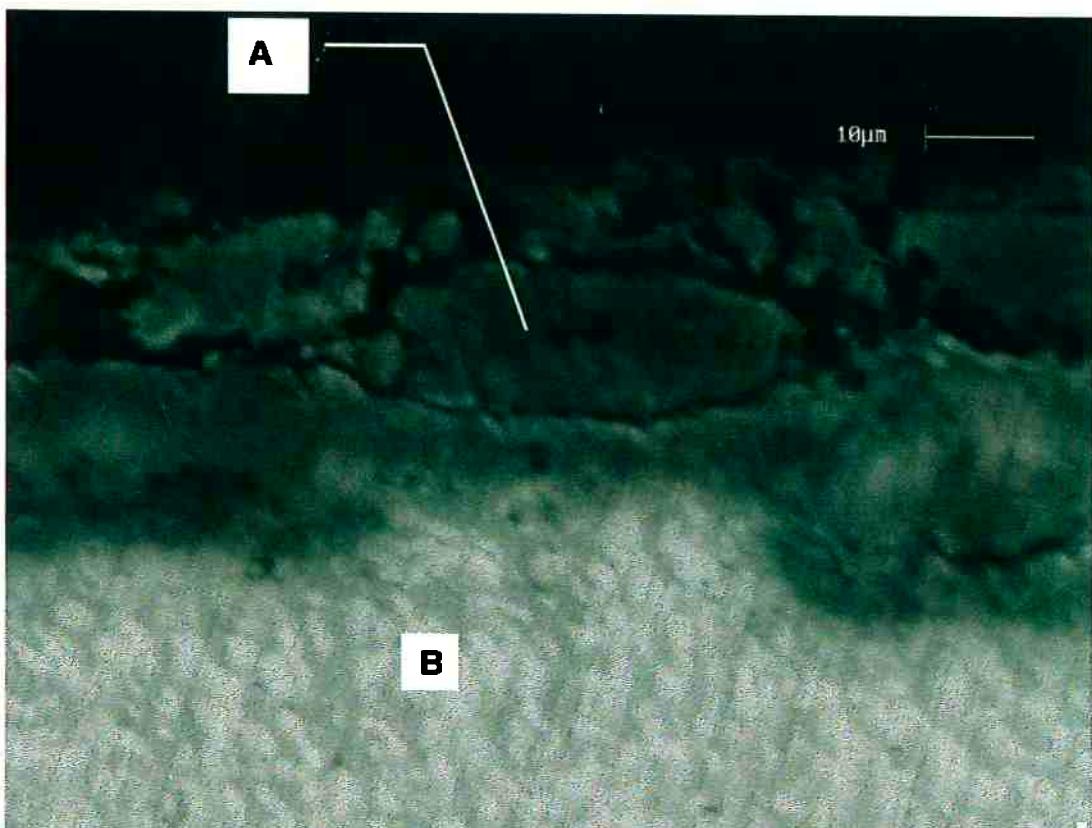
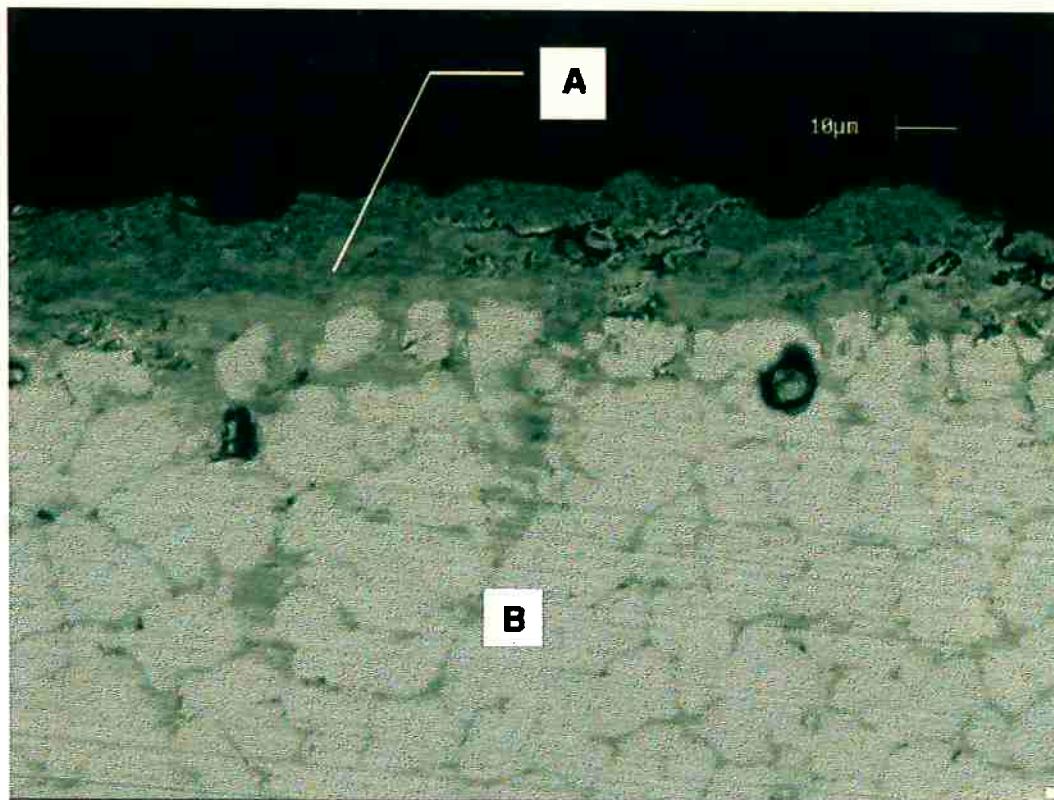
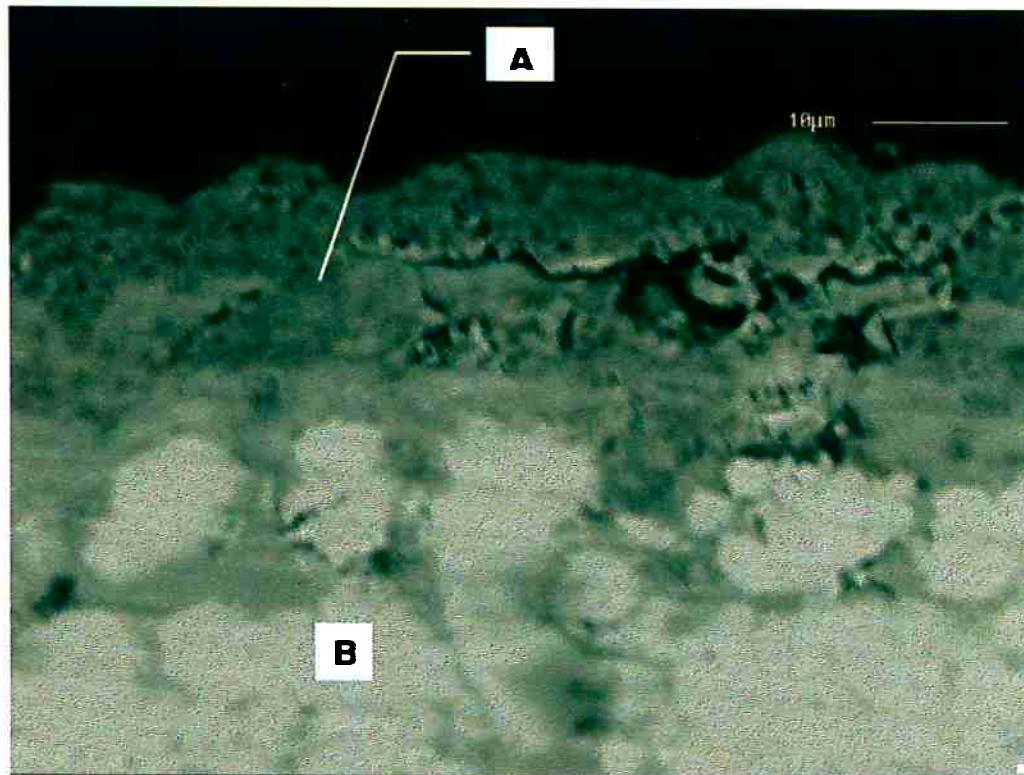


Figura 4.15. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas.
A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe_2NB , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 1750X



*Figura 4.16. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas.
A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe₂Nb, Fase escura: Fe- α - oxidada preferencialmente).
MEV – 1000X*



*Figura 4.17. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 600°C, por 18 horas.
A – camada de óxido, B – substrato (Fase clara: Fe₂Nb, Fase escura: Fe- α - oxidada preferencialmente).
MEV – 2300X*

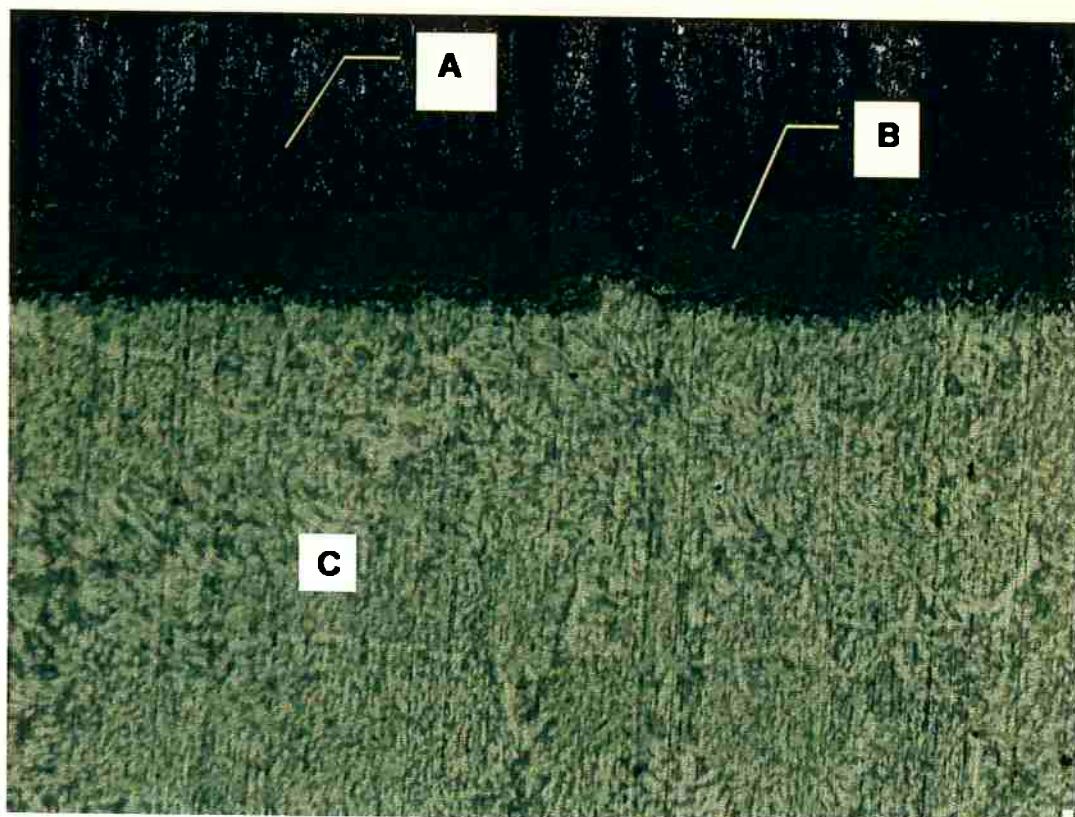


Figura 4.18. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 700°C, por 18 horas.
Observa-se a formação de uma "camada duplex". A – camada externa (duplex), B – camada interna
(duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 500X.

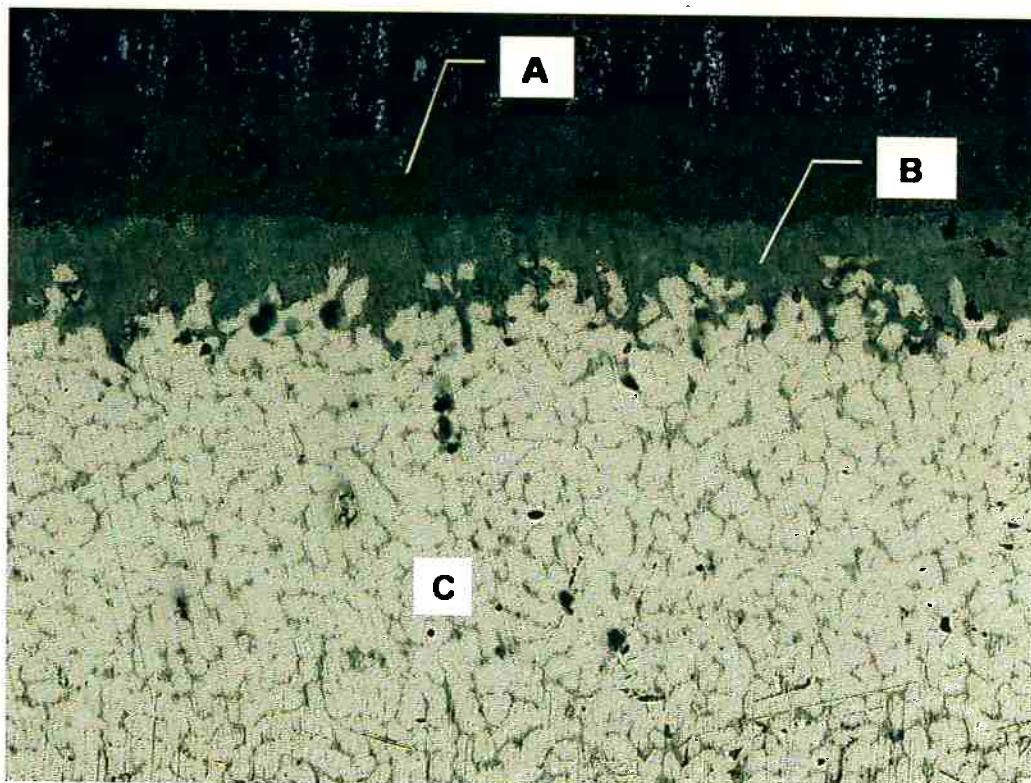


Figura 4.19. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 700°C, por 18 horas.
Observa-se a formação de uma "camada duplex". A – camada externa (duplex), B – camada interna
(duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 300X.

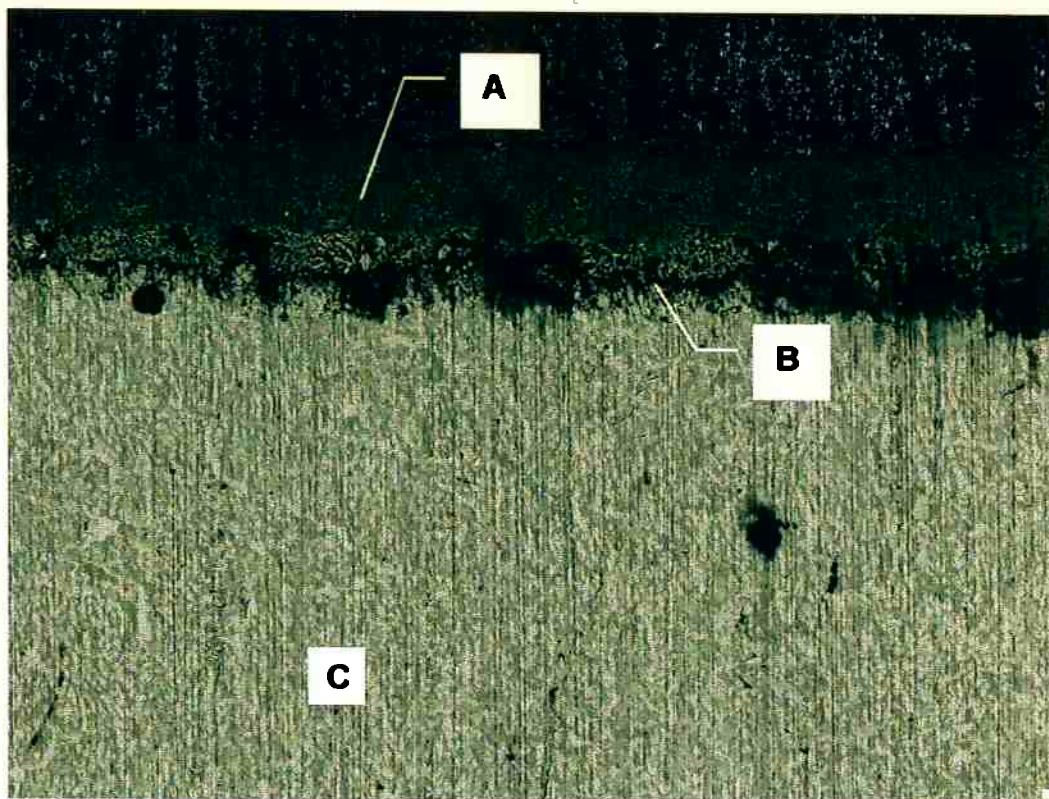


Figura 4.20. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-15%Nb, oxidada ao ar, a 800°C, por 18 horas.
Observa-se a formação de uma "camada duplex". A – camada externa (duplex), B – camada interna
(duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$). MEV – 500X.

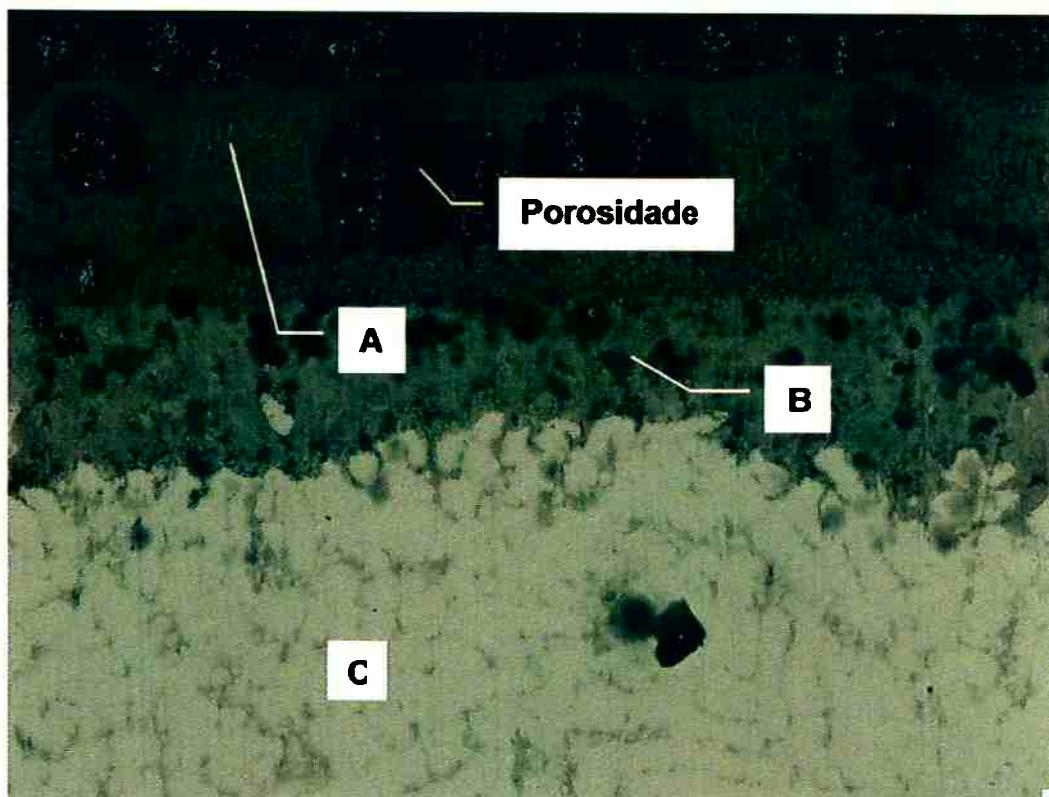


Figura 4.21. Detalhe da interface óxido-substrato da liga Fe-30%Nb, oxidada ao ar, a 800°C, por 18 horas.
Observa-se a formação de uma "camada duplex". A – camada externa (duplex), B – camada interna
(duplex), C – substrato (Fase clara: Fe_2Nb , Fase escura: $\text{Fe}-\alpha$ -oxidação preferencial). MEV – 500X.

6. Referências Bibliográficas

1. NATESAN, K. *Corrosion*. v. 41, p. 641, 1985.
2. MROWEC, S. E PRZYBYLSKI, K. *High temperature materials and Processes*. v. 6, no. 1, p. 276, 1984.
3. KOFSTAD, PER. *High temperature materials and Processes*. v. 6, no. 1, p. 345, 1984.
4. 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.
5. BIRKS, N. e MEIER, G. *Introduction to high temperature oxidation os metals*. Londres, London, Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1983, p 1-65 e 91-130.
6. PAUL, E. e SWARTZENDRUBER, L.J. The Fe-Nb (Iron-Niobium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v. 7, no. 3, 1986.
7. OKAMOTO, H. Fe – Nb (iron – niobium). *Journal of Phase Equilibria*, v.14, no. 5, 1993.
8. BEJARANO, J.M.; GAMA, S. E; RIBEIRO, C.A. e EFFENBERG, G. The iron – niobium phase diagram. *Z. Metallkund.*, v. 84, no. 3, 1993.
9. 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.
10. 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.
11. CASTRO-REBELLO, M.; LOPES, M. F. S.; NIU, Y. e 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.
12. 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.
13. RICARDO, F. *Química geral*. 3^a edição, São Paulo, Editora Moderna, v. 1, p. 342, 1992.