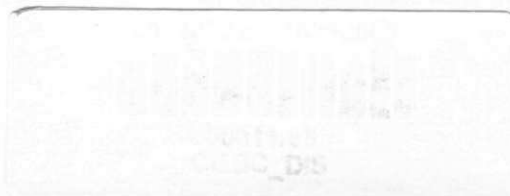


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

INTERAÇÃO TENSÃO-OXIDAÇÃO:
CASO DA OXIDAÇÃO DO FERRO PELO VAPOR D'ÁGUA

Edjânio Barbosa Araujo

Campina Grande, Pb - Brasil
Janeiro de 1994



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

INTERAÇÃO TENSÃO-OXIDAÇÃO:
CASO DA OXIDAÇÃO DO FERRO PELO VAPOR D'ÁGUA

Edjânio Barbosa Araujo

ORIENTADORA:

PROF^a DRA. FRANÇOISE NARDOU

CO-ORIENTADOR

PROF. DR. LUIZ RENATO DE A. PONTES

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, EM CUMPRIMENTO ÀS
EXIGÊNCIAS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

JANEIRO DE 1994



A658i

Araújo, Edjânio Barbosa.

Interação tensão-oxidação : caso da oxidação do ferro pelo vapor d'água / Edjânio Barbosa Araújo. - Campina Grande, 1994.

90 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1994.

Referências.

"Orientação : Profa. Dra. Françoise Nardou, Prof. Dr. Luiz Renato de A. Pontes".

1. Ferro - Oxidação. 2. Oxidação do Ferro. 3. Oxidação por Vapor d'Água. 4. Dissertação - Engenharia Mecânica. I. Nardou, Françoise. II. Pontes, Luiz Renato de A. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 669.12(043)

INTERAÇÃO TENSÃO OXIDAÇÃO :
CASO DA OXIDAÇÃO DO FERRO PELO VAPOR D'ÁGUA

EDJÂNIO BARBOSA ARAÚJO


DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10 DE FEVEREIRO DE 1994
COM DISTINÇÃO




PROF^ª. DR^ª. FRANÇOISE NARDOU
ORIENTADORA



PROF. DR. LUIZ RENATO DE ARAÚJO PONTES
CO-ORIENTADOR



PROF^ª. DR^ª. LAURA HECKER DE CARVALHO
MEMBRO



PROF. DR. SEVERINO JACKSON GUEDES
MEMBRO

CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO / 1994

O estudo do qual faz objeto este trabalho foi realizado no Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, associado ao C.N.R.S N° 320, da Universidade de Limoges (França).

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por me dá perseverança.

Ao professor **B. Frit**, diretor do Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface da Universidade de Limoges, por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho.

Meu reconhecimento vai à professora **Françoise Nardou**, por ter aceito orientar este trabalho.

Meu profundo reconhecimento ao professor **Marco Antonio dos Santos**, da Universidade Federal da Paraíba pelo incentivo sobretudo no início do meu curso de mestrado.

Ao engenheiro **D. Tetard**, pelo apoio técnico.

Agradeço igualmente à **B. Talbot** secretária do citado laboratório, pelas orientações e conselhos durante a redação deste trabalho.

A todos os professores do **DEMA**. do CCT de Campina Grande.

Aos professores **Tadeu Melo** e **Jackson Guedes** por me terem permitido trabalhar, mesmo que por um curto período, no laboratório por eles dirigido.

Ao professor **Natanael Victor**, coordenador do curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica (UFPb - Brasil), pela confiança em mim depositada.

À senhora **Marcia**, secretária do citado curso pelas orientações formais.

A **Absamade Haddadi** e **Schneider Sandrine** colegas com os quais compartilhei a mesma sala de trabalhos.

Aos demais colegas de laboratório pelo incentivo e apoio sobretudo nos momentos de dificuldades.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo sobre a oxidação do ferro puro em temperaturas elevadas e sua correlação com as tensões decorrentes.

As amostras em forma de plaquetas retangulares de 15 x 5 mm e com espessuras de 1 e 2 mm foram oxidadas sob atmosferas de argônio ou oxigênio e vapor d'água. As temperaturas das experiências variaram entre 850 e 950°C numa faixa de tempo entre 20 e 50 minutos. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados mostraram que em todos os casos a camada era composta de três óxidos: wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3).

Para efetuar o cálculo de tensão, foi escolhida a amostra oxidada a 950°C ($\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$) por apresentar uma camada mais aderente e ao mesmo tempo uma granulometria mais fina. Os resultados revelaram que a camada de óxido era submetida a uma tensão compressiva.

Índice

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
OBJETIVO.....	2
Capítulo I: BIBLIOGRAFIA.....	3
Capítulo II: MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	19
Amostras.....	19
Dispositivo de oxidação.....	19
Dispositivo de medida de tensões por DRX.....	21
Capítulo III: ASPECTO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DO FERRO.....	27
A - Influência da temperatura.....	27
B - Influência da presença do oxigênio.....	31
C - Influência da espessura do metal.....	35
Capítulo IV: CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	38
A - Morfologia.....	38
B - Estrutura.....	57
C - Tensões.....	57
Capítulo V: DISCUSSÃO.....	68
A - Mistura oxidante.....	68
B - Geração das camadas múltiplas.....	72
C - Interação tensão-oxidação.....	78
Capítulo VI: CONCLUSÃO GERAL.....	79
Capítulo VII: SUGESTÕES.....	80

Capítulo VIII: BIBLIOGRAFIA.....81

ANEXOS.....84

INTERAÇÃO TENSÃO-OXIDAÇÃO

APLICAÇÃO AO CASO DO Fe/VAPOR D'ÁGUA

1 - INTRODUÇÃO GERAL

A oxidação é geralmente a origem de sérios problemas durante a elaboração de um material ou quando o mesmo é colocado em serviço em meio à temperaturas elevadas. Durante o processo de fabricação, por exemplo, observa-se sempre o aparecimento de camadas de óxidos sobre os aços durante o forjamento, a laminação ou os tratamentos térmicos seguidos de resfriamento. O grau de degradação dos metais de base que disto resulta, está ligado às propriedades da camada formada sobre a superfície já que estas podem modificar a aderência do filme de óxido. Sua função protetora é geralmente ligada à ausência de defeitos mecânicos. No curso de sua formação, o óxido é submetido à tensões de crescimento em relação com o sistema metal-óxido considerado e as condições ambientais impostas (temperatura, tipo de atmosfera, pressão dos gases oxidantes).

Este tema, relativo à influência das tensões (residuais, internas ou aplicadas) sobre a oxidação e em particular nas camadas de óxido é objetivo de pesquisas há alguns anos, em particular sobre sistemas simples do tipo M/MO, por exemplo Ni/NiO. Na verdade, o metal e o óxido exercem um sobre o outro uma ação mecânica (1), o primeiro estando geralmente sob tração e o segundo em compressão. A natureza das tensões exercidas neste duplo sistema tem por origem diferentes fatores como o coeficiente de Pilling e Bedworth, o mecanismo de difusão existente durante o crescimento da camada, a natureza do óxido, as propriedades mecânicas do metal e do óxido. Uma melhor compreensão dos fenômenos é possível em nossos dias graças ao desenvolvimento em paralelo de diferentes técnicas e em particular a difração de raios X. Esta técnica permite calcular as tensões residuais na camada de óxidos como também de conhecer simultaneamente o aspecto mecânico e o físico-químico da oxidação dos materiais. Este é o objetivo do tema de pesquisa "Interação Tensão-Oxidação" desenvolvido na Universidade de Limoges integrando ao mesmo tempo a influência das tensões residuais e de crescimento e o papel das tensões externas aplicadas ao material. É um tema bastante vasto onde é difícil explicar todos os fenômenos observados pelo fato da complexidade dos materiais utilizados frequentemente e que necessita do estudo de sistemas simples e perfeitamente definidos.

Além do mais, a maior parte dos estudos realizados sobre a oxidação de diferentes materiais (Fe, Ti, TiN, Zr, ZrN) em presença de vapor d'água evidencia a relação da

oxidação sob o oxigênio e a formação de um óxido muito plástico e aderente. O estudo da interação tensão-oxidação empregado neste trabalho sobre o sistema ferro puro/vapor d'água tentará descrever alguns fenômenos no multimaterial fer/óxido(s). O ferro foi escolhido devido as possibilidades que ele apresenta de formação de um (FeO) ou de vários óxidos (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) pela simples modificação da composição da fase gasosa carregada em vapor d'água.

Este trabalho constitui então uma primeira aproximação deste tema que é muito vasto. Ele se integra ao quadro do Centro Francês da Corrosão (CEFRACOR) "corrosão pelos gases quentes", o tema "influência do vapor d'água sobre a oxidação à alta temperatura" estando atualmente em desenvolvimento.

2 - OBJETIVO.

O propósito deste trabalho é de estudar de maneira idêntica a interação tensão/oxidação sobre o ferro puro procurando precisar a influência dos seguintes parâmetros: atmosfera de oxidação, geometria do metal e domínio de temperatura.

No caso do ferro a oxidação conduz à formação de diferentes óxidos de ferro e observa-se, em geral, a presença de três camadas superpostas : a wustita FeO em contato com o metal, após a magnetita Fe_3O_4 e finalmente a hematita Fe_2O_3 em equilíbrio direto com a atmosfera oxidante.

Segundo o diagrama de fase (fig 1) descrito por (2,3), pode-se ter a presença de três tipos de óxidos em temperaturas superiores a 570°C : a wustita (FeO), a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3). Em temperaturas inferiores, apenas Fe_3O_4 e Fe_2O_3 são presentes, uma vez que o FeO é instável. No entanto, este diagrama fornece apenas as condições de equilíbrio termodinâmico desses óxidos sem considerar o fator cinético de formação dos mesmos.

A - OS ÓXIDOS DE FERRO

1) Protóxido de ferro

O protóxido de ferro se forma seja através de uma oxidação à alta temperatura (4-6) ou por redução dos óxidos de ferro. Para obtê-lo à temperatura ambiente, é preciso efetuar-se uma têmpera brusca que o manterá em estado metaestável.

O FeO cristaliza no sistema cúbico de face centrada, suas propriedades físicas são dadas no Anexo I.

O óxido em questão apresenta diferenças notáveis de composição química e de propriedades físicas acompanhadas de pequenas variações dos parâmetros estruturais. Ele é constituído de uma solução sólida de oxigênio no ferro chamada de wustita (7). Os desvios da composição estequiométrica são devidos a um déficit de ferro, donde sua formulação Fe_{1-x}O (8-10). O parâmetro da malha varia linearmente com x , de $4,274$ à $4,339$ Å. A fase FeO ($x=0$) pode ser atingida à alta temperatura quando FeO está em equilíbrio com o Fe_γ . x não pode não pode ultrapassar $0,054$ (76,4% de ferro) (12) (fig 2).

As lacunas de ferro situam-se em posição octaédrica com relação aos íons de oxigênio o que é em efeito a posição normal do ferro; este pode às vezes se encontrar em um sítio tetraédrico o que pode provocar a presença de lacunas em tais sítios

A metaestabilidade térmica à baixas temperaturas estabelecida por Chaudron (13) é a propriedade fundamental do protóxido de ferro. Abaixo de 570°C , o protóxido decompõe-se segundo a reação exotérmica :

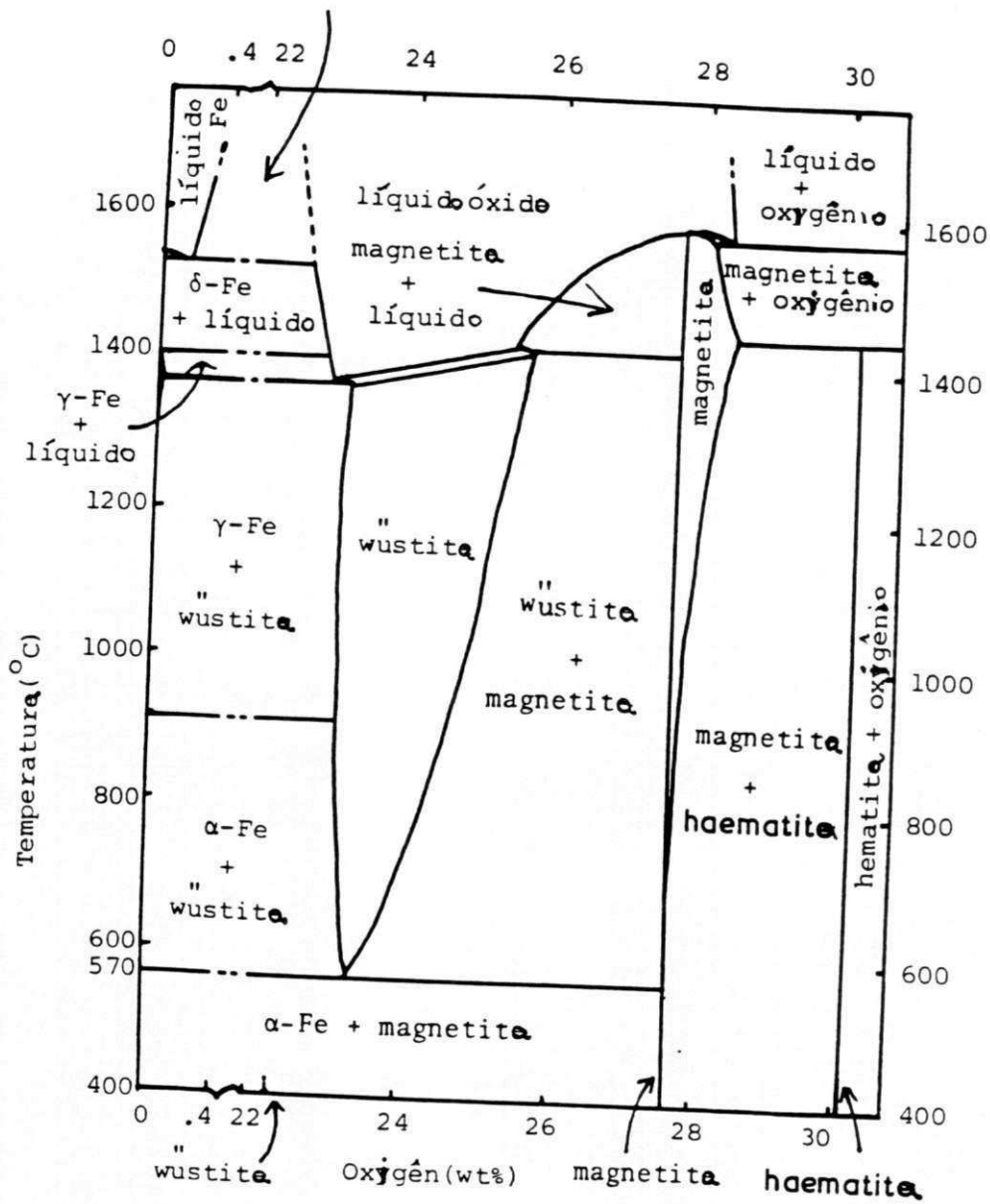


Figura 1: Diagrama de fase Fe-O (2.3)

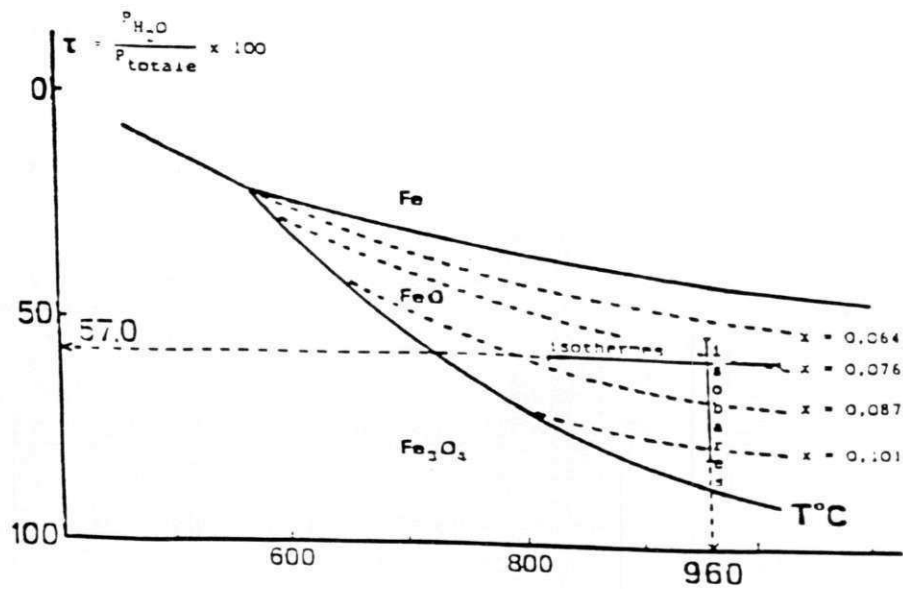


Figura 2: Diagrama de equilíbrio do óxido Fe_{1-x} segundo Chaudron (13)

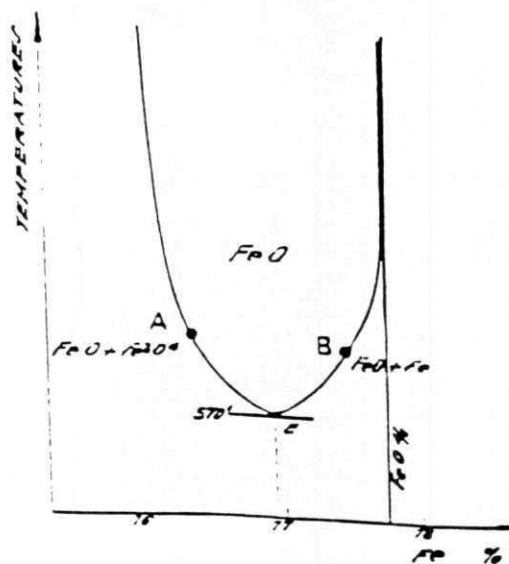


Figura 3 : Transformação eutetóide do FeO (16)



Sua velocidade de decomposição passa por um máximo próximo a 480°C e depois decresce para se anular a 570°C.

Esta velocidade depende da temperatura de elaboração do FeO (quanto maior for a temperatura mais finos serão os grãos do óxido), do valor de x e da presença de germes de ferro ou de magnetita.

Entre o início de decomposição (300°C) e cerca de 400°C, o ferro não aparece no estado livre e se forma uma solução sólida mais estável que a fase FeO inicial (1). Somente em temperaturas mais próximas de 450°C é que o ferro aparece em estado livre, a solubilidade do ferro no FeO decrescendo rapidamente quando a temperatura aumenta. A reação (1) apresenta todas as características de uma transformação eutetóide (fig.3) ponto E) é obtida por têmpera isotérmica a 480°C onde a velocidade de decomposição é máxima, gerando um produto perlítico apresentando uma alternância de lamelas de ferro e de magnetita. Se a têmpera é realizada em temperaturas inferiores (cerca de 400°C) forma-se uma estrutura mais fina constituída de lamelas muito finas de ferro e de magnetita. No caso de um resfriamento suficientemente rápido obtém-se uma fase FeO rica em oxigênio, em torno de 150-160°C, uma nova fase de estrutura martensítica, quadrática aparece. As novas agulhas que aparecem seriam devidas a uma estrutura de lacunas organizadas na malha de FeO (16).

Estes resultados podem se resumir, como para uma evolução da austenita, através de uma curva TTT (temperatura, tempo, transformação), indicando as características do FeO (16).

Se a fase FeO inicial não possui a composição do eutetóide e apresenta, por exemplo, um teor superior em oxigênio (A), a magnetita proeutetóide se precipitará nos contrornos de grão, ao longo da curva AE antes que a temperatura de 570°C seja atingida (fig. 3), (16). A partir do ponto B, sobre o outro braço da curva, ela se separaria do ferro.

2) **Magnetita.**

A magnetita é a ferrita de Fe^{II} : $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. Caracteriza-se por uma fissura em forma de concha, brilho ligeiramente metálico e uma cor escura com uma tendência ao azul. É um mineral opaco ao exame microscópico.

Pode ser obtida, praticamente pura, em estados de cristalização diferentes através da ação de uma mistura de gases óxido-redutores (CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) sobre o ferro ou um óxido de ferro.

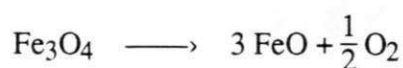
Suas propriedades físicas são resumidas no Anexo I.

A magnetita se cristaliza no sistema cúbico do tipo "espinélio". A aresta do cubo pode sofrer ligeiras variações de 8,37 a 8,39 Å (17-18).

Essas pequenas variações, de ligeiras diferenças nos valores de certas propriedades físicas, levam apesar a magnetita a tolerar desvios, pequenos por sinal, da composição estequiométrica. Isto seria um desvio por excesso de oxigênio que se interpretaria pela aparição de lacunas de ferro.

Pode-se descrever esta estrutura considerando-se que os íons oxigênio de raio 1,32 Å formam um sistema sensivelmente cúbico de face centrada. Os íons oxigênio que pode-se considerar como esferas, determinam entre eles os sítios cristalográficos de tipos diferentes: os sítios A, tetraédricos, cercados por quatro átomos de óxidos, os sítios B, octaédricos, cercados pelos átomos de oxigênio. Existe um sítio A e dois sítios B para cada grupo de Fe₃O₄.

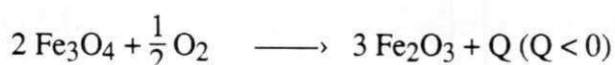
Em temperaturas elevadas, a magnetita pode dissociar-se segundo a reação :



ao ar mais sobretudo sob vácuo (47).

A ação de misturas óxido-redutoras H₂/H₂O ou CO/CO₂ conduz segundo a temperatura e a composição do gás seja ao ferro, ou ao protóxido.

A magnetita se oxida segundo a reação exotérmica :



As características desta reação e dos produtos de oxidação dependem da homogeneidade da granulometria, portanto das condições de preparação. A magnetita recém-precipitada e ainda úmida ou seca, oxida-se lenta e espontaneamente ao ar formando a hematita cúbica microcristalina.

A magnetita obtida por redução se oxida à temperaturas tanto mais baixas (200-250°C) e tanto mais rápida quanto menor for sua temperatura de obtenção dando uma hematita cúbica com um aspecto de cristalização idêntico ao da magnetita de origem. (19). A oxidação é progressiva e dá lugar a uma série contínua (9) de fases intermediárias entre Fe₃O₄ e γFe₂O₃.

Vale salientar que a oxidação da magnetita pelo oxigênio pode ocorrer mesmo em presença de gases redutores (H₂,CO) se a temperatura é baixa (300°C). A partir de 400°C a magnetita se oxida diretamente em αFe₂O₃ em decorrência da instabilidade de γFe₂O₃. Os germes de αFe₂O₃ se desenvolvem segundo as quatro direções do plano (111) de Fe₃O₄.

3) **Hematita** αFe₂O₃

A hematita, isomorfa do corindon (Al₂O₃) apresenta frequentemente aspecto

metálico donde o nome de ferro especulário dado às amostras onde os cristais são particularmente bem desenvolvidos.

A hematita contém comumente magnetita que torna-se evidente por seu ponto de Curie a 570°C. Suas superfícies polidas são cinzas e suas superfícies rugosas são vermelhas.

Pode-se obtê-la de diferentes maneiras :

a) O óxido Fe_2O_3 forma-se quando o ferro é oxidado totalmente ao ar, ao oxigênio ou aos óxidos de nitrogênio à temperaturas elevadas, sem no entanto atingir o domínio de dissociação (20) e através da oxidação de FeO e Fe_3O_4 à temperaturas médias.

Uma oxidação controlada do ferro, acima de 400°C pelo vapor d'água permite o desenvolvimento de whiskers de hematita romboédrica.

b) A decomposição de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ conduz a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

c) A desidratação de $\alpha\text{FeO.OH}$ conduz a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

A hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) cristaliza-se no tipo "corindon": a malha contém dois grupos Fe_2O_3 . Os parâmetros cristallinos são : $a = 5,42$; $a = 55,17\text{Å}$.

Os íons O^{2-} são arranjados em uma forma mais parecida com a hexagonal compacta e dois terços desses sítios octaédricos são ocupados por íons Fe^{3+} . Nesta estrutura, cada ferro tem um átomo vizinho mais próximo e três outros Fe em uma distância um pouco maior. Há três íons oxigênio próximos e três mais distantes. O óxido pode ter um ligeiro desvio da composição estequiométrica não por excesso de lacunas de oxigênio mas de preferência por excesso de ferro através do seguinte mecanismo :

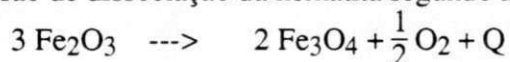


o novo íon se colocando em um sítio disponível.

O crescimento dos cristais de Fe_2O_3 , quando da oxidação do ferro se faz em espirais ou em agulhas (21).

As propriedades físicas da hematita são resumidas no anexo I.

A pressão de dissociação da hematita segundo a reação :



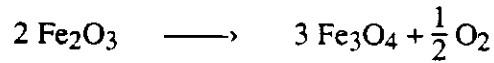
é dada por Pascal (21) que estabeleceu as duas equações seguintes :

$$\text{a) } \text{Log } P = \frac{-20,944}{T} + 3,5 \log T + 0,002157 (T - 600) + 0,0063$$

$$\text{b) } \text{Log } P = \frac{-22,080}{T} + 3,5 \log T + 0,001357 (T - 60) + 0,063$$

A expressão a) é válida para uma solução sólida a 97% de Fe_2O_3 e a expressão b) para uma solução sólida a 10% Fe_2O_3 .

Desde 800°C , ao ar, a hematita começa a perder oxigênio e dando de início uma fase contendo Fe^{2+} . Aparece em seguida uma fase magnética separada. A reação é escrita:



B - OXIDAÇÃO

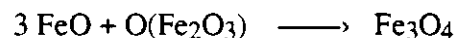
As diferentes camadas de óxido se desenvolvem paralelamente e a cada instante, as relações de suas espessuras permanecem constantes como prevêem as teorias de Jost (22) e de Valensi (23). Na verdade, Cholet-Coquelle (24) estabeleceu que isto era verificado apenas após um certo tempo, o mecanismo de formação das camadas múltiplas precisa, ainda, ser melhor compreendido.

1) Porosidade das camadas de óxido

Uma porosidade que surge durante o desenvolvimento da oxidação permanece frequentemente, independentemente da têmpera final. Suas causas podem ser diversas (1) tais como :

a) Coefficiente de expansão de Pilling e Bedworth Δ

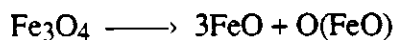
É a relação entre o volume equivalente do composto criado e o do metal desaparecido pela oxidação: se este valor é menor que um, o óxido não é protetor. Ao contrário, um coeficiente de expansão superior à unidade, deveria implicar na ausência de toda porosidade perceptível, mas esta condição sem dúvida necessária, não é suficiente. Quando várias camadas se formam simultaneamente, o quadro se apresenta mais complexo: a camada mais externa adjacente ao gás é analisável normalmente, mas por cada uma das duas outras, deve-se considerar dois coeficientes de expansão separadamente: de uma parte, aquele que é próprio a seu caráter de produto da reação, no caso do Fe_3O_4 por exemplo, correspondente à reação :



ou seja

$$\Delta_1 = \frac{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \cdot \frac{\rho_{\text{FeO}}}{3M_{\text{FeO}}} = 1,18$$

de outro lado, aquele que é próprio à sua decomposição em tanto que reativo oxidante; no caso acima, este corresponde à reação:



ou seja

$$\Delta_2 = \frac{3M_{\text{FeO}}}{\rho_{\text{FeO}}} \frac{\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 2,4$$

Neste caso Δ_1 como também Δ_2 , tomados separadamente implicariam na ausência de porosidade da camada intermediária de Fe_3O_4 no revestimento complexo criado pela oxidação do ferro acima de 570°C . Esta conclusão pode ser estendida a cada uma das camadas internas, intermediárias do revestimento complexo, quando da oxidação de um metal usual de valências múltiplas.

b) Oscilações térmicas.

Se ao curso de um ensaio, a amostra é submetida a ciclos de aquecimentos e resfriamentos alternados, descolamentos periódicos são susceptíveis de se manifestar, através do jogo dos diferentes coeficientes de dilatação, o que reduz a compacidade do revestimento e por consequência seu poder protetor, mesmo com um coeficiente de expansão superior à unidade.

c) Plasticidade dos revestimentos.

Ao início da oxidação de um metal, o filme é frequentemente epitáxico e em geral metaestável uma vez que as diferenças de parâmetros cristalinos entre o metal e o composto em seu estado normal implicam em um coeficiente de expansão superior à unidade. A evolução no sentido do estado estável faz aparecer portanto, à medida em que este filme se torna mais espesso, tensões mecânicas internas, nas seções laterais da camada. No entanto, se a adesão ao suporte é suficiente, estas tensões podem ser responsáveis de ruptura ou de porosidade das camadas.

Pode-se dividir ainda as causas principais de formação de defeitos em causas internas e externas (1). Entre as causas internas pode-se citar o estado do metal (formação de um óxido, de impureza, formação de inclusões...), as tensões de crescimento e o desprendimento de gás à interface. Nas causas externas, pode-se incluir a temperatura, as variações cíclicas de temperatura, a atmosfera...

2) Reação de oxidação

A espessura relativa das diferentes camadas de óxido constituindo a película, revela uma mudança muito nítida às proximidades do ponto de transformação A3 do ferro (wustita, hematita, magnetita) (25).

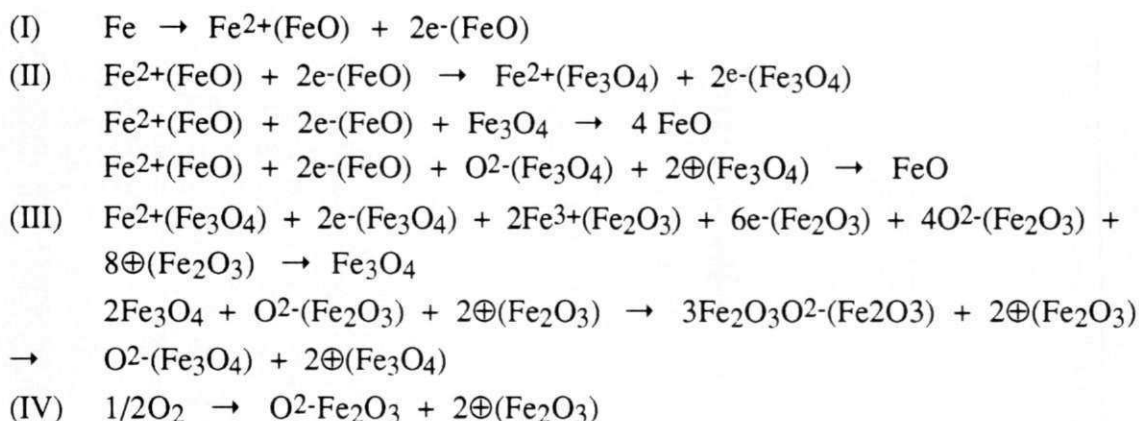
Se a maioria dos trabalhos sobre a oxidação do ferro no estado FeO , mostraram que à temperaturas elevadas, e sob pressão de oxigênio de uma atmosfera, a difusão dos íons Fe^{2+} era a reguladora do processo, Pidassi (26) não descarta a possibilidade de uma limitação do crescimento da película por uma reação interfacial que implica numa lei linear. Efetivamente, Talbot-Besnard (25) verificou que existia, aos primeiros instantes da cinética, um período transitório durante o qual a velocidade de oxidação permanecia

constante e independente da lei de difusão. Por outro lado, os trabalhos mais recentes foram desenvolvidos sobre a cinética de oxidação do ferro em atmosfera mixta de vapor d'água/hidrogênio (27) ou CO/CO₂ dentro do domínio de estabilidade da wustita. Estes trabalhos mostraram, a partir da influência da pressão, que o regime difusional, controlando as etapas mais avançadas da reação, era precedido por um processo regulador de interface externa, localizado a nível da introdução do oxigênio na rede cristalina.

À interface metal/óxido de ferro, um átomo de ferro vem ocupar uma lacuna de óxido para formar um íon Fe²⁺ (Sifferlen (28)). À superfície do óxido, um átomo de oxigênio reage criando uma lacuna dentro da rede de íons Fe²⁺ e desta forma íons Fe³⁺.

Os diferentes mecanismos reacionais e difusionais descritos por Besson (29) e Sustelle (30) permitem descrever os processos elementares em questão e as equações de velocidade correspondentes (Anexo II).

Os mecanismos cinéticos de oxidação no sistema Ferro/óxido escritos como :



onde e⁻ é um elétron e ⊕ é um vazio eletrônico.

Para Yao-Nan Chang e Feng-Iwei (2) que estudaram as equações acima, a oxidação do ferro resulta sobretudo de uma difusão em direção ao exterior de íons de ferro e de uma difusão em direção ao interior dos íons de oxigênio.

Para Gesmundo e Viani (31) a formação de FeO e de Fe₃O₄ é controlada por uma difusão em direção ao exterior de íons de oxigênio.

A oxidação do ferro em forma de plaquetas de espessura de 0,25 e 2 mm em uma mistura gasosa (CO +CO₂) à temperaturas elevadas ocasiona, segundo Bredessen e Kofstad (27) a formação de wustita (Fe_{1-x}O). Há então difusão do ferro através da wustita e reação à interface sólido/gás, esta etapa reacional sendo limitada pela dissociação do gás adsorvido e incorporação posterior do oxigênio adsorvido, na wustita.

Nardou et all (32), em um trabalho conduzido sobre plaquetas metálicas em uma

mistura gasosa (H_2/H_2O) entre 800 e 1000°C, mostraram que os dois processos limitantes, interfacial e difusional, são ligados por uma mesma energia de ativação de 32 $Kcal.mol^{-1}$ comparável à encontrada para o coeficiente de auto-difusão na wustita. O estudo da influência da pressão de vapor d'água sobre a oxidação do ferro puro permitiu localizar a etapa linear inicial a nível de fixação do oxigênio à interface externa, com criação da rede e formação da partícula difusante, processo equivalente à migração centrípeta de lacunas catiônicas o que explica a identidade das energias de ativação encontradas.

Segundo Yao-Nan e Feng-Iwei (2), quando há uma oxidação do ferro puro em uma atmosfera de oxigênio puro ou em uma mistura de oxigênio e gás inerte, a velocidade de oxidação diminui devido a ação dos defeitos sobre o fluxo de íons de ferro na camada. No entanto, se existe uma quantidade suficiente de vapor d'água na atmosfera, a velocidade de oxidação é mantida apesar dos defeitos na camada. A explicação mais provável sobre o papel do vapor d'água é que ele transporta o oxigênio através dos defeitos da superfície do metal onde o mesmo dissocia-se. O oxigênio produzido por dissociação é adsorvido sobre a superfície do metal e reage para formar uma nova camada. O hidrogênio produzido pela dissociação, migraria em direção ao interior da camada, o óxido de ferro seria reduzido pelo H_2 . O vapor d'água retornaria à atmosfera por renovar o ciclo. Os íons de ferro produzidos pela reação difundem-se através dos defeitos da rede na camada até a interface camada-gás onde se produz a reação. Os produtos das dissociações permeabilizam a camada.

P. Kofstad e R. Bredsen (33) observaram que existe uma diminuição da velocidade de oxidação com o aumento da quantidade de H_2 e até mesmo a supressão eventual da reação de oxidação.

Bredsen e Kofstad (27) ressaltaram que a principal representação da cinética de oxidação do ferro sob uma mistura gasosa é que há um aumento da velocidade de reação com o tempo até um valor máximo da etapa linear do crescimento da camada. Em seguida, a velocidade da reação de oxidação decresce e torna-se parabólica.

Pettit et al. (34) dividiram a cinética linear inicial da reação de oxidação do ferro na mistura gasosa CO_2/CO , em duas etapas diferentes, a primeira sendo mais curta que a segunda. A transição entre as duas etapas depende da temperatura, da mistura gasosa e da estrutura do ferro. Durante a primeira etapa, a velocidade da reação é controlada pela dissociação do gás à superfície dos cristais de óxido, que têm uma relação de orientação com o substrato. No curso da segunda etapa, e nesta a velocidade de reação é controlada pela dissociação do gás da superfície do óxido e tem uma orientação cristalina diferente.

Bredsen e Kofstad (27) atribuíram o crescimento diferencial dos grãos próximos ao exterior durante o período de transição entre a reação de superfície e o processo difusional, às tensões de crescimento compressivas, provocadas pelo atraso da reação de interface ferro /óxido. Eles colocaram em evidência uma cristalização devido ao

crescimento das tensões sobre a interface óxido/ferro, e em certos casos, onde há uma oxidação lenta, as tensões são relaxadas durante a reação. Atribuíram ainda a mudança da textura da camada de óxido às fortes tensões de crescimento desenvolvidas durante tal crescimento, o que acarreta uma deformação sucessiva do óxido. Por isto, um filme de textura estável não é jamais obtido e então não se pode nunca observar o crescimento linear de um tal filme.

Goursat (35) estudou a oxidação do ferro em simetria cilíndrica, em atmosfera de oxigênio para melhor compreender a origem das imperfeições ao nível das curvas cinéticas e o efeito da superaquecimento. As curvas cinéticas comportam em geral uma parte inicial acelerada seguida de uma flexão; a etapa acelerada foi atribuída ao fenômeno de supertemperatura.

De fato, durante a fase inicial de uma oxidação afetada por um efeito de supertemperatura, o ferro difunde rapidamente em direção ao exterior através da fina camada de óxido formada. Em razão da ausência de difusão de oxigênio, confirmada por Engell e Weber, a perda de substância no interior da amostra não é compensada pela formação do óxido na interface Fe/FeO. O defeito de aderência que disto resulta, acentuado pela falta de plasticidade dos produtos do revestimento, conduz à formação de um espaço vazio.

Este fenômeno de super-aquecimento, visível sob oxigênio a partir de 800°C e que é mais acentuado acima de 890°C, pareceu muito mais importante já que ele pode até mesmo provocar uma fusão das amostras na forma de fios.

O aumento de temperatura ΔT é proporcional à velocidade inicial V_0 da reação de oxidação. Ora, se diminuirmos a velocidade inicial, quer seja reduzindo a temperatura ou limitando a contribuição do oxigênio, não observaremos descolamentos, mesmo nos estados avançados da reação. O efeito do super-aquecimento e a formação de descolamentos estão estreitamente ligadas.

Os defeitos das curvas cinéticas de oxidação são na maior parte do tempo o reflexo de descolamentos que afetam a camada de óxido e que foram notadas em numerosos casos (31-36). Diferentes hipóteses foram avançadas para explicar os processos que então interveem.

Para Engell e Wever (36), é preciso que a camada externa do óxido seja completamente transformada em magnetita e hematita para que uma outra camada de wustita apareça. No entanto segundo o trabalho de (1) pode-se observar simultaneamente a nova camada, assim como os três óxidos sobre a camada descolada. Para explicar a nova oxidação do núcleo de ferro, (1) mencionou dois processos: difusão do oxigênio através da magnetita ou decomposição deste óxido, mas igualmente a formação de fissuras.

Engell e Wever (16) também mostraram que a aderência entre o metal e o óxido é mantida pelo escoamento da camada de óxido. Esta deformação plástica, não podendo se

fazer sob tensão sobre as amostras filiformes, produzem-se então trincas.

Goursat (35) obteve uma boa aderência do óxido sobre o metal limitando a contribuição do oxigênio, isto é, eliminando o fenômeno de super-aquecimento e concluiu que os descolamentos não são devidos principalmente à falta de plasticidade dos produtos que revestem como afirmava Engell e Weber

P. Desmarescaux, J.P. Boquet de P. Lacombe (37) estudaram a oxidação do ferro puro sob uma mistura $H_2O + H_2$ e perceberam que a camada formada após um período considerável de reação é aderente e compacta e mostraram que ela era constituída de grãos colunares.

C - INTERAÇÃO TENSÕES-OXIDAÇÃO

O estado de tensões residuais de um material determinará sua reatividade com o meio externo.

Quando da oxidação de um material, existe uma geração de tensões de crescimento no óxido durante sua formação à altas temperaturas enquanto que as tensões térmicas podem ser geradas durante o resfriamento do multimaterial assim constituído ou quando das variações de temperatura.

O estado das tensões depende da geometria das amostras, das propriedades mecânicas dos óxidos e do metal, da intensidade da direção dos esforços em questão. Quando o metal e o óxido exercem um sobre o outro uma ação mecânica, o primeiro está geralmente sob tensão e o segundo em compressão. Quando o nível de tensões ultrapassa o limite de ruptura do material de interesse, ocorre um ruptura seja inter ou intragranularmente segundo a temperatura. Isto pode modificar, no caso do óxido, o caráter protetor do mesmo.

O relaxamento destas tensões pode ter vários aspectos e parece necessário visar simultaneamente o aspecto mecânico e o aspecto cinético quando estuda-se a resistência de um material à oxidação.

Um caso particularmente frequente é o descolamento na interface, o que explica-se facilmente pois é geralmente nesta zona que as tensões são mais elevadas e que existe frequentemente uma acumulação de impurezas sob a forma de inclusões formando o início da ruptura. O óxido estando em compressão e o metal em tração, a interface é submetida a um esforço de cisalhamento que provoca segundo a regularidade da interface e o valor da força de aderência propriamente dita, ou seja uma separação nítida do metal e do óxido, ou seja uma ruptura do óxido segundo uma superfície tangente às bordas do metal.

Segundo Evans (38), se o óxido é muito aderente, ele se adaptará por escoamento se for plástico (e se as tensões não são muito fortes) ou por formação de fissuras; por outro lado, se a aderência é fraca e o óxido plástico, ocorrerá formação de bolhas.

A intervenção de perturbações do tipo defeito de matéria: bolhas, fissuras, descolamentos é um efeito primário das ações mecânicas. Um efeito secundário é a modificação das condições da reação que causa estes defeitos. Na verdade, um descolamento que resta isolado da atmosfera oxidante opõe uma barreira à difusão dos íons e a reação se tornará lenta. Inversamente, se uma fissura coloca as paredes do descolamento em contato com a atmosfera, ter-se-á uma aceleração da reação e formação de óxidos superiores onde normalmente não existiriam. A proporção de diversos óxidos aparece assim ligada às ações mecânicas, elas mesmas praticamente incontrolláveis pois são influenciadas por numerosos fatores entre os quais a pureza do metal empregado e a geometria da amostra.

Nardou et all (39), observaram que sobre as superfícies planas, as tensões de crescimento geradas durante uma oxidação são reduzidas ao mínimo, mas que elas aumentam à medida que o raio de curvatura da amostra submetida à oxidação diminui e torna-se importante. Após ter mostrado para o sistema Fe/H₂-H₂O uma correlação entre as tensões implicadas e a cinética de reação, um método de análise cinética das tensões de crescimento foi deduzida estudando-se o comportamento cinético de um mesmo substrato, nas mesmas condições operacionais, porém com geometrias diferentes. A aplicação foi feita para o caso de uma liga de Fe-23% em massa Cr-4% em massa e Al oxidada em meio de O₂.

As tensões de crescimento no óxido em simetria plana são tensões de compressão devido ao desenvolvimento lateral do óxido. As tensões suplementares induzidas pela simetria cilíndrica, devem ser correlacionadas aos desvios entre as constantes de velocidade, observadas e previstas, sobre a base de resultados obtidos em simetria plana (38). As tensões de simetria cilíndrica conduziram a uma diminuição da velocidade, e este fenômeno foi atribuído à deformação dos planos reticulares decorrentes de forças de compressão mais importantes.

Por outro lado, a causa das zonas perturbadas das curvas isotérmicas é atribuída a um relaxamento progressivo das tensões de simetria, induzidas desde o começo da reação, o que provoca a deterioração da camada. Mas estas tensões podem ainda se relaxar por deformação plástica se a temperatura é situada no domínio plástico do óxido. Este modo de relaxamento mantém a aderência do filme e favorece uma oxidação mais moderada, sobretudo observável à alta temperatura onde a melhora das qualidades plásticas do óxido permitem sua fluência. O relaxamento pode ocorrer também pela recristalização, a redução do nível das tensões intervem pelo movimento das discordâncias ou pela modificação da energia interfacial. Nas temperaturas relativamente baixas, enfim, pode-se observar, sob o efeito das tensões de compressão, a uma decoesão ou uma completa fissuração do óxido segundo a intensidade das forças de coesão óxido-substrato.

Finalmente, passa-se progressivamente de um processo de relaxamento por

deformação plástica e decoesão a um fenômeno de relaxamento das tensões pela recristalização e decoesão durante a diminuição da temperatura.

Segundo vários pesquisadores tais como: Chon Liu, A.M. Huntz, J.L. Lebrun (40), o aparecimento das tensões na camada de óxido pode conduzir ao surgimento de poros. Douglas (41), por sua vez, afirma que elas conduzem à perda das propriedades protetoras da camada e acelera a degradação dos materiais.

Nestes últimos anos, vários pesquisadores, T. Homma, P.J. Pyun (42), J.C. Pivin, J. Morvan, D. Mairers e J. Mignon (43) obtiveram resultados importantes sobre a determinação das tensões nas camadas de óxidos à temperaturas ambiente e elevadas. Eles caracterizaram por difração de raios X as tensões durante a oxidação isortémica (tensões de crescimento) e o resfriamento (tensões térmicas) assim como a importância do fenômeno de relaxamento de tais tensões (44). Consideraram que a camada de oxidação é submetida à tensões de compressão quando o coeficiente de Pillng e Bedworth (PBR) é superior a 1. Seu crescimento é controlado por uma difusão aniônica (5).

C. Liu, A.M. Huntz et J.L. Lebrun (40) estudaram as tensões residuais na camada de NiO à temperatura ambiente e concluíram que quanto mais alta a temperatura de oxidação, maiores são os valores absolutos das tensões. Em todos os casos, encontraram tensões de compressão. Estudaram ainda a influência da amostra sobre as tensões e observaram que quanto mais fina a espessura da amostra, menores são as tensões em valor absoluto, independente da espessura da camada de óxido. As tensões ao nível do substrato são pequenas, mas são sempre compressivas independentemente das condições de oxidação.

Para o caso do sistema Ni-NiO previamente abordado por Aubry (46), Courty (47), C. Liu et all. (45) um valor de PBR = 1,68 foi encontrado e observaram ainda a existência de tensões de tração na camada, o que está de acordo com os resultados citados por Homma e Pyun (42). Este estudo mostrou que a 627°C, a camada de NiO cresce com as tensões de compressão e que a 1027°C o crescimento da camada implica em tensões de tração, concordando com (40) mas não com a teoria de Bernstein (48) ou com modelo de Touati et all (49) ou ainda com as observações experimentais de Stout et all (50). Segundo o modelo de Bernstein (28) baseado no modelo de PBR, as tensões residuais são essencialmente criadas pela diferença de volume entre o substrato e a camada de crescimento.

Touati et all (49) afirmaram que a camada estava submetida às tensões de compressão. A diferença de variação de volume entre a camada e o substrato é considerável. Estes resultados mostraram uma mudança ao nível dos parâmetros da rede durante a oxidação.

Liu et all (40) concluíram que a oxidação ao nível dos contornos de grão do substrato contribui ao aparecimento das tensões de compressão ao nível do substrato e em consequência das tensões de tração na camada.

Dankov e Churaev (51) mostraram que no caso da Wustita, a película de óxido está em compressão e o substrato metálico em tração e que o coeficiente de Pilling e Bedworth é igual a 1,77.

Nardou et all (52) realizaram um estudo morfológico comparativo dos revestimentos de wustita, obtidos em presença de vapor d'água em plaquetas e em filmes de ferro puro.

O mecanismo responsável deve ser a difusão lacunar, as lacunas que difundem perpendicularmente às faces podem, seja encontrar a interface interna e desaparecer então na reação de transferência do metal, ou, às extremidades, encontrar as lacunas vindas da direção perpendicular e se associar a elas. Neste caso, a coalescência se faz seguindo a diagonal da aresta mas seguida da erosão da mesma.

A configuração géométrique destas zonas de concentração lacunares próximas da borda das amostras lembra as observações de Engell e Wever (53) durante a oxidação do ferro pelo oxigênio ou de Feldman et all (54) sobre a oxidação do titânio pelo oxigênio. A diferença essencial vem de que os crescimentos em arcos do círculos dirigidos às arestas são então constituídos pelo substrato e que são atribuídas, ou seja a uma perda de contato na interface metal/óxido que diminui localmente a oxidação (5,6), ou a uma fluência do metal sob a ação compressiva das camadas dos óxidos adjacentes. A natureza do fluido oxidante intervem igualmente no caso da oxidação do ferro pela mistura H_2/H_2O .

Holt e Himmel (55) mostraram pelo emprego de traçadores radioativos, que o consumo do metal subjacente se efetua provavelmente pelo transporte de oxigênio gasoso, da face descolada em direção ao substrato, pela dissociação do óxido. Estes autores não notaram um tal processo trocando a mistura H_2/H_2O pelo oxigênio. Evocou-se este mecanismo para melhor explicar o consumo do núcleo de ferro de preferência ao seu crescimento residual em direção às arestas.

Em todos os casos, pode-se afirmar que existe no óxido formado zonas preferenciais de acúmulo lacunar resultante da difusão dos defeitos e onde a distribuição está ligada à geometria da amostra.

As tensões mecânicas neste caso da oxidação do ferro puro em uma mistura H_2/H_2O , são as responsáveis das anomalias estruturais da camada de óxido de acordo com as observações feitas sobre a morfologia externa dos revestimentos de óxido.

O aspecto da interface externa varia igualmente com a temperatura. Neste caso das amostras cilíndricas tratadas à $1020^\circ C$, os grãos dos óxidos são pouco discerníveis, suas faces externas se encontram praticamente todas no mesmo nível. A diferença se acentua a $960^\circ C$ e os grãos tornam-se bem individualizados a $860^\circ C$. Tal evolução com a temperatura de oxidação se encontra igualmente em simetria plana, porém em um grau bem menos intenso, os grãos só se distinguem pelo traçado de seus contornos sobre a interface externa.

Tais comportamentos foram atribuídos a uma manifestação das tensões mais

importantes em simetria cilíndrica. Então é lógico de constatar que, correlativamente, a elevação da temperatura de oxidação, ou o aumento do diâmetro do ferro inicial, atenua estas particularidades morfológicas externas.

Recentemente, um estudo realizado sobre a oxidação de FeCrAl em ar (56) colocou em evidência, utilizando a determinação de tensões residuais pela difração de RX na camada de alumina formada, que as tensões compressivas medidas após resfriamento (vários GPa) eram da mesma ordem de grandeza que as tensões térmicas calculadas. Elas dependem dos três fatores seguintes: Tipo de matriz metálica (composição e processo de elaboração), modo de elaboração do óxido (isoterma e ciclos térmicos) e o estado mecânico superficial do metal. As tensões mecânicas determinadas a quente a 1300°C são compressivas mas fracas em relação às tensões térmicas.

CAPÍTULO II**MÉTODOS EXPERIMENTAIS**

A oxidação do ferro através de vapor d'água foi seguida em função do tempo utilizando uma microbalança SETARAM MTB 30/8 sob fluxo gasoso à pressão atmosférica. A evolução morfológica das amostras durante a reação foi observada por microscopia ótica por meio de um microscópio metalográfico à platina inversa OLYMPUS PMG3 e por microscopia eletrônica de varredura com um microscópio PHILIPS XL 30. A composição da camada de oxidação foi obtida por difração de raios X através de uma montagem clássica equipada de um anticatodo de cromo ou através de um aparelho SIEMENS equipado de um anticatodo de cobre e de um monocromador. A temperatura do banho de vapor d'água foi fixada a 80°C de maneira a obter à pressão atmosférica uma porcentagem de vapor d'água de 50%. Trabalhou-se com uma mistura reativa de argônio-vapor d'água ou de oxigênio-vapor d'água.

As medidas de tensões por difração de raios X foram efetuadas por meio de um aparelho de raios X equipado do sistema polivalente Dosophatex.

1. AS AMOSTRAS

Foram utilizadas plaquetas retangulares de 15 x 5 mm cortadas a partir de lâminas de espessura de 1 ou 2 mm. O metal comercializado pela Johnson Matthey (qualidade "specpure") apresenta uma taxa de impurezas metálicas inferior ou igual a 15 ppm.

As amostras lavadas com álcool em um banho à ultra-som, foram introduzidas em um tubo de quartzo e secadas sob vácuo.

Um vácuo secundário superior a 10^{-5} Torr foi obtido dentro do tubo. Esta operação foi repetida várias vezes após introdução de argônio purificado aquecendo-se próximo a 80°C para acelerar a dessorção.

Efetuuou-se o recozimento em um tubo vedado sob alguns Torr de argônio a 945°C durante 4 horas; após o qual o ferro foi submetido a um revenido de 5 horas até a temperatura ambiente. As amostras foram ainda munidas de um fio de platina microsoldado (\varnothing 0,3 mm) permitindo sua suspensão ao sistema da termobalança.

2. DISPOSITIVO DE OXIDAÇÃO**a) A MISTURA GASOSA**

As misturas argônio-vapor d'água foram realizadas em sistema dinâmico pela passagem de uma corrente de argônio ou de oxigênio em um saturador esquematizado em

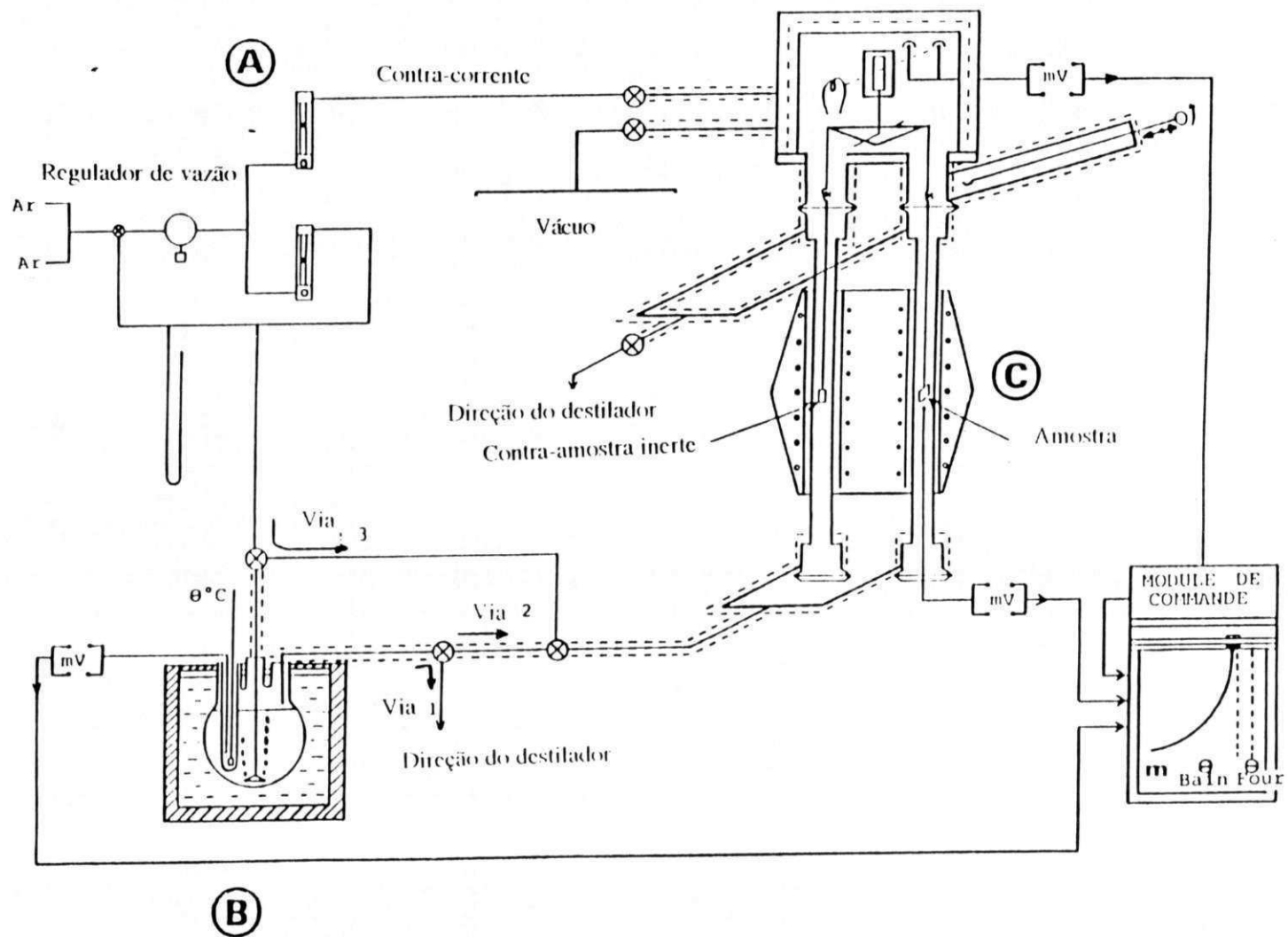


Figura 4: Dispositivo experimental

B na figura 4, a regulagem e o controle da vazão sendo assegurados em A. Foi a temperatura do banho que fixou a composition da mistura.

A própria natureza da mistura impõe o aquecimento do conjunto de tubos e válvulas, assim como da microbalança, sendo esta atravessada por uma contra corrente de argônio ou de oxigênio.

b) O REATOR

Trata-se de um sistema constituído de um forno simétrico com dois tubos de alumina associados a uma microbalança MTB 30/8. O interesse do forno simétrico é de minimizar as flutuações de origens diversas.

Esta microbalança foi munida de um dispositivo hermético permitindo a descida ou subida rápida da amostra e de acoplar ou desacoplar a corrente de suspensão ao braço da balança. Este sistema hermético é esquematizado na figura 4 assim como os acessórios de medida de temperatura e de vácuo.

c) A EXPERIÊNCIA

Primeiramente a amostra foi presa na parte superior do tubo de alumina, enquanto que o meio era purgado sob vácuo durante 15 minutos e depois submetido à pressão atmosférica de argônio no caso da oxidação por mistura argônio-vapor d'água. No caso da oxidação por mistura oxigênio-vapor d'água, o meio foi purgado sob vácuo durante todo o tempo de subida de temperatura até atingir o patamar. Após varredura pela mistura Ar/H₂O ou O₂/H₂O e uma vez atingidos os equilíbrios de temperatura do forno e de composição da mistura gasosa, a amostra foi introduzida o mais rápido possível na zona isotérmica graças ao dispositivo hermético de comando à distância. A corrente de suspensão foi acoplada ao braço da balança. Este momento marca o início da oxidação.

3. DISPOSITIVO DE MEDIDA DAS TENSÕES POR DRX

a) O princípio

α) *Princípio geral*

- O princípio do método de determinação das tensões por difração de RX consiste em tomar como parâmetro de deformação a distância interreticular d_{hkl} de uma família de planos cristalinos (hkl). Sob efeito de uma tensão, a distância $d_{O(hkl)}$ vai variar de uma quantidade Δd_{hkl} e a medida da deformação resultante $\varepsilon = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{hkl}$ pode se efetuar facilmente por difração de raios X. De fato, pela derivação da lei de Bragg, temos:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \cotg \theta_0 \cdot \Delta(2\theta) \quad (1)$$

A medida da deformação é então ligada à determinação de $\Delta(2\theta)$, ou seja ao deslocamento da raia escolhida correspondente à família de planos (hkl) escolhida. Para aumentar a precisão, procurar-se-á trabalhar com os grandes ângulos.

β) *Aspecto macroscópico e microscópico*

Define-se três ordens de tensões segundo as deformações que ocorrem a estas tensões: se são homogêneas sobre vários grãos (1ª ordem), no interior de um grão ou de uma fase (2ª ordem), a nível de distâncias interatômicas (3ª ordem). A deformação global resulta da superposição destas 3 ordens (fig 5).

Os efeitos das tensões de 2ª e 3ª ordem levam ambos ao alargamento do pico de difração que pode se interpretar em termos de microdeformações. Tal alargamento pode ser ligado aproximadamente à deformação plástica do material.

As tensões de 1ª ordem ligadas às microfissurações são as macrotensões.

γ) *Determinação das macrotensões*

A variação Δd da distância interreticular de uma família de planos cristalinos é função da orientação destes planos em relação ao sentido da deformação (fig. 6).

Para uma mesma tensão macroscópica, a deformação ϵ medida será função desta orientação definida pelo ângulo ϕ (ângulo entre a normal à superfície e à normal aos planos cristalinos).

Para se levar em conta este fenômeno, aplica-se, para se passar das deformações medidas por difração de raios X às tensões nas camadas superficiais, as relações tensões-deformações da elasticidade em mecânica dos meios contínuos.

Se considera-se um volume de material linear elástico, homogêneo e isotrópico, no qual define-se um primeiro referencial $[XP]$, a deformação segundo a direção $[X_3^L]$ denotada $\epsilon_{\phi\phi}$ é definida pelos ângulos ϕ e ϕ e a partir deste fato pode-se fazer intervir um segundo referencial $[X^\phi]$ obtido pela rotação ϕ em torno de $[X_3^P]$ (fig. 7)

No referencial $[X^\phi]$, a deformação $\epsilon_{\phi\phi}$ se escreve:

$$\epsilon_{\phi\phi} = (\epsilon_{11}^\phi - \epsilon_{33}^\phi) \sin^2 \phi + \epsilon_{13}^\phi \sin 2\phi + \epsilon_{33}^\phi \quad (2)$$

Aplicando-se a lei de Hooke, obtém-se uma relação que relaciona tensão com deformação

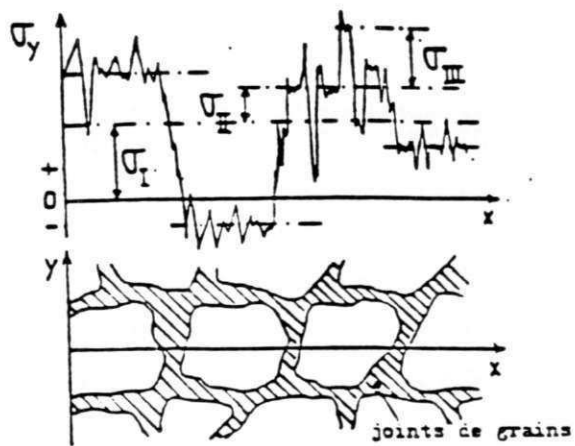


Figura 5: Definição esquemática das deformações (ou tensões) de primeira, segunda e terceira ordens.

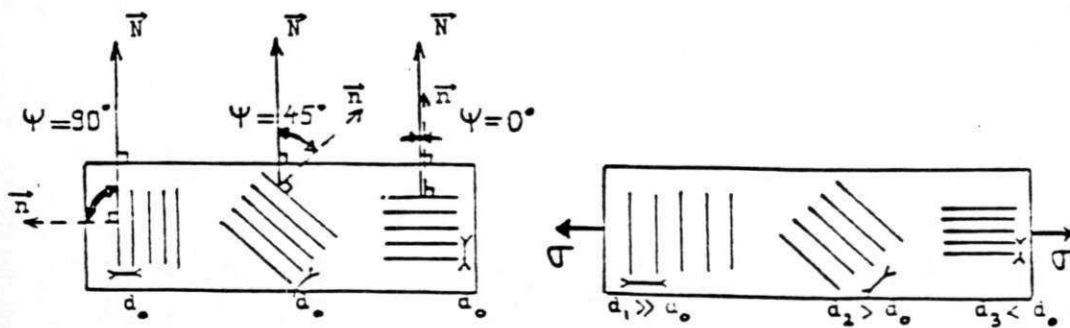


Figura 6: Esquema da variação da distância interreticular segundo a orientação dos planos cristalinos

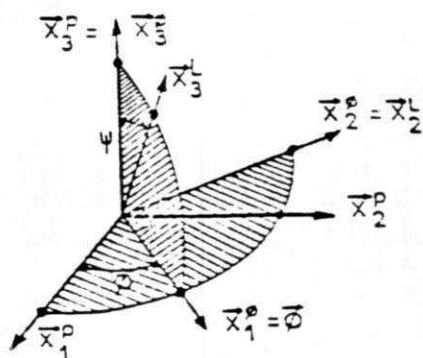


Figura 7: Representação vetorial

$$\varepsilon_{\phi\phi} = \frac{1}{2} S_2 (\sigma_{11}^{\phi} - \sigma_{33}^{\phi}) \sin^2 \phi + \frac{1}{2} S_2 \sigma_{13}^{\phi} \sin 2\phi + S_1 (\sigma_{11}^{\phi} + \sigma_{22}^{\phi} + \sigma_{33}^{\phi}) \quad (3)$$

com

$$\frac{1}{2} S_2 = \frac{1 + \nu}{E} \quad \text{e} \quad S_1 = -\frac{\nu}{E}$$

onde ν et E são respectivamente os coeficientes de Poisson et o módulo de elasticidade macroscópicas.

Durante a medida da deformação $\varepsilon_{\phi\phi}$ por DRX, os raios X penetram superficialmente no material, os eixos $[X_1^p]$ e $[X_2^p]$ (e então X_1^{\emptyset} e X_2^{\emptyset} referenciais da figura) devem estar sobre a superfície da peça.

A DRX é sensível à divisão do material em grãos e a aplicação da mecânica dos meios contínuos necessita que:

- os cristalitos tenham um comportamento linear elástico;
- o tamanho dos cristalitos difratantes sejam suficientemente pequeno;
- o estado de tensão e de deformação seja homogêneo no volume atingido pelos raios X.

Combinando as relações (1) et (3), obtém-se a seguinte relação entre os ângulos de difração $2\theta_{\phi\phi}$ e as tensões:

$$\begin{aligned} 2\theta_{\phi\phi} = & 2\theta_0 + \frac{1}{K_1} \left[(\langle \sigma_{11}^{\phi} \rangle - \langle \sigma_{33}^{\phi} \rangle) \sin^2 \phi + \langle \sigma_{13}^{\phi} \rangle \sin 2\phi + \langle \sigma_{33}^{\phi} \rangle \right] \\ & + \frac{1}{K_2} \left[\langle \sigma_{11}^{\phi} \rangle + \langle \sigma_{22}^{\phi} \rangle + \langle \sigma_{33}^{\phi} \rangle \right] \end{aligned} \quad (4)$$

com * $\langle \sigma \rangle$ representando o valor médio da tensão sobre a distância de penetração dos

RX. * $\langle \sigma_{33}^{\emptyset} \rangle = 0$

* $2\theta_0$ = o valor do ângulo de difração do material sem tensão

$$* K_1 = -\frac{\pi}{360} \cotg \theta_0 \cdot \left(\frac{1}{1/2 S_2}\right)_{hkl}$$

$$\text{e } K_2 = -\frac{\pi}{360} \cotg \theta_0 \cdot \left(\frac{1}{S_1}\right)_{hkl}$$

os valores $\left(\frac{1}{2}S_2\right)_{hkl}$ e $(S_1)_{hkl}$ sendo as constantes elásticas radiocristalográficas.

A relação (4) se escreve sob a seguinte forma chamada "lei dos $\sin^2 \frac{2\theta}{\varphi}$ " generalizada:

$$2\theta_{\varphi\varphi} = 2\theta_0 + \left(\frac{1}{K_1}\right)_{hkl} \cdot \left[\langle \sigma_{11}^\varphi \rangle \sin^2 \varphi + \langle \sigma_{13}^\varphi \rangle \sin 2\varphi \right] + \left(\frac{1}{K_2}\right)_{hkl} \left[\langle \sigma_{11}^\varphi \rangle + \langle \sigma_{22}^\varphi \rangle \right]$$

(5)

2θ em graus, σ_{ij} em MPa, $\frac{1}{K_1}$ e $\frac{1}{K_2}$ em MPa^{-1} .

b) Dispositivo de medida

O Dosophatex é um dispositivo de determinação das deformações munido de três eixos de rotação concorrentes onde os movimentos são animados por motores passo a passo. Os ângulos de rotação são θ , 2θ , \varnothing e φ . Esta configuração permite efetuar as medidas de tensão na montagem φ (Fig. 8).

Os movimentos θ - 2θ podem ser utilizados acoplados ou desacoplados para efetuar a difração de raios X clássica.

A posição da amostra a analisar no plano de referência é assegurado pôr uma ponta não fixa solidária de um "centralizador" adaptado especialmente à geometria do Dosophatex.

O dispositivo de medidas de tensões comporta:

- o sistema Dosophatex adaptado sobre um goniômetro CGR motorizado e pilotado pelo transformador de medida do Dosophatex;
- um gerador de raios X CGR;
- dois dettores de fótons, um contador proporcional e um detector linear;
- dois transformadores de medida, uma para cada detector.

Um microcomputador compatível IBM PC AT ligado à uma impressora e uma mesa traçante, assegurando o tratamento das informações.

A função contador (de fótons) é integrada no IBM compatível por intermédio de uma carta multicanal quando utiliza-se o detector linear.

Quando utiliza-se o contador proporcional, é um disco flexível próprio ao Dosophatex, que armazena os dados vindos da aquisição. Estes dados são transmitidos ao computador no final da manipulação.

Durante a medida das tensões residuais superficiais sobre esta montagem do tipo φ , o plano de análise da amostra pode se inclinar de um ângulo φ em relação ao círculo de focalização dos RX (de $-82,5^\circ$ à $+88^\circ$ por passos múltiplo de $0,45^\circ$).

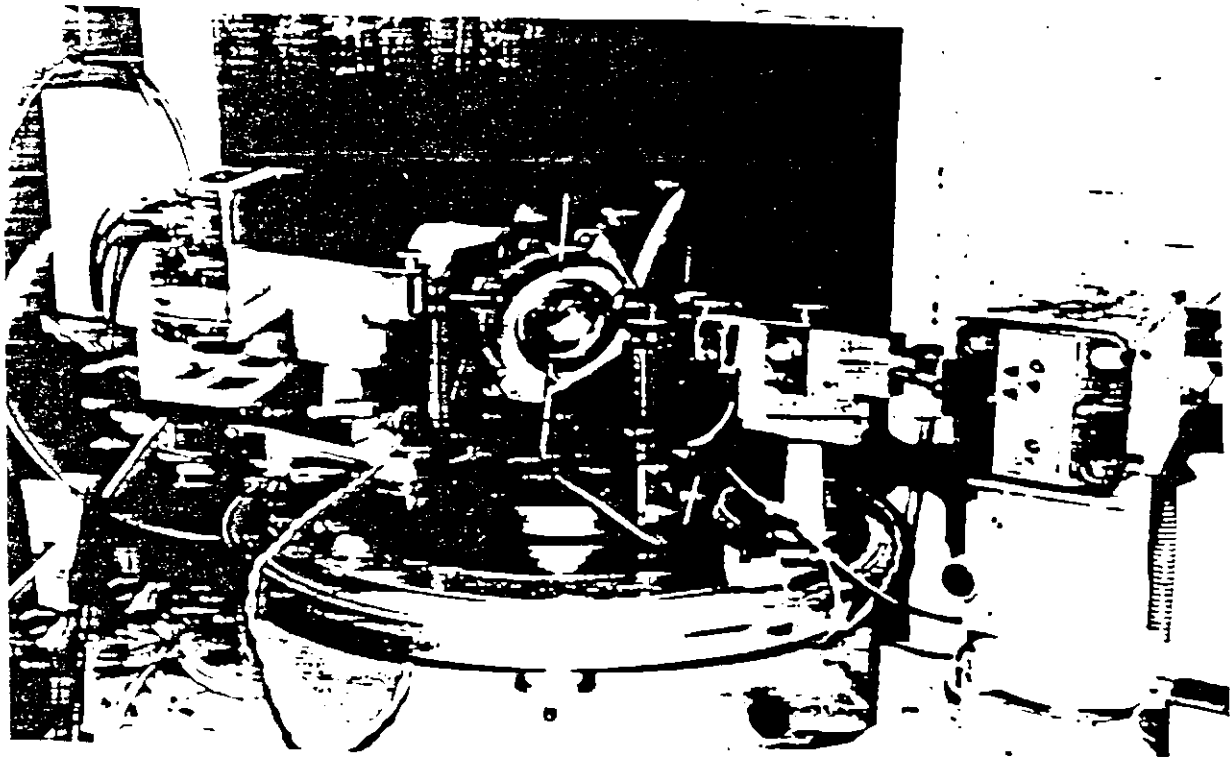
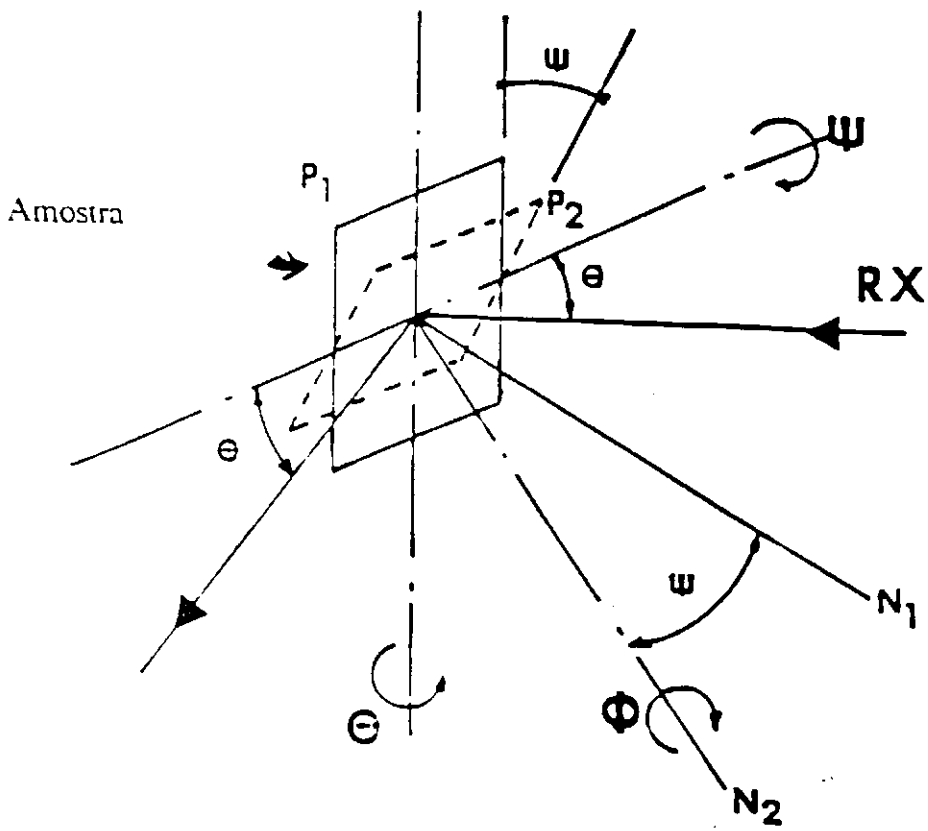


Figura 8: Geometria do DOSOPHATEX

CAPITULO III

ASPECTO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO DO FERRO

O estudo da oxidação do ferro foi efetuado dentro do domínio de temperatura situado entre os dois limites de transformação alotrópica do ferro: $Fe\alpha \xleftrightarrow{912^{\circ}C} Fe\gamma$.

Trabalhou-se com uma mistura reativa de argônio-vapor d'água à 50% de vapor d'água, em uma série de três isortemas de 850, 900 e 950°C para as amostras de 1 mm e em uma isoterma de 850°C para as amostras de 2 mm. Os ensaios a 850°C foram igualmente realizados com a mistura oxigênio/vapor d'água.

Os ensaios de oxidação do ferro puro em regime isotérmico sob fluxo gasoso à pressão atmosférica, foram realizados nas seguintes condições durante um tempo correspondente a uma tomada de massa idêntica ou bem próxima (exceto para o ensaio de 20 minutos):

Espessura da amostra	850°C				900°C	950°C
	O ₂ /H ₂ O		Ar/H ₂ O		Ar/H ₂ O	Ar/H ₂ O
e = 1 mm	20 min	53 min	45 min		28 min	20 min
e = 2 mm				50 min		

Tabela 1: Tempo dos ensaios realizados em diferentes condições experimentais.

A - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A evolução da massa das amostras com relação à superfície reativa é mostrada na figura 9. A velocidade da reação aumenta com a temperatura quando passa-se de 850 a 950°C. A reprodutibilidade de cada ensaio isotérmico é considerado bom, dentro dos limites dos erros experimentais devidos à aparralhagem.

A análise da evolução da massa em função do tempo faz surgir um comportamento linear durante os primeiros minutos (fig. 10) seguida, após um regime

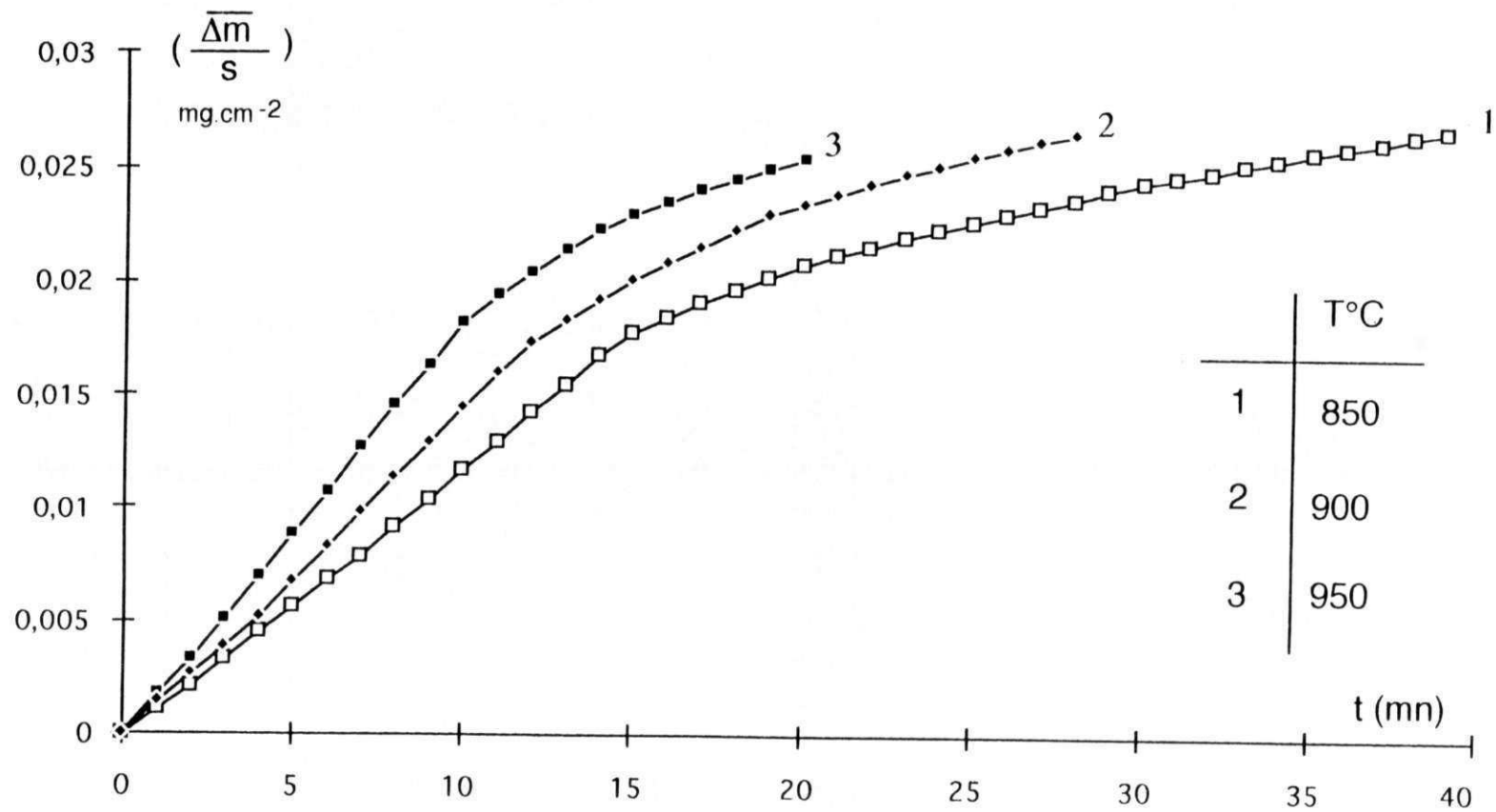


Fig. 9 Cinética de oxidação

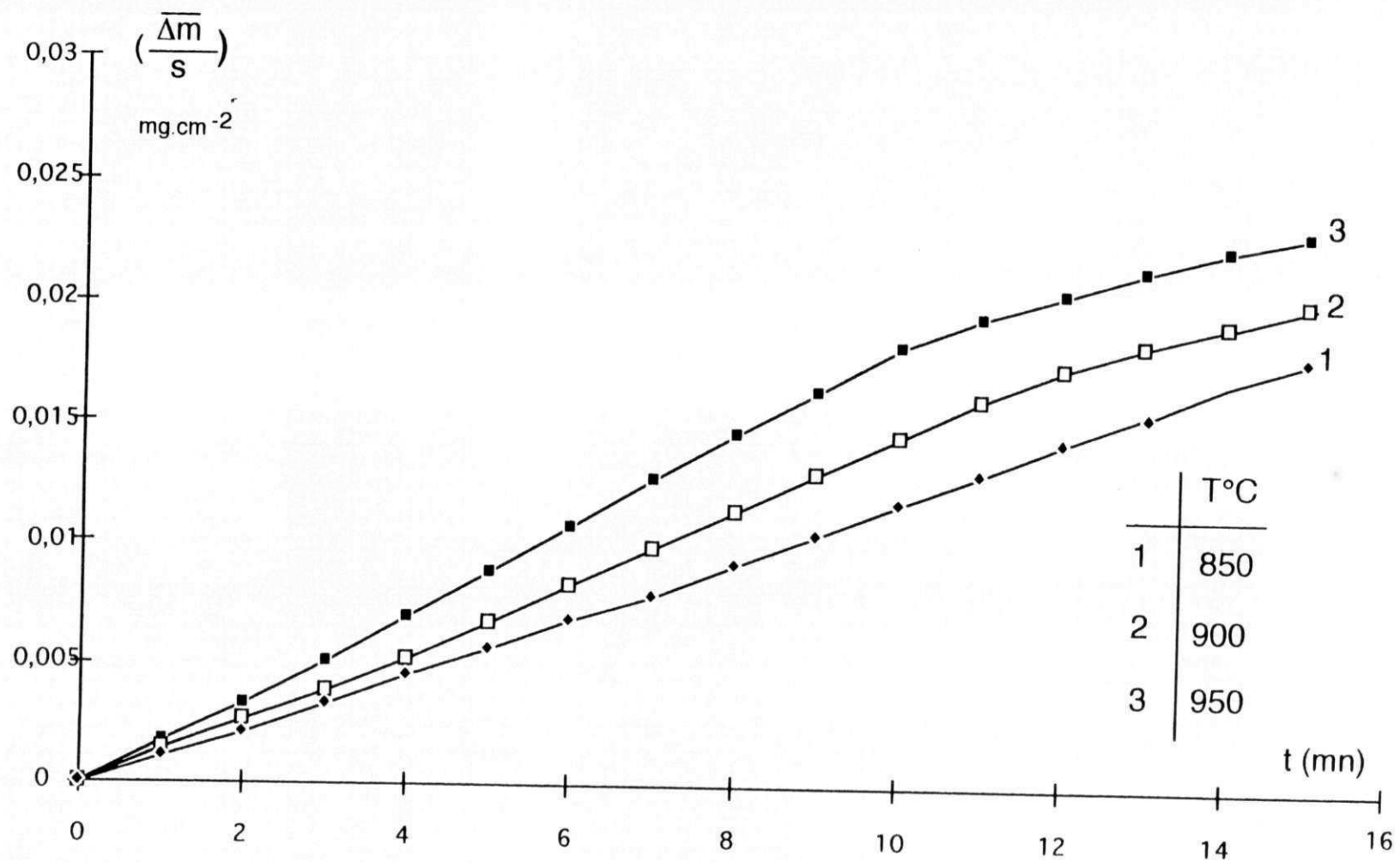


Fig. 10 Evolução inicial da oxidação (Ar/H₂O) 1 mm

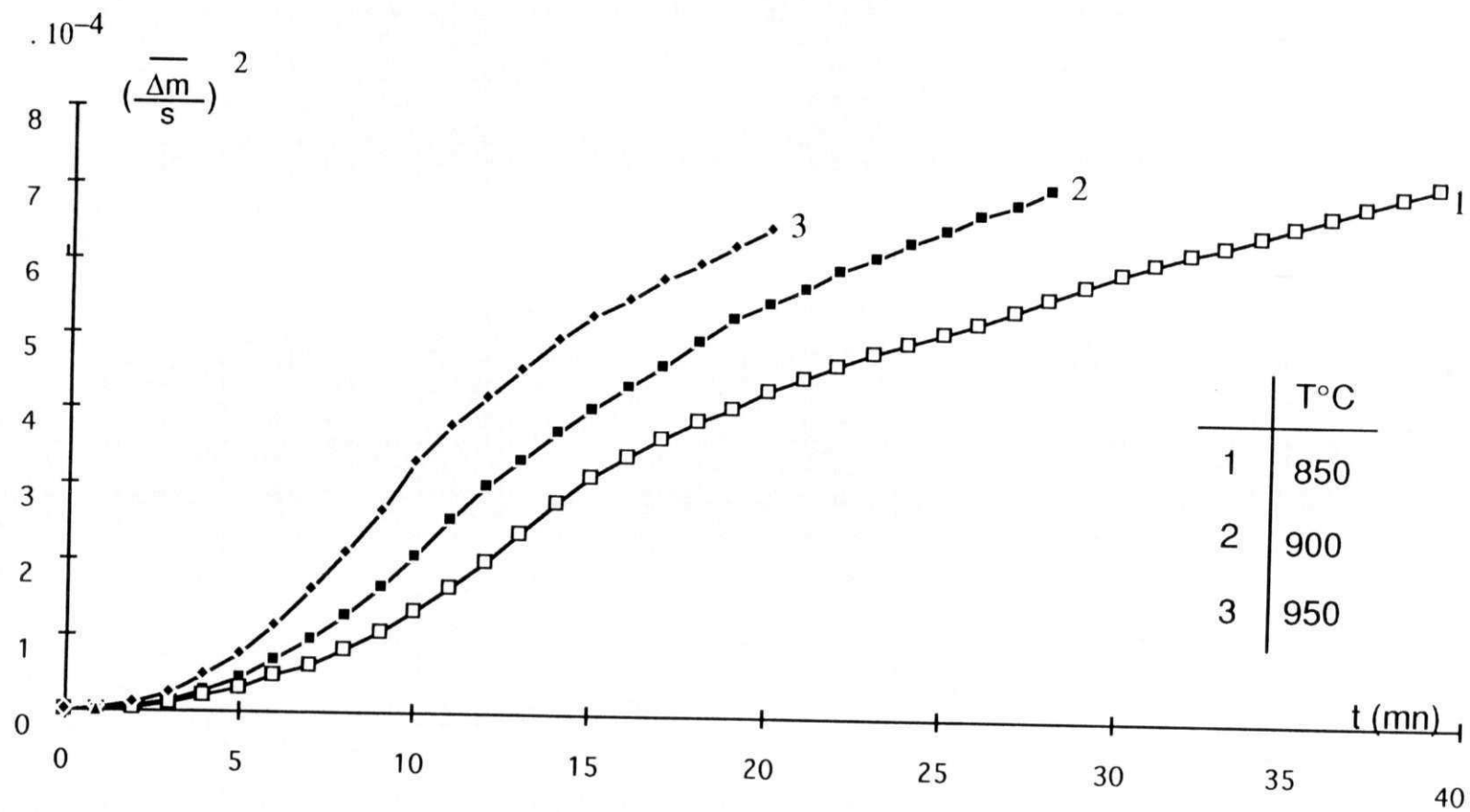


Fig. 11. Transformadas das isotermas de oxidação em regime difusional (Ar/H₂O). 1 mm

transitório, por um comportamento parabólica (fig. 11).

A evolução das constantes da velocidade correspondendo respectivamente à cada um dos regimes é dada na tabela abaixo:

Temperatura (°C)	Regime linear $k_R \times 10^3$ em $\text{mg.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$	Rgime parabólico $k_D \times 10^5$ em $(\text{mg.cm}^{-2})^2.\text{min}^{-1}$
850	1,2	1,62
900	1,4	2,2
950	1,8	2,8
Energia de activação kJ.mol^{-1}	$E_R = 52 \pm 3$	$E_D = 64 \pm 3$

Tabela 2: Contantes de velocidade e energia de ativação.

As representações $\log k$ em função de $(1/T(K))$ são lineares (fig. 12) e permitem o cálculo das energias de ativação correspondentes (cf. tabela).

B - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO OXIGÊNIO

Os ensaios realizados na mistura $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à 850°C foram reagrupados na figura 13 representando a evolução da massa relacionada à superfície em função do tempo. Constata-se uma má reprodutibilidade ligada ao fenômeno de supertemperatura observado nas condições do meio gasoso.

Encontra-se um fenômeno assinalado pelos autores que operaram em presença de oxigênio (35,53) e que pode conduzir, lembramos, à fusão da amostra se a geometria desta a isto contribui.

No caso da mistura ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) a curva (50 min) é muito mais lenta que os dois ensaios a 20 minutos, e apresenta uma diminuição na parte inicial seguida de uma aceleração após 4 horas de tratamento sob $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Quando da exploração das curvas $(\Delta m/s)$ e $(\Delta m/s)^2$ em função do tempo para a curva (50 minutos) que parece ter sido menos submetida ao fenômeno de supertemperatura, encontra-se na parte parabólica situada após 6 minutos de reação, tem-se uma constante de velocidade da mesma ordem de grandeza que aquela obtida em meio a $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ (cf. tabela 3). Por outro lado nas duas outras isotermas (20 min), a velocidade

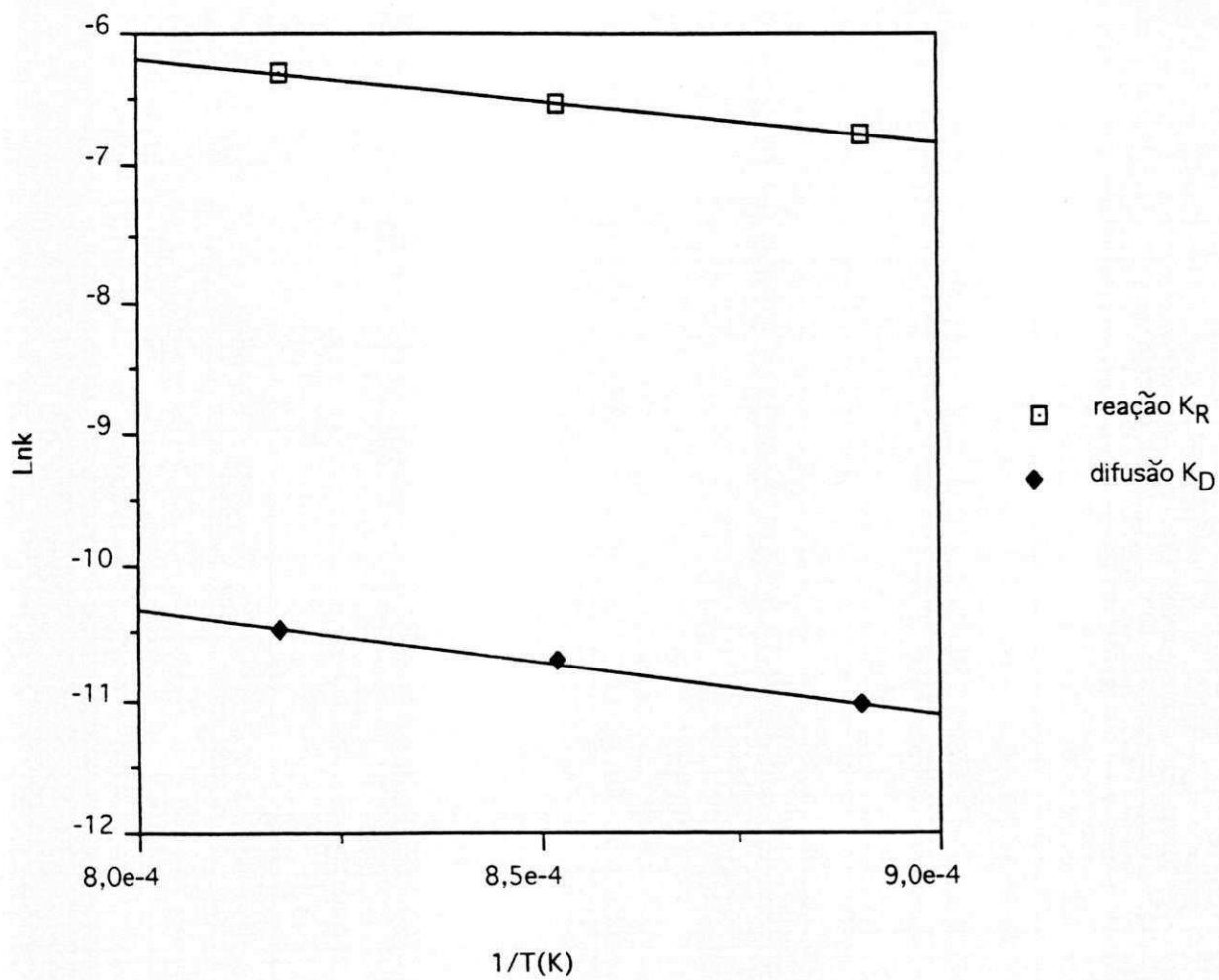


Figure 12 : Influência da temperatura sobre as constantes de velocidade

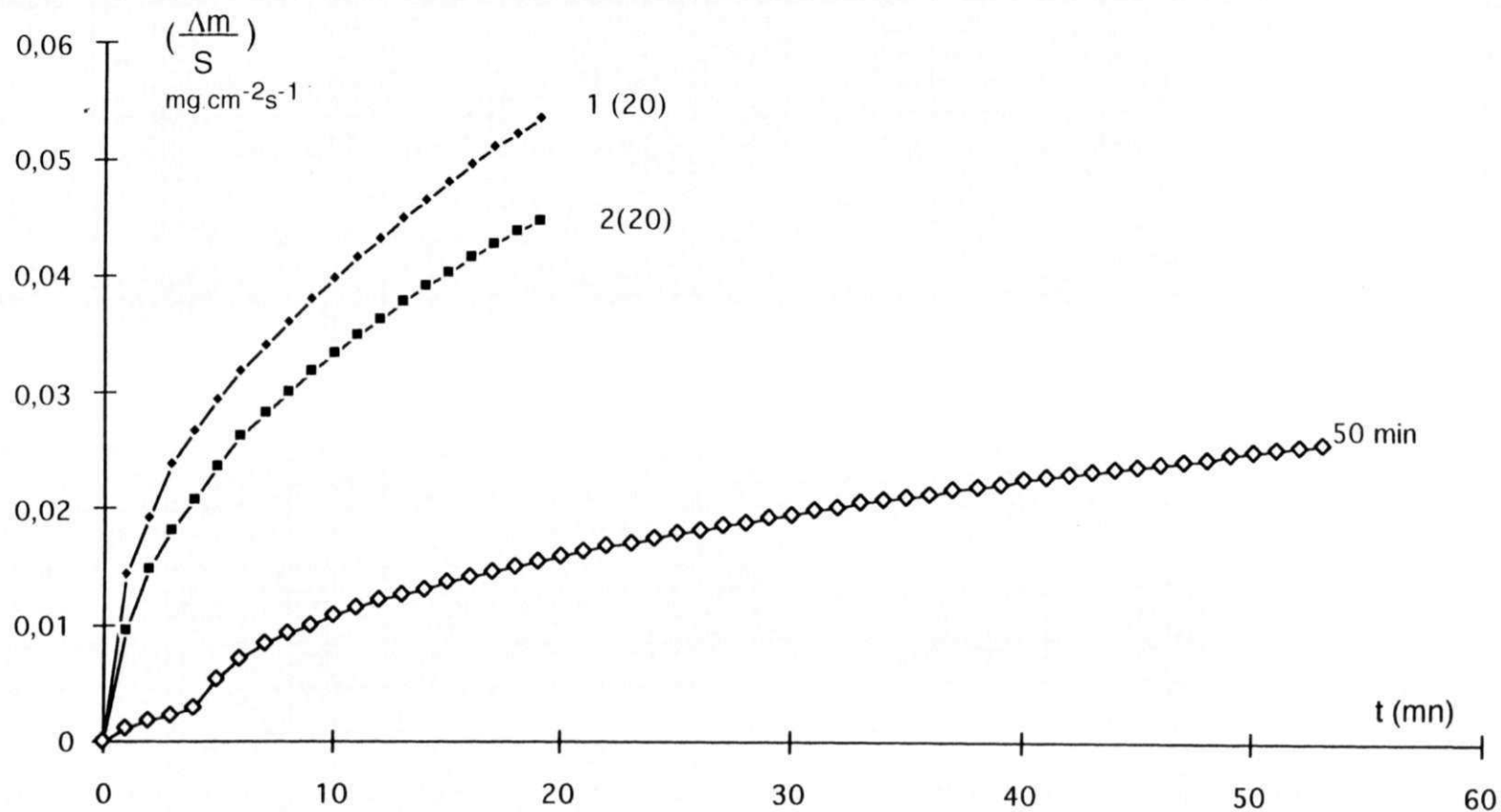


Fig. 1.3 Cinétique d'oxydation dans un mélange oxygène-vapeur d'eau (850 °C)

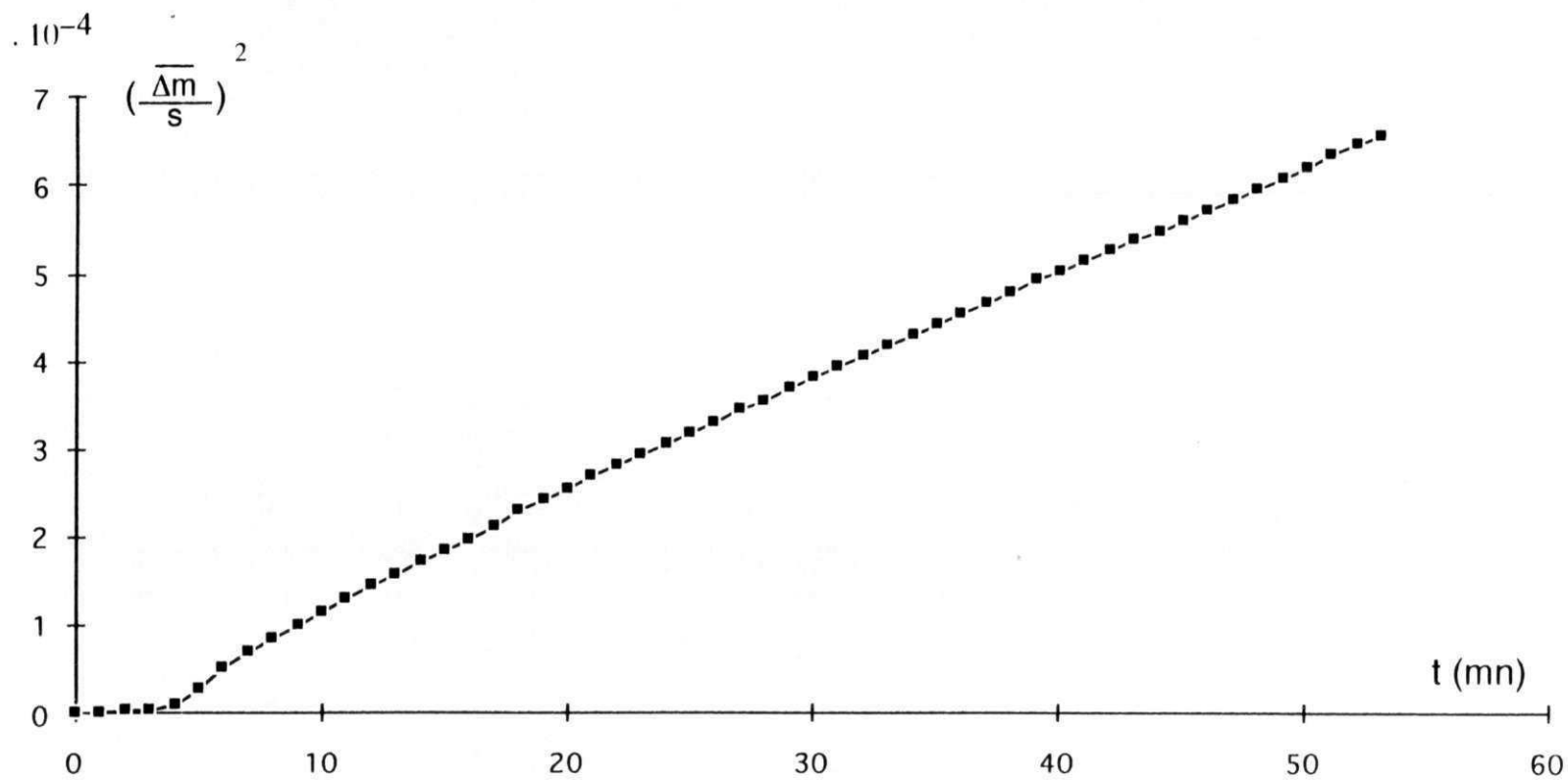


Fig. 14 curva de oxidação em uma mistura oxigênio-vapor d'agua (850°C)

é aproximadamente dez vezes mais elevada (fig. 14).

	$k_D \times 10^5 \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}^2\text{.min}^{-1}$
O ₂ /H ₂ O (50 min)	1,59
Ar/H ₂ O	1,62

Tabela 3: Comparação das constantes de velocidade parabólica das cinéticas obtidas à 850°C em função da atmosfera.

Comparando efetivamente as duas isotermas correspondentes (fig. 15), observa-se, exceto o acidente já citado no caso da cinética obtida sob O₂/H₂O, uma velocidade parabólica ligeiramente mais fraca que aquela observada no caso da mistura Ar/H₂O.

C - INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DA AMOSTRA

A comparação das curvas obtidas a 850°C sob Ar/H₂O para as espessuras de 1 e 2mm indica um comportamento comparável (fig.16). A cinética é no entanto mais rápida no caso da menor espessura, sobretudo na parte linear da camada (cf tabela 4).

Epaisseur du métal	$k_R \times 10^3 \text{ mg.cm}^{-2}\text{.min}^{-1}$	$k_D \times 10^5 \text{ (mg.cm}^{-2}\text{)}^2\text{.min}^{-1}$
1 mm	1,2	1,59
2 mm	1,1	1,58

Tabela 4: Comparação das constantes de velocidade obtidas com as duas espessuras das amostras.

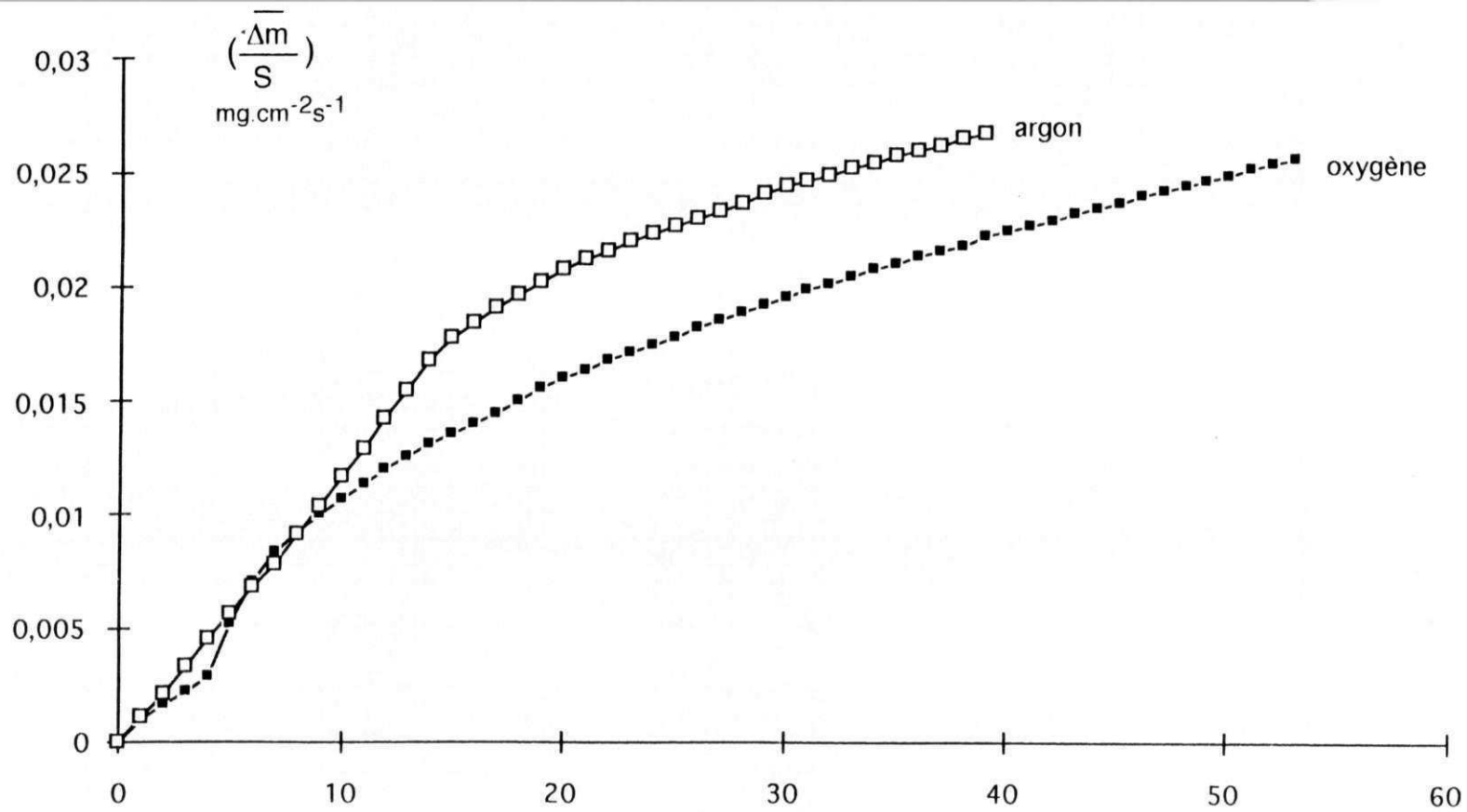


Fig.15 Cinética de oxidação em misturas argônio-vapor d'agua e oxigênio vapor d'agua (850 °C)

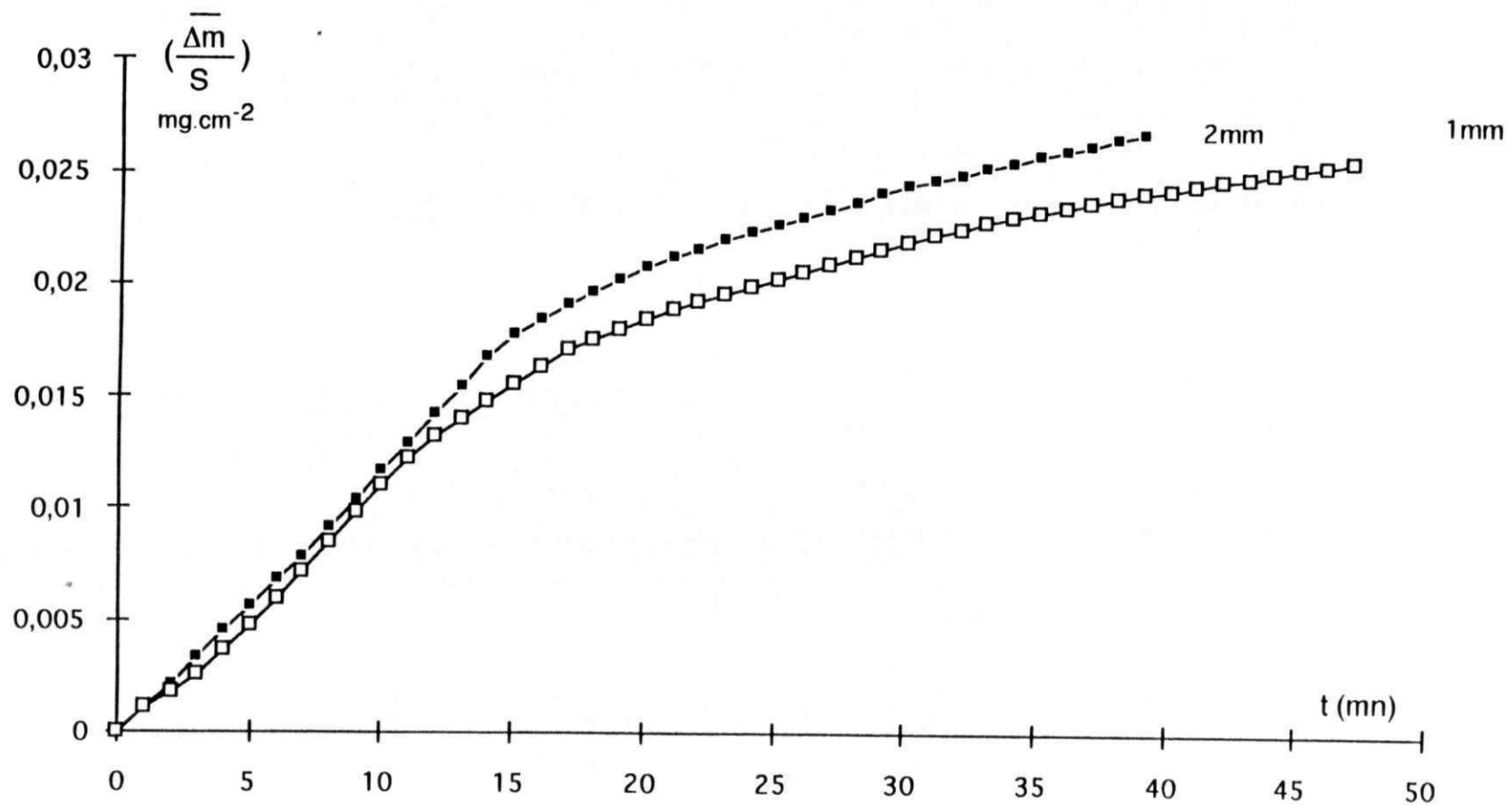


Fig. 16 curvas de oxidação em uma mistura argônio-vapor d'água (850 °C)

CAPITULO IV**CARACTERIZAÇÃO DOS OXIDOS****A - MORFOLOGIA****1) Macrografia**

As macrografias das figuras 17 e 18 realizadas com as amostras oxidadas a 850°C respectivamente em Ar/H₂O e O₂/H₂O evidenciam uma granulação mais fina da camada de óxido obtida em presença de oxigênio (fig. 18a) assim como sua fragilidade e sua péssima aderência ao metal (fig. 18b). O óxido formado em presença de argônio é mais aderente e apresenta uma cristalização muito mais grosseira.

Quando se observa o aspecto obtido sob Ar/H₂O a 900°C (fig. 19), constata-se que os grãos são menos desenvolvidos que a 850°C. Isto pode sem dúvida se explicar a partir do diagrama TTT. Na verdade, a 850°C a velocidade de germinação é pequena enquanto que o crescimento dos germes por difusão é grande. Ao contrário, a 900°C, a velocidade de germinação é mais elevada enquanto que o crescimento dos germes é mais fraco.

O aumento da espessura inicial do metal de um fator 2 das amostras obtidas a 850°C sob Ar/H₂O (fig. 17 e 20) proporciona a formação de uma dupla película de óxido para a espessura maior (2 mm). Entretanto, observa-se ao contato da atmosfera uma película com grãos finos, de mesmo aspecto que aquela observada para as amostras oxidadas sob oxigênio/vapor d'água, relativamente aderente sobre as arestas das amostras enquanto que ela se fissa no centro das grandes superfícies. Sob esta película fina alguns cristais de tamanho relativamente importante (fig 20b) e idênticos a aqueles observados na figura 17, são visíveis.

2) Micrografia Ótica

Algumas fissuras intragranulares e intergranulares aparecem sobre as superfícies das amostras tratadas a 850°C sob Ar/H₂O (fig. 21a e b), assim como alguns cristais poligonais (fig. 21c). Em um aumento mais forte, os cristais bem discerníveis e entrelaçados uns aos outros apresentam o aspecto poligonal já citados no caso onde a mistura contém argônio. Ao contrário, em presença de oxigênio, observa-se o aspecto vítreo da superfície do óxido que parece fissurada à periferia da zona que poderia corresponder aos contornos de grãos (fig.22).

Este aspecto vítreo é reencontrado bem nitidamente sobre a face interna da película como mostra a figura 23 (a e b). Sobre a superfície do metal subjacente,

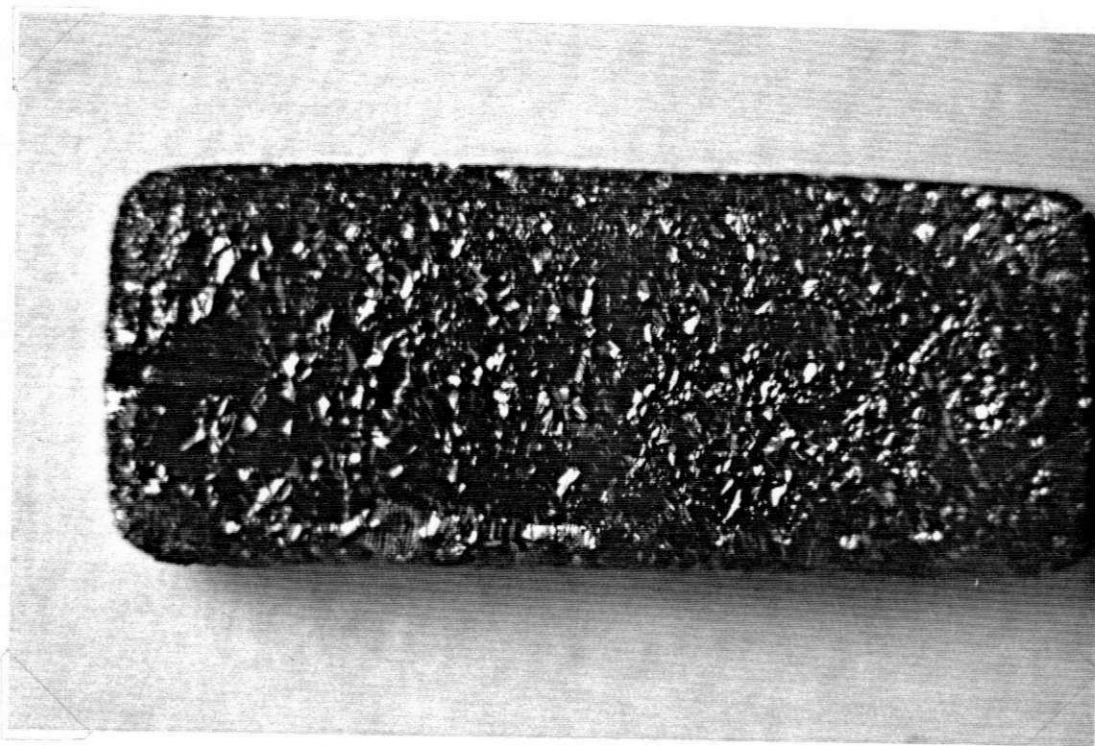
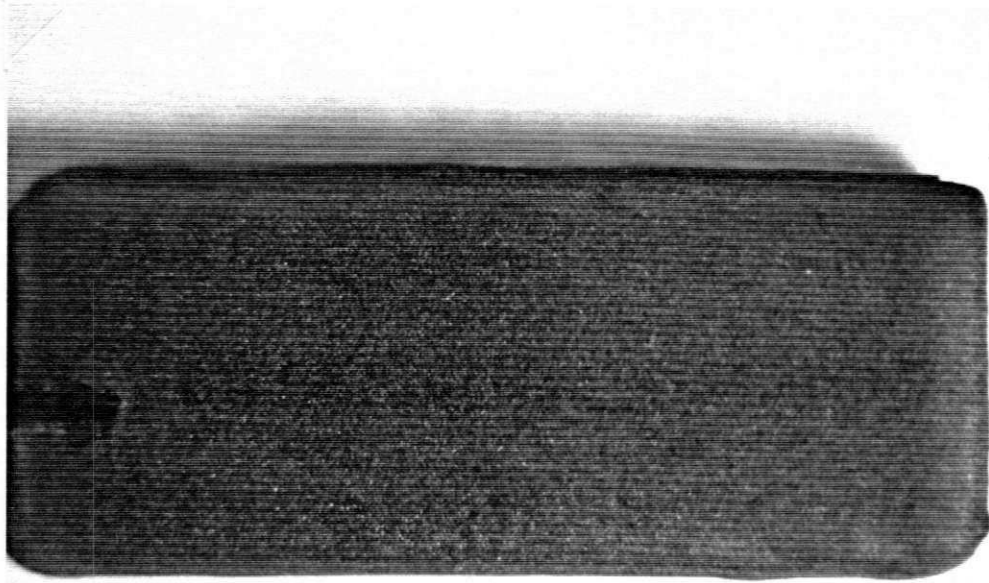
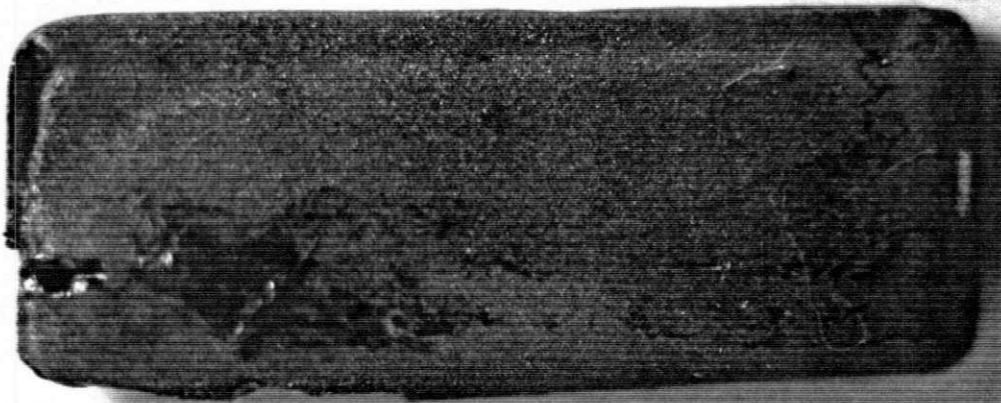


Figura 17: Amostra oxidada a 850°C - Ar /H₂O -1 mm. G x 8.



(a)



(b)

Figura 18: Amostra oxidada a 850°C - O₂/H₂O - 1mm. (a) 20 min (b) 50 min. G x 8.

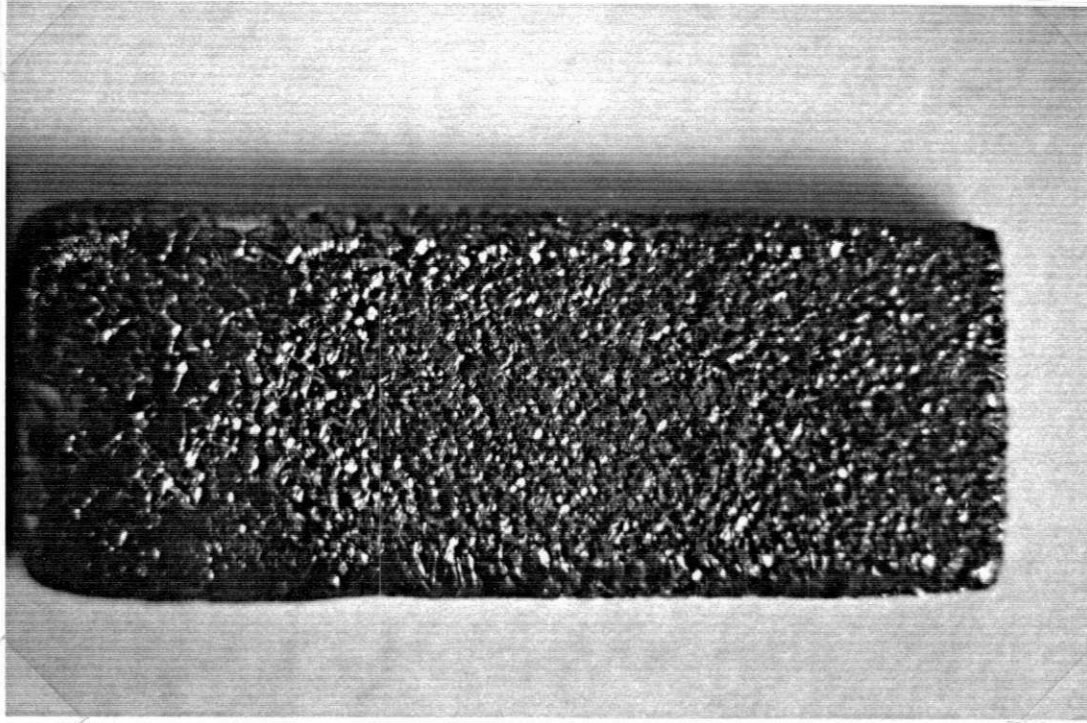


Figura 19: Amostra oxidada a 900°C - Ar /H₂O - 1 mm. G x 8.

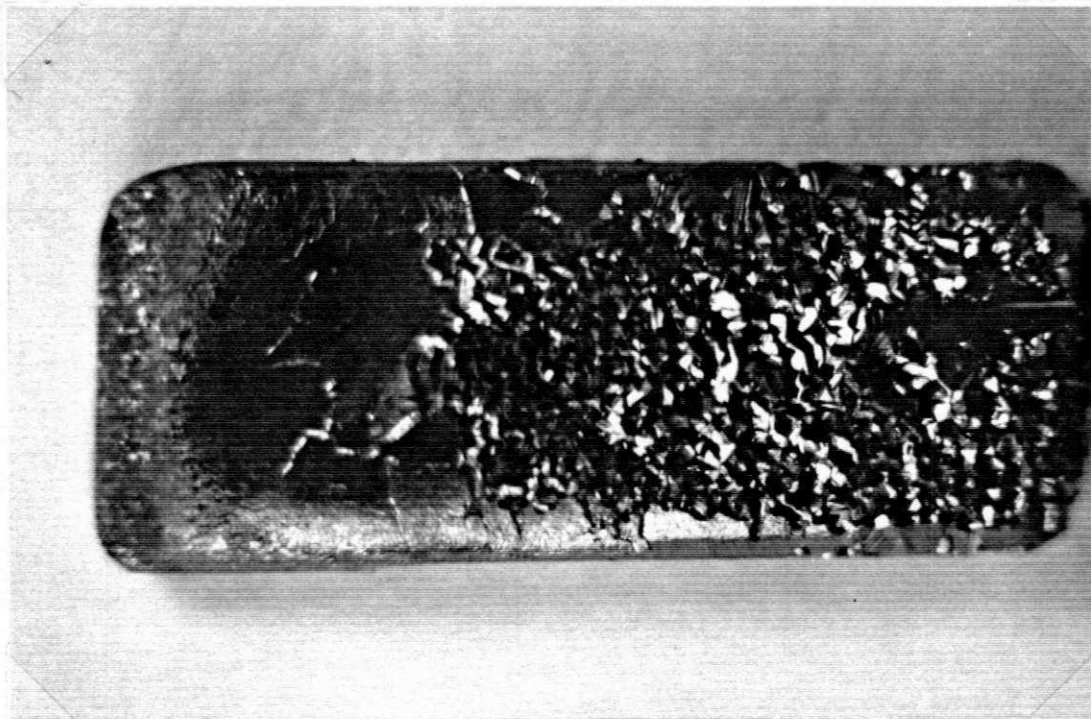
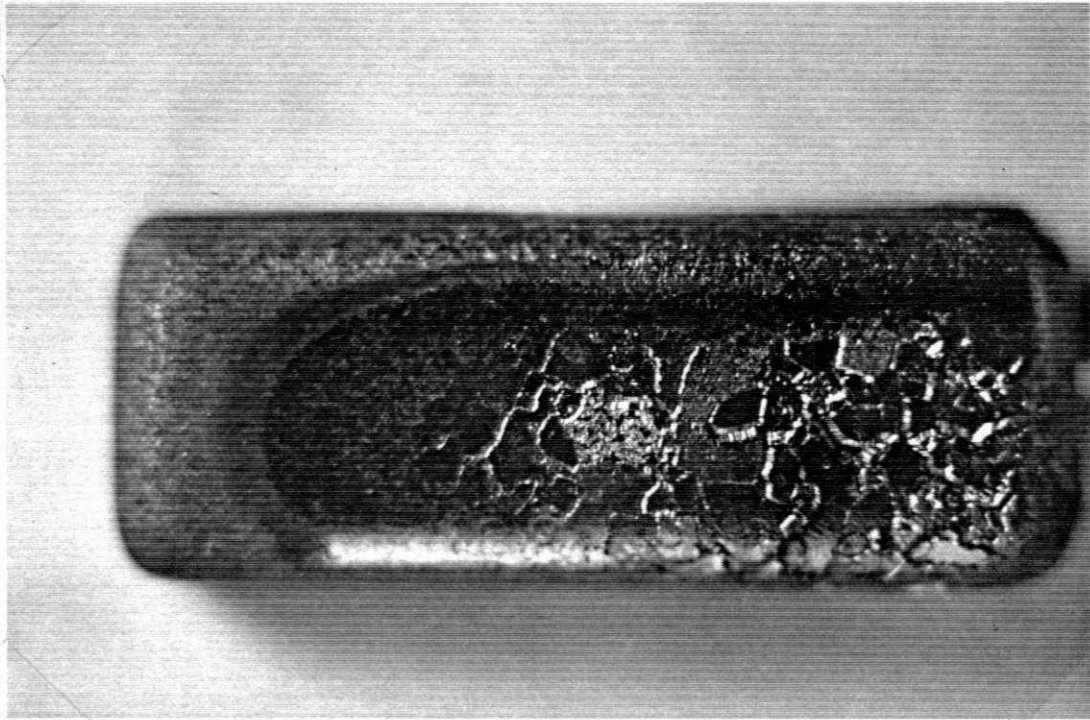
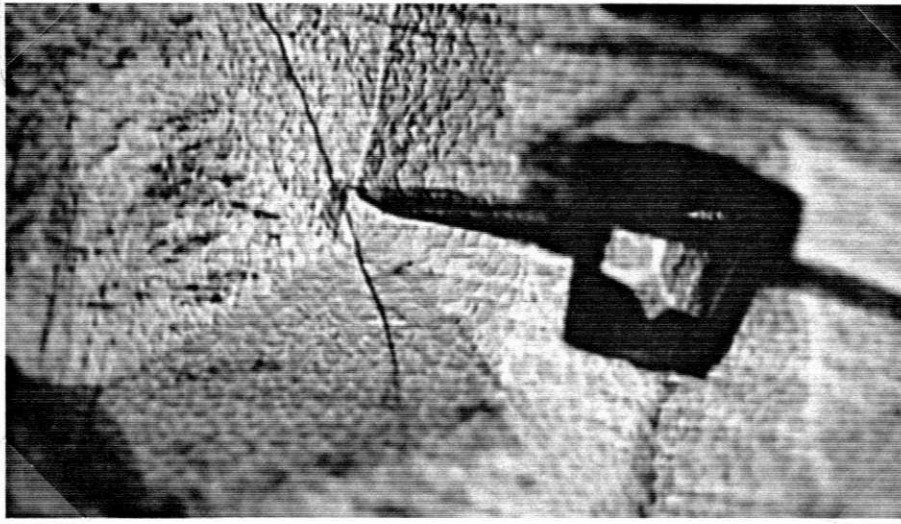
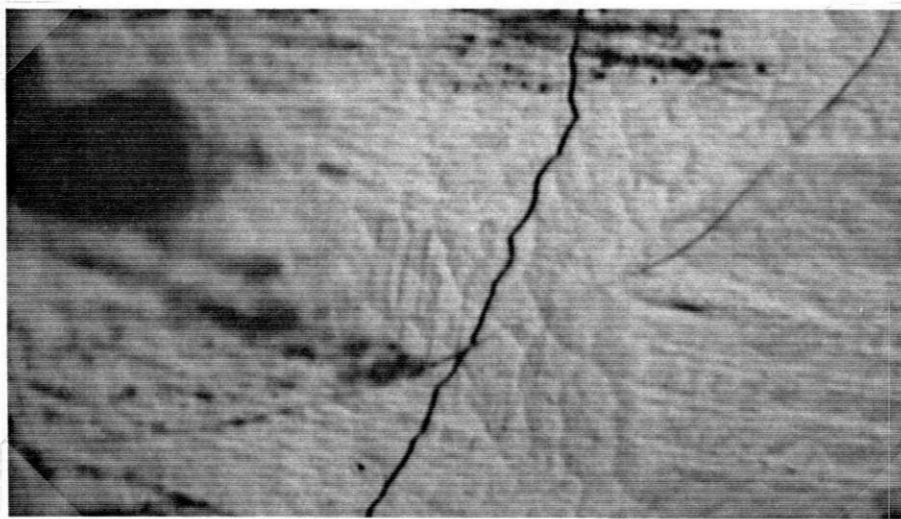


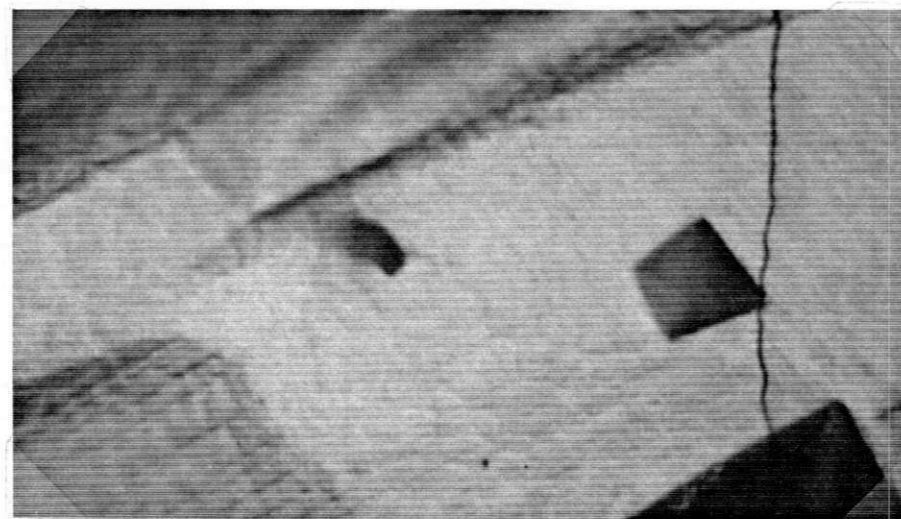
Figura 20: Amostra oxidada a 850°C - Ar /H₂O - 2 mm. G x 8.



(a)

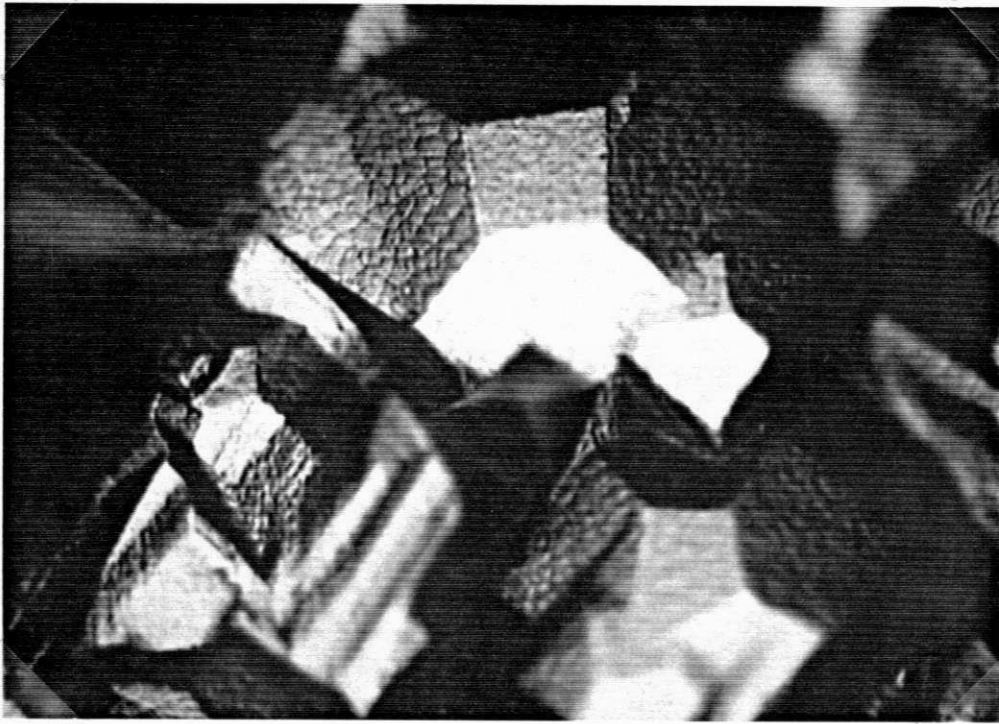


(b)

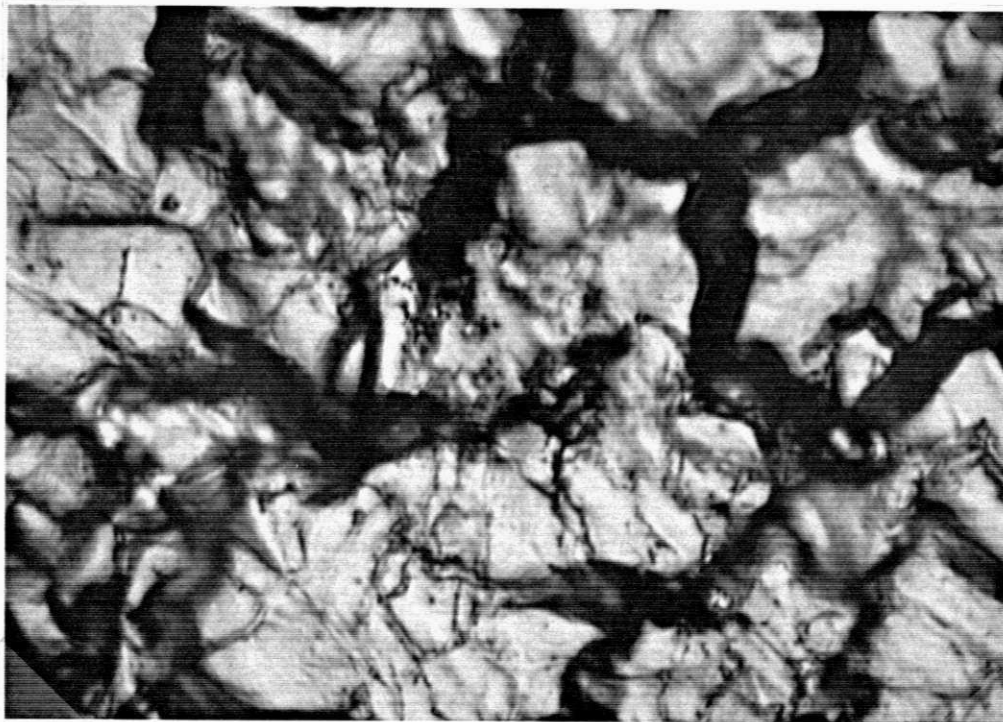


(c)

Figura 21 : Superfície externa do óxido a 850°C - Ar₂/H₂O - 1 mm. (a) et (c) G x 20 (b)



(a)

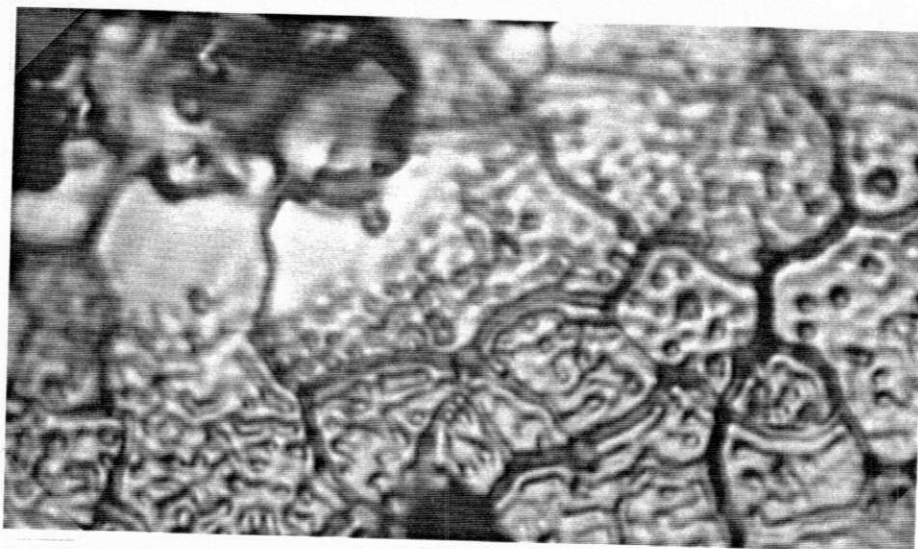


(b)

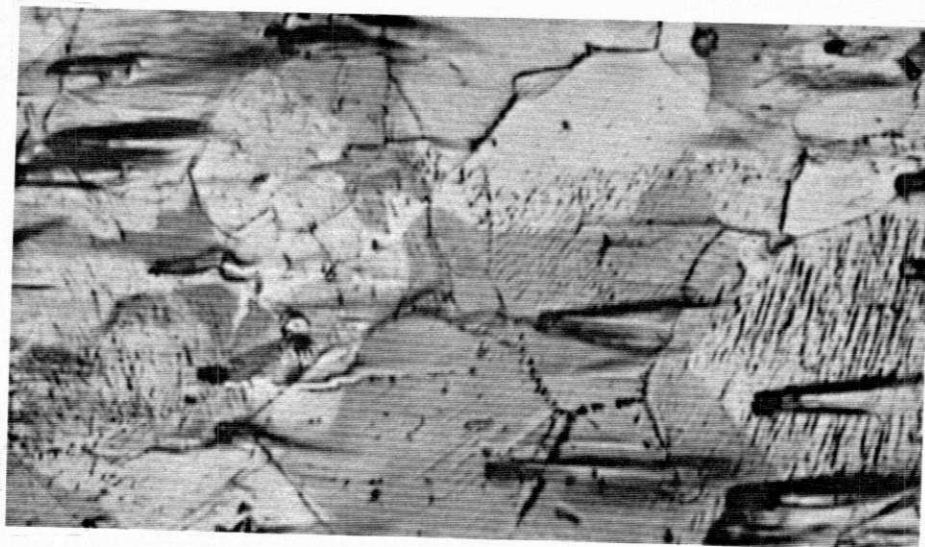
Figura 22: Superfície externa do óxido.50min. (a) 850°C Ar / H₂O-1mm- 50 min
(b)850° CO₂/H₂O-1 mm - 20 min. G x 50



(a)



(b)



(c)

Figura 23 : Oxidação efetuada a 850°C - O₂/H₂O - 1 mm - 20 min. (a) Superfície interna da película de óxido G x 50 (b) Superfície interna da película de óxido G x 20 (c) Superfície externa do metal G x 20.

observa-se porosidades alinhadas segundo os contornos de grãos (fig. 23c). Os grãos, relativamente visíveis, têm uma dimensão vizinha daquela dos grãos observados sobre o óxido, o que mostra bem a influência do metal subjacente e sua microestrutura na formação do óxido.

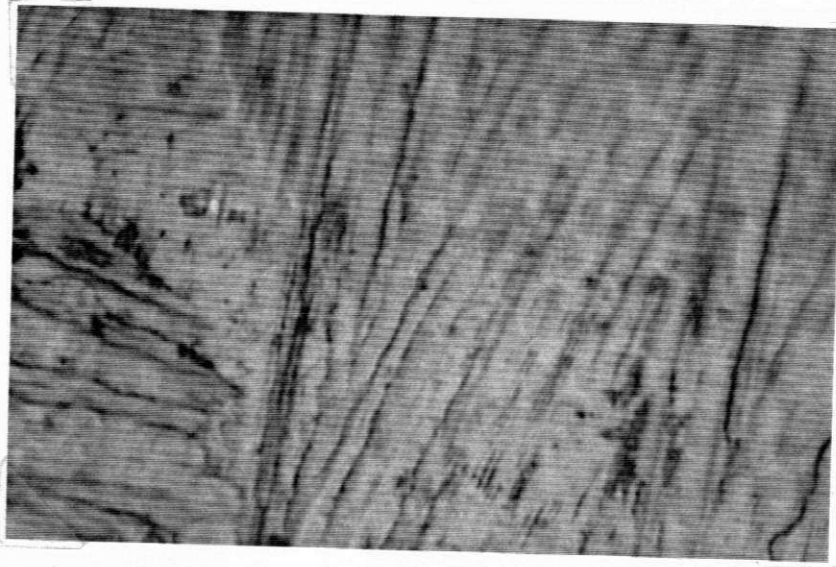
A influência da temperatura, quando passa-se de 850°C a 900°C e a 950°C, manifesta-se sob Ar/vapor d'água por uma evolução do aspecto da superfície externa do óxido já que passa-se de uma cristalização bem desenvolvida a uma microestrutura apresentando um aspecto lamelar bem próximo daquele observado quando de uma transformação martensítica ou bainítica. Esta evolução surge no domínio de temperatura da phase Fe₃O₄ (fig. 24 a, b, c, d).

3) Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V).

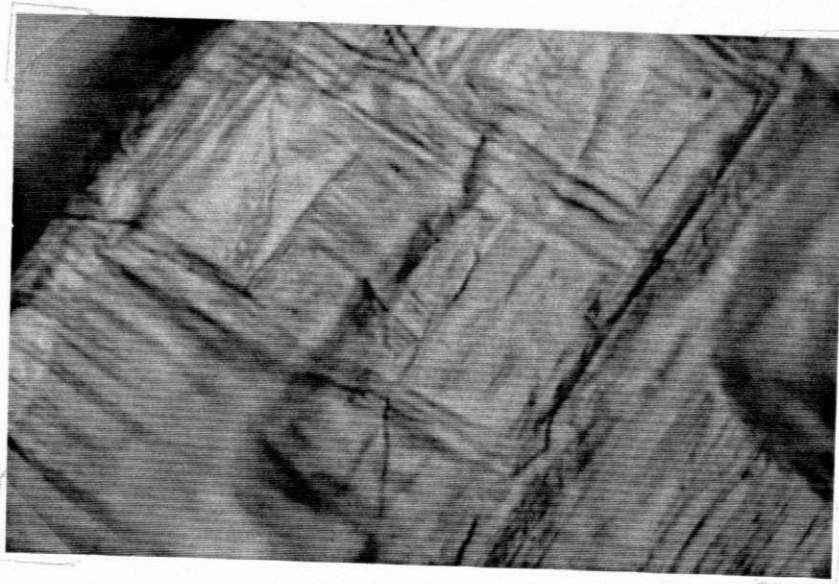
A 850°C sob Ar/ vapor d'água, observa-se sobre a superfície interna do óxido que foi descolado do substrato, alguns grãos poligonais de tamanho irregular, provavelmente em relação com o tamanho dos grãos do metal subjacente (fig. 26). As seções polidas indicam que a interface metal/óxido é regular (fig. 26b) e deixam aparecer na parte metálica (fig. 26c) algumas manchas, tendo provavelmente como origem porosidades fechadas.

A superfície interna da camada do óxido formado a 850°C sob oxigênio/Vapor d'água durante 20 minutos, tem um aspecto totalmente diferente daquele observado na figura 26 no caso da atmosfera Ar/vapor d'água. Com um pequeno aumento, observa-se uma segregação de poros ao longo das arestas da amostra, que ocorre em um alinhamento de cavidades ao longo da interface metal/óxido (fig. 27). Regiões esbranquiçadas são mostradas em certos lugares a pequeno aumento. Nota-se na figura 28, que mesmo onde estas regiões não aparecem, cavidades de diferentes diâmetros e de forma arredonda são visíveis. Evidenciando a microestrutura destas zonas "esbranquiçadas" a um maior aumento (fig. 29) observa-se figuras geométricas como labirinto, centradas sobre pontos triplos e apresentando um aspecto vítreo que lembra aquele observado anteriormente nas mesmas condições de oxidação (fig. 22 e 23). As linha "brancas" correspondem provavelmente aos pontos de contato do óxido com o metal, as zonas côncavas representando as zonas onde não havia mais contato entre o óxido e o metal. A observação de uma fratura desta película do óxido (fig. 30) confirma a fragilidade do óxido formado nestas condições.

À temperatura mais elevada (950°C sob Argônio /vapor d'água), observa-se a presença de duas camadas de óxido à superfície da amostra oxidada (fig. 31). Uma camada externa, pouco aderente e com grãos finos, onde o aspecto é muito próximo daquele da película de óxido é observada sob oxigênio/vapor d'água a 20 minutos de oxidação (fig. 26). Vê-se uma segunda camada, interna, muito aderente ao substrato (fig. 31a) onde observa-se a grandes aumentos (16000) algumas porosidades filiformes (fig.

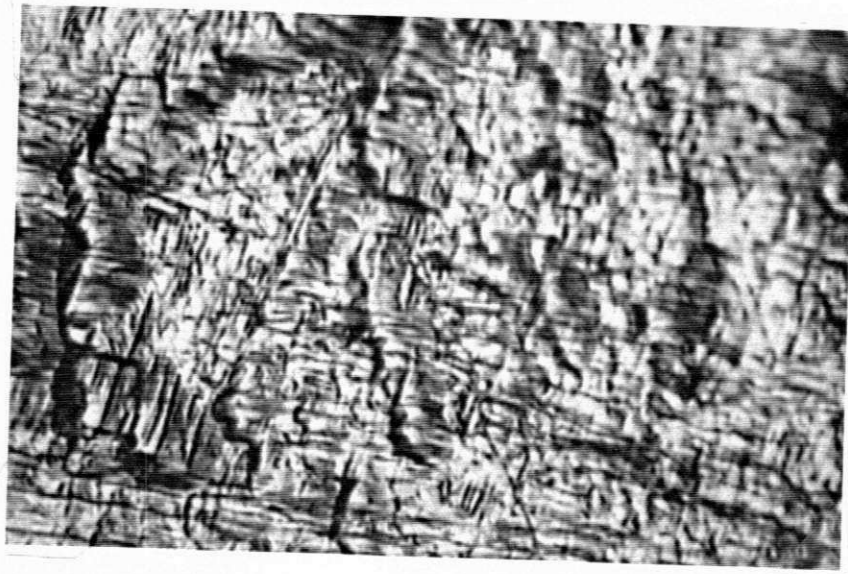


(a)

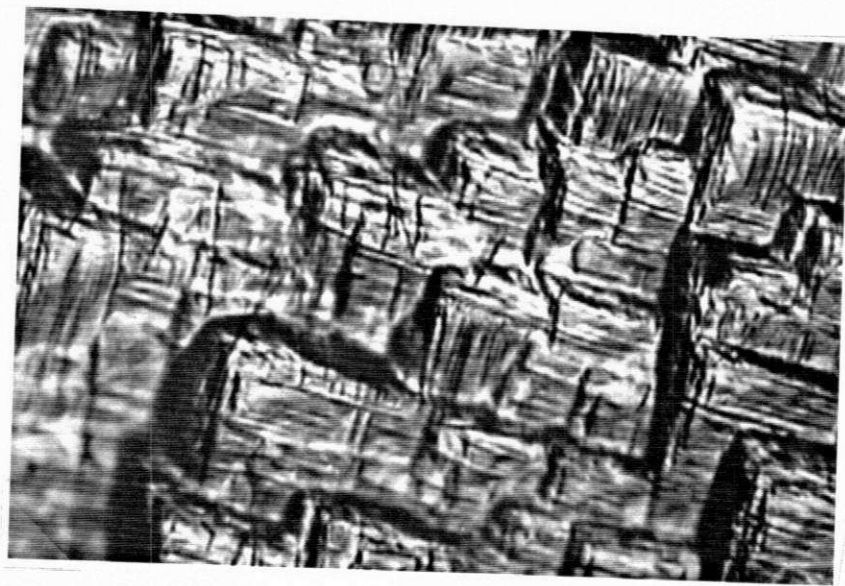


(b)

Figura 24 a et b: Superfície externa do óxido a 900°C - Ar₂/H₂O - 1 mm. G x 50.

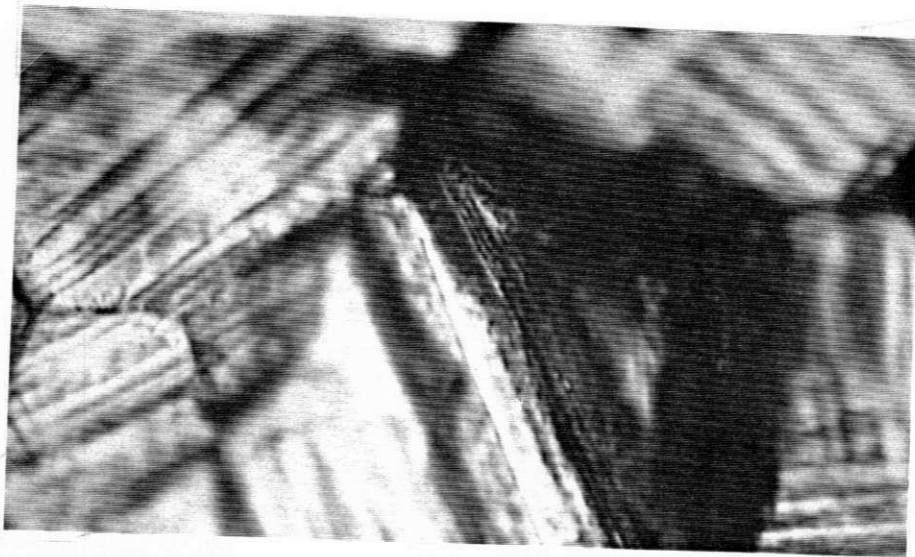


(c)

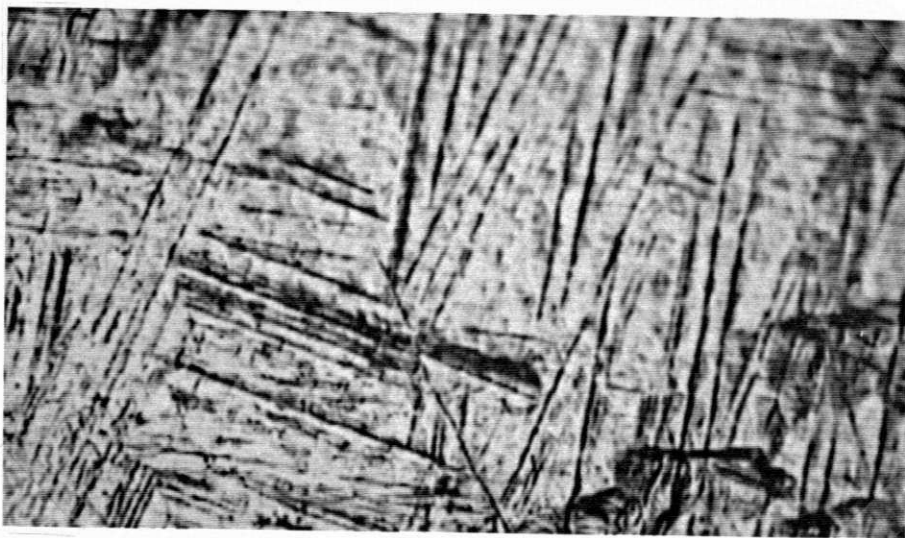


(d)

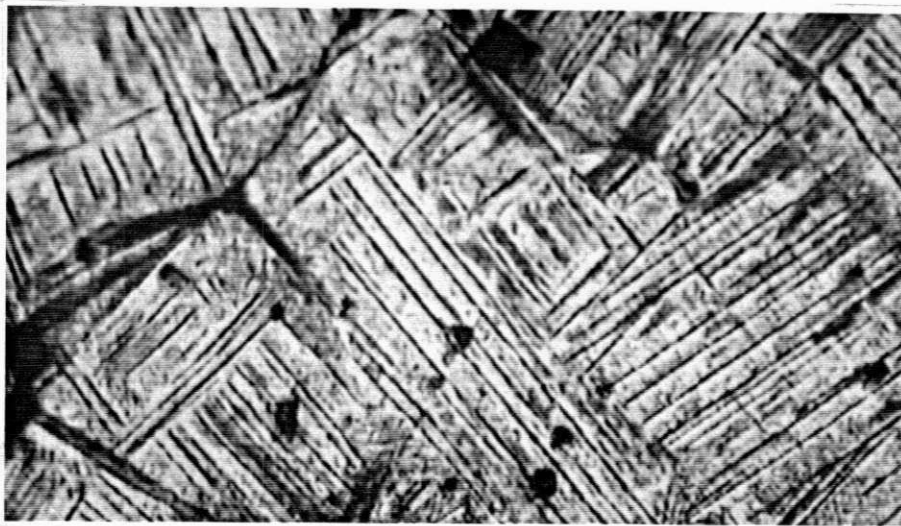
Figura 2) c et d: Superfície externa do óxido a 900°C - Ar/H₂O - 1 mm. G x 20.



(a)



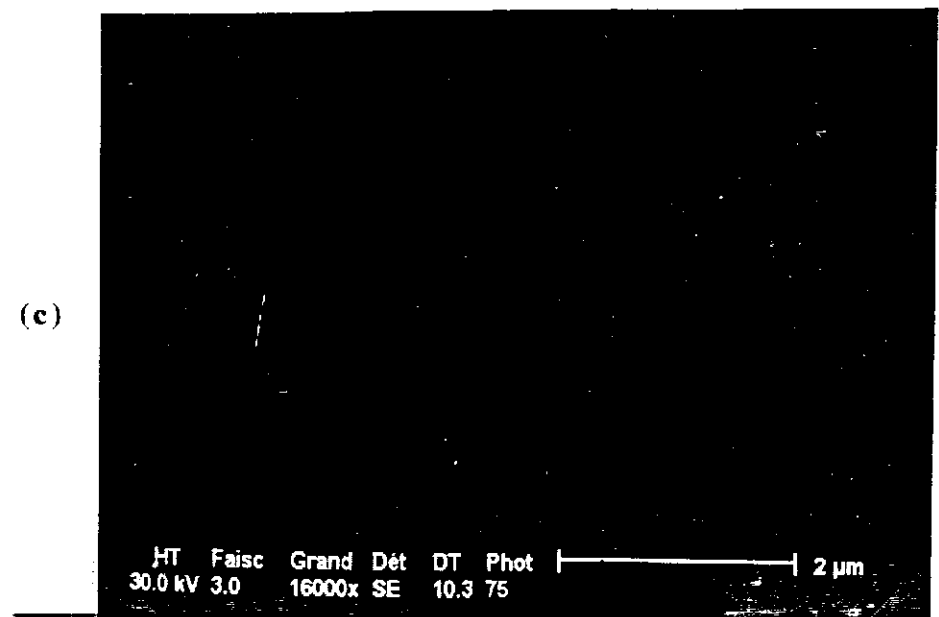
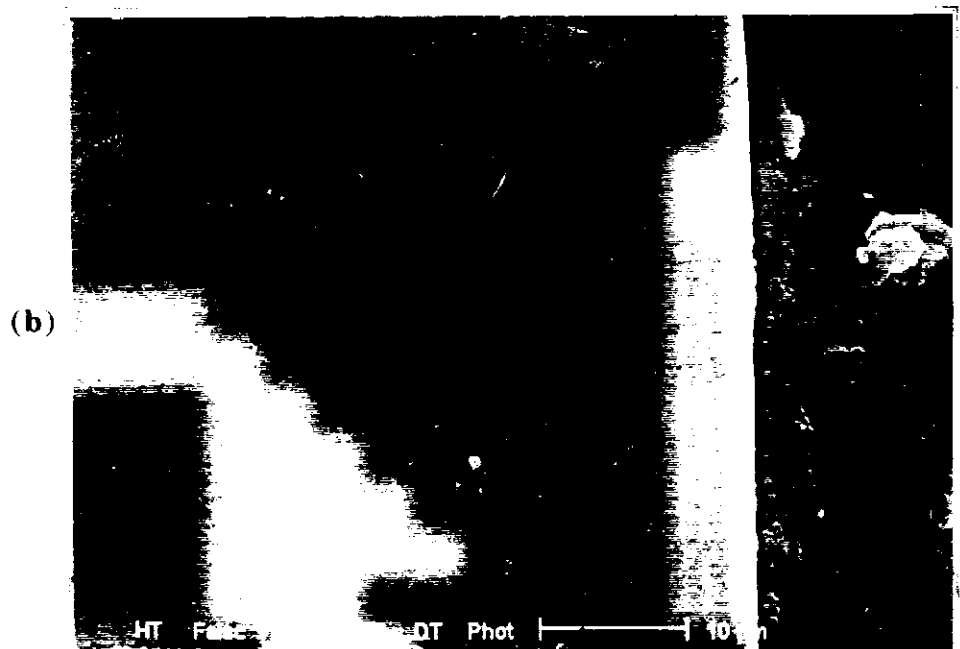
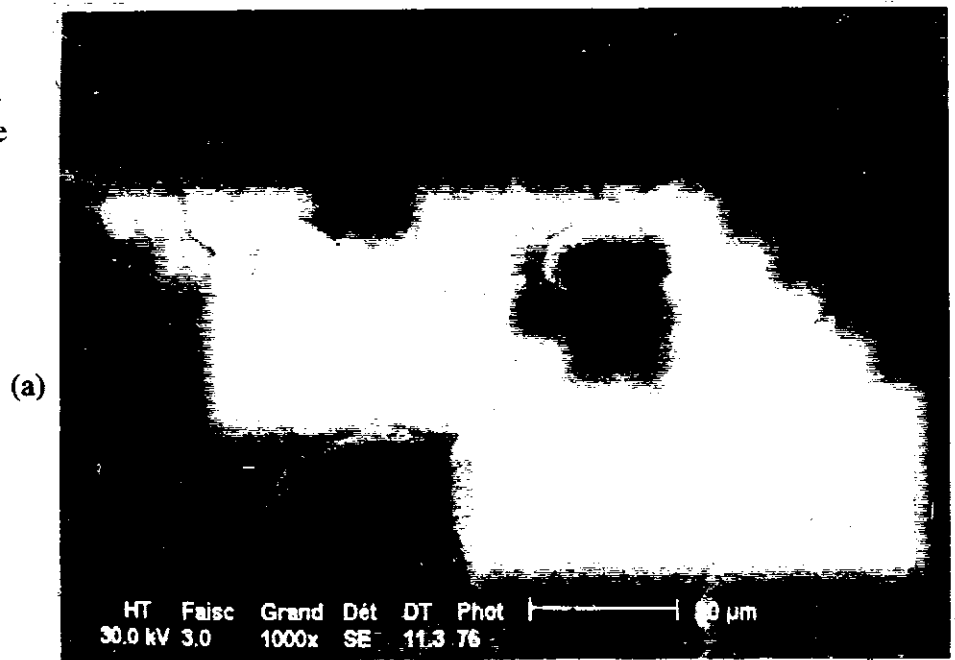
(b)



(c)

Figura 25: Superfície externa do óxido a 950°C - Ar /H₂O - 1mm. (a) G x 50. (b) G x 20 et (c) G x 10.

Figura 26 : Oxidação realizada a 850°C - Ar/H₂O- 1 mm -M.E.B.(a) Superfície interna do óxido, (b) seção polida da interface metal/óxido (c) seção polida do metal.



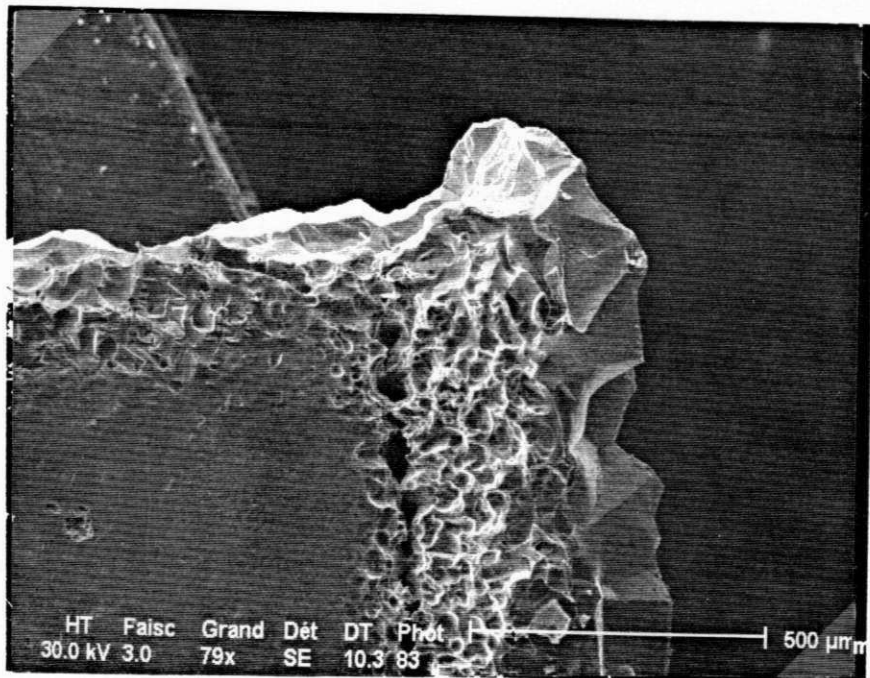
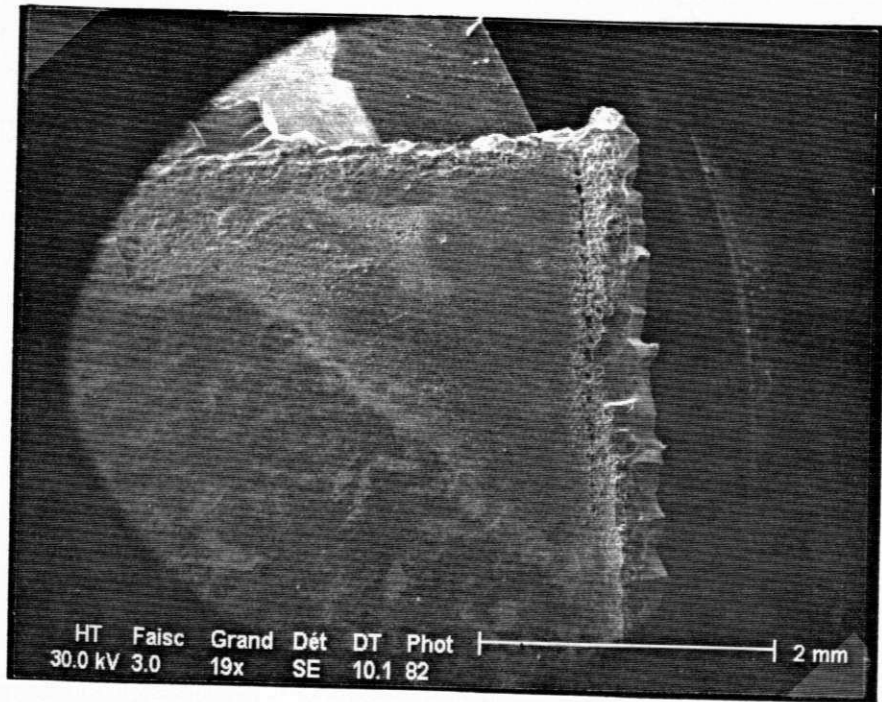


Figure 27: Superfície interna do óxido a 850°C (M.E.B.) O₂/H₂O - 20 min - 1 mm.

Figura 28: Superfície interna do óxido a 850°C (M.E.B.)
O₂/H₂O - 20 min - 1 mm.
Presença de zonas "brancas" em determinadas regiões, com um pequeno aumento

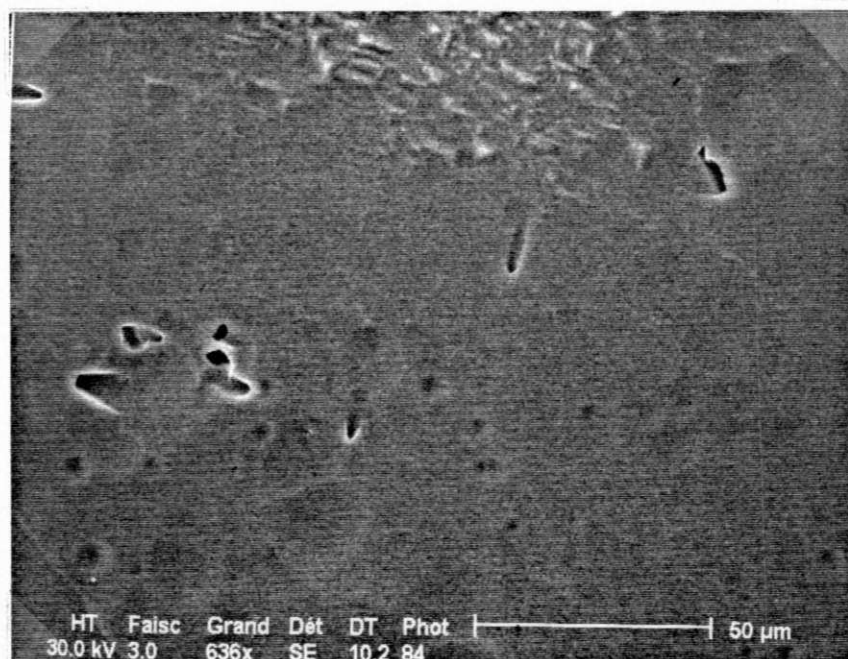
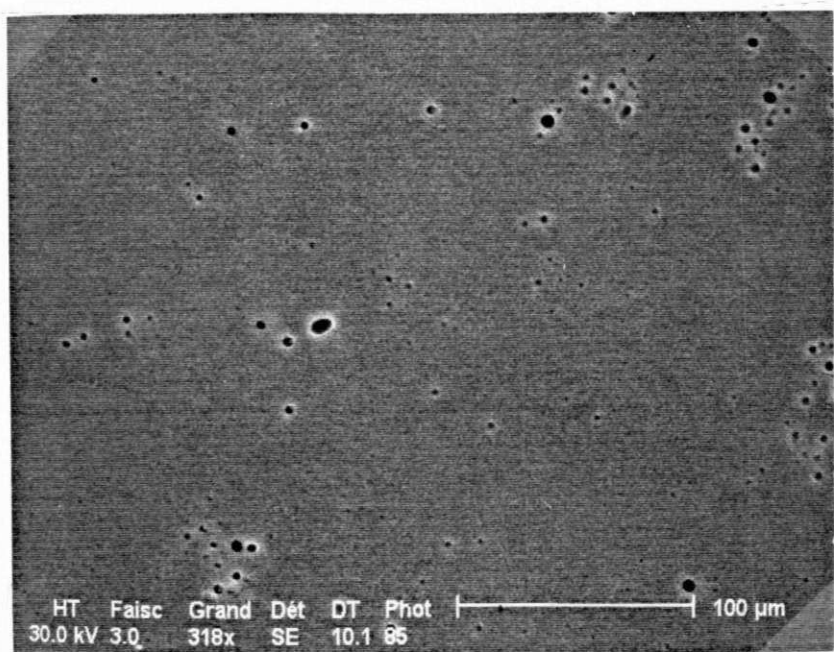
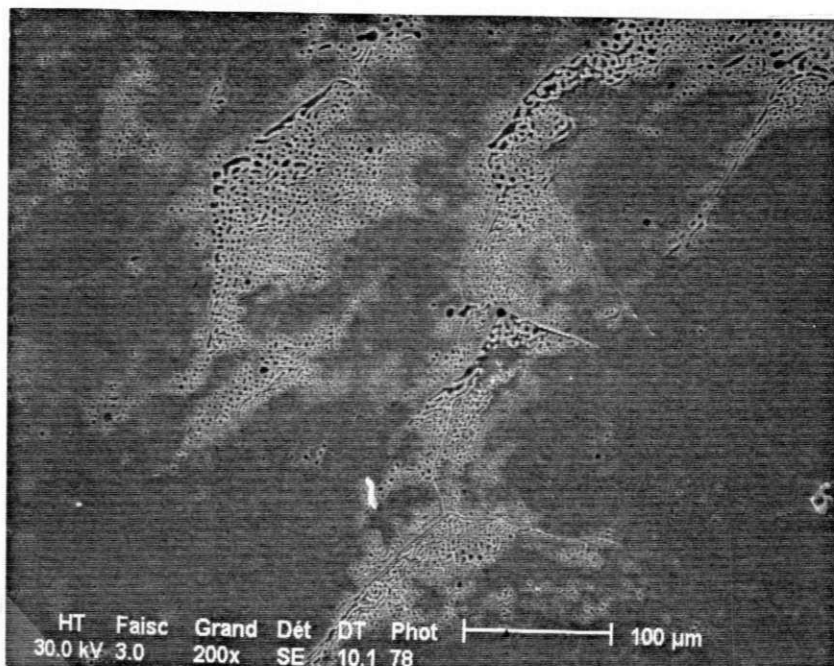


Figura 29 : Superfície interna do óxido a 850°C (M.E.B.)
O₂/H₂O - 20 min - 1 mm.
Presença de fissuras geométricas em pontos triplos.

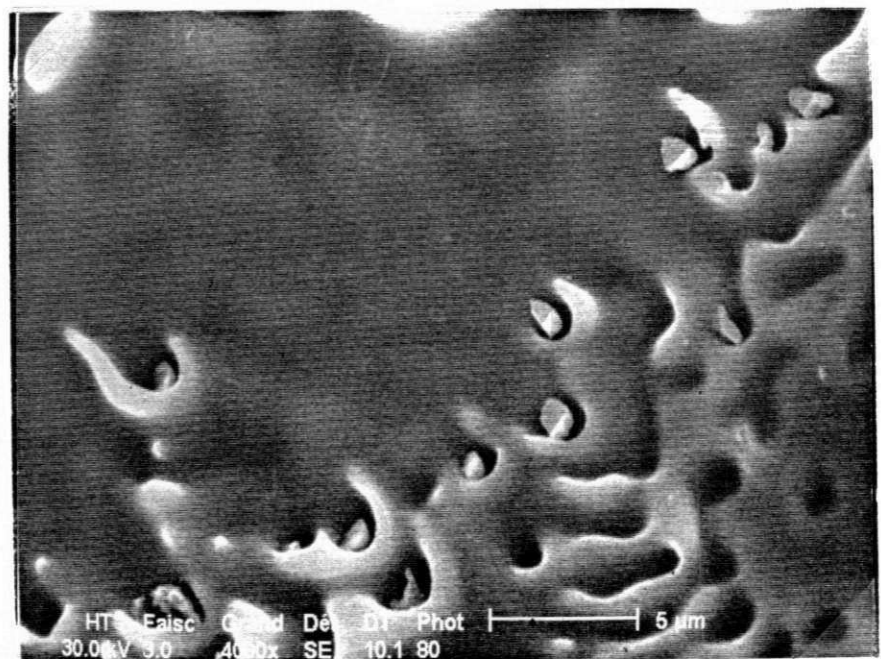
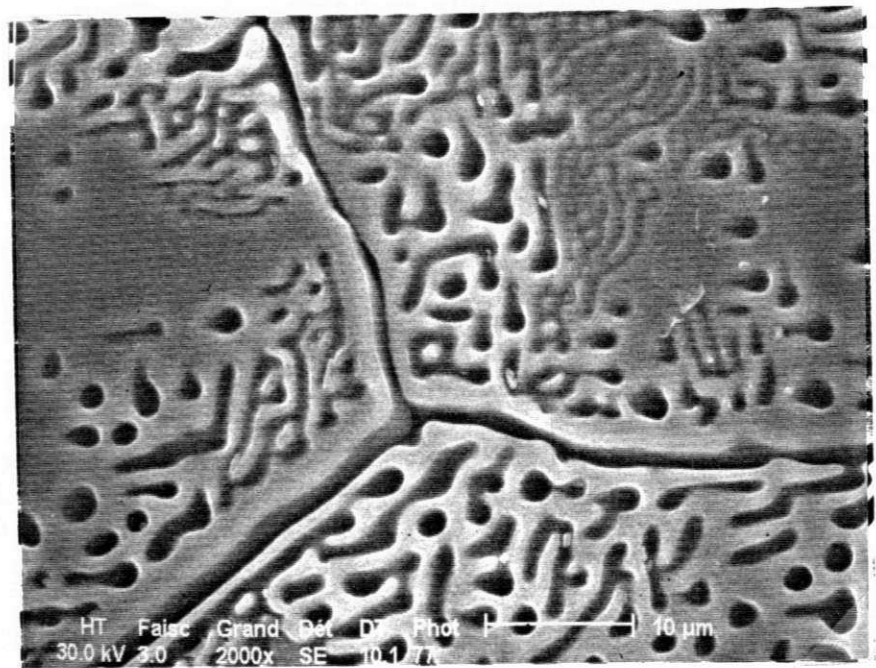
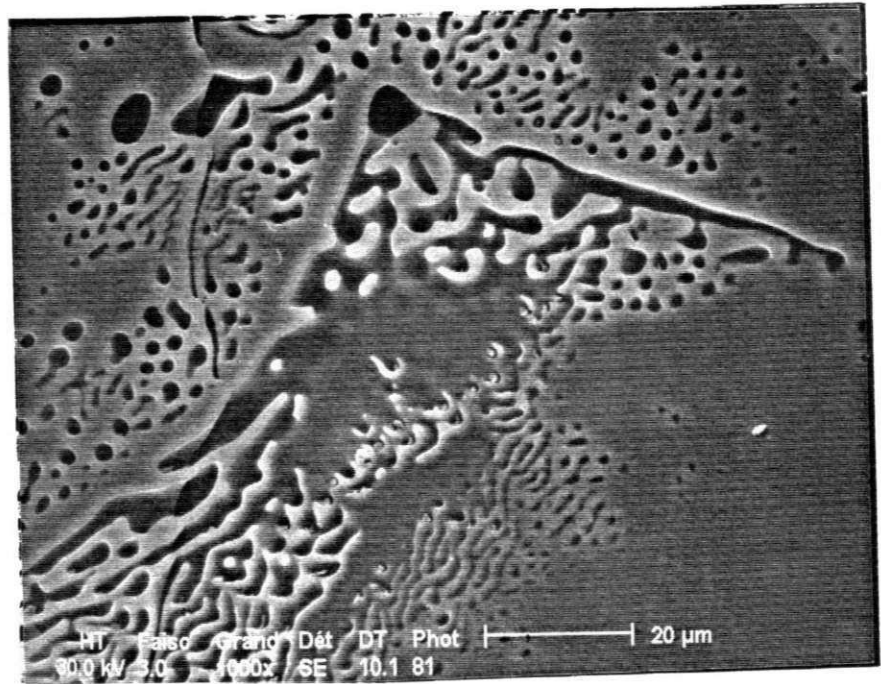
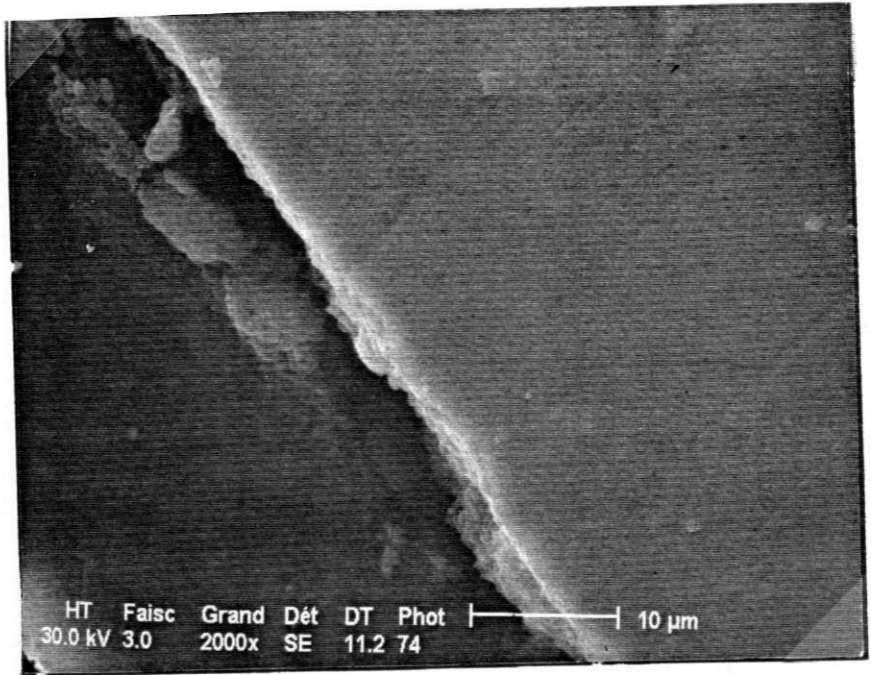
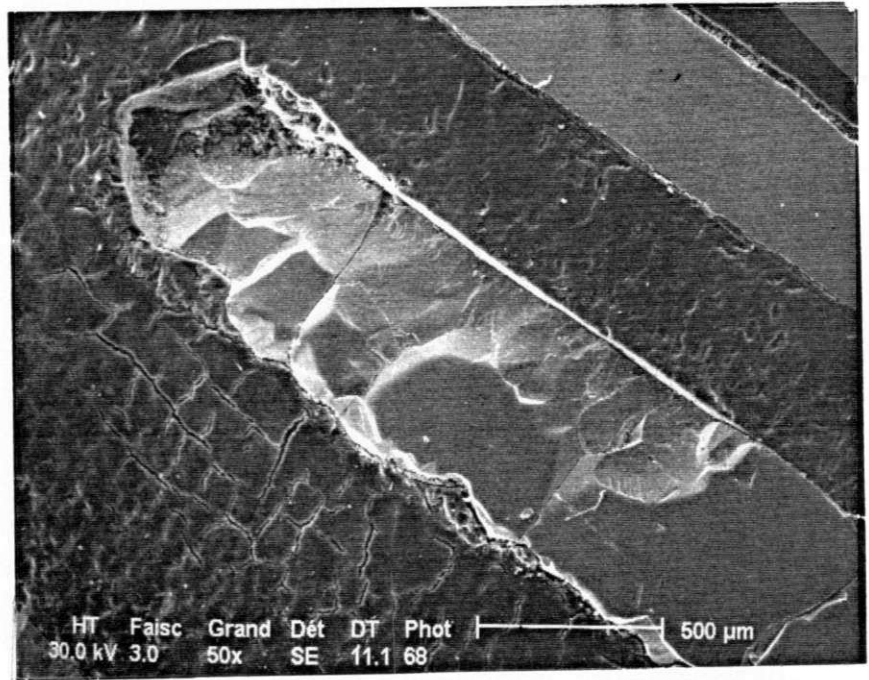


Figura 30: Seção polida da amostra a 850° (M.E.B.) O₂/H₂O - 20 min - 1mm. (a) Seção polida da interface metal/óxido. (b) e (c) camada de óxido fraturada.

(a)



(b)



(c)

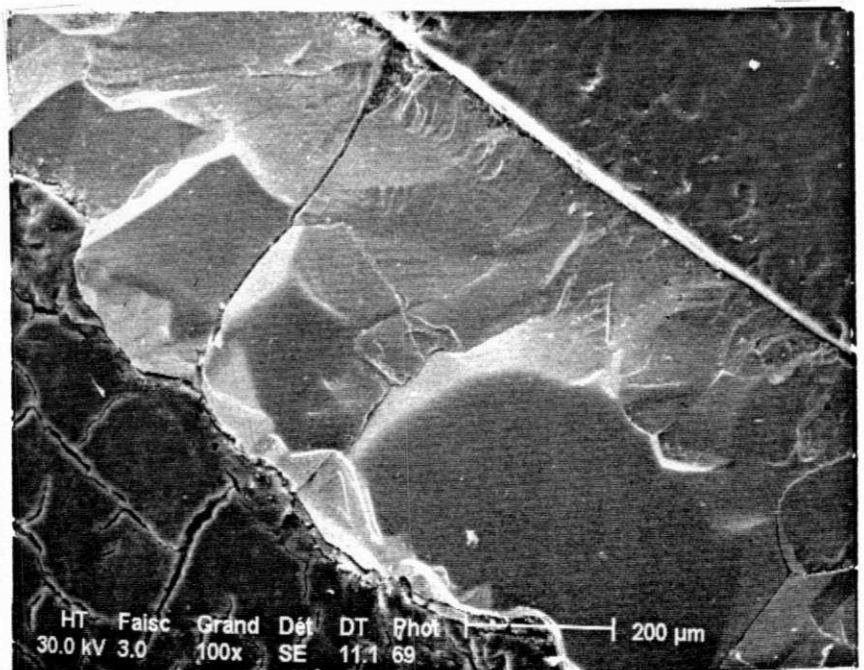
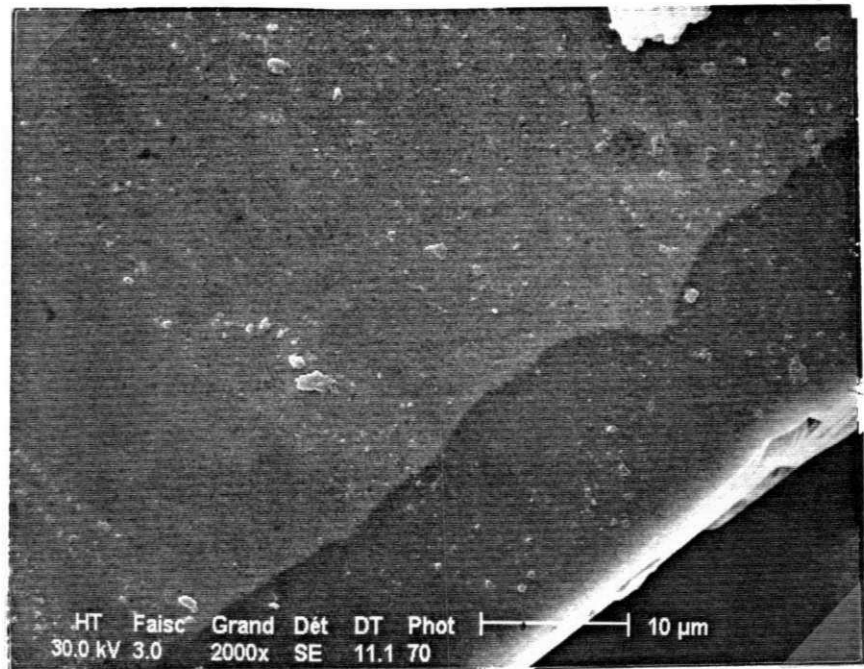
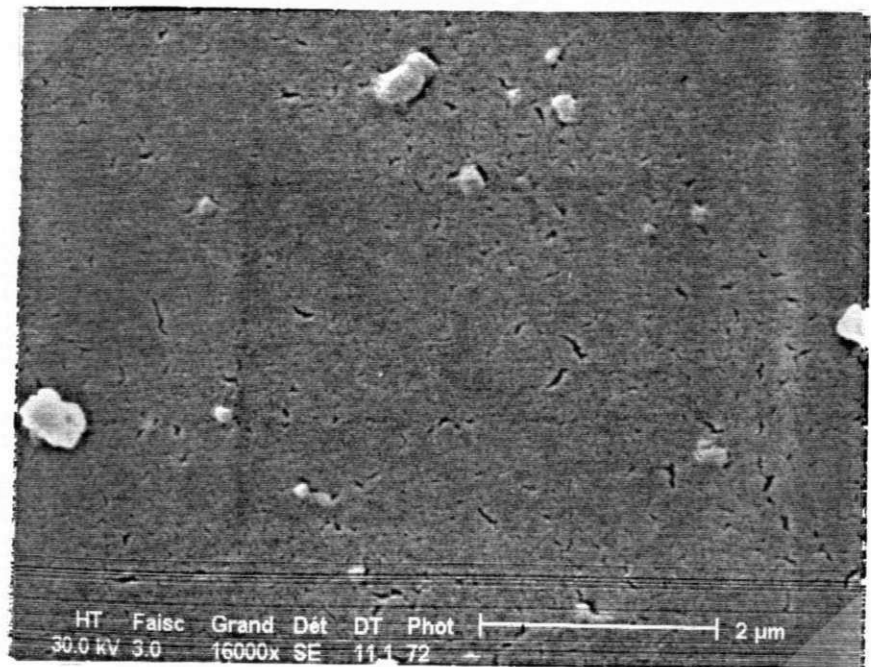


Figura 31: presença de uma camada de óxido aderente ao metal e de porosidades sobre a camada de óxido e também sobre o metal. 950°C Arg/H₂O - 1mm - seções polidas (M.E.B.) (a) interface metal/óxido (b) óxido e (c) metal.

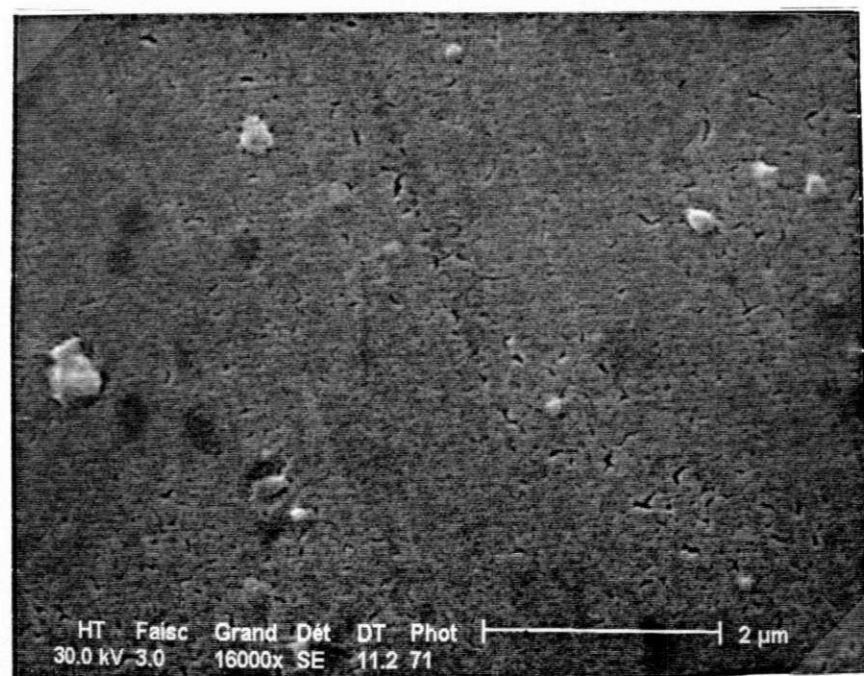
(a)



(b)



(c)



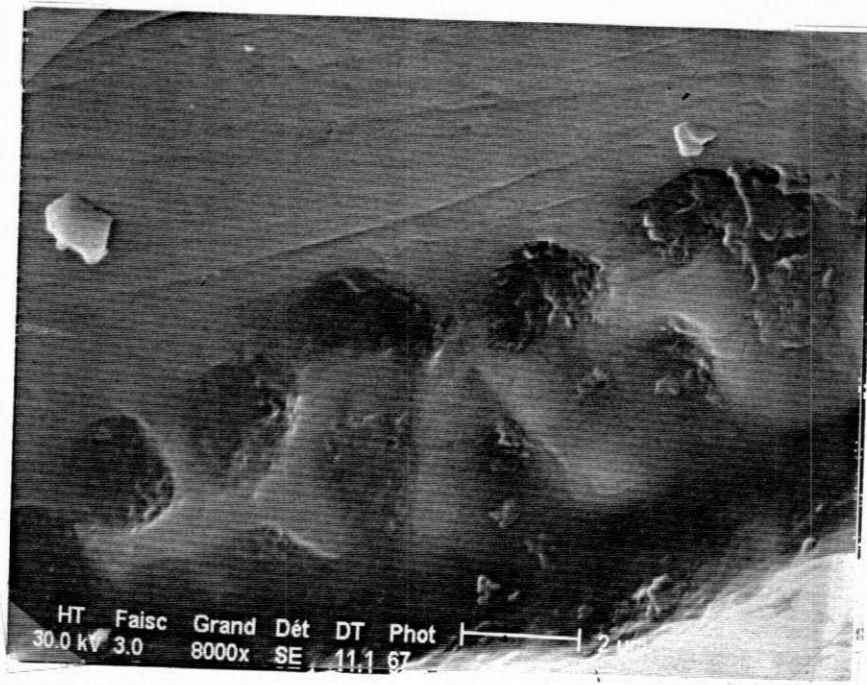
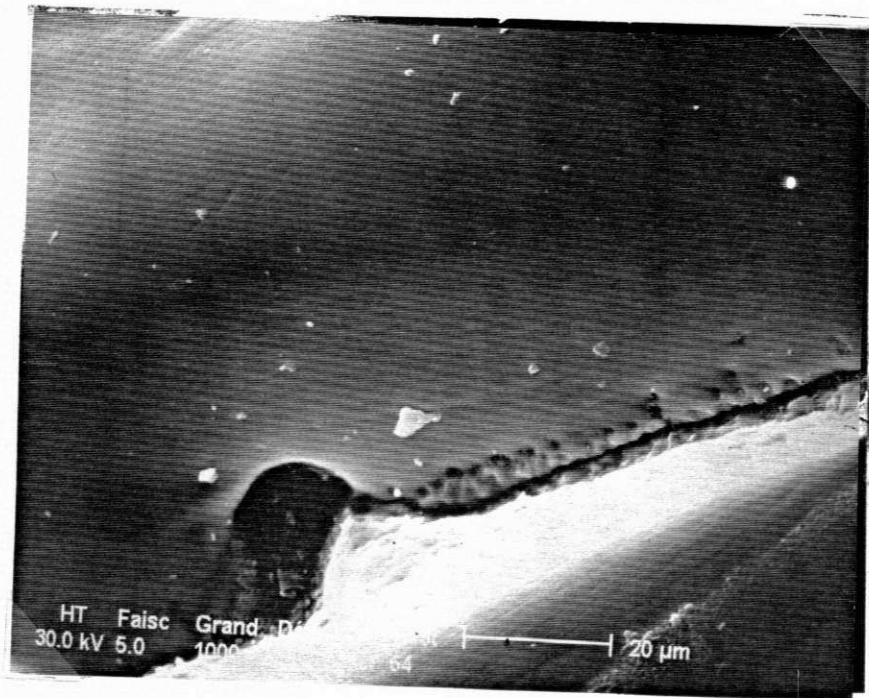


Figura 32: Seção polida da interface metal/óxido a 950°C - Arg/H₂O - 1mm (M.E.B.).

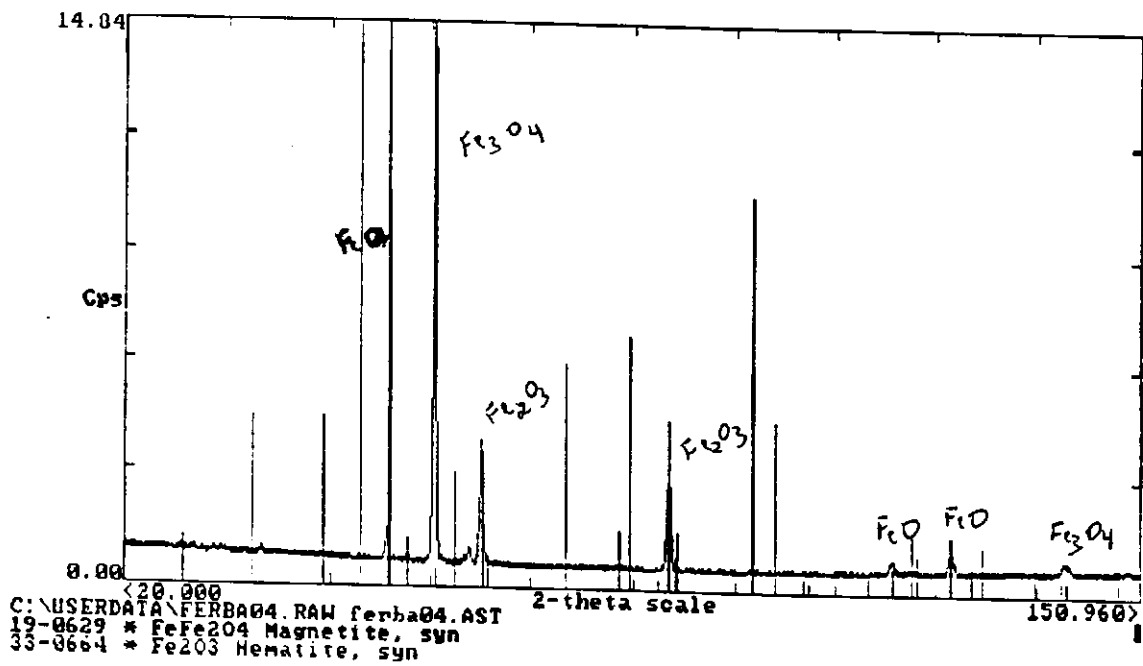
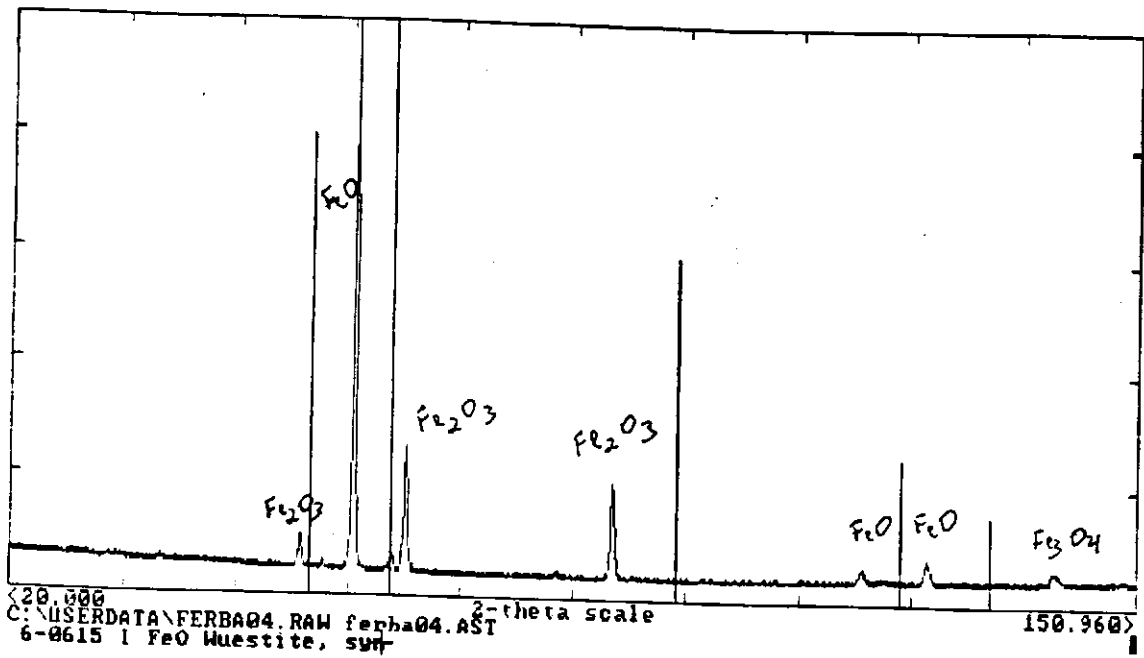


Figura 33: Espectro de DRX do óxido correspondente a uma amostra oxidada a 850°C em uma atmosfera de O₂/H₂O.

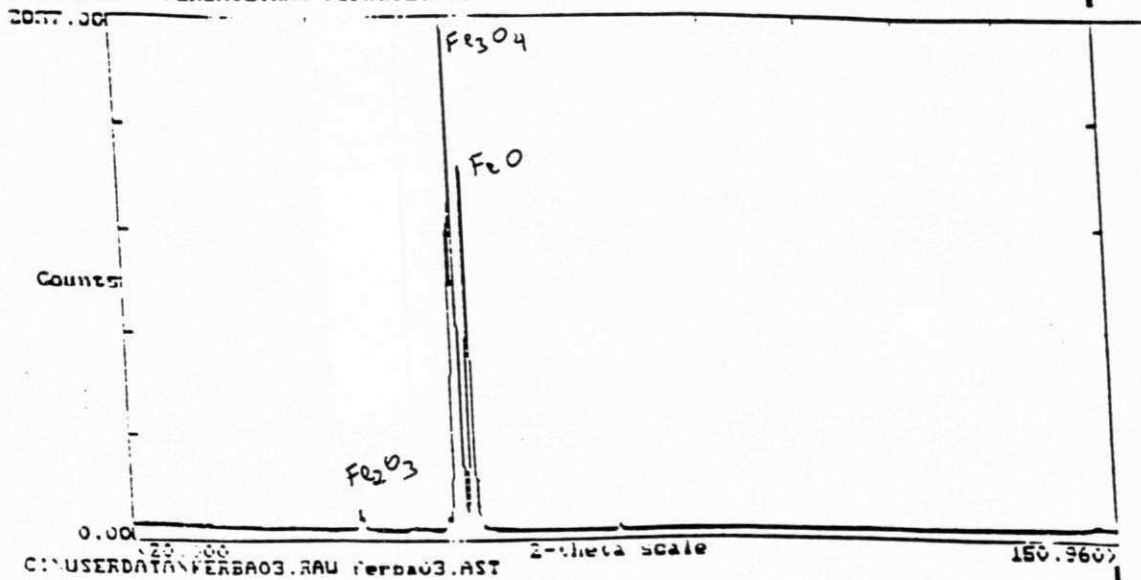
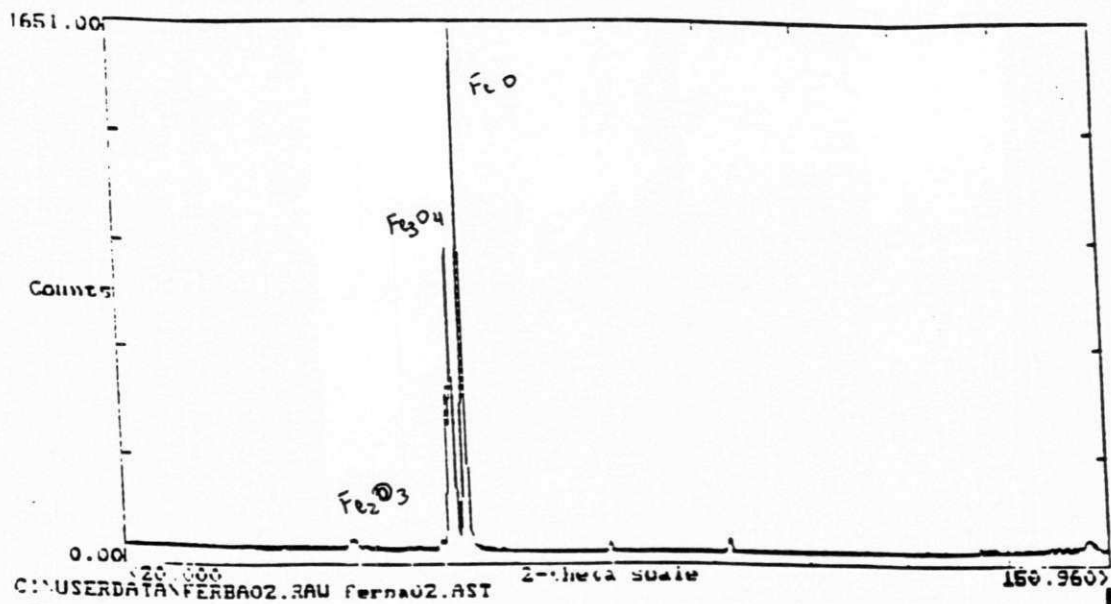
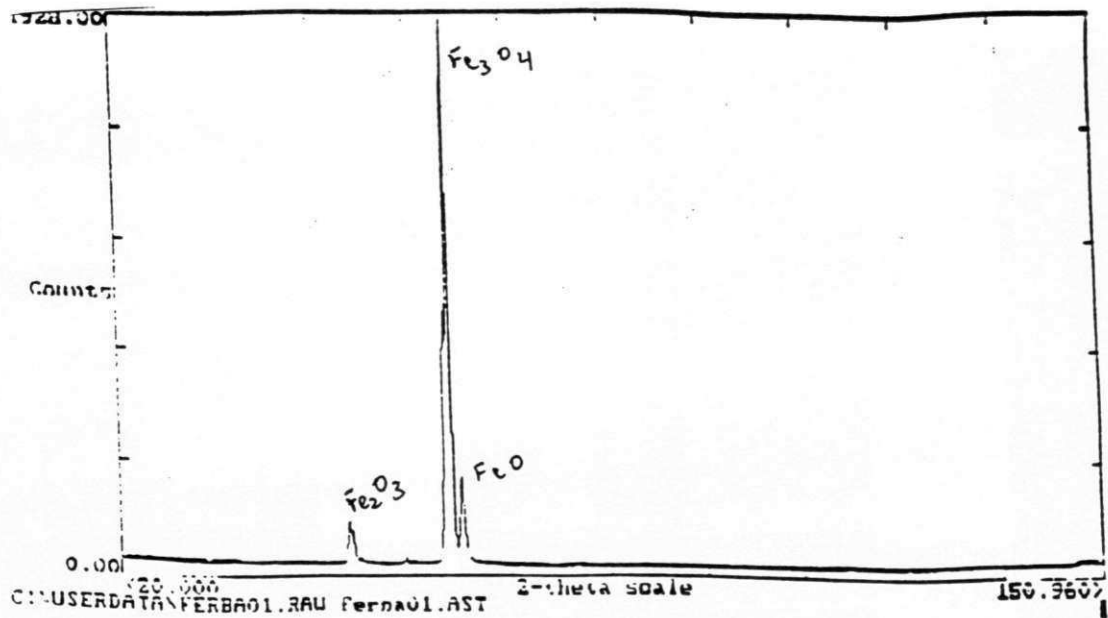


Figura 34: Evolução dos componentes da camada de óxido com a temperatura. Ferba01 (850°C). Ferba02(900°C). Ferba03(950°C). Ar/H₂O.

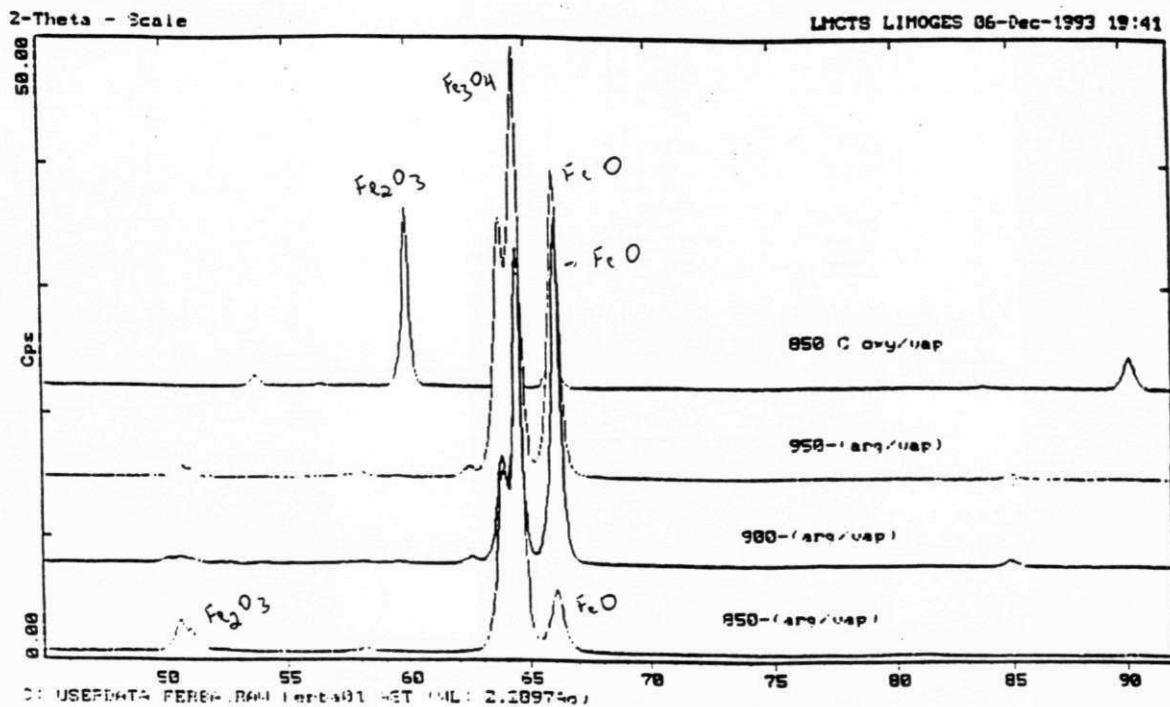


Figura 3.5: Comparação entre os componentes da camada de óxido segundo a temperatura e a atmosfera oxidante.

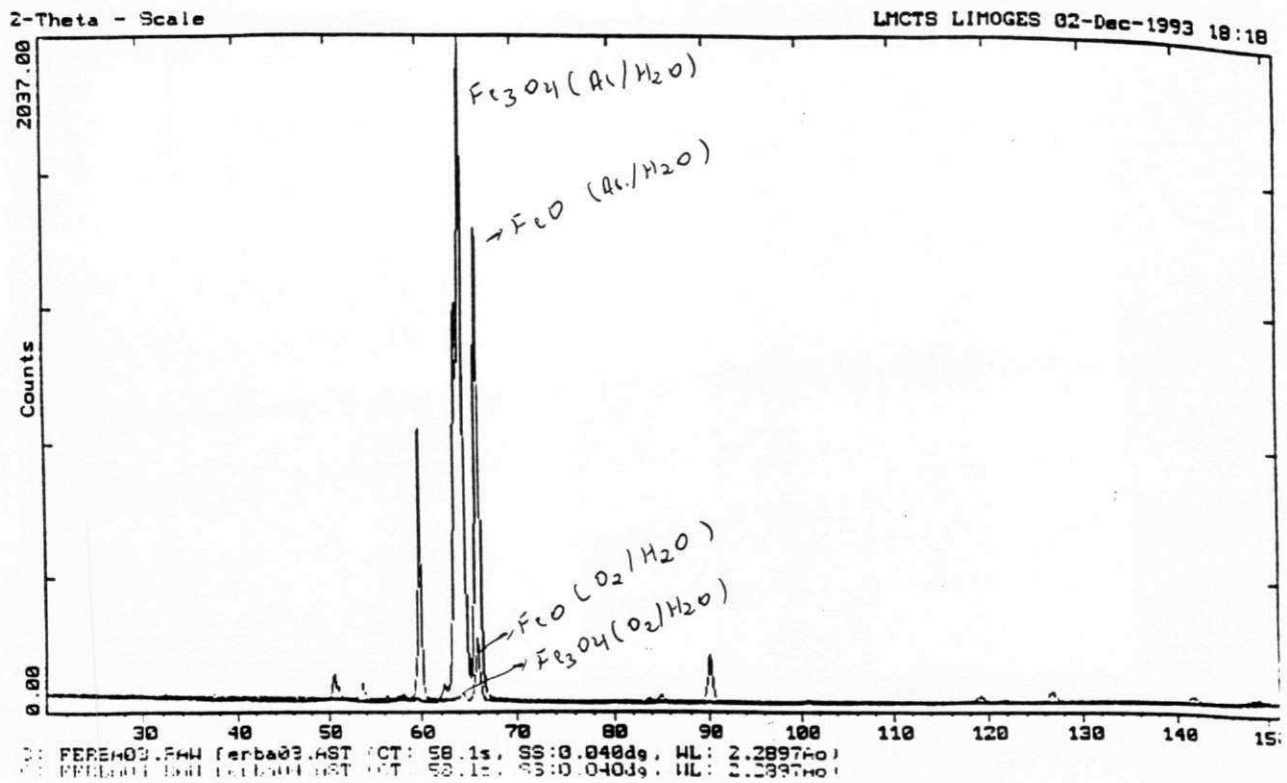


Figura 36: Relação entre as quantidades de magnetita e wustita . Ar/H₂O
ferba 04 (850°C) et ferba03 (950°C).

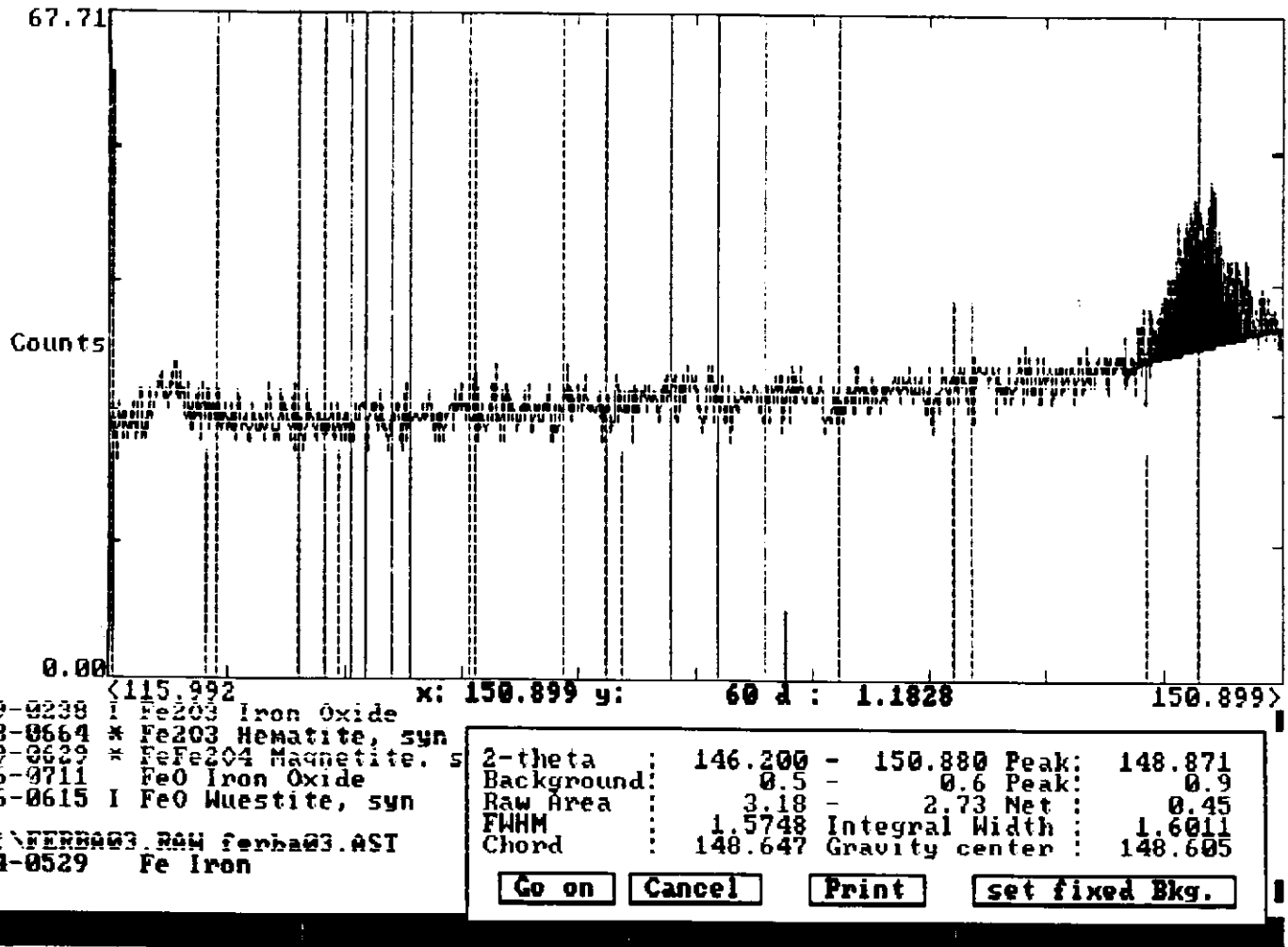


Figura 37 Espectro de DRX do óxido correspondente a uma amostra oxidada a 950°C em uma atmosfera de Ar/H₂O.

31b) que por outro lado, reencontra-se no metal (fig. 31c). Nesta temperatura, a interface metal/óxido é muito irregular e favoriza a aderência (fig. 31a). Esta irregularidade é ligada à evolução das propriedades mecânicas do metal e do óxido que, a esta temperatura, permite de relaxar em parte as tensões geradas pela reação de oxidação no óxido e no metal.

A figura 32 coloca em evidência a 950°C a presença de poros alinhados paralelamente à interface metal/óxido, dentro do próprio óxido, e é aí que observa-se a ruptura entre o óxido e o metal.

B - ESTRUTURA

As plaquetas oxidadas foram analisadas por difração de RX na superfície. A identificação dos compostos presentes em cada um dos óxidos foi realizada por comparação dos picos de difração obtidos com os dados de fichas ASTM do arquivo JCPDS (Anexo III).

Por exemplo, no caso da oxidação do ferro a 850°C pela mistura O₂/H₂O, encontra-se necessariamente a wustita, a hematita e a magnetita na camada de óxido formada (fig.33).

A proporção desses três óxidos evolui segundo a temperatura (figs. 34 e 35) e segundo a composição da atmosfera oxidante.

Por outro lado, tendo em conta o pequeno número de picos de difração relativo a cada uma das fases e a ausência de alguns picos de intensidade elevada, parece evidente que cada uma das fases presentes é produto de orientações preferenciais. Para precisá-las faz-se necessário um estudo mais longo.

Pode-se no entanto constatar (fig. 36), com relação às intensidades observadas, que a relação das quantidades de magnetita e de wustita passa por um máximo a 950°C, e que é bem mais elevada que a 850°C nas misturas de Ar/H₂O.

C - TENSÃO

Tendo em conta a existência de orientações preferenciais nos óxidos constituintes da camada e sabendo-se que uma granulação grosseira necessita de uma "agitação" da amostra, nós tentamos determinar as tensões por DRX para uma amostra oxidada a 950°C em uma mistura Ar/H₂O

O espectro de DRX do óxido permite efetuar a medida sobre o pico

$$\theta = 74,76$$

correspondente à fase hematita (planos (128), (312)), situada à superfície do óxido (fig. 37).

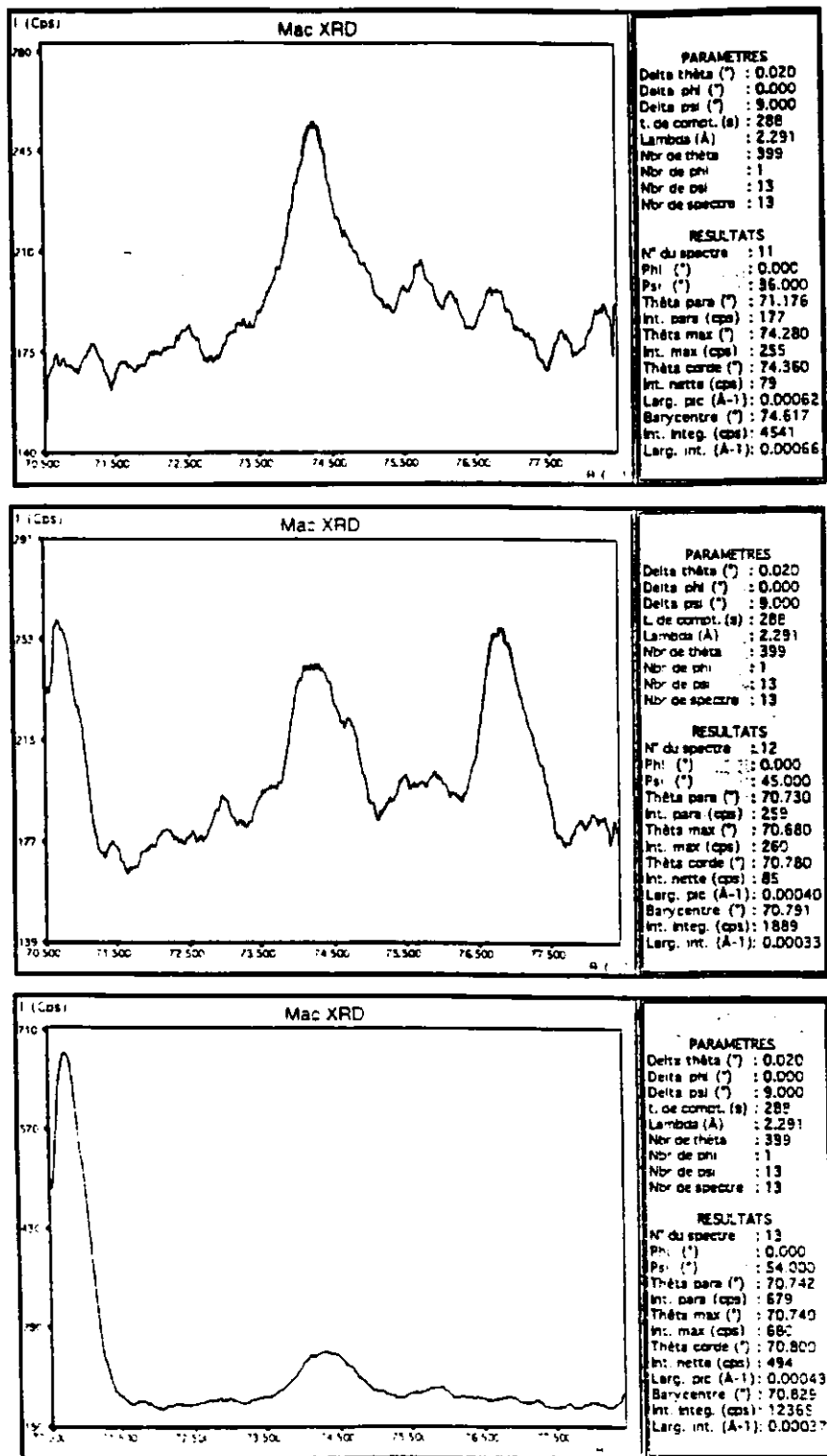


Figura 38: Evolução do pico de difração em função de ψ . 950°C (Ar/H₂O).

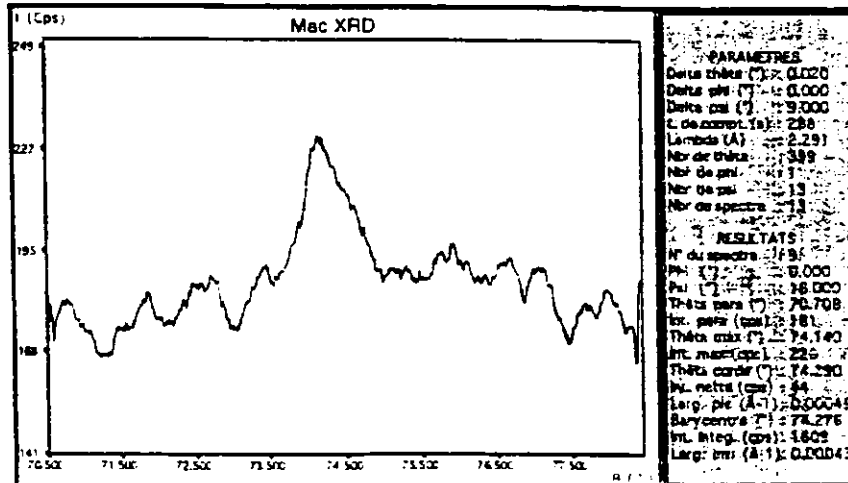
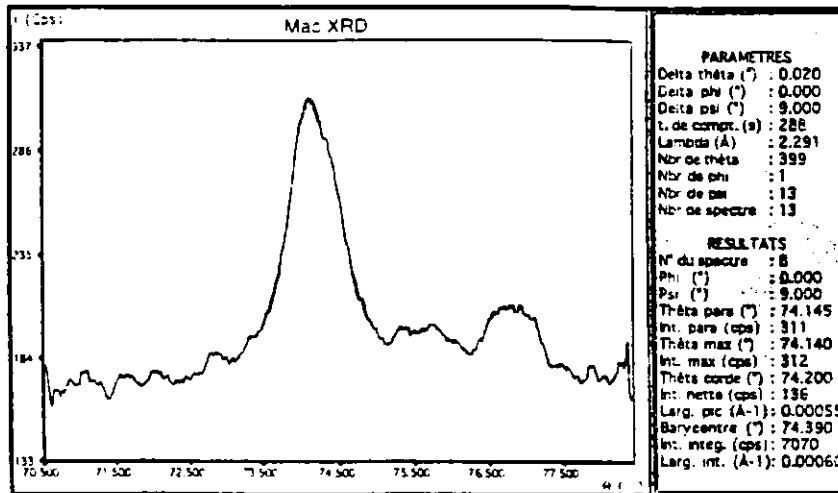
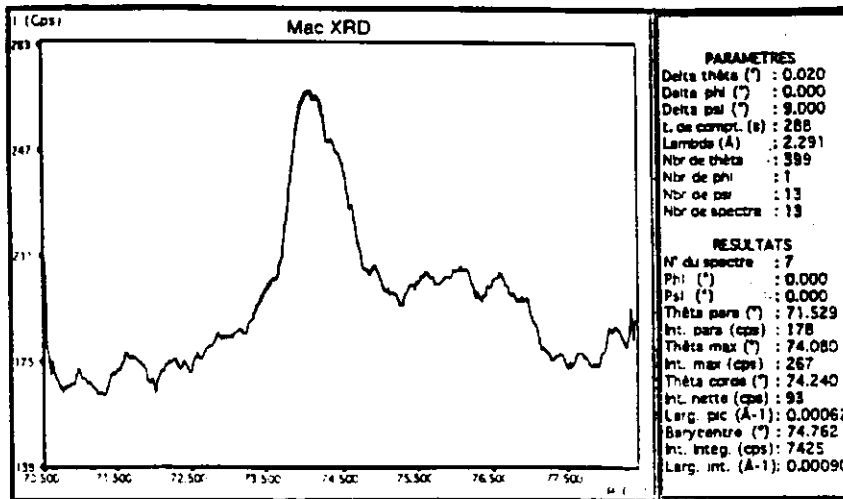


Figura 38: Evolução do pico de difração em função de ψ , 950°C (Ar/H₂O).

psi(°)	Sin2(psi)	thêta (°)	dhkl	Epsilon
-54	0,6545085	74,345	1,18963056	-0,00085072
-45	0,5	74,26	1,19012666	-0,00043406
-36	0,3454915	74,232	1,19029074	-0,00029624
-27	0,20610737	74,225	1,19033182	-0,00026175
-18	0,0954915	74,232	1,19029074	-0,00029624
-9	0,02447174	74,185	1,19056691	-6,4294E-05
0	0	74,172	1,19064346	0
9	0,02447174	74,195	1,19050808	-0,00011371
18	0,0954915	74,245	1,19021452	-0,00036026
27	0,20610737	74,275	1,19003889	-0,00050777
36	0,3454915	74,275	1,19003889	-0,00050777
45	0,5	74,287	1,18996875	-0,00056668
54	0,6545085	74,332	1,18970624	-0,00078716

$$\text{Epsilon} = a \cdot \text{Sin2}(\text{psi}) + b$$

a	-0,00097648
erreur a	0,00014587
b	-0,00011388
erreur b	0,00005275
r*r	0,80289995

Sin2(Psi)	Epsilon
0	-0,000113878
0,65	-0,00074859

Figura 39: Resultados de tensões obtidas através de análise elíptica de picos de difração. 950°C (Ar/H₂O)

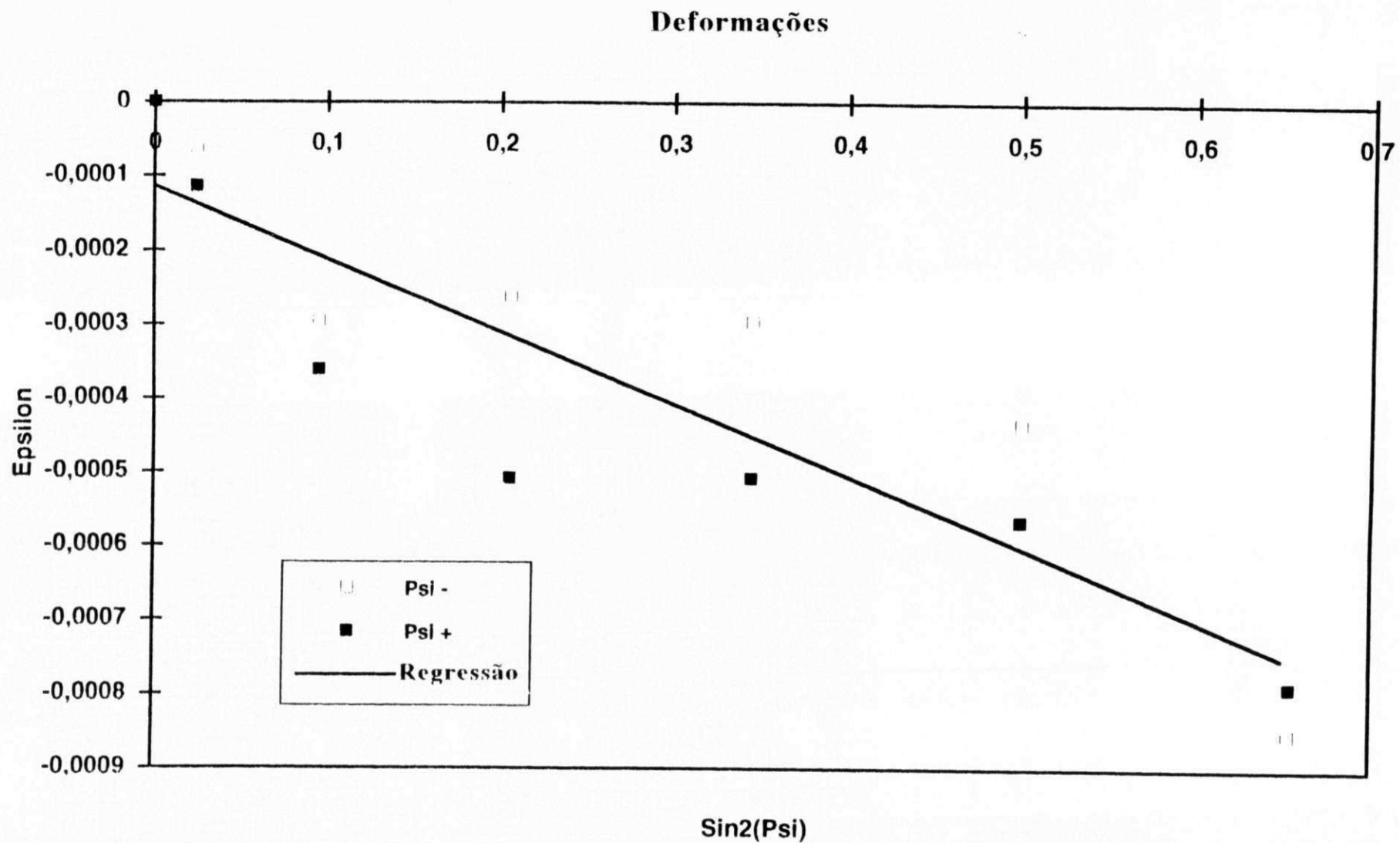


Figura 40: Retas de regressão obtidas por análise elíptica dos resultados das tenões. 950°C (Ar/H₂O).

Uma análise do tipo elíptica foi praticada fazendo variar ψ de -54° a $+54^\circ$ através de picos de 9° . O tempo de contagem foi de 288 s por aquisição. A evolução do pico de difração em função de diferentes orientações ψ (fig. 38), mostra as variações de intensidade do pico de análise podendo chegar à sua quase extinção para $\psi = 54^\circ$. Paralelamente assiste-se ao aparecimento de um pico situado a 77° para $\psi = 45$. Essas observações confirmam a presença de orientações preferenciais no óxido durante a análise. Uniformizando o pico (pelo método da parábola) determina-se posição de θ , pela média sobre as larguras de corda tomados a diferentes valores da altura da deformação e em função de $\sin^2\psi$ é dado pela figura para os valores de $\psi > 0$ e $\psi < 0$.

Apesar da dispersão de pontos devidos à imprecisão sobre a posição de θ (fig. 40), consequência dos efeitos de orientação preferencial e da má definição do pico de difração em certos casos, pode-se no entanto traçar uma linha média pelo método de regressão.

A inclinação negativa indica que se trata de tensões de compressão. Em efeito se nos supormos dentro das condições de aplicação da lei de Hooke e tendo em conta os valores seguintes tomados para as constantes elásticas (valores aproximados) da hematita:

$$E = 300 \text{ GPa} \quad e \quad \nu = 0,25$$

chega-se ao valor :

$$\sigma = -470 \text{ MPa}$$

apartir da inclinação da reta média traçada.

Evidentemente, encontramos tensões de compressão, o que é compatível com o valor do coeficiente de PBR e o modo de difusão implicado durante a reação.

Ao abordar-se o tema da oxidação de um metal por uma mistura gasosa constituída de um gas inerte (ou oxigênio) e vapor d'água e onde os produtos da reação são constituídos por diferentes óxidos conhecidos formando uma camada superposta, três questões são postas:

* a primeira é relativa ao oxidante: qual é a espécie reagente quando a amostra se encontra em presença de vapor d'água; o oxigênio modifica tais condições ?

* a segunda concerne à formação da camada múltipla e sua incidência sobre o mecanismo reacional;

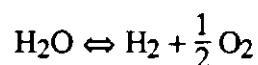
* a terceira é relativa ao nosso tema, ou seja, a interação tensão - oxidação

A - MISTURA OXIDANTE

1) Espécies reagindo em uma mistura reativa

Durante a reação de oxidação do ferro nas misturas (Ar/H₂O) e (O₂/H₂O), a identificação da(s) espécie(s) reagente(s) na mistura reativa resta cabível. Este problema se apresenta de fato em termos de dissociação térmica do vapor d'água no reator nas temperaturas de ensaios: 850°C a 950°C.

A dissociação do vapor d'água foi primeiramente representada pela equação reversível.



definida por uma constante de equilíbrio à pressão constante K_p

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^2 * P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{ou} \quad K_p = P \frac{x^3}{(1-x)^2(2+x)}$$

se x é a fração dissociada.

À pressão ordinária, os valores de x encontrados por certos autores (7-10) são as seguintes, nas diferentes temperaturas:

T(°C)	1124	1288	1984	2369	2488	2656
10 ² x	0,0073	0,034	0,77	4,3	8,6	11,1

Tabela 5 : valores da fração dissociada x em função da temperatura (10).

E ainda, o calor específico dos componentes da mistura no equilíbrio é dado pela relação:

$$C = 3,5 + 1,5a + \alpha T$$

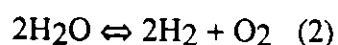
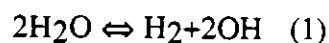
onde a é o número de átomos da molécula, α um coeficiente específico que depende da pressão.

Segundo as constantes de equilíbrio de dissociação do vapor d'água determinadas em função da temperatura (tabela 6), observa-se, que no domínio de temperatura inferior a 1300 K, a fração dissociada é mínima.

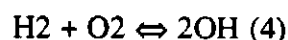
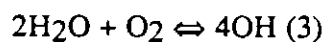
T K	DH cal/Mol	10 ² x	log K observa-do	log K calculado	log K calculado
0	56930	-	-	-	-
273	57550	-	-	-	-
1000	59225	-	-	-	-
1200	59663	-	-	-	-
1300	59821	-	-14,000	-14,15	-14,55
1500	60137	0,025	-11,410	-11,41	-11,80
1700	60253	0,140	-9,28	-9,28	-9,60
2150	60812	0,750	-6,090	-5,97	-6,15
2300	59477	2,300	-5,060	-5,13	-5,30
2500	58702	4,100	-4,400	-	-4,42
3000	---	13,000	-2,865	-	-2,90

Tabela 6: Constantes de equilíbrio de dissociação do vapor d'água em função do tempo

Segundo os autores que abordaram esta questão (20,21) deve-se considerar a coexistência dos dois equilíbrios de dissociação seguintes:



que devem se combinar com:



em particular nos sistemas supersaturados em oxigênio

Os valores das constantes de equilíbrio relativas aos equilíbrios (1) (2) (4):

T (K)	logK ₁	logK ₂	logK ₄	logK ₃ (calculée)
1000	-21,1	-20,1	-1,0	-21,1
1300	-14,3	-14,01	-0,29	-14,3
1500	-11,4	-11,42	± 0	-11,42
	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{H}_2$	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	

Tabela 7 : Constantes de equilíbrio das equações (1), (2), et (4).

indicam ainda que a fração dissociada é muito pequena no domínio da temperatura operado (1123 (K) - 1223 (K)).

A dissociação com formação de radicais OH é menos marcada a baixas temperaturas que a dissociação em oxigênio e hidrogênio, mas termina por predominar à alta temperatura ($\cong 2500$ (k)).

No caso onde operamos sob mistura ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), precisa-se considerar o equilíbrio (3) onde a constante de equilíbrio $K_3 = K_2K_4$ pode facilmente ser calculada.

Disto pode-se concluir que no domínio de temperatura onde trabalhamos o vapor d'água não é decomposto e que é reativo age sobre o ferro puro sob a forma inicial. Quando ocorre reação à superfície do metal, a primeira etapa reacional corresponde geralmente a uma adsorção dissociativa do vapor d'água.

2) Fenômeno de supertemperatura

Este efeito foi avaliado por A. G. Goursat (35) considerando a exotermicidade da reação de oxidação do ferro, o calor ΔH se distribuindo entre a amostra, quando a temperatura se eleva de ΔT , e o recipiente reacional onde a forte inércia térmica implica uma temperatura praticamente constante. Durante um tempo dt , a formação de dn moléculas corresponde a uma contribuição calorífica $-\Delta H \cdot dn$. A amostra durante a oxidação possuindo uma capacidade calorífica C vai se aquecer da quantidade dT , enquanto que o calor $k(T-T_0)$ é irradiado dentro do recipiente. O balanço térmico pode ser escrito:

$$-\Delta H dn = C dT + K(T - T_0) dt$$

$$-\Delta H \frac{dn}{dt} = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_0) \quad (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = cte = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

A relação (1) torna-se:

$$-A\Delta H e^{\frac{-E}{RT}} = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_0) \quad (2)$$

A sendo um fator proporcional à superfície reativa e à pressão.

A integração da equação (2) conduz à expressão:

$$\Delta T = \left(A \frac{\Delta H}{K} e^{\frac{-E}{RT}} \right) \left(1 - e^{\frac{-kt}{C}} \right) \quad (3)$$

Durante os primeiros instantes da reação (t pequeno)

$$\Delta T = \frac{-A\Delta H}{C} e^{\frac{-E}{RT}} t$$

ou

$$\Delta T = \frac{-A' S \Delta H}{C} e^{\frac{-E}{RT}} t \quad (4)$$

S sendo a superfície reativa, x a espessura de uma amostra de massa m, e c o calor específico, pode-se escrever:

$$C = mc = \rho S \epsilon c$$

$$\frac{S}{C} = \frac{1}{\rho \epsilon c}$$

Vem então que:

$$\Delta T = \frac{-2A' \Delta H}{\rho \epsilon c} e^{\frac{-E}{RT}} t$$

$$\Delta T = \frac{a}{e} t$$

com:

$$a = \frac{-A' \Delta H}{\rho c} e^{\frac{-E}{RT}}$$

Donde finalmente:

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{a}{e} = \frac{dT}{dt}$$

seja

$$\frac{dT}{dt} = \frac{a}{e}$$

e

$$\Delta T = \frac{a}{e} t$$

O acréscimo de temperatura é então tanto maior quanto menor é a espessura, como nós verificamos.

Pode-se ainda escrever:

$$C \frac{dT}{dt} = -A' S \Delta H e^{\frac{-E}{RT}}$$

As amostras que têm uma superfície reativa inferior à outras, vão extrair uma quantidade de calor menos elevada. Por outro lado, a quantidade de calor trocada com o recipiente reacional $K(T-T_0)$ pelas amostras de menor espessura, será mais importante; elas se resfriarão então mais rápido.

Os resultados comparativos realizados a 850°C sobre as plaquetas de 1 mm oxidados seja na mistura Ar/H₂O, ou na mistura O₂/H₂O mostraram que o efeito de supertemperatura se apresentava ainda quando o oxigênio continha vapor d'água e que se traduzia por um desaparecimento parcial do regime linear. Quando o aquecimento muito grande se apresentava (20 minutos), a temperatura atingida era muito elevada tendo em conta a diferença de velocidades reativas iniciais. O aspecto da superfície do óxido formado resta vitificado.

B - LEI DE GERAÇÃO DE CAMADAS MÚLTIPLAS

Sejam MX_a , $MX_{a'}$, $MX_{a''}$, os diferentes compostos gerados (com $a < a' < a''$), de massas molares respectivas M , M' , M'' ; admite-se que a difusão é único fator regulador da velocidade em camadas espessas.

Designemos por Q , Q' e Q'' as quantidades do não metal X, respectivamente cedido, pela da fase gasosa a MXa'' , por MXa'' a MXa' e por MXa' ao metal. Se nós admitimos que a difusão de X através de MXa , MXa' e MXa'' , de densidades respectivas r , r' e r'' , obedece à lei de Fick, pode-se escrever em simetria plana :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{SK''}{x''_E - x'_E} \quad (\text{III},1)$$

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{SK'}{x'_E - x_E} \quad (\text{III},2)$$

$$\frac{dQ''}{dt} = \frac{SK}{x_E - x_I} \quad (\text{III},3)$$

As quantidades dos produtos formados no instante t serão definidas pelas relações:

$$MXa'' \text{ formado} = \rho'' S(x''_E - x'_E) = \frac{M''(Q - Q')}{a'' - a'} \quad (\text{III},4)$$

$$MXa' \text{ formado} = \rho' S(x'_E - x_E) = \frac{M'[(a'' - a')(Q' - Q'') - (a' - a)(Q - Q'')]}{(a' - a)(a'' - a)} \quad (\text{III},5)$$

$$MXa \text{ formado} = \rho S(x_E - x_I) = \frac{M(a'Q'' - aQ')}{a(a' - a)} \quad (\text{III},6)$$

Se a composição dos produtos de revestimento resta constante durante o ataque, come o mostra a experiência durante a oxidação do ferro:

$$\frac{x''_E - x'_E}{x_E - x_I} = cte$$

Ora, segundo as relações (III,4) e (III,6):

$$\frac{Q - Q'}{a'Q'' - aQ} = cte$$

ou seja: $Q - A1.Q' - A2.Q'' = 0 \quad (\text{II},7)$

As relações (III,4) et (III,5) implicam por outro lado que:

$$\frac{x''_E - x'_E}{xE' - xE} = cte$$

et

$$\frac{Q - Q'}{B_1(Q' - Q'') - B_2(Q - Q')} = cte$$

Por conseguinte:

$$Q - Q' = A_3(Q' - Q'') - A_4(Q - Q')$$

e

$$A_3 \frac{(Q'' - Q''')}{Q - Q'} = A_5$$

que escreve-se sob a forma resumida:

$$Q - A_6 Q'' + A_7 Q' = 0 \quad (\text{III},8)$$

Pode-se portanto chegar a partir das relações (II,7) et (III,8) a:

$$A_8 Q'' - A_9 Q' = 0$$

e

$$A_{10} Q - A_{11} Q' = 0$$

Em seguida, consegue-se as igualdades seguintes:

$$\frac{Q''}{Q} = P = cte \quad \text{et} \quad \frac{Q'}{Q} = P' = cte$$

Essas equações são na realidade uma consequência lógica da constância das proporções ponderais dos produtos de revestimento.

Nós nos propomos de calcular a expressão de $x_E - x_I$ em função de Q para relacioná-la na equação de Fick (.III,3).

Para fazê-lo, retornemos antes de tudo à relação (III,6):

$$\frac{M(a' Q'' - a Q')}{a(a' - a)} = \rho S(x_E - x_I)$$

Q , Q' , Q'' restam proporcionais entre eles, $x_E - x_I$ deve poder se exprimir

simplesmente em função de Q:

$$\text{em efeito, } \frac{MQ(a' \frac{Q'}{Q} - a \frac{Q'}{Q})}{a(a' - a)} = S(x_E - x_I)$$

Tem-se portanto:

$$A_{12} = S(x_E - x_I)$$

$$\text{com } A_{12} = \frac{M(a' \frac{Q'}{Q} - a \frac{Q'}{Q})}{a(a' - a)}$$

A expressão (III,9) pode ser transformada ao constatar-se que x_I pode ser expresso simplesmente em função do grau de avanço m da reação que, por definição é igual a:

$$m = \frac{\text{quantidade de metal desaparecido}}{\text{quantidade de metal inicial}}$$

$$m = \frac{V - V_I}{V}$$

$$\text{seja : } m = \frac{Sx - Sx_I}{Sx}$$

$$m = \frac{x - x_I}{x}$$

$$\text{ou } m = 1 - \frac{x_I}{x} \quad (\text{III,10})$$

V et V_I são respectivamente os volumes das amostras antes e depois da oxidação, e x e x_I as espessuras correspondentes.

A relação (III,10) implica em:

$$\frac{x_I}{x} = 1 - m$$

$$\text{seja : } x_I = x(1 - m)$$

Assim expressão (III,9) escreve-se :

$$A_{12}Q = \rho S x_i \left(\frac{x_E - x_i}{x_i} \right) \quad (\text{III,11})$$

em seguida relação (III,11) torna-se :

$$A_{12}Q = \rho S x (1 - m) \left(\frac{x_E - x_i}{x_i} \right)$$

Para um equivalente, ao qual corresponde uma superfície equivalente S_o , temos $m = Q$.

Resultando portanto:

$$A_{12}m = \rho S_o x (1 - m) \left(\frac{x_E - x_i}{x_i} \right)$$

$$\frac{x_E - x_i}{x_i} = \frac{A_{12}m}{\rho S_o x (1 - m)}$$

$$x_E - x_i = \frac{A_{12}m x_i}{\rho S_o x (1 - m)}$$

$$x_E - x_i = \frac{A_{12}m x (1 - m)}{\rho S_o x}$$

$$x_E - x_i = \frac{A_{12}m}{\rho S_o}$$

$$x_E - x_i = Em$$

Com :
$$E = \frac{A_{12}}{\rho S_o}$$

ou então :
$$E = \frac{M(a' P - a P')}{\rho S_o a (a' - a)}$$

Finalmente, $x_E - x_i = Em$ (III,12).

Obtem-se portanto a expressão de $x_E - x_i$ em função de m , que transferida à equação de Fick (III,3)

$$\frac{dQ'}{dt} = \frac{2KS_0}{Em}$$

e como $\frac{Q'}{Q} = P$, seja $\frac{dQ'}{dt} = P \frac{dQ}{dt}$, chega-se a :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dm}{dt} = \frac{2KS_0}{PmE}$$

Se V_0 é o volume equivalente, tem-se que

$$Emdm = \frac{2V_0K}{xP} dt$$

com $V_0 = S_0x$

Após integração nas condições iniciais, $m = 0$ et $t = 0$, obtém-se:

$$\frac{Em^2}{2} = \frac{2V_0K}{xP} dt$$

$$t = P \frac{x}{4V_0K} Em^2$$

Lembrando que:

$$P = \frac{Q'}{Q}, P' = \frac{Q'}{Q}, E = \frac{M(a'P - aP')}{\rho S_0}$$

Obtém-se uma lei que faz intervir apenas as características do composto MX_a .

Como, para o ferro, a experiência mostra que :

$$P = 0,955 \quad \text{et} \quad P' = 0,99$$

pode-se escrever:

$$t = \frac{x}{4V_0K} Em^2$$

A lei de formação das camadas FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 conduz portanto àquela de formação de FeO .

Em presença de argônio/ vapor d'água, observa-se então um regime linear seguido de um regime parabólico. Baseado nos trabalhos dos autores precedentes, pode-

se dizer que trata-se provavelmente de uma regulação da velocidade por uma reação interfacial seguida de um regime de difusão.

A energia de ativação muito fraca verificadas para os dois regimes (respectivamente 52 e 64 KJ.mol⁻¹) é muito diferente daqueles encontradas por exemplo no caso de uma mistura H₂/H₂O (52). Entretanto, ressaltamos que ela está próxima daquela observada por A. G. Goursat (35), ou seja 34 KJ.mol⁻¹ no caso do regime interfacial em meio de oxigênio, que poderia ser ligado ao efeito de supertemperatura.

C - INTERAÇÃO TENSÃO-OXIDAÇÃO

Neste quadro investigou-se sobre dois planos:

- * de uma parte, sobre a espessura do metal inicial;
- * de outra parte, sobre as tensões residuais no óxido formado.

No que diz respeito ao primeiro ponto, a influência da espessura da amostra se traduz por um período de reação mais longo tanto mais espessa for esta. Isto pode ser discutido em termos de relaxação de tensões de crescimento geradas durante a formação do substrato e implica num nível de tensões residuais mais elevado.

Quanto ao segundo ponto, viu-se que os diferentes óxidos formados eram provavelmente texturados e que as suas quantidades relativas evoluíam com as condições experimentais. Por outro lado, o tamanho de grão observado à superfície do óxido é susceptível de reduzir a precisão de medidas de tensões residuais efetuadas por DRX se não se efetuar uma "agitação".

As tensões medidas por este método englobam as tensões de crescimento e as tensões térmicas. Ora, viu-se que o aspecto observado era fortemente ligado à velocidade de resfriamento e igualmente ao domínio de temperatura onde o ferro foi oxidado.

VI CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho é de iniciar o estudo da oxidação do ferro puro no contexto do tema "Interação Tensão-Oxidação".

Os primeiros resultados obtidos sobre amostras planas em misturas Ar/H₂O e O₂/H₂O colocaram em evidência a complexidade do assunto e mostraram que, finalmente, podia-se considerar em termos físico-químicos, a reação como idêntica aquela de formação do FeO.

Ficou evidenciado que entre 850 e 950°C, a cinética de oxidação do ferro puro em uma mistura argônio/vapor d'água é controlada durante as primeiras horas por um regime linear seguido, após um período transitório, de um regime parabólico.

A presença de oxigênio associado ao vapor d'água provoca o efeito de supertemperatura verificado no caso da oxidação em oxigênio puro. Uma não reprodutibilidade do fenômeno implica em uma não reprodutibilidade da cinética de oxidação. Algumas vezes um relançamento da oxidação (isoterma de 50 min) leva pensar sobre a existência de uma modificação da superfície da interface reativa.

Quando se dobra a espessura da amostra passando-se de 1 a 2 mm, a cinética de oxidação é ligeiramente acelerada e sobretudo o regime linear se prolonga por um período mais longo.

Verificamos que a camada de óxido formada era submetida a uma tensão de compressão.

VII SUGESTÕES

Tendo em conta os resultados obtidos, parece-nos interessante projetar igualmente a oxidação em misturas H_2/H_2O dentro das condições de uma camada homogênea FeO . Isto explicitará a interação entre os fenômenos físico-químicos e mecânicos dos quais são simultaneamente objeto a camada de óxido e o metal.

Uma vez realizada esta condição, torna-se fácil uma comparação com sistemas mais complexos (como foi o nosso) e fazer uma relação.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Bénard, M. Cagnet, J. Moreau, G. Valensi, L'oxydation des métaux, Tomes I et II, Ed. Cautier-Villars(1962).
2. Yao-Nan Chang, FenG-I Wei, Journal of Materials Science, 24, 14-22(1989).
3. J.W. Hickman, E.A. Gulbransen, Trans. AIME, 179, 344(1947).
4. Bénard et Bardolle, CR 230, 2217(1951).
5. Wood et Ferguson, J. Wash. Ac. Sciences, 26, 289(1936).
6. Bardolle et Bénard, CR 232, 231(1959).
7. Schenck et Dingman, Z. Anorg. Chem., 166, 113(1927).
8. Schenck et Dingman, Z. Anorg. Chem., 182-97(1929).
9. Darken et Gurry, J. Chem. Soc., 67, 1398(1945).
10. Bénard, Ann. Chim., 11, 12(1939).
11. Jette et Foote, J. Chem. Physics, 1-29(1933).
12. Marion, Thèse, Nancy, 1955.
13. Chaudron, C.R. 152(1929).
14. Chaudron et Colongues, Rev. Met., 48, 917(1951).
15. Chaudron et Forestier, C.R. 178, 2173(1924).
16. Collongues, Thèse, Paris, 1954.
17. Barth and Posnjak, J. Wash. Ac. Sc., 21, 255(1931).
18. Verwey, Hilman et De Boer, J. Chem. Phys., 15, 174 et 181(1947).
19. Huggett, Ann. Chim., 10, 487(1929).
20. Moreau et Bardolle, CR 240, 523(1955).
21. Pascal, Traité de chimie minérale, Tome XVII, pp. 640 et 641, 1962
22. W. Jost, Acad. Press., N.Y. (1952).

23. G. Valensi, CR Acad. Sci., 202, 414(1936).
24. D. Cholet-Coquelle, Thèse, Paris, 1947.
25. Talbot-Besnard, CR 255, 1927(1962).
26. J. Païdasi et D. Fuller-Brain, CR Acad. Sci., Paris, 24b, 759(1958).
27. Rune Bredsen and Per Kofstad, Oxydation of metals, 34, n° 516(1990).
28. S. Sifferlen, Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, PST-NT n° 104 (1969).
29. J. Besson, J. Chim. Phys., 118, 937-856(1965).
30. M. Soustelle, J. Chim. Phys., 32, 239-245(1970).
31. Gesmundo and F. Viani, Corros. Sci., 18, 217-231(1987).
32. F. Nardou, P. Raynaud, M. Billy, J. of Chim. Phys., 76, n° 6(1979).
33. Rune Bredsen and Per Kofstad, Oxydation of metals, 35, n° 1/2(1991).
34. F.S. Petit and J.B. Wagner, Jr. Acta Met., 12, 35(1964).
35. A.G. Goursat, Thèse, Faculté des Sciences de Poitiers (1970).
36. Engell et Wever, Acta Met., 5, 695(1957).
37. P. Desmarescaux, J.P. Bocquet, P. Lecombe, Bull. Soc. Chim. Fr., 15, 1106(1965).
38. Evans, U.R. Pittsburg, Intern. Conf. on Surface reactions, Corrosion Pub. Cy. Pittsburg, 71(1948).
39. F. Nardou, L. Ranaivoniarivo, P. Raynaud, M. Billy, Mat. Science and Engineering, 88, 241-246(1987).
40. Chon Liu, A.M. Huntz, J.L. Lebrun, Mat. Sci. and Eng., A160, 113-126(1993).
41. D.L. Douglas, Oxid. met., 1, 127(1969).
42. F. Homma and P.J. Pyun, Proc. 3rd Japan Inst. of Metals, Int. Symp. on high temperature corrosion, in Trans. Jpa. Inst. Met. Suppl., 161(1983).
43. J.C. Pivin, J. Morvan, D. Mairey and J. Mignot, Scr. Met., 17, 179(1983).
44. C. Liu, A.M. Huntz, J.L. Lebrun, Mat. Techn., 17, 7-8(1989).
45. J.J. Barnes, J.G. Goedjen and D.A. Shores, Oxid. Met., 32, 449(1989).
46. A. Aubry, F. Armanet, G. Béranger, J.L. Lebrun and G. Maeder, Acta. Met., 1(36), 2779(1988).
47. C. Courty, J.L. Lebrun, F. Armanet, G. Béranger and Fayoux, Proc. 2nd Int. Conf. on Residual Stress, nancy, 1988.

48. H.L. Bernstein, *Met. Trans. A*, 18n, 975(1987).
49. A. Touati, T.M. Roelandt, F. Armanet and G. Béranger, *Proc. Int. Conf. on Adv. Mat.*, Strasbourg (1991).
50. J.H. Stout, D.A. Shores, J.G. Geodjen and M.E. Armacanqui, *Mat. Sci. Eng. A18*, 975(1989).
51. D.D. Dankov, P.V. Chuarev, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 73, 1221(1950).
52. P. Raynaud, F. Nardou, M. Billy, *J. de Chimie Physique*, 79, n° 1 (1982).
53. H. Hengell, F. Wever, *Acta. Met.*, 5, 695(1957).
54. R. Feldman, M. Deschamps, P. Lehr, *Met. Corros. Ind.*, 617, 1, 639, 105(1977).
55. J.B. Holt, L. Himmel, *J. Electr. Soc.*, 116, 1569(1969).
56. B. Dionnet, *Thèse, Université de Limoges* (1993).

ANEXO I
Propriedades físicas dos óxidos de ferro (Bénard)

Propriedades	FeO	Magnetita Fe ₃ O ₄	Hematita		
			FeO ₃ -α	Fe ₂ O ₃ -γ	Fe ₂ O ₃ -δ
Tipo de estrutura	cf. c B1 lacunas Fe ²⁺	C sp H1 ₁	R D5 ₁	C sp com lacunas	H
Grupo espacial	Fm 3m	Fe 3m	R 3C	Fd 3m	
Malha (em Å)	^a 4,2827 ± 3 ^b à 4,31 ± 3	8,3940 ± 5	5,4271	8,339	5,10 4,42
c/a ou α ou β			α = 55° 15,8'		c/a = 0,866
Número de motivos dentro da malha	4	8	2	32/3	2
Cor	preto	preto	marrom-vermelho		
Estabilidade térmica (°C)	inst. < 570° θf = 1377°	θd = 1600°	decomposição θf = 1457°		
Massa específica à 20°C (g/cm ³)	5,7 - 6,05	5,18	5,24	4,59	4,7
Coefficiente d'expansion Δ	1,83-1,67	2,10	2,14	2,45	2,40
Dureza Mohs		6	5 à 6		
Constantes elásticas (103 Kg/mm ³)	E	23,5*	21,4* à 30,5*		
Policristais	G	9,3*	9,4* à 9,6*		
Direção Monocristal E G		[100] [111] 21,7 24,7 9,9 8,9	//eixo3 //eixo2 23,0 23,1 8,55 8,95		
Coefficiente de dilatação linear α x 10 ⁶		20 à 750°C //eixo3 : 13,9* _eixo3 : 9,6			

* : valores calculados

ANEXO II

A - MECANISMOS REACIONAIS

J. Besson (29) decompôs a reação heterogênea gas-sólido



em dois processos distintos no tempo e no espaço aos quais denominou respectivamente "semi-reação interna" e "semi-reação externa". Cada um desses dois processos possui constantes próprias e são portanto ao total quatro processos elementares que convém considerar para um estudo mais geral da cinética de uma reação heterogênea :

- adsorção do gás
- semi-reação da interface externa
- difusão de um ou de outro dos reagentes através do sólido formado
- semi-reação da interface interna.

Uma vez realizada a descrição destes mecanismos, encontra-se uma séria dificuldade mesmo que seja apenas formal, que é a da escolha dos símbolos que lhes permite representar. Ele indicou uma simbologia que nos parece corresponder a tais objetivos.

Um sítio da rede cristalina iônica foi representado por $\langle \rangle$ com o índice do número de cargas que porta este sítio em uma rede cristalina estequiométrica sem defeito (carga normal q_n do sítio). A partícula (íon ou átomo) ocupando efetivamente o sítio, é escrita com sua carga elétrica (carga real q_r do sítio). Chamou de carga efetiva ou carga resultante q_e do sítio a diferença entre sua carga real e sua carga normal. É ela quem substitue a carga dos íons nas reações homogêneas. Ela será nula se o sítio é ocupado por um elemento que deve normalmente ocupá-lo no composto considerado e neste caso escreve-se 0 como expoente ou simplesmente não o escreve. Mas esta carga pode ser positiva ou negativa, por exemplo uma lacuna catiônica em un sítio monovalente é escrita $\langle \rangle_+^-$.

A mesma anotação se estende sem dificuldade ao caso onde a rede do corpo considerado seria puramente covalente o que, por outro lado, representa apenas um caso limite. As cargas normais dos sítios são portanto nulas, mas a relação :

$$\text{carga efetiva} = \text{carga real} - \text{carga normal}$$

resta válida e torna-se simplesmente :

$$\text{carga efetiva} = \text{carga real}$$

Por outro lado, o autor (29) propôs designar por (X) toda partícula X (neutra ou não) presente em posição intersticial da rede cristalina. Tendo em conta a mobilidade de uma tal partícula, não se considerou útil introduzir a noção de sítios intersticiais, geometricamente localizados com relação aos sítios da rede e que é diferente para ânions ou cátions. Ao considerar-se que a carga normal de todas as posições intersticiais é nula, a carga efetiva torna-se igual à carga real.

Assim, designando-se um metal por M e um gás por G, supondo-se os dois univalentes, o composto MG, admite os elementos das seguintes estruturas :

- $\langle M^+ \rangle_+^0$: íon M^+ ocupando um sítio catiônico normal da rede;
- $\langle G^- \rangle_-^0$: íon G^- ocupando um sítio aniônico normal da rede;
- $\langle \rangle_+^-$: lacuna catiônica ;
- $\langle \rangle_-^+$: lacuna aniônica ;
- $\langle N^{2+} \rangle_+^+$: cátion estrangeiro divalente ocupando um sítio catiônico;
- $(M^+)^+$: cátion intersticial ;
- $(G^-)^-$: ânion intersticial ;
- $(e^-)^-$: électron intersticial, etc.

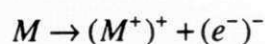
Assinalando-se ainda que toda reação escrita com a ajuda de tal notação deve então verificar as relações de eletroneutralidade das cargas normais (condição de estequiometria da rede ideal), assim como aquelas de cargas efetivas e de cargas reais (condição de eletroneutralidade propriamente dita).

Aplicando -se tais considerações, pode-se estudar a formulação da rede e o processo de reação-difusão no caso onde o produto formado é estequiométrico à lacuna catiônica (condutibilidade p) e escrever-se que para a formação da rede a lacuna catiônica $\langle \rangle_+^-$ representa uma carga efetiva negativa

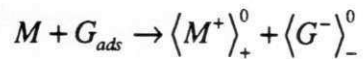
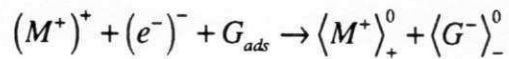
A soma destas duas semi-reações corresponde à reação global:

Para o mesmo componente não estequiométrico no caso do processo de reação-difusão Besson considerou a reação global por $M+G \rightarrow MG$ e deduziu para o caso da difusão metálica para cátions intersticiais, os processos elementares seguintes:

1°) sobre o metal (semi-reação interna) :



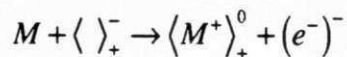
2°) no exterior (semi-reação externa) :



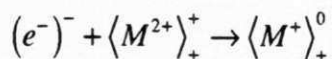
E para o caso da difusão metálica por lacuna catiônica a difusão do cátion M^+ próximo ao exterior se produz pelo salto de uma lacuna à outra. A difusão dos elétrons pelo salto de um íon M^+ a um íon M^{2+} é idêntica à difusão simultânea das lacunas e dos íons M^{2+} do exterior ao interior.

Os processos elementares são então:

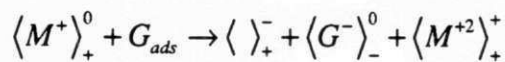
1°) sobre o metal (semi-reação interna) :



com:



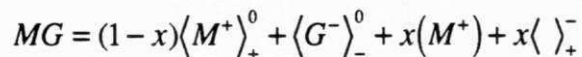
2°) no exterior (semi-reação externa) :



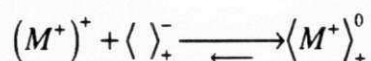
Para um produto sensivelmente estequiométrico considerou-se dois casos:

1°) Caso dos defeitos de Frenkel.

Neste caso certos cátions deixam suas posições de equilíbrio para nos nós da rede, para ocupar posições intersticiais deixando as lacunas correspondentes. A estrutura correspondente é então esquematizada da seguinte maneira:



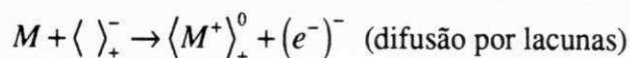
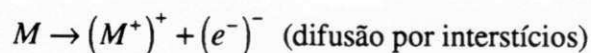
o que traduz o equilíbrio :



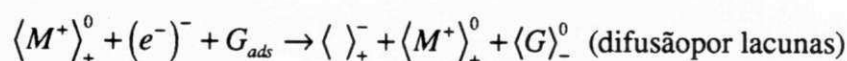
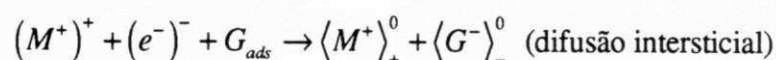
A difusão se faz seja pelos interstícios da rede, ou pelo intermédio das lacunas.

Então, para as interfaces, os dois processos seguintes correspondem aos modos de difusão:

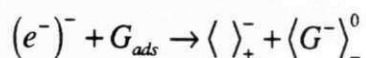
1º) sobre o metal (semi-reação intern) :



2º) no exterior (semi-reação externa) :



ou simplesmente,

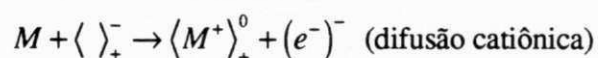


2º) Caso dos defeitos de Schottky

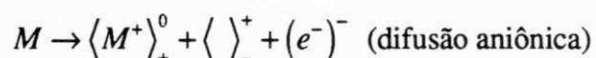
É o caso onde o número de lacunas catiônicas é igual ao número de lacunas aniônicas sem interstícios.

A difusão das duas espécies de íons se efetua então unicamente por lacunas e os processos elementares são teoricamente os seguintes:

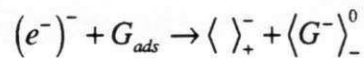
1º) Sobre o metal (semi-reação interna) :



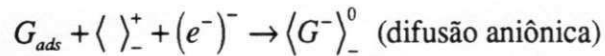
e:



ou simplesmente:



e:



Definição da partícula difusante.

A partícula difusante no produto **MG** é de fato constituída pela associação de duas partículas diferentes, por exemplo:

cátion + elétron

ânion + cátion de valência superior

lacuna aniônica + elétron.

Então, generalizando, pode-se dizer que Besson separou a etapa reacional em dois processos distintos:

1º) a reação na interfase **M-MG** (semi-reação interna)

2º) a reação na interfase **MG-M** (semi-reação externa).

B- OXIDAÇÃO DO FERRO

Quando trata-se de uma difusão metálica, é a primeira destas reações que gera a partícula difusante.

No total e dentro de sua ordem lógica os processos elementares intervindo de uma reação heterogênea serão os seguintes:

1º) Adsorção do gás sobre o produto **MG**

2º) Reação na interfase **M-MG** (criação da partícula difusante)

3º) Difusão desta partícula na camada **MG**

4º) Reação na interfase **MG-G** desta partícula

Pode-se escrever segundo o modelo apresentado por M. Soustelle (30) para a semi-reação externa considerando uma reação do tipo:

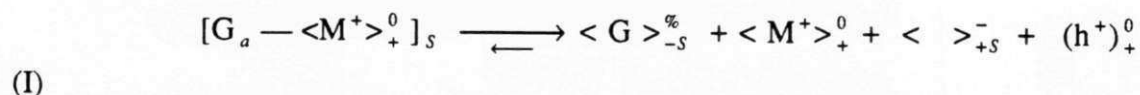
Michel Soustelle (30) indicou que geralmente pode-se as reações heterogêneas como do tipo:



na qual G-S representa um átomo de gás absorvido sobre um sítio s do sólido **MG** e da

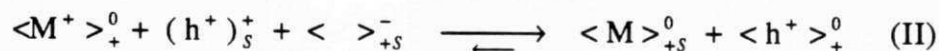
partícula difusante. O defeito constituído pela entidade $\langle h^+ \rangle_+^0$, h^+ designando um vazio de elétrons, é neste caso criado à interface externa. Observou ainda que o sólido MG é um doador de elétron caracterizado pela tendência à formação de vazios positivos h^+ .

A reação é ainda a superposição de duas etapas. Na primeira fase (I), o sólido doador de elétrons doa um elétron ao gás "fracamente" quimisorbido que é receptor. Esta reação é ativada pois o elétron deve sair do sólido. A reação se escreve:



Designou-se por C_1 as concentrações superficiais em $(h^+)_+^0$ e em lacunas catiônicas $\langle \rangle_{+s}^-$.

Na segunda fase (II) o gás se colocará na posição superficial criada anteriormente produzindo uma lacuna catiônica. Esta etapa é análoga à difusão da coluna. Entretanto, como na superfície o nº de átomos vizinhos dos íons é diferente daquele do interior do sólido, a energia de ativação será diferente.



ANEXO III
Fichas ASTM de FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃

- 615 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database Quality: i

	d Å	Int.	h k l
FeO			
Iron Oxide	2.49	80	1 1 1
	2.153	100	2 0 0
	1.523	60	2 2 0
Wustite, syn	1.299	25	3 1 1
	1.243	15	2 2 2
Rad: Coka Lambda: 1.7902 Filter: Fe d-sp:			
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:	1.077	15	4 0 0
Ref: Allen, W., U.S. Steel Fundamental Res. Lab, Private Communication	0.968	10	3 3 1
	0.9631	15	4 2 0
Sys: Cubic S.G.: Fm3m (225)			
a: 4.307 b: c:	A:	C:	
A: B: C:	Z: 4	mp: 1372 C	
Ref: Ibid.			
Dx: 5.97 Dm: 5.74 SS/F0m: F8=36(.027,8)			
ea: nwb: 2.32 ey: Sign: ZV:			
Ref: Dana's System of mineralogy, 7th Ed.			
Color: Black			
Average of 13 patterns of sample prepared by fusion of FeO ₂ O ₄ or Fe ₂ O ₃ in iron crucibles. Fe ₂ O ₃ varies 8-11% by analysis. Crystals are rounded under microscope. Opaque mineral optical data on specimen from synthetic sample: RR2Re=18.3, Disp.=16, VHN=490 (mean at 100, 200, 300), Color values .312, .317, 16.4, Ref.: IMA Commission on Ore microscopy QDF. Clna type. Halite group, periclase subgroup. PSC: cF8. nwt: 71.85. Volume[CD]: 79.90.			

Strong lines: 2.15/X 2.49/8 1.52/6 1.30/3 1.24/2 1.08/2 0.96/2 0.99/1

				d A	Int.	h k l
FeFe O				4.852	8	1 1 1
2 4				2.967	30	2 2 0
Iron Oxide				2.532	100	3 1 1
Magnetite, syn				2.4243	8	2 2 2
				2.0993	20	4 0 0
Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:	1.7146	10	4 2 2
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 4.90		1.6158	30	5 1 1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5 31 (1967)				1.4845	40	4 4 0
				1.4192	2	5 3 1
				1.3277	4	6 2 0
Sys: Cubic	S.G.: Fd3m (227)			1.2807	10	5 3 3
a: 8.396	b:	c:	A:	1.2659	4	6 2 2
A:	B:	C:	Z: 8	1.2119	2	4 4 4
Ref: Ibid.			mp:	1.1221	4	6 4 2
				1.0930	12	7 3 1
Dx: 5.20	Dm: 5.18	SS/FOM: F26=58(.013,34)		1.0496	6	8 0 0
ea:	nwb: 2.42	ey:	Sign:	0.9896	2	6 6 0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 698			2V:	0.9695	6	7 5 1
				0.9632	4	6 6 2
Color: Black				0.9388	4	8 4 0
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York				0.8952	2	6 6 4
17, New York, USA. Spectrographic analysis showed the following major				0.8802	6	9 3 1
impurities: 0.01 to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti and				0.8569	8	8 4 4
Zn. Other data 25-1376. Opaque mineral optical data on specimen from				0.8233	4	10 2 0
Braastad, Norway: RR2Re=20.1, Disp.=16, VHN100=592, Color values=.311,				0.8117	6	9 5 1
.314, 20.1, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. See also 26-1136.						
a=8.3967 refined in 1975. Al2MgO4 type. Spinel group, spinel subgroup.						
Tungsten used as internal standard. PSC: cf56. To replace 11-614. Mwt:						
231.54. Volume[CD]: 591.86.						

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.8080	4	10 2 2						

Strong lines: 2.53/X 1.48/4 2.97/3 1.62/3 2.10/2 1.09/1 1.71/1 1.28/1

				d Å	Int.	h k l		
Fe ₂ O ₃				3.684	30	0	1	2
Iron Oxide				2.700	100	1	0	4
Hematite, syn				2.519	70	1	1	0
				2.292	3	0	0	6
				2.207	20	1	1	3
Rad: CuKα Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.				2.0779	3	2	0	2
Cutoff: Int: Diffractometer I/ICor: 2.4				1.8406	40	0	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 37 (1981)				1.6941	45	1	1	6
				1.6367	1	2	1	1
				1.6033	5	1	2	2
Sys: Rhombohedral (Hex) S.G.: R-3c (167)				1.5992	10	0	1	8
a: 5.0356(1) b: c: 13.7489(7) A: C: 2.7303				1.4859	30	2	1	4
A: B: C: Z: 6 mp: 1350-1360 deg.				1.4538	30	3	0	0
Ref: Ibid.				[1.4136]	<1	[1	2	5]
Dx: 5.27 Dm: 5.26 SS/F0m: F30=69(.011,39)				1.3497	3	2	0	8
ea: 2.94, nwB: 3.22, ey: Sign: - ZV:				1.3115	10	1	0	10
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 529 (1944)				1.3064	6	1	1	9
				1.2592	8	2	2	0
Color: Dark reddish brown				1.2276	4	3	0	6
Pattern taken at 25 C. Sample from Pfizer, Inc., New York, New York, USA,				1.2141	2	2	2	3
heated at 800 C for 3 days. CAS no.: 1309-37-1. Opaque mineral optical data				1.1896	5	1	2	8
on specimen from Eiba, RIRU=30.2, RR2Re=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at				1.1632	5	0	2	10
100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, w., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed. Al2O3 type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: burnt ochre. Also called: colcothar. Also called: rouge. Silver used as internal standard. PSC: hR10. To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 301.93.				1.1411	7	1	3	4
				1.1035	7	2	2	6
				1.0768	2	0	4	2

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.0557	7	2 1 10	0.9081	5	1 3 10			
1.0428	<1	1 1 12	0.8996	1	3 0 12			
1.0393	3	4 0 4	0.8954	3	2 0 14			
0.9892	4	3 1 8	0.8789	6	4 1 6			
0.9715	<1	2 2 9	0.8648	1	2 3 8			
0.9606	5	3 2 4	0.8543	3	4 0 10			
0.9551	4	0 1 14	0.8436	5	1 2 14			
0.9516	5	4 1 0	0.8392	3	3 3 0			
0.9516	2	4 1 3	0.8069	4	3 2 10			
0.9206	2	0 4 6	0.8014	4	2 4 4			

Strong lines: 2.70/4 2.52/7 1.69/5 1.84/4 3.68/3 1.49/3 1.45/3 2.21/2