



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

TESE

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE ÓXIDO DE

FERRO PURO

EDJÂNIO BARBOSA ARAÚJO

EDJÂNIO BARBOSA ARAUJO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS DE ÓXIDO DE FERRO PURO

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para a obtenção do grau de Doutor.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Materiais

**Marco Antonio dos Santos, Dr. Sc.
Orientador**

**Françoise Nardou, Dra. Sc.
Orientadora**

**CAMPINA GRANDE – PB
2003**



A658e

Araujo, Edjano Barbosa

Estudo e caracterizacao das camadas de oxido de ferro puro / Edjano Barbosa Araujo. - Campina Grande, 2003.
117 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

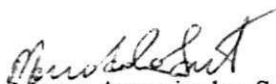
1. Ferro Puro 2. Ferro Puro - Oxidacao 3. Tese I.
Santos, Marco Antonio dos II. Nardou, Françoise III.
Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande
(PB) IV. Título

CDU 669.12(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMONADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
EDJÂNIO BARBOSA ARAUJO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE



Profa. Dra. Françoise Nardou
ORIENTADORA - UNIVERSIDADE DE LIMOGES (FRANÇA)



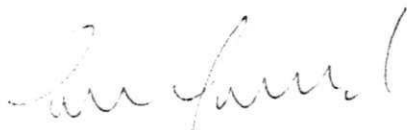
Prof. Dr. Marco Antonio dos Santos
ORIENTADOR - UFCG



Prof. Dr. Walman Benício de Castro
EXAMINADOR - UFCG



Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira
EXAMINADOR - UFPB



Prof. Dr. Luiz Renato de Araújo Pontes
EXAMINADOR - UFPB



Prof. Dr. Josinaldo Pereira Leite
EXAMINADOR - UFPB

*Eu dedico todo este trabalho: das
frases mais simples aos resultados mais
consistentes à minha sempre querida*

Maria Cláudia Silva

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no laboratório de Science des Procédés et de Traitements de Surface na lequipe da professora Françoise Nardou, da Faculté des Sciences de l'Université de Limoges (França).

Eu agradeço:

À professora Françoise Nardou por me ter permitido trabalhar na sua equipe de pesquisa e por nous ter recebido na cidade de Limoges, a quem em alguns linhas eu expresseo o meu reconhecimento.

Ao professor Marco Antonio dos Santos da Universidade Federal de Campina Grande, pelo seu exemplo profissional, pela sua confiança a mim dedicada e por sua valorosa contribuição para finalização deste trabalho, os meus mais sinceros agradecimentos.

Ao professor Bernard Frit meu mais sincero reconhecimento.

Ao professor Alain Douger de l'école de Céramique de Limoges meus mais completos agradecimentos.

À Coordenação do curso de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande.

Aos professores Walman Benício de Castro, João Bosco Lucena de Oliveira, Luiz Renato de Araújo Pontes et Josinaldo Pereira Leite por aceitarem julgar esse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 JUSTIFICATIVA.....	3
1.2 OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 INTRODUÇÃO.....	5
2.2 OS ÓXIDOS DE FERRO.....	5
2.2.1 Wustita.....	6
2.2.2 Magnetita.....	10
2.2.3 Hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	12
2.3 OXIDAÇÃO.....	14
2.3.1 Porosidade das camadas de óxido.....	15
2.3.2 Reação de oxidação.....	17
2.4 INTERAÇÃO TENSÕES-OXIDAÇÃO.....	23
2.5 A EVOLUÇÃO DA INTERFACE DINÂMICA Me/MeO.....	48
2.6 A FORMAÇÃO DE VAZIOS, DE POROS OU DE MICRO-FISSURAS.....	50
2.6.1 Tensões de Crescimento.....	51

2.7 CRESCIMENTO DAS CAMADAS DE MO	52
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 MATERIAIS	54
3.1.1 As Amostras	54
3.1.2 O Reator	54
3.1.3 A Mistura Gasosa.....	55
3.2 MÉTODOS	56
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	67
4.1 ANÁLISE CINÉTICA – ATMOSFERA ARGÔNIO-VAPOR D'ÁGUA	67
4.2 ANÁLISE CINÉTICA – ATMOSFERA OXIGÊNIO-VAPOR D'ÁGUA	72
4.3 ESTUDO MORFOLÓGICO	80
4.3.1 Análise por Microscopia Óptica.....	80
4.3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V).....	86
4.3.3 Análise por Difração de raios-X.....	96
4.3.3.1 Atmosfera Argônio-Vapor d'Água	96
4.3.3.2 Atmosfera Oxigênio-Vapor d'água.....	101
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	104
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXO	117

LISTA DE FIGURAS

1.1 Diagrama de equilíbrio Fe-O ₂	7
1.2 Variação do parâmetro de malha do FeO.....	8
1.3 Curvas de transformação pró-eutetóides do diagrama Fe-O ₂	8
1.4 Estrutura do tipo hexagonal compacta da hematita.....	13
3.1 Aparelhagem utilizada para realização dos ensaios de oxidação.....	55
3.2 Penetração média de raios X para o FeO.....	65
3.3 Penetração média de raios X para o Fe ₂ O ₃	66
3.4 Penetração de raios X para o Fe ₃ O ₄	66
4.1 ATG atmosfera Ar/H ₂ O.....	68
4.2 ATG atmosfera Ar/H ₂ O. Parte reacional.....	69
4.3 ATG atmosfera Ar/H ₂ O. Parte difusional.....	70
4.4 Energia de ativação no regime reacional Ar/H ₂ O.....	71
4.5 Energia de ativação no regime difusional Ar/H ₂ O.....	71
4.6 ATG atmosfera O ₂ /H ₂ O.....	72
4.7 ATG atmosfera O ₂ /H ₂ O. Regime reacional.....	73
4.8 ATG atmosfera O ₂ /H ₂ O. Regime difusional.....	74
4.9 Energia de ativação no regime difusional O ₂ /H ₂ O.....	75
4.10 Energia de ativação no regime difusional O ₂ /H ₂ O.....	76
4.11 Microscopia óptica. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850°C).....	81

4.12 Microscopia óptica. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000°C).....	81
4.13 Microscopia óptica. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900°C).....	82
4.14 Microscopia óptica. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900°C).....	83
4.15 Microscopia óptica. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1223 K (950°C).....	84
4.16 Microscopia óptica. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900°C)	85
4.17 Microscopia óptica. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050°C).....	85
4.18 Microscopia óptica. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900° C).....	86
4.19 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: temperatura de 1173 K (900 °C).....	87
4.20 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850° C)	87
4.21 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050° C)	88
4.22 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050° C)	89
4.23 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050°C).....	89
4.24 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050°C).....	90
4.25 MEV. Atmosfera Ar/H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850° C)	91
4.26 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C).....	91
4.27 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C).....	92
4.28 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C).....	92

4.29 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1223 K (950 °C).....	93
4.30 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1223 K (950 °C).....	94
4.31 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C).....	94
4.32 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C).....	95
4.33 MEV. Atmosfera O ₂ /H ₂ O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C).....	95
4.34 Difratoograma de Raios-X pelo método clássico.....	96
4.35 Difratoograma de Raios-X com diminuição do efeito de textura (θ, ψ).....	97
4.36 Difratoograma de Raios-X do Pó das Camadas (Argônio/H ₂ O).....	98
4.37 Difratoograma de Raios-X por Incidência Rasante.....	99
4.38 Difratoograma de Raios-X Através de Incidência Rasante.....	100
4.39 Difratoograma de Raios-X sobre Amostra Oxidada variando-se o tempo.....	101
4.40 Difratoograma de Raios-X Método Clássico. Atmosfera O ₂ /H ₂ O.....	102
4.41 Difratoograma de Raios-X do Pó das Amostras. Atmosfera O ₂ /H ₂ O.....	103

LISTA DE TABELAS

2.1	Relação entre os coeficientes de dilatação térmicos do metal e seus óxidos	32
3.1	Condições de realização das experiências 1	57
3.2	Dados dos óxidos estudados para realização de incidência rasante.....	64
4.1	Condições de realização das experiências 2	67
4.2	Constantes de velocidade. Atmosfera Argônio/H ₂ O.....	69
4.3	Constantes de velocidade. Atmosfera O ₂ /H ₂ O	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Fe	Ferro
Ti -	Titânio
Zr -	Zircônia
FeO -	Wustita
Fe ₃ O ₄ -	Magnetita
Fe ₂ O ₃ -	Hematita
Fe γ -	Ferro gama ou austenita
K -	Kelvin
Al ₂ O ₃ -	Alumina
O ₂ -	Molécula de oxigênio
CEFRACOR-	Centro Francês de Corrosão
ρ -	Densidade
CO -	Monóxido de carbono
CO ₂ -	Dióxido de carbono
H ₂ -	Molécula de hidrogênio
H ₂ O -	Molécula de água
Kcal -	Quilocaloria
ΔT -	Varição de temperatura
V _o -	Velocidade inicial da reação de oxidação
NiO -	Óxido de níquel

PBR -	Coefficiente de expansão de Pilling e Bedworth
Δ -	Coefficiente de expansão de Pilling e Bedworth
ΔG -	Varição de energia livre
$a_0(\text{metal})$ -	Parâmetro de malha do metal
$a_0(\text{óxido})$ -	Parâmetro de malha do óxido
α oxide -	Coefficiente de dilatação térmica do óxido
α Metal -	Coefficiente de dilatação térmica do metal
DR-X -	Difração de raios-X
CCC -	Cúbico de corpo centrado
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
Cr -	Cromo
Cr_2O_3 -	Cromita
HO_o -	Íons de hidroxila
O_o -	Íons de oxigênio
e' -	Elétrons
SiO_2 -	Dióxido de silício
Si -	Silício
mm -	Milímetro
Torr -	Torriceli
S -	Superfície reativa
Ar -	Argônio
α_c -	Ângulo de incidência dos raios de intensidade máxima para a caracterização de camadas muito finas

λ -	Comprimento de onda
M_{Fe} -	Massa atômica do ferro
M_O -	Massa atômica do oxigênio
μ -	Coefficiente de absorção de raios-X
$\frac{\mu}{\rho}$ -	Coefficiente de absorção de massa
α_i -	Fração mássica dos elementos
Z -	Número atômico
Z -	Penetração média de raios X
N -	Número de Avogrado
x -	Coefficiente estequiométrico
y -	Coefficiente estequiométrico
$L(\alpha_c)$ -	Profundidade de penetração em função de α_c
$Z(\theta, \psi)$ -	Profundidade de penetração em função de θ, ψ
°C -	Grau Celsius
ATG -	Análise termogravimétrica
kJ -	Kilojoule – 10^3 Joules
K_R -	Constante de velocidade para o regime reacional
K_D -	Constante de velocidade para o regime difusional
mg -	Miligrama
cm -	Centímetro
ΔH -	Variação de entalpia

dt -	Diferencial tempo
dn -	Diferencial do número de moléculas
Cp	Capacidade calorífica
dT	Diferencial temperatura
μm	Micrômetro
U.A	Unidade atômica
Å	Angstrom

RESUMO

O processo de oxidação conduz, em vários casos à degradação dos materiais que se encontram sob a cama de óxido produzida. Pode-se afirmar, que o desenvolvimento do sistema de óxido depende de vários fatores: atmosfera oxidante, propriedades mecânicas do óxido e do metal e tensões presentes no processo. Quando o óxido é composto de várias camadas superpostas, verifica-se a presença de um sistema de inter-relações físico-químicas e mecânicas mais complexo. Esse é o sistema encontrado em vários processos industriais ou mesmo quando vários materiais, sobretudo os metais e ligas ferrosas, quando os mesmos são colocados em serviço, como o resultado do processo de oxidação. O conhecimento da influência de tais processos individualmente e da relação do conjunto desses sobre as propriedades e morfologia da camada de óxido, constituída de multicamadas, precisa ser determinado. Trata-se de um elemento de significativa importância para a compreensão do processo de oxidação de quaisquer sistemas susceptíveis de se degradarem através do referido fenômeno e constitui a essência desse trabalho.

ABSTRACT

The oxidation process leads, in several cases to the degradation of the materials that are under an oxide layer produced. It can be affirmed, that the development of the oxide system depends on several factors: atmosphere oxidizer, mechanical properties of the oxide and of the metal and presence of tensions in the process. When the oxide is a composed with several layers, the presence of a system with inter-relations physical-chemistries and mechanical is verified and more complex. That is the system found in several industrial processes or even when several materials, above all the metals and ferrous leagues, when the same ones are placed in use, resultant of the oxidation process. The knowledge of the influence of such processes individually and of the relationship of the group of remains the properties and morphology of the oxide layer, constituted of many layers, needs to be certain. It is treated of an element of significant importance for the understanding of the oxidation process of any systems receptive of degradation through referred phenomenon, that constitutes the essence of this work.

CAPÍTULO 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, sobretudo em 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. No curso de sua formação, o óxido é submetido às condições ambientais impostas (temperatura, tipo de atmosfera, pressão dos gases oxidantes) e a tensões de crescimento em relação com o sistema metal-óxido considerado (Bénard a, 1939, Besson, 1965). Sua função protetora é geralmente ligada à ausência de defeitos mecânicos (Desmarescaux, 1965, Engell, 1957, Garnaud, 1977, Graat, 1975).

O 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 (Douglas, 1969, Huntz, 1987). Na verdade, o metal e o óxido exercem um sobre o outro uma ação mecânica, 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. 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 (Feldman, 1977, Gesmundo, 1987).

Esses estudos realizados em sistemas simples e perfeitamente definidos forneceram uma base importantíssima de conhecimentos fundamentais. O domínio dos mesmos, conduz a uma melhor compreensão dos mecanismos ligados aos sistemas reais encontrados nas práticas industriais ou resultantes da ação do meio ambiente. Um estudo mais consistente, que venha relacionar o papel das tensões e da variação da atmosfera sobre sistemas mais complexos, de multicamadas, os quais são encontrados na prática como resultante dos fatores descritos acima, ainda não foi desenvolvido tendo em vista a complexidade do estudo requerido. O conhecimento simultâneo, em sistemas compostos de multicamadas, dos aspectos mecânico e físico-químico da oxidação dos materiais, constituiu, até a realização desse trabalho, um desafio que precisava ser vencido diante das necessidades impostas pelos setores produtivos como também pela própria natureza.

O estudo do efeito da atmosfera oxidante relacionado com tensão 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 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.

1.1 JUSTIFICATIVA

É conhecida a grande demanda de utilização dos materiais metálicos, sobretudo das ligas ferrosas: indústria automobilística, construção civil, etc. Em todos os casos os mesmos são bastante susceptíveis à oxidação. O nível de degradação dos metais de base depende da propriedade da camada de óxido, do nível de tensões presentes, dos processos físico-químicos envolvidos; ou seja: da atmosfera oxidante. Embora a presença de vapor d'água aumente a plasticidade da camada de óxido, as tensões presentes num processo de surgimento e desenvolvimento de tais camadas bem como os processos cinéticos conduzem sempre ao aparecimento e desenvolvimento de fissuras. A friabilidade de tais camadas depende bastante da energia de ativação envolvida no processo oxidante e esta última está diretamente relacionada à atmosfera presente. Fornecer um conhecimento, mais aprofundado da relação desses diversos fatores sobre as propriedades e, por conseguinte, sobre o nível de degradação da camada de óxido decorrente dos mesmos constitui uma base importante para o conhecimento da aderência ou do processo de degradação dos metais de base que se encontram sob uma camada de óxido composta de vários componentes.

1.2 OBJETIVO

O grau de degradação dos materiais que são o resultado de um processo oxidativo, tem merecido atenção especial por vários anos devido à importância dos elementos que resultam deste conhecimento.

Devido ao previamente exposto, este trabalho tem por objetivos principais os seguintes focos: desenvolver um estudo aprofundado da oxidação do puro ferro, tendo em vista a alta gama de produção e uso dos metais ferrosos, prover subsídios importantes para o estudo e compreensão dos mecanismos gerais da oxidação, uma vez que o processo de oxidação deste tipo de material conduz à formação de uma camada de óxido complexa (formada por três óxidos), prover um conhecimento aprofundado da relação dos vários fatores envolvido no processo de oxidação do puro ferro (propriedades e nível de degradação da camada de óxido). Este trabalho tem, portanto, o objetivo de fornecer uma base importante para o conhecimento da aderência ou do processo de degradação dos metais ou ligas metálicas que se encontram sob uma camada de óxido composta de vários componentes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, em primeiro lugar, são detalhados os aspectos de cada um dos óxidos constituintes do sistema estudado, tais como: propriedades físicas e químicas, seus domínios de estabilidade e pontos de transformação relacionados com as principais grandezas termodinâmicas envolvidas em tais processos (temperatura e pressão). Procura-se detalhar as transformações de cada um dos óxidos constituintes de uma camada múltipla, com a temperatura, as várias transformações resultantes da interação entre os mesmos e ainda a decorrência dessas interações na formação do óxido como um todo. No enfoque do processo de oxidação, verifica-se a influência das tensões bem como da atmosfera oxidante sobre o sistema como um todo e sobre cada um dos constituintes em particular. A influência dos mecanismos interfaciais, sólido-gás e óxido-substrato, bem como a geração de defeitos decorrentes do processo oxidante, também podem ser visto nesta parte de revisão bibliográfica.

2.2 OS ÓXIDOS DE FERRO

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 Fe₃O₄ e finalmente a hematita Fe₂O₃ em equilíbrio direto com a atmosfera oxidante.

Segundo o diagrama de fase, Figura 1, descrito por (Bénard, J.,b, 1962), Chang et al., 1989, Hickman et al., 1947), pode-se ter a presença de três tipos de óxidos em temperaturas superiores a 840 K : a wustita (FeO), a magnetita (Fe₃O₄) e a hematita (Fe₂O₃). Em temperaturas inferiores, apenas Fe₃O₄ e Fe₂O₃ estão 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.

2.2.1 Wustita

A wustita se forma através da oxidação em temperaturas elevadas ou por redução dos óxidos de ferro (Bénard, a, 1939, Wood, 1936, Bardolle, 1959). 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.

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 (Schenck a, 1946). Os desvios da composição estequiométrica são devidos a um déficit de ferro, donde sua formulação Fe_{1-x}O (Schenck b, 1929, Darken , 1945, Bénard a , 1939). 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 Feγ. x pode ultrapassar 0,054 (76,4% de ferro), Figura 1.2, (Marion, 1955).

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 encontrar-se em um sítio tetraédrico o que pode provocar a presença de lacunas em tais sítios

A metaestabilidade térmica a baixas temperaturas estabelecida por Chaudron (Chaudron a, 1929) é a propriedade fundamental do protóxido de ferro. Abaixo de 843 K, o protóxido decompõe-se segundo a reação exotérmica:

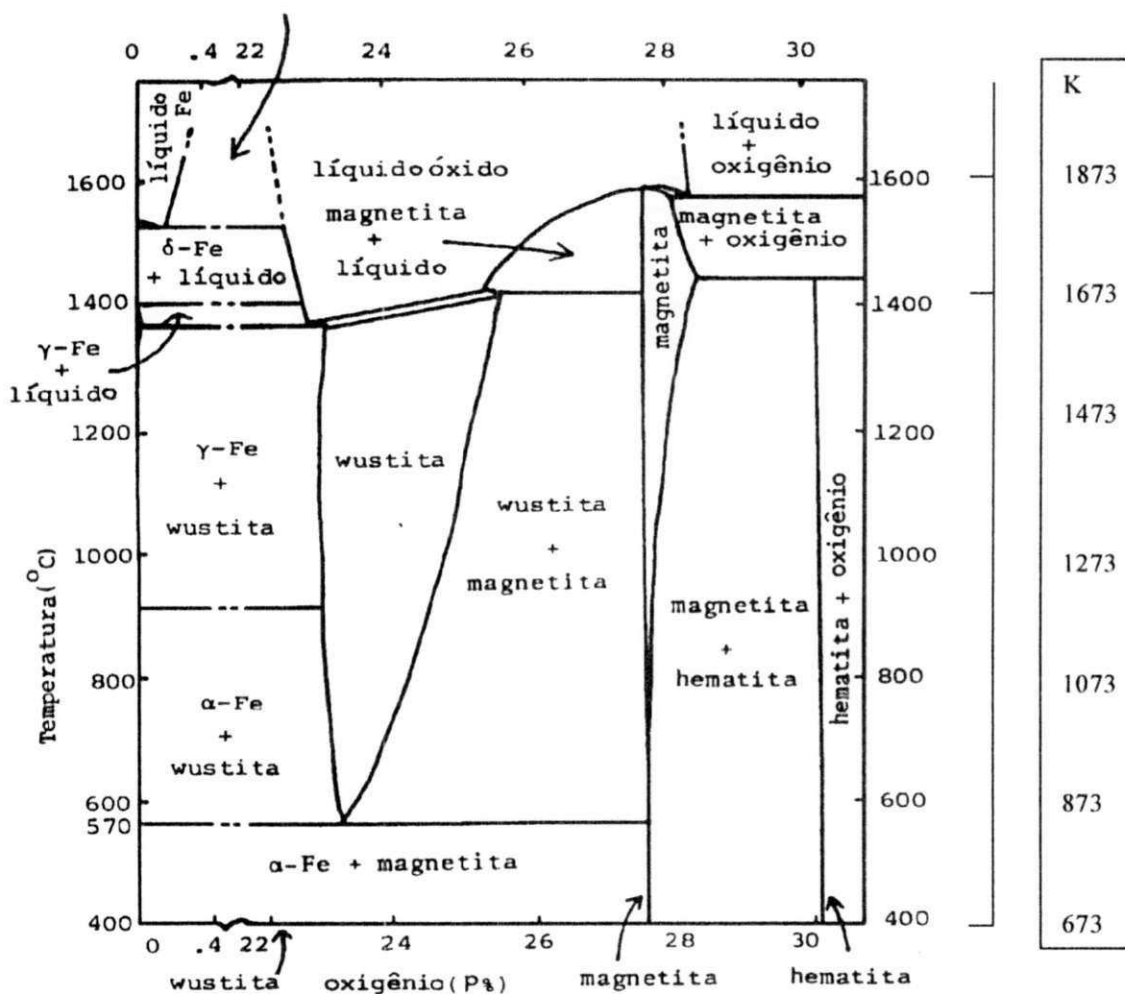


Figura 1.1 - Diagrama de equilíbrio Fe-O₂ (Bénard, J.,b, 1962).

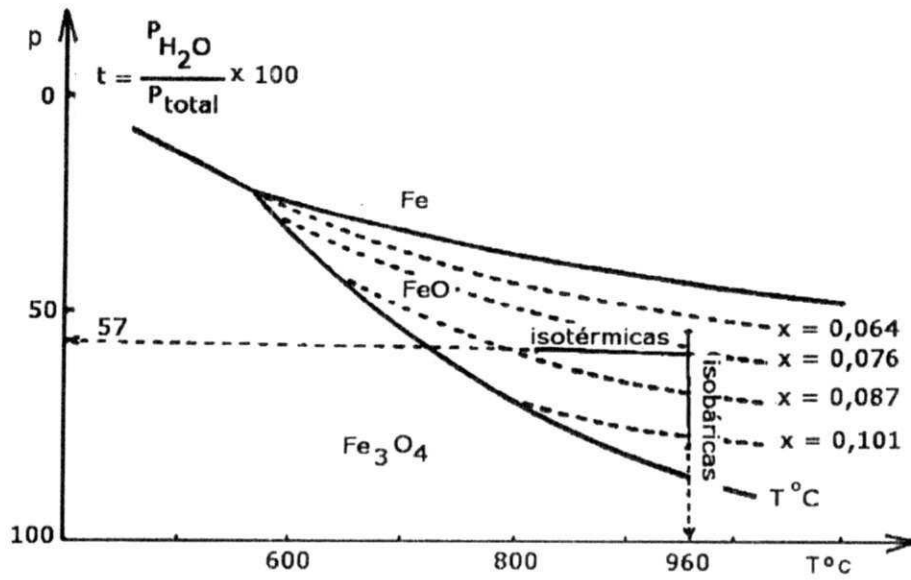


Figura 1.2 – Variação do parâmetro de malha do FeO (Marion, 1955).

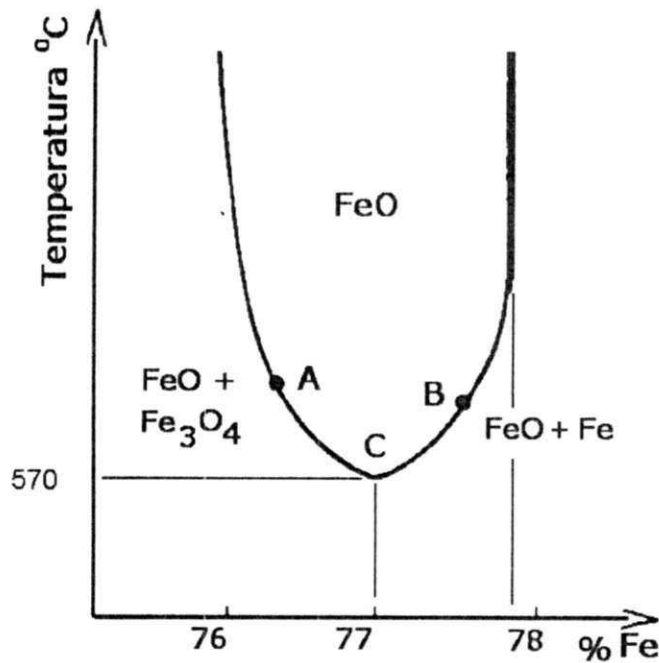


Figura 1.3 – Curvas de transformação pró-eutetóides do diagrama Fe-O₂(Bénard, J.,b, 1962).



Sua velocidade de decomposição passa por um máximo próximo a 753 K e depois decresce para se anular a 843 K (Figura 3).

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 573 K e cerca de 673 K, o ferro não aparece no estado livre e se forma uma solução sólida mais estável que a fase FeO inicial (Bénard, b, et al. 1962). Somente em temperaturas mais próximas de 723 K é que o ferro aparece em estado livre. A solubilidade do ferro no FeO decresce rapidamente quando a temperatura aumenta. A reação (1) apresenta todas as características de uma transformação eutetóide, Figura 3 ponto C, é obtida por têmpera isotérmica a 753 K 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 673 K) 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 423 - 433K, forma-se uma estrutura martensítica. As novas agulhas que aparecem seriam devidas a uma estrutura de lacunas organizadas na malha de FeO (Collongues, 1954).

Estes resultados podem ser resumidos, como para uma evolução da austenita, através de uma curva TTT (temperatura, tempo, transformação), indicando as características do FeO (Chaudron b, 1951).

Se a fase FeO inicial não possui a composição eutetóide e apresenta, por exemplo, um teor superior em oxigênio (A), a magnetita proeutetóide se precipitará nos contornos de grão, ao longo da curva AC antes que a temperatura de 843 K seja atingida, Figura 3, (Chaudron c, 1924). A partir do ponto B, sobre o outro braço da curva, a fase FeO se separa do ferro.

2.2.2 Magnetita

A magnetita é a ferrita de $Fe^{2+} : Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. 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 , H_2/H_2O) sobre o ferro ou um óxido de ferro.

Suas propriedades físicas estão resumidas no Anexo.

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 (Barth , 1931, Verwey, 1947).

Essas pequenas variações, de ligeiras diferenças nos valores de certas propriedades físicas, levam 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 sítios cristalográficos de tipos diferentes: os sítios A, tetraédricos, cercados por quatro átomos de óxidos, os sítios B, octaédricos, cercados por oito átomos de oxigênio. Existe um sítio A e dois sítios B para cada grupo de Fe₃O₄.

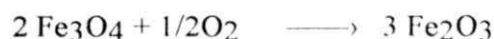
Em temperaturas elevadas, a magnetita pode dissociar-se segundo a reação:



ao ar, mas sobretudo sob vácuo (Courty, et al, 1988).

A ação de misturas óxido-redutoras H₂/H₂O ou CO/CO₂ conduz de acordo 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 a temperaturas tanto mais baixas (473-523 K) 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 (Huggett,

1929). A oxidação é progressiva e dá lugar a uma série contínua de fases intermediárias entre Fe_3O_4 e $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Darken, 1945).

Vale salientar que a oxidação da magnetita pelo oxigênio pode ocorrer mesmo em presença de gases redutores (H_2, CO) se a temperatura é baixa (573 K). A partir de 673 K a magnetita se oxida diretamente em $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ em decorrência da instabilidade de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$. Os germes de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ desenvolvem-se segundo as quatro direções do plano (111) do Fe_3O_4 .

2.2.3 Hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

A hematita, isomorfa do corindon (Al_2O_3), apresenta freqüentemente aspecto metálico, donde o nome de ferro especulário dado às amostras, com cristais particularmente bem desenvolvidos.

A hematita contém comumente magnetita que se torna evidente por seu ponto de Curie a 843 K. 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 (Moreau, 1955) e através da oxidação de FeO e Fe_3O_4 à temperaturas médias.

Uma oxidação controlada do ferro, acima de 673 K, 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 cristalinos são : $a = 5,42 \text{ \AA}$; $a = 55,17 \text{ \AA}$.

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.

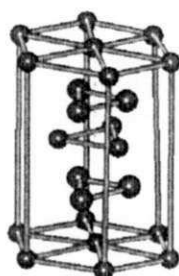


Figura 1.4 – Estrutura do tipo hexagonal compacta da hematita.

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 coloca-se em um sítio disponível.

O crescimento dos cristais de Fe_2O_3 , quando da oxidação do ferro se faz em espirais ou em agulhas (Pascal, 1969).

As propriedades físicas da hematita estão resumidas no Anexo.

A pressão de dissociação da hematita segundo a reação exotérmica:



é dada por Pascal (Pascal, 1969) que estabeleceu as duas equações seguintes:

$$\text{a) } \log P = -20,994/T + 3,5 \log T + 0,002157 (T - 60) + 0,0063 \quad (1)$$

$$\text{b) } \log P = -22,080/T + 3,5 \log T + 0,001357 (T - 60) + 0,063 \quad (2)$$

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 1073 K, ao ar, a hematita começa a perder oxigênio, dando de início uma fase contendo Fe^{2+} . Aparece em seguida uma fase magnética separada. A reação é escrita:



2.3 OXIDAÇÃO

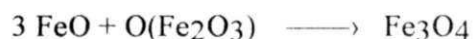
As diferentes camadas de óxido se desenvolvem paralelamente e a cada instante, as relações de suas espessuras permanecem constantes como prevêm as teorias de Jost (Jost, 1952) e de Valensi (Valensi, 1936). Na verdade, Cholet-Coquelle (Cholet-Coquelle, 1947) estabeleceu que isto era verificado apenas após um certo tempo. O mecanismo de formação das camadas múltiplas precisa, ainda, ser melhor compreendido.

2.3.1 Porosidade das Camadas de Óxido

A porosidade que surge durante o desenvolvimento da oxidação permanece freqüentemente, independentemente da têmpera final. Suas causas podem ser diversas (Bénard, b, et al.,1962) tais como :

a) Coefficiente de expansão de Pilling e Bedworth (Δ)

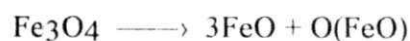
É a relação entre o volume equivalente do composto criado e o do metal desaparecido pela oxidação: se este valor é menor que um, o óxido não é protetor. Ao contrário, um coeficiente de expansão superior à unidade, deveria implicar na ausência de toda porosidade perceptível, mas esta condição sem dúvida necessária, não é suficiente. Quando várias camadas se formam simultaneamente, o quadro apresenta-se 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 ao caráter do produto da reação, no caso do Fe_3O_4 por exemplo, correspondente à equação :



ou seja

$$\Delta_1 = \frac{M_{Fe_3O_4}}{\rho_{Fe_3O_4}} \cdot \frac{\rho_{FeO}}{3M_{FeO}} = 1,18$$

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



ou seja

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

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 843 K. 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 manifestarem, através do jogo dos diferentes coeficientes de dilatação, o que reduz a compacidade do revestimento e por conseqüência 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 freqüentemente 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. Por outro lado, se a adesão ao suporte é suficiente, estas tensões podem ser responsáveis pela ruptura ou pela porosidade das camadas.

Pode-se dividir ainda as causas principais de formação de defeitos em: internas e externas (Bénard, **b**, et al.1962). Entre as causas internas têm-se o estado do metal (formação de um óxido, de impureza, formação de inclusões...), as tensões de crescimento e o desprendimento de gás na interface. Como causas externas, podem-se incluir a temperatura, as variações cíclicas de temperatura, a atmosfera, etc.

2.3.2 Reação de Oxidação

A espessura relativa das diferentes camadas de óxido constituindo a película, revela uma mudança muito nítida nas proximidades do ponto de transformação A3 do ferro (wustita, hematita, magnetita) (Talbot-Besnard, 1962).

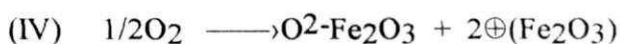
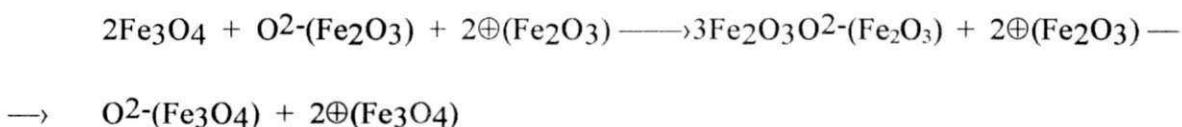
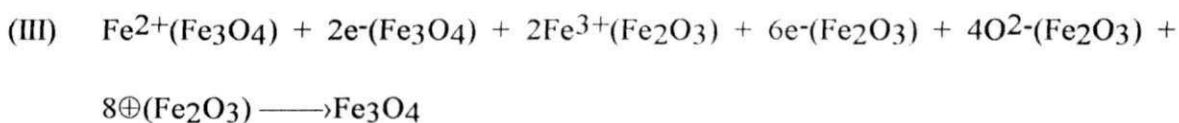
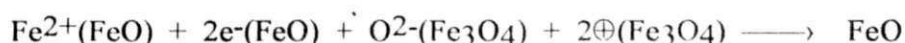
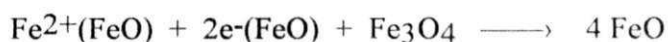
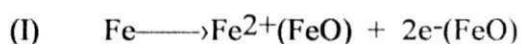
Se a maioria dos trabalhos sobre a oxidação do ferro no estado FeO, mostraram que à temperaturas elevadas, e sob pressão de oxigênio de uma atmosfera, a difusão dos íons Fe^{2+} era a reguladora do processo, Pidassi (Païdasi, 1958) não descarta a possibilidade de uma limitação do crescimento da película por uma reação interfacial que implica numa lei linear. Efetivamente, Talbot-Besnard (Talbot-Besnard, 1962) verificou que existia, nos 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, trabalhos mais recentes foram desenvolvidos sobre a cinética de oxidação do ferro em uma atmosfera mixta de vapor d'água/hidrogênio (Bredsen, a, 1990) 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 ao nível da introdução do oxigênio na rede cristalina.

Na interface metal/óxido de ferro, um átomo de ferro vem ocupar uma lacuna de óxido para formar um íon Fe^{2+} (Sifferlen, 1969). Na superfície do óxido, um átomo de oxigênio reage criando uma lacuna dentro da rede de íons Fe^{2+} e desta forma íons Fe^{3+} .

Os diferentes mecanismos reacionais e difusionais descritos por Besson (Besson, 1965) e Soustelle (Soustelle, 1970) permitem descrever os processos elementares em questão e as equações de velocidade correspondentes.

Os mecanismos cinéticos de oxidação no sistema Ferro/óxido são:



onde e^{-} é um elétron e \oplus é um vazio eletrônico.

Para Yao-Nan Chang e Feng-Iwei (Chang et al., 1989) 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 (Gesmundo, 1987) 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 Bredesen (Bredesen a, 1990), 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, (Nardou, a, et al., 1979), em um trabalho conduzido sobre plaquetas metálicas em uma mistura gasosa (H₂/H₂O) entre 1073 e 1273 K, 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 a 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 Chang (Chang et al., 1989), 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 para 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 (b, 1991), 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 (a, 1990) 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., (1964) 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 (1990) 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 a existência de diferença na cristalização e atribuíram este fato 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 (Goursat, 1970) 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 do superaquecimento. As curvas cinéticas comportam em geral uma parte inicial acelerada seguida de uma flexão; a etapa acelerada foi atribuída ao fenômeno de superaquecimento.

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 (Engell, 1957), 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 superaquecimento, visível sob oxigênio a partir de 1073 K e que é mais acentuado acima de 1163 K, parece 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 superaquecimento e a formação de descolamentos estão estreitamente ligados.

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 (Gesmundo, 1987, Nardou, 1979, Bredsen b, 1991, F.S. Petit, 1964, Engell, 1957). Diferentes hipóteses foram avançadas para explicar os processos que então intervêm.

Para Engell (1957), 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 Bénard (d, 1951) 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, (Bénard, c, 1960) mencionou dois processos: difusão do oxigênio através da magnetita ou decomposição deste óxido, igualmente a formação de fissuras. Os mesmos autores, 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 (1970) 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 se revestem como afirmava Engell (Engell, 1957)

P. Desmarescaux et al., (1965) 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.

2.4 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 a 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 de tensões depende da geometria das amostras, das propriedades mecânicas dos óxidos e do metal e 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 tração e o segundo em compressão. Quando o nível de tensões ultrapassa o limite de ruptura do material de interesse, ocorre uma ruptura seja inter ou transgranularmente de acordo com 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 freqüente é o descolamento na interface, o que se explica facilmente, pois, é geralmente nesta zona que as tensões são mais elevadas e que existe freqüentemente 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, uma separação nítida do metal e do óxido, ou seja, uma ruptura do óxido segundo uma superfície tangente às bordas do metal.

Segundo Evans (Evans, a, 1948), 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 é plástico, ocorrerá a 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 a formação de óxidos superiores onde normalmente não existiriam. A formação de diversos óxidos aparece, assim, também ligada às ações mecânicas, elas mesmas praticamente incontroláveis pois são influenciadas por numerosos fatores entre os quais a pureza do metal empregado e a geometria da amostra.

Nardou et al., (Nardou et al., 1987), observaram que sobre as superfícies planas, as tensões de crescimento geradas durante uma oxidação são reduzidas ao mínimo, mas que elas aumentam e se tornam importantes à medida que o raio de curvatura da amostra

submetida à oxidação diminui. Após ter mostrado para o sistema Fe/H₂-H₂O uma correlação entre as tensões formadas e a cinética de reação, um método de análise cinética das tensões de crescimento foi deduzida estudando 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 (Evans, a, 1948). As tensões de simetria cilíndrica conduzem 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. Estas tensões podem ainda relaxarem-se 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 melhoria das qualidades plásticas do óxido permitem o escoamento plástico. O relaxamento pode ocorrer também pela recristalização, a redução do nível das tensões intervêm 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, 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 alguns pesquisadores (Chon Liu et al., b, 1993), o aparecimento das tensões na camada de óxido pode conduzir ao surgimento de poros. Outro pesquisador (Douglas, a, 1969), por sua vez, afirma que elas conduzem à perda das propriedades protetoras da camada e acelera a degradação dos materiais.

Alguns pesquisadores, (Homma, 1983, Pivin et al., 1983) obtiveram resultados importantes sobre a determinação das tensões nas camadas de óxidos à temperaturas ambiente e elevadas. Homma e Pyun, caracterizaram por difração de raios x as tensões durante a oxidação isotérmica (tensões de crescimento) e o resfriamento (tensões térmicas) assim como a importância do fenômeno de relaxamento de tais tensões. Resultados semelhantes foram encontrados por Liu (Liu, et al, a.1989).

Wood e Ferguson, consideraram que a camada de oxidação é submetida à tensões de compressão quando o coeficiente de Pilling e Bedworth (PBR) é superior a 1. Neste caso, o crescimento da camada é controlado por uma difusão aniônica (Wood, 1936).

Alguns autores 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 trativas independentemente das condições de oxidação (Liu et al., 1993).

Para o caso do sistema Ni-NiO previamente abordado por vários autores (Aubry et al., 1988, Courty et al., 1988, Liu et al., 1989) 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 em pesquisa anterior (Homma, 1983). Este estudo mostrou que a 900 K, a camada de NiO cresce com tensões de compressão e que a 1300 K o crescimento da camada implica em tensões de tração, concordando com outros dados experimentais mas não com modelos teóricos (Bernstein et al., 1987, Touati et al., 1991) ou, ainda, com as observações experimentais de Stout (Stout et al., 1989). Segundo o modelo de Bernstein (Bernstein et al., 1987) baseado no modelo de PBR, as tensões residuais são essencialmente criadas pela diferença de volume entre o substrato e a camada de crescimento.

Alguns autores afirmaram ainda, 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 em relação aos parâmetros da rede durante a oxidação (Touati et al., 1991).

A oxidação, em relação aos contornos de grão do substrato, contribui para o aparecimento de tensões de compressão no substrato e, em consequência, de tensões de tração na camada oxidada (Chon Liu et al., b, 1993).

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 (Dankov , 1950).

Também foi realizado um estudo morfológico comparativo dos revestimentos de wustita, obtidos em presença de vapor d'água em plaquetas e em filmes de ferro puro (Raynaud et al., 1982). O mecanismo responsável, pela presença das tensões, 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 seguida da erosão da mesma.

A configuração geométrica destas zonas de concentração lacunares próximas da borda das amostras lembra as observações feitas por certos autores durante a oxidação do ferro pelo oxigênio ou durante a oxidação do titânio pelo oxigênio (Wever 1957, Feldman et al., 1977). A diferença essencial vem de que os crescimentos em arcos de círculos dirigidos às arestas são então constituídos pelo substrato e que são atribuídos, seja a uma perda de contato na interface metal/óxido que diminui localmente a oxidação (Wood, 1936, Bardolle, 1959), ou ao escoamento 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 .

O emprego de traçadores radioativos mostrou 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 (Holt, 1969). Estes autores não notaram um mesmo 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 existe, no óxido formado, zonas preferenciais de acúmulo lacunar resultante da difusão dos defeitos e onde a sua 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 pelas 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. No caso das amostras cilíndricas tratadas a 1293 K, os grãos dos óxidos são pouco discerníveis, suas faces externas se encontram praticamente todas no mesmo nível. A diferença se acentua a 1233 K e os grãos tornam-se bem individualizados a 1133 K. Tal evolução com a temperatura de oxidação, encontra-se igualmente em simetria plana, porém em um grau bem menos intenso, ou seja, 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 constatar-se que, correlativamente, a elevação da temperatura de oxidação, ou o aumento do diâmetro do ferro inicial, atenuam estas particularidades morfológicas externas (Anders Norion, 1975).

Recentemente, um estudo realizado sobre a oxidação de FeCrAl em ar (Dionnet, 1993) colocou em evidência, determinando-se as tensões residuais pela difração de raios x na camada de alumina formada, que as tensões compressivas medidas após o 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 1573 K são compressivas, mas fracas em relação às tensões térmicas.

Podem ocorrer fissuras do óxido durante o resfriamento, tendo em vista que a camada encontra-se sob compressão. O relaxamento da deformação da camada ou do

substrato pode retardar o crescimento de fissuras interfaciais durante a têmpera, mas sobretudo, durante o resfriamento da amostra submetida à taxas de resfriamento mais lentas (Evans, c, 1997).

Os metais e ligas são freqüentemente empregados em temperaturas elevadas, como os exemplos de turbinas, motores e fornos industriais (Armanet, 1986). Por outro lado, os mesmos são também, bastante utilizados em meios agressivos. Segundo as condições do meio atmosférico, as reações podem ser de vários tipos:

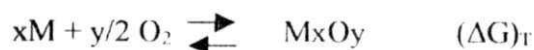
- reações de oxidação (ar, oxigênio, vapor d'água, CO/CO₂ ..).
- reações de redução (CH₄, H₂, CO...).

Estas podem ser simples (um tipo de gás) ou complexas (mistura de gases).

As reações de oxidação são do tipo heterogêneas. Tem-se um sólido (metal) que reage com um gás (oxigênio) para formar um outro sólido (óxido). Após um curto período de adsorção e de dissociação de moléculas de gás sobre a superfície do metal, uma camada fina de óxido é estabelecida conduzindo a um processo inicial de germinação, seguido da formação de uma camada espessa. Assiste-se, então, a duas possibilidades:

- seja uma difusão aniônica, para o interior dos íons de oxigênio através do óxido para reagir na interface óxido-metal,
- sejam os íons metálicos que difundem para o exterior para reagir com o oxigênio na interface óxido-óxido.

Trata-se, portanto, de um fenômeno termodinamicamente ativado e quando a densidade de defeitos no óxido é aumentada, a difusão – portanto a cinética de corrosão – é também acrescida. Pode-se ter algumas previsões termodinâmicas: se a reação de corrosão é possível, ocorrerá uma diminuição da energia livre a uma data temperatura (T) e conhecendo-se o valor de $(\Delta G)_T$, tem-se uma idéia da direção da reação.



A reação será realizada apenas em condições termodinamicamente favoráveis. Quanto mais negativos forem os valores de ΔG_T mais estáveis são os óxidos. Por outro lado, um metal pode reduzir um óxido se a energia de formação do novo produto é mais negativa (Evans, b, 1995).

Os materiais metálicos podem resistir a um meio agressivo, em temperaturas elevadas, se as camadas formadas sobre suas superfícies são densas, contínuas, aderentes e, portanto, protetoras.

O primeiro parâmetro utilizado para indicar o caráter protetor dos óxidos é o coeficiente de Pilling-Bedworth.

Se o volume específico da fase oxidada é superior ao do metal, significa que a proteção é supostamente efetiva e a cinética é geralmente do tipo parabólica. Se o volume específico do óxido é inferior ao do metal, então o filme de óxido terá fissuras e a cinética é do tipo linear.

Uma outra forma de prever a proteção de um metal pelo seu óxido é a relação epitáxica entre as malhas das duas fases. Se ocorre o mal ajuste entre os dois parâmetros de malha é muito importante, ter-se-á um aumento de tensões em relação à interface óxido-metal (Taylor et al., 2000)

$$a_0(\text{oxyde}) - a_0(\text{metal})/ a_0(\text{metal}) \approx 0$$

Finalmente, outro parâmetro que é preciso considerar é a relação entre os coeficientes de dilatação térmicos do metal e do óxido para evitar tensões mecânicas de origens térmicas durante o resfriamento após a oxidação das amostras.

$$\alpha_{\text{oxide}} / \alpha_{\text{Metal}} \approx 1$$

Na Tabela 2.1, observam-se alguns exemplos.

Tabela 2.1- Relação entre os coeficientes de dilatação térmicas do metal e seus óxidos.

Sistema	$\alpha_o \times 10^{-6}$	Temperatura (K)	$\alpha_m \times 10^{-6}$	Temperatura (K)	α_o/α_m
Fe/FeO	12,2	373-1273	15,3	0-1173	0,797
Fe/Fe ₂ O ₃	14,9	293-1173	15,3	0-1173	0,974

Quando as condições anteriores não são satisfeitas, a camada de óxido não é uma barreira perfeita para a difusão. As camadas não são protetoras e a taxa de oxidação aumenta drasticamente. Geralmente pode-se observar o aparecimento de destacamento em relação à interface óxido-metal ou a presença de fissuras perpendiculares à interface óxido-metal que facilitam a difusão por curto-circuito. O acúmulo de tensões de crescimento, durante a formação da camada de óxido, pode ser aliviado pelos mecanismos de deformação plástica à temperaturas elevadas ou pela formação de fissuras durante o resfriamento.

Quando o crescimento do óxido ocorre através de difusão aniônica, são observadas tensões internas, devido ao aumento do volume associado à formação dos produtos de reação na interface óxido-metal (sobretudo se $PBR > 1$). No caso oposto, se o crescimento

da camada dar-se através de difusão catiônica para o exterior, não há razões teóricas para o desenvolvimento de tensões de crescimento (mesmo se $PBR > 1$). Neste caso, o óxido é formado na interface camada/gás que é um meio favorável à expansão do óxido. No entanto, tensões consideravelmente importantes são, às vezes, observadas. Com a progressão da reação, são formadas porosidades na interface óxido-metal através da precipitação e acumulação de vazios metálicos e pode-se ter, então, a ocorrência de fissuras e de desprendimentos da camada de óxido.

Outro tipo de fenômeno que se pode observar é o da vaporização de produtos de reação quando a oxidação se dar sob atmosfera úmida, devido à formação de produtos voláteis. Por consequência aparecem bolhas e fissuras na superfície. Estes tipos de fenômenos são mais importantes em temperaturas ou pressões de vapor d'água mais elevadas (Mitchell et al., c, 1982).

Outro efeito que se pode atribuir ao vapor d'água, é o aumento da plasticidade da camada de óxido e, portanto, sua aderência ao substrato metálico tornar-se mais importante (Stott, 1994). O nível das tensões na camada de óxido pode ser influenciado pelo tratamento mecânico ao qual a superfície metálica é submetida. A diminuição do nível de tensões, provavelmente, depende da rugosidade da superfície.

A boa aderência de certos óxidos obtidos sob atmosferas úmidas foi investigada através de difração de raios x (Mitchell et al., d, 1993). Foi provado que a textura dos óxidos depende da composição da atmosfera oxidante. No caso da oxidação do níquel, observaram-se variações de orientações preferenciais variando-se a atmosfera oxidante: Os planos (100) paralelos à interface metal/camada são observados sob atmosfera composta por vapor d'água, enquanto que sob atmosfera de oxigênio os planos paralelos à interface

óxido/metálico são os planos (110). Esta última orientação é a menos favorável para permitir o relaxamento de tensões de crescimento (tensões de compressão paralelas à superfície metálica). Então, o aparecimento de fissuras na camada é mais provável sob uma atmosfera seca. Por outro lado, o óxido formado sob uma atmosfera úmida é mais aderente ao substrato metálico.

A oxidação do ferro sob atmosfera de oxigênio puro conduz à formação de uma camada composta de três óxidos (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) (Mackenzie, b, 1957).

As observações da oxidação do ferro através de oxigênio mostraram a presença de cavidades na camada de wustita. As cavidades têm bordas e superfícies lisas. Com o aumento da temperatura de oxidação as cavidades diminuem e suas formas tornam-se mais aleatórias. As formações de cavidades são atribuídas à presença de dois outros óxidos (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) e às suas propriedades plásticas (Bauer et al., 1980).

As porosidades são causadas pela formação de vazios e o subsequente transporte de íons de ferro em direção do interior da camada de wustita, o que provoca a formação de grandes cavidades. Por outro lado, na oxidação com a presença de três óxidos, por exemplo, sob oxigênio, a camada de wustita está sempre em contato com a de magnetita e esta, por sua vez, sempre em contato com a camada fina de hematita. É possível que estes dois últimos óxidos formem uma subcamada não plástica que impede o movimento em direção ao interior da camada de wustita, o que causa, também, a formação de grandes cavidades, (Carpente, 1973). A wustita é mais plástica que a magnetita e a hematita e esta última é menos plástica do que os dois outros óxidos. O fluxo plástico é mais fácil em óxidos que possuem uma estrutura CCC do que em óxidos que têm estruturas hexagonais.

Durante o estágio inicial de oxidação são originadas tensões elevadas devidas ao crescimento epitaxial do óxido. Estas tensões são suficientemente importantes para

provocar a deformação plástica do metal. Com a progressão do processo de oxidação, as tensões diminuem até atingir um valor estacionário. Durante este estágio, a modificação da composição e do volume molecular do óxido como também as transformações estruturais irão determinar o nível das tensões (Anders Norion, 1975). Como um dos resultados da oxidação dos metais, pode-se citar a existência de tensões na camada de óxido como também no metal de base. As tensões associadas à modificação de volume durante a formação do óxido são relacionadas ao coeficiente de Piling-Bedworth.

Trabalhos mais recentes (Hung et al., 1993, Arbab et al., 1988, Graat et al., 1977, Yan et al., c, 1995) citam outros parâmetros que desempenham um papel bastante importante para explicar as tensões como exemplo a epitaxia, a recristalização na camada de óxido, as mudanças de composição do óxido ou do metal de base durante a oxidação e a formação de gradientes de vazios no metal de base. Verificaram-se indicativos de deformação do metal de base durante os estágios iniciais de oxidação. Por outro lado são assinalados o aumento dos parâmetros de rede com o tempo de oxidação. O aumento de tais parâmetros conduz ao acréscimo do volume molecular do óxido o que significa que as tensões de compressão no óxido aumentam com o tempo de oxidação. Sob atmosferas de oxigênio ou oxigênio/vapor d'água foram assinalados o crescimento de óxidos no formato de agulhas pontiagudas (colunares) atribuídos a whiskers sobre uma camada de óxido submetida a tensões. O crescimento das agulhas (colunares), reduz o nível das tensões sobre as camadas subjacentes. Durante o estágio inicial de oxidação as tensões elevadas são o resultado de um crescimento epitáxico do óxido. Estas tensões são suficientes para deformar plasticamente o metal.

Os valores absolutos das tensões médias no óxido aumentam linearmente com o aumento da espessura do óxido. De qualquer forma, para uma dada espessura de óxido, as

tensões diminuem com o aumento do tempo de oxidação: quanto mais rápido for o estágio de oxidação, maiores são as tensões no substrato. Outro efeito assinalado, é o recozimento que relaxa as tensões causadas pela oxidação. Após a oxidação, o substrato metálico é submetido a tensões de compressão na região próxima à interface óxido-metal. No entanto, a maior parte do substrato é submetida a tensões de tração. Observou-se um aumento da densidade de discordâncias, na região próxima à interface, com o aumento da espessura do óxido. As tensões de compressão no substrato, próximo à interface, são atribuídas ao relaxamento e à deformação plástica causada pelo óxido (Huntz, 1987).

O oxidante em forma de moléculas se move através de micro-poros nas camadas devido à frágil mobilidade do oxigênio na rede. Propõe-se que o oxidante tem o mesmo grau de acesso à interface óxido-metal em todos os tipos de camadas e é o volume disponível nesta região que determina o tipo de camada que será formada. As monocamadas se formam quando os saltos das discordâncias eliminam os espaços criados, em relação à interface pela difusão dos íons metálicos em direção ao exterior. Os fatores que dificultam os saltos das discordâncias como: elementos de ligas, faces e bordas contribuem à formação de camadas duplas. Camadas fissuradas são formadas quando as interfaces não-lisas, formadas pela carburização dos óxidos, são superiores às suas tensões (Hung et al., 1993).

Camadas de óxidos que crescem sobre vários metais, seguindo a lei parabólica, podem ser formadas por camadas simples ou por camadas duplas (dupla morfologia). A camada simples é formada por grandes grãos colunares e a camada dupla é formada por uma camada composta por grãos colunares similares e outra composta de finos grãos equiaxiais. As camadas simples crescem em relação à interface óxido-metal pela difusão de íons metálicos através da camada de óxido. Em temperaturas mais elevadas, esta difusão

se dá em nível de contornos de grão do óxido. Em camadas duplas, uma camada cresce como no caso precedente (Arbab, 1988).

O crescimento abaixo da superfície de óxido, necessita de que o oxidante seja transportado através do óxido. Mas, uma vez que a taxa de difusão dos íons de oxigênio no referido óxido é muito lenta, torna-se necessário postular que o oxidante passe através da camada sob a forma molecular, sobretudo através de defeitos como os poros. Vários mecanismos foram propostos para explicar a formação de poros e a influência destes sobre o transporte do oxigênio. Geralmente, tais mecanismos atribuem a transição de monocamadas a duplas camadas à presença de poros e associam a transição para as camadas fissuradas ao aumento da porosidade, o que proporciona o acesso mais fácil do oxidante (Brundle et al., 1977, Dwyer et al., a, 1988, Dwyer et al., b, 1977).

Mais recentemente, alguns autores, (Graat et al., 1997, Yan et al., c, 1995, Yan et al., a 1994) assinalaram que as monocamadas são, também, ligeiramente porosas para permitir o acesso do oxidante. Pode-se deduzir segundo esta observação, que o início da formação da camada dupla não pode ser atribuída à iniciação da porosidade e que é preciso verificar outros mecanismos. Eles propuseram, portanto, que as moléculas do oxidante têm o mesmo grau de acesso à interface óxido-metal para todos os tipos de camada e que o tipo que se desenvolverá é controlado pelas condições de interface óxido-metal. Também propuseram, que a oxidação progride nessa região se houver espaço disponível para isto. As monocamadas são formadas se o espaço não é disponível, as camadas duplas são formadas se o espaço é gerado por uma deformação contínua ou da camada. Tal modelo pode ser aplicado a quaisquer metais tendo o coeficiente de Pilling-Bedworth superior à unidade e tendo, também, a difusão de íons metálicos mais rápida que os íons do óxido. Por outro

lado, a presença de fissuras (caminhos) nas camadas protetoras é associada aos pontos de interseção triplos em nível de contornos de grãos.

As monocamadas crescem pela difusão em direção ao exterior dos íons metálicos. No entanto, em relação às bordas tem-se duas camadas lisas que tentam crescer em direção do metal e desta forma geram tensões. Este problema foi mais focado por alguns autores (Bobeth et al., 1998). Segundo eles a difusão metálica na camada de óxido através dos contornos de grãos gera um fluxo de vazios metálicos em direção ao interior. Os vazios condensam quando reagem em relação à interface óxido-metal e formam cavidades dentro do metal abaixo dos contornos de grão. Uma cavidade pode diminuir localmente a taxa de oxidação o que pode conduzir a uma dissociação dos óxidos em nível de contornos de grão podendo se expandirem em novos poros neste local. Os poros de pequenos diâmetros podem se alargarem por dissociação, por outro lado, os poros de grandes diâmetros podem atrair os metais que vão preencher o grande poro anterior com um novo óxido.

Em comparação ao modelo de formação de monocamada (Rhines, 1970), pode-se dizer: o desenvolvimento de uma única camada acarreta um único estágio (difusão metálica através da camada); o crescimento de uma camada dupla acarreta dois estágios: um transporte rápido do oxidante até a região abaixo do poro, seguido por uma lenta difusão do metal através do óxido. As porosidades podem ser criadas pela deformação plástica do metal ou do óxido. Em qualquer camada crescente, o aumento em volume que acompanha a oxidação conduz a uma tendência natural em direção às tensões laterais e em direção às deformações longitudinais. Quando ocorre a deformação em um óxido policristalino pode-se relacionar diretamente com a introdução de porosidades. A presença de bordas conduz à formação de camadas simples que irão se desenvolver em uma camada interna com um caráter duplo. Quando as tensões causam deformação da camada por escoamento, há uma

tendência à aderência da camada sobre o substrato e à ocorrência de poros na interface óxido-metal. A oxidação pode continuar neste local e conduzir à nucleação de uma camada mais interna em uma estrutura dupla. A camada dupla é estável em relação às bordas uma vez que é estacionária com relação ao metal subjacente e desta forma elimina a fonte de tensões. Em resumo: a reação na interface óxido-metal forma poros que irão iniciar a dupla camada interna. Sempre existirão porosidades em camadas crescentes e a reação em relação à interface óxido-metal inicia diretamente a formação da dupla camada interior. É evidente que existem tensões localizadas bastante importantes em camadas duplas. Estas tensões causam porosidades na camada.

A origem e as conseqüências dos efeitos das tensões durante a oxidação dos metais são de considerável interesse, mas também abrem um campo para uma grande discussão (Mitchell et al., b., 1981). Quando a oxidação de um metal dar-se por difusão aniônica, as tensões resultantes produzem-se na interface óxido-metal. Sob esta condição, pode-se exprimir a variação volumétrica entre o metal e o óxido pela relação de Pilling-Bedworth (PBR) e prever a localização do estado de tensões. No entanto, quando a oxidação do metal dar-se por difusão catiônica, esta simples consideração não é mais possível; a camada de óxido é formada no nível em relação à interface óxido-gás. Neste caso, alguns estudos foram efetuados onde a camada de óxido é composta de apenas um tipo de óxido. No caso em que a oxidação do ferro em temperaturas elevadas conduz à formação de três camadas superpostas, a oxidação causa um estado de tensão bastante complexo que promove a ocorrência de fissuras e de desprendimento da camada de óxido. O principal óxido formado é a wustita (FeO) e as outras camadas (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) embora totalizem menos de 10% da camada total exercem assim mesmo uma forte influência sobre o fenômeno de desprendimento durante a oxidação. Por outro lado, as tensões ao nível da interface ferro-

wustita são de interesse primordial, pois a existência ou não de aderência neste local pode determinar o grau de resistência do metal à oxidação.

Uma possível explicação para a perda de aderência da camada de óxido é a presença de tensões importantes ao nível da interface óxido-metal e que são originadas durante o crescimento da camada de óxido; este fenômeno alivia as tensões (Schutze, a, 1995).

Quanto à perda de aderência da camada de óxido, é baseada na condensação de vazios de ferro. Estes defeitos são criados pela difusão no sentido do exterior de cátions de ferro que condensam ao nível da interface óxido metal e formam aglomerações de vazios que conduzem ao destacamento da camada de óxido. Durante os primeiros minutos da oxidação, os vazios são injetados ao metal. Este se torna saturado de vazios e perde sua aderência. Estes vazios tornam-se então maiores e assumem um aspecto oval. Se eles são o resultado de tensões, então normalmente são paralelos à interface óxido-metal (Stott, a, 1987).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras revela o desprendimento e o deslocamento da camada de óxido em todas as amostras estudadas. Vê-se também uma camada com crescimento preferencial em forma de agulhas, provavelmente Fe_2O_3 e a presença de desprendimentos devido à diferença de coeficiente térmico entre o óxido e o metal. Percebe-se que as agulhas encontram-se abaixo das camadas em forma de bolhas. Estas bolhas são causadas por tensões de compressão entre as camadas de hematita e de magnetita (Jungling, 1984).

O desprendimento da camada durante a têmpera é devido à diferença entre os coeficientes térmicos do ferro e dos óxidos. As tensões de crescimento são originadas e também mais importantes ao nível da interface óxido-substrato. Se há escoamento para aliviar as tensões no substrato e no FeO , o mesmo não é possível para o Fe_3O_4 e para o

Fe_2O_3 pois a temperatura das experiências encontra-se abaixo da temperatura de transição frágil-dúctil desses dois óxidos (Hsu, 1986).

As considerações sobre o equilíbrio de tensões a nível da interface Fe_2O_3 - Fe_3O_4 , indicam a existência de tensões de tração na camada de Fe_3O_4 , enquanto que tensões de compressão são observadas na camada de Fe_2O_3 . As estrias que aparecem em torno das fissuras que se encontram abaixo dos desprendimentos, são provavelmente devidas às deformações plásticas associadas à camada de Fe_2O_3 ligada a de Fe_3O_4 . Fissuras muito mais finas foram observadas na camada de Fe_3O_4 . Em amostras oxidadas em um curto período de tempo foram verificadas deformações plásticas no ferro adjacente à interface do óxido (Evans, b, 1995, Taylor et al., 2000, Mitchell et al., d, 1993, Mackenzie et al., b, 1957).

Durante a oxidação do ferro, estudou-se a formação da subcamada de Fe_3O_4 no domínio de estabilidade da wustita. Tal fenômeno foi atribuído à pressão de oxigênio suficientemente alta, de tal forma que a magnetita torna-se mais estável (Collongues, 1954).

Garnaud e Rapp, observaram a ocorrência de escoamento no FeO submetido a tensões que não seriam suficientes para deformar os outros óxidos superiores. A habilidade do FeO para se deformar nas temperaturas de oxidação, pode implicar numa diminuição de tensões de crescimento nesta mesma camada (Garnaud, 1977).

O completo desprendimento durante o resfriamento rápido das amostras, é devido à diferença de coeficientes térmicos entre o ferro e os óxidos. Eles assinalam que as tensões observadas, com exceção das discordâncias de interface geradas no ferro, são devidas ao resfriamento rápido (Renusch et al., 2000).

A cristalização na camada de óxido gera o desenvolvimento de tensões, mas o processo de recristalização em si mesmo constitui um mecanismo de alívio de tensões. Desenvolveu-se uma teoria sobre as tensões de crescimento, baseada na oxidação do níquel,

onde se assinalou que o oxigênio difunde através dos contornos de grão ou das fissuras do óxido e, neste local, pode reagir com os íons Ni no interior dos óxidos. Neste caso, quantidades excessivas de óxidos serão formadas nestes mesmos contornos e gerarão tensões de compressão na camada de óxido (Rap, 1998).

Uma justificativa para o mecanismo de geração de tensões é a relação de orientação cristalográfica entre o óxido e o substrato. Se a aderência na interface entre as duas fases, óxido-óxido ou óxido-metal é mantida, tem-se deformação elástica nas duas fases em relação a tal interface. Observa-se a existência de destacamentos ao nível da interface óxido-ferro, atribuídos à presença de tensões máximas nesta região, ou seja, à origem de tensões de crescimento nessa localização. Por outro lado, se a deformação plástica irá amenizar as tensões no ferro e no FeO e se há fissuras nos outros óxidos (Fe₂O₃ e Fe₃O₄), significa que as temperaturas das experiências de oxidação são realizadas abaixo das temperaturas de transição frágil-dúctil desses dois óxidos (Shao et al., 1997).

O desenvolvimento de camadas de óxidos simples, duplas ou fissuradas é geralmente atribuído, ao mecanismo de transporte do oxidante. É necessário analisar o transporte do oxidante em forma de moléculas através dos micro-poros nas camadas devido à frágil mobilidade do oxigênio na rede. Propõem-se que o oxidante tem o mesmo grau de acesso à interface óxido-metal em todos os tipos de camada e é o volume disponível para a reação gasosa, nesta região, o que determina o tipo de camada que será formada. As monocamadas se formam quando os saltos de discordâncias eliminam os espaços criados, ao nível da interface pela difusão de íons metálicos em direção ao exterior. Os fatores que dificultam os saltos de discordâncias como os elementos de liga, arestas e bordas contribuem para a formação de camadas duplas (Robertson, a, 1998).

Alguns autores (Kumari et al., 1998, Yan et al., b, 1994, Pieraggi et al., 1995) têm o mesmo ponto de vista para o crescimento e formação de camadas e subcamadas. Ou seja, camadas de óxidos que crescem sobre vários metais, seguindo a lei parabólica, podem ser formadas por camadas simples ou por camadas duplas (dupla morfologia). A camada simples, é formada por grandes grãos colunares e a camada dupla é formada por uma camada composta por grãos colunares similares e outra composta de finos grãos equiaquiais.

As camadas simples, crescem em relação à interface óxido-metal pela difusão de íons metálicos através da camada de óxido. Em temperaturas mais elevadas, esta difusão dar-se pelos contornos de grão do óxido. Em camadas duplas, uma camada cresce como no caso precedente (Jaenick, 1975).

O crescimento abaixo da superfície do óxido, necessita que o oxidante seja transportado através do óxido. Mas, uma vez que a taxa de difusão dos íons de oxigênio no referido óxido é muito lenta, torna-se necessário postular que o oxidante passe através da camada sob a forma molecular, sobretudo através de defeitos como os poros (Lorman et al., 1999).

Alguns autores (Mitchell et al., b, 1981), calcularam os valores do coeficiente de Pilling-Bedworth (PBR) entre os óxidos $Fe_2O_3/Fe_3O_4 = 1,02$ e concluíram que existem tensões de compressão no Fe_2O_3 e tensões de tração no Fe_3O_4 . Na interface entre $Fe_3O_4 / FeO = 0,94$, afirmaram que há tensões de compressão no FeO e tensões de tração no Fe_3O_4 . Segundo essas observações, concluíram que as fissuras presentes na fina camada de hematita são devidas às tensões de tração que parecem se distribuírem completamente através da camada de magnetita. As tensões que são geradas no FeO e no ferro podem ser

amenizadas, pois este pode deformar-se plasticamente, ao mesmo tempo o FeO é reconhecido por ter a capacidade de se deformar por escoamento durante a oxidação.

A perda de aderência da camada de óxido é causada pela condensação de vazios, após o substrato de ferro tornar-se localmente saturado, em relação à superfície, desses mesmos vazios. A reconhecida perda de aderência preferencial em relação às bordas da amostra encontra uma explicação apoiada nesse mesmo mecanismo segundo vários autores (Raynaud et al., 1982, Hengell et al., 1957, Shao et al., 1997). Perto das bordas tem-se uma superfície importante para que o óxido possa injetar seus vazios, ou seja, a saturação de vazios vai ocorrer primeiro e sobretudo neste local e isto explica a perda de aderência preferencial nesta mesma região.

O local principal para a geração de tensões é, sobretudo, a interface óxido-metal que é submetida a importantes transformações do ponto de vista físico-químico e mecânico durante a oxidação (Lorman, 1999). Nas temperaturas elevadas, o sistema é tido como do tipo elasto-visco-plástico e durante o resfriamento o mesmo é suposto do tipo elástico.

No modelo mecânico de interface do sistema Ni/NiO com as diferentes camadas superior e inferior verificou-se que: a camada de óxido da dupla estrutura é considerada submetida a uma deformação de crescimento inicial de forma a continuar coerente com o substrato e de ocupar a mesma superfície. A nova camada, na parte superior da dupla estrutura é termicamente deformada na mesma proporção da primeira camada (Speight, 1978).

Por outro lado, cálculos efetuados mostram que a camada de óxido superior é submetida a tensões muito menos importantes que a camada inferior, sobretudo para espessuras críticas menores (Mitchell et al., b 1981). Outros autores afirmam que o

óxido onde seus pesos se mantêm praticamente constantes. O primeiro estágio termina quando as “ilhas” crescem juntas e a superfície de todo o metal é coberta com um filme de óxido, às vezes, apenas uma monocamada de espessura muito fina. Nesse ponto começa o segundo estágio da oxidação que é controlado pelo transporte de ions e átomos normais à superfície (Kofstad, b, 1985). O modelo prevê que a difusão das moléculas adsorvidas, através da superfície, segue em direção aos embriões. Os embriões com tamanho superior ao crítico, têm uma probabilidade superior à média de crescer em “ilhas” de óxidos estáveis. Por outro lado, pode-se dizer que todas as “ilhas” têm uma nucleação concorrente e que todas têm quase o mesmo tamanho.

A presença do vapor d'água pode afetar significativamente o mecanismo de oxidação de vários metais e ligas, então, vários aços oxidam-se mais rápido sob o ar ou sob gases contendo vapor d'água que sob gases secos (Douglas, b, et al., 1996). Um exemplo ilustrativo é dado pela oxidação a altas temperaturas das ligas Fe-Cr em presença de ar úmido segundo estudos realizados (Kofstad, 1988, b, Kvernes (1977): no ar seco forma-se uma camada protetora de crômia. Com o aumento do conteúdo, em um meio de vapor d'água vê-se uma diminuição do estágio inicial protetor e o subsequente aumento da parte reacional. Nesta última condição, as camadas são constituídas de óxidos de ferro e de espinélio Fe-Cr. Os resultados mostram a impossibilidade do desenvolvimento de camadas protetoras de Cr_2O_3 na presença de vapor d'água, simplesmente devido ao aumento da difusão do ferro através das camadas e a subsequente formação de óxidos de ferro como os principais produtos de reação. Resultados similares foram verificados em misturas de argônio-vapor d'água.

A presença do vapor d'água pode modificar a microestrutura da camada e a sua habilidade de deformar-se a altas temperaturas. Pode-se assinalar a verificação deste

fenômeno durante a oxidação do ferro em misturas $H_2 + H_2O$ e $O_2 + H_2O$, em altas temperaturas (1223 K). O núcleo de ferro torna-se rico em hidrogênio quando o mesmo é oxidado em misturas de $O_2 + H_2O$ (Rahmel, 1965).

Estudos como os que foram realizados sobre a oxidação do silício e dos silicatos (Mitchell et al., a, 1979, Schutze, b, 1988) fornecem outros exemplos importantes. O efeito do vapor d'água sobre a taxa de oxidação e sobre a morfologia da camada de óxido do silício foi bastante explorado na indústria de semi-condutores. Se a presença do vapor d'água afeta os processos de difusão e de difusão-controlada nos metais, isso significa que o vapor d'água reage com os parâmetros do óxido e modifica o defeito de estrutura e portanto a concentração de defeitos inicial. Sobre esse aspecto, (Norby, 1989) demonstrou-se que o vapor d'água reage com os óxidos do metal para formar defeitos de hidrogênio. Em temperaturas elevadas, os prótons dissolvidos são associados com os íons de oxigênio nos sítios normais de oxigênio e formam íons de hidroxila:



O HO_o significa o defeito de hidrogênio (hidroxila). Isso indica que este hidrogênio tem uma carga positiva e que a concentração de defeitos de hidrogênio sob condições isotérmicas é determinada pelas atividades do oxigênio do vapor d'água ou pelas atividades do oxigênio do hidrogênio.

Existem várias variáveis como a porosidade e o tamanho de grão que afetam as propriedades mecânicas das camadas e que tornam difícil isolar o efeito do vapor d'água. Para o silício, a oxidação em presença de oxigênio seco conduz à formação do não-estequiométrico SiO_2 , que é formado em presença de oxigênio úmido (Robertson, b, 1991).

A tensão interna na interface Si-SiO₂ é reduzida apreciavelmente numa atmosfera de oxigênio pela adição de 10 a 2000 ppm. de vapor d'água

2.5 A EVOLUÇÃO DA INTERFACE DINÂMICA Me/MeO

A interface entre uma camada crescente e o substrato é um sistema dinâmico. Ela se movimenta com uma velocidade determinada por vários fatores no interior do sistema com mudanças estruturais e químicas na medida em que a oxidação progride (Stringer, 1970).

A coerência entre o metal e o óxido significa que há uma continuidade entre os parâmetros dos dois sistemas através da interface. Entretanto, uma completa coerência não existe ou é muito rara. Em seu lugar, observa-se uma “semi-coerência” onde a continuidade entre os dois sistemas – metal-óxido – é amenizada pelas discordâncias (Tiller, 1981, Mader, 1989).

O fator que determina a estrutura interfacial é a energia total do sistema. A camada sempre tentará adaptar-se à orientação para amenizar a energia (Mackenzie, a 1988). A medida que a camada se torna mais espessa destacamentos interfaciais irão se desenvolver e como consequência um aumento de defeitos e uma interface menos coerente. Uma importante resposta do sistema à perda de contato entre o óxido e o substrato é dada pela formação de cavidades na interface. Alguns autores, comparando diferentes sistemas óxido-metal concluíram que o fator crítico que determina a força interfacial não é a coerência mas a natureza das ligações presentes na interface (Druse et al., 1994). Outros (Marion, 1955, Chaudron, a, 1929) sugerem que as causas do desenvolvimento de uma interface não-plana é baseada nas tensões de crescimento que causam a deformação do substrato e na condensação de vazios que conduzem à formação de poros que irão avançar ao nível da

interface, favorecendo a oxidação interna dos elementos mais oxidáveis o que facilita o transporte do oxigênio em direção ao interior.

Estudos da oxidação de ligas Fe-Cr (Jianian Shen et al., 1977), mostraram que o tempo para a iniciação das fissuras durante a oxidação é muito sensível ao conteúdo de vapor d'água na atmosfera. Quanto maior for esse conteúdo, menor será o tempo para a ocorrência de fissuras durante a oxidação. Por outro lado, o aumento da temperatura de oxidação facilita a iniciação da fissuração.

Foi assinalada a existência de uma aceleração no aparecimento de fissuras nas ligas que iniciaram a oxidação sob oxigênio seco seguido de uma taxa de vapor d'água de 10%. Pode-se mostrar que a camada de Cr_2O_3 que se desenvolve sobre a liga de Fe-Cr sob oxigênio seco torna-se instável sob a presença de vapor d'água. Por outro lado, os nódulos ricos em ferro têm a morfologia de agulhas. Esses nódulos desenvolvem-se bastante rápidos quando a oxidação é efetuada na presença de vapor d'água e a aparência da superfície é não plana e fina na parte central e espessa em relação às bordas. A metalografia efetuada através da seção transversal da amostra revela que a camada fina da parte central é simples e compacta ao passo que a camada espessa é porosa e composta de multicamadas (Wright et al., 1999).

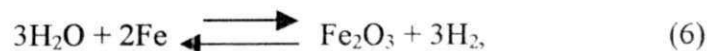
Os resultados têm mostrado que a presença de vapor d'água aumenta a oxidação de ligas Fe-Cr (Jianian Shen et al., 1977). A explicação é dada de um lado pela perda da aderência da camada de Cr_2O_3 e de outro porque a taxa de vapor d'água é maior com a temperatura de oxidação. Quanto mais importantes forem as temperaturas e a quantidade de vapor d'água mais curto será o período de incubação. Por outro lado, a transição entre as camadas é formada, sobretudo por óxidos de ferro que são porosos. A aceleração da oxidação devida ao vapor d'água é precedida de um período de incubação. A duração deste

período de incubação é estreitamente relacionada com a quantidade deste vapor. Etapas protetoras e não-protetoras correspondem à formação de nódulos ricos em ferro em relação à superfície e às bordas das amostras.

Alguns pesquisadores (Kofstad, a,1988, Kvernes et al., 1977), propõem que a presença do vapor d'água pode promover a formação de espécies voláteis do tipo oxihidroxilas e desta forma aumentar a taxa de oxidação das ligas. Mais recentemente, propô-se que os prótons H^+ do vapor d'água podem se difundir enriquecendo os contornos de grão (Khanna, 1990).

2.6 A FORMAÇÃO DE VAZIOS, DE POROS OU DE MICRO-FISSURAS

A formação de vazios, de poros ou de micro-fissuras em ligas Fe-Cr, é provavelmente devida à difusão em direção ao exterior do cromo durante a etapa inicial de oxidação, sobretudo em relação às bordas da superfície das amostras. Outro aspecto comum é que os micro-canais são formados nas camadas como o resultado do crescimento de grãos e da deformação plástica das camadas. Ambos permitem a penetração das moléculas de gases até a interface óxido-metal para reagirem com o substrato. Quando as moléculas de H_2O são transportadas através dos canais o óxido Fe_2O_3 é formado e libera H_2 conforme a reação abaixo:



o hidrogênio liberado forma condições redutoras localizadas (Kofstad, a, 1988).

Se as amostras de ferro são oxidadas sob atmosferas oxigênio-vapor d'água em altas temperaturas (1223 K), o ferro que se encontra abaixo da camada $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é rico em hidrogênio. Isto sugere que o vapor-d'água pode penetrar relativamente profundo na camada de wustita. Esta penetração de espécies gasosas através das camadas protetoras pode ser explicada pela fissuração da camada. As fissuras, por sua vez, permitem a penetração em direção do interior das moléculas gasosas através das camadas (Kofstad b, 1985).

A penetração dar-se, também, quando o óxido é susceptível de se deformar plasticamente. Neste caso os micro-canais podem se desenvolver nas camadas crescentes (Szokefalvi-Nagy, 1997).

A difusão nos contornos de grão dos metais (curto-circuito) é mais rápida do que a difusão através dos parâmetros de malha (volume) e como resultado deste fenômeno os contornos de grão que se encontram acima dos poros se afastam e gradualmente formam micro-canais. O oxigênio pode penetrar pelos canais até a parte interna da camada. Segundo esses autores, alguns resultados mostram que a penetração gasosa chega à camada de wustita onde há uma predominância de difusão através dos parâmetros de malha (Kucera b, 1994).

2.6.1 Tensões de Crescimento

Se o crescimento do óxido ocorre por difusão do oxigênio em direção ao interior e a oxidação desenvolver-se na interface óxido-metal ou próxima desta, o coeficiente de Pilling-Bedworth será importante para a determinação das tensões de crescimento. Se o crescimento do óxido ocorrer pela difusão de íons do metal em direção ao exterior, o novo

óxido é formado na interface camada-gás e supostamente é livre de tensões, portanto, não ocorrerá a elevação do nível de tensões. Entretanto, como o metal difunde em direção ao exterior e o volume deste diminui, as tensões de crescimento irão aumentar devido à tendência do óxido de aderir ao substrato. O metal com o óxido aderente vão produzir a tendência do óxido de aderir ao substrato. O metal com o óxido aderente vão produzir tensões de compressão nas camadas paralelas a estas e tensões de tração normais à superfície do metal (Bénard, b, et al., 1962, Bénard, a, 1939 J).

2.7 CRESCIMENTO DAS CAMADAS DE MO

O FeO é um óxido do tipo não estequiométrico com deficiência metálica e defeitos complexos. A fluência aumenta com o aumento do afastamento da relação estequiométrica e é provavelmente governado pelos defeitos intersticiais do tipo oxigênio (Chang et al., 1989).

Nestes tipos de camadas as taxas de deformação e de crescimento de grão elevadas irão se produzir nas outras camadas que fazem parte do sistema. Após a oxidação do ferro à altas temperaturas, as outras camadas serão constituídas de cristais colunares ao passo que a camada próxima da interface óxido-metal será constituída de oxido de granulometria fina. Este tipo de microestrutura reflete as altas taxas de deformação e de crescimento de grão na subcamada mais exterior da camada de óxido (Moreau, 1955).

Pode-se analisar a existência de granulometria fina da camada próxima à interface óxido-metal por outros processos (Bénard b, 1939). Primeiro, com o aumento de sua espessura é possível que a camada não se deforme suficientemente rápido para manter sua aderência ao substrato. Como o metal recua devido ao transporte, no sentido do exterior, os

metais, poros e cavidades irão se desenvolver na parte mais interna da camada, sobretudo em relação às bordas às heterogeneidades da interface metal-camada. A reação pode ser suportada pela difusão no sentido exterior ao metal, ao longo dos poros e pelo transporte dissociativo do oxigênio em direção ao interior. Este último é mais fácil se os poros e os defeitos contêm a mistura $H_2 + H_2O$. Efetua-se primeiro, o desenvolvimento dos poros interiores e da camada de granulometria fina e esta é mais pronunciada em metais impuros ou em ligas diluídas. Isto pode indicar que o acúmulo de óxidos ou de impurezas se dar próximo à interface óxido-metal.

O ferro tem uma reatividade menos importante com o vapor d'água do que com oxigênio. Observa-se que o vapor d'água forma, nas superfícies do ferro puro, grupos contendo hidroxilas que tornam esta superfície mais passiva. Isto pode explicar as diferenças cinéticas entre o ferro-vapor d'água e o ferro-oxigênio. Após a dissociação das moléculas de H_2O sobre a superfície do metal os átomos de hidrogênio podem absorver e desprender moléculas de hidrogênio (Kucera a, 1992).

Para temperaturas de oxidação superiores a 843 K (570 °C) a camada de óxido é composta de FeO , Fe_3O_4 e de Fe_2O_3 . Por outro lado, ocorre a presença de poros, fissuras e de desprendimentos na camada de óxido. Após a dissociação das moléculas de H_2O sobre a superfície do metal os átomos de hidrogênio podem ser absorvidos ou desabsorvidos como moléculas de gás hidrogênio (Kucera b, 1994).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 As Amostras

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

3.1.2 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 3.1 assim como os acessórios de medida de temperatura e de vácuo.

3.1.3 A Mistura Gasosa

Trabalhou-se com uma mistura reativa de argônio-vapor d'água ou de oxigênio-vapor d'água.

A temperatura do banho de vapor d'água foi fixada em 353 K de maneira a obter-se à pressão atmosférica uma porcentagem de vapor d'água de 50%. As misturas argônio-vapor d'água ou oxigênio-vapor d'água foram realizadas em sistema dinâmico pela passagem de uma corrente de argônio ou de oxigênio em um saturador esquematizado em B na Figura 4. A regulagem e o controle da vazão foram assegurados em A, enquanto que a composição da mistura foi controlada pela temperatura do banho.

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.

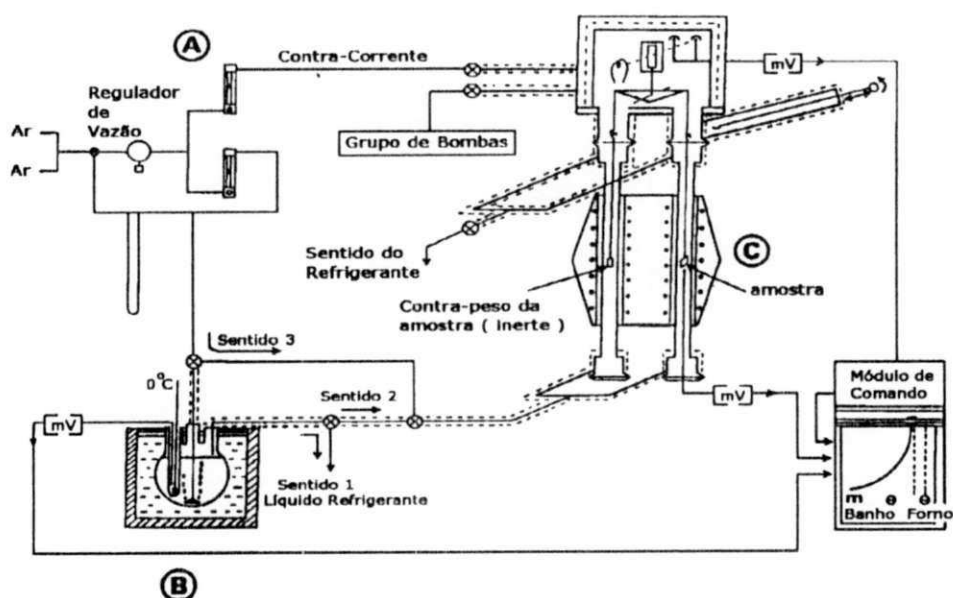


Figura 3.1 – Aparelhagem utilizada para realização dos ensaios de oxidação.

3.2 MÉTODOS

Uma vez cortadas as amostras a partir de suas lâminas originais, seguindo as dimensões reativas pré-estabelecidas (15 x 5 mm), as mesmas eram polidas partindo do lixas de 2000 mesh até a utilização de pasta de diamante. Durante todo o processo de polimento das amostras, tomou-se a precaução para a diminuição das bordas das mesmas.

Após essa etapa, as amostras eram lavadas com álcool em um banho sob ultra-som sendo em seguida 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 a introdução de argônio purificado, aquecendo-se a 353 K para acelerar a dessorção.

Uma vez secadas as amostras, efetuou-se o recozimento das mesmas em um tubo vedado sob alguns Torrs de argônio a 1018 K; em seguida as amostras foram submetidas a um resfriamento lento de 5 horas até a temperatura ambiente.

Foi soldado às amostras um fio de platina (\varnothing 0,3 mm), dispositivo esse que permitia a suspensão das mesmas ao sistema da termobalança.

A oxidação do ferro através de vapor d'água foi acompanhada em função do tempo utilizando-se uma microbalança SETARAM MTB 30/8 sob fluxo gasoso à pressão atmosférica.

As experiências foram efetuadas com amostras de 1 mm de ferro puro sob cinco temperaturas compreendidas entre 1123 e 1323 K, sob misturas de argônio-vapor d'água ou oxigênio-vapor d'água para uma taxa de vapor d'água de 50%, sob pressão atmosférica, Tabela 3.1. Para todas as temperaturas, as isotermas de oxidação foram levantadas até

obter-se o mesmo ganho de massa. Na isoterma de 1223 K (950° C), variou-se o tempo de aquisição de dados.

Os ensaios de oxidação do ferro em regime isotérmico sob fluxo gasoso à pressão atmosférica, foram realizados nas seguintes condições, Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Condições de realização das experiências 1.

Temperatura	1123 K (850°C)		1173 K (900°C)		1223 K (950°C)		1273 K (1000°C)		1323 K (1050°C)	
	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O
Tempo (s)	3600	2700	1380	960	900	780	720	420	600	180
Espessura (mm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Primeiramente a amostra era 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 era purgado sob vácuo durante todo o tempo de subida de temperatura até atingir o patamar de ensaio. Após a 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 era introduzida o mais rápido possível na zona isotérmica graças a um dispositivo hermético de comando à distância. A corrente de suspensão foi acoplada ao braço da balança. Este momento marca o início da oxidação.

Uma vez atingida a massa desejada, o dispositivo de comando à distância (indicado na Figura 4), era acoplado à corrente de sustentação da amostra, permitindo que a mesma fosse retirada o mais rápido possível da zona isotérmica. Este procedimento marcava o final

do processo de oxidação. As válvulas dos reservatórios dos gases e do fluxo reator de vapor d'água, que davam acesso ao forno, eram fechadas.

Finalizados esses procedimentos a amostra era conduzida imediatamente a uma balança de precisão onde era efetuada a sua pesagem. Em seguida a mesma era conduzida a um dessecador.

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.

Para análise micrográfica, as amostras eram cortadas, tomando-se sempre a precaução de não tocá-las com as mãos sem antes usar luvas, e embutidas em resinas poliméricas que permitiam o seu manuseio. Em seguida as amostras eram polidas começando com lixas de 2000 mesh, concluindo o polimento com pasta de diamante.

Esse procedimento tornava as amostras aptas para serem analisadas por microscopia ótica. Para uma visão mais apurada da dimensão dos grãos as amostras eram atacadas com ácido clorídrico.

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, primeiramente eram retirados os envólucros poliméricos que revestiam as amostras. Em seguidas as mesmas eram lavadas em álcool em um banho sob ultra-som de forma a eliminar todas as micro-impurezas decorrentes dos processos de embutimento e de polimento e que por acaso ainda permanecessem aderentes às amostras. Após esse procedimento as mesmas eram submetidas a um banho metálico que facilitava a sua observação.

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.

As médias de fases por difração raios x foram efetuadas por meio de um difratômetro de raios x equipado do sistema polivalente Dosophatex. O mesmo equipamento foi utilizado para realização da difração de raios x através de incidência rasante.

Durante a média de fases 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 raios x (de $-82,5^\circ$ à $+88^\circ$ por passos múltiplo de $0,45^\circ$). Então, para cada ângulo θ fixado o qual por sua vez seguia passos múltiplos de $0,2^\circ$, girava-se a amostra de acordo com a metodologia descrita anteriormente em relação a φ .

Na aquisição pelo método clássico, girava-se a amostra em passos de $0,2^\circ$ em relação a θ .

Para a realização da difração de raios x no pó das camadas de óxidos obtidas nas respectivas temperaturas de ensaio, conforme descrito acima, foi realizado o seguinte procedimento:

Concluído o processo de oxidação da amostra e após a têmpera, a mesma era colocada num tubo de ensaio fechado e submerso em um banho de nitrogênio líquido a baixíssima temperatura, durante sessenta segundos, para facilitar o desprendimento da camada de óxidos do substrato metálico. Em seguida, as amostras eram retiradas do tubo de ensaio e submetidas a impactos, desferidos através de um martelo metálico, obtendo-se o desprendimento completo da mesma do substrato metálico. A camada de óxido era então, colocada em um almofariz de porcelana e triturada até obter-se um pó fino.

A obtenção do material destinado à realização da difração de raios X por incidência rasante, foi efetuada da mesma maneira como descrito no parágrafo anterior. Ou seja,

submersão das amostras oxidadas em um tubo contendo nitrogênio líquido, durante um minuto, e posterior martelamento obtendo-se pedaços de tamanho suficiente para ser acoplado ao difratômetro de raios X. As partículas obtidas, assim, partículas que proporcionavam a realização da difração de raios X em ambas as faces da superfície da camada de óxido: face aderente ao substrato metálico e a face que ficava exposta à atmosfera oxidante.

Para realização da difração de raios X pela técnica de incidência rasante, calculou-se o valor da penetração média de raios X para cada uma das camadas de óxido (FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃), bem como o ângulo crítico α_c que é o ângulo de incidência dos raios de intensidade máxima para a caracterização de camadas muito finas.

Cálculo da Penetração de Raios X.

Dados

$$\lambda \text{ do Cr} = 2,291 \text{ \AA}$$

λ → comprimento de onda

$$M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{O}} = 15,994 \text{ g/mol}$$

M → massa atômica

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,86 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{O}_2} = 1,14 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{FeO}} = 5,7 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,18 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,24 \text{ g/cm}^3$$

$\rho \rightarrow$ densidade

$\mu \rightarrow$ coeficiente de absorção

$$\text{Fe} \rightarrow \frac{\mu}{\rho} = 113,1 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

$$\text{O} \rightarrow \frac{\mu}{\rho} = 37,19 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rightarrow$ coeficiente de absorção de massa.

No caso de uma liga:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{liga}} = \sum_i \alpha_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

$\alpha_i =$ fração mássica dos elementos

Para FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ tem-se:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{FeO}} = 96,195677 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 92,118 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$$

Para os óxidos estudados, encontram-se os seguintes valores para o coeficiente de absorção de raios x:

$$\mu_{\text{FeO}} = 548,3153 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 477,17124 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 473,08816 \text{ cm}^{-1}$$

Para o cálculo da penetração média de raios x, tem-se:

$$Z = \frac{\text{sen } \theta \text{ cos } \psi}{2\mu}$$

Z → penetração média de raios x

Substituindo-se os valores de coeficiente de absorção de raios x , encontrados acima, chega-se aos seguintes valores de penetração média para os óxidos estudados:

$$Z_{\text{FeO}} = 91188,4 \text{ \AA sen } \theta \text{ cos } \psi$$

$$Z_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 104784,1861 \text{ \AA sen } \theta \text{ cos } \psi$$

$$Z_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 105688,5465 \text{ \AA sen } \theta \text{ cos } \psi$$

Para o cálculo ângulo crítico (α_c), tem-se:

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

onde,

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho N}{2\pi M} [x(Z_A + \Delta f_A) + y(Z_B + \Delta f_B)]$$

$$r_e \rightarrow 2,82 \times 10^{-13} \text{ cm (constante)}$$

$$N \rightarrow 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (número de Avogrado)}$$

$$Z \rightarrow \text{número atômico}$$

$$Z_{\text{Fe}} \rightarrow 26$$

$$Z_{\text{O}} \rightarrow 8$$

$$\Delta f_{\text{Fe}} \rightarrow -1,339$$

$$\Delta f_{\text{O}_2} \rightarrow 0,09$$

x e y \rightarrow coeficientes estequiométricos

$$x_{\text{O}} \rightarrow 2$$

$$y_{\text{Fe}} \rightarrow 3$$

$$M_{\text{FeO}} \rightarrow 71,8464 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \rightarrow 231,5386 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \rightarrow 159,6922 \text{ g/mol}$$

Substituindo os dados acima, na equação mostrada anteriormente, encontram-se os seguintes valores de δ para os óxidos em questão:

$$\delta_{\text{FeO}} = 3,6860212 \times 10^{-5}$$

$$\delta_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 3,3751381 \times 10^{-5}$$

$$\delta_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3,4256391 \times 10^{-5}$$

Substituindo esses valores de δ na equação $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$, encontram-se os valores de α_c para os respectivos óxidos.

$$\alpha_c \text{ FeO} = 0,491957725^\circ$$

$$\alpha_c \text{ Fe}_3\text{O}_4 = 0,47425008^\circ$$

$$\alpha_c \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,47073552^\circ$$

Para o cálculo da penetração média dos raios x, tem-se:

$$L(\alpha_c) = \sqrt{\frac{\lambda}{4\pi\mu}}$$

$L(\alpha_c) \rightarrow$ profundidade de penetração em função de α_c .

Tabela 3.2 - Dados dos óxidos estudados para realização de incidência rasante

	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
$\rho(\text{g/cm}^3)$	5,7	5,18	5,24
$\mu/\rho(\text{cm}^2\text{g}^{-1})$	96,1957	92,118	90,284
$\mu(\text{cm}^{-1})$	548,31536	477,17124	437,08816
$Z\text{Å}(\theta, \psi)$	$9119 \text{ Åsen}\theta\text{cos}\psi$	$10478 \text{ Åsen}\theta\text{cos}\psi$	$10569 \text{ Åsen}\theta\text{cos}\psi$
δ	$3,6860212 \times 10^{-5}$	$3,3751381 \times 10^{-5}$	$3,4256391 \times 10^{-5}$
$\alpha_c (^\circ)$	0,491957725	0,47425008	0,47073552
$L(\alpha_c)(\text{Å})$	182,3443901	195,4656655	196,3073557

Com os dados fornecidos e valores encontrados e substituindo-se os mesmos na equação acima, encontram-se, facilmente, aos valores de penetração média de raios x para cada um dos óxidos estudados. Por outro lado, fica possível elaborar uma tabela que resuma

todos os dados possíveis para a utilização da técnica de difração de raios x por incidência rasante no estudo da oxidação do ferro puro; em quaisquer condições oxidantes, Tabela 3.

É possível ainda, ter-se a penetração média dos raios x em função dos ângulos θ e ψ para cada um dos óxidos constituintes da camada oxidada de ferro puro, conforme as Figuras 3.2 – 3.4.

Uma vez fixado o ângulo α_c em ψ , característico para cada óxido pesquisado, fixava-se o mesmo e fazia girar o círculo de focalização dos raios x em passos de 2 graus em relação a θ , evitando-se alcançar ângulos de teta muito grandes o que implicaria em uma penetração excessiva de raios x. Como pode ser visto, nas Figuras 3.2 – 3.4.

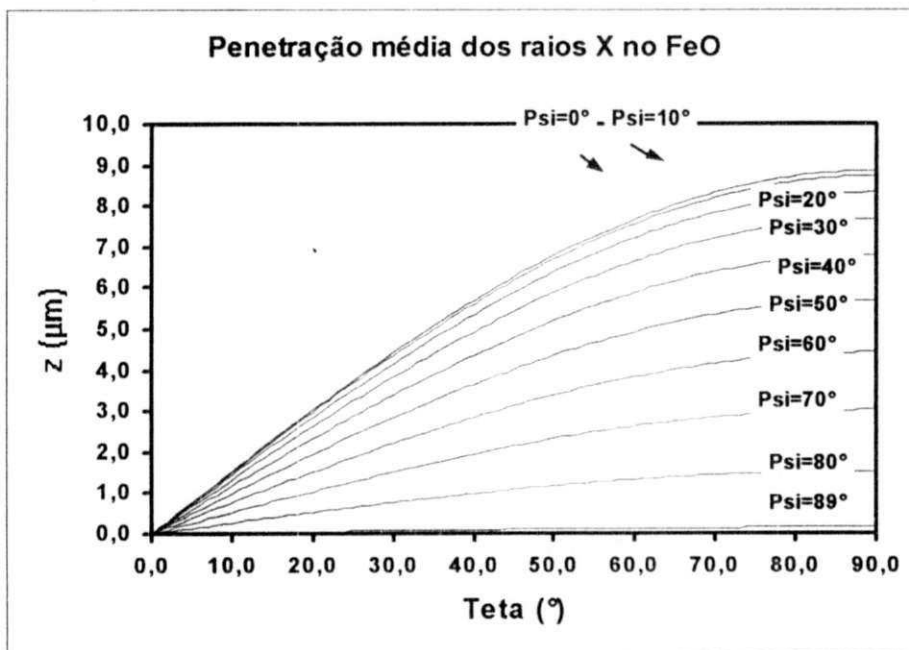


Figura 3.2 – Penetração média de raios X para o FeO.

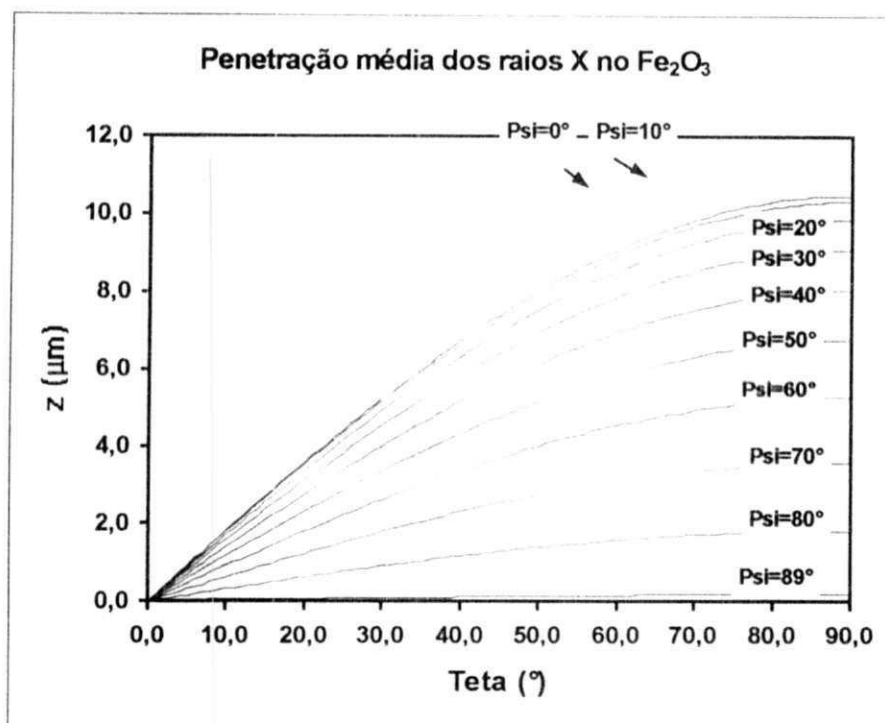


Figura 3.3 – Penetração média de raios x para o Fe_2O_3 .

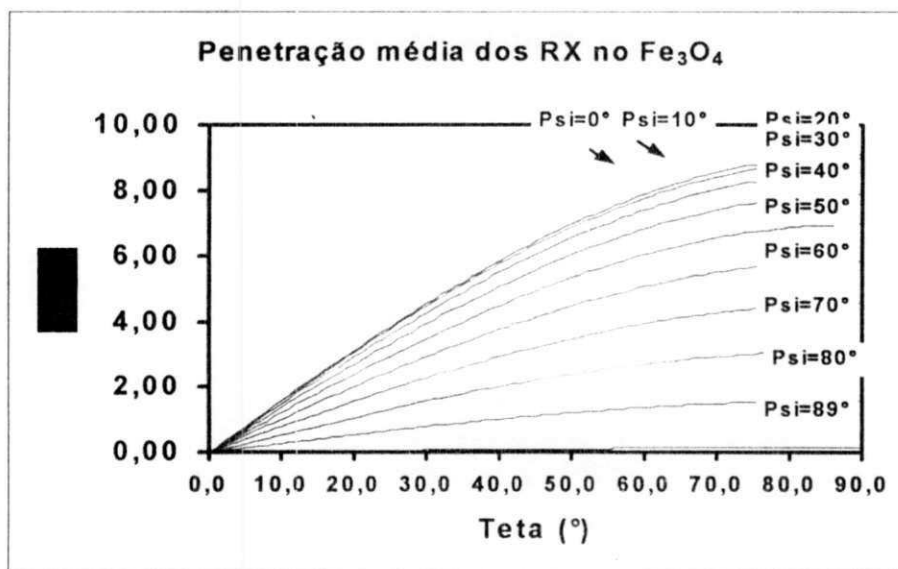


Figura 3.4 - Penetração de raios x para o Fe_3O_4 .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE CINÉTICA – ATMOSFERA ARGÔNIO-VAPOR D'ÁGUA

Os ensaios foram realizados em amostras de ferro puro de 1 mm de espessura, variando-se a temperatura entre 1123 K (850 °C) e 1323 K (1050 °C), sob misturas de argônio-vapor d'água ou oxigênio-vapor d'água para uma taxa de vapor d'água de 50%, sob pressão atmosférica. Para todas as temperaturas, as isotermas de oxidação foram levantadas até obter-se o mesmo ganho de massa e a isoterma de 1223 (950 °C), variou-se o tempo de aquisição de dados.

Os ensaios de oxidação do ferro em regime isotérmico sob fluxo gasoso à pressão atmosférica, foram realizados nas seguintes condições:

Tabela 4.1 : Condições de realização das experiências 2.

Temperatura	1123 K (850°C)		1173 (900 °C)		1223 (950 °C)		1273 (1000°C)		1323 (1050°C)	
	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O	Ar/H ₂ O	O ₂ /H ₂ O
Tempo (s)	3600	2700	1380	960	900	780	720	420	600	180

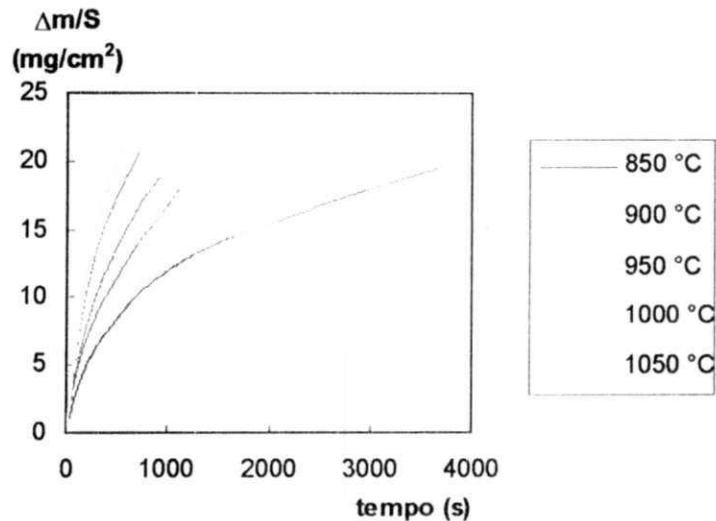


Figura 4.1. ATG atmosfera Ar/H₂O.

A evolução da massa das amostras oxidadas sob a mistura Ar/H₂O, relacionadas à superfície reativa, observa-se na figura 4.1.

A análise termogravimétrica mostra a existência de uma boa aderência da camada pois tem-se uma curva bastante contínua sem aceleração da velocidade de oxidação o que pode indicar a ausência de descolamentos da camada durante o seu crescimento.

A velocidade da reação aumenta com a temperatura quando se passa de 1123 K (850 °C) até 1323 K (1050°C). A relação entre a evolução do ganho de massa com relação à superfície da amostra em função do tempo, mostra que há uma desaceleração do processo de oxidação após um certo tempo. Isso significa que a camada torna-se protetora e que tem-se preferencialmente um regime difusional precedido de um regime reacional..

Pode-se perceber que há um distanciamento entre a isoterma de 1123 K (850 °C) e as duas outras situadas mais próximas ao ponto de transformação alotrópica do ferro, 1173 K (900 °C) e 1223 K (950°C).

A exploração cinética onde se mostra que a variação da massa com relação à superfície varia linearmente em função do tempo para os primeiros instantes da oxidação, é verificada na Figura 4.2.

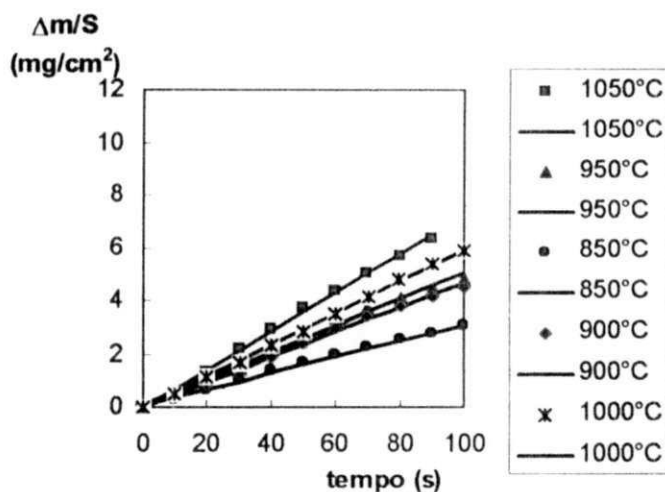


Figura 4.2. ATG atmosfera Ar/H₂O. Parte reacional.

Pode-se observar de uma forma mais nítida na parte correspondente ao regime reacional, os distanciamentos assinalados acima. Pelas inclinações das retas obtêm-se os valores das constantes de reação, Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Constantes de velocidade. Atmosfera Argônio/H₂O

Temperatura (°C)	Regime linear $K_R \times 10^{-2}$ (mg.cm ⁻² .s ⁻¹)	Regime parabólico $K_D \times 10^{-1}$ (mg.cm ⁻²).s ^{-1/2}
1123 K (850 °C)	3,1	4,2
1173 K (900 °C)	4,7	5,7
1223 K (950 °C)	5,1	6,9
1273 K (1000 °C)	5,9	9,6
1323 K (1050 °C)	7,1	10,3

A relação entre ($\Delta m/S$) e a raiz quadrada do tempo, permite ter-se uma visão mais detalhada da parte difusional Figura 4.3.

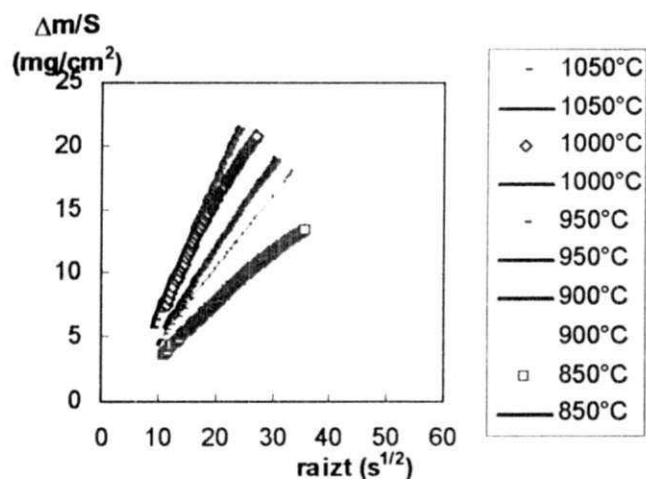


Figura 4.3. ATG atmosfera Ar/H₂O. Parte difusional.

Observa-se que há um comportamento contínuo das curvas (ausência de descolamentos) e, ao contrário da parte reacional, um afastamento mais pronunciado da isoterma de 1273 K (1000 °C) com relação à de 1223 K (950 °C). A inclinação das retas da relação ($\Delta m/S$) e a raiz quadrada do tempo nos permite obter as constantes de difusão.

A evolução das constantes de velocidade correspondentes respectivamente a cada um dos regimes é dada na Tabela 4.2.

Utilizando-se a lei de Arrhenius obtém-se o valor da energia de ativação do regime reacional, $E = 47 \pm 6$ kJ/mol. Figura 4.4.

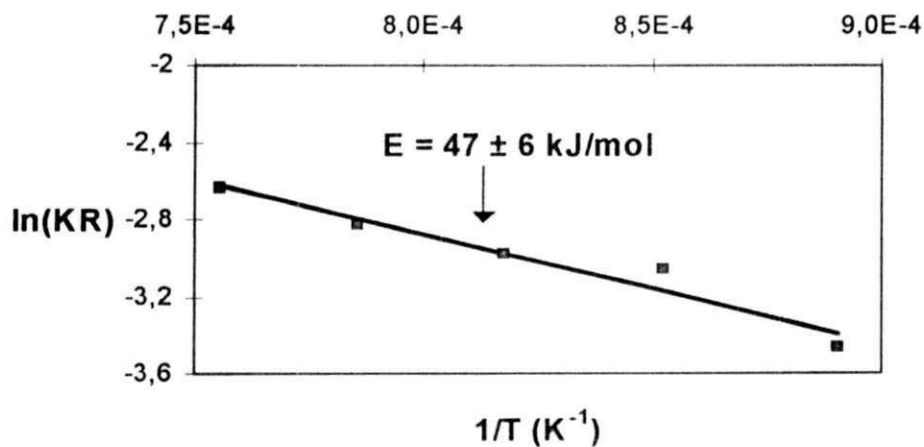


Figura 4.4. Energia de ativação no regime reacional Ar/H₂O

Como para o caso precedente, obtém-se o valor da energia de ativação para o regime difusional, $E = 58 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. Figura 4.5.

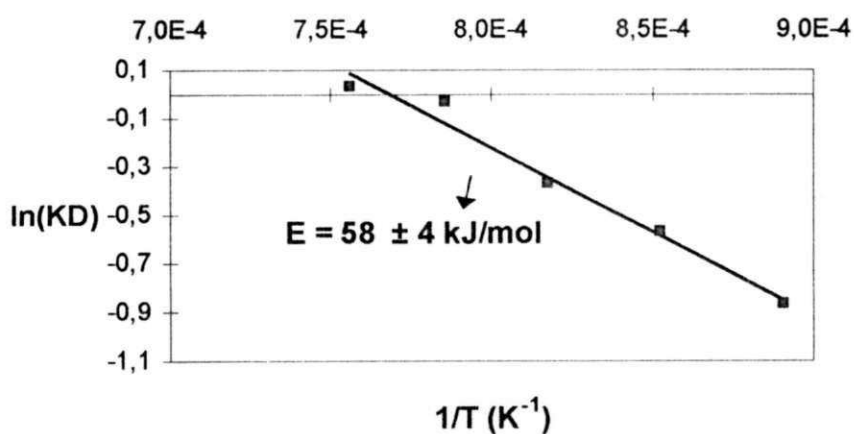


Figura 4.5. Energia de ativação no regime difusional Ar/H₂O

4.2 ANÁLISE CINÉTICA – ATMOSFERA OXIGÊNIO-VAPOR D'ÁGUA

A exploração cinética das curvas da análise termogravimétrica das amostras oxidadas sob atmosfera oxigênio-vapor d'água mostra que as curvas isotérmicas são contínuas o que indica a ausência de deslocamentos. Apresentando, portanto, comportamento semelhante ao caso precedente (atmosfera argônio-vapor d'água). Após alguns instantes do início, ocorre uma desaceleração do processo de oxidação o que indica a existência de um regime reacional seguido por um regime difusional. A camada torna-se protetora, Figura 4.6.

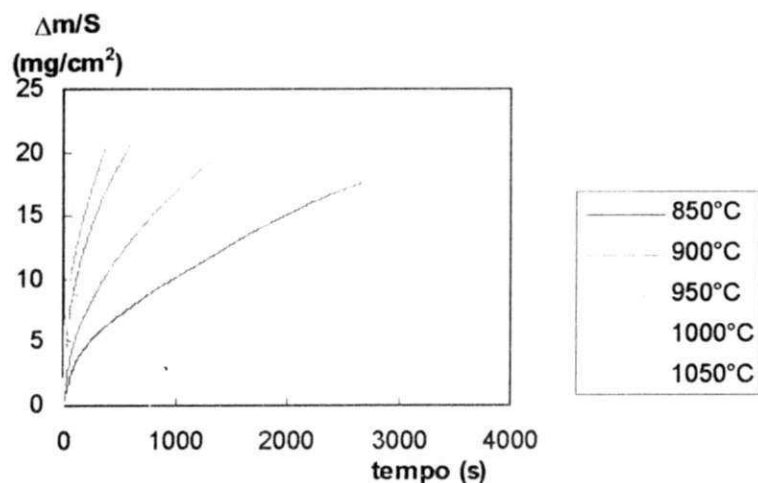


Figura 4.6. ATG atmosfera O₂/H₂O

A velocidade de reação aumenta com a temperatura e tem-se sempre um afastamento entre as isotermas de 1123 K (850 °C) e de 1173 K (950°C). Há também um afastamento mais pronunciado entre esta última e a isoterma a 1273 K (1000 °C), quando se compara com as isotermas obtidas sob argônio-vapor d'água.

A aquisição de massa mais pronunciada em relação ao tempo, em comparação com

o mesmo processo observado sob argônio-vapor d'água, é atribuída ao fenômeno de superaquecimento já assinalado por outros autores como (Goursat, 1970). Por exemplo, quase a metade do ganho de massa à temperatura de 1323 K (1050 °C) é realizada durante alguns pouquíssimos minutos. O mesmo fenômeno é o responsável pela dificuldade que se tem para obter uma boa reprodutibilidade das isotermas, principalmente para as experiências realizadas a temperaturas mais elevadas. Pode-se citar, como exemplo mais uma vez, o ensaio realizado a 1323 K (1050 °C), pois obtém-se a aquisição total de massa em cerca de 3 minutos.

A exploração cinética, para a parte reacional, mostra que a variação de massa com relação à superfície reativa, varia linearmente em função do tempo para os primeiros instantes da oxidação, Figura 4.7.

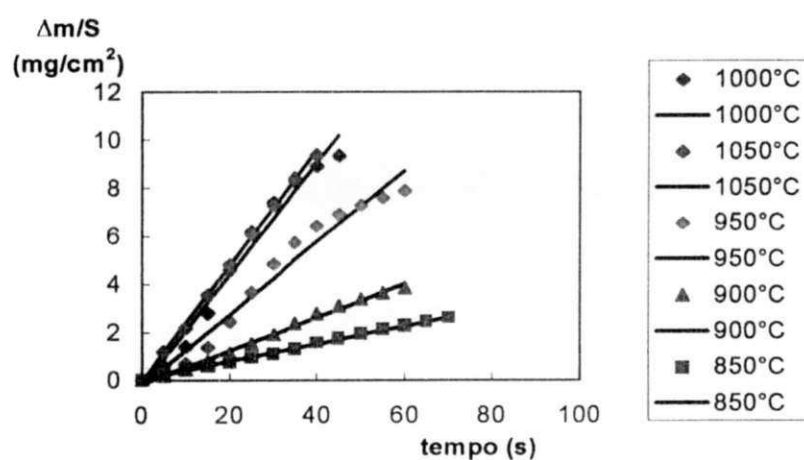


Figura 4.7. ATG atmosfera O₂/H₂O. Regime reacional.

Este regime reacional é aproximadamente três vezes mais rápido que o mesmo regime obtido sob a atmosfera de argônio-vapor d'água. Pode-se observar para este regime um afastamento muito nítido entre as curvas situadas acima e abaixo da temperatura de

transformação alotrópica do ferro. As inclinações das retas conduzem aos valores das constantes do regime reativo.

O estudo cinético da parte difusional foi realizado através da relação entre $(\Delta m/S)$ e a raiz quadrada do tempo, Figura 4.8.

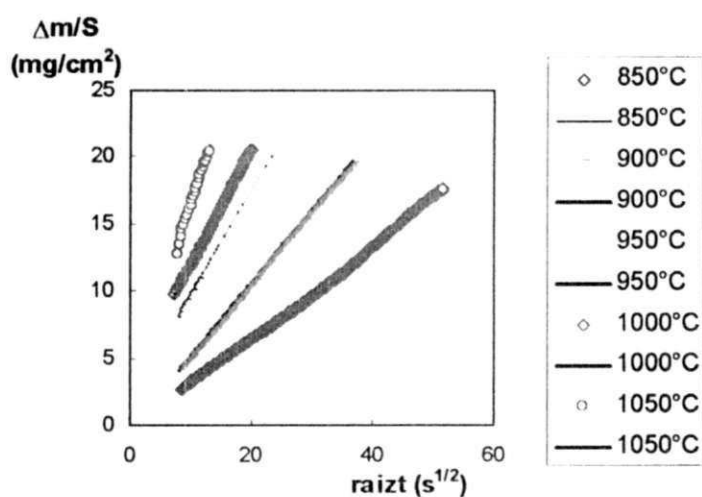


Figura 4.8. ATG atmosfera $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Regime difusional.

Observa-se que o regime difusional, para as temperaturas de 1223 K (850°C), 1273 K (950°C) e 1323 K (1050°C), é em média cerca de 1,5 vezes mais rápido em comparação ao mesmo regime sob a atmosfera de argônio-vapor d'água. As inclinações das curvas conduzem aos valores das constantes difusionais.

A evolução das constantes de velocidade correspondentes respectivamente a cada um dos regimes é dada na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Constantes de velocidade. Atmosfera O₂/H₂O.

Temperatura	Regime linear KR x 10 ⁻² en mg.cm ⁻² .s ⁻¹	Regime parabólico KD x 10 ⁻¹ en (mg.cm ⁻²).s ^{-1/2}
1123 K (850° C)	3,7	3,5
1173 K (900° C)	6,5	5,4
1223 K (950° C)	14,3	7,5
1273 K (1000° C)	22,3	10,0
1323 K (1050° C)	23,8	13,8

Utilizando-se a lei de Arrhenius, obtém-se o valor da energia de ativação da parte reacional $E = 123 \pm 10$ kJ/mol, Figura 4.9.

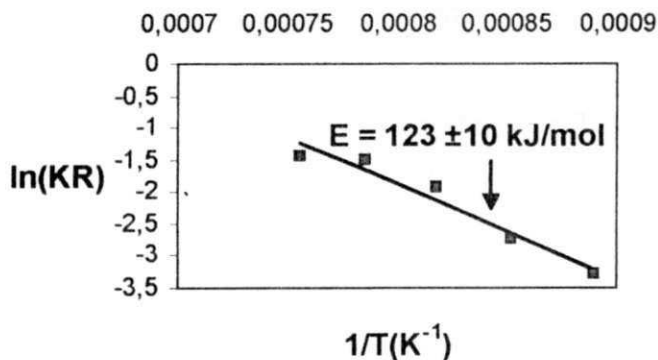


Figura 4.9. Energia de ativação no regime reacional O₂/H₂O.

Como para o caso precedente, obtém-se o valor da energia de ativação para a parte difusional, $E = 100 \pm 7$ kJ/mol, Figura 4.10.

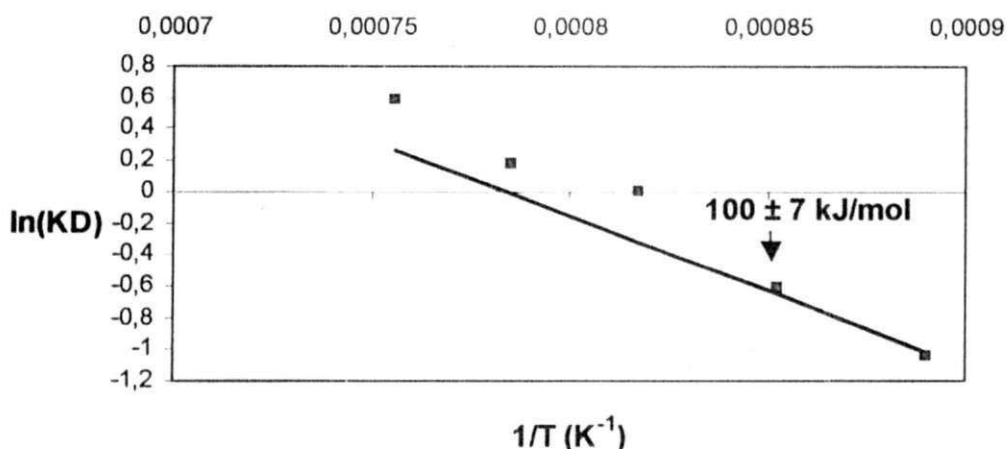


Figura 4.10 – Energia de ativação no regime difusional O₂/H₂O

Comparando-se os valores das energias de ativação entre as duas atmosferas oxidantes, argônio-vapor d'água e oxigênio-vapor d'água, observa-se um acréscimo nos valores encontrados para a segunda atmosfera em relação à primeira. Tal diferença torna-se mais nítida, sobretudo no regime reacional, onde o valor da energia de ativação é cerca de 2,6 vezes maior na atmosfera oxigênio-vapor d'água quando comparado com aquele obtido sob argônio- vapor d'água.

Este comportamento pode ser explicado pelo superaquecimento pode ser explicado pelo superaquecimento submetido à amostra que, inclusive, quando ensaiados sob oxigênio puro fundiram. A. G. Goursat (Goursat, 1970) avaliou este comportamento em amostras de superfícies cilíndricas, que serve de base para o estudo de superfícies retangulares, caso estudado neste trabalho e que será examinado a seguir.

Superfícies retangulares. Considerando-se a exotermicidade da reação de oxidação do ferro; o calor ΔH distribuindo-se entre a amostra quando a temperatura cresce de ΔT ; o recipiente de reação, onde a forte inércia térmica implica em uma temperatura praticamente

Durante os primeiros instantes da reação (t pequeno),

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

ou

$$\Delta T = \frac{-A' S\Delta H}{C} e^{\frac{-E}{RT} t} \quad 6$$

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

$$C = mc = \rho x c \quad 7$$

$$\frac{S}{C} = \frac{1}{\rho x c} \quad 8$$

Substituindo-se $\frac{S}{C}$ na Equação 6, tem-se:

$$\Delta T = \frac{-2A'\Delta H}{\rho x c} e^{\frac{-E}{RT} t} \quad 9$$

$$\Delta T = \frac{a}{X} t \quad 10$$

com:

$$a = \frac{-A' \Delta H}{\rho c} e^{\frac{-E}{RT}} \quad 11$$

donde finalmente:

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{a}{X} = \frac{dT}{dt} \quad 12$$

Ou seja,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{a}{X} \quad 13$$

e

$$\Delta T = \frac{a}{X} t \quad 14$$

O acréscimo de temperatura é então tanto maior quanto menor é a espessura, como mostra a Equação 14.

Pode-se ainda escrever:

$$C \frac{dT}{dt} = -A' S \Delta H e^{\frac{-E}{RT}} \quad 15$$

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 resfriarão mais rápido.

Verifica-se que o efeito do superaquecimento se apresenta ainda quando o oxigênio contém vapor d'água e que se traduz por um desaparecimento parcial do regime linear. Quando, se tem aquecimento muito grande, a temperatura atingida é muito elevada tendo-se em conta a diferença de velocidades reativas iniciais. O aspecto da superfície do óxido formado toma uma forma vitrificada como será visto através do estudo morfológico.

4.3 ESTUDO MORFOLÓGICO

4.3.1 Análise por Microscopia Óptica

As observações realizadas através de microscopia óptica sobre seções polidas das amostras oxidadas mostram uma má aderência da camada de óxido, onde se pode ver a existência de descolamentos da parte mais externa da camada e a existência de uma fina camada aderente ao substrato metálico. Este fenômeno que foi verificado para todas as temperaturas de oxidação pode ser observado através da foto tomada sobre a amostra que foi oxidada a 1123 K (850 °C), sob uma atmosfera de argônio-vapor d'água, Figura 4.11.

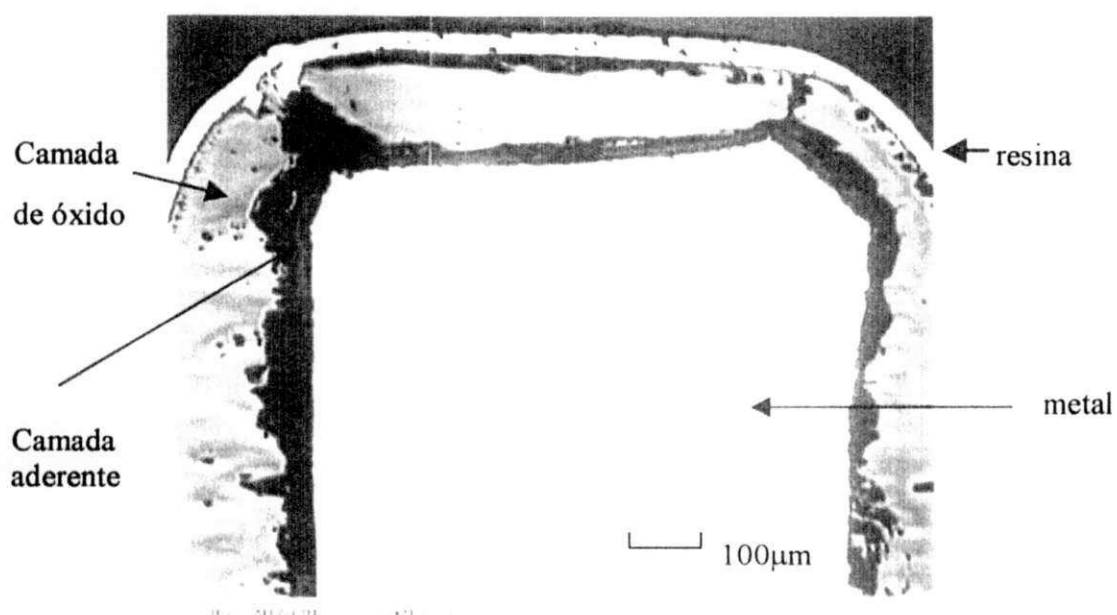


Figura 4.11: Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850°C).

A existência dessa fina camada interna torna-se bastante nítida na foto que foi tomada, com um aumento maior, sobre a região onde este fenômeno é mais importante na amostra oxidada a 1273 K (1000 °C), Figura 4.12.

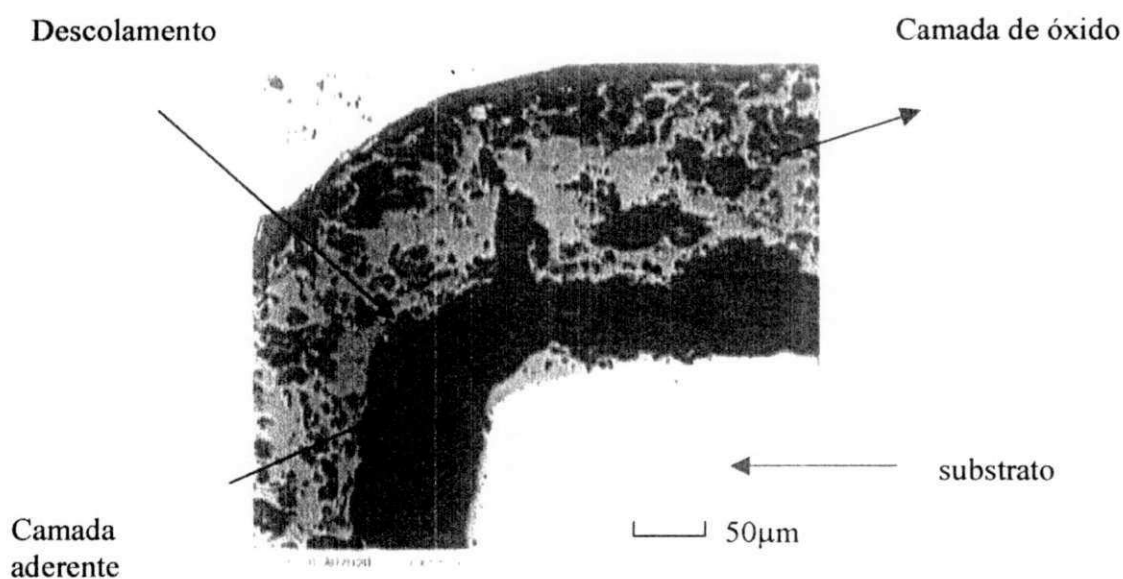


Figura 4.12: Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000°C).

Observa-se que a camada de óxido tem um aspecto bastante friável e muito poroso para todas as temperaturas de oxidação, como por exemplo, para a amostra que foi oxidada a 1173 K (900 °C), sob uma mistura Ar/H₂O. Nota-se também a presença de fissuras em relação à camada de óxido paralelamente ao substrato metálico como também a existência de uma porosidade bastante intensa em toda a extensão dessa mesma camada, Figura 4.13.

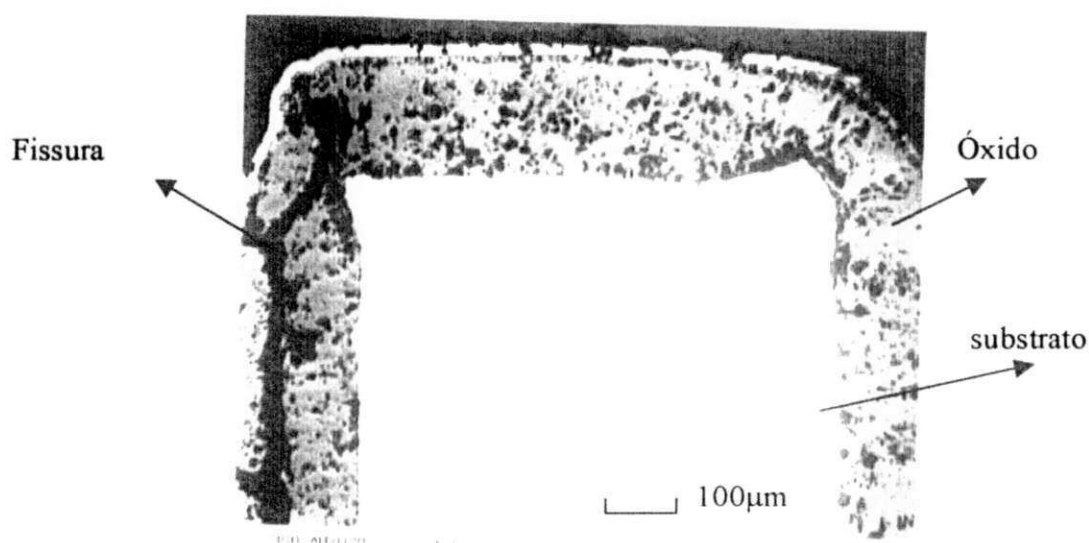


Figura 4.13: Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900°C).

Uma possível explicação para a perda de aderência dessa camada de óxido tem como base a presença de tensões muito elevadas em relação à interface óxido-metal, geradas durante o crescimento da camada de óxido. Outra explicação para este mesmo fenômeno tem como base a condensação de vazios de ferro. Esses defeitos são criados pela difusão para o exterior de cátions de ferro. Esses vazios condensam na interface óxido-metal e lá formam espaços que conduzem ao destacamento da camada de óxido (Rhines, 1970).

Esses destacamentos da camada de óxido são mais pronunciados em relação às bordas das amostras, o que pode confirmar a influência das tensões sobre esse fenômeno pois, normalmente, é sobre as bordas onde as tensões são mais pronunciadas (Renusch, 2000) Figura 4.14.

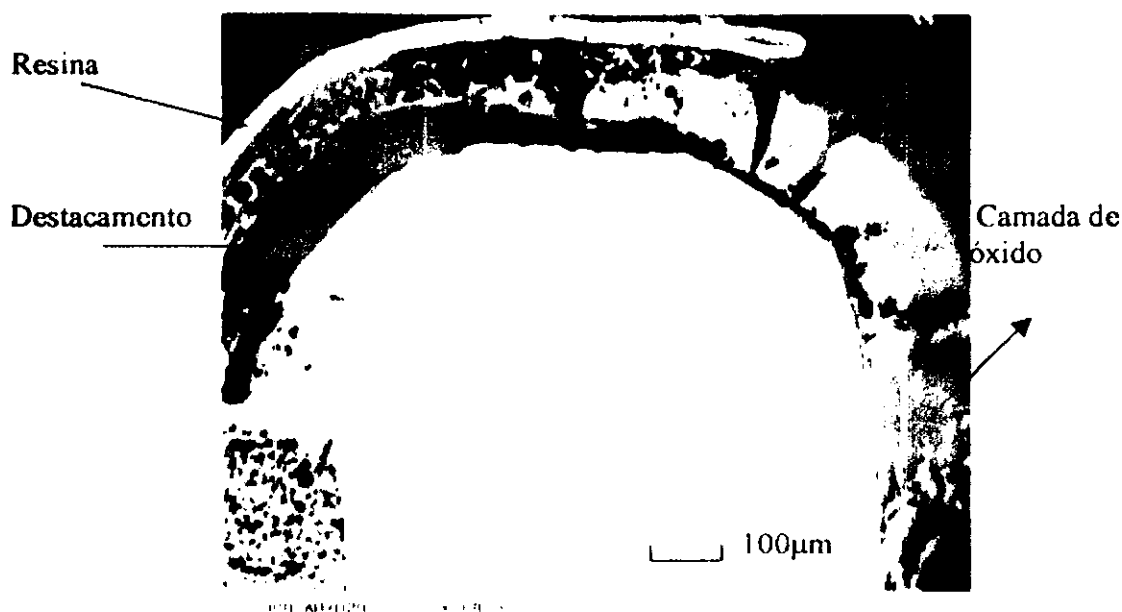


Figura 4.14: Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1173 K (900° C).

Na figura 4.15 observa-se a microscopia das amostras que foram atacadas com reagente químico, onde se nota a existência de tamanho de grãos bastante pronunciados. Observam-se grãos que tomam toda a extensão do substrato metálico, como também pequenos grãos que os circundam o que indica a existência de um importante fenômeno de crescimento granular. Este tamanho pronunciado de grão desempenha um importante papel sobre a deformação do substrato metálico (Shao, 1997). O mesmo, influencia a plasticidade

do ferro o que pode conduzir a um aumento do nível de tensões na camada de óxido, Figura 22 (Stout, 1989).

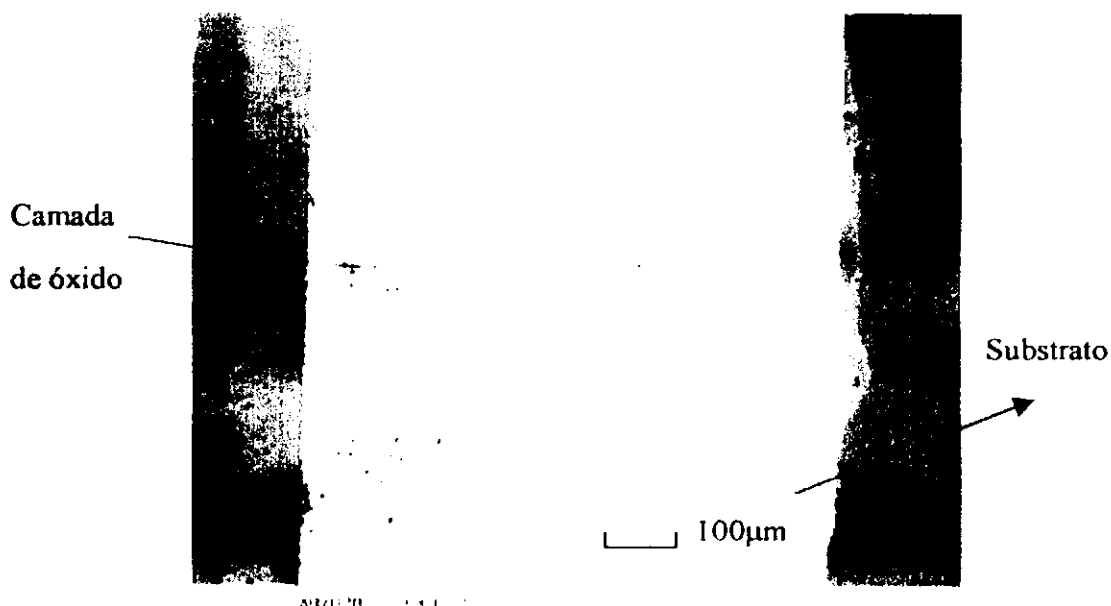


Figura 4.15: Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1223 K (950°C).

Sob O₂/H₂O observou-se que para todas as temperaturas a camada de óxido tem um aspecto mais poroso e friável do que aquele que foi observado sob argônio-vapor d'água. Na Figura 4.16 observa-se uma macrografia de uma amostra oxidada a 1173 K (900° C).

Observa-se sempre o mesmo fenômeno, nas bordas das amostras, de desprendimento da camada de óxido como, por exemplo, na foto tomada na amostra oxidada a 1323 K (1050°C), figura 4.17.

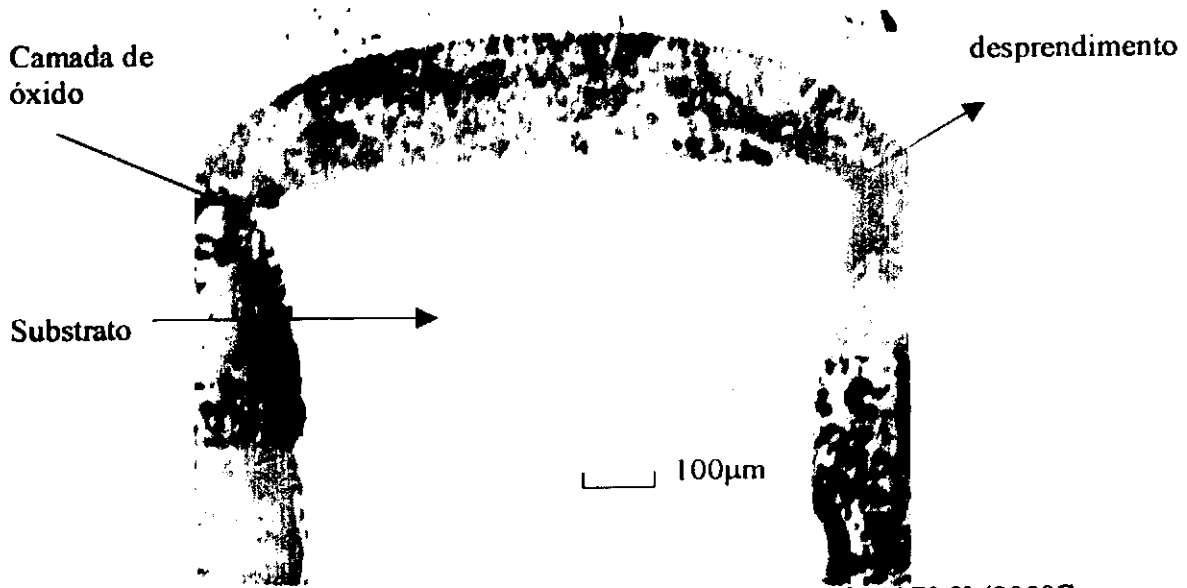


Figura 4.16: Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1173 K (900°C).

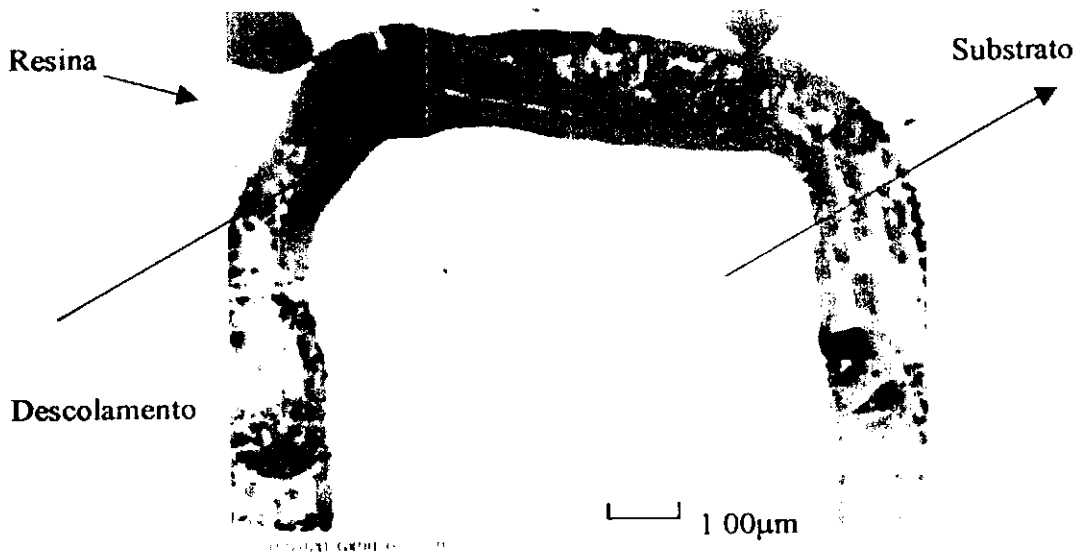


Figura 4.17: Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: temperatura de 1323 K (1050°C).

Para as amostras oxidadas a 1123 K (850° C) e 1173 K (900° C) observou-se que o avanço da camada de óxido é, em certos locais que se encontram distantes das bordas das amostras, mais irregular que aquele observado sob a atmosfera de argônio e vapor d'água, Figura 4.18.

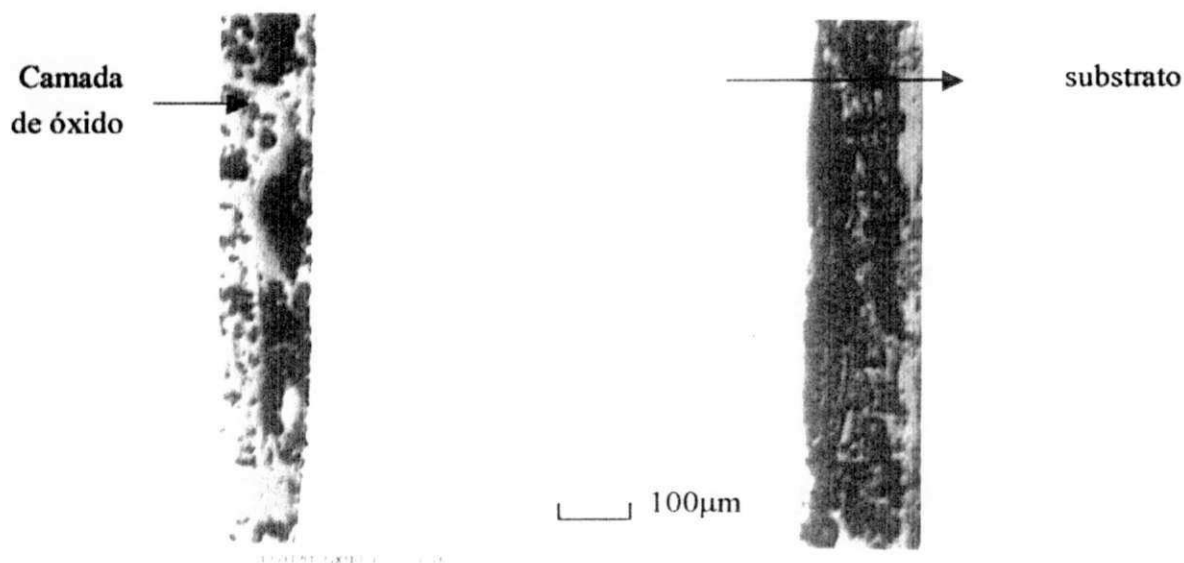


Figura 4.18: Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: temperatura de 1173 K (900° C).

4.3.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V)

Pode-se ver através da microscopia eletrônica de varredura a presença de “bolhas” na parte exterior da camada e de desprendimentos dessa mesma camada como, por exemplo, sobre a amostra oxidada a 1173 K (900° C), Figura 4.19.

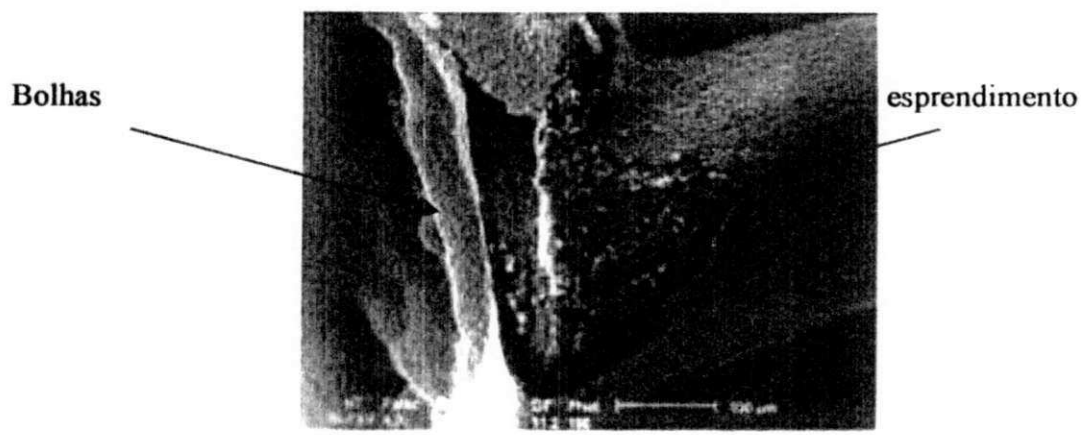


Figura 4.19 - Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: temperatura de 1173 K (900 °C) – MEV: 10 mm = 100μm

O mesmo fenômeno de desprendimento foi observado para as outras temperaturas de oxidação. Na foto que foi efetuada sobre uma amostra oxidada a 1123 K (850°C) pode-se observar, mais uma vez, esse fenômeno de destacamento. Percebe-se também, de forma razoavelmente nítida, uma diferença de tamanho dos cristalitos dessa mesma camada. Quanto mais a observação se desloca no sentido do centro da amostra tanto mais se encontra uma granulometria mais grosseira sobre a camada externa, Figura 4.20.

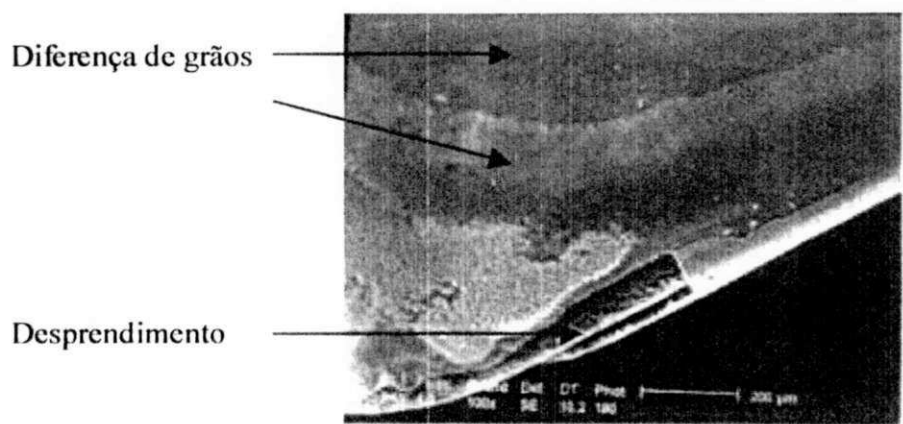


Figura 4.20 – Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850° C) – MEV: 10mm = 100μm.

O primeiro fenômeno, queda ou desprendimento de partes da camada, pode indicar a existência de tensões térmicas iniciadas durante o resfriamento da amostra. O segundo, evolução do tamanho de grãos, pode indicar a presença de tensões de crescimento que surgem durante a formação da camada de óxido. Esse fenômeno de variação de granulometria da parte externa da camada de óxido é bastante perceptível na amostra oxidada a 1323 K (1050°C), Figura 4.21.

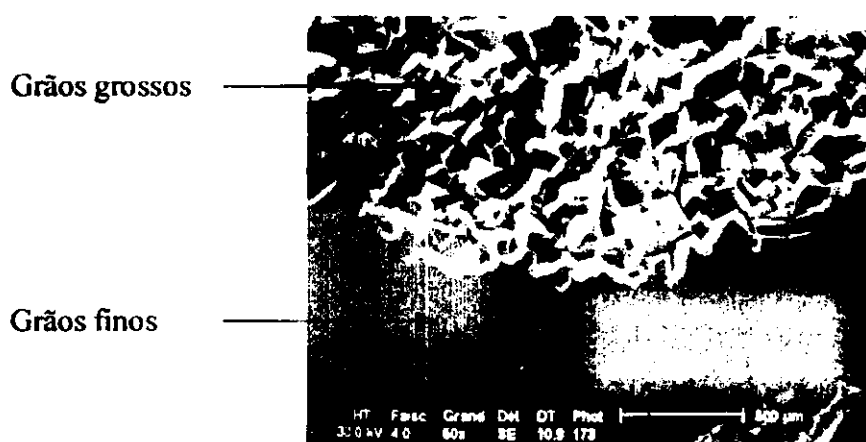


Figura 4.21 - Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050° C) – MEV:
10mm = 500μm.

Na camada externa da mesma amostra descrita anteriormente, e focalizando a região onde se encontram os grãos grosseiros, pode-se perceber a presença de fissuras inter e transgranulares que são outro sinal da existência de tensões térmicas bastante importantes que atuam sobre sistema, Figura 4.22.

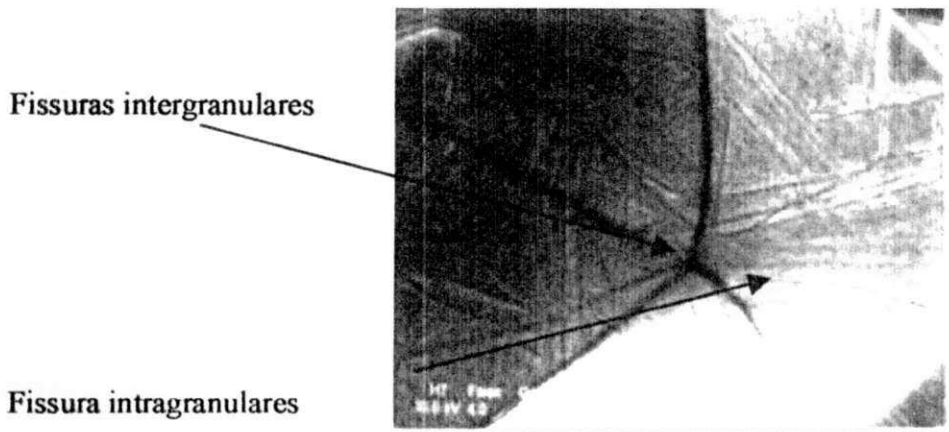


Figura 4.22 - Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050° C) – MEV: 10mm = 500µm.

A foto tomada sobre uma parte da camada externa de uma amostra oxidada a 1323 K (1050°C) mostra a queda e o desprendimento da camada de óxido e pode-se ver uma superposição de camadas, onde se observa um crescimento preferencial da camada mais interna em forma de “agulhas”, provavelmente de hematita (Fe₂O₃), Figura 4.23.

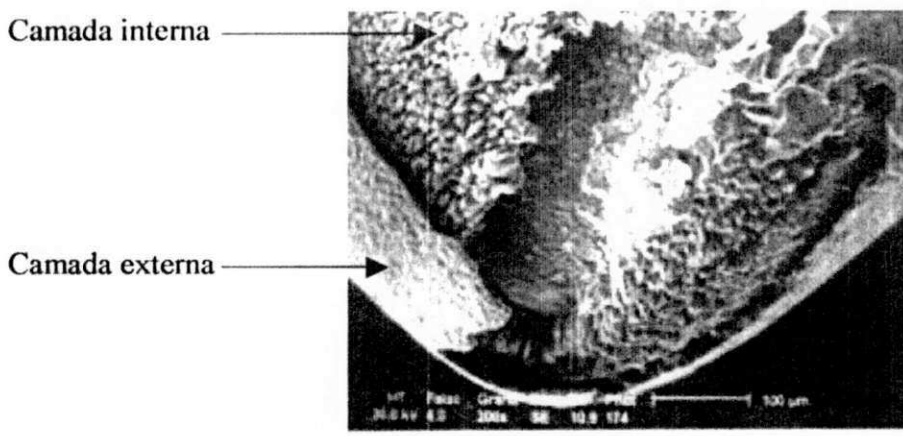


Figura 4.23 – Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050°C) – MEV: 10 mm = 100 µm

Certos autores (Arbab, 1988, Bardolle, 1959, Dwyer, 1977) atribuem a formação de “agulhas” de Fe_2O_3 e a existência de desprendimentos à diferença entre os coeficientes térmicos do óxido e do substrato.

A análise por microscopia eletrônica de varredura, Figura 4.24, lembra as considerações feitas sobre a existência de tensões a nível da interface $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (Wright, 1999).

Na Figura 4.24, observa-se uma fissura da camada mais externa que é provavelmente de Fe_2O_3 . A fissura dessa camada permite uma observação melhor da camada que se encontra abaixo e que provavelmente seja de magnetita (Fe_3O_4). Essas considerações permitem prever a existência de um certo equilíbrio de tensões na interface $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Esse fato permite citar a ocorrência de tensões de tração, provavelmente na camada de Fe_3O_4 quando tensões de compressão estão presentes sobre a camada de Fe_2O_3 .



Figura 4.24 – Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1323 K (1050°C) – MEV: 10 mm = 50 μm .

Sobre uma parte da camada externa da amostra oxidada a 1123 K (850°C), observa-se de uma forma clara a existência de uma camada de óxido com orientações preferenciais em forma de “agulhas”, Figura 4.25.

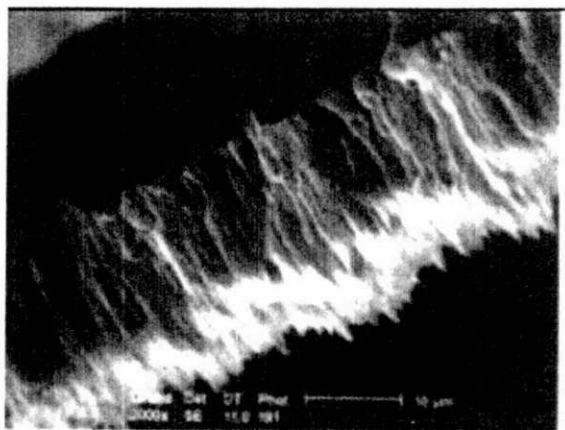
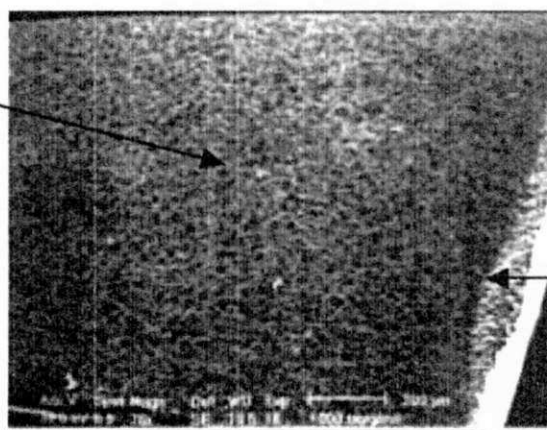


Figura 4.25- Atmosfera Ar/H₂O. Destaque: Temperatura de 1123 K (850° C) – MEV: 10 mm = 10 μm. Camada de óxido em forma de agulhas.

Observa-se, para uma amostra oxidada a 1273 K (1000 °C) sob O₂/H₂O, a presença de grãos muito mais finos que aqueles observados sob argônio-vapor d'água. Pode-se ver, também, uma variação de granulometria entre os grãos que se encontram nas bordas da amostra e os que se encontram mais no interior da superfície, Figura 4.26.

Grãos do interior



Grãos das bordas

Figura 4.26 - Atmosfera O₂/H₂O. Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C) - MEV 10 mm = 200 μm

Essa diferença de granulometria pode ser atribuída às tensões mais importantes em relação às bordas e torna-se bastante nítida com um aumento mais importante. Observa-se nas bordas, vários grãos que formam cristais quase completamente separados pelos contornos de grão, Figura 4.27.

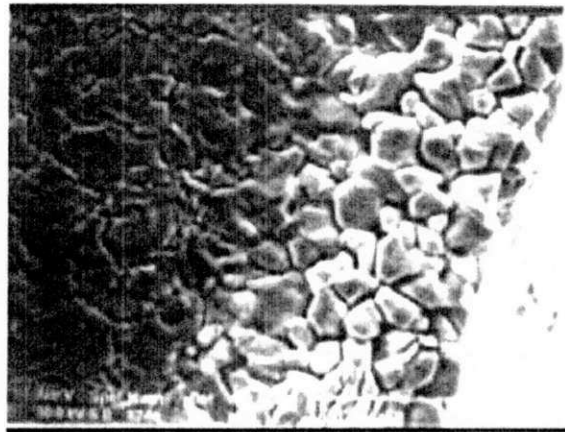


Figura 4.27 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C) – MEV 10 mm= 50 μ m

Apesar de menos importante, o fenômeno assinalado é observado também nos grãos que se encontram no interior da superfície, Figura 4.28.

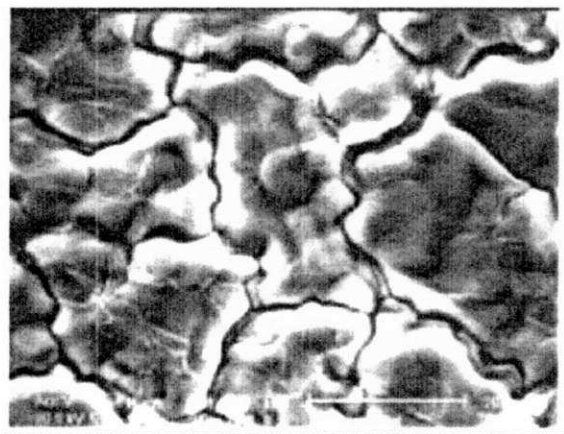


Figura 4.28 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1273 K (1000 °C) – MEV 10 mm= 20 μ m

A presença de uma granulometria bastante fina, em tais condições pode ser atribuída ao fenômeno de superaquecimento. Este efeito foi avaliado por A. G. Goursat (Goursat, 1970) em amostras com superfícies cilíndricas.

Sobre a aresta da amostra oxidada a 1223 K (950 °C), pode-se perceber de uma forma mais detalhada, o escoamento da camada mais externa, Figura 4.29. Observa-se, ainda, a presença de um desprendimento de camada de óxido muito pronunciado na borda, dando origem a uma cavidade bastante acentuada na região. Por outro lado, quanto mais distante das bordas mais a camada torna-se aderente.



Figura 4.29 - Atmosfera O₂/H₂O. Destaque: Temperatura de 1223 K (950 °C) – MEV 10 mm= 100 μm

Uma vista mais ampliada da borda da amostra, na região de desprendimento, mostra o crescimento aleatório de cristais individuais, Figura 4.30.



Figura 4.30 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1223 K (950 °C) – MEV 10 mm= 10 μ m

Na Figura 4.31, observa-se uma parte da camada que foi destacada, provavelmente devido às tensões térmicas.

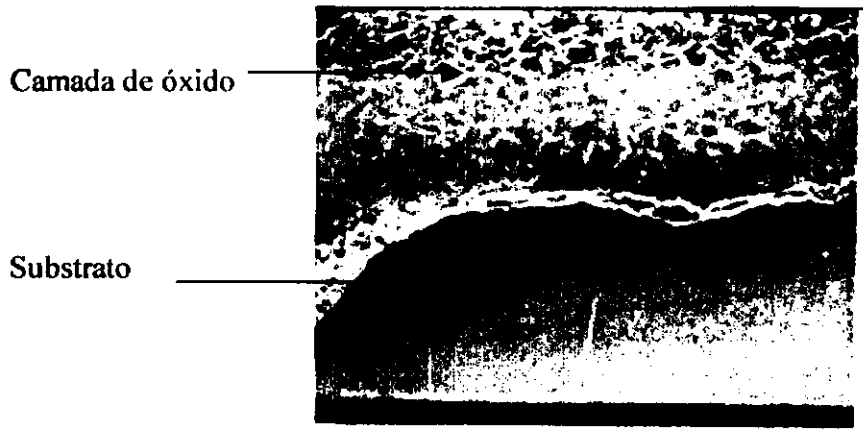


Figura 4.31 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C) – MEV 10 mm = 100 μ m

Nessa mesma camada observa-se que a granulometria da amostra contém defeitos e marcas, quase em todos os locais, que possivelmente são sinais deixados pela germinação do óxido e podem ser vistos com mais detalhes na Figura 4.32.

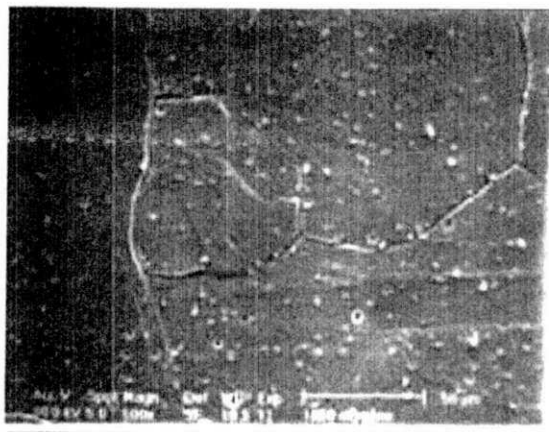


Figura 4.32 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C) – MEV 10
mm= 100 μ m.

Na Figura 4.33, observam-se deslizamentos nos contornos de grão que são sinais da presença de tensões.

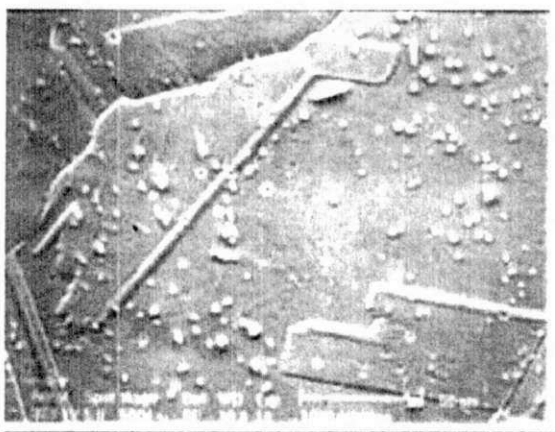


Figura 4.33 - Atmosfera O_2/H_2O . Destaque: Temperatura de 1323 K (1050 °C) – MEV 10
mm= 50 μ m.

4.3.3 Análise por Difração de raios X

4.3.3.1 Atmosfera Argônio-Vapor d'Água

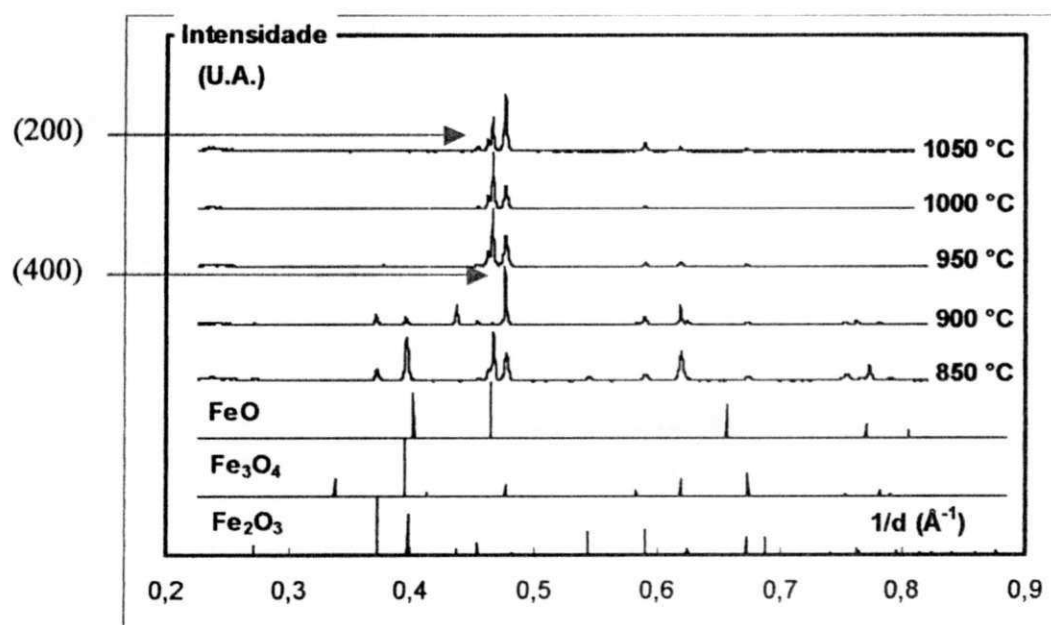


Figura 4.34 - Difratograma de Raios X pelo método clássico

A difração de raios X da camada compacta mostra que esta é formada por três tipos de óxidos: a wustita (FeO), a magnetita (Fe₃O₄) e a hematita (Fe₂O₃), com características de textura, por exemplo, sobre o plano (400) da magnetita e sobre o plano (200) da wustita qualquer que seja a temperatura de ensaio, Figura 4.34.

Certos picos que são presentes nas temperaturas mais baixas tornam-se menos importantes em temperaturas intermediárias, até desaparecerem a 1323 K (1050°C). Amenizando-se o efeito de textura através de uma rotação em todas as direções ψ , pode-se ver de uma forma mais nítida todas as fases presentes. Tem-se sempre a presença de três

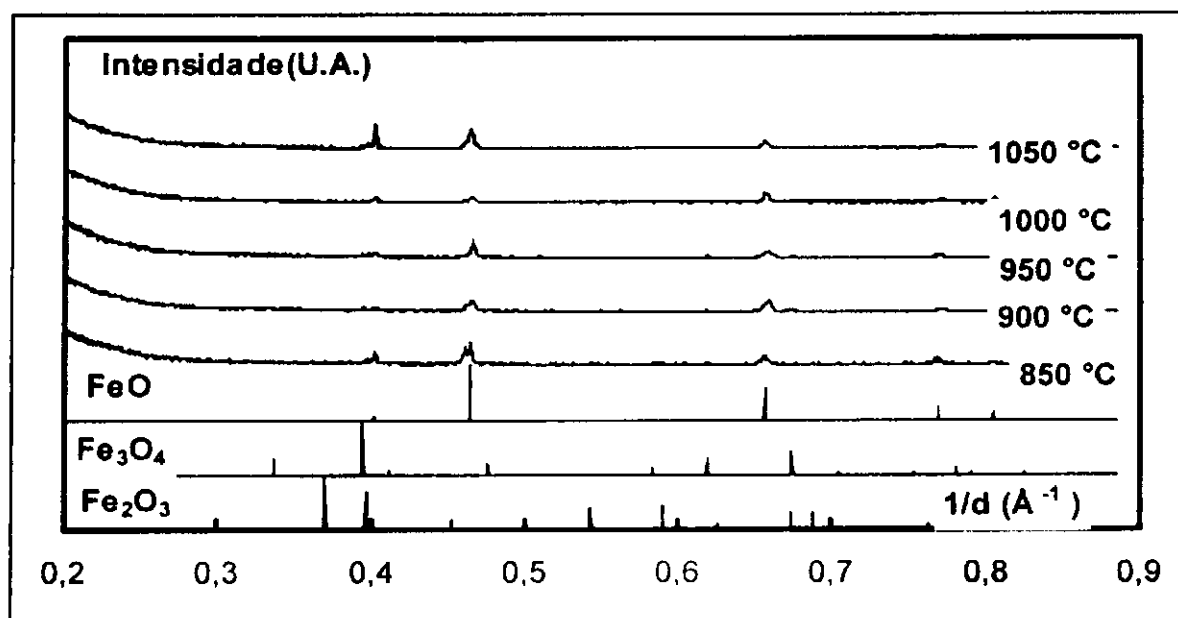


Figura 4.36 - Difratoograma de Raios X do Pó das Camadas (Argônio/H₂O)

Pode-se dizer que a camada de óxido é formada principalmente pela wustita (FeO). Esta idéia é reforçada através da técnica de incidência rasante que foi realizada nas partes interna e externa das camadas como, por exemplo, nas camadas externas das amostras oxidadas a 1123 K (850° C) curva inferior e 1323 K (1050° C) curva superior da Figura 4.37.

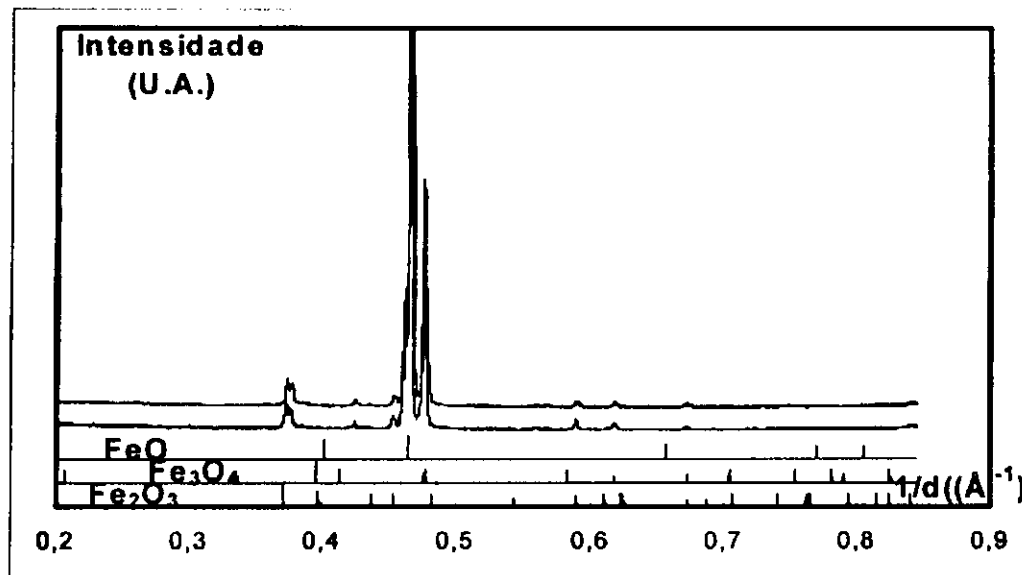


Figura 4.37 - Difratoograma de Rios-X por Incidência Rasante.

Um outro difratograma, foi realizado com a mesma técnica de incidência rasante, com a diminuição de alfa crítico para o valor mínimo necessário ao Fe_2O_3 , o qual corresponde ao menor valor de penetração dos três óxidos; na amostra oxidada a 1323 K (1050°C), Figura 4.38. Sobre a parte externa pode-se ver a existência de três óxidos e sobre a parte interna tem-se quase exclusivamente o FeO com crescimento preferencial. A presença dos três óxidos foi verificada mesmo para ângulos de difração muito pequenos o que indica, talvez, que os três óxidos mais externos se encontram misturados como já foi verificado por outros autores (Bernstein, 1987, Courty et al., 1988, Evans, 1997). Pode-se dizer que a camada de óxido é formada essencialmente pelo FeO (na parte mais interna) e pelos outros dois óxidos (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) na parte mais exterior. Na camada interna de wustita, observa-se de modo bastante claro, a existência do crescimento preferencial da referida camada.

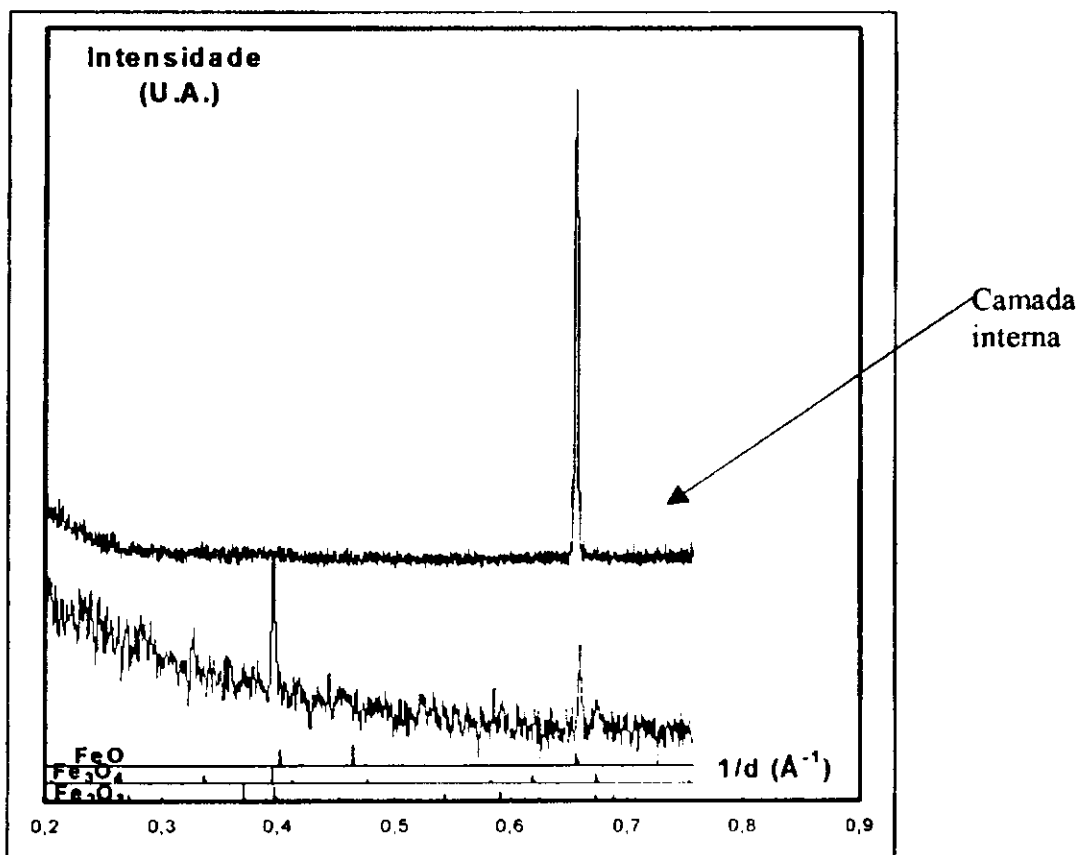


Figura 4.38 – Difratoograma de Raios X Através de Incidência Rasante

Para as amostras que foram oxidadas, sob argônio-vapor d'água, variando-se o tempo de oxidação (um minuto e dois minutos) a 1223 K (950°C), vê-se a existência de direções preferenciais para o FeO e o Fe₂O₃ e a presença dos três óxidos, podendo-se afirmar que a formação dos três óxidos efetua-se desde os primeiros instantes do processo de oxidação. Observa-se também a presença de certos picos para a mostra oxidada durante dois minutos e que não são presentes na amostra oxidada durante um minuto. Na amostra submetida apenas ao recozimento, a difração de raios X mostra a existência do ferro puro como também de uma orientação preferencial o que explica a presença desse mesmo

fenômeno em todas as camadas de óxidos obtidas em todas as temperaturas de ensaio. Por outro lado, é bastante conhecida a existência da relação estequiométrica entre o substrato e a camada de óxido formada, Figura 4.39.

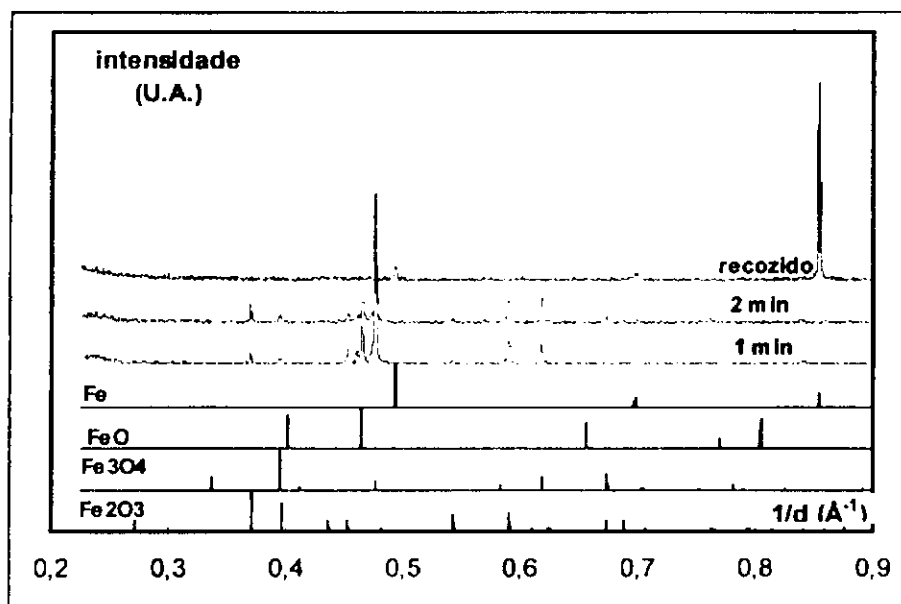


Figura 4.39 - Difratoograma de Raios X sobre Amostra Oxidada variando-se o tempo.

4.3.3.2 Atmosfera Oxigênio-Vapor d'água

A difração de raios X das amostras oxidadas sob atmosfera de oxigênio-vapor d'água mostra que a camada de óxido é composta pelos três óxidos: a hematita, a magnetita e a wustita. Observa-se também a existência de um crescimento preferencial para a hematita para todas as temperaturas com exceção de 1223 K (950°C). Os outros picos relacionados aos ângulos maiores, são mais nítidos que para o caso precedente. Vê-se por exemplo o pico de hematita relativo a $1/d$ igual a quase 0,9, Figura 4.40.

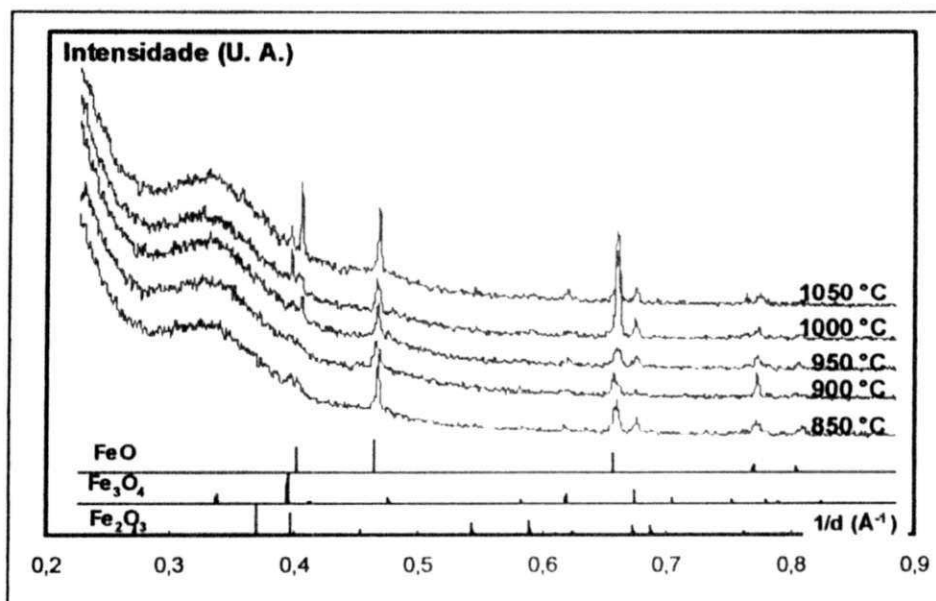


Figura 4.41 - Difratoograma de Raios X do Pó das Amostras. Atmosfera $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Em ambas as atmosferas O_2/H_2O e argônio- H_2O , as camadas são compactas.

A cinética de oxidação do ferro puro, tanto sob uma mistura de argônio-vapor d'água como numa mistura de oxigênio-vapor d'água, é controlada nos primeiros instantes por um regime linear seguido, após um período transitório, de um regime parabólico. Tem-se um aumento da velocidade de reação com a temperatura.

A aquisição de massa em relação ao tempo é mais significativa na atmosfera O_2/H_2O do que sob a atmosfera argônio/ H_2O . Essa diferença é tanto maior quanto mais importante é a temperatura de oxidação, chegando a ser mais de três vezes para a temperatura de 1323 (1050° C).

A análise cinética mostra valores de ativação energia superiores quando se oxida o ferro puro sob atmosfera de oxigênio-vapor d'água em comparação quando se oxida esse mesmo material em atmosfera de argônio-vapor d'água.

Pode-se concluir, através das diferenças das velocidades de reação bem como dos valores das energia de ativação, que presença de oxigênio- ainda que associado ao vapor d'água - provoca o efeito de superaquecimento. Este é proporcional à superfície reativa e inversamente proporcional à espessura da amostra.

Verificaram-se descolamentos e má aderência da camada de óxido em todas as temperaturas e em ambas atmosferas de oxidação. Em todos os casos, esses descolamentos são mais acentuados na região das arestas das amostras.

A perda de aderência da camada de óxido é um sinal importante da presença de tensões na camada de óxido. A atuação das tensões ainda fica evidente pelos seguintes

fatores: deslizamento nos grãos do substrato metálico subjacente à camada de óxido, diferença de tamanho dos cristalitos das bordas com relação aos do centro das amostras, destacamento da superfície externa da camada de óxido, presença de fissuras inter e trans-granulares na camada de óxido.

A presença de deslocamentos mais importantes nas arestas indica a presença de condensação de vazios decorrentes da difusão catiônica, aliado ao nível de tensões nessa região.

A existência de camadas superpostas fica evidente pela Microscopia Eletrônica de Varredura. Bem como indicativos da presença de tensões entre as camadas que se superpõem.

A influência da atmosfera oxidante fica bastante evidente através do aspecto granulométrico observáveis entre as camadas de óxidos obtidas sob argônio-vapor d'água e oxigênio vapor d'água: grãos mais grossos e de aspecto mais plástico sob a primeira atmosfera e grãos mais finos e de aspecto mais friável sob a segunda.

A presença da camada de óxido formada por três componentes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO), fica clara através da difração de raios X com a predominância, quase que exclusiva, da Wustita (FeO). Esses óxidos têm crescimento preferencial. A parte mais interna da cama de óxido é formada exclusivamente pelo FeO e os dois outros óxidos – Fe_3O_4 e Fe_2O_3 – se localizam na superfície da referida camada. A formação desses óxidos se dar desde os primeiros instantes do processo de oxidação.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- Armanet, F., Beranger, G. Recent Developed Aspects in The Field of The High Temperature Corrosion. *Journal de Chimie Physique*, v. 83, n. 11/12, p.735-744, 1986.
- Arbab M., Hudson JB., The Kinetics and Mechanisme of Oxygen-Uptake on a Polycrystalline Iron Surface. *Surface Science* - v.206, n.1-2, p. 317-337, 1988.
- Aubry, F., Armanet, G., Béranger, Lebrun, J., Maeder, L. G. Measurement of Residual - Stresses By X-Ray-Diffraction In a Ni/NiO System Obtained by High Temperature Oxidation. *Acta. Metallurgica*, v.10, n.36, p. 2779-2786, 1988.
- Bardolle, J et Bénard J. Sur l'Existence dun Processus de Germination dans l'Oxydation Menagée du Fer Aux Temperatures Elevees. *Comptes Rendus*, R 232, n.23, p. 131-135, 1959.
- Barth, TF., Posnjak, J. Theoretical Study of Pressure Effects in Heterogeneous Kinetics. *Metallurgical Transactions*, v. 3, n.6, p.1511,1931.
- Bauer, E., Pianelli, A., Aubry, A., Jeannot, F. New Structural Aspect of Pure And Substituted Metastable Wustites. *Materials Research Bulletin* , v. 15, n.3, p.323-337, 1980.
- Bénard, J.,a. Observations Sur les Debuts de la Decomposition du Protoxide de Fer. *Annales de Chimie*,v. 11, n. 12, p. 78-82, 1939.
- Bénard, J., b. M. Cagnet, J. Moreau, G. Valensi. L'oxydation des Métaux. *Editeur Cautier-Villars*, Tomes I et II, p. 46-157, 1962.
- Bénard, J., c. Sur L'Origine du Processus de Germination Dans Les Reactions d'Oxydation Superficielle des Métaux. *Acta Metallurgica*, v.8, n. 4, p. 272-274, 1960.

- Bénard, J., d. Bardolle, J. Sur La Croissance Epitaxique de Cristaux de Protoxyde de Fer Par Oxydation Menagée du Fer Aux Temperatures Elevees. *Comptes Rendus*, R 230, 2217, p. 541-544, 1951.
- Besson, J., Considérations Sur l'Oxydation des Métaux, *Journal de Chimimie Physique*. v.18, p.937-856, 1965.
- Bernstein, H.L. A Model For The Oxide-Growth Stress and Its Effect On The Creep of Metals. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* v.18, n.6, p.975-986, 1987
- Bobeth, M., Gutkin, M., Pompe, W., Romanov, AE. Modelling of Vacancy Diffusion and Pore Formation During Parabolic Oxide Growth. *Physical Status Solidi A-Applied Research* , v.165, n. 1, p. 165-184, 1998.
- Bredsen, R., a, Kofstad, P. On The Oxidation of Iron in CO₂+CO Mixtures 1. Scale Morphology. *Oxydation of metals*, v.34, n. 6, p.1034-1040, 1990.
- Bredsen, R., b, Kofstad, P. On The Oxidation of Iron in CO₂+CO Mixtures 3. Coupled Linear Parabolic Kinetics. *Oxydation of metals*, v. 35, n. ½, p. 5032-5036, 1991.
- Brundle. C. Oxygen-Adsorption and Thin Oxide Formation at Iron Surfaces - XPS-UPS Study. *Surface Science*, v.66, n.2, p.581-595, 1977.
- Chang, Yao-Nan, FenG-I W. High-Temperature Oxidation Of Low-Alloy Steels. *Journal of Materials Science*, 24, p.14-22, 1989.
- Carpente, DL., Ray, AC. Effect of Metallurgical Pretreatment on Kinetics of Oxidation of Iron At 700 Degrees C In Pure Gaseous Oxygen. *Corrosion Science*, v.13, n. 6, p.493-496, 1973.
- Chaudron, G. Sur La Reduction Eletrolytique des Oxydes de Fer. *Comptes Rendus*. N.152, p.141-142, 1929.
- Chaudron, b, G, Colongues, A. G. Primary Research Related to Instability of Iron Protoxyde. *Revue de Metallurgie*, v. 48, p.917, 1951.

- Chaudron, c, G., Forestier, H. Primary Research of Iron oxidation. *Comptes Rendus*, R. 178, p.2173, 1924.
- Cholet-Coquelle, Oxidation Studies on The Nickel-Chromium and Nickel- Chromium-Aluminium, *Journal of The Eletrochemical Society*, 1947.
- Collongues, L'Influence de l' Atmosphère Sur l' Oxydation des Alliages métalliques. Thèse, Paris, 1954.
- Courty, J.L., Lebrun, F., Armanet, Béranger, G. Determination By X-Ray-Diffraction of Residual - Stresses Developed During the High - Temperature Oxidation of Nickel and Cobalt Proc. 2nd Int. Conf. on Residual Stress, Nancy, 1988.
- Darken, C., Gurry, H. High-Temperature Steady-State Creep And Atomic Disorder in Iron Oxide. *Journal Chemistry Society.*, v. 67, p.1398-1400, 1945.
- Desmarescaux, P., Bocquet, J.P., Lecombe, P. Autodiffusion et Electrotransport dans Le Protoxyde de Fer. *Bulletin de la Societé Chimique Française*, n.15, p.1106, 1965.
- Dionnet, B. Calcules des Contraintes Sur la couche d'Oxyde d'`Un Alliage Fe-Cr-Ni, Thèse. p. 89-92, Université de Limoges, 1993.
- Douglas,D.L.,a. Effect Of Oxidation on Mechanical Behavior of Nickel AT 600 °C. *Oxidation of Metals*, 1, p.127-135, 1969.
- Douglas, D. L., b. Kofstad P., Rahmel, A., Wood, G. C. International Workshop on High-temperature Corrosion. *Oxidation of Metals*, v. 45 , p. 519-629, 1996.
- Druse, C., Finnis, M. W, Milman, V. Y. First-Principles Calculations For Niobium Atoms On a Sapphire Surface, *Journal of American Ceramics Society*. v.77, p.431436, 1994.
- Dwyer, DJ., a, Kelemen, SR., Kaldo A. The Water Dissociation Reaction on Clean and Oxidized Iron (110). *Journal of Chemical Physics*, v. 76, n.4, p.1832-1837, 1982
- Dwyer, DJ.b., Simmons, GW. Study of Initial Reaction of Water-Vapor With Fe(001) Surface. *Surface Science*, v.64, n.2, p. 617-632, 1977

- Engell, S., Wever, G. Some Basic Problems of The Formation and Adherence of Scale on Iron. Acta Metallurgica. V.5, n.12, p.695-702, 1957
- Evans, HE a, U.R. Pittsburg, International Conference on Surface Reactions. Corrosion Publish, Cityy Pittsburg, p.71, 1948.
- Evans, HE. b. Stress Effects In High-Temperature Oxidation of Metals. International Materials Reviews, v.40, n.1, p.1-40, 1995.
- Evans, HE.,c. Taylor, MP. Creep Relaxation and The Spallation of Oxide Layers. Surface & Coatings Technology, v. 94, n.5, p. 27-33, 1997.
- Feldman, R. Deschamps, M., Lehr, P. Instability And Bistability During The Growth of Corrosion Scale On Metals And Alloys, Métaux Corrosion Industry, v.639, p.105, 1977.
- Garnaud, G. Rapp, Ra. Thickness of Oxide Layers Formed During Oxidation of Iron. Oxidation Of Metals, v.11, n.4, p.193-198, 1977.
- Gesmundo, T., Viani, F. Oxidation Behavior of 2-Phase Alloy Fe-Cu. Corrosion Science. v.18, p.217-231, 1987.
- Goursat A.G., Cinétique d'Oxydation du Fer en Présence de l'Oxygen Pur. Thèse, Faculté des Sciences de Poitiers, p. 68-79, 1970.
- Graat, PCJ. Somers, MAJ., Vredenberg AM and Mittemeijer EJ - On The Initial Stage of Iron Oxydation. Surface Science, v. 50, n.3, p.520-525, 1997.
- Gulbransen, E. A. On The Mecanism of Scale Growth. Journal of Eletrochemistry Society, v.106, p.102-108, 1959.
- Wever, F, Hengell, H., Measurements of The Adhesion of Thermal Oxide-Films - Application To The Oxidation Of Titanium. Acta Metallurgica, v.5, p. 695, 1957.
- Holt, J.B. Himmel, L. Marker Techniques For Studying Mechanism of Scaling of Metals, Based On Use of $O_{18}(P,N)F_{18}$ Nuclear Reaction. Journal of The Eletrochemical Society, v.116, p.1569, 1969.

- Homma, F., Pyun, P.J. On High Temperature Corrosion, *Oxidation of Metals*, v.45, n.5-6, p.529-620, 1996
- Hsu, Hs. The Formation of Multilayer Scales On Pure Metals. *Oxidation of Metals*, v. 26, n.5-6, p.315-332, 1986.
- Huggett, Ann. An Electron Diffraction Camera for The Study of High Temperature Surface Reactions, *Journal of Applied Physics*, v. 10, p.487, 1929.
- Huntz, A.M., Zhao, J.G. Determination of the Oxidation Stress Distribution in a Duplex Oxide – Metallic - Substrate System by a Curvature Method, *Materials Science and Engineering*, v.88, p. 213-219, 1987.
- Hung, WH., Schwartz, J., Bernasek, SL. Adsorption of H₂O on Oxidized Fe(100) Surfaces - Comparison Between The Oxidation of Iron By H₂O And O₂. *Surface Science*, v.294, n.1-2, p. 21-32, 1993.
- Jianian, S., Zhou, L., Tifean L. High-Temperatura Oxidation of Fe-Cr Alloys in Wet Oxygen. *Oxidation of Metals*, v.48, p.347-355, 1977.
- Jost , W., The Growth Scales, Academic Press., p. 721, 1952.
- Jungling, TL. Rapp, RA. High-Temperatura Oxidation of Iron At 1200-Dedrees-C In A Hot-Stage Environmental Scanning Electron-Microscope. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science*, v.15, n.12, p.2231-2240, 1984.
- Hickman, J.W., E.A. Gulbransen, An Electron Diffraction Study of Oxide Films Formed on Iron, Cobalt, Nickel, Chromium and Copper at High Temperatures. *Transactions AIME*, v.179, p.344, 1947.
- Khanna, A. S., Kofstad, P. 11 International Corrosion Congress, Florence, Italy, April, v.4, n.2- 6, p.45, 1990.
- Kofstad, P., a. High Temperature Corrosion, *Elsevier Applied Science*, London. v. 6 p. 257-282, 1988.
- Kofstad, P., b. On The Formation of Porosity and Microchanelns in Growing Scales, *Oxidation Of Metals*, v.24, n.5-6, p.265-276, 1985.

- Kumari, S., Vaidyan, V. K. Surface Analysis of Iron Films Oxidized at Different Temperature. Materials Science and Technology, v. 4, p.1065-1071, 1998.
- Kucera, J., Hajduga M. Long-Time Oxidation of Iron at 1100 C in Air, Oxidation of Metals, v.37, p.363-372,1992.
- Kucera, J., Hajduga, M. Long-Time Oxidation of Iron at 1100 C in Air as a Funtion of Time. Oxidation of Metals, v.41, p.1-9, 1994.
- Kvernes, I. Oliveira M., and Kofstad P. High-Temperatura Oxidation of Fe-13Cr-xAl Alloys In Air-H₂O Vapor Mixtures. Corrosion Science, v.17, p.237, 1977.
- Lorman, V., Lahoche, L. Rochal SB, Roelandt JM, Vallino N, Duplex Structure Formation and Adherence Properties of Oxide Scale on a Metal. Surface & Coatings Technology, v.111, n.1, p.22-28, 1999.
- Liu, C, A.M. Huntz, J.L. Lebrun, Tempering Treatment Study of 2 Steels By X-Ray-Diffraction Profile Analysis. Materials Technology, v.17, p.7-8, 1989.
- Liu,C., Huntz, A.M., Lebrun, J.L. Origin And Development of Residual- Stresses In The Ni-NiO System - Insitu Studies At High- Temperature By X-Ray-Diffraction. Materials Science and Engineering., v.A160, p.113-126, 1993.
- Mackenzie, JD., Birchenal RD. Stresses And Decohesion of Oxide Scales. Materials Science Technics, SER 4, n.5, p. 407-414, 1988 .
- Mackenzie, J. D., Birchenall, C. E. Plastic Flow of Iron Oxides And The Oxidation of Iron. National Association of Corrosion Engeniens, v.13, n.12, p.783t-785t, 1957.
- Mader, W., Ruhle, M. Electron - Microscopy Studies of Defects At Diffusion-Bonded Nb/Al₂O₃ Interfaces. Acta Metallurgica, v.37, p.853, 1989.
- Marion, G. Sur la Reduction Progressive des Ferrites, Thèse, Nancy, p.45-48, 1955.
- Mitchell, TE a. Application of Transmission Electron-Microscopy To The Study Of Deformation In Ceramic Oxides. Journal of The American Ceramic Society, v.62, n.5-6, p.254-267, 1979.

- Mitchell, T. E., b, Voss, D. A., Butler E. P. The Observation of The High Temperature Oxidation of Iron. Journal of Materials Science, v.16, p.1730-1733, 1981.
- Mitchell, T. E., c, Voss D. A., Butler E. P. The observation of sStress Effects During the High Temperature Oxidation of Iron, Journal of Materials Science, v.17, p.1825-1833, 1982.
- Mitchell, TE., d, Lobb, RC, Owen, DRJ. A Numerical-Analysis Of Oxide Spallation, Proceedings of The Royal Society of London Series A. Mathematical Physical and Engineering Sciences, v.440, n.1908, 1-22 JAN 8, 1993
- Moreau, W, Bardolle, J. The Identity of The Cubic Oxide Present in Films on Iron, Compt-Rendu, v.240, n.523, 1955.
- Nardou, F., a, Ranaivoniarivo, L., Raynaud, P., Billy, M. Suivi Cinétique de la Relaxation des Contraintes de Croissance au Cours de l'Oxydation d'un Alliage Fe-Cr-Al. Materials Science and Engineering, v.88, p.241-246, 1987.
- Nardou, F., b, Raynaud, F., Billy, P M. L'Etude Cinétique de l'Oxydation du Fer Pur. Journal of Chimie Physique, v.76, n. 6, p. 731-735, 1979.
- Norion, A. Mechanical Stresses Developed in Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys by Oxidation. Oxidation of Metals, v.9, n.3, p.259-274, 1975.
- Norby, T. Select Topics in High Temperature Chemistry: Defect Chemistry of Solids, Materials Science and Engineering,v. 91, p. 101, 1989.
- Païdasi, J. et Fuller-Brain, D., , High Temperature Furnace for Electron Diffraction Studies, Compt. Rendu, v.24b, p.759, 1958.
- Gulbransen EA, Review of Scientific Instruments, Compt. Rendu, v. 18, p. 546-550 1947
- Pascal, Traité de chimie minérale, Tome XVII, p.640-641, 1966.
- Petit, F.S., Wagner, J.B. Transition From Linear To Parabolic Rate Law During Oxidation of Iron To Wustite In CO-CO₂ Mixtures. Journal Acta Metallurgica, v.12, p.35, 1964.

- Sifferlen, S. Interpretation of Changes of Kinetic Systems in Formation of Thick Layers of Oxides or of Sulfides Starting From a Powered Metal. Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, PST-NT n° 104, 1969.
- Pivin, J.C., Morvan, J. D., Mairey, J., Mignot, J. Determination of The Stress Level In Growing NiO Films by X-Ray-Diffraction. *Scripta Materialia*, v.17, n.179-182, 1983.
- Pieraggi, B., Rapp, RA, Hirth, JP. Role Of Interface Structure And Interfacial Defects In Oxide Scale Growth. *Oxidation of Metals*, v.44, n.1-2, p.63-79, 1995
- Rapp, RA., Hirth, J.P. The Rest of The Story. *Scripta Materialia*, n.39, n.4-5, p.423-429, 1998.
- Raynaud, P., Nardou, F., Billy, M. Des Croissances des Couches d'Oxydes Par Diffusion Cationique. *Journal de Chimie Physique*, v.79, np. 232-2361, 1982.
- Renusch, D., Muralidharan, G., Uran, S., Grimsditch, M., Veal, BW., Wright, JK., Williamson, RL. Effect of Edges and Corners on Stresses in Thermally Grown Alumina Scales. *Oxidation of Metals*, v.53, n.1-2, p.171-191, 2000.
- Rhines FN., Wolf, JS. The Role Of Oxide Microstructure and Growth Stresses in High-Temperature Scaling of Nickel - *Metallurgical Transactions 1*: (6) 1701-&, 1970.
- Speight MV, Harris JE - Generation of Stresses In Oxide -Films Growing By Cation Diffusion. *Acta Metallurgica*, v.26, n.6, p.1043-1045, 1978.
- Rhodin, T. N., Orr, W. H., Walton, D. Nucleation and Growth of Oxide on Metals. *Memoires Scientifiques Revue. Metallurgique.*, v.62, p.66-75, 1965.
- Rahmel, A., Tobolski, J. Influence Of A Preliminary Oxidation on Rate of Sulfidation of Iron. *Corrosion Science*, v.5, n.333, 1965.
- Robertson, J., a, Manning, M. I. Criteria For Formation Of Single Layer, Duplex, and Breakaway Scales On Steels. *Materials Science and Technology*, v.4, p.1065-1071, 1998.
- Robertson, J., b, Forrest, J. E. Corrosion of Carbon-Steels In High-Temperature Acid Chloride Solutions. *Corrosion Science*, v.32, 521, 1991.

ANEXO

Propriedades físicas dos óxidos de ferro (Bénard a)

Propriedades	FeO	Magnetita	Hematita		
		Fe ₃ O ₄	FeO _{3-α}	Fe ₂ O _{3-γ}	Fe ₂ O _{3-δ}
Tipo de estrutura	cf. c B1 lacunas Fe ²⁺	C sp H11	R D51	C sp com lacunas	H
Grupo espacial	Fm 3m	Fe 3m	R 3C	Fd 3m	
^a Malha (em Å) ^b	4,2827 ± 3 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 ?	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* Leixo3 : 9,6			

* : valores calculados