



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



TESE DE DOUTORADO

“Determinação experimental das difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos e verificação da sua relação com a oxidação de uma liga modelo Fe-15%Cr”

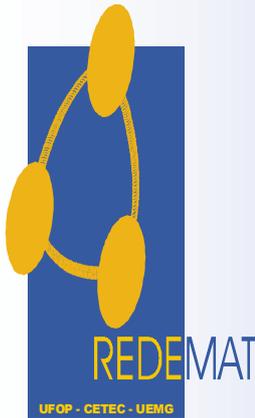


Autor: João Nepomuceno Veiga de Souza

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Co-Orientador: Prof. Dr. Vincent Ji





REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

João Nepomuceno Veiga de Souza

“Determinação experimental das difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos e verificação da sua relação com a oxidação de uma liga modelo Fe-15%Cr”

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Co-Orientador: Prof. Dr. Vincent Ji

Ouro Preto, 29 de abril de 2016

S729d

Souza, João Nepomuceno Veiga de.

Determinação experimental das difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos e verificação da sua relação com a oxidação de uma liga modelo Fe-15%Cr [manuscrito] / João Nepomuceno Veiga de Souza. - 2016.

133f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni.

Coorientador: Prof. Dr. Vicent Ji.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materias.

1. Oxidação. 2. Oxigênio - Difusão. 3. Ferro - Difusão. 4. Cromo - Difusão. 5. Óxido de cromo. I. Sabioni, Antônio Claret Soares. II. Ji, Vicent. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 544.034.7

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



“Determinação Experimental das Difusividades do Oxigênio, do Cromo e do Ferro em Filmes de Óxidos e Verificação da sua Relação com a Oxidação de uma Liga modelo Fe-15%Cr”

Autor: João Nepomuceno Veiga de Souza

Tese defendida e aprovada, em 29 de abril de 2016, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Antônio Claret Soares Sabioni (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto (Inativo)

Prof. Hugo Ricardo Zschomler Sandim (Doutor)
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Demétrio Arthur Werner Soares (Doutor)
Universidade Federal de Itajubá

Prof. Wilmar Barbosa Ferraz (Doutor)
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Eng. Vicente Braz da Trindade Filho (Doutor)
Vallourec & Sumitomo Tubos do Brasil

“O homem se torna muitas vezes o que ele próprio acredita ser. Se eu insisto em repetir para mim que não sou capaz de realizar alguma coisa, é possível que realmente seja incapaz de fazê-la. Ao contrário, se tenho convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão a Deus: pela vida, pela proteção diária, pela iluminação e bondade infinita, “Ao Senhor, dedico todas as honrarias desta grande vitória na minha vida”.

Aos meus pais, Sr. João Nepomuceno de Souza (*in memoriam*) e Sr^a. Maria Auxiliadora Veiga de Souza, pela dedicação, amor e carinho para com a minha família.

Aos meus irmãos, cada um à sua maneira muito me auxiliou.

A todos os professores da REDEMAT e, em especial, ao Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, professor sábio, empenhado, competente, ético, organizado e paciente, por ter me conduzido em toda essa trajetória acadêmica iniciada com o Mestrado em 2005.

Aos Doutores: Demétrio Werner, Wilmar Ferraz e Hugo Sandim por terem aceitado o convite para participar da banca.

Aos professores Dr. Flávio Sandro Laís Cassino e Dr. Geraldo Lúcio Faria, pelos sábios conselhos e incentivo.

Aos demais professores e funcionários da REDEMAT, pelo empenho e conhecimento transmitido, sem os quais muito se dificultaria o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, Dr. Vincent Ji e Dr. François Jomard, pela realização das análises SIMS e MEV.

Aos funcionários do Laboratório de Metalografia da Escola de Minas, Graciliano e Paulo Sérgio, aos colegas do Laboratório de Difusão, Senhorita Jussara Carneiro, Renato Monteiro e Viviane Almeida e ao Torneiro Mecânico da Escola Técnica, César Fernandes, pelo corte das amostras.

Ao Prof. Dr. Vicente Braz Trindade Filho, por ter intermediado junto ao Instituto Max-Planck o fornecimento dos lingotes da liga-modelo Fe-Cr, objeto de estudo deste trabalho e também por ter aceitado o convite para participação da banca.

Aos pesquisadores do CDTN, Dr. Waldemar Macedo e Mário da Silva pelas deposições dos filmes de Cr e Fe nas superfícies das amostras.

Aos meus colegas da AMAT e do Setor Gráfico da Escola Técnica – Prof. Afonso Ligório, Prof^a. Dr^a. Neuza Evangelista Pereira Rocha, Herculano dos Santos, Carlos, Vicente, Ênio Barbosa Geovane e Lilianne (Lili) – os meus agradecimentos.

Aos eternos amigos da República Arca de Noé pelo incentivo e por terem acreditado na finalização deste trabalho.

Ao grande amigo e colega de trabalho na Escola Técnica, Prof. Dr. Antônio Marcio J. Mucci Daniel (*in memoriam*), pelo incentivo e também por ter me apresentado aos professores da REDEMAT e ao Laboratório de Difusão em Materiais ICEB / UFOP.

Sou grato ao grande amigo, Romeu Nepomuceno (*in memoriam*), grande guerreiro e fiel escudeiro, pela amizade e companheirismo durante grande parte dessa difícil e gratificante jornada.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Oxidação de ligas metálicas a alta temperatura	4
3.1.1 – Introdução	4
3.1.2 – Termodinâmica da oxidação de metais	5
3.1.3 – Mecanismo de crescimento do filme de óxido	7
3.1.4 – Cinética de oxidação parabólica	8
3.2 – Defeitos pontuais em óxidos	11
3.2.1 – Notação para descrever defeitos pontuais	11
3.2.2 – Defeitos pontuais em óxidos estequiométricos e em óxidos não estequiométricos	13
3.3 – Mecanismos de reação de formação de defeitos pontuais	15
3.4 – Concentração de defeitos pontuais em equilíbrio	16
3.4.1 – Concentração de defeitos em equilíbrio nos óxidos estequiométricos	16
3.4.2 – Concentração de defeitos em equilíbrio em óxidos não estequiométricos	18
3.5 – Difusão em Sólidos	21
3.5.1 – Introdução	21
3.5.2 – Leis de Fick – Visão macroscópica da difusão	22

3.5.2.1 – Primeira Lei de Fick	22
3.5.2.2 – Segunda Lei de Fick	23
3.5.3 – Soluções da equação da 2ª Lei de Fick	25
3.5.3.1 – Difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial	26
3.5.3.2 – Difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante	28
3.6 – Mecanismos da difusão – Visão microscópica da difusão	29
3.6.1 – Descrição atomística da difusão	31
3.6.2 – Relação entre defeitos pontuais e difusão	33
3.6.3 – Influência da pressão parcial de oxigênio e da temperatura na difusão	34
3.7 – Difusão em contornos de grãos	37
3.7.1 – Cinética de difusão em contornos de grãos	38
3.7.1.1 – Cinética de difusão do tipo A	39
3.7.1.2 – Cinética de difusão do tipo B	40
3.7.1.3 – Cinética de difusão do tipo C	41
3.7.2 – Modelos matemáticos para determinar coeficientes de difusão intergranular	42
3.7.2.1 – Modelo de Le Claire para a cinética de difusão do tipo B	42
3.7.3 – Influência do tamanho de grão na difusão	43
3.8 – Propriedades do Cr ₂ O ₃	44
3.8.1 – Estrutura	44
3.8.2 – Defeitos pontuais no Cr ₂ O ₃	45
3.8.3 – Defeitos pontuais e difusão no Cr ₂ O ₃	50
3.8.4 – Relação entre oxidação e difusão – Teoria de Wagner	50
3.9 – Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)	51
3.9.1 – Introdução	51
3.9.2 – Princípio de funcionamento e instrumentação	51
3.9.3 – Medidas de perfis de difusão em profundidade	53
3.9.4 – Análise quantitativa dos perfis de concentração em estudos de difusão	54
3.10 – Estudos recentes sobre a difusão do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos crescidos sobre ligas Fe-Cr e em óxido de cromo	55
3.11 – Estudo prévio sobre a cinética de oxidação da liga Fe-15%Cr	58

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 – Materiais	61
4.2 – Preparação das amostras para os tratamentos térmicos de difusão	61
4.2.1 – Oxidação das amostras	63
4.3 – Tratamentos térmicos de difusão	63
4.3.1 – Seleção e aplicação do traçador para difusão do cromo	63
4.3.2 – Tratamento térmico de difusão do cromo	65
4.3.3 – Seleção e aplicação do traçador para difusão do ferro	65
4.3.4 – Tratamento térmico de difusão do ferro	66
4.3.5 – Seleção e aplicação do traçador para a difusão do oxigênio	66
4.3.6 – Montagem para tratamento térmico de difusão do oxigênio	66
4.3.7 – Tratamento térmico de difusão do ^{18}O	67
4.3.8 – Determinação dos perfis de concentração do ^{18}O , do ^{54}Cr , e do ^{57}Fe	68
4.4 – Caracterização microestrutural dos filmes de óxidos	70
4.5 – Coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos	70
4.6 – Determinação da constante de oxidação parabólica (k_c) utilizando-se as difusividades do cromo e do oxigênio do presente trabalho	71
4.6.1 – Cálculo de k_c considerando que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio não variam com a pressão de oxigênio	72
4.6.2 – Cálculo de k_c considerando que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio são dependentes da pressão de oxigênio	72
5.1 – Oxidação da liga modelo Fe-15%Cr	74
5.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de óxidos	74
5.3 – Determinação dos coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr	79
5.3.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do oxigênio	84
5.3.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos	88

5.3.3 – Comparação das difusividades do oxigênio em filmes de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr deste trabalho com as difusividades do oxigênio em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr disponíveis na literatura	95
5.4 – Determinação dos coeficientes de difusão do cromo em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr	97
5.4.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do cromo	97
5.4.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do cromo em volume e em contornos de grãos	101
5.4.3 – Comparação das difusividades do cromo determinadas no presente estudo com dados da literatura sobre as difusividades do cromo em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr	107
5.5 – Determinação dos coeficientes de difusão do ferro em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr	109
5.5.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do ferro	110
5.5.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do ferro em volume e em contornos de grãos	113
5.5.3 – Comparação das difusividades do ferro determinadas no presente estudo com dados da literatura sobre a difusão do ferro em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr, ligas Ni-Cr e em óxido de cromo sintético	118
5.6 – Comparação das difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos formados sobre a liga Fe-15%Cr	120
5.7 – Papel da difusão do cromo e do oxigênio no crescimento do filme de óxidos sobre a liga Fe-15%Cr	122
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	126
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama de <i>Ellingham-Richardson</i> (BIRKS et al., 2006)	6
Figura 3.2 – Curva típica da cinética de oxidação parabólica (CARNEIRO, 2011)	9
Figura 3.3 – Linearização da curva ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação (CARNEIRO, 2011)	9
Figura 3.4 – Defeito de Frenkel em um cristal iônico	13
Figura 3.5 – Defeito de Schottky em um cristal iônico	14
Figura 3.6 – Segunda Lei de Fick	23
Figura 3.7 – (a) Filme fino do elemento B (traçador) depositado na superfície do substrato A. (b) Perfil de concentração de B no substrato A, após difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial para diferentes tempos de difusão	27
Figura 3.8 – Mecanismos de difusão: 1 – Troca direta; 2 – Anel; 3 – Lacunar; 4 – Intersticial direto; 5 – Intersticial indireto; 6 – Intersticial estendido ou Cordão (PHILIBERT, 1991)	30
Figura 3.9 – Difusão unidimensional	31
Figura 3.10 – Energia potencial associada ao salto de um átomo	35
Figura 3.11 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo A	39
Figura 3.12 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo B	40
Figura 3.13 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo C	41
Figura 3.14 – Esquema de um SIMS CAMECA 5F (DANIEL, 2009)	53
Figura 3.15 – (a) Espectro SIMS obtido sobre uma amostra de Cr_2O_3 ; (b) Perfil de uma cratera formada sobre a superfície de uma amostra de Cr_2O_3 (SABIONI et al., 1996)	54
Figura 4.1 – Máquina de corte de precisão ISOMET 1000 – Buehler	61
Figura 4.2 – Conjunto de amostras da liga modelo Fe-15%Cr	62
Figura 4.3 – Politriz automática - <i>Buehler</i>	62
Figura 4.4 – Aparelho de ultra-som <i>Bandelin Sonorex Super RK 106</i>	63
Figura 4.5 – Montagem do forno tubular sobre trilhos e periféricos utilizados nos tratamentos térmicos de difusão: (1) – Forno, (2) – Reservatório de ^{18}O , (3) – Transdutor de pressão, (4) – Bomba de vácuo	67
Figura 4.6 – Esquema ilustrativo do método da troca isotópica para difusão do oxigênio (DANIEL, 2009)	68

Figura 5.1 – Microestrutura da superfície não oxidada da liga Fe-15%Cr após ataque	74
Figura 5.2 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 750°C, durante 120 horas	76
Figura 5.3 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 800°C, durante 96 horas	76
Figura 5.4 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas	77
Figura 5.5 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas	77
Figura 5.6 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas	77
Figura 5.7 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 900°C, durante 22 horas	78
Figura 5.8 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 900°C, durante 22 horas	78
Figura 5.9 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 750°C durante 11h45min	80
Figura 5.10 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 800°C durante 8h30min	81
Figura 5.11 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 850°C durante 6h	82
Figura 5.12 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 900°C durante 2h	83
Figura 5.13 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C	84
Figura 5.14 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C	85
Figura 5.15 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 850°C	86
Figura 5.16 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 900°C	87

Figura 5.17 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 750°C	89
Figura 5.18 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C	90
Figura 5.19 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 850°C	91
Figura 5.20 – Perfil de difusão $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 900°C	92
Figura 5.21 – Comparação dos coeficientes de difusão do oxigênio, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D')	94
Figura 5.22 – Comparação dos coeficientes de difusão do oxigênio deste trabalho e os resultados obtidos por Sabioni et al. (2012a), Sabioni et al. (2012b) e Horita et al. (2004)	96
Figura 5.23 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C	98
Figura 5.24 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C	99
Figura 5.25 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 900°C	100
Figura 5.26 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15-%Cr após difusão a 750°C	102
Figura 5.27 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C	103
Figura 5.28 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 900°C	104
Figura 5.29 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D')	106
Figura 5.30 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo determinados no presente estudo com outros, formados sobre ligas Fe-Cr, disponíveis a literatura	108
Figura 5.31 – Perfil de difusão do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C	110

Figura 5.32 – Perfil de difusão do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C	111
Figura 5.33 – Perfil de difusão do ^{57}Fe no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 850°C	112
Figura 5.34 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 750°C	114
Figura 5.35 – Perfil de difusão $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C	115
Figura 5.36 – Comparação dos coeficientes de difusão do ferro, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D') em filmes de óxidos formados sobre a liga Fe-15%Cr	117
Figura 5.37 – Comparação dos coeficientes de difusão do ferro em filmes de óxidos formados sobre ligas Fe-Cr ou Ni-Cr e em óxido de cromo sintético	119
Figura 5.38 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo, do oxigênio e do ferro em filmes de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr entre 750 e 900°C	121
Figura 5.39 – Comparação das constantes de oxidação parabólica da liga modelo Fe-15%Cr experimental, k_c (Exp.), com as calculadas pelas equações (4.6) e (4.13)	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Notação de Krüger e Vink para defeitos em sólidos iônicos	12
Tabela 3.2 – Valores de n possíveis para o Cr_2O_3 , em diferentes condições de neutralidade elétrica (SABIONI et al., 1992a)	49
Tabela 4.1 – Impurezas determinadas pelo fabricante na liga Fe-15%Cr	61
Tabela 4.2 – Composição isotópica do cromo natural e após enriquecimento	64
Tabela 4.3 – Composição isotópica do ferro natural e após enriquecimento	65
Tabela 4.4 – Composição isotópica do oxigênio	66
Tabela 5.1 – Tamanho médio de grão no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr	75
Tabela 5.2 – Coeficientes de difusão efetivos do oxigênio	88
Tabela 5.3 – Difusividades do oxigênio em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr	93
Tabela 5.4 – Coeficientes de difusão efetivos do cromo	101
Tabela 5.5 – Difusividades do cromo em filmes de óxido crescidos termicamente sobre liga Fe-15%Cr	105
Tabela 5.6 – Coeficientes de difusão efetivos do ferro	113
Tabela 5.7 – Difusividades do ferro em filme de óxidos crescidos termicamente sobre a liga Fe-15%Cr	116
Tabela 5.8 – Valores das constantes de oxidação parabólicas da liga Fe-15%Cr	124

RESUMO

Neste trabalho, foram medidas as difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos formados por oxidação térmica na superfície de uma liga modelo Fe-15%Cr entre 750 e 900°C, em atmosfera de ar sintético. Os experimentos de difusão do oxigênio foram realizados em forno tubular na faixa de temperatura entre 750 e 900°C pelo método da troca isotópica, utilizando-se o isótopo ^{18}O como traçador do oxigênio, numa atmosfera de $\text{Ar} + 21\%^{18}\text{O}_2$. Os experimentos de difusão do cromo, entre 750 e 900°C, e do ferro, entre 750 e 850°C, foram realizados utilizando-se, respectivamente, o ^{54}Cr e o ^{57}Fe , como traçadores do cromo e do ferro, que foram depositados na superfície da amostra, por evaporação, utilizando um feixe de elétrons sob vácuo. Após os tratamentos térmicos de difusão, os perfis de difusão dos traçadores ^{18}O , ^{54}Cr e do ^{57}Fe foram estabelecidos por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) e os coeficientes de difusão efetivos foram determinados utilizando soluções apropriadas da segunda lei de Fick. Os valores dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos foram determinados utilizando-se a equação de Le Claire para cinética de difusão intergranular do tipo B e a equação de Hart. Os resultados mostram que as difusividades do oxigênio, em volume, efetivas e em contornos de grãos são mais baixas do que as correspondentes difusividades do cromo e do ferro, enquanto que as difusividades do ferro são maiores do que as do cromo. Os coeficientes de difusão em contornos de grãos, do oxigênio, do cromo e do ferro, são de 10^4 a 10^5 ordens de magnitude maiores do que os correspondentes em volume, mostrando que os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão desses elementos em filmes de óxidos formados sobre a liga Fe-15%Cr. Como consequência, a taxa de oxidação da liga é controlada, principalmente, pela difusão em contornos de grãos. As constantes de oxidação parabólicas foram calculadas pela Teoria de Wagner utilizando-se os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio medidas neste trabalho e os resultados são próximos aos obtidos experimentalmente num trabalho prévio, assumindo que a difusão ocorre em regime extrínseco. A comparação dessas constantes de oxidação mostra que a difusividade do cromo é mais importante que a do oxigênio, sendo alta o suficiente para manter a taxa de oxidação da liga.

Palavras – Chave: Oxidação, Difusão do Cromo, Difusão do Oxigênio, Difusão do Ferro, Óxido de Cromo, Liga Fe-15%Cr.

ABSTRACT

Oxygen, chromium and iron ion diffusivities were studied in thermally grown natural chromia films on a model Fe-15%Cr alloy in an atmosphere of synthetic air, between 750 and 900°C. The oxygen ions diffusion experiments were performed in a tubular furnace between 750 and 900°C by means of the isotopic exchange method using the stable isotope ^{18}O as a tracer for the oxygen, in $\text{Ar} + 21\%^{18}\text{O}_2$ atmosphere. The chromium ions diffusion experiments between 750 and 900°C and iron diffusion experiments between 750 and 850°C were performed using as a tracer the isotopes ^{54}Cr and ^{57}Fe , respectively, that were deposited on the oxidized surface of Fe-15%Cr alloy by electron-beam evaporation under vacuum. After the diffusion annealing, the depth diffusion profiles of the tracers ^{18}O , ^{54}Cr and ^{57}Fe were determined by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and the effective diffusion coefficients for all experiments were computed using a solution for Fick's second law. The bulk and grain-boundaries diffusion coefficients were computed by using Le Claire's equation for type B intergranular diffusion and Hart's relationship. The results show that oxygen bulk, effective and grain-boundary diffusivities are lower than the corresponding chromium or iron diffusivities, while the iron diffusivities are greater than the chromium ones. The grain-boundary diffusion coefficients vary from 10^4 to 10^5 orders of magnitude greater than the corresponding in volume coefficients, showing that grain-boundary is a faster path for oxygen, chromium and iron ion diffusion in chromia films grown on the Fe-15%Cr alloy. Therefore, the oxidation rate of Fe-15%Cr alloy is mainly controlled by grain-boundary ion diffusion. Parabolic oxidation constants calculated as a function of oxygen and chromium diffusion coefficients, using Wagner's Theory, are close to the experimental ones, assuming that ion diffusion in our studied alloy occur in an extrinsic regime. Comparison of calculated and experimental parabolic constants showed that chromium ion diffusion plays the main role on the oxidation of the Fe-15%Cr alloy, being sufficiently large to maintain the oxidation rate of the alloy.

Keywords: Oxidation, Chromium Diffusion, Oxygen Diffusion, Iron Diffusion, Chromia, Fe-15%Cr Alloy.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Uma das principais causas de deterioração de materiais e equipamentos industriais é a corrosão por oxidação em alta temperatura. As ligas componentes desses equipamentos são frequentemente expostas a atmosferas agressivas, a altas temperaturas e a ampla faixa de pressões parciais de oxigênio, o que justifica a dependência do desempenho e da vida útil dessas ligas à sua resistência à oxidação.

Grande parte das ligas resistentes a oxidação contém cromo, que devido a sua alta afinidade pelo oxigênio, é oxidado preferencialmente para formar um filme de Cr_2O_3 na sua superfície. Esse filme, que possui alta estabilidade termodinâmica, comporta-se como uma barreira contra a corrosão da liga em ambientes oxidantes (KOFSTAD, 1988; KHANNA, 2002; HUNTZ et al., 2007). Exemplos de ligas onde esse fenômeno ocorre são os aços inoxidáveis (SABIONI et al., 2003; HUNTZ et al., 2007).

Em estudos recentes sobre a oxidação de ligas Fe-Cr, (CARNEIRO et al., 2010; CARNEIRO, 2011), dos quais a presente tese é uma continuidade, mostraram que a cinética de crescimento do filme formado majoritariamente por Cr_2O_3 sobre liga a Fe-15%Cr entre 700 e 850°C, em ar sintético, é contínuo, aderente ao substrato e segue uma lei parabólica. Isto significa, de acordo com a Teoria de Wagner (WAGNER, 1951), que a taxa de crescimento desse filme é controlada pela difusão do oxigênio a partir da atmosfera no sentido do substrato metálico ou, pela difusão do cromo a partir do substrato no sentido da atmosfera ou, ambos os casos simultaneamente.

O entendimento a respeito da difusão iônica nesses filmes é importante para compreender o mecanismo de oxidação da liga e modelar o seu comportamento quanto à oxidação em alta temperatura, levando em conta que a inibição do crescimento de filmes de óxidos, para fins de proteção da liga contra corrosão por oxidação, é controlada pela difusão (SABIONI, 1999).

São poucos os trabalhos sobre medidas diretas da difusão iônica em filmes de óxidos crescidos por oxidação sobre ligas Fe-Cr e estes, poder-se-ia dizer, são limitados aos estudos realizados por (LOBNIG et al., 1992), (HORITA et al., 2004) e (SABIONI et al., 2012a; SABIONI., 2012b; SABIONI et al., 2012c; SABIONI et al., 2013).

Lobnig et al. (1992) determinaram as difusividades do cromo, do níquel, do ferro e do manganês em filmes de óxidos crescidos sobre as ligas Fe-20%Cr e Fe-20%Cr-12Ni a 900°C

e Horita et al. (2004) mediram a difusividade do oxigênio em filmes de óxidos crescidos sobre a liga Fe-22%Cr a 800°C.

Os trabalhos mais recentes sobre o tema são os realizados por Sabioni e colaboradores. Nesses trabalhos foram estudadas as difusões do cromo e do oxigênio em filmes de óxido de cromo crescidos sobre os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439, entre 750 e 900°C e pressão parcial de oxigênio igual a $2,1 \times 10^4$ Pa, onde também foi discutido o papel das difusões desses dois elementos na oxidação dos referidos aços.

A presente tese trata do estudo da difusão em filmes de óxidos crescidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr de alta pureza elaborada no *Max-Planck Institute fuer Eisenforschung – Düsseldorf* (Alemanha). O objetivo é determinar os coeficientes de difusão do oxigênio, do cromo e do ferro nesses filmes e verificar o papel das difusividades desses elementos na sua taxa de crescimento.

Como não existem dados de difusão iônica em filmes formados por oxidação sobre a liga Fe-15%Cr na literatura, aqueles obtidos neste trabalho foram comparados com os dados de difusão obtidos em filmes de óxidos crescidos sobre outras ligas Fe-Cr e então discutidos.

Na parte final da presente tese, foi feita uma investigação sobre o papel das difusividades do cromo e do oxigênio na formação do filme de óxidos protetor na superfície da liga estudada por meio da comparação da constante de oxidação experimental com a calculada de acordo com a Teoria de Wagner, utilizando os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio determinados neste trabalho. Nessa investigação, foram levadas em consideração as influências das difusividades do cromo e do oxigênio separadamente, e em conjunto.

Procurou-se, portanto, a compreensão da oxidação a alta temperatura da liga modelo Fe-15%Cr, correlacionando a cinética de oxidação da liga (fenômeno macroscópico) aos coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio (fenômeno microscópico).

É importante ressaltar que os resultados obtidos no presente trabalho são inéditos e representativos de sistemas reais. Portanto, os mesmos são adequados para estudo de simulação computacional do comportamento da liga estudada quando submetida a alta temperatura em atmosferas agressivas.

Esta pesquisa foi desenvolvida em parceria com a Universidade de Paris XI (Laboratoire d'Etude de Materiaux Hors-Equilibre, Université Paris XI) / França, financiada pelo CNPq (Processo N°: 478793 / 2008-1).

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Este trabalho foi realizado visando atingir os seguintes objetivos:

- Determinar, experimentalmente, os coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos, do oxigênio em filme de óxidos formado por oxidação sobre a liga modelo Fe-15%Cr nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, em atmosfera de ar sintético;
- Determinar, experimentalmente, os coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos, do cromo em filme de óxidos formado por oxidação sobre a liga modelo Fe-15%Cr nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, em atmosfera de ar sintético;
- Determinar, experimentalmente, os coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos, do ferro em filme de óxidos formado por oxidação sobre a liga modelo Fe-15%Cr nas temperaturas de 750, 800 e 850°C, em atmosfera de ar sintético;
- Discutir o papel da difusão do oxigênio, do cromo e do ferro na formação do filme de óxidos crescido por oxidação sobre a liga Fe-15%Cr entre 750 e 900°C;
- Investigar, mediante a Teoria de Wagner, o papel das difusividades do cromo e do oxigênio no processo de crescimento do filme de óxidos na superfície da liga Fe-15%Cr utilizando-se os coeficientes de difusão determinados no presente estudo.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Oxidação de ligas metálicas a alta temperatura

3.1.1 – Introdução

O termo oxidação a alta temperatura é usado para designar a formação de uma camada de óxido sólido na superfície de um material metálico, devido à interação deste com o oxigênio ou gases oxidantes quentes. Dependendo da temperatura, o produto da oxidação pode volatilizar ou fundir-se. Quando isso acontece, o ataque ao metal é acelerado tornando bastante limitado o seu tempo de vida útil (GEMELLI, 2001).

A oxidação a alta temperatura acontece tanto em aplicações industriais como em reatores químicos, fornos de incineração, extração e refino, conformação e tratamento térmico de metais, como também na produção e transformação de energia em turbinas a gás, câmaras de combustão e motores a combustão. Nesse processo, forma-se uma camada de óxido devido à reação do metal com o oxigênio ou gases oxidantes quentes do ambiente. Na interface interna desse óxido, o metal se oxida e os cátions tendem a se difundir para a superfície externa da camada. Os elétrons liberados pelo metal também se difundem para a interface externa, onde o oxigênio é reduzido ao recebê-los e os ânions O^{2-} formados tendem a se difundir para a interface interna do óxido (GEMELLI, 2001).

A resistência de um material metálico à oxidação a alta temperatura depende da formação dessa camada de óxido que, quando é protetora, isola o metal do meio agressivo, constituindo uma barreira física contra a difusão de espécies iônicas e eletrônicas (KHANNA, 2002; SABIONI et al., 2003; HUNTZ et al., 2007).

Os mecanismos de oxidação em ligas metálicas são mais complexos do que em metais puros, porém apresentam alguma semelhança (GEMELLI, 2001; BIRKS et al., 2006). A difusão em volume e em contornos de grãos no metal ou na camada de óxidos formada é um desses mecanismos de transporte de grande importância. A oxidação a alta temperatura é caracterizada pela existência de condições de equilíbrio termodinâmico nas interfaces e por fenômenos relacionados à difusão em sólidos.

3.1.2 – Termodinâmica da oxidação de metais

A possibilidade de formação de óxido sobre um material metálico pode ser prevista termodinamicamente pelo cálculo da variação da energia livre da reação do metal com o oxigênio. A variação desta energia pode ser determinada pela expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln k \quad (3.1)$$

sendo ΔG a variação da energia livre de Gibbs, ΔG^0 a energia livre padrão, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e k a constante de equilíbrio da reação.

Para que essa reação ocorra espontaneamente, é necessário que a energia livre do sistema seja menor do que zero ($\Delta G < 0$), e no equilíbrio igual a zero ($\Delta G = 0$). Portanto, a energia livre padrão (ΔG^0) pode ser relacionada à constante de equilíbrio (k) por meio da relação:

$$\Delta G^0 = - R T \ln k \quad (3.2)$$

A formação de um óxido MO pela reação de um metal M com o oxigênio O pode ser descrita por:



Considerando que a atividade do oxigênio é igual à sua pressão parcial e que a atividade do sólido puro na sua forma estável é igual a um, a constante de equilíbrio pode ser escrita na forma:

$$k = (1/P_{O_2}) \quad (3.4)$$

Assim, a energia livre padrão de formação do óxido depende da temperatura e da pressão parcial do oxigênio:

$$\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad (3.5)$$

A representação gráfica da equação (3.5) é denominada Diagrama de *Ellingham-Richardson*, Figura 3.1, onde é possível comparar as estabilidades relativas dos óxidos de acordo com a sua posição (BIRKS et al., 2006).

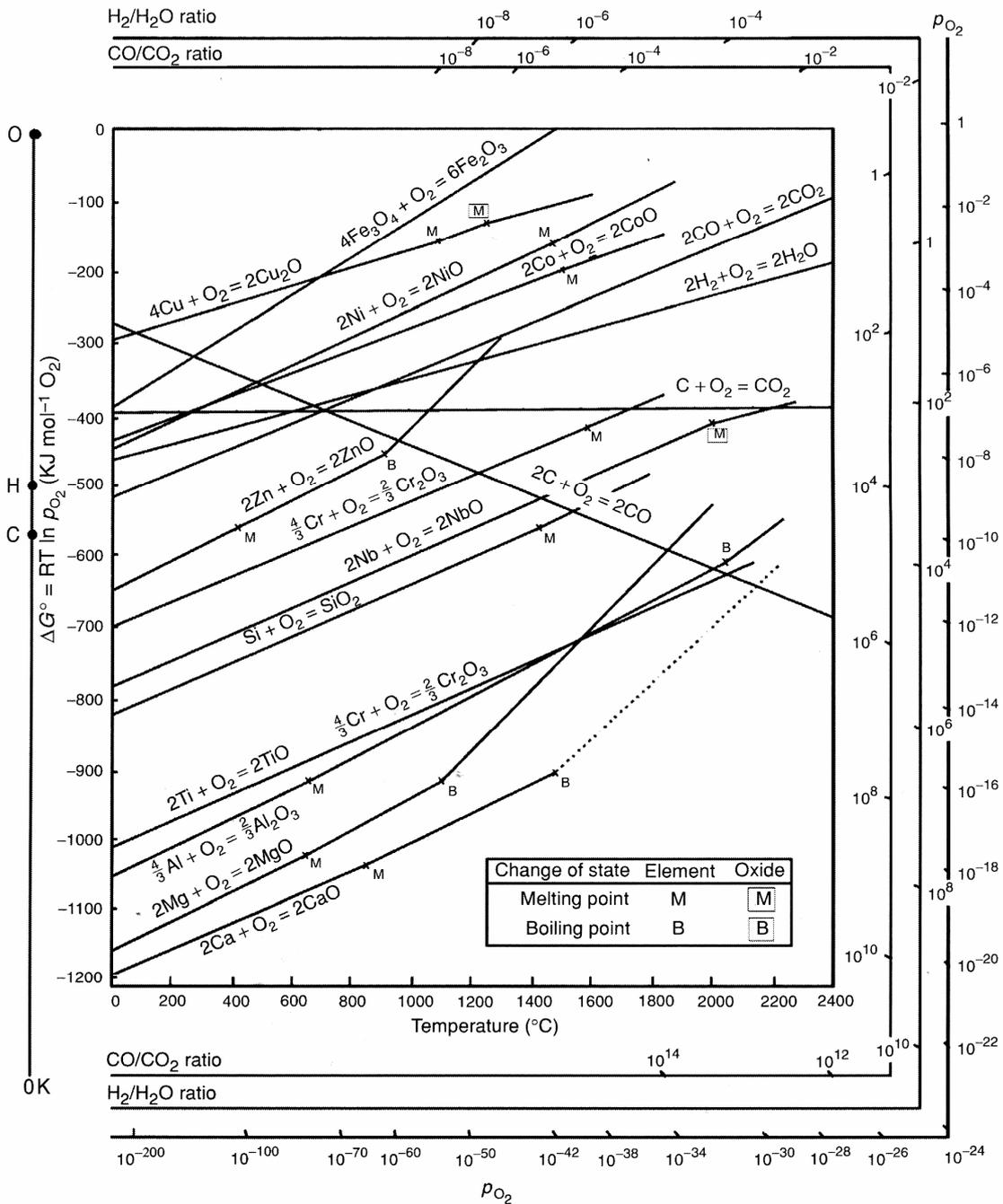


Figura 3.1 – Diagrama de *Ellingham-Richardson* (BIRKS et al., 2006).

O valor da energia livre, geralmente, é negativo para a maioria dos metais, e quanto mais negativo for, de um metal em relação a outro, maior é a sua tendência a oxidar (LUZ, 2002).

Nos aços inoxidáveis, por exemplo, o cromo, devido a sua energia livre de formação de óxido ser mais negativa, oxida-se preferencialmente ao ferro, formando um filme de Cr_2O_3 na superfície protegendo-os contra a corrosão adicional (LUZ, 2002). Na oxidação de ligas, os materiais metálicos, mesmo tendo atividades (concentração) equivalentes, não apresentam a mesma afinidade com o oxidante, portanto, não oxidam à mesma velocidade. As leis naturais da corrosão são determinadas pela termodinâmica e pela cinética das reações. A formação dos óxidos depende dos seguintes fatores (GEMELLI, 2001):

- atividade (concentração) dos elementos de liga;
- estabilidade termodinâmica dos óxidos;
- pressão parcial de oxigênio;
- tempo de oxidação;
- temperatura.

3.1.3 – Mecanismo de crescimento do filme de óxido

Quando um metal é exposto à atmosfera oxidante, forma-se um filme de óxidos na sua superfície que, de acordo com as suas características, dita se o processo de oxidação prosseguirá e qual será a velocidade, a qual depende da difusividade dos reagentes (GENTIL, 1996). Este mecanismo é função do transporte de íons e elétrons que ocorre do seguinte modo:

- a) transporte do oxigênio da atmosfera na fase gasosa até a superfície do substrato;
- b) dissociação do oxigênio;
- c) formação de núcleos através adsorção do oxigênio;
- d) coalescência dos núcleos e formação do filme de óxido;
- e) crescimento do filme devido a difusão, a partir do qual haverá a separação dos reagentes.

O crescimento do filme de óxidos depende do transporte de espécies através do mesmo e da concentração de defeitos na interface óxido/gás. De modo geral, depende, também, da

pressão parcial de oxigênio. Os mecanismos de difusão são de grande importância nesse processo e aqueles que ocorrem no crescimento do filme de óxido de cromo sobre um aço inoxidável ou outra liga rica em cromo podem não ser os mesmos que ocorrem na formação do óxido de cromo pela oxidação do cromo puro. Isto acontece porque os defeitos cristalinos nos óxidos são influenciados pelas impurezas metálicas e também pelos elementos de liga (GEMELLI, 2001).

3.1.4 – Cinética de oxidação parabólica

Acima de 700°C, a cinética de oxidação de muitas ligas industriais que contêm cromo segue a lei parabólica, onde o crescimento do filme de óxido é controlado por difusão (WAGNER, 1951; SABIONI et al., 1992d; HUNTZ, 1996; HUNTZ et al., 2007). O modelo matemático dessa lei é a razão quadrática do ganho de massa por área em função do tempo (HUNTZ, 1996):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_p t + b \quad (3.6)$$

onde:

- ΔM : ganho de massa;
- S : área da superfície da amostra;
- t : tempo de oxidação;
- k_p : constante de oxidação parabólica ($\text{g}^2 / \text{cm}^4 \text{s}$).

Na Figura 3.2 é ilustrado, por meio de um gráfico ganho de massa por unidade de área em função do tempo, a curva típica da cinética de oxidação parabólica (CARNEIRO, 2011).

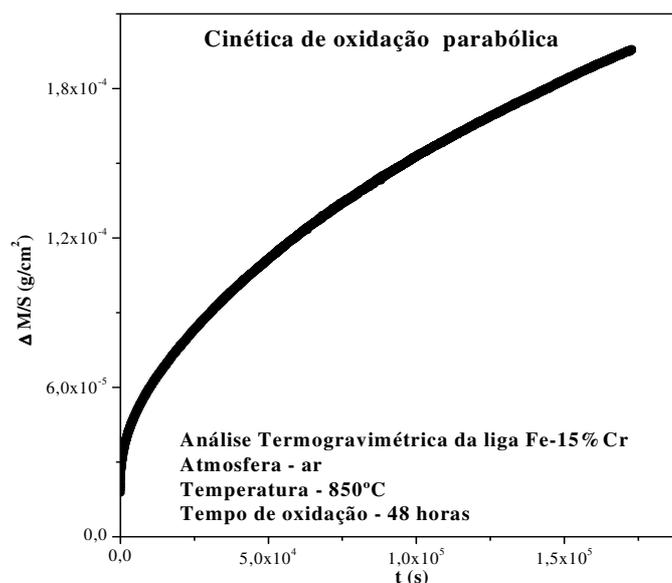


Figura 3.2 – Curva típica da cinética de oxidação parabólica (CARNEIRO, 2011).

Na Figura 3.3 é mostrada a linearização do gráfico referente à variação do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação (CARNEIRO, 2011) e também a reta obtida após regressão linear dos dados experimentais. O valor da constante de oxidação parabólica k_p é dado pela inclinação dessa reta.

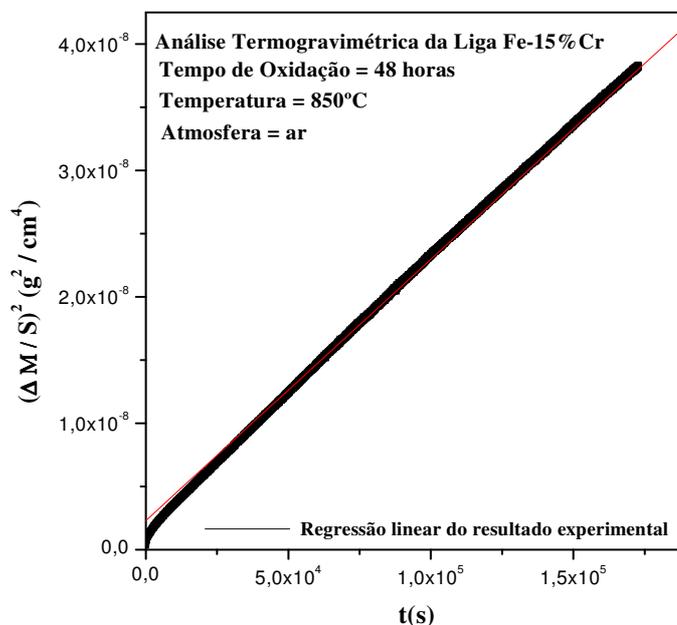


Figura 3.3 – Linearização da curva ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação (CARNEIRO, 2011).

A cinética de oxidação parabólica pode, também, ser descrita pela variação da espessura do filme de óxido com o tempo (HUNTZ, 1996):

$$x^2 = a + k_c t \quad (3.7)$$

onde:

x : espessura do filme de óxido;

a : constante;

t : tempo de oxidação;

k_c : constante de oxidação parabólica (cm^2/s).

A representação gráfica das equações (3.6) e (3.7) são retas de coeficientes angulares k_p e k_c , respectivamente. Para um óxido M_aO_b , as constantes k_p e k_c podem ser relacionadas pela expressão (HUNTZ, 1996):

$$k_c = \left(\frac{M_{\text{ox}}}{b \rho_{\text{ox}} M_O} \right)^2 k_p \quad (3.8)$$

onde:

- M_{ox} : massa molar do óxido;
- ρ_{ox} : densidade do óxido;
- M_O : massa de um mol de oxigênio.

A cinética de oxidação parabólica é característica de ligas nas quais se formam filmes contínuos, íntegros, densos e aderentes ao substrato. Como exemplo, podemos citar os filmes de óxidos que crescem sobre os aços inoxidáveis (HUNTZ, 1996). Nesse caso, a espessura do filme, praticamente, não aumenta com o passar do tempo, pois a difusão iônica e eletrônica através do mesmo é dificultada (GENTIL, 1996).

3.2 – Defeitos pontuais em óxidos

Defeitos pontuais ocorrem em todo material cristalino e podem ser entendidos como desvios que os seus arranjos atômicos apresentam quando comparados aos arranjos atômicos perfeitos. Em sólidos iônicos estes defeitos podem ser neutros ou carregados. Estes últimos apresentam carga efetiva em relação ao cristal perfeito (DIECKMANN, 1998).

Muitas propriedades físicas dos óxidos, como as de transporte (condutividade elétrica e difusividade de íons), mecânicas e óticas, são fortemente dependentes dos defeitos. A descrição qualitativa e quantitativa destes defeitos depende da estrutura cristalina, da composição química, das ligações químicas e da temperatura. Acima de 0K, todo sólido apresenta algum tipo de defeito pontual na sua estrutura (DIECKMANN, 1998).

O defeito pontual mais simples é a lacuna, que corresponde à ausência de um átomo em um sítio regular. Este tipo de defeito pode ser o resultado de um empacotamento atômico imperfeito durante a cristalização original. A lacuna pode ser consequência das vibrações térmicas dos átomos em temperatura elevada, pois, quanto maior a energia térmica, maior é a probabilidade dos átomos afastarem-se de suas posições de equilíbrio. Outro defeito pontual importante é o átomo intersticial, que corresponde a um átomo em sítio intersticial da estrutura cristalina (KOFSTAD, 1972). Outros tipos de defeitos existentes em sólidos são:

- Átomos de impurezas: átomos diferentes daqueles que constituem o sólido;
- Defeitos complexos: defeitos formados pela associação de outros defeitos;
- Defeitos eletrônicos: defeitos formados quando elétrons de valência são excitados;
- Buracos eletrônicos.

3.2.1 – Notação para descrever defeitos pontuais

Os pesquisadores Kröger e Vink (1956) mostraram que os defeitos pontuais podem ser tratados como espécies químicas, onde as leis da química podem ser aplicadas às reações de formação, de interação e ionização dos defeitos. Assim, esses dois pesquisadores elaboraram um dos principais sistemas de notação e nomenclatura utilizados para descrever defeitos pontuais em sólidos iônicos que são mostrados a seguir:

I) M, O e V designam a condição de cátion, ânion e lacuna, respectivamente, numa estrutura cristalina;

II) M, O e i subscritos, designam o sítio considerado: cátion, ânion e intersticial, respectivamente;

III) A letra x sobrescrita é usada para indicar uma carga efetiva nula, o símbolo (•) é usado para indicar carga efetiva positiva (+1) e (') para representar a carga efetiva negativa (-1);

IV) As cargas livres, elétrons e buracos eletrônicos, são representados por (e') e (h•), respectivamente.

Para que um cristal seja eletricamente neutro, o somatório de todas as cargas efetivas positivas tem que ser igual ao somatório de todas as cargas efetivas negativas. Dessa condição, obtêm-se uma das equações básicas para o estudo do equilíbrio de defeitos e a determinação das suas concentrações (CALLISTER, 2002).

Os cátions e ânions em um óxido do tipo MO são descritos como M_M^x e O_O^x , respectivamente. Portanto, M_M^x é equivalente ao cátion M^{2+} em seu sítio regular e O_O^x é equivalente ao ânion O^{2-} em seu sítio regular. Tomando um cristal perfeito como referência, os íons em sítios regulares têm carga efetiva nula.

Exemplos de notação para defeitos neutros e defeitos carregados numa rede do tipo MO são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Notação de Krüger e Vink para defeitos em sólidos iônicos.

Notação	Descrição do defeito
V_O^x	lacuna aniônica neutra
V_M^x	lacuna catiônica neutra
$V_O^{\alpha\bullet}$	lacuna aniônica ionizada positivamente α vezes
$V_M^{\beta'}$	lacuna catiônica ionizada negativamente β vezes
M_M^x	cátion localizado no sítio regular
M_i^x	cátion intersticial neutro
$M_i^{\delta\bullet}$	cátion intersticial ionizado positivamente δ vezes
O_i^x	ânion intersticial neutro
$O_i^{\gamma'}$	ânion intersticial ionizado negativamente γ vezes

3.2.2 – Defeitos pontuais em óxidos estequiométricos e em óxidos não estequiométricos

Um óxido é dito estequiométrico se existe uma razão exata entre o número de cátions e o número de ânions especificado pela sua fórmula química. Por exemplo, o óxido do tipo MO é estequiométrico se a razão entre M^{2+} e O^{2-} é exatamente 1/1. Se esta razão exata não é observada, o óxido é dito não estequiométrico.

A estequiometria nos óxidos é uma exceção à regra, pois todo óxido tem desvios estequiométricos que podem variar bastante de um para o outro (KOFSTAD, 1972). Esse desvio da estequiometria é devido à presença de defeitos (VLACK e HALL, 1973).

Os defeitos pontuais em óxidos estequiométricos são formados essencialmente por excitação térmica e são denominados defeitos de Frenckel e de defeitos de Schottky.

O defeito de Frenkel é formado de um par composto por uma lacuna de cátion e um cátion intersticial que deixa a sua posição normal e migra para o interior de um sitio intersticial.

O defeito de Schottky é formado de um par composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion, que deixam o interior do cristal e migram para a superfície.

Estes defeitos, cuja concentração é dependente da temperatura, são intrínsecos e criados nos cristais sem que haja desequilíbrio de cargas. Ambos podem estar presentes num mesmo cristal, porém um ou outro predomina (CALLISTER, 2002). As figuras 3.4 e 3.5 ilustram estes dois tipos de defeitos.

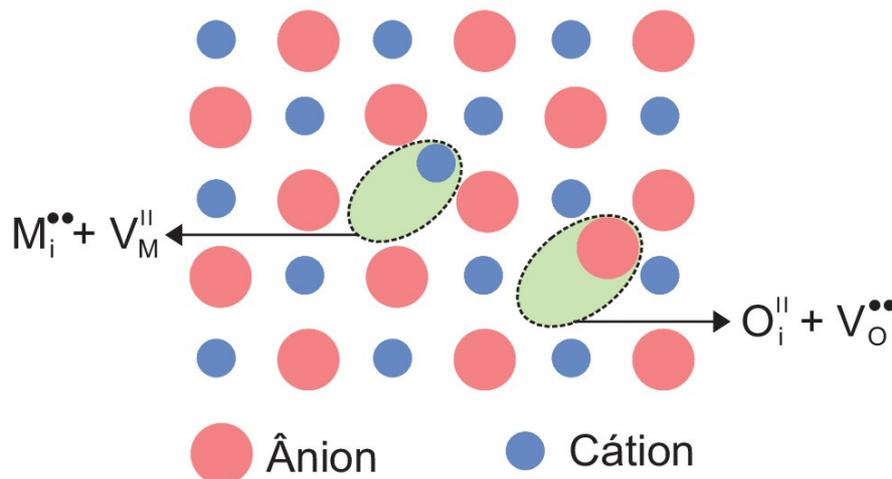


Figura 3.4 – Defeito de Frenkel em um cristal iônico.

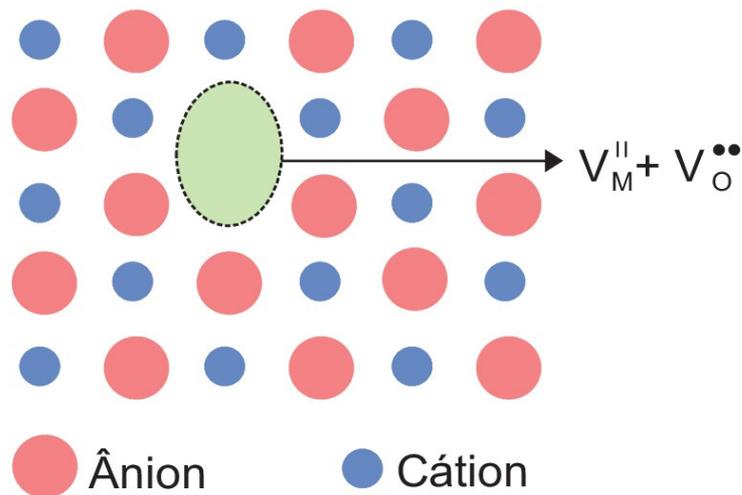


Figura 3.5 – Defeito de Schottky em um cristal iônico.

A não estequiometria nos óxidos é consequência da existência de defeitos pontuais resultantes da interação com a atmosfera. Nos óxidos não estequiométricos a neutralidade elétrica é garantida pelos defeitos pontuais carregados, atômicos e eletrônicos. Esses óxidos apresentam um pequeno excesso ou falta de cátions M^{2+} ou de ânions O^{2-} . Suas fórmulas, para um óxido do tipo MO , podem ser escritas, respectivamente na forma $M_{1+\delta}O$, $M_{1-\delta}O$, $MO_{1+\delta}$ e $MO_{1-\delta}$, onde δ é um número positivo tal que $\delta \ll 1$.

Por exemplo, o $Ni_{1-\delta}O$ e o $Co_{1-\delta}O$ são óxidos que apresentam deficiência em metal e os defeitos predominantes são lacunas metálicas. Outros exemplos são: o $ZrO_{2-\delta}$, que é um óxido deficiente em oxigênio onde os defeitos predominantes são lacunas de oxigênio, o $UO_{2+\delta}$, que contém excesso de oxigênio e a classe de defeitos predominante é oxigênio intersticial e o $Zn_{1+\delta}O$, que contém excesso de metal e a classe de defeitos predominante é metal intersticial (KOFSTAD, 1995).

Nos óxidos que apresentam excesso de metal ($M_{1+\delta}O$) ou deficiência de oxigênio ($MO_{1-\delta}$), elétrons compensam respectivamente a carga positiva em excesso e correspondem aos semicondutores do tipo n. Nesse caso os elétrons em excesso é que são responsáveis pela condutividade.

Por outro lado, nos óxidos que apresentam deficiência de metal ($M_{1-\delta}O$) ou excesso de oxigênio ($MO_{1+\delta}$) os buracos eletrônicos compensam, respectivamente, a carga negativa

em excesso e correspondem aos semicondutores do tipo p e nesse caso os buracos eletrônicos são responsáveis pela condutividade.

3.3 – Mecanismos de reação de formação de defeitos pontuais

As reações de formação dos defeitos pontuais nos óxidos podem ser descritas tratando-as como espécies químicas e sujeitas às mesmas leis da química utilizando a notação de Krüger e Vink (1956).

Para um óxido do tipo MO, temos as seguintes possibilidades de mecanismos para a formação dos defeitos V_M'' , V_O'' e M_i'' :

I) Mecanismo de Frenkel



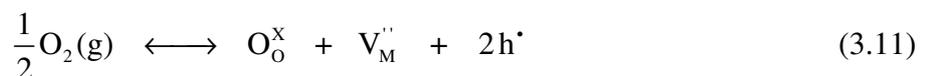
II) Mecanismo de Schottky



Os defeitos presentes no óxido podem também ser formados por outros diferentes mecanismos além dos de Schottky e de Frenkel.

III) Mecanismo de Oxidação

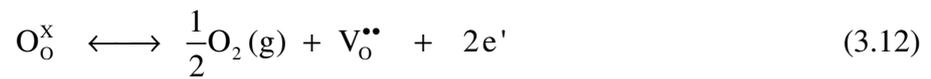
Em um óxido do tipo MO, não estequiométrico deficiente em metal, as lacunas catiônicas podem ser formadas pela reação do óxido com o oxigênio da atmosfera:



onde h^\bullet indica o buraco eletrônico carregado positivamente.

IV) Mecanismo de Redução

Para um óxido do tipo MO, não estequiométrico deficiente em oxigênio, a lacuna de oxigênio é formada pela transferência de um átomo de oxigênio de um sítio regular da rede cristalina para o estado gasoso conforme a reação:



onde (e') indica um elétron.

Os defeitos eletrônicos (h' e e') presentes em algumas dessas reações podem ser criados diretamente por agitação térmica e seu equilíbrio intrínseco é descrito por:



VI) Mecanismo de Incorporação de Impurezas

Os defeitos pontuais podem também ser formados pela incorporação de impurezas, que impõem a formação de determinados defeitos carregados com a finalidade de assegurar a neutralidade elétrica do sólido.

3.4 – Concentração de defeitos pontuais em equilíbrio

3.4.1 – Concentração de defeitos em equilíbrio nos óxidos estequiométricos

Em óxidos estequiométricos puros a concentração de defeitos depende apenas da temperatura. Considerando-se o caso de defeitos de Frenkel, equação (3.9), como exemplo, tem-se a seguinte reação de formação de defeitos:



cuja condição de neutralidade elétrica é $[V_M''] = [M_i^{**}]$.

Aplicando a lei de ação das massas na equação (3.14), vem:

$$k_F = [V_M''] \cdot [M_i^{**}] \quad (3.15)$$

onde k_F é a constante de equilíbrio relativa ao defeito Frenkel.

Por outro lado, esta constante de equilíbrio pode ser expressa por:

$$k_F = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{RT}\right) \quad (3.16)$$

onde ΔG_F representa a variação da energia livre de formação do defeito de Frenkel (KOFSTAD, 1972).

Comparando as equações (3.15) e (3.16), conclui-se que:

$$[V_M''] = [M_i^{**}] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) \quad (3.17)$$

Fazendo $(\Delta G_F/2) = \Delta \tilde{G}_F$ e, substituindo na equação (3.17), obtemos finalmente:

$$[V_M''] = [M_i^{**}] = \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_F}{RT}\right) \quad (3.18)$$

As equações em (3.18) mostram a dependência das concentrações da lacuna metálica e metal intersticial com a temperatura, onde $\Delta \tilde{G}_F$ é a variação da energia livre aparente da reação de formação do defeito de Frenkel.

Considerando a reação da formação de defeitos de Schottky, equação (3.10), cuja condição de eletro neutralidade é:

$$[V_O^{**}] = [V_M^{''}] \quad (3.19)$$

pode-se mostrar de maneira análoga que:

$$[V_O^{**}] = [V_M^{''}] = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_s}{RT}\right) \quad (3.20)$$

onde $\Delta\tilde{G}_s$ é a variação da energia livre aparente da reação de formação do defeito de Schottky (KOFSTAD, 1972). De maneira análoga, as equações em (3.20) mostram a dependência da concentração de lacuna de oxigênio e de lacuna metálica com a temperatura.

3.4.2 – Concentração de defeitos em equilíbrio em óxidos não estequiométricos

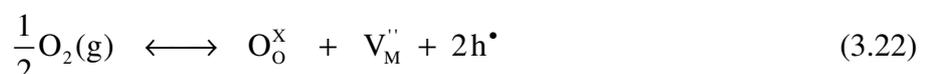
Consideremos um óxido MO do tipo p, com deficiência em metal. A reação de formação de defeitos neste óxido pode ser descrita por:



onde:

- $\frac{1}{2}O_2(g)$: oxigênio da fase gasosa;
- O_O^x : oxigênio incorporado a um sítio regular da estrutura cristalina;
- V_M^x : lacuna catiônica com carga efetiva nula.

A lacuna catiônica pode ionizar-se resultando no seguinte mecanismo de oxidação:



Aplicando a lei de ação das massas na equação (3.22), pode-se mostrar a dependência da concentração de defeitos pontuais com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio:

$$K = \frac{[V_M^{\prime\prime}][h^\bullet]^2}{(P_{O_2})^{1/2}} \quad (3.23)$$

onde a condição de eletro neutralidade é dada por:

$$[h^\bullet] = 2[V_M^{\prime\prime}] \quad (3.24)$$

a qual substituindo-se na equação (3.23), resulta em:

$$K = 4[V_M^{\prime\prime}]^3 (P_{O_2})^{-1/2} \quad (3.25)$$

Para a reação descrita na equação (3.22), a variação da energia livre de Gibbs de formação do defeito é dada por:

$$\Delta G_f = -RT \ln k \quad (3.26)$$

a qual, colocada na forma exponencial e substituindo-se na equação (3.25), corresponde para a concentração de lacunas:

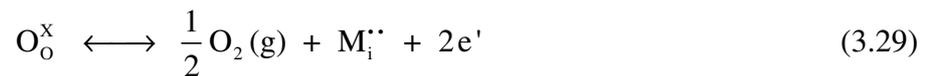
$$[V_M^{\prime\prime}] = \frac{1}{4^{1/3}} (P_{O_2})^{1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right] \quad (3.27)$$

Fazendo $\Delta\tilde{G}_f = \Delta G_f/3$, onde $\Delta\tilde{G}_f$ é a energia livre, aparente, de formação do defeito, e substituindo na equação (3.27), obtém-se:

$$[V_M^{\prime\prime}] = \frac{1}{4^{1/3}} (P_{O_2})^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.28)$$

A equação (3.28) mostra a dependência da concentração de lacuna metálica, ionizada negativamente duas vezes, com a temperatura e pressão de oxigênio elevada ao expoente 1/6.

De maneira análoga, considerando um óxido MO do tipo n, com excesso de metal, o equilíbrio com o oxigênio é obtido pela reação:



que resulta na expressão:

$$[\text{M}_\text{i}^{\cdot\cdot}] = \frac{1}{4^{1/3}} (\text{P}_{\text{O}_2})^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.30)$$

A equação (3.30) mostra a dependência da concentração de cátions intersticiais, ionizados positivamente duas vezes, com a temperatura e pressão de oxigênio elevada ao expoente -1/6.

Em resumo, pode ser observado que a concentração de lacunas catiônicas aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio nos óxidos do tipo p e diminui com o aumento da pressão de oxigênio nos óxidos do tipo n.

As equações (3.28) e (3.30) podem ser generalizadas para outros tipos de defeitos, mostrando a variação da concentração dos defeitos pontuais em óxidos não estequiométricos com a temperatura e a pressão de oxigênio (SABIONI, 1992a):

$$[\text{d}] = A (\text{P}_{\text{O}_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.31)$$

onde:

- $[\text{d}]$: concentração de defeitos pontuais;
- A : constante;
- n : parâmetro que depende do tipo e da carga do defeito;
- $\Delta\tilde{G}_f$: energia livre de Gibbs, aparente, de formação do defeito.

3.5 – Difusão em Sólidos

3.5.1 – Introdução

Difusão é o transporte de matéria por meio de movimentos atômicos ou moleculares induzidos por agitação térmica. Em um sólido cristalino a difusão ocorre quando íons ou átomos migram por meio de defeitos na rede que podem ser gerados por mecanismos como lacunas ou íons intersticiais (PHILIBERT, 1991).

O estudo da difusão em sólidos é imprescindível para compreender e controlar os mais diversos processos na área científica e tecnológica como:

- alteração de propriedades elétricas na fabricação de circuitos integrados;
- caracterização de defeitos pontuais em óxidos;
- corrosão de metais a alta temperatura;
- mudança da coloração de gemas;
- deformação por fluência;
- sinterização; dentre outros.

Esse estudo pode ser abordado de duas maneiras: macroscopicamente, pelas Leis de Fick, ou ainda microscopicamente em nível atômico. O estudo da difusão em nível atômico nos óxidos investiga a relação entre a difusão e os defeitos contidos nos mesmos (PHILIBERT, 1991).

Quando a espécie que se difunde é um dos constituintes do sólido em questão, tal como a difusão de átomos de A ou de M num sólido AM, utiliza-se o termo autodifusão. O termo heterodifusão é utilizado para designar a difusão de átomos estranhos ao sólido, como por exemplo, a difusão de átomos de B num sólido AM (SABIONI, 1996). O átomo cuja difusividade é observada num determinado material é denominado traçador, que pode ser um isótopo radioativo ou um isótopo estável, depende da técnica utilizada no estudo de difusão.

Se a difusão ocorre pelo transporte de átomos via defeitos pontuais numa estrutura tridimensional de um sólido cristalino, ela é denominada difusão em volume ou difusão na rede. A difusão pode ocorrer, também, ao longo de defeitos lineares e planares. Nesse caso, ela é denominada difusão em discordâncias, ou difusão superficial, difusão em contornos de grãos, ou difusão em curtos circuitos, ou ainda, caminho de alta difusividade, por ser mais rápida do que a difusão em volume (GEMELLI, 2001). A contribuição relativa a cada um

desses diferentes tipos de difusão depende de fatores como temperatura, pressão parcial e concentração de defeitos, dentre outros.

A difusão que ocorre nos caminhos de alta difusividade caracteriza-se por ter uma energia de ativação menor do que a energia de ativação para a difusão em volume numa mesma estrutura. Entretanto, pode ocorrer situação em que a energia de ativação para a difusão em contornos de grãos seja maior do que em volume. Nesse caso, essa diferença na energia de ativação pode está associada ao fenômeno da segregação de impurezas ao longo dos contornos de grãos. (SABIONI et al., 1992c; SABIONI et al., 2005; SABIONI et al., 2007; SABIONI et al., 2008).

3.5.2 – Leis de Fick – Visão macroscópica da difusão

A Lei de Ohm estabelece que a densidade de corrente elétrica é proporcional ao gradiente de potencial elétrico e de maneira análoga a Lei de Fourier estabelece que a condução de calor é proporcional ao gradiente de temperatura. Inspirado nessas duas leis, o médico fisiologista e oftalmologista alemão, Adolf Fick, em 1855, propôs duas leis que permitem descrever o transporte atômico em meios contínuos.

3.5.2.1 – Primeira Lei de Fick

A 1ª Lei de Fick estabelece que o fluxo de íons, ou a quantidade de matéria que se difunde, por unidade de tempo, na direção normal a uma seção plana de área unitária, é proporcional ao gradiente de concentração. O modelo matemático para esta lei é expresso por:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.32)$$

onde:

- J : fluxo (representa a quantidade de matéria que atravessa a seção reta unitária por unidade de tempo);
- D : coeficiente de difusão ou difusividade do material (expresso em cm²/s ou m²/s);
- C : concentração da espécie que se difunde em função da posição e do tempo;

- $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$: gradiente da concentração (expresso em íons por cm^4 ou íons por m^4).
- x : abscissa na direção da difusão.

O sinal negativo na equação (3.32) indica que o fluxo de matéria ocorre da região de concentração mais alta para a de concentração mais baixa.

A 1ª Lei de Fick é aplicada a sistemas estacionários, isto é, quando não ocorre variação da concentração com o tempo. Experiências desse tipo são limitadas e aquelas que apresentam maior interesse ocorrem em regime não estacionário.

3.5.2.2 – Segunda Lei de Fick

Em sistemas não estacionários pode-se determinar a mudança na concentração com o tempo em qualquer posição pela diferença entre o fluxo de entrada e o fluxo de saída de um volume elementar num processo de difusão, (PHILIBERT, 1994).

Consideremos o volume elementar limitado pelas seções planas paralelas π e π' , de abscissas x e $x + dx$, respectivamente, como mostrado na Figura 3.6.

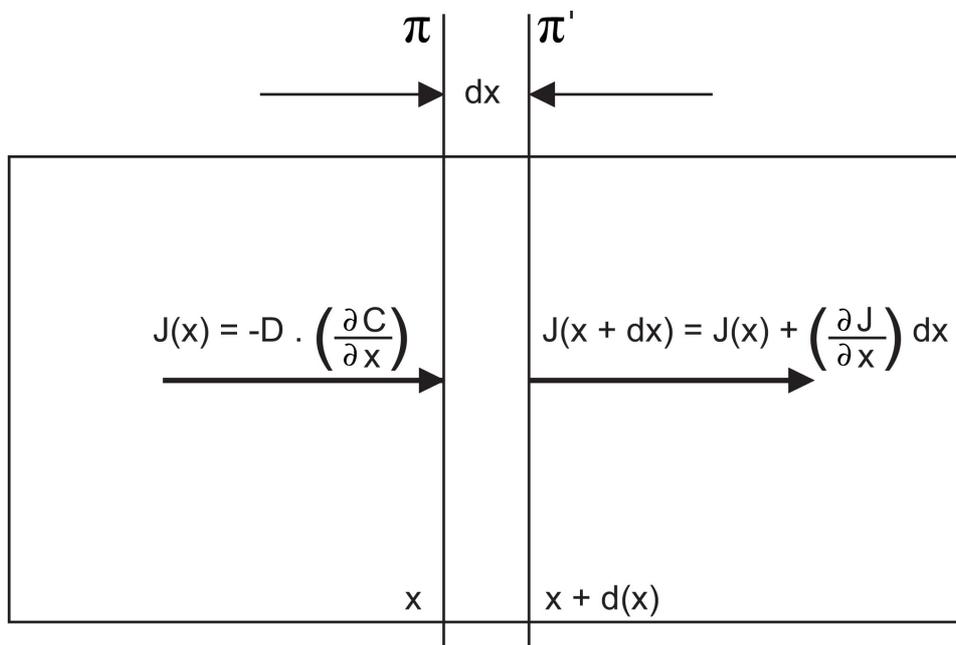


Figura 3.6 – Segunda Lei de Fick.

O fluxo $J(x)$ através da primeira seção plana, π , é dado por:

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.33)$$

e o fluxo $J(x + dx)$ através da segunda seção plana, π' , é dado por:

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \quad (3.34)$$

Os dois fluxos estão dirigidos da esquerda para a direita. A quantidade de matéria acumulada por unidade de tempo e por unidade de volume é igual ao fluxo de entrada $J(x)$ menos o fluxo de saída, $J(x + dx)$:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.35)$$

A quantidade de matéria acumulada durante o tempo dt , no volume elementar limitado pelas seções planas π e π' , por unidade de área normal à direção da difusão é dada por:

$$[J(x) - J(x + dx)] dt = - \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) dx dt \quad (3.36)$$

Essa quantidade é igual à variação do número de partículas dentro do volume $(A dx)$, ou seja,

$$[C(t + dt) - C(t)] dx = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dt dx \quad (3.37)$$

As equações (3.36) e (3.37) são iguais, então:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) = - \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad (3.38)$$

Combinando as equações (3.35) em (3.36), temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.39)$$

Se D é constante e independente da concentração, pode-se escrever:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.40)$$

A equação (3.40) descreve a difusão em regime não estacionário e sua generalização para duas e três dimensões é imediata. Para três dimensões, ela pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C \quad (3.41)$$

onde $\nabla^2 C$ é o Laplaciano da função C, (CRANCK, 1975).

Na solução da equação (3.41), C corresponde ao perfil de difusão teórico e sua representação analítica depende da distribuição inicial do traçador (condições iniciais) e da distribuição do traçador nos contornos da amostra (condições de contorno) durante o tratamento térmico de difusão, ou seja, a solução depende das condições experimentais, (SABIONI, 1996).

3.5.3 – Soluções da equação da 2ª Lei de Fick

As soluções da equação de difusão $C(x, t)$ de interesse neste trabalho são as dos casos de difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial e de difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante.

3.5.3.1 – Difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial

Neste caso, a espécie que se difunde é depositada na superfície da amostra sob a forma de um filme fino, de modo que toda a substância que se difunde está concentrada no plano $x = 0$ quando $t = 0$.

A condição inicial é:

$$t = 0, C(x, 0) = Q\delta(x) \quad (3.42)$$

onde δ indica a Função Delta de Dirac, definida por:

$$\delta(x) = 0, x \neq 0 \text{ e } \forall t, Q = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx \text{ ou } Q = \int_0^{+\infty} C dx \quad (3.43)$$

onde Q é a quantidade de material por unidade de área no plano $x = 0$, em $t = 0$.

Os limites de integração são de 0 a $+\infty$ para amostra semi-infinita e de $-\infty$ a $+\infty$ para amostra infinita. Nesse último caso, duas amostras são acopladas em forma de um “sanduíche”.

Consideremos um filme fino B depositado sobre a superfície da amostra A, como mostrado na Figura 3.7(a). Após o tratamento térmico de difusão a alta temperatura, é possível obter o perfil de concentração para diferentes tempos, a partir dos quais se pode determinar o coeficiente de difusão (D).

Para esse tipo de difusão pode-se prever que a concentração apresenta uma distribuição gaussiana em relação a x dada por (PHILIBERT, 1991; MEHRER, 2007):

$$C = (k/\sqrt{t}) \exp(-x^2/4Dt) \quad (3.44)$$

Combinando as equações (3.43) e (3.44), para o caso da amostra semi-infinita, vem:

$$Q = \int_0^{+\infty} \frac{k}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \quad (3.45)$$

Fazendo $x^2/4Dt = \eta^2$ na equação (3.45), tem-se:

$$Q = 2k\sqrt{D} \int_0^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta = k\sqrt{\pi D} \quad (3.46)$$

A equação (3.46) mostra que a quantidade da substância que se difunde permanece constante e igual a quantidade inicialmente depositada no plano $x = 0$. Combinando as equações (3.44) e (3.46), obtém-se finalmente o perfil de concentração a partir de uma fonte planar infinitamente fina em uma amostra semi-infinita como ilustrado na Figura 3.7(b), regido pela equação (3.47):

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3.47)$$

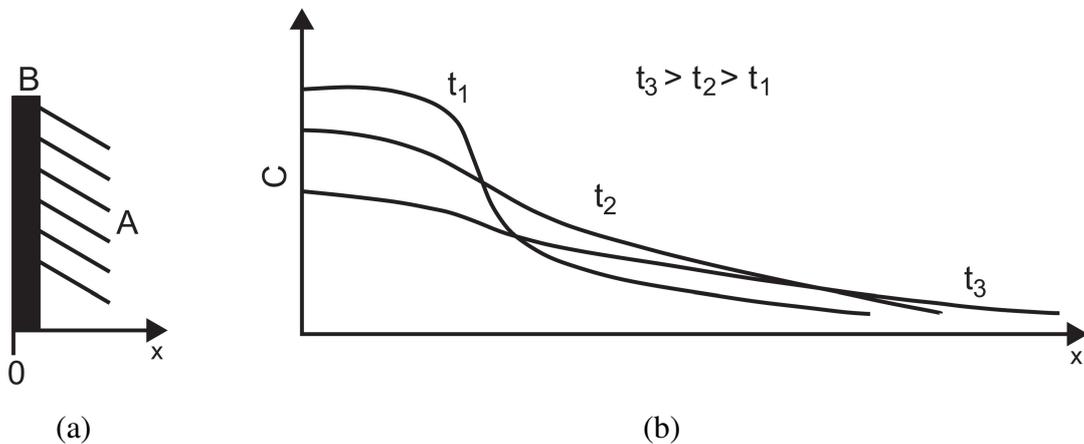


Figura 3.7 – (a) Filme fino do elemento B (traçador) depositado na superfície do substrato A. (b) Perfil de concentração de B no substrato A, após difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial para diferentes tempos de difusão.

A representação gráfica de $\ln C$ versus x^2 é uma reta do tipo $y = a + bx$, que permite a determinação do coeficiente de difusão por meio da expressão:

$$D = -\frac{1}{4bt} \quad (3.48)$$

O cálculo de (D) pode também ser feito por meio do ajustamento da equação (3.47) à primeira parte do perfil de difusão experimental por regressão não-linear.

3.5.3.2 – Difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante

Outra solução da equação da difusão de interesse, neste trabalho, é para o caso da difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante dada por (PHILIBERT, 1991; SABIONI, 1999):

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.49)$$

onde:

- C_s : concentração do traçador na superfície do substrato;
- $C(x)$: concentração do traçador a uma dada profundidade;
- C_0 : abundância natural do traçador (0,204% no caso do ^{18}O);
- x : profundidade;
- D : coeficiente de difusão;
- t : tempo do tratamento térmico de difusão;
- erf : função erro.

Neste caso, as condições iniciais e de contorno são dadas por:

1) para $t = 0$, $x > 0$, $C(x, 0) = C_0$

2) para $t > 0$, $x = 0$, $C(0, t) = C_s$

Considerando que o argumento da função erro é proporcional a x, temos:

$$\text{Arg erf} \left(\frac{C_s - C(x)}{C_s - C_0} \right) = \alpha x \quad (3.50)$$

A representação gráfica da equação (3.50) é uma reta cujo coeficiente angular é $\alpha = 1/(2\sqrt{Dt})$, que permite a determinação do coeficiente de difusão por meio da expressão:

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t} \quad (3.51)$$

Nesse caso, também, o valor de D pode ser obtido pelo ajustamento da solução da equação da difusão ao perfil de difusão obtido experimentalmente por regressão não-linear utilizando o Programa Computacional Origin.

3.6 – Mecanismos da difusão – Visão microscópica da difusão

Do ponto de vista atômico a difusão corresponde à migração de átomos de um sítio para outro na rede cristalina. Alguns dos possíveis mecanismos da difusão de átomos em uma rede cristalina são descritos a seguir (PHILIBERT, 1991):

- mecanismo lacunar;
- mecanismo intersticial (direto);
- mecanismo intersticial (indireto);
- mecanismo por troca direta;
- mecanismo de anel;
- mecanismo de cordão.

Aparentemente, o mecanismo mais simples é o de troca direta, onde átomos adjacentes saltam e trocam de posição mutuamente, havendo deslocamento de átomos nas proximidades do par envolvido. Entretanto, este mecanismo não acontece com frequência na prática e, portanto, não é considerado significativo no estudo da difusão em sólidos (HILL, 1982).

Outro mecanismo possível para a difusão em soluções sólidas substitucionais é o anel de Zener. Neste caso, supõe-se que as vibrações térmicas são suficientes para que alguns átomos, que formam um anel natural em um cristal, efetuem um salto simultâneo e síncrono, de maneira que cada átomo do anel avance uma posição ao redor do mesmo. Este mecanismo é considerado mais provável que o da troca direta, pois a distorção na rede durante o salto é menor, necessitando menor energia para o movimento (HILL, 1982).

Um importante mecanismo de difusão é o lacunar, que envolve o salto de um átomo de uma posição normal na rede cristalina para um sítio vago ou uma lacuna adjacente. Este movimento exige, obviamente, a presença de lacunas. A extensão segundo a qual a difusão pode ocorrer é uma função do número de defeitos presentes. Como os átomos em difusão e as lacunas trocam de posições, a difusão dos átomos em um sentido corresponde ao movimento das lacunas no sentido oposto (CALLISTER, 2002).

No mecanismo intersticial (direto) os átomos migram de uma posição intersticial para outra posição intersticial vizinha que está vazia. Uma variante deste mecanismo é o intersticial indireto (CALLISTER, 2002).

No mecanismo de cordão, os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando vários átomos de suas posições de equilíbrio (PHILIBERT, 1991). Estes mecanismos são mostrados esquematicamente na Figura 3.8.

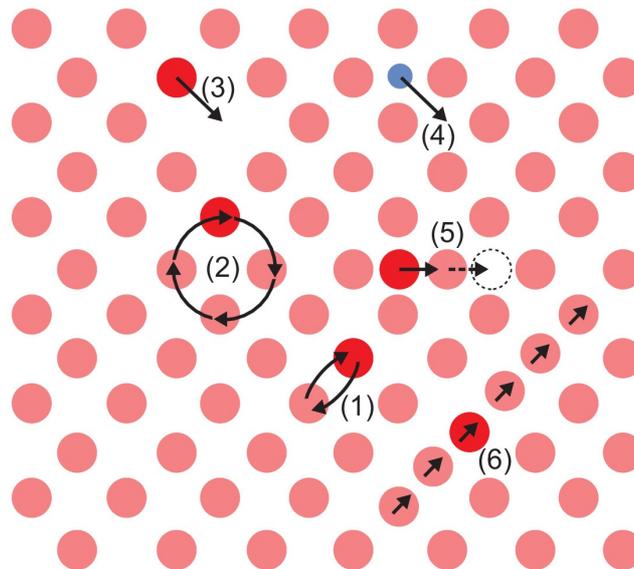


Figura 3.8 – Mecanismos de difusão: 1 – Troca direta; 2 – Anel; 3 – Lacunar; 4 – Intersticial direto; 5 – Intersticial indireto; 6 – Intersticial estendido ou Cordão (PHILIBERT, 1991).

3.6.1 – Descrição atomística da difusão

A difusão é conseqüência dos saltos dos átomos e/ou dos defeitos pontuais no sólido. Podemos relacionar o parâmetro (D) introduzido no item 3.5.2.1, denominado coeficiente de difusão do material, a quantidades físicas como distância (λ) e frequência de salto (Γ), que descrevem os processos elementares. Foi tomado, como exemplo, a relação entre D , λ e Γ , para o caso de um movimento aleatório na direção do eixo x de um cristal.

Considere um cristal que tem um gradiente de composição ao longo do eixo x e dois planos adjacentes da rede, P_1 e P_2 , separados de uma distância infinitesimal λ , como mostrado na Figura 3.9.

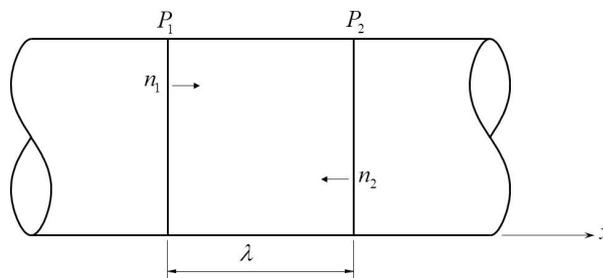


Figura 3.9 – Difusão unidimensional.

Os átomos podem saltar da direita para a esquerda e vice-versa, com distância de salto igual a λ ao longo do eixo x do cristal. Seja n_1 , a quantidade de átomos do soluto que se difunde por unidade de área no plano P_1 e n_2 , a quantidade de átomos do soluto que se difunde no plano P_2 . A frequência de salto (Γ) é o número médio de saltos por segundo realizado por um átomo de um plano. Supondo que a frequência do salto é a mesma em direções ortogonais do plano, metade deles saltará para a direita do plano P_1 e metade para a esquerda. De maneira similar os átomos saltarão do plano P_2 para o plano P_1 e o fluxo líquido de átomos entre os planos é dado por:

$$J = \frac{n_1 \Gamma}{2} - \frac{n_2 \Gamma}{2} \quad (3.52)$$

que pode ser escrito na forma:

$$J = \frac{1}{2} \lambda \Gamma \left(\frac{n_1}{\lambda} - \frac{n_2}{\lambda} \right) \quad (3.53)$$

onde n_1/λ e n_2/λ são as concentrações de átomos por volume C_1 e C_2 , respectivamente.

Então,

$$J = (1/2) \lambda \Gamma (C_1 - C_2) \quad (3.54)$$

Se a concentração C apresenta pequena variação com a composição no intervalo λ , vem:

$$\frac{(C_1 - C_2)}{\lambda} = - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.55)$$

Assim, o fluxo líquido de átomos é:

$$J = - \left(\frac{1}{2} \lambda^2 \Gamma \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.56)$$

A equação (3.56) é idêntica a 1ª Lei de Fick se a o coeficiente de difusão é dado pela expressão entre parênteses. Se os saltos ocorrem em três dimensões, este valor é multiplicado por 1/3. Em geral, para uma dada estrutura em um tratamento rigoroso pode-se escrever:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (3.57)$$

onde γ é um fator geométrico que depende da estrutura cristalina do material (PHILIBERT, 1991; CHIANG et al., 1997).

3.6.2 – Relação entre defeitos pontuais e difusão

É mostrado a seguir o papel dos defeitos pontuais na difusão considerando, a princípio, a difusão pelo mecanismo lacunar, onde cada salto atômico corresponde ao salto de uma lacuna no sentido oposto.

Se considerar o movimento de lacunas como aleatório, o coeficiente de difusão por este mecanismo é dado pela equação (3.57). Assim temos:

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (3.58)$$

onde Γ_v é a frequência de salto de lacuna (número de saltos por segundos).

As equações (3.57) e (3.58) mostram que a cada salto de uma lacuna corresponde ao salto de um átomo, porém suas frequências são diferentes. Como o salto de um átomo só ocorre se houver uma lacuna em sua vizinhança, a sua frequência é menor do que a de uma lacuna. Assim, temos:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (3.59)$$

onde Γ é a frequência de salto do átomo, Γ_v é a frequência de salto da lacuna e $[V]$ é a concentração de lacunas.

A concentração de lacunas na equação (3.59) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna na sua vizinhança. Substituindo a equação (3.59) na equação (3.57), que define o coeficiente de difusão, vem:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma_v [V]$$

ou

$$D = D_v [V] \quad (3.60)$$

A equação (3.60) mostra que o coeficiente de difusão é proporcional à concentração de lacunas, que neste caso é o defeito responsável pela difusão. Esta equação pode ser generalizada na forma:

$$D = D_d [d] \quad (3.61)$$

onde $[d]$ é a concentração do defeito responsável pela difusão, mostrando que o coeficiente de difusão é diretamente proporcional à concentração de defeitos.

Em experiências de difusão que utilizam traçador, a equação (3.61) deve ser ajustada, multiplicando-a por um fator f_d , denominado fator de correlação, que depende da estrutura do sólido e do mecanismo de difusão. Quando mais de um mecanismo contribui de maneira independente, e na mesma sub-rede, o coeficiente de difusão é dado pelo somatório das contribuições relativas a cada mecanismo.

3.6.3 – Influência da pressão parcial de oxigênio e da temperatura na difusão

É mostrado neste item que o coeficiente de difusão é função da temperatura e da pressão de oxigênio. Para isto, é tomado o mesmo mecanismo de difusão utilizado para descrever atomisticamente o fenômeno da difusão no item 3.4.1, ou seja, o mecanismo lacunar. Neste mecanismo, para um átomo saltar para uma lacuna é necessário que ele tenha energia suficiente para transpor a barreira de energia potencial, que é devida à influência de átomos vizinhos, Figura 3.10. Contudo, somente uma fração de átomos possui energia suficiente para vencer essa barreira. A probabilidade (P) de um átomo ter esta energia é dada por (CHIANG et al., 1997):

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.62)$$

onde ΔG_m é a energia livre de Gibbs de migração.

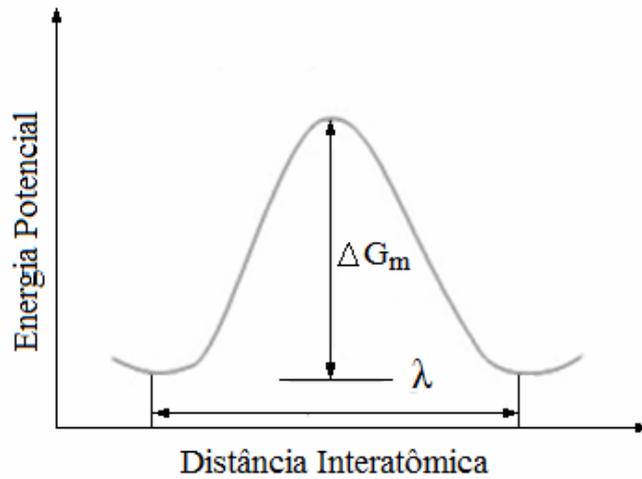


Figura 3.10 – Energia potencial associada ao salto de um átomo.

Considerando ν é a frequência de vibração de um átomo em torno da sua posição de equilíbrio, vizinha a uma lacuna, a frequência de salto de uma lacuna será:

$$\Gamma_v = \nu P \quad (3.63)$$

Substituindo a equação (3.62) em (3.63), vem:

$$\Gamma_v = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.64)$$

Substituindo a equação (3.64) na equação (3.58), temos:

$$D_v = \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.65)$$

Combinando as equações (3.65) e (3.60), temos:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [V] \quad (3.66)$$

Na equação (3.66), $[V]$ é a concentração de lacunas, porém esta equação pode ser generalizada para outros tipos de defeitos e escrita na forma:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)[d] \quad (3.67)$$

No item 3.4.2, a equação (3.31) mostra que a concentração de defeitos é função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. Substituindo a equação (3.31) em (3.67), vem:

$$D = A \gamma \lambda^2 \nu (P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.68)$$

Da termodinâmica, temos que:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3.69)$$

e

$$\Delta \tilde{G}_f = \Delta \tilde{H}_f - T \Delta \tilde{S}_f \quad (3.70)$$

Substituindo as equações (3.69) e (3.70) na equação (3.68) vem:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu A (p_{O_2})^n \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta \tilde{H}_f}{RT}\right) \quad (3.71)$$

onde:

- $\Delta \tilde{S}_f$: entropia de formação de defeitos;
- ΔS_m : entropia de migração de defeitos;
- $\Delta \tilde{H}_f$: entalpia de formação de defeitos;
- ΔH_m : entalpia de migração de defeitos.

Fazendo $D_0 = \gamma \lambda^2 v A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right)$, denominado fator pré-exponencial, e sendo $Q = \Delta \tilde{H}_f + \Delta \tilde{H}_m$ a energia de ativação, pode-se finalmente escrever:

$$D = D_0 (P_{O_2})^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.72)$$

onde n é um parâmetro adimensional característico de cada tipo e da carga do defeito.

A equação (3.72), denominada Equação de Arrhenius, mostra a dependência do coeficiente de difusão com a pressão de oxigênio e com a temperatura. Esta equação mostra, também, que o estudo de difusão em função dessas duas variáveis permite a caracterização de defeitos pontuais em óxidos.

Se o experimento for realizado a uma pressão de oxigênio fixa, pode-se escrever:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right) \quad (3.73)$$

3.7 – Difusão em contornos de grãos

A difusão em volume ocorre pelo transporte de íons via defeitos pontuais como lacunas e intersticiais, entretanto a difusão pode ocorrer também nos contornos de grãos ou na superfície livre do material, difusão superficial. Esses tipos de difusão têm importante papel em processos envolvendo rearranjo de materiais e seu conhecimento é fundamental no estudo de fenômenos como sinterização, corrosão, degradação de dispositivos eletrônicos, etc.

A difusão superficial, devido a movimentos atômicos rápidos, tem muita importância em vários fenômenos metalúrgicos. Porém a difusão em contornos de grãos é de interesse mais imediato, porque, quando o tamanho médio do grão na amostra é pequeno, a área dos contornos de grão chega a ser muitas vezes maior do que a da superfície, podendo ter maior influência nesse material. Espera-se que a difusão de íons e átomos em um determinado

material ocorra na ordem: $D_v < D_{CG} < D_s$ (MISHIN et al., 1999). A difusão em contornos de grãos pode provocar equívocos em medições de coeficientes de difusão em volume. Lobnig et al. (1992) determinaram a difusividade, em volume, do ferro e do níquel no Cr_2O_3 . Na verdade o que esses pesquisadores determinaram foram os coeficientes de difusão aparente ou efetivo (SABIONI et al., 2005; SABIONI et al., 2008).

A difusão em contornos de grãos não é sempre maior do que a difusão em volume. Estudos de difusão do alumínio e do oxigênio na alumina α , ($\alpha-Al_2O_3$), mostram que os coeficientes de difusão do alumínio são idênticos para amostras monocristalinas e amostras policristalinas, porém os coeficientes de difusão do oxigênio em amostras policristalinas são maiores do que em amostras monocristalinas. Esta diferença é atribuída ao aumento da difusão via contornos de grãos (YANAGIDA et al., 1996; NOGUEIRA, 2003). Por outro lado, a difusividade do oxigênio no UO_2 , entre 605 e 750°C, em volume e em contornos de grãos são similares, nas mesmas condições experimentais. Nesse caso, a difusão do oxigênio em volume é tão alta que pode ser comparada com a difusão em contornos de grãos (SABIONI et al., 2000).

Enfim, o aumento da difusão na ordem: $D_v < D_{CG} < D_s$, universalmente aplicável aos metais não é, necessariamente, verdadeiro para todos os cristais iônicos.

Na prática, quando é colocado o traçador sobre a superfície de uma amostra a ser analisada, é possível ter três possibilidades de difusão:

- Difusão através do grão (difusão em volume);
- Difusão ao longo dos contornos de grãos;
- Difusão superficial.

3.7.1 – Cinética de difusão em contornos de grãos

A difusão em contornos de grãos ocorre em três diferentes regimes cinéticos denominados (PHILIBERT, 1991): cinética do tipo A, cinética do tipo B e cinética do tipo C, conforme as condições definidas por Harrison (HARRISON, 1961).

3.7.1.1 – Cinética de difusão do tipo A

Neste regime de difusão os tempos de tratamento térmico são longos, os grãos são pequenos e/ ou os coeficientes de difusão, em volume, não muito menores que os coeficientes de difusão em contornos de grãos, de forma que a profundidade de penetração em volume é muito maior do que o tamanho médio dos grãos, como ilustrado na Figura 3.11.

A cinética de difusão do tipo A é definida conforme a seguinte condição de Harrison:

$$\sqrt{Dt} \gg \phi \quad (3.74)$$

onde:

- \sqrt{Dt} : deslocamento médio quadrático;
- D : coeficiente de difusão em volume;
- t : tempo de difusão;
- ϕ : diâmetro médio dos grãos.

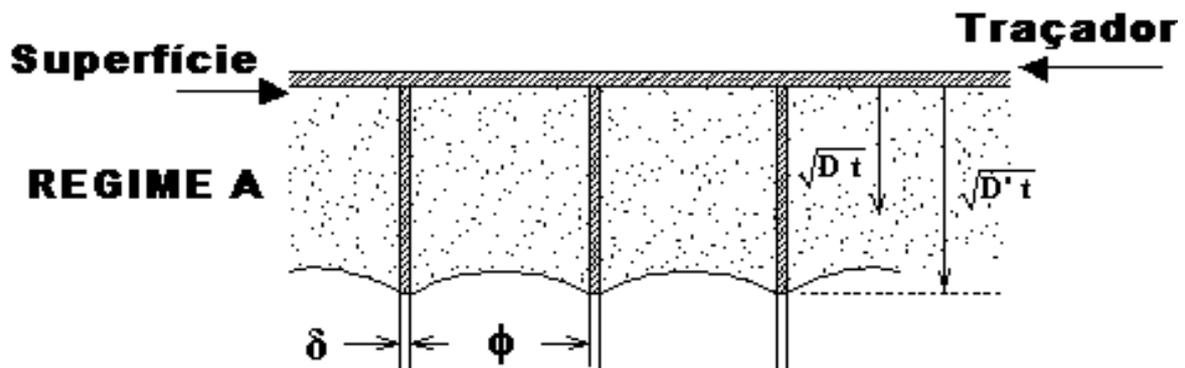


Figura 3.11 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo A.

Nesse caso, o perfil de concentração, normalmente, é uma gaussiana como acontece na difusão a partir de um filme fino. O coeficiente de difusão medido é, na verdade, o coeficiente de difusão efetivo (D^{ef}), que é uma ponderação entre os coeficientes de difusão em volume (D) e em contornos de grãos relacionados pela equação de Hart (HART, 1957), dada por:

$$D^{ef} = (1 - f)D + f D' \quad (3.75)$$

Na equação (3.75) o parâmetro f é a fração de sítios atômicos localizados nos contornos de grãos, definido por:

$$f = \frac{3\delta}{\phi} \quad (3.76)$$

onde:

- δ : largura do contorno de grão (1nm no caso de óxidos (Atkinson et al., 1981));
- ϕ : tamanho médio de grão.

3.7.1.2 – Cinética de difusão do tipo B

Este é o caso de maior interesse prático para o estudo de difusão em contornos de grãos, onde é possível determinar o produto $D' \delta$. Neste regime, há difusão simultânea em volume, partindo da superfície, difusão ao longo dos contornos de grãos e difusão lateral para dentro dos grãos, como mostrado na Figura 3.12.

A cinética do tipo B é definida conforme a seguinte condição de Harrison:

$$\delta \ll \sqrt{Dt} < \frac{\phi}{2} \quad (3.77)$$

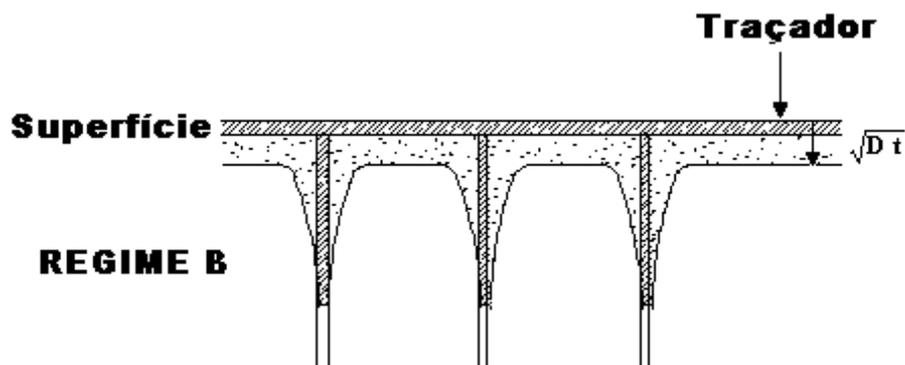


Figura 3.12 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo B.

3.7.1.3 – Cinética de difusão do tipo C

Este regime ocorre quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos de difusão em tempos muito curtos e/ou quando as espécies que se difundem apresentam coeficientes de difusão em volume desprezíveis, se comparados aos coeficientes de difusão em contornos de grãos, resultando em uma profundidade de penetração em volume muito menor que a largura do contorno de grão. Nesse caso, a difusão ocorre essencialmente nos contornos de grãos, Figura 3.13.

A cinética de difusão do tipo C é bastante interessante do ponto de vista prático, pois permite obter a medida direta do coeficiente de difusão intergranular D' e não o produto $D' \delta$, como acontece na cinética de difusão do tipo B. Quando realizada em confronto a experiências de difusão no regime cinético do tipo B, permite a determinação da largura do contorno de grão. Entretanto, este tipo de cinética de difusão corresponde a condições experimentais muito difíceis devido à baixa penetração em volume e também a baixa quantidade de traçador nos contornos de grãos.

A cinética de difusão do tipo C é definida pela condição de Harrison:

$$\sqrt{Dt} \ll \delta \quad (3.78)$$

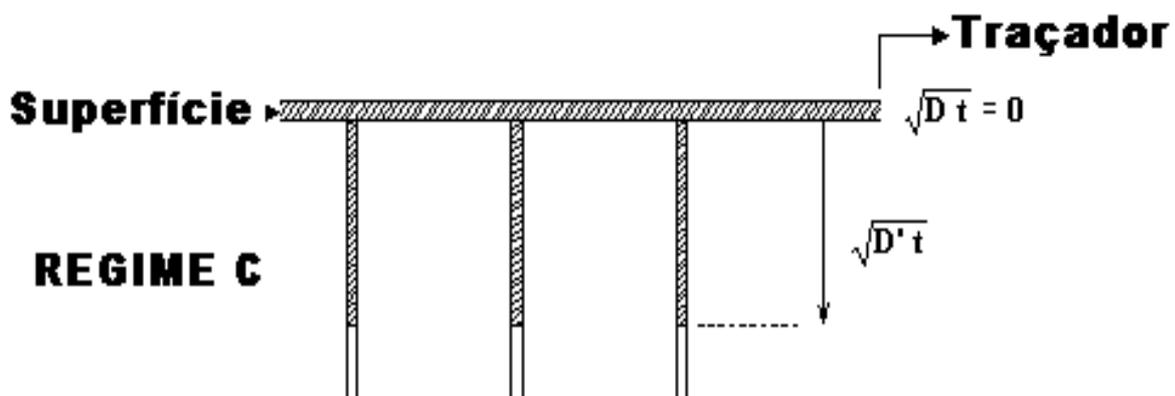


Figura 3.13 – Cinética de difusão em contornos de grãos do tipo C.

3.7.2 – Modelos matemáticos para determinar coeficientes de difusão intergranular

Muitos dos modelos que descrevem a difusão intergranular foram elaborados pelos pesquisadores Fisher (1951), Whipple (1954), Le Claire (1963) e Suzuoka (1964).

Devido à complexidade no tratamento matemático, é conveniente que os experimentos ocorram nas condições em que seja possível fazer algumas simplificações nas equações para obtenção dos valores dos coeficientes de difusão em contornos de grãos.

As expressões da concentração, $C(x, t)$, contêm três componentes:

- i) C_I devido à difusão em volume a partir da superfície;
- ii) C_{II} devido à difusão lateral em volume a partir do contorno de grão;
- iii) C_{III} devido à difusão no próprio contorno de grão.

Normalmente, a contribuição de C_{III} é desprezível. Após um longo período de difusão, além de uma determinada profundidade, C_I também passa a ser desprezível em relação a C_{II} . Portanto, levando-se em consideração o caso mais simples, podemos decompor o perfil de difusão em duas partes, que são as seguintes:

- Primeira parte: pequenas penetrações de onde se obtém (D) ou, (D_{ef}) no caso de amostras policristalinas com grãos pequenos;
- Segunda parte: grandes penetrações (cauda da curva de concentração *versus* profundidade), de onde se obtém o produto $(D' \delta)$.

No presente trabalho, foi utilizado o modelo de Le Claire para obter o produto $(D' \delta)$.

3.7.2.1 – Modelo de Le Claire para a cinética de difusão do tipo B

O modelo de Le Claire (LE CLAIRE, 1963) é uma simplificação do modelo de Whipple (WHIPPLE, 1954), tornando-o mais interessante do ponto de vista prático.

Na abordagem para cinética de difusão do tipo B, Le Claire introduz o parâmetro β que está diretamente relacionado com a forma do perfil de difusão. Este parâmetro pode ser calculado por meio da relação:

$$\beta = \frac{D' - D}{D} \cdot \frac{\delta}{2\sqrt{Dt}} \cong \frac{D'}{D} \cdot \frac{\delta}{2\sqrt{Dt}} \quad (3.79)$$

Para distinguir as concentrações C_I e C_{II} sobre o perfil de concentração, β tem que ser suficientemente grande e, de acordo com a teoria de Le Claire, essa condição é: $\beta > 10$.

O modelo apresentado por Le Claire possibilita a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos mediante a equação:

$$D' \delta = 0,661 \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.80)$$

onde:

$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)$ é o coeficiente angular da reta que se obtém do gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para grandes penetrações (cauda da curva) e o sinal negativo significa que o mesmo é decrescente.

3.7.3 – Influência do tamanho de grão na difusão

Quando se estuda a difusão em materiais policristalinos, é possível determinar as difusividades em volume e em contornos de grãos. Entretanto, em muitos casos, o que se mede na primeira parte do perfil de concentração como difusividade em volume é, na verdade, a difusividade efetiva ou aparente, resultado da superposição das difusividades em volume e em contornos de grãos.

Na equação (3.75), (HART, 1957), o parâmetro f mostra que quanto menor for o tamanho médio dos grãos, maior será a quantidade de contornos de grãos e também maior

será o valor de f . Como consequência, maior será a contribuição da difusão em contornos de grãos para a difusão efetiva.

3.8 – Propriedades do Cr_2O_3

3.8.1 – Estrutura

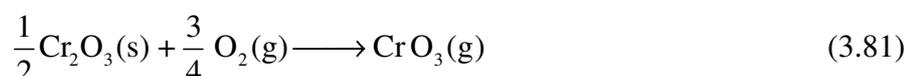
O Cr_2O_3 é um óxido muito importante do ponto de vista tecnológico por ser o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem na superfície dos aços inoxidáveis (ATKINSON, 1985; SABIONI et al., 2003) e outras ligas ricas em cromo resistentes a oxidação a alta temperatura (LI et al., 1997; ATKINSON, 1985). Este óxido, bem como o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , etc. têm a mesma estrutura do coríndon, no qual os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, com os cátions trivalentes ocupando dois terços dos sítios intersticiais octaédricos (GEMELLI, 2001).

A quantificação da não estequiometria no Cr_2O_3 foi estudada pela primeira vez no final da década de 60 onde foi constatado que o defeito majoritário é o excesso de oxigênio a uma fração de 0,06 por molécula de Cr_2O_3 (COJOCARU, 1968). Mais tarde, já em meados da década de 80, em trabalhos com Cr_2O_3 com 99,999% de pureza a 1100°C e pressão de oxigênio na faixa de 10 a 10^4 Pa, constataram como defeito majoritário, lacunas de cromo a uma concentração de 9×10^{-5} mol/mol de Cr_2O_3 (GRESKOVICH, 1984).

O desvio da estequiometria nesse óxido ainda não está totalmente esclarecido, porém sabe-se que é muito pequeno (HOSHINO e PETERSON, 1983; KOFSTAD, 1988).

A densidade teórica do Cr_2O_3 é 5,21g/mol (SAMSUNOV, 1982), a sua massa molecular é de 151,99g/mol e é o único óxido sólido formado por oxidação térmica do cromo (ATKINSON, 1985).

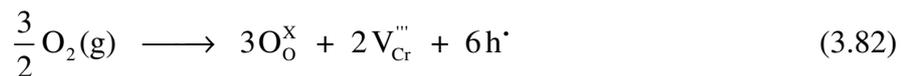
Experimentos com Cr_2O_3 a alta temperatura tornam-se limitados, pois acima de 1000°C, numa atmosfera oxidante, o cromo evapora na forma de CrO_3 segundo a reação (SABIONI et al., 1992d; SABIONI et al., 2005):



3.8.2 – Defeitos pontuais no Cr₂O₃

O Cr₂O₃ pode se comportar como um semicondutor do tipo n ou do tipo p, dependendo da temperatura e da pressão de oxigênio (SABIONI et al., 1992a). Os defeitos pontuais majoritários na sub-rede catiônica podem ser lacunas de cromo triplamente ionizado negativamente, à alta pressão de oxigênio, ou cromo intersticial triplamente ionizado positivamente, à baixa pressão de oxigênio.

O Cr₂O₃ é considerado um semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio, tendo defeito majoritário lacunas de cromo com carga efetiva -3 (HAY et al., 1970; ATKINSON et al., 1985; SABIONI et al., 1992a). Utilizando a notação de Kröger e Vink (1956), a formação desses defeitos na sub-rede catiônica do Cr₂O₃, pode ser descrita pela reação:



A condição de neutralidade elétrica da equação (3.82) é dada por:

$$3[\text{V}_\text{Cr}'''] = [\text{h}^\cdot] \quad (3.83)$$

portanto a constante de equilíbrio, obtida pela lei de ação das massas, é:

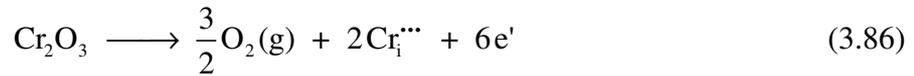
$$K_1 = [\text{V}_\text{Cr}''']^2 [\text{h}^\cdot]^6 (\text{P}_{\text{O}_2})^{-3/2} \quad (3.84)$$

Substituindo a condição de neutralidade elétrica em (3.84), conclui-se que:

$$[\text{V}_\text{Cr}'''] = 3^{-3/4} (k_1)^{1/8} (\text{P}_{\text{O}_2})^{3/16} \quad (3.85)$$

ou seja, a concentração de lacunas na sub-rede catiônica do Cr₂O₃ é proporcional à pressão de oxigênio elevado ao expoente 3/16.

O Cr_2O_3 é considerado um semicondutor do tipo n, a baixas pressões de oxigênio, tendo como defeito majoritário o cromo intersticial com carga efetiva +3 (ATKINSON et al., 1985; SABIONI et al., 1992a). A formação desses defeitos na sub-rede catiônica do Cr_2O_3 pode ser descrita pela reação:



e de maneira análoga pode-se mostrar que:

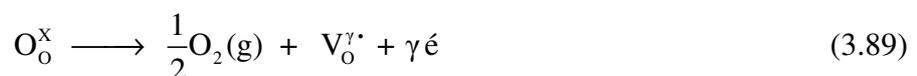
$$[\text{Cr}_i^{\delta\delta\delta}] = 3^{-3/4} (k_2)^{1/8} (P_{\text{O}_2})^{-3/16} \quad (3.87)$$

ou seja, a concentração de cromo intersticial é proporcional à pressão de oxigênio elevado ao expoente $-3/16$.

As expressões (3.85) e (3.87) mostram a dependência da concentração de dois tipos de defeitos pontuais na sub-rede do cromo com a pressão de oxigênio.

Por outro lado, os defeitos pontuais majoritários na sub-rede do oxigênio podem ser oxigênio intersticial, duplamente carregado negativamente, a altas pressões de oxigênio ou lacuna de oxigênio, duplamente carregada positivamente, a baixas pressões de oxigênio, fazendo com que o Cr_2O_3 se comporte, respectivamente, como um semicondutor do tipo p ou do tipo n, como será visto a seguir.

A formação de defeitos pontuais na sub-rede do oxigênio no Cr_2O_3 pode ser descrita genericamente pelas seguintes reações (SABIONI et al., 1992a):



onde δ e γ são, respectivamente, os graus de ionização do oxigênio intersticial e das lacunas de oxigênio referentes às reações (3.88) e (3.89).

Considerando somente a ionização máxima do oxigênio na sub-rede do oxigênio, $\delta = 2$, a equação (3.88) pode ser reescrita na forma:



A condição de neutralidade elétrica da equação (3.90) é:

$$2[O_i''] = [h^\cdot] \quad (3.91)$$

Portanto a constante de equilíbrio, obtida pela lei de ação das massas, é dada por:

$$K_3 = [O_i''] [h^\cdot]^2 (P_{O_2})^{-1/2} \quad (3.92)$$

que resulta em:

$$[O_i''] = 4^{-1/3} (k_3)^{1/3} (P_{O_2})^{1/6} \quad (3.93)$$

ou seja, a concentração de oxigênio intersticial na sub-rede do oxigênio é proporcional à pressão de oxigênio elevado ao expoente 1/6 e o Cr_2O_3 se comporta como um semicondutor do tipo p a altas pressões de oxigênio.

Considerando somente a ionização máxima do oxigênio na sub-rede do oxigênio, $\gamma = 2$, a reação (3.89) pode ser reescrita na forma:



e de maneira análoga pode-se mostrar que:

$$[V_o^{..}] = 4^{-1/3} (k_4)^{1/3} (P_{O_2})^{-1/6} \quad (3.95)$$

ou seja, a concentração de lacunas de oxigênio na sub-rede do oxigênio é proporcional à pressão de oxigênio elevado ao expoente $-1/6$ e o Cr_2O_3 comporta-se como um semiconductor do tipo n a baixas pressões de oxigênio.

Para descrever a estrutura de defeitos pontuais do óxido de cromo devem ser considerados os mecanismos de formação desses defeitos que dependem da temperatura, da pressão de oxigênio e também da presença de impurezas. Um estudo detalhado da formação de diferentes tipos de defeitos nesse óxido, puro ou dopado, foi desenvolvido em (SABIONI et al., 1992a) onde são consideradas diversas possibilidades de grau de ionização e, como consequência, diversas condições de eletro neutralidade. O resultado desse estudo é mostrado na Tabela 3.2.

Trabalhos realizados por Sabioni e colaboradores (SABIONI et al., 1992a; SABIONI et al., 1992b; SABIONI et al., 1992c) sobre a autodifusão do oxigênio e do cromo em amostras de Cr_2O_3 monocristalino com 99,9% de pureza, preparado por Fusão a Chama e a autodifusão do oxigênio em amostras de Cr_2O_3 policristalinas preparadas por *Hot - Pressing* (HP), utilizando pó de elevada pureza (impureza menor que 100ppm), em função da pressão de oxigênio, indicaram que a autodifusão desses dois elementos no Cr_2O_3 não varia com a pressão de oxigênio.

No caso da difusão no Cr_2O_3 monocristalino os resultados foram interpretados considerando que as difusões ocorrem em regime extrínseco devido às impurezas contidas nas amostras. Da mesma forma, para a difusão do oxigênio no Cr_2O_3 policristalino, apesar do elevado grau de pureza do pó para o preparo das amostras, os autores não observaram efeito da variação da pressão de oxigênio sobre a difusão do oxigênio nos contornos de grãos, na ampla faixa de pressão estudada. Sugeriram que a autodifusão do oxigênio, em contornos de grãos, também ocorre por um mecanismo extrínseco, devido à segregação de impurezas.

Tabela 3.2 – Valores de n possíveis para o Cr_2O_3 , em diferentes condições de neutralidade elétrica (SABIONI et al., 1992a).

Neutralidade Elétrica	Defeitos pontuais na subrede de Cr		Defeitos pontuais na subrede de Oxigênio				Defeitos Eletrônicos		Comportamento elétrico esperado
	$(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet})$	$(Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})$	(O_i^{\cdot})	$(O_i^{\cdot\cdot})$	(V_o^{\cdot})	$(V_o^{\bullet\bullet})$	(e^{\cdot})	(h^{\bullet})	
(1) $(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}) = (Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(2) $3(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}) = 2(V_o^{\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(2') $3(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}) = (V_o^{\cdot})$	-3/16	3/16	3/16	-1/8	-3/16	1/8	-5/16	5/16	iônico intrínseco
(3) $(O_i^{\cdot}) = (V_o^{\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(3') $(O_i^{\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico intrínseco
(3'') $2(O_i^{\cdot\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	-1/4	1/4	1/6	1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	iônico intrínseco
(3''') $(O_i^{\cdot}) = 2(V_o^{\bullet\bullet})$	-1/4	1/4	1/6	-1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	iônico intrínseco
(4) $(e^{\cdot}) = (h^{\bullet})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor intrínseco
(5) $(h^{\bullet}) = 3(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet})$	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo p
(6) $(e^{\cdot}) = 3(Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})$	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo n
(7) $(e^{\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	semicondutor tipo n
(7') $(e^{\cdot}) = 2(V_o^{\bullet\bullet})$	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo n
(8) $(h^{\bullet}) = (O_i^{\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	semicondutor tipo p
(8') $(h^{\bullet}) = 2(O_i^{\cdot\cdot})$	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo p
(9) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = (e^{\cdot})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(10) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = (h^{\bullet})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(11) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = 3(V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(12) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = 3(Cr_i^{\bullet\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = 2(O_i^{\cdot\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13') $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = (O_i^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico extrínseco
(14) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = 2(V_o^{\bullet\bullet})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(14') $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = (V_o^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico extrínseco

3.8.3 – Defeitos pontuais e difusão no Cr_2O_3

A concentração de defeitos pontuais em óxidos não estequiométricos pode ser expressa em função da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), e da temperatura (T), como já visto no item 3.4.2, onde foi mostrada a relação entre a concentração de defeitos e a pressão de oxigênio elevada ao parâmetro adimensional n , Equação 3.31. No item 3.6.2, foi mostrado na Equação 3.61 (p.34) que o coeficiente de difusão é proporcional à concentração de defeitos. Então, para uma determinada temperatura, tem-se que o coeficiente de difusão é proporcional à pressão de oxigênio elevada a n . Portanto, por meio do gráfico $\log D$ versus $\log P_{\text{O}_2}$, determina-se o valor de n e as informações a respeito do tipo de defeito pontual.

Entretanto, no caso da autodifusão no Cr_2O_3 , se este óxido não for puro, como acontece em filmes formados por oxidação nas superfícies de aços inoxidáveis, a difusão poderá ocorrer em regime extrínseco e o valor de n é igual a zero (SABIONI et al., 2013).

3.8.4 – Relação entre oxidação e difusão – Teoria de Wagner

A cinética de oxidação a alta temperatura de ligas formadoras de óxido de cromo tem sido descrita pela Teoria de Wagner (WAGNER, 1951; KOFSTAD, 1988). Essa teoria relaciona a constante de oxidação parabólica, k_c , expressa em cm^2/s , como já descrito pela Equação 3.7 (p.10), aos coeficientes de difusão de espécies atômicas que garantem o crescimento do filme de óxido por meio da equação (HUNTZ, 1996):

$$k_c (\text{cm}^2 / \text{s}) = \int_{P_{\text{O}_2}(i)}^{P_{\text{O}_2}(e)} (1,5D_{\text{Cr}}^{\text{ef}} + D_{\text{O}}^{\text{ef}}) d \ln P_{\text{O}_2} \quad (3.96)$$

onde:

- $P_{\text{O}_2}(i)$: pressão parcial de oxigênio na interface metal / óxido;
- $P_{\text{O}_2}(e)$: pressão parcial de oxigênio na interface óxido / gás;
- $D_{\text{Cr}}^{\text{ef}}$: coeficiente de difusão efetivo do cromo;
- D_{O}^{ef} : coeficiente de difusão efetivo do oxigênio.

3.9 – Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS)

3.9.1 – Introdução

As análises de perfis de difusão de isótopos estáveis são realizadas utilizando técnicas de análise de superfícies, tais como RBS, Reações Nucleares e Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), dentre outras. Neste trabalho foi utilizada a técnica SIMS, por ser moderna no estudo de difusão em sólidos e por ser a única que tem desempenho comparável à dos radiotraçadores utilizadas para estudo de autodifusão de elementos que não apresentam isótopos radioativos (SABIONI et al., 1996).

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ions Mass Spectrometry – SIMS) é baseada na análise dos íons secundários ejetados de um sólido irradiado com um feixe iônico primário de energia entre 0,5 e 10keV (GEMELLI, 2001).

Algumas características desta técnica são (SABIONI et al., 1996):

- capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica;
- o limite de detecção varia de ppm a ppb;
- é uma técnica de análise isotópica;
- resolução em profundidade: 1nm ;
- resolução lateral: 1 μ m .

Estas características possibilitam que a técnica SIMS seja utilizada em medidas de coeficientes de difusão tão pequenos quanto $10^{-19}\text{cm}^2/\text{s}$ (SABIONI et al., 1996). Exemplo disso é a sua utilização no estudo de mecanismos de difusão responsáveis pelo crescimento de filmes de óxido, utilizando os isótopos como traçadores para identificar as partículas que se difundem (GEMELLI, 2001).

3.9.2 – Princípio de funcionamento e instrumentação

A técnica SIMS consiste em bombardear a superfície da amostra com íons primários de alguns keV. Estes íons penetram no sólido e entram em colisão com os átomos localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra, que entram em movimento dando início a colisões em cascata com os átomos vizinhos. Este fenômeno pode modificar a posição dos

átomos na rede cristalina, transformando uma fina camada da superfície numa estrutura amorfa. Nesta etapa, certa quantidade de átomos adquire energia e abandonam o sólido, onde ocorre a ejeção de espécies atômicas isoladas, de íons e de agregados atômicos por um processo denominado *sputtering*. Algumas dessas partículas são ionizadas em forma de íons positivos ou íons negativos, denominados íons secundários, e correspondem a cerca de 1% do total de matéria emitida pela amostra (GEMELLI, 2001). A Espectrometria de Massa de Íons Secundários analisa esses íons e fornece informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra.

Na Figura 3.14 é mostrado o esquema de um aparelho SIMS CAMECA 5F, que tem como componentes básicos (SABIONI et al., 1996):

- um canhão de íons primários (Ar^+ , O^- , O_2^+ , Cs^+ , etc.), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a 1 μm mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada;
- uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência de íons secundários;
- um espectrômetro de massa com setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação das espécies elementares e moleculares de mesma massa. A resolução em massa R , que indica a capacidade do aparelho distinguir duas massas m_1 e m_2 e que se escreve sob a forma $R = m/(m_1 - m_2)$, sendo $m = (m_1 + m_2)/2$, pode ser ajustado para valores entre 200 e 10000 ou mais;
- um sistema de detecção e de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons).

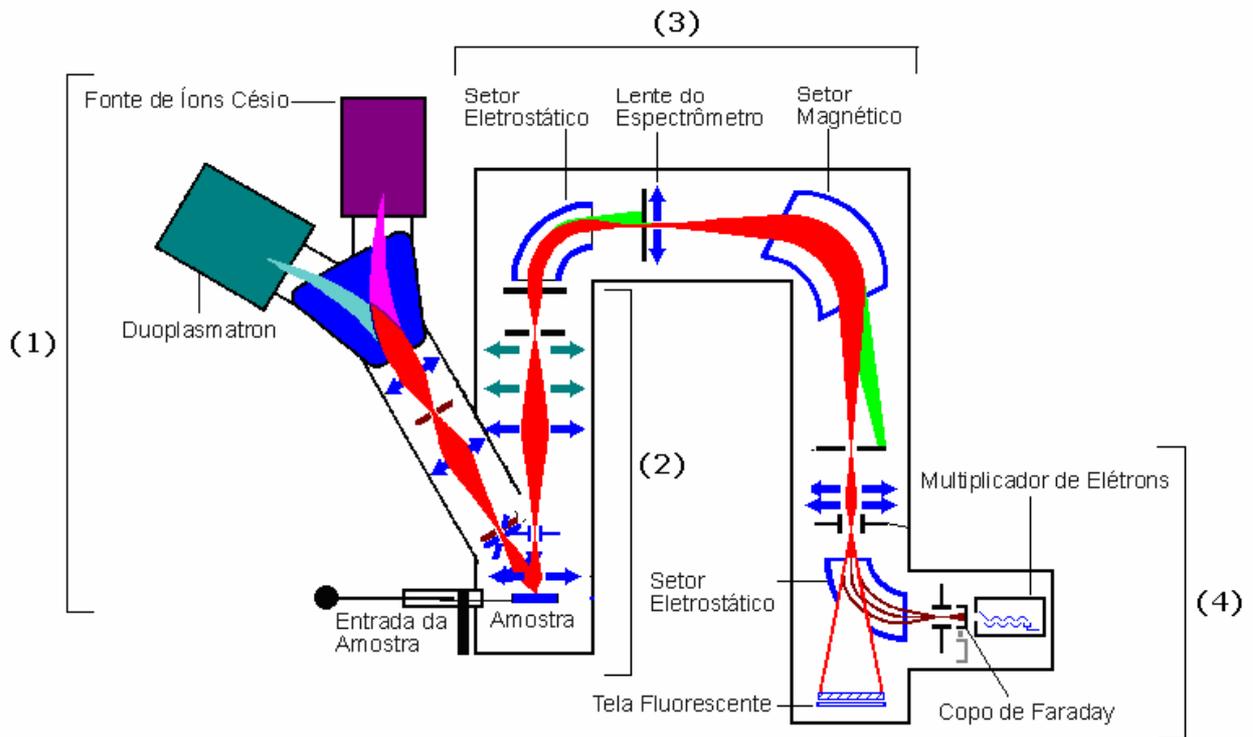


Figura 3.14 – Esquema de um SIMS CAMECA 5F (DANIEL, 2009).

3.9.3 – Medidas de perfis de difusão em profundidade

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe de íons primários sobre a superfície da amostra de forma contínua, provocando a erosão de uma pequena área, que pode ser de $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$, como no caso do presente estudo, denominada cratera.

Durante a análise SIMS, a intensidade iônica secundária $I(A_i^{\pm})$ de cada isótopo analisado é registrada de modo seqüencial em intervalos de tempos regulares. A contagem dos íons é feita considerando somente aqueles oriundos da região central da cratera. Este procedimento evita que material erodido das bordas da cratera seja analisado (SABIONI et al., 1996). No caso do presente trabalho foi tomado uma zona de $62\mu\text{m}$ de diâmetro.

Na Figura 3.15 (a) é mostrado um espectro SIMS obtido sobre o óxido Cr_2O_3 , onde estão registrados os sinais correspondentes aos isótopos naturais do cromo (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr e ^{54}Cr) e o sinal relativo ao isótopo ^{16}O . Essa análise mostra o perfil de difusão do traçador ^{54}Cr a partir de um filme espesso desse isótopo (SABIONI et al., 1996).

Na Figura 3.15 (b) é mostrada uma cratera típica provocada na superfície da amostra durante a análise SIMS. A profundidade dessa cratera pode ser determinada por meio de perfilômetros ou de microscópios interferométricos (SABIONI et al., 1996).

A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias é feita multiplicando-a pela taxa de erosão, dada pela razão entre a profundidade da cratera e o tempo de análise, considerando constante a taxa de erosão.

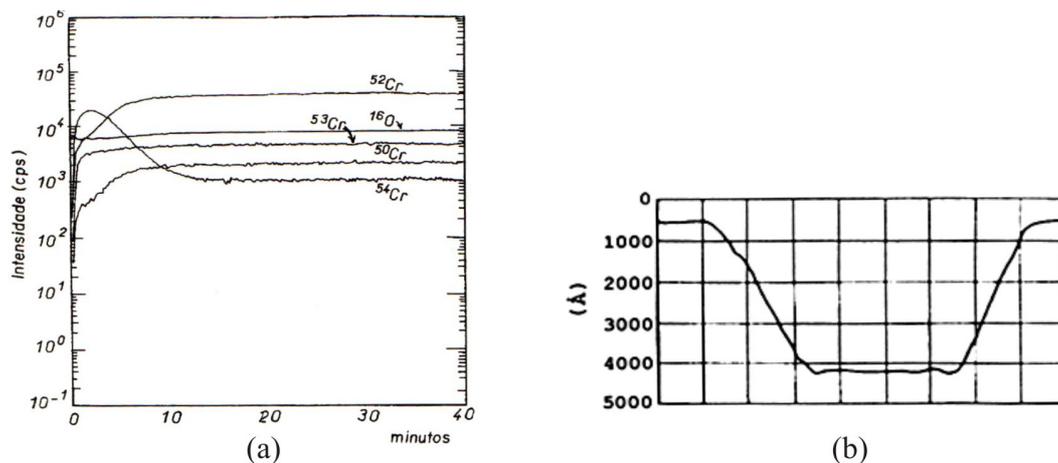


Figura 3.15 – (a) Espectro SIMS obtido sobre uma amostra de Cr_2O_3 ; (b) Perfil de uma cratera formada sobre a superfície de uma amostra de Cr_2O_3 (SABIONI et al., 1996).

3.9.4 – Análise quantitativa dos perfis de concentração em estudos de difusão

Consideremos um sólido AM para a qual se deseja estudar a difusão de um elemento poli-isotópico e sejam A_i , A_j e A_k , os isótopos naturais do elemento A e A_i o isótopo utilizado como traçador. A concentração do isótopo A_i é dada por:

$$C(A_i^\pm) = \frac{I(A_i^\pm)}{I(A_i^\pm) + I(A_j^\pm) + I(A_k^\pm)} \quad (3.97)$$

onde $I(A_i^\pm)$ representa o sinal iônico de cada isótopo de A, $I(A_j^\pm)$ representa o isótopo j do elemento A e assim sucessivamente, de acordo com os isótopos levados em consideração. A expressão (3.97) é tal que vale a relação $\lim_{x \rightarrow \infty} C(A_i) = C_\infty$, onde C_∞ é a concentração de A_i a

grandes profundidades, ou seja, a sua abundância natural. Esta expressão é um fator de calibração da equação (3.97) e para estabelecer o perfil de difusão em profundidade é necessário subtrair a abundância natural do isótopo A_i , ou seja, subtrair C_∞ de $C(A_i)$.

3.10 – Estudos recentes sobre a difusão do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos crescidos sobre ligas Fe-Cr e em óxido de cromo

Na literatura não existem dados sobre a difusão do oxigênio em filme de óxido de cromo formado por oxidação térmica sobre a liga Fe-15%Cr. A difusividade do oxigênio tem sido medida em óxido de cromo sintético em amostra monocristalina de alta pureza, por Sabioni et al. (1992b) e em amostras formadas por três ou quatro grãos porosos obtidas de policristais de Cr_2O_3 por Hagel (1965).

Trabalhos de difusão do oxigênio foram realizados também em amostras policristalinas maciças de Cr_2O_3 por King and Park (1988) e por Sabioni et al. (1992c). Entretanto, esses estudos de difusão foram realizados em temperaturas muito altas, maior do que $1100^\circ C$, o que impede uma comparação direta com os resultados do presente trabalho.

Apesar da sua importância para o entendimento do fenômeno da oxidação, estudos sobre a difusão de oxigênio em filmes de óxidos crescidos por oxidação térmica na superfície de ligas Fe-Cr têm sido realizados somente nos últimos anos por Horita et al. (2004), Sabioni et al. (2012a) e Sabioni et al. (2012b).

Nesses dois últimos trabalhos, foram medidas as difusividades do oxigênio em filmes de óxidos crescidos nas superfícies dos aços inoxidáveis AISI 304 (austenítico) e AISI 439 (ferrítico), na faixa de temperatura entre 750 e $900^\circ C$ em atmosfera de $Ar + 21\%^{18}O_2$. Os perfis de difusão foram analisados por SIMS e os valores encontrados são da ordem de 10^{-15} - 10^{-16} , 10^{-17} - 10^{-19} e 10^{-12} - $10^{-14} cm^2/s$ para coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos respectivamente, no caso do aço AISI 304. Para a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, os coeficientes de difusão efetivos são da ordem de 10^{-14} - 10^{-16} e os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos da ordem de 10^{-16} - 10^{-19} e 10^{-11} - $10^{-14} cm^2/s$, respectivamente.

Horita et al. (2004), também estudaram a difusão do oxigênio, porém em filme de óxidos crescidos sobre a liga Fe-22Cr. Os experimentos foram realizados a 800°C sob uma pressão parcial de oxigênio de 10^4 Pa. Os coeficientes de difusão desse trabalho foram determinados somente na parte inicial dos perfis de difusão, que deveria corresponder aos coeficientes de difusão efetivos ou em volume.

Os resultados de difusão encontrados por Horita et al. (2004) são tão altos que chegam a ser até maiores do que os valores encontrados para difusão em contornos de grãos em filmes crescidos sobre os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439. Horita et al. (2004) não encontraram uma explicação para coeficientes de difusão efetivos ou em volume dessa magnitude, entre $3,1 \times 10^{-12}$ e $5,4 \times 10^{-12}$ cm²/s. Esses coeficientes de difusão são inadequados para descrever a taxa de oxidação da liga estudada, que é ordem de 10^{-14} cm²/s.

Estudos sobre a difusão do cromo em óxidos de cromo também têm sido realizados por diversos pesquisadores como Sabioni et al. (1992a) e Hagel and Saybolt. (1961) em que foram utilizadas amostras de Cr₂O₃ monocristalinas e policristalinas sintéticas, porém a temperaturas também muito altas, entre 1050 e 1570°C, o que impossibilita a comparação direta com os resultados do presente trabalho. Os resultados desses trabalhos prévios foram revisados em (KOFSTAD, 1995; TSAI et al., 1996; CHEVALIER, 2009; HÖLLSTROM, 2013).

Um importante estudo sobre a difusão do cromo em filmes de óxido crescidos na superfície de ligas Fe-Cr foi realizado por Lobnig et al. (1992). Nesse trabalho, foram determinados os coeficientes de difusão do cromo em volume e em contornos de grãos em filmes de óxidos crescidos sobre as ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni, a 900°C e pressão de oxigênio próxima à do equilíbrio Cr₂O₃/Cr.

Os coeficientes de difusão encontrados por Lobnig et al. (1992) foram da ordem de 10^{-14} - 10^{-15} cm²/s para a difusão em volume e da ordem de 10^{-10} - 10^{-11} cm²/s para a difusão em contornos de grãos, nos filmes formados sobre a liga Fe-20Cr-12Ni. Os coeficientes de difusão desse cátion no filme crescido sobre a liga Fe-20%Cr foram ainda maiores, sendo $1,0 \times 10^{-14}$ cm²/s para a difusão em volume e $1,0 \times 10^{-9}$ cm²/s para a difusão em contornos de grãos.

Recentemente, foram realizados relevantes estudos sobre difusão do cromo em filmes de óxidos formados sobre ligas comerciais por Sabioni et al. (2012c) e Sabioni et al. (2013). Nesses estudos foram determinados os coeficientes de difusão do cromo (efetivos, em volume e em contornos de grãos) em filmes de óxidos formados termicamente sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304, entre 750 e 850°C, e sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439, entre 750 e 900°C, sob pressão parcial de oxigênio igual a $2,1 \times 10^4$ Pa. Os resultados mostraram que os coeficientes de difusão do cromo são menores do que os do oxigênio. Concluíram que a difusividade do oxigênio é mais importante do que a do cromo no processo de crescimento do filme de óxido na superfície desse aço.

Estudos sobre a difusão do ferro em filmes de óxido de cromo crescidos sobre ligas Fe-Cr são também escassos na literatura. Dentre os poucos que existem está o realizado por Lobnig et al. (1992), em que foram determinados os coeficientes de difusão do ferro em filmes de óxido de cromo crescidos termicamente sobre as ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni, a 900°C e pressão parcial de oxigênio próxima a do equilíbrio $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$. Encontraram coeficientes de difusão do ferro, em volume, da ordem de $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ e em contornos de grãos da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para os filmes crescidos sobre a liga Fe-20Cr-12Ni.

Os coeficientes de difusão do ferro em filmes crescidos sobre a liga Fe-20Cr foram cerca de uma ordem de grandeza maiores do que na liga Fe-20Cr-12Ni, para a difusão tanto em volume como em contornos de grãos.

Outro trabalho importante, sobre a difusão do ferro, foi desenvolvido por Sabioni et al. (2005), onde foram medidas as difusividades do ferro em amostras de Cr_2O_3 policristalinas maciças obtidas por *Hot-pressing* (HP), entre 740 e 1100°C, e em filmes de Cr_2O_3 crescidos por oxidação térmica sobre a liga Ni-30%Cr, entre 720 e 900°C, a uma pressão de oxigênio igual a 10 Pa, sendo que um dos experimentos a 1000°C foi realizado a 10^5 Pa. Não foi observada influência da pressão de oxigênio na difusividade.

Os valores encontrados para a difusão em filmes são da ordem de $10^{-15} - 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, $10^{-17} - 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $10^{-12} - 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ para os coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos, respectivamente. Para os experimentos realizados nas amostras

policristalinas, os coeficientes de difusão do ferro são da ordem de 10^{-16} - 10^{-18} cm^2/s para a difusão em volume e da ordem de 10^{-10} - 10^{-13} cm^2/s para difusão em contornos de grãos.

A difusão do ferro em filme de óxidos formado sobre liga Fe-Cr foi estudada também por (RAMOS, 2014), entre 750 e 900°C, em atmosfera de ar sintético. Nesse estudo o filme de óxidos foi crescido por oxidação térmica sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304 e os resultados para difusão em volume foram da ordem de 10^{-17} cm^2/s enquanto que para difusão efetiva e em contornos de grãos os resultados foram, respectivamente, da ordem de 10^{-15} cm^2/s e 10^{-13} - 10^{-12} cm^2/s .

Tsai et al. (1996), realizaram estudos da difusão do cromo e do oxigênio em filmes de Cr_2O_3 formados pela oxidação da liga Ni-30%Cr. Os experimentos de oxidação foram realizados a 800 e 900°C em diferentes pressões de oxigênio: 0,25atm, 1atm e 2atm. A cinética de crescimento do filme obedeceu à lei parabólica. Observaram que o valor da constante de oxidação parabólica, k_c , aumenta com o aumento da pressão de oxigênio. Concluíram que o filme de óxido comporta-se como um semicondutor do tipo p. Sugeriram que os principais defeitos são: oxigênio intersticial, O_i'' , lacuna de cromo, V_{Cr}''' , ou ambos.

Os experimentos de difusão do cromo e do oxigênio foram realizados a 800°C e 900°C, porém a 0,1atm de oxigênio. Utilizando a Teoria de Wagner, levando em conta que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio variam com a pressão de oxigênio, calcularam os valores da constante de oxidação parabólica (k_c^*) a 800 e 900°C, e verificaram que são similares àqueles determinados experimentalmente.

3.11 – Estudo prévio sobre a cinética de oxidação da liga Fe-15%Cr

Contribuições relevantes para o estudo de oxidação a alta temperatura e que são partes de um projeto mais amplo “Estudo da difusão do oxigênio e de cátions em filmes de espinélios formados pela oxidação térmica de ligas metálicas, e aplicação dos resultados em simulação computacional do desempenho de ligas metálicas a altas temperaturas”, no qual o presente trabalho também está inserido foram realizadas na UFOP / REDEMAT. Trata-se dos

trabalhos realizados por Carneiro et al., (2010) e Carneiro (2011), onde se utilizaram amostras de ligas Fe-Cr da mesma batelada de amostras da presente tese.

Nessa pesquisa, ligas modelo, Fe-x%Cr de alto grau de pureza, elaboradas no *Max-Planck Institute fuer Eisenforschung (MPIE), Düsseldorf/ Alemanha*, foram oxidadas em atmosfera de ar sintético entre 700 e 850°C. As amostras com, teores de 1,5%; 5%, 10% e 15% de cromo (% em peso), recebidas em forma de pequenos lingotes, foram cortadas nas dimensões 10mm x 10mm x 0,6mm, lixadas com carbetto de silício, SiC, de granas 1000 e 1200 e polidas com pasta de diamante de granulometrias de 3 e 1µm.

Os experimentos de oxidação foram realizados utilizando-se uma termobalança SETARAM TGDTA92 com sensibilidade 1µg. As cinéticas de crescimento dos filmes foram determinadas pelas medidas do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação. As ligas Fe-1,5%Cr e Fe-5%Cr, oxidadas a 700°C durante duas horas e cinco horas, respectivamente, apresentaram taxas de oxidação similares, que foram cerca de cinco ordens de grandeza maiores do que as taxas de oxidação das ligas Fe-10%Cr e Fe-15%Cr.

Diversas técnicas de análise como MEV, EDS, DRX e SIMS foram utilizadas para caracterizar os filmes formados. A liga Fe-1,5%Cr apresentou uma cinética aproximadamente parabólica e a camada óxidos formada é espessa, porosa, pouco aderente ao substrato e, constituída, majoritariamente, por FeO e Fe₂O₃.

A liga Fe-5%Cr apresentou uma cinética de oxidação que obedece a uma lei parabólica e a camada de óxidos formada é constituída, majoritariamente, por Fe₂O₃.

A liga Fe-10%Cr, oxidada durante 48 horas, apresentou algum desvio da lei parabólica a 750 e 800°C e, a 850°C a cinética de oxidação ocorreu em dois estágios distintos. Os filmes formados são íntegros, contínuos e constituídos majoritariamente por Cr₂O₃, exceto a 850°C, temperatura na qual ocorreu alguma descamação da superfície oxidada e as análises indicaram a presença majoritária do Fe₂O₃.

A liga Fe-15%Cr oxidada durante 48 horas, apresentou comportamento parabólico único em toda a faixa de temperatura estudada. Análises por Espectrometria de Energia Dispersiva no filme de óxidos formado sobre a liga registraram a presença majoritária de cromo e ferro e as análises por Difração de Raios X com ângulo de incidência rasante (XRD) mostraram que esse filme é constituído majoritariamente por Cr₂O₃. Nesse material foram também realizadas análises por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), onde

foi confirmado que o cromo é o elemento majoritário e que existe também a presença do ferro em menor quantidade.

A liga Fe-10%Cr apresentou resistência à oxidação comparável à da liga Fe-15%Cr até cerca de 800°C, acima dessa temperatura sua resistência diminui, possivelmente devido à descamação do filme formado no início do processo.

Das quatro ligas estudadas, somente na com teor de 15% de cromo foram crescidos filmes de óxidos densos, íntegros e aderentes ao substrato em toda faixa de temperatura estudada. Esses filmes apresentaram as melhores condições para o estudo de difusão, que é um dos objetivos do presente trabalho.

Determinaram também, a equação de Arrhenius que descreve os valores de k_p em função da temperatura, descrita pela expressão:

$$k_p (\text{g}^2 / \text{cm}^4 \text{s}) = 3,4 \times 10^{-5} \exp \left[(-178,6) \text{kJ mol}^{-1} / RT \right] \quad (3.98)$$

CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Materiais

O material utilizado neste trabalho é uma liga modelo Fe-15%Cr, de alto grau de pureza (99,96%), do mesmo lote das utilizadas em trabalhos prévios (CARNEIRO et al., 2010; CARNEIRO, 2011). Essa liga foi elaborada no *Max-Planck Institute fuer Eisenforschung* (MPIE) em *Düsseldorf* (Alemanha) em forma de barra cilíndrica, que foi usinada na forma de uma barra prismática e cortada em forma de pequenos paralelepípedos. As impurezas, em % em peso, determinadas pelo fabricante são mostradas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Impurezas determinadas pelo fabricante na liga Fe-15%Cr (% em peso).

Mn	Mg	Si	P	N	C	O	S
0,0007	0,0012	0,0012	0,0012	0,0019	0,011	0,0025	0,021

4.2 – Preparação das amostras para os tratamentos térmicos de difusão

Amostras da liga Fe-15%Cr foram cortadas em forma de pequenos paralelepípedos de dimensões 4mm x 4mm x 0,2mm, utilizando-se uma máquina para corte de precisão modelo ISOMET 1000 – *Precision Saw*, da *Buehler*, equipada com uma serra circular, Figura 4.1



Figura 4.1 – Máquina de corte de precisão ISOMET 1000 – Buehler.

Visando a importância da reprodutibilidade do experimento, as superfícies das amostras foram polidas até que ficassem perfeitamente planas e com acabamento especular. As amostras foram selecionadas e embutidas em resina acrílica (*Acrifix Kit – Strues*) de cura a frio, para facilitar o manuseio durante a preparação da superfície, Figura 4.2.

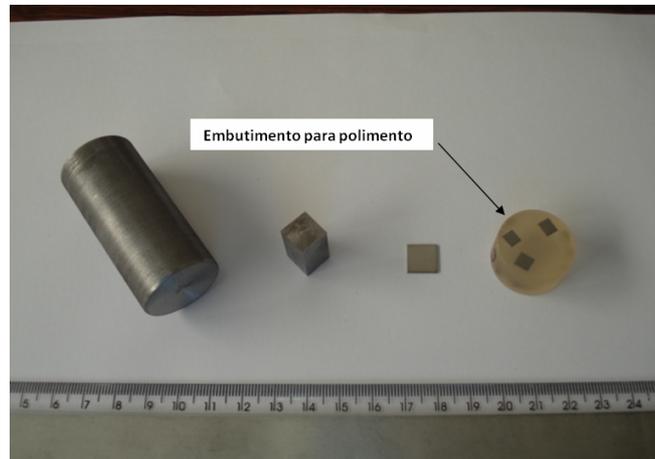


Figura 4.2 – Conjunto de amostras da liga modelo Fe-15%Cr.

O desbaste inicial foi realizado utilizando-se lixas de carbeto de silício (SiC) de granas 1000 e 1200 até obter-se uma superfície plana. Após esta etapa, fez-se o polimento de uma das superfícies de maior área da amostra com suspensão de diamante de granulometria $3\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$, utilizando uma politriz automática *Phoenix – 4000* da *Buehler*, Figura 4.3, obtendo-se, finalmente uma superfície polida perfeitamente plana, com acabamento especular. Após o polimento, as amostras foram submetidas a uma limpeza final em banho de acetona, utilizando-se um aparelho de ultra-som *Bandelin SONOREX Super RK 106*, Figura 4.4.



Figura 4.3 – Politriz automática - *Buehler*.



Figura 4.4 – Aparelho de ultra-som *Bandelin Sonorex Super RK 106*.

4.2.1 – Oxidação das amostras

Após o polimento e a limpeza final, as amostras da liga Fe-15%Cr foram submetidas a tratamento térmico de oxidação em forno tubular, nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, com duração de 120, 96 42 e 22 horas, respectivamente, em atmosfera de ar sintético.

O ciclo térmico comum ao tratamento de oxidação de todas as amostras foi do aquecimento a uma taxa de 10°C/min, até que os patamares desejados fossem atingidos. A seguir, cada uma das amostras foi mantida nestas condições durante o tempo estabelecido para o tratamento térmico de oxidação, a partir do qual o forno era desligado e a amostra resfriada naturalmente.

4.3 – Tratamentos térmicos de difusão

4.3.1 – Seleção e aplicação do traçador para difusão do cromo

Para determinar os coeficientes de difusão por meios diretos é necessária a aplicação de um traçador na superfície da amostra. O traçador pode ser um isótopo radioativo ou um isótopo estável do elemento cuja difusão se deseja estudar. Para o estudo da difusão do cromo foi utilizado o isótopo ^{54}Cr como traçador. Esse isótopo foi fornecido pela *Euriso-top, Saint-Aubin* (França) e a composição isotópica natural, bem como após enriquecimento a 99,8% e as impurezas contidas são mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição isotópica do cromo natural e após enriquecimento.

Composição Isotópica do Cromo Natural												
Isótopo	50	52	53	54								
%	4,35	83,79	9,50	2,36								

Composição Isotópica do Cromo utilizado como Traçador				
Isótopo	50	52	53	54
%	< 0,01	< 0,05	0,20	99,8

Impurezas Metálicas do Cromo utilizado como Traçador												
Elemento	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Ge	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Si
ppm	144	144	< 50	14	90	65	14	65	3,5	< 50	< 50	107

O ^{54}Cr foi depositado sobre o filme de óxido formado nas superfícies das amostras sob a forma de um filme fino com espessura de cerca de 10nm, medido por meio de um oscilador de quartzo. A deposição desse filme foi feita por evaporação de feixe de elétrons (*electron-beam*) a uma taxa de $2,0\text{Å}/\text{min}$ sob a condição de ultra-vácuo de $2,0 \times 10^{-9}$ mbar utilizando uma evaporadora *Oxford Applied Research* EGCO4 instalada embaixo do manipulador de amostra.

As operações de deposição dos filmes dos isótopos ^{54}Cr e ^{57}Fe foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do CDTN/CNEN em colaboração com Dr. Waldemar Macedo.

4.3.2 – Tratamento térmico de difusão do cromo

Os tratamentos térmicos de difusão do cromo, após deposição do filme fino de ^{54}Cr , foram realizados em forno tubular programável e flexível para controle de temperatura e atmosfera nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente, para os tempos de 9, 6, 4 e 1,5 horas em atmosfera de ar sintético.

4.3.3 – Seleção e aplicação do traçador para difusão do ferro

Para estudar a difusão do ferro foi utilizada a mesma metodologia para aplicação do traçador daquela utilizada para o cromo. O isótopo ^{57}Fe , também fornecido pela *Euriso-top, Saint-Aubin* (França), foi utilizado como traçador. A composição isotópica natural, bem como após enriquecimento a 96,59% e as impurezas contidas são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição isotópica do ferro natural e após enriquecimento.

Composição Isotópica do Ferro Natural				
Isótopo	54	56	57	58
%	5,8	91,72	2,20	0,28

Composição Isotópica do Ferro utilizado como Traçador				
Isótopo	54	56	57	58
%	0,01	2,7	96,59	1,59

Impurezas Metálicas do Ferro utilizado como Traçador								
Elemento	Al	C	Cr	Cu	Mg	Ni	Si	Zn
ppm	< 100	730	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100

4.3.4 – Tratamento térmico de difusão do ferro

Os tratamentos térmicos de difusão do ferro, após deposição do filme fino de ^{57}Fe , foram realizados em forno tubular similar ao utilizado para o tratamento térmico de difusão do cromo nas temperaturas de 750, 800 e 850, respectivamente, para os tempos de 10,25; 6,67 e 6,83 horas em atmosfera de ar sintético.

4.3.5 – Seleção e aplicação do traçador para a difusão do oxigênio

Geralmente, em estudos de difusão, o traçador é aplicado em forma de filme fino na superfície da amostra, como visto para o caso da difusão do cromo e para a difusão do ferro. No caso da difusão do oxigênio, embora esse procedimento seja possível, é pouco usual. Uma alternativa é a aplicação do traçador por implantação iônica, porém esse método também é limitado em estudos de difusão (SABIONI, 1999). O procedimento mais comum na difusão do oxigênio é o método da troca isotópica, onde a aplicação do traçador é feita utilizando a própria atmosfera do forno. No presente trabalho, o traçador utilizado para difusão do oxigênio foi o isótopo ^{18}O , fornecido pela ISOTEC (*Sigma-Aldrich*)/ U.S.A. A composição isotópica do oxigênio é mostrada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição isotópica do oxigênio.

Isótopo	^{16}O	^{17}O	^{18}O
%	99,76	0,037	0,204

4.3.6 – Montagem para tratamento térmico de difusão do oxigênio

Os tratamentos térmicos de difusão do oxigênio foram realizados em forno tubular programável e flexível para controle de temperatura e da atmosfera. As amostras foram colocadas dentro de um tubo de sílica acoplado ao porta amostra. Esse forno foi montado sobre dois trilhos e apoiado em quatro rolamentos de tal modo que o porta amostra é fixo e o movimento horizontal do forno permite a colocação e/ou retirada da amostra à temperatura desejada num tempo relativamente curto. Na Figura 4.5 é mostrada uma fotografia dessa instalação construída de forma personalizada, pelo Coordenador do Projeto de Pesquisa do qual este trabalho é parte, no Laboratório de Difusão em Materiais do DEFIS / ICEB – UFOP.

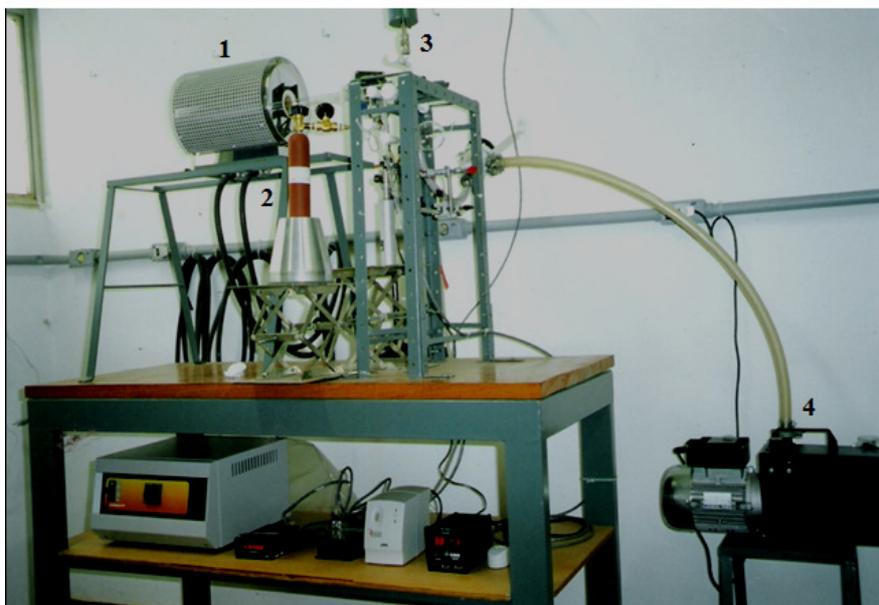
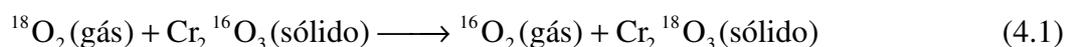


Figura 4.5 – Montagem do forno tubular sobre trilhos e periféricos utilizados nos tratamentos térmicos de difusão: (1) – Forno, (2) – Reservatório de ^{18}O , (3) – Transdutor de pressão, (4) – Bomba de vácuo.

4.3.7 – Tratamento térmico de difusão do ^{18}O

O principal método de estudo da difusão do oxigênio em óxidos é o da troca isotópica gás / sólido, que consiste em submeter a amostra a uma atmosfera gasosa contendo o isótopo ^{18}O a alta temperatura. Nessas condições, o isótopo ^{18}O da atmosfera é incorporado a um sítio do oxigênio na superfície da amostra e, ao mesmo tempo, um isótopo ^{16}O pode deixar a superfície da amostra e passar para a atmosfera. Nesse caso, diz-se que há uma troca isotópica entre o sólido e a atmosfera. Então o isótopo ^{18}O incorporado à superfície da amostra difunde-se, aleatoriamente para o interior. Nesse método, a aplicação do traçador e o tratamento térmico de difusão constituem uma única operação (SABIONI, 1999).

Para o óxido de cromo, por exemplo, a troca isotópica gás/sólido pode ser representada pela seguinte reação:



Os experimentos de difusão do ^{18}O nos filmes de óxidos foram realizados nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, numa atmosfera de $\text{Ar} + 21\% \text{ }^{18}\text{O}_2$.

Na Figura 4.6 é mostrado um esquema ilustrando as partes essenciais em uma instalação para tratamento térmico de difusão do oxigênio pelo método da troca isotópica gás / sólido.

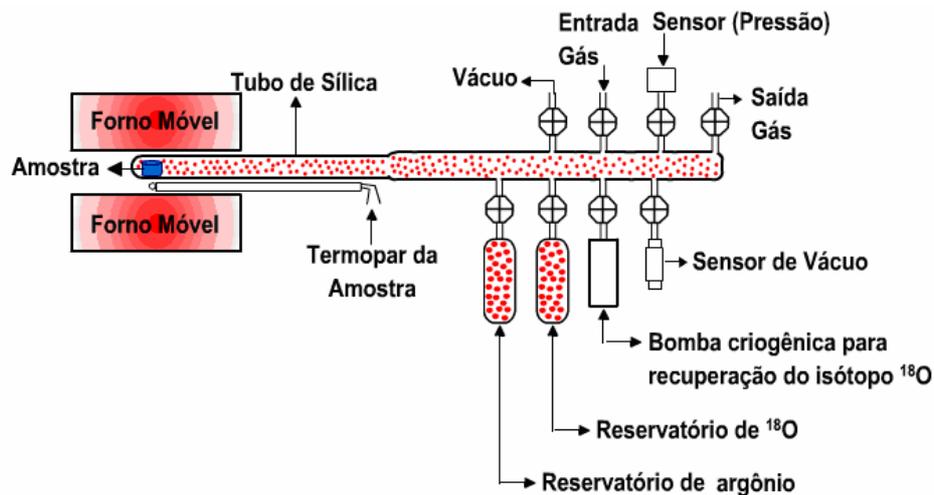


Figura 4.6 – Esquema ilustrativo do método da troca isotópica para difusão do oxigênio (DANIEL, 2009).

4.3.8 – Determinação dos perfis de concentração do ^{18}O , do ^{54}Cr , e do ^{57}Fe por SIMS

Os perfis de difusão do oxigênio, do cromo, e do ferro foram estabelecidos por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) utilizando um CAMECA IMS3/4F, com setor magnético dinâmico. As análises dos isótopos do oxigênio foram realizadas utilizando uma fonte de íons primários de Cs^+ de 10keV de energia e as análises dos isótopos do cromo e do ferro, uma fonte de íons primários de O^+ de 10keV. A intensidade de corrente do feixe de íons primários foi cerca de 20nA e o ângulo de incidência foi de 27° com relação a normal à superfície da amostra.

A área varrida pelo feixe de elétrons primários durante as análises SIMS foi de (200 μm x 200 μm) e as intensidades dos sinais iônicos secundários dos isótopos $\text{I}(^{16}\text{O}^-)$ e $\text{I}(^{18}\text{O}^-)$, para o oxigênio; $\text{I}(^{50}\text{Cr}^-)$, $\text{I}(^{52}\text{Cr}^-)$, $\text{I}(^{53}\text{Cr}^-)$ e $\text{I}(^{54}\text{Cr}^-)$, para o cromo;

$I(^{54}\text{Fe}^-)$, $I(^{56}\text{Fe}^-)$, $I(^{57}\text{Fe}^-)$ e $I(^{58}\text{Fe}^-)$, para o ferro, foram coletadas em função do tempo de *sputtering*, de uma zona central de 62 μm de diâmetro dessa região varrida. Os perfis de concentração do $^{18}\text{O}^-$, do $^{54}\text{Cr}^-$, e do $^{57}\text{Fe}^-$ em função do tempo de *sputtering* foram determinados conforme explicado no item 3.9.4. No caso do presente trabalho esses perfis foram obtidos por meio das expressões (4.2), (4.3) e (4.4), respectivamente:

$$C(^{18}\text{O}^-) = \frac{I(^{18}\text{O}^-)}{I(^{16}\text{O}^-) + I(^{18}\text{O}^-)} \quad (4.2)$$

$$C(^{54}\text{Cr}^-) = \frac{I(^{54}\text{Cr}^-)}{I(^{50}\text{Cr}^-) + I(^{52}\text{Cr}^-) + I(^{53}\text{Cr}^-) + I(^{54}\text{Cr}^-)} \quad (4.3)$$

$$C(^{57}\text{Fe}^-) = \frac{I(^{57}\text{Fe}^-)}{I(^{54}\text{Fe}^-) + I(^{56}\text{Fe}^-) + I(^{57}\text{Fe}^-) + I(^{58}\text{Fe}^-)} \quad (4.4)$$

A profundidade da cratera foi determinada por meio de um perfilômetro, possibilitando determinar a taxa de *sputtering*, dada pela razão entre a profundidade da cratera e o tempo de análise, cujo valor foi considerado constante e igual a 0,5nm/s. A conversão da escala de tempo em profundidade foi obtida multiplicando-a pela taxa de *sputtering*. Dessa forma, os perfis concentração $C(^{18}\text{O})$, $C(^{54}\text{Cr})$ e $C(^{57}\text{Fe})$ em função do tempo de *sputtering* foram convertidos em $C(^{18}\text{O})$, $C(^{54}\text{Cr})$ e $C(^{57}\text{Fe})$ em função da profundidade.

Essas análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Vincent Ji na Universidade de Paris XI/França.

4.4 – Caracterização microestrutural dos filmes de óxidos

Após a execução dos tratamentos térmicos para o desenvolvimento da metodologia do estudo da difusão do cromo, do oxigênio e do ferro no filme de óxidos, as amostras foram cuidadosamente acondicionadas e analisadas, sem nenhuma preparação metalográfica prévia, em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV) na Universidade de Paris XI/França.

Com o objetivo de se analisar a morfologia dos grãos de óxidos, assim como medir o seu tamanho médio, fez-se uso do detector de elétrons secundários para se obter contraste topográfico da superfície oxidada. As imagens obtidas foram tratadas em um software de análise de imagens denominado μ Image - *Micro Image Analysis Software* – μ MIAS, versão 2.0, do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica do DEMET/EM/UFOP com a finalidade de se determinar o tamanho médio dos grãos.

4.5 – Coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos

Neste estudo foram determinados os coeficientes de difusão efetiva, em volume e em contornos de grãos, que podem ser obtidos a partir de um mesmo perfil de difusão. A análise do perfil de difusão de uma amostra policristalina permite separar as contribuições da difusão em volume, correspondente à primeira parte do perfil, das contribuições da difusão em contornos de grãos, que corresponde à segunda parte do perfil ou cauda da curva, mediante uma cuidadosa interpretação.

Entretanto, pode ocorrer, em alguns casos, uma contribuição da difusão em contornos de grãos à primeira parte do perfil. Isto acontece quando o tamanho médio dos grãos é pequeno, menor que um micron. Quanto menor o tamanho médio dos grãos, maior é a quantidade de contornos e como consequência maior é a difusão em contornos de grãos. Nesse caso, o que se determina na primeira parte do perfil é o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), que é uma ponderação entre a difusão em volume e a que ocorre nos contornos de grãos, ajustando o perfil de difusão teórico da equação (3.47), no caso da difusão do cromo e do ferro, e (3.49) no caso da difusão do oxigênio, ao perfil de difusão experimental por regressão não-linear.

Para as condições experimentais deste estudo os perfis de difusão correspondem ao regime cinético do tipo B (Harrison, 1961), relação (3.77), então o produto dos coeficientes de difusão em contornos de grãos pela largura média dos contornos de grãos ($D' \delta$), é obtido pela equação (3.80), Equação de Le Claire (Le Claire, 1963). A relação entre os coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos é dada pela equação (3.75), Equação de Hart (Hart, 1957).

Isolando o valor de D' na equação (3.80) e substituindo na equação (3.75), obtêm-se a seguinte equação que permite calcular o valor de D :

$$(1 - f)D + 1,322 \times 10^7 f D^{1/2} t^{-1/2} \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} - D_{ef} = 0 \quad (4.5)$$

Conhecendo os valores de D e de D_{ef} , obtêm-se o valor de D' por meio da equação (3.75).

4.6 – Determinação da constante de oxidação parabólica (k_c) utilizando-se as difusividades do cromo e do oxigênio do presente trabalho

A análise em escala atômica do comportamento da liga Fe-15%Cr, quanto à oxidação a alta temperatura, foi feita por meio da comparação das constantes de oxidação parabólicas experimentais, determinadas previamente (CARNEIRO et al., 2010; CARNEIRO, 2011) com aquelas obtidas no presente trabalho, mediante a aplicação da Teoria de Wagner, item 3.8.4 (p.50). Para o cálculo das constantes de oxidação parabólicas, de acordo com a Teoria de Wagner, os coeficientes de difusão efetivos do cromo e do oxigênio foram utilizados considerando-se num primeiro momento que estes não dependem da pressão de oxigênio. Posteriormente o cálculo dessas constantes foi realizado levando-se em consideração a variação dos coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio com a pressão de oxigênio.

4.6.1 – Cálculo de k_c considerando que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio não variam com a pressão de oxigênio

Supondo que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio não variam com a pressão de oxigênio a Equação 3.96 (p.50) pode ser reescrita na forma:

$$k_c \text{ (cm}^2/\text{s)} = (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \ln \frac{P_{O_2}(e)}{P_{O_2}(i)} \quad (4.6)$$

onde $P_{O_2}(e)$ é a pressão de oxigênio na interface óxido / atmosfera que é igual a $2,1 \times 10^4$ Pa e $P_{O_2}(i)$ são valores das pressões de oxigênio na interface metal / óxido determinados no diagrama de *Ellingham* para o equilíbrio da reação de formação do Cr_2O_3 nas temperaturas de 750 , 800, 850 e 900°C .

4.6.2 – Cálculo de k_c considerando que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio são dependentes da pressão de oxigênio

Supondo que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio variam com a pressão de oxigênio, foi adotada a mesma metodologia utilizada por Tsai et al.(1996) para relacionar a difusão iônica com a taxa de oxidação em filme de óxido de cromo crescido sobre a liga Ni-30%Cr a 800 e 900°C e pressão de oxigênio igual a 10^4 Pa.

Considerando que a difusão iônica no Cr_2O_3 acontece por lacunas de cromo (V_{Cr}''') e oxigênio intersticial (O_i''), os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio podem ser escritos, respectivamente, pelas equações seguintes:

$$D_{Cr}^{ef} = D_{Cr}^{o,ef} \cdot (P_{O_2})^{3/16} \quad (4.7)$$

e

$$D_O^{ef} = D_O^{o,ef} \cdot (P_{O_2})^{1/6} \quad (4.8)$$

sendo $D_{Cr}^{o,ef}$ e $D_O^{o,ef}$ as respectivas difusividades efetivas do cromo e do oxigênio a $10^5 Pa$, que substituídos na Equação 3.96 (p.50), vem:

$$k_c^* = 1,5 \int_{P_{O_2}(i)}^{P_{O_2}(e)} D_{Cr}^{o,ef} \cdot (P_{O_2})^{3/16} d \ln P_{O_2} + \int_{P_{O_2}(i)}^{P_{O_2}(e)} D_O^{o,ef} \cdot (P_{O_2})^{1/6} d \ln P_{O_2} \quad (4.9)$$

Substituindo P_{O_2} de e^u em (4.9), temos:

$$\ln P_{O_2} = u \quad (4.10)$$

cuja derivada é dada por:

$$d \ln P_{O_2} = du \quad (4.11)$$

A expressão (4.9) pode ser reescrita na forma:

$$k_c^* = 8 D_{Cr}^{o,ef} \left[(P_{O_2}(e))^{3/16} - (P_{O_2}(i))^{3/16} \right] + 6 D_O^{o,ef} \left[(P_{O_2}(e))^{1/6} - (P_{O_2}(i))^{1/6} \right] \quad (4.12)$$

A relação (4.12) pode ser simplificada se levar em conta que a contribuição do termo $D^{o,ef} (P_{O_2})^n$ sujeito à pressão interna, $(P_{O_2}(i))$, na interface metal / óxido é desprezível e que na interface em que a interferência de defeitos é máxima, interface óxido / atmosfera, a contribuição do termo $D^{o,ef} (P_{O_2})^n$ é o coeficiente de difusão do cátion ou do ânion na pressão parcial de oxigênio em que o experimento de difusão foi realizado (HUNTZ, 1996):

$$k_c^*(cm^2/s) = 8 D_{Cr}^{ef} (2,1 \times 10^4 Pa) + 6 D_O^{ef} (2,1 \times 10^4 Pa) \quad (4.13)$$

onde $D_{Cr}^{ef} (2,1 \times 10^4 Pa)$ e $D_O^{ef} (2,1 \times 10^4 Pa)$ são, respectivamente, os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio correspondentes à pressão de oxigênio na interface óxido / atmosfera, que é $2,1 \times 10^4 Pa$ no caso do presente trabalho.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Oxidação da liga modelo Fe-15%Cr

Os tratamentos térmicos de oxidação aplicados para a formação do filme de óxidos na superfície da liga Fe-15%Cr foram realizados em um forno tubular, nas temperaturas entre 750 e 900°C, com duração de 120, 96, 42 e 22 horas, respectivamente, em atmosfera de ar sintético, constituindo o primeiro estágio da oxidação conforme já descrito no item 4.2.1.

5.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de óxidos

Os produtos da oxidação foram caracterizados e analisados quanto à microestrutura utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de alta resolução conforme citado no item 4.4. Para as condições experimentais utilizadas os filmes formados são contínuos e aderentes ao substrato, que são características de filmes protetores.

Na Figura 5.1 é mostrada a microestrutura de uma superfície não oxidada de uma amostra da liga modelo Fe-15%Cr após polimento e ataque químico com reativo Vilella, revelando um tamanho médio de grão de cerca de 310 μm .

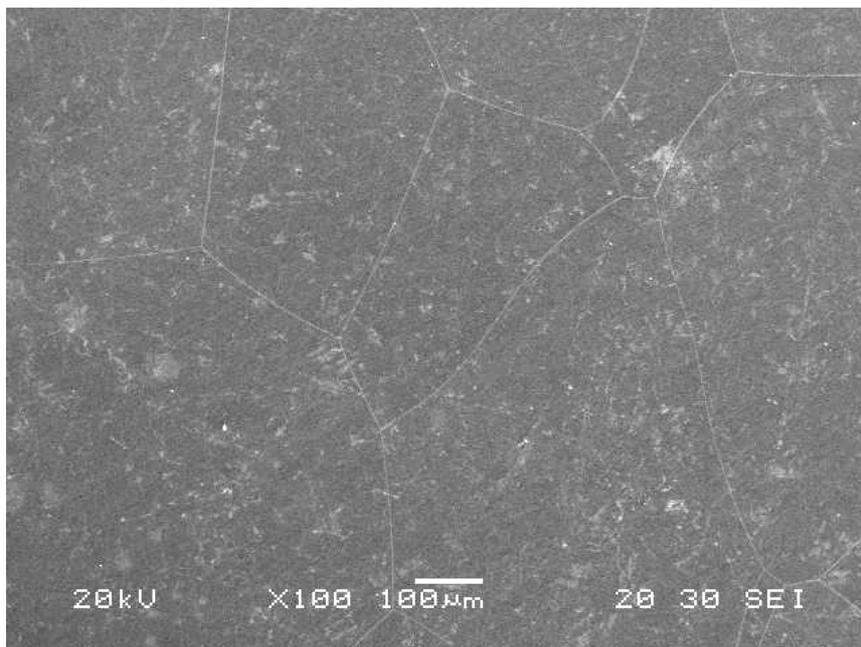


Figura 5.1 – Microestrutura da superfície não oxidada da liga Fe-15%Cr após ataque.

As análises por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) nesses filmes mostraram que o cromo é o elemento majoritário e que existe a presença de uma pequena quantidade de ferro. Considerando que o Fe_2O_3 e o Cr_2O_3 têm a mesma estrutura do coríndon, hexagonal compacta, e que formam uma solução sólida contínua em toda faixa de composição (Grygar, 2003), pode-se afirmar que o ferro detectado pelas análises SIMS está, provavelmente, dissolvido no filme de Cr_2O_3 , ou seja, o Fe está presente no sistema como um elemento substitucional do Cr, formando assim uma estrutura do tipo espinélio.

Para avaliar o tamanho médio de grão do óxido formado sobre a liga foi utilizado o Programa Computacional μ Image - *Micro Image Analysis Software* (μ MIAS), versão 2.0, do Laboratório de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas / UFOP.

Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados dessa avaliação, levando em conta o tempo e a temperatura dos ensaios de oxidação, onde t_{ox} representa o tempo de tratamento térmico, T a temperatura a qual a liga foi submetida e ϕ é o corresponde tamanho médio de grão.

Tabela 5.1 – Tamanho médio de grão no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr.

T(°C)	t_{ox} (h)	$\phi(\mu\text{m})$
750	120	0,4
800	96	0,5
850	42	0,5
900	22	0,7

A morfologia das partículas não é uniforme, apresentando dispersão nos tamanhos, quando observadas na escala nanométrica. Nas figuras 5.2 a 5.8 são mostradas as microestruturas dos filmes de óxidos formados sobre a liga modelo Fe-15%Cr após oxidação entre 750°C durante 120 horas e 900°C durante 22 horas. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução fazendo-se uso do detector de elétrons secundários.

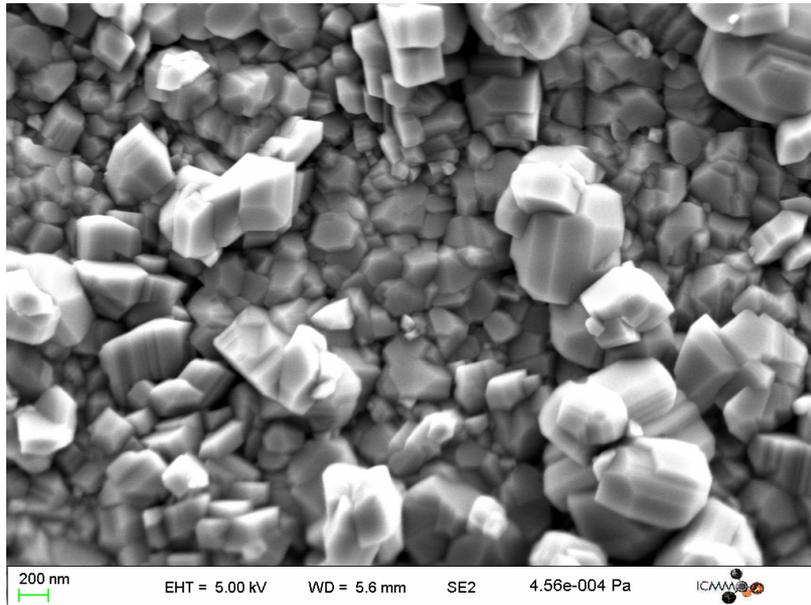


Figura 5.2 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 750°C, durante 120 horas.

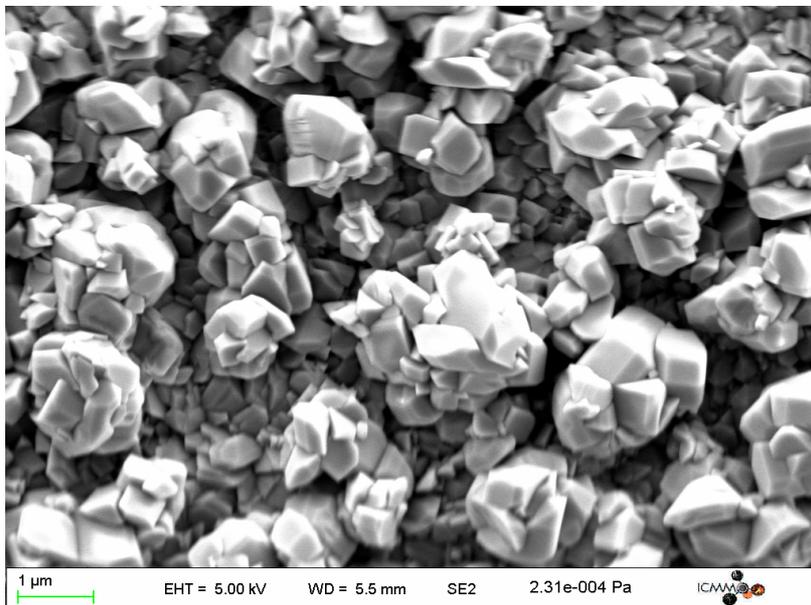


Figura 5.3 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 800°C, durante 96 horas.

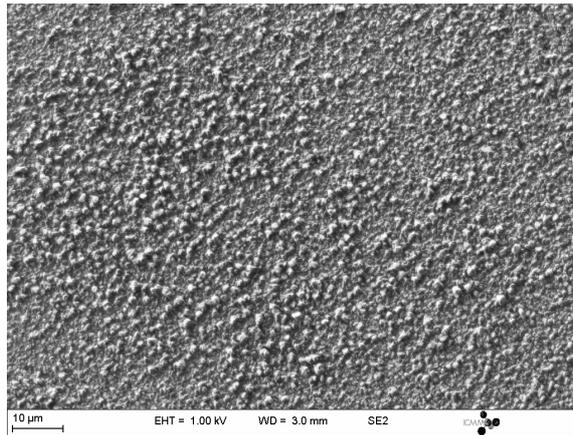


Figura 5.4 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas.

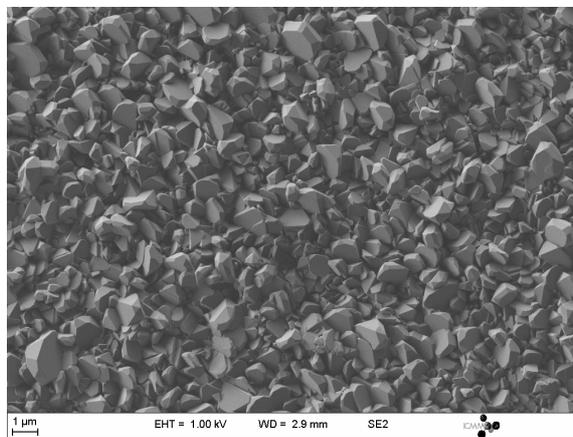


Figura 5.5 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas.

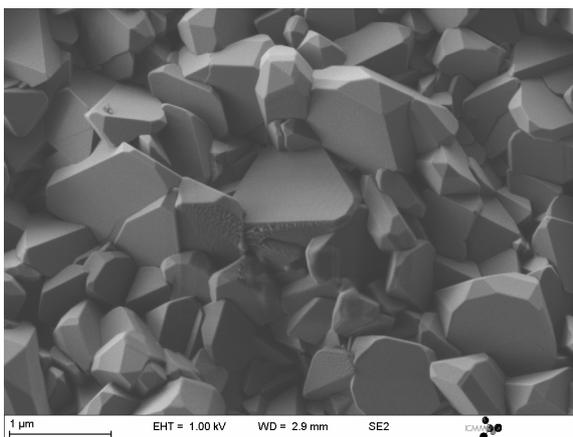


Figura 5.6 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 850°C, durante 42 horas.

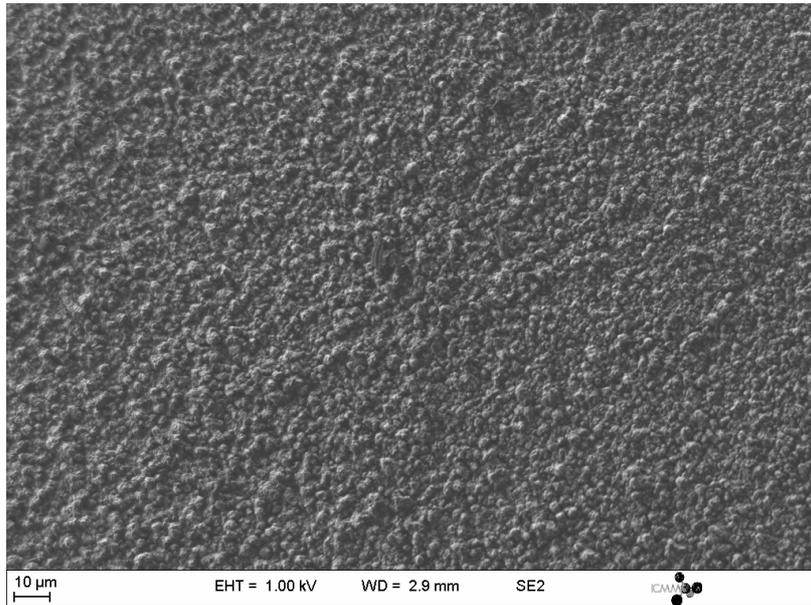


Figura 5.7 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 900°C, durante 22 horas.

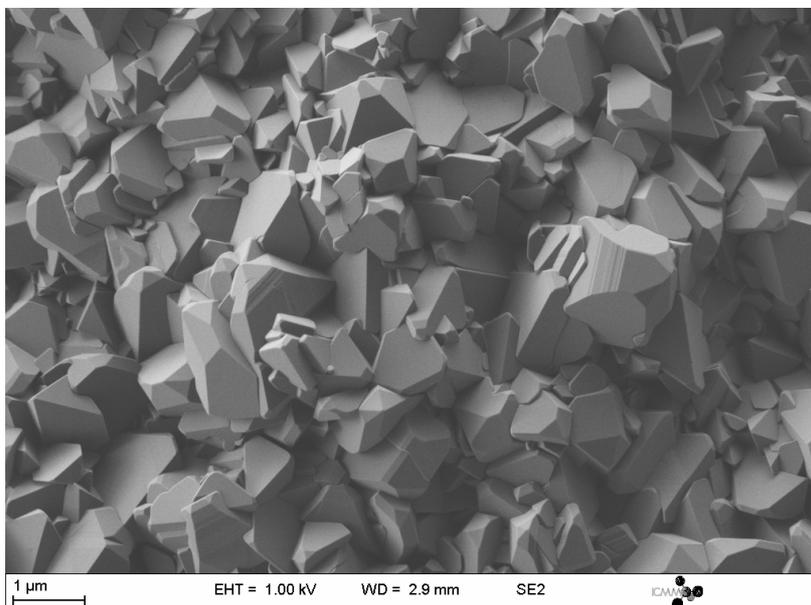


Figura 5.8 – Micrografia do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr, após oxidação em ar, a 900°C, durante 22 horas.

5.3 – Determinação dos coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr

Os tratamentos térmicos de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados por oxidação térmica sobre a liga modelo Fe-15%Cr foram realizados no Laboratório de Difusão em Materiais do ICEB / UFOP - REDEMAT, utilizando o isótopo estável ^{18}O como traçador do oxigênio e os perfis de difusão foram estabelecidos por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS), em colaboração com a Universidade de Paris XI, conforme já explicado no item 4.3.8.

Nas figuras 5.9 a 5.12 são mostradas as análises SIMS dos filmes de óxidos após oxidação, em ar sintético, a 750, 800, 850 e 900°C por 120, 96, 42 e 22 horas, respectivamente, seguida da difusão do ^{18}O a 750, 800, 850 e 900°C, para os tempos de 11h45min, 8h30min, 6h e 2h, respectivamente. Nessas análises, os espectros SIMS mostram as intensidades do ^{16}O e ^{18}O , bem como dos elementos metálicos majoritários da liga, ^{56}Fe e ^{52}Cr , acusando a superioridade na quantidade do cromo em relação à do ferro. Entretanto, observa-se que a concentração do ferro, embora menor do que a do cromo, ela aumenta no sentido da interface substrato/óxido. Nessas figuras pode também ser observado que a espessura da camada rica em cromo para cada temperatura foi estimada pela posição onde os sinais do ^{52}Cr começam a decrescer. As espessuras dessas camadas foram avaliadas como sendo cerca de 0,3 μm , 0,5 μm , 0,6 μm e 1,0 μm , respectivamente, para as temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C.

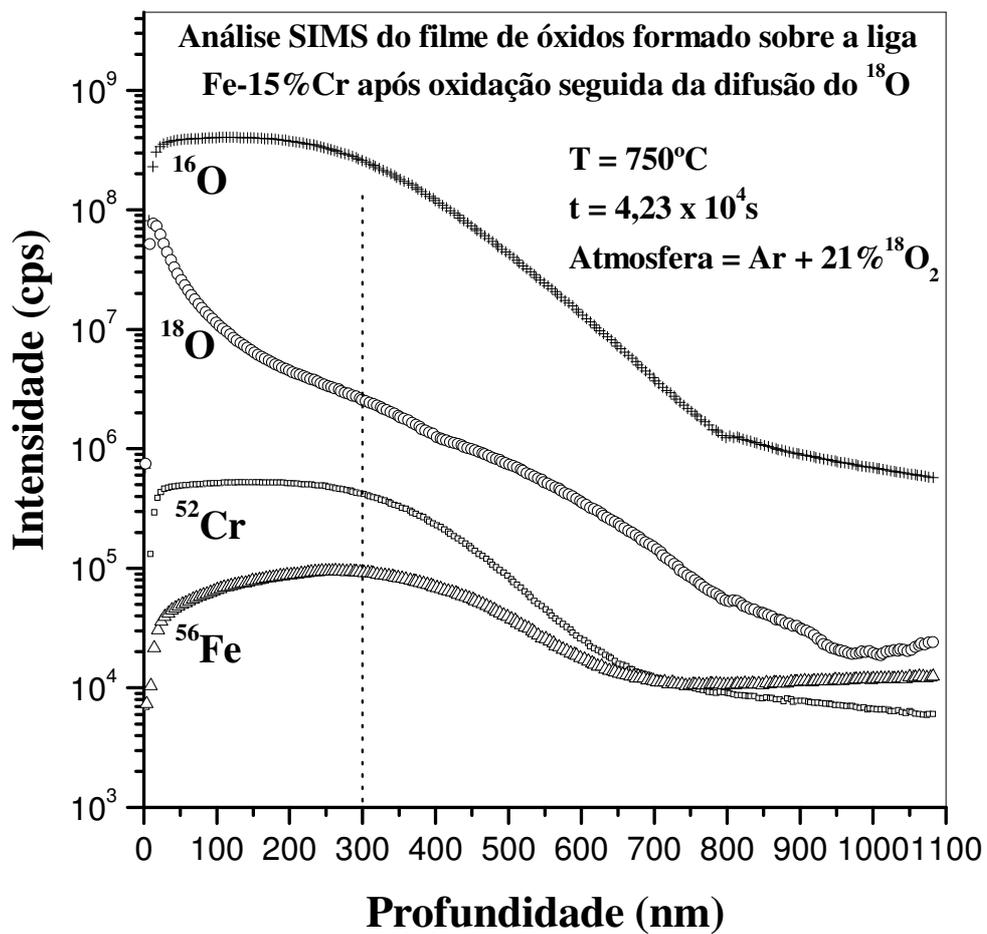


Figura 5.9 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 750°C durante 11h45min.

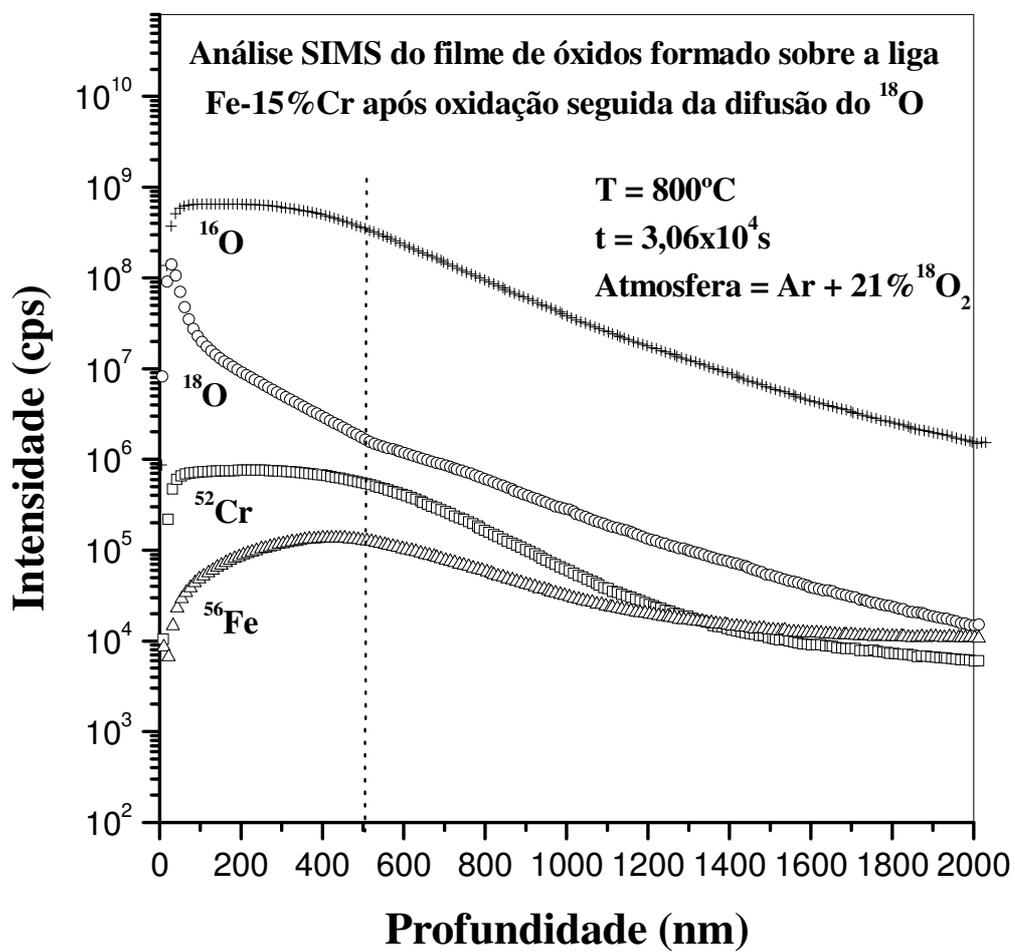


Figura 5.10 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 800°C durante 8h30min.

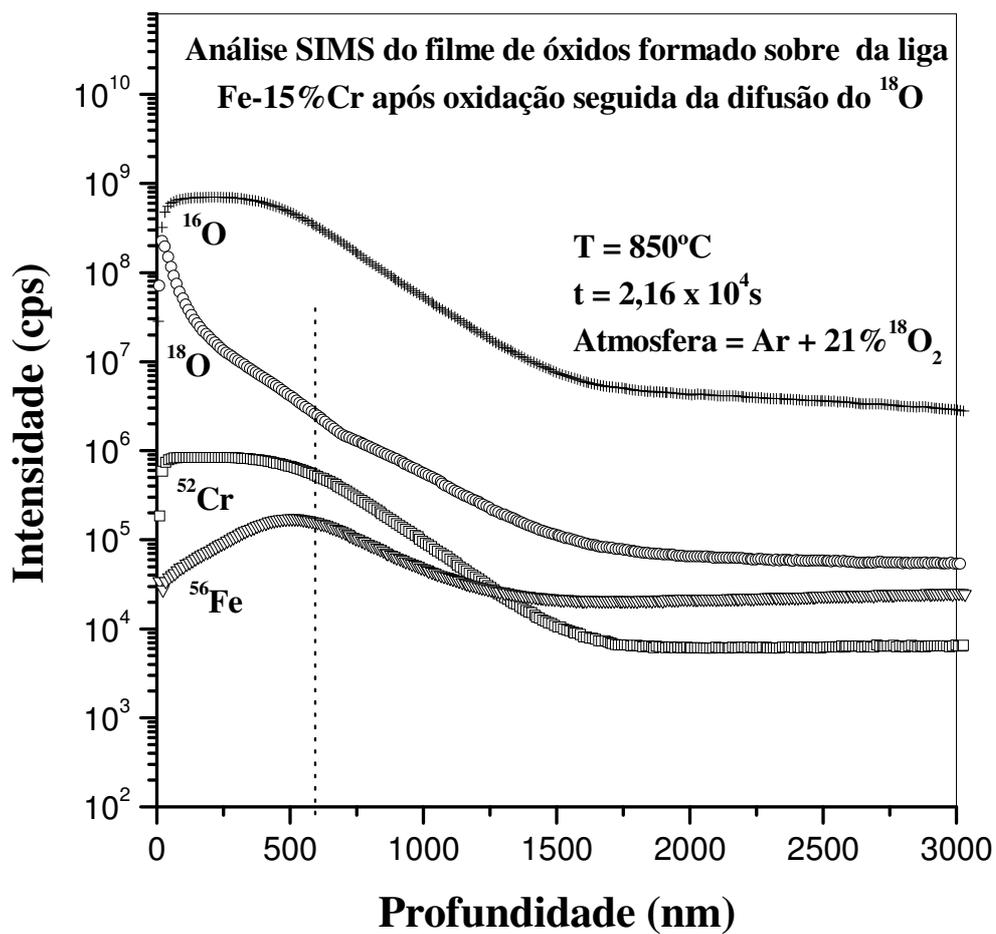


Figura 5.11 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 850°C durante 6h.

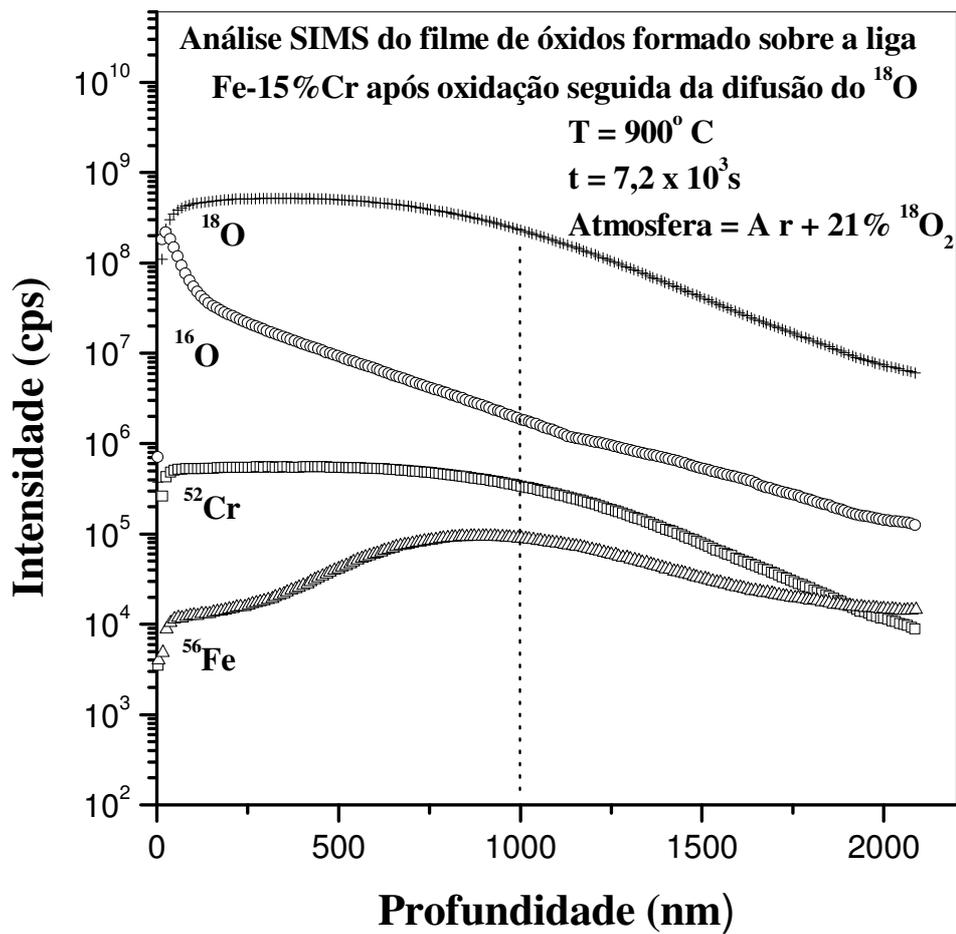


Figura 5.12 – Análise SIMS do filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão do ^{18}O a 900°C durante 2h.

5.3.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do oxigênio

Nas condições experimentais deste trabalho, os perfis de difusão do oxigênio correspondem à cinética de difusão intergranular do tipo B (HARRISON, 1961), que apresentam duas regiões, como já explicado no item 3.7.

Para a determinação dos perfis de concentração do ^{18}O foi utilizada a metodologia descrita no item 4.3.8. A Equação 4.2 (p.69), que fornece o perfil de concentração do oxigênio em função do tempo, foi convertida de modo a obter o perfil de concentração do oxigênio em função da profundidade.

Nas figuras 5.13 a 5.16 são mostrados os perfis de difusão do oxigênio nos filmes de óxidos após tratamento térmico de difusão a 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente.

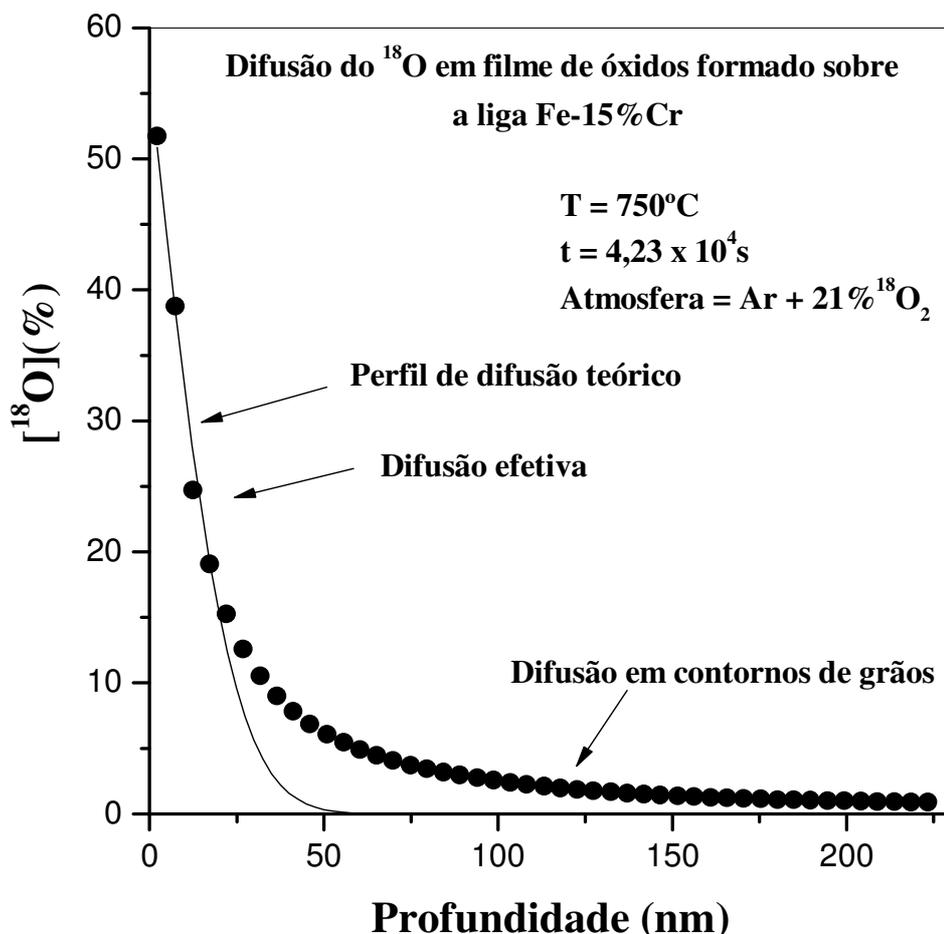


Figura 5.13 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C.

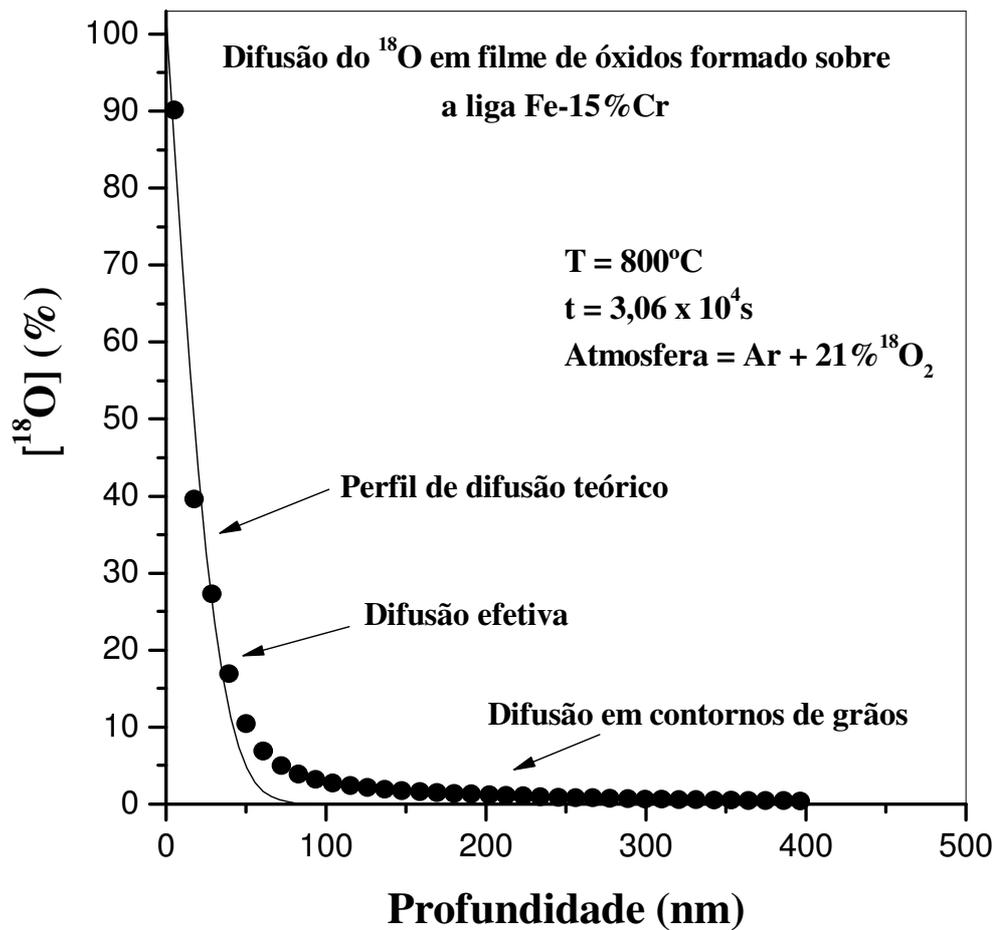


Figura 5.14 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C .

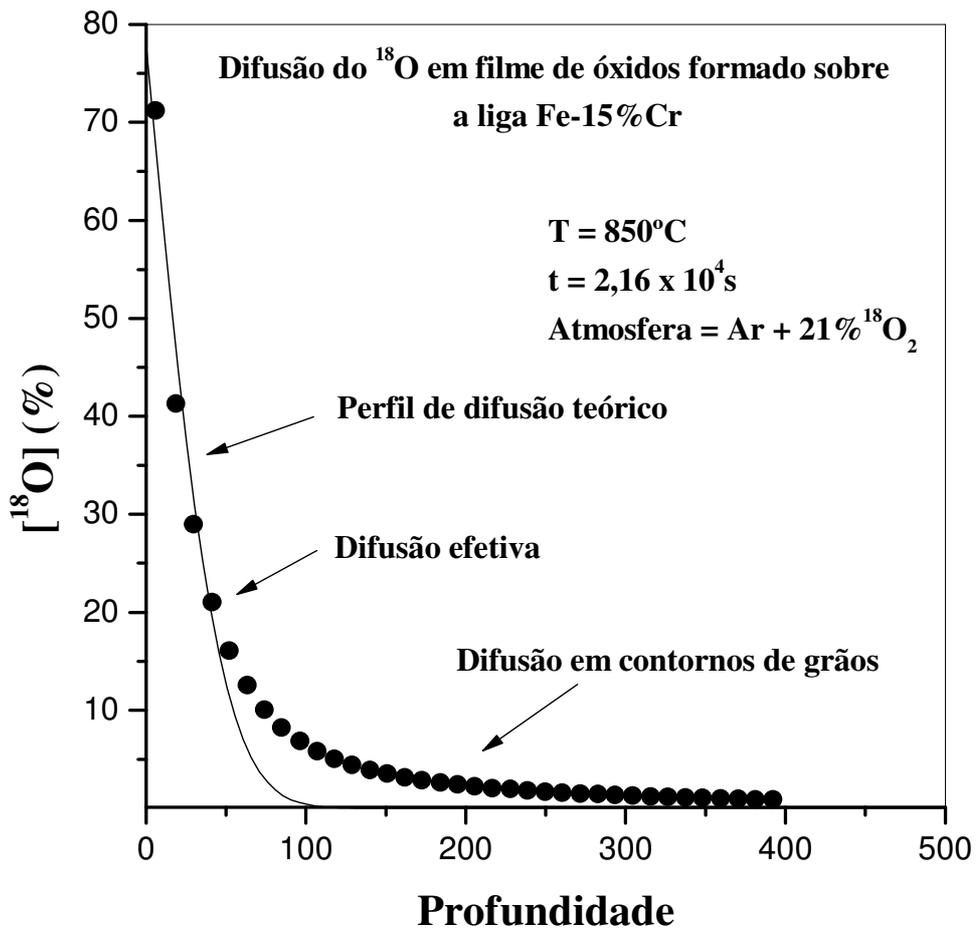


Figura 5.15 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 850°C.

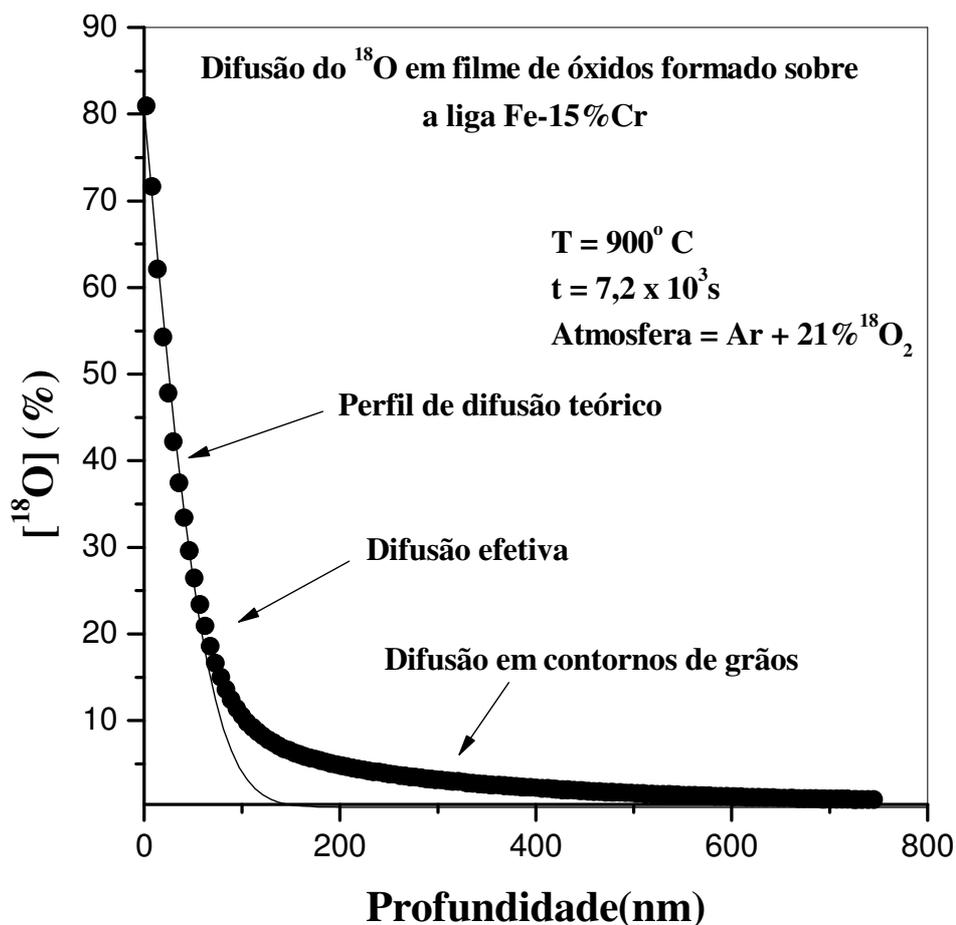


Figura 5.16 – Perfil de difusão do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 900°C .

Nos perfis de difusão, o gradiente de concentração em função da profundidade, obtidos após o segundo estágio da oxidação, a primeira região da curva deveria corresponder à difusão em volume e a segunda, corresponde à difusão em contornos de grãos. Entretanto, devido ao pequeno valor do tamanho médio dos grãos dos óxidos, entre $0,4\mu\text{m}$ a 750°C e $0,7\mu\text{m}$ a 900°C , como mostrado na Tabela 5.1, considera-se que a primeira região corresponde, na verdade, à difusão em volume com contribuições da difusão em contornos de grãos, denominada difusão efetiva, D_{ef} , como descrito no item 3.7. Esses coeficientes de difusão efetivos foram determinados ajustando a solução da Segunda Lei de Fick, para difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante, dado pela Equação 3.49 (p.28), à primeira região do perfil de difusão experimental por regressão não-linear utilizando o Programa Computacional Origin, como descrito no item 3.5.3.2. A linha contínua na parte inicial da curva corresponde ao perfil de difusão teórico.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão efetivos do oxigênio (D_{ef}), os tempos de tratamento térmico de oxidação (t_{ox}), os tempos de tratamento térmico de difusão (t_{dif}) e as respectivas temperaturas são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Coeficientes de difusão efetivos do oxigênio.

T(°C)	t_{ox} (s)	t_{dif} (s)	D_{ef} (cm ² /s)
750	$4,32 \times 10^5$	$4,23 \times 10^4$	$3,4 \times 10^{-17}$
800	$3,46 \times 10^5$	$3,06 \times 10^4$	$1,0 \times 10^{-16}$
850	$1,51 \times 10^5$	$2,16 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{-16}$
900	$7,92 \times 10^4$	$7,20 \times 10^3$	$1,8 \times 10^{-15}$

5.3.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos

Nas figuras 5.17 a 5.20 são mostrados o perfis de difusão $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para as temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente, onde foram determinados os valores do gradiente de concentração do ¹⁸O por meio do ajuste linear na segunda parte de cada um desses perfis.

Os valores de (f) , fração de sítios atômicos situados nos contornos de grãos, foram calculados utilizando a Equação 3.76 (p.40), considerando que a largura do contorno de grão (δ) é 1nm e levando em conta o valor do tamanho médio de grão (ϕ) para cada temperatura.

O valor de (f) e do gradiente de concentração, para cada temperatura estudada, foi substituído na Equação 4.5 (p.71), onde foram determinados os coeficientes de difusão em volume.

Os coeficientes de difusão em contornos de grãos (D') foram determinados substituindo os valores dos coeficientes de difusão em volume (D) e de (D_{ef}) na Equação de Hart, conforme já descrito no item 4.5 (p.70).

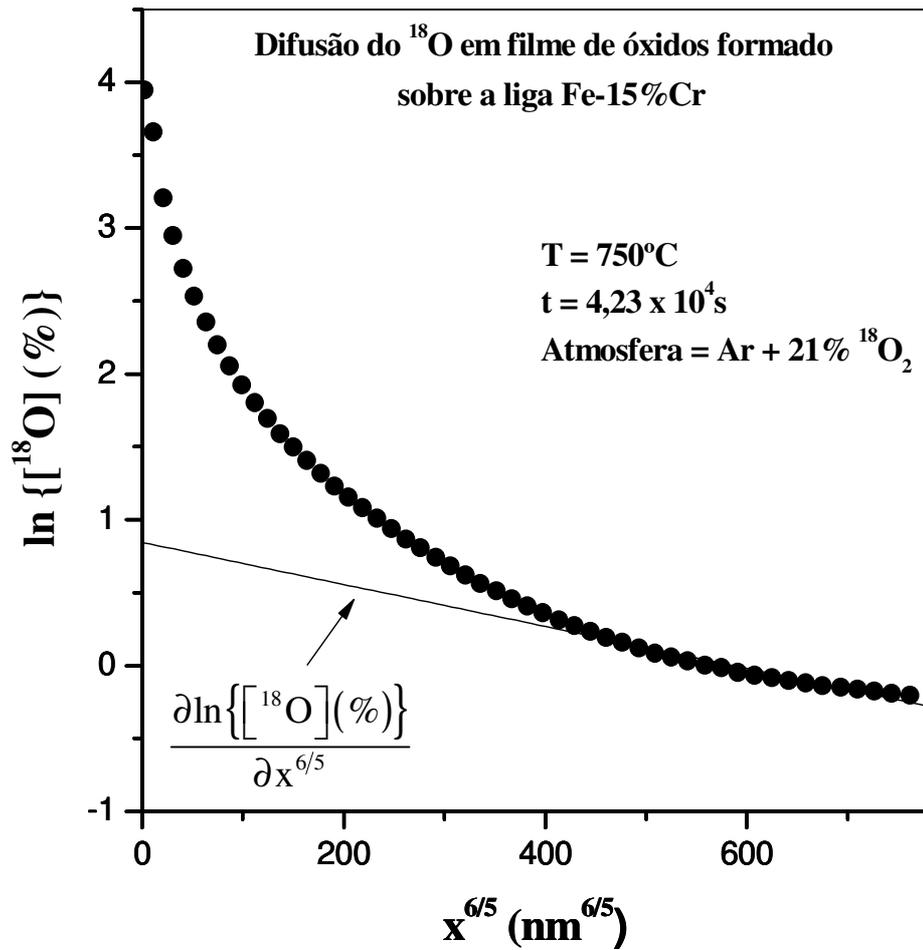


Figura 5.17 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 750°C.

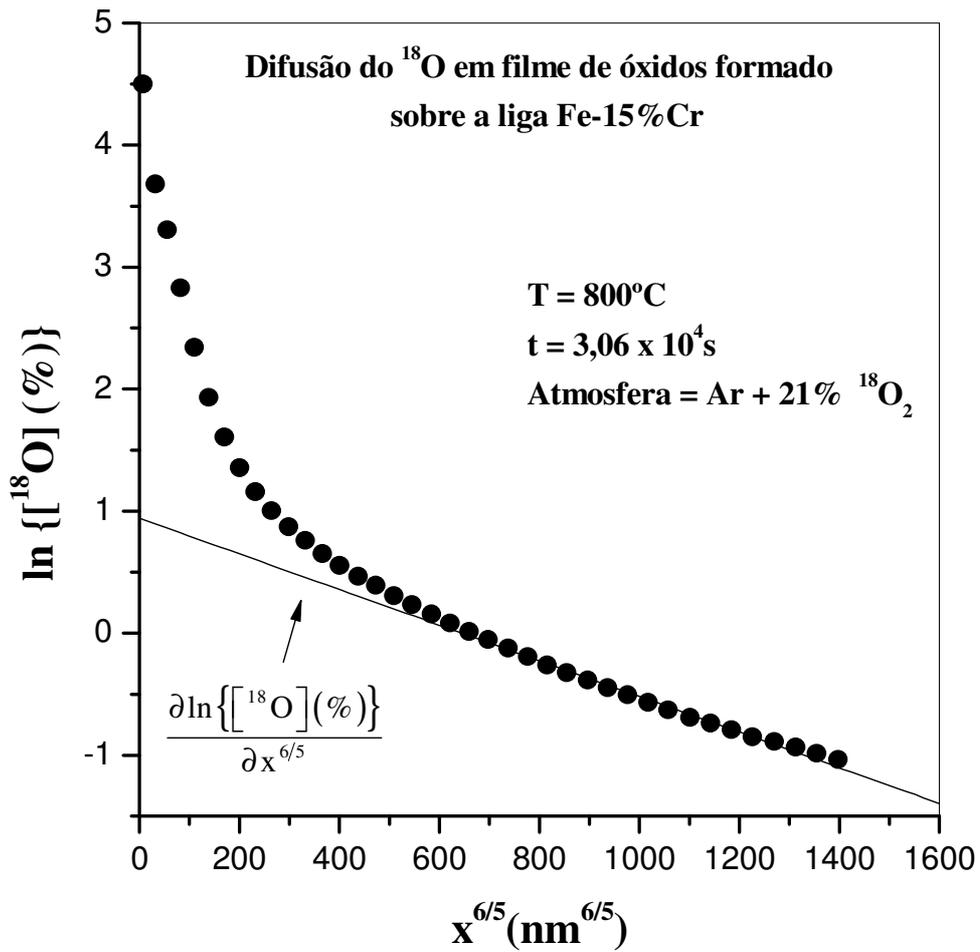


Figura 5.18 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C.

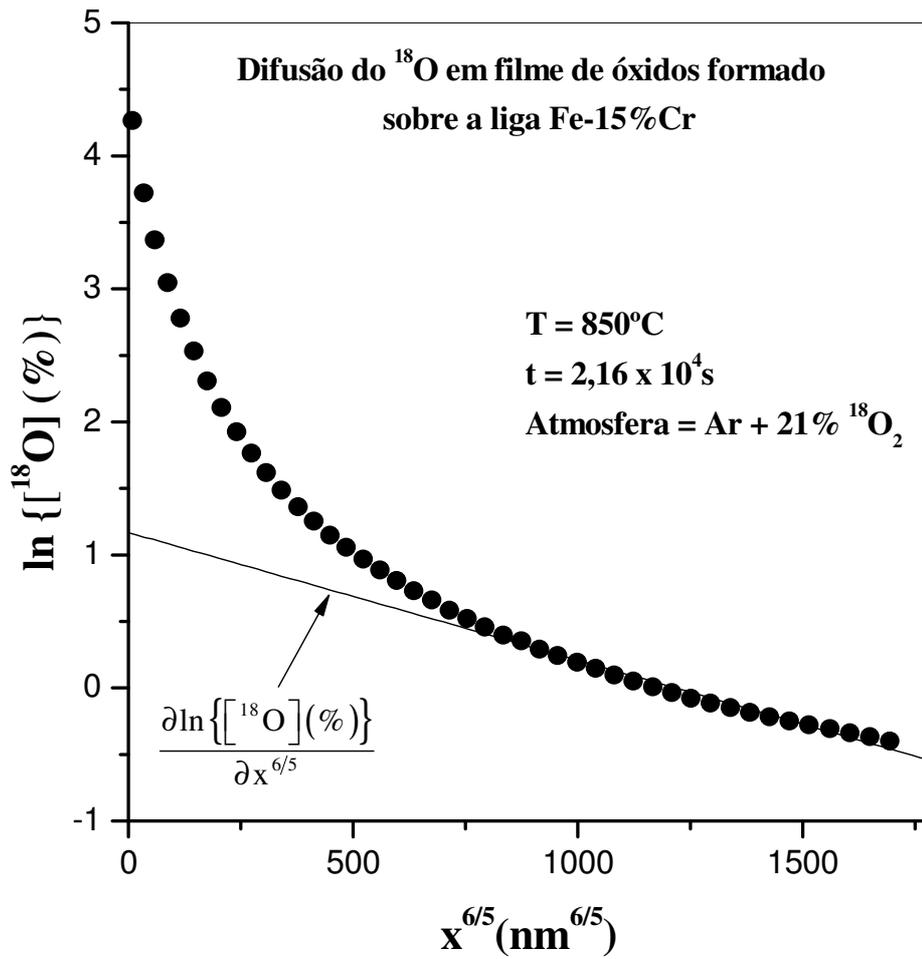


Figura 5.19 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 850°C.

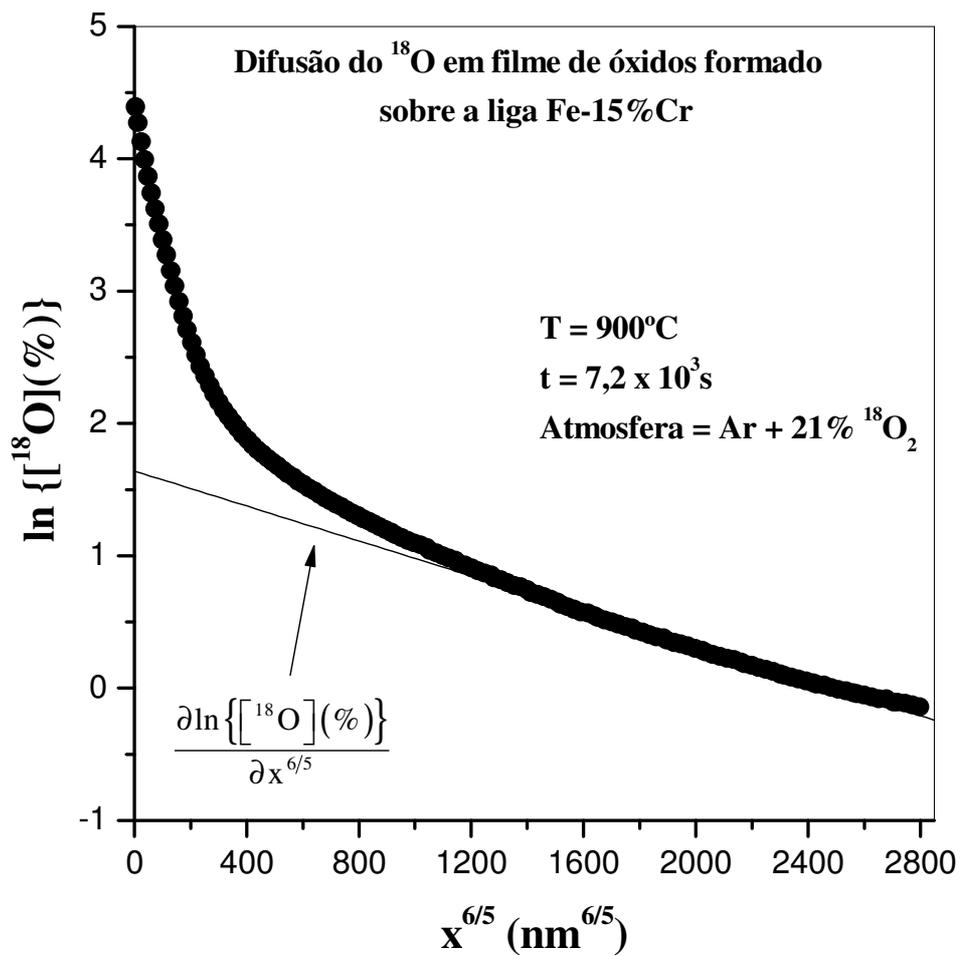


Figura 5.20 – Perfil de difusão $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{18}O no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 900°C.

Os valores desses coeficientes de difusão efetivos, em volume, em contornos de grãos e a razão D'/D estão listados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Difusividades do oxigênio em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr

T(°C)	t_{dif} (s)	f	D_{ef} (cm ² /s)	D (cm ² /s)	D' (cm ² /s)	D'/D
750	$4,23 \times 10^4$	$7,1 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-17}$	$5,7 \times 10^{-20}$	$4,8 \times 10^{-15}$	$8,4 \times 10^4$
800	$3,06 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-19}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$9,4 \times 10^4$
850	$2,16 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-19}$	$5,3 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^5$
900	$7,20 \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-15}$	$5,2 \times 10^{-18}$	$4,4 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^4$

Para as temperaturas entre 750 e 900°C os valores desses coeficientes de difusão podem ser descritos pelas seguintes relações de Arrhenius:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 5,8 \times 10^{-6} \cdot \exp[-(277 \pm 75) \text{kJ/mol}/RT] \quad (5.1)$$

$$D_{\text{ef}}(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,1 \times 10^{-4} \cdot \exp[-(258 \pm 31) \text{kJ/mol}/RT] \quad (5.2)$$

$$D'(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,9 \cdot \exp[-(291 \pm 38) \text{kJ/mol}/RT] \quad (5.3)$$

No diagrama de Arrhenius da Figura 5.21 são comparados os coeficientes de difusão do ¹⁸O efetivos, em volume e em contornos de grãos. Pode-se observar que $D' > D_{\text{ef}} > D$ e a razão D'/D é da ordem de 10^5 . Portanto, a difusão em contornos de grãos é muito maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais. Isto mostra que os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão do oxigênio em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga modelo Fe-15%Cr.

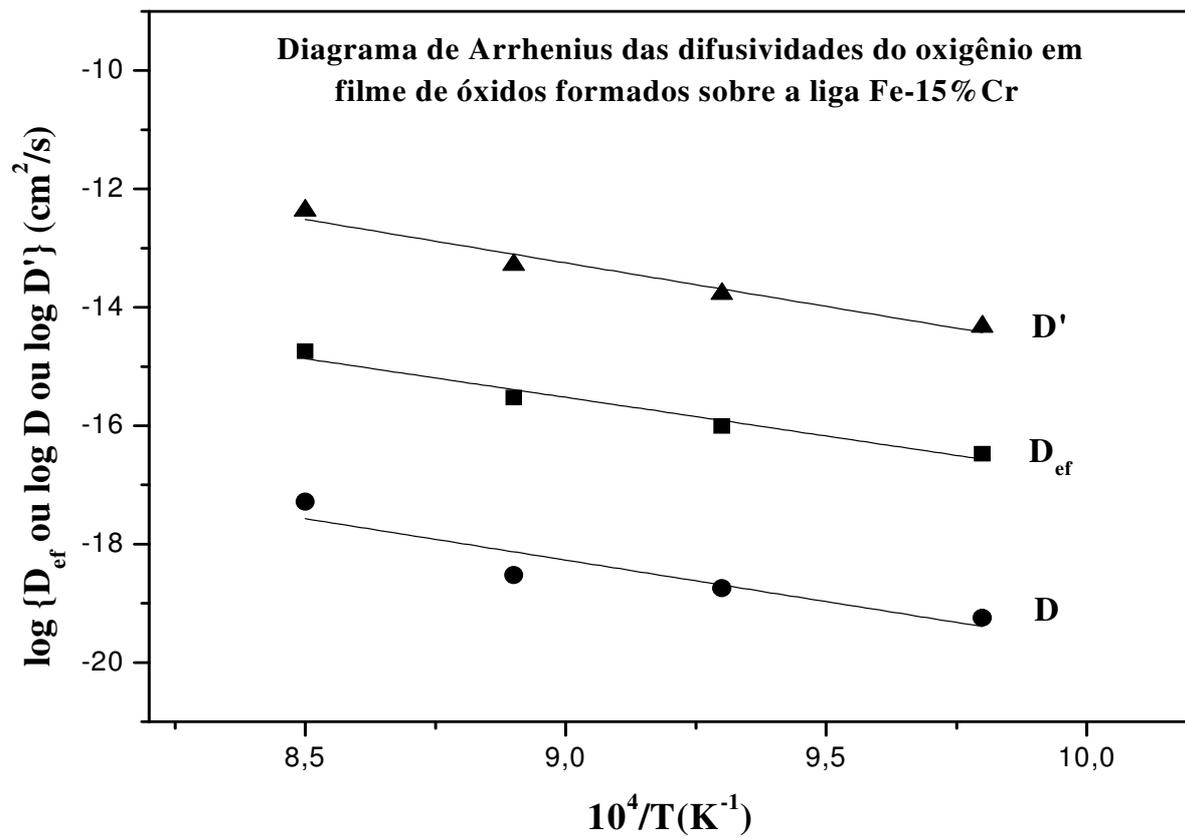


Figura 5.21 – Comparação dos coeficientes de difusão do oxigênio, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D').

5.3.3 – Comparação das difusividades do oxigênio em filmes de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr deste trabalho com as difusividades do oxigênio em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr disponíveis na literatura

Na literatura não existem dados sobre a difusão do oxigênio em filme de óxidos crescidos termicamente sobre a liga Fe-15%Cr. Vários trabalhos sobre a difusão do oxigênio em óxido de cromo têm sido realizados por Hagel (1965), King and Park (1988), Sabioni et al., 1992b e Sabioni et al., 1992c, utilizando amostras sintéticas, monocristalinas e/ou policristalinas elaboradas por *Hot-Pressing*. Entretanto, esses experimentos foram realizados a temperaturas muito altas, maiores do que 1000°C, o que impede uma comparação direta.

Apesar de sua importância, estudos de difusão do oxigênio em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre ligas Fe-Cr têm sido realizados somente nos últimos anos. Será feito a seguir a comparação dos resultados do presente trabalho com os obtidos recentemente por Horita et al. (2004), Sabioni et al. (2012a) e Sabioni et al. (2012b).

Os estudos da difusão do oxigênio realizados em Sabioni et al. (2012a) e Sabioni et al. (2012b) em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre os aços inoxidáveis austenítico, AISI 304, e ferrítico, AISI 439, nas mesmas condições de atmosfera daquelas do presente trabalho, mostram que a difusividade do oxigênio em filmes crescidos em ambos os aços é mais importante para a oxidação do que a difusividade do cromo, Figura 5.22. Por outro lado, as difusividades do oxigênio em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga modelo Fe-15%Cr são mais baixas do que em filmes de óxidos crescidos sobre os referidos aços.

A maior difusividade do oxigênio em filmes crescidos nos aços AISI 304 e AISI 439 são devidas, provavelmente, à presença de impurezas metálicas contidas no substrato. Essas impurezas afetam as estruturas de defeitos pontuais dos óxidos formados e, conseqüentemente, influenciam na difusividade do oxigênio. Do ponto de vista prático, a interpretação do papel dessas impurezas na difusão do oxigênio em filmes crescidos sobre esses aços é complicada, pois a sua concentração varia continuamente através do filme.

Os coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos crescidos sobre a liga Fe-22%Cr, a 800°C, foram determinados por Horita et al. (2004) utilizando somente a parte inicial do perfil de difusão. Entretanto, esses valores são muito altos, entre $3,1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ e $5,4 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$, que chegam a ser maiores do que os coeficientes de difusão em contornos de grãos em filmes crescidos sobre os aços AISI 304 e AISI 439, Figura 5.22. Os autores não

encontraram explicação para difusividade tão elevada, sendo que ela é maior do que até a constante de oxidação da liga, que é da ordem de $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

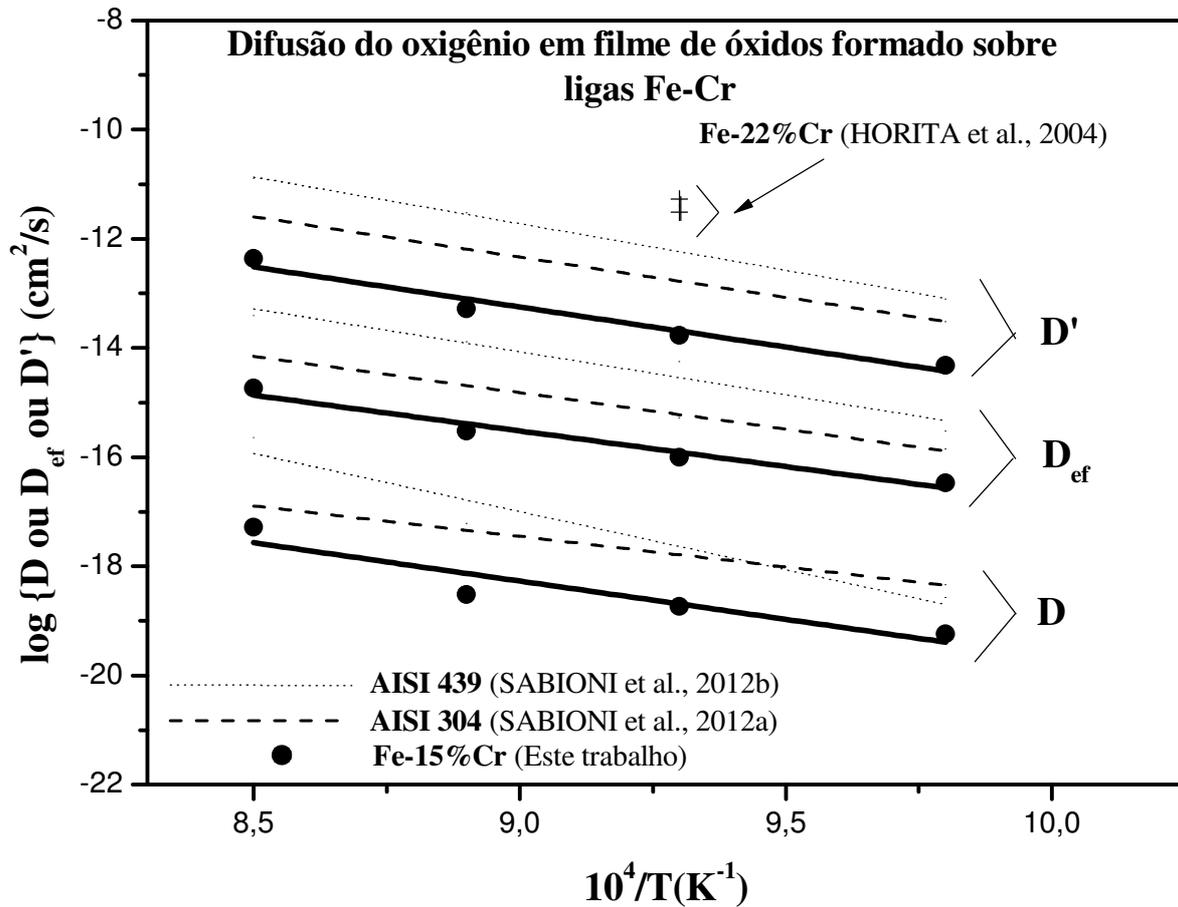


Figura 5.22 – Comparação dos coeficientes de difusão do oxigênio deste trabalho e os resultados obtidos por Sabioni et al. (2012a), Sabioni et al. (2012b) e Horita et al. (2004).

5.4 – Determinação dos coeficientes de difusão do cromo em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr

As amostras da liga Fe-15%Cr utilizadas para a difusão do cromo são do mesmo lote daquelas utilizadas para a difusão do oxigênio e foram oxidadas nas mesmas condições experimentais. Após esta etapa, foi depositado sobre uma das superfícies de maior área de cada uma das amostras, um filme do isótopo ^{54}Cr enriquecido a 99,8% conforme descrito no item 4.3.1.

Os perfis de difusão do cromo correspondem também à cinética de difusão intergranular do tipo B, onde os mesmos apresentam duas regiões, item 3.7, de acordo com Harrison (1961), como já exposto para o caso da difusão do oxigênio.

Para a determinação dos perfis de concentração do ^{54}Cr foi utilizada a metodologia descrita no item 4.3.8. A Equação 4.3 (p.69), que fornece o perfil de concentração do cromo em função do tempo, foi convertida de modo a obter o perfil de concentração do cromo em função da profundidade.

Os tempos de tratamento térmico para a difusão do cromo foram de 9, 6, 4 e 1,5 horas, respectivamente, para as temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C.

As figuras 5.23 a 5.25 mostram os perfis de difusão do cromo em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga modelo Fe-15%Cr após tratamentos térmicos de difusão do ^{54}Cr em atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 750, 800 e 900°C, respectivamente.

5.4.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do cromo

Os coeficientes de difusão efetivos do cromo foram determinados na primeira região desses perfis ajustando-se a solução da Segunda Lei de Fick para a difusão em um meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial, Equação 3.47 (p.27), utilizando-se o Programa Computacional Origin. A linha contínua em cada um desses perfis corresponde ao perfil teórico de difusão, obtido pelo ajuste da equação ao perfil de difusão experimental, por meio de regressão não-linear. Os valores encontrados para esses coeficientes de difusão estão listados na Tabela 5.4.

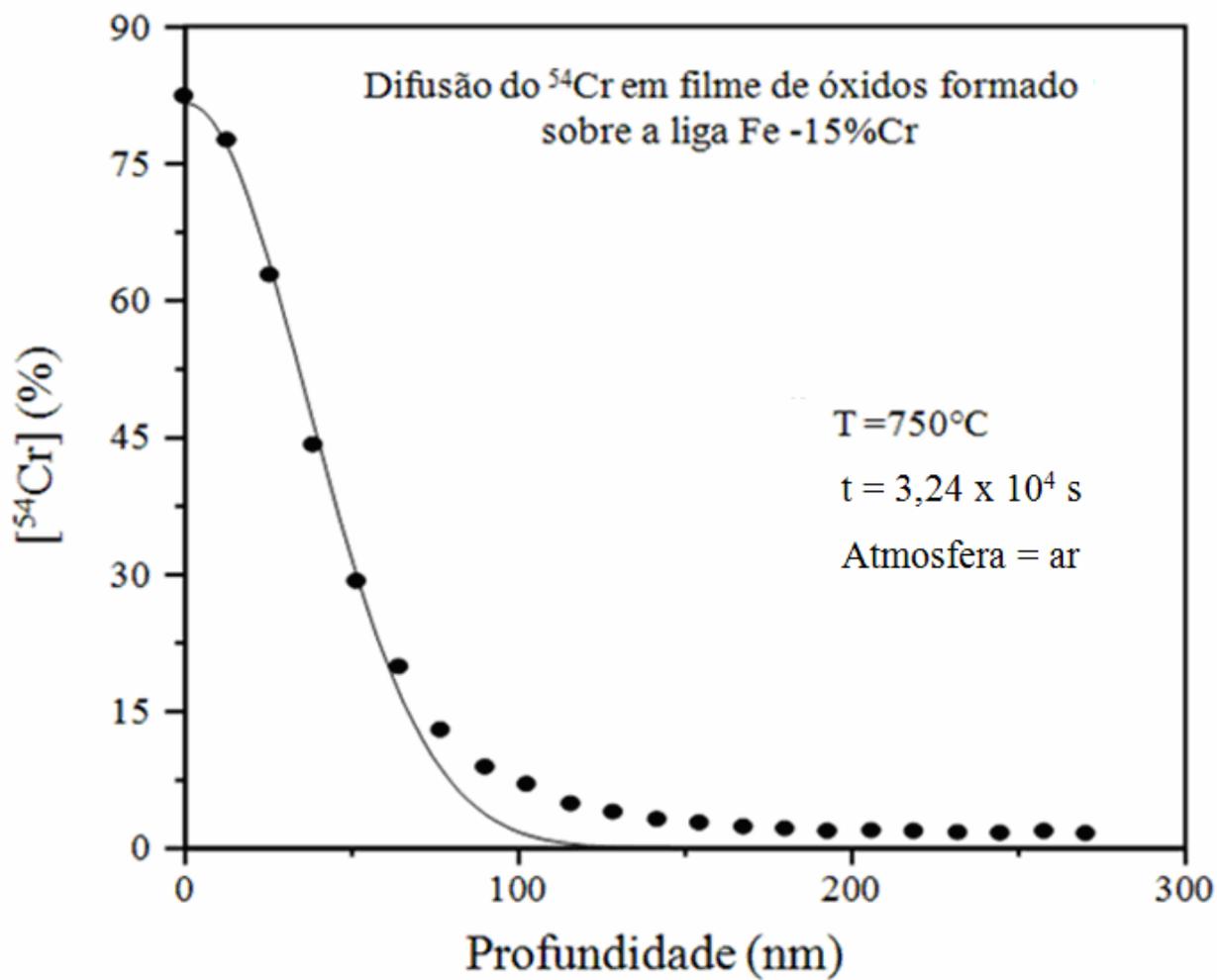


Figura 5.23 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C .

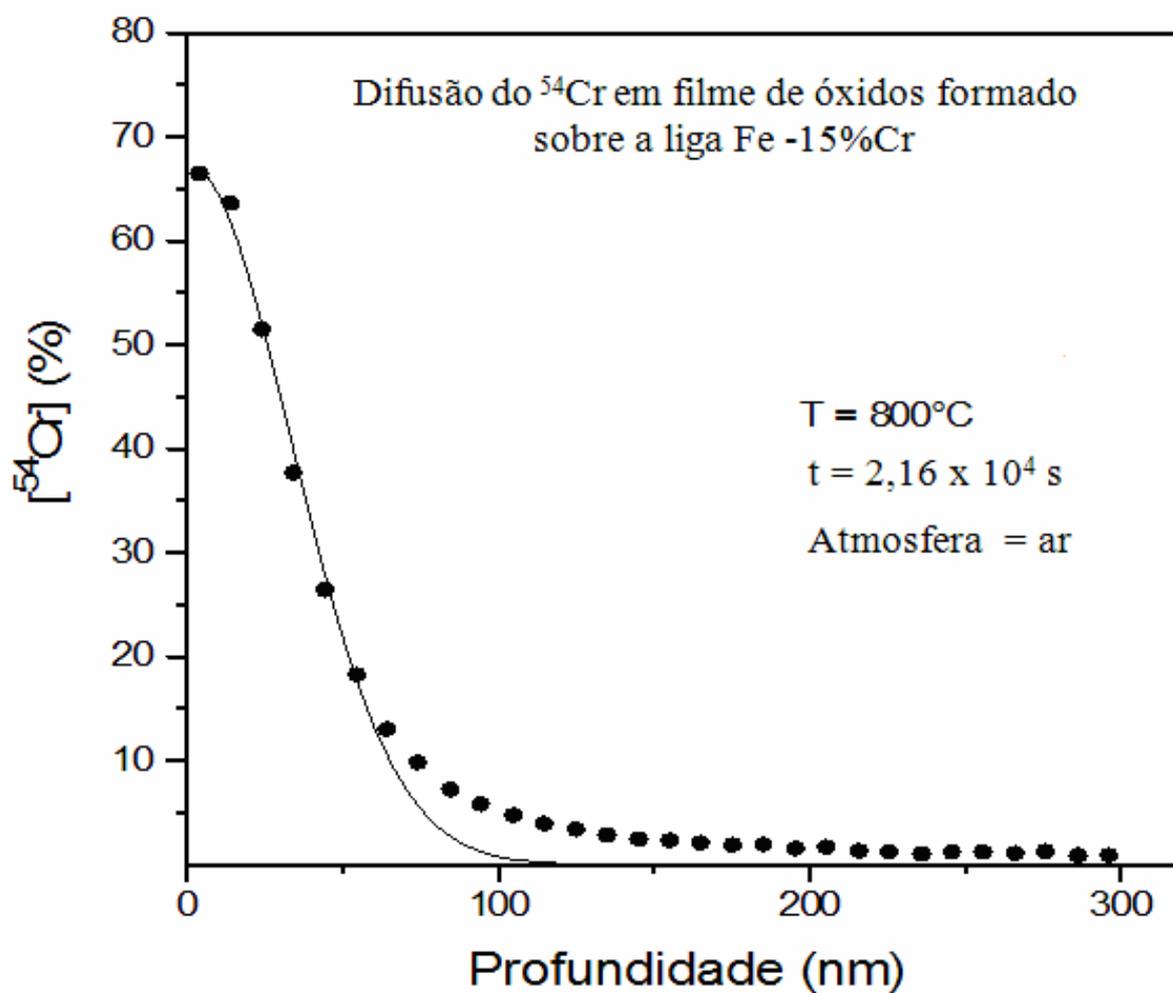


Figura 5.24 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C .

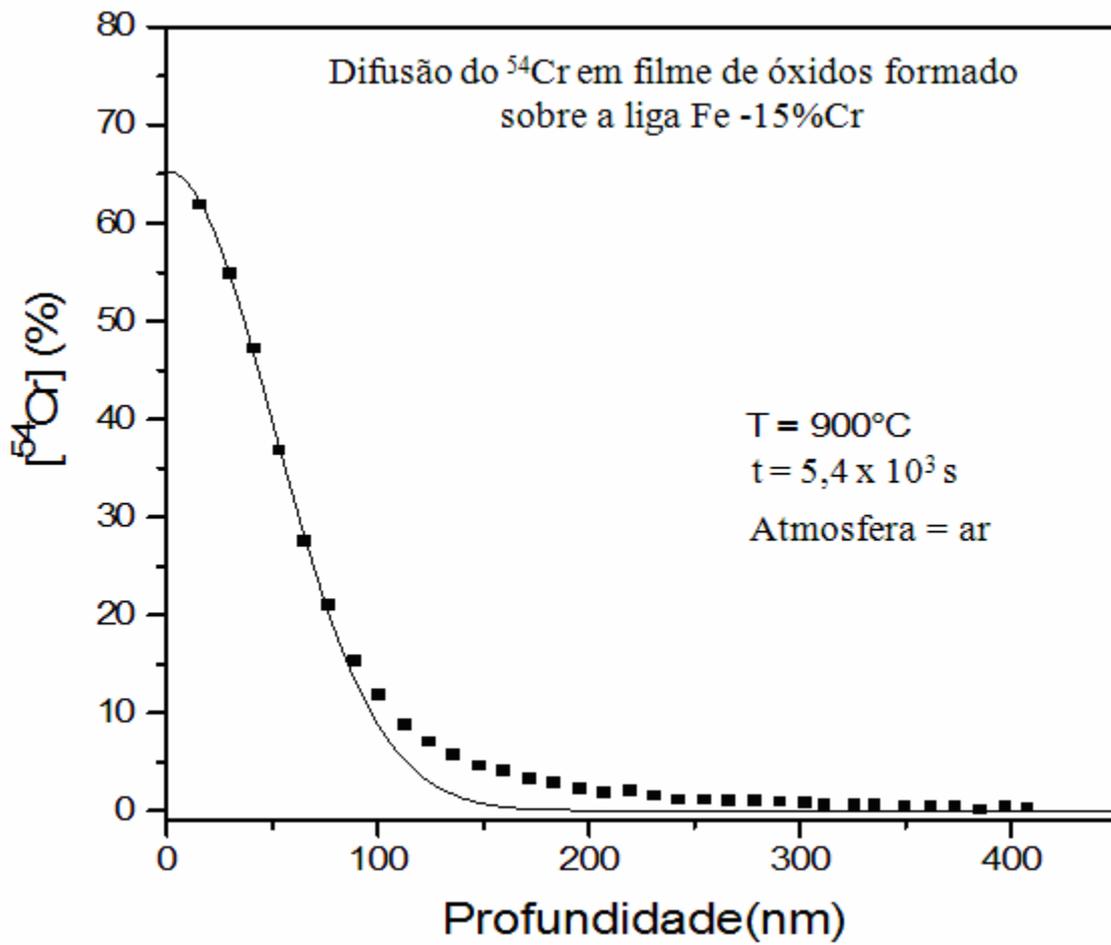


Figura 5.25 – Perfil de difusão do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 900°C .

Tabela 5.4 – Coeficientes de difusão efetivos do cromo.

T (°C)	t_{ox} (s)	t_{dif} (s)	f	D_{ef} (cm ² /s)
750	$4,32 \times 10^5$	$3,24 \times 10^4$	$7,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-16}$
800	$3,46 \times 10^5$	$2,16 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-16}$
850	$1,51 \times 10^5$	$1,44 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-16}$
900	$7,92 \times 10^4$	$5,40 \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-15}$

5.4.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do cromo em volume e em contornos de grãos

Os procedimentos matemáticos para determinar os coeficientes de difusão do cromo, em volume e em contornos de grãos foram os mesmos utilizados para o caso do oxigênio. As figuras 5.26 a 5.28 correspondem aos gráficos $\ln C$ versus $x^{6/5}$, na segunda região do perfil de difusão, com ajuste linear feito com auxílio do Programa Computacional Origin, para obtenção do gradiente ($\partial \ln C / \partial x^{6/5}$).

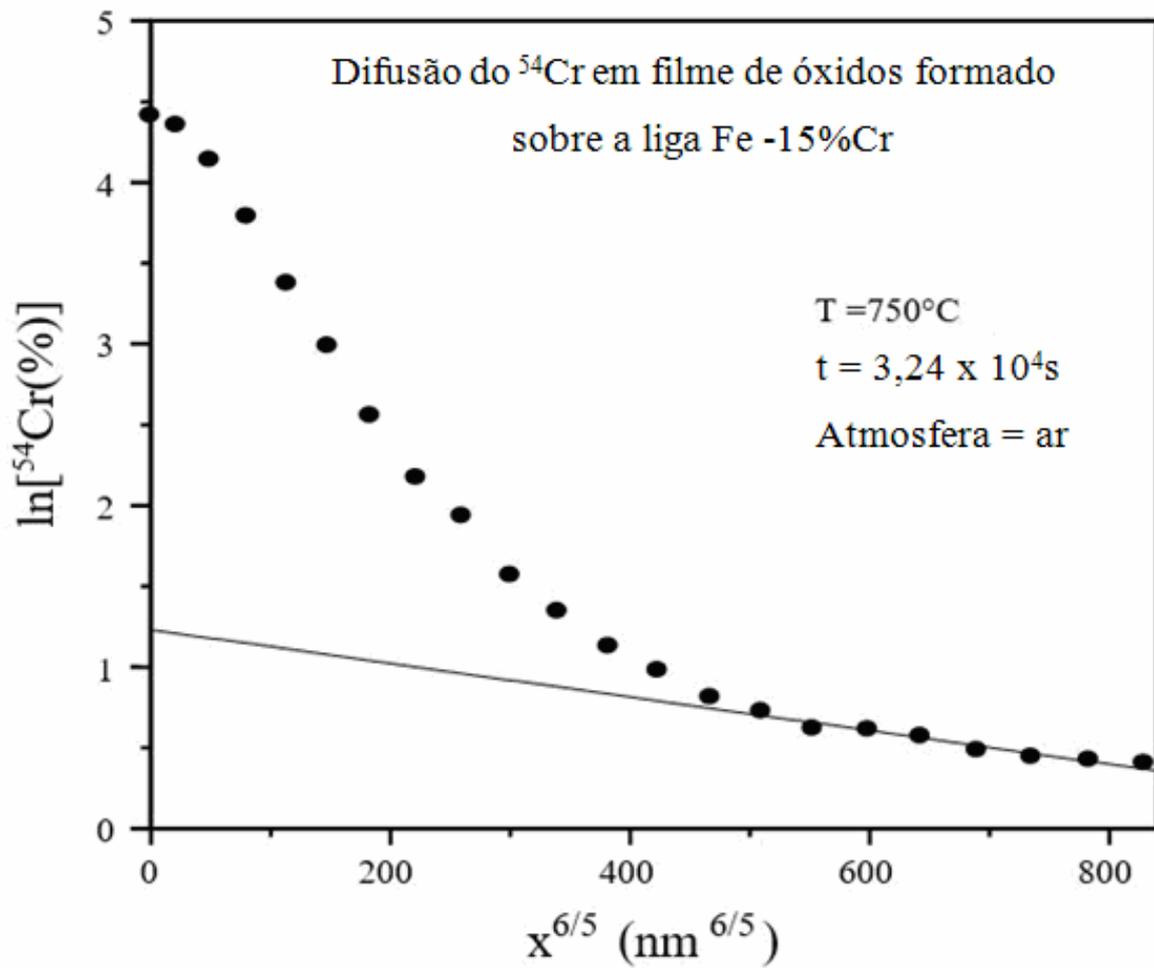


Figura 5.26 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15-%Cr após difusão a 750°C .

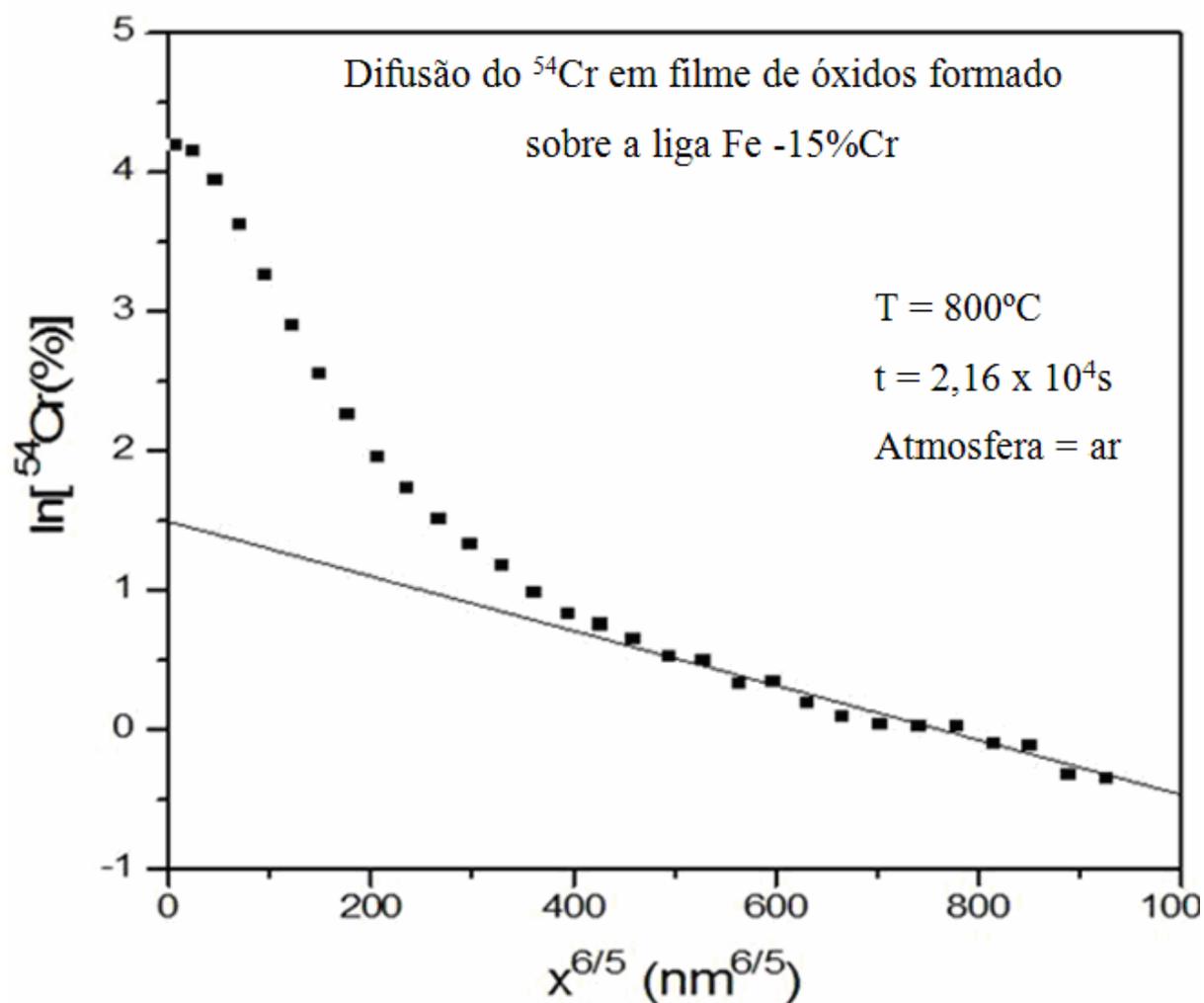


Figura 5.27 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C.

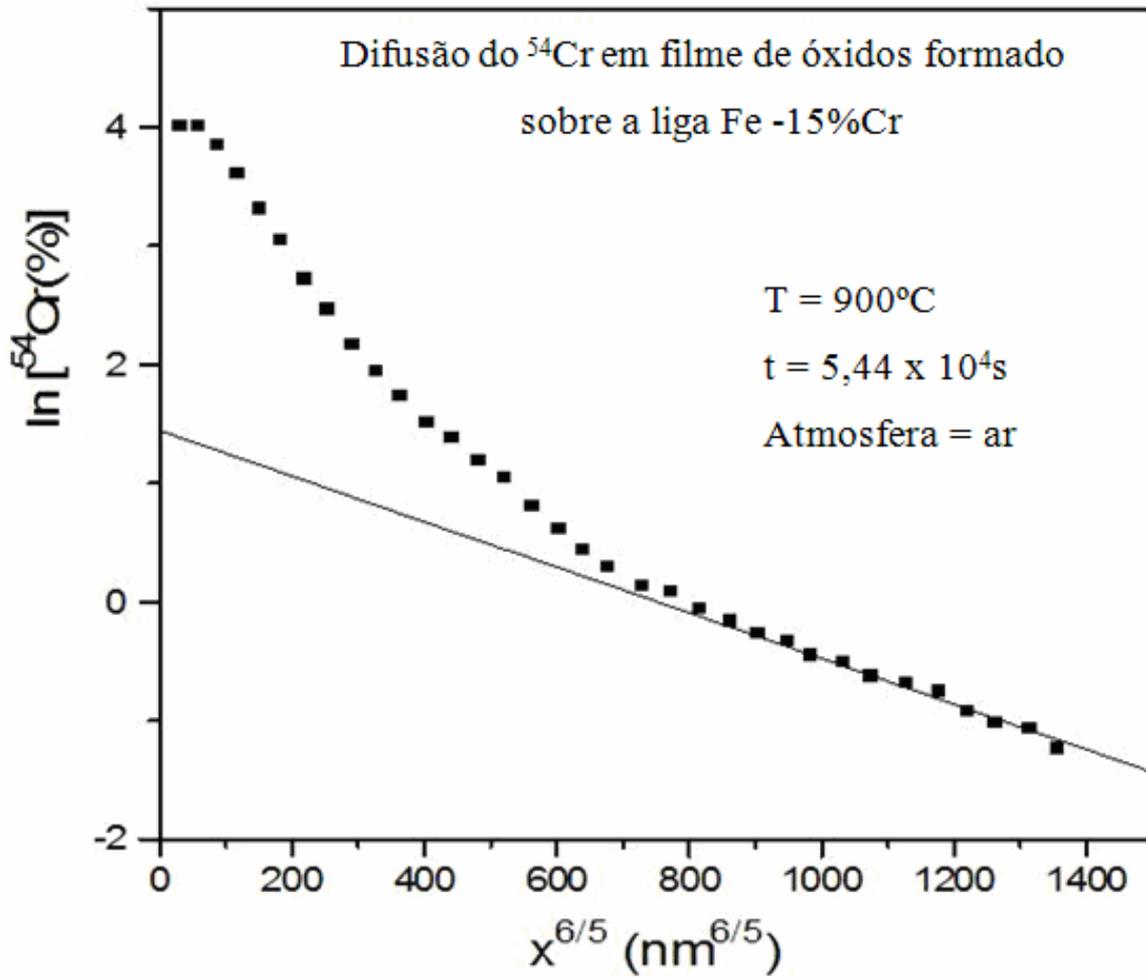


Figura 5.28 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{54}Cr em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 900°C.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão do cromo efetivos (D_{ef}), em volume (D) e em contornos de grãos (D') estão listados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Difusividades do cromo em filmes de óxido crescidos termicamente sobre liga Fe-15%Cr

T(°C)	t_{dif} (s)	f	D_{ef} (cm ² / s)	D (cm ² / s)	D' (cm ² / s)	D'/D
750	$3,24 \times 10^4$	$7,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-19}$	$2,8 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^5$
800	$2,16 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-18}$	$4,4 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^5$
850	$1,44 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-16}$	$5,8 \times 10^{-18}$	$8,7 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^4$
900	$5,40 \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-15}$	$8,0 \times 10^{-17}$	$5,4 \times 10^{-13}$	$6,8 \times 10^3$

No Diagrama de Arrhenius da Figura 5.29 são comparados os valores dos coeficientes de difusão do cromo, efetivos, em volume e em contornos de grãos, no filme de óxidos. Neste caso, pode também, ser observado que $D' > D_{ef} > D$ e que a razão D'/D varia entre 10^4 e 10^5 , mostrando que os contornos de grãos também são vias preferenciais para a difusão do cromo tal como acontece para a difusão do oxigênio.

Para as temperaturas entre 750 e 900°C os valores dos coeficientes de difusão do cromo, em volume, efetivos e em contornos de grãos podem ser descritos, respectivamente, pelas relações de Arrhenius dadas pelas equações (5.4), (5.5) e (5.6):

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = 10,7 \cdot \exp[-(387 \pm 47)\text{kJ/mol}/RT] \quad (5.4)$$

$$D_{ef}(\text{cm}^2/\text{s}) = 1,5 \times 10^{-8} \cdot \exp[-(157 \pm 45)\text{kJ/mol}/RT] \quad (5.5)$$

$$D'(\text{cm}^2/\text{s}) = 8,1 \times 10^{-5} \cdot \exp[-(188 \pm 50)\text{kJ/mol}/RT] \quad (5.6)$$

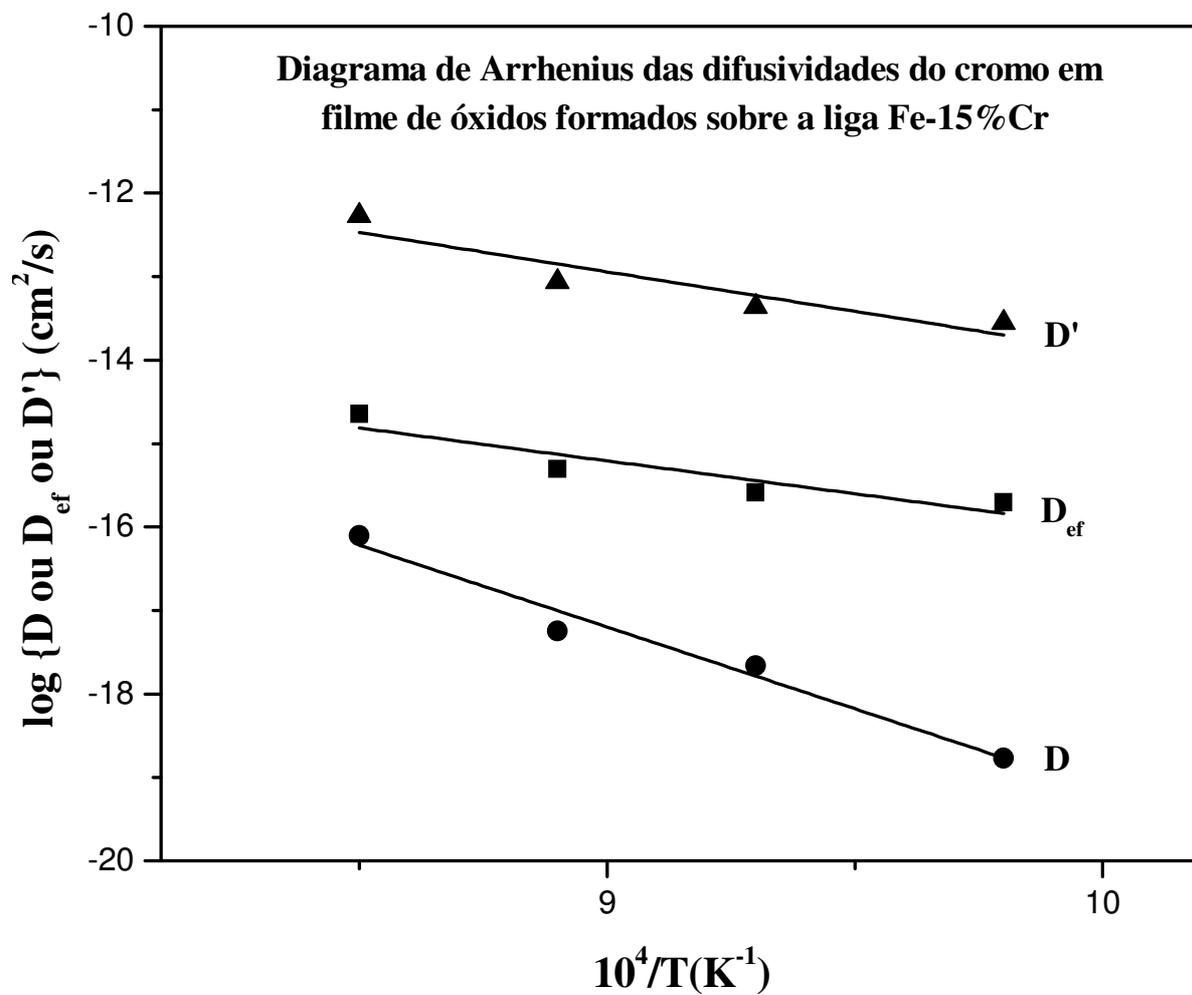


Figura 5.29 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D').

5.4.3 – Comparação das difusividades do cromo determinadas no presente estudo com dados da literatura sobre as difusividades do cromo em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr

No Capítulo 3, foram citados trabalhos sobre a difusão do cromo e do oxigênio em filmes formados por oxidação térmica em diversos tipos de ligas formadoras de Cr_2O_3 e em Cr_2O_3 maciço, tanto monocristalino, obtidos pelo Método de Fusão a Chama como policristalino de densidade próxima da densidade teórica, obtidos por *Hot-Pressing*. Porém, em muitos desses trabalhos, além de terem sido realizados em material sintético, foram também realizados a temperaturas muito altas, entre 1050 e 1570°C, o que impossibilita uma comparação direta com os dados do presente trabalho. Estes dados têm sido revisados por diversos pesquisadores em Tsai et al. (1996), Chevalier. (2009), Kofstad. (1995), e Hallström et al. (2013).

Foram considerados para fim de discussão no presente trabalho, os resultados encontrados por Lobnig (LOBNIG et al., 1992), em filmes de Cr_2O_3 crescidos sobre as ligas Fe-20%Cr e Fe-20%Cr-12%Ni a 900°C e os encontrados por Sabioni (SABIONI et al., 2012c) e (SABIONI et al., 2013) em filmes de óxidos crescidos na superfície dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, respectivamente.

Recentemente Sabioni e colaboradores empregaram a mesma metodologia e atmosfera do presente trabalho e determinaram os coeficientes de difusão do cromo, efetivos, em volume e em contornos de grãos em filmes de óxidos crescidos sobre os aços inoxidáveis AISI 304 (SABIONI et al., 2012c), entre 750 e 850°C e AISI 439 (SABIONI et al., 2013), entre 750 e 900°C. Nesses dois trabalhos verificaram que a difusividade do oxigênio é maior do que a do cromo.

Na Figura 5.30 pode-se observar que os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão do cromo em filmes de óxidos crescidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr, sobre o aço inoxidável AISI 304 e sobre o aço inoxidável AISI 439. Na Figura 5.30 é mostrado, ainda, que a difusividade do cromo em contornos de grãos praticamente não varia com a composição dos filmes crescidos sobre essas três ligas, entre 750 e 900°C. A pequena variação está dentro de uma estreita faixa de valores menor do que meia ordem de grandeza.

Os resultados de Lobnig et al. (1992), mostrados na Figura 5.30, foram determinados na parte inicial do perfil de difusão como coeficientes de difusão em volume e são similares

aos coeficientes de difusão efetivos em filmes de óxidos crescidos sobre a liga Fe-15%Cr do presente trabalho e também sobre a superfície dos referidos aços inoxidáveis.

Provavelmente os resultados de Lobnig et al. (1992) são de coeficientes de difusão efetivos. Além disso, os coeficientes de difusão em contornos de grãos encontrados nesse trabalho são tão altos que chegam a ser maiores do que $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ e não estão representados na Figura 5.30.

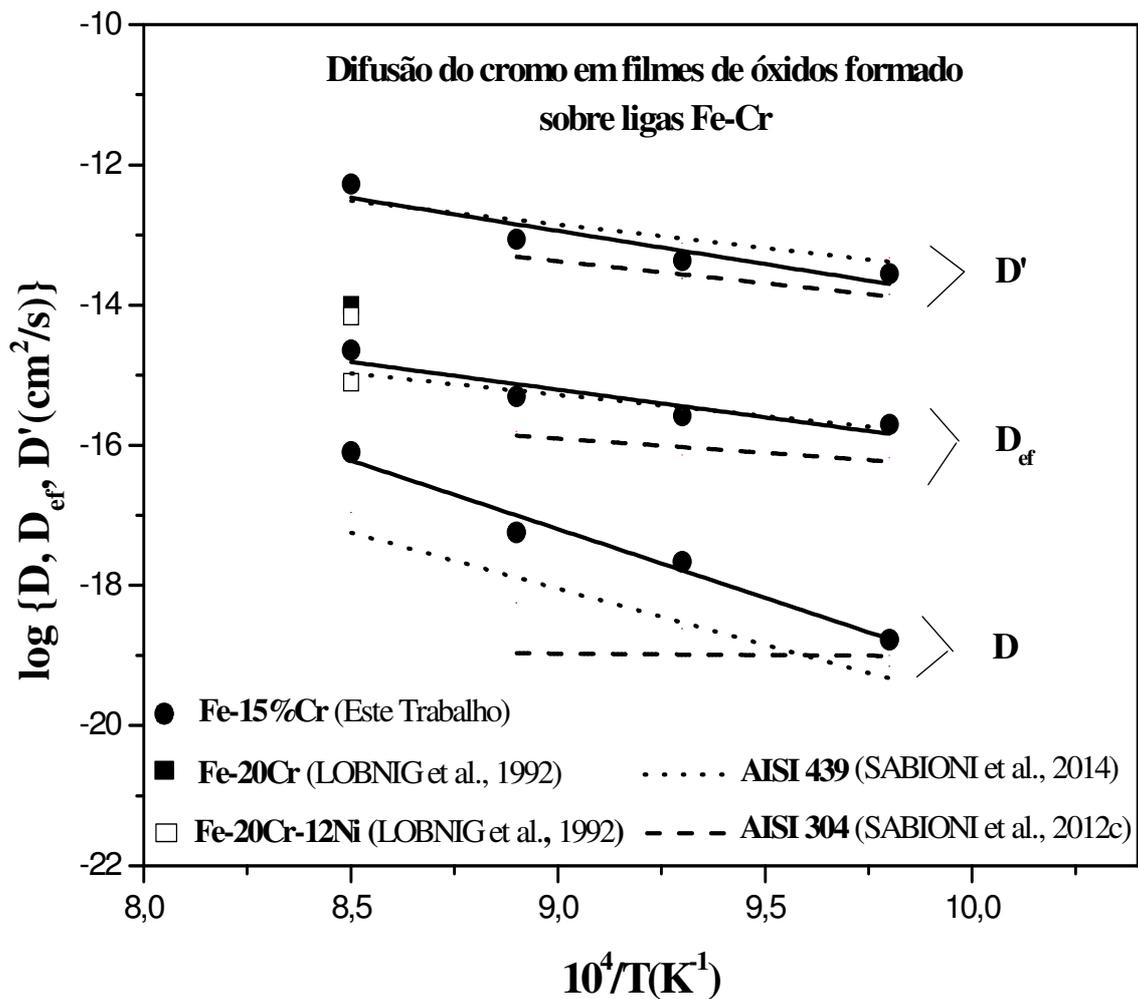


Figura 5.30 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo determinados no presente estudo com outros, formados sobre ligas Fe-Cr, disponíveis a literatura.

5.5 – Determinação dos coeficientes de difusão do ferro em filmes de óxidos formados termicamente sobre a liga Fe-15%Cr

O estudo da difusividade do ferro em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga Fe-15%Cr foi realizado para temperaturas entre 750 e 850°C em atmosfera de ar sintético.

A preparação das amostras para a difusão do ferro seguiu os mesmos critérios e condições de oxidação daquelas utilizadas para a difusão do cromo e do oxigênio. Após esta etapa, um filme ^{57}Fe enriquecido a 96,57%, foi depositado sobre uma das superfícies de maior área de cada uma das amostras conforme já apresentado no item 4.3.3.

Os tempos de tratamentos térmicos de difusão do cromo foram de 10,25; 6,7 e 6,8 horas, respectivamente, nas temperaturas de 750, 800 e 850°C.

Os perfis de difusão do ferro correspondem também à cinética do tipo B, como acontece nos casos das difusões do oxigênio e do cromo.

Para a determinação dos perfis de concentração do ^{57}Fe foi utilizada a metodologia descrita no item 4.3.8, ou seja, a Equação 4.4 (p.69), que fornece o perfil de concentração do ferro em função do tempo, foi convertida de modo a obter o perfil de concentração do ferro em função da profundidade.

Nas figuras 5.31 a 5.33 são mostrados os perfis de difusão do ferro em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga modelo Fe-15%Cr após tratamentos térmicos de difusão do ^{57}Fe em atmosfera de ar sintético nas temperaturas de 750, 800 e 850°C, respectivamente.

Para o experimento realizado a 850°C, observa-se na Figura 5.33 que a cauda do perfil de difusão não foi suficientemente longa dentro da região rica em cromo. Isto impossibilitou a determinação do gradiente $(\partial \ln C / \partial x^{6/5})$ e como consequência não foi possível calcular os coeficientes de difusão do ferro em volume e em contornos de grãos para essa temperatura.

A linha contínua em cada um desses perfis corresponde ao perfil de difusão teórico, obtido pelo ajuste da Equação 3.47 (p.27) ao perfil experimental por regressão não-linear com o auxílio do Programa Computacional Origin.

5.5.1 – Cálculo dos coeficientes de difusão efetivos do ferro

Na primeira parte de cada perfil, que teoricamente deveria corresponder à difusão em volume, foram determinados os coeficientes de difusão efetivos do ^{57}Fe por meio do ajuste da solução da Segunda Lei de Fick para difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino, Equação 3.47 (p.27), por regressão não-linear seguindo os mesmos procedimentos matemáticos utilizados para determinar os coeficientes de difusão efetivos do cromo.

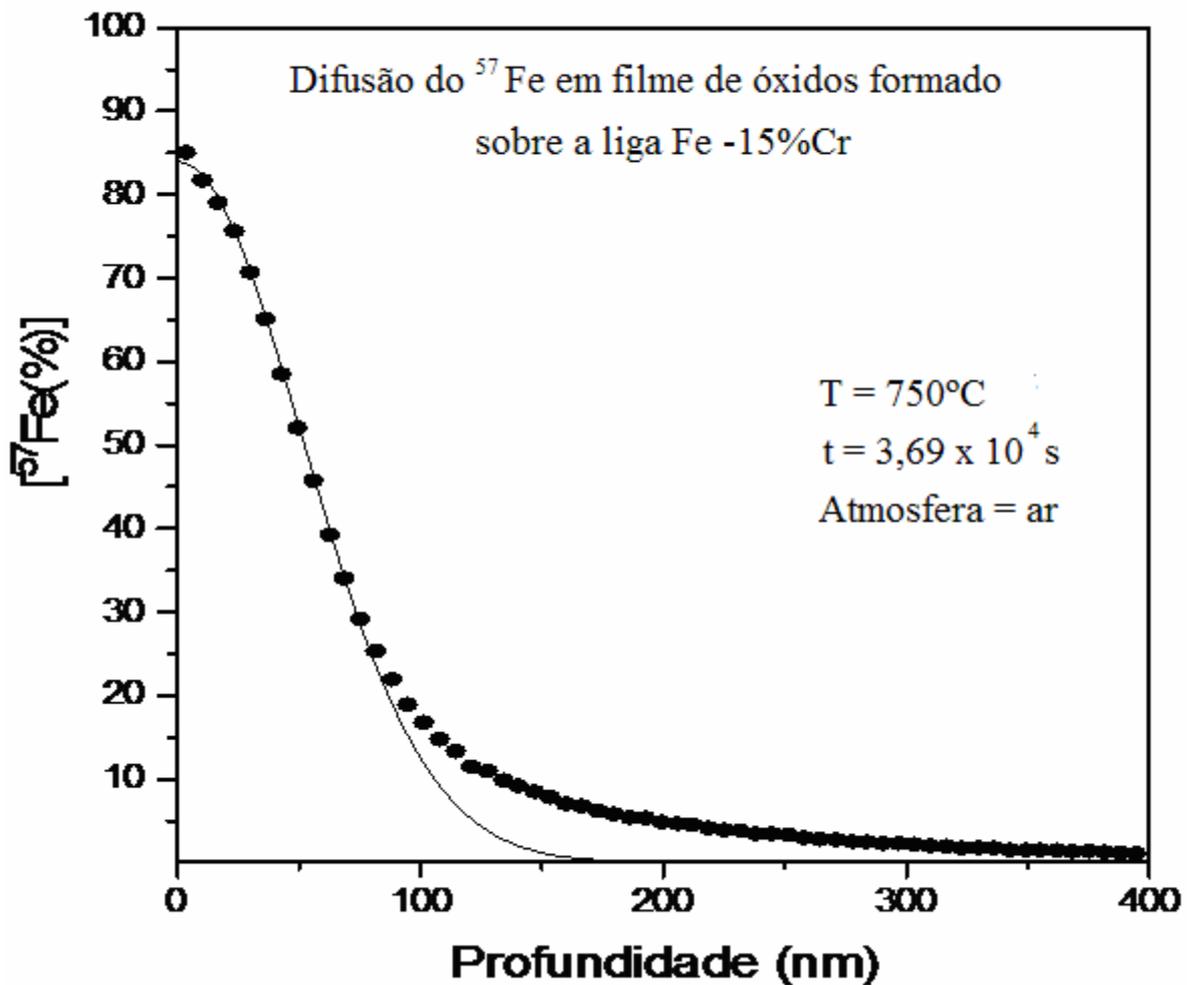


Figura 5.31 – Perfil de difusão do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 750°C .

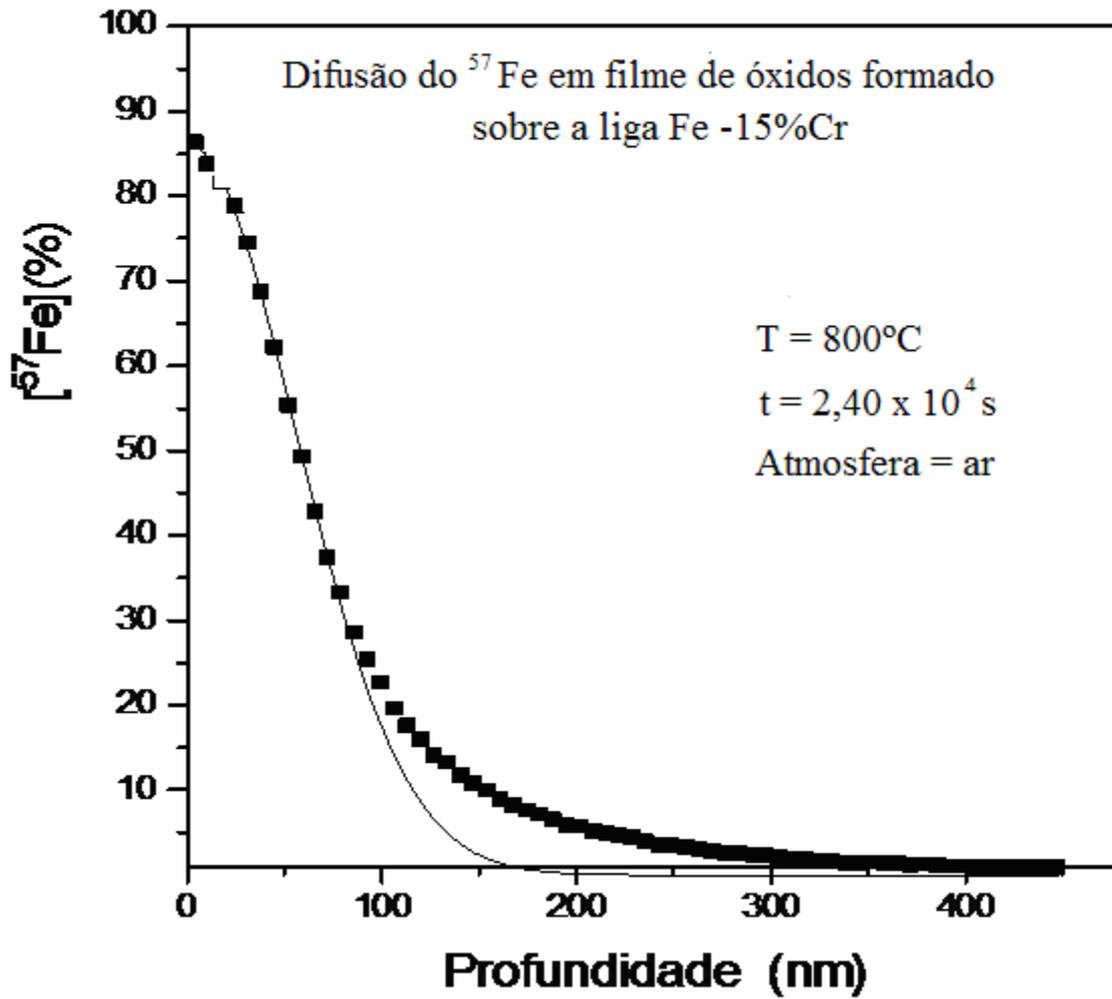


Figura 5.32 – Perfil de difusão do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 800°C .

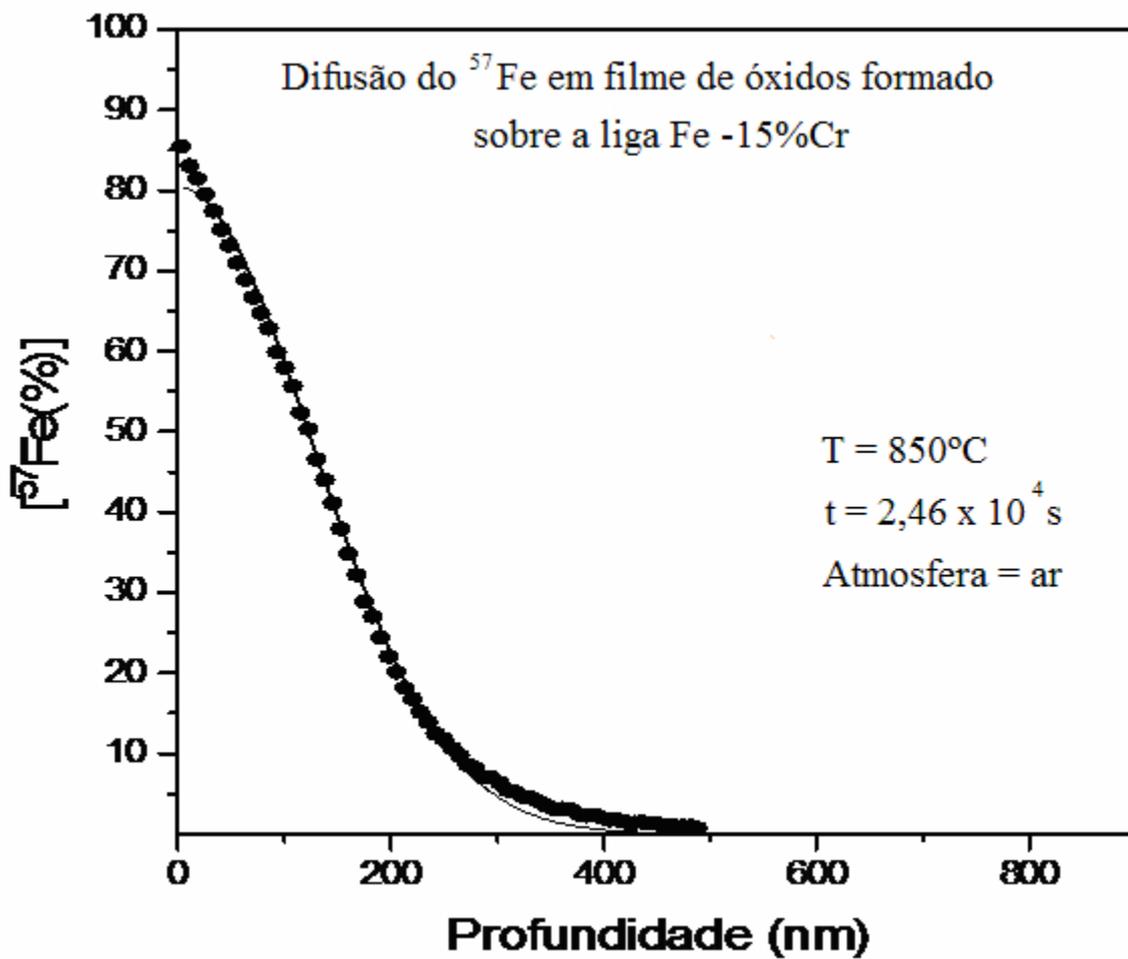


Figura 5.33 – Perfil de difusão do ^{57}Fe no filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr para determinação do coeficiente de difusão efetivo a 850°C .

Na Tabela 5.6 são mostrados os valores dos coeficientes de difusão efetivos do ferro, nas respectivas temperaturas em que os experimentos foram realizados.

Tabela 5.6 – Coeficientes de difusão efetivos do ferro.

T (°C)	t_{ox} (s)	t_{dif} (s)	f	D_{ef} (cm ² /s)
750	$4,32 \times 10^5$	$3,69 \times 10^4$	$7,1 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-16}$
800	$3,46 \times 10^5$	$2,40 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-16}$
850	$1,51 \times 10^5$	$2,46 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-15}$

5.5.2 – Cálculo dos coeficientes de difusão do ferro em volume e em contornos de grãos

Na segunda parte de cada perfil de difusão, foram determinados os gradientes ($\partial \ln C / \partial x^{6/5}$) por meio do ajuste linear com a utilização do Programa Computacional Origin.

Nas figuras 5.34 e 5.35 são mostrados os gráficos $\ln C$ versus $x^{6/5}$, na segunda região do perfil de difusão, com ajuste linear. Os procedimentos matemáticos para determinação dos coeficientes de difusão do ferro, em volume e em contornos de grãos, seguiram rigorosamente os mesmos utilizados para determinar os correspondentes coeficientes de difusão do cromo.

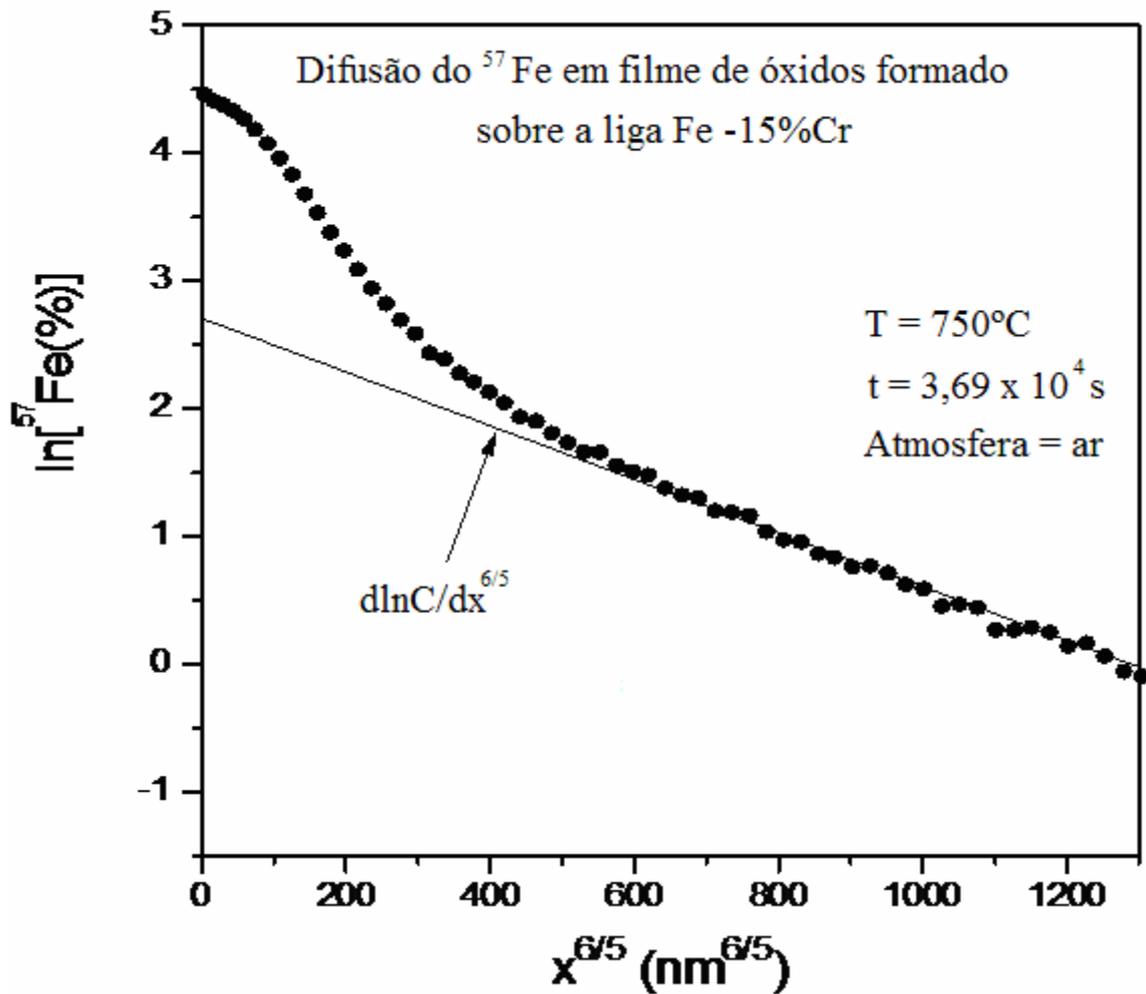


Figura 5.34 – Perfil de difusão, $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 750°C .

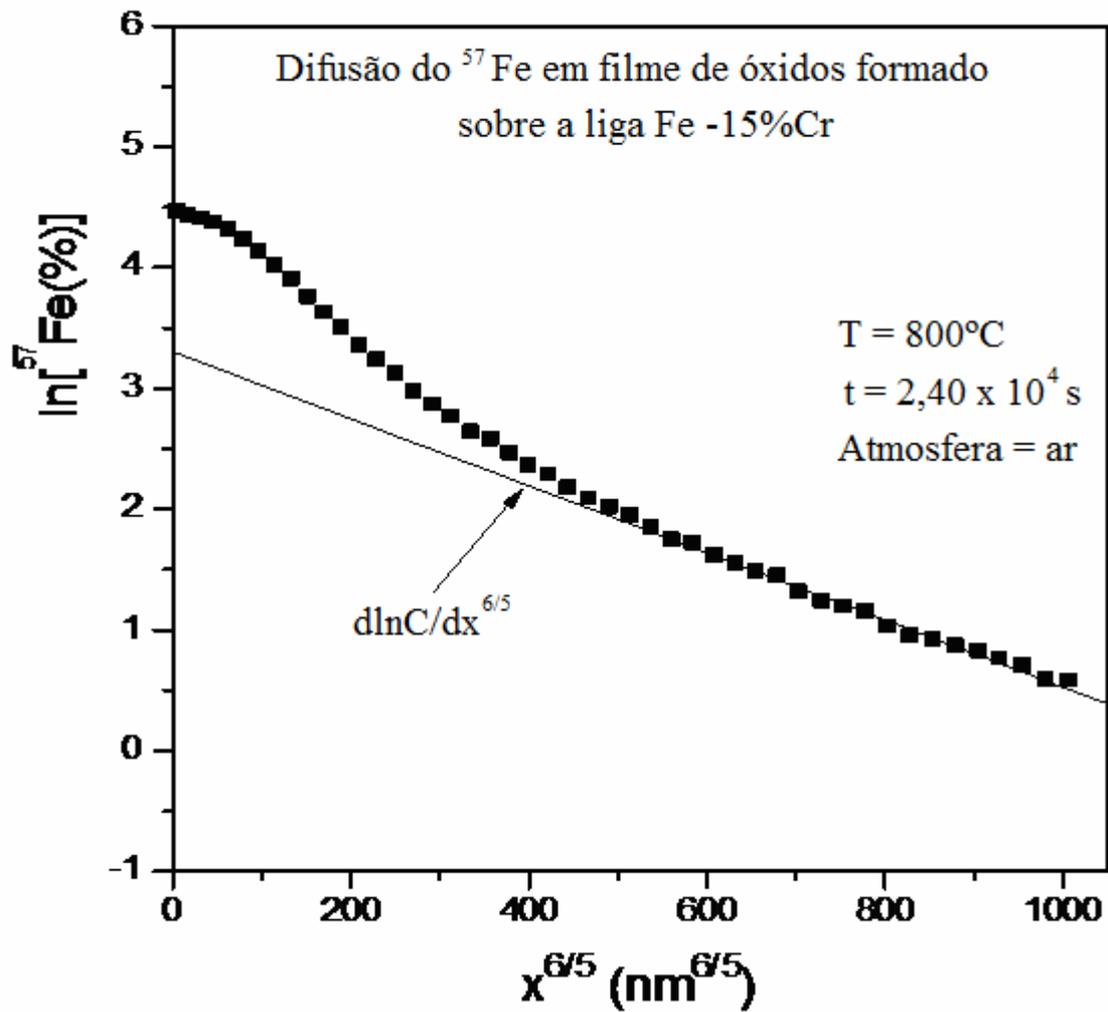


Figura 5.35 – Perfil de difusão $\ln C$ versus $x^{6/5}$, do ^{57}Fe em filme de óxidos formado sobre a liga Fe-15%Cr após difusão a 800°C .

Na Tabela 5.7 são mostrados os valores dos coeficientes de difusão efetivos, em volume e em contornos de grãos, do ferro nas respectivas temperaturas.

Tabela 5.7 – Difusividades do ferro em filme de óxidos crescidos termicamente sobre a liga Fe-15%Cr

T(°C)	$\phi(\mu\text{m})$	f	$t_{\text{dif}}(\text{s})$	$D_{\text{ef}}(\text{cm}^2/\text{s})$	D (cm ² /s)	D' (cm ² /s)	D'/D
750	0,4	$7,1 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^4$	$3,6 \times 10^{-16}$	$6,9 \times 10^{-18}$	$4,9 \times 10^{-14}$	$7,1 \times 10^3$
800	0,5	$5,9 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^4$	$6,5 \times 10^{-16}$	$1,0 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^4$
850	0,5	$5,7 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^4$	$3,4 \times 10^{-15}$	-----	-----	-----

Na Figura 5.36 é mostrada a comparação das difusividades, efetivas, em volume e em contornos de grãos do ferro, onde pode ser observado, pelo menos para temperaturas de 750 e 800°C, a predominância da difusão do ferro em contornos de grãos, sendo a razão D'/D da ordem de 10^4 .

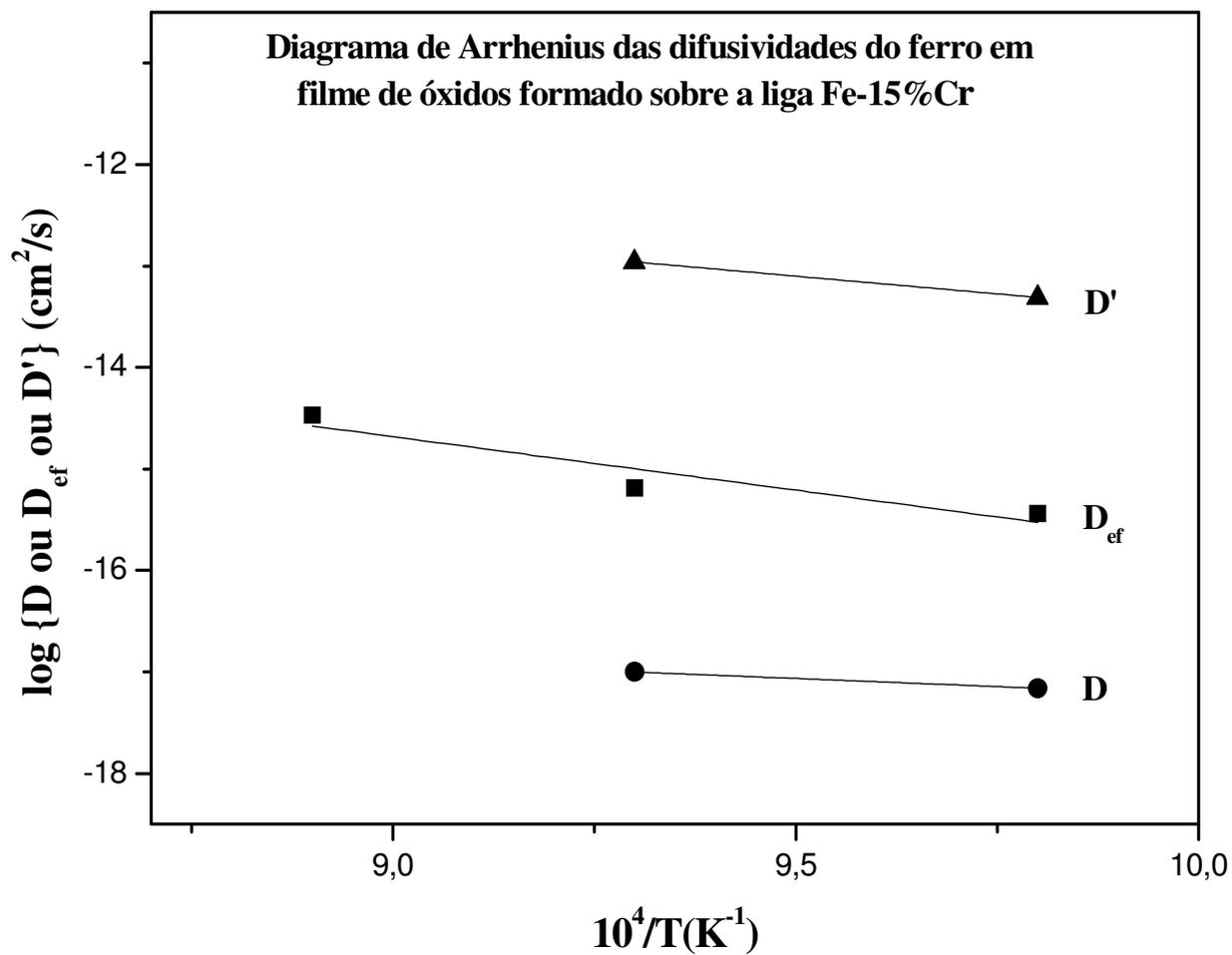


Figura 5.36 – Comparação dos coeficientes de difusão do ferro, em volume (D), efetivos (D_{ef}) e em contornos de grãos (D') em filmes de óxidos formados sobre a liga Fe-15%Cr.

5.5.3 – Comparação das difusividades do ferro determinadas no presente estudo com dados da literatura sobre a difusão do ferro em filmes de óxido de cromo formados sobre ligas Fe-Cr, ligas Ni-Cr e em óxido de cromo sintético

Na literatura são raros os trabalhos sobre a difusão do ferro em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre ligas formadoras de óxido de cromo. Dentre os poucos existentes dessa natureza está o realizado por Lobnig et al. (1992), onde foram determinadas as difusividades do ferro em filmes de óxidos crescidos sobre as ligas Fe-20%Cr e Fe-20%Cr-12%Ni, a 900°C. Na Figura 5.37 é mostrado que, tal como aconteceu nos experimentos de difusão do cromo por Lobnig et al. (1992), os resultados encontrados para a difusão do ferro, em volume, são próximos aos do presente trabalho, porém para a difusão efetiva. Isto significa que os coeficientes de difusão do ferro, em volume, encontrados por Lobnig são na verdade coeficientes de difusão efetivos. Os coeficientes de difusão em contornos de grãos determinados por Lobnig são da ordem de 10^{-10} cm²/s sendo, portanto cerca de três ordens de grandeza maiores do que os do presente trabalho.

Na Figura 5.37 é mostrado também que a difusão do ferro em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 (RAMOS, 2014), nas mesmas condições experimentais e metodologia do presente trabalho, são similares.

Ainda na Figura 5.37 pode-se observar que, os resultados de difusão do ferro encontrados por Sabioni et al. (2005), tanto em Cr₂O₃ policristalino maciço, obtidos por *Hot-Pressing*, entre 740 e 1100°C, como em filmes de Cr₂O₃ crescidos sobre a liga Ni-30%Cr, entre 720 e 900°C, sob a pressão parcial de oxigênio de 10Pa, são próximos dos valores encontrados no presente estudo.

Tal como observado para a difusividade do cromo, a difusividade do ferro em contornos de grãos nesses filmes também parece não depender da liga sobre a qual o filme de óxido de cromo foi formado. É interessante ressaltar que as difusividades do ferro, em volume e em contornos de grãos, em óxido de cromo policristalino sintético e as difusividades efetivas e em contornos de grãos em filme de óxido de cromo crescido termicamente sobre a liga Ni-30%Cr, determinados por Sabioni et al. (2005), são próximos dos correspondentes resultados do presente trabalho.

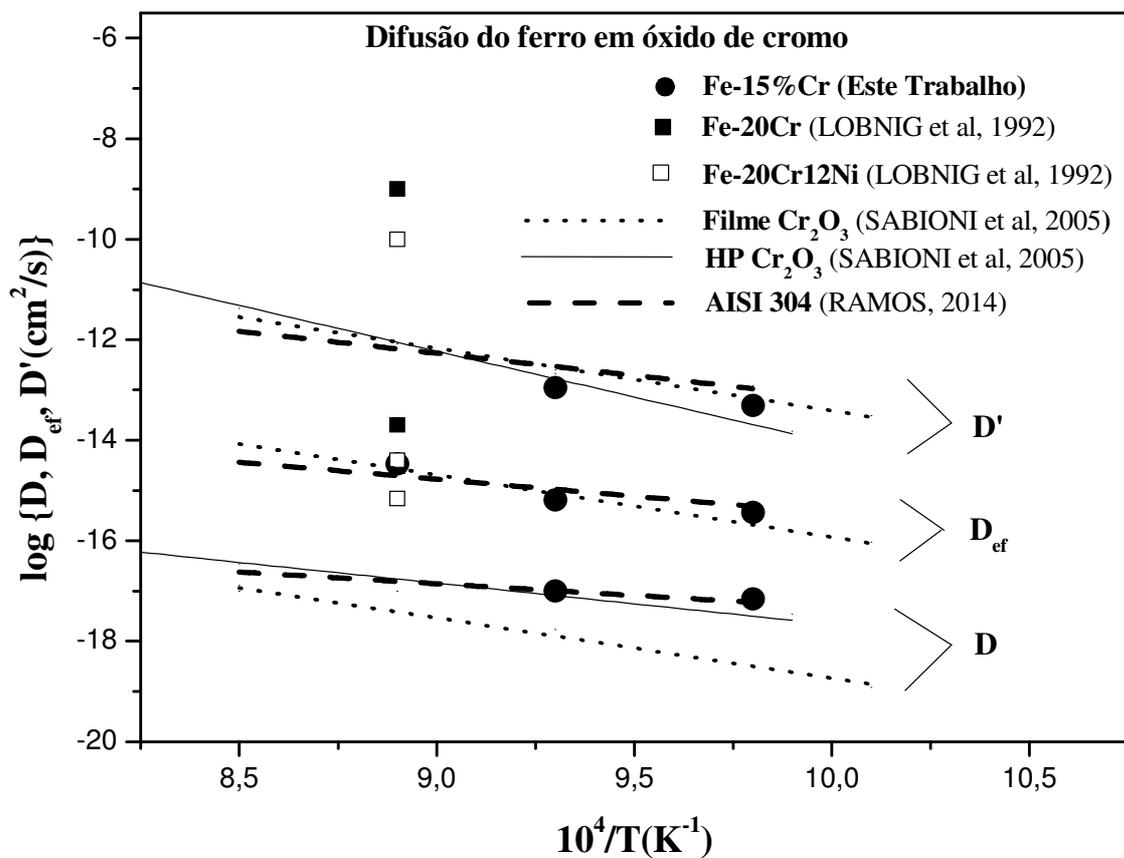


Figura 5.37 – Comparação dos coeficientes de difusão do ferro em filmes de óxidos formados sobre ligas Fe-Cr ou Ni-Cr e em óxido de cromo sintético.

5.6 – Comparação das difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos formados sobre a liga Fe-15%Cr

Na Figura 5.38 é mostrado um digrama de Arrhenius representando as difusividades do oxigênio, do cromo e do ferro. Esse diagrama permite fazer a comparação direta entre as difusividades dos respectivos íons no filme de óxidos crescidos sobre a liga Fe-15%Cr entre 750 e 900°C, em atmosfera de ar sintético, que conduzem às seguintes conclusões:

- 1- As difusividades do oxigênio são menores do que as do cromo, e as difusividades do cromo são menores do que as do ferro;
- 2- Os contornos de grãos são caminhos de alta difusividade para o oxigênio, o cromo e o ferro. Os valores de D' chegam a ser de 10^4 a 10^5 vezes os valores de D e os contornos de grãos são considerados como as principais vias de transporte de massa no processo de crescimento do filme de óxidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr.

Como a difusividade do ferro é maior do que a do cromo e também do oxigênio, verifica-se que o filme de óxidos crescidos sobre a liga Fe-15%Cr não atua como barreira física para a difusão do ferro. Provavelmente a contribuição do ferro no crescimento do filme de óxidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr é limitada pela barreira termodinâmica causada pela baixa pressão de oxigênio na interface metal/óxido. A baixa pressão de oxigênio, nessa interface, dificulta a oxidação do ferro e conseqüentemente a sua incorporação ao filme.

O fato das difusividades do cromo em filmes de óxidos crescidos por oxidação térmica sobre a liga modelo Fe-15%Cr serem maiores do que as do oxigênio, como observado neste e em outros trabalhos (TSAI et al., 1996), não deve ser generalizado. Na oxidação dos aços inoxidáveis AISI 304 (SABIONI et al., 2012c) e AISI 439 (SABIONI et al., 2014), por exemplo, as difusividades do oxigênio são maiores do que as do cromo e desempenham o papel principal. Além disso, a relação entre as difusividades desses dois elementos em filmes de óxidos crescidos termicamente sobre uma determinada liga é dependente da sua composição.

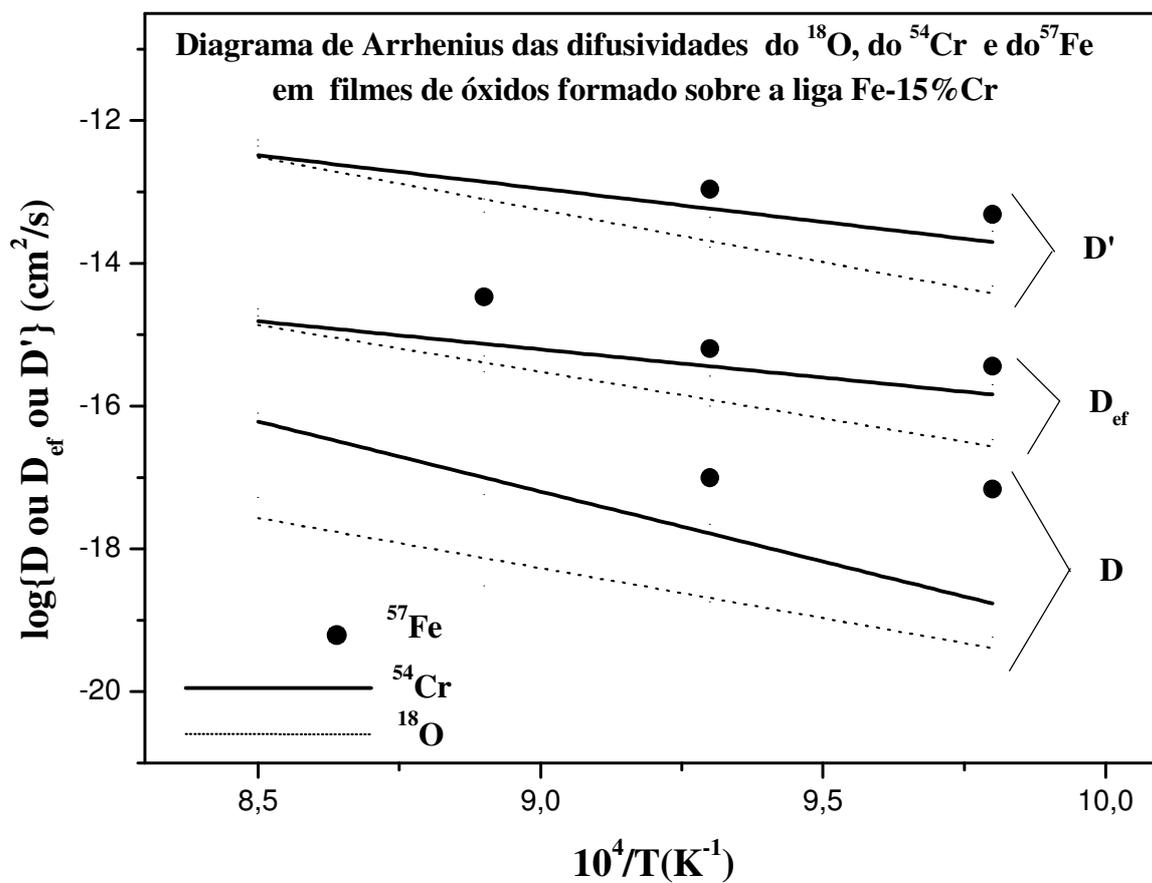


Figura 5.38 – Comparação dos coeficientes de difusão do cromo, do oxigênio e do ferro em filmes de óxidos formado sobre a liga modelo Fe-15%Cr entre 750 e 900°C.

5.7 – Papel da difusão do cromo e do oxigênio no crescimento do filme de óxidos sobre a liga Fe-15%Cr

Como já mostrado no item 3.11 (p.58) o comportamento quanto à oxidação da liga modelo Fe-15%Cr foi estudado previamente (CARNEIRO et al., 2010; CARNEIRO, 2011) entre 700 e 850°C em atmosfera de ar sintético durante 48 horas. Concluíram que a cinética de crescimento do filme de óxidos na superfície da liga segue a uma lei parabólica e que, portanto o crescimento desse filme é controlado por difusão.

A relação entre as difusividades do oxigênio e do cromo em filmes de óxidos formados sobre a liga modelo Fe-15%Cr e a sua taxa de oxidação pode ser verificada pela comparação das constantes de oxidação parabólicas calculadas de acordo com a Teoria de Wagner, utilizando-se os valores dos coeficientes de difusão do presente trabalho, e as constantes de oxidação parabólicas obtidas experimentalmente no trabalho prévio (CARNEIRO et al., 2010; CARNEIRO, 2011) descritas pela Equação 3.98 (p.60).

Para calcular os valores de k_c pela Teoria de Wagner, (p.50), é necessário saber a variação dos coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio em função da pressão de oxigênio a uma dada temperatura. Até onde se sabe, não existem dados sobre a difusão do cromo e nem do oxigênio em filmes de óxidos crescidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr, nem em outras ligas ou até mesmo em Cr_2O_3 sintético, em função da pressão de oxigênio na faixa de temperatura entre 750 e 900°C.

Devido à falta de dados sobre uma possível variação da pressão de oxigênio na difusão do cromo e do oxigênio em filmes de óxidos crescidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr, os valores das constantes de oxidação k_c foram estimados levando em consideração duas possibilidades.

Na primeira, considerou-se que os coeficientes de difusão dos íons envolvidos não variam com a pressão de oxigênio e na segunda, levou-se em conta que esses coeficientes podem depender da pressão de oxigênio. Dessa forma, foi possível determinar em que faixa de valores estão as constantes de oxidação experimental.

Supondo que os coeficientes de difusão não variam com a pressão de oxigênio a Equação 4.6 (p.72) foi utilizada para calcular as constantes de oxidação parabólica, k_c , levando em consideração três casos:

- i) $k_c(^{18}\text{O})$, nesse caso somente os coeficientes de difusão do oxigênio foram considerados;
- ii) $k_c(^{54}\text{Cr})$, nesse caso somente os coeficientes de difusão do cromo foram considerados;
- iii) $k_c(^{18}\text{O} + ^{54}\text{Cr})$, nesse caso foram considerados, simultaneamente, os coeficientes de difusão de ambos, oxigênio e cromo.

Como já mostrado no item 5.3 (p.79), foram considerados somente a parte do perfil de difusão situada dentro da região rica em cromo nos filmes de óxidos. Então, uma possível variação dos coeficientes de difusão com a pressão de oxigênio deve ser levada em conta.

Para investigar esta possibilidade, foi adotada a mesma metodologia utilizada por Tsai et al. (1996) para relacionar a difusão iônica com a taxa de oxidação em filme de óxido de cromo crescido por oxidação térmica sobre a liga Ni-30%Cr em condições experimentais similares à do presente estudo.

Nesse caso foi empregada a Equação 4.13 (p.73), para calcular as constantes de oxidação parabólicas levando em conta que os coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio variam com a pressão de oxigênio, denotada por k_c^* .

Para se fazer a comparação dos resultados os valores de $k_p(\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s})$ obtidos experimentalmente pela Equação 3.98 (p.60), foram convertidos em k_c experimental, $k_c(\text{Exp.})$, dados em (cm^2/s) , utilizando-se a Equação 3.8 (p.10) de modo que as duas grandezas pudessem ser escritas na mesma unidade e facilitar a discussão.

Os valores de $k_c(^{18}\text{O})$, $k_c(^{54}\text{Cr})$, $k_c(^{18}\text{O} + ^{54}\text{Cr})$, $k_c^*(^{18}\text{O} + ^{54}\text{Cr})$ e $k_c(\text{Exp.})$ são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores das constantes de oxidação parabólicas da liga Fe-15%Cr.

T (°C)	P _{O₂} (e) (Pa)	P _{O₂} (i) (Pa)	k _c (¹⁸ O) (cm ² . s ⁻¹)	k _c (⁵⁴ Cr) (cm ² . s ⁻¹)	k _c (¹⁸ O+ ⁵⁴ Cr) (cm ² . s ⁻¹)	k _c [*] (¹⁸ O+ ⁵⁴ Cr) (cm ² . s ⁻¹)	k _c (Exp.) (cm ² . s ⁻¹)
700	-----	-----	-----	-----	-----	-----	3,20x10 ⁻¹⁵
750	2,1x10 ⁴	1,0x10 ⁻²⁴	2,22x10 ⁻¹⁵	1,96x10 ⁻¹⁴	2,18x10 ⁻¹⁴	1,80x10 ⁻¹⁵	9,60x10 ⁻¹⁵
800	2,1x10 ⁴	1,0x10 ⁻²²	6,06x10 ⁻¹⁵	2,36x10 ⁻¹⁴	2,97x10 ⁻¹⁴	2,68x10 ⁻¹⁵	2,50x10 ⁻¹⁴
850	2,1x10 ⁴	1,0x10 ⁻²⁰	1,68x10 ⁻¹⁴	4,20x10 ⁻¹⁴	5,88x10 ⁻¹⁴	5,80x10 ⁻¹⁵	5,90x10 ⁻¹⁴
900	2,1x10 ⁴	8,0x10 ⁻¹⁸	8,88x10 ⁻¹⁴	1,70x10 ⁻¹³	2,59x10 ⁻¹³	2,92x10 ⁻¹⁴	-----

Na Figura 5.39 é mostrada a comparação dos valores das constantes de oxidação parabólicas obtidos pela Teoria de Wagner com aqueles obtidos no experimento de oxidação, k_c (Exp.). Os valores das constantes de oxidação parabólicas, k_c, calculados utilizando a Equação 4.6 (p.72) mostram que:

- i) A difusão do oxigênio não é suficientemente alta para garantir a formação do filme de óxidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr;
- ii) A difusão do cromo é suficientemente alta para garantir a formação do filme de óxidos sobre a liga modelo Fe-15%Cr em toda a faixa de temperatura utilizada neste trabalho;
- iii) A difusão simultânea do oxigênio e do cromo conduz a valores de constantes de oxidação parabólicas ligeiramente maiores do que os obtidos experimentalmente, k_c (Exp.), sendo que a diferença é menor do que a metade de uma ordem de magnitude.

Por outro lado os valores das constantes de oxidação parabólicas calculados levando em conta a variação dos coeficientes de difusão com a pressão de oxigênio, k_c^{*}, dado pela Equação 4.13 (p.73), são menores do que aqueles obtidos experimentalmente, k_c (Exp.). Observa-se também que, os valores das constantes de oxidação parabólicas obtidos pela

Equação 4.6 (p.72), levando em conta a difusão do cromo e a difusão do oxigênio, estão mais próximos dos valores experimentais do que aqueles obtidos pela Equação 4.13 (p.73). Dessa forma a Equação 4.6 (p.72), que leva em conta a difusão catiônica e aniônica, descreve razoavelmente a taxa de oxidação da liga modelo Fe-15%Cr, sugerindo a possibilidade da difusão iônica em filmes de óxidos crescidos termicamente nessa liga não depender da pressão de oxigênio.

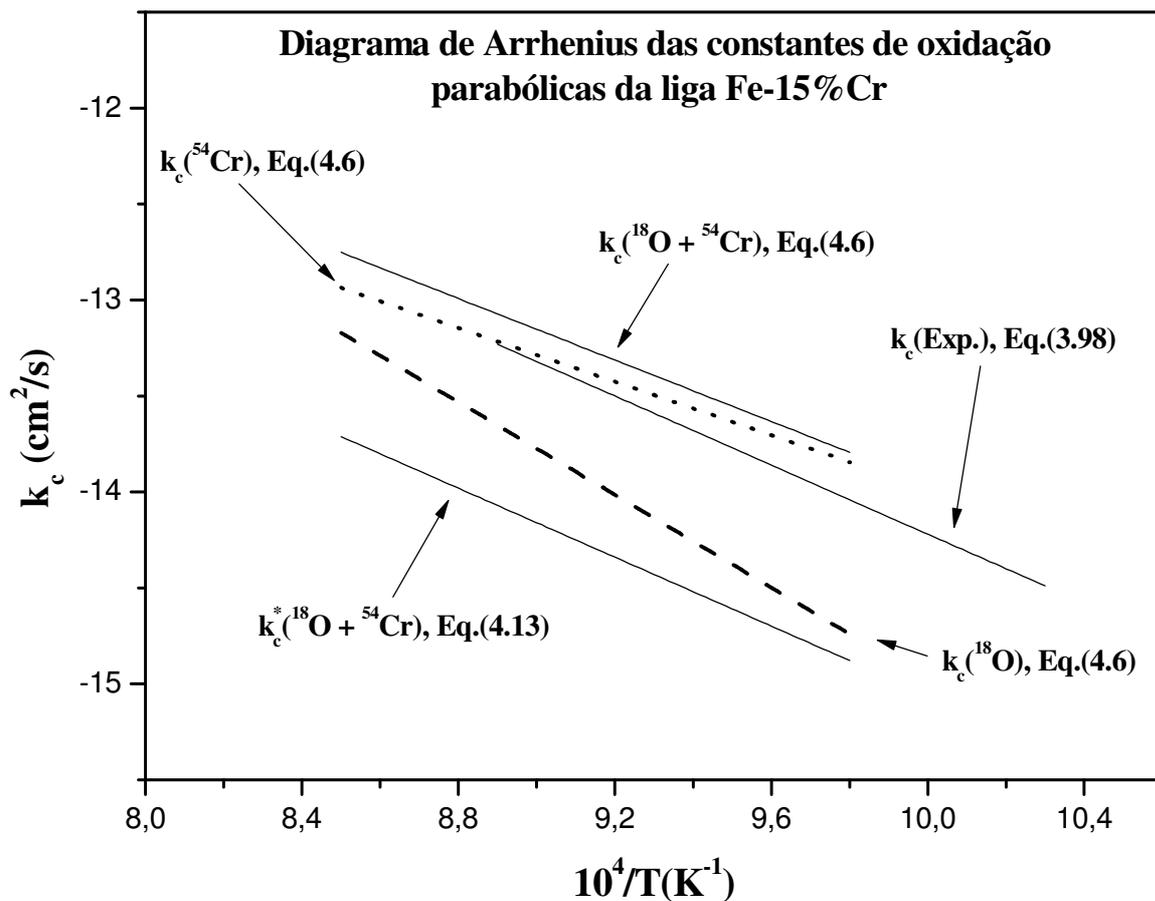


Figura 5.39 – Comparação das constantes de oxidação parabólica da liga modelo Fe-15%Cr experimental, k_c (Exp.), com as calculadas pelas equações (4.6) e (4.13).

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

- Foram determinados, pela primeira vez, os coeficientes de difusão do cromo, do oxigênio e do ferro, efetivos, em volume e em contornos de grãos, em filmes de óxidos formados por oxidação térmica sobre a liga modelo Fe-15%Cr na faixa de temperatura entre 750 e 900°C, em atmosfera de ar sintético;
- As difusividades do oxigênio em volume, efetiva e em contornos de grãos, são menores do que as correspondentes difusividades do cromo e do ferro;
- As difusividades do ferro são maiores do que as do cromo. Portanto, o filme de óxidos crescidos por oxidação térmica sobre a liga modelo Fe-15%Cr não é uma barreira física, mas uma barreira termodinâmica para a difusão do ferro, devido à pressão de oxigênio na interface metal / óxido ser muito baixa;
- Os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão do cromo, do oxigênio e do ferro nos filmes de óxidos crescidos termicamente sobre a liga modelo Fe-15%Cr. Consequentemente, a taxa de oxidação da liga é controlada, principalmente, pela difusão nos contornos de grãos;
- Os valores das constantes de oxidação parabólicas, calculados em função dos coeficientes de difusão do cromo e do oxigênio, utilizando-se a Teoria de Wagner são próximos daqueles obtidos experimentalmente, supondo que a difusão iônica desses dois elementos não depende da pressão de oxigênio. Além disso, a difusão do cromo desempenha o papel principal na oxidação da liga, pois é suficientemente alta para garantir a taxa de crescimento do filme de óxidos.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, A. and TAYLOR, R. I. The diffusion of Ni-63 along grain boundaries in nickel oxide. *Philosophical Magazine. A*, v.43, p.999-1015, 1981.

ATKINSON, A. Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. *Reviews of Modern Physics*. v. 57, No. 2, p.437- 470, 1985.

BIRKS, N., MEIER, G. H and PETTIT, F. S. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Cambridge University., 2006. 338p.

CALLISTER, W. D. J., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.*, 2002. 589p.

CARNEIRO, J. F., TRINDADE, V. B., JI, V., SABIONI, A. C. S. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Brasil. p.5980-5988.

CARNEIRO, J. F., *Estudo da Oxidação das Ligas Fe-Cr a Altas Temperaturas*. (2011). 106 folhas. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT / UFOP.

CHEVALIER, S. Diffusion of oxygen in thermally grown oxide scales. *Defect and Diffusion Forum*. 405-412, p.289-292, 2009.

CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. D., *Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering*. Wiley – MIT, 522p, 1997.

CRANCK, J., *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press. Oxford, 1975.

COJOCARU, L. N. Electrical Properties of Non-Stoichiometric Cr_2O_3 . *Phys. Chem*, N. F, 64, 255-62, 1969.

DANIEL, A. M. J. M., Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO-Bi₂O₃ por Espectrometria de Massa de Íons Secundários, (2009). 108 folhas. Tese de Doutorado – REDEMAT / UFOP.

DIECKMANN, R. Point Defects and Transport in Non-Stoichiometric Oxides: Solved and Unsolved Problems . J. Phys Chem Solids, v.59, No. 4, p.507 – 525, 1998.

FISHER, J. C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary. Journal of Applied Physics, v.22, p.74, 1951.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001, 183p.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª Edição. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S A., 345p, 1996.

GRESKOVICH, C. Deviation from Stoichiometry in Cr₂O₃ at High Oxygen Partial Pressures. Journal of the American Ceramic Society, 76(6) C-111-C-112, 1984.

GRYGAR, T., BEZDICKA, P., DEDECEK, J., PETROVSKY, E., SCHNEWEIS, O. Ceramics – Silikáty 47(1), pp.32 – 39, 2003.

HAGEL, W. C., Anion Diffusion in α -Cr₂O₃. J. Amer. Ceram. Soc. 48, p.70-75, 1965.

HAGEL, W.C; SEYBOLT, A. U., Cation Diffusion in Cr₂O₃. Journal of Electrochemical Society, 108, pp. 1146 - 1152, 1961.

HAY, K. A; HICKS, F. G; HOLMES, D. R., The Transport Properties and Defect Structure of the Oxide (Fe,Cr)₂O₃ Formed on Cr Alloys. Materials and Corrosion, 21, pp. 917 - 924, Nov. 1970.

HALLSTRÖM, S., HALVARSSON, M., HÖLUND, L., JONSSON, T., AGREEN, J., High temperature oxidation of chromium: Kinetic modeling and microstructural investigation. *Solid State Ionics*, v.240, p.41-50, 2013.

HARRISON, L. G. Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides. *Transactions of Faraday Society*, v.57, p.1191-1199, 1961.

HART, E. W. On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. *Acta Metallurgica*, v.5, p.597-598, 1957.

HILL, R. E. R. *Princípios de Metalurgia Física*. Editora Guanabara Dois S. A., 1982. 776p.

HORITA, T., YAMAJI, K., XIONG, Y., KISHIMOTO, H., SAKAI, N., and YOKOKAWA, H., Oxide scale formation of Fe-Cr alloys and oxygen diffusion in the scale. *Solid State Ionics*, Vol.175, p.157-163, 2004.

HOSHINO, K. and PETERSON, N. L. Self-Diffusion in Cr_2O_3 . *J. American Ceramic Society*, v.66, p.202-203, 1983.

HUNTZ, A. M., TSAI, S. C. Diffusion in oxide scales: applications to Cr_2O_3 scales. *Journal of Materials Science Letters* 13, p.821- 825, 1994.

HUNTZ, A. M., Diffusion dans les Couches d'Oxydes. In: PHILIBERT, J.; SABIONI, A. C. S.; DYMENT, F. (Ed.). *Difusão em Materiais*. Ouro Preto, M. G, Brasil: REM, p.315-338, 1996.

HUNTZ, A. M; RECKMANN, A; HAUT, C; SÉVÉRAC, C; HERBST, M; RESENDE, F. C. T; SABIONI, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, 447, 266 – 276, 2007.

KHANNA, A. S. *Introduction to high temperature Oxidation and Corrosion*. Ed. ASM International. The Materials Information Society, 2002, 321p.

KING, W. E., PARK, J. H., Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting, Nevada, Vol. 122, p.193-198, 1988.

KRÖGER, F. A and VINK, H. J., The Chemistry of Imperfect Crystals, Ed. By F. Seitz and D. Tumbell, Academic Press, New York. 307p, 1956.

KOFSTAD, P. Noistoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. Wiley – Interscience, New York, 1972.

KOFSTAD, P. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Pub. LTD, 1988.

KOFSTAD, P. Defects and Transport Properties of Metal Oxides. Oxidation of Metals. Vol. 44. Nºs.1 / 2, pp.3-27, 1995.

LE CLAIRE, A. D., The Analysis of Grain Boundary Diffusion Measurements. British Journal Applied Physics., v.14, p.351-366, 1963.

LI, J., LOUDJANI M. K., LESSAGE, B., HUNTZ, A, M. Yttrium diffusion in a chromia scale grown on a Ni-30%Cr alloy. Philosophical Magazine, A, v76, p.857-869, 1997.

LOBNIG, R. E., SCHIMIDT, H. P., HENNESES, K. and GRABKE, H. J. Diffusion of Cations in Chromia Layers Grow on Iron-base Alloys. Oxidation of Metals. Vol.37. Nº. 1 / 2, p.81-93, 1992.

LUZ, E. C. Estudo comparativo do comportamento dos aços inoxidáveis AISI 304 sob oxidação a altas temperaturas. Dissertação de Mestrado. REDEMAT / UFOP, 2002.

MISHIM, Y. and HERZIG, C. Grain boundary diffusion recent progress and future research. Materials Science and Engineering, A260, p55-71, 1999.

NOGUEIRA, M. A. N., Estudo experimental da Difusão do Zinco através de Técnicas Radioativas. Tese de Doutorado. Ouro Preto, REDEMAT / UFOP, 2003.

ORIGIN – Technical Graphics Data Analysis in Windows, Reference Manual: Version 6.0. Microcal Software, Inc., Norhampton, MA, U.S.A, 1999.

PHILIBERT, J., Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1991.

PHILIBERT, J. Les Equations de La Diffusion – In: Difusão em Materiais. Anais da Escola de Inverno Franco / Latino – Americana sobre Difusão em Materiais, Ouro Preto, 1994.

RAMOS, R. P. B., Difusão iônica em filmes de Cr_2O_3 e sua relação com a taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304. Tese de Doutorado. Ouro Preto, REDEMAT / UFOP, 2014.

SABIONI, A. C. S; LESAGE, B; HUNTZ, A. M.; PIVIN, J. C; MONTY, C. Self-Diffusion in Cr_2O_3 . Part I: Chromium diffusion in Single Crystals. Philosophical Magazine, A66(1992a), N°3, p.333-350.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., MILLOT, F., MONTY, C., Self-diffusion in Cr_2O_3 II. Oxygen in single crystals. Philosophical Magazine, A66(1992b), 361.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., MILLOT, F., MONTY, C., Self-diffusion in Cr_2O_3 III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals., Philosophical Magazine, Vol. 66, No. 3, p.361-374, 1992c.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., PHILIBERT, J., LESAGE, B., Relation between the oxidation growth rate of chromia scales and self-diffusion in Cr_2O_3 ., Journal of Materials Science, 27, p.4782-4790, 1992d.

SABIONI, A. C. S. Medidas de Coeficientes de Difusão a Partir de Curvas de Concentração-Distância. In: Difusão em Materiais, Editores: J. Philibert, A.C.S. Sabioni, F. Dymont. Editora REM, 1996, 584p.

SABIONI, A. C. S., Artigo Revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos. *Cerâmica*, vol. 45, n.296, São Paulo, Nov / Dez. 1999.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., LUZ, E. C., MANTEL, M., HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behavior in AISI 439 Stainless Steels. *Materials Research*, Vol. 6, No 2, p.179-185, 2003.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., SILVA, F., JOMARD, F. Diffusion of iron in Cr_2O_3 : Polycrystals and thin films. *Materials Science and Engineering. A* 392, p. 254 – 261, 2005.

SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A. M., SOUZA, J. N. V., MARTINS, M. D., JOMARD, F. Diffusion of nickel in single and polycrystalline Cr_2O_3 . *Philosophical Magazine*, Vol. 88, No. 3. p.391-405, 2008.

SABIONI, A. C. S., RAMOS, R. P. B., JI, V., JOMARD, F., Oxygen diffusion study in oxidation films of the AISI 304 austenitic stainless steel., *Defects and Diffusion Forum*, 323, p.345, 2012a.

SABIONI, A. C. S., MALHEIROS, E.A., JI, V., JOMARD, F., Determination of oxygen diffusion coefficient in oxidation films of the AISI 439 ferritic stainless steel., *Defects and Diffusion Forum* 323, p.339-344, 2012b.

SABIONI, A. C. S., RAMOS, R. P. B., JI, V., JOMARD, F., MACEDO, W. A. A., GASTELOIS, P. L., TRINDADE, V. B., About the Role of Chromium and Oxygen Ion Diffusion on the Growth Mechanism of Oxidation Films of the AISI 304 Austenitic Stainless Steel., *Oxid. Met.*, 2012c.

SABIONI, A. C. S., MALHEIROS, E. A., JI, V., JOMARD, F., MACEDO, W. A. A., GASTELOIS, P. L., Ion Diffusion Study in the Oxide Layers Due to Oxidation of AISI 439 Ferritic Stainless Steel. *Oxid. Met*, p.407-419, 2013.

SAMSONOV, G. V. *The Oxide Handbook*. Second Edition. IFI/Plenum, New york, 473p, 1982.

SUZUOKA, T. Exact Solutions of Two Ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem and the Application to Sectioning Method. J. Phys. Soc. Japan, v.19, p.839-851, 1964.

TSAI, S. C., HUNTZ, A. M., DOLIN, C., Growth mechanism of Cr₂O₃ scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. Materials Science and Engineering, A 212, p.6-13, 1996.

VLACK, V.; HALL, LAWRENCE. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo. Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973. 319p.

WAGNER, C. Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals. Atom Movements. Cleveland: ASM Seminar. p.153-173, 1951.

WHIPPLE, R. T. P., Concentration Contours in Grain Boundary. Philosophical Magazine, v.45, p.1225-1236, 1954.

YANAGIDA, H., KOUMOTO, K., MIYAYAMA, M., YAMADA, H., The Chemistry of Ceramics, John Wiley & Sons Ltd., 1996.