

# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



## Tese de Doutorado

**"Estudo Experimental das Difusões do Oxigênio,  
do Cromo e do Ferro em Filmes de Óxidos Formados  
pela Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439"**



**Autora: Emiliane Advíncula Malheiros**

**Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni**



**Abril de 2014**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

**Emiliane Advíncula Malheiros**

**“Estudo Experimental das Difusões do Oxigênio, do Cromo e do Ferro em Filmes de Óxidos Formados pela Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439”**

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: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Co-Orientador: Prof. Dr. Vincent Ji

Ouro Preto, abril de 2014

*“A alegria do triunfo jamais poderia ser experimentada se não existisse a luta, que é a que determina a oportunidade de vencer”.*

*Carlos Bernardo González Pecotche-Raumsol*

*A minha mãe Valdete Advíncula Malheiros e ao  
meu pai Geraldo Malheiros, meu querido esposo  
Roberto Ramos, irmãos, minha madrinha .*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força espiritual.

Ao meu querido esposo Roberto Paulo Barbosa Ramos, pelos incentivos e pelo amor e compreensão.

Ao meu pai Geraldo Malheiros e minha mãe Valdete Advíncula Malheiros, meus irmãos Rodrigo e Elaine pelo amor e paciência.

À minha madrinha Neusa de Oliveira Pessoa e minhas amigas Adriana, Dulcinéia, Ray, Denise e Elza e meu amigo Severiano e Fernando pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos professores e funcionários da REDEMAT pelo esforço e empenho a que me foi dedicado durante todo este trajeto.

Ao professor e orientador Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, pela tolerância, paciência, competência e dedicação em todos os momentos, principalmente aqueles mais difíceis.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de Minas Gerais- FAPEMIG e a CAPES, pelo suporte financeiro a este projeto de pesquisa

Aos meus colegas do Laboratório de Difusão em Materiais: Renato, Luis Borges, João Neponucemo, Fabiana, Viviane, Jussara pelas amizades e pelas contribuições no âmbito deste trabalho.

A todos os meus amigos do IFPA em especial à minha grande amiga Mary Lucy Mendes Guimarães e meus colegas da coordenação de Eletrotécnica. Não poderia deixar de externar os meus agradecimentos ao IFPA, pela minha liberação.

Ao professor Osvaldo Gonçalves de Moraes UFOP pelo apoio e amizade.

Ao professor Co-Orientador Dr. Vincent Ji, Dr. François Jomard pela realização dos ensaios SIMS pelo apoio técnico e amizade.

Ao professor Dr. Geraldo Magela da UFOP pelo apoio técnico e amizade.

Ao funcionário da UFOP Graciliano do laboratório de Metalografia pelo apoio e amizade. Ao meu tio João Bernardino da Silva Matos Pombo pelo auxílio técnico.

Ao professor Dr. Vicente Trindade pelo uso do laboratório da Vallourec.

Aos profissionais do LNLS, Beatriz e Henrique Canova pelo suporte técnico.

Aos pesquisadores do CDTN, Dr. Waldemar Augusto e Pedro Lana Gastelois pelas deposições de filmes dos metais Cr e Fe. Enfim, a todos aqueles que diretamente e indiretamente contribuíram para que este trabalho de tese fosse concluído.

## **PREÂMBULO**

Esta tese é parte integrante do Projeto

**“ESTUDO DAS DIFUSÕES DO FERRO, DO CROMO, DO OXIGÊNIO E DO NITROGÊNIO EM FILMES DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS”**

coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni (UFOP) e financiado pela FAPEMIG (**Processo Nº: PPM-00171-09; PM - 2009/2011**).

# **SUMÁRIO**

AGRADECIMENTOS	v
PREÂMBULO	vi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xviii
LISTA DE NOTAÇÕES	xix
RESUMO	xxii
ABSTRACT	xxiii
<i>1. INTRODUÇÃO</i>	1
<i>2.OBJETIVOS</i>	3
<i>3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	4
3.1- AÇOS INOXIDÁVEIS	4
3.2- CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	4
<i>3.2.1-Aços inoxidáveis ferríticos</i>	4
3.3 - OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS	6
3.4 -CINÉTICAS DE OXIDAÇÃO	6
3.5 -TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO	9
3.6 -PROPRIEDADES DO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12
<i>3.6.1-Propriedades Físicas</i>	12
<i>3.6.2-Defeitos Pontuais da estrutura do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	13
<i>3.6.3-Evaporação em temperaturas elevadas</i>	17
3.7 - DIFUSÃO EM SÓLIDOS	18
<i>3.7.1 -Leis de Fick</i>	19
<i>a )Primeira Lei de Fick</i>	19

<i>b)Segunda Lei de Fick</i>	20
3.7.2 - <i>Mecanismos Atômicos da difusão</i>	21
3.7.3- <i>Relação entre os defeitos pontuais e difusão</i>	22
3.8-TIPOS DE DIFUSÃO E DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO	24
3.8.1- <i>Difusão em contornos de grãos</i>	25
3.8.1.1-Tipos de cinética de difusão intergranular	25
i)Cinética de difusão do tipo A	25
ii)Cinética de difusão do tipo B	26
iii)Cinética de difusão do tipo C	27
3.8.1.2 -Determinação do coeficiente de difusão intergranular	27
i)Modelo de Whipple	28
ii)Modelo de Whipple-Le Claire	29
3.9 -TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS	31
3.9.1- <i>Espectrometria de massa de íons secundários-SIMS</i>	31
3.9.2- <i>Microscopia eletrônica de varredura-MEV</i>	33
3.9.3- <i>Espectroscopia de energia dispersiva -EDS</i>	35
3.9.4- <i>Difração de Raios-X</i>	37
3.9.4.1- Características da linha XRD1	39
3.9.5- <i>Deposição de filmes finos por evaporação de feixe de elétron</i>	40
3.10- OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 439	41
3.11- ESTUDOS SOBRE DIFUSÃO EM FILMES DE ÓXIDOS DE CROMO	44
3.12-TEORIA DE OXIDAÇÃO DE WAGNER	47

4 - MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 439	49
4.2- OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 439	51
4.3- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
4.4- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53
4.5- EXPERIÊNCIAS DE DIFUSÃO	54
4.5.1- <i>Difusão do cromo nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados sobre o aço 439</i>	54
4.5.2- <i>Difusão do ferro nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados sobre o aço AISI 439</i>	56
4.5.3- <i>Difusão do oxigênio nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados sobre o aço AISI 439</i>	57
4.6 -DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE DIFUSÃO DO <sup>54</sup> Cr, <sup>57</sup> Fe e <sup>18</sup> O POR ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS -SIMS)	58
4.6.1- <i>Perfis de difusão do <sup>54</sup>Cr determinados por SIMS</i>	58
4.6.2- <i>Perfis de difusão do oxigênio determinados por SIMS</i>	59
4.6.3- <i>Perfis de difusão do ferro determinados por SIMS</i>	59
4.7 -DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO	60
4.7.1- <i>Coefficientes de difusão do oxigênio</i>	60
4.7.1.1- <i>Coefficientes de difusão em volume (na rede)</i>	60
4.7.1.2- <i>Coefficientes de difusão em contornos de grãos</i>	61
4.8 -COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE CROMO E DO FERRO NOS FILMES DE Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62
4.8.1- <i>Coefficientes de difusão em volume</i>	62
4.8.2- <i>Coefficientes de difusão em contornos de grãos</i>	63
4.9-ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 439 SOB OXIDAÇÃO À ALTA TEMPERATURA	63

5 -RESULTADOS	65
5.1-OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439	65
5.1.1- <i>Cinética de Oxidação do Aço AISI 439</i>	65
5.1.2 - <i>Microestrutura dos filmes de óxidos</i>	68
5.1.3 - <i>Caracterização Química- Análises de Fases por Difração de Raios X</i>	74
5.2-DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILMES DE ÓXIDOS	77
5.2.1- <i>Determinação do coeficiente de difusão efetiva do Oxigênio</i>	77
5.2.2- <i>Determinação das difusividades do oxigênio em volume e em contornos de grãos</i>	82
5.3-DIFUSÃO DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS	87
5.3.1- <i>Determinação das difusividades do cromo efetiva, em volume e em contornos de grãos</i>	87
5.4-DIFUSÃO DO FERRO EM FILMES DE ÓXIDOS	97
5.4.1- <i>Determinação das difusividades do ferro efetiva, em volume e em contornos de grãos</i>	97
6 -DISCUSSÕES	103
6.1-OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439	103
6.2-DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439	104
6.3-DIFUSÃO DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439	106
6.4-DIFUSÃO DO FERRO	108
6.5-COMPARAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES DO OXIGÊNIO E DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS SOBRE O AÇO AISI 439	108

6.6-CONSIDERAÇÕES SOBRE O POSSÍVEL EFEITO DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO SOBRE AS DIFUSIVIDADES IÔNICAS NOS FILMES DE Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
6.7-CONTRIBUIÇÕES DAS DIFUSIVIDADES IÔNICAS DO CROMO E DO OXIGÊNIO PARA O CRESCIMENTO DE FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439	111
6.8-COMPARAÇÃO DA CONSTANTE DE OXIDAÇÃO PARABÓLICA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 439 COM A CONSTANTE DE OXIDAÇÃO DO CROMO PURO	114
7-CONCLUSÕES	116
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
ANEXO: PUBLICAÇÕES RELATIVAS À TESE	124

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Aços inoxidáveis da série 400 (Adaptado de catálogo ArcelorMittal atual Aperam, 2013).	05
Figura 3.2-Diagrama de Ellingham (Jones, 1992)	11
Figura 3.3-(a) Estrutura hexagonal compacta do coríndon. (b)Representação esquemática de um dos seis sítios octaédricos que podem ser ocupados pelos cátions trivalentes (Padilha, 2000).	12
Figura 3.4–Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O (Stearns et al.,1974)	18
Figura 3.5 - Mecanismos de difusão: (1) Troca direta;(2) Anel; (3) Intersticial indireto;(4) Lacunar; (5) Intersticial estendido ou Cordão;(6) Intersticial(Philibert,1991).	22
Figura 3.6-Cinética de difusão no regime do tipo A (Mishin et al.,1999).	26
Figura 3.7- Cinética de difusão no regime do tipo B (Mishin et al.,1999).	26
Figura 3.8- Cinética de difusão tipo C (Mishin et al.,1999).	27
Figura 3.9-Modelo de Whipple.	29
Figura 3.10-Esquema de um SIMS CAMECA 4F	31
Figura 3.11- Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV.	35
Figura 3.12-Coleta dos raios X em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda (Padilha et al.,1985).	36
Figura 3.13- Diagrama esquemático da análise de energia dispersiva (Padilha et al.,1985).	37
Figura 3.14-Câmara de Ultra-alto-vácuo para crescimento de filmes finos por epitaxia de feixe molecular (MBE) e análise de superfície. (Laboratório de Física Aplicada-CDTN).	41
Figura 3.15- Comparação da constante de oxidação parabólica ( $k_p$ ) do cromo puro obtida por vários autores (Taneichi et al.,2006).	42

Figura 3.16-Diagrama de Arrhenius para a difusão do oxigênio e cromo em filmes de óxidos.	46
Figura 4.1-Máquina de corte utilizada na preparação das amostras de AISI 439.	50
Figura 4.2- Politriz automática utilizada no polimento das amostras de aço AISI 439.	50
Figura 4.3-Ilustração de um esquema da termobalança (Birks et al.,2006).	52
Figura 4.4-Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV e EDS-DEGEO-UFOP	53
Figura 4.5- Difratorômetro de 3 círculos da marca Huber da linha XRD1 do LNLS.	54
Figura 4.6-Montagem experimental para difusão do oxigênio por meio do método da troca isotópica: 1 – Forno móvel; 2 - transdutor de pressão; 3 - reservatório de oxigênio-18; 4 - tubo de sílica; 5 – controlador do forno; 6- bomba de vácuo; 7 – mostrador digital da pressão do gás no tubo de sílica; 8- mostrador digital do vácuo.	57
Figura 5.1-Oxidação do aço inoxidável AISI 439-análise TGA a 750 e 800°C	66
Figura 5.2- Oxidação do aço inoxidável AISI 439-Determinação de $k_p$ a 750 e 800°C.	67
Figura 5.3- Diagrama de Arrhenius para o aço inoxidável AISI 439 para a faixa de temperaturas de 750 a 950°C.	68
Figura 5.4-(a)Micrografia com a microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 após ataque químico em solução de vilella. (b)Microestrutura dos filmes de óxido sobre o aço AISI 439, após oxidação por 120h, à 750°C.	70
Figura 5.5 a-c- Microestrutura do filme de óxido formado sobre o aço inoxidável AISI 439 após oxidação por 96 h, em ar, na temperatura de 800°C.	71
Figura 5.6-Análise EDS do filme de óxido formado sobre o aço AISI 439 oxidado por 120h a 750°C, em ar. (Análise feita na Vallourec& Sumitomo Tubos do Brasil, 2011).	72
Figura 5.7-Análise EDS do filme de óxidos formado no aço AISI 439 oxidado por 22h a 900°C, em ar. (Análise feita na Vallourec& Sumitomo Tubos do Brasil, 2011).	73

Figura 5.8- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 120 h na temperatura 750°C.	75
Figura 5.9- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 96h na temperatura 800°C.	75
Figura 5.10- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 22h na temperatura 900°C.	76
Figura 5.11- Análise SIMS do filme de óxido após a difusão do oxigênio à 850°C, durante 6h. (a). Em função do tempo de <i>sputtering</i> . (b) Em função da profundidade de penetração do traçador.	78
Figura 5.12-Difusão do $^{18}\text{O}$ no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, T=750°C.	79
Figura 5.13-Difusão do $^{18}\text{O}$ no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, T=800°C.	80
Figura 5.14-Perfil de difusão do $^{18}\text{O}$ no filme de óxido formado pela oxidação do aço AISI 439 à 850°C.	80
Figura 5.15-Difusão do $^{18}\text{O}$ no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, à 900°C.	81
Figura 5.16-Perfil de difusão em gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para a difusão do $^{18}\text{O}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à 750° C, durante $4,23 \times 10^5$ s.	83
Figura 5.17- Perfil de difusão em gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para a difusão do $^{18}\text{O}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à 850° C, durante $2,16 \times 10^4$ s.	84
Figura 5.18- Perfil de difusão em gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para a difusão do $^{18}\text{O}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à 900° C, durante $7,20 \times 10^3$ s.	84
Figura 5.19-Difusão do oxigênio em filme de óxido formado sobre o aço inoxidável AISI 439.	86
Figura 5.20 – Análise dos sinais iônicos do cromo por SIMS por 9h20min, a 750°C. (a) Análise SIMS do filme de óxido. (b) Distribuição dos isótopos do	89

cromo dentro do filme de óxido.

Figura 5.21-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,36 \times 10^4 \text{s}$ . 90

Figura 5.22-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,16 \times 10^4 \text{s}$ . No detalhe é mostrado um gráfico de  $\ln C$  versus  $x^2$  para cálculo alternativo de  $D_{\text{eff}}$ . 90

Figura 5.23-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $850^\circ\text{C}$ , durante  $1,44 \times 10^4 \text{s}$ . 91

Figura 5.24- Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $900^\circ\text{C}$  durante  $5,4 \times 10^3 \text{s}$ . 91

Figura 5.25- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,36 \times 10^4 \text{s}$ . 92

Figura 5.26- - Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,16 \times 10^4 \text{s}$ . 93

Figura 5.27- - Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $850^\circ\text{C}$ , durante  $1,44 \times 10^4 \text{s}$ . 93

Figura 5.28- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $900^\circ\text{C}$ , durante  $5,4 \times 10^3 \text{s}$ . 94

Figura 5.29 - Diagrama de Arrhenius da difusão do cromo no AISI 439. 96

Figura 5.30-Análise SIMS do filme de óxido após difusão do  $^{57}\text{Fe}$  no aço inoxidável AISI 439 a  $750^\circ\text{C}$  98

Figura 5.31-Perfil de concentração em profundidade do $^{57}\text{Fe}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à $750^\circ\text{C}$ , durante $3,69 \times 10^4\text{s}$ .	99
Figura 5.32-Perfil de concentração em profundidade do $^{57}\text{Fe}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à $800^\circ\text{C}$ , durante $2,4 \times 10^4\text{s}$ .	100
Figura 5.33- Perfil de difusão em gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para a difusão do $^{57}\text{Fe}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à $750^\circ\text{C}$ , durante $3,69 \times 10^4\text{s}$ .	100
Figura 5.34- Perfil de difusão em gráfico do tipo $\ln C$ versus $x^{6/5}$ para a difusão do $^{57}\text{Fe}$ em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à $800^\circ\text{C}$ , durante $2,4 \times 10^4\text{s}$ .	101
Figura 5.35- Diagrama de Arrhenius para a difusão do ferro no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439.	102
Figura 6.1-Comparação do coeficiente de difusão com os seguintes autores: Sabioni(1992),Tsai(1996),Horita(2004) e Sabioni(2012)	105
Figura 6.2-Diagrama de Arrhenius de comparação da difusão de íons de cromo em filmes de óxido de cromo crescidos sobre as ligas Fe-Cr.	107
Figura 6.3- Diagrama de Arrhenius de comparação entre a difusividade do cromo e oxigênio no aço AISI 439.	109
Figura 6.4-Taxas de oxidação do cromo puro e do aço AISI 439.	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-Valores de n possíveis para o $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para diferentes condições de eletroneutralidade	16
Tabela 3.2-Pressão parcial de oxigênio nas diversas atmosferas utilizadas (Pressão total= 1atm)	43
Tabela 3.3-Constantes de oxidação parabólicas, $k_p$ em $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ para o aço Inoxidável ferrítico AISI 439	44
Tabela 3.4-Coefficientes de difusão de oxigênio e cromo em contorno de grão, efetivo e volume medidos por Tsai et al., 1996	47
Tabela 4.1-Composição do aço AISI 439(% em peso)	49
Tabela 4.2- Cromo natural e cromo enriquecido no isótopo $^{54}\text{Cr}$	55
Tabela 4.3-Ferro Natural e ferro enriquecido no isótopo $^{57}\text{Fe}$	56
Tabela 5.1- Condições experimentais e coeficientes de difusão de íons de oxigênio determinados sobre os filmes de óxido crescidos sobre o aço inoxidável AISI 439	85
Tabela 5.2-Coefficientes de difusão do Cromo determinados em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439	94
Tabela 5.3-Coefficientes de difusão do ferro no aço inoxidável AISI 439	101
Tabela 6.1- Constantes de oxidação parabólica calculada e experimental do aço AISI 439	113

# LISTA DE NOTAÇÕES

$\Delta G$ - Energia livre

$R$  – Constante universal dos gases(8,314 J/mol. K)

$T$  – Temperatura absoluta(K)

$K$  – Constante de equilíbrio da reação

$\Delta M/S$  – Ganho de massa por unidade de área

AISI-American Iron and Steel Institute

$K_L$ -Constante linear de oxidação

$K_e$ -Constante logarítmica de oxidação

$K_p$ -Constante parabólica de oxidação, expressa em  $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$

$K_c$ - Constante parabólica de oxidação, expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$

$M_a O_b$ -Representação genérica de um óxido

$M_{\text{ox}}$ -Massa molar do óxido

$\rho_{\text{ox}}$ -Massa específica do óxido

$M_O$ -Massa de um mol de oxigênio

$O_O^x$ - Ânion  $O^{2-}$  em seu sítio regular

$V_{Cr}'''$ -Lacuna de cromo três vezes negativamente

$h^\circ$ -Buraco eletrônico

$e'$ -Elétron

$\square$ -Representação de defeito pontual

$Cr_i^{000}$ -Íon de cromo num sítio intersticial com carga efetiva +3

$P_{O_2(e)}$ -Pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás

$P_{O_2(i)}$ - Pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido

$D_{Cr}^{eff}$ -Coeficiente de difusão efetivo do cromo

$D_b$ - Coeficiente de difusão em volume

$D_{gb}$ -Coeficiente de difusão em contorno de grão

$f$  -Fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão

$\delta$ -Largura do contorno de grão

$\phi$ -Tamanho médio de grão

DRX- Difração de raios X com ângulo de incidência rasante

XRD1- Difração de raios X com ângulo de incidência rasante na linha 1

EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

LNLS- Laboratório Nacional de Luz Sincroton

SIMS –Espectrometria de Massa de íons Secundários

DEGEO- Departamento de Geologia

UFOP-Universidade Federal de Ouro Preto

REDEMAT-Rede Temática em Engenharia de Materiais

GID- Difração em incidência rasante

GEMAC- Grupo de estudos de matéria condensada

CNRS-Centre Nacional de la Recherche Scientifique

$\phi$ -Diâmetro médio do grão

$A$ -Constante relacionada ao defeito

$n$ -Parâmetro que depende do tipo de defeito

$P_{O_2}$ -Pressão parcial de oxigênio

$\Delta G$ -Energia livre aparente de formação de defeito

$K_{P_O}$ -Constante de oxidação que depende cada material

$x$ -Espessura do filme de óxido

$t$ -Tempo de oxidação

$D$ -Coeficiente de difusão

$J$ -Fluxo de íons

$C$ -Concentração de material que se difunde através do plano

$D_V$ -Coeficiente de difusão lacunar

$\gamma$ -Fator que depende da estrutura do material

$\lambda$ - Distância de salto

$\Gamma_V$ -Frequência de salto da lacuna

$H_d$  -Entalpia de formação de defeito

HC-Hexagonal compacto

## RESUMO

O aço inoxidável ferrítico AISI 439 é resistente à oxidação à altas temperaturas devido à formação de um filme superficial protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O estudo termogravimétrico desse aço em uma termobalança SETARAM, com sensibilidade de  $\pm 5\mu\text{g}$ , nas temperaturas de 750 e 800°C, em ar, mostrou que a cinética de crescimento do filme de óxido segue uma lei parabólica, conforme observado por outros autores em temperaturas mais elevadas. De acordo com a teoria da oxidação de Wagner, o crescimento de um filme de óxido protetor segundo uma lei parabólica indica que a oxidação é controlada pela difusão iônica, ou seja do cromo e/ou do oxigênio, através do filme. Para verificar o papel da difusão iônica sobre o crescimento do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pela oxidação do aço AISI 439, foram realizadas medidas de coeficientes de difusão do cromo, do oxigênio e do ferro em filmes de óxidos, entre 750 e 900°C, em ar. A difusão do oxigênio foi realizada por meio do método da troca isotópica utilizando o isótopo  $^{18}\text{O}$  como traçador do oxigênio. As difusões do cromo e do ferro foram realizadas utilizando-se como traçadores os isótopos estáveis  $^{54}\text{Cr}$  e  $^{57}\text{Fe}$ , respectivamente. Filmes finos desses isótopos metálicos foram depositados sobre a superfície do aço previamente oxidada pela técnica de evaporação com feixe de elétrons, sob vácuo. Para todas as experiências de difusão, os perfis de difusão foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (secondary ion mass spectrometry – SIMS). Os resultados mostram que as difusividades do oxigênio são maiores do que as difusividades do cromo nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, nas mesmas condições experimentais. Tanto as difusividades do cromo quanto a do oxigênio em contornos de grãos são cerca de cinco ordens de grandeza maiores do que as correspondentes difusividades em volume, nas mesmas condições experimentais, o que mostra que os contornos de grãos são as vias preferenciais para a difusão iônica nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439. Utilizando as difusividades iônicas medidas neste trabalho, e de acordo com a teoria de Wagner, a taxa de oxidação do aço AISI 439 é controlada não somente pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção à interface metal/óxido, mas também pela difusão do cromo do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera, com a difusão do oxigênio desempenhando o papel principal na cinética de crescimento do filme.

## ABSTRACT

The AISI 439 ferritic stainless steel is resistant to oxidation at high temperatures due to the formation of a protective surface film of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . The thermogravimetric study of this steel in a SETARAM thermobalance with a sensitivity of  $\pm 5\mu\text{g}$ , at temperatures of 750 and 800°C in air, showed that the oxide film growth kinetics follows a parabolic law, as observed by other authors at higher temperatures. According to Wagner's theory of oxidation, the growth of a protective oxide film according to a parabolic law indicates that the oxidation is controlled by the ionic diffusion, thus from the chromium and/or oxygen through the film. To verify the role of the ionic diffusion on the growth of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  film by the oxidation of AISI 439, measures of the diffusion coefficients of chromium, oxygen and iron in oxide films between 750 and 900°C, were carried out in air. The diffusion of oxygen was performed by means of the isotopic exchange method using the  $^{18}\text{O}$  isotope as a tracer for the oxygen. The chromium and iron diffusions were performed using as tracers the isotopes  $^{54}\text{Cr}$  and  $^{57}\text{Fe}$ , respectively. Thin films of these metallic isotopes were deposited over the surface of the previously oxidized steel by technique of electron beam evaporation, under vacuum. For all diffusion experiments, the diffusion profiles were determined by secondary ion mass spectrometry - SIMS. The results show that the diffusivities of oxygen are greater than the diffusivity of chromium in oxide films formed on the steel AISI 439, under the same experimental conditions. Both the chromium and oxygen diffusivities in grain boundaries are about five orders of magnitude greater than the corresponding volume diffusivities under the same experimental conditions, showing that the grain boundaries are the preferred ways for the ion diffusion in the oxide films formed on the AISI 439 steel. Using the ionic diffusivities measured in this work and according to the Wagner's theory, the oxidation rate of AISI 439 is controlled not only by the diffusion of oxygen from the atmosphere toward the metal/oxide interface, but also by the diffusion of chromium from the metallic substrate toward the interface oxide/atmosphere, with the oxygen diffusion playing a leading role in the film growth kinetics.



**"Estudo Experimental das Difusões de Oxigênio, do cromo e do ferro em Filmes de Óxidos Formados pela Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 439"**

**Autora: Emíliane Advíncula Malheiros**

Tese defendida e aprovada, em 03 de abril de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores

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

Profª Maria de Fátima Salgado (Doutora)  
Universidade Estadual do Maranhão

Profª Ana Maria Matilde dos Santos (Doutora)  
Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear

Profª Vanessa de Freitas Cunha Lins (Doutora)  
Universidade Federal de Minas Gerais

Profª Maria Auxiliadora Neves Nogueira (Doutora)  
Universidade Federal de Ouro Preto

M249e Malheiros, Emiliane Advíncula

Estudo experimental das difusões do oxigênio, do cromo e do ferro em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439 [manuscrito] / Emiliane Advíncula Malheiros – 2014.

123f.: il. grafs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni.

Co-orientador: Prof. Dr. Vincent Ji

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

Área de concentração: Seleção de materiais.

1. Aço inoxidável - Teses. 2. Oxidação - Teses. 3. Difusão em sólidos - Teses.
4. Oxigênio – aplicações industriais - Teses. 5. Cromo - Teses. 6. Ferro – Teses. I. Sabioni, Antônio Claret Soares. II. Vincent Ji. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 66.094.3-034.14

### 1 – INTRODUÇÃO

O aço inoxidável ferrítico AISI 439 é fabricado para aplicações em temperaturas elevadas em setores como a indústria automobilística, indústria açucareira, entre outros. O aço AISI 439 tem substituído progressivamente o aço inoxidável austenítico AISI 304 em aplicações em temperaturas elevadas devido às suas propriedades termomecânicas atrativas e custo mais baixo em consequência da quase ausência de níquel (Sabioni et al.,2003).

A resistência do aço AISI 439 à oxidação em temperaturas elevadas resulta da formação de um filme superficial protetor de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Em trabalho recente, Huntz et al. (2007) mostraram que a cinética de crescimento desse filme de óxido protetor, no intervalo de 850 a 950°C, em ar, segue uma lei parabólica. Isso significa, de acordo com a teoria de oxidação de Wagner, que a taxa de crescimento do filme é controlada pela difusão de íons de oxigênio da atmosfera através do filme, em direção à interface metal/óxido, ou pela difusão de cátions do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera ou pelas difusões simultâneas de cátions e de íons de oxigênio (Wagner,1951).

Por muitos anos, o mecanismo atomístico da oxidação das ligas formadoras de óxido de cromo, tais como Ni-Cr, aços, etc, foi discutido utilizando-se dados da difusão de íons de cromo e oxigênio determinados em amostras de óxido de cromo sintético (monocristais ou policristais sinterizados). Esses dados de difusão têm sido revistos por diversos autores (Chevalier, 2009; Lobnig et al., 1992; Sabioni et al., 1992; Sabioni et al., 1992; Hallstrom et al., 2013). Entretanto o uso de dados obtidos em óxidos sintéticos apresenta algumas limitações: As microestruturas e composições químicas dessas amostras sintéticas são diferentes daquelas de óxido de cromo termicamente crescidos sobre as ligas e, as concentrações e naturezas dos defeitos pontuais da estrutura do óxido de cromo não dopado (óxidos sintéticos) podem ser diferentes daquelas em óxido de cromo crescido sobre aços inoxidáveis.

Portanto, é desejável que o estudo atomístico da oxidação em ligas industriais seja feito com difusividades iônicas medidas no filme de óxido formado sobre a própria liga. Técnicas modernas de análises tais como a Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) (Sabioni et al.,1993) e a disponibilidade de traçadores de isótopos estáveis permitem

medida precisa de difusão de íons em filmes de óxidos micrométricos, em altas temperaturas, em condições similares às observadas na prática.

Recentemente, Sabioni et al.(2012) estudaram a difusão de íons de oxigênio e cromo em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304. As constantes de oxidação parabólicas do filme de óxido de cromo, calculadas em função das difusividades dos íons de cromo e oxigênio, foram determinadas pelo uso da teoria de Wagner (Wagner, 1951) e apresentaram boa concordância com os valores experimentais.

Nesta tese é feito o estudo atomístico da oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439. Para verificar o papel da difusão de íons sobre o mecanismo de oxidação do aço inoxidável AISI 439, os coeficientes de difusão do cromo, do ferro e do oxigênio foram determinados diretamente em filmes de óxido de cromo formados pela oxidação daquele aço. Os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos foram determinados na faixa de 750 a 900°C para o cromo e oxigênio, e a 750 e 800°C para o ferro, em atmosfera de ar, com uso dos isótopos estáveis  $^{54}\text{Cr}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{18}\text{O}$  como traçadores do cromo, do ferro e do oxigênio, respectivamente, sendo os perfis de difusão em profundidade estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários (Secondary ion mass spectrometry – SIMS).

O papel da difusão iônica sobre o mecanismo de oxidação do aço AISI 439 foi investigado comparando-se a constante de oxidação parabólica experimental com a constante de oxidação parabólica calculada por meio da teoria de Wagner utilizando-se as difusividades medidas neste trabalho.

Esta pesquisa foi desenvolvida com financiamento da FAPEMIG e em parceria com a Université Paris-Süd 11(Laboratoire d'Etude de Matériaux Hors-Equilibre, Université Paris XI)/França.

## CAPITULO 02-OBJETIVOS

---

### 2-OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo atomístico da oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439 entre 750 e 900°C, relacionando a cinética de oxidação, um fenômeno macroscópico, com a difusão de cátions e de ânions no filme de óxido, um fenômeno em escala atômica.

Para este estudo, foi selecionado o aço ferrítico AISI 439 pelos seguintes motivos: sua cinética de oxidação foi bem estabelecida em estudo prévio, além de ser um aço inoxidável comercial projetado para aplicações à altas temperaturas.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- ❖ Determinar a constante de oxidação parabólica do aço AISI 439 nas temperaturas de 750 e 800°C, em ar.
- ❖ Determinar os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos do Cr no filme de óxido formado sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439 na faixa de 750 a 900°C, em atmosfera de ar;
- ❖ Determinar os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos do oxigênio no filme de óxido formado sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439 na faixa de 750 a 900°C, em atmosfera de Ar/21% <sup>18</sup>O;
- ❖ Determinar os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos do ferro no filme de óxido formado sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439 na faixa de 750 a 800°C, em atmosfera de ar;
- ❖ Investigar os papéis das difusões dos íons oxigênio, cromo e ferro no processo de crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado pela oxidação do aço AISI 439 utilizando-se a teoria de Wagner.

## **CAPITULO 03-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### **3.1-AÇOS INOXIDÁVEIS**

O cromo é o elemento principal responsável pela resistência à oxidação e corrosão quando adicionado ao aço. Isto ocorre para teores de cromo superiores a 12% quando passam a ser denominados aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis são de grande importância para engenharia, em função de sua resistência à corrosão e à oxidação e de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas e tenacidade. A resistência à corrosão de ligas à base de Fe + Cr está associada ao fenômeno de passivação que é definido como a formação de uma fina e resistente película de óxido de cromo que se forma instantaneamente e espontaneamente em presença de cromo e oxigênio. Sempre que formada, esta película apresenta alta estabilidade e aderência e está presente em toda superfície do aço.

### **3.2-CLASSIFICAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os três grupos principais de aços inoxidáveis baseiam-se nas microestruturas das ligas à temperatura ambiente. São eles os aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos e austeníticos

A American Iron and Steel Institute (AISI) classifica os aços inoxidáveis austeníticos nas séries AISI 300, que são as ligas contendo altos teores de cromo e níquel, e o AISI 200, cuja composição contém manganês e nitrogênio como substitutos do níquel. Os aços ferríticos e os martensíticos são designados pela série AISI 400 (Cândido, 2000). Existem ainda, as classes dos aços inoxidáveis definidas como aços endurecíveis por precipitação, aços duplex e aços nitrogenados.

#### **3.2.1-Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Aços inoxidáveis ferríticos são essencialmente ligas binárias ferro-cromo, contendo cerca de 11 a 17% de Cr e um teor máximo de carbono de 0,2% ([www.nucleinox.org.br](http://www.nucleinox.org.br), 2013). São denominados ferríticos, porque a sua estrutura mantém-se essencialmente ferrítica do tipo CCC, após tratamentos térmicos. O carbono e nitrogênio intersticiais têm baixa solubilidade na ferrita, e por isso essas ligas têm aplicação limitada, por causa da sensitização.

A sensitização é um fenômeno que ocorre devido à precipitação de carboneto de cromo nos contornos de grãos, tornando-os suscetíveis à corrosão intergranular e, logo fragilizando-os (Jones, 1992). Possuem uma maior resistência à corrosão que os aços martensíticos devido ao maior teor de cromo. São ferromagnéticos.

Suas características mais notáveis são conformação fácil, elevada resistência à corrosão sob tensão, quando em contato com cloretos, adequados para temperaturas moderadamente elevadas, além de serem econômicos e magnéticos. No entanto, apresentam baixa soldabilidade (Luz, 2002).

Os aços inoxidáveis ferríticos contém, em geral, uma quantidade de cromo superior a dos martensíticos. Isto melhora a resistência à corrosão, mas em parte sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto (ArcelorMittal, 2013)

A figura 3.1 mostra as variedades de aços inoxidáveis ferríticos da série 400.

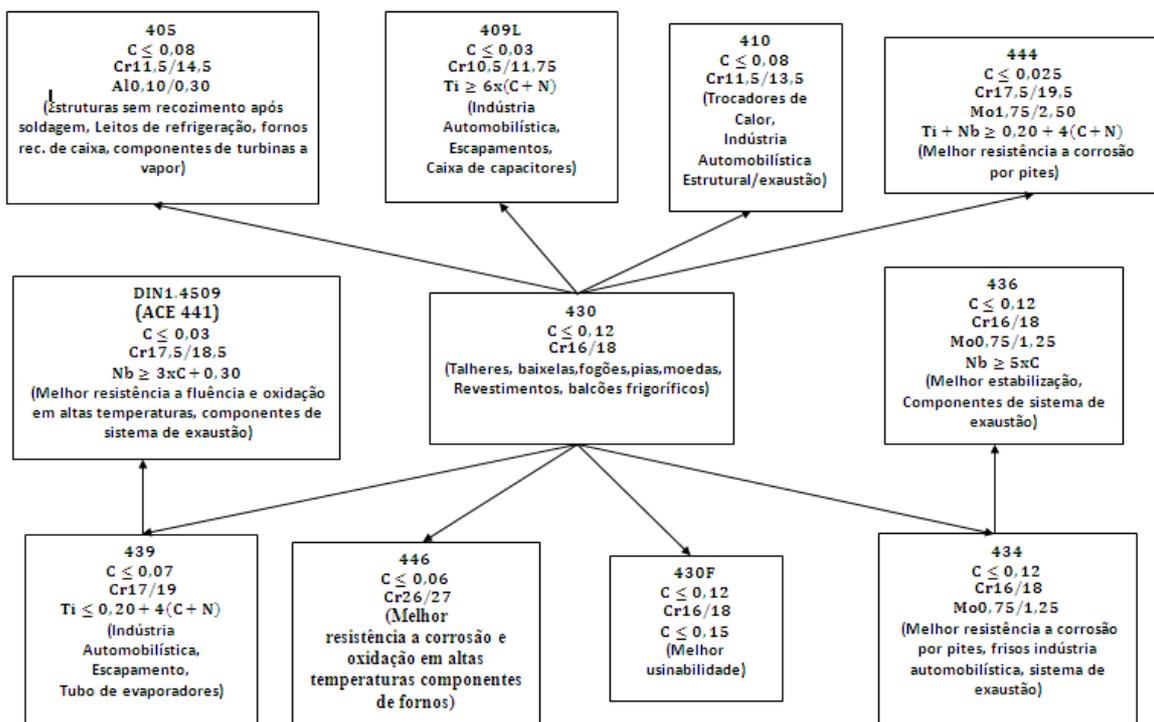


Figura 3.1- Aços inoxidáveis da série 400 (Adaptado de catálogo ArcelorMittal atual Aperam, 2013).

### **3.3- OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Os metais e ligas utilizados industrialmente estão sujeitos a sofrer oxidação quando expostos em ambientes onde se encontram agentes oxidantes, como, por exemplo, O<sub>2</sub>, S, SO<sub>2</sub>, dentre outros. As reações entre os metais e os oxidantes são exotérmicas, este comportamento é termodinamicamente possível em temperaturas elevadas (Gentil, 2003).

Oxidação em alta temperatura implica na formação de um produto de oxidação sólido sobre a superfície de um material metálico, devido à interação de um metal com o oxigênio ou com gases oxidantes quentes do ambiente (Chawla et al., 1993).

A tendência para um metal reagir com oxigênio na formação de um óxido é definida pelo decréscimo no valor da energia de Gibbs ( $\Delta^{\circ}G$ ), caracterizando um processo espontâneo. Este valor de energia é normalmente negativo para a maioria dos metais. Quanto mais negativo o valor desta energia livre, maior é a tendência deste metal em se oxidar (Luz, 2002).

A maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio normalmente provoca uma oxidação seletiva, de modo que o elemento mais oxidável é o único que passa à película oxidada, ou é aquele que forma a maior parte desta película (Luz, 2002).

Em relação aos aços inoxidáveis, o cromo, em função da sua energia livre mais negativa para a formação do óxido, oxida-se preferencialmente ao ferro, formando um filme fino de óxido superficial de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual protege o aço contra a corrosão por oxidação adicional (Luz, 2002). O Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o único sólido que se forma por oxidação térmica do cromo (Atkinson, 1985).

Normalmente, a composição do óxido depende da temperatura, do potencial de oxigênio, da difusividade iônica no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dos elementos que constituem a liga metálica e do tempo de exposição nas condições de oxidação (Iordonova, 1998).

### **3.4- CINÉTICAS DE OXIDAÇÃO**

A cinética de oxidação, a uma dada temperatura, é estabelecida a partir de medidas de ganho de massa por unidade de área superficial da liga, em função do tempo. A cinética pode ser descrita por uma lei onde o ganho de massa por unidade de área pode variar logarítmica,

parabólica ou linearmente com o tempo, dependendo do grau de proteção oferecido pelo óxido formado (Jones, 1992). Assim, têm-se:

#### **- Cinética de oxidação linear**

No caso da cinética linear, o crescimento da película de óxido superficial é controlado por uma reação química e segue uma relação do tipo (Huntz,1996):

$$(\Delta M/S)=k_L t \quad (3.1)$$

onde  $(\Delta M/S)$  é o ganho de massa por unidade de área;  $t$  é o tempo e  $k_L$  é a constante de oxidação linear. A oxidação linear é característica de metais para os quais se forma uma película porosa ou trincada, que não impede que a reação de oxidação continue.

#### **- Cinética de oxidação logarítmica**

No caso da cinética de oxidação que obedece à lei logarítmica, as camadas de óxido são formadas, principalmente, em temperaturas relativamente baixas e, portanto, raramente são aplicáveis aos problemas de engenharia à alta temperatura. Essa lei é representada através da seguinte relação (Birks et al., 2006):

$$(\Delta M/S)=k_e \log (ct + b) \quad (3.2)$$

onde  $k_e$  é a constante logarítmica;  $c$  e  $b$  são constantes.

#### **- Cinética de oxidação parabólica**

Filmes de óxidos que crescem sobre aços inoxidáveis apresentam características protetoras, isto é, são íntegros, densos, aderentes e contínuos em geral, e apresentam uma cinética de crescimento que segue uma lei parabólica, dada pela seguinte expressão: (Huntz, 1996):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = a + k_p t \quad (3.3)$$

onde  $t$  é o tempo de oxidação;  $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)$  é o ganho de massa por unidade de área;  $a$  é uma constante que depende do material e  $k_p$  é a constante de oxidação parabólica ( $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ).

A lei parabólica pode também ser expressa em função da espessura do filme, ao invés do ganho de massa, pela seguinte relação (Huntz, 1996):

$$x^2 = k_0 + k_c t \quad (3.4)$$

onde  $x$  é a espessura e  $k_c$  é a constante de oxidação parabólica, expressa em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Pelas equações 3.3 e 3.4, verifica-se que os gráficos de  $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2$  ou  $x^2$ , em função do tempo, fornecem uma relação linear de inclinação igual a  $k_p$  e  $k_c$ , respectivamente.

A relação entre  $k_p$  e  $k_c$  para um óxido  $M_a O_b$  é dada por meio da seguinte expressão (Huntz, 1996):

$$k_c = \left(\frac{M_{\text{ox}}}{b\rho_{\text{ox}} M_O}\right)^2 k_p \quad (3.5)$$

onde  $M_{\text{ox}}$  é a massa molar do óxido;  $\rho_{\text{ox}}$  é a massa específica do óxido; e  $M_O$  é a massa de um mol de oxigênio.

A oxidação de um metal é um processo ativado termicamente, e a constante de oxidação parabólica pode ser descrita por meio de uma lei de Arrhenius dada pela seguinte equação:

$$k_p = k_{p0} \exp(-Q/RT)$$

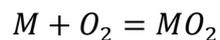
onde  $Q$  é a energia de ativação da oxidação,  $T$  é a temperatura absoluta;  $R$  é a constante dos gases;  $k_p$  é a constante de oxidação parabólica,  $k_{p0}$  é uma constante.

### 3.5. TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO

Um material metálico exposto a uma atmosfera oxidante em alta temperatura forma uma película de óxido em sua superfície por adsorção inicial de oxigênio, reação química para formar o óxido na superfície, nucleação do óxido e crescimento lateral de um filme contínuo, que pode proteger o metal de base. Este fenômeno de oxidação térmica é restrito ao sistema substrato metálico/filme/gás contendo oxigênio, em temperaturas maiores que a temperatura ambiente (Atkinson,1985).

As reações químicas, para qualquer metal, são caracterizadas termodinamicamente através de uma mudança na energia livre padrão,  $\Delta G^\circ$ , a qual deve ser negativa para que uma reação possa acontecer espontaneamente.

Os valores de  $\Delta G^\circ$  são expressos como  $\text{kJmol}^{-1}$  e são dados diretamente pela reação:



A tendência de um metal reagir com o oxigênio na formação de um óxido é definida pela variação na energia livre de Gibbs durante o processo de oxidação, que pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3.6)$$

Sendo:

$\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs

$\Delta G^0$ : energia livre padrão

R: constante universal dos gases (8,314J/mol.K)

T: temperatura(K)

K: Constante de equilíbrio da reação

Para que uma reação possa ocorrer espontaneamente, é preciso que a energia livre do sistema seja menor que zero ( $\Delta G \leq 0$ ) e no equilíbrio químico ( $\Delta G = 0$ ). Dessa forma, pode-se relacionar a energia livre padrão  $\Delta G^0$  com a constante de equilíbrio K.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3.7)$$

A energia livre padrão de formação do óxido depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} \quad \text{ou} \quad \Delta G^0 = RT \ln P_{O_2} \quad (3.8)$$

A representação gráfica da equação (3.8) é chamada de diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 3.2). A posição dos óxidos no diagrama de Ellingham permite-nos comparar suas estabilidades termodinâmicas relativas.

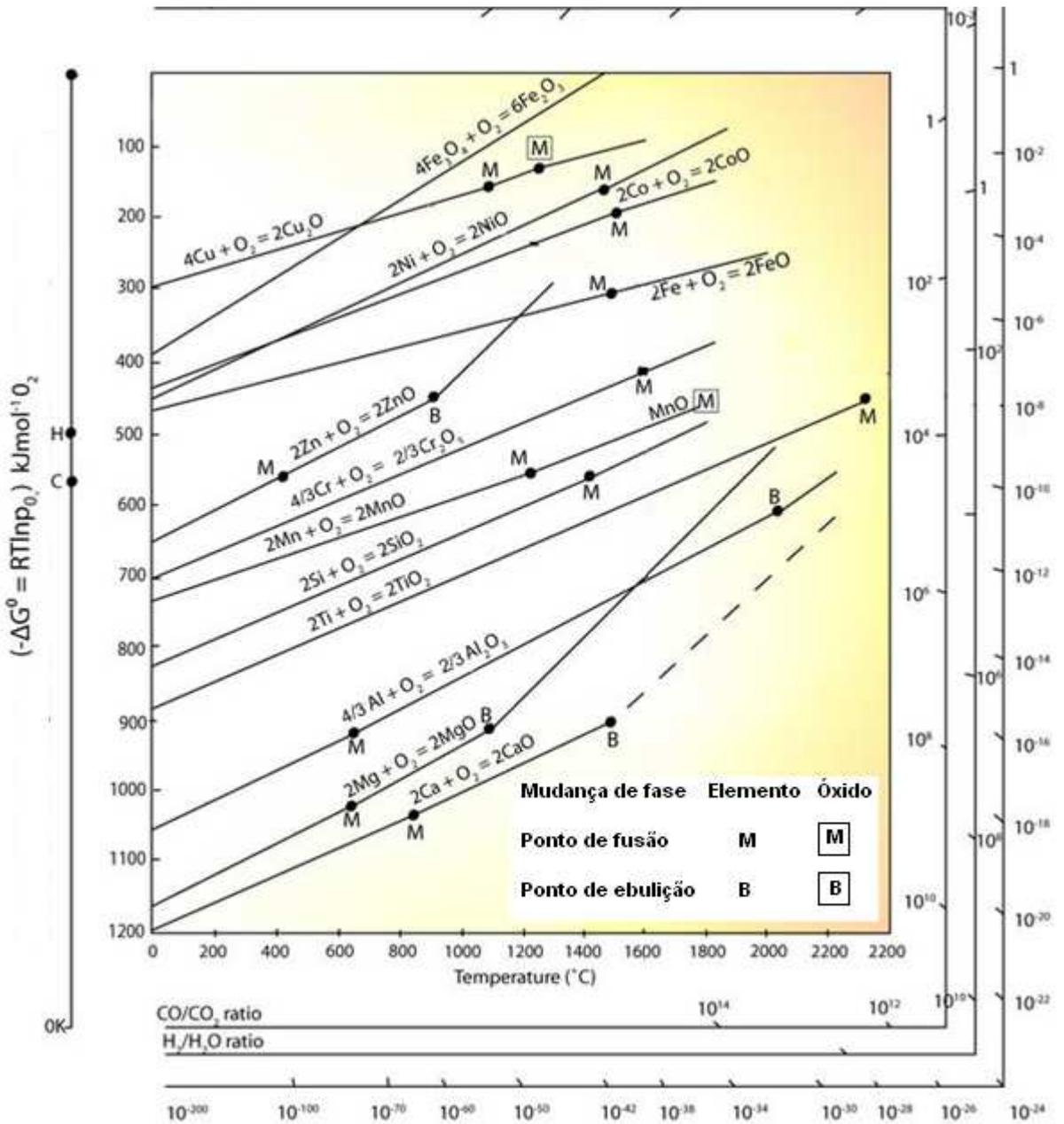


Figura 3.2-Diagrama de Ellingham (Jones, 1992)

### 3.6- PROPRIEDADES DO $\text{Cr}_2\text{O}_3$

#### 3.6.1 - Propriedades Físicas

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é um óxido muito importante tecnologicamente, pois é o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem sobre os aços inoxidáveis e, em muitas outras ligas resistentes à oxidação a alta temperatura. Apresenta uma estrutura cristalina isoestrutural com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou seja, tem a estrutura do coríndon. Nesta estrutura os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons trivalentes, ocupando 2/3 dos sítios intersticiais octaédricos como mostra a figura 3.3 (Hoshino et al., 1983).

Possui uma densidade teórica de aproximadamente  $5,21\text{g/cm}^3$  (Samsonov,1982). Sua temperatura de fusão é igual a  $2266^\circ\text{C}$ . O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é o único óxido sólido formado pela oxidação térmica do cromo (Atkinson et al.,1985).

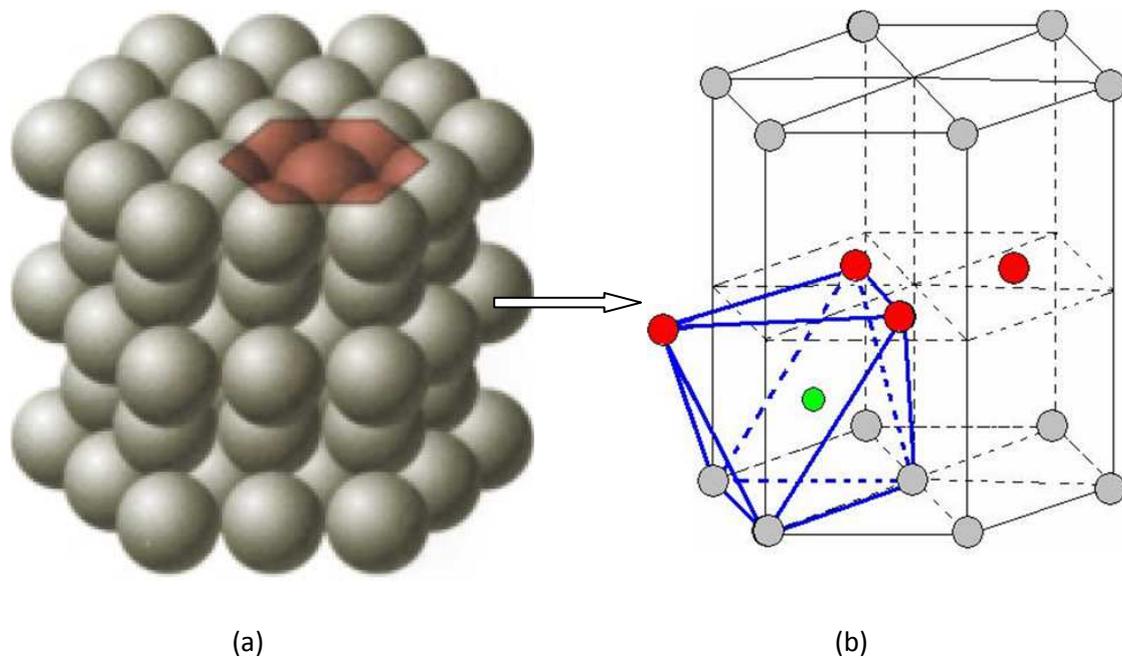


Figura 3.3-(a) Estrutura hexagonal compacta do coríndon. (b) Representação esquemática de um dos seis sítios octaédricos que podem ser ocupados pelos cátions trivalentes (Padilha, 2000).

### 3.6.2 - Defeitos Pontuais da Estrutura do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Medidas de condutividade elétrica do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro mostra que ele comporta-se como um semiconductor do tipo p à altas pressões parciais de oxigênio (Hay et al., 1970; Atkinson et al., 1985; Sabioni et al., 1992) tendo como defeito atômico majoritário na sub-rede catiônica, lacunas de cromo com carga efetiva -3 ( $V_{Cr}'''$ ). Utilizando a notação de Kröger e Vink (1956), a formação desses defeitos no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é descrita pela seguinte equação:



onde  $V_{Cr}'''$  é a lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente e  $h^\circ$  representa o buraco eletrônico. Nesse caso a condição de eletroneutralidade é dada por:

$$3[V_{Cr}'''] = [h^\circ] \quad (3.10)$$

A constante de equilíbrio da reação é dada pela lei de ação das massas da seguinte forma:

$$K_1 = [V_{Cr}''']^2 \cdot [h^\circ]^6 \cdot p_{O_2}^{-3/2} \quad (3.11)$$

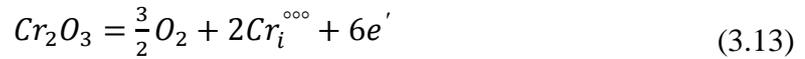
Sabendo-se que:

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{Cr}'''} }{RT}\right),$$

e substituindo os valores de  $[h^\circ]$  e  $K_1$  na Equação 3.11, vem:

$$[V_{Cr}'''] = 3^{-3/4} p_{O_2}^{3/16} \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{Cr}'''} }{8RT}\right) \quad (3.12)$$

Em condições de baixas pressões parciais de oxigênio, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro é considerado um semicondutor do tipo n, tendo como defeito catiônico majoritário o cromo intersticial com carga efetiva +3,  $\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}$ , formado pela reação:



Aplicando-se a lei de ação das massas, vem:

$$K_2 = p_{\text{O}_2}^{3/2} [\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}]^2 [e']^6$$

Sendo a condição de eletroneutralidade da reação 3.13 dada por:

$$3[\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}] = [e'] \quad (3.14)$$

onde  $e'$  representa o elétron, e sabendo-se que :

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}}}{RT}\right)$$

podemos demonstrar que:

$$[\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}] = 3^{-3/4} p_{\text{O}_2}^{-3/16} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Cr}_i^{\circ\circ\circ}}}{8RT}\right) \quad (3.15)$$

As equações 3.12 e 3.15 mostram a variação das concentrações de defeitos pontuais da sub-rede do cromo com a pressão parcial do oxigênio.

Deduções similares podem ser feitas para os defeitos pontuais da sub-rede do oxigênio e para os defeitos pontuais eletrônicos (Sabioni et al., 1992).

A concentração de um dado tipo de defeito pontual, atômico ou eletrônico, em um óxido não estequiométrico, como o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pode ser expressa em função da pressão parcial de oxigênio  $p_{\text{O}_2}$  e da temperatura T dada por meio da expressão geral (Philibert,1991):

$$[d] = A \cdot p_{O_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.16)$$

onde

[d] é a concentração de defeitos pontuais;

A é uma constante;

$p_{O_2}$  é a pressão parcial de oxigênio;

n é um parâmetro que depende do tipo de defeito, podendo ser positivo, negativo ou nulo;

$\Delta\tilde{G}_f$  é a energia livre aparente de formação de defeito (no caso da Equação 3.12, esta energia é igual a  $(\Delta G_{V_{Cr}}/8)$ );

T é a temperatura absoluta;

R é a constante dos gases.

Na descrição da estrutura de defeitos pontuais do  $Cr_2O_3$  devem ser considerados diversos mecanismos de formação de defeitos que dependem da temperatura, pressão de oxigênio e da presença de impurezas. Isso conduz a diversas possibilidades de comportamento elétrico do óxido e conseqüentemente a diversas condições de eletroneutralidade.

A Tabela 3.1 mostra os valores possíveis de n para os diversos defeitos pontuais atômicos e eletrônicos no  $Cr_2O_3$  (Sabioni et al., 1992), considerando diversas possibilidades de condições de eletroneutralidade para este material.

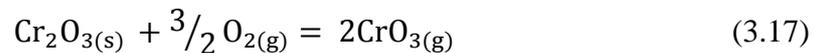
Tabela 3.1– Valores de n possíveis para o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condições de eletroneutralidade (Sabioni *et al.*,1992)

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

### 3.6.3-Evaporação em temperaturas elevadas

Em temperaturas acima de 1.000°C, e em atmosfera oxidante, a camada de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) tende a volatilizar, reduzindo-se assim a sua função protetora. A Figura 3.4 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O, onde estão indicadas as fases voláteis presentes a 1.223°C, sob pressão de oxigênio variável. Nota-se que, à elevada pressão de oxigênio, a fase volátil predominante é  $\text{CrO}_3$ , enquanto que, à baixa pressão de oxigênio, a fase predominante é Cr metálico (Stearns et al.,1974).

No diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O a 1223°C com elevada pressão de oxigênio o  $\text{CrO}_3$  é a fase volátil cuja formação é descrita pela equação:



Estudos de difusão em óxido de cromo em temperaturas elevadas e alta pressão de oxigênio devem considerar a perda de material por evaporação. Para temperaturas acima de 1100°C é possível prever a perda de massa por evaporação utilizando-se a seguinte equação de Arrhenius (Sabioni et al.1992):

$$v\left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right) = 24,92 \exp\left(-\frac{394,4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \quad (3.18)$$

onde

R é a constante universal dos gases ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ ),

T é a temperatura (K).

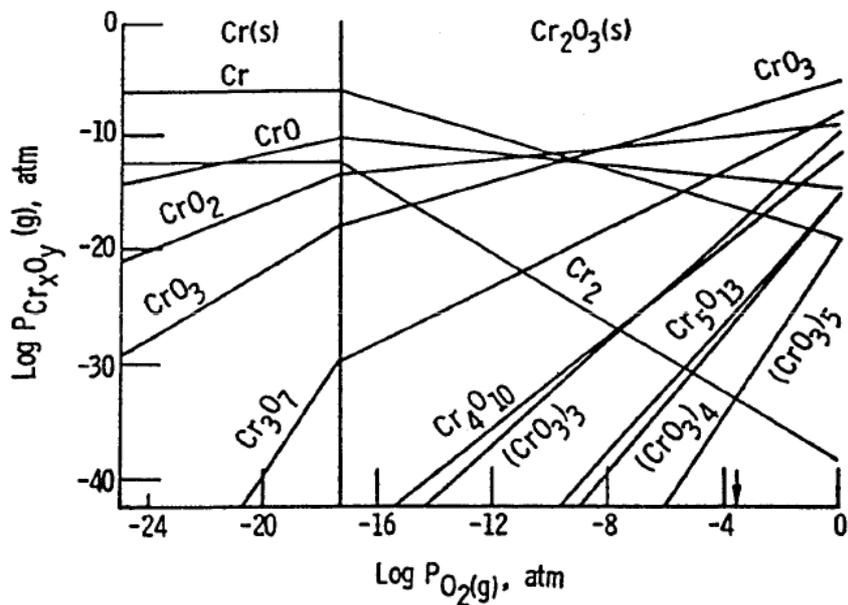


Figura 3.4–Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O (Stearns et al.,1974)

### 3.7-DIFUSÃO EM SÓLIDOS

Os estudos de difusão apresentam grande interesse científico, pois permitem a caracterização dos defeitos pontuais da estrutura dos óxidos e são de capital importância para a descrição de fenômenos controlados por transporte de massa como oxidação, sinterização, dopagem de semicondutores, cementação de aços, etc. Os estudos de difusão podem ser abordados macroscopicamente, através das leis de Fick, ou microscopicamente através do estudo atômico da difusão.

O termo autodifusão é aplicado à difusão dos átomos que constituem o sólido, tal como a difusão de átomos A ou M num sólido AM, enquanto que o termo heterodifusão é utilizado para designar a difusão de um átomo estranho (impureza), como, por exemplo, a difusão de átomos B num sólido AM (Sabioni, 1996).

Um traçador é necessário para estudo da autodifusão ou heterodifusão em um dado material podendo ser um isótopo radioativo ou não-radioativo (isótopo estável) (Sabioni, 1996).

Se a difusão de um dado elemento ocorre através de uma estrutura tridimensional, ela é denominada de difusão em volume. Se a difusão ocorre em meios limitados, bidimensionais ou unidimensionais, ela poderá receber diversas denominações, tais como difusão em contornos de grãos, difusão superficial, etc. Geralmente, a difusão superficial é maior do que a difusão em contornos de grão e em volume, sendo a difusão em contornos de grãos maior do que a difusão em volume (Mishin et al., 1999)

O estudo experimental da difusão é normalmente realizado em uma dimensão. Isso requer a preparação de uma superfície plana de referência, sobre a qual será depositado o traçador. Esse plano de referência é uma superfície polida, cuidadosamente preparada, de modo que a sua rugosidade seja desprezível em relação à profundidade de penetração do traçador (Sabioni, 1996).

### 3.7.1–Leis de Fick

Em 1855, o austríaco Adolf Fick tratou matematicamente a difusão de maneira praticamente definitiva. Este tratamento pode ser resumido na forma de duas leis:

#### a) Primeira Lei de Fick

A primeira lei de Fick governa os processos de difusão e a redistribuição da concentração é descrita pela expressão na forma generalizada e particular respectivamente:

$$J = -D\nabla C \text{ ou } J = -D\text{grad}C \quad (3.19)$$

onde D é denominado de coeficiente de difusão e é expresso em  $\text{cm}^2/\text{s}$  ou  $\text{m}^2/\text{s}$ ; J é o fluxo de íons ( $J:\text{átomo}/\text{cm}^2/\text{s}$ ); C é a concentração do material que se difunde através do plano e  $\text{grad}C$  é o gradiente de concentração na direção normal ao plano expresso em átomos ou íons, por  $\text{cm}^4$  ou  $\text{m}^4$ .

O sinal negativo (-) na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações

baixas. Na primeira lei de Fick, o potencial termodinâmico ou força motriz é responsável pelo fenômeno de difusão que é o gradiente de concentração (Padilha, 2000).

Na maioria dos casos, a difusão não ocorre em condições estacionárias, mas sim em condições transitórias. Em outras palavras, o perfil de concentração não é constante e varia com o tempo. A descrição da difusão em estado não estacionário é feita a seguir.

b) Segunda lei de Fick

O fluxo de difusão no estado não estacionário onde a concentração varia com o tempo a primeira lei de Fick sofre uma alteração para forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}J = 0 \quad (3.20)$$

Assim combinando a Eq. (3.19) e (3.20) tem-se a segunda Lei de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D\nabla C) \quad (3.21)$$

Quando a concentração varia somente ao longo de uma direção x a equação é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.22)$$

A equação (3.22) é conhecida como Segunda lei de Fick, e estabelece que a taxa de variação da concentração com o tempo é igual ao gradiente do fluxo.

Se o coeficiente D é independente da concentração e é função de x e t, a equação assume a forma da equação (3.23) (Philibert, 1991):

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.23)$$

Na equação (3.23),  $C(x, t)$  é a concentração do traçador a uma distância  $x$  da superfície,  $t$  é o tempo de tratamento térmico de difusão e  $D$  é o coeficiente de difusão ou difusividade do traçador.

A solução da equação (3.23),  $C(x, t)$ , 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).

A determinação do coeficiente de difusão ( $D$ ), nos métodos diretos, consiste no ajustamento de uma solução adequada da equação (3.23),  $C(x, t)$ , ao perfil de difusão experimental, sendo  $D$  um dos parâmetros ajustáveis (Sabioni, 1996).

### 3.7.2 – Mecanismos Atômicos da difusão

Sob o ponto de vista atômico, a difusão corresponde à migração de átomos de um sítio para outro da rede cristalina. Alguns dos possíveis mecanismos de difusão na rede são (Philibert, 1991):

1. Troca direta
2. Mecanismo de anel
3. Lacunar
4. Intersticial direto
5. Intersticial indireto
6. Cordão

Dos mecanismos acima citados os mais importantes, para difusão em sólidos, são os mecanismos de difusão lacunar e intersticiais direto e indireto.

**Mecanismo de troca direta** é quando o átomo simplesmente troca sua posição inicial do reticulado com um vizinho imediato- figura 3.5. Entretanto, segundo Philibert (1991), este mecanismo é muito improvável, principalmente em estruturas de empacotamento fechado, onde a repulsão atômica é muito forte devido à pequena distância entre os átomos.

**Mecanismo de anel** é o que ocorre por intercâmbio entre os átomos, através da rotação de três ou mais átomos. Cada átomo é empurrado pelo seu vizinho durante uma troca de sítios circulares- figura 3.5.

**Mecanismo lacunar** ocorre quando um átomo salta em direção a uma lacuna adjacente; conseqüentemente, a lacuna aparecerá no sítio desocupado pelo átomo - figura 3.5.

**Mecanismo de difusão intersticial** é definido quando átomos migram de uma posição intersticial para outra posição intersticial vizinha que esteja vazia -figura 3.5.

**Mecanismo intersticial indireto** é uma variante do mecanismo intersticial, e pode ocorrer quando um átomo de um sítio regular da rede troca sua posição por uma posição intersticial -figura 3.5.

**Mecanismo intersticial estendido ou de cordão** corresponde ao deslocamento atômico ao longo de uma fila de átomos, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando assim vários átomos de suas posições de equilíbrio-figura 3.5 (Philibert, 1991).

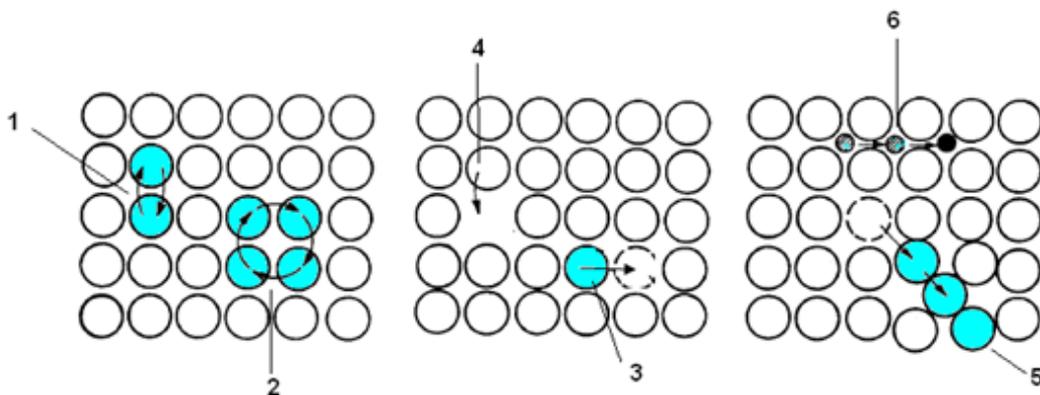


Figura 3.5 - Mecanismos de difusão: (1) Troca direta;(2) Anel; (3) Intersticial indireto; (4) Lacunar; (5) Intersticial estendido ou Cordão;(6) Intersticial (Philibert,1991).

### 3.7.3–Relação entre defeitos pontuais e difusão

Para descrever a relação entre defeitos pontuais e difusão, consideraremos a difusão por lacunas. Para esse tipo de mecanismo, a cada salto atômico corresponde o salto de uma lacuna (Philibert, 1991).

Considerando-se o movimento de lacunas como sendo aleatório, o seu coeficiente de difusão é dado pela seguinte equação (Philibert, 1991):

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (3.24)$$

onde

$D_v$  = coeficiente de difusão lacunar;

$\gamma$  = fator que depende da estrutura do material;

$\lambda$  = distância de salto (distância entre as posições de equilíbrio inicial e final);

$\Gamma_v$  = frequência de salto da lacuna (número de saltos por segundo).

Como a cada salto de uma lacuna corresponde o salto de um átomo e, como este só ocorre se houver uma lacuna na vizinhança do átomo, sua frequência de salto será inferior à de uma lacuna, ou seja:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (3.25)$$

onde

$[V]$  = concentração de lacunas;

$\Gamma$  = frequência de salto do átomo;

$\Gamma_v$  = frequência de salto da lacuna.

A concentração de lacunas na equação (3.25) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna em sua vizinhança.

Definindo-se o coeficiente de difusão do átomo pela equação :

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (3.26)$$

e levando (3.25) em (3.26), tem-se:

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

$$\text{finalmente, } D = D_v [V] \quad (3.27)$$

A equação (3.27) mostra que o coeficiente de difusão atômica,  $D$ , é proporcional à concentração de lacunas,  $[V]$ , que, neste caso, é o defeito responsável pela difusão.

A Eq. 3.27 pode ser generalizada para a forma

$$D = D_d [d] \quad (3.28)$$

sendo [d] a concentração do defeito responsável pela difusão. Portanto, a uma dada temperatura, quanto maior for a concentração de defeitos, maior será a difusividade.

A partir das equações 3.16 e 3.28, pode-se demonstrar que:

$$D \propto (P_{O_2})^n \quad (3.29)$$

Portanto, em um óxido, no caso geral, a difusividade iônica pode ser função da pressão de oxigênio.

Se vários mecanismos contribuírem de forma independente, porém na mesma subrede, o coeficiente de difusão será o resultado do somatório das contribuições de cada mecanismo, ou seja:

$$D = \sum D_d [d] f_d \quad (3.30)$$

### **3.8 TIPOS DE DIFUSÃO E DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO**

Neste trabalho consideraremos dois tipos de difusão: Difusão em Volume e Difusão em Contornos de Grãos. A difusão em volume é a que ocorre no interior dos grãos e é também conhecida pelo nome de difusão na rede. A difusão em contornos de grãos ou intergranular, conforme mostra o seu nome, ocorre nos contornos de grãos. A superposição das difusões em contornos de grãos e em volume será denominada de difusão efetiva, e, obviamente, não se trata de um terceiro tipo de difusão.

Os coeficientes de difusão ou difusividades em volume podem ser determinados por meio de soluções apropriadas da segunda lei de Fick. As soluções utilizadas no presente estudo para determinar as difusividades em volume do oxigênio, do cromo e do ferro são descritas no item 4.7.1 e 4.8.1.

Alguns modelos disponíveis para descrever a difusão em contornos de grãos são apresentados no próximo item.

### 3.8.1 Difusão em contornos de grãos

Levando em consideração os diversos trabalhos já realizados (Fisher,1951; Le Claire,1963 e Sabioni et al.,1999), relacionados a difusão em contornos de grão, observa-se que, a difusividade nessa região é, em geral, muito mais alta do que a que ocorre no interior da rede cristalina, isto é, da difusão em volume, podendo ser explicado devido a maior presença de defeitos nos contornos de grãos que funcionam como vias rápidas de difusão.

#### 3.8.1.1 Tipos de Cinética de Difusão Intergranular

##### i) Cinética de difusão do tipo A

A cinética do tipo A é dada por :

$$(D_b \cdot t)^{1/2} \gg \Phi \quad (3.31)$$

onde  $D_b$  é o coeficiente de difusão em volume e  $\Phi$  é o diâmetro médio dos grãos.

No regime A, os perfis de difusão normalmente seguem a solução da equação de Fick para um sistema homogêneo, mas o coeficiente de difusão medido é, de fato, um coeficiente de difusão efetivo que é uma combinação do coeficiente de difusão em volume e, em contornos de grãos, dado pela equação de Hart (Hart,1957):

$$D_{\text{efetivo}} = (1 - f) \cdot D_b + f \cdot D_{gb} \quad (3.32)$$

onde  $f$  é a fração volumétrica de sítios atômicos situados nos contornos de grãos,  $D_{gb}$  é o coeficiente de difusão em contornos de grãos e  $D_b$  é o coeficiente em volume. Para um policristal,  $f = 3\delta/\Phi$ , sendo  $\delta$  a largura dos contornos de grãos, considerado em torno de 1 nm (Atkinson,1981).

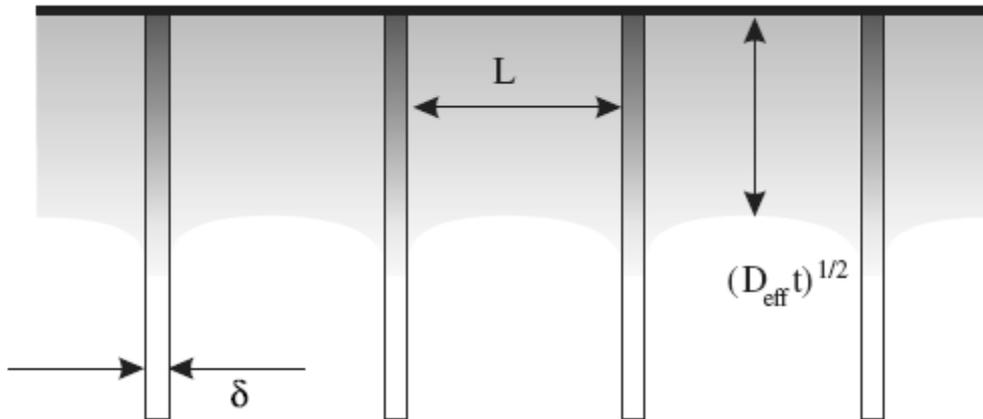


Figura 3.6-Cinética de difusão no regime do tipo A (Mishin et al.,1999).

ii) Cinética de difusão do tipo B

O caso de maior importância para estudos de difusão em contornos de grãos devido à facilidade dos experimentos de difusão é a cinética de difusão do tipo B, onde há difusão simultânea em volume, partindo da superfície, difusão ao longo dos contornos de grãos e difusão lateral para dentro de grãos, a partir do contorno.

A cinética do tipo B, Figura 3.7, é definida da seguinte forma (Harrison, 1961):

$$\delta \ll (D \cdot t)^{1/2} < \frac{\Phi}{2} \quad (3.33)$$

Através de experiências de difusão do tipo B é possível determinar o produto  $D_{gb}\delta$ .

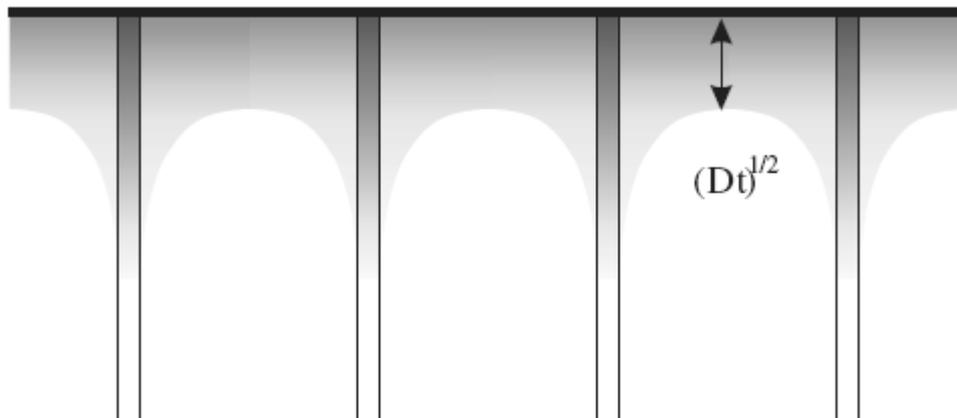


Figura 3.7- Cinética de difusão no regime do tipo B (Mishin et al.,1999).

### iii) Cinética de difusão do tipo C

Surge quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos de difusão, em um curto intervalo de tempo, e/ou quando as espécies que se difundem apresentam coeficientes de difusão em volume pouco significativas quando comparados aos de difusão intergranular, ou seja, quando a difusão ocorre essencialmente nos contornos de grãos.

A cinética do tipo C é definida por:

$$(D_b \cdot t)^{1/2} \ll \delta \quad (3.34)$$

Esse tipo de cinética tem grande interesse prático, uma vez que ele permite a medida direta do coeficiente de difusão intergranular  $D_{gb}$  e não do produto  $D_{gb}\delta$  como no regime B. Entretanto, é muito difícil obter as condições experimentais para tal regime devido à baixíssima penetração e pequena quantidade de traçador nos contornos de grãos. A Figura 3.8 mostra a cinética de difusão tipo C.

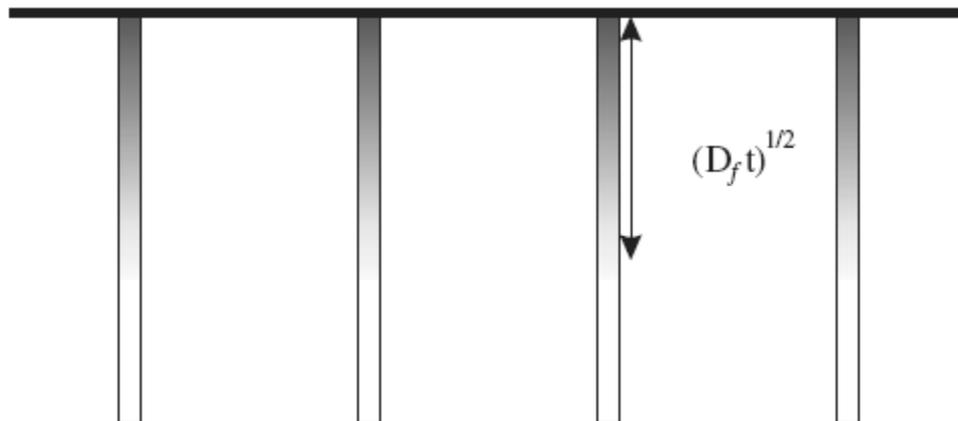


Figura 3.8- Cinética de difusão tipo C (Mishin et al.,1999).

#### 3.8.1.2- Determinação do coeficiente de difusão intergranular

As principais equações para o estudo da difusão intergranular foram obtidas (Fisher,1951; Whipple,1954;Le Claire, 1963 e Suzuoka,1964).

A complexidade da análise matemática exige que os experimentos ocorram sob determinadas condições de modo a simplificar as equações que permitem obter o valor do coeficiente de difusão intergranular.

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

- $C_I$  devido à difusão em volume a partir da superfície;
- $C_{II}$  devido à difusão lateral em volume a partir dos contornos de grãos;
- $C_{III}$  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 certa profundidade,  $C_I$  torna-se desprezível em relação a  $C_{II}$ .

Portanto, levando-se em consideração o caso mais simples, pode-se decompor o perfil de difusão em duas partes, a saber:

Primeira parte: pequenas penetrações que produzem  $D_b$  ;

Segunda parte: grandes penetrações (cauda da curva), de onde se obtém o produto  $D_{gb}\delta$ .

Pode-se separar estas duas partes através da representação gráfica apropriada da concentração versus profundidade, baseando-se na solução analítica do problema.

### **i) Modelo de Whipple**

Whipple, em seu modelo, obtém soluções exatas para difusão intergranular do tipo B com concentração superficial constante  $C_0$  por meio da equação:

$$C(z, t) = C_0 \left\{ \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{2\eta}{\lambda \sqrt{2}} (C_{II} + C_{III}) \right\} \quad (3.35)$$

$$\eta = \frac{x}{(D_b \cdot t)^{1/2}}$$

e

$$\lambda = \left( \frac{\Phi}{2} \right) (D_b \cdot t)^{1/2}$$

onde

$C$  é a concentração na profundidade  $z$ ;

$x$  é a largura;

$t$  é o tempo de difusão;

$D_b$  é o coeficiente de difusão em volume;

$D_{gb}$  é o coeficiente de difusão em contorno de grão;

$\Phi$  é o diâmetro médio do grão;

$\delta$  é a largura do contorno de grão.

A figura 3.9 ilustra o modelo de Whipple.

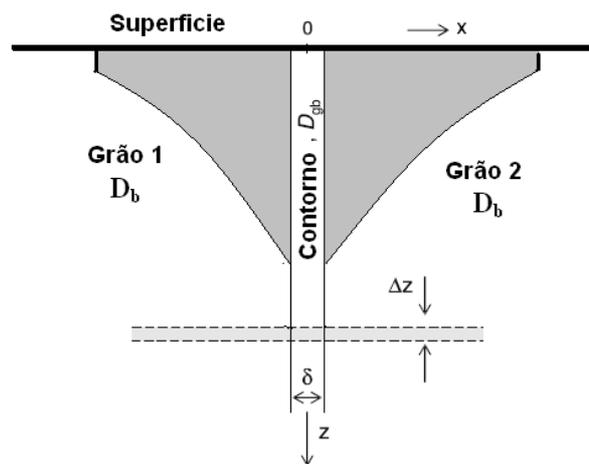


Figura 3.9-Modelo de Whipple.

Esse modelo apresenta uma solução analítica muito complicada, tendo assim pouca utilização prática.

## ii) Modelo de Whipple-Le Claire

Refere-se a um modelo simplificado em relação ao anterior devido às modificações introduzidas por Le Claire, tornando-o mais utilizado do ponto de vista prático (Le Claire, 1963).

Conforme a equação 3.34, para penetrações do traçador suficientemente grandes,  $C_I$  torna-se desprezível e a contribuição de  $C_{II}$  pode ser mensurada. A contribuição do termo  $C_{III}$  tem que ser desprezível.

Para o regime de difusão do tipo B, Le Claire define o parâmetro  $\beta$  diretamente relacionado com a forma do perfil de difusão. Este parâmetro pode ser calculado por:

$$\beta = \frac{D_{gb} - D_b}{D_b} \times \frac{\delta}{2 \cdot (D_b \cdot t)^{1/2}} \cong \frac{D_{gb}}{D_b} \times \frac{\delta}{2 \cdot (D_b \cdot t)^{1/2}} \quad (3.36)$$

Para distinguir as concentrações  $C_I$  e  $C_{II}$  sobre o perfil de concentração,  $\beta$  tem que ser suficientemente grande; segundo a teoria de Le Claire, a condição para que isso aconteça é  $\beta > 10$ .

Assim a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos pode ser calculado pela equação abaixo:

$$D_{gb}\delta = \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left( \frac{4D_b}{t} \right)^{1/2} \left[ -\frac{\partial \ln C}{\partial (\eta\beta)^{6/5}} \right]^{5/3} \quad (3.37)$$

Considerando-se que o terceiro termo da equação 3.37 seja igual a 0,78, deduz-se que:

$$D_{gb}\delta = 1,32 \left( \frac{D_b}{t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.38)$$

A partir do gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  determina-se o coeficiente angular da cauda da curva dado pelo gradiente  $\left( \frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)$  da equação 3.38.

### 3.9-TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS

#### 3.9.1-Espectrometria de Massa de Íons Secundários- SIMS

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) é a principal técnica de determinação de perfis de difusão em profundidade.

O princípio de funcionamento do 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. Os átomos da superfície entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e moleculares por meio do processo denominado sputtering. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons (positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária. A Espectrometria de Massa de Íons Secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra conforme mostrado na figura 3.10 (Sabioni, 1996).

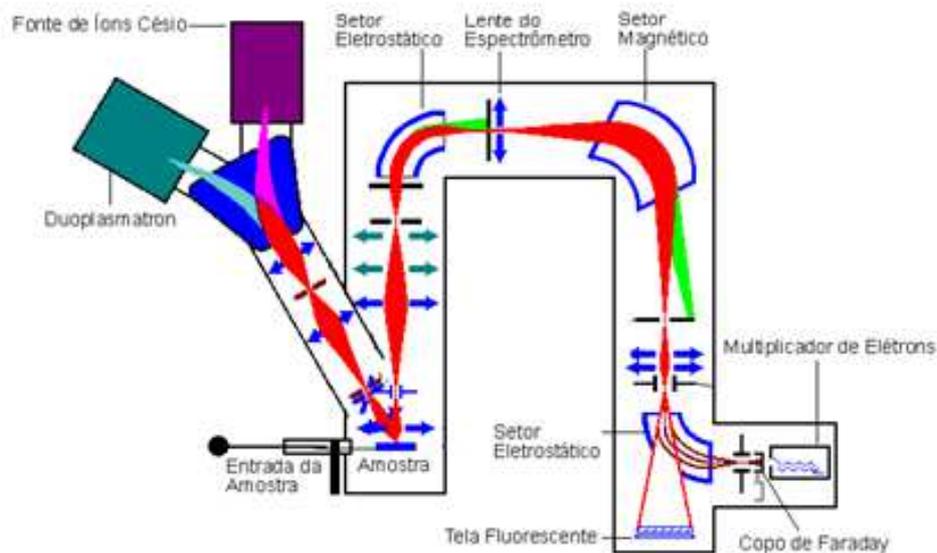


Figura 3.10 – Esquema de um SIMS CAMECA 4F (Sabioni,1996).

Entre as características da técnica de Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) pode-se destacar:

- Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica;

- Limite de detecção varia na faixa de ppm a ppb;
- Técnica de análise isotópica;
- Resolução em profundidade: 1 nm;
- Resolução lateral < 1µm;

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma área tipicamente retangular, e provocando uma erosão da superfície da amostra formando uma cavidade conhecida como cratera, que é utilizada como parâmetro para conversão do tempo de análise em profundidade (Sabioni, 1996).

Durante a análise, a intensidade iônica secundária,  $I(A_i^{\pm})$ , de cada isótopo analisado é registrada de maneira sequencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a 60µm. Este procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venha ser analisado (Sabioni, 1996).

A concentração relativa do i-ésimo isótopo  $A_i$  de um elemento A contendo n isótopos é dada por:

$$C(A_i) = \frac{I(A_i^{\pm})}{I(A_1^{\pm}) + I(A_2^{\pm}) + \dots + I(A_n^{\pm})} \quad (3.39)$$

A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distâncias se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo de análise. Nos cálculos, a taxa de erosão é considerada constante.

O método da cratera é conveniente somente para profundidade de alguns µm. Já, quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante. Além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera, e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que rugosidades dos fundos das mesmas tendem a tornarem-se acentuadas (Sabioni, 1996).

### 3.9.2- Microscopia Eletrônica de Varredura- MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura é constituído basicamente de um canhão de elétrons, onde um filamento aquecido emite elétrons por efeito termiônico. Estes elétrons são acelerados devido a uma diferença de potencial, usualmente entre 0,5 a 30 kV colocada entre o filamento (cátodo) e o ânodo. A geometria do canhão forma um feixe eletrônico com energia e quantidade suficiente para que possa ser focalizado através de lentes magnéticas. Ao incidir de forma convergente, a interação com a amostra produz vários tipos de sinais que podem ser detectados tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos e luminescência. Estes sinais podem ser captados pelos respectivos detectores para produzir uma enorme gama de informações. A figura 3.11 ilustra a constituição de um MEV. O princípio de formação de uma imagem é relativamente simples. Após ser emitido do canhão de elétrons, o feixe eletrônico é então convergido por várias lentes magnéticas para que possa ser focalizado numa pequena área da amostra e quando for posto a “varrer” a amostra através de bobinas de deflexão. O sincronismo da leitura dos sinais devido às interações do feixe eletrônico com a amostra permite gerar uma imagem similar a uma imagem formada em um tubo de televisão comum (Chescoe et al,1990).

Cada um dos sinais gerados no MEV (elétrons secundários, retroespalhados, fótons, raios-X, etc.) requer um detector apropriado para sua aquisição e transformação em sinal elétrico.

Os elétrons secundários (ES) constituem o sinal mais importante no MEV; o detector consiste de um cintilador acoplado a um fotomultiplicador, e conhecido como o detector de Everhart-Thornley. É constituído de um cintilador, recoberto por uma fina camada de alumínio, à qual se aplica um potencial de +10 kV. Os elétrons emitidos pela amostra são acelerados sobre o cintilador, emitindo fótons, que são levados a um fotomultiplicador pela guia de luz, originando o sinal modulador do tubo de raios catódicos (Mannheimer et al ,2002). O cintilador está envolto por uma gaiola de Faraday, polarizada a + 400 V, que exerce duas funções: blindar o feixe primário da influência do potencial do cintilador, e atrair todos os elétrons secundários (de baixa energia, tipicamente 50eV), coletando assim mesmo aqueles que não são emitidos na direção do detector. Os elétrons retroespalhados (ERE) que são emitidos na direção do cintilador são também adquiridos pelo mesmo e detectados. Deste modo, desligando-se o potencial de 10kV, aparece uma imagem originada pelos ERE, constituída porém apenas de uma pequena porção destes, e com muito baixa eficiência (Mannheimer et al ,2002).

Todo o conjunto da coluna do MEV é mantido em vácuo da ordem de  $10^{-5}$  torr, tradicionalmente por um conjunto de bomba mecânica e bomba de difusão, fazendo-se atualmente uso crescente de bombas turbomoleculares. Nos microscópios equipados com emissão de campo, onde são necessários vácuos mais elevados, são empregadas bombas de absorção de íons (Lee,1993; Mannheimer et al ,2002).

Os sinais do MEV não são gerados apenas na superfície da amostra. O limite de resolução do MEV é determinado pelo diâmetro da região da amostra que, excitado pelo feixe primário, emite o sinal considerado. Os EP (elétrons primários) penetram na amostra a partir da área de incidência do feixe e são progressivamente espalhados, interagindo no volume indicado. Os EP penetram em todo o volume assinalado, e em toda esta região são gerados os diferentes sinais secundários usados para obter informação no MEV; no entanto, a energia de cada um determina a sua profundidade de escape, o sinal pode ser adquirido pelo detector caso possa atingir a superfície. Nota-se portanto, que a área assinalada, por exemplo, para ES(elétrons secundários), não indica a região onde estes são gerados, mas sim aquela da qual, com sua reduzida energia, conseguem escapar para a superfície. Os elétrons secundários são gerados em todo o volume de interação, mas aqueles oriundos de regiões mais profundas são novamente absorvidos.

As principais características do MEV são:

- Obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução;
- Fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional;
- Aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais, e manipulação e processamento das imagens;
- Com o auxílio de acessórios, possibilidade de microanálise de elementos.

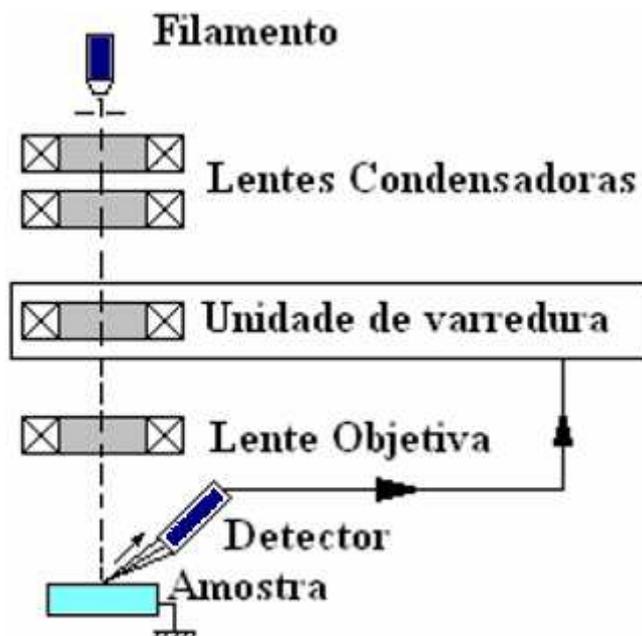


Figura 3.11- Desenho esquemático do Microscópio Eletrônico de Varredura- MEV.

### 3.9.3- Espectroscopia de Energia Dispersiva-EDS

O detector de energia dispersiva funciona com base num detector de estado sólido, que é sensível aos raios-X gerados da interação do feixe de elétrons com a amostra, podendo fornecer dados sobre a composição da amostra em camadas da ordem de micrometro (Chescoe et al, 1990).

Estes raios-X são normalmente analisados por seus comprimentos de onda (análise por comprimento de onda) ou por suas energias (análise de energia dispersiva).

O instrumento EDS opera tendo como princípio a análise dos raios-X de comprimento de onda dispersivo. O feixe de elétrons induz raios-X característicos da região da amostra que está sendo analisada, e estes são difratados por um cristal curvado e com espaçamento conhecido. As condições geométricas são posicionadas de modo a satisfazer a relação de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  é um número inteiro,  $\theta$  e  $d$  são conhecidos e  $\lambda$  é o comprimento de onda do elemento desconhecido, conforme mostra a figura 3.12. Para manter a geometria requerida, a superfície da amostra deve ser perfeitamente plana (Modin,1973; Padilha et al.,1985).

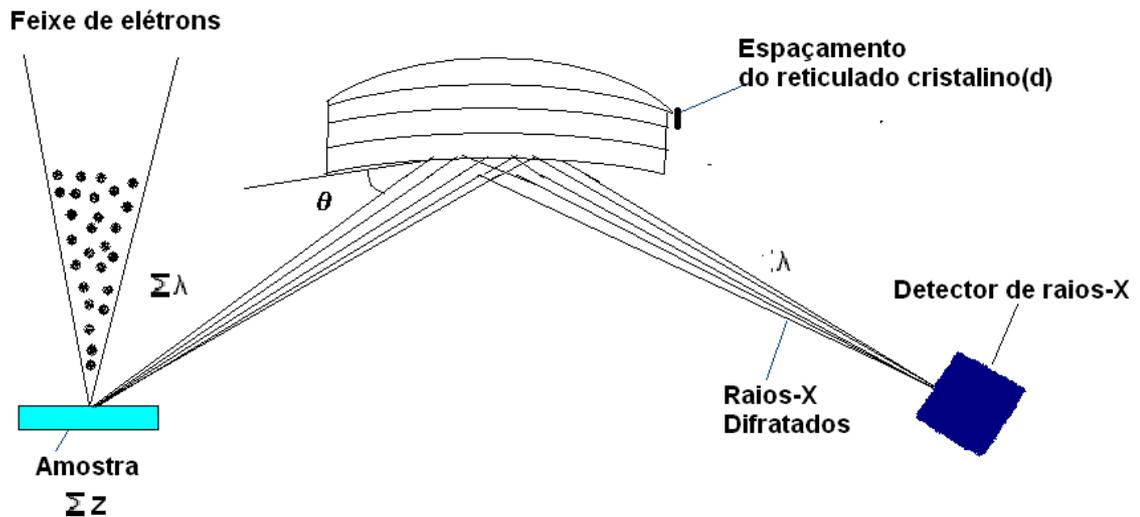


Figura 3.12-Coleta dos raios X em espectrômetro com cristal mediante medidas de comprimento de onda (Padilha et al.,1985).

Uma outra alternativa para identificação de raios X obtidos pela amostra é a medida de sua energia por meio de detectores de estado sólido, como por exemplo silício com uma camada de lítio difundido. Esses detectores requerem o uso de nitrogênio líquido e são extremamente sensíveis à contaminação da superfície, por isso devem estar fechados em recipiente com janelas de berílio, sob vácuo (Padilha et al.,1985).

Neste espectrômetro a difração não é envolvida como mostra a figura 3.13. Os vários comprimentos de onda da radiação emitida pela amostra são separados com base nas suas energias, utilizando-se o contador Si (Li) e um analisador de amplitude multicanal (MCA). Este contador produz pulsos com alturas proporcionais à energia do feixe incidente. Os pulsos são classificados pelo MCA, segundo suas alturas. Porque não há separação física em espaços de comprimento de onda ele é geralmente chamado não-dispersivo (Chandler et al., 1977; Padilha et al.,1985).

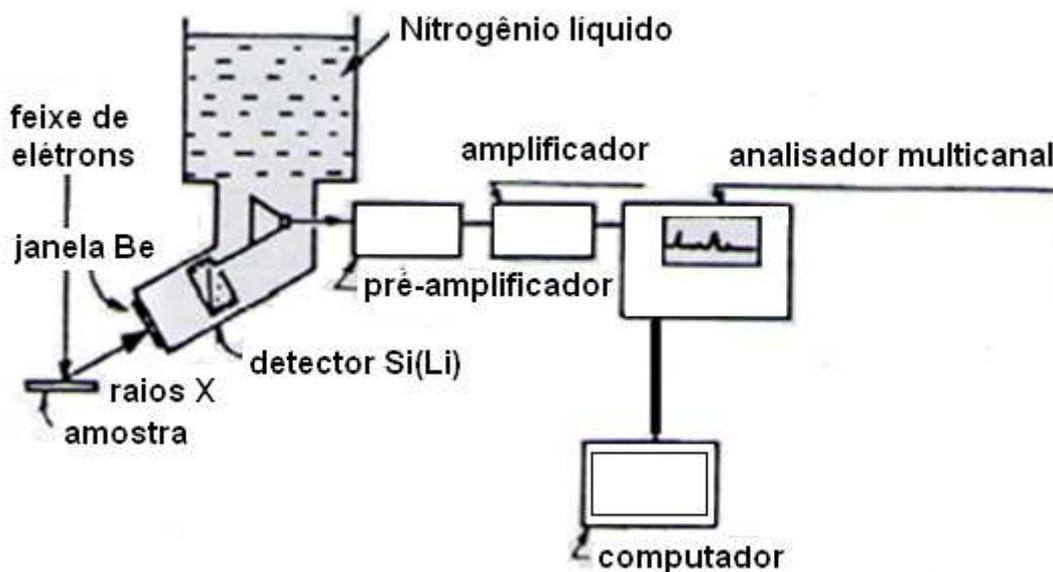


Figura 3.13- Diagrama esquemático da análise de energia dispersiva (Padilha et al.,1985).

### 3.9.4-Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma importante técnica não destrutiva de investigação de propriedades estruturais de materiais cristalinos. Fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

Os raios-X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos.

Os métodos de raios-X estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída.

Os raios-X são gerados, quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo).

O choque do feixe de elétrons com o ânodo (alvo) produz dois tipos de raios-X. Um deles constitui o espectro contínuo, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração

no ânodo. O outro tipo são raios-X característicos do material do ânodo, estes são gerados durante o decaimento de elétrons de níveis externos para níveis internos dos átomos do alvo.

Outra forma de gerar raios-X é em aceleradores síncrotron, como o que existe no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é o único deste gênero existente no Hemisfério Sul além de ser o primeiro laboratório deste tipo construído e operado no Brasil. Desde 1987, o LNLS começou a realizar o ambicioso projeto de colocar o Brasil num seleto grupo de países capazes de produzir luz síncrotron. Objetivo que foi alcançado e, desde julho de 1997, centenas de pesquisadores do Brasil e do Exterior utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas.

Estudos realizados com luz síncrotron proporcionam resoluções instrumentais e/ou estatísticas de contagens superiores àquelas obtidas com fontes convencionais. Essas características contribuem na solução de problemas que muitas vezes não podem ser estudados em laboratório, como medidas em alta resolução, onde é possível minimizar a sobreposição de picos de difração, levando a um ganho na extração de informações estruturais; alta intensidade, onde relativamente alto fluxo de fótons permite que se tomem medidas de perfis de difração em intervalos de tempo muito menores do que em equipamentos que utilizam tubos de raios-X.

A expressão Luz Síncrotron indica o tipo de luz produzida por um equipamento que pode ser chamado acelerador síncrotron. Esta luz é a mesma que os nossos olhos podem ver, só que ampliada para regiões do espectro eletromagnético que a visão não consegue perceber. O síncrotron pode produzir todos os comprimentos de onda do espectro.

Nesses grandes equipamentos, um feixe de elétrons de alta energia, é acelerado a velocidades próximas à da luz em um acelerador de partículas. Da fonte de luz síncrotron emana radiação eletromagnética de alta intensidade em um espectro de energias que varia desde o infravermelho aos raios-X, possibilitando a realização de uma gama de experimentos que visam caracterização e compreensão da matéria orgânica e inorgânica. Quando este feixe de elétrons é desacelerado, são produzidos raios-X em vários comprimentos de onda (nesse caso não há a radiação característica).

A fonte de luz síncrotron do LNLS consiste basicamente num acelerador linear de elétrons, um acelerador circular e anel de armazenamento.

O acelerador linear de elétrons é usado para injetar elétrons no anel. O acelerador circular é composto por câmara de vácuo e ímãs que mantêm os elétrons em órbita circular e cavidades de radiofrequência que aceleram progressivamente os elétrons até que atinjam certa

energia. O anel de armazenamento possui princípios de funcionamento similares aos da fonte de luz síncrotron.

A linha XRD1 do LNLS foi utilizada para obtenção dos padrões de difração dos filmes de óxidos estudados neste trabalho.

A difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GID) permite que seja analisada uma película bastante fina. Foi com este objetivo que realizou-se esta técnica no LNLS. Nas análises realizadas foi utilizado o difratômetro Huber de 3 círculos, com feixe de 8keV, ângulo de incidência rasante igual a  $2^\circ$ , as varreduras foram realizadas de  $10$  a  $90^\circ$ , o número de contagem foi de 63000 fótons em cada ponto de coleta, a espessura dos filmes analisados através desta técnica foi de aproximadamente  $2\mu\text{m}$ . A identificação das fases foi obtida pelo programa JADE.

#### 3.9.4.1 Características da linha XRD1

A linha é equipada com dois difratômetros: um difratômetro da marca Huber de 3 círculos (theta, 2-theta, phi), e um difratômetro de 2 círculos (theta, 2-theta) dentro de uma câmara para ambientes especiais (gases ou vácuo). O primeiro pode ainda trabalhar com um círculo a mais (com centro no feixe) com o qual pode-se variar a polarização do feixe incidente em relação à amostra. O segundo tem preso ao seu eixo 2-theta uma mesa rotativa que permite a instalação de acessórios tais como detectores, fendas, caminhos de vácuo, mesas transladoras, etc. para montagens especiais.

Essencialmente, a óptica da linha é composta de um espelho para a faixa de raios-X que permite focalização vertical do feixe e um monocromador de dois cristais de Si com focalização sagital na direção horizontal. Sendo uma linha destinada a experimentos de difração de raios-X de alta resolução, operando na faixa espectral entre 5 keV e 15 keV, ela permite a realização de experimentos nas modalidades que incluem: difração de pó, difração em incidência rasante (GID), difração múltipla, topografia, tomografia e até mesmo espectroscopia de raios-X em vácuo. Soma-se a isso a opção de experimentos de difração de pó, em altas temperaturas, com sistema de detecção por placa de imagem.

O fluxo máximo de fótons que se pode conseguir na XRD1 é da ordem de  $4 \times 10^{10}$  fótons.  $\text{s}^{-1}$  a uma energia em torno de 7keV.

### 3.9.5-Deposição de filmes finos por evaporação de feixe de elétron

Na deposição por evaporação por feixe de elétrons de alta energia (2,0keV) extraí-se elétrons de um ânodo que são acelerados por meio de potencial elétrico, bombardeando o material a ser evaporado. A taxa de deposição do material fonte, que pode ser um fio cilíndrico ou colocado em um cadinho atinge cerca de 1,0 Angstrom/min. Apenas o material fonte é fundido, permitindo a obtenção de filmes de alta pureza.

Um feixe de elétrons é acelerado através de um campo próximo de 2KeV onde há um filamento pelo qual passa uma corrente que produz entorno do filamento elétrons termiônicos que são acelerados por uma diferença de potencial. O material a ser depositado sofre um bombardeamento de elétrons que aquece localmente o cadinho. A energia dos elétrons depende da diferença de potencial e do fluxo desses elétrons que é proporcional à corrente do filamento.

O vapor forma uma nuvem de átomos ou moléculas que condensa como filme ou revestimento em um substrato mantido a uma dada temperatura. Quando em ambiente de vácuo, a temperatura de evaporação dos materiais é sensivelmente reduzida assim como a formação de óxidos e a incorporação de impurezas no revestimento (Budinski, 1988; ASM,1996). Normalmente, os filmes são depositados com pressões da ordem de  $13 \times 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  mbar) ou, no caso de revestimentos para aplicações especiais, em ambiente com pressões menores que  $1,0 \times 10^{-9}$  mbar. Nesses níveis de pressão, o número de colisões entre moléculas de vapor e do gás residual é mínimo, garantindo um percurso retilíneo para a maioria delas, sendo possível colocar o substrato a distâncias de 10 a 50 cm da fonte.

Os elétrons perdem a energia rapidamente quando atingem o alvo a ser evaporado. A superfície deste material funde rapidamente e evapora, isto é, a superfície é aquecida. Pelo fato de apenas os átomos da superfície serem evaporados, o material em contato entorno do cadinho, diminui as possibilidades de contaminação. Para a deposição do isótopo de Cromo foi utilizado um cadinho de tungstênio de cerca de 5 mm que é aquecido pelo bombardeamento de elétrons. Ao material a ser evaporado é, então, aquecido indiretamente por condução térmica, no caso o Cr. O forno possui paredes de cobre e é refrigerado à água.

A Figura 3.14 mostra a deposição de filme fino por evaporação de feixe de elétron.

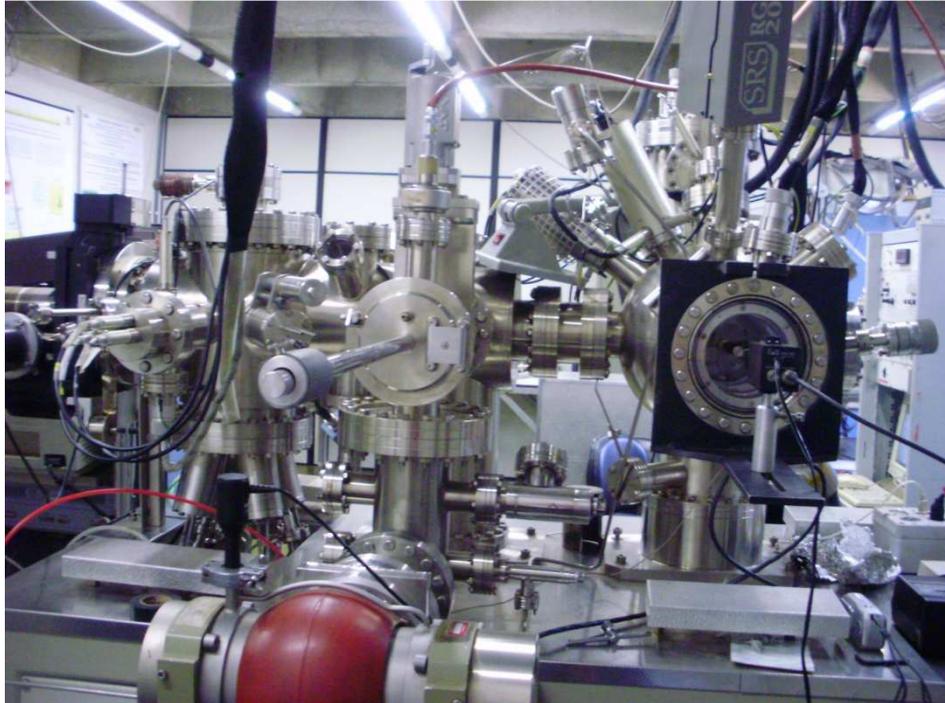


Figura 3.14-Câmara de Ultra-alto-vácuo para crescimento de filmes finos por epitaxia de feixe molecular (MBE) e análise de superfície. (Laboratório de Física Aplicada-CDTN).

### **3.10-OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 439**

Dada a importância tecnológica do cromo, numerosos estudos de oxidação já foram realizados com o objetivo de investigar o mecanismo de oxidação desse metal levando-se em conta a influência de fatores como a temperatura, impurezas, pressão de oxigênio, microestrutura, etc. É desejável conhecer o comportamento de oxidação do cromo puro, que forma um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para comparação com as ligas industriais que também formam esse óxido, mas com diferentes níveis de pureza.

No diagrama de Arrhenius da Figura 3.15 estão mostrados os valores da constante de oxidação parabólica do cromo ( $k_p$ ), em função da temperatura nos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crescidos sobre cromo puro estudados por diversos autores em atmosferas de ar ou oxigênio. Os estudos da cinética de oxidação do cromo puro foram feitos na faixa de temperatura entre 1023 e 1373K, no qual observou-se que o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre o valor da constante parabólica foi relativamente pequeno. O crescimento do filme de crômia é controlado pela difusão de cátions de Cr, isto é explicado pelo fato dos cátions terem mais mobilidade no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que os ânions. Os valores de  $k_p$  variaram cerca de quatro ordens de

grandeza nas temperaturas de 1273 a 1473 K. A causa da variação dos mesmos são os métodos de preparação da superfície e as condições de reação.

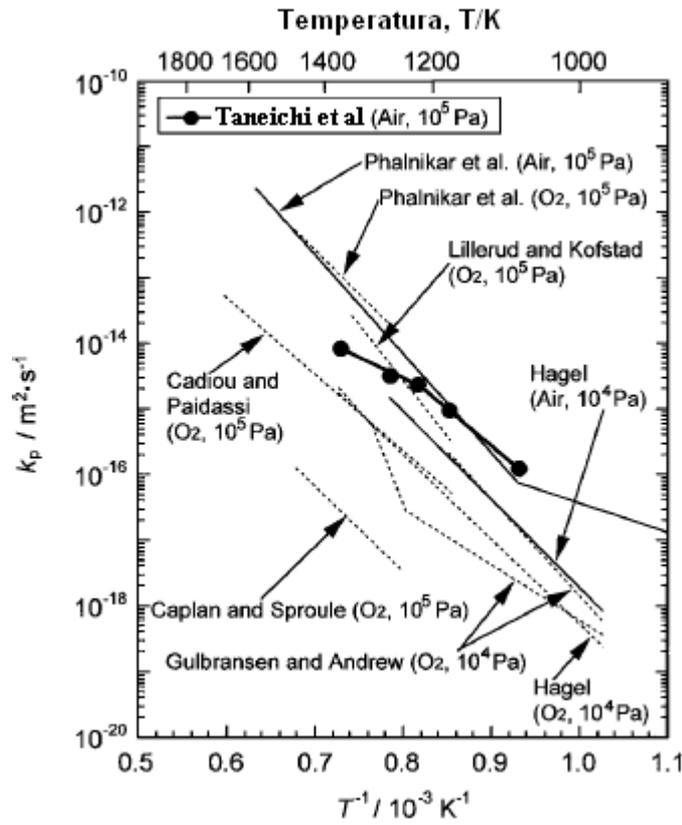


Figura 3.15- Comparação da constante de oxidação parabólica ( $k_p$ ) do cromo puro obtida por vários autores (Taneichi et al.,2006).

Na oxidação de ligas metálicas industriais contendo cromo, tais como Fe-Cr, Ni-Cr e aços inoxidáveis há formação de filmes de óxidos de cromo contendo impurezas e mesmo outras fases como os espinélios.

Em relação ao aço AISI 439 apesar de sua utilização industrial em temperaturas elevadas, os únicos dados encontrados na literatura sobre a oxidação desse aço são os de Huntz et al. (2007).

Huntz et al. (2007) investigaram a oxidação isotérmica do aço AISI 439 entre 850 e 950°C em quatro diferentes atmosferas: ar seco, ar úmido, oxigênio e mistura Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. As pressões parciais de oxigênio nessas quatro atmosferas são dadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Pressão parcial de oxigênio nas diversas atmosferas utilizadas (Pressão total=1 atm).

Pressão de oxigênio (Pa)			
Atmosfera	850°C	900°C	950°C
O <sub>2</sub>	1,01x10 <sup>5</sup>	1,01x10 <sup>5</sup>	1,01x10 <sup>5</sup>
ar seco	2,13x10 <sup>4</sup>	2,13x10 <sup>4</sup>	2,13x10 <sup>4</sup>
ar+H <sub>2</sub> O	1,96x10 <sup>4</sup>	1,96x10 <sup>4</sup>	1,96x10 <sup>4</sup>
Ar-H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	1,46x10 <sup>-15</sup>	1,42x10 <sup>-14</sup>	1,36x10 <sup>-13</sup>

Para todas as condições experimentais utilizadas, a cinética de oxidação do aço AISI 439 segue uma lei parabólica dada por  $(\Delta M/S)^2 = k_o + k_p t$ , que é característica de filmes de óxidos protetores, visto que a velocidade de oxidação decresce com o tempo.

Análises de difração de raios-X mostraram que crômia (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a fase predominante do filme de óxido formado pela oxidação do aço AISI 439 nas condições experimentais utilizadas. Análises por Espectroscopia dispersiva de energia (EDS), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) indicaram a presença de outros elementos no filme de óxidos, tais como o Ti, Mn, Fe e Si.

As constantes de oxidação parabólicas do aço AISI 439 determinadas nas quatro atmosferas, entre 850 e 950°C, são mostradas na Tabela 3.3. Os valores das taxas de oxidação do aço AISI 439 apresentam valores similares nas diferentes atmosferas. Isso significa que o mecanismo de crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no processo de oxidação do aço AISI 439 não depende da pressão de oxigênio e nem da presença de vapor de água.

Tabela 3.3- Constantes de oxidação parabólicas,  $k_p$  em  $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ , para o aço inoxidável ferrítico AISI 439

T(°C)	Ar	Ar+H <sub>2</sub> O	Ar/H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
850°C	$4,0 \times 10^{-13}$	$4,1 \times 10^{-13}$	$2,9 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^{-13}$
900°C	$1,6 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$1,4 \times 10^{-12}$
950°C	$3,0 \times 10^{-12}$	$3,2 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^{-12}$

Deve ser lembrado que a atual tese é a continuidade de uma série de projetos anteriores que inclui o estudo realizado por Huntz et al. (2007).

### 3.11-ESTUDOS SOBRE DIFUSÃO EM FILMES DE ÓXIDOS DE CROMO

Existem diversos estudos prévios sobre autodifusão em óxidos de cromo sintéticos (monocristais ou policristais obtidos por sinterização). Revisões desses trabalhos podem ser encontradas nas referências Lobnig et al. (1992), Chevalier et al. (2009) e Hallstrom et al. (2013).

A utilização de dados de autodifusão do cromo e do oxigênio, medidos em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintético, para a descrição do mecanismo de oxidação de aços apresenta algumas limitações devido ao fato desses dados terem sido obtidos em temperaturas elevadas, entre 1100 e 1567°C, ou seja, muito acima das temperaturas máximas de aplicação dos aços. Além disso, a microestrutura e composição química dos filmes de óxidos formados por oxidação de ligas industriais são, em geral, diferentes daquelas de óxidos sintéticos.

Entretanto, esses estudos prévios foram importantes para uma melhor compreensão dos mecanismos de autodifusão no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comporta-se como semicondutor do tipo p, em altas pressões de oxigênio, a difusão do cromo e do oxigênio devem ocorrer por meio de  $V_{Cr}'''$  e  $O_i''$ , respectivamente. Em baixas pressões de oxigênio, o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comporta-se como semicondutor do tipo n. Nesse caso as difusões do cromo e do oxigênio ocorrem por meio dos defeitos  $Cr_i^{ooo}$  e  $V_O^{oo}$ , respectivamente.

Conforme mostra a expressão 3.32, a difusividade iônica pode depender da pressão de oxigênio. O expoente n da expressão 3.32 depende da variação da concentração de defeitos

com a pressão de oxigênio dada pela Equação 3.19. Os diversos valores possíveis para  $n$  foram discutidos por Sabioni et al. (Part I, 1992) e são dados na Tabela 3.1.

Entretanto, se o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não for puro, conforme demonstrado por Sabioni et al. ( Part I, Part II e Part III, 1992) as difusões do cromo e do oxigênio poderão ocorrer em regime extrínseco e, nesse caso, não dependerão da pressão de oxigênio, ou seja,  $n = 0$  na expressão 3.19.

O estudo da difusão de íons em filmes de óxidos formados pela oxidação de ligas metálicas é de importância fundamental para a compreensão do mecanismo de oxidação em escala atômica. Esse tipo de informação é raro na literatura. Em relação à difusão de cátions e ânions em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439 não há dados disponíveis na bibliografia consultada. Os únicos dados disponíveis na literatura sobre medidas diretas de difusão iônica em filmes de óxidos formados sobre ligas Fe-Cr são os publicados por Lobnig et al. (1992), Horita et al. (2004) e Sabioni et al. (2012).

Lobnig et al. mediram coeficientes de difusão de cátions (Cr, Mn, Fe) em filmes de óxidos formados sobre ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni, à 900°C, em atmosfera correspondente ao equilíbrio Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Lobnig et al. mostraram que as difusividades do Cr, Fe, Mn e Ni, nos filmes de óxidos, não apresentam diferenças significativas, embora a difusão do manganês seja maior do que as dos demais cátions.

Horita et al. mediram a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação da liga Fe-22Cr, à 800°C, em baixa pressão de oxigênio. Os valores determinados por Horita et al.(2008), da ordem de  $10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ , foram considerados muito altos e inadequados para descrever a taxa de oxidação ( $10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ ) da liga Fe-22Cr.

Recentemente, Sabioni et al. (2012) determinaram as difusividades do cromo e do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304. Foram determinadas as difusividades efetiva, em volume e em contornos de grãos, na faixa de 750 a 900°C, em atmosfera de ar seco.

Os dados sobre difusividades do cromo e do oxigênio determinados por Lobnig et al. (1992), Horita et al. (2008) e Sabioni et al. (2012) estão ilustrados no diagrama de Arrhenius da Figura 3.16 . Pode-se observar que: (i) No caso do aço inoxidável AISI 304 a difusão do oxigênio é maior do que a do cromo nas condições experimentais utilizadas, sendo a difusividade em contornos de grãos cerca de cinco ordens de grandeza maior do que a difusão em volume (Sabioni et al., 2012); (ii) a difusividade do oxigênio medida por Horita et al.,

supostamente equivalente a difusão efetiva, é muito alta, mesmo superior às difusividades em contornos de grãos do trabalho do item anterior; (iii) finalmente a difusividade do cromo em volume medida por Lobnig et al. é comparável à difusividade efetiva do item (i) acima. Conforme mostrado em estudos prévios (Tsai et al., 1996, Sabioni et al., 2012) as difusividades em volume medidas por Lobnig et al. são, na prática, difusividades efetivas.

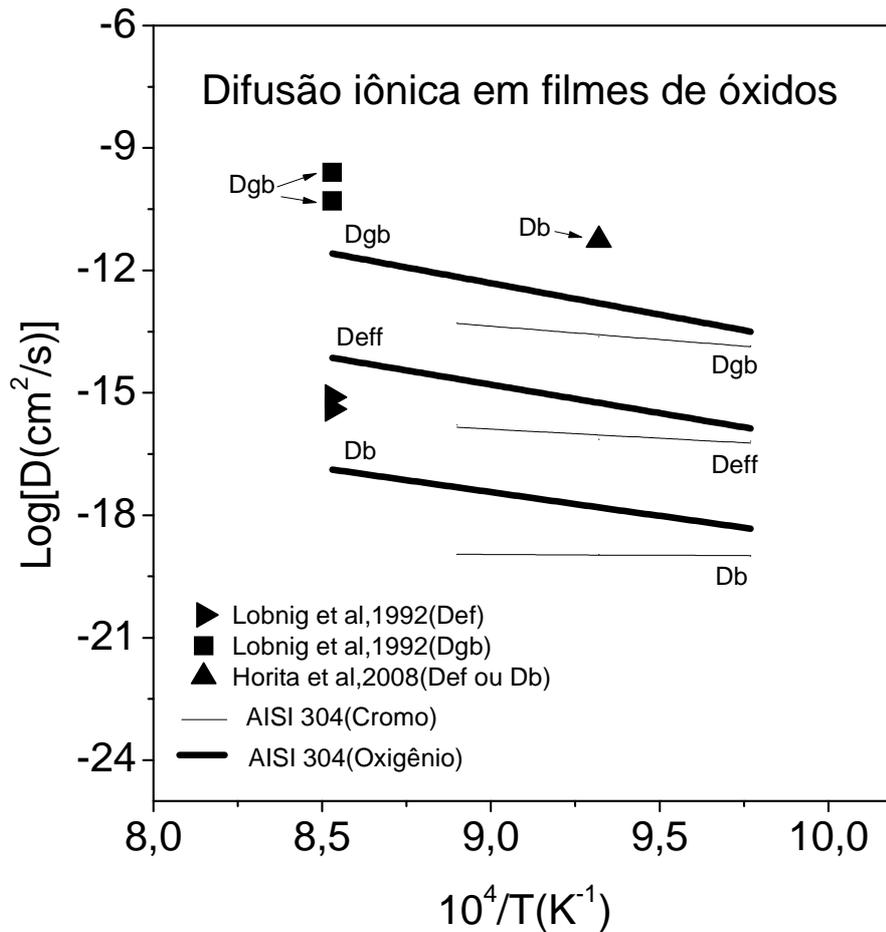


Figura 3.16-Diagrama de Arrhenius para a difusão do oxigênio e cromo em filmes de óxidos.

A difusão do ferro em óxido de cromo, foi estudada em óxidos de cromo sintéticos e crescidos termicamente sobre a liga Ni-30Cr em pressão parcial de oxigênio  $10^{-4}$  atm na faixa de temperaturas de 700-1100°C em atmosfera de Ar + 100ppm de  $\text{O}_2$  e a pressão de 1 atm em atmosfera de ar, onde não observou-se o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre a difusividade do ferro no filme de crômia (Sabioni et al., 2005).

Algumas medidas de difusividades do cromo e do oxigênio foram medidas por Tsai et al. em filmes de óxidos formados sobre a liga Ni-30Cr. Tsai et al.(1996) mediram as difusividades em volume, efetiva e em contornos de grãos, nas temperaturas de 800 e 900°C, sob pressão de oxigênio de 0,1 atm. Os resultados obtidos por Tsai et al.(1996) estão listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4-Coefficientes de difusão do oxigênio e cromo em contorno de grão, efetivo e volume medidos por Tsai et al., 1996.

<b>Amostra</b>	<b>D<sub>eff</sub></b>	<b>D<sub>b</sub></b>	<b>D<sub>gb</sub></b>
O800	$3,0 \times 10^{-16}$	$2,6 \times 10^{-18}$	$5,9 \times 10^{-13}$
O900	$8,6 \times 10^{-16}$	$4,4 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-12}$
Cr800	$5,8 \times 10^{-16}$	$5,9 \times 10^{-18}$	$1,1 \times 10^{-12}$
Cr900	$4,7 \times 10^{-15}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$9,3 \times 10^{-12}$

### 3.12-TEORIA DE OXIDAÇÃO DE WAGNER

A difusão catiônica, ou aniônica, é proporcional à concentração dos defeitos atômicos responsáveis pela difusão, ou seja,  $D \propto d$ , onde [d] representa a concentração do defeito.

A teoria de oxidação Wagner considera que na cinética de oxidação parabólica o crescimento do filme de óxido ocorre pela difusão do cromo do substrato metálico em direção à interface atmosfera/óxido ou pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato metal/óxido através do filme de óxidos, ou ainda por ambas as difusões.

Para óxidos puros e não-estequiométricos, a concentração de defeitos, e conseqüentemente a difusão, pode depender não só da temperatura, mas também da pressão de oxigênio. Como no caso geral,  $[d] \propto P_{O_2}^n$ , vem  $D \propto P_{O_2}^n$ .

Entretanto, em óxidos formados sobre aços, o  $Cr_2O_3$  não é puro, devido à difusão de elementos como o Mn, Fe e outros e, nesse caso, a concentração dos defeitos responsáveis pela difusão  $V_{Cr}'''$  e  $Cr_i^{ooo}$  para o cromo e  $V_O^{oo}$  e  $O_i''$  para o oxigênio, não dependem da pressão de

oxigênio ( $n=0$ ), conforme as Equações (11, 12, 13 e 14) da Tabela 3.1. De acordo com Sabioni *et al.* (1992a), a difusão em contorno de grão do oxigênio e do cromo, não dependem da pressão de oxigênio.

Pela teoria da oxidação de Wagner, podemos relacionar a constante parabólica de oxidação,  $k_c$ , aos coeficientes de difusão das espécies atômicas que asseguram o crescimento de um filme de óxido (Huntz, 1996), através da equação:

$$k_c = \int_{P_{O_2}^{(i)}}^{P_{O_2}^{(e)}} \left( \frac{z_c}{z_a} D_{Me}^{ef} + D_O^{ef} \right) d \ln P_{O_2} \quad (3.40)$$

onde  $P_{O_2}^{(e)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás,  $P_{O_2}^{(i)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido  $D_{Me}^{ef}$  e  $D_O^{ef}$  são os coeficientes de difusão efetivos do metal e do oxigênio e  $z_c$  e  $z_a$  são valências absolutas dos cátions e ânions respectivamente.

O coeficiente de difusão aparente ou efetivo, dado pela equação de (Hart,1957):

$$D_{eff} = (1 - f) \cdot D_b + f \cdot D_{gb} \quad (3.41)$$

onde  $f$  é a fração volumétrica de sítios atômicos situados nos contornos de grãos,  $D_{gb}$  é o coeficiente de difusão em contornos de grãos e  $D_b$  é o coeficiente de difusão em volume. Para um policristal,  $f = 3\delta/\Phi$ , sendo  $\delta$  a largura do contorno de grão, considerado em torno de 1 nm (Atkinson,1985).

Considerando que as difusividades do oxigênio e do cromo não dependem da pressão de oxigênio, a equação 3.40 pode ser escrita na forma:

$$k_c = (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \ln \frac{P_{O_2}^{(e)}}{P_{O_2}^{(i)}} \quad (3.42)$$

### 4.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AÇO AISI 439

As amostras do aço inoxidável ferrítico AISI 439, utilizadas nesta tese, são do mesmo lote das utilizadas nos trabalhos prévios [Monteiro,2009;Resende,2006;Luz,2002, Toffolo,2008] da equipe do Laboratório de Difusão em Materiais e foram fornecidas pela ArcelorMittal Inox do Brasil, atual Aperam South America. A composição química do aço AISI 439 é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição do aço AISI 439 (% em peso).

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	N
439	0,006	0,18	0,42	0,033	0,001	17,01	0,23	0,17	0,15	122ppm

O aço foi recebido na forma de uma chapa de 10cm x 10cm e espessura de 0,6mm. Utilizando uma guilhotina foram preparadas amostras com as dimensões de 10mm x 10mm x 0,6mm. Próximo do centro de uma das arestas das amostras foi feito um furo com um diâmetro de 0,8mm para a suspensão da amostra na termobalança durante os ensaios de oxidação isotérmica.

Para os ensaios de difusão foram cortadas amostras com as dimensões de 5mm x 5mm x 0,6mm. Essas amostras menores foram preparadas utilizando-se uma cortadeira de precisão ISOMET 1000 da Buehler que está ilustrada na Figura 4.1.

Para os ensaios de oxidação, ambas as superfícies maiores das amostras de aço foram polidas. Foi feito, inicialmente, uma abrasão mecânica com lixas de SiC de granas 1000 e 2000 e, a seguir, passou-se ao polimento em uma politriz automática do tipo Phoenix-4000-Buehler, conforme mostrado na Figura 4.2, utilizando-se suspensões de diamantes de granulometrias de 3 e 1 $\mu$ m, para se obter superfícies planas e com acabamento especular.

Para realizar o polimento das superfícies do aço, as amostras foram embutidas em resina de acrílico. Após o polimento da primeira face da amostra, o embutimento foi

removido por dissolução em acetona, e a amostra foi novamente embutida em resina de acrílico para o polimento da segunda face.



Figura 4.1-Máquina de corte utilizada na preparação das amostras de AISI 439.



Figura 4.2- Politriz automática utilizada no polimento das amostras de aço AISI 439.

Após a finalização do polimento, as amostras foram cuidadosamente limpas com acetona em ultrassom.

Algumas amostras polidas foram atacadas quimicamente com o reativo de Villela (álcool etílico + ácido pícrico  $C_6H_3OH(NO_3)_3$  + ácido clorídrico) para a caracterização microestrutural do aço AISI 439.

#### **4.2- OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS DO AÇO AISI 439**

As amostras de aço inoxidável AISI 439, com as dimensões de 10mm x 10mm x 0,6mm, após o polimento e limpeza com acetona no ultrassom, foram submetidas ao tratamento de oxidação isotérmica em uma termobalança SETARAM TGDTA92, com sensibilidade de  $\pm 5\mu\text{g}$ .

Os ensaios de oxidação foram realizados nas temperaturas de 750°C e 800°C, em ar sintético, com os tempos de oxidação de 120 h e 96 h, respectivamente. Para isso, a amostra de aço foi suspensa no interior da termobalança por meio de um fio de platina. A Fig. 4.3 mostra o esquema de uma termobalança utilizada para oxidação em temperaturas elevadas.

Após fazer circular o ar sintético, iniciou-se o aquecimento da amostra. O ciclo térmico utilizado para todas as amostras consistiu em um aquecimento da termobalança a uma taxa de 50°C/min até atingir o patamar desejado, no qual a amostra foi mantida no tempo estabelecido para a oxidação isotérmica.

O ganho de massa ( $\Delta M$ ), das amostras de aço oxidadas, foi medido continuamente em função do tempo de oxidação (t).

Além das oxidações isotérmicas à 750°C e 800°C, para fins de determinação da constante de oxidação parabólica, foram realizadas também oxidações das amostras com as dimensões de 5mm x 5mm x 0,6mm para a preparação dos filmes de óxidos para os estudos de difusão. Os filmes de óxidos foram preparados entre 750, 800, 850 e 900°C, em ar sintético, por tempos de 120, 96, 42 e 22h, respectivamente.

Nas condições experimentais escolhidas para preparar os filmes de óxidos (temperatura e tempo de oxidação), não há nem evaporação nem a descamação do filme de óxido de cromo cujas ocorrências comprometeriam a qualidade das experiências de difusão. A evaporação do óxido de cromo torna-se significativa acima de 900°C, em ar

(Sabioni et al., 2003). A evaporação do filme pode inviabilizar o estudo de difusão ou, então, requerer a utilização de soluções complexas para a segunda lei de Fick. Por outro lado, nas condições adotadas, a difusividade do cromo na estrutura ferrítica do aço AISI 439 é suficientemente alta para assegurar o suprimento de Cr necessário para a formação de um filme contínuo (Huntz et al.,2007).

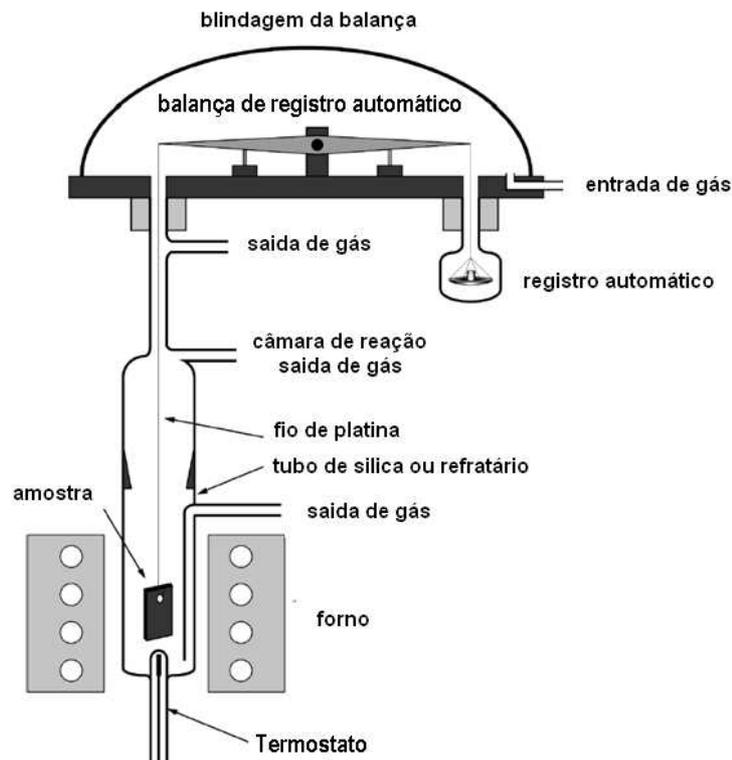


Figura 4.3-Ilustração de um esquema da termobalança (Birks et al.,2006).

#### 4.3-CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$

A caracterização microestrutural do aço AISI 439 e dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formados sobre o aço consistiu na determinação do tamanho dos grãos, e na investigação de eventuais defeitos microestruturais que podem afetar os processos difusionais (porosidade, trincas, rugosidades das superfícies dos filmes, etc.).

A caracterização microestrutural dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o equipamento JEOL ilustrado na Figura 4.4. Alguns ensaios foram realizados com MEV de alta resolução na Universidade de Paris XI e também em Laboratório da Vallourec em Jeceaba/MG.



Figura 4.4-Microscópio Eletrônico de Varredura-MEV e EDS-DEGEO-UFOP.

#### 4.4-CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Após o crescimento por oxidação térmica, os filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram caracterizados para determinar a composição química do filme, e como se distribuem as impurezas metálicas (elementos metálicos do próprio aço) ao longo do filme. Essa informação é importante, pois o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é o óxido majoritário no filme formado por oxidação, mas a presença de impurezas no filme de óxido pode afetar de maneira significativa a estrutura de defeitos pontuais do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com forte impacto na difusividade atômica através desse óxido.

As amostras foram caracterizadas quimicamente no Laboratório de Microscopia e Microanálise do Departamento de Geologia da UFOP utilizando-se a espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

A distribuição de elementos químicos através da película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi feita por Espectrometria de Massa de Íons Secundários (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS), em Laboratório do CNRS, na França, em colaboração com o Dr. Vincent Ji, da Université Paris-Süd 11.

A identificação das fases presentes no filme de óxido foi feita por difração de raios X com ângulo de incidência rasante no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando-se equipamento ilustrado na Figura 4.5, ou também em colaboração como Dr. Vincent Ji da Université Paris-Süd 11/França.



Figura 4.5- Difratorômetro de 3 círculos da marca Huber da linha XRD1 do LNLS.

#### **4.5-EXPERIÊNCIAS DE DIFUSÃO**

Para todos os experimentos de difusão, as amostras de aço foram preparadas com as dimensões de 5mm x 5mm x 0,6mm. Uma das superfícies foi polida usando o procedimento acima descrito. Então as amostras foram oxidadas em um forno tubular a 750, 800, 850 e 900°C em atmosfera dinâmica de ar sintético, durante 120, 96, 42 e 22 h respectivamente, para crescer uma camada de óxido de cromo sobre a superfície polida do aço.

##### **4.5.1 Difusão do cromo nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados sobre o aço 439**

O cromo natural é constituído de quatro isótopos estáveis: <sup>50</sup>Cr, <sup>52</sup>Cr, <sup>53</sup>Cr, <sup>54</sup>Cr. Para estudos de difusão do cromo, pode-se utilizar como traçador um isótopo estável, por exemplo, o <sup>54</sup>Cr ou <sup>50</sup>Cr, ou um isótopo instável (radioativo), no caso o <sup>51</sup>Cr (Kofstad, 1972). Com o desenvolvimento da espectrometria de massa para análise de perfis de difusão em profundidade, têm-se tornado mais frequente o uso de traçadores estáveis, quando há isótopos disponíveis para essa finalidade.

Para a difusão do cromo, utilizou-se como traçador o isótopo estável  $^{54}\text{Cr}$  com enriquecimento de 99,8%. Este isótopo foi obtido na EURISOTOP/França. Este traçador foi fornecido na forma de pó e sua composição química é mostrada na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2. Cromo natural e cromo enriquecido no isótopo  $^{54}\text{Cr}$ .**

**Fonte: Eurisotop/França**

<b>Composição Isotópica do cromo Natural</b>												
<b>Isótopo</b>	50			52			53			54		
<b>%</b>	4,35			83,79			9,50			2,36		
<b>Composição isotópica do cromo utilizado como traçador</b>												
<b>Isótopo</b>	50			52			53			54		
<b>%</b>	<0,01			<0,05			0,20			99,8		
<b>Impureza metálicas no traçador <math>^{54}\text{Cr}</math></b>												
<b>Elemento</b>	Al	Ca	Co	Cu	Fe	Ge	Mg	Mn	Na	Ni	Sc	Si
<b>ppm</b>	144	144	<50	14	90	65	14	65	3,5	<50	<50	107

Para as experiências de difusão do cromo, nos filmes de óxidos, um filme de  $^{54}\text{Cr}$  foi depositado por evaporação sobre a superfície oxidada do aço, utilizando-se um feixe de elétrons, sob um vácuo de  $2 \times 10^{-9}$  mbar, com taxa de deposição de 2,0 A/min. As condições de deposição foram projetadas para a obtenção de um filme metálico com a espessura de 10nm, como determinado por meio do oscilador de quartzo.

Essa deposição do filme superficial do  $^{54}\text{Cr}$  foi feita em colaboração com o Dr. Waldemar Macedo, do Laboratório de Física Aplicada do CDTN/CNEN, em Belo Horizonte.

Os ensaios de difusão do  $^{54}\text{Cr}$  nos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram realizados em atmosfera de ar sintético, na faixa de temperaturas de 750 a 900° C.

Após os ensaios de difusão do cromo, os perfis de concentração em profundidade foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários, conforme descrito no item 4.6.

#### 4.5.2 Difusão do ferro nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados sobre o aço AISI 439

O ferro natural é constituído de quatro isótopos estáveis <sup>54</sup>Fe, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe e <sup>58</sup>Fe. Para a difusão do ferro utilizou-se como traçador o isótopo estável <sup>57</sup>Fe com enriquecimento de 95,69%. Este isótopo foi fornecido na forma de pó pela EURISOTOP/França e sua composição química é mostrada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Ferro natural e ferro enriquecido no isótopo <sup>57</sup>Fe. Fonte: Eurisotop/França

<b>Composição Isotópica do ferro Natural</b>								
<b>Isótopo</b>	54	56	57	58				
<b>%</b>	5,8	91,72	2,2	0,28				
<b>Composição isotópica do ferro utilizado como traçador</b>								
<b>Isótopo</b>	54	56	57	58				
<b>%</b>	0,01	2,7	96,59	1,59				
<b>Impureza no traçador <sup>57</sup>Fe</b>								
<b>Elemento</b>	Al	C	Cr	Cu	Mg	Ni	Si	Zn
<b>ppm</b>	<100	730	<100	<100	<100	<100	<100	<100

Para as experiências de difusão do ferro nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi depositado por evaporação um filme fino metálico de <sup>57</sup>Fe sobre a superfície do óxido Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando-se o mesmo procedimento experimental descrito no item 4.5.1 para a preparação do filme de cromo.

Tanto os ensaios de difusão do <sup>57</sup>Fe nos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quanto os ensaios de difusão do cromo, foram realizados em atmosfera de ar sintético, na faixa temperaturas de 750 a 900° C, utilizando-se o forno tubular ilustrado na Figura 4.6.

Após os ensaios de difusão do ferro, os perfis de concentração em profundidade foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários, conforme descrito no item 4.6.

### 4.5.3 Difusão do oxigênio nos filmes de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ formados sobre o aço AISI 439

O oxigênio natural é constituído de três isótopos:  $^{16}\text{O}$  (99,759%),  $^{17}\text{O}$  (0,037%) e  $^{18}\text{O}$  (0,204%). Utilizou-se como traçador do oxigênio nas experiências de difusão o seu isótopo de massa 18 ( $^{18}\text{O}$ ) fornecido pela ISOTEC (Sigma-Aldrich).

As experiências de difusão do oxigênio foram realizadas por meio do método da troca isotópica gás-sólido descrita na referência (Sabioni,1999). Os testes de difusão do oxigênio foram realizados entre 750 e 900°C, utilizando-se a montagem experimental ilustrada na Figura 4.6.

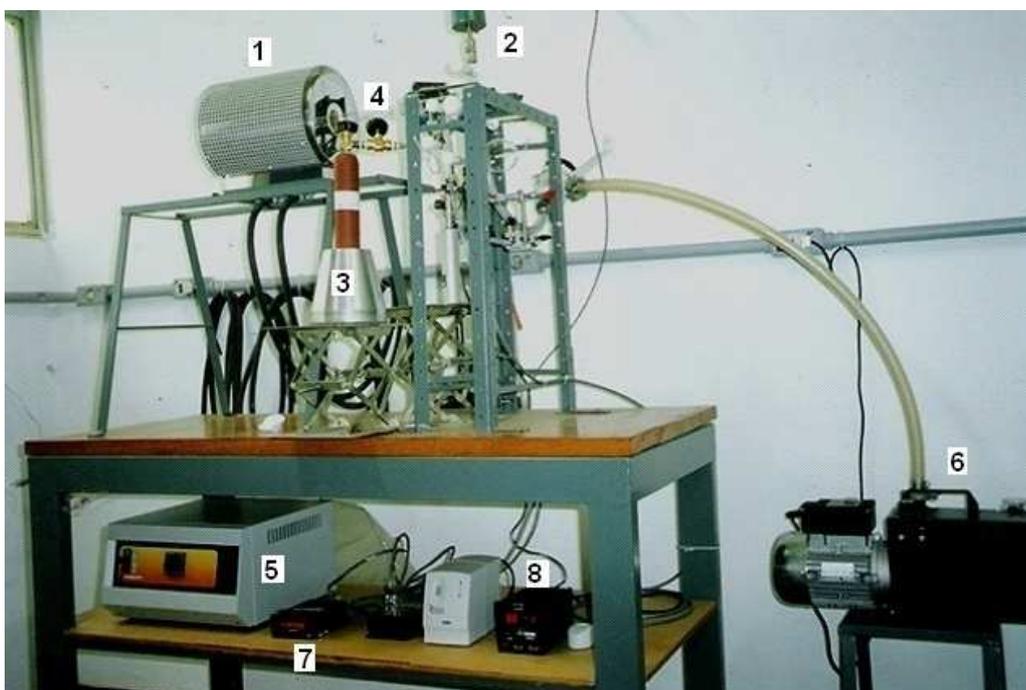


Figura 4.6-Montagem experimental para difusão do oxigênio por meio do método da troca isotópica: 1 – Forno móvel; 2 - transdutor de pressão; 3 - reservatório de oxigênio-18; 4 - tubo de sílica; 5 – controlador do forno; 6- bomba de vácuo; 7 – mostrador digital da pressão do gás no tubo de sílica; 8- mostrador digital do vácuo.

O método da troca isotópica consiste em colocar a amostra de um óxido à alta temperatura na presença de uma atmosfera gasosa contendo o isótopo do oxigênio de massa atômica 18. Nessas condições, o isótopo  $^{18}\text{O}$  da atmosfera é incorporado a um sítio regular do oxigênio na superfície do óxido e, simultaneamente, um isótopo  $^{16}\text{O}$  pode deixar a superfície do óxido passando para a atmosfera. Diz-se que há uma troca isotópica entre o sólido e a

atmosfera. O isótopo  $^{18}\text{O}$  incorporado à superfície do óxido difunde-se, aleatoriamente, em direção ao interior da amostra, originando um perfil de difusão.

A atmosfera utilizada nos ensaios de difusão do oxigênio consistiu de uma mistura de Argônio (79%) e  $^{18}\text{O}_2$  (21%), de modo a se obter uma pressão parcial do  $^{18}\text{O}$  na mistura gasosa igual à pressão do oxigênio no ar ( $2,1 \times 10^4 \text{Pa}$ ).

Após os ensaios de difusão do oxigênio, os perfis de concentração em profundidade foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários, conforme descrito no item 4.6.

#### **4.6-DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DE DIFUSÃO DO $^{54}\text{Cr}$ , $^{57}\text{Fe}$ e $^{18}\text{O}$ POR ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍONS SECUNDÁRIOS (SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY - SIMS)**

Para todas as experiências de difusão, os perfis de difusão dos isótopos  $^{54}\text{Cr}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{18}\text{O}$  foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários. Essas análises foram realizadas em cooperação com o Dr. Vincent Ji da Université Paris-Süd XI.

Os princípios e aplicações dessa técnica são mostrados com detalhes por Sabioni (1996).

A concentração do traçador é determinada utilizando-se as intensidades dos sinais iônicos dos isótopos analisados, conforme descrito a seguir.

##### **4.6.1– Perfis de difusão do $^{54}\text{Cr}$ determinados por SIMS**

O perfil de difusão do traçador  $^{54}\text{Cr}$ , isto é, a concentração do traçador  $^{54}\text{Cr}$  em função da profundidade, é dado em função dos sinais iônicos dos isótopos do cromo ( $^{50}\text{Cr}^-$ ,  $^{52}\text{Cr}^-$ ,  $^{53}\text{Cr}^-$  e  $^{54}\text{Cr}^-$ ), conforme a seguinte expressão:

$$[^{54}\text{Cr}] = \frac{I(^{54}\text{Cr})}{I(^{50}\text{Cr}) + I(^{52}\text{Cr}) + I(^{53}\text{Cr}) + I(^{54}\text{Cr})} \quad (4.1)$$

onde  $[^{54}\text{Cr}]$  é a concentração relativa do isótopo  $^{54}\text{Cr}$ ; e  $I(^{50}\text{Cr})$ ;  $I(^{52}\text{Cr})$ ;  $I(^{53}\text{Cr})$  e  $I(^{54}\text{Cr})$  representam os sinais iônicos dos isótopos do cromo.

#### 4.6.2–Perfis de difusão do oxigênio determinados por SIMS

O perfil de difusão do traçador  $^{18}\text{O}$  é determinado em função dos sinais iônicos dos isótopos do oxigênio ( $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$ ), conforme a seguinte expressão:

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

onde  $[^{18}\text{O}]$  é a concentração relativa do isótopo  $^{18}\text{O}$ ;  $I(^{18}\text{O})$  representa o sinal iônico do isótopo do oxigênio  $^{18}\text{O}$ ;  $I(^{16}\text{O})$  representa o sinal iônico do isótopo do cromo  $^{16}\text{O}$ .

#### 4.6.3 – Perfis de difusão do ferro determinados por SIMS

O perfil de difusão do traçador  $^{57}\text{Fe}$  é dado em função dos sinais iônicos dos isótopos do ferro ( $^{54}\text{Fe}^-$ ,  $^{56}\text{Fe}^-$ ,  $^{57}\text{Fe}^-$  e  $^{58}\text{Fe}^-$ ), conforme a seguinte expressão:

$$[^{57}\text{Fe}] = \frac{I(^{57}\text{Fe})}{I(^{54}\text{Fe}) + I(^{56}\text{Fe}) + I(^{57}\text{Fe}) + I(^{58}\text{Fe})} \quad (4.3)$$

Onde  $[^{57}\text{Fe}]$  é a concentração relativa do isótopo  $^{57}\text{Fe}$ ;  $I(^{54}\text{Fe})$ ;  $I(^{56}\text{Fe})$ ;  $I(^{57}\text{Fe})$  e  $I(^{58}\text{Fe})$  representam os sinais iônicos dos isótopos do ferro.

Em todos os casos acima, a concentração é dada em função do tempo de *sputtering*. A conversão de  $C = f(t)$  para a concentração em função da profundidade,  $C = f(x)$ , é feita determinando-se a profundidade da cratera, gerada pela análise SIMS sobre a superfície da amostra, por meio de perfilometria.

## 4.7- DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO

Tanto o aço como os filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são materiais policristalinos. Devido a isso, todas as experiências conduziram à determinação de dois tipos de coeficientes de difusão: em volume (na rede cristalina) e nos contornos de grãos. Considerando o fato do tamanho de grão dos filmes de óxidos ser muito pequeno, micrométrico, foi necessário considerar a difusão efetiva resultante da superposição das difusões em volume e em contornos de grãos, o que é definido pela equação de Hart, conforme descrito no item 3.8.1.1.

Para a determinação dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos dos íons cromo, oxigênio e ferro, nos filmes de óxidos, foram utilizadas soluções apropriadas da segunda lei de Fick, conforme é mostrado a seguir.

### 4.7.1- Coeficientes de difusão do oxigênio

#### 4.7.1.1 – Coeficientes de difusão em volume (na rede)

Para determinar os coeficientes de difusão em volume do oxigênio, foi utilizada a solução da segunda lei de Fick, para a condição de difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante, que satisfaz as seguintes condições:

- a) Condições de contorno  $C(0, t) = C_s$  para  $t > 0, x = 0$
- b) Condições iniciais  $C(x, 0) = C_0$  para  $t = 0, x > 0$

A solução da segunda lei de Fick nesse caso é dada por (Philibert,1991):

$$\frac{C(x) - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.4)$$

onde erf é a função erro,  $C(x)$  é a concentração à profundidade  $x$ ,  $D$  é o coeficiente de difusão em volume,  $t$  é o tempo de difusão,  $C_s$  é a concentração superficial e  $C_0$  é a abundância natural do traçador no óxido (0,204% para o  $^{18}\text{O}$ ).

Em alguns casos, o tempo de difusão foi suficientemente longo para que o efeito do crescimento do filme fosse observado nos perfis de difusão. Para esse caso, foi observado que

a equação (4.4) não se aplica, tendo sido necessária a utilização de uma solução da equação da difusão para difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante, mas para uma superfície móvel como ocorre com a interface óxido/atmosfera quando o filme de óxido cresce devido à difusão de cátions do substrato metálico para a superfície externa do óxido.

Para este caso, a solução da segunda lei de Fick é obtida considerando-se as seguintes condições (Kucher,1961):

Para  $t = 0$ ,  $C(x,0) = 0$  para todo  $x \geq 0$ .

$C(vt,t) = C_s$  para  $t > 0$ ,

sendo  $v$  a velocidade de deslocamento da superfície paralelamente à sua posição inicial.

Essa solução da segunda lei de Fick é dada pela seguinte expressão (Kucher,1961):

$$C(x,t) = \frac{C_s}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{x+vt}{2\sqrt{D_{ef}t}} + \exp \frac{-xv}{D} \operatorname{erfc} \frac{x-vt}{2\sqrt{D_{ef}t}} \right) \quad (4.5)$$

onde  $C_s$  é a concentração superficial constante,  $v$  é a velocidade de deslocamento da superfície e  $t$  é o tempo de difusão.

O cálculo do coeficiente de difusão em volume ( $D$ ) foi feito pelo ajuste da Equação 4.4, ou da Equação 4.5, ao perfil de difusão experimental por regressão não-linear.

#### 4.7.1.2 – Coeficientes de difusão em contornos de grãos

Para todas as experiências de difusão, os perfis de difusão são correspondentes à difusão do tipo B, descrita no item 3.8.1.1. Ou seja, os perfis apresentam uma parte inicial próxima à superfície, correspondente à difusão em volume, e, à maiores profundidades, a difusão é essencialmente devida ao contorno de grão.

O cálculo do produto  $D_{gb}\delta$  foi realizado por meio do modelo de Le Claire (1963), descrito no item 3.8.1.2, utilizando-se a expressão dada pela Equação 3.38(p30).

O gradiente  $d\ln C(x)/dx^{6/5}$  na Equação (3.38) foi determinado em gráficos de  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$ , onde  $C$  é concentração e  $x$  é profundidade.

Para determinar o coeficiente de difusão em contornos de grãos ( $D_{gb}$ ), considerou-se para  $\delta$  o valor usual de 1nm (Atkinson et al.,1981).

## 4.8–COEFICIENTES DE DIFUSÃO DO CROMO E DO FERRO NOS FILMES DE $Cr_2O_3$

### 4.8.1 – Coeficientes de Difusão em Volume

As experiências de difusão do cromo e do ferro correspondem à condição de difusão a partir de um filme fino superficial. Para determinar os coeficientes de difusão em volume do ferro e do cromo nos filmes de  $Cr_2O_3$ , utilizou-se uma solução da segunda lei de Fick para difusão em meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial.

As condições de contorno para um meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial são dadas por  $t = 0, C(x, 0) = Q\delta(x)$ , onde  $\delta$  é a função Delta de Dirac, assim definida:

$$\delta(x) = 0, x \neq 0 \text{ e } \forall t, \int_{-\infty}^{+\infty} C dx = Q \quad (4.6)$$

Assim pode-se prever para esse tipo de difusão que a concentração apresenta uma distribuição gaussiana do tipo (Philibert,1991):

$$C = A. t^{-\frac{1}{2}}. \exp\left(-\frac{x^2}{4.D.t}\right) \quad (4.7)$$

A partir das combinações das equações (4.6) e (4.7) resulta na solução da segunda lei de Fick dada por (Philibert,1991):

$$\frac{C(x)}{C_0} = \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4.8)$$

onde  $C(x)$  é a concentração à profundidade  $x$ ,  $D$  é o coeficiente de difusão em volume,  $t$  é o tempo de difusão,  $C_0$  é a abundância natural do traçador no óxido (0,204% para o  $^{18}\text{O}$ ) e  $x$  é a profundidade.

O coeficiente de difusão em volume é dado por:  $D = -1/(4.t.\gamma)$ , onde  $\gamma$  é a inclinação da reta. O cálculo pode ser feito também ajustando a equação (4.8) à primeira parte do perfil de difusão, por regressão não linear.

#### **4.8.2-Coeficientes de Difusão em Contornos de Grãos**

Os coeficientes de difusão do cromo e do ferro em contornos de grãos dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram determinados pelo modelo de Le Claire, como no caso da difusão do oxigênio já mostrado no item anterior.

### **4.9. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 439 SOB OXIDAÇÃO À ALTA TEMPERATURA**

Na oxidação dos aços inoxidáveis, considera-se que o crescimento do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ocorre pela difusão do cromo do substrato metálico em direção ao exterior e pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato através do filme de óxido. Assim a teoria da oxidação de Wagner, relaciona a constante parabólica de oxidação,  $k_c$ , aos coeficientes de difusão das espécies atômicas. Como a cinética de oxidação do aço AISI 439 segue uma lei parabólica, então, é esperado que a taxa de oxidação seja controlada pela difusão iônica através do filme de óxido. A análise atomística do comportamento do aço ferrítico AISI 439 sob oxidação à altas temperaturas é feita utilizando-se a teoria de Wagner para a oxidação de metais, a qual permite determinar a constante de oxidação parabólica ( $k_c$ ) em função das difusividades iônica e desta forma verificar a contribuição de cada íon na cinética de oxidação do filme de crômia como mostrado no item 3.12.

Essa análise é realizada utilizando-se as difusividades efetivas do oxigênio e do cromo determinados nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439.

A comparação das constantes de oxidação parabólicas – experimental e teórica – permite avaliar o papel das difusividades do oxigênio e do cromo no processo de oxidação.

### 5.1-OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439

A oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439 já foi previamente estudada na faixa de temperatura de 850 a 950°C, em ar por Huntz et al.(2007). Segundo esses autores a cinética de crescimento da película de óxido formado sobre o aço AISI 439 segue uma lei parabólica que é descrita pela Equação 3.3 (p. 8).

As constantes de oxidação parabólicas ( $k_p$ ) determinadas por Huntz et al.,2007 são iguais a  $4,0 \times 10^{-13}$ ,  $1,60 \times 10^{-12}$  e  $3,0 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C, respectivamente, em atmosfera de ar, para filmes de óxido de cromo crescidos sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439.

Com o objetivo de ampliar as informações sobre a oxidação do aço AISI 439 à temperaturas inferiores às do trabalho prévio, foram realizadas novas medidas da taxa de oxidação isotérmica do aço AISI 439 nas temperaturas de 750°C e 800°C, com tempos de oxidação de 120 h e 96 h, respectivamente, em atmosfera de ar sintético.

Nos ensaios termogravimétricos, o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta M/S$ ) das amostras em função do tempo (t) de oxidação foi medido continuamente em uma balança termogravimétrica que fornece o gráfico do ganho de massa ( $\Delta M/S$ ) versus tempo (t). Os valores medidos para ( $\Delta M/S$ ) em função do tempo permitem identificar a cinética de oxidação do aço nas condições estudadas.

#### 5.1.1-Cinética de Oxidação do Aço AISI 439

Os resultados obtidos do ganho de massa por unidade de área em função do tempo, a 750 e 800° C, em ar sintético, para a oxidação do aço inoxidável AISI 439 são mostrados na Figura 5.1 .

Na Figura 5.2 são plotados os gráficos de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) correspondentes aos gráficos da Figura 5.1.

A linearidade de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo, na Figura 5.2, mostra que a cinética de oxidação segue uma lei parabólica, o que está de acordo com os resultados do trabalho prévio de Huntz et al.,2007.

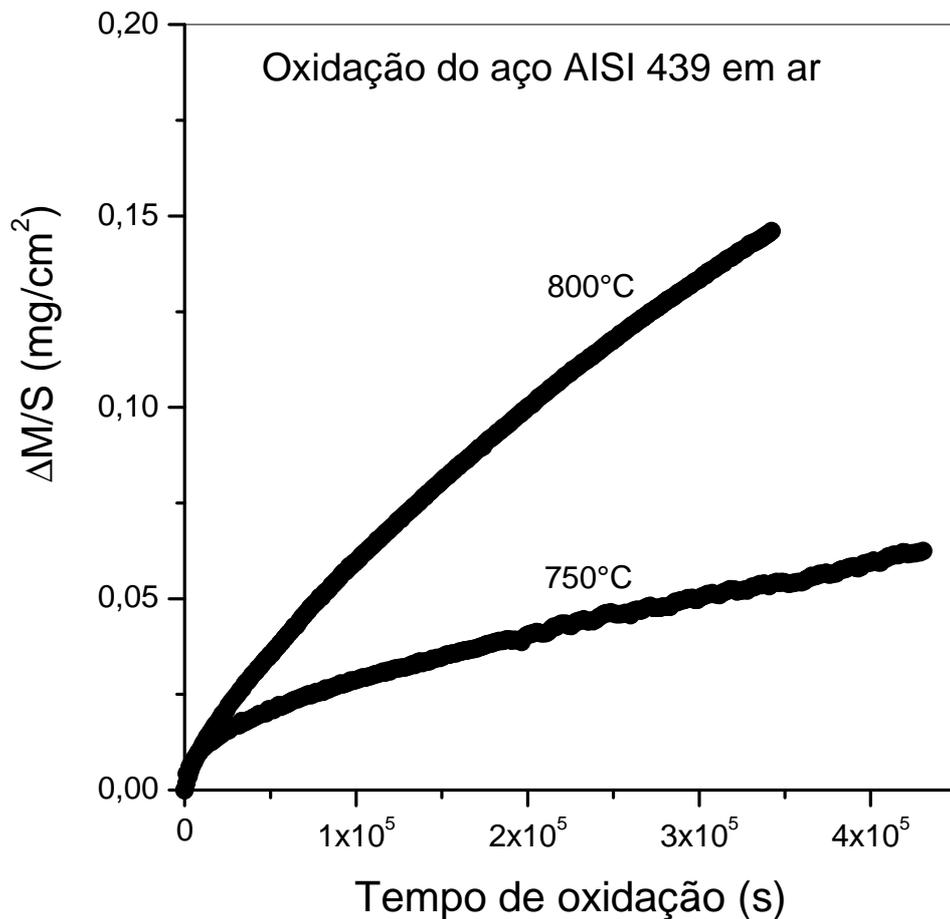


Figura 5.1-Oxidação do aço inoxidável AISI 439-análise TGA a 750 e 800°C

Os valores da constante de oxidação parabólica ( $k_p$ ) para o aço AISI 439 foram determinados da inclinação das retas dos gráficos da Figura 5.2 tendo sido obtidos os seguintes valores  $8,7 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $7,4 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , à 750°C e 800°C, respectivamente.

A variação da constante de oxidação parabólica do aço AISI 439 com a temperatura, entre 750 e 900°C, em ar, é mostrada no diagrama de Arrhenius da Figura 5.3, onde estão representados os resultados do presente trabalho, assim como os valores determinados por Huntz et al.,2007, que mostram boa concordância.

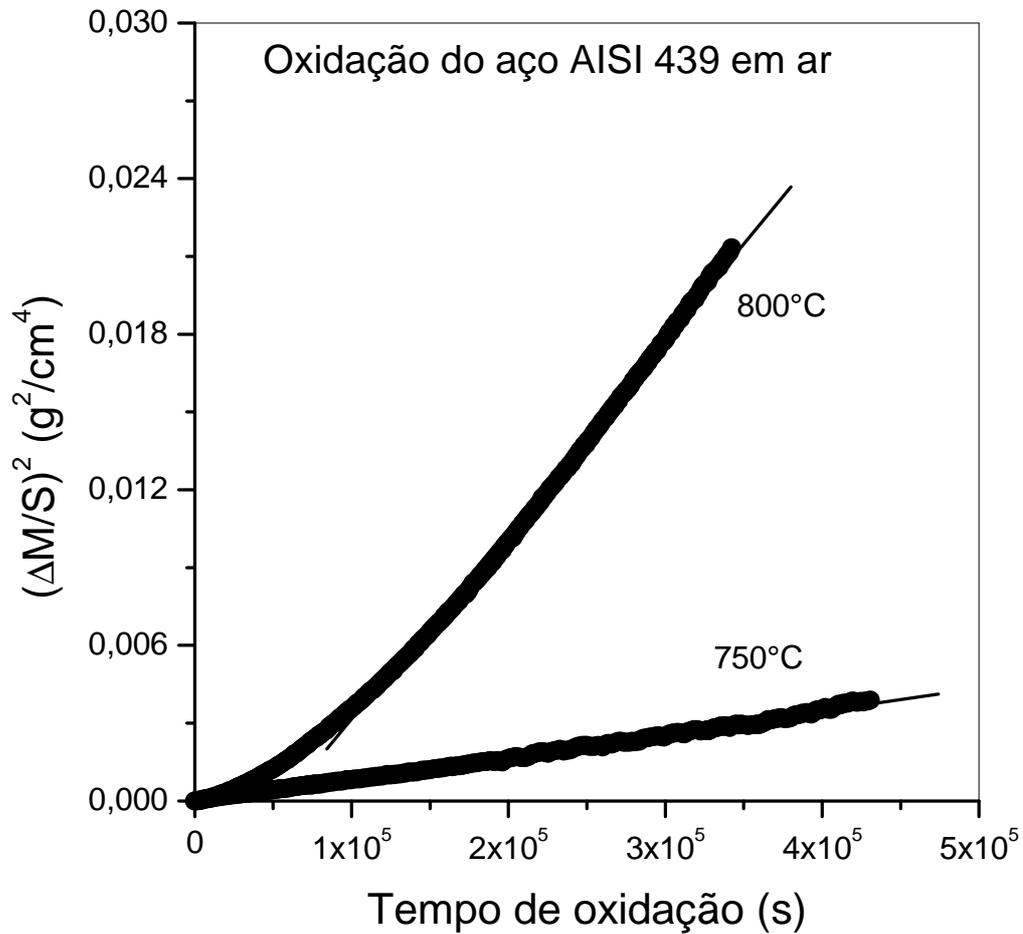


Figura 5.2- Oxidação do aço inoxidável AISI 439-Determinação de  $k_p$  a 750 e 800°C

A variação da constante de oxidação parabólica do aço AISI 439 com a temperatura, entre 750 e 950°C, conforme mostra a Figura 5.3 segue uma lei de Arrhenius dada pela seguinte equação:

$$k_p \text{ (g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{)} = 7,6 \times 10^2 \text{ (g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{)} \exp[-(310 \pm 25 \text{ kJ})/RT] \quad (5.1)$$

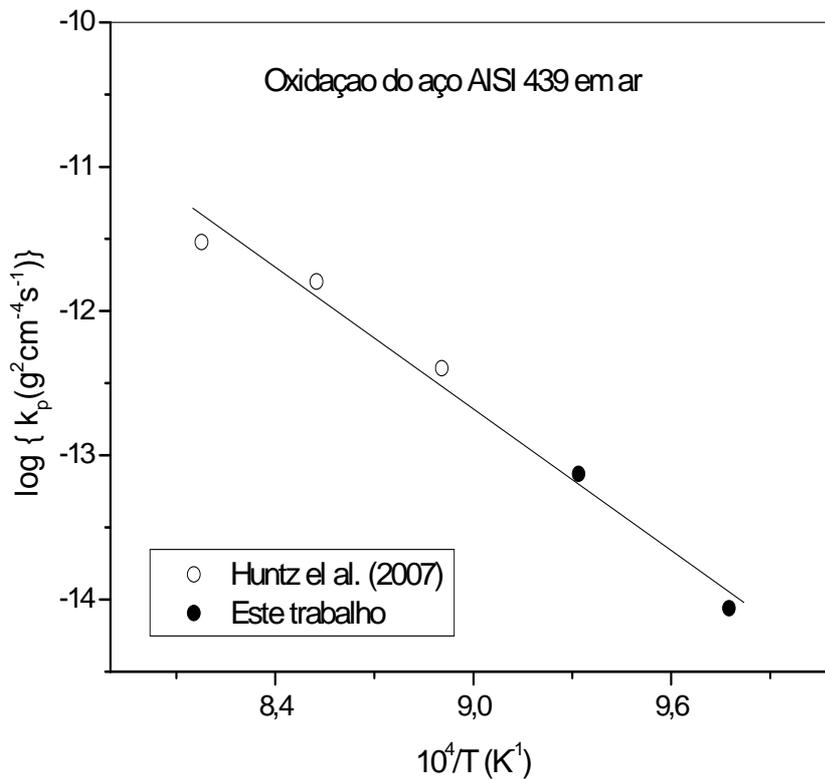


Figura 5.3- Diagrama de Arrhenius para o aço inoxidável AISI 439 para a faixa de temperaturas de 750 a 950°C.

### 5.1.2 – Microestrutura dos filmes de óxidos

A caracterização microestrutural das amostras do aço ferrítico AISI 439 não oxidadas e dos filmes de óxidos formados sobre a superfície oxidada desse aço foram feitas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Figura 5.4a mostra uma micrografia com a microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 após ataque químico de uma superfície polida em uma solução do reagente de Vilella.

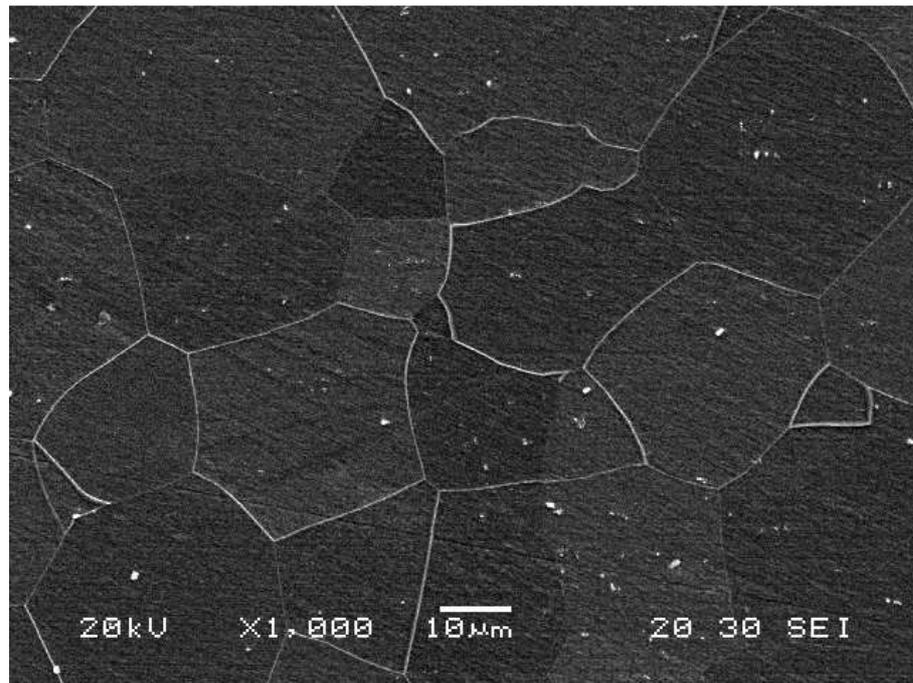
Após a oxidação do aço AISI 439, à 750 e 800°C, observou-se a formação de um filme de óxido superficial contínuo, denso e aderente com a ausência de poros e trincas, como se observa nas figuras 5.5 a-b-c, que são características importantes para um filme protetor. As

Figuras 5.4b e 5.5 a-b-c mostram as microestruturas dos filmes de óxidos sobre o aço AISI 439, após oxidação por 120h, à 750°C, e 96 h, à 800°C, respectivamente.

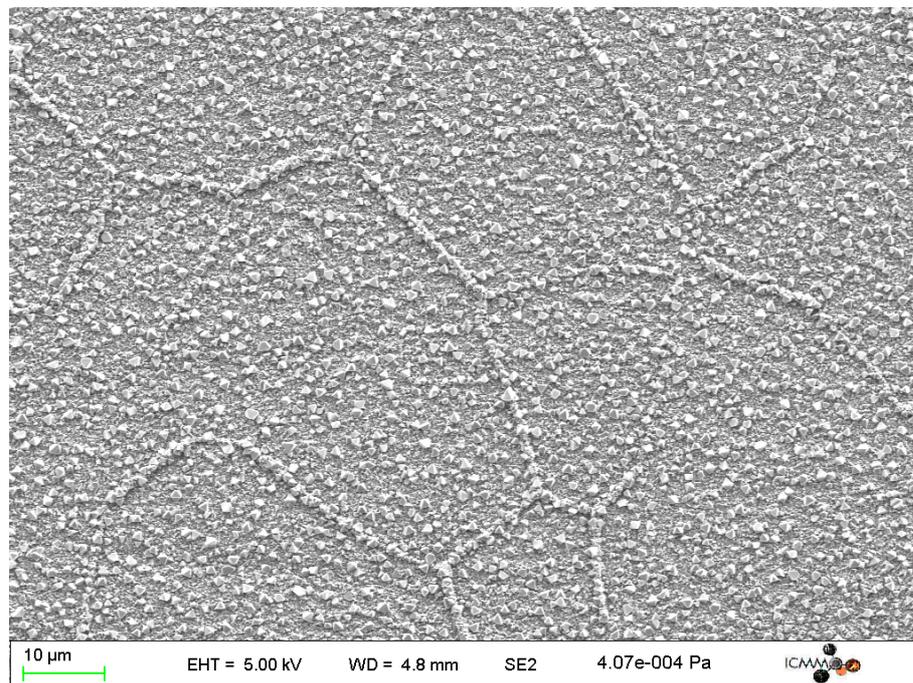
Análises microestruturais e químicas de filmes de óxidos 850 e 900°C são descritas com detalhes na referência de Huntz et al., 2007.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram análises por espectroscopia dispersiva de energia das microestruturas do filme de óxido formado sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439 após oxidação por 750°C e 900°C. Observa-se o elemento cromo, além dos seguintes elementos: Mn, Fe, Ti, O e C.

As análises por EDS mostram a presença dos elementos Mn, Fe, Ti e Cr em todas as condições experimentais conforme mostram as figuras 5.6 e 5.7.



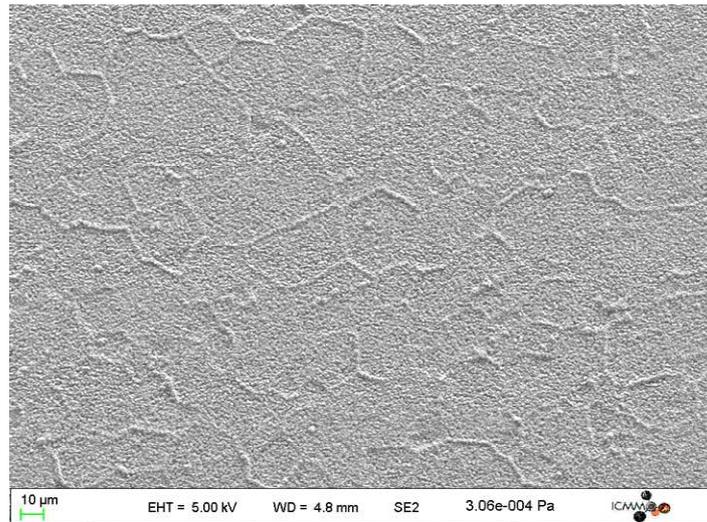
(a)



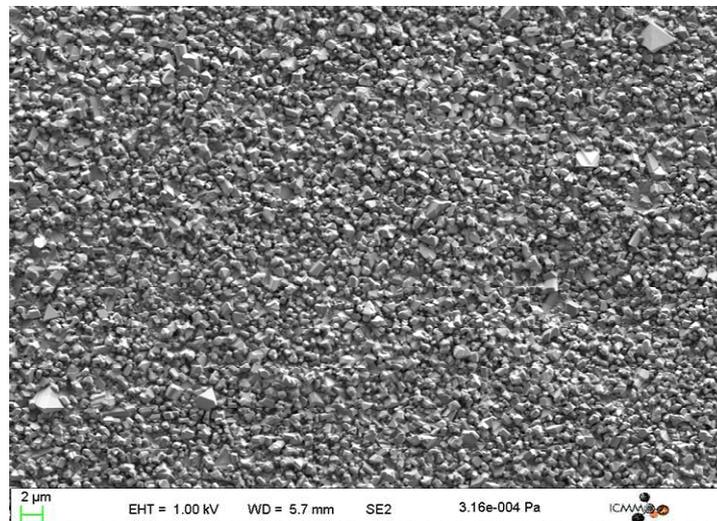
(b)

Figura 5.4–(a)Micrografia com a microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 439 após ataque químico em solução de Vilella. (b)Microestrutura dos filmes de óxido sobre o aço AISI 439, após oxidação por 120h, à 750°C.

(a)



(b)



(c)

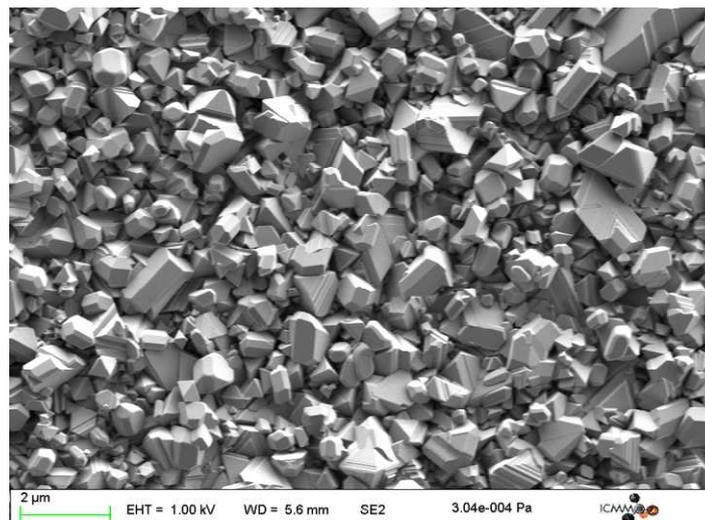


Figura 5.5 a-c- Microestrutura do filme de óxido formado sobre o aço inoxidável AISI 439 após oxidação por 96 h, em ar, na temperatura de 800°C.

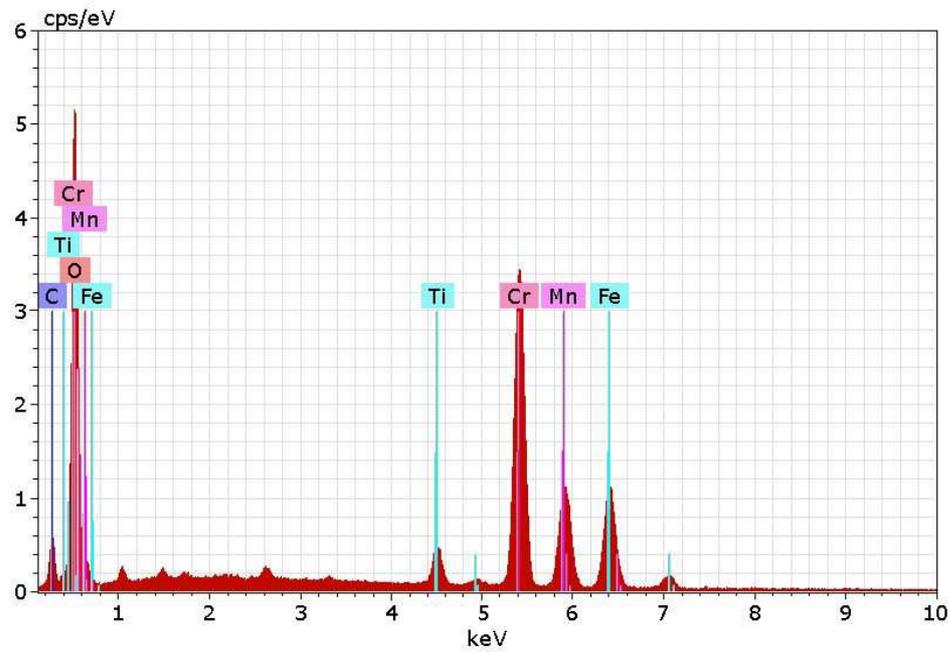
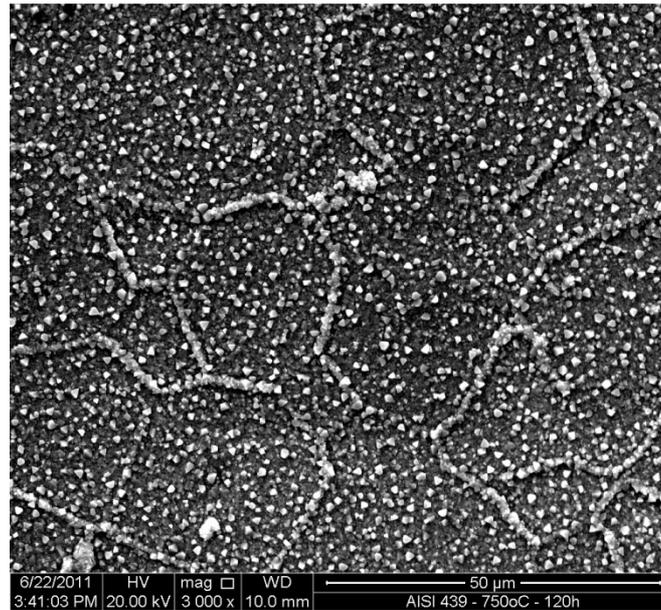


Figura 5.6–Análise EDS do filme de óxido formado sobre o aço AISI 439 oxidado por 120h a 750°C, em ar. (Análise feita na Vallourec& Sumitomo Tubos do Brasil, 2011)

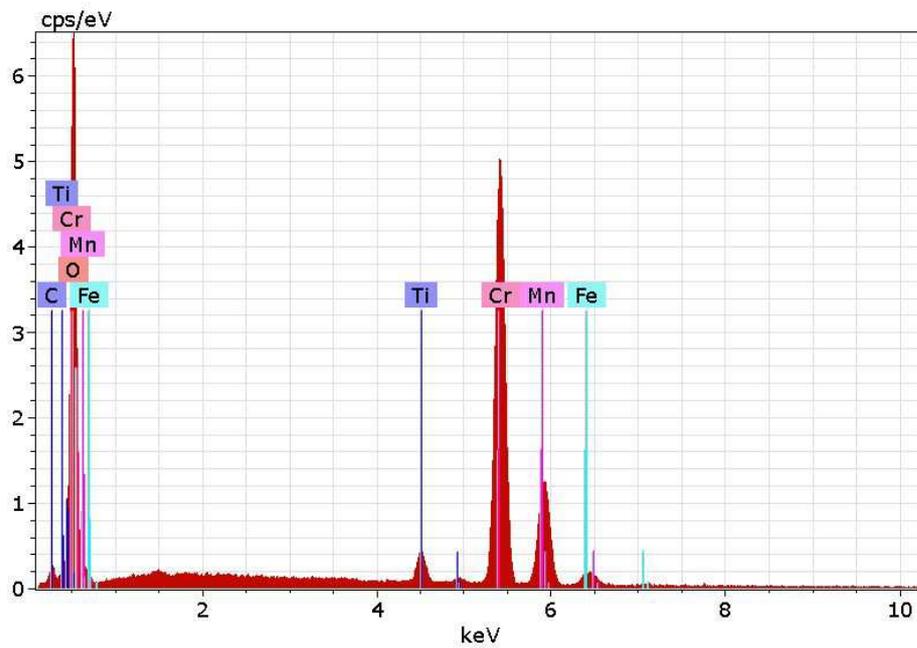
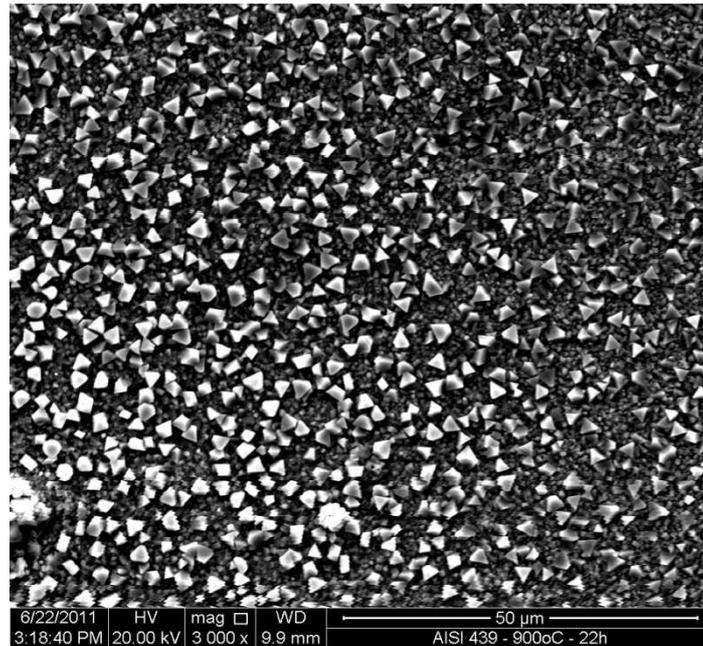


Figura 5.7–Análise EDS do filme de óxidos formado no aço AISI 439 oxidado por 22h a 900°C, em ar. (Análise feita na Vallourec& Sumitomo Tubos do Brasil, 2011)

Conforme mostra a micrografia da Figura 5.4b, para a oxidação do aço AISI 439 à 750°C, 120h, além das características citadas no parágrafo anterior pode ser observado que a oxidação ocorre preferencialmente nos contornos de grãos do substrato metálico.

As micrografias da Figura 5.5 a-b-c mostram a microestrutura do filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, após oxidação à 800°C, 96h, observada sob diferentes aumentos.

As amostras foram oxidadas a 750, 800, 850 e 900°C, em ar sintético, por 120, 96, 42 e 22h, respectivamente. Os valores médios dos tamanhos de grãos foram determinados em função dos tamanhos dos grãos individuais observados nas análises por MEV.

Os tamanhos de grãos dos filmes foram medidos diretamente pelo MEV, onde obteve-se os seguintes valores 0,8; 0,7; 0,7 e 1,0 $\mu$ m nas temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente.

### **5.1.3– Caracterização Química – Análises de Fases por Difração de Raios-X**

Os filmes de óxidos crescidos sobre os aços inoxidáveis utilizados na presente pesquisa apresentaram, em geral, pequena espessura (< 3 $\mu$ m). Para determinar as fases presentes nesses filmes, utilizou-se a difração de raios-X com ângulo de incidência rasante nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, de Campinas, e também em cooperação com a Université de Paris XI.

Nas Figuras 5.8 a 5.10, encontram-se difratogramas dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439 entre 750 e 900°C. Nos filmes de óxidos, encontrou-se majoritariamente o óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Foram observados ainda o ferro e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Utilizou-se o programa JADE do Departamento de Química da UFOP para identificação das fases, devido à versatilidade do banco de dados.

Informações adicionais sobre a distribuição dos elementos presentes nos filmes de óxidos serão mostradas na seqüência, por meio dos perfis de difusão obtidos por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS).

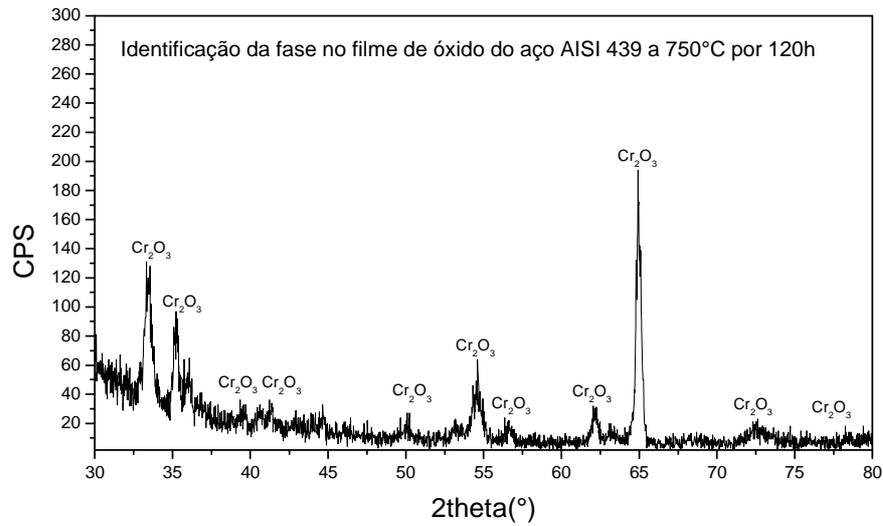


Figura 5.8- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 120 h na temperatura 750°C.

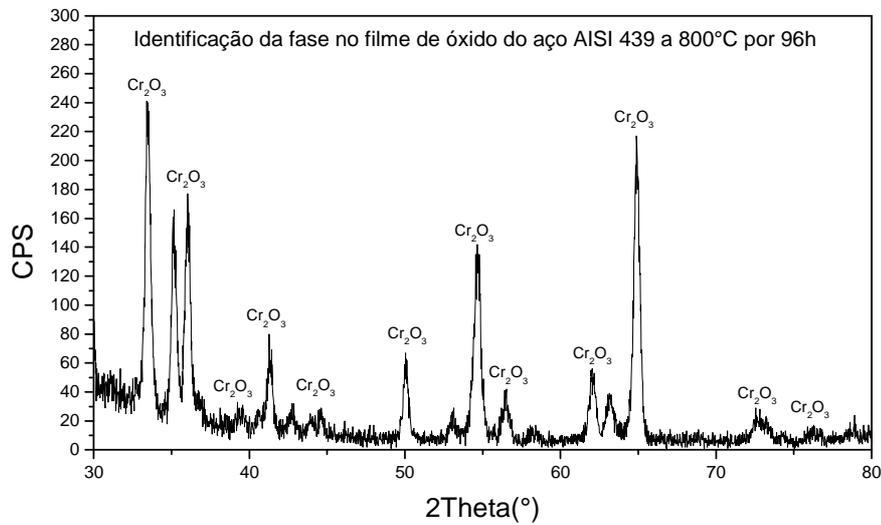


Figura 5.9- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 96h na temperatura 800°C.

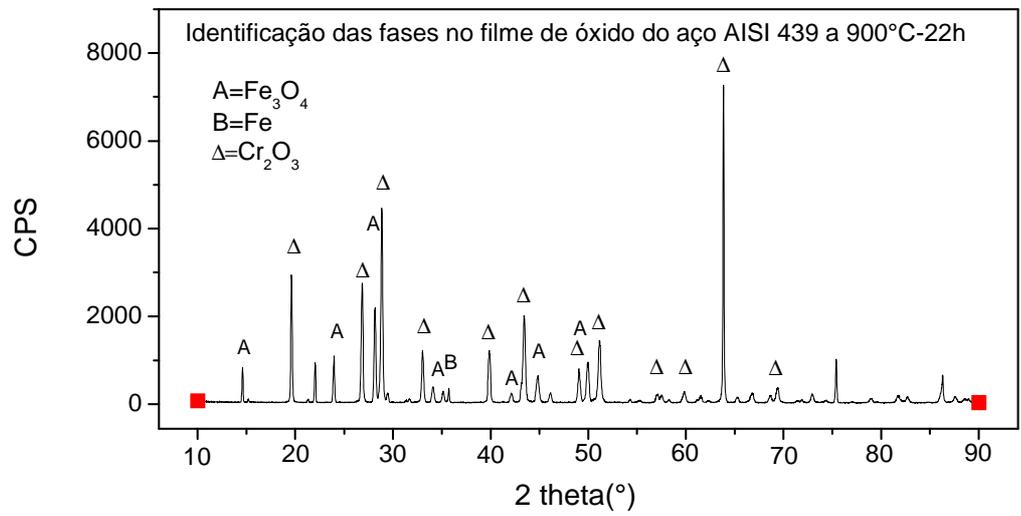


Figura 5.10- Espectros de difração de raios X dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, oxidado em ar, por 22h na temperatura 900°C.

## 5.2-DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILMES DE ÓXIDOS

As experiências de difusão do oxigênio foram realizadas em filmes de óxidos previamente preparados pela oxidação das amostras de aço com as dimensões de 5mm x 5mm x 0,6mm. As espessuras dos filmes, determinadas por espectrometria de massa de íons secundários, variaram aproximadamente entre 0,8 $\mu$ m, a 750°C, e 2,8 $\mu$ m a 900°C.

As experiências de difusão do oxigênio foram realizadas por meio do método da troca isotópica, utilizando-se o isótopo estável  $^{18}\text{O}$  como traçador do oxigênio. Os ensaios foram realizados em uma atmosfera de Ar contendo 21% em volume do gás  $^{18}\text{O}_2$ , o que corresponde a uma pressão parcial de oxigênio de 0,21 atm, tal como a do oxigênio no ar.

Os ensaios de difusão foram realizados entre 750 e 900°C, por tempos variáveis entre 2h, a 900°C, e 11h45min para 750°C.

Após o tratamento térmico de difusão, a concentração do traçador em profundidade, isto é, os perfis de difusão do oxigênio, foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), utilizando-se um aparelho CAMECA IMS3/4F, em colaboração com a Université de Versailles e a Université de Paris XI.

### 5.2.1- Determinação do Coeficiente de Difusão Efetiva do Oxigênio

A Figura 5.11a mostra a análise SIMS de um filme de óxido formado pela oxidação do aço 439, à 850°C, durante 42h, em atmosfera de ar, seguido de difusão do  $^{18}\text{O}$  por 6h em atmosfera de Ar+21%  $^{18}\text{O}_2$ . Por motivo de clareza, são mostrados apenas os sinais iônicos de isótopos dos elementos metálicos Cr ( $^{52}\text{Cr}$ ), Fe ( $^{56}\text{Fe}$ ) e Ni ( $^{58}\text{Ni}$ ), além dos isótopos do oxigênio  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

Pode-se observar na análise SIMS da Figura 5.11a que há predominância do cromo em relação ao ferro no filme de óxido. A Figura 5.11a mostra também, com clareza, o perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no interior do filme de óxido.

A análise SIMS da Fig.5.11a fornece as intensidades dos sinais de cada íon em função do tempo,  $C(^{18}\text{O}) = f(t)$ . A conversão de  $C(^{18}\text{O}) = f(t)$ , da figura 5.11a, para  $C(^{18}\text{O}) = f(x)$ , da Figura 5.11b, foi feita utilizando-se a profundidade da cratera da área analisada pelo SIMS.

Em todas as análises, a profundidade da cratera foi a média de três medidas efetuadas em diferentes direções. No caso da análise mostrada nas Figuras 5.11a e b, a profundidade da cratera foi de 4899nm e a taxa de *sputtering* utilizada na análise foi igual a 0,62 nm/s.

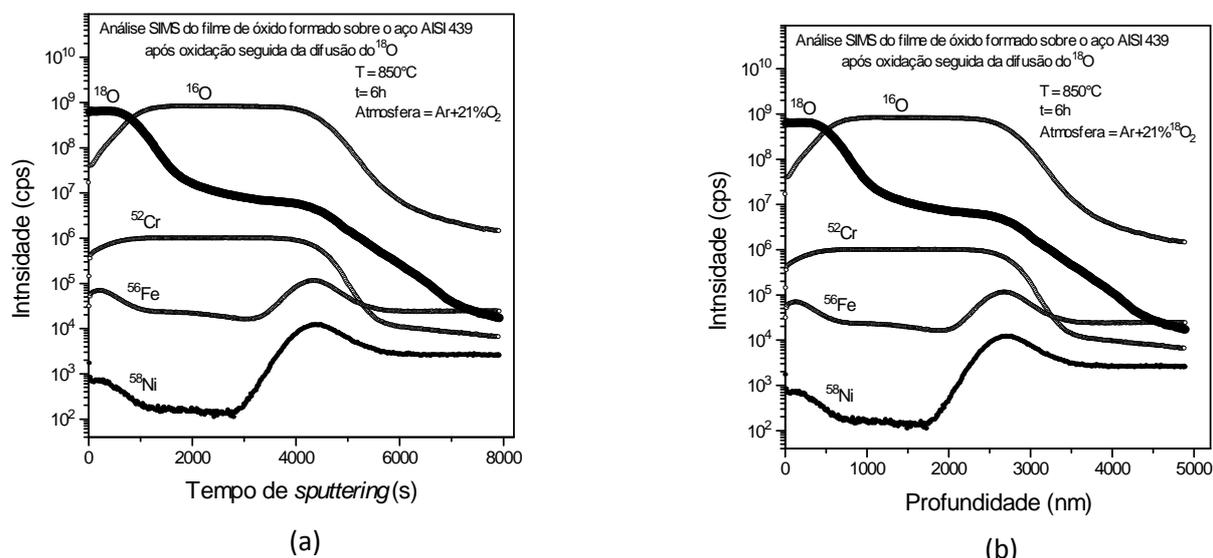


Figura 5.11- Análise SIMS do filme de óxido após a difusão do oxigênio à 850°C, durante 6h. (a). Em função do tempo de *sputtering*. (b) Em função da profundidade de penetração do traçador.

Os perfis de difusão do oxigênio foram determinados a partir de análises SIMS, como mostrada na Figura 5.11 para a difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, à 850°C, utilizando-se a Equação 4.2, descrita no item 4.6.

Para todas as condições experimentais utilizadas neste trabalho, os perfis de difusão do oxigênio apresentam duas diferentes regiões correspondentes a diferentes mecanismos de difusão, conforme as Figuras de 5.12 a 5.15.

A primeira parte do perfil de difusão, próxima à superfície, com alto gradiente de concentração, corresponde, em geral, à difusão em volume ou na rede. No presente trabalho, esta região é considerada como sendo correspondente à uma difusão efetiva que é uma combinação das difusões em volume e em contornos de grãos. Essa combinação é considerada neste estudo devido ao pequeno tamanho dos grãos do filme de óxido ( $\leq 1\mu\text{m}$ ), o que favorece a difusão em volume a partir da difusão em contornos de grãos na parte inicial

do perfil. A segunda parte do perfil, com baixo gradiente de concentração, corresponde à difusão em contornos de grãos.

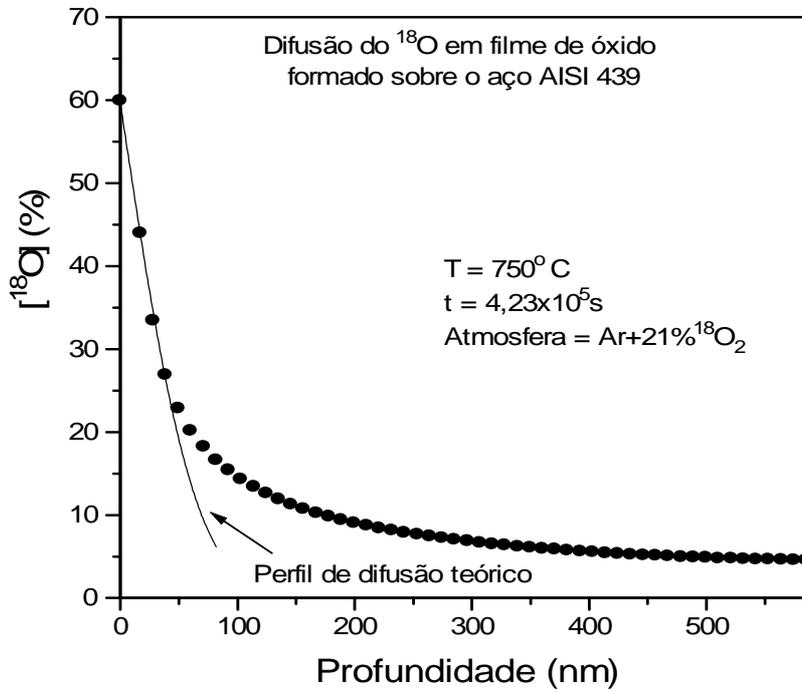


Figura 5.12-Difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439,  $T=750^\circ\text{C}$ .

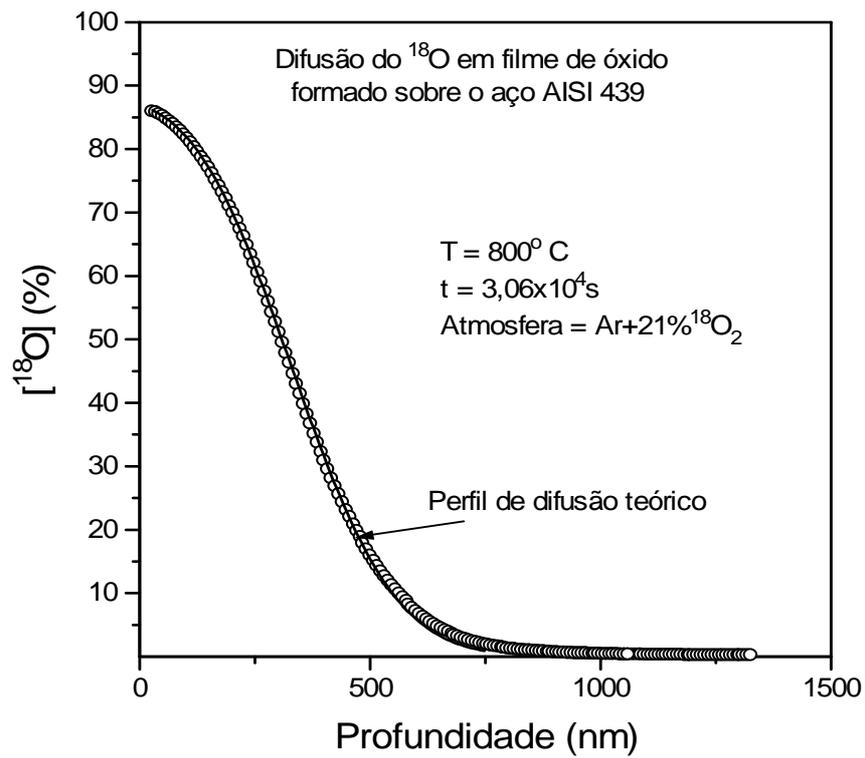


Figura 5.13-Difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439,  $T=800^\circ\text{C}$ .

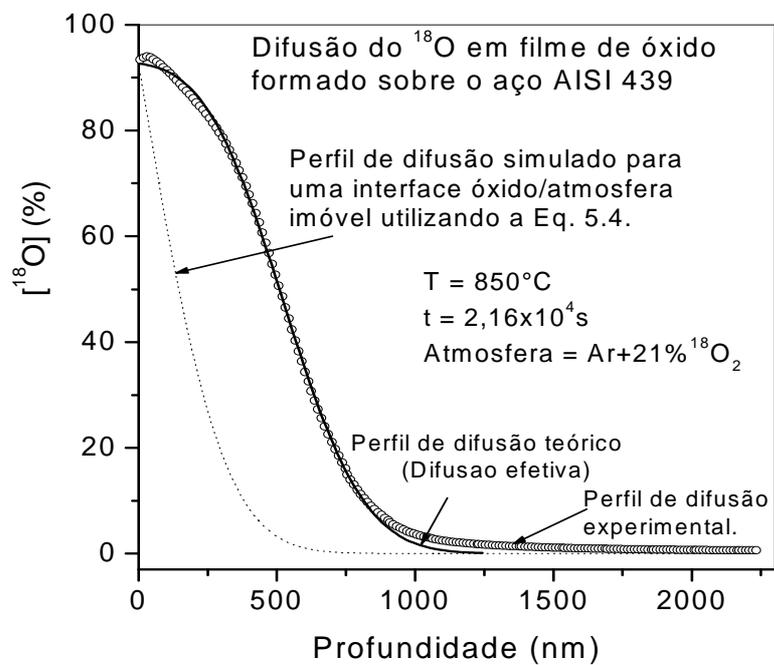


Figura 5.14-Perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado pela oxidação do aço AISI 439 à  $850^\circ\text{C}$ .

As análises dos perfis de difusão do oxigênio apresentadas nas Figuras de 5.12 a 5.15 mostram que a primeira parte dos perfis de difusão entre 750° e 900°C pode ser descrita pela solução da segunda Lei de Fick para difusão em um meio semi-infinito a partir de uma concentração superficial constante dada pela Equação 4.4 (p.60), descrita no item 4.7.1.1.

Em alguns casos, o tempo de difusão foi suficientemente longo para que o efeito do crescimento do filme fosse observado nos perfis de difusão. É o caso dos perfis de difusão do oxigênio nos filmes de óxidos à 800°C por  $3,06 \times 10^4$  s e à 850°C por  $2,16 \times 10^4$  s, mostrados nas Figuras 5.13 e 5.14. Para esses casos, foi observado que a Equação 4.4 não se aplica, tendo sido necessária a utilização de uma solução da equação da difusão para difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante, mas para uma superfície móvel como ocorre com a interface óxido/atmosfera quando o filme de óxido cresce devido à difusão de cátions do substrato metálico para a superfície externa do óxido. Neste caso a solução da segunda lei de Fick é dada pela Equação 4.5 (p.61).

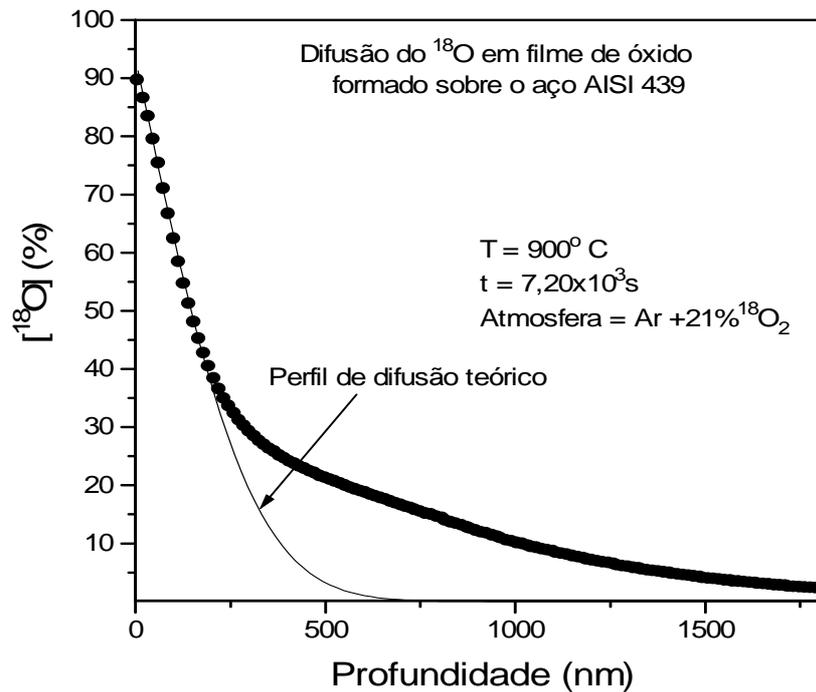


Figura 5.15-Difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, à 900°C.

Os coeficientes de difusão efetivos foram determinados pelo ajustamento da Equação 4.4, ou da Equação 4.5, à primeira parte dos perfis de difusão, por regressão não-linear, como mostrado nas Figuras de 5.12 a 5.15.

Na Figura 5.14, além do ajuste dado pela Equação 4.5, há ainda um perfil de difusão simulado (linha pontilhada), utilizando-se a equação 4.4, para superfície imóvel, e considerando o coeficiente de difusão determinado neste trabalho. Portanto, a simulação evidencia o efeito do deslocamento da interface óxido/atmosfera.

As análises de perfis de difusão, tais como a ilustrada nas Figuras 5.12 a 5.15, permitem as determinações de coeficientes de difusão em volume, em contornos de grãos e efetivos.

A difusão efetiva do oxigênio ( $D_{eff}$ ), correspondente à primeira parte do perfil, é a difusividade utilizada para calcular a constante de oxidação parabólica por meio da teoria de Wagner.

O coeficiente de difusão efetivo (ou difusividade efetiva) é definido em função dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos por meio da expressão de Hart dada pela Equação 3.32 (p.25).

### **5.2.2- Determinação das difusividades do oxigênio em volume e em contornos de grãos**

Neste trabalho, as experiências de difusão em contornos de grãos do oxigênio ocorreram no regime do tipo B, conforme Harrison(1961), que permitem a determinação do produto  $D_{gb}\delta$ , por meio do modelo de Le Claire dado pela Equação 3.38(p.30).

Conforme mostrado no item, 5.2.1, os valores dos coeficientes de difusão efetivos ( $D_{eff}$ ) foram determinados na primeira parte do perfil de difusão por ajuste não linear da Equação 4.4, para as temperaturas de 750 e 900°C, e pela equação 4.5, para as temperaturas de 800 e 850°C, como mostram os perfis de difusão do  $^{18}O$  nas Figuras 5.12 a 5.15.

O gradiente  $d\ln C/dx^{6/5}$ , utilizado na fórmula de Le Claire, foi determinado na cauda do perfil de difusão nos gráficos do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$ , como mostrados nas Figuras 5.16 a 5.18. Conhecendo-se os valores de  $D_{eff}$  e de  $d\ln C/dx^{6/5}$ , os valores de  $D_b$  e  $D_{gb}$  são obtidos pela resolução do sistema formado pelas Eqs.3.32(p.25) e 3.38(p.30).

Para determinar as difusividades em volume ( $D_b$ ) e em contornos de grãos ( $D_{eff}$ ) introduziu-se na equação de Hart (equação 3.32) o valor de  $D_{gb}$  dado pela equação de Le Claire (equação 3.38).

$$(1-f)D_b + \frac{1,32f}{\delta} \left( \frac{D_b}{t} \right)^{1/2} \left( \frac{d \ln C}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3} - D_{ef} = 0 \quad (5.2)$$

A resolução da equação 5.2 permitiu o cálculo de  $D_b$ . Conhecidos  $D_{eff}$  e  $D_b$ , o valor de  $D_{gb}$  foi obtido por meio da equação 3.32 (p.25).

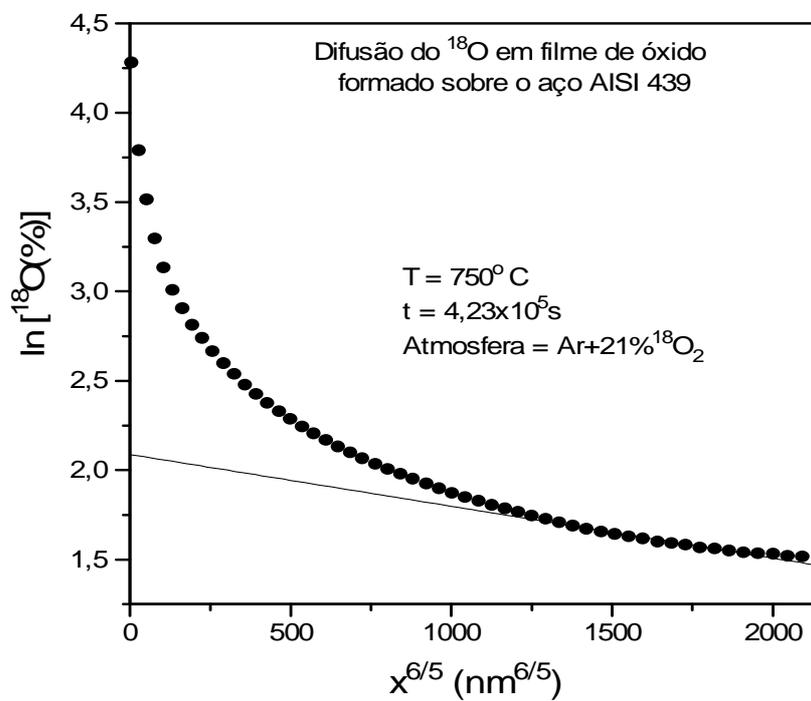


Figura 5.16-Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{18}\text{O}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $4,23 \times 10^5\text{s}$ .

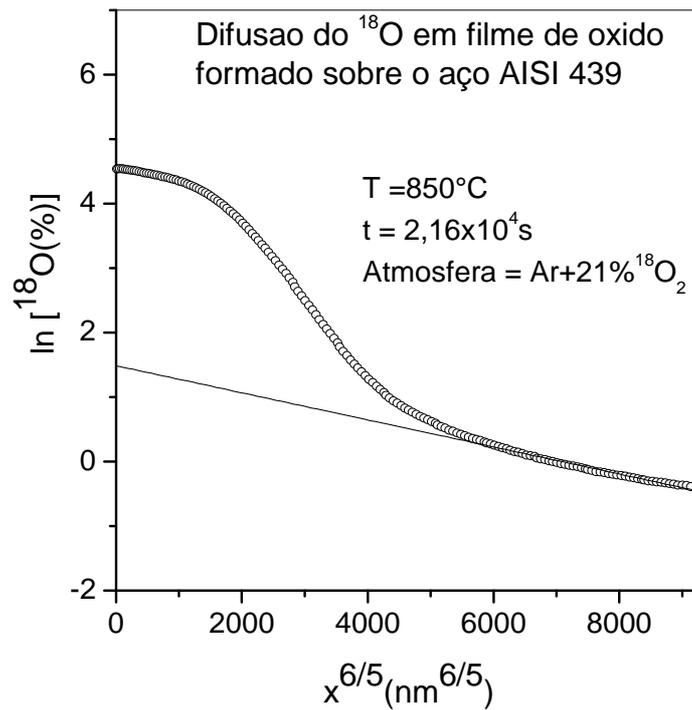


Figura 5.17- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{18}\text{O}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $850^\circ\text{C}$ , durante  $2,16 \times 10^4 \text{ s}$ .

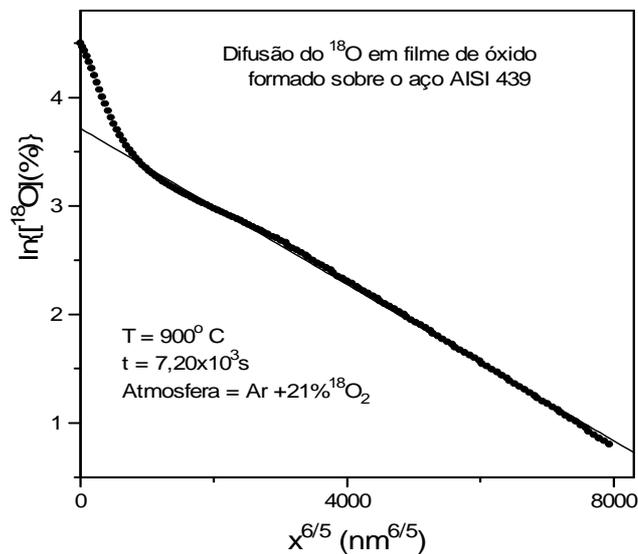


Figura 5.18- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{18}\text{O}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $900^\circ\text{C}$ , durante  $7,20 \times 10^3 \text{ s}$ .

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão em contornos de grãos, efetivo e em volume, na faixa de temperaturas de 750° a 900° C, estão listados na Tabela 5.1, onde  $t_{ox}$  é o tempo de oxidação,  $t_d$  é o tempo de difusão. O diagrama de Arrhenius da Fig. 5.19 mostra a variação das difusividades com a temperatura entre 750 e 900°C. Essas difusividades podem ser descritas pelas seguintes equações de Arrhenius:

$$D_{gb}(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,4 \times 10^{-7} \exp [-(342 \pm 9)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.3)$$

$$D_b(\text{cm}^2/\text{s}) = 9,8 \times 10^2 \exp [-(425 \pm 261)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.4)$$

$$D_{eff}(\text{cm}^2/\text{s}) = 4,1 \exp [-(312 \pm 97)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.5)$$

Tabela 5.1- Condições experimentais e coeficientes de difusão de íons de oxigênio determinados sobre os filmes de óxido crescidos sobre o aço inoxidável AISI 439.

<b>T(°C)</b>	<b><math>t_{ox}(\text{s})</math></b>	<b><math>t_d(\text{s})</math></b>	<b><math>D_{ef}(\text{cm}^2/\text{s})</math></b>	<b><math>D_b(\text{cm}^2/\text{s})</math></b>	<b><math>D_{gb}(\text{cm}^2/\text{s})</math></b>	<b><math>D_{gb}/D_b</math></b>
750	$4,32 \times 10^5$	$4,23 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{-16}$	$2,7 \times 10^{-19}$	$8,0 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^5$
800	$3,46 \times 10^5$	$3,06 \times 10^4$	$5,6 \times 10^{-15}$	-	-	-
850	$1,52 \times 10^5$	$2,16 \times 10^4$	$1,3 \times 10^{-14}$	$6,2 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^5$
900	$7,92 \times 10^4$	$7,20 \times 10^3$	$3,9 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^4$

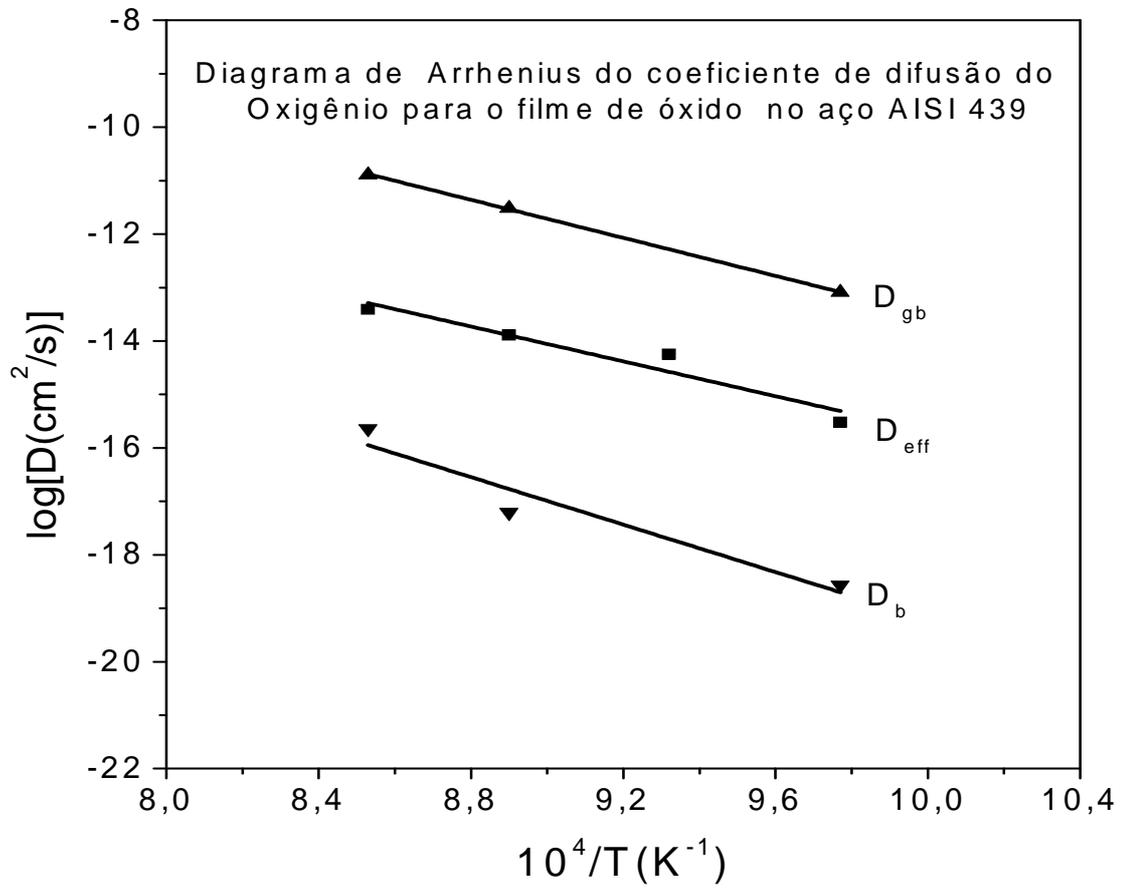


Figura 5.19-Difusão do oxigênio em filme de óxido formado sobre o aço inoxidável AISI 439.

### 5.3-DIFUSÃO DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS

Os estudos de difusão do  $^{54}\text{Cr}$  foram realizados na faixa de temperaturas de 750 a 900°C, em atmosfera de ar. Os perfis de difusão do  $^{54}\text{Cr}$  foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), utilizando-se um aparelho CAMECA com fonte de íons primários de  $\text{O}^+$  com energia de 10keV.

A área analisada durante as análises por SIMS foi de 200 $\mu\text{m}$  x 200 $\mu\text{m}$  e os sinais iônicos negativos dos isótopos  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$  e  $^{54}\text{Cr}$  foram coletados a partir de uma zona de 62  $\mu\text{m}$ .

Os perfis de difusão do cromo foram determinados a partir das intensidades dos sinais dos íons negativos dos íons  $^{50}\text{Cr}^-$ ,  $^{52}\text{Cr}^-$ ,  $^{53}\text{Cr}^-$  e  $^{54}\text{Cr}^-$  utilizando-se a Equação 4.1 descrita no item 4.6 .

#### 5.3.1-Determinação das difusividades do cromo efetiva, em volume e em contornos de grãos

Para as condições experimentais utilizadas na oxidação do aço AISI 439, os óxidos crescidos termicamente foram adequados para estudos de difusão, ou seja, densos, contínuos e aderentes e compostos principalmente de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), conforme mostrado no item 5.1.2.

Para as medidas dos coeficientes de difusão do cromo foram consideradas apenas a parte dos perfis de difusão dentro da região do filme rica em cromo como mostra a análise SIMS da Fig.5.20-a, na qual estão representados os sinais iônicos de isótopos de alguns dos elementos metálicos ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  e  $^{48}\text{Ti}$ ) que entram na composição do aço AISI 439, além do isótopo  $^{18}\text{O}$ .

A linha pontilhada nas Figuras 5.20a e b delimita a região rica em óxido de cromo, dentro da qual se mediu o perfil de difusão do  $^{54}\text{Cr}$  ( $t = 800\text{s}$ ).

A Figura 5.20b mostra os sinais iônicos dos quatro isótopos do cromo ( $^{50}\text{Cr}^-$ ,  $^{52}\text{Cr}^-$ ,  $^{53}\text{Cr}^-$  e  $^{54}\text{Cr}^-$ ) medidos na zona delimitada da Figura 5.20a, também indicada na Figura 5.20b.

As Figuras 5.21 a 5.24, mostram os perfis de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  no filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão nas temperaturas de 750 a 900°C.

A forma dos perfis de difusão do cromo é típica do regime de difusão do tipo B. Na primeira parte do perfil, perto da superfície, há uma rápida diminuição da concentração do traçador  $^{54}\text{Cr}$  e, à profundidades maiores, a concentração diminui lentamente.

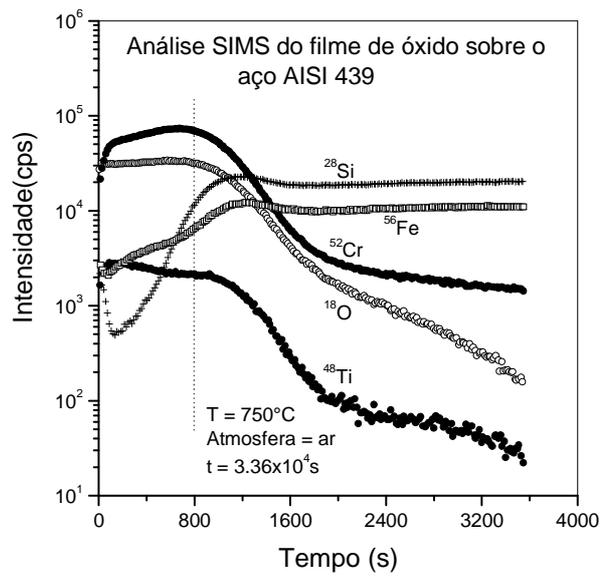
Nos perfis de difusão das Figs. 5.25 a 5.28, a primeira parte do perfil deveria corresponder à difusão em volume, e a segunda parte do perfil à difusão em contornos de grãos. No entanto, devido ao tamanho de grão pequeno da microestrutura dos óxidos crescidos termicamente, que varia entre 0,8  $\mu\text{m}$ , a 750°C, e 1,0  $\mu\text{m}$ , a 900 ° C, é considerado que a primeira parte do perfil de difusão corresponde a uma difusão efetiva que é resultante da difusão em volume e em contornos de grãos respectivamente. Isto ocorre devido o tamanho do grão ser muito pequeno e de haver uma grande quantidade de grãos dentro da zona analisada pelo SIMS.

A partir da primeira parte do perfil de difusão, o coeficiente de difusão efetivo foi determinado utilizando-se uma solução apropriada da segunda lei de Fick.

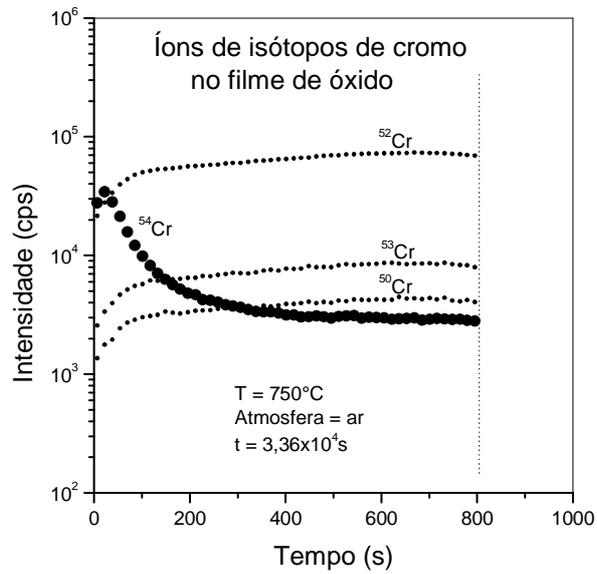
Nas nossas condições experimentais, a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  pode ser descrita por uma solução da segunda lei de Fick para a difusão em um meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial dada pela Equação 4.8 (p 62).

Os valores de  $D_{\text{eff}}$  foram determinados por ajuste não linear da equação 4.8 para os perfis de difusão em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  como mostrado nas Figuras 5.21 a 5.24. Os valores de  $D_{\text{eff}}$  poderiam ter sido igualmente calculados por regressão linear em um gráfico de  $\ln [^{54}\text{Cr}]$  versus  $x^2$ , como mostrado no detalhe da Figura 5.22.

Considerando conhecidos os valores de  $D_{\text{eff}}$ , e sabendo-se que o gradiente  $\ln C/dx^{6/5}$  pode ser determinado em gráficos do tipo  $\ln C=[^{54}\text{Cr}]$  versus  $x^{6/5}$  das Figuras 5.25 a 5.28, conforme explicado no item 5.2.2, portanto, tal como foi feito para o estudo da difusão do oxigênio, a resolução do sistema formado pelas equações 3.32 e 3.38 permitem a determinação de  $D_b$  e de  $D_{gb}$  para a difusão do cromo em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439.



(a)



(b)

Figura 5.20 – Análise dos sinais iônicos do cromo por SIMS por 9h20min, a 750°C. (a) Análise SIMS do filme de óxido. (b) Distribuição dos isótopos do cromo dentro do filme de óxido.

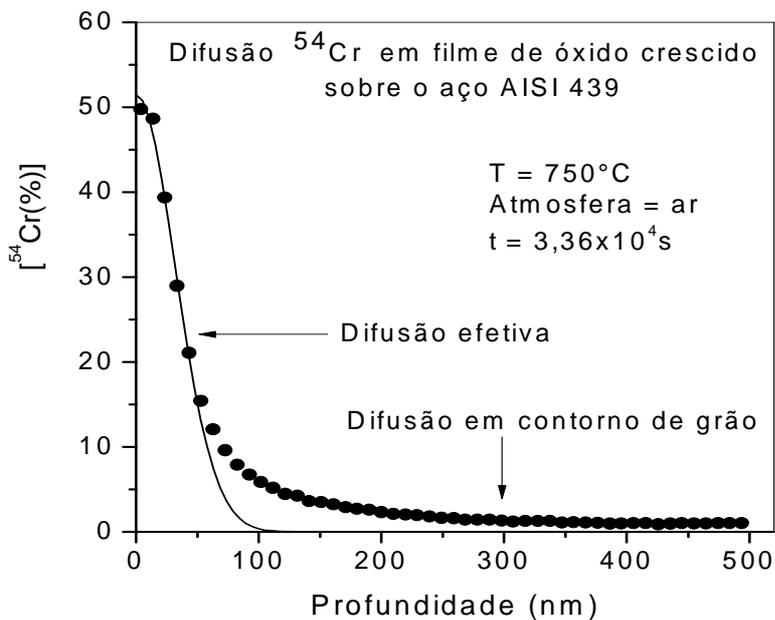


Figura 5.21-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,36 \times 10^4\text{s}$ .

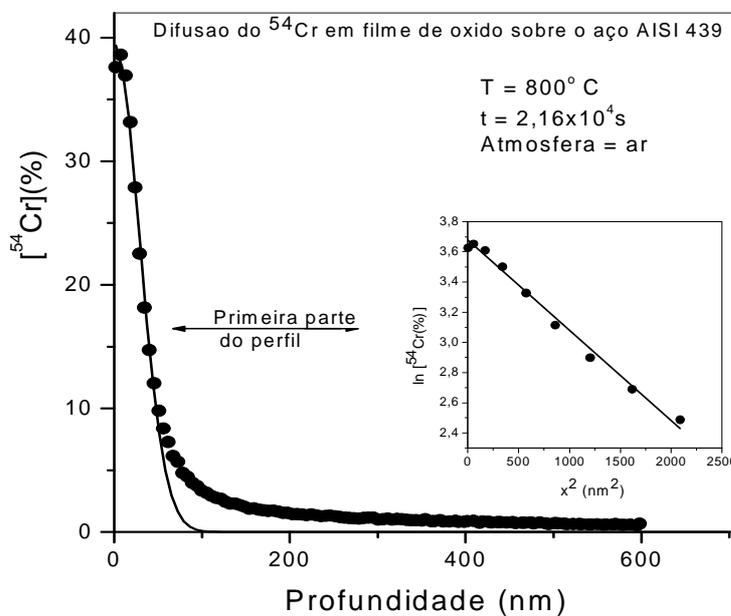


Figura 5.22-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,16 \times 10^4\text{s}$ . No detalhe é mostrado um gráfico de  $\ln C$  versus  $x^2$  para cálculo alternativo de  $D_{\text{eff}}$ .

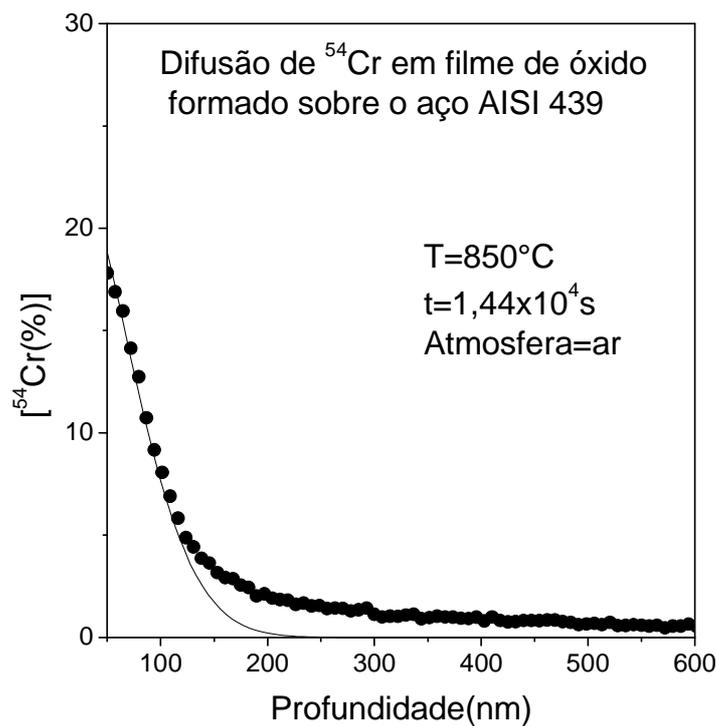


Figura 5.23-Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $850^{\circ}\text{C}$ , durante  $1,44 \times 10^4 \text{ s}$ .

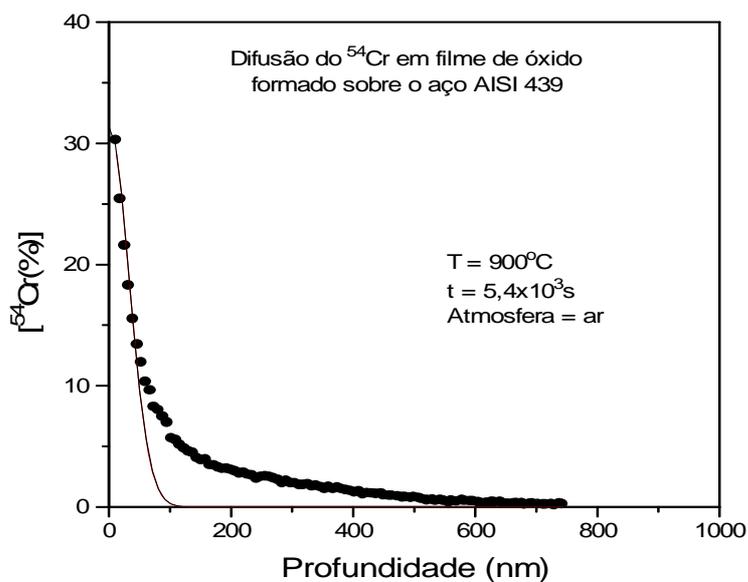


Figura 5.24- Perfil de concentração em profundidade do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $900^{\circ}\text{C}$  durante  $5,4 \times 10^3 \text{ s}$ .

As condições experimentais utilizadas e os valores obtidos para os coeficientes de difusão em volume, em contornos de grãos e os coeficientes de difusão efetivos do cromo estão listados na Tabela 5.2, onde o  $t_d$  é o tempo da difusão. A razão  $D_{gb}/D_b$  mostrada na Tabela 5.2 mostra que a difusão do cromo ocorre predominantemente nos contornos de grãos, visto que  $D_{gb} \gg D_b$ .

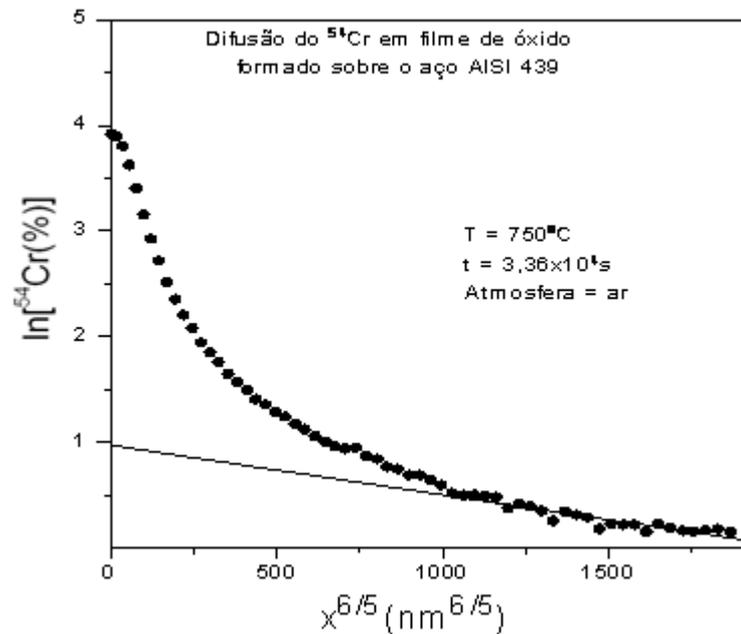


Figura 5.25- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,36 \times 10^4 \text{s}$ .

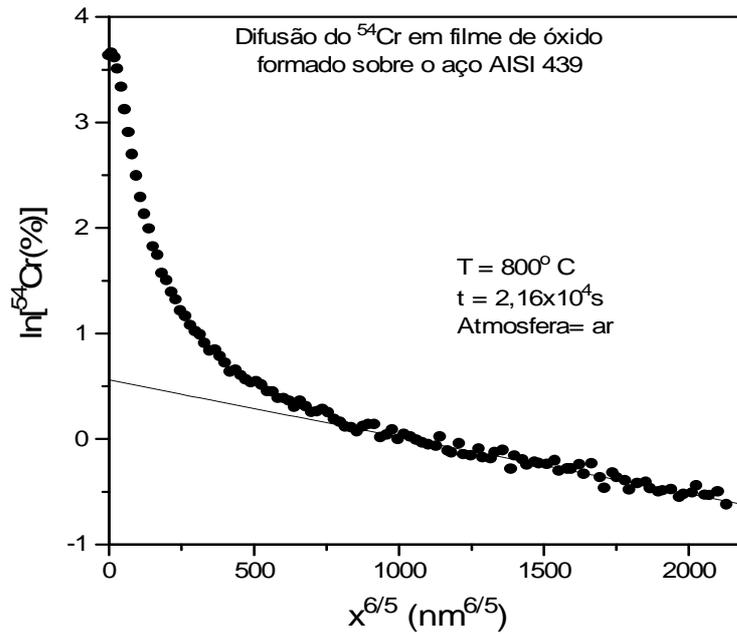


Figura 5.26- - Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,16 \times 10^4\text{s}$ .

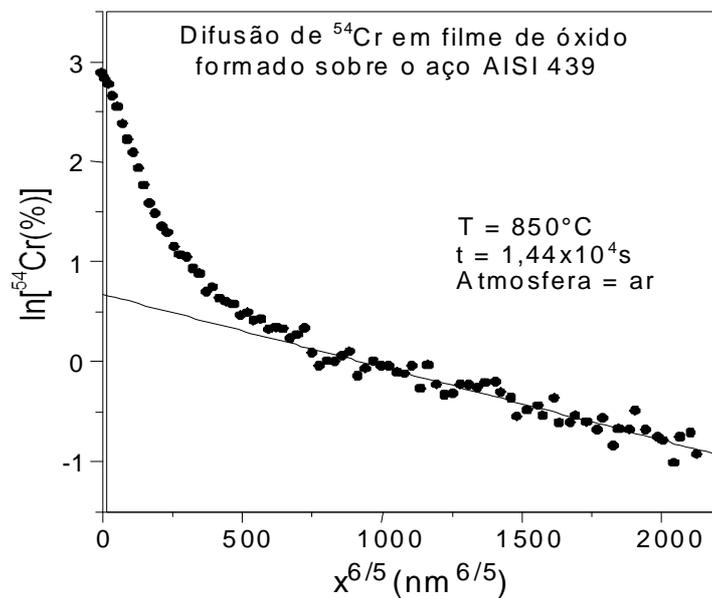


Figura 5.27- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $850^\circ\text{C}$ , durante  $1,44 \times 10^4\text{s}$ .

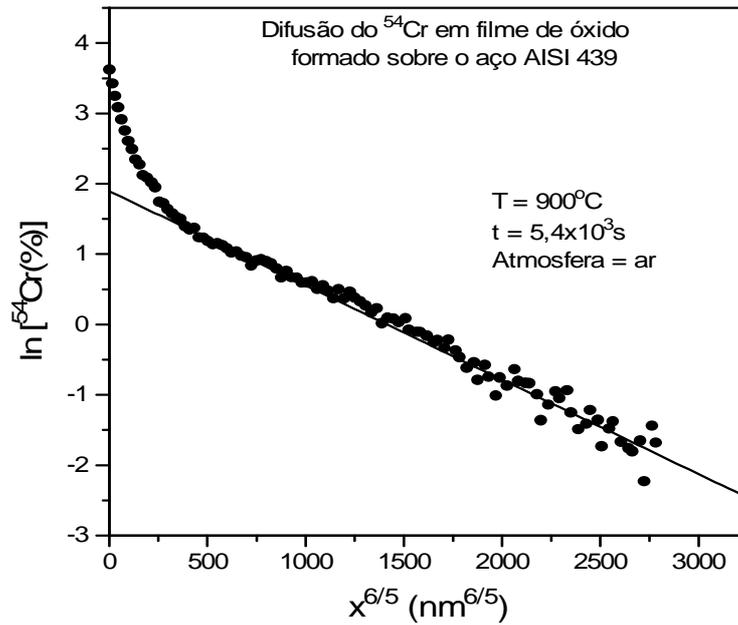


Figura 5.28- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{54}\text{Cr}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $900^\circ\text{C}$ , durante  $5,4 \times 10^3 \text{s}$ .

Tabela 5.2-Coeficientes de Difusão do Cromo determinados em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439

<b>T (°C)</b>	<b>t<sub>d</sub>(s)</b>	<b>D<sub>eff</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>D<sub>b</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>D<sub>gb</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>D<sub>gb</sub>/D<sub>b</sub></b>
750	$3,36 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-16}$	$6,9 \times 10^{-20}$	$4,8 \times 10^{-14}$	$6,9 \times 10^5$
800	$2,16 \times 10^4$	$3,2 \times 10^{-16}$	$2,4 \times 10^{-19}$	$7,5 \times 10^{-14}$	$3,1 \times 10^5$
850	$1,44 \times 10^4$	$6,0 \times 10^{-16}$	$5,6 \times 10^{-19}$	$1,4 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^5$
900	$5,40 \times 10^3$	$1,1 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^4$

A variação dos coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos com a temperatura para a difusão do cromo em óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439 é mostrada no diagrama de Arrhenius da Figura 5.29.

Pode-se observar no diagrama da Figura 5.29 que os coeficientes de difusão em contornos de grãos são de quatro a cinco ordens de grandeza maior do que os coeficiente de difusão em volume, o que mostra que os contornos de grãos são os caminhos preferenciais para a difusão do cromo em filmes de óxidos formados pelo aço AISI 439.

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão efetivos relativos à difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439 são inéditos e, portanto, não é possível uma comparação direta com resultados de outros autores.

Os coeficientes de difusão do cromo no filme de óxido pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$D_{gb}(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,7 \times 10^{-7} \exp [-(133 \pm 14)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.6)$$

$$D_b(\text{cm}^2/\text{s}) = 8,4 \times 10^{-4} \exp [-(318 \pm 123)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.7)$$

$$D_{eff}(\text{cm}^2/\text{s}) = 2,5 \times 10^{-10} \exp [-(120 \pm 3)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/\text{RT}] \quad (5.8)$$

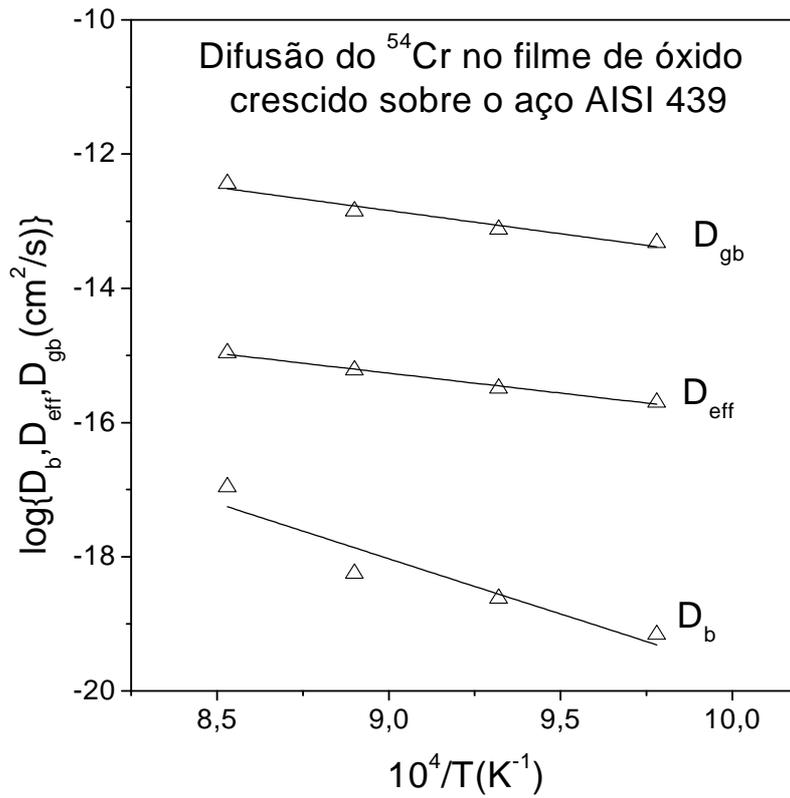


Figura 5.29 - Diagrama de Arrhenius da difusão do cromo no AISI 439.

## 5.4-DIFUSÃO DO FERRO EM FILMES DE ÓXIDOS

Os estudos da difusão do  $^{57}\text{Fe}$  foram realizados no intervalo de temperaturas entre 750 e 800°C em atmosfera de ar sintético. Os perfis de difusão do  $^{57}\text{Fe}$  foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), utilizando o aparelho CAMECA 4F com energia de 10 keV.

A área analisada por SIMS foi de 200µm x 200µm e os sinais iônicos dos isótopos  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{58}\text{Fe}$  foram coletados a partir de uma zona de 62 µm.

Os perfis de difusão do ferro foram determinados a partir das intensidades dos sinais dos íons negativos dos íons  $^{54}\text{Fe}^-$ ,  $^{56}\text{Fe}^-$ ,  $^{57}\text{Fe}^-$  e  $^{58}\text{Fe}^-$  utilizando-se a Equação 4.3 descrita no item 4.6 .

Os sinais iônicos dos íons  $^{18}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{48}\text{Ti}$  e  $^{52}\text{Cr}$  são mostrados na Fig.5.30, além dos isótopos do ferro onde observou-se uma maior intensidade de sinais para  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{18}\text{O}$  e o traçador  $^{57}\text{Fe}$ .

### 5.4.1-Determinação das difusividades do ferro efetiva, em volume e em contornos de grãos

Para as medidas dos coeficientes de difusão do ferro foram consideradas apenas a parte dos perfis de difusão dentro da região do filme rica em cromo como mostra a análise SIMS da Fig.5.30, na qual estão representados os sinais iônicos de isótopos de alguns dos elementos metálicos ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{52}\text{Cr}$  e  $^{48}\text{Ti}$ ) e dos isótopos do ferro ( $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{58}\text{Fe}$ ) que entram na composição do aço AISI 439, além do isótopo  $^{18}\text{O}$ .

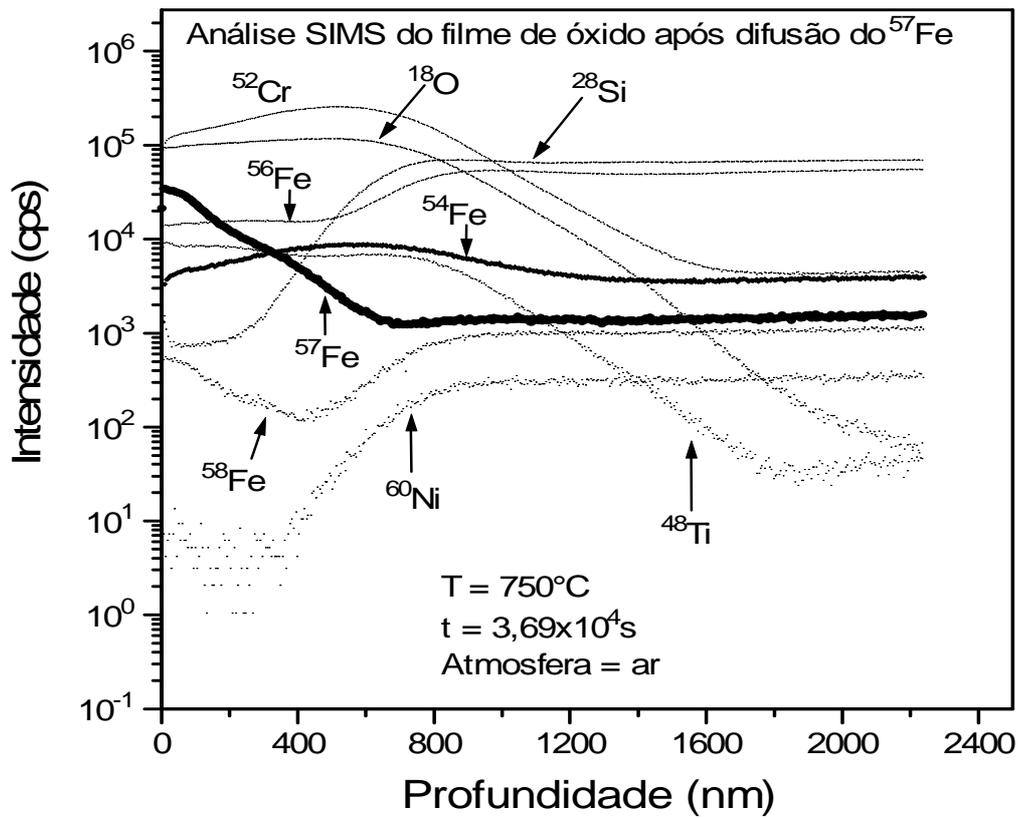


Figura 5.30-Análise SIMS do filme de óxido após difusão do  $^{57}\text{Fe}$  no aço inoxidável AISI 439 a  $750^\circ\text{C}$

As Figuras 5.31 e 5.32, mostram os perfis de concentração em profundidade do  $^{57}\text{Fe}$  no filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão nas temperaturas de  $750$  e  $800^\circ\text{C}$ .

Nos perfis de difusão das Figs. 5.33 a 5.34, a primeira parte do perfil corresponde à difusão efetiva, e a segunda parte do perfil à difusão em contornos de grãos. A difusão efetiva é resultante da difusão em volume e em contornos de grãos respectivamente como explicado no item 3.8.1.1.

Nas nossas condições experimentais, a difusão do  $^{57}\text{Fe}$  pode ser descrita por uma solução da segunda lei de Fick para a difusão em um meio semi-infinito a partir de um filme fino superficial dada pela Equação 4.8 (p 62).

Os valores de  $D_{\text{eff}}$  foram determinados por ajuste não linear da equação 4.8 para os perfis de difusão em profundidade do  $^{57}\text{Fe}$  como mostrado nas Figuras 5.31 e 5.32.

Considerando conhecidos os valores de  $D_{\text{eff}}$ , e sabendo-se que o gradiente  $\ln C/dx^{6/5}$  pode ser determinado em gráficos do tipo  $\ln C=[^{57}\text{Fe}]$  versus  $x^{6/5}$  das Figuras 5.33 e 5.34, conforme explicado no item 5.3.1, portanto, tal como foi feito para o estudo da difusão do cromo, a resolução do sistema formado pelas equações 3.32 e 3.38 permitem a determinação de  $D_b$  e de  $D_{gb}$  para a difusão do ferro em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439.

As condições experimentais utilizadas e os valores obtidos para os coeficientes de difusão em volume, em contornos de grãos e os coeficientes de difusão efetivos do ferro estão listados na Tabela 5.3, onde o  $t_d$  é o tempo da difusão. A razão  $D_{gb}/D_b$  mostrada na Tabela 5.3 mostra que a difusão do ferro ocorre predominantemente nos contornos de grãos, visto que  $D_{gb} \gg D_b$ .

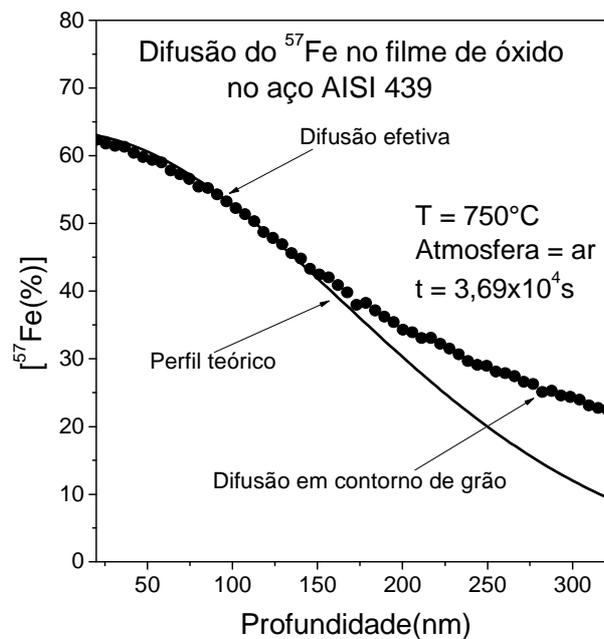


Figura 5.31-Perfil de concentração em profundidade do  $^{57}\text{Fe}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,69 \times 10^4 \text{ s}$ .

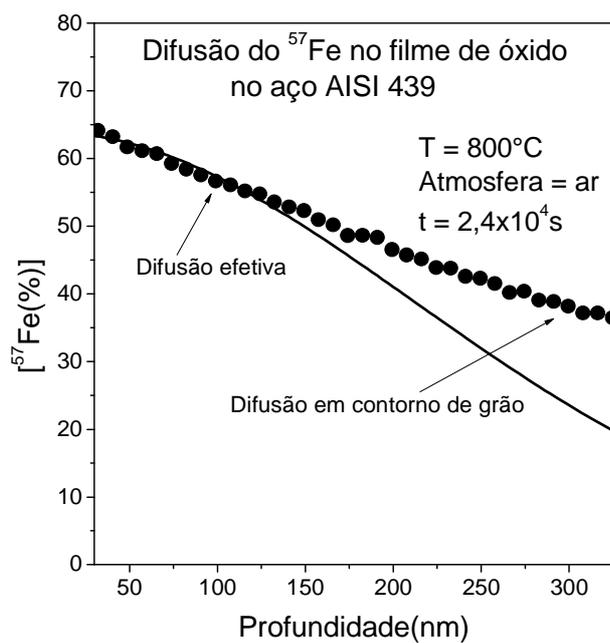


Figura 5.32-Perfil de concentração em profundidade do  $^{57}\text{Fe}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,4 \times 10^4 \text{s}$ .

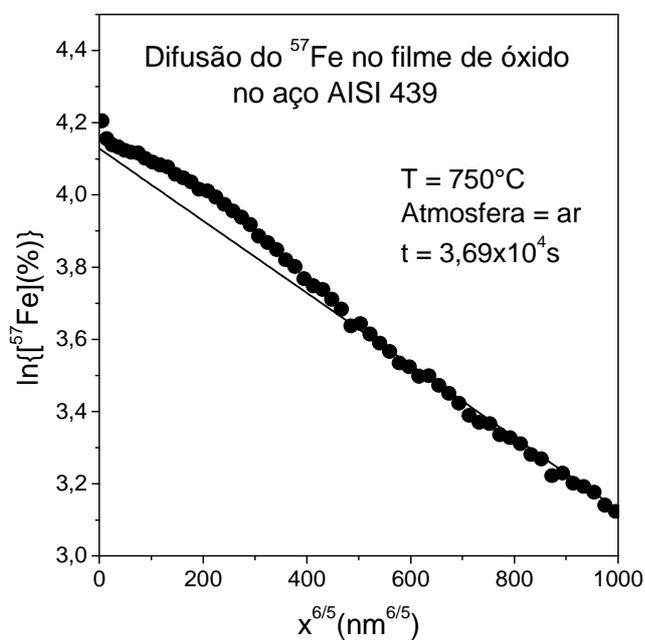


Figura 5.33- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{57}\text{Fe}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $750^\circ\text{C}$ , durante  $3,69 \times 10^4 \text{s}$ .

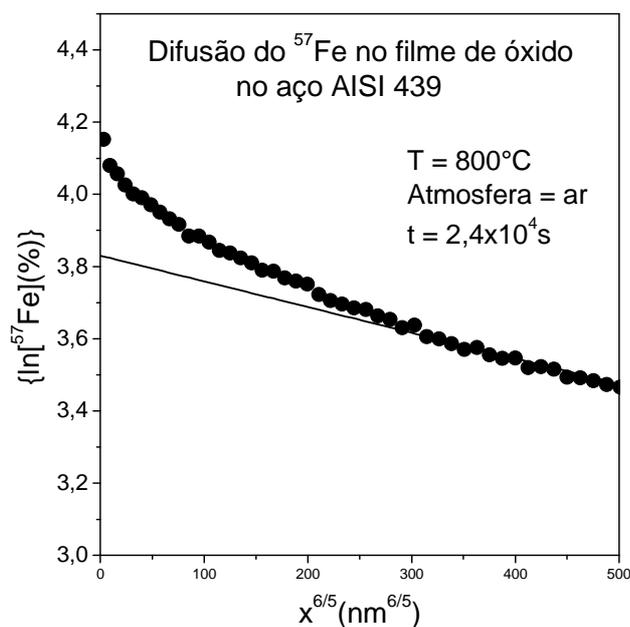


Figura 5.34- Perfil de difusão em gráfico do tipo  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$  para a difusão do  $^{57}\text{Fe}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à  $800^\circ\text{C}$ , durante  $2,4 \times 10^4 \text{ s}$ .

A tabela 5.3 mostra os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos nas temperaturas de  $750$  e  $800^\circ\text{C}$ .

Os coeficientes de difusão do ferro em contornos de grãos são cerca de três ordens de grandeza maior do que o coeficiente de difusão em volume conforme mostrado na Figura 5.35 o que mostra que os caminhos preferenciais para a difusão do ferro são os contornos de grãos.

Tabela 5.3-Coefficientes de difusão do ferro no aço inoxidável AISI 439.

$T(^\circ\text{C})$	$t_{\text{ox}}(\text{h})$	$t_d(\text{s})$	$D_{\text{eff}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_b(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{gb}}(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{gb}}/D_b$
750	144	$3,69 \times 10^4$	$3,53 \times 10^{-15}$	$3,75 \times 10^{-16}$	$8,83 \times 10^{-13}$	$2,4 \times 10^3$
800	96	$2,4 \times 10^4$	$1,20 \times 10^{-14}$	$1,35 \times 10^{-15}$	$4,43 \times 10^{-12}$	$3,3 \times 10^3$

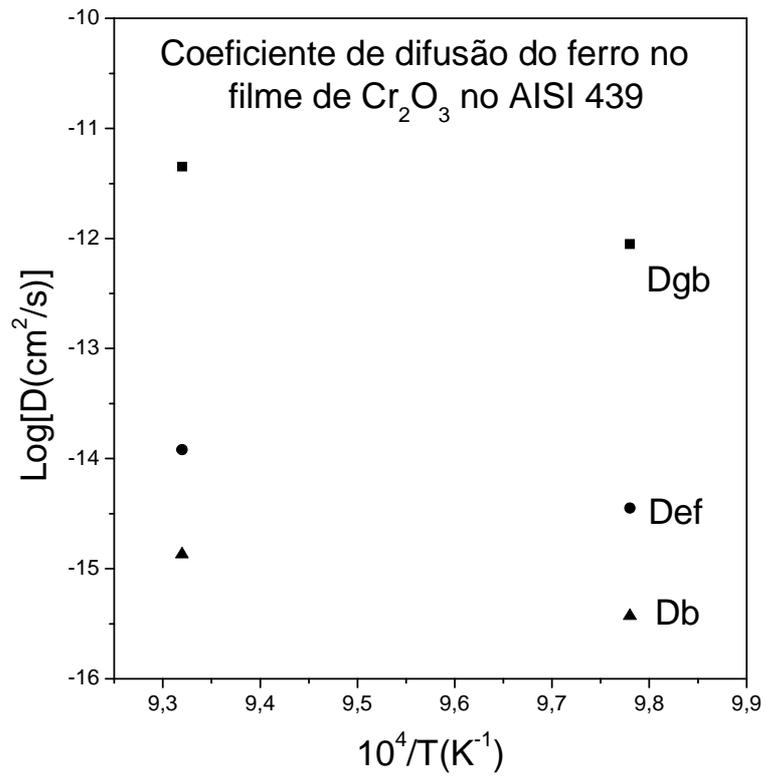


Figura 5.35- Diagrama de Arrhenius para a difusão do ferro no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439.

### 6.1-OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439

A resistência do aço inoxidável ferrítico AISI 439 à corrosão por oxidação à altas temperaturas deve-se à formação de um filme de óxido protetor constituído predominantemente por óxido de cromo.

Conforme mostrado no trabalho de Huntz et al.,2007 entre 850 e 950°C, e confirmado no presente trabalho à 750 e 800°C, a cinética de crescimento do filme de óxido segue uma lei parabólica.

Isto significa, de acordo com a teoria de Wagner, que a taxa de crescimento do filme de óxido de cromo é controlada pela difusão de íons oxigênio da atmosfera em direção ao substrato metálico ou pela difusão de cátions do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera ou, então, por ambas as difusividades.

Para a variação da constante de oxidação parabólica com a temperatura, entre 750°C e 950°C, a energia de ativação é de 310 kJ/mol. Esse valor é comparável às energias de ativação da oxidação de outros aços inoxidáveis ferríticos comerciais, tais como o AISI 444 (342 kJ/mol) e o AISI 430 estabilizado com Nb (AISI 430E, 331 kJ/mol).

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, os filmes de óxidos são aderentes, contínuos e densos. Essas características do filme de óxido ofereceram as condições adequadas para o estudo da difusão.

No presente trabalho a oxidação do aço AISI 439 é considerada apenas em atmosfera de ar. Entretanto, vale a pena lembrar que Huntz et al. mediram também a constante de oxidação parabólica do aço AISI 439 entre 850 e 950°C, sob pressão de oxigênio muito baixa ( $p_{O_2} = 1.34 \times 10^{-13} - 1.44 \times 10^{-15} \text{ Pa}$ ), em atmosfera de argônio/hidrogênio/vapor de água (Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O).

Os valores obtidos para  $k_p$ , em baixa pressão de oxigênio, foram  $2,9 \times 10^{-13}$ ,  $1,5 \times 10^{-12}$  e  $2,6 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ , à 850, 900 e 950°C, respectivamente. Esses valores são quase idênticos aos obtidos em ar atmosférico ( $2,1 \times 10^4 \text{ Pa}$ ).

Isso significa que a taxa de oxidação do aço AISI 439 independe da pressão de oxigênio. Como a cinética de oxidação que segue uma lei parabólica é controlada pela difusão iônica, as difusividades iônicas envolvidas no processo de crescimento do filme de óxido

formado sobre o aço AISI 439 devem independender da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de oxidação desse aço, o que será discutido no item 6.6.

## **6.2-DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439**

Durante muitos anos, a interpretação dos possíveis mecanismos atômicos da difusão de ligas formadoras de crômia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) foi feita utilizando-se dados de difusão obtidos em estudos com óxidos sintéticos – monocristalinos e policristalinos – em diferentes condições experimentais.

O conjunto desses resultados nunca permitiu uma definição sobre a espécie atômica que se difunde mais rapidamente no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Alguns pesquisadores consideraram que a difusão do cromo controla a cinética de oxidação das ligas formadoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o que implicaria na difusividade do cromo ser maior do que a do oxigênio, o que nem sempre é confirmado na prática. Alguns autores acharam que a difusividade do cromo deveria ser maior do que a do oxigênio, outros acharam o contrário. Deve ser ressaltado que devido ao fato das difusões do oxigênio e do cromo serem muito pequenas, a maioria dos trabalhos com óxidos sintéticos foram realizados à temperaturas altas, em geral, a partir de  $1100^\circ\text{C}$ , o que acarreta outros problemas como a evaporação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que dificulta a interpretação dos perfis de difusão.

Uma análise importante desses resultados prévios, de acordo com Sabioni et al. (1992) é que a difusão do oxigênio não varia significativamente com a pressão de oxigênio em crômia policristalina devido à segregação de impurezas nos contornos de grãos. Isso foi observado em óxidos sintéticos de pureza nominal de 99,999%. Essa informação será utilizada nas discussões do item 6.5.

Como a difusividade iônica depende de numerosos fatores, como a composição química do meio, o equilíbrio químico, da microestrutura, dentre outros, é desejável determinar as difusividades nos filmes realmente formados pela oxidação.

Embora essa seja a linha atual das pesquisas que procuram relacionar oxidação com difusão iônica, estudos de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação de ligas Fe-Cr ainda são raros. Além dos resultados do presente trabalho, há um trabalho recente de Sabioni et al. (2012) para a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela

oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304 e um outro trabalho de Horita et al. (2004) que mediu a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela liga Fe-Cr.

No diagrama de Arrhenius da Figura 6.1 são comparados os dados disponíveis para a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439 (este trabalho) e de uma liga Fe-Cr (Horita et al. 2004).

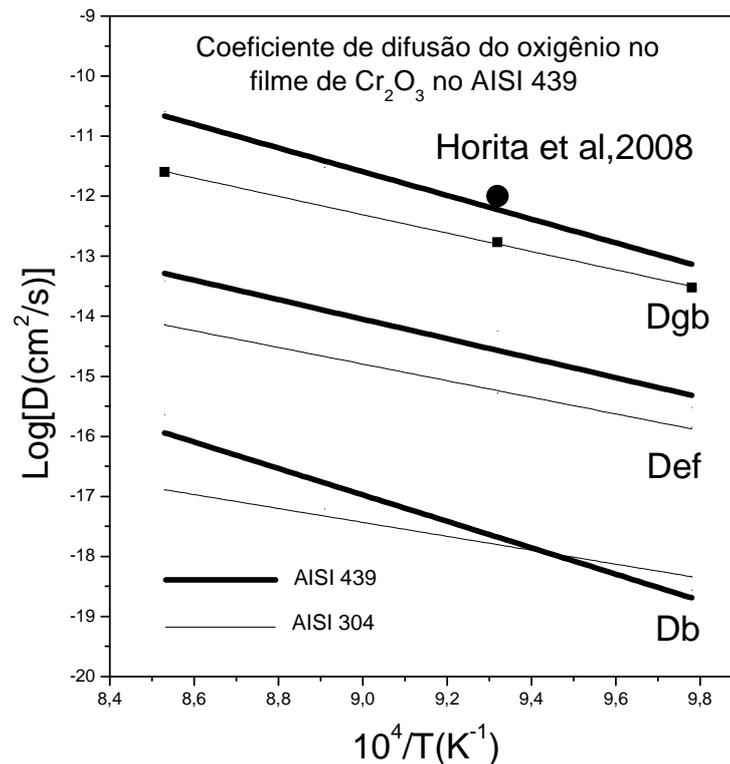


Figura 6.1-Comparação do coeficiente de difusão do oxigênio obtido neste trabalho com os valores obtidos previamente por Horita(2004) e Sabioni(2012)

O resultado de Horita et al.(2008) que deveria corresponder à difusão em volume ou a efetiva é comparável aos valores obtidos para a difusão em contornos de grãos em filmes de óxidos formados sobre os aços AISI 304 e AISI 439.

Portanto, o resultado de Horita et al.(2008) é, claramente, muito alto para ser atribuído à difusão em volume ou mesmo efetiva, sendo que os próprios autores admitem que houve algum problema não identificado na medida da difusão do oxigênio.

No item 6.5, compararemos a difusão do oxigênio com a do cromo, nas mesmas condições experimentais, e no item 6.2, finalmente, analisaremos o papel da difusão do oxigênio no processo de oxidação do aço inoxidável AISI 439.

### **6.3-DIFUSÃO DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439**

Numerosos trabalhos já foram realizados para medir a difusão do cromo em crômia sintética-monocristalina e policristalina- porém esses resultados apresentam forte discrepância, de até oito ordens de grandeza (Khanna, 2002), o que impossibilita uma avaliação conclusiva do papel da difusão do cromo no processo de oxidação das ligas formadoras de crômia. Essa discrepância decorre de vários fatores discutidos no item 3.11.

Da mesma forma que para a difusão do oxigênio, são raros os dados sobre difusão do cromo em filmes de óxidos formados pela oxidação de ligas Fe-Cr.

Além dos resultados do presente trabalho, os dados disponíveis são os coeficientes de difusão efetivo, em volume e em contornos de grãos para a difusão do cromo em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável austenítico AISI 304 segundo Sabioni et al.(2012) e os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos determinados por Lobnig para a difusão do cromo em filmes de óxidos formados sobre as ligas Fe-Cr e Fe-20Cr-12Ni.

No trabalho do Lobnig et al,1992 a difusão de cátions de Cr em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi investigada a  $900^\circ\text{C}$ . As medidas de difusão foram realizadas sobre os filmes de cromo crescidos sobre ligas modelo Fe-20Cr e Fe-20Cr-12Ni. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico de difusão em atmosfera de  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  com uma pressão parcial de oxigênio próxima do equilíbrio  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ .

Os coeficientes de difusão do cromo em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 304 foram determinados em condições similares às do presente trabalho, ou seja, entre  $750$  e  $900^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar (Sabioni et al.,2012).

Esses resultados disponíveis estão representados no diagrama de Arrhenius da Fig. 6.2. Pode-se observar que os coeficientes de difusão em volume determinados por Lobnig são próximos dos coeficientes de difusão efetivos determinados nos filmes de óxidos formados

sobre os aços AISI 304 e AISI 439. Isso se deve ao fato de Lobnig ter considerado a primeira parte do perfil de difusão como sendo a difusão em volume e não a difusão efetiva. Por outro lado, os dados dos coeficientes de difusão para os aços AISI 304 e AISI 439 são relativamente próximos.

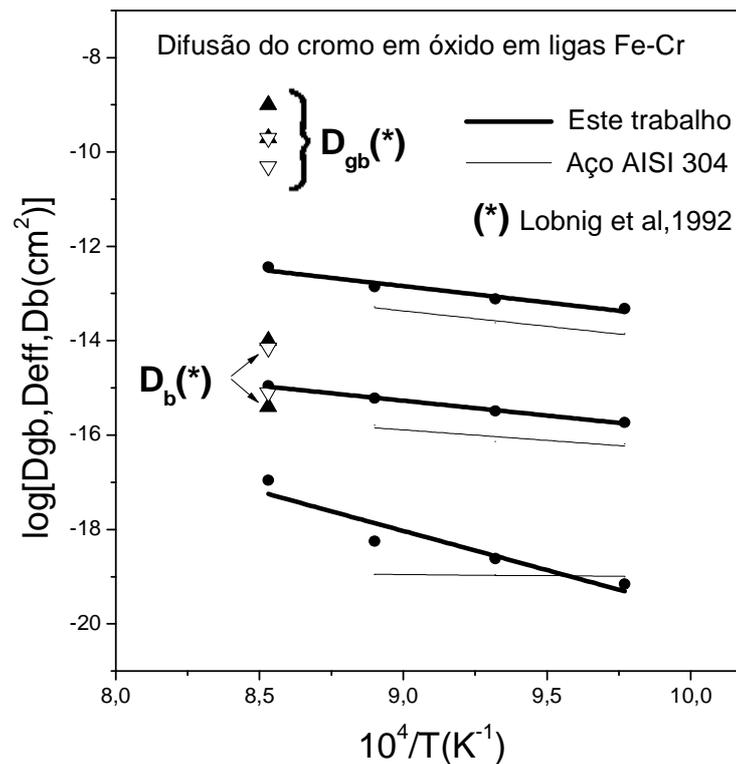


Figura 6.2-Comparação da difusão de íons de cromo em filmes de óxido de cromo crescidos sobre as ligas Fe-Cr.

Em todos os trabalhos, a difusão em contornos de grãos é muito maior do que a difusão em volume, nas mesmas condições experimentais, o que mostra que na oxidação das ligas Fe-Cr a taxa de oxidação é controlada pela difusão iônica através dos contornos de grãos dos filmes de óxidos.

No item 6.5, compara-se as difusividades do cromo com as difusividades do oxigênio nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, e no item 6.7 é discutido o papel dessas difusividades no mecanismo de oxidação desse aço.

## **6.4-DIFUSÃO DO FERRO**

Os experimentos de difusão do ferro foram realizados à 750 e 800°C em ar sintético e os resultados mostram que as difusividades do ferro são três ordens de grandezas maiores nos contornos dos grãos do que no volume. Portanto, da mesma forma que para as difusividades do cromo e do oxigênio, os contornos de grãos são vias preferenciais para a difusão do ferro em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439. Pode ser observado ainda que as difusividades do cromo são inferiores às do ferro como mostram as Tabelas 5.2 e 5.3. Isso indica que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não é uma barreira física para a difusão do ferro e sim uma barreira termodinâmica impedindo a difusão do ferro para filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ou seja, a pressão de oxigênio na interface óxido/metal é muito baixa dificultando a formação de óxido de ferro e a incorporação do íon ferro no filme.

## **6.5-COMPARAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES DO OXIGÊNIO E DO CROMO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS SOBRE O AÇO AISI 439**

Os coeficientes de difusão do oxigênio e do cromo no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o AISI 439 foram determinados utilizando-se os mesmos materiais e as mesmas condições experimentais, o que possibilita uma comparação direta entre essas difusividades. Tanto quanto se sabe, os únicos dados disponíveis sobre a difusão do cromo e do oxigênio em óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) crescidos no AISI 439 são os do presente trabalho.

As difusividades do cromo e do oxigênio são comparadas no diagrama de Arrhenius da Fig. 6.3, na faixa de 750 a 900°C, em ar.

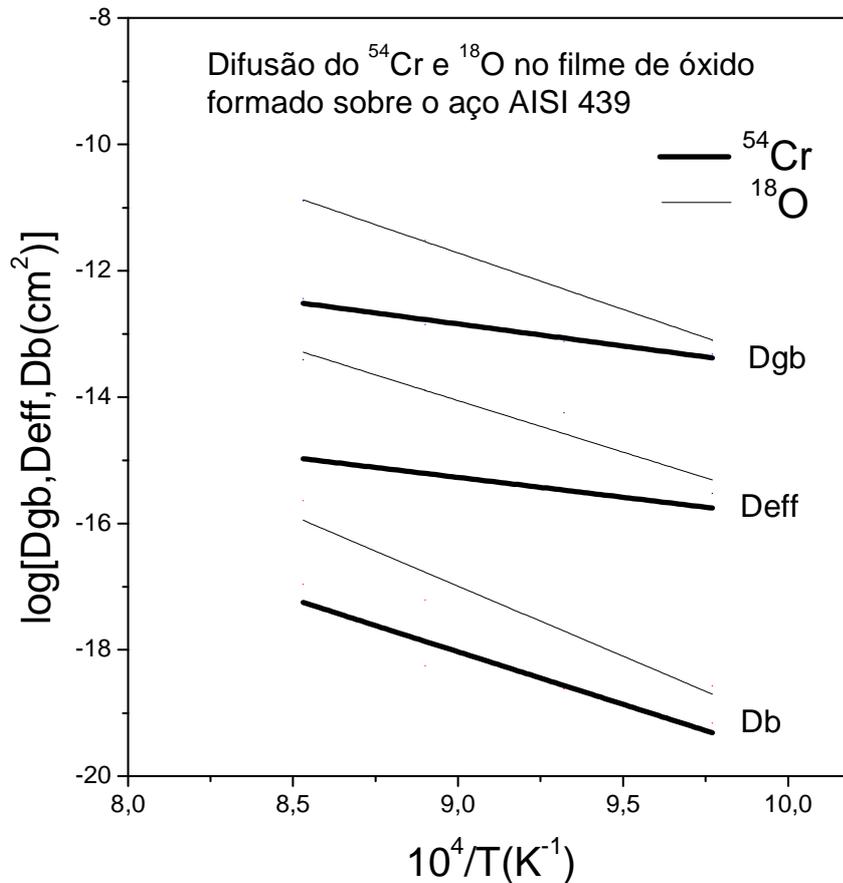


Figura 6.3- Diagrama de Arrhenius de comparação entre a difusividade do cromo e oxigênio no aço AISI 439.

Pode-se observar que os coeficientes de difusão do oxigênio são maiores do que os coeficientes de difusão do cromo. Além disso, pode também ser observado que os coeficientes de difusão em volume são cerca de cinco ordens de grandeza menor do que os coeficientes de difusão em contornos de grãos, tanto para a difusão do cromo quanto para a difusão do oxigênio. Isto significa que os contornos de grão são os caminhos preferenciais para a difusão de íons oxigênio e cromo nos filmes de óxido formados pela oxidação do aço AISI 439.

Como a difusão do oxigênio é maior do que a difusão do cromo, isso sugere que a taxa de oxidação do aço AISI 439 seja controlada predominantemente pela difusão do oxigênio, o que será discutido no item 6.6.

## 6.6-CONSIDERAÇÕES SOBRE O POSSÍVEL EFEITO DA PRESSÃO DE OXIGÊNIO SOBRE AS DIFUSIVIDADES IÔNICAS NOS FILMES DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para verificar o papel das difusões iônicas do cromo e do oxigênio no mecanismo de crescimento do filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, constantes de oxidação parabólicas teóricas podem ser calculadas por meio da fórmula de Wagner dada pela Equação 3.40 (p. 47).

De acordo com a Eq 3.40(p.47), o efeito da pressão de oxigênio sobre as difusividades iônicas deveria ser conhecido Entretanto, no presente trabalho, as difusividades do cromo e do oxigênio não dependem da pressão de oxigênio devido as considerações apresentadas a seguir.

É bem conhecido que o coeficiente de difusão de um íon é proporcional à concentração do defeito pontual atômico responsável pela difusão, isto é,  $D\alpha[d]$ , (Philibert,1991) conforme mostra a Equação 3.28(p. 23).

Por outro lado, a concentração de defeitos pontuais em um óxido não estequiométrico, como o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode ser expressa em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio por meio da relação (Sabioni et al.,1992):

$$[d] = Ap_{O_2}^n \exp\left(\frac{\tilde{H}_d^f}{RT}\right) \quad (6.1)$$

onde  $d$  é o defeito pontual,  $A$  é uma constante,  $p_{O_2}^n$  é a pressão de oxigênio,  $\tilde{H}_d^f$  é a entalpia de formação aparente do defeito,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e  $n$  é uma constante (positiva, nula ou negativa) que depende da natureza do defeito e de sua carga efetiva. Os valores possíveis de  $n$  para diversas condições de eletroneutralidade de defeitos pontuais no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são dados na Tabela 3.1(p.16).

Portanto, é esperado para a difusão iônica em um óxido não estequiométrico que a difusividade seja proporcional à pressão de oxigênio, ou seja,  $D \propto p_{O_2}^n$ , conforme previamente mostrado Equação 3.29 (p. 24).

Sabioni et al.(1992) estudaram a autodifusão de íons oxigênio e cromo em monocristais de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com pureza de 99,9%, em função da pressão de oxigênio, e seus

resultados experimentais não indicaram variação das difusividades com a pressão de oxigênio. Esses resultados foram interpretados considerando que as difusões iônicas ocorreram por um mecanismo extrínseco devido ao conteúdo de impurezas das amostras de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 ppm).

Esses autores mostraram que em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com cátions com valências diferentes de três (3), ou seja, com cátions heterovalentes, as difusões iônicas do cromo e do oxigênio deveriam ocorrer em um regime extrínseco por meio de lacunas de cromo, ( $V_{Cr}'''$ ) e lacunas de oxigênio ( $V_O''$ ), com suas concentrações definidas pelas condições de eletroneutralidade dadas por  $\alpha[F_{Cr}^\alpha] = 3[V_{Cr}''']$  e  $\beta[F_{Cr}^\beta] = 2[V_O'']$ , respectivamente, conforme mostra a Tabela 3.1, onde F representa as impurezas catiônicas sendo  $\alpha$  e  $\beta$  os seus estados de oxidação ( $\alpha > 3$ , e  $\beta < 3$ ).

Assim, em um regime extrínseco os valores de n na Equação (6.1) é nulo, e as difusividades do cromo ou do oxigênio não deveriam depender da pressão de oxigênio.

Em outro trabalho, Sabioni et al. (1992) investigaram a difusão do oxigênio em contornos de grãos do Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> policristalino, com pureza de 99,999%, em função da pressão de oxigênio. Apesar da alta pureza das amostras, nenhum efeito da pressão de oxigênio foi observado sobre a difusão do oxigênio em contornos de grãos, o que foi atribuído a um mecanismo de difusão extrínseco devido a segregação de impurezas nos contornos de grãos.

Nos experimentos desta tese, as difusões dos íons oxigênio e cromo ocorrem em Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (crômia) formada pela oxidação do aço AISI 439. Nesta crômia, todos os componentes do aço, que desempenham o papel de impurezas heterovalentes, tais como Ti<sup>4+</sup>, Si<sup>4+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, estão presentes. Consequentemente, as concentrações de lacunas catiônicas e de lacunas aniônicas devem ser definidas pelas impurezas heterovalentes no filme de crômia, e as difusões iônicas no filme de óxido não devem depender da pressão de oxigênio.

## **6.7-CONTRIBUIÇÕES DAS DIFUSIVIDADES IÔNICAS DO CROMO E DO OXIGÊNIO PARA O CRESCIMENTO DE FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO AISI 439**

Em função das discussões apresentadas nos itens 6.1 e 6.6, as difusões do oxigênio e do cromo serão consideradas como ocorrendo em regime extrínseco, e a constante de

oxidação parabólica será considerada independente da pressão de oxigênio. Neste caso, a Equação 3.42 (p. 62) pode ser escrita na seguinte forma (Wagner,1951):

$$k_c \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) = (1,5D_{\text{cátion}}^{\text{eff}} + D_{\text{ânion}}^{\text{eff}}) \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{e})}{P_{\text{O}_2}(\text{i})} \quad (6.2)$$

Os valores experimentais das constantes de oxidação parabólicas ( $k_p$ ), expressas em  $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ , entre 750 e 900°C, foram convertidas em  $k_c$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) pela equação (6.2) para a comparação com os valores de  $k_c$  obtidos pela teoria de Wagner. Para as nossas condições experimentais, a pressão de oxigênio na interface óxido/ar,  $P_{\text{O}_2}(\text{e})$ , é igual a  $2,1 \times 10^4$  Pa, e as pressões de oxigênio na interface metal/óxido,  $P_{\text{O}_2}(\text{i})$ , fornecidas pelo diagrama de Ellingham, entre 750 e 900°C, são dadas na Tabela 6.1.

A Tabela 6.1 mostra os valores experimentais da constante de oxidação parabólica,  $k_c$  (experimental), entre 750 e 900°C, e os valores teóricos da constante de oxidação parabólica, calculados por meio da teoria de Wagner, considerando-se (i) somente a difusividade efetiva, do oxigênio, (ii) apenas a difusividade efetiva do cromo e (iii) ambas as difusividades do cromo e do oxigênio.

Comparando-se os valores das constantes de oxidação parabólicas calculadas com os valores das constantes experimentais pela Tabela 6.1, observa-se que a contribuição da difusividade do cromo para a constante de oxidação é suficientemente grande para assegurar a taxa de crescimento do filme de óxido à 750 e 800°C, mas não acima de 800°C. A difusão do oxigênio é suficientemente grande para assegurar a taxa de crescimento dos filmes de óxidos em todas as temperaturas estudadas.

Tabela 6.1-Constantes de oxidação parabólica calculada e experimental do aço AISI 439

T (°C)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (e) (Pa)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (i) (Pa)	k <sub>c</sub> ( <sup>18</sup> O) (cm <sup>2</sup> /s)	k <sub>c</sub> ( <sup>54</sup> Cr) (cm <sup>2</sup> /s)	k <sub>c</sub> ( <sup>54</sup> Cr+ <sup>18</sup> O) (cm <sup>2</sup> /s)	k <sub>c</sub> (exp) (cm <sup>2</sup> /s)
750	2,1x10 <sup>4</sup>	1x10 <sup>-24</sup>	2,0x10 <sup>-14</sup>	1,8x10 <sup>-14</sup>	3,8x10 <sup>-14</sup>	3,2x10 <sup>-15</sup>
800	2,1x10 <sup>4</sup>	1x10 <sup>-22</sup>	3,4x10 <sup>-13</sup>	2,9x10 <sup>-14</sup>	3,7x10 <sup>-13</sup>	2,7x10 <sup>-14</sup>
850	2,1x10 <sup>4</sup>	1x10 <sup>-20</sup>	7,3x10 <sup>-13</sup>	5,0x10 <sup>-14</sup>	7,8x10 <sup>-13</sup>	1,5 x10 <sup>-13</sup>
900	2,1x10 <sup>4</sup>	8x10 <sup>-18</sup>	1,9x10 <sup>-12</sup>	8,1x10 <sup>-14</sup>	2,0x10 <sup>-12</sup>	0,6x10 <sup>-12</sup>

Os resultados mostram que as difusões iônicas em filmes de crômia formada sobre o aço AISI 439 são suficientemente grandes para assegurar a taxa de crescimento do filme de óxido, o que está de acordo com o comportamento de oxidação parabólico desse aço.

Deve ser ressaltado que como as difusividades efetivas utilizadas na Teoria de Wagner dependem das difusividades em volume e em contornos de grãos, e considerando que tanto para a difusão do cromo quanto do oxigênio se tem  $D_{gb}/D_b \sim 10^5$ , pode-se concluir que a difusão iônica em contornos de grãos constitui-se no principal processo de transporte de massa no crescimento de filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439.

## 6.8- COMPARAÇÃO DA CONSTANTE DE OXIDAÇÃO PARABÓLICA DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 439 COM A CONSTANTE DE OXIDAÇÃO DO CROMO PURO

Rigorosamente, a formação de crômia pura no processo de oxidação só ocorre sobre o cromo puro. Nas demais ligas formadoras de uma camada protetora de óxido de cromo, há sempre alguma impureza metálica nos filmes de óxidos.

Portanto, a comparação das constantes de oxidação dos filmes de óxidos formados sobre o cromo puro e sobre o aço deveria dar uma idéia dos efeitos das impurezas sobre a taxa de oxidação do aço.

Entretanto, conforme mostra a compilação de Taneichi et al.(2006) ilustrada no diagrama de Arrhenius da Figura 3.16 (p. 46), não há um valor específico para a constante de

oxidação do cromo puro. Para uma dada temperatura, em ar ou oxigênio, há uma gama de valores que podem variar dentro de até quatro ordens de grandeza. Essa constatação é surpreendente, por se tratar do cromo nominalmente puro.

Há diversas explicações para justificar essa discrepância, como preparação da superfície das amostras, diferenças microestruturais das ligas, diferenças nos conteúdos de impurezas residuais, etc., mas que não serão discutidas neste trabalho. O que deve ser ressaltado é a complexidade do estudo de oxidação de ligas metálicas, mesmo quando puras.

A comparação das constantes de oxidação parabólicas do aço AISI 439 – calculadas e experimentais – com as constantes de oxidação do cromo puro é feita no diagrama de Arrhenius da Figura 6.4.

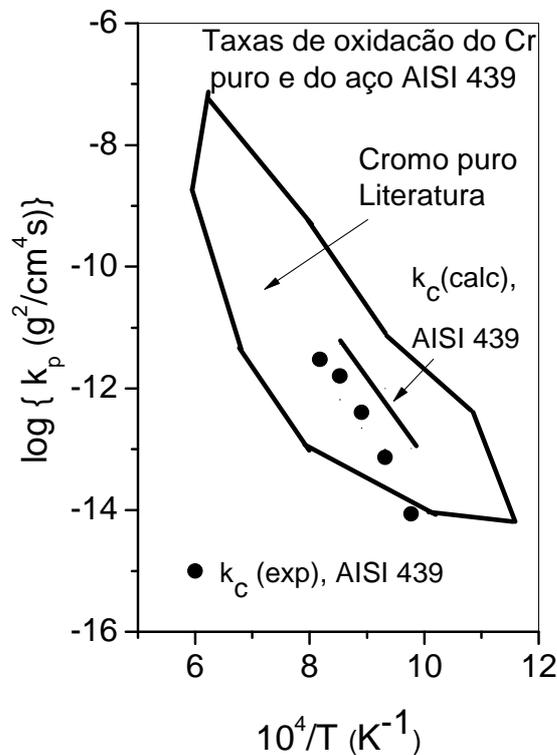


Figura 6.4-Taxas de oxidação do cromo puro e do aço AISI 439.

A área delimitada representa os valores da constante de oxidação parabólica do cromo puro determinados por diferentes autores. Esses valores incluem os compilados por Taneichi et al.(2006) mais os resultados de Hallstrom et al., 2013.

Os valores das constantes de oxidação do aço AISI 439 – calculados e experimentais - caem dentro da faixa de valores previamente publicados para a oxidação do cromo puro.

Deve ser observado que os valores experimentais da constante de oxidação, determinados por Huntz et al. (2007), para  $T \geq 850^{\circ}\text{C}$  e os valores calculados da constante de oxidação diferem de menos de meia ordem de grandeza, o que é bastante satisfatório para esse tipo de estudo. Entretanto, essa diferença aumenta de até uma ordem de grandeza, à  $750^{\circ}\text{C}$ , por razões não identificadas.

## CAPITULO 07–CONCLUSÕES

---

- Ensaio de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI à 750 e 800°C, em ar, mostram que a cinética de oxidação desse aço segue uma lei parabólica e assim é controlada por difusão, o que está de acordo com resultados prévios obtidos em temperaturas mais elevadas.
- Medidas das difusividades efetiva em volume e em contornos de grãos do cromo, do ferro e do oxigênio foram determinadas, experimentalmente, pela primeira vez, em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439, na faixa de 750 a 900°, em ar.
- As difusividades do oxigênio são maiores do que as difusividades do cromo nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, obtidas nas mesmas condições experimentais o que mostra a importância do oxigênio na formação do filme de óxido.
- Tanto a difusividade do cromo em contornos de grãos quanto a difusividade do oxigênio em contornos de grãos são cerca de cinco ordens de grandeza maiores do que as correspondentes difusividades em volume, enquanto a difusividade em contornos de grãos do ferro são cerca de três ordens de grandeza maiores do que a difusividade em volume nas mesmas condições experimentais, o que mostra que os contornos de grãos são as vias preferenciais para a difusão iônica nos filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 439.
- O coeficiente de difusão do ferro é maior do que o cromo e ocorre predominantemente nos contornos de grãos visto que  $D_{gb} \gg D_b$ . Isso indica que o  $Cr_2O_3$  não é uma barreira física para a difusão do ferro e sim uma barreira termodinâmica impedindo a difusão do ferro para filme de crômia, Isto ocorre devido a baixa pressão de oxigênio na interface metal/óxido que não permite a oxidação e incorporação do ferro ao filme.
- Utilizando as difusividades iônicas medidas neste trabalho e de acordo com a teoria de Wagner, a taxa de crescimento do óxido de cromo formado sobre o aço AISI 439 é controlada não somente pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção à interface

metal/óxido, mas também pela difusão do cromo do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera, com a difusão do oxigênio parecendo desempenhar o papel principal na cinética de crescimento do filme.

## CAPITULO 08–REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ARCELOR MITTAL INOX BRASIL, 2013. Informações técnicas sobre os aços. Disponível em: <<http://www.acesita.com.br/port/arquivos/catalogoAcesita.pdf>> Acesso em 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS. ASM Handbook: surface engineering, Materials Park, Ohio: ASM International: ASM, v.5 p.881, 1996.
- ATKINSON, A. Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. *Reviews of Modern Physics*, v. 57, n.2, p.437 – 470 1985.
- ATKINSON, A. and TAYLOR,R.I. The Diffusion of Ni-63 Along Grain-Boundaries in Nickel- Oxide, *Phil.Mag.A*, v.43, p.999,1981.
- BIRKS, N., MEIER,G.H and PETTIT, F.S. Introduction to the high-temperature Oxidation of Metals. Second Edition; Cambridge University,352p, 2006.
- BORNSTEIN, L. Diffusion in solid metals and alloys. Editor: H.Meher, v.26, 752p, 1990.
- BUDINSKI, K. G. Surface engineering for wear resistance. New Jersey: Prentice- Hall, Inc., 1988.
- CADIOU, L. and PAIDASSI, J. Les Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie v.66, p.217,1969.
- CÂNDIDO, L.C. Corrosão Atmosférica (Análise de pesquisa realizada pelo IPT/SP), 50 páginas. Trabalho interno da instituição-EM/UFOP-FMI Isabela Hendrix, 2000.
- CAPLAN, D.; HARVEY, A and COHEN, M. Oxidation of chromium at 890°-1200°C. *Corrosion Science* v.3, pp.161-175,1963.
- CAPLAN, D. and SPROULE, G.I. Effect of oxide grain structure on the high temperature oxidation of Cr. *Oxidation of Metals* v.9,n°5, p.459,1975.
- CHANDLER, J.A. and GLAUERT, A.M. (org.). X-ray microanalysis in electron microprobe, in *Practical methods in electron microscopy*, Amsterdam 1977, North-Holland.
- CHAWLA, K.K; HA,J.J.The effect of precursor characteristics on the crystallization and densification of diphasic mulite gels. *Ceramics International*.v.19,p299-305,1993.
- CHESCOE, D.,GOODHEW, P. J. *Microscopy Handbooks*, The operation of transmission and scanning electron microscopes. Oxford University Press – Royal Microscopical Society, 1990.

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

CHIANG, Y.M. et al. Physical Ceramics, John Wiley & Sons Inc. p.522, 1997.

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

GENTIL, V. Corrosão. S.l. Rio de Janeiro, LTC, 2003.

GEORGE, J. Preparation of thin films. New York: Marcel Dekker, Inc, p.392, 1992.

GRESKOVICH, C. J. Am. Ceram. Soc. v.67 C111, 1984.

GULBRANSEN, E. A. AND ANDREW, K. F. J. Electrochem. Soc. v.104 p. 334–338, 1957.

GUPTA, D. Diffusion processes in advanced technological materials. William Andrew Publishing. 551p. Norwich, New York, U.S.A, 2005.

HOLT, A.; KOFSTAD, P., Solid State Ionics v.69 p.137, 1994.

HAGEL, W. C. and SEYBOLT, A. U., Journal of the Electrochemical Society v.108, p.1146, 1961.

HALLSTROM, S.; HALVARSSON, M.; HOGLUND, L.; JONSSON, T.; AGREN, 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, 57, 1191-1199(1961).

HART, E.W. On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion. Acta Metall, 5, 597, Dymont, F, p. 315-338, 1957.

HAY et al. The Transport Properties and Defect Structure of the Oxide  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  Formed on Cr Alloys. Werkstoffe and Korrosion, p. 924, 1970.

HORITA, T., KISHIMOTO, H.; YAMAJI, K., XIONG, Y., SAKAI, N., BRITO, M.E., YOKOKAWA, H. Effect of grain boundaries on the formation of oxide scale in Fe-Cr alloy for SOFCs. Solid State ionics, v.179 p 1320-1324 2008.

HORITA, T., KISHIMOTO, H.; YAMAJI, K., XIONG, BRITO, M.E., YOKOKAWA, H. BABA, Y. OGASAWARA, K., KAMEDA, H., MATSUZAKI, Y., YAMASHITA, S., MASUDA, N., UEHAR

A,T.Diffusion of oxygen in the scales of Fe-Cr alloy interconnects and oxide coating layer for solid oxide fuel cells. Solid State ionics,v.179 p 2216-2221 2008.

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

HOSHINO,K. and PETERSON,N.L. Self Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.J.American Ceramic Society,v.66 p.202-203,1983.

HUNTZ, A. M. 1996. Diffusion dans les Couches d'Oxydes. Difusão em Materiais. Philipert, J.; Sabioni, A. C. S.; Dyment, F. Ed. REM, p.315-338, Ouro Preto.

HUNTZ, A. M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SEVERAC, 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, v. 447, n.1-2, p. 266-276, 2007.

IORDONOVA, I.; FORCEY,K.S.;HARIZANOVA,R.; GEORGIEV,Y.; SURTCHEV,M. Investigation of Structure and Composition of Surface Oxides in a High Chromium Martensitic Steel. Journal of Nuclear Materials, v.257, p.126-133, 1998.

JONES, D. A. Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation. Macmillan Ed.1992. p.398-436.

LILLERUD, K. P. and KOFSTAD , P. Journal of the Electrochemical Society v.127,p. 2397,1980.

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

KOFSTAD, P.,LILLERUD, K. P. Oxid. Met. v. 17 p.177, 1982.

KRÖGER,F.A. and VINK,H.J.The Chemistry of Imperfect Crystals,Ed. By F.Seitz and D. Turnbull,3307, Academic Press, New York,1956.

KUCCHER,T.I. The problem of diffusion in an evaporating solid medium.Sov.Phys.Solid State,v.3(2) p.401-404,1961.

LE CLAIRE, A.D. The analysis of grain boundary diffusion measurements, Brit. J. Appl. Phys.,14, 351-366 ,1963.

LEE, R.E.Scanning tunneling microscopy and its applications. Springer, 2000.

LOBNIG,R.E.;SCHMIDT,H.P.;HENNESES K. and GRABKE,H.J. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys. Oxid of Metals, v.37,p.81-93,1992.

LUZ, E. C. Estudo comparativo do comportamento dos aços inoxidáveis AISI 304 sob oxidação a Altas Temperaturas.2002.Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais).REDEMAT-UFOP,2002.

MANNHEIMER, W.A et al. Microscopia dos Materiais Uma introdução. Ed.Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, p. VII-1, 2002.

MEHRER, H. Diffusion in Solids. Springer series in solid state Science , 645p. 2007.

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

MODIN, H. and MODIN, S. Metallurgical microscopy, Londres, Butterworths, cap.8, 1973.

MONTEIRO, M. Estudo da Oxidação em alta temperatura dos aços AISI 439 e AISI 444 em argônio.Dissertação(Mestrado em Engenharia de Materiais)- REDEMAT, Ouro Preto,2006.

PADILHA, A.F.;FILHO, F.A. Técnicas de análise microestrutural, Ed Hemus, 1985.

PHALNIKAR, C. A, EVANS, E. B. and BALDWIN Jr, W. M. Journal of the Electrochemical Society v. 103, p.429,1952.

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

RESENDE, F. C. T.Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação da difusão do cromo e do oxigênio com o crescimento do filme de  $Cr_2O_3$ . 2006,83f Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais). REDEMAT – UFOP, 2006.

SABIONI, A.C.S. ; PHILIBERT,J. AND DYMENT,F. Difusão em materiais.Editora REM, 1. ed. Ouro Preto: REM, v. 1. 584 p,1996.

SABIONI, A.C.S. Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos. Cerâmica , v. 45, n. 296, p. 172-180, 1999.

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

SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A.-M.; LUZ, E. C. D.; MANTEL, M.; HAUT, C. Comparative study of high temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Research*, v. 6, p. 179-185, 2003.

SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., SILVA,F.,JOMARD,F. Diffusion of iron in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: polycrystals and thin films . *Materials Science and Engineering A*, v.392, p.254-261,2005.

SABIONI,A.C.S;LESAGE,B.;HUNTZ,A.M;PIVIN,J.C, MONTY,C. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> I-Chromium diffusion in single crystals. *Philosophical Magazine A*, v.66 p333-350,n°3,1992.

SABIONI,A.C.S;HUNTZ,A.M;MILLOT,F., MONTY,C. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II-Oxygen diffusion in single crystals. *Philosophical Magazine A*, v.66 p351-360,n°3,1992

SABIONI,A.C.S;HUNTZ,A.M. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> III-Chromium and Oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals. *Philosophical Magazine A*, v.66 p361-374,n°3,1992.

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. *Defect and Diffusion Forum*, v.323, p345-352,2012.

SABIONI,A.C.S,RAMOS,R.P.B,JI,V.JOMARD,F,MACEDO,W.A.A.M, 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*,v.78 p 211-220, 2012

SABIONI, A. C. S. ; FREIRE, F. L. ; LEITE, C. V. B. ; MONTY, C. . Study of oxygen self-diffusion in oxides by ion beam techniques: comparison between nuclear reaction analysis and SIMS Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. *Section Beam Interactions with Materials and Atoms*, Holanda, v. 73, p. 85-89, 1993.

SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A. M.; PHILIBERT,J.; LESAGE,B. Relation between the Oxidation Grow Rate of Chromia Scales and Self-Diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*Journal of Materials Science*,v.27,p.4782-4790, 1992.

SAMSONOV, G.V. *The Oxide Handbook*.Second Edition.IFPI/PLENUM,New York, 493p, 1973.

STEARNS, C. A; KHOL, F. J.; FRYBURG, G. C. Oxidative Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>in Oxygen from 1000° to 1300°C. *Journal Electrochemical Soc. Solid State Science and Tecnology*, v. 121, p. 945-951, 1974.

SUZUOKA, T. Exact solutions of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and the application to sectioning method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v.19, p.839-851, 1964.

TANEICHI, K.; NARUSHIMA, T.; IGUCHI, Y. and OUCHI, C. Oxidation or nitridation behavior of pure chromium and chromium alloys containing 10% mass % Ni or Fe in atmospheric heating. *Materials Transactions*, vol 47, n°10, p.2540 a 2546, 2007.

TOFFOLO, R. R. B. Estudo Experimental da Oxidação dos Aços Inoxidáveis Ferríticos AISI444 e AISI 439 a Altas Temperaturas em ar. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2008. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais, 2008.

TSAI, C., HUNTZ, A.M., DOLIN, C. Growth mechanism of  $Cr_2O_3$  scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. *Material Science and Engineering A* 212 p6-13, 1996.

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 diffusion. *Philosophical Magazine*, v.45 p1225-1236, 1954.

[www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br). Acessado em 2013