AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INFLUÊNCIA DE UM REVESTIMENTO DE NÍOBIO SOBRE A RESISTÊNCIA À
SULFETAÇÃO DAS LIGAS FeCr E FeCrY**

Guilherme Altomari Geríbola

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DE UM REVESTIMENTO DE NIÓBIO SOBRE A RESISTÊNCIA À
SULFETAÇÃO DAS LIGAS FeCr E FeCrY**

Guilherme Altomari Geríbola

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

*Ao anjo que entrou em minha vida!
Bianca, sem você não teria chegado
até aqui! Obrigado pelo carinho,
amizade e companheirismo e por
nunca desistir de mim!*

AGRADECIMENTOS

À Dra. Marina Fuser Pillis pela orientação, auxílio e proveitosas discussões.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À CBMM pelo material concedido.

À Prest Vácuo Ltda. pela deposição dos filmes, e em especial ao Dr. Edval Gonçalves de Araújo e ao Engenheiro Oswaldo P. V. da Silva Junior.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural do IPEN pelas facilidades oferecidas, bem como pela colaboração de seus funcionários Glauson, Celso e Flávia.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Geociências e, em especial, ao Dr. Isaac Jamil Sayeg pelas análises e proveitosas discussões.

Ao Laboratório de Difração de raios-x do departamento de Engenharia de Minas da escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Ao Dr. Renato Altobelli Antunes pelas análises realizadas e proveitosas discussões.

Ao Técnico Olandir Vercino Correa pela amizade, incentivo e momentos de descontração.

Ao colega Igor Martins pela amizade, incentivo e confiança, além de proveitosas discussões e momentos de estudo.

Aos meus pais Orlando e Angela e ao meu irmão Marcelo.

À minha namorada Bianca Alves Marcello pelo carinho, incentivo e paciência, e por tornar esta jornada mais suave e tranquila.

Aos meus sogros Elza e Antônio Carlos e a meus cunhados Guilherme e Lucas pela amizade e incentivo.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este projeto fosse realizado.

INFLUÊNCIA DE UM REVESTIMENTO DE NIÓBIO SOBRE A RESISTÊNCIA À SULFETAÇÃO DAS LIGAS FeCr E FeCrY

Guilherme Altomari Geríbola

RESUMO

Nióbio e suas ligas são utilizados atualmente em muitas aplicações industriais por oferecerem excelente resistência à degradação em diversos meios corrosivos. Estes meios incluem atmosferas gasosas em temperaturas elevadas, como as encontradas em plantas de gaseificação de carvão existentes em usinas termelétricas para geração de energia. As atmosferas encontradas nestes meios são misturas gasosas complexas que contêm, entre outros compostos, oxigênio e enxofre. Os sulfetos são compostos menos estáveis, possuem pontos de fusão mais baixos e apresentam, freqüentemente, maiores desvios de estequiometria em relação ao óxido correspondente. Apesar de existirem estudos relacionados à aplicação de metais refratários em atmosferas sulfetantes a temperaturas elevadas, o uso de compostos de nióbio ainda não foi devidamente avaliado como revestimento protetor, havendo poucos dados disponíveis na literatura. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito proporcionado por um filme de nióbio, obtido por pulverização catódica, sobre o comportamento de sulfetação isotérmica das ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-1Y. Os testes de sulfetação foram realizados a 500, 600 e 700°C pelo período de 2h em atmosfera $H_2/2\%H_2S$. A avaliação da resistência à sulfetação foi feita por meio do ganho de massa por unidade de área exposta. Observou-se que o comportamento de sulfetação a 500°C das ligas FeCr e FeCrY sem e com revestimento é similar. Nesta condição, nenhuma das ligas sofreu escamação. A 700°C a liga FeCr sofreu leve escamação na forma de um pó fino, enquanto que o produto de reação formado sobre a liga FeCrY escamou na forma de placas. O efeito do nióbio se torna pronunciado a 700°C. A camada de produto de reação formada sobre as ligas revestidas é mais fina e plástica que na liga sem revestimento. O ganho de massa por unidade de área diminuiu sensivelmente para as ligas recobertas, que não sofreram escamação.

INFLUENCE OF A NIOBIUM COATING ON SULFIDATION RESISTANCE OF FeCr AND FeCrY ALLOYS

Guilherme Altomari Geríbola

ABSTRACT

Niobium and niobium based alloys are currently used in many industrial applications because they offer excellent resistance to degradation in various corrosive environments. These media include gaseous atmospheres at high temperatures such as those found in existing coal gasifying plants in power plants for energy generation. These atmospheres are complex gas mixtures that contain sulfur and oxygen, among other compounds. Sulphides are thermodynamically less stable, have lower melting points and often have larger deviations from stoichiometry compared to the corresponding oxides. Although there are studies regarding the use of refractory metals in high temperature sulphidizing atmospheres, the use of niobium compounds has not been adequately evaluated and there is very little studies available in the literature about its use as a protective coating. The aim of this study was to evaluate the effect of a niobium film, deposited by magnetron sputtering on the isothermal sulphidation behavior of Fe-20Cr and Fe-20Cr-1Y alloys. The sulphidation tests were carried out at 500, 600 and 700° C for 2h in H₂/2% H₂S atmosphere. The sulphidation resistance was determined by mass gain per unit area. The sulphidation behavior of the coated and uncoated alloys was similar at 500°C, and none of the alloys spalled. At 700°C FeCr alloy scaled in the form of a fine powder, while the reaction product formed on the alloy FeCrY scaled in the form of plates. The effect of niobium became pronounced at 700°C. The reaction product layer formed on the coated alloy was thinner and more plastic than that formed on the uncoated alloy. The mass gain per unit area of the coated alloys decreased significantly and they did not scaled.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVO	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Nióbio e suas aplicações	13
3.2 Técnicas de recobrimento.....	15
3.2.1 Aspersão térmica	15
3.2.1.1 Aspersão térmica a chama hipersônica (HVOF)	15
3.2.1.2 Aspersão térmica a plasma	15
3.2.2 Deposição química em fase vapor (CVD)	16
3.2.3 Deposição física em fase vapor (PVD)	16
3.3 Oxidação de metais e ligas	19
3.3.1 Considerações termodinâmicas em reações de oxidação	19
3.3.2 Cinética de oxidação	21
3.3.3 Imperfeições da rede cristalina	25
3.3.4 Oxidação seletiva	25
3.3.5 Formação de uma camada protetora	25
3.4 Efeito dos elementos reativos sobre a oxidação.....	26
3.5 Aspectos gerais da sulfetação	27
3.5.1 O efeito das terras-raras sobre a resistência à sulfetação.....	32
3.6 Tensões na camada de óxido/sulfeto.....	33
3.6.1 Tensões de crescimento	33
3.6.1.1 . Diferença volumétrica entre o óxido/sulfeto e seu metal de origem	33
3.6.1.2 Variação da composição	35
3.6.1.3 Defeitos pontuais	35
3.6.1.4 Geometria da amostra	35
3.6.2 Tensões térmicas	35
3.7 Sulfetação de metais refratários	35

3.8 Sulfetação do nióbio	40
3.8.1 Sulfetação de nióbio metálico e de ligas contendo nióbio	40
3.8.2 Sulfetação de filmes nióbio e suas ligas	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 Substratos	44
4.1.1 Caracterização microestrutural dos substratos	44
4.2 Revestimento	46
4.2.1 Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura	46
4.2.2 Caracterização dos filmes por difração de raios-x	47
4.3 Ensaios de sulfetação	47
4.4 Caracterização dos produtos de reação após ensaio de sulfetação	48
4.4.1 Ganho de massa	48
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e análises via EDS	48
4.4.3 Difração de raios-X	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Caracterização dos filmes de nióbio	50
5.2 Ensaios de ganho de massa nos ensaios de sulfetação	50
5.3 Caracterização microestrutural dos produtos de reação.....	51
5.3.1 Sulfetação da liga Fe-20Cr	51
5.3.2 O efeito do ítrio	56
5.3.3 O efeito do revestimento de um filme de nióbio	61
5.3.3.1 Liga Fe-20Cr x Fe-20Cr revestida	62
5.3.3.2 Liga Fe-20Cr-1Y x Fe-20Cr-1Y revestida	67
6 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1: Propriedades físico-químicas do nióbio	13
TABELA 2: Variáveis de processo DC “magnetron sputtering”	17
TABELA 3: Energia livre de alguns óxidos e sulfetos a 1123K (kcal/g átomos de S ou O)	29
TABELA 4: Desvio de estequiometria de alguns sulfetos e óxidos	29
TABELA 5: Pontos de Fusão de alguns sulfetos e óxidos	30
TABELA 6: Coeficientes de autodifusão de cátions, D_{Me} , em alguns sulfetos e óxidos	30
TABELA 7: Razão volumétrica de alguns metais e seus óxidos e sulfetos	34
TABELA 8: Pontos de fusão de metais refratários e metais de alguns metais de transição comuns	36
TABELA 9: Comparação entre constantes de oxidação e sulfetação de alguns metais	37
TABELA 10: Composição química das ligas	44
TABELA 11: Parâmetros de processo utilizados na deposição de filmes finos de nióbio	46
TABELA 12: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr sulfetada a 500°C por 2h	53
TABELA 13: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr sulfetada a 700°C por 2h	55
TABELA 14: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 500°C por 2h	58
TABELA 15: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h	61
TABELA 16: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 500°C por 2h	63
TABELA 17: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 700°C por 2h	66
TABELA 18: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com Nb sulfetada a 500°C por 2h	69
TABELA 19: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com Nb sulfetada a 700°C por 2h	72

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Esquema de funcionamento do equipamento magnetronsputtering ...	16
FIGURA 2: Esquemas de difusão catiônica, aniônica e mista	22
FIGURA 3: Estágios de oxidação. I: estado transiente II: estado estacionário III: oxidação catastrófica para uma liga que forma camada protetora	23
FIGURA 4: Mecanismo de sulfetação da liga FeCr proposto por Pillis	28
FIGURA 5: Mecanismo de sulfetação da liga FeCrY proposto por Pillis	32
FIGURA 6: a) micrografia óptica da liga FeCr; b) micrografia óptica da liga FeCrY e, c) micrografia eletrônica de varredura da liga FeCrY	45
FIGURA 7: Câmara de deposição do equipamento PV 600	46
FIGURA 8: (a) Forno tubular utilizado nos ensaios de sulfetação. (b) Frascos lavadores de gás	47
FIGURA 9: Filme de nióbio depositado sobre silício durante 1h. (a) secção transversal; (b) superfície; (c) Difrátograma	50
FIGURA 10: Ganho de massa por unidade de área x temperatura	51
FIGURA 11: Superfície da liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra	52
FIGURA 12: a) Secção transversal da liga FeCr sulfetada por 2h a 500°C. b) Pontos de medida de EDS c) espectro de EDS do ponto 1 de b)	52
FIGURA 13: Difrátograma de raios-x para amostra da liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h.....	53
FIGURA 14: a) Superfície da liga FeCr sulfetada a 700°C por 2h. b) região ampliada de (a)	54
FIGURA 15: a) Secção transversal da liga FeCr sulfetada por 2h a 700°C. b) Pontos de medida de EDS c) espectro de EDS do ponto 2 de b)	55
FIGURA 16: Difrátograma de raios x para ensaio de sulfetação de liga FeCr a 700°C por 2h	56
FIGURA 17: (a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 500°C por 2h. (b) regiões diferentes da mesma amostra	57
FIGURA 18: Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada por 2h a 500°C. A seta indica região rica em Y. b) Pontos de medida de EDS c) espectro de EDS do ponto 1 de (b)	57
FIGURA 19: Análise de difração de raios x a liga FeCrY sulfetada a 500°C por 2h	59

FIGURA 20:	(a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h. (b) Ampliação de uma região de (a)	59
FIGURA 21:	a) Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h. As setas indicam regiões ricas em Y. (b) Pontos de medida de EDS	60
FIGURA 22:	Análise de difração de raios x a liga FeCrY sulfetada a 700°C por 2h	61
FIGURA 23:	(a) Superfície da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h. (b) aumento de uma região de (a)	62
FIGURA 24:	(a) Secção transversal da liga Fe-20Cr revestida com nióbio e sulfetada por 2h a 500°C. (b) Região aumentada de (a). (c) EDS da região 1 de (b)	63
FIGURA 25:	Análise de difração de raios x para ensaio de sulfetação de liga Fe-20Cr revestidas com filme de nióbio e sulfetadas a 500°C por 2h	64
FIGURA 26:	(a) Superfície da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h. (b) Ampliação de uma região de (a)	65
FIGURA 27:	(a) Secção transversal da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 700°C. (b) Aumento de uma região de (a). (c) EDS da região 1 de (b)	65
FIGURA 28:	Análise de difração de raios x a liga FeCr revestida com filme e nióbio sulfetada a 700°C por 2h	67
FIGURA 29:	(a)Superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de Nb e sulfetada a 500°C por 2h; (b) Ampliação de uma região de (a)	68
FIGURA 30:	(a) Secção transversal da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 500°C. (b) Aumento de uma região de (a). (c) EDS da região 1 de (b)	68
FIGURA 31:	Análise de difração de raios-x a liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h.	70
FIGURA 32:	(a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de Nb e sulfetada a 700°C por 2h. (b) Região diferente da mesma amostra	71
FIGURA 33:	(a) Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 700°C. (b) Mapeamento de EDS de (a). (c) EDS da região 1 de (a)	71
FIGURA 34:	Análise de difração de raios-x a liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h	72
FIGURA 35:	Representação esquemática simplificada de sulfetação de um metal revestido por um filme de nióbio.....	75

1 INTRODUÇÃO

Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais reage com o meio. Como consequência dessa interação ocorre a alteração, em muitos casos, das propriedades mecânicas, propriedades físicas ou aparência¹ desses materiais. Corrosão pode ser definida como a reação de um material metálico com os elementos do meio ao qual está exposto, onde o metal é convertido a um estado não-metálico². Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, que podem ser divididos em corrosão aquosa, oxidação e corrosão quente, corrosão em meios orgânicos e corrosão por metais fundidos. Porém, somente os dois primeiros são caracterizados por processos puramente eletroquímicos, isto é, dependem da passagem de uma corrente elétrica por uma distância maior do que a distância interatômica, envolvendo o movimento de íons, elétrons ou ambos³.

A corrosão úmida ou em meio aquoso designa o conjunto de reações que ocorrem em ambientes contendo água como um de seus componentes, em temperaturas próximas à ambiente ou mesmo acima de 100°C, como caldeiras pressurizadas e autoclaves. O termo oxidação é usado freqüentemente para designar a reação de um metal com o ar ou oxigênio, produzindo óxidos. Este processo pode ocorrer à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas⁴.

O processo de oxidação de materiais metálicos depende da composição química dos gases, das ligas empregadas e das condições de trabalho exigidas⁵. Os problemas de corrosão em alta temperatura podem ser combatidos com mudanças nas condições do processo, alterações no projeto, implantação de paradas programadas para a reposição de componentes que corroem a taxas conhecidas, uso de recobrimentos ou seleção de materiais resistentes à corrosão⁶.

Na área industrial há muitos processos onde os metais e ligas são expostos a atmosferas gasosas sob temperaturas elevadas⁶. Estes meios podem variar de gases monomoleculares a misturas gasosas complexas⁴. Esses processos incluem refino de óleos, gaseificação de carvão e conversão de combustíveis fósseis. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) existem no Brasil, atualmente, 1870 usinas termoeletricas em operação e 9 em construção. As usinas termoeletricas em operação respondem por 28,55% da energia gerada, somente superadas pela geração em hidroeletricas, responsáveis por

62,23% desse total⁷. Nestas plantas, uma variedade de meios pode ser encontrada: oxidante, oxidante-sulfetante, sulfetante, de erosão, de erosão-oxidação, de erosão-sulfetação, e de corrosão a quente.

No processo de gaseificação do carvão, por exemplo, estão presentes, além do oxigênio, misturas gasosas dos produtos de reação como CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂S, SO₂, em temperaturas superiores a 500°C⁸. Nestes processos há grande atividade de carbono, nitrogênio e enxofre, suficientes para formar carbonetos, nitretos e sulfetos, respectivamente⁹. A resistência à degradação de ligas estruturais em ambientes agressivos a temperaturas elevadas normalmente depende da formação de uma camada protetora de produtos de reação da liga, normalmente Cr₂O₃ ou Al₂O₃¹⁰. Vários trabalhos mostram que adições de elementos reativos, como o ítrio, melhoram as propriedades de ligas formadoras de cromia e alumina¹¹.

Ligas resistentes ao ataque por enxofre para aplicações em altas temperaturas podem ser obtidas através de modificações em sua composição química¹². A escolha de ligas que formem sulfetos de baixa velocidade de crescimento tem estimulado trabalhos nesta área, principalmente com o uso de metais refratários como o nióbio, por formar sulfetos mais estáveis¹³. A escolha do nióbio neste trabalho, dentre outros metais refratários, como revestimento para melhorar a resistência à sulfetação, deve-se a uma alternativa técnica, já que algumas pesquisas têm reportado sua boa resistência à sulfetação^{14,15,16}, bem como ao fato de o Brasil possuir grandes reservas desse elemento¹⁷.

A seguir estão apresentados aspectos fundamentais de oxidação e sulfetação de metais e ligas, procedimento experimental, levantamento bibliográfico pertinente, além de resultados e discussão.

2 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo proceder ao estudo do comportamento de sulfetação isotérmica de ligas FeCr e FeCrY sem e com revestimento de um filme fino de nióbio, obtido por pulverização catódica. Os testes foram realizados a 500, 600 e 700°C em atmosfera $H_2/2\%$ vol. H_2S .

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nióbio e suas aplicações

O elemento químico nióbio foi descoberto na Inglaterra em 1801, por Charles Hatchett, quando examinava uma amostra de columbita, vinda dos Estados Unidos. Deu ao novo elemento descoberto o nome de columbium. Em 1844, Heinrich Rose, um químico alemão, pensou ter descoberto um novo elemento químico quando estudava um minério chamado vanadita e deu a este novo elemento o nome de niobium, em homenagem a Niobe, filha do Rei Tântalo da mitologia grega. Em 1950, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) oficializou o nome nióbio para o elemento descoberto¹⁸.

O nióbio ocorre na natureza associado ao elemento tântalo devido à afinidade química entre estes elementos. Os minerais columbita, tantalita e pirocloro são ricos em nióbio. As maiores jazidas de nióbio ocorrem na forma de pirocloro e encontram-se no Brasil respondendo, em 2009, por 98,53% do total mundial, seguido pelo Canadá, com 1,01%. As principais jazidas encontram-se em Araxá e Tapira, no Estado de Minas Gerais, e correspondem a 83,6% do total nacional¹⁷.

O nióbio é um elemento que possui propriedades físicas e químicas que permitem sua aplicação em diversos campos da ciência e da engenharia. Suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na TAB.1.

TABELA 1: Propriedades físico-químicas do nióbio¹⁸.

Propriedade	valor
Nº atômico	41
Raio atômico (nm)	2,08
Massa atômica (u.m.a.)	92,906
Ponto de fusão (°C)	2468
Ponto de Ebulição (°C)	4780
Estrutura cristalina	CCC
Densidade (g/cm ³)	8,57

É um elemento pertencente ao grupo dos metais refratários devido ao seu alto ponto de fusão, 2468°C, comparado com pontos de fusão de outros metais, como o ferro, 1535°C. Desta forma, o nióbio é um elemento que pode ser empregado em ligas que operam em temperaturas elevadas^{18,19}.

O nióbio possui diversas aplicações, desde elemento de liga em aços para aplicações em altas temperaturas, e superligas empregadas em turbinas de aeronaves a jato, a produção de magnetos utilizados em tomógrafos e lentes para aplicações ópticas¹⁸. A adição do nióbio como elemento de liga em aços inoxidáveis usados em altas temperaturas promove maior resistência da liga, garantindo maior durabilidade da peça. No Japão, por exemplo, ligas contendo nióbio são utilizadas na produção de escapamentos de automóveis, respondendo por 25% da demanda de nióbio do país. Dentre as superligas destaca-se a Inconel 718, liga à base de níquel com teor de nióbio entre 5,30e 5,55% em massa, usada nos motores a jato, tanto civis quanto militares^{18,20}.

Nióbio e suas ligas são materiais conhecidos por resistir a diferentes tipos de meios corrosivos¹⁹, como atmosferas marítimas²¹ e atmosferas oxidantes²².

C. Mariano²¹ estudou o comportamento de corrosão em ambiente marítimo de um filme de nióbio depositado por aspersão térmica sobre aço carbono AISI 1020. Constatou que o filme era formado por nióbio e óxidos de nióbio. Por meio de ensaios em névoa salina simulou o ambiente marítimo, ao qual foram expostas as chapas revestidas. Como resultado, os filmes apresentaram alta eficiência neste meio, protegendo o substrato da corrosão marítima.

J. G. de Souza Junior²³ estudou a resistência à corrosão em solução aquosa contendo íons cloreto do aço API 5L X70 revestido por um filme de nióbio e por um filme da liga Nb-Fe, depositados por aspersão térmica. Observou a formação de óxidos de nióbio no filme depositado. A resistência à corrosão foi superior à do aço não revestido, porém suas características eletroquímicas foram inferiores à do nióbio puro.

Resultados semelhantes foram apresentados por F. P. Motta²⁴ ao testar a resistência à corrosão de aço API 5L X65 revestido por um filme de nióbio por aspersão térmica a plasma. Observou a formação de óxidos de nióbio no filme depositado. A resistência à corrosão dos filmes de óxido de nióbio foi superior ao aço, porém menos efetiva que a do nióbio puro.

C. Li et al.²² estudaram o comportamento de oxidação do compósito carbono/carbono revestido com filme de nióbio depositado via magnetron sputtering em atmosfera N₂-20,5%O₂, na faixa de temperatura de 293 a 1773 K. Observaram que um filme compacto de nióbio foi depositado e que a resistência à oxidação do material revestido era superior à do substrato.

Filmes de nióbio e de compostos de nióbio podem ser obtidos por diversas técnicas e apresentam propriedades diferentes dependendo da técnica de aplicação utilizada.

3.2 Técnicas de recobrimento

A seguir serão descritas algumas técnicas de deposição de filmes de nióbio, que incluem processos de aspersão térmica, deposição química em fase vapor (CVD) e deposição física em fase vapor (PVD).

3.2.1 Aspersão térmica

A deposição por aspersão térmica segue o princípio da deposição de metais fundidos sobre a superfície que se deseja revestir. O processo ocorre pela fusão ou aquecimento do material no bico de uma pistola. As partículas fundidas, atomizadas e aceleradas por gases, aderem ao substrato e achatando-se, formam camadas de estrutura lamelar. Os processos de aquecimento podem ser por arco elétrico, geração de plasma ou por combustão de gases. Os processos de maior eficiência são a aspersão a plasma e o HVOF (sigla que significa High Velocity Oxy-fuel Flame ou Aspersão Térmica a Chama Hipersônica)^{23,24}.

3.2.1.1 Aspersão térmica a chama hipersônica (HVOF)

O processo utiliza combustíveis como propileno, hidrogênio, propano ou querosene, misturados com oxigênio e propelidos com grande vazão. O material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é ejetado em alta velocidade em uma chama. Devido às altas velocidades de impacto neste processo, os revestimentos possuem baixa porosidade e elevada adesão. É um processo que apresenta viabilidade técnica na obtenção de revestimentos com excelentes propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. A técnica produz revestimentos espessos com grande quantidade de inclusões não-metálicas²³.

3.2.1.2 Aspersão térmica a plasma

O processo utiliza a formação de plasma através da passagem de um gás, geralmente nitrogênio ou argônio, por um arco elétrico de alta corrente, ionizando-o. Ao sair da pistola, o gás ionizado retorna à sua forma mais estável liberando energia e criando uma zona de altíssima temperatura. Neste ponto injeta-se o pó do material a ser depositado,

que é então fundido e acelerado a altas velocidades, obtendo-se um revestimento com excelente aderência e excelente resistência à corrosão²⁴.

3.2.2 Deposição química em fase vapor (CVD)

A técnica de deposição química em fase vapor consiste na reação de um composto volátil na superfície do substrato, formando um filme aderente e contínuo. A reação é controlada pela pressão e temperatura do gás dentro da câmara de reação. As variáveis que podem alterar a estrutura do filme crescido são a pressão do gás de arraste, o qual carrega o precursor até a câmara de reação, a temperatura, tanto da câmara quanto do precursor, e o tempo de reação. O precursor utilizado é um composto inorgânico e deve ser facilmente volatilizado. Outra técnica é a deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD), onde compostos organometálicos são utilizados como precursores. A vantagem do processo CVD é a boa aderência dos filmes crescidos e a possibilidade de revestimento de peças com geometrias complexas, porém tem como desvantagens o alto custo dos reagentes e a liberação de subprodutos da reação²⁵.

3.2.3 Deposição física em fase vapor (PVD)

A técnica de deposição física em fase vapor consiste na vaporização de materiais e sua posterior deposição na forma de um filme sobre a superfície de um substrato, sem a necessidade de reações químicas²⁶. As técnicas utilizadas são a evaporação por feixe de elétrons, ion plating e a principal técnica, pulverização catódica, conhecida por sua designação em inglês “magnetron sputtering”.

FIGURA 1 - Esquema de funcionamento do equipamento “magnetron sputtering”.

A técnica de pulverização catódica é um processo de vaporização não térmico onde os átomos são ejetados da superfície de um sólido²⁷. Baseia-se no bombardeamento de um alvo metálico por íons de argônio gerando um plasma, obtido através da aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Os átomos ejetados do alvo são depositados na superfície do substrato, como mostrado na FIG.1. O substrato é posicionado em frente ao alvo metálico permitindo que a deposição ocorra de maneira uniforme²⁶.

No DC “magnetron sputtering” os elétrons ejetados do catodo são acelerados, porém não sustentam o plasma eficientemente. Com a aplicação de um campo magnético, os elétrons permanecem próximos à superfície do alvo. Com maior quantidade de elétrons nesta região forma-se um plasma de alta densidade, o qual permite que os átomos do alvo sejam extraídos.

Um sistema de vaporização eficiente depende de um bom sistema de vácuo, permitindo a reprodutibilidade da formação do plasma. Outro fator que influencia nas propriedades de filmes depositados é a pressão do gás de deposição. Baixas pressões produzem filmes com grandes tensões de compressão, enquanto que altas pressões causam tensões de tração²⁷.

A estrutura cristalina, a morfologia e a composição do depósito são determinadas pelo processo e pelos parâmetros de deposição²⁸. As variáveis do processo que podem alterar as propriedades dos filmes depositados estão apresentadas na TAB.2.

TABELA 2: Variáveis de processo DC “magnetron sputtering”^{27,29}.

Diferença de potencial elétrico
Pressão interna da câmara
Fluxo de Gás
Temperatura de operação
Distância Alvo/substrato

A potência do processo de deposição tem influência direta na velocidade com que o filme é depositado. Estudos efetuados por Song et al.³⁰ tratam da deposição de filmes finos de óxido de zinco e índio sobre vidro variando a potência de trabalho entre 20 e 100 W, e a pressão do gás de deposição entre 1,5 e 9 mTorr. A distância alvo/substrato foi mantida constante em 60 mm, a velocidade de rotação do rotor central era de 12 ciclos/min, e a pressão de base era 4×10^{-6} Torr. Observaram que a pressão de deposição não tinha influência direta sobre a taxa de deposição dos filmes. O aumento da potência de

trabalho levou a um aumento linear na velocidade de deposição e a um aumento no tamanho dos grãos.

A distância entre o alvo e o substrato pode influenciar a uniformidade da deposição. Durante a deposição, o substrato pode ser colocado próximo ou afastado do alvo. Com as amostras próximas ao alvo, a velocidade de deposição é maior, com melhor aproveitamento do material do alvo e a possibilidade de produção de um filme mais compacto é aumentada. Porém, geralmente o filme não apresenta boa uniformidade de espessura. Um modo de alcançar boa uniformidade com afastamento pequeno entre alvo e substrato é por meio da rotação do substrato²⁸.

Durante o processo de deposição, o substrato é intensamente bombardeado por átomos ou moléculas geradas em um alvo a poucos centímetros do mesmo. Diminuindo a pressão de trabalho e mantendo-se a potência constante, aumenta-se tanto o livre caminho médio das partículas como a energia das mesmas, que é dada pela diferença de potencial entre o alvo e o substrato³¹.

Shiaber³² estudou o efeito da temperatura do substrato na deposição de filmes de GaN via magnetron sputtering. Foram depositados filmes nas temperaturas de 100 a 1000°C, mantendo constante a distância alvo/substrato, a pressão da câmara de deposição, a potência de trabalho e o tempo de deposição. Foi observado que a velocidade de deposição aumenta com a temperatura até atingir seu máximo em 300°C. A velocidade de deposição diminuiu até alcançar um valor mínimo em 1000°C.

A técnica “magnetron sputtering” é amplamente utilizada. Suas aplicações vão desde a produção de camadas metalizadas em micro-circuitos e fabricação de eletrodos condutores transparentes até a produção de filmes amorfos para aplicações ópticas³³.

O processo “magnetron sputtering” possui vantagens como baixa temperatura de operação, permitindo a utilização de uma variedade maior de substratos e possibilidade do uso de diversos materiais como alvo. As condições do processo são facilmente reproduzíveis, os revestimentos são aderentes e não há formação de subprodutos como em outras técnicas, como processos galvânicos, pinturas e o processo CVD. Porém, há desvantagens como o maior custo de implantação e baixa eficiência energética, uma vez que grande parte da energia se perde como aquecimento do alvo, necessitando este de resfriamento. A taxa de vaporização é baixa quando comparada com outras técnicas, o que implica em baixa velocidade de deposição, e necessidade de altos níveis de vácuo. A deposição dos filmes se dá em linha reta, isto é, não é possível fazer a deposição uniforme

em substratos com geometria complexa, uma vez que a deposição ocorre com mais eficiência quando o substrato está posicionado em frente ao alvo²⁷.

Conforme mencionado, este trabalho tem por objetivo o estudo da resistência à sulfetação de ligas FeCr e FeCrY recobertas ou não por um filme de nióbio obtido por “magnetron sputtering”. Assim, estão apresentados a seguir os aspectos termodinâmicos e cinéticos de oxidação e sulfetação para melhor compreensão do efeito protetor conferido pelo revestimento.

3.3 Oxidação de metais e ligas

Quimicamente, define-se oxidação como a perda de elétrons por uma espécie, alterando seu número de oxidação e suas propriedades químicas. Com esta definição nota-se que há uma abrangência muito maior de reações do que somente as que ocorrem com o oxigênio. Assim, as reações de oxidação podem ocorrer com outras substâncias, ditas oxidantes, como H₂S, SO₂ e vapor d’água.

3.3.1 Considerações termodinâmicas em reações de oxidação

Quase todos os metais e ligas utilizados industrialmente sofrem oxidação quando expostos a agentes oxidantes como halogênios, oxigênio e compostos de enxofre. Esse comportamento resulta do fato de estas reações serem exotérmicas, sendo termodinamicamente viáveis em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da energia livre é menor e a reação é mais favorecida cineticamente⁵.

O segundo princípio da termodinâmica indicase uma reação química irá ou não ocorrer espontaneamente. Nessa transformação natural, à temperatura e pressão constantes, pode-se escrever a equação da Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde:

ΔH é a variação de entalpia do sistema;

ΔS é a variação de entropia do sistema;

T é a temperatura de trabalho;

ΔG é a variação da energia livre de Gibbs.

Se $\Delta G < 0$, a reação é possível e espontânea no sentido indicado pela reação química;

Se $\Delta G = 0$, a reação está em equilíbrio;

Se $\Delta G > 0$, a reação é inviável termodinamicamente no sentido indicado, isto é, a reação não ocorre nas condições de trabalho aplicadas³⁴.

Em reações químicas elementares, pode-se escrever a equação:

Onde: A e B são os reagentes, C e D, os produtos da reação. Os índices α , β , γ e δ são os coeficientes estequiométricos.

Para uma reação química, a equação da energia livre de Gibbs pode ser escrita:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.\ln K \quad (3)$$

Onde:

ΔG° é a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão;

T é a temperatura de trabalho;

R é a constante termodinâmica dos gases perfeitos;

K é uma constante estequiométrica entre reagentes e produtos.

Em condições ideais, o equilíbrio pode ser representado pelo quociente das concentrações dos produtos pelos reagentes.

$$K = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad (4)$$

Porém, fora deste estado, o equilíbrio é melhor representado pelo desvio das atividades termodinâmicas, **a**. Para uma dada espécie **i**, tem-se:

$$a = \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (5)$$

Onde:

P_i é a pressão do gás nas condições de trabalho

P_i° é a pressão do gás no estado padrão³⁴.

Desta forma, a equação da energia livre fica:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{{}^aC^\gamma \cdot {}^aD^\delta}{{}^aA^\alpha \cdot {}^aB^\beta} \right] \quad (6)$$

Como mostrado, a energia livre de Gibbs é diretamente proporcional à temperatura. Para a compreensão da formação de óxidos, sulfetos e tantos outros produtos de reação de um gás com um metal, torna-se necessário o conhecimento sobre equilíbrios heterogêneos, isto é, a relação existente entre uma fase gasosa e fases condensadas, sólidas ou líquidas³⁵. Assim, podem ser construídos diagramas de energia livre, conhecidos como diagramas de Ellingham, relacionando as duas grandezas na formação de compostos².

Entretanto, deve-se ter atenção ao se estender o uso destes diagramas para sistemas mais complexos. A adição de elementos de liga limita seu uso⁹. Estes diagramas baseiam-se em dados termodinâmicos e não mostram a velocidade de reação, apresentando somente os reagentes principais e omitindo impurezas por vezes importantes no processo industrial³⁶.

Assim, a termodinâmica limita-se somente a descrever se a reação ocorrerá e onde será seu ponto de equilíbrio. Para complementar as informações sobre o processo de oxidação, é necessário o conhecimento sobre a velocidade com que a reação ocorrerá.

3.3.2 Cinética de Oxidação

Uma boa resistência à oxidação significa que a taxa de reação deve ser suficientemente baixa nas condições de uso para prover uma vida útil mais longa para a estrutura metálica. Este nível de taxa de oxidação é alcançado pela formação de uma camada que age como uma barreira entre os reagentes³⁷.

A condição ótima para a resistência à oxidação é obtida quando um óxido compacto se forma na superfície do metal. A taxa de oxidação passa a ser governada pela velocidade de difusão de cátion e ânions, regendo a velocidade de crescimento da camada. Uma das condições para que um óxido seja protetor é sua estequiometria, isto é, quanto menor o número de defeitos, mais próximo da composição estequiométrica ideal estará³⁸.

Genericamente, a equação 7 representa a formação de um óxido a partir da reação de um metal **M** com o oxigênio do meio gasoso ao qual está exposto:

Os produtos de reação, quando permanecem aderidos na superfície do metal, formam uma barreira física entre os reagentes. Para que a reação tenha continuidade, um ou ambos os reagentes devem se difundir pela camada de óxido.

Na maioria dos casos de ligas resistentes à oxidação, uma camada forma-se na superfície da liga imediatamente ao contato desta com o gás oxidante, e todas as demais reações envolvem o transporte dos componentes da liga para o meio externo, ou do agente oxidante para o interior da liga, através da camada³⁹, como mostrado na FIG.2.

FIGURA2 - Esquemas de difusão catiônica, aniônica e mista⁴⁰.

No processo de oxidação, uma espécie química oxida, isto é, perde elétrons, enquanto outra espécie recebe estes elétrons, sofrendo redução. Sendo um processo eletroquímico, tem-se as reações interfaciais:

– Interface metal/óxido:

– Interface óxido/gás:

Com as reações ocorrendo na interface metal/gás, há a formação de um filme de óxido, aderido ao metal. É importante para o processo de oxidação estudar como este filme se forma e cresce em função da composição do meio corrosivo e do tempo de

exposição. A velocidade de oxidação depende da velocidade com que os reagentes se difundem através do filme, sendo a difusão mais acentuada em temperaturas elevadas⁵.

Na FIG.3 estão mostrados os estágios de oxidação de uma liga que forma camada protetora sobre sua superfície. A região I mostra o estado transiente, onde se formam óxidos de vários elementos presentes na liga; a região II mostra o estado estacionário onde a morfologia e composição do óxido são determinadas pela difusão e termodinâmica do sistema óxido/liga e na região III ocorre a oxidação catastrófica, a qual ocorre quando há empobrecimento da liga do elemento seletivamente oxidado³⁹.

FIGURA3 - Estágios de oxidação. I: estado transiente II: estado estacionário III: oxidação catastrófica para uma liga que forma camada protetora³⁹.

Na exposição da liga ao meio oxidante, óxidos de todos os componentes da liga são formados. Com o crescimento rápido da camada, núcleos de óxidos mais estáveis se formam logo abaixo, crescendo lateralmente. Eventualmente, podem coalescer e formar uma camada contínua ou podem permanecer como precipitados na camada³⁹.

Geralmente, a taxa global de oxidação é governada pelo transporte de uma ou mais espécies através da camada. Este transporte de massa ocorre, primeiramente, por defeitos na estrutura da camada. A duração do estado estacionário de oxidação é o fator crítico na maioria das aplicações de ligas resistentes à oxidação³⁶.

Os mais importantes efeitos do estágio transiente são observados em sistemas onde mais de uma fase de óxido pode ser formada, e particularmente em ligas onde o estabelecimento de uma camada contínua de um óxido protetor de crescimento lento está envolvido³⁶.

Qualquer liga resistente à oxidação depende do período estacionário para a continuidade da proteção. Este não pode durar indefinidamente, uma vez que o

componente da liga preferencialmente oxidado tende a se esgotar na liga. Normalmente, o fim do estado estacionário ocorre antes do consumo total do componente preferencialmente oxidado por algum tipo de rompimento da camada de óxido³⁹.

Quando a camada formada é muito porosa ou quebradiça¹, não se forma uma barreira que impeça a difusão, resultando em uma oxidação que obedece à lei cinética linear⁵:

$$y = kt + A \quad (10)$$

Onde:

y = espessura do filme

t = tempo de exposição

A = espessura do filme quando t = 0

k = constante de proporcionalidade

O oxigênio está sempre disponível para reagir com uma superfície metálica não protegida. Porém, se a camada formada tem características protetoras, isto é, for pouco porosa e aderente ao substrato, a oxidação obedece à lei cinética parabólica e a oxidação passa a ser controlada pela difusão iônica¹.

$$y^2 = 2kt + A \quad (11)$$

Um metal ou liga é considerado passivo quando possui pelo menos um elemento em quantidade suficiente para formar uma barreira protetora de óxido, por um determinado tempo⁴¹. Esta formação deve, além de possuir uma energia livre de formação muito negativa, promover a formação de um óxido de alto ponto de fusão e baixos coeficientes de difusão, tanto para cátions quanto para ânions³⁸.

Muitas ligas para uso em temperaturas elevadas são à base de ferro, cobalto e níquel, uma vez que são elementos com pontos de fusão relativamente altos e podem ser trabalhados sem grandes dificuldades. Porém, os óxidos formados em atmosferas oxidantes não são suficientemente protetores para aplicações acima de 550°C⁴².

Pesquisas³⁷ mostram que as concentrações mais baixas de defeitos são obtidas nos óxidos SiO₂, Cr₂O₃ e Al₂O₃, que representam as camadas protetoras mais utilizadas. Assim, são observadas melhorias nas ligas resistentes à oxidação após adição de silício, cromo ou alumínio à sua composição. Estas camadas formadas devem ser praticamente isentas de poros, fissuras ou outros caminhos que facilitem a difusão. Além

disso, a camada deve ser aderente ao substrato mesmo quando ocorrem mudanças rápidas de temperatura.

3.3.3 Imperfeições da rede cristalina

Todos os materiais sólidos possuem inúmeras imperfeições na rede cristalina. O mais simples dos defeitos pontuais é a lacuna, um sítio vazio deixado por um átomo na rede cristalina. Nas substâncias iônicas os defeitos não aparecem sozinhos, isto é, a movimentação do cátion para um sítio intersticial deixa uma lacuna na rede cristalina. Este tipo de defeito é chamado de defeito de Frenkel. Outro tipo comum de defeito, chamado defeito de Schottky, ocorre quando um íon metálico e um ânion são removidos da rede cristalina, formando uma lacuna catiônica e uma aniônica e mantendo, desta forma, a neutralidade elétrica do sólido¹.

A camada de óxido, sendo um sólido iônico, tem seus íons metálicos e de oxigênio distribuídos regularmente pela rede cristalina e, freqüentemente, apresentam vazios, por onde os íons são capazes de se mover. Wagner⁵ supôs que a difusão fosse consideravelmente facilitada pelas imperfeições da rede cristalina do óxido e, em 1959, propôs que a oxidação de ligas difere da oxidação de metais puros devido a diferenças de afinidade dos componentes da liga pelo oxigênio e da mobilidade dos cátions através das fases da camada de óxido. Em muitos casos esta camada é formada por várias fases distintas³⁷.

3.3.4 Oxidação seletiva

A seleção de ligas para uso em altas temperaturas depende da resistência química e mecânica dessas ligas nas condições de uso, bem como da viabilidade econômica.

Quando ligas metálicas reagem com o oxigênio, o componente que reagirá será o que tiver maior afinidade pelo oxigênio. Se a velocidade de difusão deste íon metálico através do óxido for maior que a dos outros componentes, a reação com este íon prosseguirá estabelecendo-se, assim, uma oxidação seletiva⁵.

Sendo a reação genérica de uma liga AB com o oxigênio:

e sendo o elemento A mais reativo que B, tem-se que o elemento metálico A será oxidado a taxas maiores. Se o óxido mais estável AO se forma, a concentração de A na interface metal/óxido diminui com a diminuição do teor de A na liga³⁷. Desta forma, normalmente forma-se uma camada com regiões distintas, sendo a região mais externa rica no elemento base da liga e a região mais interna, rica no elemento seletivamente oxidado⁴³. Este fenômeno ocorre em ligas contendo cromo e alumínio, pois estes elementos possuem maior afinidade pelo oxigênio que o ferro³⁷. O mesmo se aplica a sistemas cuja atmosfera contém enxofre⁴³.

A resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia depende de sua concentração de cromo, sendo que a menor taxa de oxidação aparece em ligas com teores de cromo mínimo em torno de 20% em massa^{37,43}. Durante a utilização a temperaturas elevadas e em ambientes oxidantes, o cromo forma uma camada de óxido, constituído de Cr_2O_3 , a qual é muito estável³⁷, e proporciona resistência à oxidação na maioria das superligas e aços inoxidáveis empregados em altas temperaturas³⁸. Porém, suas propriedades protetoras são reduzidas em temperaturas superiores a 1000°C com grandes fluxos de oxidante, resultando na oxidação do Cr_2O_3 a CrO_3 ^{38, 44} ou, na presença de vapor d'água, na formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ambos voláteis³⁸.

A oxidação interna ocorre quando o oxigênio se difunde na liga e reage na interface metal/óxido, formando óxidos do elemento oxidado preferencialmente, sendo este mais estável do que os óxidos do metal-base. Este fenômeno é chamado de oxidação interna uma vez que o elemento oxidado preferencialmente difunde-se mais vagarosamente através da liga que o oxigênio³⁶.

Elementos reativos, como as terras-raras, têm sido adicionados às ligas a fim de melhorar as propriedades das camadas de Cr_2O_3 e diminuir a velocidade de oxidação das ligas⁴⁵.

3.4 Efeito dos elementos reativos sobre a oxidação

A resistência à oxidação de ligas estruturais em ambientes agressivos a temperaturas elevadas normalmente depende da formação de uma camada protetora de produtos de reação¹⁰ na superfície da liga⁴⁶, normalmente Cr_2O_3 ^{10,44,47} ou Al_2O_3 ^{10,47,48}. Vários trabalhos mostram que adições de elementos reativos como Y⁴⁰, Ce⁴⁷⁻⁴⁹, Hf^{47,48} e La⁴⁴ melhoram as propriedades de ligas formadoras de cromia e alumina^{11,50}. A adição de pequenas quantidades de elementos reativos, em torno de 1% em massa^{47,48}, na forma

elementar, como dispersão de óxidos^{4,49} ou ainda como revestimento na superfície da liga, promove o chamado efeito dos elementos reativos (EER)⁴⁶.

Segundo Whittle e Stringer⁵¹, os efeitos causados pela adição de elementos reativos, em sua forma metálica ou dispersão de seus óxidos, incluem a melhoria na oxidação seletiva de cromo ou alumínio, principalmente nos estágios iniciais de exposição, promovendo a formação de uma camada contínua de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 com pouca solitação de Cr ou Al da liga; a velocidade de crescimento da camada de Cr_2O_3 é consideravelmente reduzida e com isso há, também, uma diminuição das tensões de crescimento; o mecanismo de transporte é alterado de predominantemente catiônico para predominantemente aniônico, via contornos de grãos e outros caminhos preferenciais de difusão. Em ambientes oxidantes, a altas temperaturas, os elementos reativos promovem melhorias na adesão da camada de óxidos^{45,46,48,49,52}, diminuindo a ocorrência de escamação⁴⁴. Com isso, a velocidade global de oxidação^{44,45,47,48} diminui. Este efeito ocorre devido à afinidade destes elementos pelo oxigênio, promovendo a formação de óxidos termodinamicamente estáveis⁴⁶. Outra alteração causada pelos elementos reativos é a diminuição da taxa de crescimento de grãos⁵³, ocorrendo o refino dos mesmos, e a diminuição da densidade de discordâncias.

3.5 Aspectos gerais da sulfetação

Em muitos processos industriais estão presentes misturas complexas de gases oxidantes como CO/CO_2 , $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e H_2S , em temperaturas elevadas. É o caso de plantas petroquímicas, de refino de óleos e de gaseificação do carvão existentes, por exemplo, em usinas termoeletricas⁸. Todos os combustíveis fósseis contêm enxofre e, portanto, o problema da sulfetação pode aparecer em um grande número de equipamentos de conversão de energia, como caldeiras, turbinas, trocadores de calor, bem como nas plantas de processos químicos, no tratamento de substâncias químicas, como dissulfeto de carbono e mercaptanas⁵⁴.

No processo de gaseificação de carvão, a pressão parcial de oxigênio é muito baixa, em torno de 10^{-20} a 10^{-25} atm, enquanto que a pressão de enxofre é muito mais elevada, entre 10^{-6} e 10^{-9} atm, considerada esta uma atmosfera altamente sulfetante, pois o enxofre é extremamente agressivo a temperaturas elevadas, atacando, inclusive, metais nobres, como ouro e platina¹². A reação dos materiais metálicos com o enxofre, a temperaturas elevadas, é extremamente rápida, mais do que a reação com o oxigênio⁵⁴.

Ligas desenvolvidas para utilização em altas temperaturas e em atmosfera oxidante geralmente têm uma resistência muito pobre ante à sulfetação^{54, 55} e o desenvolvimento de novas ligas e revestimentos resistentes a estes meios agressivos representam um grande desafio tecnológico⁵⁴.

Na FIG.4 está apresentado um dos mecanismos propostos na literatura para a sulfetação da liga FeCr⁴⁰.

FIGURA 4- Mecanismo de sulfetação da liga FeCr proposto por Pillis⁴⁰.

Nesta figura está indicado que ocorre a difusão dos íons metálicos em direção à interface sulfeto/gás. A camada de produtos de reação formada apresenta em sua região mais externa formação de sulfeto de ferro e, na região mais interna, formação de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$. A difusão dos íons metálicos é mais acentuada que do enxofre sendo, portanto, a difusão predominantemente catiônica⁴⁰.

Narita e Smeltzer⁵⁶ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Fe-Cr contendo 26% em átomos de Cr, em atmosfera H_2/H_2S sob pressão parcial de enxofre variando de 10^4 a 10^{-6} Pa, na faixa de temperatura de 973 a 1173 K. Observaram que a pressão parcial de enxofre influencia a estrutura da camada formada. Para baixas pressões de enxofre foi observada uma única camada. Em pressões intermediárias são formadas duas subcamadas e a pressões maiores foram observadas três subcamadas. O crescimento dessas camadas, estudado através de marcadores de platina, ocorre por difusão dos íons metálicos através da camada de sulfeto.

O ataque por enxofre é muito mais severo que pelo oxigênio uma vez que a camada de sulfeto, geralmente, não possui propriedades protetoras⁵, porque os sulfetos são muito porosos e formam uma camada pouco aderente¹⁰. Os sulfetos têm baixa estabilidade termodinâmica e apresentam pontos de fusão mais baixos e grandes desvios de

estequiometria, quando comparados com seus óxidos correspondentes¹². Isto mostra que esta camada é altamente defeituosa, produzindo produtos de reação com características não protetoras na superfície⁵⁷. A seguir, na TAB.3, estão apresentados valores comparativos de energia livre de formação de óxidos e de sulfetos, respectivamente, mostrando a diferença de estabilidade entre estes compostos. Os desvios de estequiometria existentes entre óxidos e sulfetos estão apresentados na TAB.4.

TABELA3:Energia livre de alguns óxidos e sulfetos a 1123K
(kcal/g átomos de S ou O)⁵⁸.

Sulfetos	-ΔG_{1273K}	Óxido	-ΔG_{1273K}
FeS	21,9	FeO	45,0
NiS	15,4	NiO	32,0
CoS	17,0	CoO	37,5
Cr ₂ S ₃	34,9	Cr ₂ O ₃	66,5
MnS	46,5	MnO	77,5
MoS ₂	18,5	MoO ₂	47,0
TiS	44,0	TiO	98,5
TiS ₂	31,3	TiO ₂	88,5
NbS ₂	32,1	NbO	75,8
Al ₂ S ₃	49,3	Al ₂ O ₃	105,0

TABELA4:Desvio de estequiometria de alguns sulfetos e óxidos⁴⁰.

Sulfeto	Temperatura (°C)	Desvio	Óxido	Temperatura (°C)	Desvio
Cu _{1,75} S	650	-0,250	Cu _{1,997} O	1000	-0,003
Ni _{0,92} S	700	-0,080	Ni _{0,9999} O	1000	-0,0001
Co _{0,85} S	720	-0,150	Co _{0,99} O	1000	-0,010
Fe _{0,80} S	800	-0,200	Fe _{0,89} O	800	-0,110
Cr _{2,08} S ₃	700	0,080	Cr _{1,999} O ₃	600	-0,001
Al _{2,01} S ₃	950	0,010	Al _{2,0001} O ₃	1000	0,0001

Na TAB.5 estão apresentados os valores de ponto de fusão de alguns sulfetos e óxidos.

TABELA5:Ponto de fusão de alguns sulfetos e óxidos⁵⁸.

Sulfeto	PF (K)	Óxido	PF (K)
Y ₂ S ₃	1873	Y ₂ O ₃	2683
CrS	1823	Cr ₂ O ₃	2607
MoS ₂	1431	MoO ₂	2200
MnS	1598	MnO	2058
FeS	1468	FeO	1697
CoS	1373	CoO	2083
Al ₂ S ₃	1373	Al ₂ O ₃	2319
NiS	1083	NiO	2230

Segundo Strafford e Datta⁴³, para o desenvolvimento de ligas resistentes à sulfetação, o ponto de fusão do elemento seletivamente sulfetado é um fator de grande importância, uma vez que quanto menor for o ponto de fusão em relação à temperatura de trabalho da liga, maior será a taxa de mobilidade iônica e, portanto, maior a velocidade de sulfetação.

Na TAB.6 estão apresentados valores dos coeficientes de autodifusão de metais em sulfetos e óxidos, mostrando que o transporte de matéria pode ser muito mais rápido através de uma camada de sulfetos do que em óxidos.

TABELA6: Coeficientes de autodifusão de cátions, D_{Me}, em alguns sulfetos e óxidos⁴³.

Sulfeto	Temperatura (°C)	D _{Me} (cm ² .s ⁻¹)	Óxido	Temperatura (°C)	D _{Me} (cm ² .s ⁻¹)
Cu _{2-x} S	650	5,15x10 ⁻⁵	Cu _{2-x} O	1000	1,7x10 ⁻⁸
Co _{1-x} S	720	7,0x10 ⁻⁷	Co _{1-x} O	1000	1,9x10 ⁻⁹
Ni _{1-x} S	800	1,4x10 ⁻⁸	Ni _{1-x} O	1000	1,0x10 ⁻¹¹
Cr ₂ S ₃	1000	1,0x10 ⁻⁷	Cr ₂ O ₃	1000	1,0x10 ⁻¹²
Fe _{1-x} S	800	3,5x10 ⁻⁷	Fe _{1-x} O	800	1,3x10 ⁻⁸
Al ₂ S ₃	600	1,0x10 ⁻¹³	Al ₂ O ₃	1000	1,0x10 ⁻¹⁵
NbS ₂	800	1,6x10 ⁻¹²	-	-	-

O estudo da sulfetação é complexo por haver um número muito maior de sulfetos de metais de transição do que dos óxidos correspondentes⁹.

Na sulfetação, assim como na oxidação, ocorre o ataque seletivo ao elemento que forma o produto de reação mais estável termodinamicamente, levando à formação de uma camada composta por regiões distintas, com o aparecimento do sulfeto do metal-base

na parte mais externa da camada e do sulfeto do elemento da liga-base na parte mais interna⁴³, como mostram os trabalhos abaixo.

Mrowec et al.⁵⁹ estudaram a estrutura dos sulfetos formados em ligas Fe-Cr, de composições variadas, em temperaturas de 700 a 1000°C e observaram a formação de camadas diferentes para ligas de baixo, intermediário e alto teor em cromo. Para baixos teores, < 4%Cr, há a tendência à difusão do ferro para o meio externo, formando principalmente sulfeto de ferro de estequiometria Fe_{1-x}S . Para teores entre 4 e 40% de cromo a camada formada apresenta na parte mais externa a formação de somente Fe_{1-x}S , enquanto que a parte mais próxima ao substrato possui grãos refinados e uma estrutura porosa composta por Fe_{1-x}S e pelo sulfeto misto FeCr_2S_4 . A formação deste sulfo-espinélio ocorre no interior da camada de sulfeto criando uma barreira, diminuindo a velocidade de crescimento da camada e sua concentração é proporcional ao teor de cromo na liga. Em ligas ricas em cromo, >40%, há a formação de uma solução sólida de FeS em Cr_2S_3 , onde ocorre a substituição de íons Cr^{3+} , difundidos preferencialmente, por íons Fe^{2+} , diminuindo a concentração de lacunas e, portanto, diminuindo a velocidade de crescimento da camada, melhorando suas propriedades protetoras.

Whittle et al.⁶⁰ estudaram o efeito da concentração de cromo no comportamento de sulfetação da liga Co-Cr em atmosfera $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ sob pressão parcial de enxofre de 15 torr ($\sim 2,04 \times 10^3$ Pa), na composição $\text{H}_2/65\%\text{H}_2\text{S}$ a 1000°C e $\text{H}_2/85\%\text{H}_2\text{S}$ a 800°C. Observaram que teores mais altos de cromo melhoram a resistência à sulfetação, diminuindo a taxa de reação nas duas temperaturas estudadas. A parte mais externa da camada é formada por sulfeto de cobalto e a região mais interna, na interface metal/sulfeto, é formada por uma solução sólida de sulfetos de cobalto e cromo. A etapa controladora da velocidade é a difusão dos íons metálicos através da solução sólida de sulfetos.

Mrowec et al.⁶¹ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Ni-Cr contendo teores de cromo variando de 0,11 a 82% em massa em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 1 atm, na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Observaram que a etapa controladora da velocidade de reação é a difusão dos reagentes pela camada. Para teores de cromo abaixo de 2%, a difusão de íons de Ni ocorre através de lacunas catiônicas no Ni_{1-x}S , enquanto que para teores acima de 40%, a difusão é de íons de Cr através das lacunas catiônicas do Cr_2S_3 , em direção ao meio externo. Para teores intermediários, ocorre difusão simultânea dos íons metálicos e de enxofre, em sentidos opostos. A camada formada nas ligas contendo mais de 40% de cromo apresentou melhores propriedades protetoras que o cromo puro.

3.5.1 O efeito das terras-raras sobre a resistência à sulfetação

Os mesmos princípios abordados no item 3.4 podem ser aplicados para ligas resistentes ao ataque por enxofre utilizadas em altas temperaturas, obtidas através de modificações em sua composição química¹², adicionando-se elementos de liga, como o ítrio, que diminui a taxa de sulfetação em 1 ordem de grandeza¹⁰. A adição de ítrio promove o crescimento mais lento de sulfetos de cromo e alumínio, e reduz consideravelmente a taxa de sulfetação das ligas Fe-Cr e FeCrAl em misturas gasosas de H_2/H_2S ⁴⁷.

Estudos sobre a resistência à sulfetação de ligas foram realizadas por Niu e seus colaboradores^{49,62,63} utilizando, além de Y e Ce puros, ligas Fe-Y, com 15 e 30% de Y em massa; Co-15Y e Fe-Ce, com 15 e 30% de Ce em massa, em atmosfera H_2/H_2S com pressões parciais de enxofre entre 10^{-7} e 10^{-8} atm, na faixa de temperaturas de 600 a 800°C. Em todos os casos foi observada melhoria na resistência à sulfetação, com diminuição da velocidade de reação. A camada formada é constituída, na parte externa, unicamente pelo sulfeto do metal-base da liga e a região interna é formada por uma mistura dos sulfetos do metal-base e do elemento reativo. A interface metal/produto de reação é não plana, com estrutura de sulfetação interna.

Um mecanismo de sulfetação da liga Fe-Cr com adição de Y está mostrado na FIG.5, mostrando o efeito da adição de terras-raras⁴⁰.

FIGURA 5 - Mecanismo de sulfetação da liga FeCrY proposto por Pillis⁴⁰.

Neste esquema observa-se a segregação do Y^{3+} para os contornos de grão, bloqueando a difusão de íons metálicos por este caminho, modificando a cinética difusional de predominantemente catiônica para predominantemente aniônica, com a difusão do enxofre através da camada de produtos de reação. Desta forma, a velocidade de crescimento da camada torna-se menor. Há a formação de sulfeto de ferro na região mais externa da camada e formação de uma camada contínua de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$, com a estrutura de sulfetação interna⁴⁰.

3.6 Tensões na camada de óxido/sulfeto

Tensões geradas em uma camada de óxido podem causar a quebra e a escamação da camada, afetando diretamente a continuidade da proteção. A origem das tensões não é completamente compreendida, mas sabe-se que é fortemente afetada pelas estruturas cristalinas, pelos volumes do óxido e do metal consumido e pelo mecanismo de crescimento do óxido. Existem dois principais tipos de tensão em camadas: as tensões de crescimento, desenvolvidas durante o processo oxidativo, e as tensões térmicas, que se desenvolvem devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do óxido e do substrato metálico⁶⁴.

3.6.1 Tensões de crescimento

A magnitude das tensões pode ser grande o suficiente para causar deformações na superfície do metal, resultando muitas vezes em fratura, ocorrendo geralmente em bordas e cantos vivos⁶⁵. Óxidos policristalinos desenvolvem tensões ao longo dos contornos de grão devido a diferenças de orientação durante o crescimento. A presença de impurezas e a formação de uma segunda fase de óxido aumentam a tensão durante o processo de oxidação. Com a continuidade do processo, a camada torna-se mais espessa, com a predominância de grãos que crescem segundo uma orientação preferencial, às custas dos grãos vizinhos³⁶. Estas tensões poder ter diversas causas, porém as mais significativas são:

3.6.1.1 Diferença volumétrica entre o óxido/sulfeto e seu metal de origem

A geração de tensões na camada ocorre porque o volume específico do óxido não é igual ao do metal consumido para formá-lo. Assim, quando um óxido se forma, seu volume muda e pode ser expresso pela razão Pilling-Bedworth (RPB)⁶⁴.

$$RPB = \frac{V_{\text{óxido}}}{V_{\text{metal}}} \quad (12)$$

Se a $RPB < 1$, como ocorre com os metais alcalino e alcalino-terrosos, o óxido não oferece uma barreira protetora. Há a formação de poros ou fissuras devido a tensões mecânicas, não evitando a penetração do gás até a superfície metálica.

Se a $RPB > 1$, há a formação de uma camada protetora, formando uma barreira física entre o metal e o gás, sendo a continuidade da reação controlada por difusão.

Porém, se a RPB for > 2 , há grande tensão de compressão, podendo resultar na escamação do óxido³⁶. Quanto maior for a distância da RPB de 1, maior será a tensão⁶⁴.

A TAB.7 mostra as razões volumétricas entre alguns óxidos e sulfetos em relação ao seu metal de origem.

TABELA7: Razão volumétrica de alguns metais e seus óxidos e sulfetos⁴⁰.

Metal	Vóx/Vmetal	Vsulf/Vmetal	
Al	1,28	2,6	Al ₂ S ₃
Co	1,99	2,37	Co ₉ S ₈
Cr	1,99	2,50	Cr ₂ S ₃
Fe	1,77	2,50	FeS
Ni	1,52	2,50	NiS
Mo	3,40	3,54	MoS ₂
Nb	2,61	-	-
Ta	2,33	2,42	TaS ₂
Ti	1,95	1,11	TiS ₂

Normalmente, o valor de RPB para sulfetos é muito maior que 1 tendo, muitas vezes, valores maiores que seus óxidos correspondentes. Uma exceção a esta razão ocorre com o sulfeto de titânio, como mostrado na TAB.7.

A razão Pilling-Bedworth deve ser usada somente como um guia geral na compreensão das tensões formadas durante o crescimento da camada⁴³. Além disso, segundo Xu⁶⁴, não há relação direta entre a RPB e o nível de tensão na camada, o que significa que os mecanismos de geração e alívio de tensões são muito complexos.

3.6.1.2 Variação da composição

Durante o processo de oxidação há o consumo de componentes da liga em velocidades diferentes, dependendo de sua difusividade⁴². Portanto, há uma variação na composição da liga, levando à geração de tensões. A oxidação interna pode introduzir tensões compressivas no substrato e tensões de tração na camada de produtos de reação⁶⁶.

3.6.1.3 Defeitos pontuais

Em óxidos que crescem por difusão catiônica, as lacunas são criadas na interface óxido/gás e se deslocam através da camada no sentido contrário à difusão dos cátions. As lacunas tendem a coalescer na interface metal/óxido ou dentro do metal, dependendo do sistema e ocorrem em caminhos preferenciais, como contornos de grãos e linhas de discordância. A coalescência de lacunas pode causar isolamento da camada devido a vazios formados, reduzindo a aderência da camada. Quando estes vazios são somente parciais, há a diminuição da velocidade de oxidação pela diminuição da área disponível para a difusão³⁶.

3.6.1.4 Geometria da amostra

A geometria da amostra influencia, também, na criação adicional de tensões de crescimento³⁶, sendo que as falhas iniciam-se nas bordas. Irregularidades na superfície do substrato alteram a área de contato entre o substrato e a camada, aumentando a tensão do sistema⁴².

3.6.2 Tensões térmicas

Uma causa comum de falha em óxidos protetores é a tensão criada pelo resfriamento e que ocorre devido a diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos óxidos e do metal de origem, causando tensões de compressão⁴².

As camadas de Cr_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 , embora sejam protetoras, são suscetíveis à escamação, particularmente em ciclagem térmica.

3.7 Sulfetação de metais refratários

Metais refratários são elementos que possuem altos pontos de fusão, acima de 1800°C , utilizados principalmente em aplicações para temperaturas elevadas. Na TAB.8 estão apresentados os pontos de fusão dos metais refratários, bem como de alguns outros metais de uso corrente.

TABELA8: Pontos de fusão de metais refratários e metais de transição comuns⁶⁷.

Metais refratários	P.F. (°C)	Metais comuns	P.F. (°C)
V	1915	Fe	1535
Nb	2468	Co	1495
Mo	2620	Ni	1455
Ta	2980	Cr	1900
W	3380	Al	660

Nas últimas décadas tem-se estudado o comportamento de sulfetação de ligas contendo metais refratários, uma vez que estes elementos conferem uma maior proteção às ligas, estendendo sua vida útil¹². O controle da sulfetação pode ser conseguido pela incorporação de elementos que formem sulfetos de alto ponto de fusão (sulfetos refratários), formados por certos metais refratários, como o Nb e o Mo, e semi-refratários, como V, Zr, Hf e Ti, cujos produtos de reação formam uma barreira protetora⁶⁸. A diferença entre a sulfetação de metais comuns e de metais refratários reside na difusão predominantemente catiônica dos primeiros e predominantemente aniônica para os segundos¹².

Estudos mostram que a velocidade de sulfetação de metais refratários, como molibdênio e nióbio, é muito próxima da taxa de oxidação de ligas formadoras de cromia^{12, 54,68,69}, como mostrado na TAB.9.

Embora o comportamento de alguns elementos refratários ante a oxidação seja muito pobre, é sugerido que sua aplicação ocorra em ambientes com baixa pressão de oxigênio e alta pressão de enxofre, como em plantas de produção de gás natural sintético⁵⁵.

A velocidade de corrosão dos elementos Ti, V, Nb, Mo e W em atmosferas de H₂/H₂S é baixa, muitas ordens de grandeza inferiores à dos materiais comuns de engenharia, como o Fe, Co e Ni, como mostrado na TAB.9. Estes resultados mostram que a incorporação de alguns destes metais refratários como elementos de liga ou revestimentos, promovem uma maior resistência ao ataque por enxofre no sistema M-Cr, onde M = Fe, Co ou Ni⁷⁰.

TABELA9: Comparação entre constantes de oxidação e sulfetação de alguns metais^{13,54}.

Metal	Sulfetação		P_{S_2} (Pa)	Oxidação	
	Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Temperatura (K)		Kp ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Temperatura (K)
Al	$\sim 10^{-12}$	673	10^5	$1,0 \times 10^{-14}$	1273
Ti	$4,5 \times 10^{-12}$	1023	10^{-1}	$3,3 \times 10^{-10}$	1073
Zr	$2,7 \times 10^{-12}$	1023	10^{-1}	$6,6 \times 10^{-11}$	1073
Hf	$7,4 \times 10^{-12}$	1023	10^{-1}	$3,3 \times 10^{-11}$	1073
V	$2,3 \times 10^{-10}$	1023	10^{-1}	Linear	-
Nb	$8,2 \times 10^{-13}$	1023	10^{-1}	Linear	-
Cr	$1,9 \times 10^{-8}$	1023	10^{-1}	$1,0 \times 10^{-13}$	1073
Mo	$1,6 \times 10^{-12}$	1023	10^{-1}	Linear	-
W	$\sim 10^{-19}$	1023	10^{-1}	Linear	-
Fe	$2,0 \times 10^{-7}$	1073	10^5	$5,5 \times 10^{-8}$	1073
Ni	$1,6 \times 10^{-6}$	913	10^5	$9,1 \times 10^{-11}$	1273
Co	$6,7 \times 10^{-6}$	1073	10^5	$1,3 \times 10^{-8}$	1173

Onde:

Kp é a constante de velocidade parabólica

P_{S_2} é a pressão parcial de enxofre no meio

Strafford et al.⁷⁰ estudaram o comportamento de sulfetação de liga do tipo Co-Cr-3,5Al-1Y com adições de 1,5% em massa de Ti, Hf, Nb ou Mo e 5 e 10% em massa de V, Nb, Mo ou W, em atmosfera de $H_2/H_2O/H_2S$ com pressão parcial de oxigênio da ordem de 10^{-18} Pa e pressão parcial de enxofre da ordem de 10^{-1} Pa, à temperatura de 750°C. Observaram que a adição de metais refratários melhora o comportamento da liga, principalmente por tempos prolongados de sulfetação.

Segundo Strafford⁷⁰, as propriedades ideais para a formação de uma camada de sulfeto do tipo XS, em que X = Mo, Nb, W devem ser: uma alta estabilidade termodinâmica, baixa velocidade de crescimento, alto ponto de fusão e baixo volume molecular, quando comparadas com a camada de produtos de reação formadas sobre metais de transição comuns.

Segundo Strafford e Datta⁴³, sob condições de baixa pressão de oxigênio e altas pressões de enxofre, a adição de alguns elementos dos grupos V e VI da Tabela Periódica, os metais refratários, melhora o desempenho de ligas do tipo M-Cr-Al-Y-X, onde M = Fe, Co, Ni e X = Mo, Ta, Nb, V.

Habazaki et al.⁷¹ estudaram o comportamento de sulfetação de uma liga amorfa de alumínio contendo 46% em peso de Mo, depositada sobre quartzo via “magnetron sputtering”, em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 1×10^{-3} Pa à temperatura de 1073K. Observaram que o processo difusional é predominantemente aniônico, com formação de camada por regiões distintas contendo somente alumínio na parte mais externa da camada e uma mistura de alumínio e molibdênio na parte mais interna.

Hon-yashiki et al.⁷² estudaram o comportamento de sulfetação da liga Al-Nb-Mo, contendo 11; 14; 25 e 33% em massa de Nb e 15; 19; 24 e 35% em massa de Mo, em atmosfera de He-S₂, sob pressão parcial de enxofre de 1×10^{-3} Pa na faixa de temperatura de 1073 a 1273K. Observaram que a camada de sulfeto é formada por uma região mais externa composta por Al₂S₃, uma camada intermediária composta por NbS₂ e uma camada mais interna composta por uma mistura de MoS₂ e Nb₃S₄. A resistência à sulfetação da liga aumenta com o aumento do teor de Nb.

Mitsui et al.⁷³ estudaram o comportamento de sulfetação de ligas Al-Ta, Al-Nb, Al-Mo e Al-W depositadas sobre quartzo por “magnetron sputtering”. A atmosfera utilizada para ensaio de sulfetação foi He-S₂, sob pressão parcial de enxofre de 10^3 Pa. A faixa de temperaturas estudada foi de 973 a 1273 K. Observaram que em todas as ligas houve a formação de uma camada com diversas regiões, com a formação de sulfeto de alumínio na região externa e sulfetos dos metais refratários na região interna. Maior resistência foi obtida com a adição de Nb e Ta.

Strafford et al.⁷⁴ estudaram o comportamento de sulfetação de cromo puro e da liga Cr-Mo contendo teores de molibdênio entre 0,01 a 1,0% em massa em atmosfera H₂/H₂S com pressão parcial de enxofre de 0,8 torr ($\sim 1,08 \times 10^2$ Pa), na faixa de temperatura de 850 a 1000°C. Observaram que a incorporação do Mo produz melhoria na resistência à sulfetação, diminuindo a velocidade de reação pela formação de sulfeto de molibdênio dissolvido em sulfeto de cromo, formando uma barreira à difusão dos reagentes.

Carter et al.⁶⁸ estudaram o comportamento de sulfetação de liga Fe-Mo contendo 10, 20, 30 e 40% em massa de molibdênio, em atmosfera de vapor de enxofre com pressão parcial de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Observaram que em todas as temperaturas estudadas a adição de Mo resultou em melhorias na cinética de sulfetação, principalmente com maiores teores do elemento de liga. Não foi detectada presença de Mo na região mais externa da camada de sulfeto, estando este elemento presente somente na região mais interna, o que indica que este não é solúvel em FeS. A camada mais interna é constituída de MoS₂ e FeS, sem a formação do sulfeto misto de Mo

e Fe. A platina, usada como elemento marcador, revelou que a formação do FeS ocorre pela difusão do ferro em direção ao meio oxidante e a formação do MoS₂, pela difusão do enxofre para o interior da liga.

Chen e Douglass⁷⁵ estudaram o efeito da adição de Mo sobre o comportamento de sulfetação do Ni, em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 550-800°C. As adições de molibdênio foram de 10, 20, 30 e 40% em massa. Observaram que a velocidade de sulfetação diminui com o aumento do teor de Mo na liga, devido à formação de uma fase intermetálica rica em molibdênio. A camada de produtos de reação não apresenta características de sulfetação interna e possui duas regiões, sendo a mais externa constituída de sulfeto de níquel, formado pela difusão do Ni em direção à interface sulfeto/gás, e a região mais interna constituída por MoS₂, formado pela difusão do enxofre para o interior da liga.

Ito et al.⁷⁶ estudaram o comportamento de sulfetação de ligas Cr-Nb contendo 43, 50 e 65% atômica de Nb, e Cr-Mo contendo 47, 65 e 75% atômica de Mo, depositados sobre quartzo via “magnetron sputtering”. A atmosfera utilizada nos ensaios de sulfetação foi He-S₂ e a pressão parcial de enxofre foi de 10³ Pa. Os ensaios foram efetuados na faixa de temperatura de 973 a 1273 K. Observaram que a adição de metais refratários melhora a resistência à sulfetação, reduzindo em duas ordens de grandeza a velocidade de sulfetação em relação ao cromo puro, com melhores resultados para maiores teores de Nb na liga. Para o Mo não foram observadas melhorias com o aumento do teor deste elemento na liga. A camada formada nas duas ligas é constituída de duas regiões, sendo a mais externa formada por sulfeto de cromo e a mais interna formada por sulfeto do metal refratário. A etapa controladora do processo é a difusão dos íons através da camada de sulfeto. Para a liga Cr-Nb ocorre difusão de cromo e de nióbio para a interface sulfeto/gás, e para a liga Cr-Mo, difusão do cromo para a interface sulfeto/gás. A formação do MoS₂ ocorre por difusão do enxofre para o interior da liga.

Strafford e Hampton⁷⁷ estudaram o comportamento de sulfetação de ligas à base de cromo contendo adições de Ta, Mo, Zr, Y ou V, liga Cr-Ta, Ti, Si e cromo puro, em atmosfera contendo H₂/30% H₂S sob pressão parcial de enxofre de 0,8 torr (~1,08x10²Pa) à temperatura de 1000°C. Observaram que a adição de elementos de terras raras e de metais refratários diminui a velocidade de sulfetação da liga. A adição de vanádio melhorou a resistência da liga, tendo melhor desempenho comparado à adição dos outros elementos. Em todas as ligas estudadas houve a formação de uma camada constituída por diversas regiões, com enriquecimento do elemento de liga na interface metal/sulfeto.

Mitsui et al.⁷⁸ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Al-Ta contendo 33; 47; 64 e 80% em massa de Ta, depositados sobre uma placa de tântalo e quartzo via “magnetron sputtering”. A atmosfera utilizada para o ensaio de sulfetação foi He-S₂, e a pressão parcial de enxofre era de 10² a 10⁴ Pa. Os testes foram realizados na faixa de temperatura de 1073 a 1273 K. Os autores observaram que maiores teores de tântalo melhoraram a resistência à sulfetação, formando uma camada com diversas composições, rica em sulfeto de alumínio na região mais externa e formação de camada rica em sulfeto de tântalo na interface metal/sulfeto. Maiores teores de Ta melhoraram a resistência à oxidação.

3.8 Sulfetação do Nióbio

3.8.1 Sulfetação de nióbio metálico e de ligas contendo nióbio

A resistência à sulfetação do nióbio resulta de uma baixa concentração ou baixa mobilidade de defeitos^{12,14} e depende da composição da liga e do ambiente ao qual está exposto. Em atmosfera H₂/H₂S a presença do hidrogênio no meio tem influência na concentração e mobilidade de defeitos nos sulfetos de nióbio, não sendo visto em sulfetos de metais de transição comuns devido à grande concentração de defeitos existentes¹².

Grzesik¹⁴ e Grzesik et al.⁷⁹ mostraram estudos sobre o comportamento de sulfetação do nióbio, em atmosfera H₂/H₂S na faixa de temperatura de 973 a 1273 K, sob pressão parcial de enxofre na faixa de 10⁻⁴ a 5 Pa. Foi observado que, embora o sulfeto de nióbio, cuja fórmula é representada por Nb_{1+x}S₂, possua grandes desvios de estequiometria, sua baixa velocidade de sulfetação deve-se a uma baixa mobilidade de defeitos pontuais.

Niu et al.⁸⁰ estudaram o comportamento de oxidação/sulfetação de nióbio metálico em atmosferas de H₂/H₂S, H₂/CO₂ e H₂/H₂S/CO₂, sob pressão parcial de enxofre da ordem de 10⁻⁸ atm e pressão parcial de oxigênio variando de 10⁻²⁴ a 10⁻²⁰ Pa na faixa de temperatura de 600 a 800°C. Observaram que em atmosferas com baixas pressões de oxigênio há a formação de um óxido protetor, NbO ou NbO₂. Para pressões maiores há a formação de Nb₂O₅, um óxido que não possui características protetoras em temperaturas elevadas, levando à oxidação catastrófica. Em atmosfera com alta pressão de enxofre o Nb mostrou boa resistência, mesmo em temperaturas mais baixas. Em atmosferas oxidante/sulfetante seu comportamento é similar ao observado nas atmosferas puramente oxidante ou puramente sulfetante.

Strafford e Bird⁵⁵ estudaram o comportamento de sulfetação do nióbio metálico em atmosfera $H_2/25\%H_2S$ sob pressão parcial de enxofre na faixa de $9,0 \times 10^{-6}$ a $3,1 \times 10^{-4}$ Pa, na faixa de temperatura de 750 a 950°C. Observaram que o nióbio forma uma camada de sulfeto com características protetoras nestas condições, seguindo a lei parabólica, com constantes de sulfetação na ordem de 10^{-13} e $10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ a 750 e 950°C, respectivamente.

Du et al.⁸¹ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Fe-Co-Cr-Al-Y com adição dos metais refratários V e Nb, com composições variando entre 10 e 15% em massa para o V, 5 e 10% para o nióbio e 20 e 50% para o Fe, em atmosfera $H_2/H_2O/H_2S$ com pressão parcial de oxigênio da ordem de 10^{-18} Pa e pressão parcial de enxofre da ordem de 10^{-1} Pa, na temperatura de 750°C. Os resultados indicaram que maiores teores de metais refratários proporcionaram uma melhor resistência à sulfetação, formando uma camada composta por diversas regiões, tendo na parte mais próxima da interface sulfeto/gás maior teor de sulfetos de ferro, cobalto e cromo, enquanto que a região interna é constituída de sulfetos de cromo, vanádio e nióbio. O alumínio foi acumulado na interface entre as regiões interna e externa da camada. Os autores não discutem o efeito do ítrio.

Gleeson et al.⁸² estudaram o comportamento de sulfetação da liga Co-Nb, contendo 10; 20; 25 e 30% em peso de nióbio, em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 600 a 800°C. Observaram que, embora a velocidade de sulfetação do nióbio seja muito mais baixa que a do cobalto, seu uso como elemento de liga não oferece grande benefício, uma vez que a velocidade de autodifusão do cobalto é maior que do nióbio e assim, não houve formação de uma camada contínua de sulfeto de nióbio na região mais externa da camada. O NbS_2 permanece na interface metal/sulfeto.

Niu et al.⁸³ estudaram o comportamento de sulfetação e oxidação de ligas Co-Nb contendo 15 e 30% em massa de Nb, em atmosfera mista $H_2/H_2S/CO_2$, contendo 1,52; 0,12 e 0,51% em massa de H_2S e 54,35; 79,36 e 12,98% em massa de CO_2 , sob pressão parcial de enxofre 10^{-8} Pa e pressão parcial de oxigênio de 10^{-7} Pa a 600°C e 10^{-20} Pa a 800°C. Observaram que um maior teor de nióbio na liga promoveu melhor resistência à sulfetação. Houve diminuição da velocidade de reação, porém, não houve a formação de uma camada contínua de sulfeto de nióbio. Com isso, a velocidade de sulfetação da liga contendo nióbio é superior à velocidade de sulfetação do nióbio puro. A camada é constituída, em sua parte externa, somente por sulfeto de cobalto, enquanto que a região

interna é formada por sulfeto de cobalto, óxido de nióbio e sulfeto misto de nióbio e cobalto.

Chen et al.⁸⁴ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Ni-Nb contendo 10; 20; 30; 34 e 40% em massa de Nb, em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 550 a 700°C. Foi observado que a velocidade de sulfetação diminui com o aumento do teor de Nb na liga. A camada de sulfeto é formada, em sua parte mais externa, por sulfetos de níquel, que se formam por difusão do níquel para a interface sulfeto/gás, enquanto a parte mais interna é constituída de NbS₂ e sulfeto misto NiNb₃S₆, formado pela difusão do enxofre para o interior da liga. Não foi formada uma camada contínua devido, provavelmente, à reação do dissulfeto de nióbio com o sulfeto de níquel, formando um composto não protetor.

Wang et al.⁸⁵ estudaram o comportamento de sulfetação da liga Fe-Nb contendo 10, 20 e 30% em massa de Nb, em atmosfera de vapor de enxofre sob pressão de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Observaram que a velocidade de sulfetação diminui com o aumento do teor de Nb na liga. A etapa controladora da velocidade é a difusão do Fe para interface sulfeto/gás e do enxofre para o interior da liga através da camada de produtos de reação. A camada é constituída por duas regiões, sendo a mais externa formada por FeS, e a região mais interna constituída por NbS₂ e pelo sulfeto misto FeNb₂S₄. Não foi detectado Nb na região externa da camada.

3.8.2 Sulfetação de filmes de nióbio e suas ligas

Grzesik et al.⁸⁶ estudaram o comportamento de sulfetação de nióbio metálico e da liga Nb-Al, com teor de alumínio variando de 0,6 a 44% em átomos de Al, depositados sobre quartzo via “magnetron sputtering”. A atmosfera utilizada foi He-S₂e a pressão parcial de enxofre foi de 0,01 atm, na faixa de temperatura de 1073 a 1273. Observaram que a velocidade de sulfetação nos revestimentos com teor de Al acima de 5% é menor que a do Nb puro. A cinética seguiu uma lei parabólica, controlada por difusão. A camada apresentou duas regiões distintas, sendo a parte externa constituída de sulfeto de alumínio e a parte interna constituída de uma camada contínua de dissulfeto de nióbio. Mesmo com a presença de somente traços de oxigênio houve a formação de Nb₂O₅ e AlNbO₄ para as ligas Nb-(0,6-5)Al e Nb-15,2Al respectivamente.

Lee⁸⁷ estudou o comportamento de sulfetação da liga Nb-38Al-4Si, em porcentagem atômica, depositada via “magnetron-sputtering” sobre o aço inoxidável AISI 304 e Ti. Foi utilizado vapor de enxofre, na pressão de 0,1 atm, na faixa de temperatura de

700 a 900°C. Observou que a liga apresentou boa resistência à sulfetação. A camada de produtos de sulfetação apresentou duas regiões distintas, sendo a parte externa constituída de Al_2S_3 , sem características protetoras, e a parte interna, constituída de NbS_2 , formando uma barreira protetora.

Du et al.⁸⁸ estudaram o comportamento de oxidação/sulfetação de um filme de Nb depositado sobre Ti e sobre a liga Ti-6Al-4V via “magnetron sputtering”. A atmosfera utilizada no ensaio foi $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ sob pressão parcial de enxofre de 10^{-1} Pa e pressão de oxigênio de 10^{-18} Pa na temperatura de 750°C. Observaram que a resistência foi melhorada com a deposição do filme de nióbio, com formação de camada de produtos de reação com regiões distintas. No ensaio com Ti revestido com Nb houve a formação de TiS_2 , na parte externa da camada e TiO_2 na parte interna. Para a liga Ti-6Al-4V, a camada possuía muitas regiões diferentes, sendo parte interna da camada, próxima à interface metal/óxido, composta por Al_2S_3 e TiS_2 , seguida de TiO_2 . A região intermediária é composta por Nb_{1-x}S e TiO_2 , NbO_2 e Nb_2O_5 . A parte externa é composta por TiO_2 . V_2S_3 foi encontrado na interface da região intermediária/região mais externa. O filme de nióbio serviu como uma barreira à difusão dos elementos porém, com tempos de exposição mais longos a camada foi consumida, comprometendo o efeito protetor conferido pelo nióbio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substratos

Foram utilizadas ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-1Y (% em massa) para a realização de ensaios de sulfetação e posterior análise de ganho de massa, caracterização microestrutural e análise morfológica dos produtos de reação. Foi utilizado, ainda, substrato de silício (100) polido para deposição de filme de nióbio para medidas de espessura do filme.

As ligas FeCr e FeCrY, de pureza comercial, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. A composição química dessas ligas foi obtida por fluorescência de raios-X e está apresentada na TAB.10. Os lingotes foram forjados a 980°C, resultando numa redução de aproximadamente 60% na secção transversal³⁷.

TABELA 10: Composição química das ligas³⁷.

Ligas	Elementos (% em massa)		
	Cr	Y	Fe
FeCr	19,74	-	Balanço
FeCrY	20,05	0,69	Balanço

As amostras foram cortadas nas dimensões 10 mm de comprimento, 10 mm de largura e 3 mm de espessura. O acabamento superficial foi feito em lixadeira com conjunto de lixas d'água de carbeto de silício (SiC) até granulometria 600. As amostras foram lavadas com água deionizada e desengraxadas com acetona. A pesagem foi realizada em balança analítica.

4.1.1 Caracterização microestrutural dos substratos

As amostras de ambas as ligas foram cortadas e embutidas em resina. O acabamento superficial foi feito em lixas d'água de carbeto de silício até grana 600, com polimento subsequente em pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm. O ataque utilizado para revelação da microestrutura consistiu de 85 mL de etanol, 5 mL de HNO₃ e 10 mL de HCl.

Estão apresentados abaixo os resultados da caracterização das diversas ligas utilizadas neste trabalho, após forjamento a 980°C, as quais, posteriormente, foram recobertas por nióbio e submetidas a ensaios de sulfetação³⁷.

FIGURA 6 –Microestrutura das ligas após forjamento. (a) micrografia óptica da liga FeCr; (b) micrografia óptica da liga FeCrY e, (c) micrografia eletrônica de varredura da liga FeCrY³⁷.

Na FIG.6a está apresentada a secção transversal da liga FeCr, onde observam-se os grãos ferríticos. A secção transversal da liga FeCrY está apresentada na FIG.6b. Pode-se observar, além dos grãos ferríticos, o refino de grão da liga, atribuído à adição de Y. Na FIG.6c está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da mesma liga, onde análises via EDS sugerem que a fase clara seja um composto Fe-Y.

4.2 - Revestimento

Os filmes de nióbio foram depositados por pulverização catódica sobre as amostras preparadas conforme descrito no item 4.1, utilizando-se um equipamento

convencional, PV 600, um alvo de nióbio (99,9% de pureza) em atmosfera de argônio. A deposição foi feita com o rotor girando. Os parâmetros do processo de deposição estão listados na TAB.11.

TABELA 11: Parâmetros de processo utilizados na deposição de filmes finos de nióbio.

Parâmetros de deposição	
Pressão de base	$\sim 10^{-5}$ mbar
Pressão de trabalho	$7,7 \times 10^{-4}$ mbar
Distância alvo/substrato	14 cm
Potência do equipamento	400 W
Vazão de argônio	100 sccm

O esquema de montagem das amostras para revestimento está mostrado na FIG.7. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio no rotor central da câmara a fim de conseguir uma deposição uniforme nas amostras. Os filmes foram depositados simultaneamente em amostras de silício, FeCr e FeCrY.

FIGURA 7 - Câmara de deposição do equipamento PV 600.

4.2.1 - Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

Os filmes depositados sobre Si foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) FEI Quanta 600 acoplado a um

equipamento de análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Foi medida a espessura do filme na secção transversal da amostra.

4.2.2 - Caracterização dos filmes por difração de raios-x

A caracterização dos filmes depositados foi feita utilizando-se um difratômetro de raios-X, marca Philips X'pert, usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ com geometria θ - 2θ . As medidas foram tomadas no intervalo de 2θ variando entre 15° e 90° , com passo de $0,02^\circ$.

4.3 – Ensaio de sulfetação

Os ensaios de sulfetação foram realizados com amostras de liga FeCr e FeCrY, revestidas ou não por um filme de nióbio. Foram utilizadas 3 amostras de cada uma das ligas estudadas. Os ensaios de sulfetação foram realizados em forno tubular Lindberg Blue, mostrado na FIG. 8, pelo período de 2h, nas temperaturas de 500, 600 e 700°C , com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, e uma vazão da mistura $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$ de 3 NL/h. O processo consiste no aquecimento de um tubo de quartzo, que contém as amostras, por um forno resistivo (FIG.8a), em atmosfera de argônio. Ao atingir a temperatura de trabalho, substituiu-se o argônio pela mistura $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$. Após o período de sulfetação as amostras foram resfriadas dentro do tubo, com a passagem de argônio.

FIGURA 8 - (a) Forno tubular utilizado nos ensaios de sulfetação. (b) Frascos lavadores de gás.

O gás sulfeto de hidrogênio que não reagiu durante o ensaio foi neutralizado em solução de hidróxido de sódio (NaOH), contido em um frasco lavador de gases (FIG.8b). Em outro frasco está contido o indicador sulfato de cobre II (CuSO_4).

Após o ensaio as amostras foram pesadas em balança analítica e armazenadas em dessecador.

4.4 - Caracterização dos produtos de reação após ensaio de sulfetação

4.4.1 - Ganho de massa

O comportamento de sulfetação das ligas com e sem revestimento foi avaliado por meio do ganho de massa por unidade de área. Para os cálculos foram considerados os produtos de reação escamados, quando de sua ocorrência.

4.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura e análises via EDS

Foram feitas análises da superfície e da secção transversal das amostra após os testes de sulfetação.

As amostras utilizadas para o estudo da morfologia dos produtos de reação superficiais foram fixadas diretamente no porta-amostra, recobertas com carbono e posteriormente levadas ao microscópio eletrônico para observação.

As amostras para observação da secção transversal foram embutidas em resina epóxi, de cura a frio. A seguir, em cortadeira de precisão, foi retirada uma fatia das amostras. As amostras foram lavadas em água e detergente, em banho ultrassônico, secas e impregnadas em vácuo, também com resina epóxi. Posteriormente, as amostras foram lixadas em lixas d'água de carbetto de silício até grana 600 e polidas em pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . As amostras foram recobertas com carbono e levadas ao MEV.

O levantamento da composição química através da camada de produto de reação foi realizado por medidas via EDS, em vários pontos, desde a interface produto de reação/gás até a interface produto de reação/metall.

O equipamento utilizado na maioria das análises foi um microscópio eletrônico de varredura LEO Electron Microscopy, modelo LEO 440i, acoplado a um analisador de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Oxford Instruments, modelo Inca, para identificação dos constituintes encontrados nos produtos de reação. As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas a seguir foram obtidas por imagens de elétrons secundários e retroespalhados. Foram ainda utilizados os microscópios MEV-FEG Jeol, modelo JSM – 6701-F acoplado ao analisador por EDS marca Thermo Fisher, modelo Noran System Six, MEV-FEG Jeol, modelo JSM-7401-F acoplado ao analisador por EDS,

marca Thermo Fisher, modelo Noran System Six e um microscópio Philips modelo XL30 acoplado ao analisador por EDS, marca Edax, modelo 9800 Plus.

4.4.3 - Difração de raios-X

A caracterização foi feita utilizando-se um difratômetro de raios-X, marca Philips X'pert, usando radiação Cu K α com geometria θ -2 θ . As medidas foram tomadas no intervalo de 2 θ variando entre 15 e 90°, com passos de 0,02°. Foram efetuadas análises da superfície das amostras sulfetadas para detectar as fases formadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos ensaios de ganho de massa, análise da morfologia dos produtos de reação, bem como as fases formadas e o efeito do nióbio como revestimento protetor.

5.1 – Caracterização dos filmes de nióbio

Na FIG.9a está apresentada a secção transversal do filme depositado por 1h sobre substrato de silício. Observa-se um filme fino, aderente e de espessura uniforme. A espessura média do filme depositado é de 297 nm. Na FIG.9b está mostrada a superfície do filme depositado sobre a liga Fe-20Cr. Observa-se que o filme acompanha a topografia do substrato.

FIGURA 9 - Filme de nióbio depositado durante 1h. (a) secção transversal sobre Si; (b) superfície sobre aço.

5.2 - Ensaios de ganho de massa nos ensaios de sulfetação

Na FIG.10 está apresentado o gráfico do ganho de massa por unidade de área nas temperaturas estudadas. O tempo de sulfetação foi de 2h. A partir da análise do gráfico, observa-se que o ganho de massa apresentado pelas ligas FeCr e FeCrY, revestidas com filme de nióbio ou não, é muito próximo na temperatura de 500°C. A 700°C o efeito do

nióbio sobre o ganho de massa é sensível, sendo que a diferença de massa entre as ligas FeCr e FeCrY revestidas é pequena. As ligas não revestidas apresentaram maior ganho de massa a 700°C. As amostras sulfetadas a 600°C não foram analisadas por MEV e DRX, pois este ensaio foi executado apenas para verificar a tendência do ganho de massa das amostras. As análises se concentraram, portanto, nas temperaturas onde ocorreram o maior e o menor ganho de massa.

FIGURA 10 -Ganho de massa por unidade de área em função da temperatura de sulfetação.

A 500°C nenhuma das ligas sofreu escamação. A 600°C as ligas FeCrY e FeCrY revestida pelo filme de nióbio sofreram escamação na forma de um pó fino. A 700°C a liga FeCr sofreu leve escamação na forma de um pó fino, enquanto que o produto de reação formado sobre a liga FeCrY escamou na forma de placas. As amostras recobertas por nióbio sulfetadas a 700°C não sofreram escamação.

5.3 Caracterização microestrutural dos produtos de reação

5.3.1 Sulfetação da liga Fe-20Cr

Na FIG.11a está apresentada superfície da amostra sulfetada por 2h a 500°C. Observam-se grãos de tamanho homogêneo. A FIG.11b é uma região da superfície mostrada em maior aumento. Análises qualitativas de EDS coletadas nessa superfície mostram que as partículas escuras mostradas em (1) são mais ricas em cromo que as

partículas mais claras mostradas em (2). Nessas condições de sulfetação não se observou escamação nem trincas na superfície.

FIGURA 11 - Superfície da liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra.

FIGURA 12 –(a) Secção transversal da liga FeCr sulfetada por 2h a 500°C;(b) aumento numa região de (a), indicando os pontos de medida de EDS;(c) espectro de EDS do ponto 1 da FIG.(b).

A secção transversal da liga Fe-20Cr sulfetada por 2h a 500°C está apresentada na FIG.12a. Pode-se observar que a camada de produto de reação é fina, com espessura média de aproximadamente 2 μm . A FIG.12b é um aumento numa região da FIG.12a. O espectro de EDS do ponto 1 está apresentado na FIG.12c e mostra que a camada é rica em ferro e contém cromo, enxofre e oxigênio. Na TAB.12 estão apresentados os teores de Fe, Cr e S determinados nas regiões indicadas na FIG.12b. Na região (1), dentro do metal, os resultados estão coerentes com a composição química da liga. A região (2), dentro da camada de produtos de reação, apresenta elevado teor de ferro e teores moderados de cromo e enxofre.

TABELA 12: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região	
	1	2
Fe	80,64	77,51
Cr	19,36	15,94
S	-	6,55

Na FIG.13 está apresentado o difratograma das amostras de FeCr sulfetadas a 500°C por 2h. Observam-se reflexões das fases formadas por sulfeto de cromo, sulfeto misto FeCr_2S_4 e sulfeto de ferro, estando de acordo com as análises feitas por EDS (FIG.12).

FIGURA 13 - Difratograma de raios-x da liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h.

A 700°C as amostras sofreram escamação na forma de um pó fino. Na FIG.14 está mostrada a superfície da amostra. Na FIG.14a podem ser observadas trincas. As trincas ocorrem como meio de alívio às tensões térmicas e/ou de crescimento do sulfeto. Como pode ser observado na FIG.14b, os grãos formados à temperatura de 700°C são mais grosseiros que os formados a 500°C, mostrados na FIG.11a. Observam-se partículas brancas na superfície da amostra a 700°C, mostradas em (1). Análises qualitativas de EDS indicaram alto teor de Fe na superfície, sendo a região escura, mostrada em (2), mais rica em Cr que a região (1).

FIGURA 14 –(a) Superfície da liga FeCr sulfetada a 700°C;(b) região ampliada de (a).

A secção transversal da liga está apresentada na FIG.15. Pode-se observar que a camada sulfetada é composta por duas regiões bem distintas. A região mais interna, mais próxima à interface metal/sulfeto, é mais rica em cromo, contendo também ferro. A região mais externa é formada, em sua região anterior, por lamelas claras e escuras alternadas. Medidas de EDS revelaram que as lamelas escuras são mais ricas em cromo que as claras. A interface metal/sulfeto é ondulada, com regiões de maior e menor penetração do sulfeto no metal. A espessura média da camada de sulfeto é de 25 μm e as medidas foram realizadas numa região onde a camada de sulfeto permaneceu aderida ao substrato.

FIGURA 15—(a) Secção transversal da liga FeCr sulfetada por 2h a 700°C;(b) Pontos de medida de EDS;(c) espectro de EDS do ponto 2 de (b).

Os teores de Fe, Cr e S analisados nas diversas regiões da FIG.16b estão apresentados na TAB.13.

TABELA 13: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em peso)	Região		
	1	2	3
Fe	77,66	27,44	51,00
Cr	12,00	32,08	11,23
S	10,34	40,47	37,77

Na região (1), dentro do metal, próximo à interface metal/sulfeto, observa-se que o teor de cromo é menor que o teor médio encontrado na liga. A região (2), uma fase escura dentro da camada sulfetada, apresentou teor de cromo superior à composição

química média da liga e o teor de ferro é menos da metade da composição média da liga. A região (3), na parte mais externa do sulfeto, é uma fase rica em ferro e em enxofre e apresenta baixo teor em cromo.

Na FIG.16 está apresentado o difratograma das amostras da liga FeCr sulfetadas a 700°C por 2h. Observam-se reflexões referentes a fases contendo ferro e cromo, resultado este coerente com as informações obtidas pelas análises de EDS (TAB.13). O espectro mostra-se semelhante ao obtido no ensaio realizado a 500°C (FIG.13), em termos de fases formadas. Entretanto, a principal fase detectada a 700°C é o FeS, enquanto que a 500°C as reflexões referentes à liga FeCr são mais intensas.

FIGURA 16 - Difratograma de raios-x da liga FeCr sulfetada a 700°C por 2h.

5.3.2 O efeito do ítrio

A liga FeCrY sulfetada por 2h a 500°C não sofreu escamação, permanecendo a camada de sulfeto aderida à superfície do substrato. A superfície da amostra está mostrada na FIG.17. Observam-se alguns aglomerados nessa superfície, mostrados na FIG.17a. A FIG.17b é um aumento numa região da superfície, onde observam-se grãos mais finos. Análises qualitativas por EDS realizadas nessa superfície indicam a presença dos elementos ferro, enxofre, cromo e oxigênio.

A secção transversal da liga está apresentada na FIG.18. Observa-se a formação de uma camada fina de produtos de reação. O teor de cromo na camada é superior ao encontrado na composição média da liga. Há presença ferro em teores elevados

na parte mais externa da camada. As regiões mais claras no interior do substrato são zonas enriquecidas em ítrio, uma vez que sua solubilidade em ferro é muito pequena.

FIGURA 17 - (a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 500°C por 2h. (b) ampliação na superfície da mesma amostra.

FIGURA 18 - Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada por 2h a 500°C. (a) a seta indica região rica em Y; (b) Pontos de medida de EDS;(c) espectro de EDS do ponto 1 de (b).

Os teores de Fe, Cr, S e Y, analisados em diversas regiões da FIG.19b, estão apresentados na TAB.14.

TABELA 14: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Fe	76,15	79,84	54,20	87,79
Cr	17,75	16,06	25,86	8,07
S	-	2,90	17,13	3,38
Y	6,10	1,20	2,81	0,76

Na região (4), região mais externa da camada, o teor de ferro é maior que o teor médio encontrado na liga, enquanto que o teor de cromo é muito mais baixo que o valor médio presente na liga. A região (3), no interior da camada, há grande concentração de cromo, maior que o teor médio da liga. Há, também, presença de ferro e enxofre em grande quantidade. Na região (2), próximo à interface metal/sulfeto, há um empobrecimento em cromo, com teor menor que a composição da liga. Na região (1), no interior da liga, foi detectada grande concentração de ítrio nas áreas mais claras. A espessura média do produto de reação é de aproximadamente 1 μm , menor que o valor de 2 μm encontrado na liga sem adição de ítrio.

Na FIG.19 está apresentado o difratograma da liga FeCrY sulfetada a 500°C por 2h. Observa-se a formação de sulfeto de cromo, sulfeto misto de ferro e cromo, sulfeto de ferro, e uma fase Fe-Y.

FIGURA 19 -Análise de difração de raios x da liga FeCrY sulfetada a 500°C por 2h.

No ensaio de sulfetação da liga FeCrY com duração de 2h a 700°C observou-se escamação em forma de placas dos produtos de reação. A superfície está mostrada na FIG.20.

FIGURA 20 -(a)Superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h. (b) Ampliação de uma região de (a).

Na FIG.20a observam-se ondulações na superfície após escamação. Dados obtidos por EDS indicam maior teor de ferro nas regiões claras, mostradas em (1) e, nas escuras, mostradas em (2), cromo. A escamação ocorreu devido, provavelmente, a tensões ocasionadas durante o resfriamento, uma vez que há menor tensão de crescimento em ligas

contendo ítrio em sua composição^{29,36,40,43}. O ganho de massa foi comparável ao da liga Fe-20Cr, como mostrado na FIG.10.

A secção transversal da liga FeCrY sulfetada a 700°C está apresentada na FIG.21. As regiões claras no interior da liga foram identificadas por medidas de EDS e apresentam alto teor de ítrio e ferro. Observa-se uma fina camada de produtos de reação, lembrando que houve escamação do óxido. A interface metal/sulfeto é ondulada com regiões de maior e menor penetração do sulfeto no metal.

FIGURA 21 –(a) Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h. As setas indicam regiões ricas em Y. (b) Pontos de medida de EDS.

Os teores de Fe, Cr e S, analisados em diversas regiões da FIG.21b estão apresentados na TAB.15. Observa-se alto teor de cromo em toda a camada sulfetada, maior que a composição média da liga. Há um gradiente de concentração de cromo, aumentando da interface metal/sulfeto para sulfeto/gás, enquanto o gradiente de concentração de ferro diminui no mesmo sentido. A camada de produtos de reação é fina e de espessura praticamente uniforme em sua extensão, destacando-se que trata-se da camada que permaneceu aderida ao substrato após a escamação. A espessura média dessa camada é de aproximadamente 4,5 μm. Nas mesmas condições de ensaio a liga FeCr apresentou maior ganho de massa, como mostrado na FIG.10.

TABELA 15: Composição química do produto de reação que permaneceu aderido na superfície da liga Fe-20Cr-1Y sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região			
	1	2	3	4
Fe	79,47	33,87	12,73	12,25
Cr	20,14	31,80	42,92	45,54
S	0,39	31,25	44,35	42,21

Na FIG.22 está apresentado o difratograma da liga FeCrY sulfetada a 700°C por 2h. A análise do espectro sugere a formação de sulfeto de ferro, sulfeto de cromo e sulfeto misto de ferro e cromo. Não se observam diferenças na composição dos produtos de reação entre os ensaios realizados a 500 e 700°C. A análise foi realizada no produto de corrosão que permaneceu aderido ao substrato.

FIGURA 22 - Difratograma de raios-x da liga FeCrY sulfetada a 700°C por 2h.

5.3.3 O efeito do revestimento do filme de nióbio

A seguir serão discutidos os efeitos proporcionados por um revestimento de nióbio sobre o comportamento de sulfetação das ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-1Y.

5.3.3.1 Liga Fe-20Cr x Fe-20Cr revestida

A superfície da amostra da liga FeCr recoberta por um filme de nióbio e sulfetada por 2h a 500°C está apresentada na FIG. 23. As amostras não sofreram escamação. Observa-se na região marcada por (1), ao fundo, uma estrutura uniforme, contendo aglomerados de partículas brancas, marcados por (2). Análises qualitativas feitas por EDS indicam a presença de oxigênio nas regiões marcadas com (1) da superfície revestida e sulfetada.

FIGURA 23 - (a) Superfície da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h. (b) aumento de uma região de (a).

A secção transversal da liga Fe-20Cr revestida com nióbio e sulfetada por 2h a 500°C está apresentada na FIG.24. Observa-se uma camada fina e compacta de produtos de reação, de espessura média aproximada de 1 μm, formando um único estrato. Análises via EDS mostraram que o nióbio concentra-se na parte mais externa da camada, correspondendo à deposição do filme de nióbio sobre a superfície original da liga, e com presença de ferro e cromo próximo à interface metal/camada. A interface metal/camada é ondulada. Observa-se também, na FIG.24c, a presença de oxigênio na camada de produtos de reação. Nas análises realizadas por EDS há grande dificuldade na quantificação do elemento enxofre quando há a presença de nióbio na amostra, uma vez que as raías de emissão de raios-x característicos são muito próximas, sendo de 2,307 keV para o enxofre e de 2,166 keV para o nióbio, mascarando o resultado. Tal fato demonstra que esta não é uma técnica apropriada para a identificação e quantificação de enxofre quando nióbio está presente.

FIGURA 24 - (a) Secção transversal da liga Fe-20Cr revestida com nióbio e sulfetada por 2h a 500°C. (b) Região aumentada de (a). (c) EDS da região 1 de (b).

Os teores de Fe, Cr e Nb, analisados nas regiões indicadas na FIG.25b estão apresentados na TAB.16. Observa-se a existência de um gradiente decrescente de concentração, tanto de ferro quanto de cromo, a partir a interface metal/camada, através da camada de nióbio.

TABELA 16: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região		
	1	2	3
Fe	79,84	48,63	34,69
Cr	20,16	11,14	0,77
Nb	-	34,69	77,81

Na FIG.25 está apresentado o difratograma das amostras de Fe-20Cr revestidas por nióbio e sulfetadas por 2h a 500°C. Podem ser observadas reflexões referentes a fases contendo ferro, cromo e enxofre, além de óxidos de nióbio, complementando os dados obtidos por EDS. O Nb é um elemento muito reativo, e mesmo em atmosferas contendo baixos teores de oxigênio é possível a formação de seus óxidos. A formação de Nb_2O_5 pode ocorrer com a exposição do NbO_2 ao oxigênio a altas temperaturas, levando à formação do óxido termodinamicamente mais estável.

FIGURA 25 - Análise de difração de raios x para ensaio de sulfetação de liga Fe-20Cr revestidas com filme de nióbio e sulfetadas a 500°C por 2h.

Com relação às fases formadas após os testes de sulfetação a 700°C, poucas diferenças podem ser notadas em relação aos ensaios realizados a 500°C. As diferenças consistem na presença de fases contendo óxidos de nióbio na liga revestida. Com relação à espessura dos produtos de reação, tem-se que a espessura média a 500°C foi de aproximadamente 2 μm , enquanto que para a liga revestida a espessura média total foi de aproximadamente 1 μm .

Na FIG.26 pode ser observada a superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb e sulfetada durante 2h a 700°C. Não se observou escamação. A morfologia do produto de reação difere da mesma liga sulfetada a 500°C, FIG.23. A superfície apresenta-se com aspecto mais homogêneo e liso. Análises químicas qualitativas feitas por EDS apontam teor elevado de nióbio e a presença de oxigênio.

FIGURA 26 - (a) superfície da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h. (b) Ampliação de uma região de (a).

FIGURA 27 - (a) Secção transversal da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 700°C. (b) Aumento de uma região de (a). (c) EDS da região 1 de (b).

Na FIG.27 está apresentada a secção transversal da liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C. Observa-se que a camada de produto de reação é fina, com uma espessura média de 4 µm. Para efeito de comparação, a amostra da mesma liga, sem o filme de nióbio, submetida às mesmas condições de sulfetação, apresentou espessura média de 25 µm, além de ter sofrido escamação. Também neste caso houve dificuldade na quantificação do elemento enxofre devido à presença de nióbio na amostra, uma vez que as raias de emissão de raios-x característicos são muito próximas, como mencionado anteriormente.

Os teores de Fe, Cr e Nb relativos aos pontos indicados na FIG.27b estão apresentados na TAB.17. Na região (1), próximo à interface gás/sulfeto, observa-se alto teor de nióbio. Foram detectados também os elementos ferro e cromo. A região (2) contém maiores teores de ferro e cromo na camada e diminuição do teor de nióbio. Na região (3) dentro do substrato, observa-se somente a presença de ferro e cromo. Observa-se um gradiente no teor de ferro, crescente da interface gás/sulfeto para a sulfeto/metal. O teor de cromo na camada é baixo.

TABELA 17: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região		
	1	2	3
Fe	80,93	49,73	11,03
Cr	19,07	12,54	3,62
Nb	-	37,73	85,35

Na FIG.28 está apresentado o difratograma da liga FeCr revestida com filme e nióbio sulfetada a 700°C por 2h. Observam-se reflexões tanto da fase dissulfeto de nióbio quanto da fase dióxido de nióbio, além dos sulfetos de cromo e sulfeto de ferro.

FIGURA 28 - Análise de difração de raios-x da liga FeCr revestida com filme e nióbio sulfetada a 700°C por 2h.

Os resultados apresentados pela liga revestida diferem muito dos obtidos com a liga sem revestimento, uma vez que, sem o revestimento, a camada de produtos de reação mostrou-se mais espessa e com formação de sulfeto de ferro, como mostram as FIG.15 e 16. Em relação ao teste desta mesma liga efetuado a 500°C, houve formação de NbS_2 , composto este não identificado no teste efetuado a 500°C.

5.3.3.2 Liga Fe-20Cr-1Y x Fe-20Cr-1Y revestida

A liga FeCrY revestida e sulfetada a 500°C não sofreu escamação, permanecendo a camada de produtos de reação aderida ao substrato. Na FIG.29 está mostrada a superfície das amostras, onde podem ser observadas partículas de diferentes morfologias. Os espectros de EDS apresentam alto teor de nióbio e enxofre, e a presença de oxigênio. Nas partículas claras, marcadas com (1), com geometria próxima de um hexágono, as análises qualitativas feitas por EDS indicam, além da presença de nióbio, enxofre e oxigênio, elevado teor de ferro. Nas partículas escuras, ao fundo, marcadas com (2), as análises indicam alto teor de nióbio e oxigênio. Estas partículas têm morfologia similar àsquelas mostradas na liga Fe-20Cr revestida com Nb, FIG.23b.

FIGURA 29 - (a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de Nb e sulfetada a 500°C por 2h; (b) Ampliação de uma região de (a).

FIGURA 30 - (a) Secção transversal da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 500°C. (b) Aumento de uma região de (a). (c) EDS da região 4 de (b).

Na FIG.30a está apresentada a secção transversal da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C. A espessura média dessa camada é de 8,5 µm. Os teores de Fe, Cr, Nb e S encontrados nas regiões assinaladas na FIG. 30b estão apresentados na TAB.18. Na região (1), no metal, foram detectados os elementos Fe e Cr, não tendo sido identificada a presença de ítrio. Na região (2), na interface metal/produto de reação, observa-se elevado teor de ferro e cromo, contendo também nióbio. A região (3), uma parte intermediária da camada, apresenta elevado teor de nióbio e cromo, e teor reduzido de ferro. Na região (4), parte mais externa da camada, não foi identificada a presença de nióbio e, sim, a presença de enxofre. Foi identificado, também, nesta região elevado teor de ferro e traços de cromo. A proporção mássica entre ferro e enxofre sugere a formação de FeS. Tal fase não foi identificada por DRX devido a quebra ocasionada, provavelmente, durante o manuseio da amostra para análise. Há diferenças significativas entre as estruturas formadas nas ligas FeCr e FeCrY revestidas com nióbio e sulfetadas nas mesmas condições.

TABELA 18: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região			
	1	2	3	4
Fe	80,36	70,80	20,86	61,11
Cr	19,64	22,19	37,36	1,96
Nb	-	7,01	41,78	-
S	-	-	-	36,93

Na FIG.31 está apresentado o difratograma da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h. O espectro de difração sugere a presença de diversas fases contendo enxofre e oxigênio. Há a presença de sulfeto de nióbio, sulfeto de ferro, sulfeto misto de ferro e cromo e pentóxido de nióbio.

FIGURA 31 - Análise de difração de raios-x a liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h.

A diferença entre os compostos formados nas amostras sulfetadas a 500°C revestidas ou não por um filme de nióbio está na ocorrência de fases contendo nióbio. Além da formação de NbS_2 houve, também, a formação do pentóxido de nióbio. Neste caso, não foi identificado sulfeto de cromo.

A 700°C não houve escamação das amostras, permanecendo a camada de produtos de reação aderida ao substrato. Na FIG.32 está mostrada a superfície das amostras. A camada possui aspecto mais liso que a amostra da mesma liga sulfetada a 500°C. Análises qualitativas feitas por EDS indicam alto teor de Nb e Fe nas regiões escuras da amostra (ponto 1, FIG.32a) e alto teor de S, Nb e Fe nas partículas claras (ponto 2, FIG.32a). Foi observada a presença, também de oxigênio nessas regiões e baixo teor de cromo.

FIGURA 32 - (a) Superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de Nb e sulfetada a 700°C por 2h. (b) aumento numa região de (a).

FIGURA 33 - (a) Secção transversal da liga Fe-20Cr-1Y revestida com filme de nióbio e sulfetada por 2h a 700°C. (b) Mapeamento de EDS de nióbio de (a). (c) EDS da região 3 de (a).

Na FIG.33 está apresentada a secção transversal da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C. Observa-se que a camada de produtos de reação é uniforme e apresentou espessura média de 1 µm. O mapeamento de nióbio feito por EDS (FIG.33b) revela uma camada uniforme, entre o substrato e o meio sulfetante. Estes dados corroboram aqueles obtidos pelo ganho de massa por unidade de área, mostrado na FIG.10.

Os teores de Fe, Cr e Nb estão apresentados na TAB.19. As regiões (2) e (3) apresentam teor de nióbio praticamente igual. Há a presença também de ferro e cromo em quantidades pequenas. A região (1) mostra os teores de ferro e cromo da liga original.

TABELA 19: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr-1Y revestida com Nb sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região		
	1	2	3
Fe	79,35	11,30	12,59
Cr	20,65	3,76	4,35
Nb	-	84,94	83,06

Na FIG.34 está apresentado o difratograma da liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h. Observam-se reflexões de fases presentes tanto de dissulfeto de nióbio quanto de dióxido de nióbio. Foram identificadas, também, as fases sulfeto de ferro e sulfeto misto de ferro e cromo.

FIGURA 34: Análise de difração de raios-x a liga FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h.

Nos ensaios a 700°C da liga FeCrY não revestida e revestida por um filme de nióbio e sulfetadas foram verificadas diferenças nas fases formadas. Na liga revestida foram identificados sulfeto de nióbio e dióxido de nióbio, e os compostos sulfeto de ferro e sulfeto misto de ferro e cromo. Na liga não revestida, além destas duas fases contendo ferro e cromo, foi identificado o composto sulfeto de cromo.

Através de observações da estrutura da camada de produtos de reação formada nas amostras revestidas com filme de nióbio, pode ser percebido que o filme funciona como uma barreira à difusão dos reagentes, fazendo com que a camada de produtos de reação formada tenha menor espessura quando comparadas com as amostras não revestidas. As análises da secção transversal das amostras, obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a análises químicas por EDS permitem perceber que, à exceção da amostra FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C, todas as demais amostras apresentaram o filme de nióbio na parte mais externa da camada, não sendo identificados sulfetos de elementos da liga-base além dessa camada mais externa, rica em nióbio.

Assim, a camada rica em nióbio é a mais externa e, pelas análises realizadas por difração de raios-x houve a formação de fases contendo sulfetos do metal-base em todas as amostras. Pela observação dos teores de cada elemento na camada de produtos de reação, nota-se que o maior teor de nióbio permaneceu na interface camada/gás, restringindo a difusão de cátions. Os sulfetos do metal-base se formaram entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorre, preferencialmente, por difusão aniônica do enxofre através do filme de nióbio, como descrito por Du et al⁸⁸.

Além de funcionar como uma barreira, diminuindo a velocidade de sulfetação da liga FeCr, o filme de nióbio funcionou como um marcador, sugerindo o sentido de crescimento da camada de sulfetos, como esquematizado na FIG. 35.

Figura 35 - Representação esquemática simplificada de sulfetação de um metal revestido por um filme de nióbio.

A amostra FeCrY revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C, apresentou um comportamento muito diferente das demais amostras. Com base nos resultados de EDS pode-se considerar que houve a formação de sulfetos do metal-base além da camada de nióbio.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por meio dos testes de ganho de massa nos ensaios de sulfetação isotérmica, nas análises por microscopia eletrônica e por energia dispersiva e por difração de raios-X, pode-se concluir que:

- O ganho de massa apresentado pelas ligas FeCr e FeCrY sulfetadas por 2h é maior quanto maior é a temperatura de sulfetação. A 500°C nenhuma das ligas escamou. A 700°C ambas as ligas escamaram, sendo que a escamação da liga FeCr se deu na forma de um pó fino, enquanto que na liga FeCrY a escamação se deu na forma de placas. Os produtos de reação formados sobre as ligas são os mesmos a 500°C e a 700°C.
- As ligas FeCr e FeCrY recobertas pelo filme de nióbio não apresentaram escamação nos testes feitos a 500, 600 e 700°C. O elemento nióbio foi identificado sempre na parte mais externa da camada de produto de reação, com exceção da amostra FeCrY sulfetada a 500°C, onde houve a formação de sulfetos do metal-base além da camada depositada de nióbio. Nas amostras sulfetadas a 500°C formou-se Nb_2O_5 . Nos testes efetuados a 700°C este composto não está presente.
- A influência do filme de nióbio sobre a resistência à sulfetação das ligas FeCr e FeCrY se torna sensível a 700°C. Nessa condição, não houve escamação, a camada de produto de reação é mais fina e plástica, e os ganhos de massa são bastante inferiores quando comparados com as ligas não revestidas. O comportamento de sulfetação das ligas com e sem adição de ítrio é similar.
- O filme de nióbio funcionou como um marcador, sugerindo o sentido de crescimento da camada de sulfetos. Com base nos teores de cada elemento na camada de produtos de reação, nota-se que o nióbio está concentrado junto à interface camada/gás. Os sulfetos de metais do substrato foram formados entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorra, preferencialmente, por difusão aniônica do enxofre através do filme de nióbio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª ed. Ed. LTC. Rio de Janeiro, 2008.
- 2 – RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. Ed Hemus. São Paulo. s/d.
- 3 – WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Ed. USP. São Paulo, 2003
- 4 – PETTIT, F. S.; STASIK, M.; MEIER, G. Effect of reactive element additions and sulfur removal on the oxidation of Fe-Cr-Al alloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31. N° 12, p. 1645 – 1650, 1994.
- 5 – GENTIL, V. – **Corrosão**. 3ª edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1996.
- 6 – YUREK, G.J. – Mechanisms of diffusion-controlled high-temperature oxidation of metals. In: Mansfeld, F.(Ed.). **Corrosion Mechanisms**, New York, 1987. p. 397-446.
- 7 – Site da Agência Nacional de Energia Elétrica: www.aneel.gov.br. BIG – Banco de Informações de Geração. Acesso em: 21 set. 2014.
- 8 – Associação Brasileira do Carvão Mineral: www.satc.edu.br. Acesso em: 22 nov. 2013.
- 9 – GIGGINS, C; PETTIT, F. Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 14. N° 5, 1980.
- 10 – PILLIS, M. F.; RAMANATHAN, L.V. Effect of alloying additions and pre-oxidation on high temperature sulphidation resistance of iron chromium alloys. **Surface Engineering**, v. 22. N° 2. P. 129-137, 2006.
- 11 – JEDLINSKI, J. General aspects of the reactive element effect. **Corrosion Science**, v. 35, p. 863 – 869, 1993.
- 12 – MROWEC, S. The problem of sulphur in high temperature corrosion. **Oxidation of Metals**, v. 44, N° 1/2, 1995.
- 13 – STRAFFORD, K. N. The kinetics of sulphidation of niobium. **Journal of the less common metals**, v. 68, p. 223 – 228, 1969.
- 14 – GRZSIK, Z. On the mechanism of high temperature sulphide corrosion of niobium and transport properties of niobium sulphide. **Solid State Ionics**, v. 154/ 155, p. 387 – 392, 2002.
- 15 - GESMUNDO, F.; VIANI, F.; NIU, Y. The defect structure of $2s\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ and the high temperature sulfidation of niobium. **Oxidation of Metals**, v.38, p.465, 1992.
- 16 – GRZESIK, Z.; MROWEC, S. On the sulphidation mechanism of niobium and some of Nb-alloys at high temperatures. **Corrosion Science**, v.50, p. 605 - 613, 2008.

- 17 – Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: www.dnpm.gov.br. Acesso em: 21 set. 2014.
- 18 – Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia. Disponível em: www.cbmm.com.br. Acesso em: 21 set. 2014.
- 19 – HEISTERKAMP, F.; TADEU, C. Niobium: future possibilities – technology and the market place. **International Conference Niobium**, 2001.
- 20 – OLIVEIRA, E. M. **Comportamento microestrutural da liga inconel 718 em aplicações por soldagem TIG**. 2011. Dissertação – Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro.
- 21 – MARIANO, C. – **Obtenção e revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha**. 2008. Dissertação – Universidade Federal do Paraná.
- 22 – LI, C. Y.; HUANG, J. F.; LU, J.; CAO, L. Y.; FEI, J. Effect of Nb coating on oxidation behavior C/C composites. **Corrosion Science**, v. 63, p. 182-186, 2012.
- 23 – SOUZA JUNIOR, J. G. **Revestimento à base de nióbio e nióbio-ferro obtido por aspersão térmica hipersônica sobre aço API 5L X70**. 2011. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 24 – MOTTA, F. P. **Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65**. 2011. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 25 – PILLIS, M. F.; BUSSOLI, A. T.; CARDOSO, L. P.; SACILOTTI, M. – Influência dos parâmetros de processo na microestrutura de filmes finos de TiO₂ obtidos por MOCVD. 2009.
- 26 – JACKSON, G. N. R. F. Sputtering. **Thin Solid Film**, v. 5, p. 209-246, 1970.
- 27 – MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing – Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. **Noyes Publication**, 1998.
- 28 – PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de tio2 depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetrons puttering dc**. 2007. Tese – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 29 – HABIG, K. H. Chemical vapor deposition and physical vapor deposition coatings: Properties, tribological behavior, and applications. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 4, p. 2.832-2.843, 1986. Section A.
- 30 – SONG, Y. S.; PARK, J. K.; KIM, T. W.; CHUNG, C. W. Influence of process parameters on the characteristics of indium zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering. **Thin solid films**, v. 467, p. 117-120, 2004.

- 31 – FERNANDES, J. A.; KRELING, A.; BLANDO, E.; HUBLER, R. Avaliação do stress residual em filmes finos metálicos: influência da energia de deposição no processo de DC magnetron sputtering. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, p. 113-118, 2008.
- 32 – SCHIABER, Z. S. **Influência da temperatura e do tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo**. 2012. Dissertação – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru.
- 33 – BUNSHAH, R. F. Handbook of deposition technologies for films and coatings – Science, technology and applications. 2ª edição. **Noyes Publications**, 1982.
- 34 – CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- 35 – ADAMIAN, R. **Termoquímica metalúrgica**. ABM, São Paulo, 1985.
- 36 – BRADFORD, S. A. Fundamentals of corrosion in gases. **Metals Handbook**, 9ª ed. v. 13. Corrosion, 1987.
- 37 – WALLWORK, G. R. – The oxidation of alloys. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/0034-4885/39/5/001>. Acesso em: 30 abr. 2013.
- 38 – WALLWORK, G. R.; HED, A. Z. Some limiting factors in the use of alloys at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 3, N° 2, 1971.
- 39 – WHITTLE, D. P. Oxidation mechanism for alloys in single oxidant gases. **International conference on high temperature corrosion**, San Diego, 1981.
- 40 – PILLIS, M. F. – **Estudo do comportamento de sulfetação de ligas Fe20Cr**. 2001. Tese. – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 41 – WAGNER, C. Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures. **Corrosion Science**, v. 5, p. 751 – 764, 1965.
- 42 – STOTT, F. H. Influence of alloy additions on oxidation. **Materials Science and Technology**, v. 5, 1989.
- 43 – STRAFFORD, K. N.; DATTA, P. K. Design of sulphidation resistant alloys. **Materials Science and Technology**, v. 5, 1989.
- 44 – POLMAN, E.A.; FRANSEN, T.; GELLINGS, P, J. The reactive element effect: ionic processes of grain-boundary segregation and diffusion in chromium oxide scales. **Journal Physics:Condensate Matter**, v. 1, p. 4497-4510, 1989.
- 45 – RAMANATHAN, L. V. Role of the rare-earth elements on high temperature oxidation behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al alloys. **Corrosion Science**, v. 35. N° 5-8, p. 871-878, 1993.
- 46 – STRINGER, J. The reactive element effect in high temperature corrosion. **Materials Science and Engineering**, p. 129 – 137, 1989.
- 47 – SAXENA, D.; PRAKASH, S.; MEHTA, M.; SARASWAT, I. Effect of 1wt% Yttrium addition on high temperature sulfidation behavior of Fe-15Cr-4Al alloy. **Oxidation of Metals**, v. 28, N° 3/4, 1987.

- 48 – CRISTOBAL, M. J.; GIBSON, P. N.; STROOSNIJDER, M. F. A study of the initial stages of oxidation of Yttrium-implanted Chromium using x-ray diffraction and absorption spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 38, N° 6, p. 805-822, 1996.
- 49 – NIU, Y.; FU, G. Y.; CASTELLO, P.; GESMUNDO, F.; WU, W. T.; VIANI, F. The sulfidation of two Fe-Ce alloys in H₂-H₂S mixtures at 600-800°C. **Corrosion Science**, v. 39, N° 10/11, p. 1811-1829, 1997.
- 50– STRAWBRIDGE, A; STOTT, F. H.; WOOD, G. C. The formation and incorporation into the scale of internal oxides developed during the high temperature oxidation of dilute nickel base alloys. **Corrosion Science**, v. 35, N° 5-8. p. 855 – 862, 1993.
- 51 – WHITTLE, D. P.; STRINGER, J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxides dispersions. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, 1980.
- 52 – NAGAI, H. Effect of rare earth metals and oxide addition on the high temperature oxidation of Ni-Cr and Fe-Cr alloys. **Materials Science Forum**, v. 43, p. 75-130, 1989.
- 53– KOFSTAD, P. Fundamentals aspects of corrosion by hot gases. **Material Science and Engineering**, p. 25-29, 1989.
- 54 – STRAFFORD, K. N.; DATTA, P. K. Progress in the design of sulphidation resistant alloys. **Corrosion Science**, v. 25. N° 58, p. 1053-1063, 1993.
- 55 – STRAFFORD, K. N.; BIRD, J. R. The kinetics of sulphidation of niobium. **Journal of the Less-Common Metals**, p. 223-228, 1969. Review 1979.
- 56 – NARITA, T.; SMELTZER, W. W. Sulfidation mechanism of an Fe-26 at% Cr alloy at temperatures 973-1173 K in H₂S-H₂ atmospheres at sulfur pressures 10⁴-10⁶ Pa. **Oxidation of Metals**, v. 21, N° 1/2, 1984.
- 57– PILLIS, M. F.; RAMANATHAN, L. V. Microstructural characterization of reaction products on iron based alloys exposed to H₂/H₂S atmospheres at high temperatures. **Materials Research**, v. 5, N° 3, 2002.
- 58 – MROWEC, S.; PRZYBYLSKI, K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys. **Oxidation of Metals**, v. 23, N°3/4, 1985.
- 59– MROWEC, S.; WALEC, T.; WERBER, T. High temperature sulfur corrosion of iron-chromium alloys. **Oxidation of metals**, v. 1, N° 1, 1969.
- 60 – WHITTLE, D. P.; VERMA, S. K.; STRINGER, J. Effect of chromium content on the sulphidation behavior of Co-Cr alloys in H₂-H₂S mixtures (P_{S2} = 15 torr). **Corrosion Science**, v. 13, p. 247-258, 1973.
- 61 – MROWEC, S.; WERBER, T.; ZASTAWNIAK, M. The mechanism of high temperature sulphur corrosion of nickel-chromium alloys. **Corrosion Science**, v. 6, p. 47-68, 1966.
- 62 – NIU, Y.; GESMUNDO, F.; CASTELLO, P.; YAN, R.; VIANI, F.; WU, W. The sulfidation of Fe-15 wt% Y and Fe-30 wt% Y in H₂-H₂S mixtures at 600-800°C. **Corrosion Science**, v. 39, N° 6, p. 1093-1108, 1997.

- 63 – NIU, Y.; GESMUNDO, F.; ZENG, C.; WU, W.; VIANI, F. The sulfidation of pure Co, Y, and of a Co-15 wt%Y alloy in H₂-H₂S mixtures at 600-800°C. **Oxidation of Metals**, v. 48, N° 3/4, 1997.
- 64 – XU, C.; GAO, W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys. **Materials Research Innovation**, v. 3. 4^aed. p. 231-235, 2000.
- 65 – BAXTER, D. J.; NATESAN, K. Breakdown of chromium oxide scales in sulfur-containing environments at elevated temperatures. **Oxidation of Metals**, v. 31, N° 3/4, 1989.
- 66 – HUNTZ, A. M.; LIU, C.; KORNMEIER, M.; LEBRUM, J. L. The determination of stresses during oxidation of Ni: in situ measurements by XRD at high temperatures. **Corrosion Science**, v. 35, N° 5-8, p. 989-997, 1993.
- 67 – LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5^a ed. Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2008.
- 68 – CARTER, R. V.; DOUGLASS, D. L.; GESMUNDO, F. Kinetics and mechanism of the sulfidation of Fe-Mo alloys. **Oxidation of Metals**, v. 31. N° 5/6, 1989.
- 69 – MROWEC, S.; PRZYBYLSKI, K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys. **Oxidation of Metals**, v.23, n.3/4, p.107, 1985.
- 70 – STRAFFORD, K. N.; DATTA, P. K.; HAMPTON, A. F.; STARR, F.; CHAN, W, Y. The influence of additions of refractory elements on the sulphidation behavior of cobalt-based alloys. **Corrosion Science**, v. 29, N° 6, p. 775-789, 1989.
- 71 – HABAZAKI, H.; TAKAHIRO, K.; YAMAGUSHI, S.; HASHIMOTO, K.; DABEK, J.; MROWEC, S.; DANIELEWSKI, M. On the growth mechanism of the sulphide scale on amorphous Al-Mo alloys. **Corrosion Science**, v. 36. N° 1, p. 199-202, 1994. Short Communication.
- 72 – HON-YASHIKI, K.; HABAZAKI, H.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. The sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited Al-Nb-Mo alloys. **Materials Science and Engineering**, A 267, p. 277-284, 1999.
- 73 – MITSUI, H.; HABAZAKI, H.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. High temperature sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited Al-refractory metal alloys. **Materials Transactions**, v. 37, N° 3, p. 379-382, 1996.
- 74 – STRAFFORD, K. N.; HAMPTON, A. F. The sulphidation of chromium and some chromium-molybdenum alloys: kinetic and morphological features of the process. **Journal of Less-Common Metals**, v. 21, p. 305-324, 1970.
- 75 – CHEN M. F.; DOUGLASS, D. L. The effect of Mo on the high-temperature sulfidation of Ni. **Oxidation of Metals**, v. 32, N° 3/4, 1989.
- 76 – ITO, K.; HABAZAKI, H.; MITSUI, H.; AKIYAMA, E.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. The sulfidation and oxidation behavior of

sputter-deposited Cr-refractory metal alloys at high temperatures. **Materials Science and Engineering**, p. 910-914, 1997.

77 – STRAFFORD, K. N.; HAMPTON, A. F. Observations on the sulphidation behavior of some chromium-based alloys in a hydrogen/hydrogen sulphide atmosphere at 1000°C. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 25, p. 435-439, 1971.

78 – MITSUI, H.; HABAZAKI, H.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. The sulfidation and oxidation behavior of sputter-deposited Al-Ta alloys at high temperatures. **Corrosion Science**, v. 39, N° 1, p. 59-76, 1997.

79 – GRZESIK, Z.; MROWEC, S.; DABEK, J. On the defect mobility in niobium disulphide. **Solid State Phenomena**, v. 72, p. 29-34, 2000.

80 – NIU, Y.; GESMUNDO, F.; VIANI, F. The corrosion of pure niobium in oxidizing, sulfidizing, and oxidizing-sulfidizing gas mixtures at 600-800°C. **Oxidation of Metals**, v. 46, N° 3/4, 1996.

81 – DU, H. L.; DATTA, P. K.; GRAY, J. S.; STRAFFORD, K. N. Sulphidation behavior of Fe-Co-Cr-Al-Y alloys containing refractory metals. **Corrosion Science**, v. 36, N° 1, p. 99-112, 1994.

82 – GLEESON, B.; DOUGLASS, D. L.; GESMUNDO, F. Effect of Nb on the high-temperature sulfidation behavior of cobalt. **Oxidation of Metals**, v. 31, N° 3/4, 1989.

83 – NIU, Y.; GESMUNDO, F.; VIANI, F.; RIZZO, F. The corrosion of Co-Nb alloys in reducing/oxidizing-sulfidizing gases at 600-800°C. **Corrosion Science**, v. 36, N° 12, p. 1973-1998, 1994.

84 – CHEN, M. F.; DOUGLASS, D. L.; GESMUNDO, F. High temperature sulfidation behavior of Ni-Nb alloys. **Oxidation of Metals**, v. 31, N° 3/4, 1989.

85 – WANG, G.; CARTER, R.; DOUGLASS, D. L. High-temperature sulfidation of Fe-Nb alloys. **Oxidation of Metals**, v. 32, N° 3/4, 1989.

86 – GRZESIK, Z.; MITSUI, H.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K.; MROWEC, S. The sulfidation of sputter-deposited niobium-base aluminum alloys. **Corrosion Science**, v. 37, N° 7, p. 1045-1058, 1995.

87 – LEE, D. B. High temperature sulfidation and oxidation of sputter-deposited Nb-Al-Si coatings. **Metals and Materials International**, v. 7, N° 5, p. 461-466, 2001.

88 – DU, H. L.; DATTA, P. K.; BURNELL-GRAY, J. S. Effect of Nb coating on the sulphidation/oxidation behaviour of Ti and Ti-6Al-4V alloy. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 2640-2647, 1993.

89 – Arquivos de Difração de pós do **ICDD** (International Center for diffraction data), 1995.