AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SULFETAÇÃO DE LIGAS Fe20Cr

MARINA FUSER PILLIS

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo
2001

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

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SULFETAÇÃO DE LIGAS Fe20Cr

Marina Fuser Pillis

IPEN
LIVRO
Nº 22236
BIBLIOTECA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo

2001

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Ao meu filho Felipe

Ao meu marido Renato

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan pela orientação.

A Edval Gonçalves de Araújo pela amizade e proveitosas discussões.

Aos Laboratórios de Caracterização Microestrutural e Difração de raios-X do IPEN pelas facilidades oferecidas, bem como pela inestimável colaboração de seus funcionários Celso e Marilene.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas facilidades oferecidas no uso de equipamentos, e em especial ao técnico Paulo César Silva.

A todos que direta ou indiretamente tornaram possível a realização deste trabalho.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SULFETAÇÃO DE LIGAS Fe20Cr

Marina Fuser Pillis

RESUMO

As ligas utilizadas em altas temperaturas dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. Normalmente, esse óxido protetor é Cr_2O_3, Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2. Nas atmosferas industriais, além de oxigênio, encontra-se freqüentemente o enxofre. Os sulfetos são menos estáveis, fundem a temperaturas menores, e apresentam grandes desvios estequiométricos em relação ao óxido correspondente. Apesar dos esforços dos últimos anos, o mecanismo de sulfetação não é ainda adequadamente conhecido. Com o objetivo de entender melhor esse mecanismo, foi avaliado o comportamento de sulfetação da liga Fe20Cr em função de modificações efetuadas na sua composição química e na sua condição superficial. Assim, foram confeccionadas as ligas Fe20Cr, Fe20Cr0,7Y, Fe20Cr5Al e Fe20Cr5Al0,6Y. Foram executados três conjuntos de ensaios de sulfetação: No primeiro conjunto as ligas foram sulfetadas a 700 e 800°C por até 10 h. No segundo, as ligas foram pré-oxidadas a 1000°C, e posteriormente sulfetadas a 800°C por até 45 h. No terceiro conjunto foram estudados os períodos iniciais de sulfetação das ligas. Em todos os ensaios foram utilizadas técnicas termogravimétricas, sob atmosfera $H_2/2\%H_2S$. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva, e difração de raios-X, para caracterização dos produtos de reação. Observou-se que as adições de Y e/ou Al resultaram em melhorias no comportamento de sulfetação da liga Fe20Cr. A adição de Y causou alteração da espécie a se difundir preferencialmente, durante o crescimento da camada de sulfeto. A difusão passou de predominantemente catiônica para predominantemente aniônica. A adição de Al causou modificação ainda maior, com redução de três ordens de grandeza na constante de velocidade parabólica. A adição de Y à liga FeCrAl não causou modificações sensíveis no comportamento de sulfetação da liga. A pré-oxidação das ligas FeCrAl e FeCrAlY resultou num extenso "período de incubação", durante o qual o óxido permaneceu protetor até pelo menos 45 h a 800°C. A análise morfológica dos produtos de reação, bem como as curvas de sulfetação dessas ligas, revelaram um comportamento melhor da liga FeCrAlY, em relação à liga FeCrAl. Foram propostos mecanismos de estabelecimento e crescimento da camada de sulfeto sobre as ligas estudadas.

SULFIDATION BEHAVIOR OF Fe20Cr ALLOYS

Marina Fuser Pillis

Abstract

Alloys for use in high temperature environments rely on the formation of an oxide layer for their protection. Normally, these protective oxides are Cr_2O_3, Al_2O_3 and, some times, SiO_2. Many industrial gaseous environments contain sulfur. Sulfides, formed in the presence of sulfur are thermodynamically less stable, have lower melting points and deviate much more stoichiometrically, compared to the corresponding oxides. The mechanism of sulfidation of various metals is as yet not clear, inspite of the concerted efforts during the last decade. To help address this situation, the sulfidation behavior of Fe20Cr has been studied as a function of compositional modifications and surface state of the alloy. The alloys Fe20Cr, Fe20Cr0.7Y, Fe20Cr5Al and Fe20Cr5Al0.6Y were prepared and three sets of sulfidation tests were carried out. In the first set, the alloys were sulfidized at 700°C and 800°C for 10h. In the second set, the alloys were pre-oxidized at 1000°C and then sulfidized at 800°C for up to 45h. In the third set of tests, the initial stages of sulfidation of the alloys was studied. All the tests were carried out in a thermobalance, in flowing H_2/2%H_2S, and the sulfidation behavior determined as mass change per unit area. Scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction analysis were used to characterize the reaction products. The addition of Y and Al increased sulfidation resistance of Fe20Cr. The addition of Y altered the species that diffused predominantly during sulfide growth. It changed from predominant cationic diffusion to predominant anionic diffusion. The addition of Al caused an even greater increase in sulfidation resistance of Fe20Cr, with the parabolic rate constant decreasing by three orders of magnitude. Y addition to the FeCrAl alloy did not cause any appreciable alteration in sulfidation resistance. Pre-oxidation of the FeCrAl and FeCrAlY alloys resulted in an extended "incubation period" during which the oxide layer continued to protect the alloy against sulfidation for at least up to 45h at 800°C. Morphological examination of the reaction products and the sulfidation curves of these alloys revealed that the sulfidation behavior of the pre-oxidized FeCrAlY was better than that of pre-oxidized FeCrAl. Mechanisms for the formation and growth of sulfides on the different alloys have been proposed and discussed.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1 Oxidação de Metais e Ligas 4

3.1.1 Aspectos Termodinâmicos da Oxidação 4

3.1.2 Imperfeições do Reticulado e Processos de Difusão 10

3.1.3 Aspectos Cinéticos da Oxidação 11

3.1.4 Oxidação Interna 13

3.1.5 Oxidação de Ligas Formadoras de Cr_2O_3 14

3.1.6 Oxidação de Ligas Formadoras de Al_2O_3 16

3.2 Aspectos Gerais da Sulfetação 20

3.3 Efeito dos Elementos Reativos sobre a Oxidação/Sulfetação de Ligas Formadoras de Cr_2O_3 e Al_2O_3 25

3.4 Fatores Adicionais na Oxidação das Ligas 28

3.4.1 Desenvolvimento e Alívio de Tensões nos Filmes de Óxido 28

3.4.2 Geração de Tensões 29

3.4.2.1 Tensões de Crescimento 29

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

3.4.2.2 Diferença Volumétrica entre o Óxido e o Metal que o Originou..... 29

3.4.2.3 Tensões Epitaxiais..... 30

3.4.2.4 Variação de Composição na Liga ou no Óxido..... 30

3.4.2.5 Defeitos pontuais..... 31

3.4.2.6 Formação de um Óxido dentro do Óxido Pré-existente..... 31

3.4.2.7 Tensões de Recristalização..... 31

3.4.2.8 Geometria da Amostra..... 32

3.4.3 Tensões Térmicas..... 32

4. MATERIAIS E MÉTODOS..... 34

4.1 Caracterização Microestrutural dos Materiais de Partida..... 34

4.2 Ensaios em Balança Termogravimétrica..... 35

4.2.1 Ensaios de Sulfetação..... 35

4.2.2 Ensaios de Sulfetação em Amostras pré-oxidadas..... 36

4.2.3 Ensaios de Sulfetação – estágios iniciais..... 36

4.3 Ensaios de Sulfetação em Forno Tubular..... 36

4.4 Métodos de Avaliação..... 38

4.4.1 Ganho de Massa..... 38

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises via EDS..... 38

4.4.3 Difração de raios-X..... 39

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 40

5.1 Caracterização das Ligas..... 40

5.2 Sulfetação da Liga FeCr..... 42

5.2.1 Sulfetação da Liga FeCr – estágios iniciais..... 42

5.2.2 Sulfetação da Liga FeCr – períodos prolongados..... 43

5.3 Sulfetação da Liga FeCrY..... 50

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

5.3.1 Sulfetação da Liga FeCrY – estágios iniciais..... 51

5.3.2 Sulfetação da Liga FeCrY – períodos prolongados..... 53

5.4 Sulfetação das Ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas..... 60

5.5 Sulfetação da Liga FeCrAl..... 69

5.5.1 Sulfetação da Liga FeCrAl – estágios iniciais..... 69

5.5.2 Sulfetação da Liga FeCrAl – períodos prolongados..... 70

5.6 Sulfetação da Liga FeCrAlY..... 76

5.6.1 Sulfetação da Liga FeCrAlY – estágios iniciais..... 76

5.6.2 Sulfetação da Liga FeCrAlY – períodos prolongados..... 78

5.7 Sulfetação das Ligas FeCrAl e FeCrAlY pré-oxidadas..... 83

6. DISCUSSÕES GERAIS..... 90

6.1 Liga FeCr versus Liga FeCrY – o efeito do ítrio..... 90

6.2 Liga FeCr versus FeCrAl - o efeito do alumínio..... 93

6.3 Liga FeCrAl versus FeCrAlY - o efeito do ítrio..... 94

6.4 Efeito Global das modificações efetuadas na liga FeCr..... 95

7. CONCLUSÕES..... 97

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 99

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Desvio de estequiometria de alguns sulfetos e óxidos..... 20

Tabela 2: Coeficientes de autodifusão de cátions, D_{Me}, em alguns óxidos e sulfetos..... 20

Tabela 3: Energia livre de formação de alguns óxidos e sulfetos a 1123K (kcal/g átomos S ou O)..... 22

Tabela 4: Razões volumétricas produto de reação/metal para alguns óxidos e sulfetos..... 30

Tabela 5: Coeficientes de expansão térmica linear de alguns metais e óxidos..... 33

Tabela 6: Composição química das ligas..... 34

Tabela 7: Constantes parabólica (k_p) ou linear (k_l) de velocidade da liga FeCr..... 44

Tabela 8: Composição química pontual da liga FeCr sulfetada por 2h a 800°C (Figura 22b)..... 49

Tabela 9: Composição química pontual da liga FeCr sufletada por 5h a 800°C (Figuras 22c e 22d)..... 49

Tabela 10: Constantes de velocidade parabólica (k_p) e linear (k_l) da liga FeCrY... 53

Tabela 11: Raios iônicos de alguns íons..... 59

Tabela 12: Constantes parabólicas de velocidade de oxidação (k_p) a 1000°C..... 62

Tabela 13: Composição química pontual da liga FeCrY pré-oxidada(Figura 42d). 67

Tabela 14: Constantes parabólicas (k_p) de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAl..... 71

Tabela 15: Composição química pontual da liga FeCrAl sulfetada por 1h a 800°C (Figura 49b)..... 73

Tabela 16: Composição química pontual da liga FeCrAl sulfetada por 5h a 800°C (Figura 50)..... 74

Tabela 17: Constantes parabólicas (k_p) de sulfetação da liga FeCrAlY a 700 e 800°C..... 78

Tabela 18: Composição química pontual da liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 700°C (Figura 55b)..... 79

Tabela 19: Composição química pontual da liga FeCrAlY sulfetada por 1h a 800°C (Figura 57b)..... 81

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela 20: Constantes de velocidade parabólica (k_p) de oxidação das ligas FeCrAl e FeCrAlY a 1000°C..... 84
Tabela 21: Constantes de velocidade de sulfetação das ligas FeCr e FeCrY a 700 e 800°C..... 91
Tabela 22: Constantes parabólica (k_p) e linear (k_l) de velocidade de sulfetação.... 93
Tabela 23: Constantes parabólicas de velocidade (kp) das ligas sulfetadas ou oxidadas em ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)..... 95

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1: Diagrama de energia livre de formação de óxidos..... 6

Figura 2: Diagrama de energia livre de formação de sulfetos..... 7

Figura 3: Exemplos de reações interfaciais e processos de transporte durante a oxidação em altas temperaturas. (a) movimentação de cátions; (b) movimentação de ânions..... 8

Figura 4: Diagrama esquemático da cinética de oxidação, de uma liga que forma camada protetora sobre a superfície, mostrando seus diferentes estágios. (I) estágio transiente, onde formam-se diversos óxidos; (II) crescimento de fases termodinamicamente estáveis; (III) perda das propriedades protetoras da camada de óxido..... 9

Figura 5: Modelo simplificado de oxidação controlada por difusão..... 11

Figura 6: Representação esquemática do estabelecimento progressivo de uma camada contínua de Cr_2O_3 sobre liga Ni-15Cr a 1000°C..... 15

Figura 7: Representação esquemática da morfologia do Al_2O_3 desenvolvido sobre a liga β-NiAl, durante oxidação a 1000°C, mostrando o desenvolvimento de arestas..... 17

Figura 8: Diagrama esquemático mostrando características do Al_2O_3..... 18

Figura 9: Representação esquemática do desenvolvimento progressivo de sulfetos, através da camada de Al_2O_3 e Cr_2O_3, sobre ligas FeCrAl e FeCr pré-oxidadas em altas temperaturas..... 24

Figura 10: Equipamento utilizado. (a) foto do equipamento; (b) apresentação esquemática..... 35

Figura 11: Fluxograma ilustrando as diversas etapas da metodologia empregada. 37

Figura 12: (a) micrografia óptica da liga FeCr; (b) micrografia óptica da liga FeCrY e, (c) micrografia eletrônica de varredura da liga FeCrY..... 40

Figura 13: Diagrama de fase binário Fe-Y..... 41

Figura 14: Secção transversal das ligas: (a) FeCrAl; (b) FeCrAlY..... 42

Figura 15: Superfície da liga FeCr sulfetada por 3 minutos a 700°C..... 43

Figura 16: Superfície da liga FeCr sulfetada por 5 minutos a 700°C. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra..... 43

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Figura 17: Superfície da liga FeCr sulfetada a 700°C por: (a) 15 minutos; (b) 30 minutos 43
Figura 18: Curvas de sulfetação a 700°C da liga FeCr 44
Figura 19: (a) secção transversal da liga FeCr sulfetada por 5h a 700°C; (b) aumento numa região de (a); (c) perfil de variação de composição química em (b) 46
Figura 20: Difratograma da camada mais externa do sulfeto formado sobre a liga FeCr, sulfetada por 5h a 700°C, em balança termogravimétrica 47
Figura 21: Difratograma da camada anterior do sulfeto formado sobre a liga FeCr, sulfetada por 5h a 700°C, em balança termogravimétrica 47
Figura 22: Liga FeCr sulfetada a 800°C em forno tubular. (a) superfície após 2h de ensaio: (b) secção transversal de (a); (c) secção transversal após 5h de ensaio; (d) aumento na região de (c) delimitada pelo retângulo 48
Figura 23: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr a 700°C. (a) núcleos de $Fe_{1-x}S$ crescem rapidamente; (b) crescimento do $Fe_{1-x}S$ e formação de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$; (c) diminuição da velocidade de sulfetação devido à formação de uma camada de $FeCr_2S_4$ e/ou Cr_2S_3 sob a camada de $Fe_{1-x}S$ 50
Figura 24: Superfície da liga FeCrY sulfetada por 5 minutos a 700°C 52
Figura 25: Superfície da liga FeCrY sulfetada por 30 minutos a 700°C 52
Figura 26: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrY 53
Figura 27: (a) secção transversal da liga FeCrY, sulfetada por 10h a 700°C; (b) aumento numa região de (a); (c) variação da composição química através de (b) 54
Figura 28: Secção transversal da liga FeCrY sufletada por 2h a 700°C 55
Figura 29: Difratograma da amostra FeCrY sulfetada por 5h a 700°C 56
Figura 30: Superfície da liga FeCrY sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra 56
Figura 31: Liga FeCrY sulfetada por 2h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal 57
Figura 32: (a) secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular; (b), (c) e (d) imagens de raios-X dos elementos Fe, Cr e S, respectivamente 58

Figura 33: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto, e o efeito do ítrio sobre o comportamento de sulfetação da liga FeCrY. (a) formação de $Fe_{1-x}S$; (b) formação de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$; (c) bloqueio dos caminhos preferenciais de difusão catiônica por íons Y^{+3}; (d) difusão torna-se essencialmente aniônica, e aparecem regiões de sulfetação interna do cromo; (e) presença de uma camada contínua de Cr_2S_3 junto à interface metal/sulfeto..... 60

Figura 34: Curvas de oxidação a 1000°C das ligas FeCr e FeCrY..... 61

Figura 35: Superfície das ligas oxidadas por 4h a 1000°C. (a) FeCr; (b) FeCrY..... 62

Figura 36: Difratograma da liga FeCr oxidada por 4h a 1000°C..... 62

Figura 37: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas em diferentes temperaturas..... 63

Figura 38: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrY, sem e com pré-oxidação por 4h a 1000°C, em balança termogravimétrica..... 64

Figura 39: Superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C em balança termogravimétrica. (a) região não escamada; (b) região escamada..... 65

Figura 40: Difratograma da liga FeCr pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C em balança termogravimétrica..... 65

Figura 41: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C. (a) difusão de S^{-2}, Fe^{+2}, Fe^{+3} e Cr^{+3} na camada de óxido; (b) nucleação de sulfetos na interface óxido/gás; (c) formação de sulfetos no interior da camada de óxido, desde a interface gás/óxido até a interface óxido/metal; (d) o crescimento do sulfeto ocorre junto à interface óxido/metal, e termina o "período de incubação"..... 66

Figura 42: Liga FeCrY pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C. (a) e (b) regiões diferentes da superfície da mesma amostra; (c) superfície de fratura; (d) secção transversal..... 67

Figura 43: Difratograma da liga FeCrY pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C..... 68

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Figura 44: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. (a) inibição da difusão catiônica devido ao bloqueio dos contornos de grão pelos íons Y^{+3}; (b) difusão de S^{-2} através da camada de óxido; (c) nucleação de sulfetos na interface metal/óxido; (d) fim do "período de incubação" e formação de uma camada de sulfeto junto ao metal..... 69

Figura 45: Superfície da liga FeCrAl sulfetada a 700°C. (a) e (b) 15 minutos; (c) 30 minutos..... 70

Figura 46: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAl..... 71

Figura 47: Liga FeCrAl sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. (a) superfície; (b) secção transversal..... 71

Figura 48: Difratograma da liga FeCrAl sulfetada a 700°C..... 72

Figura 49: Liga FeCrAl sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal..... 73

Figura 50: Secção transversal da liga FeCrAl sulfetad por 5h a 800°C em forno tubular..... 74

Figura 51: Diagrama esquemático mostrando as diversas morfologias de sulfetos formados sobre a liga FeCrAl, sob diferentes pressões parciais de enxofre..... 75

Figura 52: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrAl a 700°C. (a) formam-se núcleos dos sulfetos Cr_2S_3, Al_2S_3 e $FeCr_2S_4$; (b) crescimento dos núcleos com formação de uma camada contínua dos sulfetos..... 75

Figura 53: Superfície da liga FeCrAlY sulfetada a 700°C. (a) 15 minutos; (b) 30 minutos..... 77

Figura 54: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAlY..... 78

Figura 55: Liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. (a) superfície; (b) secção transversal..... 79

Figura 56: Difratograma da superfície da liga FeCrAlY sulfetada a 700°C..... 80

Figura 57: Liga FeCrAlY sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal..... 81

Figura 58: Liga FeCrAlY sulfetaçõ por 5h a 800°C em forno tubular. (a) secção transversal; (b), (c), (d) e (e) imagens de raios-X dos elementos S, Fe, Cr e Al, respectivamente..... 82

Figura 59: Curvas de oxidação das ligas FeCrAl e FeCrAlY a 1000°C..... 84
Figura 60: Superfície das ligas oxidadas por 4h a 1000°C. (a) FeCrAl; (b) FeCrAlY..... 84
Figura 61: Difratograma da liga FeCrAl oxidada por 4h a 1000°C..... 85
Figura 62: Difratograma da liga FeCrAlY oxidada por 4h a 1000°C..... 85
Figura 63: Curvas de sulfetação de amostras pré-oxidadas or 4h a 1000°C, e apenas sulfetadas a 800°C..... 86
Figura 64: Superfície da liga FeCrAl pré-oxidada e sufletada a 800°C..... 87
Figura 65: Difratograma da liga FeCrAl pré-oxidada e sulfetada a 800°C..... 87
Figura 66: Superfície da liga FeCrAlY pré-oxidada e sulfetada a 800°C..... 88
Figura 67: Difratograma da liga FeCrAlY pré-oxidada e sufletada a 800°C..... 88
Figura 68: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCr e FeCrY..... 90
Figura 69: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCrY pré-oxidadas e apenas sulfetadas..... 92
Figura 70: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCr e FeCrAl..... 93
Figura 71: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrAl pré-oxidadas..... 94
Figura 72: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCrAl e FeCrAlY, sem e com pré-oxidação..... 95
Figura 73: Ganho de massa por unidade de área das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY sufletadas a 700 e 800°C e pré-oxidadas e sulfetadas a 800°C por 5h..... 96

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é a reação do metal com o meio a que está exposto. O produto dessa reação apresenta propriedades físicas e mecânicas diferentes daquelas do metal que o originou, podendo comprometer o comportamento mecânico e, conseqüentemente, a vida útil dos componentes. A corrosão ocorre em todas as temperaturas e, normalmente, é classificada em corrosão aquosa e corrosão em alta temperatura (>500°C). A corrosão aquosa ocorre em temperaturas próximas à ambiente, quando o meio apresenta água como um de seus componentes. Quando se trata de corrosão em alta temperatura são empregados dois termos: oxidação e corrosão à quente. O termo oxidação é tipicamente reservado para a conversão de materiais metálicos em produtos de oxidação sólidos, pela interação com gases ou misturas gasosas oxidantes. O termo corrosão a quente é reservado ao ataque de metais e ligas por sais fundidos ou escórias[1]. Em todas as situações, a vida útil dos componentes metálicos depende da velocidade com que a reação de corrosão ocorre.

Na área industrial há muitas situações onde os metais estão expostos a meios gasosos oxidantes sob alta temperatura. Estes meios gasosos podem ser formados por um único gás, como oxigênio, ou por misturas complexas de gases oxidantes, como H_2S, SO_2, CO_2/CO e H_2O/H_2. O comportamento de corrosão dos materiais metálicos nesses ambientes é muito influenciado pela composição química dos gases e das ligas, pela temperatura e pela pressão. Os problemas de corrosão em alta temperatura normalmente são combatidos com mudanças nas condições de processo, mudanças de projeto, implementação de paradas programadas para reposição de componentes que corroem a velocidades conhecidas, uso de recobrimentos ou seleção de materiais resistentes à corrosão[1].

As ligas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas a atmosferas oxidantes, dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. Normalmente, esse óxido protetor é

Cr_2O_3, Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2[2]. Nas atmosferas industriais, além de oxigênio, encontra-se freqüentemente o enxofre.

Apesar dos esforços dos últimos anos, o mecanismo de sulfetação é ainda menos conhecido que o de oxidação. Esta situação resulta, principalmente, de dificuldades experimentais muito maiores. Sérias dificuldades advêm também do fato de os sulfetos metálicos de transição serem muito mais numerosos que os óxidos correspondentes. Os sulfetos são menos estáveis termodinamicamente, fundem a temperaturas menores, e apresentam maiores desvios estequiométricos que os óxidos correspondentes[3].

Fatores econômicos e relativos à segurança indicam o uso de aço carbono, aços baixa liga, aços inoxidáveis, ferro fundido e, em menor escala Al, Cu, Ni, Ti, e suas ligas, em componentes expostos a meios que contêm enxofre[4].

A adição de alumínio ou cromo ao ferro tem reduzido a velocidade de sulfetação das ligas[5]. A escolha de ligas que permitam a formação de outros sulfetos com baixa velocidade de crescimento tem estimulado trabalhos nessa área, particularmente reações envolvendo metais refratários como Nb e Mo e ligas contendo Al[5].

Com o objetivo de entender melhor o mecanismo de sulfetação de ligas expostas a meios que contêm enxofre, foi avaliado o comportamento de sulfetação da liga Fe-20Cr, em função de modificações: (a) na composição química da liga; (b) na sua superfície, e (c) nas condições dos ensaios. Os estudos para avaliação do comportamento de sulfetação foram conduzidos em forno tubular e em balança termogravimétrica, em atmosfera $H_2/2\%H_2S$. Trata-se de um estudo original, pois pouco se conhece do comportamento de ligas submetidas a atmosferas sulfetantes em altas temperaturas. O entendimento dos mecanismos atuantes proporciona conhecimento técnico para a seleção e uso de ligas disponíveis, bem como o desenvolvimento de novas ligas e recobrimentos[6].

Estão apresentados nas secções seguintes, alguns aspectos fundamentais de oxidação e sulfetação, levantamento bibliográfico pertinente, e procedimento experimental utilizado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos:

- Estudar o comportamento de sulfetação, em atmosfera $H_2/2\%H_2S$, da liga Fe20Cr com modificações na composição química e na condição superficial, determinando as leis cinéticas em cada caso.

- Sugerir um mecanismo, mais provável, para explicar a influência das variáveis estudadas sobre a sulfetação das ligas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Oxidação de Metais e Ligas

A oxidação é, por definição, uma reação onde ocorre perda de elétrons. Usando este termo em seu sentido químico, a reação de um metal ou liga pode ser com oxigênio, vapor d'água, H_2S ou qualquer outra espécie oxidante.

3.1.1 Aspectos Termodinâmicos da Oxidação

Em altas temperaturas, onde o equilíbrio pode, normalmente, ser atingido rapidamente, o conhecimento da termodinâmica é útil para a determinação da posição final de equilíbrio da reação. A 2a. Lei da Termodinâmica indica se uma reação pode ou não ocorrer. Como as condições geralmente encontradas em temperaturas elevadas são de pressão e temperatura constantes, a 2a. lei pode ser escrita em termos da energia livre de Gibbs (G'):

$$G' = H' - TS' \qquad (1)$$

Onde:

H'= entalpia do sistema

S'= entropia do sistema

T = temperatura absoluta

Sob estas condições, a segunda lei indica que:

Para $\Delta G' < 0$ a reação é espontânea

Para $\Delta G' = 0$ existe equilíbrio

E para $\Delta G' > 0$ o processo é termodinamicamente impossível

onde: $\Delta G'$ = variação da energia livre

Para uma reação química

$$aA + bB = cC + dD \qquad (2)$$

$\Delta G'$ é expresso por:

$$\Delta G' = \Delta G^0 + RT \ln(a^c_C \times a^d_D / a^a_A \times a_B^b) \qquad (3)$$

Onde:

ΔG^0 = variação de energia livre quando todas as espécies presentes estão no estado padrão

a = atividade termodinâmica, que descreve o desvio do estado padrão de uma determinada espécie, e pode ser expressa para a espécie i, como:

$$a_i = p_i / p_i^0 \qquad (4)$$

onde:

pi = pressão parcial do gás

pi^0 = pressão parcial do gás no estado padrão.

Como a variação de energia livre é uma função linear da temperatura T, podem ser contruídos diagramas que mostram essa relação, quando da formação de compostos[7].

A seqüência das linhas no diagrama de energia livre para séries de óxidos (Figura 1), mostra os de maior pressão de dissociação na parte superior, e os de menor pressão de dissociação na parte inferior. Assim, se um metal está exposto a uma

atmosfera oxidante, onde a pressão de oxigênio é maior que a pressão de dissociação do óxido na temperatura de operação, o óxido se formará. Se a pressão de oxigênio no gás for menor que a pressão de dissociação, o óxido não pode formar-se como uma fase pura.

Diagramas de energia livre, similares ao apresentado na Figura 1, podem ser construídos para sulfetos (Figura 2), carbetos e nitretos, e interpretados da mesma maneira.

A presença de um elemento de liga em solução influencia o comportamento termodinâmico e limita a utilização dos diagramas. A solubilidade de gases em metais à pressão constante é modificada pela adição de elementos de liga[7].

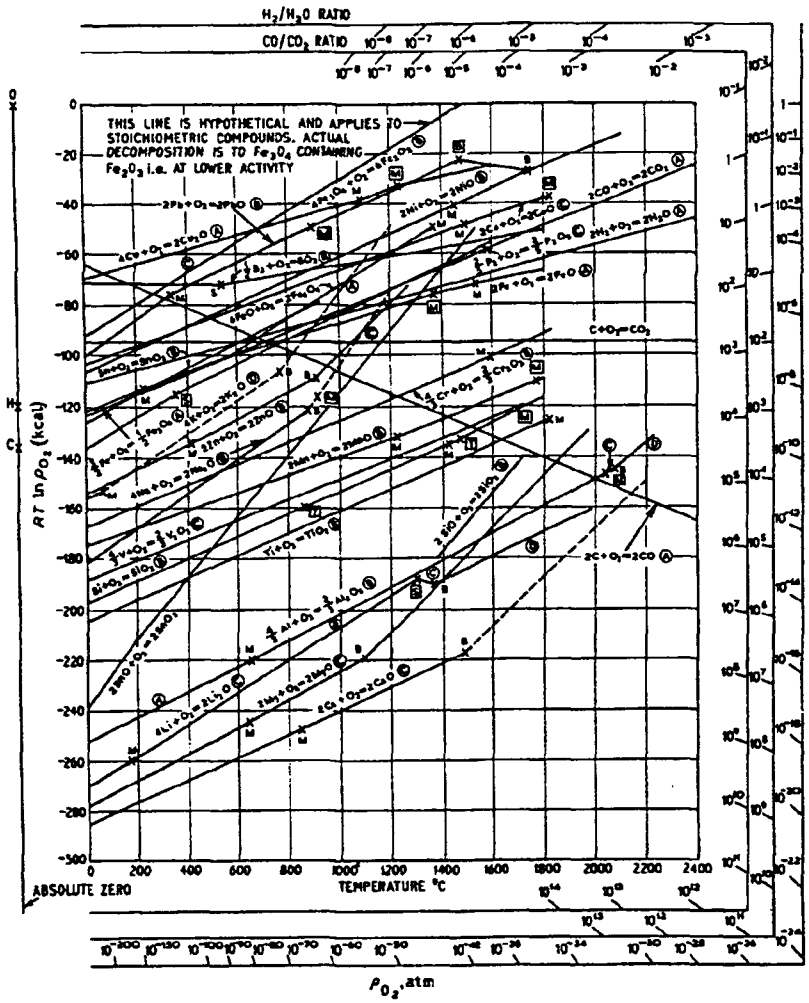

Figura 1: Diagrama de energia livre de formação de óxidos[7].

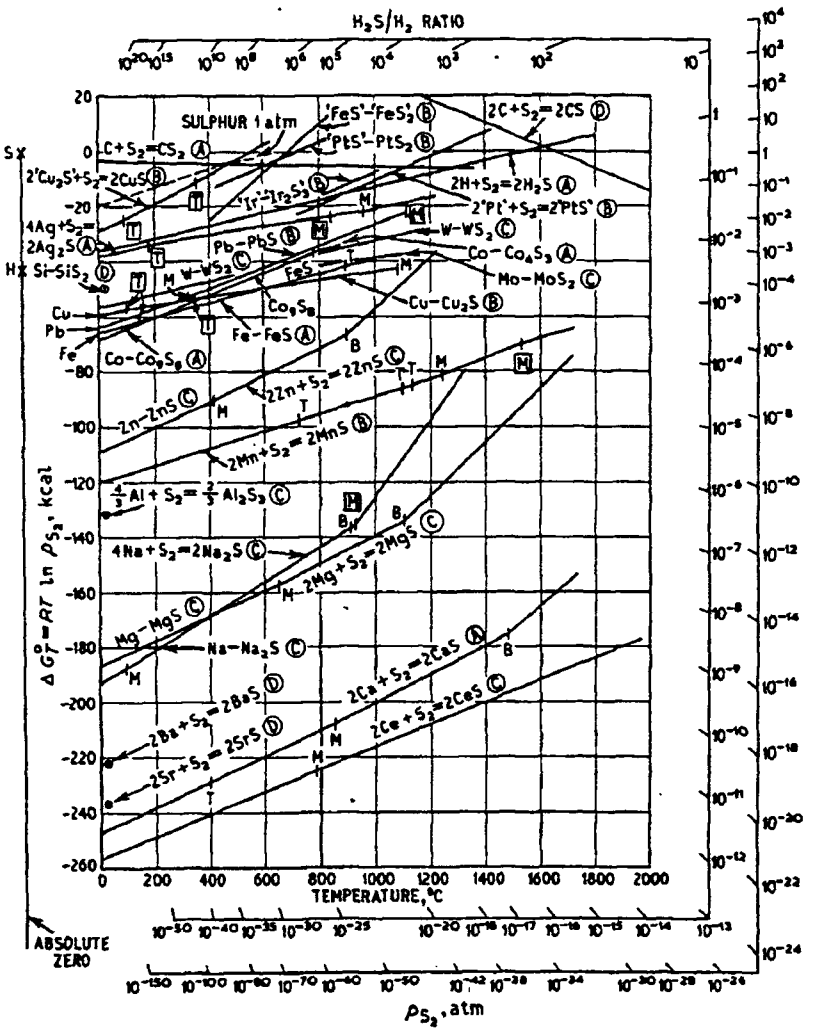

Figura 2: Diagrama de energia livre de formação de sulfetos[7].

A equação (5) representa, de forma generalizada, a formação de um óxido, pela reação de um metal com o oxigênio do meio gasoso.

$$x\,M + 1/2y\,O_2 = M_xO_y \qquad (5)$$

Os produtos dessa reação, quando permanecem sobre a superfície do metal, separam fisicamente os reagentes. Para que a reação tenha continuidade, um ou ambos os reagentes devem se difundir na camada de óxido. Dessa forma, tanto o metal pode ser transportado para a interface óxido/gás e reagir, quanto o oxigênio pode ser

transportado para a interface metal/óxido e também reagir. A Figura 3 mostra esquematicamente as reações interfaciais e o transporte de íons.

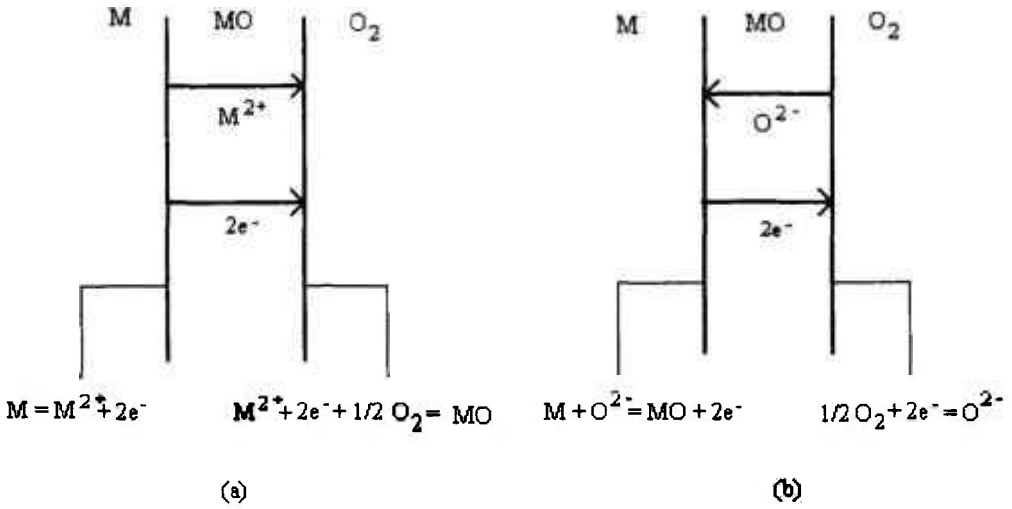

Figura 3: Exemplos de reações interfaciais e processos de transporte durante a oxidação em altas temperaturas. (a) movimentação de cátions; (b) movimentação de ânions.[8]

Ocorrem reações simultâneas de oxidação e redução, como pode ser observado na Figura 3.

Na interface metal/óxido a reação é:

$$M = M^{z+} + z\ e^- \qquad (6)$$

e, na interface óxido/gás a reação é:

$$1/2\ O_2 + 2e^- = O^{2-} \qquad (7)$$

Quando uma liga está exposta ao oxigênio, óxidos de todos os elementos presentes se formarão, e há, portanto, uma competição entre os elementos pelo oxigênio, uma vez que alguns óxidos são mais estáveis que outros.

Como visto, as condições termodinâmicas para a formação dos óxidos são controladas pelas atividades dos elementos da liga, pela pressão de oxigênio no gás e pelas afinidades relativas dos elementos metálicos pelo oxigênio. Devido a essa

competição entre os elementos da liga pelo oxigênio, há uma tendência de a liga tornar-se recoberta com o óxido mais estável termodinamicamente. Esta situação permite a oxidação seletiva de essencialmente um elemento da liga. Os óxidos formados sobre as ligas são normalmente compostos de camadas, onde o óxido termodinamicamente mais estável está mais próximo da fase metálica[9]. A oxidação das ligas que formam óxidos protetores como Al_2O_3 e Cr_2O_3 consiste, normalmente, de três estágios[10]: um estágio transiente (I), durante o qual uma variedade de óxidos é formada; um segundo estágio (II), onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer; e um terceiro estágio (III), onde a camada de óxido perde suas propriedades protetoras, como indicado na Figura 4.

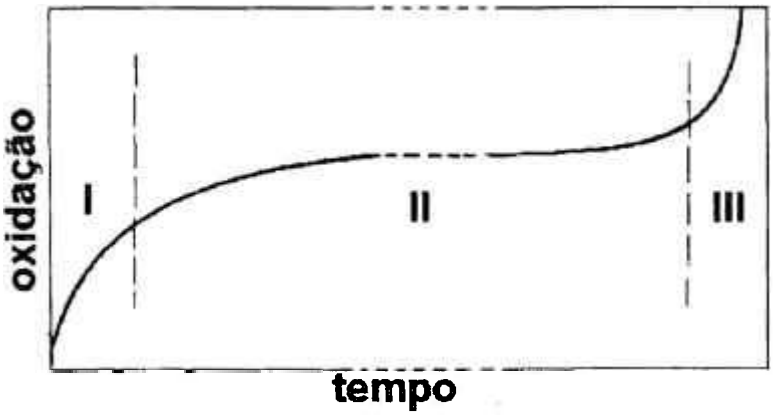

Figura 4: Diagrama esquemático da cinética de oxidação, de uma liga que forma camada protetora sobre a superfície, mostrando seus diferentes estágios[11]. (I) estágio transiente, onde formam-se diversos óxidos; (II) crescimento de fases termodinamicamente estáveis; (III) fim da proteção conferida à liga pela camada de óxido.

Nos estágios iniciais, a maioria dos elementos de liga são oxidados antes que a oxidação atinja a situação de regime estacionário. Esta oxidação transiente pode influenciar a natureza do óxido final[12]. À medida em que a oxidação prossegue, começam a ocorrer difusão das espécies através do óxido e deslocamento de reações. As espécies a se difundirem são o oxigênio em direção à interface metal/óxido, e íons metálicos em sentido contrário. Quando o oxigênio se difunde mais rapidamente que os íons metálicos, a fração volumétrica de óxido é aproximadamente igual à do elemento presente na liga, porque o elemento é convertido a óxido "in situ", com praticamente nenhuma difusão[9]. Dessa forma, o novo óxido forma-se na interface metal/óxido. Por

outro lado, quando a difusão do oxigênio é lenta, comparada à difusão dos íons metálicos, a fração volumétrica do óxido pode ser substancialmente maior que a desse elemento na liga[9]. Neste caso, o novo óxido forma-se na interface óxido/gás.

Após um certo período de oxidação, o óxido protetor, formado como uma camada contínua sobre a superfície da liga, pode trincar e escamar devido, principalmente, às tensões térmicas induzidas. A oxidação subseqüente resulta na formação, novamente, do óxido termodinamicamente mais estável. Dessa forma, a liga vai se empobrecendo nos elementos que são seletivamente oxidados, e o estágio transiente torna-se mais longo a cada novo período de oxidação. Assim, a liga fica severamente empobrecida no elemento seletivamente oxidado, o que impossibilita a formação de uma camada contínua do óxido desse elemento sobre a superfície da liga, e um óxido menos estável se forma[9].

3.1.2 Imperfeições do Reticulado e Processos de Difusão

Em uma camada de óxido que cresce sobre o metal, existem um gradiente de íons de oxigênio e um gradiente de defeitos. O gradiente de concentração dentro de uma única fase sólida causa, no reticulado, difusão de íons via interstícios ou lacunas. Desse modo, o conhecimento da estrutura de defeitos, e da natureza das espécies que se difundem é necessário para que se entenda o mecanismo de oxidação[13]. A natureza do defeito, na estrutura de um óxido que cresce pelo mecanismo de difusão, determina a velocidade de oxidação.

Os óxidos formados sobre as ligas são semi-condutores, e a dissolução de íons soluto do metal na camada de óxido do elemento solvente afeta a concentração de defeitos. Dessa forma, a cinética da reação pode ser alterada pela adição de íons de soluto[13].

Praticamente todos os óxidos são semi-condutores. A condução elétrica pode ocorrer tanto através de íons (semi-condutores tipo-p), quanto através de elétrons (semi-condutores tipo-n). Os óxidos semi-condutores não têm composição estequiométrica, e

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

podem conter um excesso tanto de cátions quanto de ânions. Além disso, existem lacunas catiônicas ou aniônicas, ou ainda, íons ocupando posições intersticiais no reticulado. Assim, o modelo de óxido semi-condutor tipo-p é aquele em que o reticulado possui deficiência de metal ou excesso de ânions[14]. A neutralidade elétrica é mantida pela formação de cátions de maior valência ou "electron holes". A condução elétrica ocorre pela movimentação desses "electron holes" e de íons, via lacunas catiônicas. O modelo para óxidos semi-condutores tipo-n é aquele onde existem íons metálicos em posições intersticiais, e elétrons ou lacunas aniônicas no reticulado. A corrente eletrônica é conduzida pelos elétrons e a corrente iônica por íons intersticiais[14]. Dessa forma, para o crescimento contínuo de um óxido, um pré-requisito é que este seja um cristal imperfeito[13]. Na Figura 5 está apresentado um modelo de oxidação controlada por difusão.

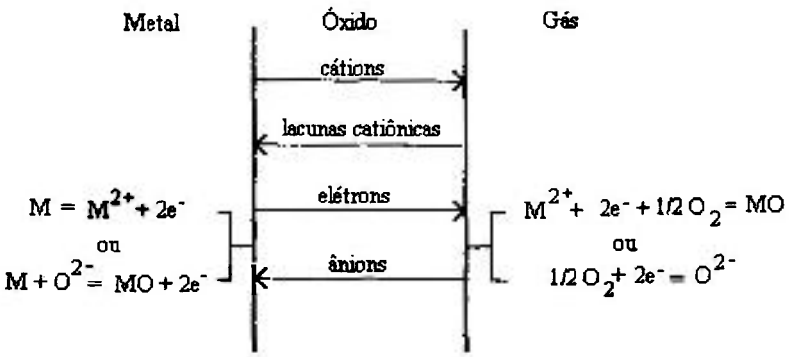

Figura 5: Modelo simplificado de oxidação controlada por difusão[8].

3.1.3 Aspectos Cinéticos da Oxidação

A velocidade de reação é o parâmetro mais importante na oxidação de metais. Quando um metal reage com o oxigênio gasoso, o produto formado é um óxido e, se este não for volátil, fica retido sobre a superfície do metal. Dessa forma, a velocidade de oxidação pode ser medida e expressa como ganho de massa por unidade de área.

A velocidade ou cinética de oxidação pode ser expressa na forma de leis de oxidação, conforme descrito a seguir.

A mais simples expressão de velocidade é a equação linear, onde a espessura do filme de óxido não influencia o acesso do oxigênio ao metal, e é diretamente proporcional ao tempo[13]. Se um óxido não é protetor, não representando uma barreira entre a fase gasosa e a superfície metálica, é esperado que siga a lei linear. Metais que apresentam grande tendência a se oxidarem a velocidades lineares formam sobre sua superfície óxidos porosos ou quebradiços.

Sob condições especiais, o crescimento de uma camada de óxido compacta e isenta de poros pode seguir uma lei linear. Por exemplo, devido a uma alta concentração de lacunas no reticulado de alguns óxidos, os cátions se difundem rapidamente para a interface óxido/gás e se oxidam. Dessa forma, uma reação superficial controla a velocidade[13].

A oxidação catastrófica ocorre para algumas ligas que seguem lei linear de velocidade a temperaturas elevadas, devido à ocorrência de uma reação exotérmica em suas superfícies. Se a velocidade de dissipação de calor for menor que a velocidade com que este é produzido pela reação, a temperatura da superfície aumenta, conduzindo a uma reação em cadeia. Metais como Mo, W, Os e V, que formam óxidos voláteis, podem se oxidar de forma catastrófica[15].

A oxidação segundo uma lei logarítmica é, geralmente, observada durante a formação de camadas finas de óxido (<1000 A°), a baixas temperaturas[16]. O mecanismo não é completamente compreendido, mas sabe-se que a oxidação segundo esta lei, resulta dos efeitos de campos elétricos em camadas de óxido muito finas, auxiliando o transporte iônico através do óxido[14]. Metais como alumínio, cobre e ferro, entre outros, se oxidam dessa maneira à temperatura ambiente ou levemente superior[16].

Alguns metais oxidam-se segundo uma lei cúbica de velocidade, e a oxidação é explicada como sendo controlada por difusão, dissolução do oxigênio no metal, características morfológicas, e difusão iônica através da camada de óxido[14]. Normalmente, este comportamento está restrito a períodos curtos de tempo.

Se a camada de óxido formada for contínua, aderente e prevenir o acesso fácil do meio gasoso ao metal base, haverá proteção, e a extensão dessa proteção aumentará com o aumento da espessura dessa camada. Desse modo, a difusão através da camada de óxido será a etapa mais lenta e, portanto, a determinante da velocidade de oxidação. A velocidade de oxidação pode ser controlada, tanto pela difusão de íons do gás, movimentando-se em direção à interface metal/óxido, quanto pela difusão de íons metálicos em direção à interface óxido/gás. A velocidade de oxidação é inversamente proporcional à espessura da camada de óxido e, dessa forma, a velocidade de crescimento do óxido decresce com o passar do tempo[13]. A capacidade de uma camada de óxido atuar como uma barreira conduz a velocidades parabólicas de crescimento, resultando em grande resistência à oxidação quando o material está exposto a atmosferas oxidantes.

A velocidade de oxidação das ligas pode seguir uma dada lei, sob determinadas condições. Assim, uma combinação de equações de velocidade é necessária para descrever a cinética de reação de uma liga, sob uma dada condição. Numerosos fatores devem ser considerados como, por exemplo, a afinidade dos constituintes da liga pelos componentes do gás reativo, o limite de solubilidade das fases, a velocidade de difusão dos íons nas ligas e nos óxidos, a formação de componentes ternários, o volume relativo das várias fases. Todos estes fatores podem variar em função da temperatura e da pressão[13].

3.1.4 Oxidação Interna

Em determinados sistemas, um ou mais componentes, presentes na liga em pequena quantidade, mas que podem formar óxidos mais estáveis que o do metal base, podem se oxidar preferencialmente dentro do metal, sob a interface metal/óxido. A esse fenômeno dá-se o nome de oxidação interna, pois o óxido forma-se dentro da matriz metálica, e não na superfície externa, como uma camada contínua. A oxidação interna ocorre freqüentemente em ligas à base de ferro, níquel e cobalto, muito utilizadas em aplicações em altas temperaturas[16].

3.1.5 Oxidação de Ligas Formadoras de Cr_2O_3

Os princípios para estabelecimento e crescimento de Cr_2O_3 em ligas NiCr, CoCr e FeCr são similares e serão considerados em termos do sistema NiCr[11].

Tanto o NiO quanto o Cr_2O_3 são óxidos estáveis sob 1 atm de oxigênio. Assim, vários fatores, termodinâmicos e cinéticos, influenciam o desenvolvimento da camada de óxido. O cromo tem maior afinidade pelo oxigênio, e forma um óxido termodinamicamente mais estável. Por outro lado, o NiO é um óxido menos estequiométrico que o Cr_2O_3 e, assim, cresce a velocidades bem maiores. O teor de cromo na liga determina se o Cr_2O_3 se desenvolverá como uma camada externa ou na forma de oxidação interna. Para concentrações de cromo superiores a 10% (em peso), o Cr_2O_3 geralmente desenvolve-se como uma camada externa e, para concentrações inferiores, ocorre a oxidação interna do cromo.

Uma representação esquemática do desenvolvimento de Cr_2O_3 sobre a liga Ni-15Cr está apresentada na Figura 6. Nos estágios iniciais formam-se núcleos de todas as fases estáveis, NiO, Cr_2O_3 e $NiCr_2O_4$, sobre a superfície da liga. O $NiCr_2O_4$ foi omitido da figura para facilitar a visualização. O NiO cresce mais rapidamente que as outras fases e uma camada essencialmente desse óxido é desenvolvida. Entretanto, este óxido é menos estável que o Cr_2O_3 e, assim, acaba fornecendo oxigênio para a formação do Cr_2O_3, próximo à interface metal/óxido. No estágio de regime estacionário o óxido superficial é composto de duas camadas. A camada mais interna consiste de Cr_2O_3. A camada mais externa, de NiO, é bifásica e consiste de duas regiões: uma região mais externa, compacta, e outra região mais interna e porosa, que incorpora a fase $NiCr_2O_4$.

Quando o NiO começa a se formar sobre a superfície da liga, não há cromo suficiente para promover o desenvolvimento imediato de uma camada contínua de Cr_2O_3. Assim, começa a formar-se uma região de oxidação interna do cromo. Após algum tempo, uma camada de Cr_2O_3 começa a se desenvolver junto à interface metal/óxido. Stott et al. apud Stott[12] mostraram que essa camada começa a se desenvolver nas intersecções dos contornos de grão do substrato metálico com a superfície, devido ao aumento no transporte de cromo para a interface metal/óxido via contornos de grão, e penetra como um degrau dentro dos grãos. À medida em que a oxidação interna do cromo prossegue, mais cromo se difunde, proveniente de outras

regiões da liga, via contornos de grão, o que conduz ao crescimento e coalescência dos precipitados de Cr_2O_3 nas intersecções dos contornos de grão com a superfície e, assim, forma-se uma camada de Cr_2O_3. Nas outras regiões da superfície, a fração volumétrica de Cr_2O_3 permanece abaixo do valor crítico e a região de oxidação interna continua a penetrar no substrato metálico. O empobrecimento em cromo, nas regiões adjacentes aos precipitados de Cr_2O_3, conduz à difusão do cromo dos contornos para o interior dos grãos, e assim a camada de Cr_2O_3 se estende lateralmente, pelo processo de crescimento e coalescência dos precipitados na região de oxidação interna.

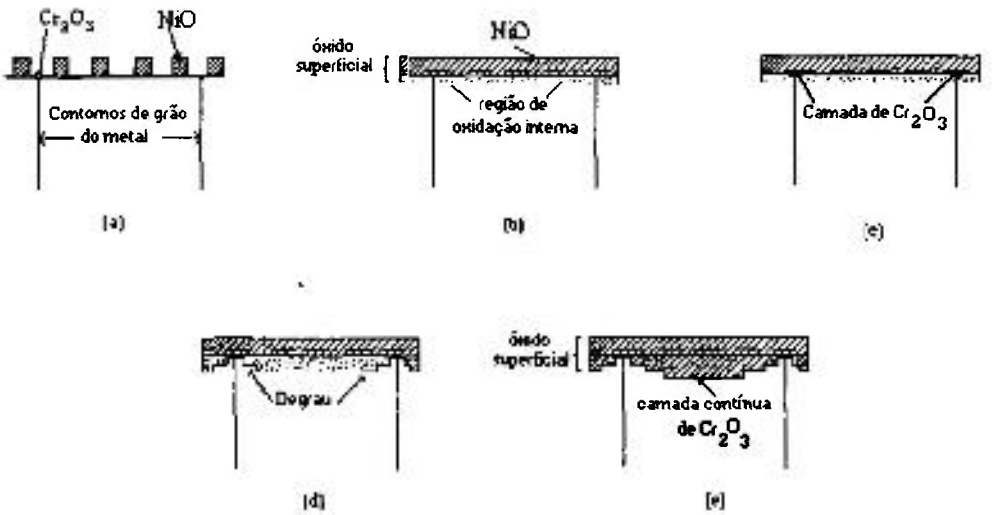

Figura 6: Representação esquemática do estabelecimento progressivo de uma camada contínua de Cr_2O_3 sobre a liga Ni-15Cr a 1000°C[12].

As regiões de oxidação interna continuam a avançar onde a camada de Cr_2O_3 não está completa. Para que o crescimento lateral da camada de Cr_2O_3 tenha continuidade, a região de oxidação interna deve ser incorporada e, então, um degrau é formado. O processo de crescimento lateral continua até que a camada de Cr_2O_3 incorpore toda a região de oxidação interna. Assim, a camada de Cr_2O_3 passa a crescer paralelamente à superfície.

A camada de Cr_2O_3 desenvolvida sobre a superfície das ligas que contêm cromo em quantidades suficientes para promover a sua formação é razoavelmente protetora até aproximadamente 900°C, quando exposta ao ar ou ao oxigênio. A temperaturas superiores, este óxido reage com o oxigênio formando CrO_3, volátil, conforme a reação:

$$Cr_2O_3 (s) + 3/2\ O_2 (g) = 2CrO_3 (g) \quad (8)$$

A volatilização do cromo torna-se significativa para altas temperaturas e altas pressões de oxigênio[8]. Esta volatilização resulta numa contínua diminuição na espessura da camada protetora de Cr_2O_3 e agiliza o transporte por difusão através dela. As variações na espessura da camada de óxido são resultantes da soma de duas contribuições: aumento da espessura devido à difusão e diminuição da espessura devido à volatilização do cromo.

Inicialmente, quando a camada de óxido é fina, a difusão através dela é rápida e o efeito da volatilização do cromo não é significativo. Porém, conforme a camada torna-se mais espessa, as velocidades de difusão e de volatilização tornam-se comparáveis. Esta situação limita a espessura da camada de óxido e é função da temperatura[8].

3.1.6 Oxidação de Ligas Formadoras de Al_2O_3

O processo de estabelecimento de uma camada de Al_2O_3 sobre ligas binárias ou ternárias é similar ao da formação de Cr_2O_3 sobre ligas à base de Fe ou Ni, formadoras de Cr_2O_3, e envolve crescimento lateral e união entre os núcleos de Al_2O_3 até a formação de uma camada completa[17]. A velocidade de crescimento da camada de óxido é função de sua eficiência como uma barreira ao transporte dos reagentes. Um fator importante é a natureza da fase Al_2O_3 pois, apesar de a fase α ser a mais estável, outras estruturas transientes, particularmente a fase θ, podem se desenvolver a temperaturas menores ou nos primeiros estágios em altas temperaturas.

Vários estudos reportados na literatura, efetuados em ligas formadoras de alumina, indicam que a difusão do oxigênio via contornos de grão é o principal modo de transporte para crescimento de Al_2O_3, enquanto há muitas evidências de que a difusão de íons de alumínio também contribua com o processo[18]. Alguns pesquisadores[19, 20] reportaram que a difusão do alumínio tem apenas pequena contribuição, enquanto outros[21, 22] concluíram que têm a maior contribuição. J.Jedlinski[23] analisou recentemente esses resultados, e sugeriu que a razão dessas discrepâncias seja o estudo em

estágios completamente diferentes da oxidação. W.J.Quadakkers et al.[24] observaram que o óxido formado sobre a liga Fe20Cr5Al cresce tanto na interface óxido/gás, quanto na interface metal/óxido, devido à difusão em contra-corrente de alumínio e oxigênio.

Uma morfologia comum do Al_2O_3, formado sobre muitas ligas, é o desenvolvimento de vazios e cavidades na interface metal/óxido, associados à morfologia "convoluted"[25], apresentada na Figura 7. Observa-se que grandes áreas do óxido cresceram longe do contacto com o metal, produzindo arestas. A superfície metálica sob as arestas é, geralmente, de secção côncava, porém elevada em relação às adjacências, onde o óxido e o metal ainda estão em contacto. Essa superfície é lisa, consistente com a evaporação de alumínio, que permite ao óxido continuar crescendo mesmo tendo perdido o contacto com o metal[17]. Um dos efeitos da difusão em contra-corrente de íons de alumínio e oxigênio, para o crescimento do Al_2O_3, é o desenvolvimento de interfaces óxido/gás e metal/óxido muito irregulares, como mostra a Figura 8.

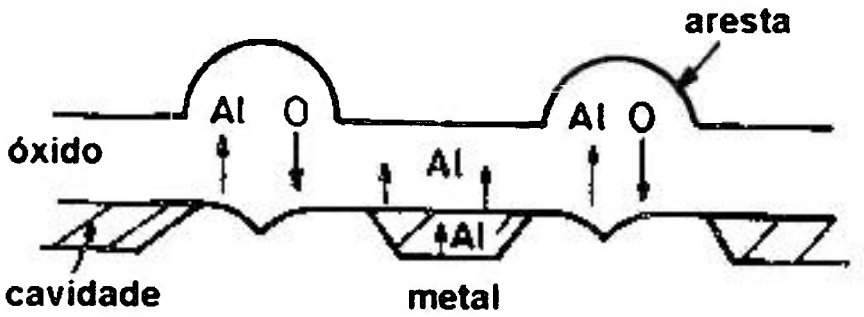

Figura 7: Representação esquemática da morfologia do Al_2O_3 desenvolvido sobre a liga β-NiAl, durante oxidação a 1000°C, mostrando o desenvolvimento de arestas[27].

Stott e Wood[26] consideraram que o desenvolvimento de um óxido "convoluted" na liga Fe-25Cr-4Al (em peso) a 1200°C é causado pelo processo de crescimento do óxido. A reação do oxigênio que se difunde, resulta na formação de um novo óxido dentro do óxido pré-existente, o que causa o rápido desenvolvimento de tensões compressivas, produzindo um crescimento lateral de toda a camada de óxido, e seu destacamento localizado. O destacamento pode ter origem no desenvolvimento de vazios, seguido da condensação de lacunas num estágio inicial.

E.W.A.Young e J.H.W. de Wit[22] estudaram a oxidação em dois estágios da liga Ni50Al entre 1170 e 1420K, e concluíram que o alumínio é a principal espécie a se difundir, e que o uso de marcadores como indicadores do processo de crescimento do óxido leva a conclusões incorretas. Observaram que, especialmente a 1420K, o novo óxido forma-se dentro da camada pré-existente e, não excluem assim, a possibilidade de cátions e ânions movimentarem-se pelos mesmos sítios. Observaram ainda que a temperaturas inferiores a alumina cresce por movimentação catiônica.

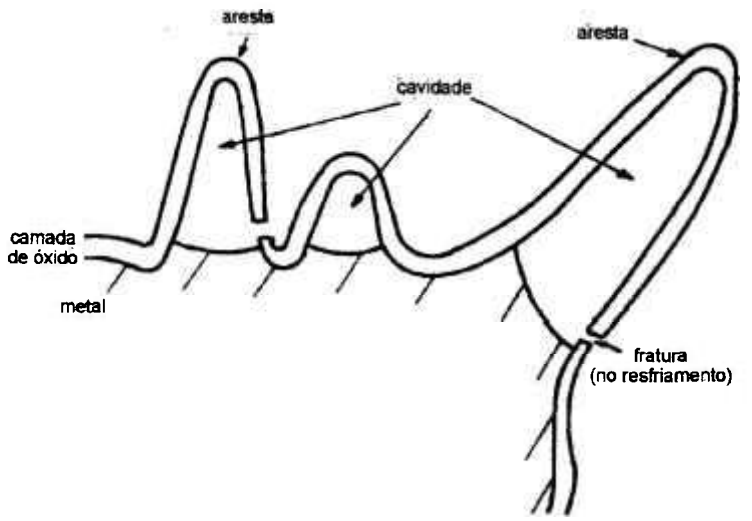

Figura 8: Diagrama esquemático mostrando características do Al_2O_3[28].

Deve ser enfatizado que não há consenso na literatura com respeito à formação de um novo óxido dentro do óxido pré-existente, conduzindo ao crescimento lateral. Pesquisas usando espectroscopia de massa de íon secundário sugerem que o crescimento do Al_2O_3 envolve transporte de íons de oxigênio e de alumínio, com o novo óxido formando-se nas interfaces metal/óxido e óxido/gás, mas não dentro da camada de óxido[29, 30].

Outra consideração a ser feita é sobre o papel de impurezas na liga, que podem ser segregadas na interface metal/óxido, e enfraquecer a ligação interfacial. Acredita-se que essa segregação de impurezas, particularmente de enxofre, seja a maior causa de escamação do Al_2O_3 em altas temperaturas[31, 32], provavelmente porque o enxofre enfraqueceria a interface metal/óxido ou estabilizaria vazios[25].

G.Ben Abderrazik et al.[21] estudaram três ligas: Fe23Cr5Al de pureza comercial, de alta pureza e de alta pureza dopada com carbono. Constataram que o alumínio era a principal espécie a se difundir, e que a presença de carbono e outras impurezas diminuíam a difusão do alumínio, tornando considerável a difusão do oxigênio. Observaram menores velocidades de oxidação em ligas comerciais que em ligas de alta pureza, e concluíram que a presença de impurezas aumentou a aderência da camada oxidada.

Para aplicações até aproximadamente 900°C, óxidos ricos em Cr_2O_3 podem ser muito efetivos, mas a formação de CrO_3, espécie volátil, limita a utilização em temperaturas mais elevadas, conforme anteriormente mencionado. Assim, para aplicação em meios ricos em oxigênio, a temperaturas entre 900 e 1300°C, utilizam-se ligas e revestimentos que formem camada externa rica em Al_2O_3 [33]. Além de este óxido ser muito estável termodinamicamente, tem alto ponto de fusão e a velocidade de transporte dos reagentes (oxigênio ou íons metálicos) através de seu reticulado é lenta.

Como a concentração de alumínio necessária para o estabelecimento do Al_2O_3 em ligas binárias pode resultar em propriedades mecânicas inaceitáveis, o cromo é normalmente adicionado a estas ligas, porque ele reduz a quantidade de Al necessária para o estabelecimento de Al_2O_3 [34].

Os mecanismos pelos quais o cromo facilita o estabelecimento do Al_2O_3 não estão bem esclarecidos. A hipótese clássica é de que o cromo reaja com o oxigênio, reduzindo assim o fluxo do oxigênio para o interior da liga, enquanto o alumínio, que também está sendo removido da liga por oxidação, se difunda do interior da liga para a superfície, resultando no estabelecimento de uma camada rica em Al_2O_3 sobre ligas com concentrações relativamente baixas desse elemento. Entretanto, a hipótese clássica não é completamente consistente com observações da prática. Em geral, há pequena evidência da presença de cromo no óxido, que pode ser inteiramente Al_2O_3, embora a tendência do Cr_2O_3 se oxidar a CrO_3 e volatilizar possa ser responsável pela ausência do Cr_2O_3 na superfície externa da camada de óxido, após oxidação a temperaturas superiores a 900°C.

3.2 Aspectos Gerais da Sulfetação

Nas várias áreas tecnológicas, materiais metálicos estão expostos a atmosferas que contêm enxofre, em altas temperaturas. A corrosão dos metais sob essa condição é muito mais severa que em atmosferas que contêm apenas oxigênio. Já é conhecido que não apenas em atmosferas fortemente sulfetantes, mas também em câmaras de combustão contendo pequenas quantidades, ou mesmo traços de S, as ligas resistentes à corrosão - formadoras de cromia ou alumina - degradam-se rapidamente [35]. Quando expostos ao ar, em alta temperatura, os materiais resistentes à oxidação permanecem praticamente não atacados, pois forma-se sobre sua superfície uma camada protetora de Al_2O_3 ou Cr_2O_3 . Em contraste, na presença de S, uma camada heterogênea, não protetora, e conseqüentemente muito espessa é formada. A camada de sulfeto exibe piores propriedades protetoras que a camada de óxido, porque o reticulado cristalino dos sulfetos contém muito mais defeitos.

Tabela 1: Desvio de estequiometria de alguns sulfetos e óxidos[36]

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

Tabela 2: Coeficientes de autodifusão de cátions, D_{Me}, em alguns óxidos e sulfetos[36]

Sulfeto	Temperatura(°C)	$D_{Me}(cm^2/s)$	Óxido	Temperatura(°C)	$D_{Me}(cm^2/s)$
$Cu_{2-y}S$	650	$5,15x10^{-5}$	$Cu_{2-y}O$	1000	$1,7x10^{-8}$
$Co_{1-y}S$	720	$7,0x10^{-7}$	$Co_{1-y}O$	1000	$1,9x10^{-9}$
$Ni_{1-y}S$	800	$1,4x10^{-8}$	$Ni_{1-y}O$	1000	$1,0x10^{-11}$
Cr_2S_3	1000	$1,0x10^{-7}$	Cr_2O_3	1000	$1,0x10^{-12}$
$Fe_{1-y}S$	800	$3,5x10^{-7}$	$Fe_{1-y}O$	800	$1,3x10^{-8}$
Al_2S_3	600	$1,0x10^{-13}$	Al_2O_3	1000	$1,0x10^{-15}$

Onde:

y = desvio de estequiometria

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

A Tabela 1 mostra que os desvios da estequiometria de sulfetos são várias ordens de grandeza maiores que os dos óxidos. Na Tabela 2 estão apresentados os coeficientes de autodifusão de metais em sulfetos e em óxidos, mostrando que o transporte de matéria numa camada de sulfeto pode ser muito mais rápido que numa camada de óxido[36].

Em altas temperaturas, o transporte de matéria em sulfetos, como na maioria dos óxidos, se dá principalmente através de defeitos pontuais. Como os sulfetos têm menores pontos de fusão e menores temperaturas Tammann* que os óxidos, a difusão através dessa camada ocorre a partir de temperaturas muito menores que nos óxidos [3].

O sulfeto melhor documentado, onde a difusão de cátions e ânions foi sistematicamente estudada, é o $Fe_{1-x}S$ [37]. Os defeitos de ponto predominantes neste composto são lacunas catiônicas e, como resultado, a velocidade de difusão do ferro é muito maior que a do enxofre, resultando em crescimento do sulfeto por difusão volumétrica de cátions em direção à interface sulfeto/gás [37].

A adição de alumínio ou cromo ao ferro reduz a velocidade de sulfetação. Entretanto, esta velocidade é controlada por várias propriedades físico-químicas do produto de reação, como estrutura iônica de defeitos e estequiometria. Assim, a escolha de ligas que proporcionem a formação de sulfetos com baixa velocidade de crescimento tem estimulado trabalhos nessa área, particularmente reações envolvendo metais refratários como Nb e Mo[5], Ti e Zr[38] e ligas contendo Al[5]. A velocidade de crescimento dos sulfetos de nióbio, titânio e molibdênio é consideravelmente menor que a do FeS, mas ainda é maior que a dos óxidos[38]. Os sulfetos de metais comuns crescem por difusão catiônica e os de metais refratários crescem por difusão aniônica[3].

Em atmosferas oxidantes, camadas protetoras de Cr_2O_3 ou Al_2O_3 são formadas sobre as ligas, como resultado da oxidação seletiva de cromo ou alumínio. Por outro lado, em atmosferas sulfetantes, mesmo com alta concentração de cromo ou alumínio na liga, formam-se camadas heterogêneas, contendo sulfetos de todos os componentes da liga[3]. Esta importante diferença resulta tanto de razões cinéticas, quanto termodinâmicas. No caso da oxidação, valores absolutos de energia livre de formação (Tabela 3) de Cr_2O_3 e Al_2O_3 são muito maiores que os dos óxidos do metal-base (FeO,

* Temperatura na qual a difusão volumétrica de cátions torna-se significativa.

CoO, NiO). Conseqüentemente, teores de aproximadamente 30% de Cr e 5-7%Al são suficientes para que ocorra a oxidação seletiva desses elementos. Além disso, a velocidade de crescimento desses óxidos é tão baixa, que a velocidade de interdifusão dentro da liga é alta o suficiente para manter ativos cromo e alumínio na interface metal/óxido, no estado estacionário.

Tabela 3 : Energia livre de formação de alguns óxidos e sulfetos a 1123K(kcal/g atomos S ou O)[5].

Sulfeto	$-\Delta G_{1123K}$	Óxido	$-\Delta G_{1123K}$
FeS	21,9	FeO	45,0
NiS	15,4	NiO	32,0
CoS	17,0	CoO	37,5
Cr_2S_3	34,9	Cr_2O_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_2S_3	49,3	Al_2O_3	105,0

A situação é diferente no caso da sulfetação, porque valores absolutos de energia livre de formação de CrS, Cr_2S_3 e Al_2S_3 não são muito maiores que os de sulfetos de ferro, cobalto ou níquel[3]. Assim, a sulfetação do cromo ou do alumínio não é favorecida, e forma-se uma camada heterogênea, que tem propriedades protetoras pobres. Além disso, a alta velocidade de crescimento de sulfetos do metal-base impede a formação de camadas contínuas de sulfetos de cromo ou alumínio.

J.Ciéslak e S.M.Dubiel[39] sulfetaram ligas $Fe_{100-x}Cr_x$ ($X \leq 26$) a 1073K em atmosfera H_2/H_2S com $P_{S2}=10^{-3}$ Pa, e observaram que, tanto átomos de ferro, quanto de cromo, reagiram preferencialmente com o S, levando ao enriquecimento da matriz metálica em Cr ou Fe, respectivamente, e que para $X_{Cr}=3$ ocorre inversão do elemento seletivamente sulfetado.

A.U.Seybolt apud K.N.Strafford e P.J.Hunt[40] estudou a difusão do enxofre a 1000°C em discos de Cr_2O_3 compactados a quente, e obteve coeficiente de difusão de $1,5x10^{-10}$ $cm^2.s^{-1}$, valor aproximadamente três ordens de grandeza maior que a difusividade do oxigênio.

M.Schütze e M.Nöth[41] sulfetaram as ligas FeCrNiSi, FeSiCr, NiMoCrTi, NiMo, NiCrFe, NiCrMoNb, NiCrFeSiCe, TiAlCr e $MoSi_2$ em atmosfera Ar-5%vol H_2-1%volH_2S de 400 a 700°C por até 500h. Observaram que a adição de Mo não causou melhora significativa, mas a melhora do comportamento apareceu quando utilizaram TiAl ou $MoSi_2$. No entanto, salientaram que estes materiais não podem ser utilizados como liga por razões de custo e usinabilidade, e sugeriram o uso de TiAl como revestimento em aços ferríticos baixa liga.

J.C.Colson, M.Lambertin e J.P.Larpin[42] estudaram ligas à base de ferro, contendo Cr e/ou Al, Si e Mn sob P_{S2}= $6x10^{-2}$ torr, na faixa de temperaturas de 700 a 900°C. Observaram que a liga com melhor resistência à sulfetação era Fe, 17-22Cr, 3-5Al. Ressaltaram também o bom comportamento apresentado por ligas FeCr recobertas com alumínio.

H.B.Qi, R.Z.Zhu e Y.D.He[43] estudaram ligas Fe-25Cr com adição de 4%Ti, 9%Mn e 8%Nb (em peso) em atmosfera H_2/H_2S, com pressão parcial de enxofre variando entre 10^{-3} e 1 Pa a 800°C. Observaram que o efeito do Nb foi relativamente grande, mas que o efeito das adições de Mn e Ti foi mínimo. Concluíram que o processo de difusão foi controlado predominantemente por difusão de íons Fe^{2+} e Cr^{3+}, e que a pressão parcial do enxofre não influenciava o processo.

D.Saxena et al.[44] estudaram a sulfetação das ligas Fe15Cr4Al sem e com adições de Y ou Zr em atmosfera H_2/H_2S a 850°C, e observaram que ocorria sulfetação seletiva de cromo e de alumínio, e que adições de Y e Zr formavam estrutura de "pegging", similar à observada na oxidação em altas temperaturas, entre o substrato e a camada mais interna do sulfeto. Sugeriram que a etapa controladora da reação de sulfetação não é alterada pelo elemento reativo, e que essa etapa é a difusão catiônica do ferro na camada mais interna. O $Fe_{1-x}S$ é muito menos estequiométrico que $Cr_{1,98}S_3$ ou $Al_{2,001}S_3$. Assim, Al_2S_3 e Cr_2S_3 promovem uma melhor resistência à sulfetação que o sulfeto de ferro. A alta concentração de Al_2S_3 e Cr_2S_3 nas camadas mais internas de sulfeto nas ligas contendo metais reativos talvez diminuísse a concentração de defeitos nessa camada, e bloqueasse os caminhos de difusão catiônica.

Quando uma liga que forma camada protetora, aderente e não porosa de óxido sobre sua superfície é pré-oxidada e, em seguida, submetida a uma atmosfera que

contém enxofre, pode-se assumir que o enxofre se difundirá, presumivelmente, na forma iônica, através dessa camada oxidada. Se, por outro lado, o óxido for poroso, o acesso à interface metal/sulfeto será facilitado e, provavelmente, envolverá enxofre na forma molecular[40]. Na Figura 9 está representado o modelo de sulfetação em ligas pré-oxidadas, formadoras de cromia ou alumina, proposto por Stott et al[45].

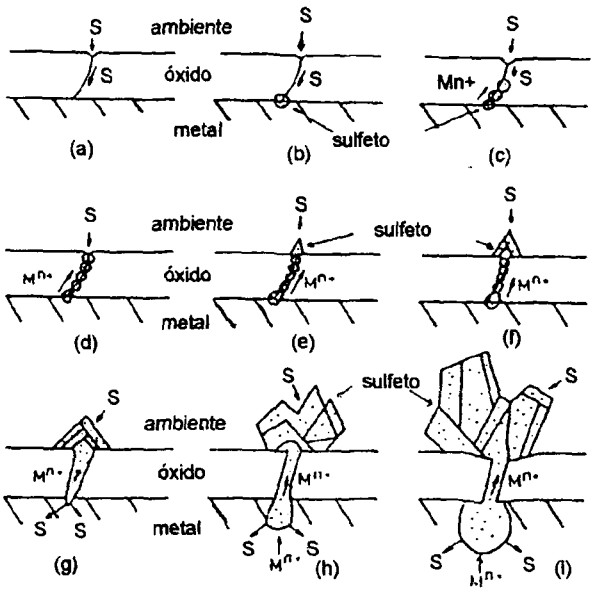

Figura 9: Representação esquemática do desenvolvimento progressivo de sulfetos através da camada de Al_2O_3 e Cr_2O_3, sobre ligas FeCrAl e FeCr, pré-oxidadas em altas temperaturas[45].

S.W.Banovic et al.[46] estudaram o comportamento de ligas Fe-Al contendo de 5 a 10% em peso de alumínio em atmosfera sulfetante, contendo traços de oxigênio, e observaram excelente comportamento. Sugeriram que a resistência à sulfetação dessas ligas deve aumentar se houver a formação de uma camada protetora de Al_2O_3 antes que estas sejam colocadas em serviço.

3.3 Efeito dos Elementos Reativos sobre a Oxidação/Sulfetação de Ligas Formadoras de Cr_2O_3 e Al_2O_3

Os benefícios conferidos por traços de Ce e Y na forma de adições às ligas metálicas para reduzir as velocidades de oxidação e prevenir a escamação do óxido têm sua origem na década de 60, no desenvolvimento da liga FeCrAlY, que possui destacada resistência à oxidação, em temperaturas de até 1350°C[47]. No entanto, o conceito de se utilizar óxidos de terras-raras para aumentar a resistência à oxidação pode retroagir à série de patentes obtidas por L.B.Pfiel, a primeira em 1937[48].

Os elementos reativos têm sido adicionados às ligas na forma elementar, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou ainda, aplicados sobre a superfície da liga.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar as melhorias sobre a resistência à oxidação, propiciadas pela adição de elementos como Hf, Zr e Y ou uma dispersão de seus óxidos, porém ainda sem um consenso. Nestes mecanismos as terras raras: (a) atuam como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos[49, 50]; (b) modificam a microestrutura do óxido podendo, como conseqüência, modificar as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido[50, 51]; (c) reduzem o acúmulo de vazios na interface metal/óxido[52]; (d) promovem efeito de enchavetamento mecânico[53]; (e) alteram o mecanismo de crescimento do óxido[2, 54]; (f) reduzem a segregação do enxofre na interface metal/óxido[55].

Há ainda muita discussão sobre os efeitos dos elementos reativos na difusão através do Al_2O_3. Alguns experimentos[19, 20, 24, 56, 57] sugerem que o ítrio e o óxido de ítrio bloqueiam o transporte de alumínio, enquanto que em outros[58, 59] experimentos o elemento reativo atuaria inibindo o transporte de oxigênio. Também neste caso, para ligas que contêm elementos reativos, uma possível explicação para as discrepâncias encontradas seria o estudo em fases diferentes da alumina. Uma análise teórica feita por A.B.Anderson et al.[60] mostrou que, uma vez que os íons de elementos reativos foram incorporados a nível de monocamada na interface metal/óxido, não se difundem no óxido, devido a seu grande raio iônico e, assim, bloqueiam os sítios para difusão catiônica no óxido.

F.A.Golightly et al.[34] estudaram o desenvolvimento de α-Al_2O_3 sobre ligas Fe27Cr4Al sem e com adição de 0,008%; 0,023% e 0,82% Y sob 1 atm de oxigênio a 1200°C. Observaram que o fluxo de íons de oxigênio nos contornos de grão é maior que o de íons de alumínio, mas que essa diferença não excedia uma ordem de grandeza. Concluíram que os caminhos para difusão aniônica e catiônica não são os mesmos.

Z.Zurek et al.[61] estudaram o comportamento de sulfetação da liga Ni22Cr10Al1Y em atmosferas H_2/H_2S e SO_2, com pressão parcial de enxofre variando entre 10^{-3} e 1 Pa a 1173 e 1273K, e observaram que a velocidade de reação da liga era menor no SO_2 que no H_2S. Concluíram que para altas pressões de enxofre, 1 Pa, a degradação da liga era instantânea, devido à formação do sulfeto Ni_3S_4, que possui grande velocidade de crescimento e grande quantidade de defeitos. Para pressões de enxofre menores, 10^{-3} Pa, a velocidade de sulfetação diminuía, devido à formação de camadas mais protetoras de sulfeto de cromo e sulfoespinélios (Cr, Ni)Al_2S_2. O Y foi detectado somente na superfície do sulfeto de níquel, provavelmente como dopante nesse reticulado.

Y.Niu et al.[62] estudaram o comportamento de sulfetação de duas ligas à base de ferro, contendo 15 e 30% em peso de Y, em atmosfera H_2/H_2S, sob pressão parcial de enxofre de 10^{-8} atm, na faixa de 600 a 800°C. Observaram que a velocidade de corrosão do ferro era consideravelmente reduzida pela adição de ítrio, mas que as duas ligas corroíam muito mais rápido que o ítrio puro.

A. Glazkov et al.[63] estudaram a oxidação em dois estágios das ligas Fe20Cr5Al contendo adições de S, de Y e de S e Y, e observaram que as ligas sem adição de ítrio apresentavam difusão predominante de alumínio, enquanto que a liga que continha Y apresentava difusão simultânea de alumínio e oxigênio, caracterizando uma influência do elemento reativo sobre o mecanismo de crescimento do óxido.

B.A.Pint et al.[30] estudaram a oxidação em dois estágios a 1200°C das ligas β-NiAl e FeCrAl, dopadas ou não com Y e Zr. Observaram que a α-Al_2O_3 formada sobre a liga não dopada crescia por transporte simultâneo de alumínio e de oxigênio, e que na α-Al_2O_3 formada sobre a liga dopada, a difusão do alumínio era reduzida e o óxido crescia principalmente pela difusão do oxigênio.

S.C.Tsai et al.[29] determinaram a difusividade do oxigênio e do cromo em ligas Ni30Cr com e sem ítrio implantado, a 800 e 900°C. Concluíram que o Y não alterava o

mecanismo de crescimento, mas diminuía a difusividade de ânions e cátions. O crescimento do óxido seria devido à difusão em contra-corrente de oxigênio e cromo, no interior e nos contornos dos grãos, sendo a difusão via contorno de grão o principal fenômeno. Concluíram que a difusão do cromo é mais significativa que a de oxigênio para o crescimento do Cr_2O_3 em ligas dopadas ou não com Y. Excluíram o mecanismo de formação de um óxido dentro do óxido pré-existente, e sugeriram que o crescimento deve ocorrer apenas nas interfaces óxido/gás e metal/óxido.

B.A.Pint et al.[64] estudaram a oxidação das ligas MA956, Kanthal'APM, β-NiAl com e sem Zr e β-NiAl com 1% vol de Y_2O_3, La_2O_3, HfO_2 ou TiO_2 em oxigênio puro, entre 1000 e 1500°C, e observaram que dopantes como Y, Zr, La, Hf e Ti foram segregados nos contornos de grão da α-Al_2O_3 e na interface metal/óxido. Com o aumento da temperatura e do tempo de exposição, a quantidade de dopantes segregados nos contornos de grão, próximo à interface gás/óxido, aumentou até que um nível crítico foi atingido e formou-se um precipitado. Propuseram ainda que a força eletromotriz para a difusão de dopantes seria o gradiente do potencial de oxigênio no óxido em crescimento. Observaram ainda, que tanto cátions (Y, Zr, etc), quanto o oxigênio, podem se difundir ao mesmo tempo pelos mesmos contornos. Assim, no caso do óxido não dopado, tanto o alumínio quanto o oxigênio poderiam se difundir pelos contornos de grão do α-Al_2O_3, resultando na formação de um novo óxido na interface óxido/gás ou metal/óxido.

S.Chevalier et al.[65] aplicaram um filme superficial de Nd_2O_3 sobre o aço inoxidável comercial F17Ti (0,015 %C; 17,19 %Cr; 0,39 %Mn; 0,12 %Ni; 0,40 %Si; 0,48 %Ti e balanço em Fe, porcentagens em peso). O material foi submetido a ensaios isotérmicos de oxidação ao ar por 50h a 1273K, e a ensaios cíclicos, que consistiram de 40 ciclos de 2h cada a 1223K. Observaram que a velocidade de oxidação, em condições isotérmicas, diminuiu de 25 a 50%. No ensaio cíclico, observaram inibição da escamação nas amostras recobertas. Descartaram o mecanismo de prevenção da condensação de lacunas na interface. Não foram observados "pegs". A fase rica em neodímio foi segregada em contorno de grão da fase mista, podendo atuar como fonte de Nd, que se difundiria no óxido de cromo e bloquearia a difusão catiônica, o que faria com que o novo óxido crescesse junto à interface metal/óxido. Sugeriram que a boa aderência estaria relacionada à mudança no mecanismo predominante de transporte, associado à presença de óxidos de elementos reativos.

W.J.Quadakkers et al.[20] estudaram o comportamento de oxidação ao ar, em dois estágios, das ligas MA754 ($Ni20Cr0,5Y_2O_3$), formadora de cromia, e MA956 ($Fe20Cr5Al0,5Y_2O_3$), formadora de alumina, que foram comparados às ligas convencionais: Ni25Cr e Fe20Cr5Al. Observaram que tanto na liga formadora de cromia, quanto na formadora de alumina, a adição de ítrio levou à diminuição da velocidade de crescimento do óxido, e que em ambos os casos, a difusão catiônica foi suprimida. A diminuição da escamação resultou da redução no transporte de cátions, tendo causado também, redução na formação de poros na interface óxido/metal.

E.Godlewska et al.[66] estudaram a sulfetação de ligas Ni23Co19Cr12Al (em peso), com e sem adição de 0,6%Y na faixa de 1073 a 1273K, e observaram que ambas as ligas seguiam leis parabólicas de velocidade após um período inicial, e que o ítrio aumentou a velocidade de sulfetação da liga.

R.J.Christensen et al.[67] mediram a tensão residual nas ligas FeCrAl, FeNiCrAl e NiCrAl, após ensaios efetuados na faixa de 900 a 1250°C, por períodos de 0,1 a 625 h em oxigênio. Observaram que a adição de elementos reativos, como Y, às ligas para uso em alta temperatura aumentava significativamente a aderência da camada oxidada. Concluíram que a adição de Y não diminuiu a tensão residual no óxido, mas tornou essas tensões mais compressivas, em períodos curtos de oxidação.

3.4 Fatores Adicionais na Oxidação das Ligas

3.4.1 Desenvolvimento e Alívio de Tensões nos Filmes de Óxido

A resistência à oxidação das ligas depende do desenvolvimento de uma camada de óxido que atue como uma barreira, separando o ambiente do metal. A manutenção dessa barreira implica na continuidade da resistência à oxidação. Dessa forma, é importante ter-se um conhecimento sobre o desenvolvimento e o alívio de tensões nos óxidos formados sobre os metais expostos a altas temperaturas[8], uma vez que o rompimento dessa barreira tem sido atribuído à existência de tensões.

3.4.2 Geração de Tensões

As duas principais fontes de tensões são as tensões de crescimento, que se desenvolvem durante a formação da camada de óxido, e as tensões térmicas, devido à diferença entre os coeficientes de expansão ou contração entre o metal e o óxido[8].

3.4.2.1 Tensões de Crescimento

Estas tensões podem ocorrer devido a diversas causas, porém as mais significativas são:

3.4.2.2 Diferença volumétrica entre o óxido e o metal que o originou:

A causa de tensões, neste caso, deve-se ao fato de o volume específico do óxido dificilmente ser o mesmo que o do metal consumido para formá-lo, conforme pode ser observado na Tabela 4. O sinal da tensão no óxido pode ser obtido pela razão Pilling-Bedworth (RPB)[52].

$$RPB = V_{ox}/V_m \qquad (9)$$

Se RPB > 1, tende-se a introduzir tensões de compressão. Este mecanismo parece ser adequado somente quando o crescimento do óxido ocorre na interface óxido/metal, devido à migração de íons de oxigênio. Os óxidos formados na interface óxido/gás não devem desenvolver este tipo de tensão.

Se RPB < 1, tende-se a introduzir tensões de tração. Geralmente, nos sistemas onde RPB < 1, não há formação de óxidos protetores.

Tabela 4: Razões volumétricas produto de reação/metal para alguns óxidos[14] e sulfetos[68].

Metal	V_{ox}/V_m	V_{sulf}/V_m
Al	1,28	2,60 (Al_2S_3)
Co	1,99	2,37 (Co_9S_8)
Cr	1,99	2,50 (Cr_2S_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)

3.4.2.3 Tensões epitaxiais:

O primeiro óxido a se formar sobre uma superfície metálica tem uma relação epitaxial com este substrato. A diferença entre os parâmetros de rede do metal e do óxido faz com que sejam geradas tensões. À medida em que a camada de óxido cresce, as tensões epitaxiais são reduzidas. Assim, este mecanismo de geração de tensões tem uma influência significativa, provavelmente, apenas para curtos períodos de oxidação ou em baixas temperaturas[8].

3.4.2.4 Variação de composição na liga ou no óxido:

As variações na composição podem resultar em tensões de crescimento devido a vários fatores. As alterações no parâmetro de rede da liga quando um ou mais elementos são removidos por oxidação seletiva pode gerar tensões e, também, modificar a composição do óxido. A dissolução de oxigênio em metais como tântalo e nióbio, que têm grande solubilidade para o oxigênio, também pode resultar em tensões. De maneira similar, variações volumétricas associadas à oxidação interna ou à formação de carbetos podem resultar em tensões, em algumas ligas[8].

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

3.4.2.5 Defeitos pontuais:

As tensões podem ser geradas nas camadas de óxido que apresentam grandes desvios estequiométricos como, por exemplo, o FeO que possui um gradiente de defeitos pontuais ao longo da camada de óxido, que resulta em variações no parâmetro de rede do óxido. Também os metais que se oxidam pela migração de cátions podem desenvolver um gradiente de lacunas através do substrato. Segundo Hancock e Hurst apud Birks e Meier[8], estas lacunas podem também ser uma fonte para o alívio de tensões. As lacunas tendem a se precipitar como vazios na interface metal/óxido e nos contornos de grão do substrato. O efeito mais importante das lacunas parece ser a diminuição da área de contato entre o óxido e o metal pela formação de vazios[8].

3.4.2.6 Formação de um óxido dentro do óxido pré-existente:

A migração de íons em direção à interface metal/óxido ao longo dos contornos de grão do óxido e através de microfissuras pode conduzir à geração de tensões de compressão no interior do óxido, se houver a formação de um óxido dentro do óxido pré-existente[8].

3.4.2.7 Tensões de recristalização:

Foi sugerido[69] que a recristalização na camada de óxido causaria o desenvolvimento de tensões. No entanto, este fenômeno parece aliviar as tensões de crescimento ao invés de gerá-las[8]. Hoube e Nakayama apud Birks e Meier[8] observaram que durante a oxidação de ligas Fe-Cr com tamanho de grão fino as tensões eram geradas, porque o crescimento do grão da liga rompia localmente a camada de Cr_2O_3 e produzia nódulos espessos de óxidos ricos em Fe. No entanto, a oxidação de uma liga com tamanho de grão grosseiro produzia uma camada contínua de Cr_2O_3, sem nódulos.

3.4.2.8 Geometria da amostra:

A geometria da amostra é importante, pois à medida em que a oxidação prossegue, a parte metálica diminui e a área da interface metal/óxido torna-se menor[8, 12] e de forma irregular. Assim sendo, quando a velocidade de reação é expressa como ganho de peso por unidade de área e considera-se como constante o valor inicial da área superficial da amostra, geram-se pequenos erros que podem, porém, ser significativos. Além disso, as trincas na camada de óxido geralmente iniciam-se nos cantos vivos dos componentes metálicos, enfatizando a importância da geometria nos projetos[12].

3.4.3 Tensões Térmicas

Mesmo quando não existirem tensões à temperatura de oxidação, estas serão geradas durante o resfriamento, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do metal e do óxido. A magnitude da tensão no óxido pode ser expressa por[8]:

$$\sigma_{ox} = E_{ox} \times T (\alpha_{ox} - \alpha_m) / [1 + 2 (E_{ox}/E_m \times t_{ox}/t_m)] \qquad (10)$$

onde:

E_{ox}, E_m = módulos de elasticidade do óxido e do metal, respectivamente.

α_{ox}, α_m = coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal, respectivamente.

t_{ox}, t_m = espessuras do óxido e do metal, respectivamente.

T = temperatura absoluta.

σ_{ox} = tensão no óxido.

Tabela 5: Coeficientes de expansão térmica linear de alguns metais e óxidos[8].

Sistema	coeficiente do óxido (x 10^{-6})	coeficiente do metal (x10^{-6})	razão
Fe/FeO	12,2	15,3	1,25
Fe/Fe_2O_3	14,9	15,3	1,03
Ni/NiO	17,1	17,6	1,03
Co/CoO	15,0	14,0	0,93
Cr/Cr_2O_3	7,3	9,5	1,30
Cu/Cu_2O	4,3	18,6	4,32
Cu/CuO	9,3	18,6	2,00

O coeficiente de expansão térmica do óxido geralmente é menor que o do metal, como mostra a Tabela 5. Assim, durante o resfriamento, desenvolvem-se tensões de compressão no óxido. A magnitude dessas tensões é proporcional à diferença entre os coeficientes de expansão térmica[8].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY, de pureza comercial, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. A composição química dessas ligas, obtida por fluorescência de raios-X, está apresentada na Tabela 6. Os lingotes foram forjados a 980°C, resultando numa redução de aproximadamente 60% na secção transversal.

Tabela 6: Composição Química das Ligas

Ligas	Elementos			
	Cr	Al	Y	Fe
FeCr	19,74	-	-	balanço
FeCrY	20,05	-	0,69	balanço
FeCrAl	18,44	4,95	-	balanço
FeCrAlY	18,70	5,40	0,58	balanço

4.1 Caracterização Microestrutural dos Materiais de Partida

As amostras das quatro 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 subseqüente 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 HNO_3 e 10 mL de HCl.

4.2 Ensaios em Balança Termogravimétrica

Foram cortadas amostras, que receberam acabamento superficial em lixas de SiC até grana 220, e cujas áreas expostas eram de aproximadamente 0,4 cm^2 . A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona e secas. Foram então submetidas a ensaios de sulfetação em balança termogravimétrica, e os produtos de reação foram caracterizados utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise química de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX).

4.2.1 Ensaios de sulfetação

Na Figura 10 está apresentada a balança termogravimétrica utilizada, de marca Shimadzu, modelo 50H. O enxofre presente no gás de saída foi neutralizado com uma solução aquosa de KOH, passando ainda por uma solução do indicador colorido $CuSO_4$, antes de ser liberado para a atmosfera. Foram utilizados cadinhos de alumina, termopar de Pt-PtRh, velocidade de aquecimento de 15°C/min, vazão do gás de purga, argônio, de 150 mL/min e vazão da mistura H_2/2%H_2S de 15 mL/min.

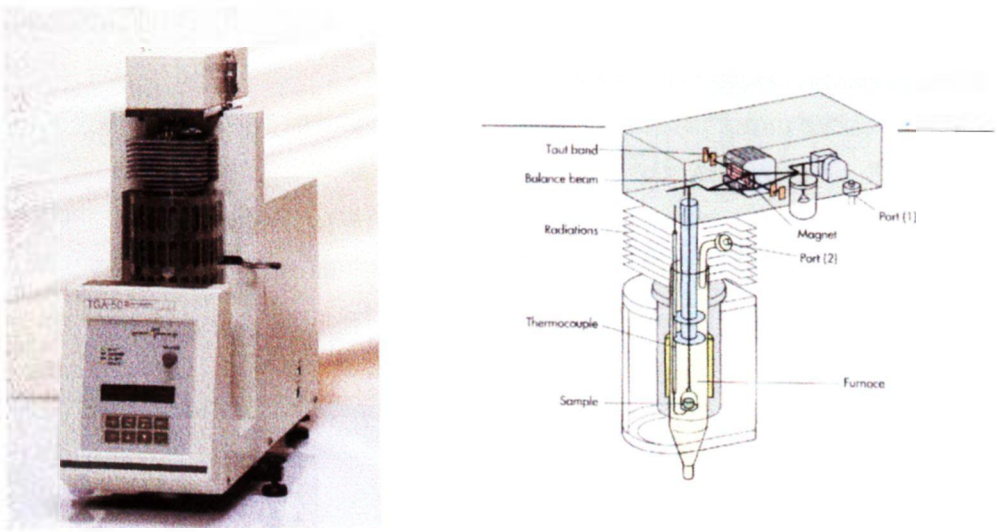

Figura 10: Equipamento utilizado. (a) foto do equipamento; (b) apresentação esquemática[70].

As amostras foram aquecidas até a temperatura de ensaio em atmosfera de argônio. Ao atingir-se essa temperatura, a mistura H_2/H_2S foi introduzida. A linha vertical, encontrada em todas as curvas obtidas em balança termogravimétrica, após aproximadamente 55 minutos de ensaio, corresponde ao término do aquecimento, em atmosfera de argônio. Nesse momento, a mistura H_2/H_2S foi admitida no sistema, tendo início o ensaio isotérmico de sulfetação. As amostras foram sulfetadas a 700 e 800°C por períodos de até 10h. O resfriamento também foi conduzido em atmosfera de argônio.

4.2.2 Ensaios de Sulfetação em Amostras Pré-oxidadas

As amostras das diversas ligas, preparadas conforme descrito no item 4.2, foram submetidas a ensaios de oxidação isotérmica, em balança termogravimétrica, a 800, 850 e 1000°C por períodos de até 10h. A partir das curvas de oxidação obtidas foi selecionado o período de 4h a 1000°C para efetuar-se a pré-oxidação. A vazão de argônio utilizada foi de 50 mL/min e a vazão de oxigênio foi de 17mL/min. Os ensaios de sulfetação posteriores foram conduzidos a 800°C em atmosfera H_2/H_2S por períodos de até 48h.

4.2.3 Ensaios de Sulfetação - estágios iniciais

Foram preparadas amostras exclusivamente para observação em MEV, visando acompanhar o início do processo de sulfetação. Estas amostras foram obtidas conforme descrito no item 4.2, porém o acabamento superficial foi feito em pasta de diamante de 1μm. A seguir, estas amostras foram submetidas a ensaios de sulfetação a 700°C por períodos de tempo que variaram entre 3 e 30 minutos.

4.3 Ensaios de Sulfetação em Forno Tubular

Foram cortadas amostras, que receberam acabamento superficial em lixas de SiC até grana 220, e cujas áreas expostas eram de aproximadamente 4 cm^2. A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona, secas e pesadas em balança analítica.

Estas amostras foram expostas a atmosfera H_2/H_2S, em forno tubular, por períodos de até 5h a 800°C. Os produtos de reação foram caracterizados por MEV e EDS.

O fluxograma mostrando as diversas etapas acima descritas está apresentado na Figura 11.

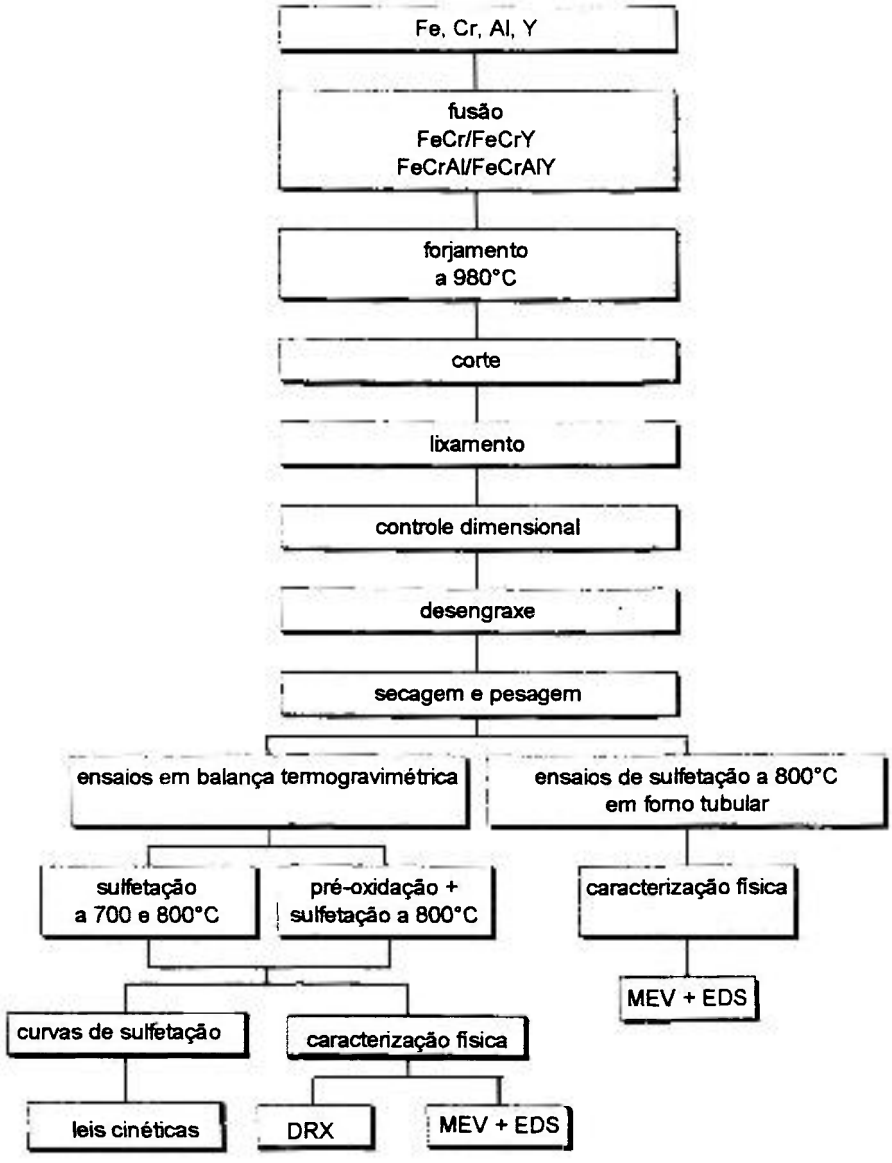

Figura 11: Fluxograma ilustrando as diversas etapas da metodologia empregada.

4.4 Métodos de Avaliação

4.4.1 Ganho de Massa

O comportamento de sulfetação das diversas ligas foi avaliado por meio do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de exposição. Para o cálculo do ganho de massa foi considerada a massa de produto de reação escamado, quando pertinente. As constantes de velocidade linear foram obtidas por regressão dessas curvas.

Para a obtenção das constantes de velocidade parabólica plotou-se outra curva, a partir desses dados, do quadrado da variação de massa sobre área em função do tempo. As constantes foram obtidas por regressão no trecho de regime estacionário dessas curvas.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises via EDS

As amostras destinadas ao estudo morfológico dos produtos superficiais formados foram fixadas diretamente no porta-amostras, recobertas com carbono e levadas ao MEV 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 bem fina das amostras. A seguir, as amostras foram lavadas em água e detergente, em ultrassom, secas e impregnadas em vácuo, também com resina epóxi. Posteriormente, foram lixadas até grana 600 em papéis abrasivos de carbeto de silício, e polidas em pastas de diamante de 6, 3 e 1μm. Foram recobertas com carbono e levadas ao MEV.

Para o levantamento dos perfis de composição química através da camada de produto de reação foram feitas medidas via EDS, em vários pontos, desde a interface produto de reação/gás até a interface produto de reação/metal.

O equipamento utilizado na maioria das análises foi um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL30, acoplado a um analisador de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) de marca EDAX, modelo 9800 plus, para identificação dos constituintes e dos gradientes de composição química 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 Jeol modelo JXA 6400, acoplado ao analisador por EDS marca Noran, e um microscópio Jeol modelo JSM 5900LV.

4.4.3 Difração de Raios-X

Com o auxílio de um difratômetro de raios-X, marca Rigaku, foram efetuadas análises da superfície das amostras oxidadas e sulfetadas para detectar as fases formadas. Para a identificação dessas fases foram utilizados arquivos de difração de pós ICDD[71].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Ligas

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

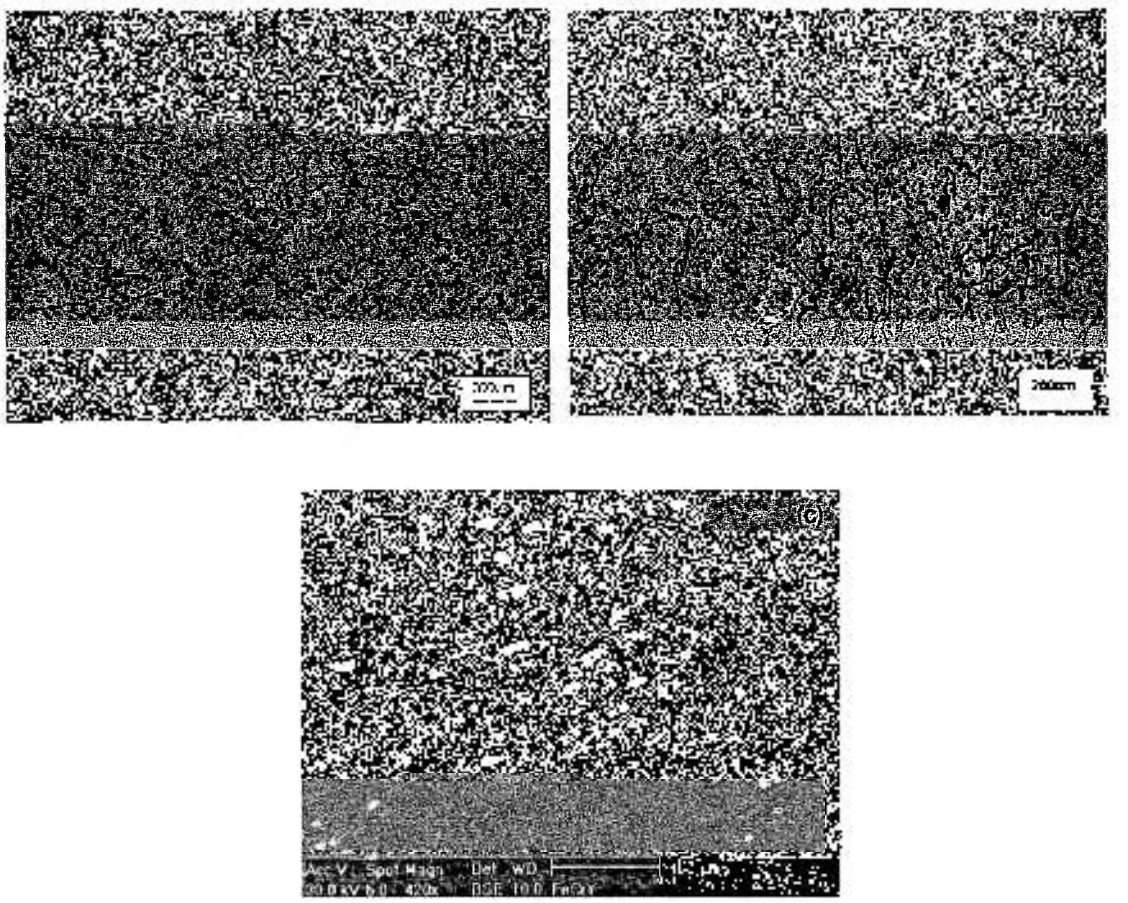

Figura 12: a) micrografia óptica da liga FeCr; b) micrografia óptica da liga FeCrY e, c) micrografia eletrônica de varredura da liga FeCrY.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Na Figura 12a está apresentada a secção transversal da liga FeCr, onde observam-se os grãos ferríticos. A secção transversal da liga FeCrY está apresentada na Figura 12b. Pode-se observar, além dos grãos ferríticos, o refino de grão da liga, atribuído à adição de Y. Na Figura 12c está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da mesma liga, onde análises via EDS sugerem que a fase clara seja um composto Fe-Y. No diagrama apresentado na Figura 13, observa-se que a solubilidade de ítrio no ferro é muito baixa, possibilitando a esse elemento formar muitas fases.

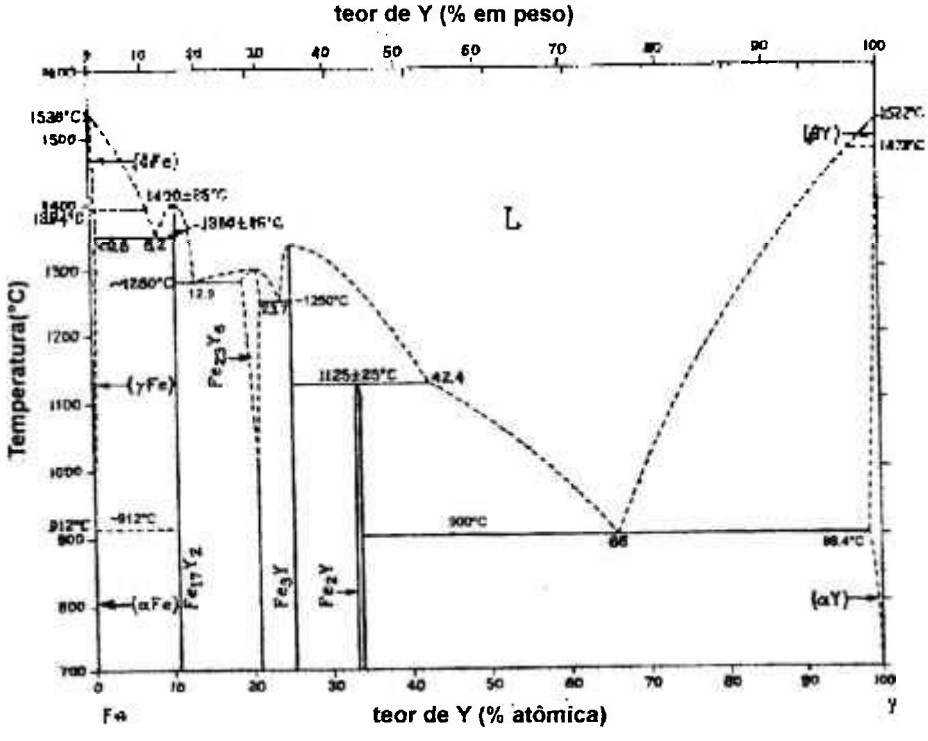

Figura 13: Diagrama de fase binário Fe-Y[72].

Na Figura 14a está apresentada a secção transversal da liga FeCrAl, onde observam-se os grãos ferríticos. Na Figura 14b observa-se a secção transversal da liga FeCrAlY. As partículas ao centro, conforme análises realizadas via EDS, contêm Fe, Cr, Y, Al e oxigênio.

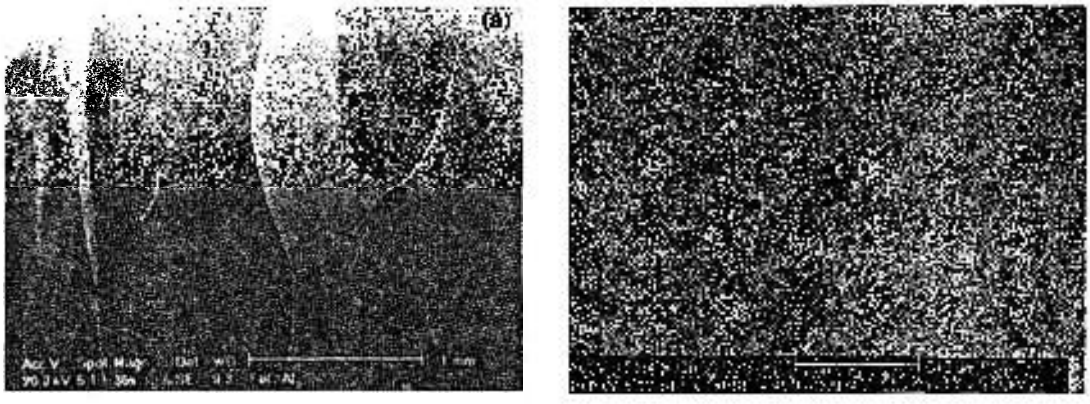

Figura 14: Micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal das ligas: (a) FeCrAl; (b) FeCrAlY.

5.2 Sulfetação da Liga FeCr

5.2.1 Sulfetação da Liga FeCr - estágios iniciais

Com o intuito de compreender os estágios iniciais da sulfetação, as amostras foram sulfetadas a 700°C em curtos períodos de tempo: 3, 5, 15 ou 30 minutos. A superfície das amostras foi observada em MEV e foram efetuadas análises via EDS.

Após 3 minutos de sulfetação a liga apresentou escamação em algumas regiões, muitas trincas e crescimento de arestas, como observa-se na Figura 15. Decorridos 5 minutos de sulfetação, Figura 16a, as arestas cresceram ainda mais. Medidas via EDS indicaram alto teor em Fe nessa superfície, sendo que a região escura contém mais cromo que a região mais clara. Na Figura 16b observam-se trincas, que provavelmente ocorreram durante o resfriamento, pois não houve a penetração do enxofre, com posterior crescimento de arestas. O desenvolvimento de trincas alivia as tensões térmicas e de crescimento do sulfeto. Assim, o que provavelmente ocorreu, é que o crescimento do sulfeto de ferro causou trincas logo nos estágios iniciais, e essas trincas geraram caminhos extras para a difusão do enxofre. Após 15 minutos, Figura 17a, observa-se a superfície compacta, como se as arestas tivessem crescido e ocupado todos os espaços. Medidas via EDS revelaram alto teor de Fe nessa superfície, sendo que a região escura contém mais cromo que a região mais clara. Na amostra sulfetada

por 30 minutos, Figura 17b, ocorreu forte escamação. Observa-se uma região onde o produto de reação permaneceu aderido ao substrato. Medidas via EDS revelaram alto teor de Fe na camada mais externa, e presença de cromo. O teor de cromo é bem mais elevado na camada mais interna, mais próxima à interface com o metal.

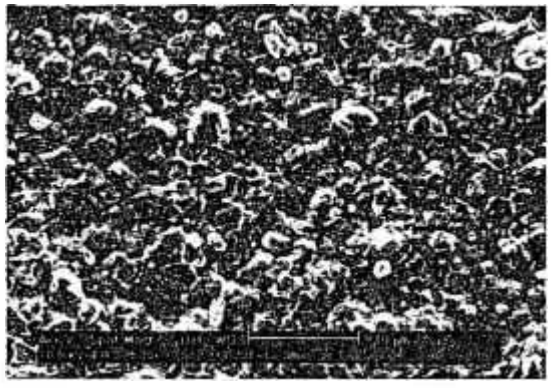

Figura 15: Superfície da liga FeCr sulfetada por 3 minutos a 700°C.

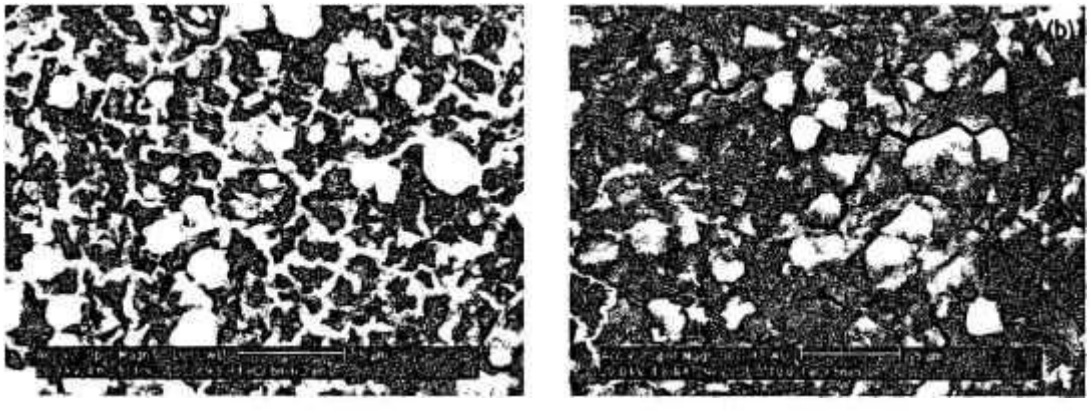

Figura 16: Superfície da liga FeCr sulfetada por 5 minutos a 700°C. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra.

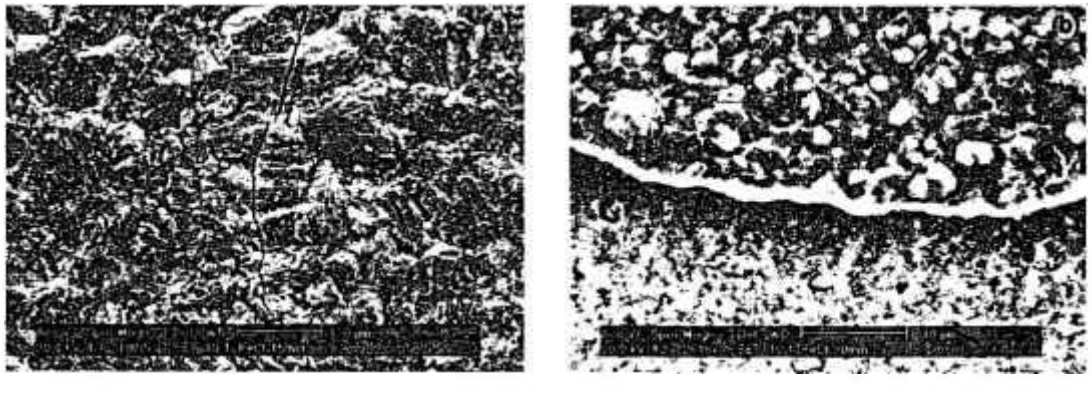

Figura 17: Superfície da liga FeCr sulfetada a 700°C por: (a) 15minutos e (b) 30 minutos.

5.2.2 Sulfetação da Liga FeCr - períodos prolongados

Na Figura 18 estão apresentadas as curvas de sulfetação da liga FeCr a 700 e 800°C. As amostras desta liga apresentaram forte escamação durante o resfriamento. Foram observadas muitas trincas, tanto intergranulares quanto transgranulares, no produto de reação que permaneceu aderido ao substrato após a escamação parcial da camada de sulfeto. Observa-se que a 700°C a liga apresenta comportamento parabólico, e a 800°C o comportamento é linear. As constantes de velocidade determinadas estão indicadas na Tabela 7.

Tabela 7: Constantes parabólica (k_p) ou linear (k_l) de velocidade da liga FeCr

Liga	Temperatura de Ensaio (°C)	K_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	K_l ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)	r^2
FeCr	700	$1,08x10^{-8}$	-	0,99996
	800	-	$1,68x10^{-6}$	0,9993

Onde: r^2 = coeficiente de correlação

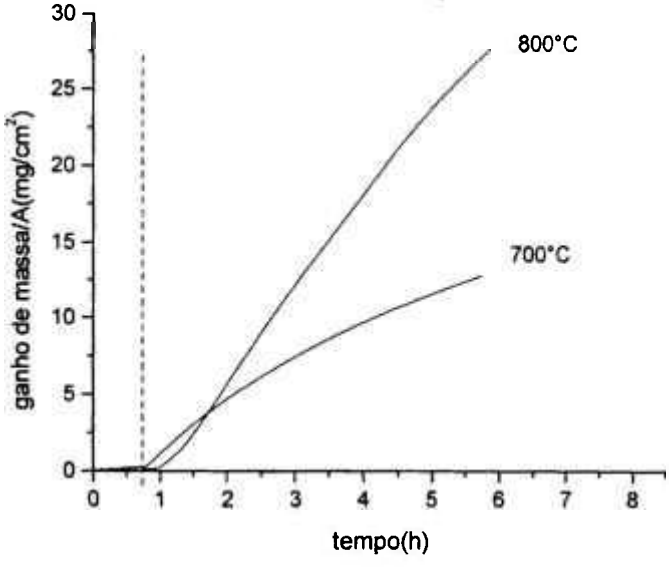

Figura 18: Curvas de sulfetação a 700°C e 800°C da liga FeCr.

A secção transversal da liga FeCr, sulfetada por 5h a 700°C, está apresentada na Figura 19a. A Figura 19b é um aumento numa região da Figura 19a. Pode-se observar que a camada sulfetada é composta por duas "sub-camadas". A camada interna, mais próxima à interface metal/sulfeto, é mais rica em cromo, contendo também ferro, como observa-se na Figura 19c, que é um perfil da composição química ao longo de uma linha horizontal da camada sulfetada, determinado via EDS. Este perfil revela que a "sub-camada" externa contém apenas ferro e enxofre. A linha L, na Figura 19c, indica a separação visual entre as duas "sub-camadas". A espessura média total da camada é de 120 μm. As medidas de espessura foram feitas numa região onde o sulfeto permaneceu aderido ao metal. A interface metal/sulfeto é plana. A "sub-camada" externa é composta, na sua parte anterior, de lamelas claras e escuras alternadas. Análises via EDS revelaram que as lamelas escuras são mais ricas em cromo que as lamelas claras.

Para explicar a formação de lamelas em sulfetos, há, basicamente, dois mecanismos: Considerando-se sistemas, onde metais estão expostos a uma atmosfera que seja primariamente oxidante (formadora de óxido), mas que contenha outros elementos com os quais o metal pode reagir, como por exemplo, ar, vapor d'água, dióxidos de carbono e enxofre. Como exemplo, será considerada uma atmosfera de SO_2. Neste caso, na superfície da camada de produto de reação, o óxido se forma pela reação do metal com as moléculas de SO_2, liberando o enxofre que, então, se difunde via superfície ou fase gasosa, para formar FeS na respectiva lamela. Assim, o mecanismo é cooperativo, onde o suprimento de cátions é promovido pela fase sulfeto, enquanto que as condições para a formação de sulfeto são mantidas pela formação da fase óxido. O mecanismo somente pode ocorrer em condições restritas, onde a pressão parcial do enxofre na atmosfera é maior que a pressão em equilíbrio com o metal e com o sulfeto[8]. O outro mecanismo é aquele onde as lamelas se formariam a partir da decomposição do sulfo-espinélio $Fe(Fe_{2-x}Cr_xS_4)$, durante o resfriamento[38]. Esta última hipótese é bastante plausível, já que as lamelas estão justapostas, com superfícies de contacto planas, o que não coincidiria com crescimento independente das fases, para uma união posterior. Não foram detectadas variações sensíveis no teor de enxofre. Observa-se a existência de grandes trincas na camada mais externa. Os grãos de sulfeto são colunares, indicando difusão essencialmente num único sentido.

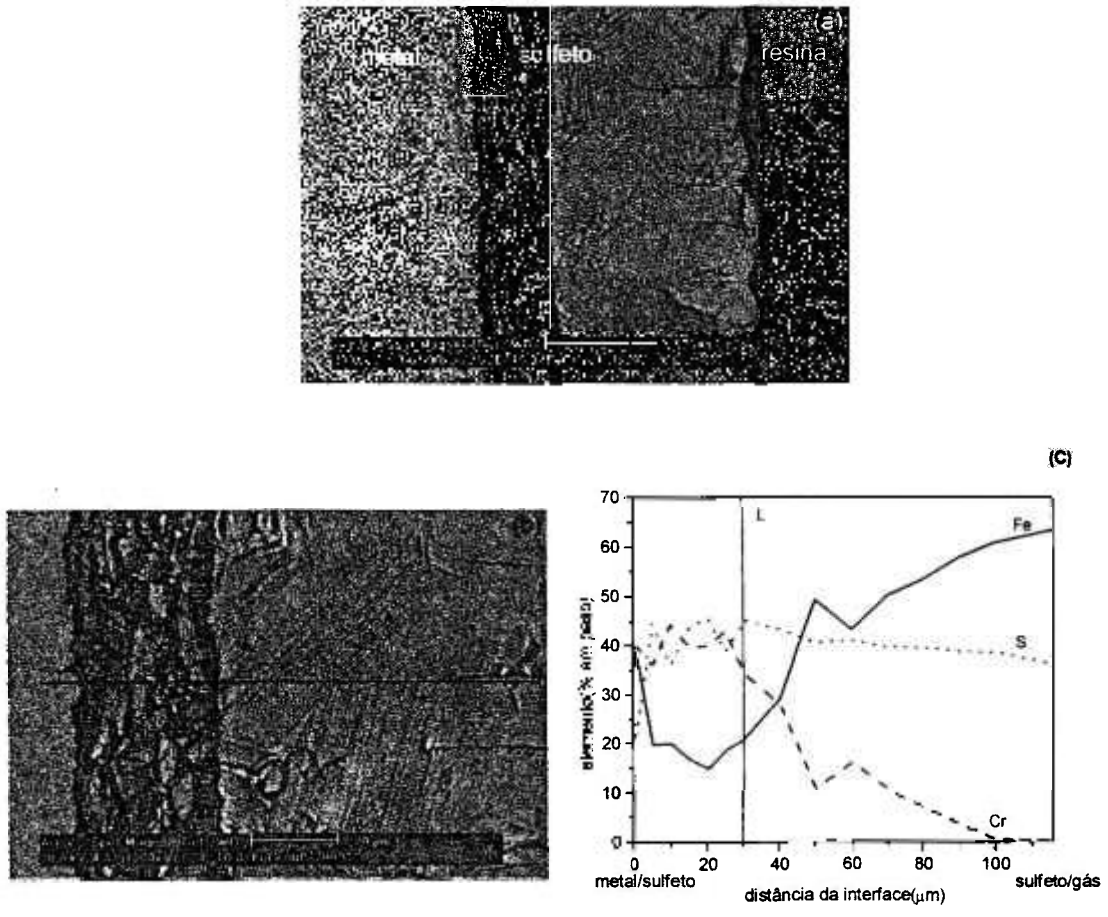

Figura 19: (a) secção transversal da liga FeCr sulfetada por 5h a 700°C; (b) aumento numa região de (a); (c) perfil de variação de composição química em (b).

O difratograma da camada mais externa do produto de reação formado sobre a liga FeCr, após 5h de sulfetação a 700°C, está apresentado na Figura 20. Apenas os picos referentes à fase $Fe_{1-x}S$, de estrutura tetragonal, foram detectados. Na Figura 21 está apresentado o difratograma obtido após escamação, ou seja, é o difratograma do produto de reação que permaneceu aderido ao substrato. Além do $Fe_{1-x}S$, tetragonal, formaram-se Fe_7S_8, de estrutura monoclínica, e Cr_2S_3, de estrutura hexagonal. O difratograma sugere ainda que o Cr_2S_3, de estrutura hexagonal, possui orientação preferencial no plano basal. Este resultado é corroborado pela micrografia apresentada na Figura 19b, considerando-se que a fase analisada foi a formada essencialmente por lamelas.

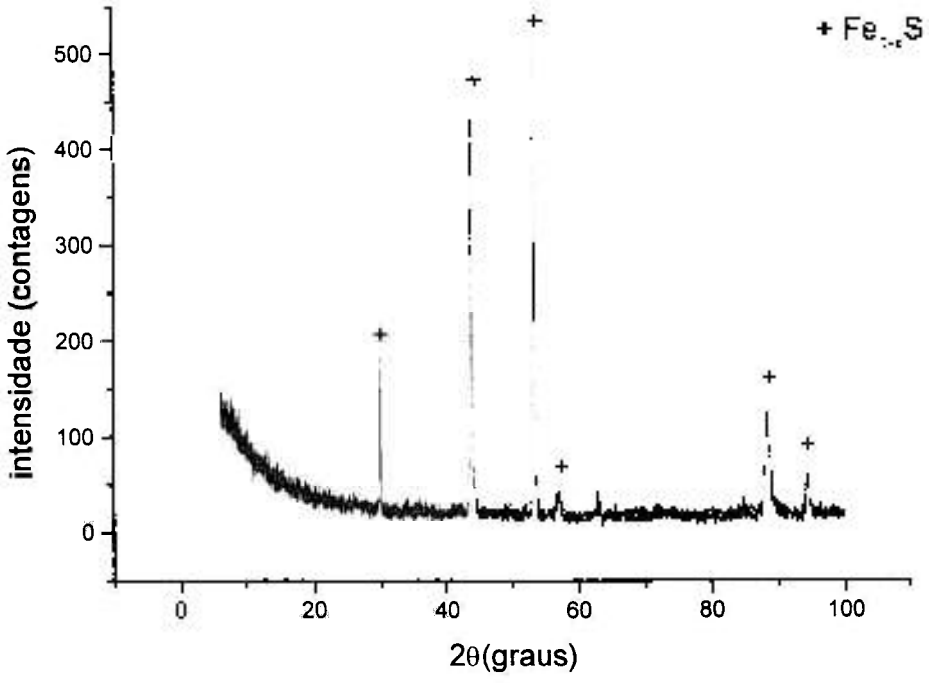

Figura 20: Difratograma da camada mais externa do sulfeto formado sobre a liga FeCr, sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica.

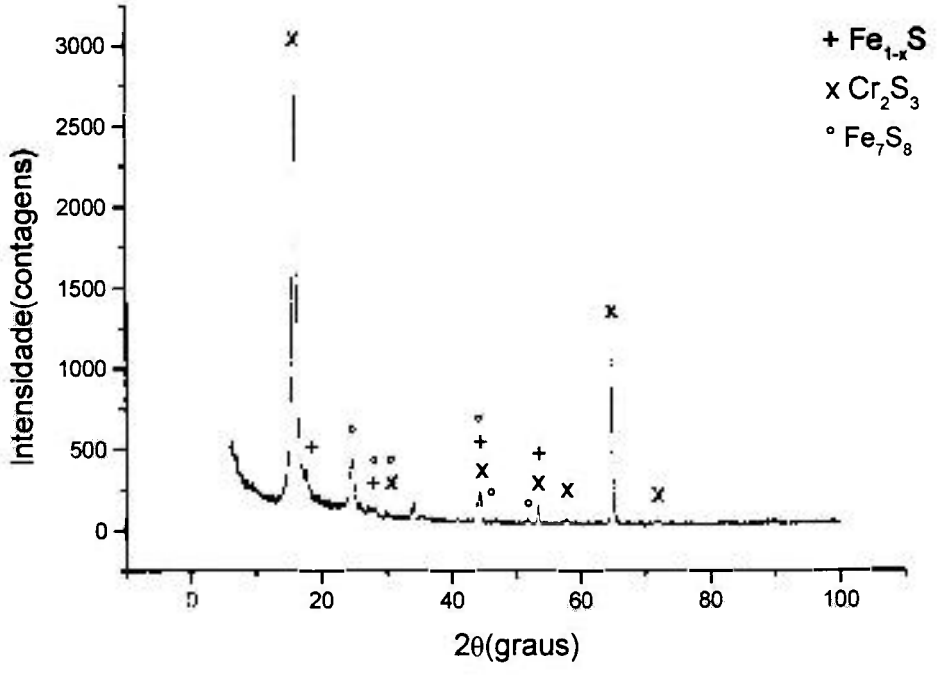

Figura 21: Difratograma da camada mais interna do sulfeto formado sobre a liga FeCr, sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica.

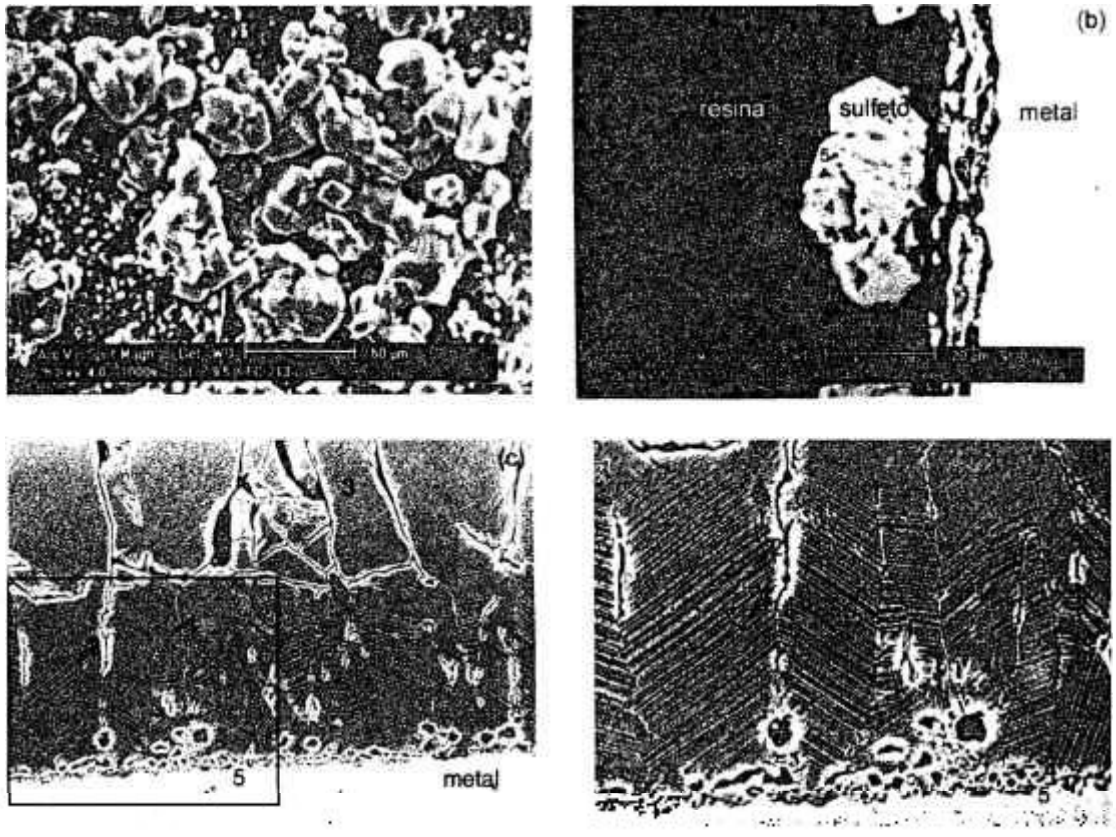

Figura 22: Liga FeCr sulfetada a 800°C em forno tubular. (a) superfície após 2h de ensaio; (b) secção transversal de (a); (c) secção transversal após 5h de ensaio; (d) aumento na região de (c) delimitada pelo retângulo.

Na Figura 22a está apresentada a superfície da liga FeCr sulfetada por 2h a 800°C em forno tubular. Observam-se sulfetos (1) ricos em ferro. Na região ao fundo (2), o teor em cromo era elevado. Na Figura 22b está apresentada a secção transversal da mesma liga apresentada na Figura 22a. Os teores de Fe, Cr e S encontrados para as diversas regiões estão apresentados na Tabela 8. Na região (1), dentro do metal, próximo à interface metal/sulfeto, o teor em cromo era bem inferior ao teor médio encontrado na liga. A região (2), uma fase clara dentro da camada sulfetada, apresentou elevado teor em ferro. A região (3) é uma fase escura, dentro da camada sulfetada, e o teor em cromo nessa região atingiu um valor superior ao da composição química média da liga. O teor em ferro caiu a aproximadamente 50% do teor encontrado na fase clara. A região (4) é uma fase cinza-escura na parte mais externa do sulfeto. Observa-se que a fase escura contém mais cromo que a fase clara. A região (5) é uma fase mais clara na parte mais externa do sulfeto, onde teor em ferro voltou a subir. Observa-se ainda a existência de um gradiente de enxofre na camada sulfetada.

Tabela 8: Composição química pontual da liga FeCr sulfetada por 2h a 800°C (Figura 22b).

Elemento	Região				
(% em peso)	1	2	3	4	5
Fe	73,40	70,96	36,57	33,95	54,52
Cr	14,00	13,18	27,15	23,76	7,95
S	12,61	15,70	36,10	42,29	37,44

Na Figura 22c está apresentada a secção transversal da mesma liga, sulfetada por 5h a 800°C, também em forno tubular. Observam-se lamelas claras e escuras alternadas e a existência de vazios, principalmente junto à interface sulfeto/metal. A formação de vazios está associada à coalescência de lacunas, provenientes de difusão catiônica[16, 20, 33, 65]. Na parte mais externa da camada são observadas grandes trincas. Os teores de Fe, Cr e S obtidos por análises via EDS, nas regiões indicadas na figura, estão apresentados na Tabela 9. As regiões (1), (2), (4) e (5) estão apresentadas num aumento maior na Figura 22d. A região (1) é uma lamela escura, e o teor em cromo é muito superior ao teor médio desse elemento encontrado na liga. Conseqüentemente, o teor em ferro nessa região é muito inferior. A região (2) é uma lamela clara. Observa-se que a fase escura contém mais cromo que a fase clara. A região (3) é a parte mais externa da camada de sulfeto e foram detectados apenas ferro e enxofre. A região (4) localiza-se na camada de sulfeto, próximo à interface sulfeto/metal. Observa-se que a região é rica em cromo, porém o teor em enxofre foi bastante reduzido. A região (5) localiza-se no metal, próximo à interface metal/sulfeto, e a composição química encontrada é praticamente a da própria liga.

Tabela 9: Composição química pontual liga daFeCr sulfetada por 5h a 800°C (Figuras 22c e 22d)

Elemento	Região				
(% em peso)	1	2	3	4	5
Fe	19,48	31,29	60,82	53,50	79,16
Cr	34,55	25,36	N.D.	23,29	20,75
S	45,97	43,35	39,18	22,62	0,10

Onde: N.D. = não detectado

Com base nos resultados apresentados nas secções 5.2.1 e 5.2.2 foi elaborado o provável processo de formação de sulfetos sobre a liga FeCr a 700°C, o qual está

apresentado, esquematicamente, na Figura 23. Na Figura 23a, o livre acesso de enxofre à superfície metálica forma núcleos de $Fe_{1-x}S$. Esta fase cresce rapidamente, em função de seu grande desvio de estequiometria. Íons Cr^{+3} presentes na superfície são prontamente sulfetados, fazendo com que mais cromo se difunda do interior da liga para a superfície. A difusão é predominantemente catiônica. Posteriormente, as fases Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$ crescem, como mostrado na Figura 23b, a uma velocidade menor que a fase $Fe_{1-x}S$, mas mantêm-se como zonas de sulfetação interna. Na Figura 23c, a fase $Fe_{1-x}S$ cresce rapidamente, e os vários núcleos em crescimento unem-se e formam uma camada externa de $Fe_{1-x}S$. Sob essa camada, as regiões de sulfetação interna do cromo continuam a crescer, e expandem-se lateralmente. Tem-se então duas camadas: uma mais externa, de $Fe_{1-x}S$, e outra mais interna, de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$. Esta camada cresce mais lentamente, pois a velocidade de difusão das espécies é menor nesses sulfetos, uma vez que são mais estequiométricos que o $Fe_{1-x}S$, e a velocidade de sulfetação da liga diminui, e passa a seguir uma lei parabólica. O crescimento das camadas depende agora da difusão dos cátions Cr^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3} e do acesso do enxofre. Os íons Cr^{+3} não atingem a camada mais externa, de $Fe_{1-x}S$, pois são sulfetados na região mais próxima ao metal.

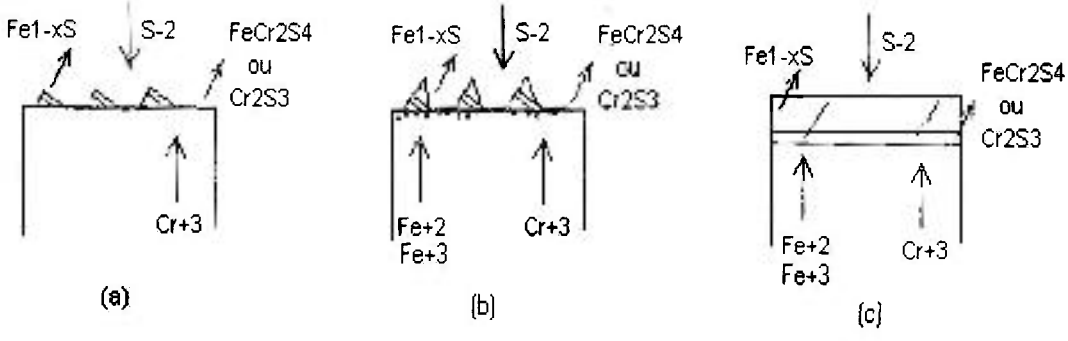

Figura 23: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr a 700°C. (a) núcleos de $Fe_{1-x}S$ crescem rapidamente; (b) crescimento do $Fe_{1-x}S$ e formação de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$; (c) diminuição da velocidade de sulfetação devido à formação de uma camada de $FeCr_2S_4$ e/ou Cr_2S_3 sob a camada de $Fe_{1-x}S$.

5.3 Sulfetação da Liga FeCrY

Há na literatura muitos trabalhos, citados no Capítulo 3, relatando melhora na resistência à oxidação em altas temperaturas de ligas à base de ferro, quando estas ligas

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

contêm adições dos chamados elementos reativos. As atmosferas utilizadas nesses trabalhos contêm apenas oxigênio como agente oxidante. Essa melhora é atribuída, entre outros mecanismos, à inibição da difusão catiônica via contornos de grão, pelos cátions dos elementos reativos, fazendo com que a velocidade de oxidação da liga diminua. No presente estudo, observou-se que o crescimento da camada de sulfeto formada sobre a liga FeCr ocorre, primeiramente, por difusão essencialmente catiônica. Dessa forma, seria esperado que um efeito similar ocorresse no caso da sulfetação. Assim, foi confeccionada a liga FeCrY, e os resultados obtidos após ensaios de sulfetação estão apresentados a seguir.

5.3.1 Sulfetação da Liga FeCrY - estágios iniciais

Com o intuito de compreender os estágios iniciais da sulfetação, as amostras foram sulfetadas a 700°C em curtos períodos de tempo: 5 ou 30 minutos. A superfície das amostras foi observada em MEV e foram efetuadas análises via EDS.

As micrografias apresentadas na Figura 24 foram obtidas em regiões diferentes de uma mesma amostra, e indicam uma seqüência de crescimento do sulfeto sobre a superfície metálica. Na Figura 24a observa-se a superfície da liga FeCrY sulfetada por 5 minutos a 700°C. O ataque pelo S ocorre preferencialmente nos contornos de grão do metal. Não foi detectado Y, nem mesmo sobre esses contornos. Na Figura 24b observa-se uma partícula grande à esquerda (1), onde medidas via EDS indicaram altos teores em Fe e pouco Cr. Nas regiões (2) e (3), análises por EDS indicaram teores de Fe e Cr próximos ao da composição da liga, além de S. Na Figura 24c observa-se um nódulo que surge a partir da região (2). Análises via EDS indicaram na região (4) altos teores em Y, S e Cr. Os sulfetos claros, de forma acicular (5), possuem alto teor em Fe. Aparentemente, a fase que contém Y também atua como sítio para nucleação de sulfeto. Na Figura 24d observa-se que as agulhas de sulfeto de ferro cresceram, tendo sido detectados apenas Fe e S. Na região ao fundo foi detectado cromo, embora em pequena quantidade. Não foi detectado Y.

A superfície da liga FeCrY sulfetada por 30 minutos a 700°C está apresentada na Figura 25. Nessa condição, a camada de sulfeto já escamou parcialmente. Na região

onde permaneceu aderida ao metal, a camada de sulfeto revela os grãos do metal, por meio de sua orientação. A região exposta após a escamação parcial pode ser observada na Figura 25b. Observam-se contornos de grãos, onde foram detectados altos teores de Y. Os teores de Cr e Fe nessa região são próximos entre si. Fora do contorno, ou seja, dentro do grão, não foi detectado Y, e o teor de Cr é maior que o de Fe. Aparentemente, após um curto período de tempo, o ítrio existente no interior dos grãos se difunde para os contornos de grão do metal, e concentra-se, junto à interface metal/sulfeto.

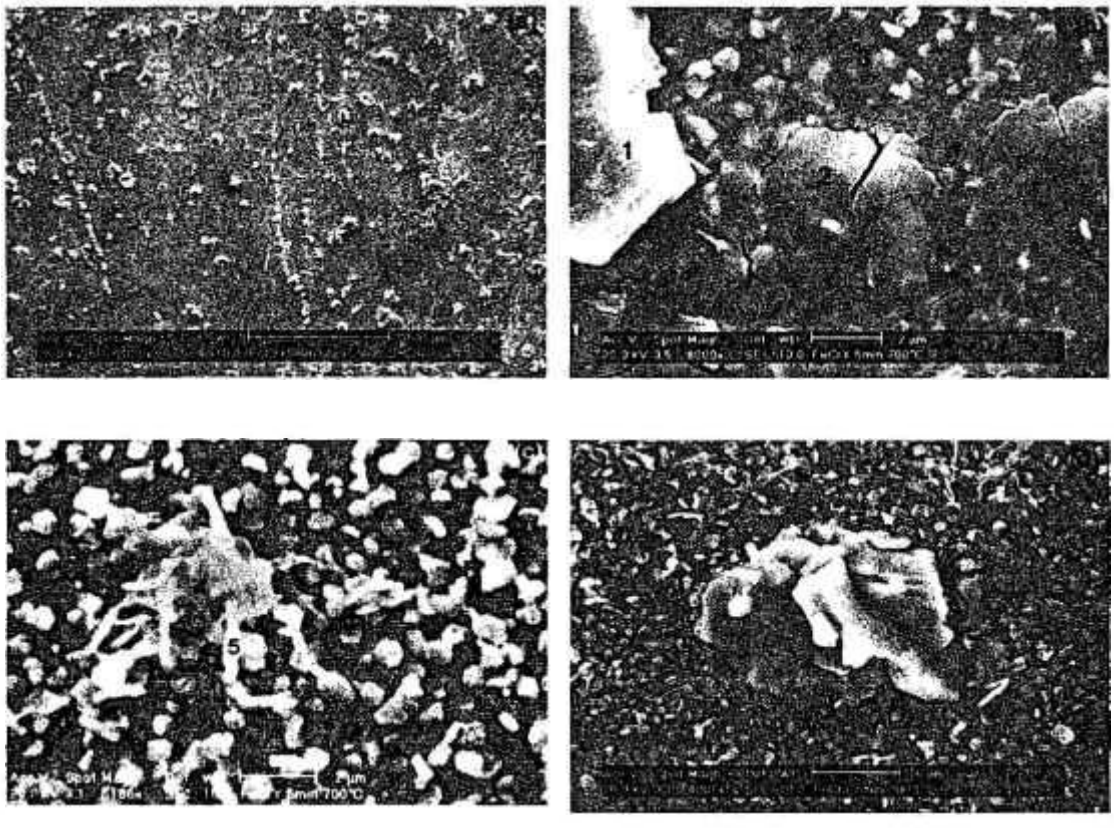

Figura 24 : Superfície da liga FeCrY sulfetada por 5 minutos a 700°C.

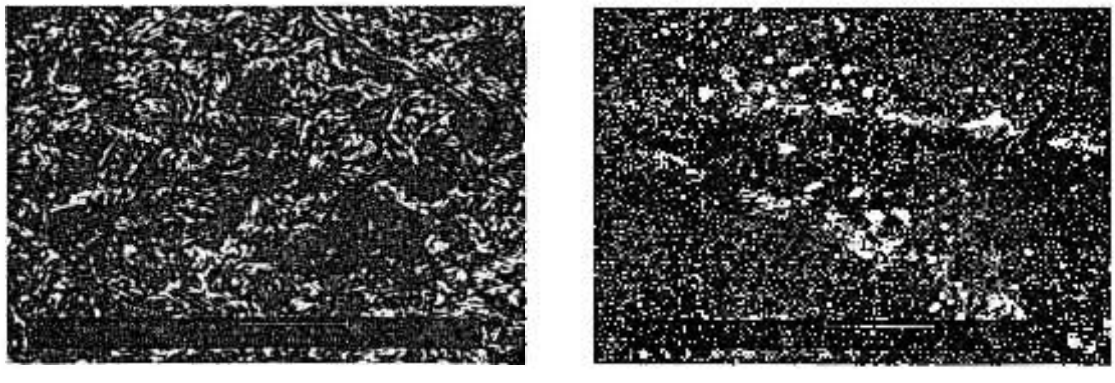

Figura 25: Superfície da liga FeCrY sulfetada por 30 minutos a 700°C.

5.3.2 Sulfetação da Liga FeCrY - períodos prolongados

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de sulfetação da liga FeCrY a 700 e 800°C. As amostras desta liga apresentaram forte escamação. Foram observadas muitas trincas, tanto intergranulares quanto transgranulares, no produto de reação que permaneceu aderido ao substrato após a escamação parcial da camada de sulfeto. Observa-se que a 700°C a liga apresenta comportamento parabólico, e a 800°C o comportamento é linear. As constantes de velocidade determinadas estão indicadas na Tabela 10. Observou-se também, que o tamanho de grão do sulfeto formado sobre a liga com adição de ítrio era menor que o formado sobre a liga sem adição.

Tabela 10: Constantes de velocidade parabólica (k_p) e linear (k_l) da liga FeCrY

Liga	Temperatura de Ensaio(°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$	$K_l(g.cm^{-2}.s^{-1})$	r^2
FeCrY	700	$2,76x10^{-9}$	-	0,99985
	800	-	$8,59x10^{-7}$	0,99995

Onde: r^2 = coeficiente de correlação.

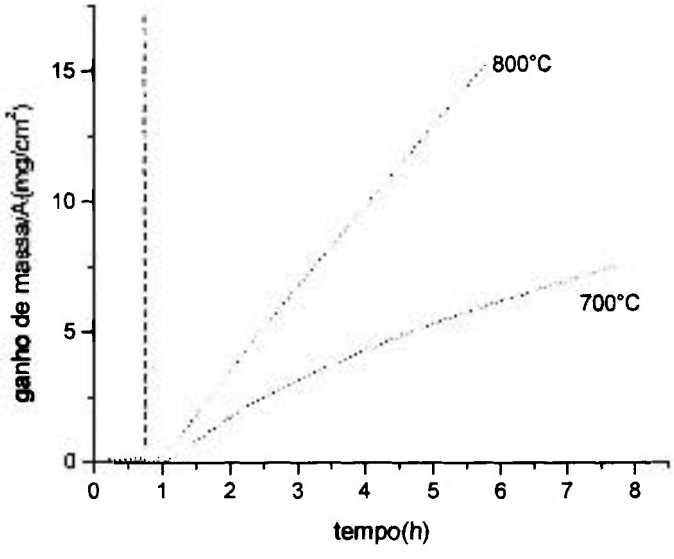

Figura 26: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrY.

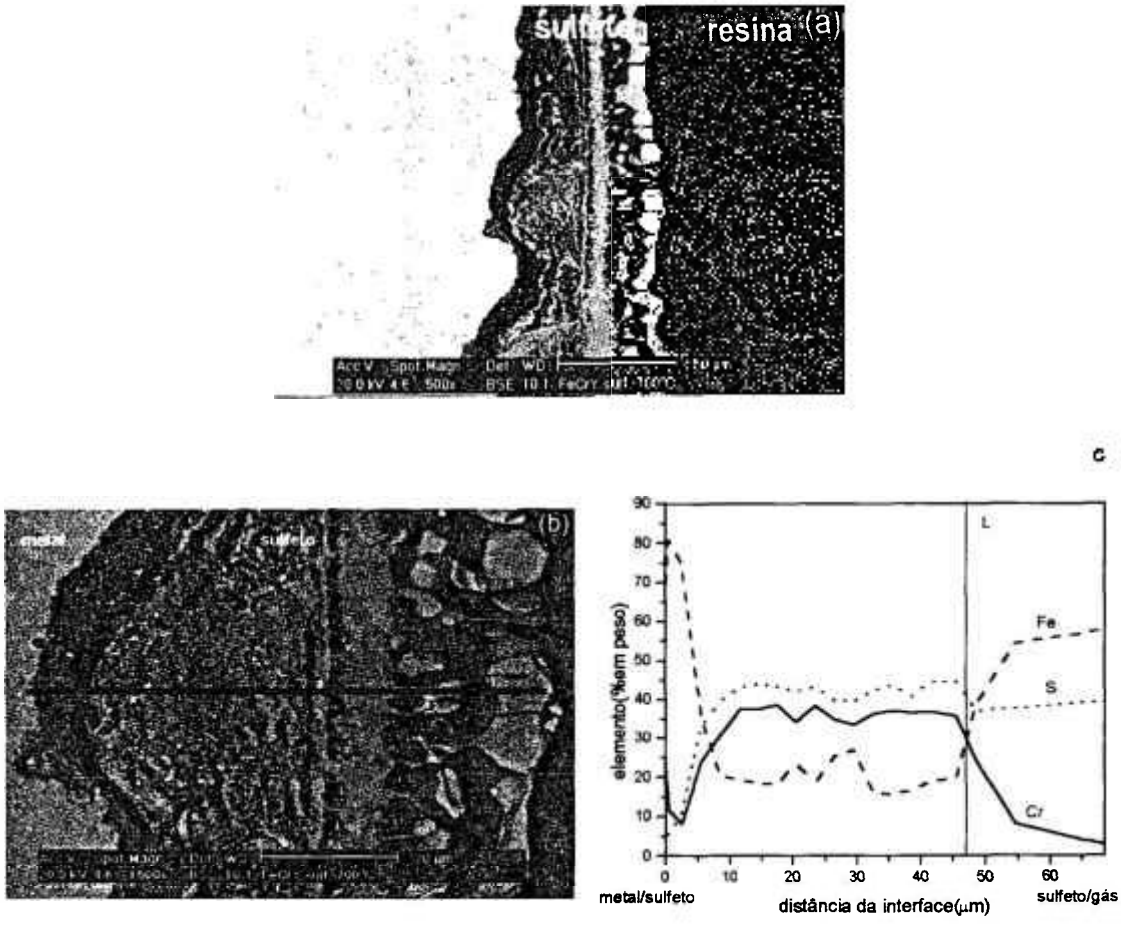

Figura 27: (a) secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 10h a 700°C; (b) aumento numa região de (a); (c) variação da composição química através de (b).

A secção transversal da liga FeCrY, sulfetada por 10h a 700°C em balança termogravimétrica, está apresentada na Figura 27a. Observam-se muitos poros, uma região de sulfetação interna do cromo, e a presença de uma camada contínua, provavelmente de Cr_2S_3, delimitando a interface metal/sulfeto. A Figura 27b é um aumento numa região de 27a. A variação da composição química, levantada ao longo de uma reta horizontal que atravessa a camada sulfetada, está apresentada na Figura 27c. A linha L indica a separação visual entre as duas "sub-camadas". A espessura média encontrada para a camada é de 75 μm, muito menor que a encontrada para a liga FeCr, 120 μm. Observa-se que a interface sulfeto/metal é ondulada, com regiões de maior e menor penetração do sulfeto no metal. Na liga sem adição (Figura 19b), a interface era plana. As regiões claras existentes no interior da camada sulfetada são ricas em ítrio. Pode-se observar que essas partículas não estão presentes na camada mais externa do sulfeto.

A diferença entre a interface metal/sulfeto plana, observada na liga sem ítrio, e a ondulada, observada na liga com ítrio, deve-se, provavelmente, ao mecanismo de crescimento da camada de sulfeto. No caso da liga FeCr, o crescimento ocorre por difusão predominantemente catiônica, e a difusão do Cr^{+3} não está restrita apenas aos contornos de grão do metal, mas ocorre também pelo interior dos grãos. No caso da liga FeCrY o mecanismo de crescimento é alterado para predominantemente aniônico, e a contribuição do grão na difusão catiônica é menor, o que torna a interface ondulada, apresentando grandes regiões de sulfetação interna do cromo.

Na Figura 28 está apresentada a secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 2h a 700°C em balança termogravimétrica. As regiões claras no interior da liga (setas) foram identificadas por EDS como sendo uma fase Fe-Y. Observa-se na camada sulfetada a presença dessa mesma fase, agora sulfetada, presente até uma certa profundidade nessa camada. Na camada mais externa, onde foi detectada apenas a fase $Fe_{1-x}S$, não existem esses nódulos. Assim, a sulfetação ocorre, inicialmente, provavelmente, por difusão predominantemente catiônica, formando a camada mais externa e, posteriormente, por difusão predominantemente aniônica, com a frente de sulfetação avançando no metal. Neste caso, a fase Fe-Y funciona como um "marcador", indicando o sentido de crescimento da camada de sulfeto.

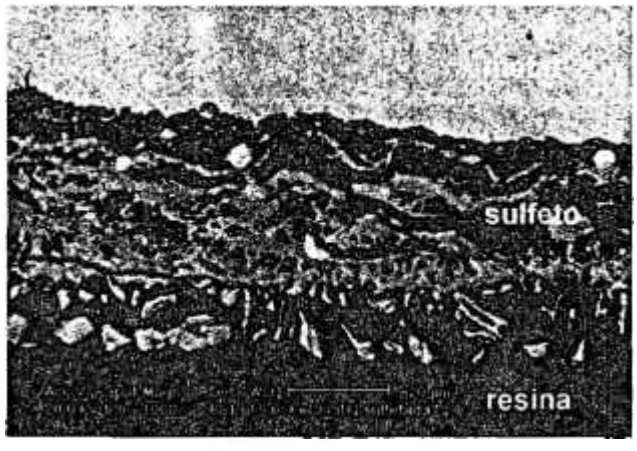

Figura 28: Secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 2h a 700°C.

O difratograma do produto de reação que permaneceu aderido à superfície da amostra FeCrY, sulfetada por 5h a 700°C, está apresentado na Figura 29. A maior parte do produto de reação, por ser bastante frágil, escamou durante o manuseio da amostra. Foram detectadas as fases $Fe_{1-x}S$, Cr_2S_3 e Y_2S_3.

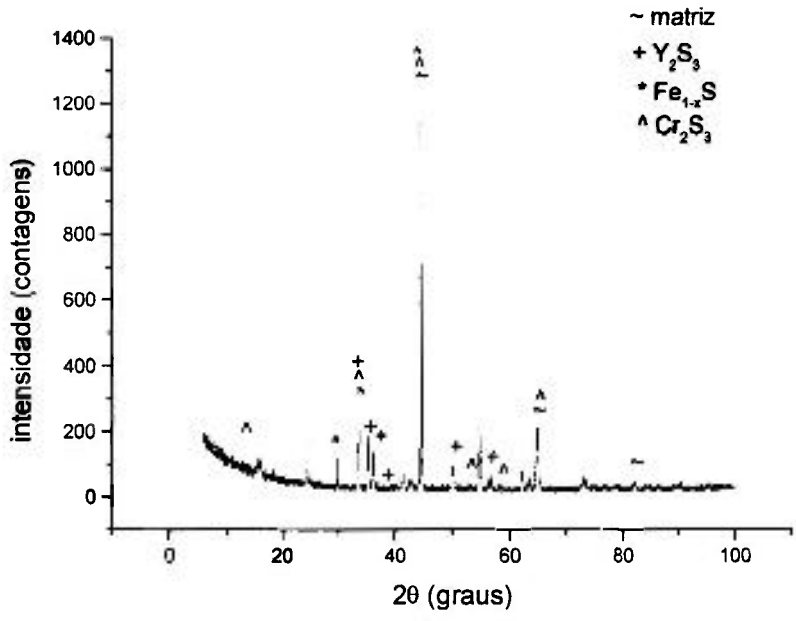

Figura 29: Difratograma da amostra FeCrY sulfetada por 5h a 700°C.

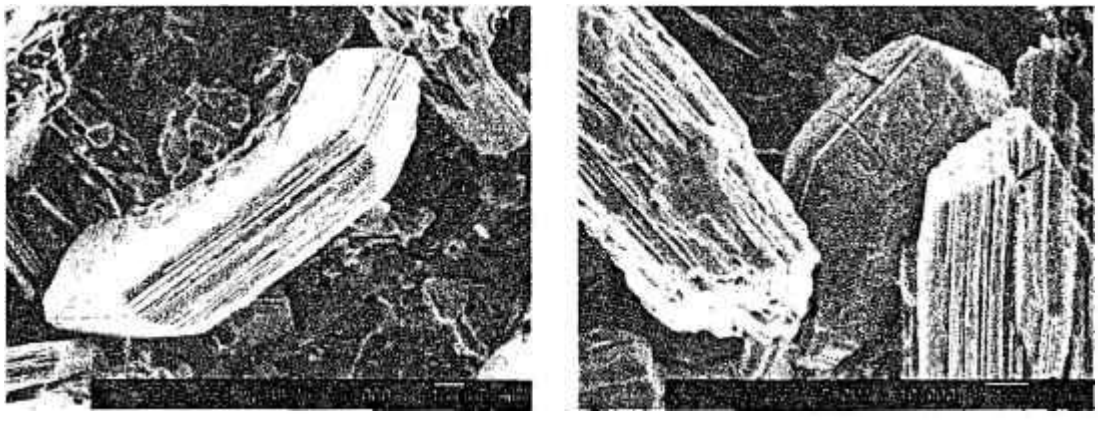

Figura 30: Superfície da liga FeCrY sulfetada 1h a 800°C em forno tubular. (a) e (b) regiões diferentes da mesma amostra.

Na Figura 30 estão apresentadas micrografias da superfície da liga FeCrY sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. As amostras não escamaram. Na Figura 30a observam-se lamelas claras e escuras e a granulação grosseira do sulfeto. A Figura 30b é uma outra região da mesma amostra. Observam-se sulfetos com morfologias distintas (setas).

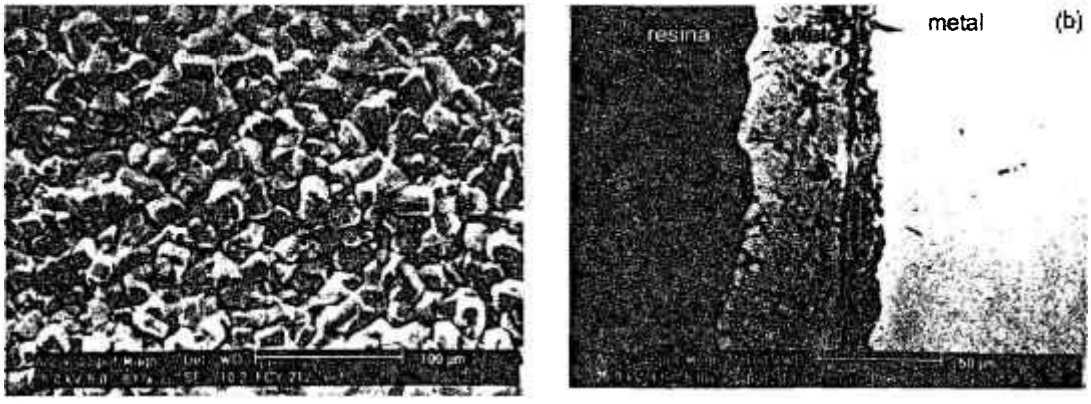

Figura 31: Liga FeCrY sulfetada por 2h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal.

A superfície da liga FeCrY sulfetada por 2h a 800°C em forno tubular está apresentada na Figura 31a. Observam-se os grãos de sulfeto de ferro. A Figura 31b é a secção transversal da mesma liga. Observa-se a camada contínua de sulfeto, que contém muitos poros e trincas.

Na Figura 32a está apresentada a secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 5h a 800°C. Análises via EDS indicaram que a parte mais externa da camada sulfetada é rica em ferro e enxofre, e sugerem a fase $Fe_{1-x}S$. Observam-se as lamelas claras e escuras, além de poros, concentrados na, e próximo à, interface metal/sulfeto. Na Figura 32b está apresentada a imagem de raios-X do elemento Fe. Este elemento está presente em maior quantidade dentro do metal que na camada sulfetada, e está praticamente ausente na região próxima à interface. A imagem de raios-X do elemento Cr está apresentada na Figura 32c. Este elemento está presente até aproximadamente 2/3 da espessura da camada de sulfeto, e ausente na parte mais externa dessa camada. A imagem de raios-X do elemento S está apresentada na Figura 32d. Sua distribuição é homogênea na camada de sulfeto.

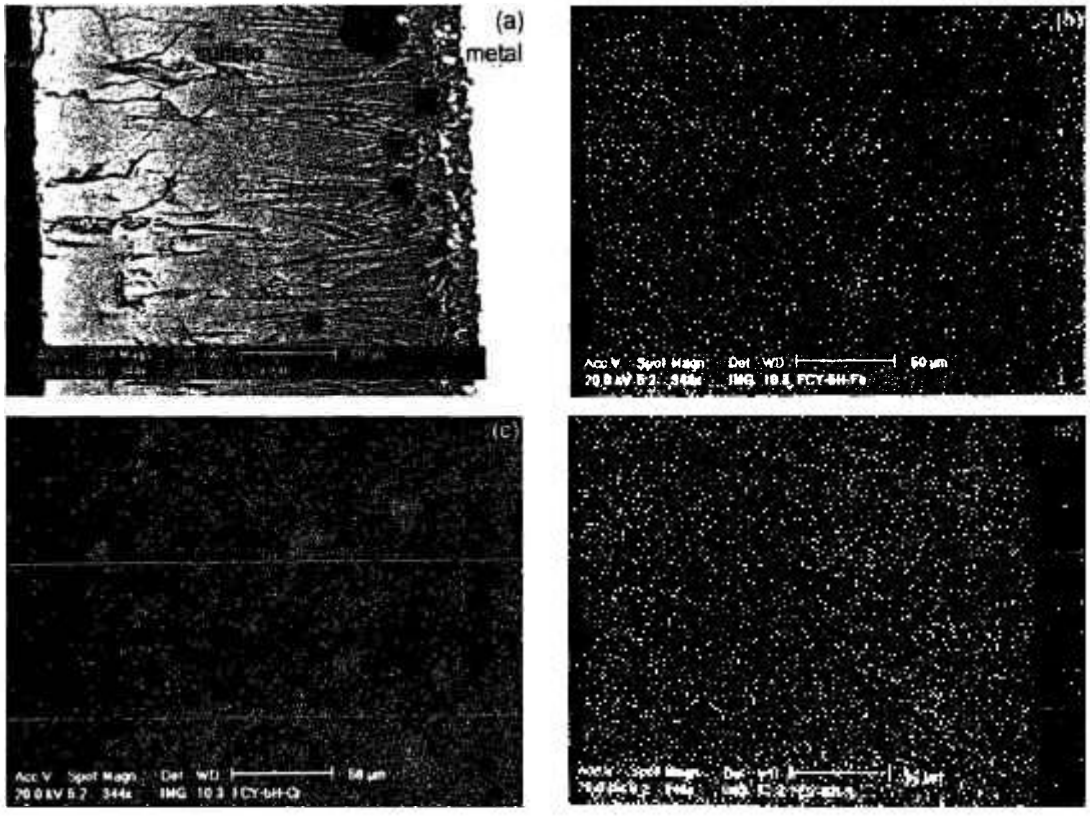

Figura 32: (a) secção transversal da liga FeCrY sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular; (b), (c) e (d) imagens de raios-X dos elementos Fe; Cr e S, respectivamente.

O efeito primário do ítrio é diminuir o tamanho de grão da liga. É provável que este elemento ancore os contornos de grão, dificultando seu crescimento. Além disso, é possível que os íons Y^{3+} de raio iônico 0,893 A°, bloqueiem o transporte via contornos de grão, das outras espécies. Não foram encontrados dados na literatura sobre a velocidade de difusão do ítrio no ferro, nem nos sulfetos. Entretanto, o raio iônico do ítrio é muito maior que o de outros cátions aptos a se difundir (Tabela 11). A fase Fe-Y é sulfetada primeiro, e atua como sítio para nucleação de sulfetos de cromo e de ferro. O crescimento de sulfeto sobre os grãos é inibido, a princípio, concentrando-se nos contornos de grão. Assim, a velocidade de sulfetação diminui. Enquanto na liga sem adição de ítrio, o ferro e o cromo são sulfetados prontamente, na liga com adição de Y, ocorre sulfetação seletiva do cromo, na forma de sulfetação interna. A velocidade de difusão das espécies através do sulfeto de cromo é muito menor que no sulfeto de ferro, pois este é menos estequiométrico. Além da presença de Y^{+3} nos contornos de grão do metal, junto à interface sulfeto/metal, íons Y^{+3} devem estar segregados nos contornos de grão do sulfeto. Em sólidos iônicos, quanto maior for a relação raio iônico do elemento

reativo sobre raio iônico de outros cátions, maior será a força motriz para segregação de íons de elementos reativos em contornos de grão[73]. Assim, os íons Y^{+3} se difundiriam mais rapidamente para o contorno de grão do sulfeto, bloqueando o movimento dos íons Cr^{+3}, Fe^{+2} ou Fe^{+3}.

Tabela 11: Raios iônicos de alguns íons[74]

íon	raio iônico(A°)
S^{-2}	1,84
O^{-2}	1,32
Cr^{+3}	0,63
Fe^{+2}	0,74
Fe^{+3}	0,64
Y^{+3}	0,89

Com base nos dados apresentados, a formação de uma camada de sulfeto sobre a liga FeCrY a 700°C, provavelmente, ocorre como mostrado esquematicamente na Figura 33.

No início, (Figura 33a), a velocidade de sulfetação é controlada pelo acesso de enxofre à superfície metálica. Núcleos de $Fe_{1-x}S$ formam-se e crescem. A contribuição do grão do metal é pequena, e a nucleação de sulfetos se dá essencialmente nos contornos de grão do metal e na fase Fe-Y. Após um certo tempo (Figura 33b), grande quantidade de cromo se difunde, tanto pelos contornos, quanto pelo interior dos grãos. Formam-se as fases Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$, e a velocidade de sulfetação cai, porque estes sulfetos são mais estequiométricos que o $Fe_{1-x}S$. A difusão ainda é essencialmente catiônica. Na Figura 33c, os íons Y^{3+} também se difundem através dos contornos de grão do metal em direção à interface metal/sulfeto e bloqueiam os caminhos de difusão catiônica. Como conseqüência, a difusão aniônica torna-se predominante, como mostra a Figura 33d. A velocidade de crescimento do sulfeto diminui, devido ao bloqueio dos caminhos de difusão catiônica por íons Y^{3+} existentes na interface, e aparecem regiões de sulfetação interna do cromo. Os núcleos crescem e passam a englobar essa região, formando um degrau. Nas regiões onde o volume crítico para o crescimento do sulfeto não é atingido, a região de sulfetação interna continua a avançar no substrato metálico, à semelhança do modelo de oxidação interna para ligas NiCr mostrado na Figura 6, Capítulo 3. Finalmente, a camada de Cr_2S_3 está completa como mostra a Figura 33e. O principal defeito

encontrado no $Fe_{1-x}S$ são lacunas catiônicas[37]. Assim, com a inibição da difusão catiônica, a velocidade de crescimento da camada de $Fe_{1-x}S$ tende a diminuir.

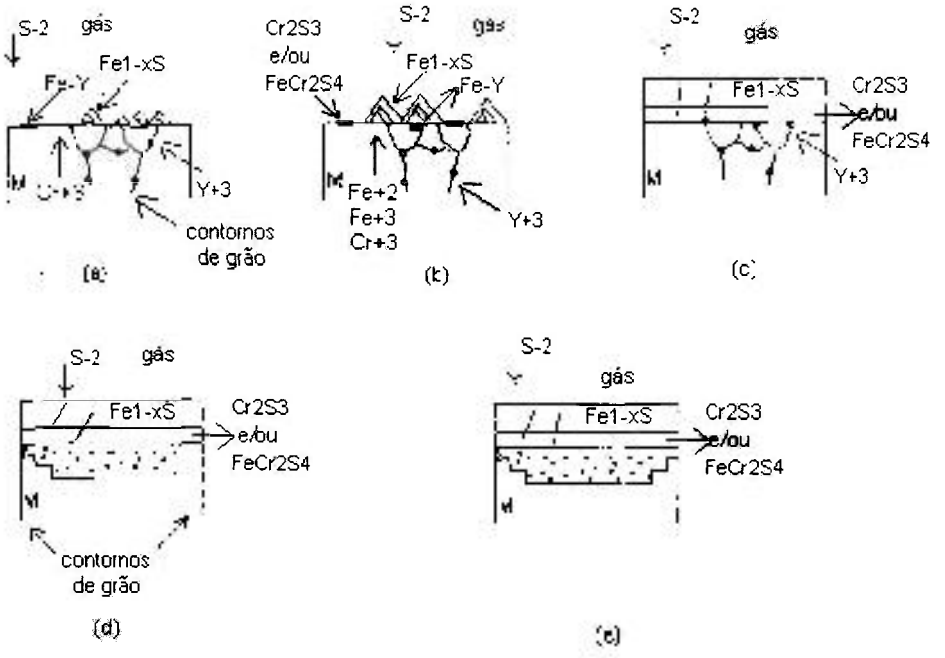

Figura 33: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto, e o efeito do ítrio sobre o comportamento de sulfetação da liga FeCrY. (a) formação de $Fe_{1-x}S$; (b) formação de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$; (c) bloqueio dos caminhos preferenciais de difusão catiônica por íons Y^{+3}; (d) difusão torna-se essencialmente aniônica, e aparecem regiões de sulfetação interna do cromo; (e) presença de uma camada contínua de Cr_2S_3 junto à interface metal/sulfeto.

5.4 Sulfetação das Ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas

Nas secções anteriores foi verificado que a adição de ítrio alterou a cinética de sulfetação da liga FeCr, diminuindo o valor das constantes de velocidade em uma ordem de grandeza. Com o intuito de verificar se a presença de uma camada de óxido sobre a liga aumentaria sua resistência à sulfetação, optou-se pela oxidação das ligas, promovendo a formação de uma camada contínua e protetora de Cr_2O_3 sobre sua superfície, antes que estas fossem submetidas à atmosfera H_2/H_2S. A camada de Cr_2O_3 atuaria como uma barreira física ao transporte das espécies, separando a atmosfera corrosiva do metal. Com este propósito, foram oxidadas as ligas e, a seguir, as mesmas

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

foram submetidas a ensaios de sulfetação. A seqüência dos ensaios e os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

Amostras das ligas FeCr e FeCrY foram oxidadas a 1000°C, e as curvas de oxidação obtidas estão apresentadas na Figura 34. Em ambas as curvas é possível observar dois estágios: um estágio transiente, durante o qual uma variedade de óxidos é formada, e um segundo estágio, onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer[10]. Decorrido um certo período de tempo, correspondente ao 1° estágio, ocorre o estabelecimento de uma camada contínua de óxido protetor, e a velocidade de oxidação das ligas passa a seguir uma lei parabólica. A partir dessas curvas, foi escolhido o período de 4h para pré-oxidar as ligas, que corresponde a uma região da curva *dentro do regime* parabólico, onde a camada superficial formada já é protetora. As constantes de velocidade parabólica obtidas estão indicadas na Tabela 12.

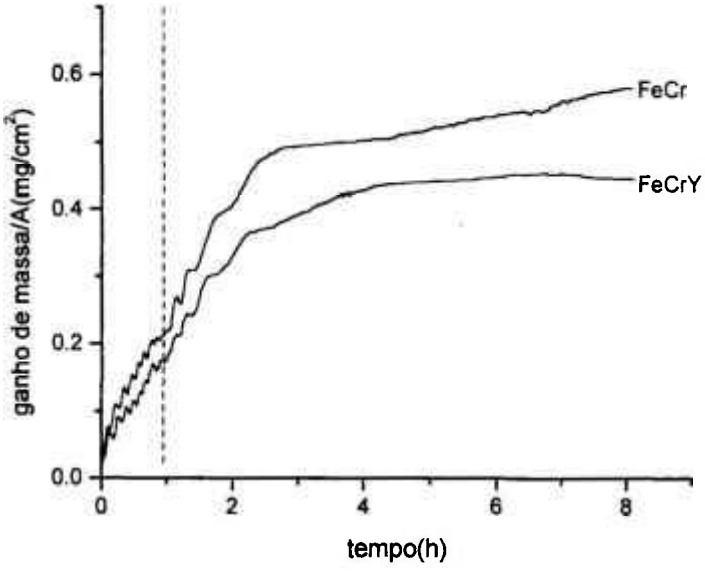

Figura 34: Curvas de oxidação a 1000°C das ligas FeCr e FeCrY.

Tabela 12: Constantes parabólicas de velocidade de oxidação (K_p) a 1000°C.

Liga	K_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	r^2
FeCr	$1,31x10^{-11}$	0,98443
FeCrY	$3,60x10^{-12}$	0,94999

Onde: r^2 = coeficiente de correlação

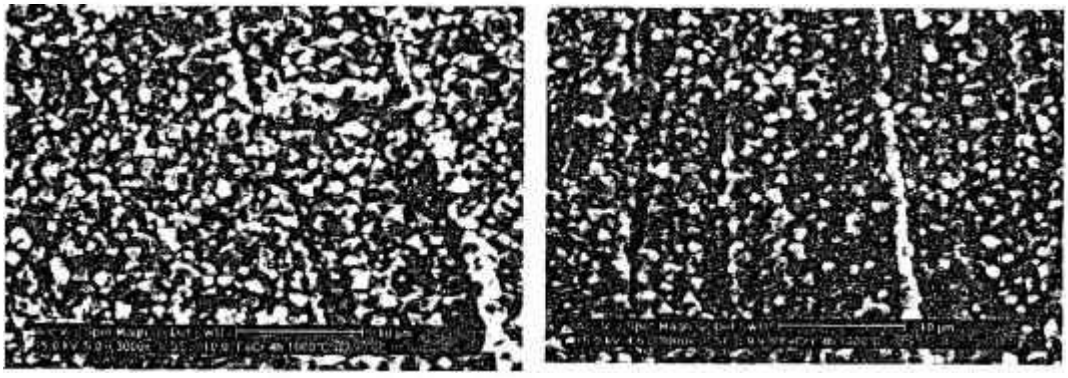

Figura 35: Superfície das ligas oxidadas por 4h a 1000°C. (a) FeCr; (b) FeCrY.

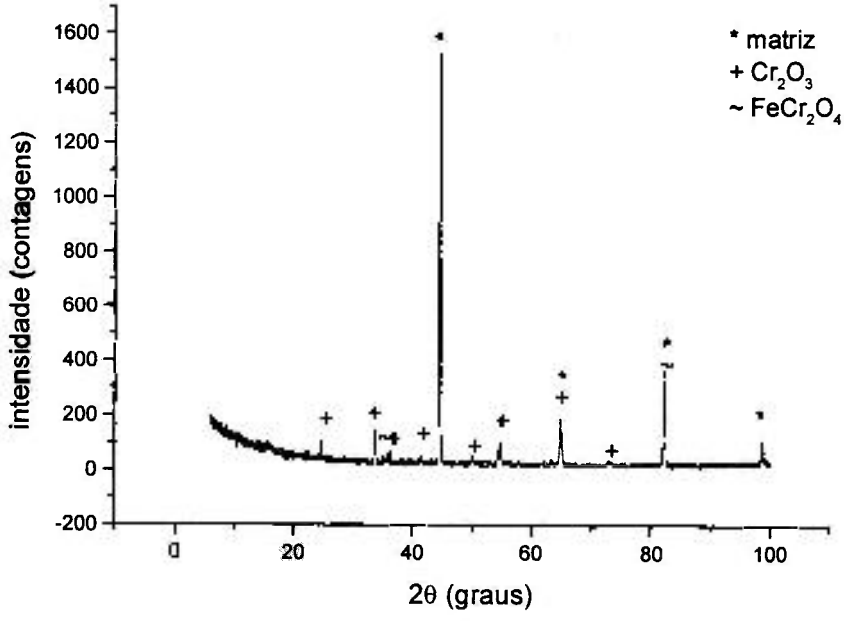

Figura 36: Difratograma da liga FeCr oxidada por 4h a 1000°C.

Nas Figuras 35a e 35b observa-se a superfície das ligas FeCr e FeCrY, respectivamente, oxidadas por 4h a 1000°C. A superfície de ambas as ligas está completamente recoberta por um óxido, posteriormente identificado por difração de raios-X como Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$, como mostra a Figura 36. O difratograma obtido para a liga FeCrY mostrou-se similar.

A redução na constante de velocidade parabólica de oxidação das ligas com adições de elementos reativos é atribuída à diminuição no fluxo de cátions Cr^{+3}, através da camada de óxido[20, 58]. A difusão do cromo é muito mais rápida que a do oxigênio em ligas formadoras de cromia. Assim, quando esse transporte é suprimido, há um efeito pronunciado sobre a velocidade de oxidação[75].

Dos vários mecanismos propostos[2, 49-51, 53-55, 57, 64] para explicar o efeito de elementos reativos, o mecanismo mais aceito atualmente é o da mudança da espécie que se difunde preferencialmente. Nas ligas FeCr isentas de elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão tanto do oxigênio quanto do cromo[46] via contornos de grão, e a camada de óxido é espessa. As tensões associadas ao crescimento do óxido são responsáveis pela escamação. Por outro lado, nas ligas FeCr contendo elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão predominante do oxigênio[58]. A camada de óxido é mais fina e plástica. Dessa forma, a aderência da camada oxidada é maior. A segregação de íons de elementos reativos nos contornos de grão do óxido[75] parece ter papel crítico na alteração do mecanismo de transporte através do óxido.

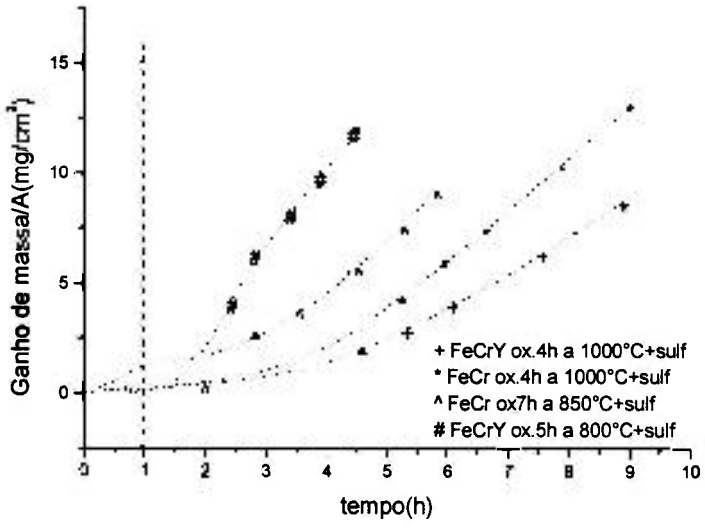

Figura 37: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas em diferentes temperaturas.

Após a pré-oxidação, as amostras foram submetidas a ensaios de sulfetação a 800°C. As curvas de sulfetação destas amostras estão apresentadas na Figura 37. Pode-se observar que o "período de incubação" das amostras pré-oxidadas a 1000°C é maior que nas outras temperaturas testadas. Assim, foi escolhida a temperatura de 1000°C para a pré-oxidação.

As curvas de sulfetação das ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas por 4h a 1000°C e, posteriormente, sulfetadas a 800°C estão apresentadas na Figura 38. Escolheu-se essa temperatura para a sulfetação por ser a condição mais severa. Para permitir a comparação, as curvas de sulfetação das ligas apenas sulfetadas a 800°C, já apresentadas anteriormente, foram incluídas nesta figura. Pode-se observar que o ganho de massa e, conseqüentemente, a velocidade de sulfetação das ligas pré-oxidadas, aumenta após um período de aproximadamente 2h. Durante este período, a camada de óxido sobre a superfície metálica protege a liga, e inibe a difusão de íons através do seu reticulado. Decorrido esse "período de incubação", a velocidade de sulfetação das ligas aumenta. O período de incubação da liga FeCrY é ligeiramente mais extenso que o da liga FeCr.

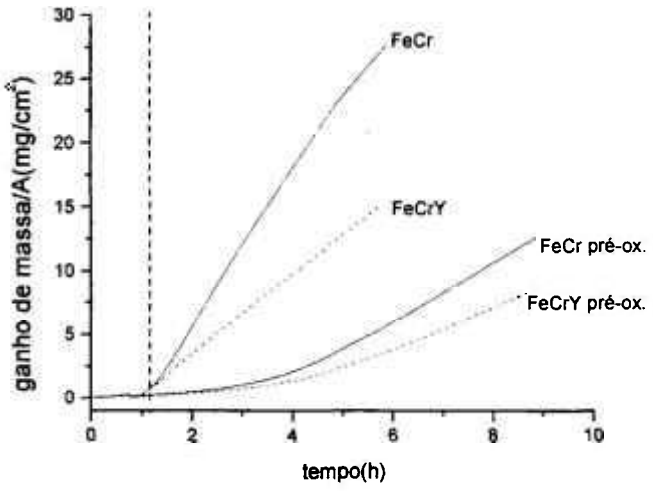

Figura 38: Curvas de sulfetação a 800°C em balança termogravimétrica das ligas FeCr e FeCrY, sem e com pré-oxidação por 4h a 1000°C.

Na Figura 39a observa-se a superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Análises via EDS indicaram que no ponto 1, Figura 39a, há enxofre e oxigênio. A camada mais externa é um sulfeto rico em cromo e em ferro. Na Figura 39b está apresentada uma região parcialmente escamada. Medidas via EDS efetuadas em várias

regiões da superfície revelaram que, à medida em que se caminha para a interface com o metal, os teores de S e de Fe diminuem, sugerindo que o enxofre não se difunda com facilidade na camada de óxido, e que o sulfeto forma-se preferencialmente na interface com o meio gasoso. O teor de Cr aumenta em direção à interface com o metal.

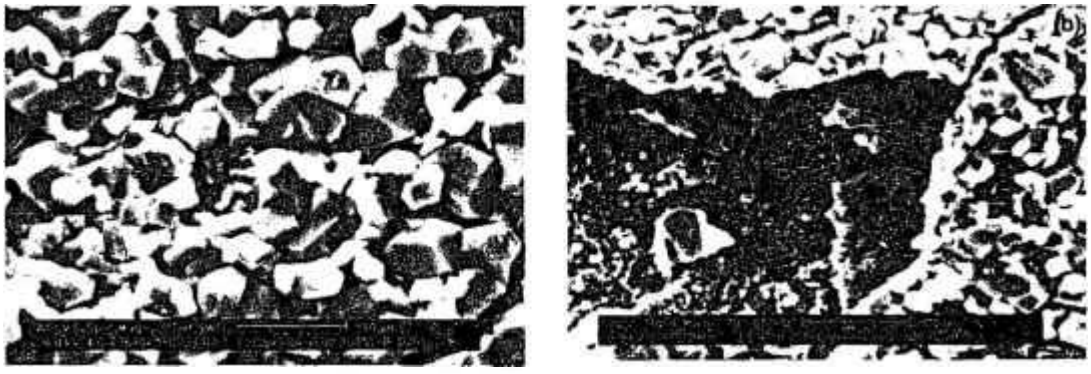

Figura 39: Superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C em balança termogravimétrica. (a) região não escamada; (b) região escamada.

Na Figura 40 está apresentado o difratograma da superfície da liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Foi detectado Cr_2O_3, formado durante a pré-oxidação da liga. Formaram-se os sulfetos Cr_2S_3 e $FeCr_2S_4$.

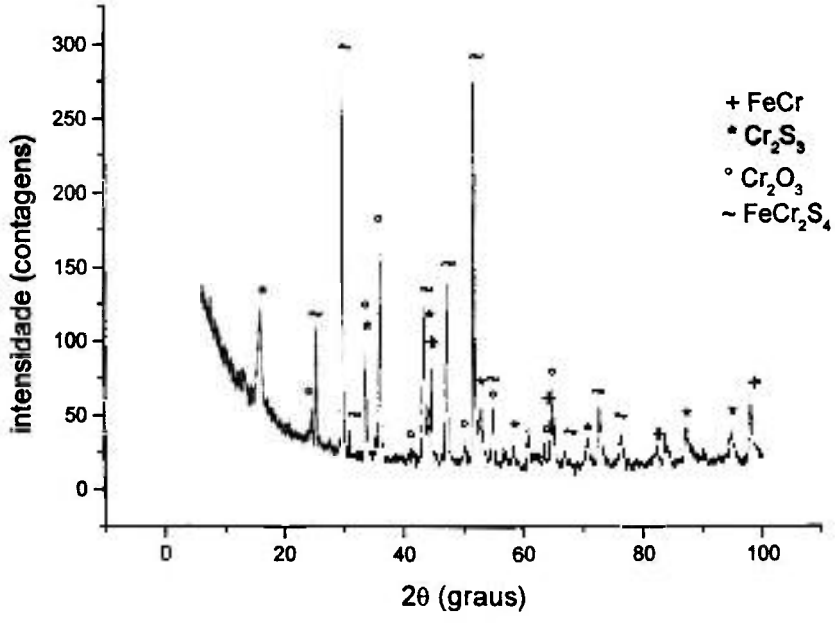

Figura 40: Difratograma da liga FeCr pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C em balança termogravimétrica.

Na Figura 41 está apresentado o provável mecanismo de sulfetação da liga FeCr pré-oxidada, elaborado com base nos resultados apresentados. Inicialmente, Figura 41a, tanto íons de enxofre, quanto os cátions Fe^{+2}, Fe^{+3} e Cr^{+3}, se difundem através da camada de Cr_2O_3. Entretanto, a difusão catiônica é favorecida, e os sulfetos nucleiam na interface óxido/gás, Figura 41b. O enxofre continua a se difundir através do óxido, por caminhos preferenciais de difusão, e os cátions difundem-se em sentido contrário, formando sulfetos dentro da camada oxidada, como pode ser observado na Figura 41c. Após decorrido um certo tempo, Figura 41d, o sulfeto nucleia e passa a crescer também na interface metal/óxido, caracterizando o fim do "período de incubação".

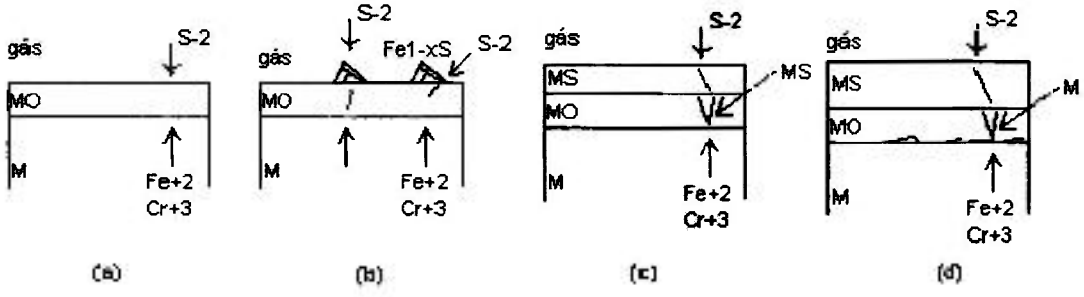

Figura 41: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr pré-oxidada e sulfetada a 800°C. (a) difusão de S^{-2}, Fe^{+2}, Fe^{+3} e Cr^{+3} na camada de óxido; (b) nucleação de sulfetos na interface óxido/gás; (c) formação de sulfetos no interior da camada de óxido, desde a interface gás/óxido até a interface óxido/metal; (d) o crescimento do sulfeto ocorre junto à interface óxido/metal, e termina o "período de incubação".

Na Figura 42 estão apresentadas as micrografias da liga FeCrY pré-oxidadas por 4h a 1000°C e sulfetadas a 800°C. Na Figura 42a, análises via EDS indicaram alta concentração de oxigênio, sugerindo ser ainda o Cr_2O_3, formado na pré-oxidação. Na região (1), Figura 42b, foram detectados elevados teores de ferro e enxofre. Nas "agulhas" da região (2), Figura 42c, análises via EDS indicaram a presença de cromo, ferro e enxofre. Medidas via EDS feitas na região (3), indicaram teores muito altos de cromo, e ainda ferro e enxofre. Na Figura 42d está apresentada a secção transversal da mesma liga. Observa-se a existência de três camadas distintas. Na parte superior, interface sulfeto/gás, há uma fina camada de Cr_2O_3 (seta), formada durante a pré-oxidação da liga, e que se manteve após a sulfetação. Logo abaixo há lamelas escuras e claras. Aderida ao substrato metálico está a terceira camada. As medidas via EDS realizadas na camada de sulfeto estão apresentadas na Tabela 13.

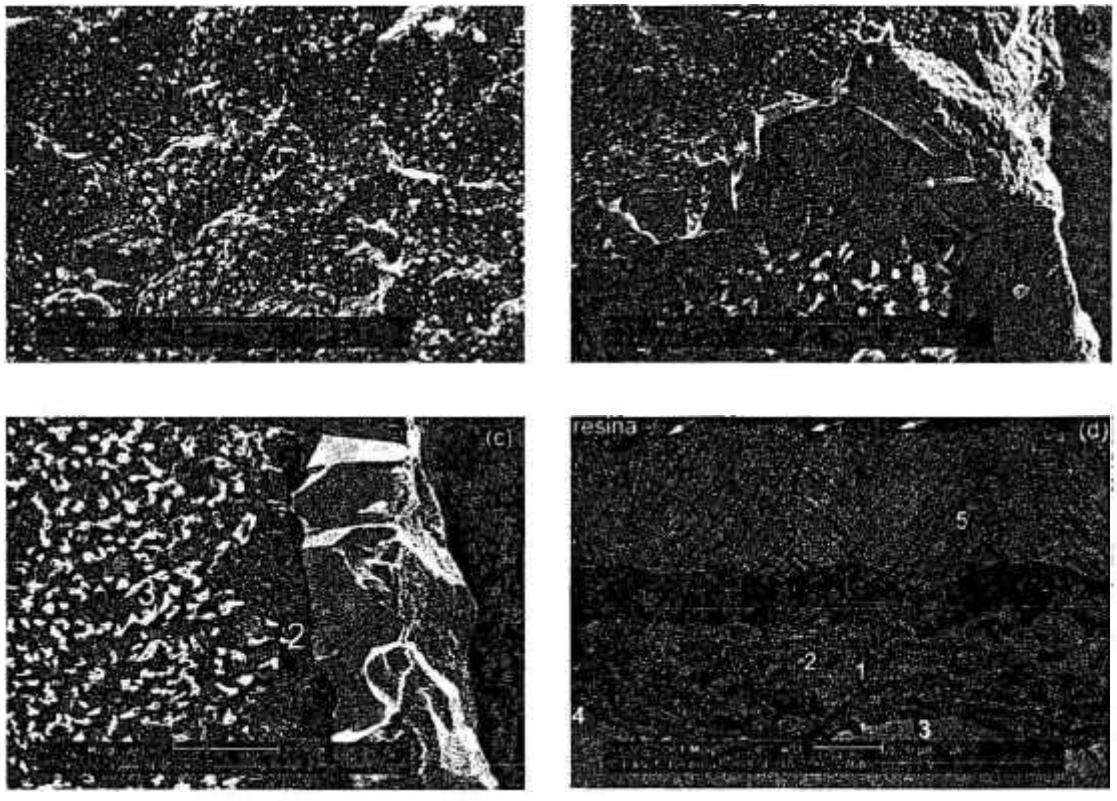

Figura 42: Liga FeCrY pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C. (a) e (b) regiões diferentes da superfície da mesma amostra; (c) superfície de fratura; (d) secção transversal.

Comparando-se a secção transversal da liga pré-oxidada e sulfetada com a secção transversal da liga apenas sulfetada, Figura 27, observa-se modificação da microestrutura. Não houve a formação de uma camada externa de $Fe_{1-x}S$, cujo reticulado possibilita grandes velocidades de difusão catiônica.

Tabela 13: Composição química pontual da liga FeCrY pré-oxidada (Figura 42d)

Elemento			**Região**		
%em peso	1	2	3	4	5
Fe	20,45	39,78	52,17	75,59	36,55
Cr	33,89	18,46	14,33	18,07	10,84
S	42,90	41,76	16,56	4,40	52,61
Y	2,76	N.D.	16,94	1,94	N.D.

Onde: N.D. = não detectado

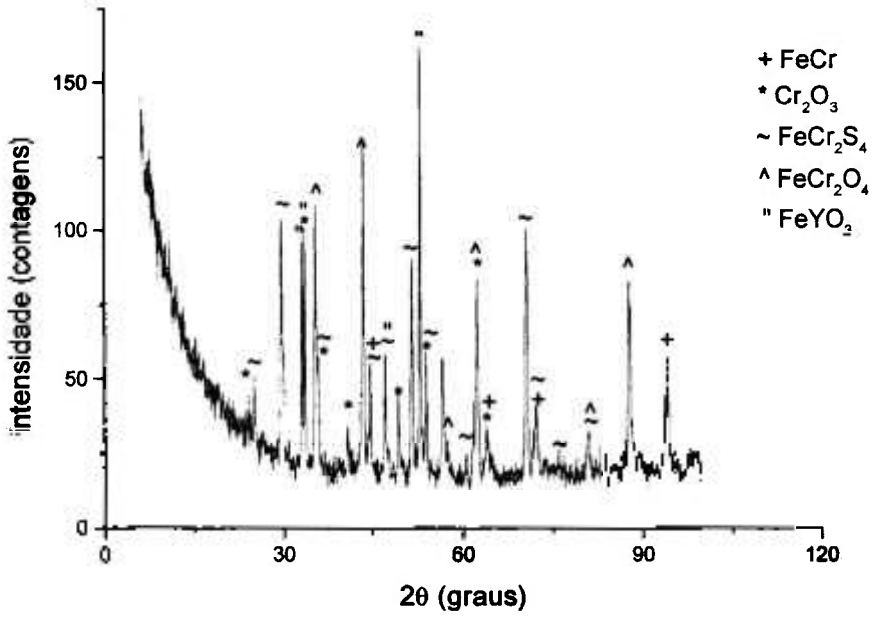

Figura 43: Difratograma da liga FeCrY pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada a 800°C.

Na Figura 43 está apresentado o difratograma da superfície da liga FeCrY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Foram detectadas as fases Cr_2O_3, $FeCr_2S_4$, $FeCr_2O_4$ e $FeYO_3$.

Com base nas evidências experimentais, foi elaborado um mecanismo provável de sulfetação da liga FeCrY pré-oxidada, que está apresentado esquematicamente na Figura 44. Inicialmente, como mostra a Figura 44a, o metal está exposto à atmosfera sulfetante. A difusão catiônica, que ocorre preferencialmente via contornos de grão, está prejudicada, devido ao "bloqueio" desses contornos por íons Y^{+3}. Esta inibição de difusão catiônica através dos contornos de grão do metal provém da etapa de pré-oxidação, quando os íons Y^{+3} se difundiram para os contornos de grão do óxido, na interface metal/óxido. Decorrido um certo período de tempo, Figura 44b, o enxofre se difunde através do reticulado do Cr_2O_3. O sulfeto passa então a formar-se na interface metal/óxido, Figura 44c. Como há grande quantidade de enxofre dissolvido no reticulado do Cr_2O_3, e o fluxo de gás é passante, fornecendo continuamente S^{-2} ao sistema, a formação do sulfeto passa a ser quase instantânea. Forma-se um caminho preferencial de difusão dentro da camada de óxido, que decreta o fim do "período de incubação". Na Figura 44d observa-se que formou-se uma camada contínua de sulfeto junto ao metal. O sulfeto passa a crescer também na interface óxido/gás. O "período de incubação" desta

liga é levemente maior que o da liga FeCr, porque leva um certo tempo para que uma quantidade mensurável de sulfeto se forme na interface metal/óxido.

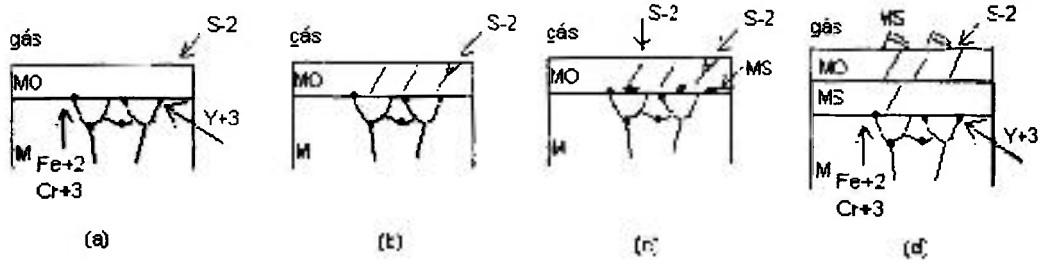

Figura 44: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. (a) inibição da difusão catiônica devido ao bloqueio dos contornos de grão pelos íons Y^{+3}; (b) difusão de S^{-2} através da camada de óxido; (c) nucleação de sulfetos na interface metal/óxido; (d) fim do "período de incubação" e formação de uma camada de sulfeto junto ao metal.

5.5 Sulfetação da Liga FeCrAl

5.5.1 Sulfetação da Liga FeCrAl - estágios iniciais

Com o intuito de compreender os estágios iniciais da sulfetação, as amostras foram sulfetadas a 700°C em curtos períodos de tempo: 15 ou 30 minutos. A superfície das amostras foi observada em MEV e foram efetuadas análises via EDS.

Na Figura 45a está apresentada a superfície da liga FeCrAl sulfetada a 700°C por 15 minutos. Observa-se o ataque preferencial nos contornos de grão. A Figura 45b é um aumento numa região do contorno de grão da liga. Medidas realizadas via EDS indicaram teores de enxofre, cromo, ferro e alumínio iguais a 55,8%, 26,2%, 12,3% e 5,6%, em peso, respectivamente, sobre esse contorno. Aparentemente, a velocidade de difusão de cromo via contornos de grão é maior que a de ferro ou alumínio. Na Figura 45c, observa-se a amostra sulfetada por 30 minutos. Análises via EDS efetuadas sobre o contorno, indicaram teores de enxofre, cromo, ferro e alumínio iguais a, respectivamente, 8,8%, 60,8%, 16,3% e 14,1%, em peso. Medidas via EDS realizadas nos grãos, ou seja, fora do contorno de grão, indicaram teores de alumínio e cromo iguais a, respectivamente, 27,2%

e 28,2%, em peso, sugerindo que os íons Al^{+3} e Cr^{+3} se difundem de outras regiões da liga para a interface metal/gás. Foi detectado ainda 1,2% de enxofre.

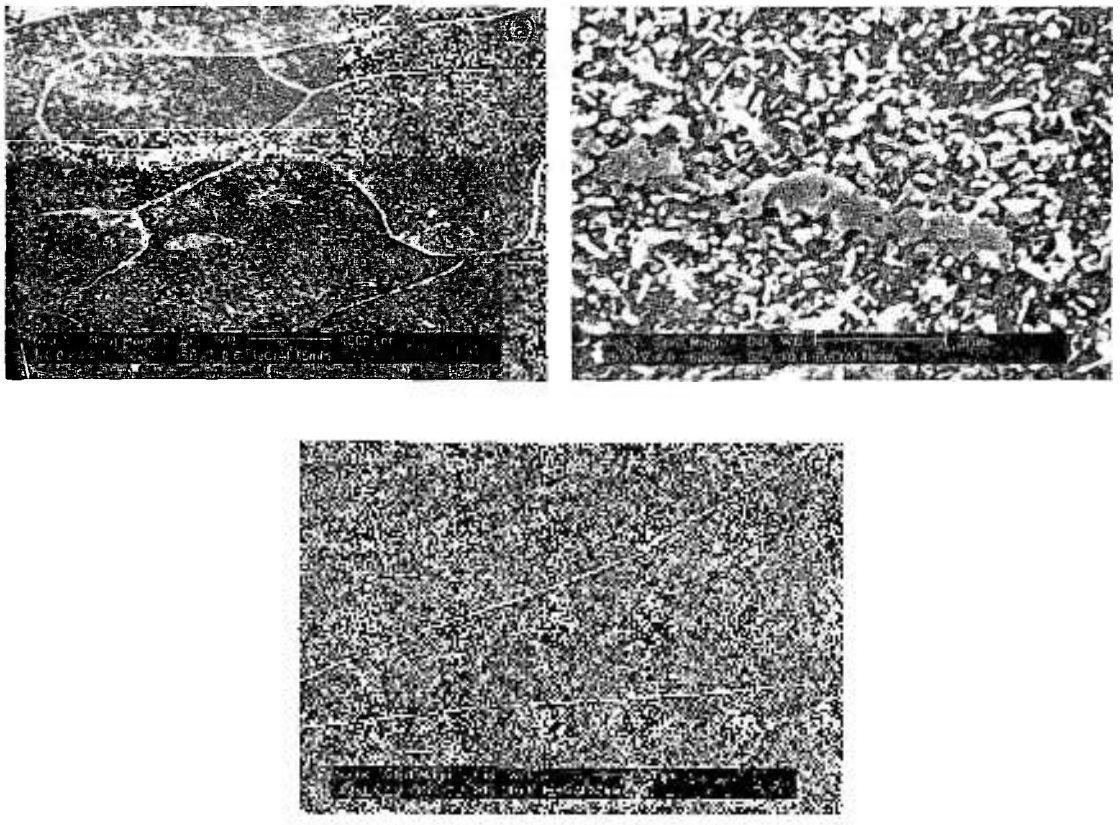

Figura 45: Superfície da liga FeCrAl sulfetada a 700°C. (a) e (b) 15 minutos; (c) 30 minutos.

O produto de reação formado sobre a liga FeCrAl não escamou, e a superfície manteve aspecto espelhado, mesmo após 30 minutos a 700°C.

5.5.2 Sulfetação da Liga FeCrAl - períodos prolongados

As curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAl estão apresentadas na Figura 46. A liga segue lei parabólica de sulfetação em ambas as temperaturas. As constantes de velocidade parabólica estão apresentadas na Tabela 14.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

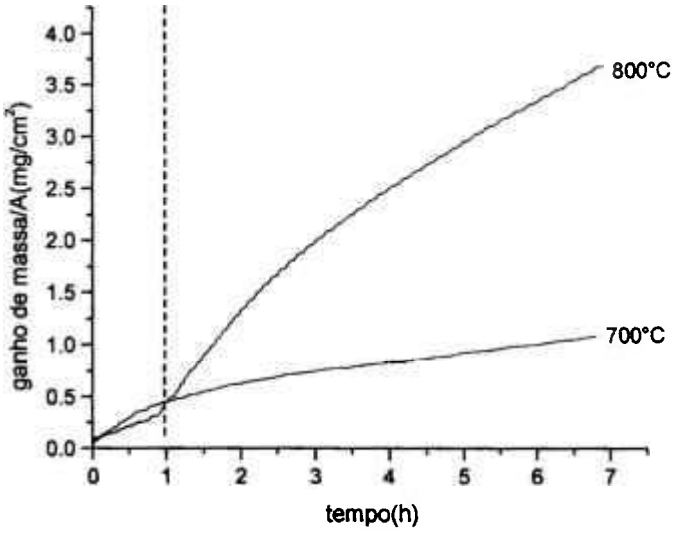

Figura 46: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAl.

Tabela 14: Constantes parabólicas (K_p) de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAl

Liga	Temperatura(°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$	r^2
FeCrAl	700	$4{,}808x10^{-11}$	0,99538
	800	$6{,}92x10^{-10}$	0,99906

Onde: r^2 = coeficiente de correlação.

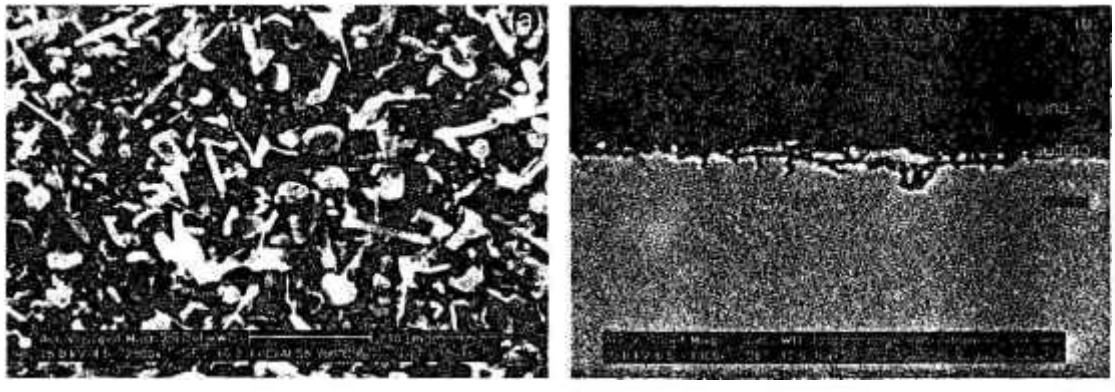

Figura 47: Liga FeCrAl sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Figura 47a está apresentada a superfície da liga FeCrAl sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. Observa-se a superfície completamente recoberta por sulfetos de diferentes morfologias, que análises via EDS revelaram ser ricos em cromo e alumínio, além de conterem ferro. A secção transversal dessa mesma liga está apresentada na Figura 47b. A camada de sulfeto é fina e irregular. Observam-se regiões de penetração do sulfeto no metal, provavelmente, nos contornos de grão.

O difratograma da superfície da liga FeCrAl, sulfetada por 5h a 700°C, está apresentado na Figura 48. Foram identificadas as fases Al_2S_3, Cr_2S_3 e $FeCr_2S_4$.

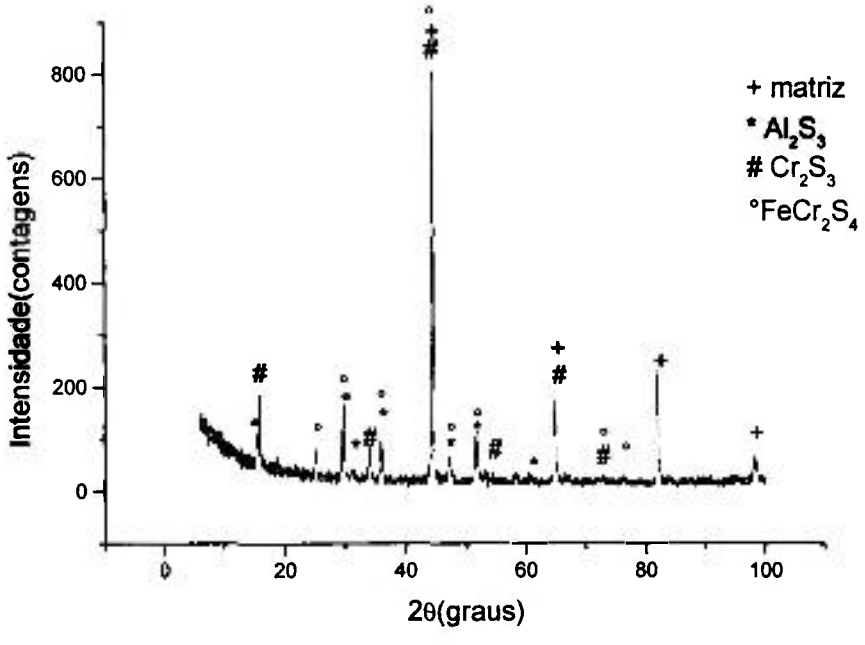

Figura 48: Difratograma da liga FeCrAl sulfetada a 700°C.

Na Figura 49 estão apresentadas micrografias da liga FeCrAl sulfetada por 1h a 800°C, em forno tubular. Na Figura 49a, superfície da liga, observam-se regiões (1) onde crescem, possivelmente, Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$ e ao fundo (2) Al_2S_3. Na Figura 49b está apresentada a secção transversal da mesma liga. Medidas via EDS realizadas em várias regiões da superfície apresentada na Figura 49b estão indicadas na Tabela 15. Na matriz metálica, próximo à interface com o sulfeto, região (1), detectou-se enxofre,

presumivelmente dissolvido no reticulado, e teores baixos de cromo. Na região (2) o teor de Al é elevado, como já detectado na análise da Figura 49a. As lamelas escuras, região (3), contêm mais cromo que as lamelas claras, região (4).

Tabela 15: Composição química pontual da liga FeCrAl sulfetada por 1h a 800°C (Figura 49b)

Elemento	Região			
(% em peso)	1	2	3	4
Fe	84,46	38,87	14,93	51,48
Cr	9,82	18,41	30,92	6,37
S	2,22	31,66	46,27	41,86
Al	3,5	11,06	7,88	0,30

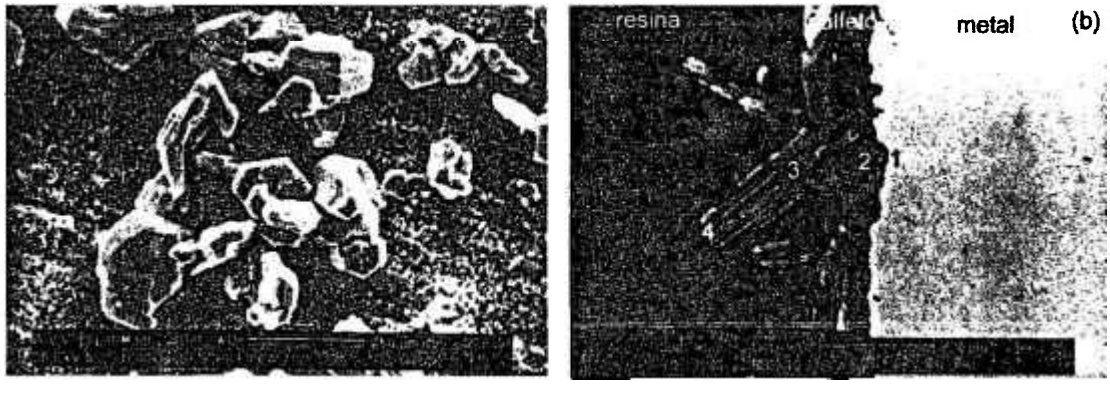

Figura 49: Liga FeCrAl sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Figura 50 está apresentada a secção transversal da amostra sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular. Observa-se que a espessura da camada de sulfeto de alumínio aumentou pouco, enquanto que a quantidade do sulfeto composto por lamelas claras e escuras aumentou significativamente. Observam-se sulfetos em contornos de grão do metal. Medidas via EDS realizadas em várias regiões dessa camada estão apresentadas na Tabela 16. As regiões (2), (3) e (4) são muito ricas em Al e, novamente, as lamelas escuras contêm mais cromo que as claras.

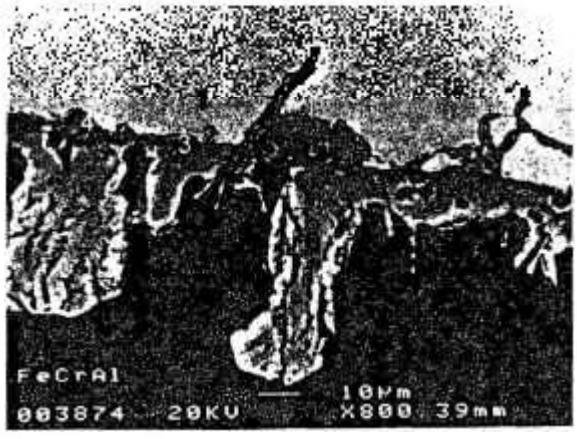

Figura 50: Secção transversal da liga FeCrAl sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular.

Tabela 16: Composição química pontual da liga FeCrAl sulfetada por 5h a 800°C (Figura 50)

Elemento				**Região**		
% em peso	1	2	3	4	5	6
Fe	73,24	43,59	11,71	20,81	45,79	16,21
Cr	21,01	10,15	26,27	17,10	11,18	29,38
S	Zero	17,53	44,73	32,20	42,06	47,77
Al	5,75	28,72	17,30	29,89	0,97	6,64

Na Figura 51 está apresentada, esquematicamente, a morfologia apresentada por sulfetos formados sobre ligas FeCrAl sob várias pressões parciais de enxofre. Segundo os autores[5], o crescimento do sulfeto ocorre por difusão catiônica em todas as pressões de enxofre. Para pressões muito baixas, uma fina camada irregular é formada, a qual consiste apenas de sulfoespinélios e sulfetos hexagonais que contêm ferro, cromo e alumínio. Para altas pressões de enxofre, forma-se uma camada dupla, que cresce por difusão catiônica. A parte mais interna consiste no sulfoespinélio $Fe(Fe_xAl_yCr_{2-x-y})S$. A parte mais externa cresce a velocidades bem maiores, devido à formação do sulfeto de ferro. A morfologia apresentada pelos sulfetos no presente estudo, assemelha-se à do modelo proposto na Figura 51.

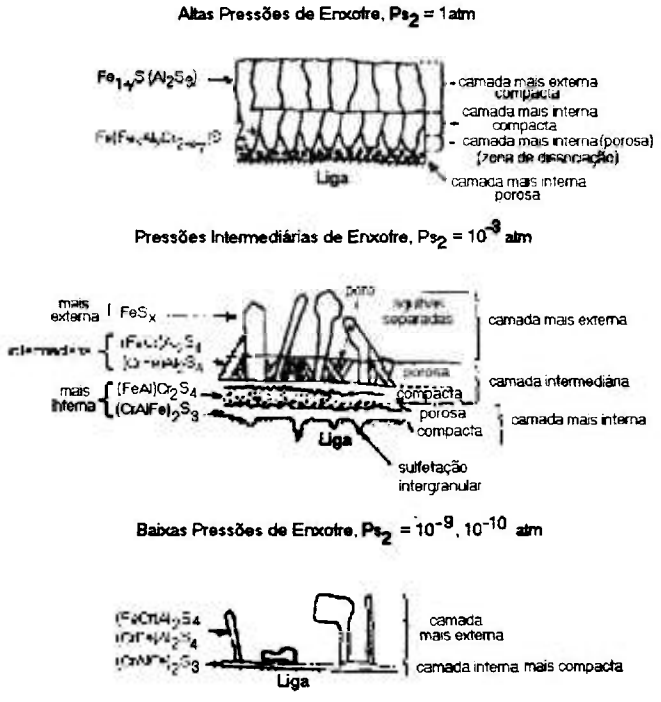

Figura 51: Diagrama esquemático mostrando as diversas morfologias de sulfetos formados sobre a liga FeCrAl, sob diferentes pressões parciais de enxofre[5].

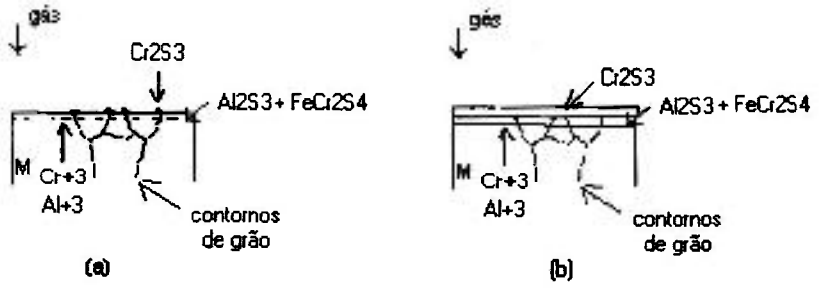

Figura 52: Diagrama esquemático mostrando o crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrAl a 700°C. (a) formam-se núcleos dos sulfetos Cr_2S_3, Al_2S_3 e $FeCr_2S_4$; (b) crescimento dos núcleos com formação de uma camada contínua dos sulfetos.

Com base nos resultados apresentados, foi elaborado um mecanismo de formação de sulfetos sobre a liga FeCrAl sulfetada a 700°C, sob baixas pressões de enxofre, que está apresentado na Figura 52. Inicialmente, Figura 52a, há formação de sulfeto de cromo nos contornos de grão do metal. Formam-se sobre os grãos os sulfetos Al_2S_3 e $FeCr_2S_4$. Cromo e alumínio se difundem do interior da liga para a região próxima à

interface metal/sulfeto. A camada de sulfeto formada corresponde a uma mistura dos três sulfetos.

5.6 Sulfetação da Liga FeCrAlY

A adição de Y à liga FeCrAl foi feita seguindo-se o mesmo raciocínio empregado anteriormente, no item 5.3, quando esta adição foi feita à liga FeCr, considerando-se os vários trabalhos publicados, citados no Capítulo 3, que relatavam uma melhora na resistência à oxidação em altas temperaturas de ligas à base de ferro, quando estas ligas continham adições dos chamados elementos reativos. As atmosferas utilizadas nesses trabalhos contêm apenas oxigênio como agente oxidante. Essa melhora tem sido atribuída, entre outros mecanismos, ao bloqueio da difusão catiônica nos contornos de grão, pelos cátions dos elementos reativos. No presente estudo, observou-se que o crescimento da camada de sulfeto formada sobre a liga FeCrAl ocorre por difusão catiônica. Dessa forma, seria esperado que um efeito similar ocorresse no caso da sulfetação. Assim, foi confeccionada a liga FeCrAlY e, a seguir, estão apresentados os resultados obtidos após ensaios de sulfetação.

5.6.1 Sulfetação da Liga FeCrAlY – estágios iniciais

Com o intuito de compreender os estágios iniciais da sulfetação, as amostras foram sulfetadas a 700°C em curtos períodos de tempo: 15 ou 30 minutos. A superfície das amostras foi observada em MEV e foram efetuadas análises via EDS.

A seguir estão apresentados os resultados obtidos após sulfetação da liga FeCrAlY por períodos de até 30 minutos a 700°C. O produto de reação formado sobre a liga não escamou, e a superfície manteve aspecto espelhado, mesmo após 30 minutos a 700°C.

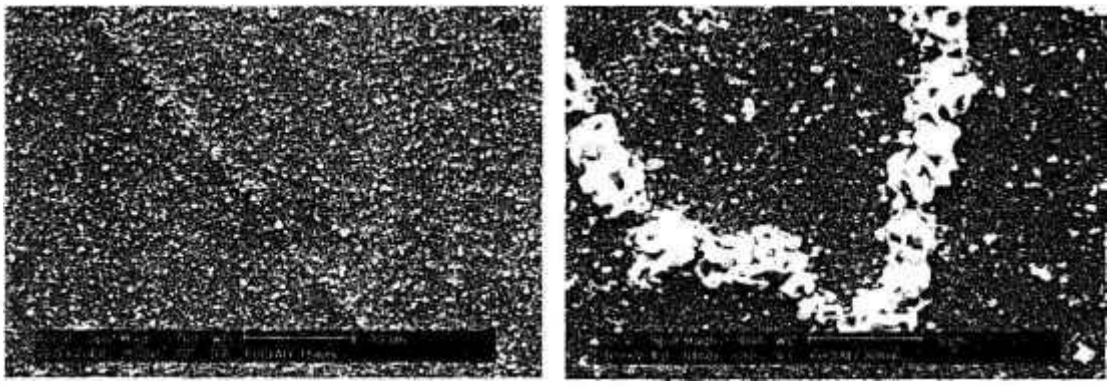

Figura 53: Superfície da liga FeCrAlY sulfetada a 700°C. (a) 15 minutos; (b) 30 minutos.

A superfície da liga FeCrAlY sulfetada por 15 minutos a 700°C está apresentada na Figura 53a. Observa-se o contorno de grão, onde o ataque pelo enxofre foi relativamente mais intenso. Medidas via EDS indicaram teores de alumínio e cromo sobre o contorno de, respectivamente, 16,4% e 60,2%. Não foi detectado Y. Análises via EDS realizadas sobre os grãos, ou seja, fora do contorno, indicaram teores muito altos de alumínio (24,4%), cerca de seis 6 vezes maior que o teor médio encontrado na liga. O teor em cromo também é bastante elevado (30,3%), cerca de 50% maior que o teor médio encontrado na liga. Na Figura 53b está apresentada a superfície da liga FeCrAlY, sulfetada por 30 minutos a 700°C. Análises via EDS indicaram teores de cromo e enxofre iguais a, respectivamente, 50% e 30,4% sobre o contorno. O teor em cromo é cerca de 2,5 vezes maior que teor médio encontrado na liga. Foi detectado Y no contorno. Análises realizadas sobre os grãos indicaram 27,3% de cromo e 25,1% de alumínio. O teor de alumínio era cerca de sete vezes maior que o teor médio encontrado na liga. As análises sugerem que o cromo e o alumínio se difundem preferencialmente, e com maior velocidade que o ferro, tanto pelos contornos, quanto pelo interior dos grãos. Foram detectados teores muito baixos de enxofre sobre os grãos, 2,3% após 15 minutos de sulfetação, e 1,5% após 30 minutos de sulfetação. Devido à pequena espessura da camada de sulfeto formada, e da profundidade de penetração do feixe eletrônico utilizado nas análises via EDS, que excede a espessura da camada de sulfeto, os altos teores de cromo e alumínio detectados provavelmente correspondem à variação de composição química dentro da liga, causada pela difusão dos íons Al^{+3} e Cr^{+3} para a interface, o que também explica os baixos teores de enxofre encontrados.

5.6.2 Sulfetação da Liga FeCrAlY - períodos prolongados

Na Figura 54 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 700 e 800°C, obtidas para a liga FeCrAlY. Observou-se ligeiro aumento no ganho de massa para essa liga, em relação à liga sem ítrio, Figura 46. Pode-se observar que a liga segue lei parabólica de sulfetação em ambas as temperaturas. As constantes de velocidade parabólica obtidas estão indicadas na Tabela 17.

Tabela 17: Constantes parabólicas(K_p) de sulfetação da liga FeCrAlY a 700 e 800°C

Liga	Temperatura(°C)	Kp($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	r^2
FeCrAlY	700	$5{,}32x10^{-11}$	0,99744
	800	$7{,}62x10^{-10}$	0,99989

Onde: r^2 = coeficiente de correlação

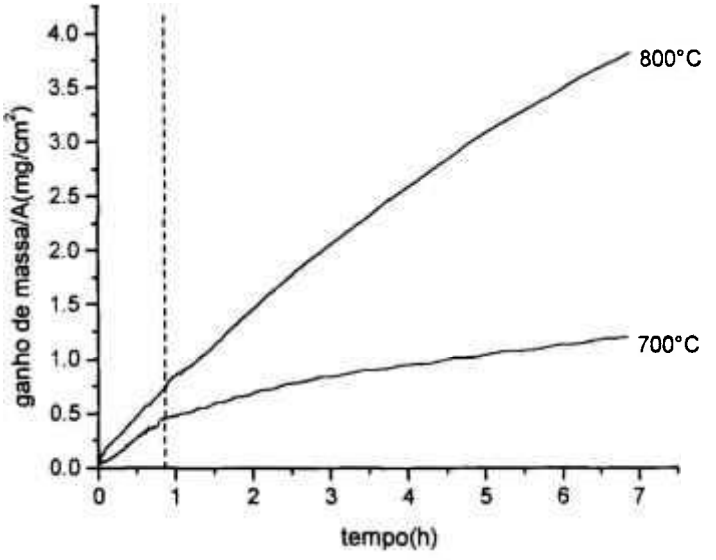

Figura 54: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C da liga FeCrAlY.

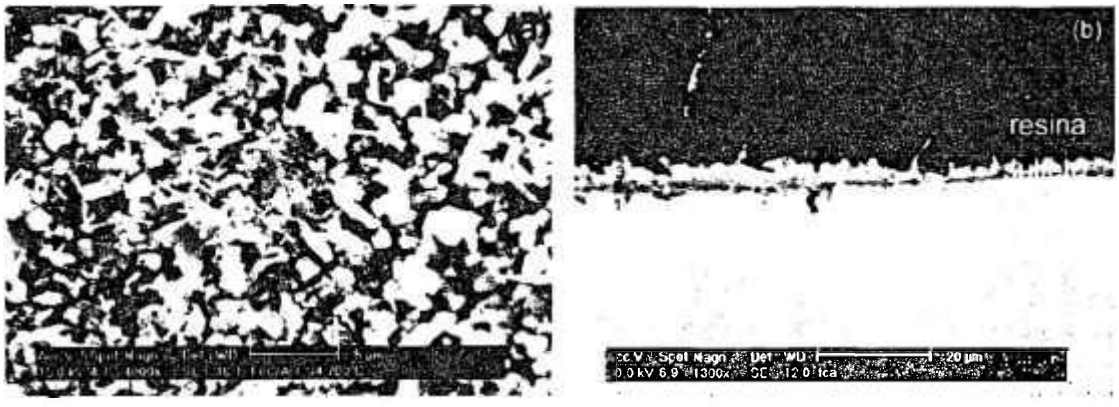

Figura 55: Liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Figura 55a está apresentada a superfície da liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 700°C em balança termogravimétrica. Observa-se a superfície completamente recoberta por sulfetos de diferentes morfologias, ricos em cromo e alumínio, e contendo ferro. A secção transversal dessa mesma liga está apresentada na Figura 55b. A camada de sulfeto é fina, porém irregular. Observam-se regiões de penetração do sulfeto no metal, provavelmente, nos contornos de grão. Análises via EDS realizadas nessa secção estão apresentadas na Tabela 18. A região (1) está localizada no metal, próximo à interface metal/sulfeto. Foi detectado cromo em quantidades abaixo do teor médio obtido para a liga. A região (2) está localizada dentro do sulfeto, próximo à interface com o metal. Além de baixo teor em cromo, foi detectado Al em quantidades muito superiores ao teor médio encontrado na liga. Nas regiões (3) e (4) os teores em ferro são muito baixos e o teor em alumínio continua elevado. Não foi detectado Y.

Tabela 18: Composição química pontual da liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 700°C (Figura 55b)

Elemento	**Região**			
% em peso	1	2	3	4
Fe	78,92	50,08	12,40	14,75
Cr	10,83	13,29	30,43	34,83
S	3,87	22,21	39,95	43,17
Al	5,82	13,08	17,22	7,25

Na Figura 56 está apresentado o difratograma da superfície da liga FeCrAlY, após sulfetação a 700°C, onde foram detectadas as fases $FeCr_2S_4$, Al_2S_3, $Fe_{1-x}S$ e Cr_2S_3. A presença do $Fe_{1-x}S$ pode explicar o ganho de massa levemente superior apresentado por essa liga em relação à liga sem ítrio.

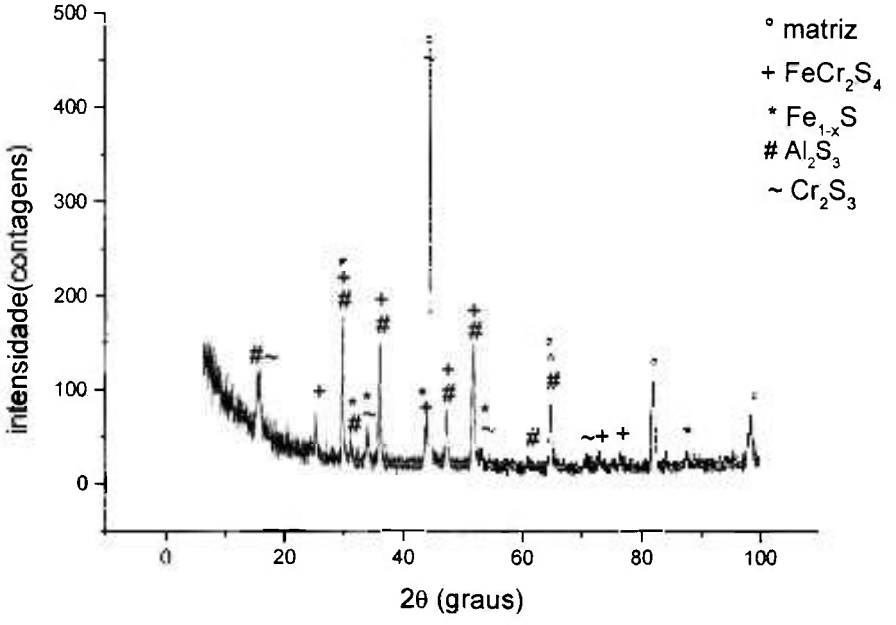

Figura 56: Difratograma da superfície da liga FeCrAlY sulfetada a 700°C.

A superfície da liga FeCrAlY sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular está apresentada na Figura 57a. É possível observar que os sulfetos são mais numerosos que na liga FeCrAl sem adições, Figura 49a, o que explica o ligeiro aumento no ganho de massa apresentado pela liga. A liga não sofreu escamação a 700 ou 800°C. Na Figura 57b está apresentada a secção transversal da mesma liga. Observa-se a formação de sulfetos nos contornos de grão do metal (setas). Análises via EDS realizadas nessa secção estão apresentadas na Tabela 19. A região (1) localiza-se dentro do metal, próximo à interface metal/sulfeto. Foram detectados baixos teores de enxofre, alumínio e cromo. Na região (2) foram detectados teores elevados de cromo, alumínio e enxofre, sugerindo as fases Al_2S_3 e Cr_2S_3. A região (3) é pobre em alumínio, e na região (4) foram detectados cromo, ferro e enxofre. O teor de alumínio nessa região era baixo.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Figura 57: Liga FeCrAlY sulfetada por 1h a 800°C em forno tubular. (a) superfície; (b) secção transversal.

Tabela 19: Composição química pontual para a liga FeCrAlY sulfetada por 1h a 800°C (Figura 57b)

Elemento	**Região**			
% em peso	1	2	3	4
Fe	79,29	17,88	29,67	39,79
Cr	16,12	24,82	24,83	16,11
S	1,46	43,16	42,65	41,58
Y	N.D.	1,46	2,61	1,74
Al	3,13	12,68	0,25	0,78

N.D. = não detectado

A secção transversal da liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular está apresentada na Figura 58a. Observa-se uma camada fina de sulfeto, provavelmente sulfeto de alumínio, e outras regiões, caracterizadas por lamelas claras e escuras alternadas, cuja velocidade de crescimento é maior. A Figura 58b é a imagem de raios-X do elemento S. A distribuição desse elemento é homogênea nessa camada. A Figura 58c é a imagem de raios-X do elemento Fe. Observa-se que o substrato é muito rico nesse elemento, e a região próxima à interface é pobre. A imagem de raios-X do elemento Cr está apresentada na Figura 58d. O elemento não está presente em toda a parte externa da camada, mas coincide com as lamelas escuras. A Figura 58e é a imagem de raios-X do elemento Al. Este elemento está concentrado junto à interface metal/sulfeto.

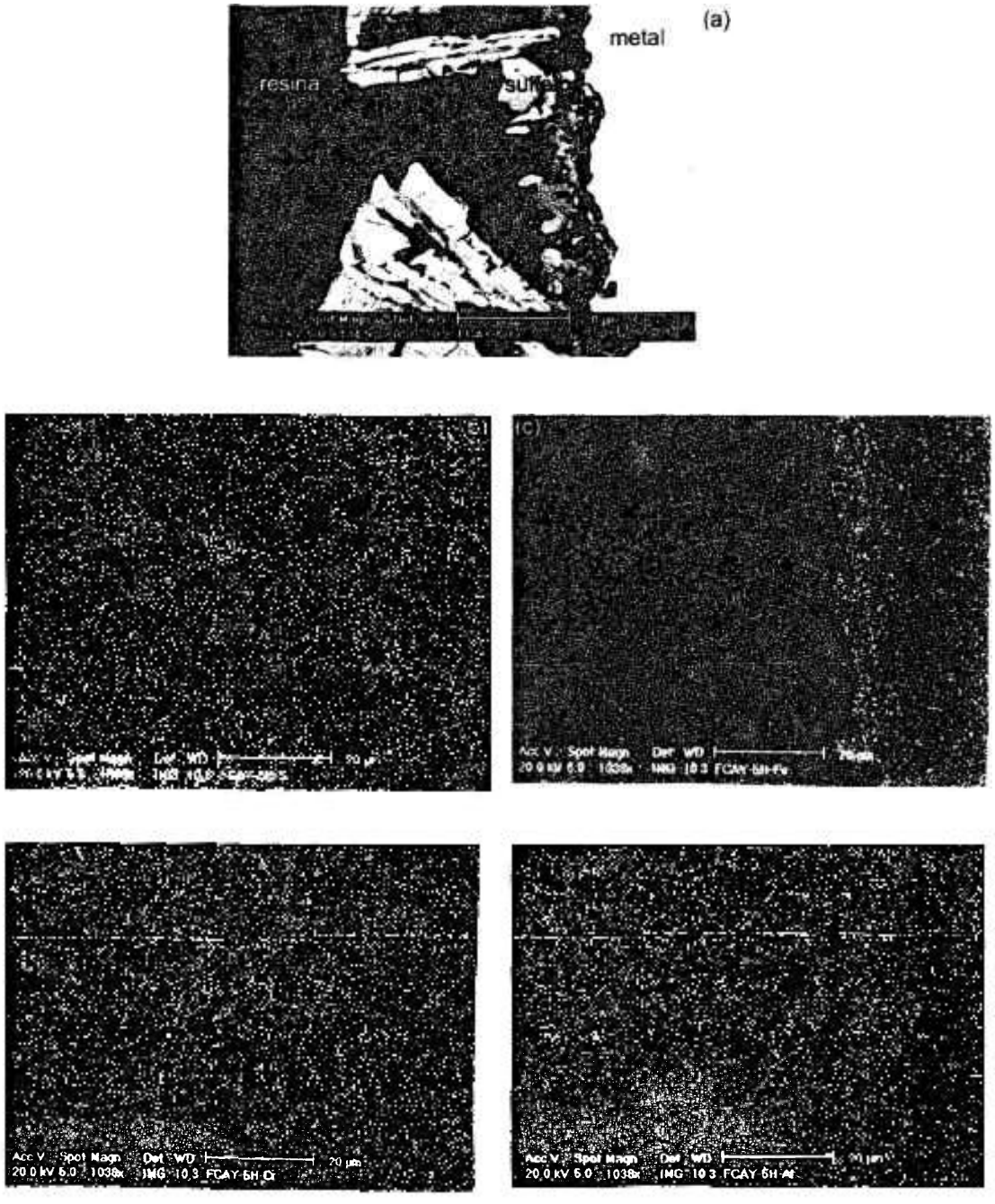

Figura 58: Liga FeCrAlY sulfetada por 5h a 800°C em forno tubular. (a) secção transversal; (b), (c), (d) e (e) imagens de raios-X dos elementos S; Fe; Cr e Al, respectivamente.

Como discutido para a liga FeCrAl, a morfologia do sulfeto formado sobre a liga FeCrAlY também sofre alterações em função da pressão parcial de enxofre, sob a qual os ensaios foram conduzidos. Neste caso, também tem-se uma pressão parcial de

enxofre maior nos ensaios efetuados em forno tubular, que nos ensaios realizados em balança termogravimétrica.

Nas ligas FeCrAlY, sulfetadas em balança termogravimétrica, o ítrio não foi detectado. Nos ensaios efetuados em forno tubular, este elemento foi detectado por EDS em várias regiões do sulfeto. Nas curvas de sulfetação a 700 e 800°C não houve diferenças significativas entre as ligas FeCrAl com e sem ítrio. Com exceção da quantidade de núcleos que crescem na superfície, e da pequena diferença na espessura da camada, também não há grandes distinções entre as ligas. Assim, o efeito deste elemento sobre a sulfetação ainda não está claro.

5.7 Sulfetação das Ligas FeCrAl e FeCrAlY pré-oxidadas

Com o intuito de verificar se a presença de uma camada de óxido sobre as ligas aumentaria sua resistência à sulfetação, optou-se pela oxidação das ligas, promovendo a formação de uma camada contínua e protetora de Al_2O_3, óxido estequiométrico, sobre a superfície das ligas, antes que estas fossem submetidas à atmosfera H_2/H_2S. A camada de Al_2O_3 atuaria como uma barreira física ao transporte das espécies, separando a atmosfera corrosiva do metal. Com este propósito, foram oxidadas as ligas e, a seguir, as mesmas foram submetidas a ensaios de sulfetação. A seqüência dos ensaios e os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

Para a determinação do tempo de pré-oxidação, amostras das ligas FeCrAl e FeCrAlY foram oxidadas a 1000°C, como mostra a Figura 59. Em ambas as curvas, é possível observar dois estágios: um estágio transiente, durante o qual uma variedade de óxidos é formada, e um segundo estágio, onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer[10]. Decorrido um certo período de tempo, correspondente ao 1° estágio, ocorre o estabelecimento de uma camada contínua de óxido protetor, e a velocidade de oxidação das ligas passa a seguir uma lei parabólica. As constantes de velocidade parabólica obtidas estão indicadas na Tabela 20. Observa-se, nessa tabela, que a adição de Y diminuiu em uma ordem de grandeza a velocidade de oxidação da liga. Foi escolhido o tempo de 4h para a pré-oxidação por corresponder a uma região da

curva dentro do regime parabólico, onde a camada superficial de óxido formada já era protetora.

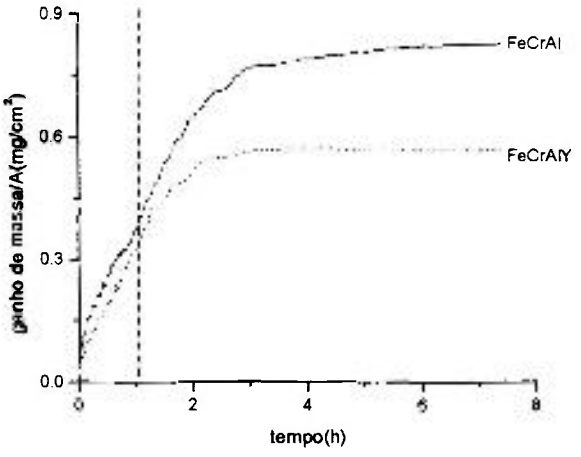

Figura 59: Curvas de oxidação das ligas FeCrAl e FeCrAlY a 1000°C.

Tabela 20: Constantes de velocidade parabólica (K_p) de oxidação das ligas FeCrAl e FeCrAlY a 1000°C

Liga	K_p ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
FeCrAl	$6,33x10^{-12}$
FeCrAlY	$6,24x10^{-13}$

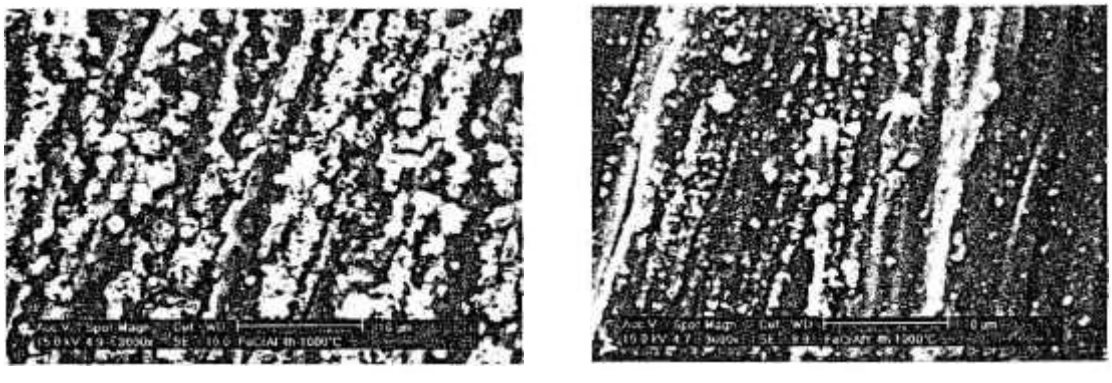

Figura 60: Superfície das ligas oxidadas por 4h a 1000°C. (a) FeCrAl; (b) FeCrAlY.

Nas Figuras 60a e 60b estão apresentadas as micrografias da superfície das ligas FeCrAl e FeCrAlY, respectivamente, oxidadas por 4h a 1000°C. A Figura 61 é o difratograma da superfície da liga FeCrAl onde foram identificadas as fases α-Al_2O_3,

θ-Al_2O_3, Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$. Na Figura 62 está apresentado o difratograma da superfície da liga FeCrAlY. Foram detectadas as fases α-Al_2O_3, θ-Al_2O_3 e Cr_2O_3.

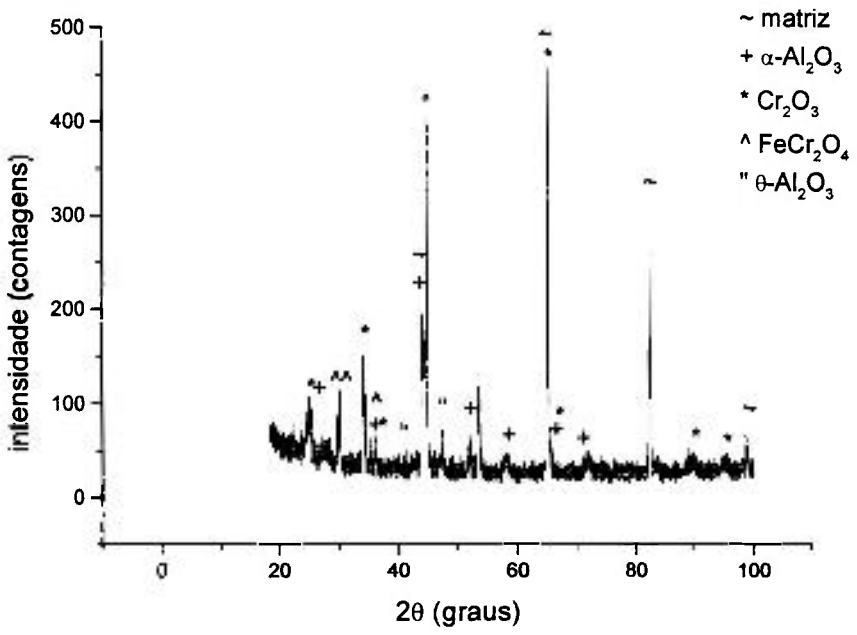

Figura 61: Difratograma da liga FeCrAl oxidada por 4h a 1000°C.

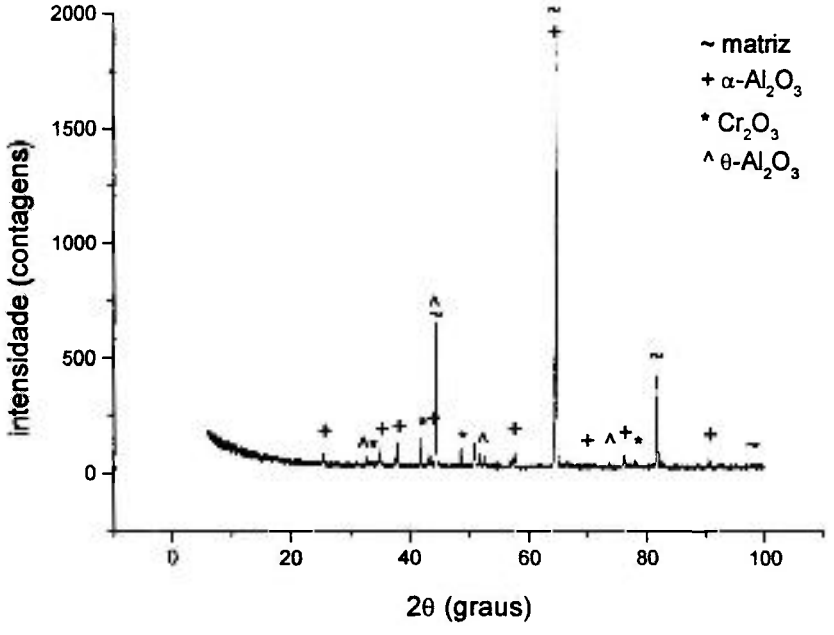

Figura 62: Difratograma da liga FeCrAlY oxidada por 4h a 1000°C

O maior efeito da adição de ítrio às ligas FeCrAl, sobre o comportamento de oxidação, é a prevenção da morfologia "convoluted" da camada de óxido, por meio da supressão da difusão de íons Al^{+3}, resultando assim, em aumento da aderência da camada oxidada[34]. A difusão do alumínio e do oxigênio são da mesma ordem de grandeza, e a mudança na mobilidade de uma das espécies não causa um efeito dramático sobre a velocidade de crescimento do sulfeto[59].

Na Figura 63 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 800°C, obtidas para as ligas FeCrAl e FeCrAlY pré-oxidadas em oxigênio por 4h a 1000°C. Para a sulfetação subseqüente, foi utilizada a temperatura de 800°C, por ser a condição mais severa. As curvas de sulfetação referentes às ligas apenas sulfetadas foram inseridas no mesmo gráfico, visando facilitar a comparação dos efeitos obtidos. Ambas as ligas pré-oxidadas seguem leis parabólicas de sulfetação, o que significa que a camada superficial é protetora até pelo menos 45h a 800°C em meios sulfetantes.

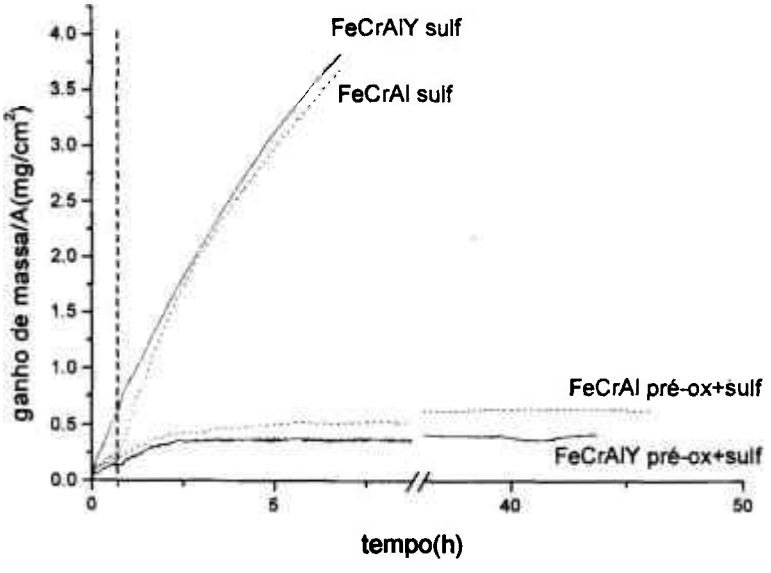

Figura 63: Curvas de sulfetação de amostras pré-oxidadas por 4h a 1000°C, e apenas sulfetadas a 800°C.

Na Figura 64a está apresentada a superfície da liga FeCrAl pré-oxidada por 4h a 1000°C e sulfetada por 45h a 800°C. Medidas via EDS realizadas na Figura 64b, que é outra região da mesma amostra, indicaram que na região ao fundo (1) o teor de alumínio é bastante elevado, tendo sido detectada a presença de oxigênio. Em algumas regiões da amostra houve a formação de grandes nódulos (2), como evidenciado nesta figura.

Análises via EDS efetuadas em regiões internas ao nódulo, Figura 64c indicaram ferro, cromo, enxofre, e pouco alumínio como constituintes.

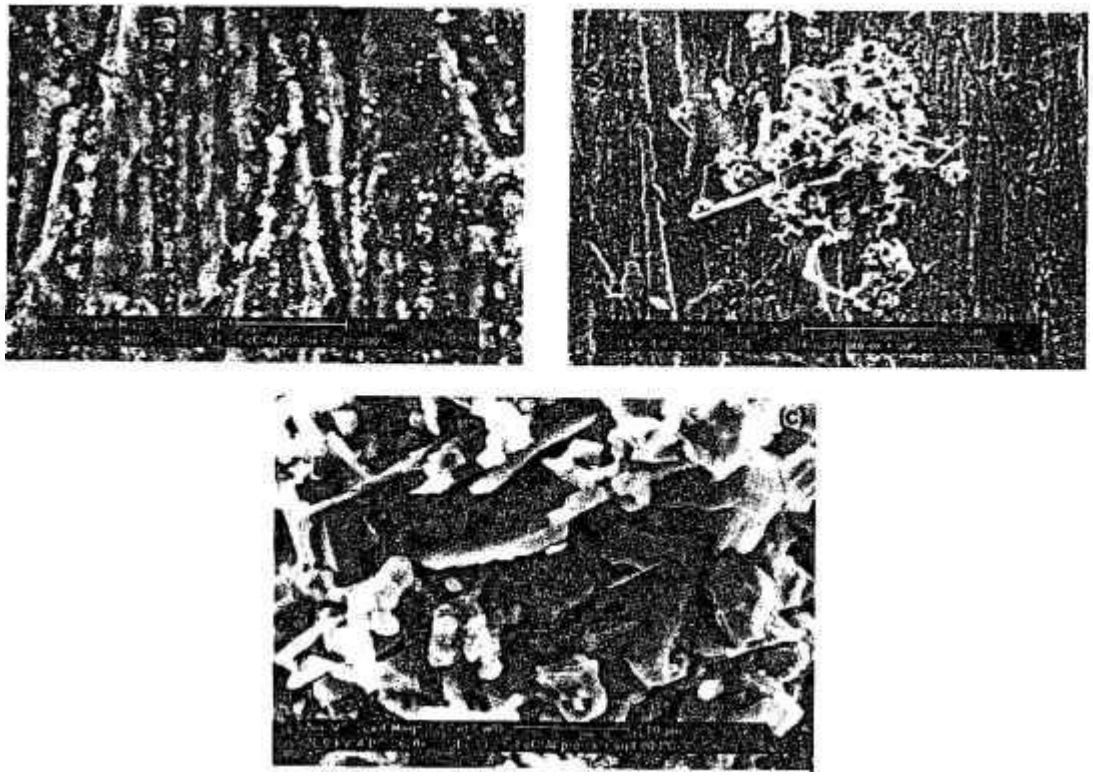

Figura 64: Superfície da liga FeCrAl pré-oxidada e sulfetada a 800°C.

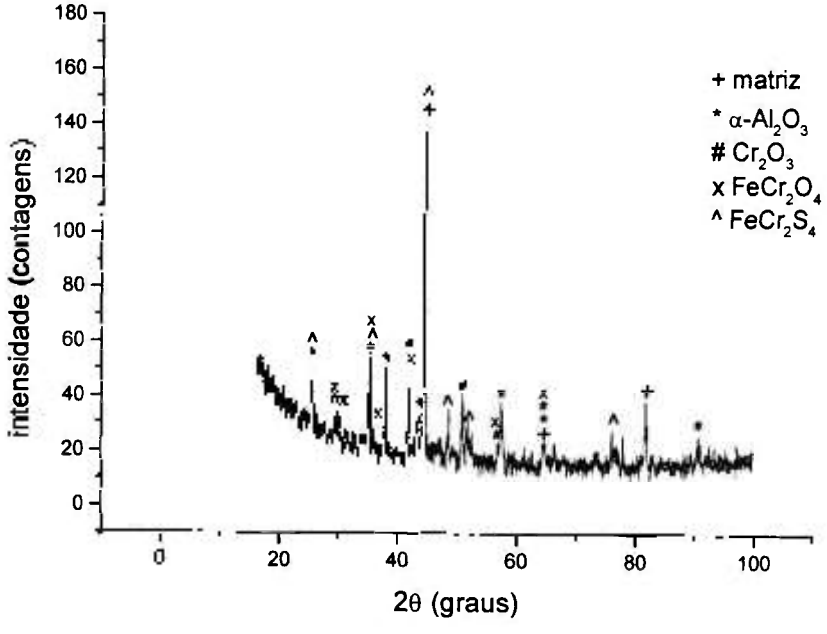

Figura 65: Difratograma da liga FeCrAl pré-oxidada e sulfetada a 800°C.

Na Figura 64 foram observados "núcleos" de sulfetos crescendo em alguns pontos da superfície. As evidências metalográficas são coerentes com o modelo proposto por F.H.Stott et al. apud S.Mrowec[3], conforme Figura 9, Capítulo 3. Observou-se que a formação do sulfeto se deu em regiões bem definidas, e não de forma generalizada como em ligas não pré-oxidadas. Pode-se prever, portanto, que a liga não será resistente à atmosfera sulfetante por um período muito maior. Entretanto, a técnica de se pré-oxidar ligas formadoras de Al_2O_3 implica num aumento da vida útil dos componentes metálicos.

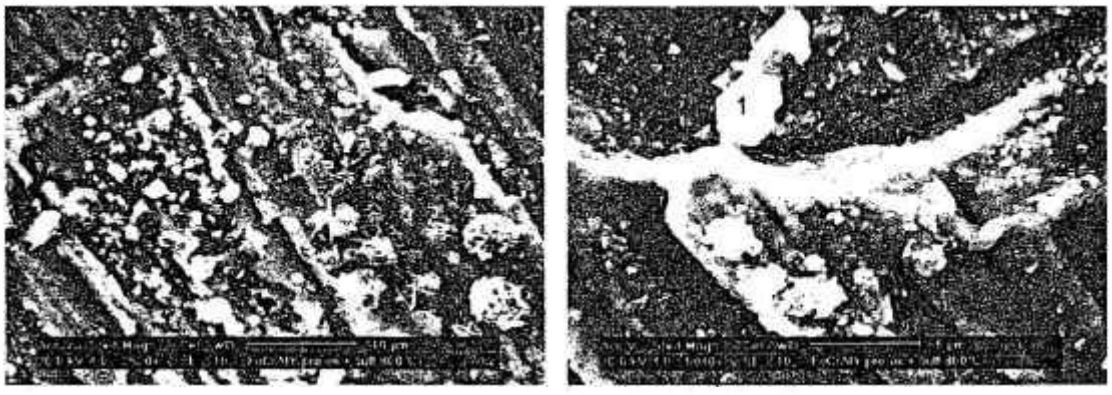

Figura 66: (a) superfície da liga FeCrAlY pré-oxidada e sulfetada a 800°C; (b) aumento numa região de (a).

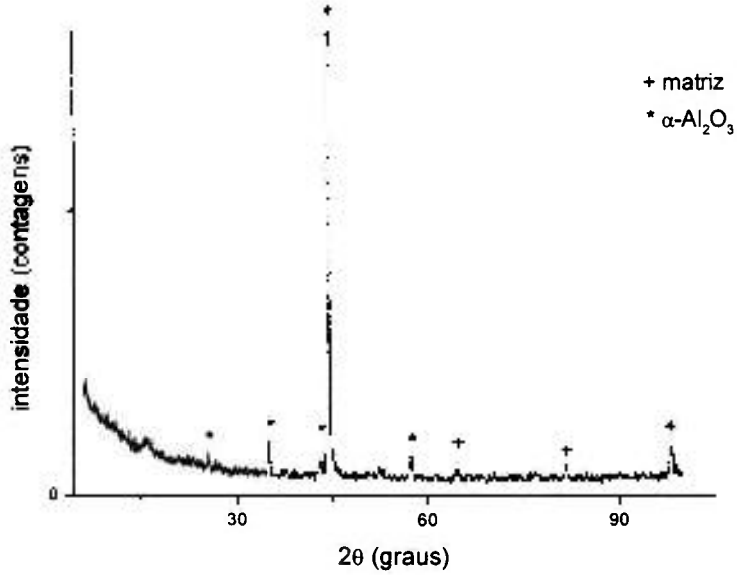

Figura 67: Difratograma da liga FeCrAlY pré-oxidada e sulfetada a 800°C.

Na Figura 66a está apresentada a superfície da liga FeCrAlY pré-oxidada e sulfetada por 45h a 800°C. A Figura 66b é um aumento numa região da Figura 66a. Em (1) observa-se um grão de sulfeto, provavelmente de ferro. Na liga com adição de ítrio não foram observados nódulos, como os presentes na liga sem adição. Na Figura 67 observa-se o difratograma da mesma liga, onde foi detectada apenas a fase α-Al_2O_3.

6. DISCUSSÕES GERAIS

Os resultados abaixo já foram apresentados anteriormente, mas estão agora dispostos de maneira a enfatizar o efeito das diversas modificações efetuadas na liga FeCr sobre seu comportamento de sulfetação.

6.1 Liga FeCr versus FeCrY - o efeito do ítrio

Na Figura 68 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 700°C e 800°C das ligas FeCr e FeCrY. A 700°C ambas as ligas seguem leis parabólicas de sulfetação e a 800°C as ligas seguem leis lineares de sulfetação. Nos dois casos, a velocidade de sulfetação da liga que contém ítrio é uma ordem de grandeza menor que a da liga sem adições, como mostra a Tabela 21. As análises de DRX indicaram a formação de $Fe_{1-x}S$ e Cr_2S_3 sobre ambas as ligas, sulfetadas a 700°C. A liga FeCrY apresentou também a formação de $FeYO_3$. O tamanho de grão do sulfeto de ferro formado sobre a liga com adição de ítrio era menor que o formado sobre a liga sem adição.

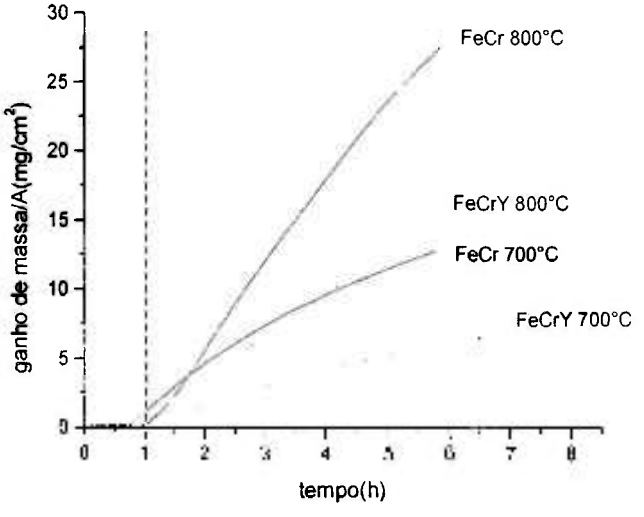

Figura 68: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCr e FeCrY.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Tabela 21: Constantes de velocidade de sulfetação das ligas FeCr e FeCrY a 700 e 800°C.

Liga	Temperatura de Ensaio(°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$	$K_l(g.cm^{-2}.s^{-1})$
FeCr	700	$1,08x10^{-8}$	-
	800	-	$1,68x10^{-6}$
FeCrY	700	$3,25x10^{-9}$	-
	800	-	$8,69x10^{-7}$

Em ambas as ligas, o crescimento do sulfeto inicia-se por difusão predominantemente catiônica. No entanto, para a liga com adição de Y, depois de decorrido um certo período de tempo, há uma inversão no mecanismo de crescimento, que passa a ser predominantemente aniônico. Como resultado, a liga FeCrY sulfetada por 10h a 700°C tem espessura aproximada de 75 µm, enquanto a liga sem adição de ítrio, sulfetada por 5h a 700°C tem espessura aproximada de 120 µm, e ganho de massa por unidade de área 50% maior. A liga que contém ítrio apresentou grandes áreas de sulfetação interna do cromo. A fase Fe-Y atua como sítio para nucleação de sulfetos, o que não é um fator positivo, como no caso dos óxidos. Os íons Y^{+3} seriam responsáveis pela redução na velocidade de difusão dos cátions, por meio do bloqueio dos contornos de grão do metal, junto à interface metal/sulfeto. O ítrio responsável pela mudança no mecanismo de crescimento é aquele que está em solução sólida na liga, e pode difundir-se pelos contornos de grão.

Na liga FeCr foram observados muitos poros junto à interface metal/sulfeto, condizentes com coalescência de lacunas[16, 20, 33, 65] geradas pela difusão de cátions do interior da liga para a camada de sulfeto. Na liga FeCrY a região que contém maior quantidade de poros situa-se dentro da camada de sulfeto, numa posição intermediária entre as interfaces metal/sulfeto e sulfeto/gás. A liga FeCr apresentou interface metal/sulfeto plana e a liga FeCrY apresentou interface metal/sulfeto ondulada, com grandes regiões de sulfetação interna de cromo. Essa diferença entre as interfaces deve-se, provavelmente, ao mecanismo de crescimento da camada de sulfeto. Na liga FeCr a camada de sulfeto cresce por difusão predominantemente catiônica. Cátions Cr^{+3} se difundem pelos contornos de grão e pelos grãos. Na liga FeCrY o crescimento da camada ocorre por difusão predominantemente aniônica e a contribuição do grão é menor, o que torna a interface ondulada.

Ambas as ligas sofreram escamação nos ensaios em balança termogravimétrica, enquanto que no forno tubular não houve escamação, apesar de a espessura da camada de produto de reação ser maior. Estes resultados indicam a provável influência da geometria das amostras sobre o acúmulo de tensões e, conseqüentemente, sobre a aderência da camada de sulfeto. As amostras utilizadas em forno tubular eram bem maiores que as utilizadas na balança termogravimétrica. A aderência de uma camada relativamente protetora de produto de reação, neste caso, Cr_2S_3, é desejável, para proporcionar proteção à liga durante a continuidade dos ensaios, pois atua como uma barreira física entre o metal e o meio, conduzindo a menores velocidades de sulfetação.

Na Figura 69 estão apresentadas as curvas de sulfetação da ligas FeCr e FeCrY pré-oxidadas. Para facilitar a comparação, foram plotadas também as curvas referentes às ligas apenas sulfetadas. A pré-oxidação das ligas provocou um "período de incubação" de aproximadamente 2h em ambas as ligas. Durante este período o enxofre se difunde através da camada de óxido. Uma vez formado um caminho contínuo de sulfeto, atravessando essa camada, o efeito da pré-oxidação acaba. Após o término da proteção conferida à liga pela camada de óxido, apenas o efeito da adição de Y é observado.

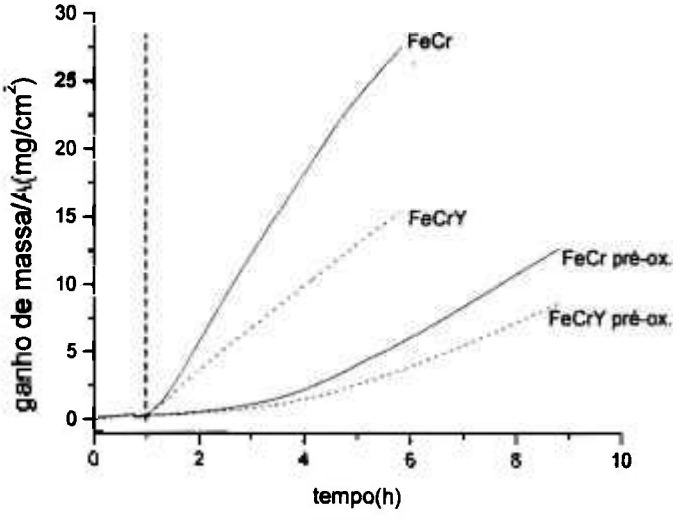

Figura 69: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCrY pré-oxidadas e apenas sulfetadas.

6.2 Liga FeCr versus FeCrAl - o efeito do alumínio

Na Figura 70 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 700°C e 800°C das ligas FeCr e FeCrAl. O ganho de massa referente às ligas que contêm alumínio é sensivelmente menor, mesmo considerando-se que a 700°C ambas as ligas seguem leis parabólicas. A 800°C a liga FeCr segue lei linear de velocidade, ou seja, o produto de reação não oferece proteção à liga, o que não ocorre na liga que contém alumínio.

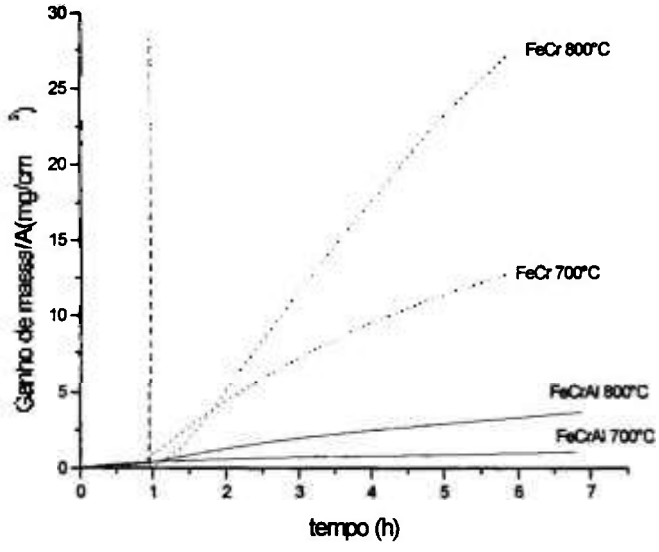

Figura 70: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCr e FeCrAl.

Na Tabela 22 estão apresentadas as constantes de velocidade de sulfetação obtidas para as ligas FeCr e FeCrAl. A adição de Al teve grande influência sobre o comportamento de sulfetação da liga FeCr. Observa-se que a 700°C houve uma redução de três ordens de grandeza na velocidade de sulfetação. A 800°C a velocidade de sulfetação passou a seguir uma lei parabólica, com conseqüente diminuição na constante de velocidade.

Tabela 22: Constantes parabólica (K_p) e linear (K_l) de velocidade de sulfetação

Liga	Temperatura(°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$	$K_l(g.cm^{-2}.s^{-1})$
FeCr	700	$1,08x10^{-8}$	-
	800	-	$1,68x10^{-6}$
FeCrAl	700	$4,81x10^{-11}$	-
	800	$6,92x10^{-10}$	-

Em se tratando de ligas pré-oxidadas, as diferenças são ainda mais marcantes. A camada de α-Al_2O_3 é muito mais compacta e possui menos defeitos que a de Cr_2O_3, o que resulta em menores velocidades de difusão das espécies através da camada de óxido. Dessa forma, o "período de incubação" prolonga-se por um tempo muito maior, como evidenciado na Figura 71.

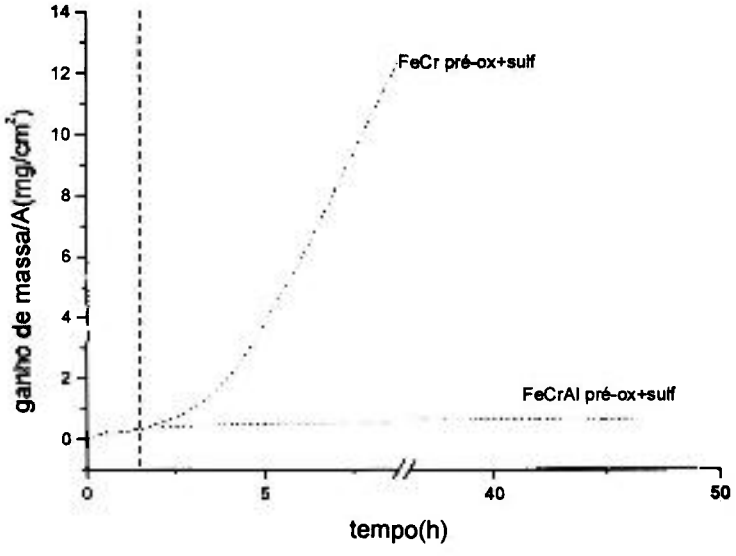

Figura 71: Curvas de sulfetação a 800°C das ligas FeCr e FeCrAl pré-oxidadas.

6.3 Liga FeCrAl versus FeCrAlY - O efeito do ítrio

Na Figura 72 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCrAl e FeCrAlY, com e sem pré-oxidação. O Y teve pouca influência sobre o comportamento das ligas apenas sulfetadas. Na liga FeCrAlY o efeito do Y foi mais pronunciado devido, provavelmente, a sua atuação na etapa de pré-oxidação. Assim, os contornos de grão, que são caminhos preferenciais de difusão, estão bloqueados por íons Y^{+3}. Este bloqueio, aliado à presença de α-Al_2O_3 na superfície da liga, aumentam o nível de proteção conferido à liga, reduzindo a velocidade de sulfetação.

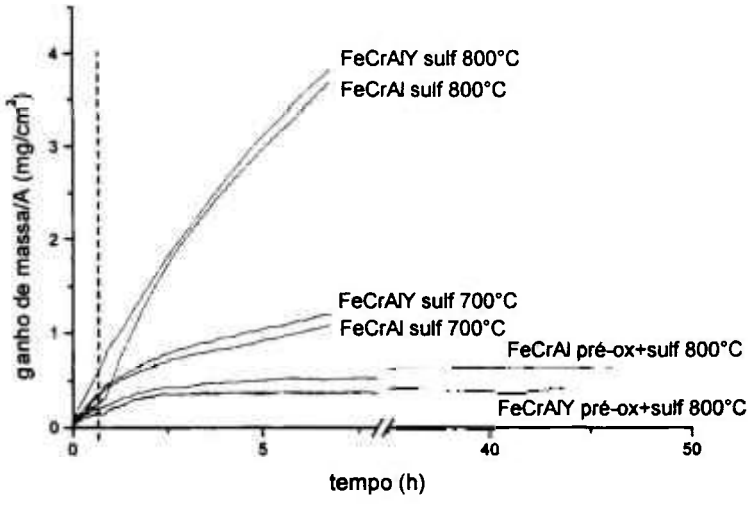

Figura 72: Curvas de sulfetação a 700 e 800°C das ligas FeCrAl e FeCrAlY, sem e com pré-oxidação.

6.4 Efeito Global das modificações efetuadas na liga FeCr

Na Tabela 23 estão apresentadas as constantes parabólicas de velocidade de sulfetação e de oxidação. Embora o valor apresentado pela liga FeCrAlY não seja da mesma ordem de grandeza que o valor obtido em atmosfera apenas oxidante, houve sensível redução dessa constante, quando o comportamento desta liga é comparado ao da liga FeCr sem qualquer modificação.

Tabela 23: Constantes parabólicas de velocidade (K_p) das ligas sulfetadas ou oxidadas em ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)

Temperatura (°C)	Liga			
	FeCr	FeCrY	FeCrAl	FeCrAlY
700(sulf.)	$1,08x10^{-8}$	$3,25x10^{-9}$	$4,81x10^{-11}$	$5,32x10^{-11}$
800(sulf.)	$1,68x10^{-6}$ *	$8,69x10^{-7}$ *	$6,92x10^{-10}$	$7,62x10^{-10}$
1000(oxid.)	$1,31x10^{-11}$	$3,60x10^{-12}$	$6,33x10^{-12}$	$6,24x10^{-13}$

* constante linear de velocidade em ($g.cm^{-2}.s^{-1}$)

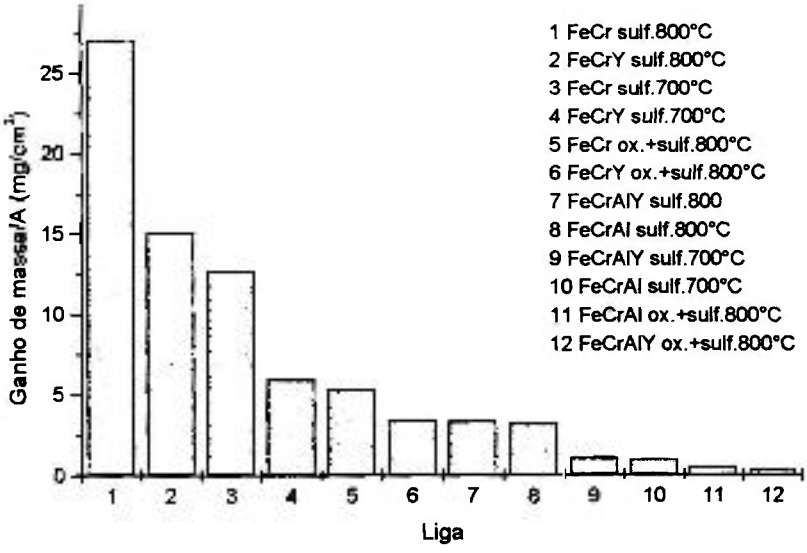

Figura 73: Ganho de massa por unidade de área das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY sulfetadas a 700 e 800°C e pré-oxidadas e sulfetadas a 800°C por 5 h.

Na Figura 73 estão apresentados os ganhos de massa por unidade de área obtidos para as diversas ligas após 5h de ensaio de sulfetação. Observa-se que o ganho de massa apresentado a 800°C pela liga FeCr sem modificações é aproximadamente 70 vezes maior que o apresentado pela liga FeCrAlY pré-oxidada e sulfetada a 800°C. Os resultados obtidos permitem que a liga FeCrAlY pré-oxidada seja considerada adequada ao uso como componentes industriais submetidos a meios sulfetantes.

7. CONCLUSÕES

1) O crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCr a 700°C ocorre por difusão predominantemente catiônica e obedece a uma lei parabólica. A 800°C o crescimento do sulfeto obedece a uma lei linear de velocidade. O provável mecanismo pelo qual a camada de sulfeto se forma e cresce sobre o metal a 700°C consiste na formação, inicialmente, de núcleos de $Fe_{1-x}S$, que crescem rapidamente. Em seguida, há a formação de Cr_2S_3 ou $FeCr_2S_4$. Esses núcleos crescem e expandem-se lateralmente formando uma camada de Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$ sob a camada de $Fe_{1-x}S$, e a velocidade de sulfetação da liga diminui.

2) A liga FeCrY obedece a uma lei parabólica de sulfetação a 700°C e a uma lei linear a 800°C. Foi proposto um mecanismo provável do estabelecimento e crescimento da camada de sulfeto sobre a liga FeCrY a 700°C. A nucleação de sulfetos ocorre nos contornos de grão do metal e na fase Fe-Y. Formam-se primeiramente núcleos de $Fe_{1-x}S$, que crescem rapidamente. Posteriormente, formam-se as fases Cr_2S_3 e/ou $FeCr_2S_4$ e a velocidade de sulfetação da liga diminui. Simultaneamente, íons Y^{+3} se difundem através dos contornos de grão do metal em direção à interface metal/sulfeto, e bloqueiam os caminhos preferenciais de difusão catiônica. Como conseqüência, a difusão aniônica torna-se predominante.

3) A pré-oxidação a 1000°C das ligas FeCr e FeCrY resultou num "período de incubação" da sulfetação subseqüente a 800°C. Entretanto, após esse período, as ligas apresentaram velocidades de sulfetação similares às das ligas não oxidadas previamente, e apenas o efeito do Y era observado. Na liga sem adição de Y o sulfeto cresce na interface óxido/gás, enquanto que na liga que contém Y o sulfeto cresce na interface óxido/metal, ou seja, sob a camada de óxido. Estes resultados experimentais permitiram a proposição de mecanismos prováveis de estabelecimento e crescimento da camada de sulfeto. Na liga sem adição de Y ocorre, inicialmente, difusão tanto aniônica quanto catiônica, simultaneamente, através do reticulado do Cr_2O_3. Entretanto, a difusão catiônica é favorecida e os sulfetos nucleiam na interface óxido/gás. Formam-se sulfetos no interior da

camada de óxido e, após um certo tempo, o sulfeto nucleia e cresce também na interface metal/óxido, o que caracteriza o fim do "período de incubação". Na liga FeCrY a difusão catiônica, que ocorre preferencialmente via contornos de grão, está prejudicada, inicialmente, devido ao bloqueio desses contornos por íons Y^{+3}. Após um certo tempo, o S^{-2} se difunde através do reticulado do Cr_2O_3 e o sulfeto começa a se formar na interface metal/óxido. Forma-se um caminho preferencial de difusão dentro da camada de óxido, fato que decreta o fim do "período de incubação". O sulfeto passa então a crescer também na interface óxido/gás.

4) A adição de Al à liga FeCr causou uma alteração sensível no comportamento de sulfetação da liga. A liga FeCrAl segue leis parabólicas de sulfetação a 700 e 800°C. A constante de velocidade parabólica de sulfetação desta liga diminuiu três ordens de grandeza a 700°C, em relação à liga FeCr. Essa melhora no comportamento de sulfetação foi atribuída à formação de Al_2S_3 e à inibição da formação do $Fe_{1-x}S$, presente sobre a liga sem alumínio. O modelo provável de sulfetação a 700°C foi apresentado. Inicialmente, forma-se Cr_2S_3 nos contornos de grão do metal. No interior dos grãos formam-se Al_2S_3 e $FeCr_2S_4$. Mais cromo e alumínio se difundem do interior da liga para a região próxima à interface. A camada de sulfeto formada corresponde a uma mistura dos três sulfetos.

5) A adição conjunta de Al e Y à liga Fe20Cr não apresentou melhores resultados que os observados para a adição apenas de Al. Ou seja, não foi observada influência do Y sobre a velocidade de sulfetação da liga FeCrAl.

6) A pré-oxidação a 1000°C das ligas FeCrAl e FeCrAlY aumentou sua resistência à sulfetação. Observou-se um "período de incubação" de pelo menos 45 h durante o ensaio de sulfetação a 800°C em amostras pré-oxidadas de ambas as ligas. A liga com adição de Y mostrou-se ligeiramente mais resistente à sulfetação que a liga sem Y. Esta diferença no comportamento pode ser atribuída ao efeito do Y na etapa de pré-oxidação. A difusão catiônica, durante a sulfetação, foi inibida, devido à presença dos íons Y^{+3} nos contornos de grão do metal e do sulfeto na interface metal/sulfeto e, conseqüentemente, a difusão tornou-se predominantemente aniônica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - YUREK, G.J. Mechanisms of diffusion-controlled high-temperature oxidation of metals. In: Mansfeld, F.(Ed.). **Corrosion Mechanisms**, Marcel Dekker, New York, p.397-446, 1987.

2 - HOU, P.Y.; STRINGER, J. The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. **Mat.Sci. and Eng.**, v.87, p.295-302, 1987.

3 - MROWEC, S. The problem of sulphur in high temperature corrosion. **Oxid. Metals.** v.44, n.1/2, p.177-209, 1995.

4 - GUTZEIT, J. Refinery Corrosion Overview. In: Moniz, B.J.; Pollock, W.I. (Ed.) **Process Industries Corrosion – The theory and Practice** – NACE, p.171-189, 1986.

5 - MROWEC, S. ; PRZYBYLSKI, K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys. **Oxid.Metals**, v.23, n.3/4, p.107-139, 1985.

6 - PERKINS, R.A. Development of alloys for use in coal derived gases. In: INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES, March 2-6, 1981, San Diego. **Proceedings...** 1983, ed. Robert A. Rapp, p.345-353.

7 - SHREIR, L.L. Thermodynamics of gas-metal systems. **Corrosion 1 Metal/Environment reactions**, Tien Wah, Singapore, p.7:115 – 7:132, 1979.

8 - BIRKS, N.; MEIER, G.H. **Introduction to high temperature oxidation of metals**, Edward Arnold, 1983.

9 - PETTIT, F.S.; GOWARD, G.W. High temperature corrosion and use of coatings for protection. **Superalloys source book**, ASM, p.170-186, 1981.

10 - GIGGINS, C.S.; PETTIT, F.S. Oxidation of NiCrAl alloys between 1000° and 1200°C. **J.Electrochem.Soc.**, v.118, n°11, p.1782-1790, 1971.

11 - WHITTLE, D.P. Oxidation Mechanisms for Alloys in Single Oxidant Gases. In: INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES, march 2-6, 1981, San Diego. **Proceedings...** 1983, p.171-183.

12 - STTOT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation. **Mat.Sci. and Tech.**, v.5, p.734-740, 1989.

13 - MORRIS, L.A. Resistance to corrosion in gaseous atmospheres. In: Peckner, D.; Bernstein, I.M. (Ed.) **Handbook of Stainless Steels.** McGraw-Hill, USA, p.17-1 – 17-33, 1977

14 - RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu Controle**, Hemus, 1988.

15 - HENDRIX, D.E. High temperature wrought alloys In: **Process Industries Corrosion**, 1986, p.445-460.

16 - FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. High temperature metal-gas reactions. **In:** Fong&Sons (Ed.) **Corrosion Engineering**, 2nd edition, McGraw-Hill, Singapore, p.347-376, 1984.

17 - STTOT, F.H. The formation of protective Al_2O_3 scales during high-temperatures oxidation. **Elevated Temperature Coatings : Science and Technology II**, p.151-161, 1996. The Minerals, Metals and Materials Society.

18 - PRESCOTT, R.; GRAHAM, M.J. The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys. **Oxid. Metals**, v.38, n.3/4, p.233-254, 1992.

19 – REDDY, K.P.R.; SMIALEK , J.L.; COOPER, A.R. ^{18}O tracer studies of Al_2O_3 scale formation on NiCrAl alloys. **Oxid. Metals**, v.17, n.5/6, 429-449, 1982.

20 – QUADAKKERS, W.J., HOLZBRECHER, H.; BRIEFS, K.G.; BESKE, H. Differences in growth mechanisms of oxide scales formed on ODS and conventional wrought alloys. **Oxid. Metals**, v.32, n.1/2, p. 67-88, 1989.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

21 - BEN ABDERRAZIK, G; MOULIN, G.; HUNTZ, A.M.; YOUNG,E.W.A.; de WIT, J.H.W. Growth mechanism of Al_2O_3 scales developed on FeCrAl alloys. **Solid State Ionics**, v.22, p. 285-294, 1987.

22 – YOUNG, E.W.A.; de WIT, J.H.W. The use of a ^{18}O tracer and Rutherford backscattering spectrometry to study the oxidation mechanism of NiAl. **Solid State Ionics** v.16, p.39-46, 1985.

23 - JEDLÍNSKI, J. Comments on the effect of yttrium on the early stages of oxidation of alumina formers. **Oxid. Metals**, v.39, n.1/2, p.55-68, 1993.

24 - QUADAKKERS, W.J.; ELSCHNER, A.; SPEIER, W. NICKEL, H. Composition and growth mechanisms of alumina scales on FeCrAl-based alloys determined by SNMS. **Appl. Surf. Sci.** v.52, p.271-287, 1991.

25 - TOLPYGO, V.K.; GRABKE, H.J. Microstructural characterization and adherence of α-Al_2O_3 oxide scales on FeCrAl and FeCrAlY alloys. **Oxid.Metals**, v.41, n. 5/6, p.343-364, 1994.

26 - STTOT, F.H.; WOOD, G.C. Growth and adhesion of oxide scales on Al_2O_3-forming alloys and coatings. **Mat.Sci and Eng.**, v.87, p.267-274, 1987.

27 - HINDAM, H.M.; SMELTZER, W.W. Growth and microstructure of α-Al_2O_3 on β-NiAl. **J.Electrochem.Soc.**, v.127, n.7, p.1630-1635, 1980.

28 – GOLIGHTLY, F.A.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C. The influence of yttrium additions on the oxide-scale adhesion to an iron-chromium-aluminum alloy. **Oxid. Metals**, v.10, n.3, p. 163-187, 1976.

29 - TSAI, S.C.; HUNTZ, A.M.; DOLIN, C. Growth mechanism of Cr_2O_3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. **Mat.Sci and Eng.** A212, p.6-13, 1996.

30 – PINT, B.A.; MARTIN, J.R.; HOBBS, L.W. ^{18}O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped α-Al_2O_3. **Oxid. Metals**, v.39 n.3/4, 167-195, 1993.

31 - BRIANT, C.L.; MULFORD, R.A. Surface segregation in austenitic stainless steels. **Metall Trans A,** v. 13A, p. 745-752, 1982

32 - FUNKENBUSCH, A.W.; SMEGGIL, J.G.; BORNSTEIN, N.S. Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence. **Metall.Trans.A**, 16A, p.1164-1166, 1985.

33 - GRABKE, H.J. The role of the interface oxide/metal in the high temperature corrosion resistance of alloys. **Mat Sci.Forum**, v.294-296, p.135-138, 1999.

34 - GOLIGHTLY, F.A.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C. The relationship between oxide grain morphology and growth mechanisms for FeCrAl and FeCrAlY alloys. **J.Electrochem.Soc**., v.126, n.6, p.1035-1042, 1979.

35 - HABAZAKI, H.; HON-YASHIKI, K.; MROWEC, S. Sulfidation-and oxidation-resistant alloys prepared by sputter deposition. **Mat. Sci. and Eng.**, v.A267, p.267-276, 1999.

36 - MROWEC, S. The role of sulfur in high temperature corrosion of metallic materials. Metallic Corrosion, In: 8th INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, **Proceedings...**, v. III, 1981, p.2110-2142.

37 - MROWEC, S.; HASHIMOTO, K. Chemical diffusion in non-stoichiometric metal sulphides. **J. Mat. Sci.**, v.30, p.4801-4816, 1995.

38 - TOMAS, P.; WALLWORK, G.R. The development of oxidation-and sulphidation-resistant ferritic alloys. In: Symposium sponsored by the Corrosion and Environment Effects, march 2-6, 1986, New Orleans, **Proceedings...**1987, p.13-36.

39 - CIÉSLAK, J.; DUBIEL, S.M. Further support for the inversion in the selective sulphidation of FeCr alloys. **Solid State Communications**, v.105, n.4, p.235-238, 1998.

40 - STRAFFORD, K.N.; HUNT, P.J. The mechanism of transport of sulfur across scales and the corrosion of materials in bi-oxidant oxygen-sulfur environments. In: INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES, march 2-6, 1981, San Diego. **Proceedings...** 1983, p.380-386.

41 - SCHÜTZE, M.; NÖTH, M. The sulphidation resistance of several Fe and Ni-base alloys and of two intermetallics in atmospheres containing H_2S at 400-700°C. In: 13th INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS. **Proceedings...**, nov 1996, Melbourne, Australia, paper N°296.

42 - COLSON, J.C.; LAMBERTIN, M.; LARPIN, J.P. Corrosion of iron based alloys in sulfur containing environments - Protection by surface treatments. In: INTERNATIONAL CORROSION CONFERENCE SERIES. **Proceedings...** March 2-6, 1981. San Diego, California, 1983.

43 - QI, H.B.; ZHU, R.Z.; HE, Y.D. The sulphidation properties of titanium-manganese and niobium-bearing Fe-25Cr alloys in H_2-H_2S mixtures at 800°C. **Corr. Sci.**, v. 35, n.5-8, p.1099-1105, 1993.

44 - SAXENA, D.; PRAKASH, S.; MEHTA, M.L.; SARASWAT, I.P. Sulphidation studies of Fe-15Cr-4Al alloy with Y and Zr additions at 850°C. In: 10th INTERNATIONAL CONGRESS ON MATERIALS CORROSION, **Proceedings...**, p.3495-3506, 1987.

45- STTOT, F.H.; CHONG,F.M.F.;STIRLING,C.A. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, Proceedings...,1984, Ottawa, p.1-5.

46 - BANOVIC, S.W.; DUPONT, J.N.; MARDER, A.R. High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminum compositions. **Scripta Mater.**, v.38, n12, p. 1763-1767, 1998.

47 - RYAN, N.E. Rare earths in high and low temperature corrosion protection. In: Bautista, R.G.; Jackson, N.(Ed.), **Rare earths, Resources, Science, Technology and Aplications**, The Minerals, Metals and Materials Society, USA, p.389-405, 1991.

48- PFEIL, L.B. UK Patent No. 459848 – 1937 e UK Patent No.574088 – 1945.

49 - RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J.; KUDIELKA, H. The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys. **Corr.Sci.**, v.27, n.1, p.49-73, 1987.

50 - MOON, D.P. Role of reactive elements in alloy protection. **Mat. Sci. and Tech.**, v.5, p.754-764, 1989.

51 - COTELL, C.M.; YUREK, G.J.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr_2O_3 on the oxidation of Cr metal **Oxid. Metals**, v.34, n.3/4, p.173-200, 1990.

52 - PILLING, N.B.; BEDWORTH, R.E. The oxidation of metals at high temperatures. **J.Inst.Metals**, v.XXIX, p.529-591, 1923.

53 - WHITTLE, D.P.; STRINGER, J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions **Phil. Trans. R. Soc.Lond.**, A295, p.309-329, 1980.

54 - PIERAGGI, B.; RAPP, R.A. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect. **J.Electrochem.Soc.**, v.140, n.10, p.2844-2850, 1993.

55 - RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J. Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys. **Mat.Sci. and Tech.**, v.4, p. 446-454, 1988.

56 - LIU, Z.; GAO, W.; HE, Y. Modeling of oxidation kinetics of Y-doped FeCrAl alloys. **Oxid. Metals**, v.53, n. 3/4, p. 341-350, 2000.

57 - TIEN, J.K.; PETTIT, F.S. Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al(Y or Sc) alloys. **Metall.Trans.**, v.3, p.1587-1599, 1972.

58 - JEDLINSKI, J.; MROWEC, S. The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of β-NiAl. **Mat.Sci and Eng**. v.87, p. 281-287, 1987.

59 - YOUNG, E.W.A. & de WIT, J.H.W. The use of a ^{18}O tracer study on the growth mechanism of alumina scales on NiAl and NiAlY alloys. **Oxid.Metals**, v.26, n.5/6, p. 351-361, 1986.

60 - ANDERSON, A.B. ; MEHANDRU, S.P. Dopant effect of yttrium and the growth and adherence of alumina on Nickel-aluminum alloys. **J.Electrochem.Soc.**, p.1695-1701, 1985.

61 - ZUREK, Z.; JEDLINSKI, J.; KOWALSKI, K.; KOLARIK, V.; ENGEL, W.; MUSIL, J. Sulphidation and oxidation of the Ni22Cr10Al 1Y alloy in H_2/H_2S and SO_2 atmospheres at high temperatures. **J.Mat. Sci.** v.35, p. 685-692, 2000.

62 - NIU, Y., GESMUNDO, F.; CASTELLO, P.; YAN, R.; VIANI, F.; WU,W. The sulphidation of Fe-15wt%Y and Fe-30wt%Y in H_2-H_2S mixtures at 600-800°C. **Corr. Sci.**, v.39, n.6, p.1093-1108, 1997.

63 - GLAZKOV, A.; GÖBEL, M.; JEDLINSKI, J.; SCHIMMELPFENNIG, J.; BORCHARDT, G.; WEBER, S.; SCHERRER, S.; LE COZE, J. On the influence of yttrium and sulphur on the high temperature oxidation behaviour of alumina-forming high purity FeCrAl alloys. **Journal de physique IV Colloque C7**, v.5, p. 381-385, 1995.

64 - PINT, B.A.; GARRAT-REED, A.J.; HOBBS, L.W. Possible role of the oxygen gradient in enhancing diffusion of foreign ions on α-Al_2O_3 grain boundaries. **J.Am.Ceram.Soc**. v.81, n.2, p. 305-314, 1998.

65 - CHEVALIER, S.; BONNET, G.; DUFOUR, P.; LARPIN, J.P. The REE: a way to improve the high-temperature behavior of stainless steels? **Surface and Coatings Technology**, n.100-101, p.208-213, 1998.

66 - GODLEWSKA, E.; ROSZCZYNIALSKA, E.; ZUREK, Z. The influence of sulfur pressure on sulfidation behavior of NiCoCrAl(Y) alloys at high temperature. **Werkstoffe und Korrosion** v.45, p.341-348, 1994.

67 - CHRISTENSEN, R.J.; TOLPYGO, V.K.; CLARKE, D.R. The influence of the reactive element yttrium on the stress in alumina scales formed by oxidation. **Acta Mater**. v.45, n.4, p.1761-1766, 1997.

68 - STRAFFORD, K.N.; DATTA, P.K. Progress in the design of sulphidation-resistant alloys. **Corr. Sci.**, v.35, n.5-8, p. 1053-1063, 1993.

69 - JAENICKE, W.; LEISTIKOW, S.; STADLER, A. Mechanical stresses during the oxidation of copper and their influence on oxidation kinetics. III. **J.Electrochem.Soc**, v.111, n°9, p.1031-1037, 1964.

70 - Catálogo do Fabricante. Shimadzu Thermogravimetry Analyzer, s/d.

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

72 - ZHANG, W.; LIU, G.; HAN, K. In: Baker, H.(Ed.), Alloy Phase Diagram, v.3, **ASM Handbook**, 1992.

73 – Mclean, D. In: **Grain Boundaries in Metals**, 1957, London, Oxford University.

74 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 70th edition,. Robert C.Weast, CRC, p. F-187, 1989-1990.

75 - PINT, B.A.; GARRATT-REED, A.J.; HOBBS, L.W. The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys. **Mat. at High Temp**. v.13, n.1, p.3-16, 1995.

...AO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP (IPEN