

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
BRUNO MATHEUS STEFANO LEITE

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE USO DE PAR DE DIFUSÃO
PARA ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA FERRO-CROMO**

São Bernardo do Campo

2019

BRUNO MATHEUS STEFANO LEITE

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE USO DE PAR DE DIFUSÃO
PARA ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA FERRO-CROMO**

Relatório final de projeto de Iniciação Científica apresentado ao Centro Universitário FEI, orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2019

RESUMO

O objetivo geral desse trabalho é estudar o mecanismo de par de difusão em sistemas Ferro-Cromo (Fe-Cr) no equilíbrio transformação de fases e difusão em sistemas metálicos, usando o sistema binário Fe-Cr como objeto de estudo. O mesmo também tem por objetivos específicos o desenvolvimento de sistema de contenção de amostras de pares de difusão de elementos puros, no formato de chapas, para uso nos dois fornos tubulares a vácuo de pequenas dimensões do Centro Universitário FEI, o teste deste sistema de contenção com o par Fe-Cr em duas temperaturas, 1000 °C (onde apenas existem as fases ferrita e austenita) e a 750 °C (onde podem existir as fases ferrita, alfa linha e sigma), e a avaliação das microestruturas e fases formadas após estes tratamentos térmicos. Dispositivos como placas de aço inox e uma nova proposta, de briquetes de caulim, foram criados e testados por 144 horas e 1080 horas, nas temperaturas já mencionadas. Com os dados obtidos, concluiu-se que nas condições atuais não é possível estudar par de difusão nos laboratórios de Engenharia de Materiais do Centro Universitário FEI.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo estrutural do CCC	11
Figura 2: Modelo estrutural do CFC	11
Figura 3: Diagrama de Fe puro.....	12
Figura 4: Diagrama de fases Fe-Cr, calculado com o Thermo-Calc, usando a base de dados SSOL4.	14
Figura 5: Gráfico representativo do estado estacionário.	16
Figura 6: Gráfico representativo do estado não - estacionário.	16
Figura 7: Esquema de um par de difusão antes do tratamento térmico.....	17
Figura 8: Esquema de um par de difusão após determinado tempo e temperatura onde a difusão é possível.	18
Figura 9: Arranjo experimental de múltiplos pares de difusão no sistema FeCrMoCoNi, usando recipiente de contenção de Ni.	19
Figura 10: Precipitados após o processo de difusão em um sistema Fe-Cr-Mo.....	20
Figura 11: Dispositivo do par de difusão	20
Figura 12: imagem da interface entre $\gamma/\alpha/\gamma$ depois de exposto a 1373K por $3,6 \times 10^5$ s	21
Figura 13: Gráfico da difusão da fase a em diferentes tempos.....	22
Figura 14: Politriz semi-automática Abramim.	23
Figura 15: Dispositivo com placas de aço inoxidável, unidas por parafusos.....	24
Figura 16: Dispositivo com parafusos cotado realizado no SketchUp.....	25
Figura 17: Matriz vazia.....	26
Figura 18: Matriz com caulim.	26
Figura 19: Matriz já com as amostras de Fe e Cr	27
Figura 20: Amostras de Fe e Cr recobertas por caulim	28
Figura 21: Amostra pronta para ser prensada.	28
Figura 22: Briquetes de caulim.....	29
Figura 23: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h - centro.....	31
Figura 24: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h.	31
Figura 25: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h.	32
Figura 26: Amostra do dispositivo placa exposta a 1000°C por 1080h.	32
Figura 27: Amostra do dispositivo placa exposta a 1000°C por 1080h	33
Figura 28: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 144h.....	34
Figura 29: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 144h.....	34

Figura 30: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 1080h.....	35
Figura 31: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 1080h.....	35
Figura 32: Oxidação da amostra Fe-Cr no briquete de caulim.....	36
Figura 33: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 1080h.....	36
Figura 34: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 144h.....	37
Figura 35: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 144h.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Difusão da fase α em diferentes tempos.....	21
Tabela 2: Amostras com suas respectivas temperaturas, horas e dispositivos	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	9
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	10
3.1	ESTRUTURA CCC e CFC.....	10
3.2	FERRO	12
3.3	CROMO	13
3.4	LIGAS Fe-Cr.....	13
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
6	CONCLUSÕES.....	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Ligas ferro-cromo são a base para a produção de aço inoxidável e o cromo é um metal usado como elemento de liga na siderurgia. Baixas quantidades deste elemento nos aços melhoram a resistência mecânica e em maiores quantidades (acima de 11%) melhoram a resistência ao desgaste e à corrosão, por formar uma fina camada, passiva, de óxido na superfície do metal protegendo-o contra a ação do ambiente (CHIAVERINI, 2005).

A liga Ferro-Cromo pode ser obtida a partir de cinzas de resíduos de couro incinerados, que contém altos teores de cromo, cerca de 50 a 62% em massa, na forma de Cr_2O_3 (FERNANDEZ, 2010).

Difusão, em termos simples, é o transporte de matéria no interior de um material sólido, líquido ou gasoso na presença de um gradiente de concentração química. Com relação a uma liga de Fe e Cr seria a transferência de Fe para a região rica em cromo e do cromo para a região rica em ferro e por se tratar de um material sólido, é necessário um tratamento térmico para que o fenômeno de difusão ocorra.

A difusão ocorre em cerâmicos através da movimentação iônica, em polímeros através da movimentação de macromoléculas e em metais através da movimentação atômica (CALLISTER, 2005).

Situando-os brevemente do que será estudado nessa iniciação, este trabalho versa sobre a avaliação de viabilidade de dispositivo de par de difusão para estudo deste fenômeno em ligas de Ferro-Cromo expostas a temperaturas de 750°C e 1000°C nos fornos tubulares de pequenas dimensões disponíveis no Centro Universitário FEI.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem por objetivo geral o desenvolvimento de metodologia de uso de pares de difusão para estudo de equilíbrio, transformação de fases e difusão em sistemas metálicos, usando o sistema binário Fe-Cr como primeiro alvo de estudo. Como objetivos específicos, tem-se o desenvolvimento de sistema de contenção de amostras de pares de difusão de elementos puros, no formato de chapas, para uso nos dois fornos tubulares a vácuo de pequenas dimensões do laboratório de materiais do Centro Universitário FEI, teste do sistema de contenção com o par Fe-Cr em duas temperaturas, 1000 °C (onde apenas existem as fases α e γ) e a 750 °C (onde podem existir as fases α , γ , e σ), e avaliação das microestruturas e fases formadas. Um sistema alternativo, de pastilhas compactadas de caulim envolvendo as amostras, foi também avaliado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nessa seção, serão abordados temas que irão facilitar a compreensão desse trabalho quando apresentados e discutidos os resultados obtidos. Serão tratados diferentes tópicos, como por exemplo, estruturas CCC e CFC, os elementos Fe e Cr, ligas Fe-Cr, fases ferrita, austenita e sigma.

3.1 ESTRUTURA CCC e CFC

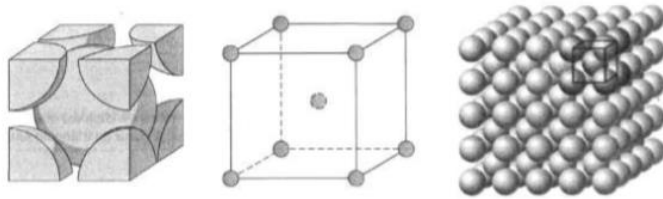
A estrutura física dos materiais sólidos possui uma dependência fundamental do arranjo estrutural de seus átomos, íons ou moléculas. A grande maioria dos materiais no estado sólido, com ênfase nos materiais metálicos, exibe um arranjo geométrico bem definido, constituindo assim uma estrutura cristalina com ligações não direcionais. Um material, que possui uma estrutura cristalina, caracteriza-se por apresentar um agrupamento ordenado e tridimensional de seus átomos, ou íons ou moléculas (CAMARGO, 2012), (CALLISTER, 2005).

Em torno de 90% dos materiais metálicos assumem estruturas altamente densas transformando-se de líquido para sólido, como as estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), que serão mais aprofundadas a seguir. (CAMARGO, 2012)

Estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e estrutura cúbica de face centrada (CFC) são estruturas cristalinas que podem ocorrer no ferro, dependendo da temperatura, e que descrevem o arranjo atômico no espaço. (CALLISTER, 2005)

A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) possui uma célula unitária, com átomos localizados em todos os oito vértices de um cubo, e um único átomo localizado no centro do cubo como demonstrado na Figura 1. (CALLISTER, 2005).

Figura 1: Modelo estrutural do CCC



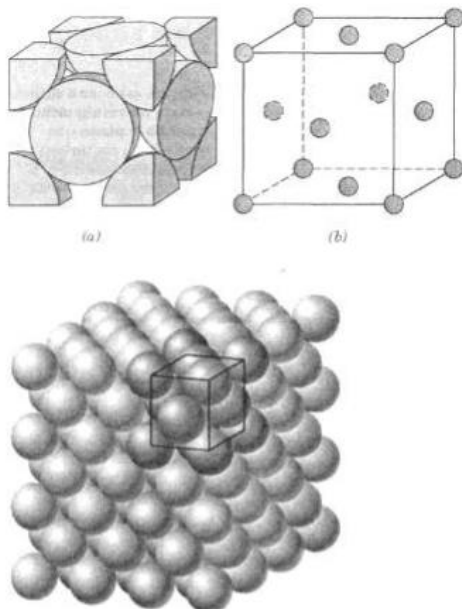
Fonte: William D. Callister, 2005

O número de coordenação da estrutura CCC é 8 e o fator de empacotamento, definido na equação 1, é 0,68 sendo ambos menores se comparados a estrutura CFC.

$$FEA = \frac{\text{Volume de átomos em uma célula unitária}}{\text{Volume total de célula unitária}} \quad (1)$$

A estrutura cúbica de face centrada possui célula unitária com geometria cúbica, com os átomos localizados em cada um dos vértices e nos centros de todas as faces do cubo. O número de coordenação da estrutura CFC é 12 e o fator de empacotamento é 0,74 (CALLISTER, 2005).

Figura 2: Modelo estrutural do CFC



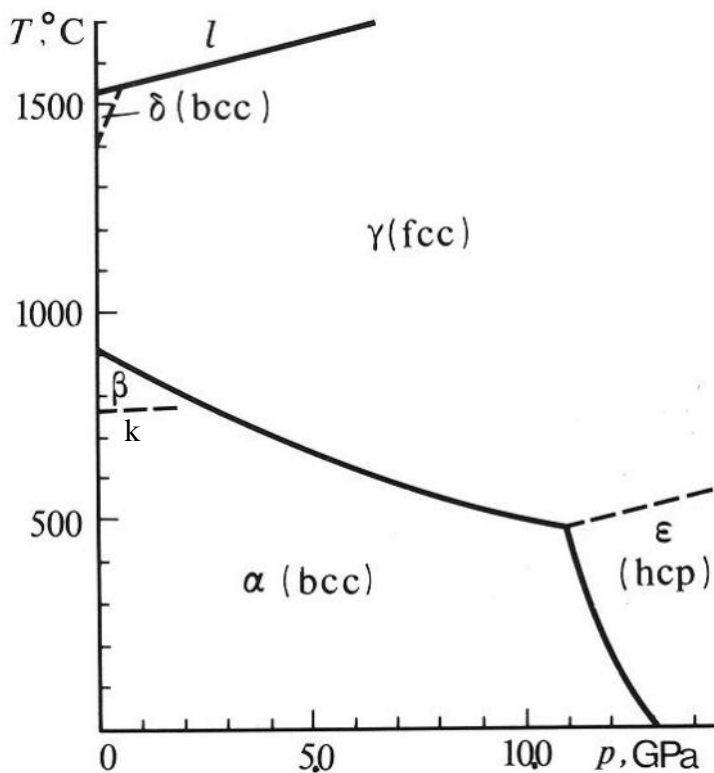
Fonte: William D. Callister, 2005.

3.2 FERRO

É um dos elementos mais abundantes da Terra, sendo o mais utilizado entre os metais. Possui alta reatividade com ácidos e uma alta afinidade com oxigênio resultando na oxidação do mesmo.

Referente a estrutura cristalina do ferro, a mesma pode se alterar dependendo da temperatura em que o mesmo está exposto. A pressão de 1 atm entre a temperatura ambiente até aproximadamente 912°C o ferro apresentará uma estrutura CCC, a partir de 912°C até aproximadamente 1394°C o ferro apresentará uma estrutura CFC, voltando nesta temperatura a possuir estrutura CCC, até a temperatura fusão de 1538°C (CALLISTER, 2005).

Figura 3: Diagrama de Fe puro



Fonte: HILLERT, 2017.

Com relação a Figura 3 a linha k marca a transformação magnética do ferro (CCC), ocorrendo a aproximadamente 700°C. Ao atingir esta temperatura ocorre uma mudança no ferro, deixando de ser ferromagnético (α) para se tornar paramagnético (β) (CALLISTER, 2005), (COLPAERT, 2008).

3.3 CROMO

O cromo, assim como o ferro, é essencial para a produção de aços inoxidáveis e da temperatura ambiente até sua temperatura de fusão (equivalente a 1907°C) possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CALLISTER, 2005).

Em ligas Fe-Cr o teor de cromo possui alta influência nas fases formadas e nas propriedades, pois por exemplo o cromo possui alta reatividade com o oxigênio e atua como camada protetora contra a oxidação formando o óxido de cromo (Cr_2O_3). Entretanto, filmes essencialmente de Cr_2O_3 são observados apenas em condições especiais nas ligas FeCr, pois há nestes filmes também a presença de ferro. (CARNEIRO, Trindade, J, & Sabioni, 2010).

O cromo é um elemento estabilizador da fase ferrita pelo fato de ter a mesma estrutura cristalina que a ferrita (α , CCC), e causa o endurecimento da ferrita e da austenita (γ , CFC) por solução sólida, fases do ferro puro demonstradas na figura 2, e é formador de carbonetos muito estáveis (HIGGINS, 1892). A presença de cromo nos aços aumenta as chances de formação de fase sigma em ligas Fe-Cr, além de acelerar a formação das fases γ e σ caso a fase α esteja rica de Cr (George E. TOTTEN, 2003).

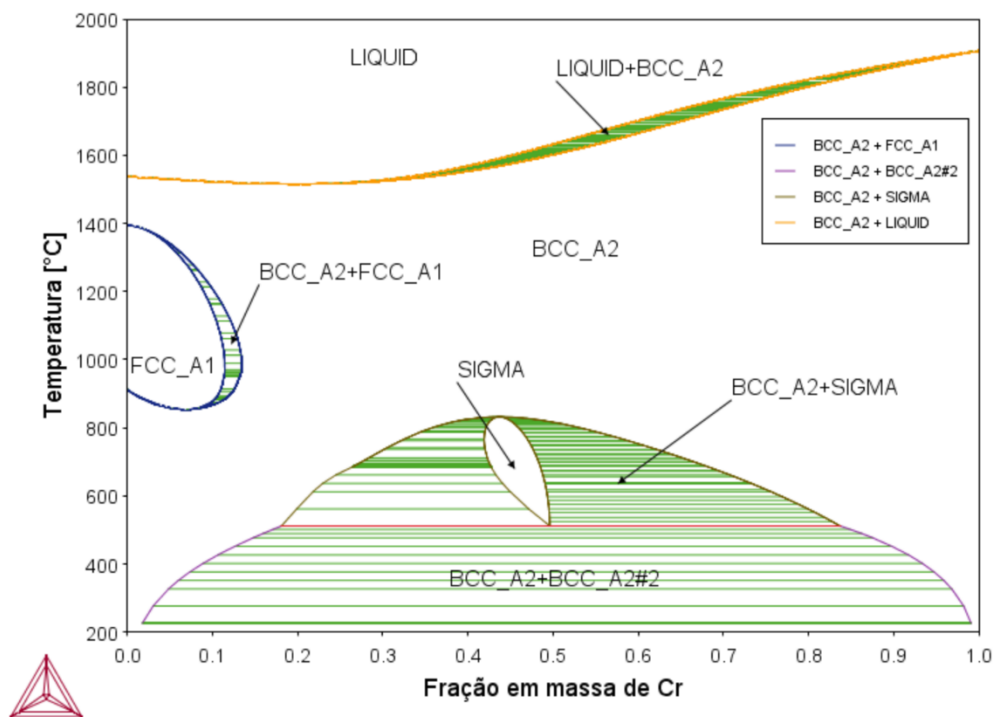
3.4 LIGAS Fe-Cr

O sistema Fe-Cr é caracterizado, além da formação das fases ferrita (CCC, α) e austenita (CFC, γ) pela formação de fase sigma (σ), pois em um determinado intervalo de temperatura ocorre o surgimento dessa fase, como mostra o diagrama Fe-Cr obtido por simulação computacional no Thermo-Calc usando a base de dados SSOL4, mostrado na Figura 4.

A fase sigma é uma fase rica em estabilizadores de ferrita (no caso deste projeto, o cromo), fazendo com que a sua formação nos aços com ferrita ocorra basicamente

através desta fase. A difusão dos elementos formadores de fase σ é 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita, visto que a ferrita possui a mesma estrutura que o cromo (o principal elemento formador de fase sigma) que é a estrutura cúbica de corpo centrado (FERREIRA, 2009), e possui menor número de coordenação que a austenita, facilitando a difusão de Cr pela sua estrutura.

Figura 4: Diagrama de fases Fe-Cr, calculado com o Thermo-Calc, usando a base de dados SSOL4.



Fonte: Autor.

O ferro puro, ao ser aquecido, sofre duas alterações na sua estrutura cristalina antes de se fundir. O ferro a temperatura ambiente apresenta uma estrutura CCC, uma forma estável também conhecida por ferrita ou ferro α . A ferrita sofre uma transformação polimórfica, próximo a temperatura de 912°C para austenita, também conhecida como ferro γ , que apresenta uma estrutura CFC. Essa austenita persiste até 1394°C e acima desta temperatura a estrutura é revertida novamente para CCC, conhecida como ferrita δ que finalmente se funde a uma temperatura de 1538°C (CALLISTER, 2005), como já discutido na Figura 3. Quando o Cr começa a difundir com o Fe, assim como foi explicado mais acima, as regiões dessa liga irão criar fases e estruturas cristalinas diferentes e isso

será determinado pela quantidade de Cr que foi difundida numa dada temperatura em cada região da liga Fe-Cr, também demonstrado na Figura 4.

3.5 DIFUSÃO

A difusão é um fenômeno de transferência de massa que ocorre no sentido de maior potencial químico para o de menor potencial químico através do movimento atômico e possui dois mecanismos, dominantes para metais, que são difusão por lacuna e difusão intersticial. A difusão por lacuna é um mecanismo que envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago (ou lacuna) do retículo. Já a difusão intersticial é um mecanismo onde os átomos migram de uma posição intersticial para uma posição vizinha que esteja vazia. Ambos os mecanismos podem ocorrer no modelo de par de difusão, dependendo dos elementos químicos presentes (CALLISTER, 2005).

O mecanismo de difusão em si, além de ocorrer em interstícios ou lacunas, pode ocorrer no estado estacionário e não estacionário.

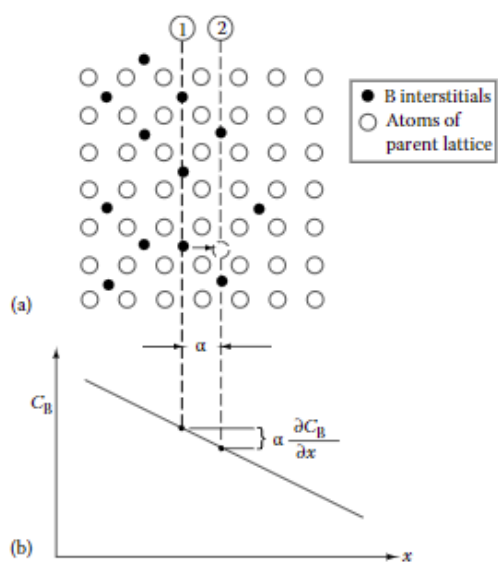
A difusão no estado estacionário possui um perfil de concentração que não sofrerá alteração com o passar do tempo, ou seja, um perfil de concentração que permanece constante ao longo do tempo, como é demonstrado na Figura 5 para difusão de um intersticial. Para essa condição a primeira lei de Fick é utilizada como representação experimental do estado estacionário (PORTER, 2011).

$$J_B = -D_B \cdot \frac{\partial C_b}{\partial x} \quad (2)$$

A difusão no estado não estacionário apresenta um perfil de concentração que muda com o tempo como é visto na Figura 6. Quando $J_{\text{Entrada}} > J_{\text{Saída}}$ existe o acúmulo de espécie difundida (massa acumulada) e essa espécie é calculada pela segunda lei de Fick (PORTER, 2011).

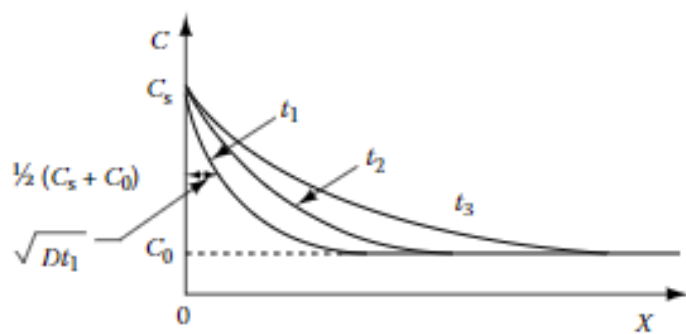
$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (3)$$

Figura 5: Gráfico representativo do estado estacionário.



Fonte: PORTER, 2011.

Figura 6: Gráfico representativo do estado não - estacionário.



Fonte: PORTER, 2011.

Para este trabalho serão utilizados pares de difusão, porém antes de discutir esse conceito é preciso falar sobre o efeito de Kirkendall que deu origem aos estudos de pares de difusão.

Em 1947 Kirkendall, utilizando o método de par de difusão, conseguiu observar a migração dos marcadores da interface e o aparecimento de vazios em um dos lados da amostra utilizada. Seus estudos são hoje conhecidos como efeito Kirkendall, mostrando que a interdifusão de ligas binárias (com um único coeficiente D) consiste de duas classes de movimento, os do átomo A e os do átomo B. Além disso esses estudos também resultaram na equação de L.Darken que é mostrada abaixo. (CETEC, 2019)

$$D_{Darken} = (N_A D_B + N_B D_A) \Phi \quad (4)$$

O par de difusão é formado por duas amostras de metais, onde as faces são lixadas e polidas com o mínimo de rugosidade possível. São colocadas em contato para que quando submetidas a um tratamento térmico estejam sujeitas ao fenômeno de difusão, e isso é ilustrado esquematicamente na Figura 7 e na Figura 8 (CALLISTER, 2005).

O método de par de difusão tem se mostrado um ótimo meio para estudar transformação de fases em diferentes ligas, como ligas Fe-Cr. Com o par de difusão estuda-se o processo de precipitação em ligas metálicas e é possível determinar o limite de solubilidade, a fase de equilíbrio da liga e com o auxílio de uma análise microestrutural observa-se também as diferentes regiões e suas respectivas composições (Victor M. Lopez Hirata, 2011).

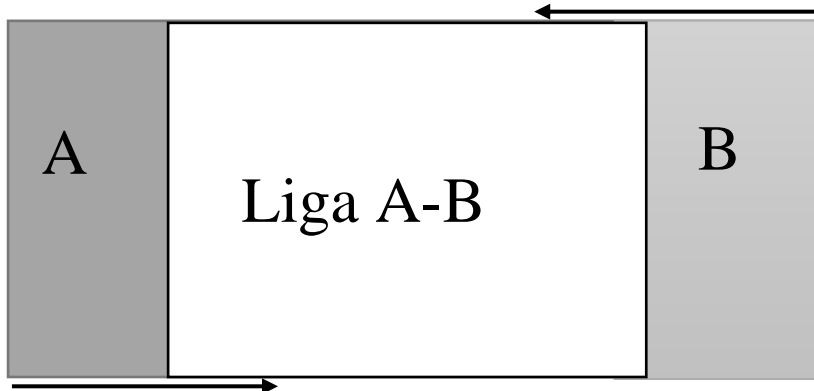
Alguns estudos de par de difusão em ligas metálicas, consideram a oxidação como um acidente pelo fato da ausência de 100% de contato das faces lixadas e polidas, possibilitando assim a oxidação dessas regiões que estão expostas ao ar (Rita E. Hoggan, 2018)

Figura 7: Esquema de um par de difusão antes do tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Figura 8: Esquema de um par de difusão após determinado tempo e temperatura onde a difusão é possível.



Fonte: Autor.

A seguir alguns exemplos de dispositivos e resultados de par de difusão serão apresentados, assim facilitando a comparação com os métodos e resultados deste trabalho.

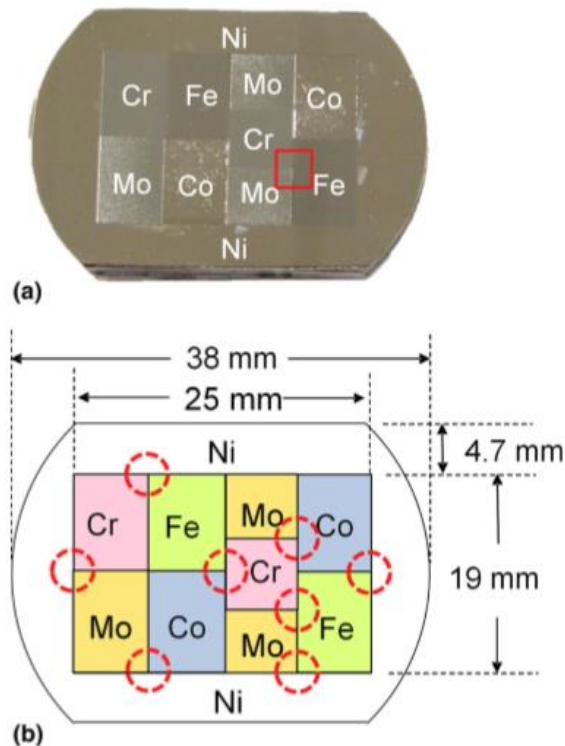
O primeiro artigo é referente a pares de difusão no sistema Fe-Cr-Ni-Co-Mo. Um conjunto de chapas de metal (Fe, Cr, Ni, Co e Mo) foram dispostas em uma geometria pré-projetada permitindo muitos pares de difusão e até mais, existindo pontos de contato entre quatro metais em uma única amostra como mostra a

Figura 9. Esses múltiplos de difusão são conhecidos também por DADM (difusão de duplo recozimento) pois são recozidos a alta temperatura para formar rapidamente soluções sólidas e compostos intermetálicos através de difusão relativamente rápida. Um segundo / subsequente recozimento do múltiplo de difusão a uma temperatura intermédia induziria a precipitação de fase das soluções sólidas supersaturadas, permitindo assim a determinação do equilíbrio de fases, bem como estudando transformações de fase através de amplas composições à temperatura de interesse. Em certo sentido, o primeiro recozimento de difusão é equivalente a fazer muitas composições e o segundo tratamento térmico é equivalente a realizar recozimento a uma temperatura de interesse de muitas ligas feitas individualmente. Os DADM foram feitos por meio de uma pressão isostática a quente a 1200°C e recozidos também a 1200°C por 500 horas. Durante o resfriamento de

1200 ° C até a temperatura ambiente, a diferença nos coeficientes de expansão térmica (CTE) dos vários elementos puros (Fe, Cr, Ni, Co e Mo) nos múltiplos de difusão levaram

a tensões de compressão em certas regiões e tensões residuais de tração em outras regiões, resultando no trincamento de compostos intermetálicos frágeis, bem como na delaminação de alguns pares de difusão (ZHAO, 2015).

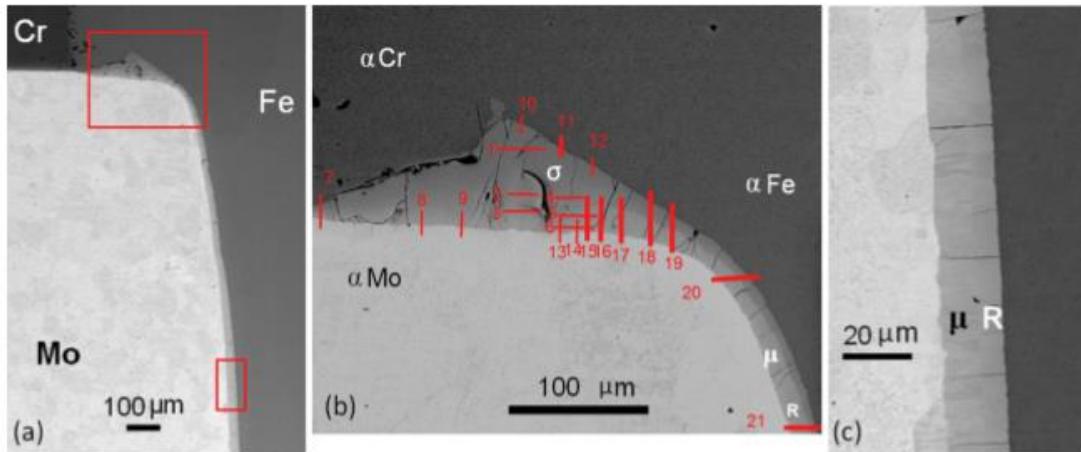
Figura 9: Arranjo experimental de múltiplos pares de difusão no sistema FeCrMoCoNi, usando recipiente de contenção de Ni.



Fonte: ZHAO, 2015.

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura os resultados indicaram 5 fases na seção isotérmica estudada que são: α , γ , σ , μ e R respectivamente. Também foi possível uma determinação preliminar das fases intermetálicas (α , μ e R) que estão intercaladas entre as partes ricas em Mo, Fe e Cr, que podem ser vistas nas figuras 10(b) e 10(c). Por fim foi feito o EPMA nas regiões da figura 10(b), caracterizando completamente as fases formadas (ZHAO, 2015).

Figura 10: Precipitados após o processo de difusão em um sistema Fe-Cr-Mo.

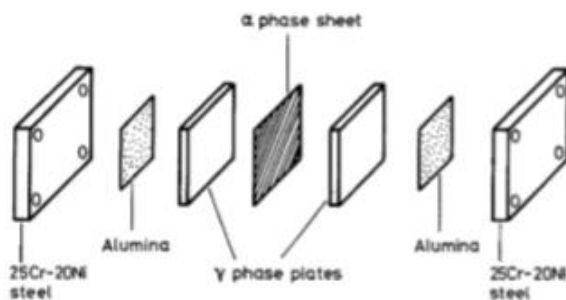


Fonte: ZHAO, 2015.

O segundo artigo é referente a um dispositivo sanduíche constituído por duas placas de uma liga Fe-25Cr-20Ni, duas placas de alumina, duas placas na fase γ e uma folha na fase α como visto na Figura 11.

As placas na fase α e γ foram preparadas por fusão a arco em argônio, utilizando 20 g de lingotes de metais com 99,9% de pureza. Em seguida foram homogenizadas em uma atmosfera de hidrogênio purificado por $7,2 \times 10^5$ s a 1473 K. Para que a placa de fase γ tivesse um bom polimento final, a mesma foi polida em um disco de liga Pb-Sn com abrasivos de diamante de $1 \mu\text{m}$. Já para a folha na fase α houve uma laminação a frio, para se tornar uma folha, recozimento em uma cápsula de sílica por $3,6 \times 10^3$ s a 1473 K e resfriada a água, ainda com a cápsula, em seguida a folha selada foi polida eletroicamente em ácido fosfórico saturado com ácido crômico. Por fim as placas polidas e a folha polida foram lavadas em água e em seguida em álcool metílico, seguido de secagem a quente (KAJIHARA Masanori, 1993).

Figura 11: Dispositivo do par de difusão

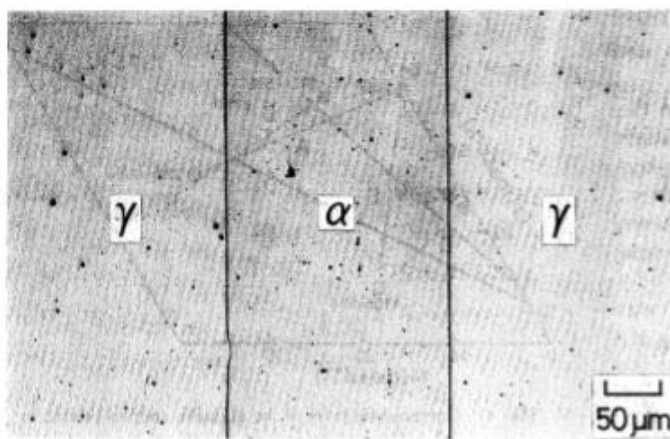


Fonte: KAJIHARA, 1993.

Quatro dispositivos de sanduíche foram expostos a 1373 K por um intervalo de $3,6 \times 10^3$ a $3,6 \times 10^6$ s em um forno a vácuo com o intuito da realização do par de difusão no sistema $\gamma/\alpha/\gamma$ (KAJIHARA Masanori, 1993).

Como mostrado na Figura 12, uma seção transversal típica de par de difusão recozido é apresenta interface $\gamma/\alpha/\gamma$. Conforme a Tabela 1 a espessura da folha na fase α foi medida em vários tempos e com isso foi possível plotar um gráfico, Figura 13, facilitando a análise de par de difusão desses dispositivos (KAJIHARA Masanori, 1993).

Figura 12: imagem da interface entre $\gamma/\alpha/\gamma$ depois de exposto a 1373K por $3,6 \times 10^5$ s



Fonte: KAJIHARA, 1993.

Tabela 1: Difusão da fase α em diferentes tempos.

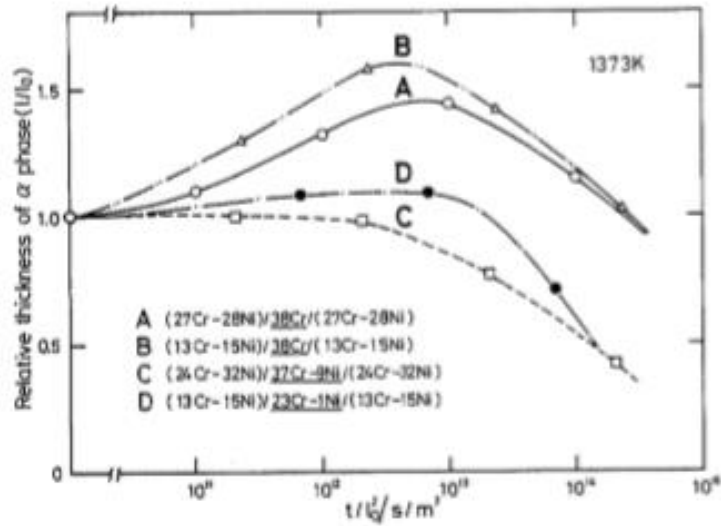
Annealing time/s	Thickness of α phase/ μm			
	A	B	C	D
0	186.9 ± 0.3	124.1 ± 0.4	130.6 ± 0.5	71.6 ± 0.8
3.6×10^3	206.9 ± 0.6	161.7 ± 0.4	131.1 ± 0.8	77.0 ± 0.7
3.6×10^4	248.4 ± 1.8	196.6 ± 0.4	128.2 ± 0.4	78.4 ± 0.5
3.6×10^5	268.9 ± 3.4	175.9 ± 2.2	101.0 ± 1.6	51.2 ± 2.9
3.6×10^6	214.9 ± 6.7	127.8 ± 4.4	55.0 ± 2.0	—

Fonte: KAJIHARA, 1993.

Como é notado na Figura 13 a espessura relativa e o tempo de recozimento foram usados para fazer uma comparação direta entre os quatro experimentos de pares de

difusão e foi possível notar que a folha na fase α se dissolve por completo na chapa de fase γ (KAJIHARA Masanori, 1993).

Figura 13: Gráfico da difusão da fase a em diferentes tempos.



Fonte: KAJIHARA, 1993.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o auxílio de duas cutoffs automáticas (girando a 3000 RPM com um avanço de 8,9 mm/min) cortou-se 9 amostras de ferro e 9 amostras de cromo puros. As mesmas foram embutidas utilizando 8 cm³ de baquelite em pó para a formação de corpos de prova embutidos com aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e 1,6 cm de espessura. Após o embutimento as amostras foram lixadas por abrasivos grana 220, 320 e 500 respectivamente, com força de 200 N, 150 RPM e utilizando água como lubrificante e em seguida polidas por abrasivos 6 µm, 3 µm e 1 µm respectivamente, com 200 N e 150 RPM para os abrasivos 6 µm e 3 µm e 120 N e 300 RPM para o abrasivo de 1 µm, utilizando álcool como lubrificante. Ambos os procedimentos foram realizados na politriz semi-automática Abramin (Figura 1414).

Figura 14: Politriz semi-automática Abramin.



Fonte: SUTTOI, Luciene Kuntz

Após o lixamento e polimento das amostras, as mesmas foram extraídas dos baquelites e redirecionadas para os seus dispositivos com as faces polidas em contato. O

dispositivo inicial era composto por placas de aço inoxidável (70 mm de comprimento) unidas por dois parafusos (3 mm de diâmetro). Outro dispositivo testado, que será descrito na sequência, foi uma pastilha de caulim (14 mm de diâmetro, 10 mm de altura e 4 mm de largura). Nas Figura 155 e Figura 166 exemplifica-se o dispositivo unido por parafusos.

Figura 15: Dispositivo com placas de aço inoxidável, unidas por parafusos.

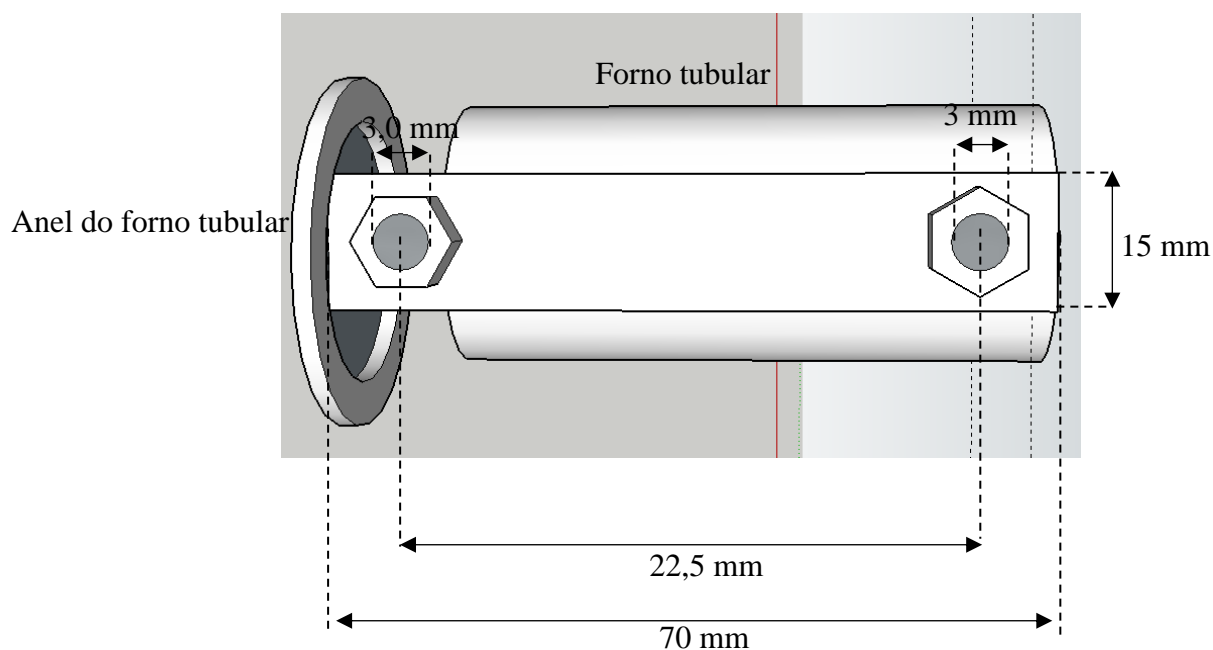


Fonte: Autor

As amostras, já nos dispositivos, foram encaminhadas para os fornos tubulares nas temperaturas de 750°C e 1000°C por 144 horas e 1080 horas.

Com relação aos dispositivos, de placas de aço inoxidável originou-se de uma placa com 21,5 cm de largura e 32 cm de comprimento. Com o auxílio de uma serra de fita cortou-se 8 placas menores com 70 mm de comprimento e 15 mm de largura. Para que a união de duas placas com amostras de Fe e Cr ao centro de ambas as placas fosse possível foi necessário criar dois furos com 3,5 mm de diâmetro e uma distância de 22,5 mm entre eles, como também é demonstrado na Figura 166.

Figura 16: Dispositivo com parafusos cotado realizado no SketchUp



Fonte: Autor

Já com relação aos briquetes de caulim, utilizou-se uma matriz, com lubrificante MD40, uma embutidora (com capacidade de 1000 kgf de força de compressão aplicada), amostras de Fe e Cr e 1600 mm³ de caulim para a produção três briquetes e 620 mm³ para a produção de um briquete, como é demonstrado da Figura 17 até Figura 22. Com a matriz vazia (Figura 17), apenas com o desmoldante MD40, adicionou-se uma parte do volume de caulim (Figura 18) para assim alocar as amostras de Fe e Cr (Figura 19). Após as amostras estarem alocadas na matriz, recobriu-se as mesmas com mais caulim (Figura 120) e por fim comprimiu-se o material (Figura 21), obtendo os briquetes de caulim com amostras de Fe e Cr no seu núcleo (Figura 22).

Figura 17: Matriz vazia



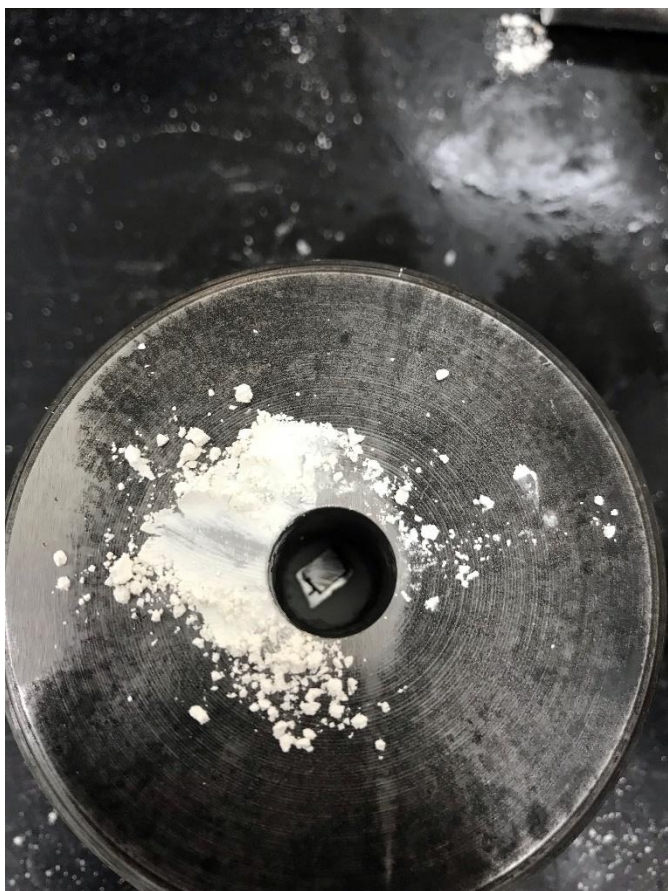
Fonte: Autor.

Figura 18: Matriz com caulim.



Fonte: Autor.

Figura 19: Matriz já com as amostras de Fr e Cr



Fonte: Autor.

Figura 20: Amostras de Fe e Cr recobertas por caulim



Fonte: Autor.

Figura 21: Amostra pronta para ser prensada.



Fonte: Autor.

Figura 22: Briquetes de caulim.



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizou-se o microscópio ótico para a micrografia das amostras após serem expostas a temperaturas de 750°C e 1000°C por 144 horas e 1080 horas.

O método de avaliação da eficiência do procedimento de obtenção dos pares de difusão foi o de aderência de ambas as chapas, o mais simples para avaliação inicial da ocorrência de união do par de difusão. A Tabela 2 descreve os experimentos realizados.

Tabela 2: Amostras com suas respectivas temperaturas, horas e dispositivos

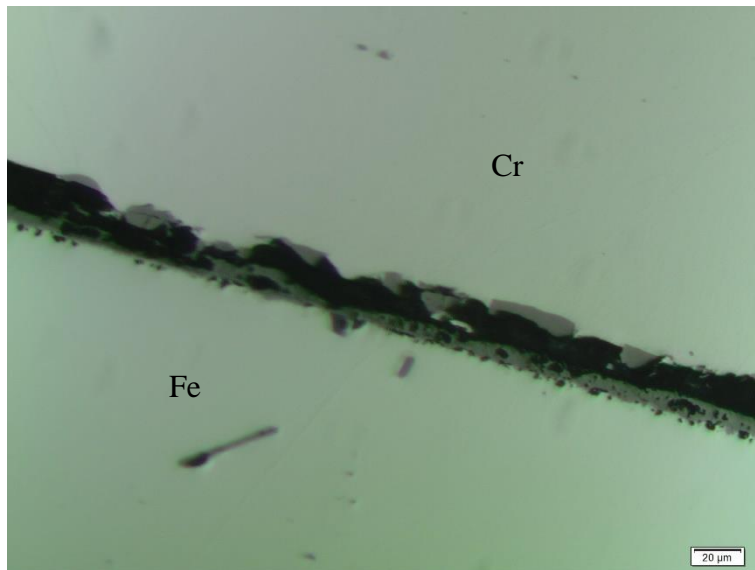
T (°C)	Horas	Dispositivo
750	144	Caulim
750	144	Placa
750	1080	Caulim
750	1080	Placa
1000	144	Caulim
1000	144	Placa
1000	1080	Caulim
1000	1080	Placa

Fonte: Autor.

Infelizmente nenhum dos dispositivos, briquete de caulim e chapa de aço inox, promoveram com sucesso o processo de difusão, e união do par de difusão.

A amostra que mais se aproximou do processo de difusão foi a do dispositivo de placas exposto a 750°C por 1080h, pois foi a única que obteve adesão entre as partes de Fe e Cr. Entretanto, ao analisá-la no microscópio ótico notou-se que a difusão, de fato, não ocorreu existindo presença de óxido de cromo entre as amostras de Fe e Cr. Isso fica mais claro nas imagens da Figura 23 a Figura 25 onde nota-se regiões com coloração acinzentada, relacionada a presença dos óxidos.

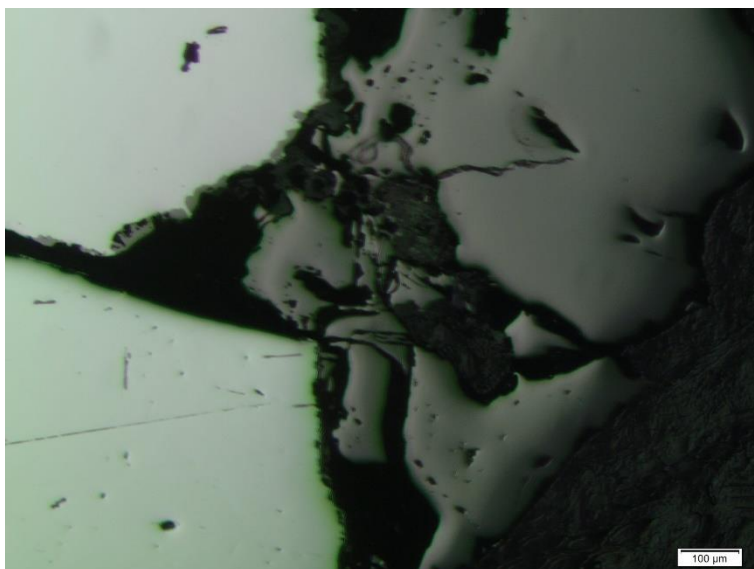
Figura 23: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h - centro



Fonte: Autor.

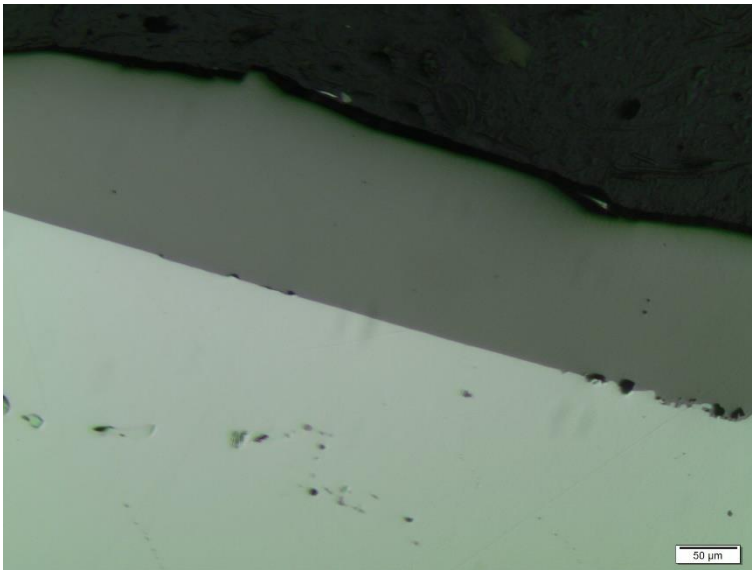
Além da presença de óxido entre as partes de Fe e Cr, o óxido foi observado ao redor das amostras, Figura 24 e figura 25, diferente dos experimentos apresentados na revisão bibliográfica que apresentaram diferentes fases porém nenhuma com coloração acinzentada, levantando a hipótese de que o forno não apresenta vácuo suficiente para tal estudo.

Figura 24: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h.



Fonte: Autor.

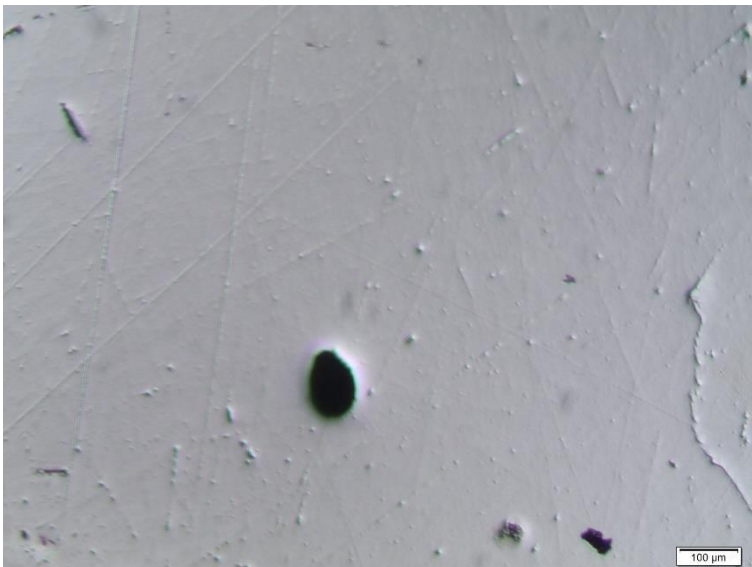
Figura 25: Amostra do dispositivo placa exposta a 750°C por 1080h.



Fonte: Autor.

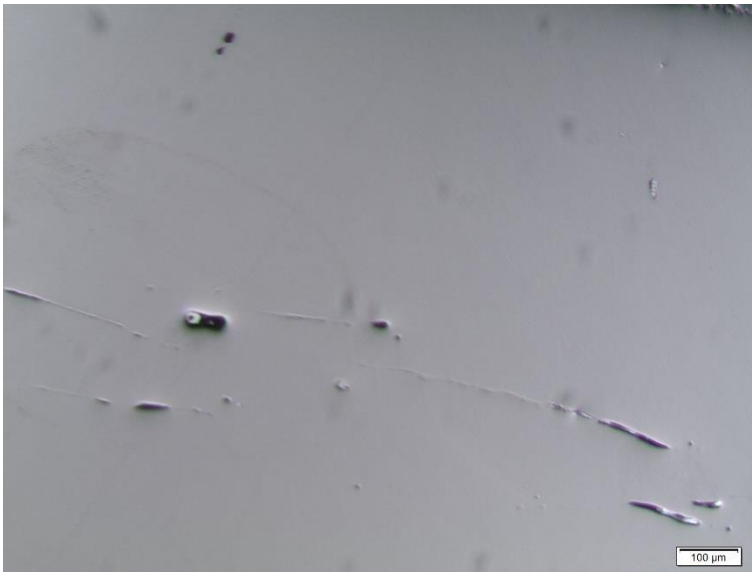
As amostras expostas a 1000°C por 1080h (Figura 26 e Figura 27) não aderiram uma na outra, apresentando pequenos buracos no centro das amostras, resultado de uma interação com óxido poroso que por consequência está deixando o metal, também, poroso.

Figura 26: Amostra do dispositivo placa exposta a 1000°C por 1080h.



Fonte: Autor.

Figura 27: Amostra do dispositivo placa exposta a 1000°C por 1080h

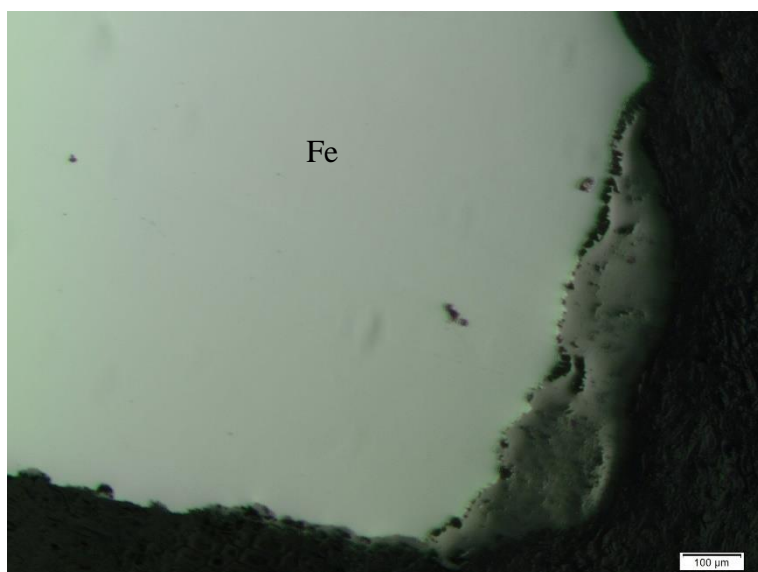


Fonte: Autor.

As amostras de caulim, assim como as placas, não apresentaram sucesso no processo de difusão, como já dito anteriormente.

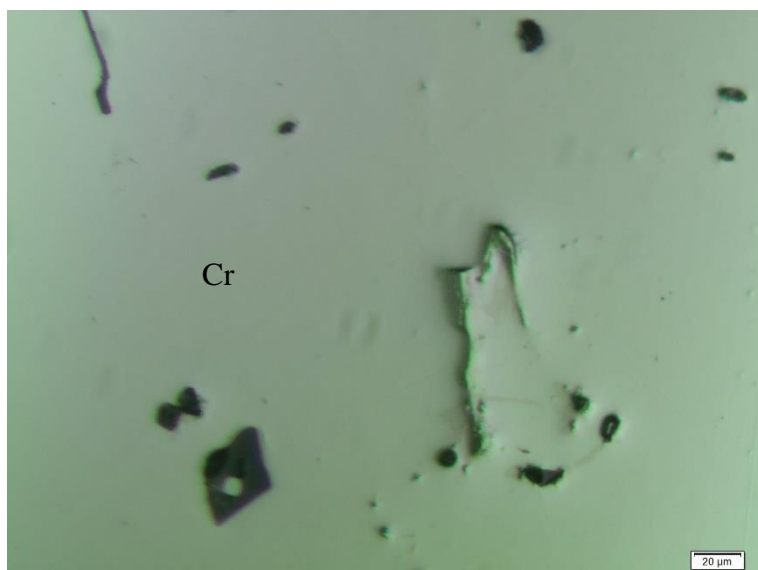
Esperava-se que os briquetes de caulim iriam isolar a amostra do oxigênio, mesmo que mínimo, presente no forno, dando um resultado positivo para o processo de par de difusão, mas isso não ocorreu. Ao invés disso as placas de Fe e Cr não aderiram, e nota-se a presença de óxido de cromo, representado nas imagens (Figura 28 a Figura 35) pela cor cinza, tanto no interior das placas de Fe e Cr como nas bordas.

Figura 28: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 144h



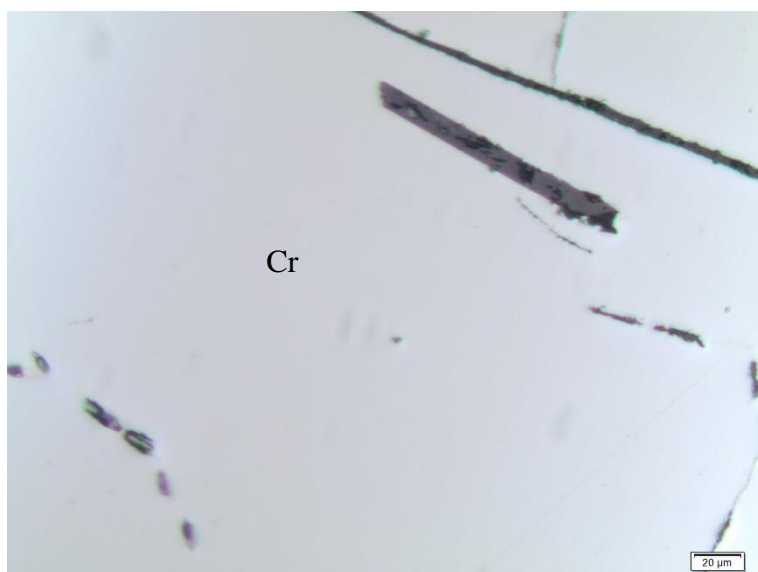
Fonte: Autor.

Figura 29: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 144h



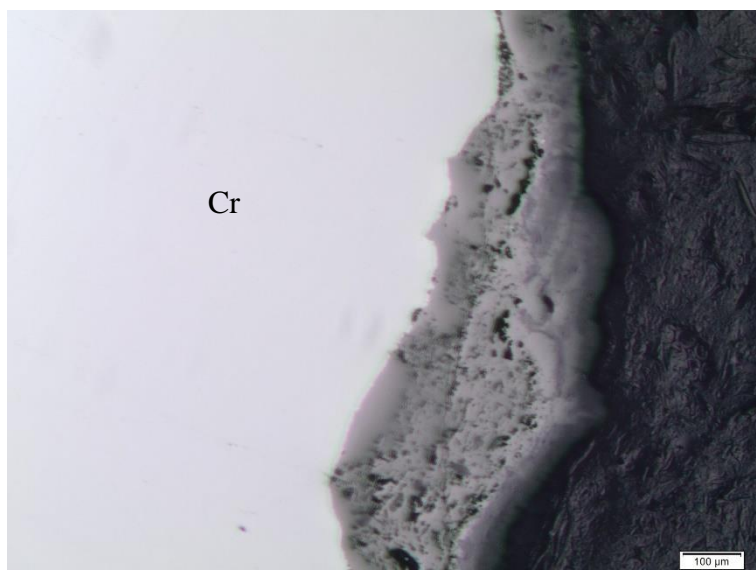
Fonte: Autor.

Figura 30: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 1080h



Fonte: Autor.

Figura 31: Amostra do dispositivo caulim exposta a 750°C por 1080h



Fonte: Autor.

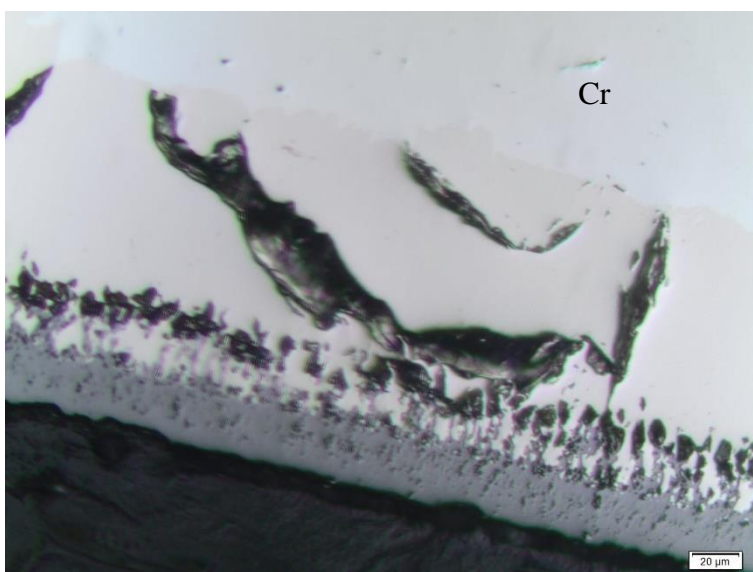
A experiência do caulim era promissora, pois o invólucro da amostra, caulim, constituída em maior parte por caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) já possuía suas espécies oxidadas, além de ser fácil sinterizar tal pó, o que resultaria num invólucro hermético, mas mesmo assim formou-se óxido de cromo e o mesmo reagiu e combinou com o caulim formando uma superfície brilhante, como visto em uma das amostras (Figura 32) (MBM, 2015).

Figura 32: Oxidação da amostra Fe-Cr no briquete de caulim



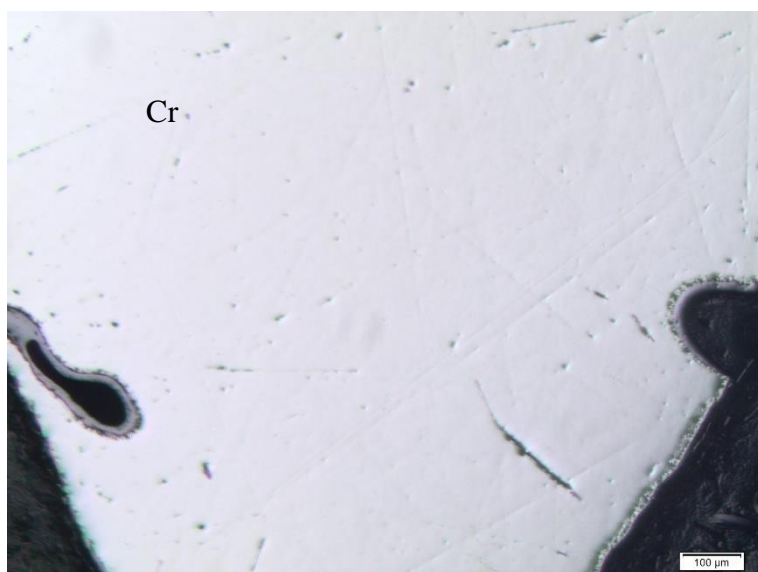
Fonte: Autor.

Figura 33: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 1080h



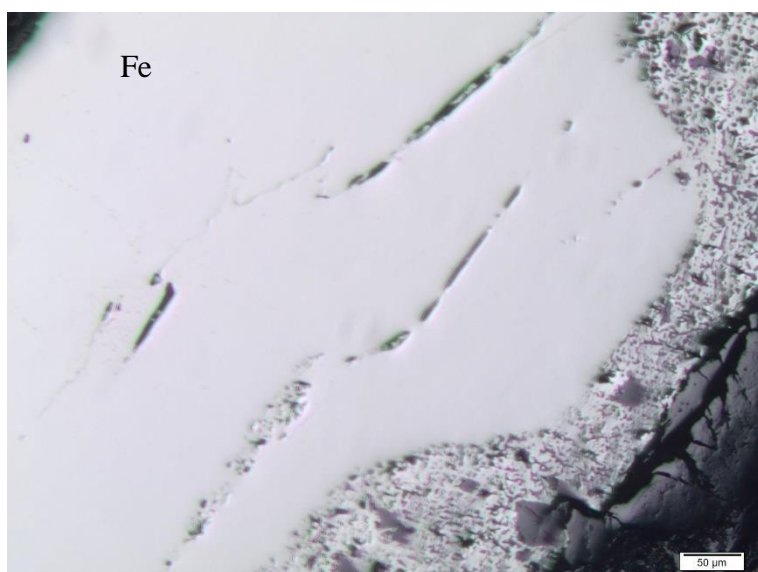
Fonte: Autor.

Figura 34: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 144h



Fonte: Autor.

Figura 35: Amostra do dispositivo caulim exposta a 1000°C por 144h



Fonte: Autor.

As imagens mostradas da Figura 33 a Figura 35 apresentaram características interessantes, que poderiam trazer mais informações em uma análise no MEV, mas como ele está indisponível no Centro Universitário FEI, não foi possível fazer uma análise mais detalhada sobre tais micrografias. Apesar disso, é possível fazer uma análise dessas micrografias obtidas em microscopia óptica. O oxigênio que está presente nos fornos tubulares a vácuo está reagindo com a superfície das amostras formando um óxido cinza, já mencionado, e o oxigênio que difunde por esta camada de óxido está entrando para o interior da peça, gerando difusão de Fe e Cr para a superfície resultando em vazios no interior das amostras, resultado da união de lacunas, logo é possível afirmar através dessas imagens (Figura 29, Figura 30, Figura 33 a Figura 35) que o óxido está em estado poroso e conseqüentemente está deixando o metal poroso.

6 CONCLUSÕES

Após a análise das amostras realizadas nos laboratórios de Engenharia de Materiais do Centro Universitário FEI, e comparando com outros estudos apresentados na revisão da literatura desta iniciação científica, observou-se que não houve aderência entre as amostras, e observou-se também uma quantidade significativa de óxido entre as placas de Fe e Cr e também ao seu redor, mostrando que os fornos a vácuo utilizados possuíam uma quantidade de oxigênio acima do esperado. Logo é possível concluir que no presente momento o Centro Universitário FEI não possui equipamentos com capacidade para estudos relacionados a par de difusão do sistema Fe-Cr.

REFERÊNCIAS

FERNANDEZ, Cesar Soria. **Obtenção de uma liga Fe-Cr por aluminotermia de cinzas da incineração de resíduos de couro**. 2010. 34 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em:

<<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35188/000792964.pdf?sequence=1>>.

Acesso em: 14 fev. 2018.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. 1996.

COLPAERT, Humbertus. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. Ed. 2008.

CARNEIRO, J.f.; TRIDADE, V.b.; SABIONI, A.c.s.. **ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE LIGAS Fe-Cr A ALTAS TEMPERATURAS**. 2010. 1 v. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Ufop, Ouro Preto, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/275830485_Estudo_da_Oxidacao_de_Ligas_Fe-Cr_a_Altas_Temperaturas>. Acesso em: 08 jan. 2019.

CAMARGO. **Estruturas Cristalinas**. Disponível em http://www.trajanocamargo.com.br/wp-content/uploads/2012/05/Estrutura_Cristalina_materialdeapoio2.pdf >. Acessado em 06/02/2019 as 19:54.

TOTTEN, George E.; XIE, Lin; FUNATANI, Kiyoshi. **Handbook of Mechanical Alloy Design**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

FERREIRA, Rafael Carlos. **Estudo da formação da fase Sigma em aços inoxidáveis austeníticos : foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2009.

HIGGINS. **Propriedades e Estruturas dos Materiais em Engenharia**. Tradução TEODÓSIO, Joel Regueira. 1. ed. 1982.

HIRATA, Victor M. Lopez; CASTRO, Nicolas Cayetano; ROSALES, Hector J. Dorantes. **Phase separation in aged diffusion couples Fe/Fe-40 at %Cr Alloy**. 2011. 4 f. Tese (Doutorado) - Curso de Metalurgia, Instituto Politécnico Nacional (esiqie), Mexico, 2011. Disponível em: <<http://sci-hub.tw/https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011230>>. Acesso em: 09 fev. 2019.

R. E. Hoggan et al. **Interdiffusion behavior of U₃Si₂ with FeCrAl via diffusion couple studies**. Journal of Nuclear Materials 502 (2018) p. 356-369.

CETEC, **Ciência dos materiais**. Disponível em <<http://www.cienciosmateriais.org/index.php?acao=info>>. Acessado em 25/03/2019.

PORTER, David. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3 ed. 2011.

CAO, Siwei; ZHAO, Ji-cheng. **Determination of the Fe-Cr-Mo Phase Diagram at Intermediate Temperatures using Dual-Anneal Diffusion Multiples**. 2015. 14 f. Tese (Doutorado) - Curso de Metalurgia, Asm International, Springer Us, 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11669-015-0423-1>>. Acesso em: 19 ago. 2019.

KAJIHARA, Masanori; LIM, Chang Bin; KIKUCHI, Makoto. **Experimental Study on Dissolution Couples of the Fe-Cr-Ni System of γ Phase in α Phase**. Tokyo: Isij Internacional, 1993. 507 p. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/33/4/33_4_498/_pdf>. Acesso em: 11 ago. 2019.

CAULIM. 2015. Disponível em: <http://mbmmineros.com.br/?page_id=1208>. Acesso em: 17 ago. 2019.

HILLERT, Mats. **Phase equilibria diagrams and phase transformations**. Inglaterra: Cambridge, 2017. 476 p.