

Eduardo Nunes

Cinética de oxidação a vapor de peças
sinterizadas de ferro em um forno
contínuo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia

São Paulo
2005

CONSULTA
FD-4042

011



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



Relatório de Defesa

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Eduardo Nunes no Programa: Engenharia Metalúrgica, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 1 dias do mês de agosto de 2005, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Eduardo Nunes, apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia - Área: Engenharia Metalúrgica e de Materiais, intitulada:

"Cinética de oxidação a vapor de peças sinterizadas de ferro em um forno contínuo"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
Ivan Gilberto Sandoval Falleiros	Presidente	EP	Aprovado
Andre Paulo Tschiptschin	Titular	EP	APROVADO
José Octavio Armani Paschoal	Titular	Docente Externo	APROVADO
Resultado Final:			
Parecer da Comissão Julgadora			

Em vista do texto da dissertação, e a apresentação, e a defesa durante a sessão, a Comissão Julgadora considera o trabalho aprovado.

Eu, Mara Fatima de Jesus Luz Sanches *Mara de Jesus Luz Sanches*, Técnico Acadêmico, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 1 dias do mês de agosto de 2005.

Andre Paulo Tschiptschin
Andre Paulo Tschiptschin

José Octavio Armani Paschoal
José Octavio Armani Paschoal

Ivan Gilberto Sandoval Falleiros
Ivan Gilberto Sandoval Falleiros
Orientador(a)

Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
Nos termos do artigo 110, do RG-USP, encaminhe-se o presente relatório à CPG, para homologação.

Rodpes/Or.
30911
PMT

Eduardo Nunes

**Cinética de oxidação a vapor de peças
sinterizadas de ferro em um forno
contínuo**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Ivan Falleiros

São Paulo
2005

Ao meu filho Lucas, meus Pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Meus Pais e família.

A GKN Sinter Metals especialmente Radu Unanian e Carlos Eduardo Lodder pela oportunidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ivan Falleiros.

A todos meus professores da pós graduação.

Ao Eng^o Jose Ribamar pela decisiva ajuda na condução dos testes.

A Clélia e ao Gilberto da biblioteca da Metalurgia pela preciosa ajuda.

Aos amigos da GKN que contribuíram direta e indiretamente.

A todos os amigos de classe.

A minha namorada.

Ao meu irmão mais velho.

RESUMO

Foi estudado o processo de ferroxidação a vapor em um forno contínuo industrial para amostras sinterizadas de ferro com densidades de 6,52 e 6,77 g / cm³ num intervalo de temperatura de 490 a 570 °C. Os testes apresentaram cinéticas de oxidação com duas etapas, cada uma obedecendo a uma lei parabólica. A primeira etapa é mais rápida do que a segunda. Os tempos de oxidação onde ocorreram à mudança de cinética mostraram-se bastante sensíveis à temperatura de processo e à densidade inicial das peças.

ABSTRACT

It has been studied a steam treatment process in an industrial continuous furnace for sintered iron parts in a temperature range varying from 490 to 570 °C for two part's densities, 6,52 and 6,77 g / cm³ . The tests have showed oxidation kinetics with two stages, each of them obeying a parabolic law. The first stage was faster than the second. The oxidation time when the oxidation kinetics of the first stage has changed for the second stage showed off very sensitive to the process temperature and sintered densities of the parts.

Errata				
Folha	Parágrafo	Linha	Onde se lê	Leia-se
1	1	3	contínuo	contínuo
1	3	5	superfície	superfície
1	6	2	continua	contínua
1	6	3	será	é
2	1	3	Segundo	segundo
2	1	4	reflete	tem reflexo
2	1	3	objetivo	objeto
3	4	4	serão	são
6	1	1	apontou	apontaram
6	1	Figura 1A, eixo "x"		Temperatura (°C)
6	1	Figura 1A, eixo "Y"		Pressão parcial p(H ₂ O)/p(H ₂)
6	4	1	percursora	precursora
7	2	3	as	às
7	5	4	sobre	sob
8	2	1	descrevem	descreveram
11	1	4	sejam	ser
11	2	3	através	por meio
11	2	3	será necessário	serão necessários
13	3	2	ferroxidadas	ferroxidados
15	6	1	As	Nas
18	1	1	analisa	analisam
18	3	Figura 14, eixo "x"	Mpa	MPa
19	1	Figura 15, eixo "x"	Pressão de compactação (Mpa)	% porosidade
21	1	Figura 17, legenda, terceira linha	Mpa	MPa
21	1	Figura 17, eixo "x"	Mpa	MPa
25	2	1	ferro atomizado	ferro atomizado a água
31	6	1	capítulo	capítulo
32	2	2	R2	R quadrado
32	2	2	Será	Foi
32	4	8	associados	associada
45	1	Figura 39, segunda coluna	10 µm	50 µm
45	1	Figura 39, terceira coluna	10 µm	200 µm
49	1	Figura 43, segunda coluna	10 µm	50 µm
49	1	Figura 43, terceira coluna	10 µm	200 µm
52	1	Figura 46, segunda coluna	10 µm	50 µm
52	1	Figura 46, terceira coluna	10 µm	200 µm
55	1	1	media	média
56	1	2	serão	são
56	2	1	ocorreram	ocorrem
57	1	7	será	é
58	1	2	densidade	densidade inicial
62	1	3	apresentaram	apresentou

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Oxidação dos metais puros.....	3
2.2 Aspectos termodinâmicos gerais.....	3
2.2.1 Diagrama de fase.....	4
2.2.2 Pressão parcial p_{H_2O} / H_2 em equilíbrio ferro – óxido.....	5
2.2.3 Pressão parcial p_{H_2O} / H_2 da atmosfera.....	6
2.3 Principais fenômenos e etapas durante a reação de oxidação... 2.3.1 Nucleação e crescimento de uma dupla camada de óxidos de ferro.....	6 8
2.3.2 Ferroxidação a vapor do ferro sinterizado na superfície e nos poros internos.....	11
2.3.3 Processos secundários.....	12
2.4 Estrutura cristalina dos óxidos de ferro.....	12
2.5 Ferroxidação a vapor.....	13
2.6 Objetivos deste trabalho.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Material.....	25

3.1.1 Mistura.....	25
3.1.2 Compactação.....	25
3.1.3 Sinterização.....	26
3.2 Equipamento.....	26
3.2.1 Variáveis do forno de oxidação a vapor que podem ser controladas.....	27
3.3 Técnica experimental.....	28
3.3.1 Varal de amostras.....	28
3.3.2 Método.....	29
3.4 Perfil de temperatura.....	30
3.5 Testes.....	31
3.6 Ganho em peso.....	31
3.7 Metalografia.....	32
3.8 Dureza.....	33
3.8.1 Perfil de dureza.....	33
3.9 Difração de raios – X.....	34
3.10 Porosidade aberta.....	34
4 RESULTADOS.....	35
4.1 Teste 1 – densidade inicial 6,52 g/cm ³ , temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 525°C e carregamento 40 kgs / h.....	35
4.1.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo).....	37
4.1.2 Metalografia.....	37
4.1.3 Difração de raios – X.....	38
4.2 Teste 2 – densidade inicial 6,52 g/cm ³ , temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 525°C e carregamento 60 kgs / h.....	39
4.2.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo).....	40
4.2.2 Metalografia.....	41
4.2.3 Difração de raios – X.....	42
4.3 Teste 3 – densidade inicial 6,52 g/cm ³ , temperatura nas zonas	

1, 2, 3, 4 e 5 igual a 570°C e carregamento 60 kgs / h.....	43
4.3.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo).....	44
4.3.2 Metalografia.....	45
4.3.3 Difração de raios – X.....	46
4.4 Teste 4 – densidade inicial 6,77 g/cm ³ , temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 570°C e carregamento 60 kgs / h.....	47
4.4.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo).....	48
4.4.2 Metalografia.....	49
4.5 Teste 1 – densidade inicial 6,52 g/cm ³ , temperatura nas zona 1 = 490, zona 2 = 530, zonas 3, 4 e 5 igual a 570°C e carrega - mento 60 kgs / h.....	50
4.5.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo).....	51
4.5.2 Metalografia.....	52
4.5.3 Difração de raios – X.....	52
 5 DISCUSSÃO.....	 53
 5.1 Comparação de amostras oxidadas com carregamento dife - rentes.....	 53
5.2 Comparação de amostras oxidadas com perfis de temperatura diferentes.....	54
5.3 Comparação de amostras oxidadas com densidades diferentes	55
5.4 Cinética de ferroxidação a vapor em um forno contínuo.....	56
 5.5 Comparação da porosidade aberta em função da espessura da camada de óxido.....	 60
 6 CONCLUSÕES.....	 62
 7 LISTA DE REFERÊNCIAS.....	 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 1.....	36
Tabela 2 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 2.....	40
Tabela 3 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste3.....	44
Tabela 4 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 4.....	48
Tabela 5 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 5.....	51
Tabela 6 – Dureza superficial e do núcleo das amostras N°9 dos testes 2, 3 e 5.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio ferro – óxido em função da pressão parcial de água e pressão parcial de hidrogênio. (1, 4, 5).....	5
Figura 1A - Detalhe da figura 1 – A faixa escura mostra a região onde foram feitos os experimentos.....	6
Figura 2 - Esquema de modelos para: (a) crescimento de somente um núcleo de óxido A (b) crescimento de um núcleo do óxido B sobre o óxido A. (11)	9
Figura 3 - (a)Taxa de oxidação do ferro a 350°C e pressão parcial de oxigênio $pO_2 = 10^{-4}$ atm. (b)curva parabólica para oxidação do ferro entre 350 e 500°C e $pO_2 = 10^{-4}$ atm. (11).....	9
Figura 4 - (a)Taxas de oxidação do ferro a 400°C e pressões parciais de oxigênio entre $pO_2 = 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-7}$ atm (0,1 a 0,0005 torr). (b)curva parabólica da figura 4(a) obtida por integração numérica. (11)	10
Figura 5 - Sub-reticulado do oxigênio no sistema CFC para espessura da película de óxido variando de 4 a 20 Angstroms (22).....	13
Figura 6 (a) Pó reduzido (b) Pó atomizado (23).....	14
Figura 7 –Microestruturas de amostras sinterizadas a 1120°C produzidas com pós reduzido e atomizado com densidades de 7 g / cm^3 . (24).....	14
Figura 8 - % Porosidade aberta após 25 min de ferroxidação a vapor (2)	17

Figura 9 - Dureza (HV30) após 25 min de ferroxidação a vapor (2)..	17
Figura 10 - %Porosidade aberta após 100 min de ferroxidação a vapor (2)	17
Figura 11 - Dureza (HV30) após 100 min de ferroxidação a vapor (2).....	17
Figura 12 - %Porosidade aberta após 250 min de ferroxidação a vapor (2)	17
Figura 13 - Dureza (HV30) após 250 min de ferroxidação a vapor (2).....	17
Figura 14 - Tamanho médio dos poros em função da pressão de compactação para quatro tamanhos de partícula. (6).....	18
Figura 15 - Tamanho médio dos poros em função da % de porosidade. Amostras compactadas a 300, 400, 500 e 600 Mpa. Tamanhos de partícula: menor que 65(1), 65 – 90(2), 90 – 125(3) e maior que 125 μm (4). (6).....	19
Figura 16 – Esboço da seção transversal de uma amostra compactada. (25)	20
Figura 17 – Dureza das amostras após ferroxidação. Amostras compactadas a 300, 400, 500 e 600 Mpa. Tamanhos de partícula: menor que 65 (1), 65 – 90 (2), 90 – 125 (3) e maior que 125 μm (4). (6).....	21
Figura 18 - Espessura da camada em função da temperatura para dois níveis de densidade. (5).....	21
Figura 19 - Espessura da camada em função do tempo para dois níveis de temperatura. (5).....	22
Figura 20 - Ganho em peso em função da densidade para dois níveis de temperatura. (5).....	22

Figura 21 - Ganho em peso em função da temperatura para dois níveis de densidade. (5).....	22
Figura 22 - Profundidade de penetração do óxido (5).....	24
Figura 23 – Forno contínuo de oxidação a vapor.....	26
Figura 24 – Posicionamento das amostras presas no varal de amostras em relação ao forno de oxidação a vapor.....	28
Figura 25 – Vista superior do forno de oxidação a vapor carregado com peças de produção e o varal de amostras. Início, meio e fim do processo...	29
Figura 26 – Perfil de temperatura de peças ferroxidadas a 570°C.....	30
Figura 27 A – Micrografia mostrando a camada de óxido composta por hematita e magnetita.....	32
Figura 27 B – Amostra após ferroxidação a vapor mostrando a região do núcleo.....	33
Figura 28 – Cruzamento das linhas indicando os locais de ensaios de dureza HV30 para levantar o perfil de dureza superfície – núcleo.	34
Figura 29 - Perfil do ganho em massa em função do tempo de oxidação, teste 1.....	35
Figura 30 - Perfil da $(\text{massa final} - \text{massa inicial})^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 1.....	36
Figura 31 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 1.....	37

Figura 32 - Raios X, Superfícies das amostras Nº 2 e 9, teste 1. M – magnetita, H – hematita e Fe– ferro.....	38
Figura 33 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação, teste 2.....	39
Figura 34 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 2.....	39
Figura 35 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 2.....	41
Figura 36 - Raios X, amostra Nº 9, núcleo, teste 2. M – magnetita e Fe- ferro.	42
Figura 37 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 3.....	43
Figura 38 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, média dos valores do teste 3.....	43
Figura 39 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 3.....	45
Figura 40 - Raios X, amostras Nº2 e 9, teste 3. M – magnetita, H – hematita e Fe– ferro.	46
Figura 41 - Perfil do ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.....	47
Figura 42 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.....	47
Figura 43 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 4.....	49

Figura 44 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 5.....	50
Figura 45 - Perfil da % $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 5.....	50
Figura 46 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 5.....	52
Figura 47 - Raios X, Superfície da amostra N°2, teste 5. M – magnetita, H – hematita e Fe– ferro.....	52
Figura 48– Comparação entre carregamentos na % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 1 versus teste 2.....	53
Figura 49– Comparação entre os Perfis de temperatura na %ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3, e 5.....	54
Figura 50 – Comparação entre as curvas de ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 3 versus teste 4.....	55
Figura 51 – Comparação entre as curvas $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, testes 1, 2, 3, 4 e 5.....	56
Figura 52 – Comparação entre curvas de crescimento da camada de óxido na superfície externa em função do tempo de oxidação a vapor , testes 1, 2, 3, 4 e 5.....	57
Figura 53 - $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3 e 5.	59
Figura 54 - Espessura da camada de óxido e % de porosidade aberta em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3 e 5.....	60

Figura 55 - Espessura da camada de óxido e % de porosidade em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.....

LISTA DE SÍMBOLOS

M – Metal

$O_2(g)$ - Molécula do gás oxigênio

MO – óxido

$H_2O(g)$ – Molécula da água no estado gasoso

H_2 – Molécula do gás hidrogênio

ΔG^0 – Variação de energia livre padrão

R – Constante universal dos gases

T – Temperatura absoluta

K – Constante de equilíbrio da reação química

a_{MO} – Atividade do óxido

a_M – Atividade do metal

p_{O_2} – Pressão parcial de oxigênio

p_{H_2O} – Pressão parcial de vapor

p_{H_2} – Pressão parcial de hidrogênio

Fe – Ferro

FeO – Wustita

Fe_3O_4 – Magnetita

Fe_2O_3 – Hematita

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetivou estudar a cinética de oxidação do ferro sinterizado com vapor de água na faixa de temperatura de 490 a 570°C em um forno contínuo industrial. O processo de oxidação do ferro com vapor de água também é conhecido como ferroxidação a vapor.

A razão deste trabalho deve-se a uma melhor compreensão do processo de ferroxidação a vapor de peças de ferro sinterizadas em uma instalação industrial.

Utilizaram-se amostras com densidades entre 6,51 a 6,78 g/cm³. Nestas amostras todos os poros estão interconectados formando uma rede de poros comunicantes, de forma que um fluxo gasoso pode passar através de toda sua seção. Expondo-as a um fluxo de vapor de água, uma camada de óxido de ferro se forma nas paredes da rede de poros comunicantes, bem como sobre a superfície externa das amostras. A camada de óxido obtida desta forma é muito aderente e menos propensa a defeitos, como trincas e bolhas, do que as camadas de óxidos formadas ao ar (1).

Os principais benefícios trazidos pelo processo de ferroxidação a vapor são (1, 2):

- Aumento da dureza e densidade das peças.
- Aumento da resistência à compressão.
- Aumento da resistência à corrosão.
- Melhoria da resistência ao desgaste, escoriação e ao “fretting” adesivo.
- Selamento da porosidade aberta, dando estanqueidade à peça.
- Redução da rugosidade inicial.

De maneira geral, como desvantagem da ferroxidação a vapor pode-se citar o decréscimo da resistência ao impacto e ductilidade.

O forno contínuo utilizado no processo de ferroxidação a vapor possui uma câmara contínua onde o fluxo de vapor se movimenta em contra corrente ao fluxo das peças. O equipamento usado neste trabalho será descrito no capítulo 3.

A vazão de vapor é uma das variáveis que podem ser controladas no processo e indica a quantidade de vapor que entra no forno (m^3 / h). A vazão de vapor não foi objetivo de estudo deste trabalho, porém, Segundo Molinari e Straffeline (3), a vazão de vapor afeta somente a composição e densificação da camada de óxido, que reflete, por sua vez, na resistência ao desgaste.

As outras variáveis que podem ser controladas no processo de ferroxidação a vapor no forno industrial utilizado são: velocidade das peças, perfil de temperatura e carregamento do forno, sendo as duas últimas discutidas neste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Oxidação dos metais puros

2.2 Aspectos termodinâmicos gerais

A reação total genérica para a reação química de oxidação de um metal M ao óxido MO pode ser escrita da seguinte maneira:



A variação de energia livre padrão (ΔG^0) para a reação (eq.1 e 2) e a constante de equilíbrio (K) estão relacionadas pela expressão :

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad \text{onde,} \quad (\text{eq.3})$$

$$K = a_{MO} / a_M (pO_2)^{1/2} \quad \text{para agente oxidante oxigênio ou}$$

$$K = a_{MO} / a_M (pH_2O/pH_2) \quad \text{para agente oxidante água (vapor)}$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta. Sendo, a_{MO} e a_M as atividades do óxido e do metal respectivamente, e pO_2 é a pressão de oxigênio em condições de equilíbrio. Supondo que o óxido e o metal sejam puros, as atividades raoultianas de ambos serão unitárias e a variação de energia livre padrão será:

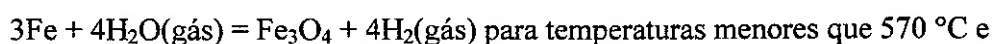
$$\Delta G^0 = - RT \ln (pO_2)^{1/2} \quad (\text{eq.4})$$

Se o agente oxidante for vapor de água então,

$$\Delta G^0 = - RT \ln (pH_2O/pH_2) \quad (\text{eq.5})$$

A pressão de oxigênio em equilíbrio (p_{O_2}) ou a pressão parcial p_{H_2O}/p_{H_2} em equilíbrio também é chamada de potencial de oxigênio e , de acordo com o equilíbrio químico, a oxidação de um metal será termodinamicamente possível se o potencial de oxigênio for menor que a pressão de oxigênio da atmosfera, a que este metal está sujeito.

No caso da oxidação do ferro com vapor de água as reações de oxidação são:



Portanto, para o processo de ferroxidação a vapor ser termodinamicamente possível, a p_{H_2O}/p_{H_2} da atmosfera deve ser maior que p_{H_2O}/p_{H_2} de equilíbrio ferro - óxido.

A p_{H_2O}/p_{H_2} de equilíbrio ferro - óxido é obtido diretamente através do diagrama de fases, que pode ser construído através da equação 5.

2.2.1 Diagrama de fase

A figura 1 mostra o diagrama de fase referente a p_{H_2O}/p_{H_2} de equilíbrio Ferro - óxido (1, 4, 5). O diagrama é válido somente para ferro puro, porém permite uma boa aproximação para aços ligados que não contêm elementos passivadores como cromo e alumínio.

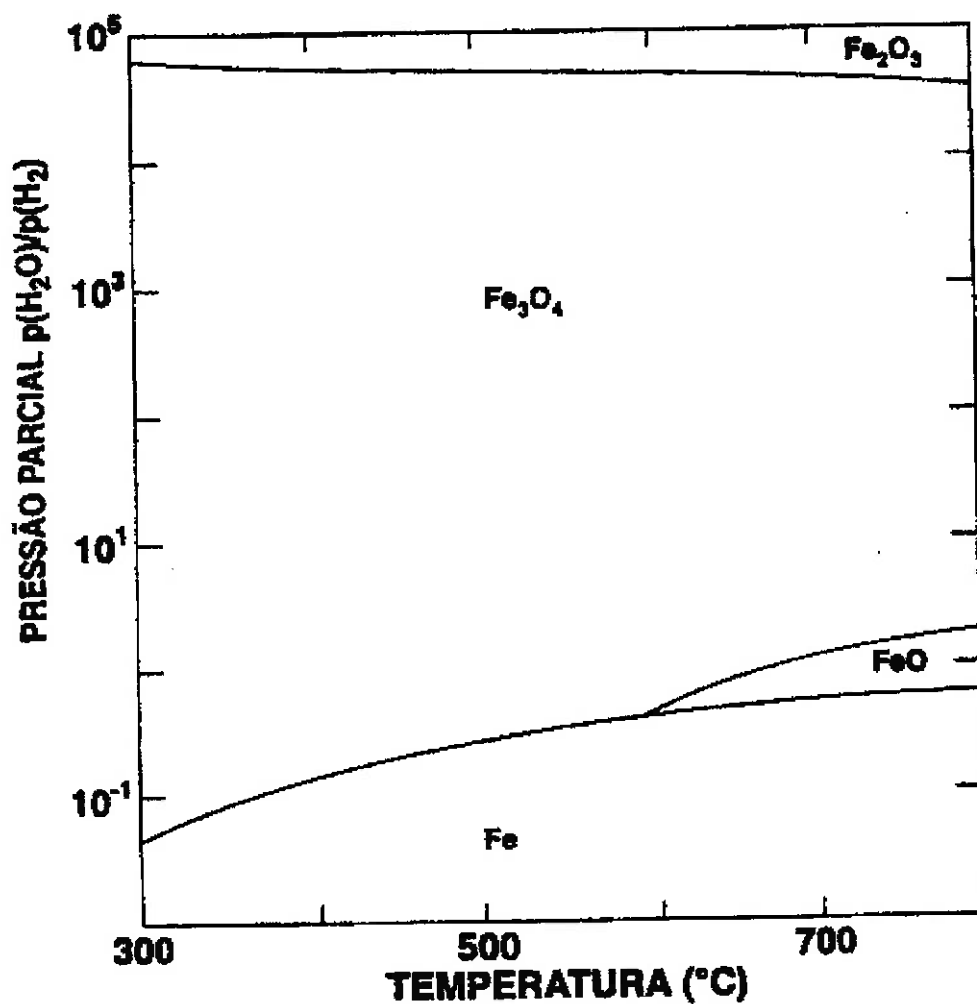


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio ferro – óxido em função da pressão parcial de água e pressão parcial de hidrogênio.(1, 4, 5)

2.2.2 Pressão parcial p_{H_2O}/p_{H_2} em equilíbrio ferro – óxido

A uma temperatura de 540°C a p_{H_2O}/p_{H_2} de equilíbrio Fe / Fe₃O₄ pode variar de aproximadamente 0,35 a $6 \cdot 10^4$.

2.2.3 Pressão parcial p_{H_2O}/p_{H_2} da atmosfera

De Mello et. al (6) apontou a relação da pressão parcial de água e pressão parcial de hidrogênio da atmosfera em uma temperatura de processo de 540°C como $p_{H_2O}/p_{H_2} = 1$. A faixa escura na figura abaixo mostra a zona onde foram feitos os experimentos.

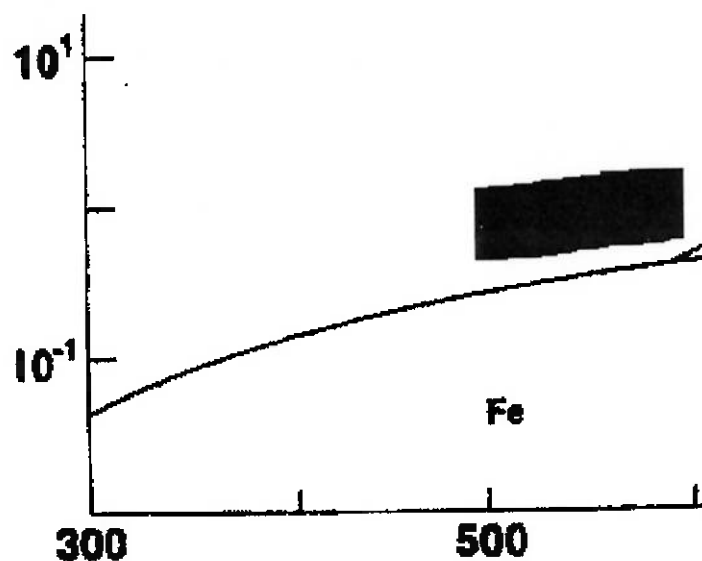


Figura 1A - Detalhe da figura 1 – A faixa escura mostra a região onde foram feitos os experimentos.

2.3 Principais fenômenos e etapas durante a reação de oxidação

A interação entre um metal e um gás pode dar origem a um ou mais dos seguintes fenômenos: Adsorção de oxigênio, dissolução de oxigênio, nucleação e crescimento do óxido.

A adsorção pode ser física e ou química.

A adsorção física é precursora da adsorção química. As moléculas do gás ficam ligadas à superfície por forças de Van der Waals. A adsorção física pode ocorrer para todas as combinações gás superfície em temperaturas muito baixas e ou em pressões muito altas. Uma camada se forma quando a relação p/p° for maior que 0,001, onde p é a pressão do gás e p° a pressão de saturação do vapor para uma dada temperatura (7).

Na adsorção química ocorre a dissociação do oxigênio e pelo menos a ionização parcial, envolvendo transferências de elétrons.

Após a adsorção os óxidos são formados por nucleação e crescimento (7, 8, 9, 10, 11). Os primeiros núcleos crescem rapidamente na direção lateral e muito lentamente na direção normal as superfícies (11). Isto determina a formação de uma película fina de óxido. Esta película, formada do encontro de núcleos em crescimento, possui uma estrutura de defeitos, em particular contornos de grãos (11, 12, 13, 14, 15).

Se a película de óxido que separa o metal do gás oxidante permanecer contínua a reação só poderá continuar se cátions ou ânions ou elétrons forem transportados através da película (16, 17). Então os mecanismos de controle da reação de oxidação poderão ser o transporte de massa ou de carga através da camada de óxido, o transporte de massa ou de carga através de uma das interfaces ou o processo associado com a adsorção química do oxigênio no óxido (7, 13, 14).

Existem vários mecanismos onde o transporte de íons por difusão pode ocorrer: Difusão através do reticulado, contornos de grão, discordâncias e outros caminhos de fácil difusão. O coeficiente de difusão em contornos de grão dos óxidos é da ordem de $10^2 - 10^5$ vezes maior do que no reticulado (13). O tamanho de grão do óxido é determinado pela pressão e temperatura de oxidação e microestrutura inicial (14).

Para temperaturas maiores que 400°C e pressão atmosférica a camada de óxido pode chegar a dezenas de milhares de Angstroms. À medida que as distâncias de difusão aumentam com o aumento da espessura da camada de óxido a velocidade da reação diminui com o tempo. Sobre algumas condições a reação pode ser aproximadamente descrita por uma equação com taxa de crescimento parabólica (11, 13, 14, 16).

A teoria mais conhecida de crescimento da camada de óxido seguindo uma equação parabólica em temperaturas elevadas foi desenvolvida por Wagner, baseada na idéia, onde, o transporte de massa acontece somente pela difusão dos íons através de uma camada contínua de óxido (7, 13, 14).

Alguns trabalhos sobre a ferroxidação a vapor entre temperaturas de 525 a 570°C (2, 3, 6, 18) relatam a constituição de uma dupla camada de óxido composta por magnetita e hematita após tratamento. O tópico abaixo tem a finalidade de esclarecer em que condições e em que etapa do processo ocorre a formação da hematita.

2.3.1 Nucleação e crescimento de uma dupla camada de óxidos de ferro

Howe, McEnaney e Scott (11) descrevem um modelo cinético para nucleação e crescimento de uma dupla camada de óxidos de ferro entre 350 e 500°C. A uma pressão parcial de oxigênio de 10^{-4} atm, ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^4$, 500°C) ocorre a nucleação de magnetita, Fe_3O_4 , que cresce lateralmente rapidamente (taxa de crescimento linear) até que a superfície seja coberta totalmente. Em seguida ocorre a nucleação e crescimento da hematita, $\alpha-Fe_2O_3$, sobre a magnetita até que toda superfície seja coberta. A hematita é mais densa e protetiva que a magnetita reduzindo a velocidade da reação (11, 19). A cinética de oxidação foi interpretada em duas etapas com taxas de crescimento parabólica (figura 2), onde, a taxa de crescimento para magnetita é muito maior que a taxa de crescimento para hematita. Reduzindo a pressão de oxigênio para 10^{-8} atm, ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^2$, 500°C) somente magnetita é formada (11).

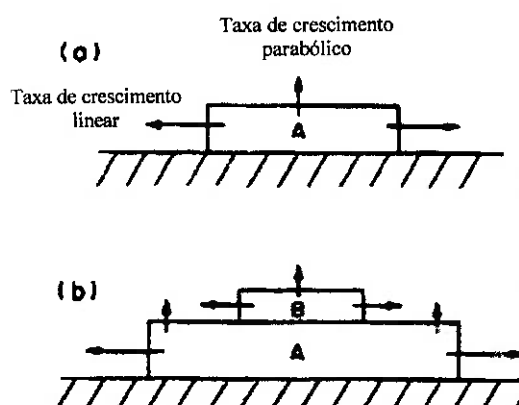


Figura 2 - Esquema de modelos para:

(a) crescimento de somente um núcleo de óxido A

(b) crescimento de um núcleo do óxido B sobre o óxido A. (11)

A figura 3 mostra as curvas de oxidação parabólica para o ferro a uma pressão parcial de oxigênio de 10^{-4} atm, ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^5$, 350°C). É possível verificar exatamente o ponto onde ocorre a mudança de mecanismo na cinética de crescimento da camada de óxido devido à nucleação e crescimento da hematita sobre a magnetita (mudança de inclinação da reta figura 3 (b)). Observa-se que quanto maior a temperatura mais rápida ocorre à nucleação da hematita (mudança de inclinação da reta) e que nos intervalos de temperatura utilizados este fenômeno ocorreu entre aproximadamente 10 minutos ($T = 500^\circ\text{C}$) e 30 minutos ($T = 350^\circ\text{C}$) de processo (11).

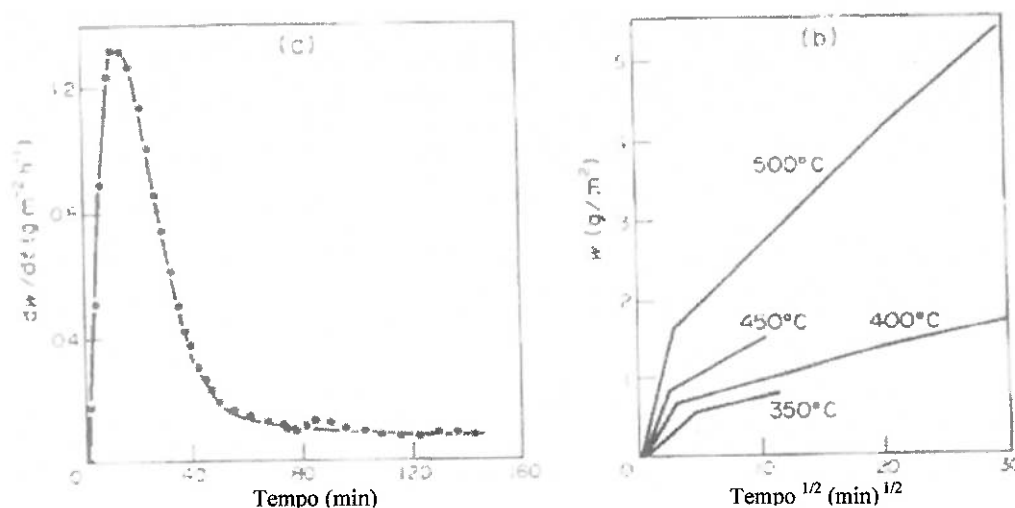


Figura 3

(a) Taxa de oxidação do ferro a 350°C e pressão parcial de oxigênio $p_{O_2} = 10^{-4}$ atm.
(b) curva parabólica para oxidação do ferro entre 350 e 500°C e $p_{O_2} = 10^{-4}$ atm. (11)

A figura 4 mostra curvas de oxidação para o ferro para pressões parciais de oxigênio de 10^{-4} atm a $5 \cdot 10^{-7}$ atm, ($p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^5$ a 10^3 , 400°C) Para a pressão de 10^{-6} atm, $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^4$, a nucleação da hematita acontece após 3,5 h e o crescimento lateral até a formação de uma camada contínua após 4,6 h. Para a pressão de $5 \cdot 10^{-7}$ atm, $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^3$ não ocorre a formação de hematita. Porém, para um tempo de oxidação de 400 min a quantidade de óxido formado a uma pressão de oxigênio de 10^{-6} atm é aproximadamente o dobro comparado à pressão de $5 \cdot 10^{-7}$ atm (11).

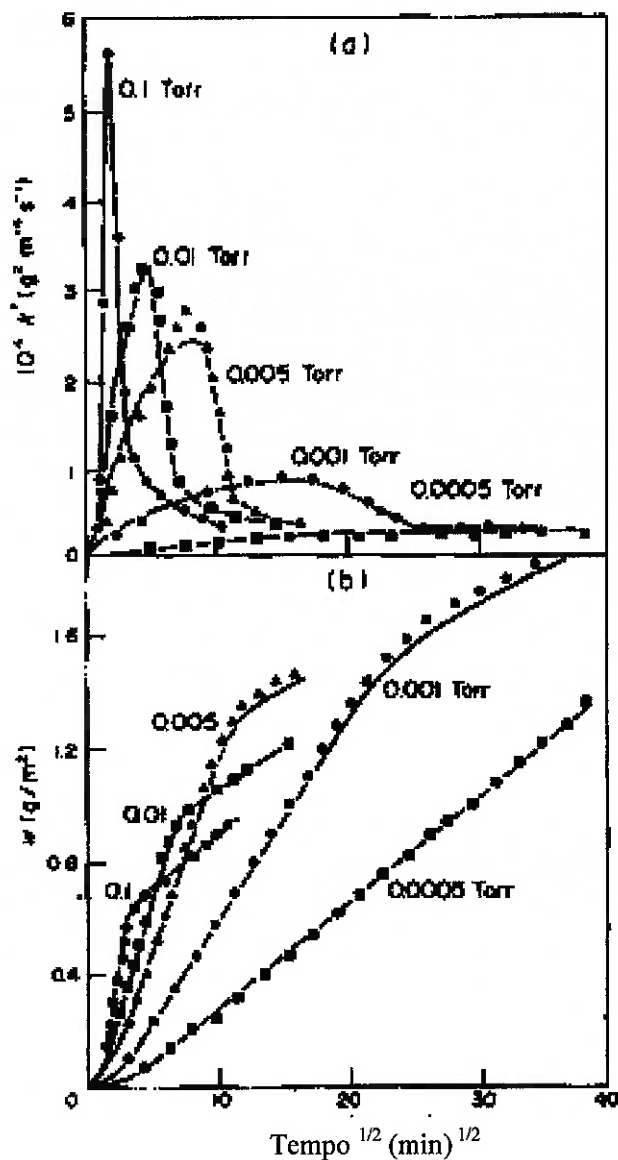


Figura 4 - (a) Taxas de oxidação do ferro a 400°C e pressões parciais de oxigênio entre $p_{O_2} = 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-7}$ atm (0,1 a 0,0005 torr).

(b) curva parabólica da figura 4(a) obtida por integração numérica. (11)

A relação de pressão parcial p_{H_2O}/p_{H_2} dentro do forno de oxidação a vapor nas condições de temperatura estudada pode variar entre 1 a 100 (2, 6) portanto não é possível ocorrer formação de hematita dentro da câmara de tratamento a vapor.

Gladkova, Gusev e Sovetova (20) investigaram o efeito das condições de resfriamento após tratamento de ferro oxidação a vapor na estrutura da camada de óxido. Quando a peça é resfriada ao ar a partir de temperaturas entre 450 e 550°C a magnetita é

oxidada formando uma fina camada de α -Fe₂O₃ na superfície externa. Caso a peça seja resfriada até 250°C dentro do forno sob atmosfera de vapor d'água a magnetita não é oxidada, no entanto, γ -Fe₂O₃ pode se formar no caso de o tempo de exposição ao ar em temperaturas da ordem de 250°C sejam longos o suficiente para ocorrer à oxidação (20).

É possível ter uma idéia do tempo necessário para ocorrer à formação de hematita quando as peças, após ferroxidação, são resfriadas ao ar em temperaturas acima de 450°C. É visto através da figura 3 (11) que será necessário pelo menos 10 minutos de exposição a uma atmosfera com pressão parcial de oxigênio = 10^{-4} atm neste intervalo de temperatura (450 a 500°C) para formar hematita. No caso de exposição ao ar onde a pressão parcial de oxigênio é aproximadamente três ordens de grandeza maior (10^{-1} atm), a nucleação e o crescimento da hematita sobre a magnetita deverá ocorrer em tempos de exposição menores que 10 minutos.

2.3.2 Ferroxidação a vapor do ferro sinterizado na superfície e nos poros internos

É possível que se estabeleça um gradiente de p_{H_2O}/p_{H_2} em relação à superfície e o núcleo da peça durante o processo de oxidação. À medida que a camada de óxido ganha espessura, a dificuldade de penetração de vapor nos poros internos aumenta, de maneira que, quanto mais afastados da superfície, maior a dificuldade de penetração do vapor e conseqüente saída do hidrogênio. Supondo uma condição limite, onde ocorreria o selamento dos poros na superfície a pressão parcial p_{H_2O}/p_{H_2} nos poros internos seria igual p_{H_2O}/p_{H_2} de equilíbrio ferro - magnetita.

2.3.3 Processos secundários

Durante o crescimento da camada de óxido alguns fenômenos e processos secundários podem acontecer. Dependendo do mecanismo de crescimento, cavidades e poros podem se desenvolver afetando a cinética de crescimento da camada de óxido.

Graham e Hussey (14) descrevem um mecanismo de formação de poros durante oxidação do ferro recozido devido à precipitação de lacunas de cátions que chegam na interface metal / óxido, e isto, pode causar uma separação do óxido do metal impedindo o transporte de cátions de ferro, causando assim, uma desaceleração da reação.

As tensões durante a oxidação podem causar trincas (13, 15). No caso de a ocorrência se tornar mais freqüente, a camada perde sua capacidade protetora e em alguns casos o mecanismo de controle passa a ser a difusão através de uma camada bem fina, de espessura aproximadamente constante próximo ao metal (taxa de crescimento parabólica) ou por reações químicas na interface (taxa de crescimento linear) (11, 13).

2.4 Estrutura cristalina dos óxidos de ferro

Como já vimos, dependendo da pressão parcial de oxigênio e temperatura de oxidação, podemos obter três tipos de óxidos. A hematita, magnetita e wustita têm os íons O^{2-} com diâmetro igual a 1,40 Å, cátions Fe^{2+} com o diâmetro igual a 0,75 Å e Fe^{3+} igual a 0,60 Å (21). Essa diferença de tamanho faz com que os íons O^{2-} ocupem os vértices e os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupem os interstícios do reticulado cristalino (21, 22).

O reticulado cúbico de face centrada possui interstícios octaédricos (maiores), igual ao número de vértices, e os interstícios tetraédricos (menores), iguais a duas vezes o número de vértices (21, 22).

Mitchell (23) mostra na figura 5 o parâmetro do sub-reticulado cristalino CFC para três tipos de óxido em crescimento.

O transporte de massa nos três tipos de óxidos é feito principalmente através da movimentação de cátions (difusão intersticial). Portanto um óxido com parâmetro de

reticulado maior e quantidade maior de vazios intersticiais e lacunas favorecem o transporte de massa. Os óxidos onde os cátions possuem maior mobilidade são respectivamente wustita, magnetita, γ - Fe_2O_3 e α - Fe_2O_3 .

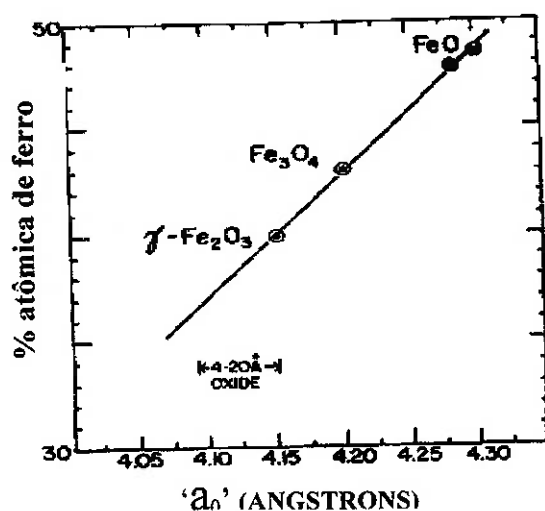


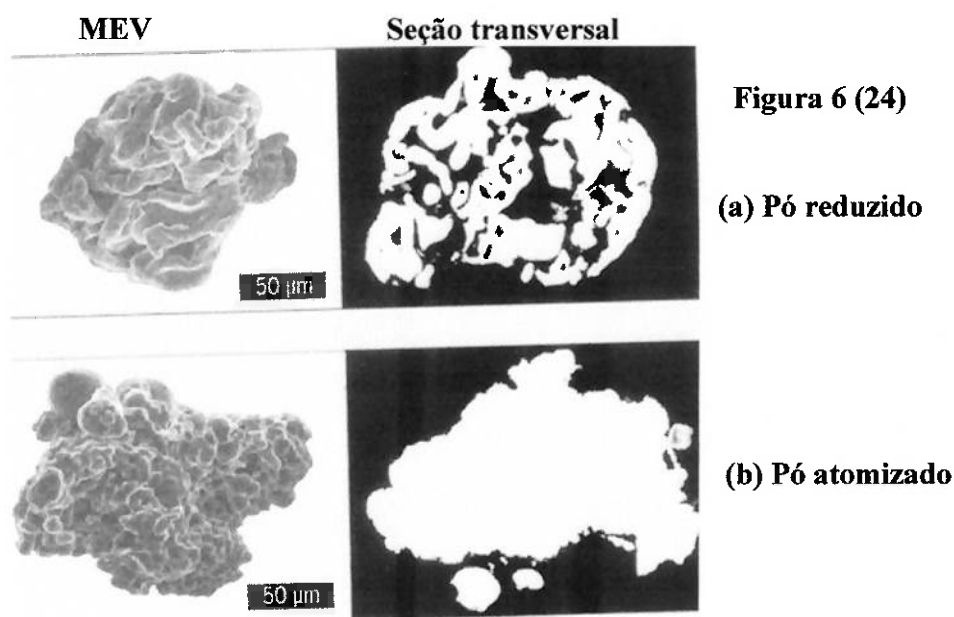
Figura 5 - Sub-reticulado do oxigênio no sistema CFC para espessura da película de óxido variando de 4 a 20 Angstroms (23).

2.5 Ferroxidação a vapor

A velocidade de oxidação no início do processo, medido em % ganho em peso, é bastante alto, em 10%, aproximadamente, do tempo do ciclo, mais de 50% do ganho de peso total é adquirido (2).

Razavizadeh e Davies (2) examinaram a influência de dois tipos de pós, atomizado e reduzido, para faixas de densidades de 6,0, 6,4 e 6,8 g / cm³ ferroxidadas a vapor nas faixas de temperatura de 450, 525 e 600°C. O progresso do processo de oxidação foi estudado através de medidas de dureza e ganho em peso.

O pó reduzido é poroso e portanto tem maior superfície específica que o pó atomizado conforme mostra a figura 6.



A figura 7 mostra as microestruturas de amostras compactadas na mesma condição de pressão, porém, com pós reduzido e atomizado e depois sinterizadas. Nota-se que a microestrutura feita com pó reduzido apresenta maior quantidade de poros comparada à microestrutura feita com pó atomizado, porém o diâmetro médio dos poros é menor.

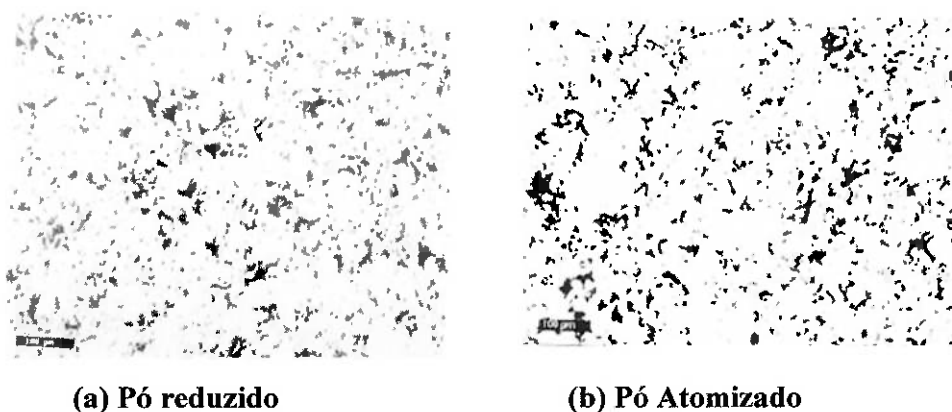


Figura 7 –Microestruturas de amostras sinterizadas a 1120°C produzidas com pós reduzido e atomizado com densidades de 7 g / cm³. (25)

A seguir são feitos alguns comentários sobre os resultados apresentados no trabalho de Razavizadeh e Davies (2). Nas figuras de 8 a 13 (2) as curvas com linha tracejada sinalizadas pela letra B são referentes às amostras feitas com pó reduzido enquanto as curvas com linha cheia sinalizadas pela letra A são referentes a amostras feitas com pó atomizado.

As figuras 8, 10 e 12 mostram os resultados da % da porosidade aberta em função da densidade para tempos crescentes de ferroxidação a vapor. A % da porosidade aberta é função da quantidade de poros interconectados aos poros da superfície. O método para determiná-la está descrito no capítulo 3, p. 34. O círculo representa amostras ferroxidadas a 450°C, o triângulo 525°C e o quadrado 600°C. A porosidade aberta após a ferroxidação a vapor diminui rapidamente com aumento da temperatura. As amostras com densidades mais altas apresentaram menor % de porosidade aberta após ferroxidação em todos os casos, exceto nas amostras ferroxidadas a 600°C, onde, para tempos de processo acima de 100 min observa-se o selamento dos poros, ou seja, % de porosidade aberta igual a zero. As amostras feitas com pó reduzido apresentaram menor % de porosidade aberta após ferroxidação do que as amostras feitas com pó atomizado. A figura 10 mostra uma redução acentuada da % de porosidade aberta com aumento de temperatura de 450 para 525°C.

As figuras 9, 11 e 13 mostram os resultados da dureza em função da temperatura de ferroxidação a vapor para tempos crescentes de processo. O círculo representa amostras com densidade 6,0 g / cm³, o triângulo 6,4 g / cm³ e o quadrado 6,8 g / cm³.

Após a ferroxidação a dureza aumenta, pois, a dureza do óxido formado (magnetita) é aproximadamente 10 vezes maior que a do ferro (50 HV) (6).

Amostras com densidades mais baixas apresentaram maior dureza, sendo a dureza máxima alcançada pouco mais de 140 HV para temperaturas de processo de 525 e 600°C.

As amostras com densidades 6,0 e 6,4 g / cm³ ferroxidadas a 600 °C a dureza praticamente se estabilizou com 25 min de processo.

As amostras de pó reduzido tiveram sua dureza estabilizada com 100 min de processo enquanto as amostras de pó atomizado ainda tiveram um incremento na dureza após 100 min de ferroxidação.

Na figura 13, a curva da amostra de pó reduzido (B) com densidade 6,4 (triângulo) apresenta dureza maior na amostra ferroxidada a 525°C do que na amostra ferroxidada a 600°C. Uma possível explicação para este fenômeno seria que a amostra ferroxidada a 525°C teria uma quantidade de óxido formado a uma profundidade proporcional a atingida pelo penetrador durante o ensaio de dureza HV30 maior do que a amostra ferroxidada a 600°C. As figuras 8 e 10 evidenciam este fenômeno.

Na figura 8 a % da porosidade aberta da amostra ferroxidada a 600°C praticamente chega a zero nos primeiros 25 minutos de processo indicando que a reação de oxidação está restrita à superfície da amostra, ou seja, ocorre o selamento da superfície impedindo a passagem de vapor para o interior da amostra cessando a formação de óxido nos poros sub - superficiais.

Enquanto que a amostra ferroxidada a 525°C ainda apresenta certa % de porosidade aberta após 100 minutos de processo (figura 10) indicando que a reação de oxidação está em andamento nos poros adjacentes à superfície.

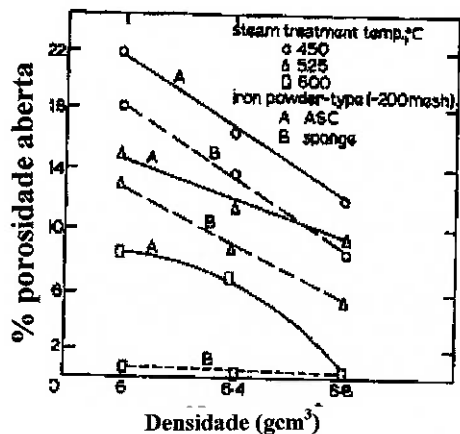


Figura 8 - % Porosidade aberta após 25 min de ferroidação a vapor (2)

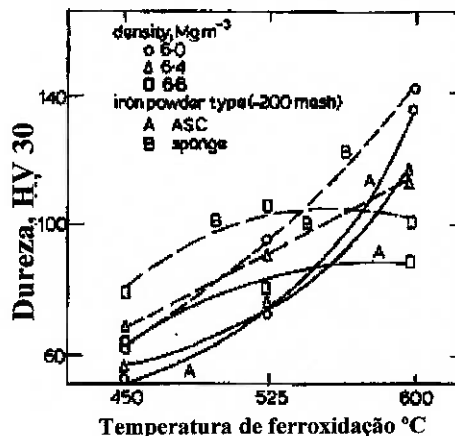


Figura 9 - Durezza (HV30) após 25 min de ferroidação a vapor (2)

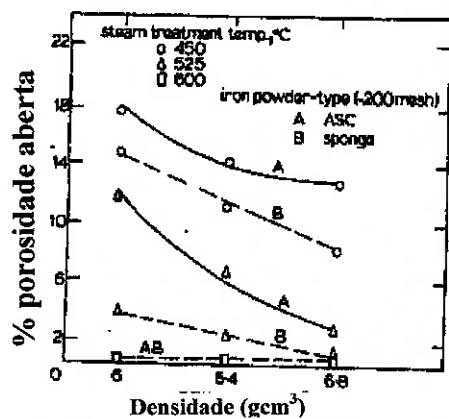


Figura 10 - % Porosidade aberta após 100 min de ferroidação a vapor (2)

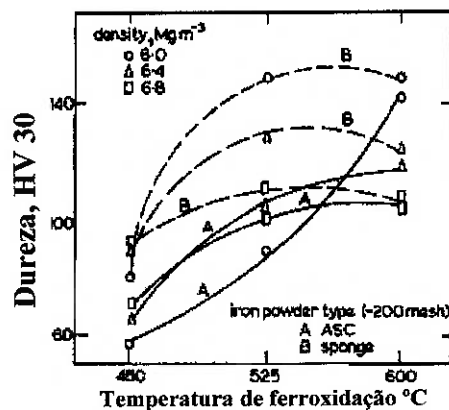


Figura 11 - Durezza (HV30) após 100 min de ferroidação a vapor (2)

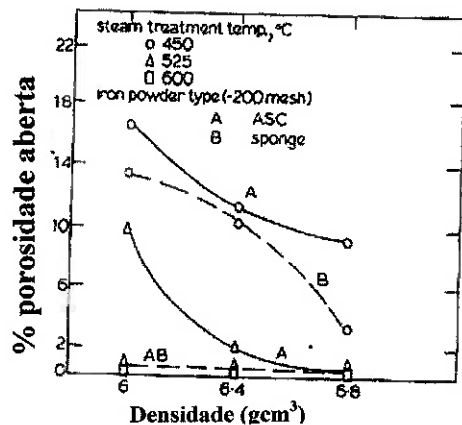


Figura 12 - % Porosidade aberta após 250 min de ferroidação a vapor (2)

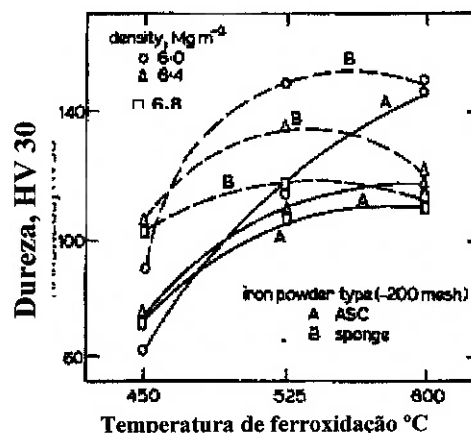


Figura 13 - Durezza (HV30) após 250 min de ferroidação a vapor (2)

Na figura 14, De Mello et. al (6) analisa a influência da pressão de compactação e tamanho de partícula sobre o tamanho médio dos poros após sinterização. Os números 1, 2, 3 e 4 são testes realizados com partículas de pó de ferro atomizado com tamanhos , respectivamente, de menor que 65, 65 – 90, 90 – 125 e maior que 125 μm .

As partículas grandes apresentaram maior tamanho médio dos poros, pois quanto maior as partículas maiores são os vazios intersticiais formados entre elas.

As amostras tiveram redução do tamanho médio dos poros com aumento da pressão de compactação.

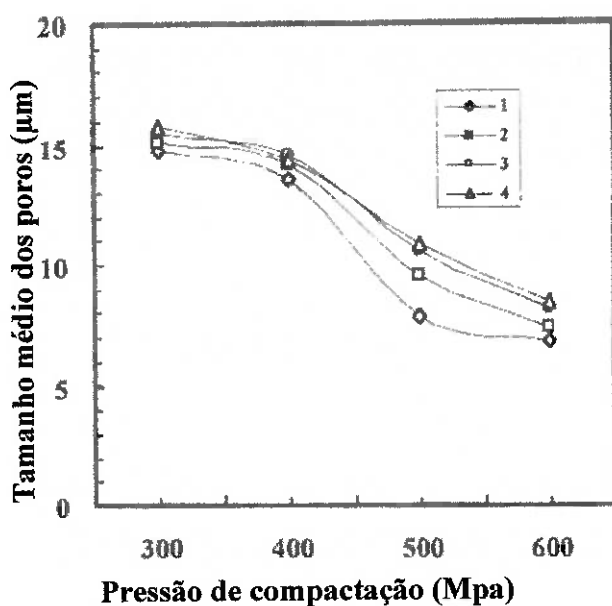


Figura 14 - Tamanho médio dos poros em função da pressão de compactação para quatro tamanhos de partícula. (6)

A figura 15 apresenta o tamanho médio dos poros em função da porosidade para quatro pressões de compactação e quatro tamanhos de partículas.

As partículas menores apresentaram um tamanho médio dos poros menor, porém uma % de porosidade maior.

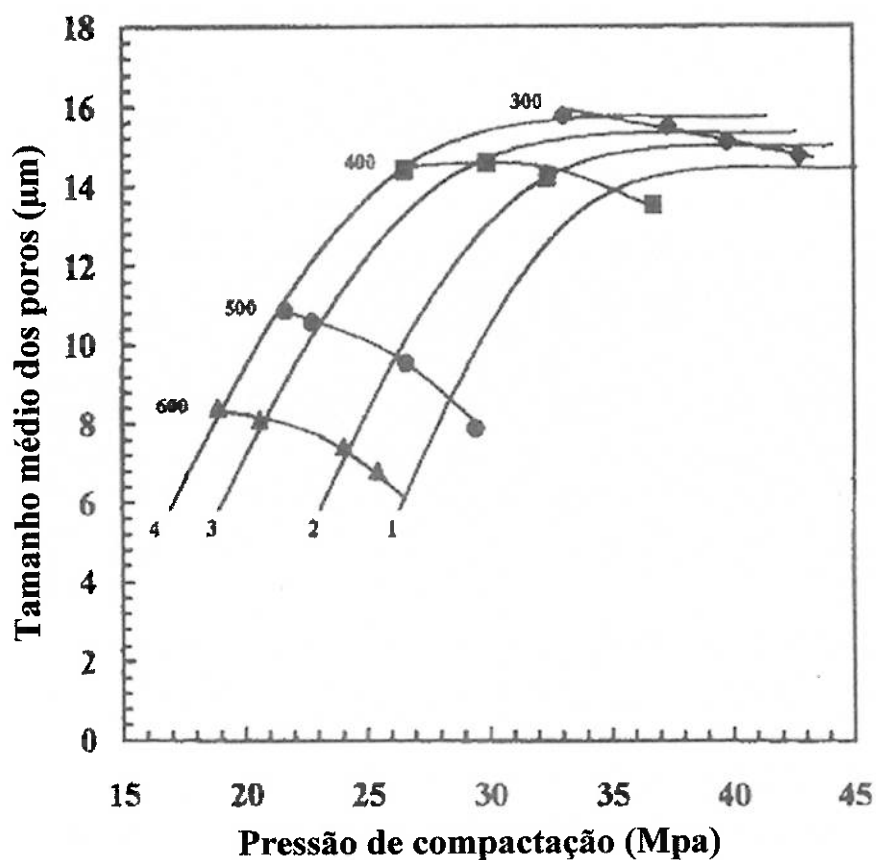


Figura 15 - Tamanho médio dos poros em função da % de porosidade. Amostras compactadas a 300, 400, 500 e 600 Mpa. Tamanhos de partícula: menor que 65(1), 65 – 90(2), 90 – 125(3) e maior que 125 µm(4). (6)

As amostras compactadas com tamanhos de partícula diferente apresentaram grande variação na % de porosidade e pequena variação no tamanho dos poros. Partículas menores apresentam maior superfície específica e portanto possuem maior superfície em contato antes de iniciar a compactação. A figura 16 mostra um esboço da seção transversal das partículas compactadas. As linhas das interfaces entre as partículas provêm uma idéia da superfície de contato entre as partículas. Durante a compactação uma parte da força de compactação é transformada em calor devido ao atrito entre as partículas do pó de ferro. Portanto, quanto menor o tamanho de partícula maior a

superfície específica, maior a área de contato, maior o atrito e maior a energia dissipada pelo atrito durante a compactação.

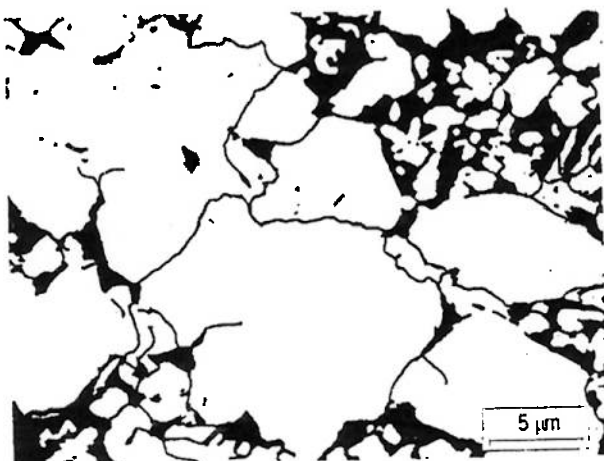


Figura 16 – Esboço da seção transversal de uma amostra compactada. (25)

Se compararmos a compactação de uma amostra com mesma massa e mesma pressão de compactação de partículas pequenas e grandes, a amostra compactada com partículas grandes terá uma altura menor, ou seja, maior densidade, pois, menor será a energia dissipada pelo atrito entre as partículas e, portanto, uma maior parcela de energia será destinada para deformação plástica das partículas (densificação maior).

A figura 17 mostra a dureza das amostras após a ferroxidação a vapor 540°C, 2 h. A amostra com maior dureza foi a do teste 1 compactada a 300 Mpa e que apresentou maior % de porosidade. A amostra com menor dureza foi a do teste 4 compactada a 300 Mpa. Apesar de ter maior % de porosidade que as outras amostras, exceto a do teste 1 - 400 Mpa, a densidade baixa teve um efeito maior na dureza baixa do que o efeito do aumento de dureza pela formação do óxido. As amostras feitas com tamanhos de partículas diferentes também possuem durezas diferentes após sinterização, pois o grau de sinterização é proporcional à superfície de contato entre as partículas e como as amostras feitas com partículas pequena têm maior superfície de contato o grau de sinterização será maior comparada as amostras feitas com partículas grandes.

As amostras dos testes 1, 2, 3 e 4 compactadas com 600 MPa tiveram dureza similar após ferroxidação, ou seja, o tamanho de partícula teve maior influência nas amostras compactadas com pressão menor (baixa densidade).

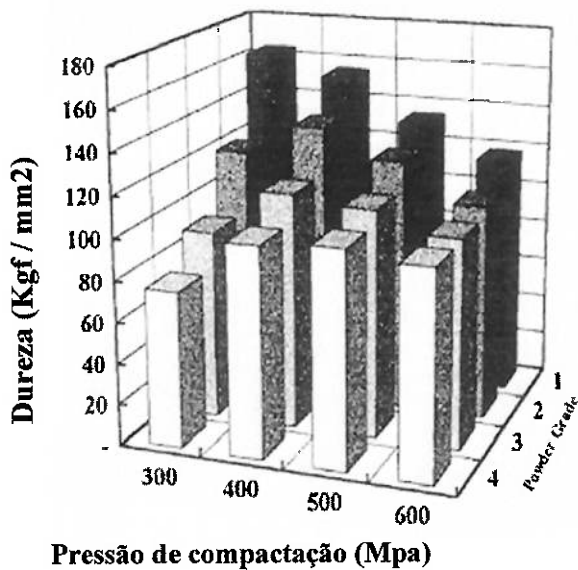


Figura 17 – Dureza das amostras após ferroidação. Amostras compactadas a 300, 400, 500 e 600 Mpa. Tamanhos de partícula: menor que 65 (1), 65 – 90 (2), 90 – 125 (3) e maior que 125 μm (4). (6)

P. Beiss (5) estudou o efeito da densidade sobre o ganho de massa e a profundidade de penetração do óxido. As próximas 5 figuras são resultados deste estudo.

A figura 18 mostra que abaixo de 570°C a espessura da camada aumenta pouco com o aumento de temperatura. Acima de 570°C “FeO” é formado e a cinética de crescimento da camada de óxido aumenta. A densidade da peça sinterizada mostrou não ter influência sobre a espessura da camada formada.

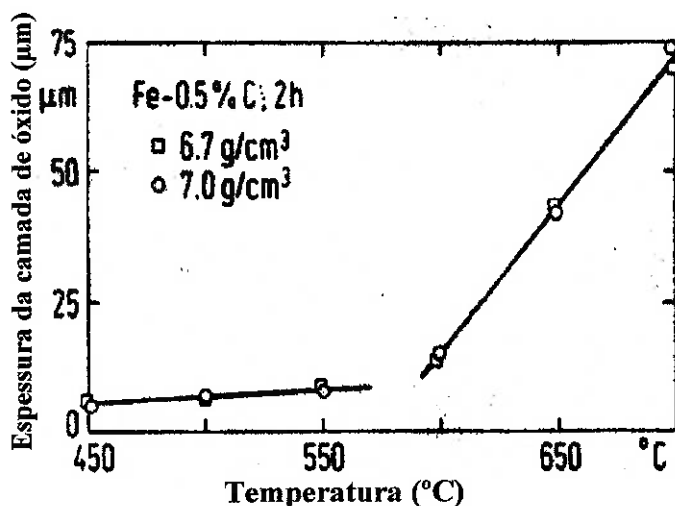


Figura 18 - Espessura da camada em função da temperatura para dois níveis de densidade. (5)

A figura 19 mostra que a temperatura teve maior influência que o tempo no crescimento da camada de óxido para os processos escolhidos.

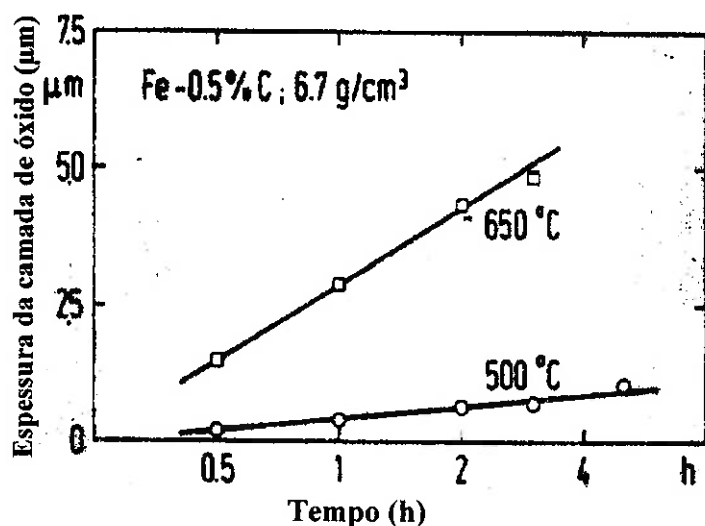


Figura 19 - Espessura da camada em função do tempo para dois níveis de temperatura. (5)

A figura 20 mostra que para a temperatura de 650°C, ocorreu uma menor quantidade de óxido formado no interior da peça devido ao selamento da porosidade na superfície. Peças com densidades mais altas selam mais rapidamente.

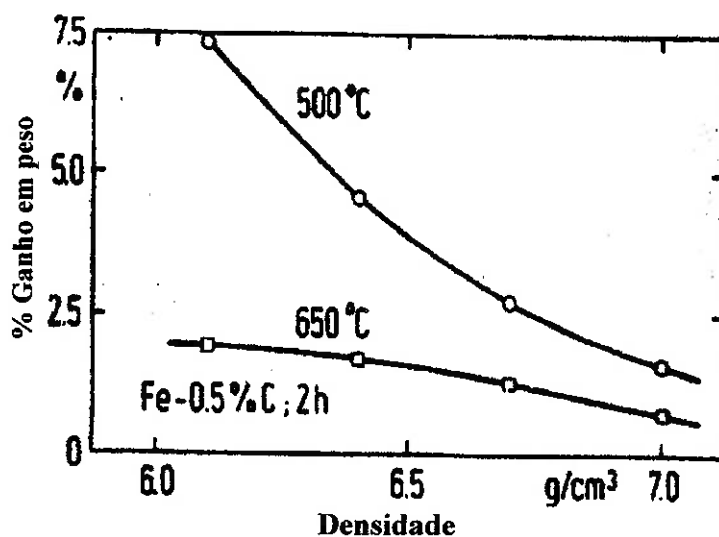


Figura 20 - Ganho em peso em função da densidade para dois níveis de temperatura. (5)

A figura 21 mostra que a maior quantidade de óxido formado (%ganho em peso) ocorreu para uma temperatura de aproximadamente 525°C para as duas faixas de

densidade, 6,7 e 7,0 g / cm³. A % ganho em peso é proporcional à profundidade de formação de óxido. Peças com densidade menor têm maior penetração de óxido.

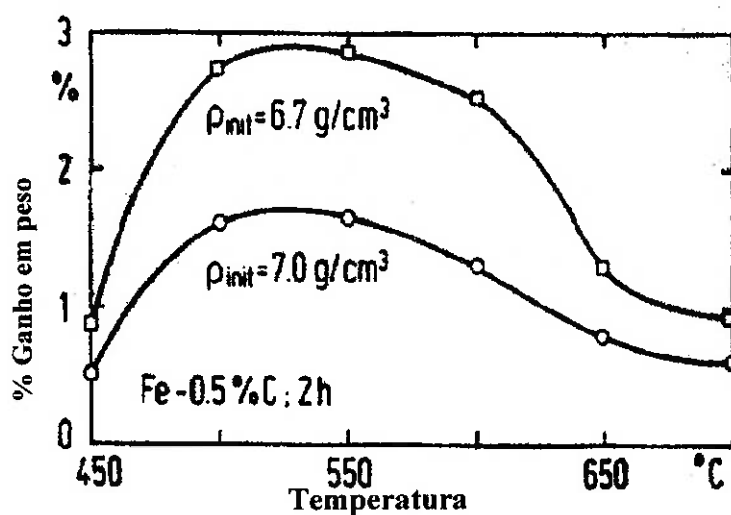


Figura 21 - Ganho em peso em função da temperatura para dois níveis de densidade. (5)

A figura 22 mostra a profundidade de penetração do óxido em amostras cilíndricas de diâmetro 42 e altura 41 mm compactadas com pó reduzido em três níveis de densidade. A profundidade de penetração foi definida como a distância a partir da superfície onde a dureza do material base (sem óxido) fosse alcançada. As amostras foram ferroxidadas em duas condições: 500°C, 2 h e 550°C, 2 h.

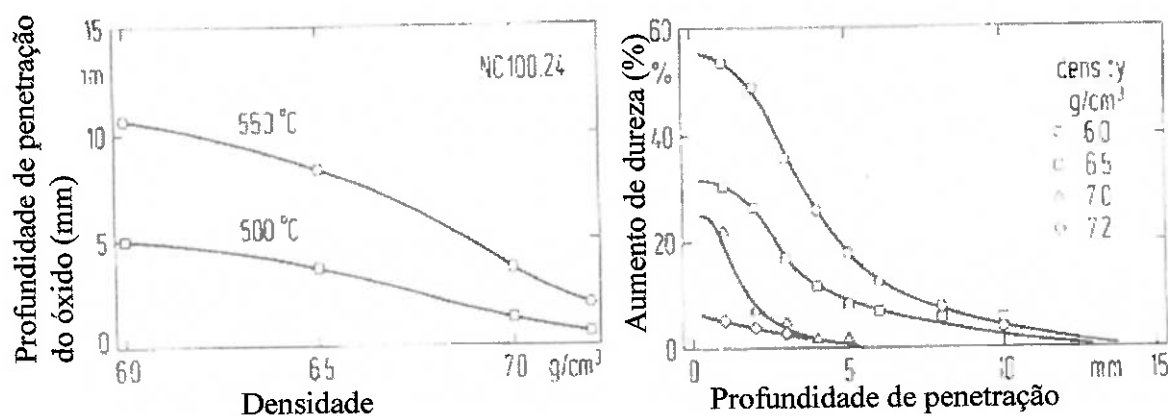


Figura 22 - Profundidade de penetração do óxido (5)

A figura 10 mostra que uma amostra compactada de pó reduzido com densidade $6,4 \text{ g / cm}^3$, após o processo de ferroxidação a vapor 525°C , 100 min obteve uma % de porosidade aberta de aproximadamente 2%. A figura 18 mostra que após ferroxidação a vapor 550°C , 2 h formou na superfície da amostra uma camada de espessura de aproximadamente $1\mu\text{m}$. A figura 22 mostra que para uma amostra de pó reduzido, $6,4 \text{ g / cm}^3$, ferroxidada a 550°C , 2 h houve formação de óxido até uma profundidade de aproximadamente 10 mm, entretanto, a partir de 3 mm de profundidade ocorreu uma queda brusca de dureza. Este fenômeno acontece devido à redução da vazão de vapor para o interior da peça como consequência do crescimento da camada de óxido.

2.6 Objetivos deste trabalho

O objetivo deste trabalho é compreender, dentro dos limites estudados, o efeito da temperatura, densidade e condições de carregamento na cinética global no processo de ferroxidação a vapor em forno contínuo numa instalação industrial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

Foram utilizadas amostras de ferro sinterizado. As etapas para obtenção das amostras são: mistura, compactação e sinterização.

3.1.1 Mistura

As matérias primas utilizadas foram 99,25% pó de ferro atomizado mais 0,75% Estearato de Zinco como lubrificante.

Características do pó de ferro

composição química : C – 0,017%; S – 0,02%; O – 0,12%; Fe - rest.

Distribuição granulométrica (%):

Tamanho da partícula	Maior 250 μm	177 a 250 μm	150 a 177 μm	63 a 150 μm	45 a 63 μm	Menor 45 μm
Pó de ferro (%)	0,17	14	10	56	15	4,83

Compressibilidade do pó de ferro mais lubrificante a 500 Mpa : 6,75 g/cm³

Densidade aparente da mistura : 2,71 g / cm³

Escoamento da mistura: 34 segundos

3.1.2 Compactação

Geometria das amostras

Cilíndrica com diâmetro de 23,8 mm e altura de 8 mm.

Densidade a verde

Foram compactadas 80 amostras com densidade a verde variando de 6,52 a 6,54 g / cm³ (amostras tipo 1) e 16 amostras com densidade a verde variando de 6,78 a 6,79 g / cm³ (amostras tipo 2). Foram efetuadas 5 medições de densidade para amostra tipo 1 e

3 medições para amostra tipo 2. As amostras utilizadas para as medições foram retiradas do início, do meio e do final conforme seqüência de compactação.

3.1.3 Sinterização

As amostras foram sinterizadas em um forno contínuo sob atmosfera 95%N₂ e 5%H₂. A temperatura de sinterização utilizada foi 1120°C durante um tempo de 20 minutos.

A densidade das amostras após sinterização variaram entre 6,51 a 6,53 g / cm³ (amostras tipo 1) e 6,76 a 6,78 g / cm³ (amostras tipo 2). O critério de medição utilizado foi o mesmo utilizado para medir as peças compactadas.

As amostras tiveram uma variação de mais ou menos 0,3% em relação ao peso médio.

Após o processo de ferroidação a vapor verificou-se através da metalografia que todos os poros das seções analisadas foram oxidados.

3.2 Equipamento

Foi utilizado um forno contínuo de oxidação a vapor d'água dividido em 6 zonas, conforme mostra a figura 23.

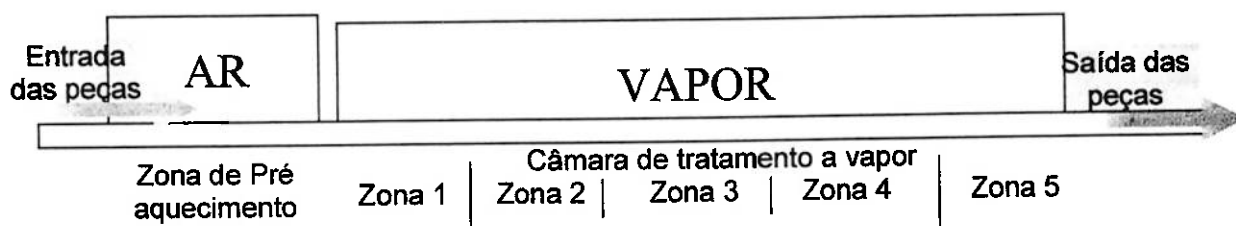


Figura 23 – Forno contínuo de oxidação a vapor

As peças sinterizadas são carregadas na esteira do forno. Elas passam primeiramente pela zona de pré-aquecimento. A temperatura desta zona foi fixada em 360°C para todas as experiências e a atmosfera em contato com as peças é o ar. Entre a

zona de pré-aquecimento e a câmara de tratamento a vapor existe uma região sem aquecimento onde ocorre à exaustão do vapor de água em excesso e o hidrogênio. A temperatura das peças cai até 180°C nesta região. Logo em seguida as peças entram na câmara de tratamento a vapor. Esta câmara é subdividida em 5 zonas de temperatura. O vapor entra no meio da zona 5 a uma temperatura de 160°C, e seu fluxo tem o sentido contrário do fluxo das peças. A vazão de vapor utilizada foi a mesma para todas as experiências. É possível alterar a temperatura de cada zona da câmara de tratamento a vapor até um limite, pois, a câmara é contínua, sem separações físicas entre as zonas.

3.2.1 Variáveis do forno de oxidação a vapor que podem ser controladas são:

Vazão de vapor: Controla a quantidade de vapor que entra no forno (m³ / h).

Velocidade das peças: Determina a velocidade com que as peças se deslocam dentro do forno (mm / min).

Carregamento: É a quantidade de peças por hora que entram no forno (e saem).

Temperatura das zonas ou perfil de temperatura: o forno é dividido em 6 Zonas térmicas. É possível regular a temperatura em cada uma delas (°C).

3.3 Técnica Experimental

O presente trabalho procurou estudar a evolução da oxidação nas peças a partir do momento em que elas entrassem no forno até o término do processo. A idéia era procurar saber o que acontece com a peça em cada zona da câmara de tratamento a vapor. Então surgiu a idéia de passar um arame através do forno carregado de peças, de maneira que quando a primeira peça começasse a sair do forno, o arame seria retirado rapidamente do forno. Ao final, o arame teria peças oxidadas representando cada etapa de oxidação desde o início do processo. Este arame carregado de peças é chamada de varal de amostras.

3.3.1 Varal de amostras

A varal de amostras foi feito usando um rolo de arame. O arame foi esticado ao lado do forno de oxidação a vapor. A primeira amostra foi presa ao arame na posição correspondente a entrada da câmara de tratamento a vapor (posição 0). Depois foram presas mais 9 amostras espaçadas igualmente entre si, de modo que, a última amostra ficou presa na posição correspondente a quase no meio da zona 5 (posição 9). O esquema é representado na figura 24.

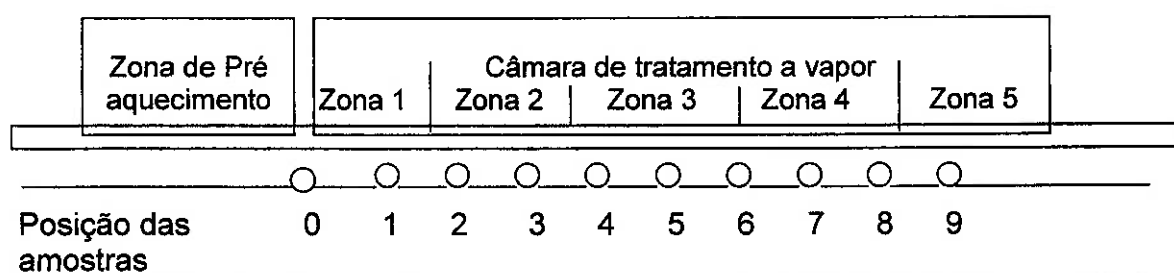


Figura 24 – Posicionamento das amostras presas no varal de amostras em relação ao forno de oxidação a vapor.

Foram feitos dois tipos de varal de amostras:

Varal A: Amostras com densidade média após sinterização de $6,52 \text{ g / cm}^3$

Varal B: Amostras com densidade média após sinterização de $6,77 \text{ g / cm}^3$

3.3.2 Método

As experiências foram feitas com o forno em condições de carregamento normal de produção. A extremidade do varal (próximo a amostra da posição 9) foi amarrada no meio da esteira na entrada do forno. O varal se deslocou com a mesma velocidade das peças de produção. A figura 25 mostra a vista superior do forno no início, meio e fim do processo de oxidação do varal.

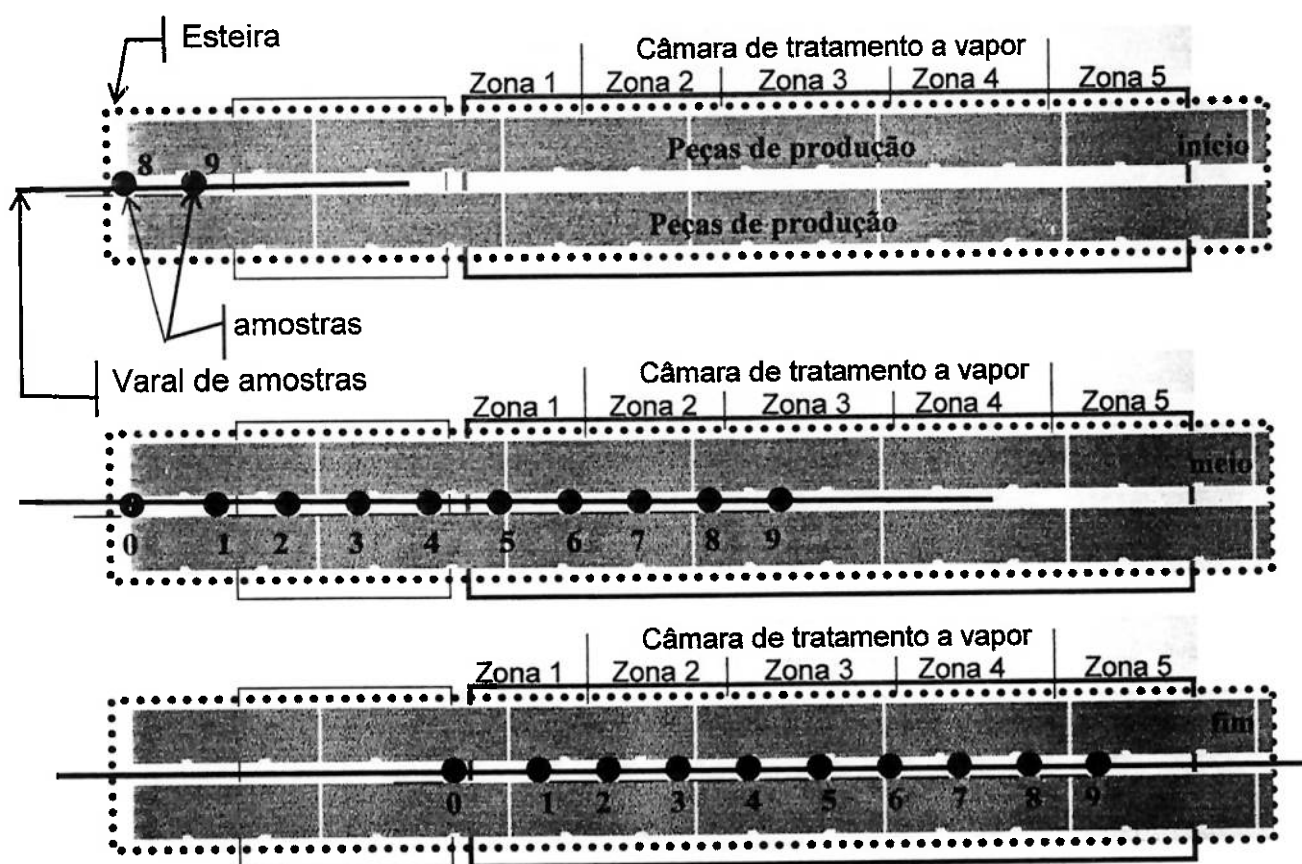


Figura 25 – Vista superior do forno de oxidação a vapor carregado com peças de produção e o varal de amostras. Início, meio e fim do processo.

A figura 25 inferior (fim do processo) mostra o instante em que a amostra na posição 9 está quase no meio da zona 5 e a amostra da posição zero ainda não entrou na câmara de tratamento a vapor. Neste instante o varal de amostras é retirado rapidamente

do forno. Uma pessoa puxa o arame para fora na saída do forno. A retirada do varal do forno leva em média 25 segundos.

O tempo de oxidação de cada amostra do varal é o tempo em que cada amostra permaneceu dentro da câmara de vapor e pode ser calculado através da distância percorrida de cada amostra dentro da câmara de tratamento a vapor vezes a velocidade da esteira. A amostra zero, no fim do processo, estava fora da câmara de tratamento a vapor, portanto, o tempo de oxidação dela é zero.

3.4 Perfil de temperatura

Foi utilizado termopar tipo K para levantar o perfil de temperatura do forno.

Foi feito um furo não passante na amostra e a ponta do termopar ficou ali alojada. A figura 26 mostra o perfil de temperatura do forno de oxidação a vapor. As temperaturas ajustadas para o processo eram: Zona de pré-aquecimento = 360°C, Zonas 1, 2, 3, 4 e 5 = 570°C. A velocidade e a vazão de vapor utilizada foi a mesma dos testes e o carregamento de 60 kgs / h. Os números de 0 a 9 sobre a curva do perfil de temperatura mostram os tempos e as temperaturas de cada amostra do varal após o término do processo (posição das amostras no momento que o varal é retirado do forno).

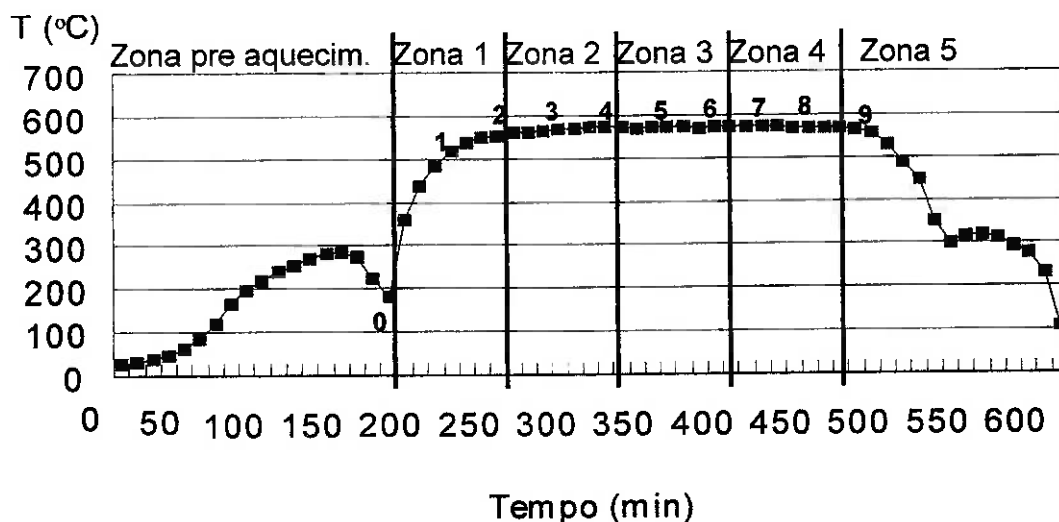


Figura 26 – Perfil de temperatura de peças ferroxidadas a 570°C.

3.5 Testes

Foram feitos cinco testes variando o varal de amostras, o perfil de temperatura e o carregamento do forno de oxidação a vapor. A tabela 3.1 mostra as condições dos testes.

Número do teste	Varal de amostras tipo*	Número de amostras por posição**	Perfil de temperatura (°C) Zonas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente	Carregamento (kgs / h)
1	A	1	525 (em todas as zonas)	40
2	A	1	525 (em todas as zonas)	60
3	A	4	570 (em todas as zonas)	60
4	B	1	570 (em todas as zonas)	60
5	A	1	490 530 570 570 570	60

*Varal A: Amostras com densidade média após sinterização de 6,52 g / cm³

*Varal B: Amostras com densidade média após sinterização de 6,77 g / cm³

** O número de amostras por posição é a quantidade de amostras presa no varal em cada uma das 10 posições do varal de amostras.

Os seguintes ensaios foram efetuados nas amostras dos varais:

3.6 Ganho em peso

Foi utilizada uma balança marca Ohaus modelo Voyager com precisão de 0,1mg.

% ganho em peso = (peso final – peso inicial) x 100 / peso inicial), onde:

O peso final é o peso da amostra após ter saído do forno de oxidação a vapor e o peso inicial é o peso da amostra sinterizada.

Em outras palavras, a % ganho em peso expressa a quantidade de óxido formado.

3.6.1 Apresentação dos resultados %ganho em peso em função do tempo de oxidação.

Cada ponto nas figuras do capítulo 4 representa 1 amostra do varal. A “Amostra N°” no eixo “X” significa a posição da amostra dentro do forno no momento em que o

processo de oxidação a vapor cessa. O tempo em minutos no eixo “X” significa o tempo de permanência de cada amostra na câmara de oxidação a vapor.

3.6.2 Apresentação dos resultados da massa final menos massa inicial ao quadrado em função do tempo de oxidação.

As curvas que puderem ser representadas por uma reta obedecem a uma lei parabólica. Será utilizada a função matemática R^2 para verificar a correlação dos pontos com a reta.

3.7 Metalografia

As amostras oxidadas sofreram um corte transversal à interface metal / óxido (corte A – A, figura 27B), foram embutidas a 180°C, lixadas e polidas com pasta de diamante (9, 6 e 3 μm , respectivamente).

As análises metalográficas foram realizadas em um microscópio óptico Nikon Epiphot 200 com aumento de 200, 500 e 1000 X, provido com uma escala graduada na lente para efetuar medições de espessura da camada de óxido. A espessura da camada registrada é a média aritmética de cinco medições feitas no diâmetro. As seguintes características foram observadas: espessura da camada de óxido na superfície, Análise qualitativa da quantidade de óxido formado no interior dos poros na região do núcleo, bem como a presença de hematita e magnetita. Através da análise de raios X associados à análise metalográfica determinou-se que a hematita é a fase com tonalidade mais clara.

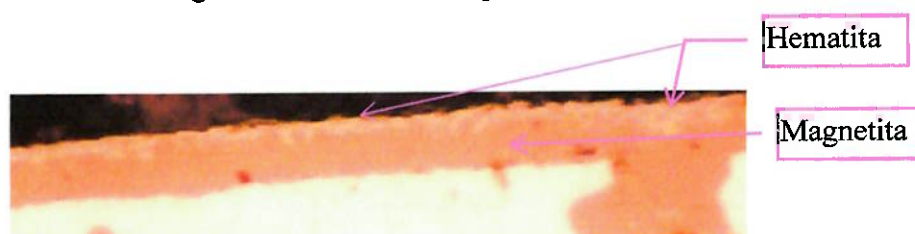


Figura 27 A – Micrografia mostrando a camada de óxido composta por hematita e magnetita.

A figura 27 B mostra a região do núcleo.

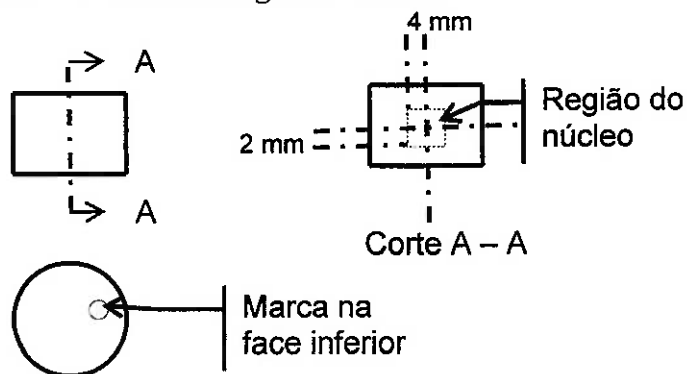


Figura 27 B – Amostra após ferroxidação a vapor mostrando a região do núcleo.

3.8 Dureza

Foi utilizado um durômetro Instron Wolpert Diatestor 751.

Foram efetuadas medições de dureza HB2,5/62,5 na face inferior (marca) e no núcleo das amostras (figura 26). A dureza registrada é a média aritmética de três medições.

3.8.1 Perfil de dureza

O perfil de dureza foi levantado através de medições de dureza HV 30 na região do corte A-A das amostras (a partir da face inferior em direção ao núcleo). Foram levantados quatro perfis de dureza por amostra, sendo 5 medições por perfil. A primeira na superfície e a última no núcleo, a 4 mm da face. Os locais de medições de dureza estão representados pelos cruzamentos das linhas na figura 28. O perfil de dureza registrado no tópico “resultados” é a média aritmética dos quatro perfis de dureza.

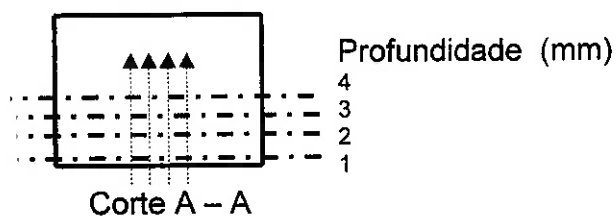


Figura 28 – Cruzamento das linhas indicando os locais de ensaios de dureza HV30 para levantar o perfil de dureza superfície – núcleo.

3.9 Difração de raios – X

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

3.10 % Porosidade aberta

O método utilizado para determinar a % porosidade aberta foi através da % de volume de óleo impregnado. A impregnação foi feita em uma câmara, onde primeiramente é feito vácuo, e depois, as amostras ficam imersas no óleo por 30 minutos.

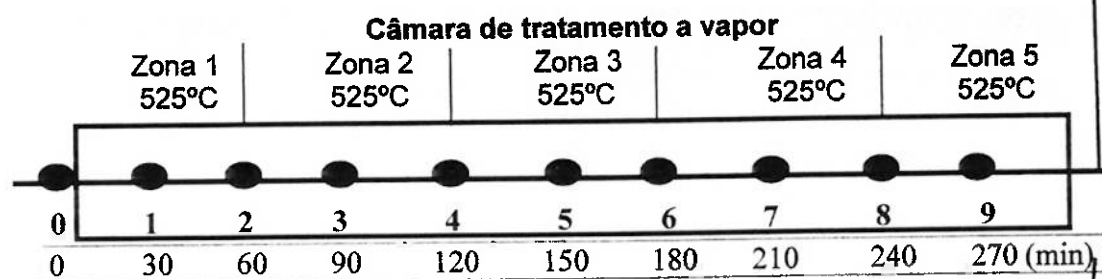
porosidade aberta = % volume de óleo (%OV)

$\%OV = (\text{peso impregnada} - \text{peso oxidada}) \times 100 / (\text{volume da amostra} \times \text{densidade do óleo})$

4 RESULTADOS

4.1 Teste 1 – densidade inicial $6,52 \text{ g/cm}^3$, temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 525°C e carregamento 40 kgs / h

Varal de amostras no momento que vai ser retirado do forno de oxidação. Os números de zero a nove indicam a posição de cada amostra



Tempo que cada amostra identificada pelo número permaneceu dentro da câmara de tratamento a vapor.

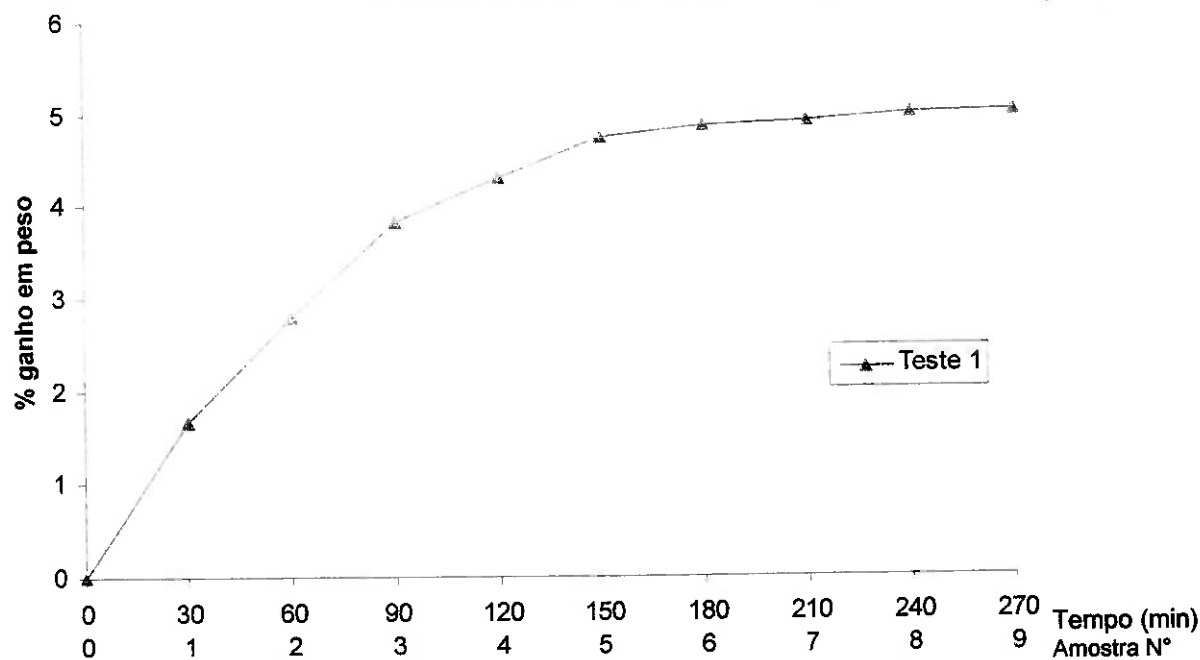


Figura 29 - Perfil do ganho em massa em função do tempo de oxidação, teste 1.

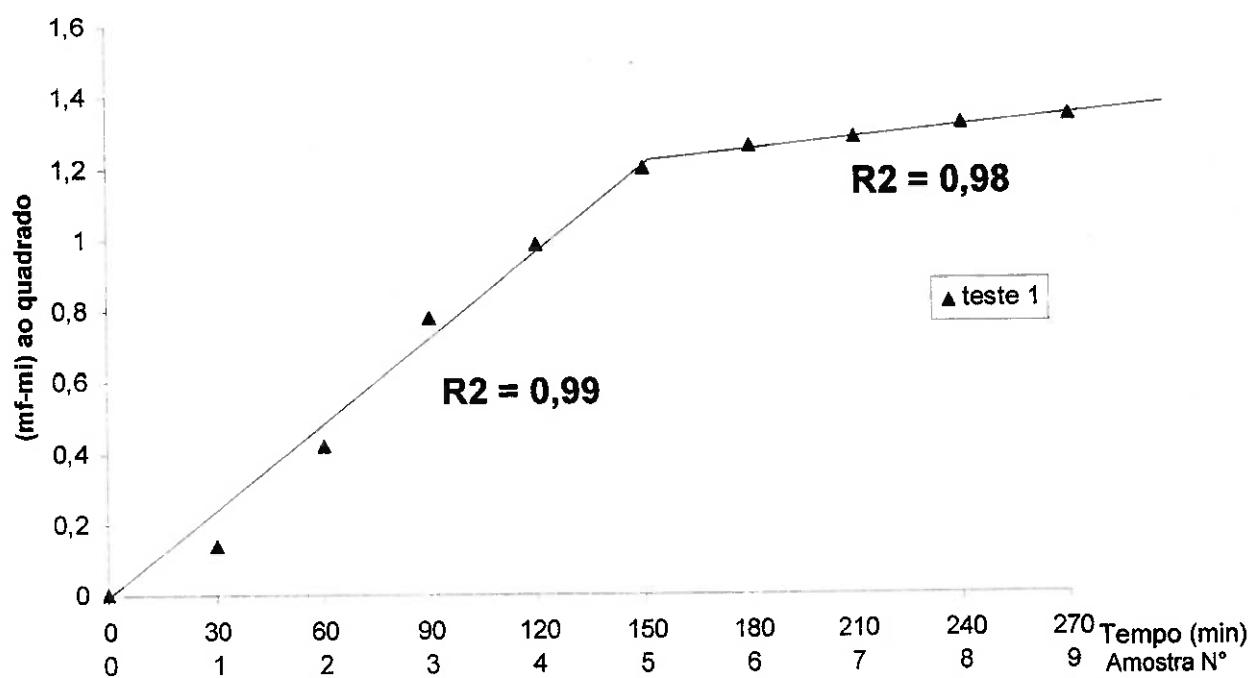


Figura 30 - Perfil da $(\text{massa final} - \text{massa inicial})^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 1.

Amostra N°	Dureza Superficial (HB2,5/62,5)	Dureza do núcleo (HB2,5/62,5)	Espessura da camada de óxido (μm)	Porosidade aberta
0	42	41	0	17,2
1	67	62	1	13
2	79	76	1,8	11,2
3	99	96	2,6	5,4
4	111	112	3,4	3,6
5	119	118	4,2	2
6	125	126	5	1,1
7	127	128	5,5	0,7
8	128	135	6	0
9	131	133	6,2	0

Tabela 1 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 1

4.1.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo)

Amostra da posição N° 9

Corte A-A – 130 – 133 – 133 – 137 – 134 HV30

4.1.2 Metalografia

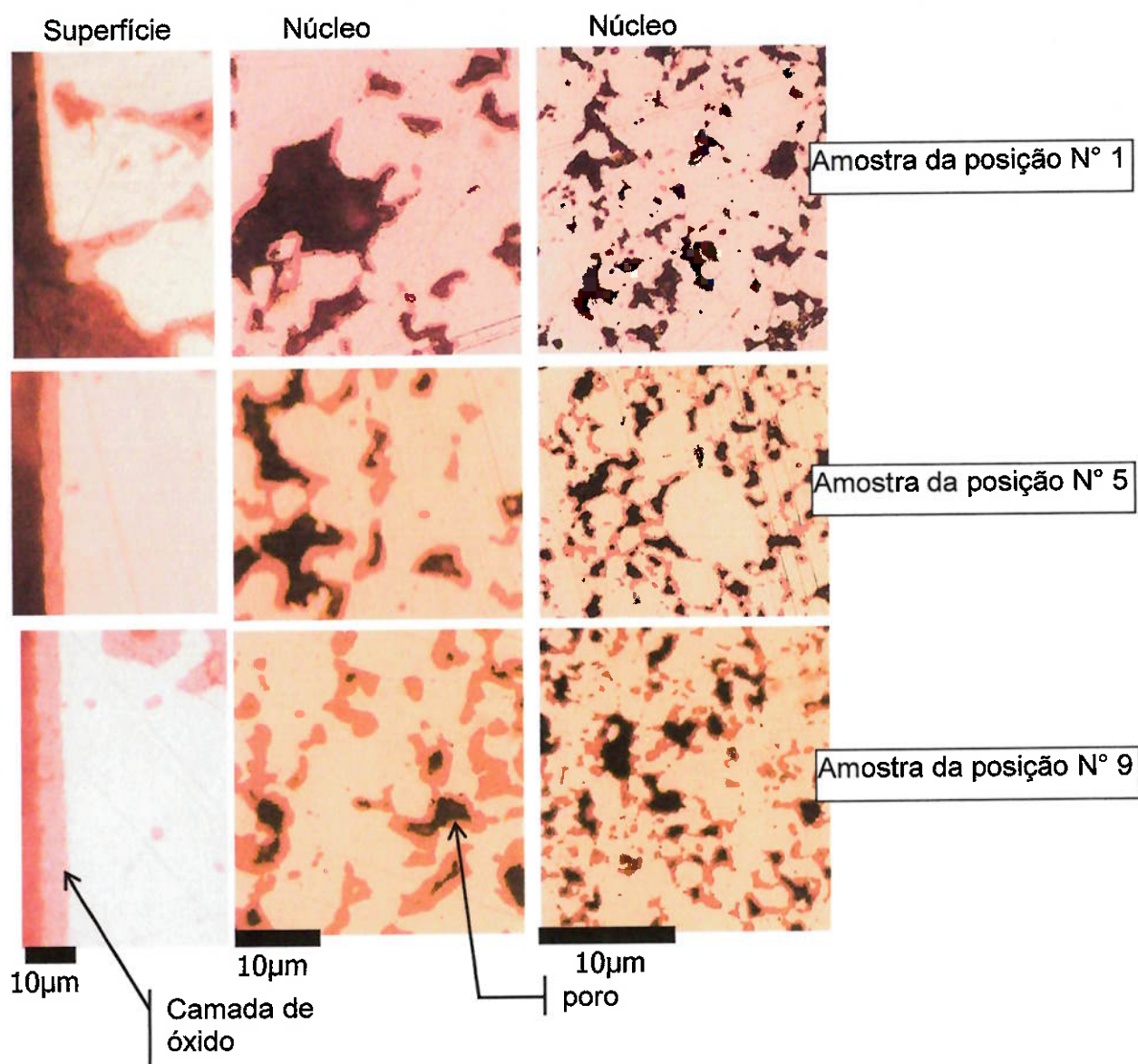


Figura 31 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 1.

A camada de óxido formada na superfície apresentou-se contínua.

Foi observada a presença de porosidade na camada de óxido, parte delas, preferencialmente localizadas próximas à interface metal – óxido. A formação da porosidade pode estar associada à precipitação de lacunas de cátions que migram em direção a interface metal – óxido.

Foi observada em algumas regiões da superfície externa a presença de hematita. Não foi observada hematita na região do núcleo.

Todos os poros analisados foram oxidados ou, no caso das amostras do início do processo, parcialmente. As observações descritas acima valem para todos os testes (de um a cinco).

4.1.3 Difração de raios – X

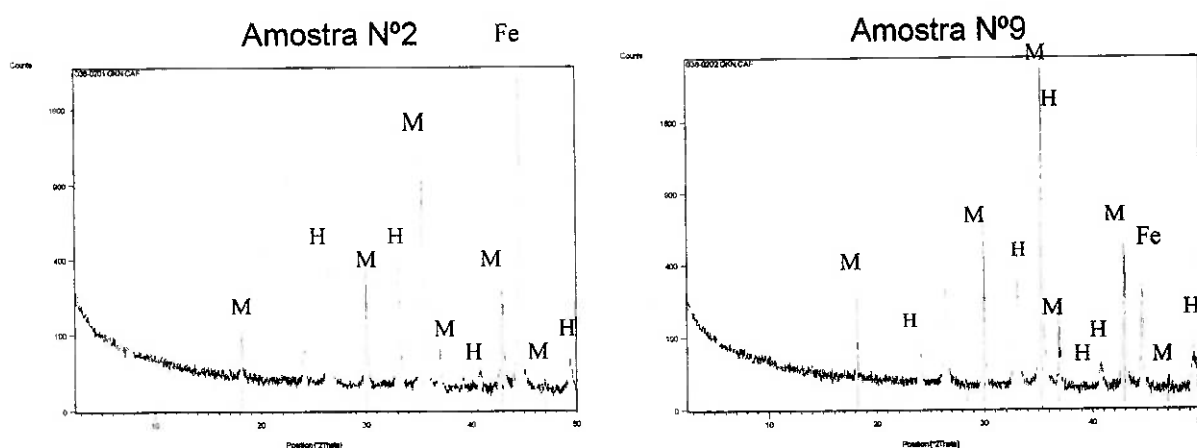


Figura 32 - Raios X, Superfícies das amostras N° 2 e 9, teste 1. M – magnetita, H – hematita e Fe – ferro.

Foi constatada a presença de magnetita e hematita na camada de óxido da superfície.

4.2 Teste 2 – densidade inicial $6,52 \text{ g/cm}^3$, temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 525°C e carregamento 60 kgs / h

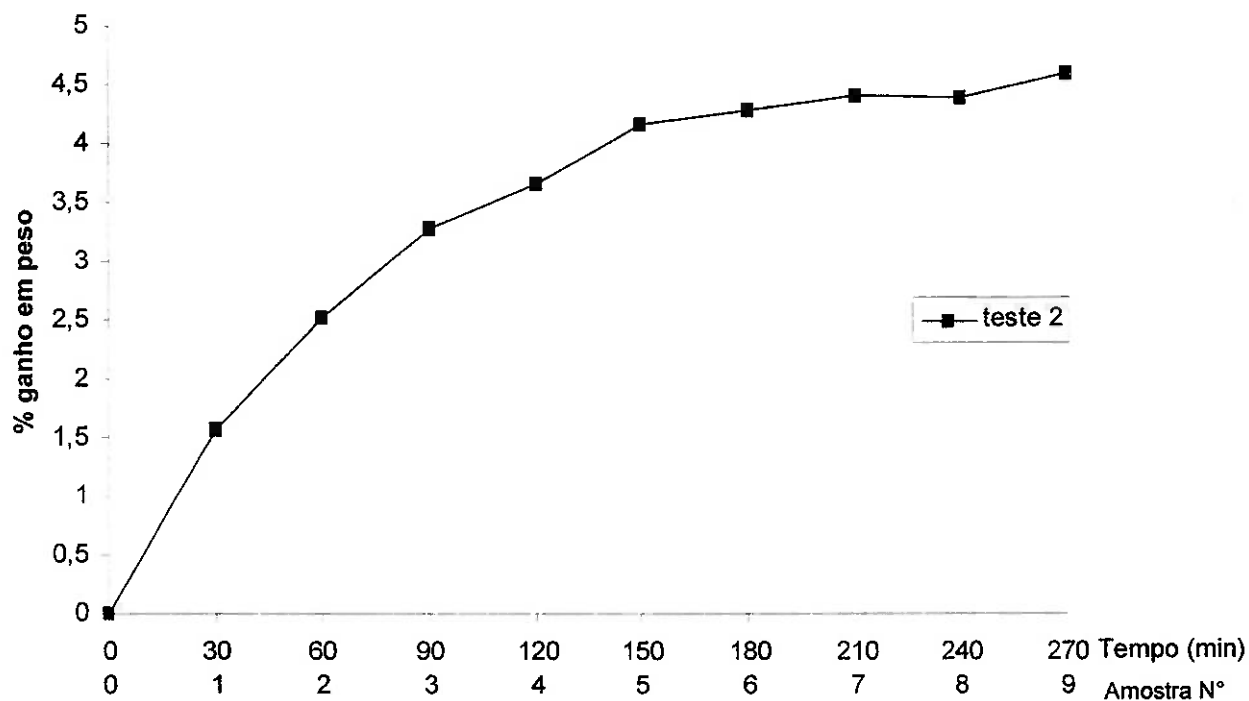


Figura 33 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação, teste 2.

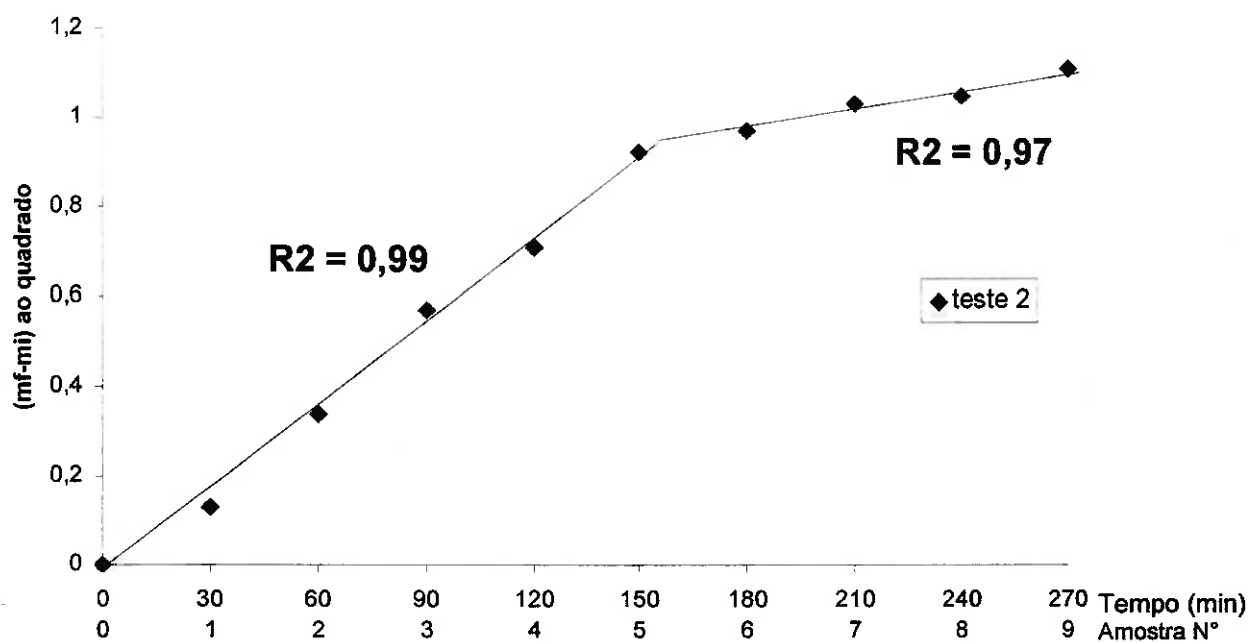


Figura 34 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 2.

Amostra Nº	Dureza superficial (HB2,5/62,5)	Dureza do núcleo (HB2,5/62,5)	Espessura da camada de óxido (μm)	Porosidade aberta
0	42	42	0	17
1	68	67	1	13,2
2	76	76	1,6	12
3	86	84	2,3	7,1
4	106	102	3,1	3,8
5	113	107	3,9	2,5
6	120	116	4,7	1,6
7	122	119	5,2	1,0
8	127	122	5,6	0,8
9	129	125	6	0

Tabela 2 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 2.

4.2.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo)

Amostra da posição Nº 9

Corte A-A – 131 – 124 – 125 – 121 – 122 HV30

4.2.2 Metalografia

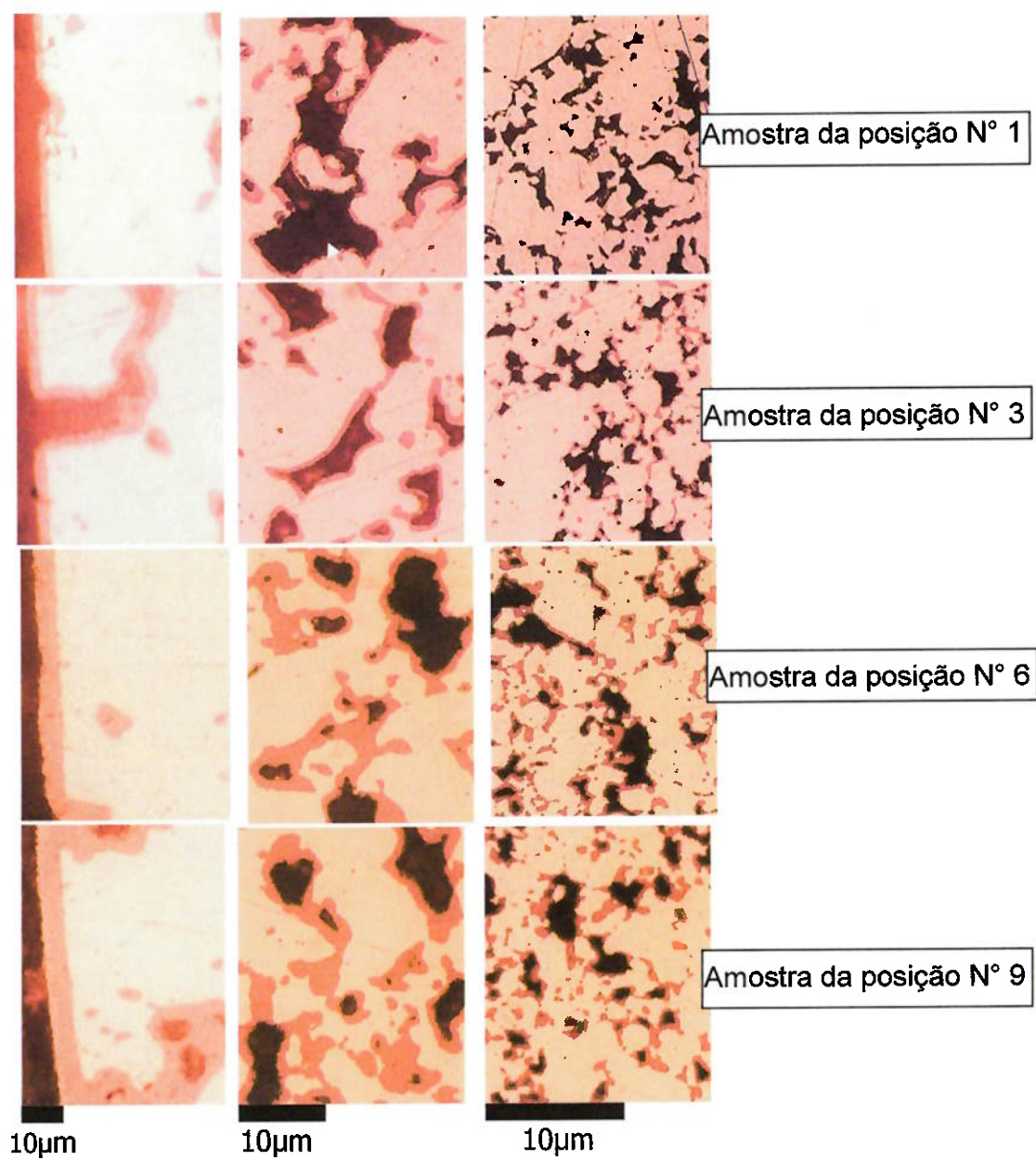


Figura 35 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 2.

4.2.3 Difração de raios – X

Foi analisado o núcleo da amostra da posição N°9. Não foi encontrado hematita, somente magnetita.

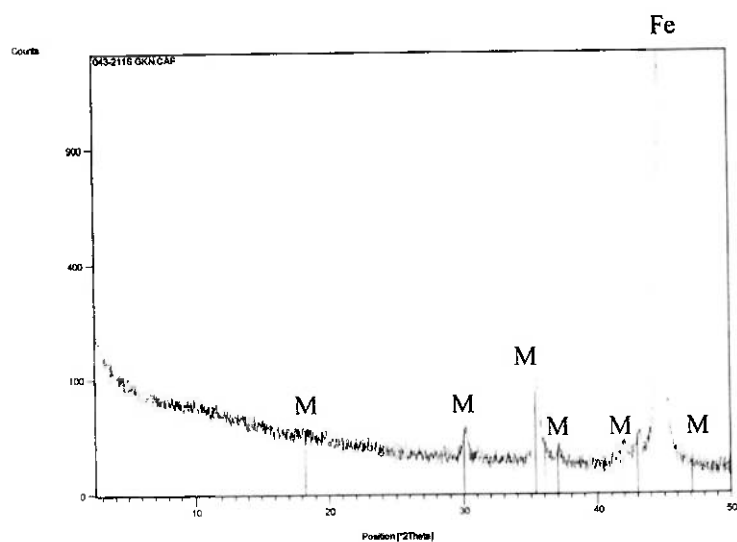


Figura 36 - Raios X, amostra N° 9, núcleo, teste 2. M – magnetita e Fe- ferro.

4.3 Teste 3 – 4 amostras por posição, densidade inicial $6,52 \text{ g/cm}^3$, temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 570°C e carregamento 60 kgs / h

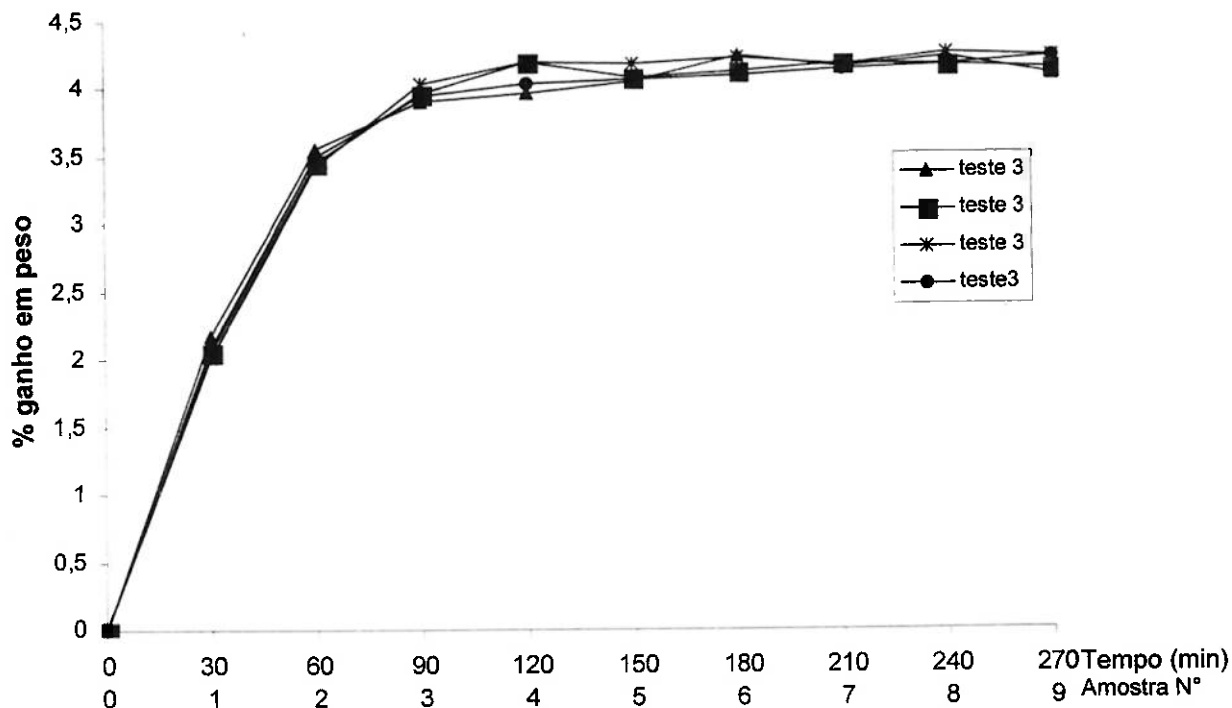


Figura 37 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 3.

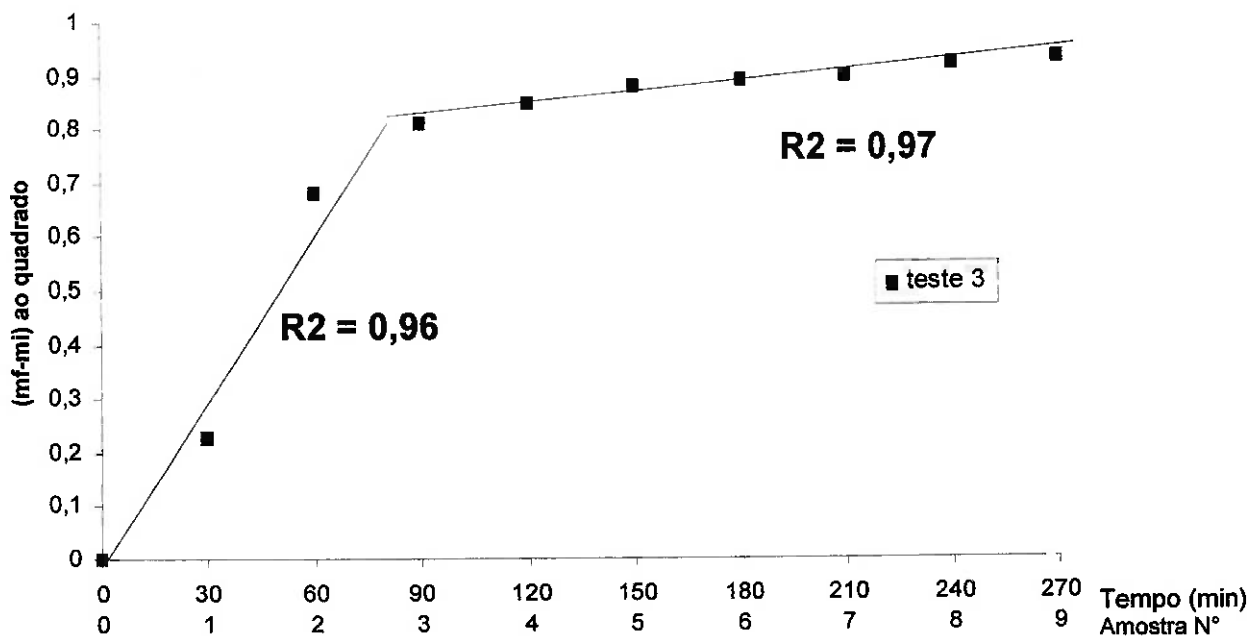


Figura 38 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, média dos valores do teste 3.

Amostra Nº	Dureza superficial (HB2,5/62,5)	Dureza do núcleo (HB2,5/62,5)	Espessura da camada de óxido (μm)	Porosidade aberta
0	43	42	0	16,8
1	82	75	1,8	11,1
2	112	104	2,8	6,6
3	130	114	3,7	2
4	136	117	4,6	0,6
5	138	118	5,4	0,3
6	134	117	6,2	0
7	138	118	6,9	0
8	139	118	7,4	0
9	138	118	7,8	0

Tabela 3 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste3.

4.3.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo)

Amostra da posição Nº 9 :

Corte A – A – 142 – 143 – 133 – 127 – 121 HV30

4.3.2 Metalografia

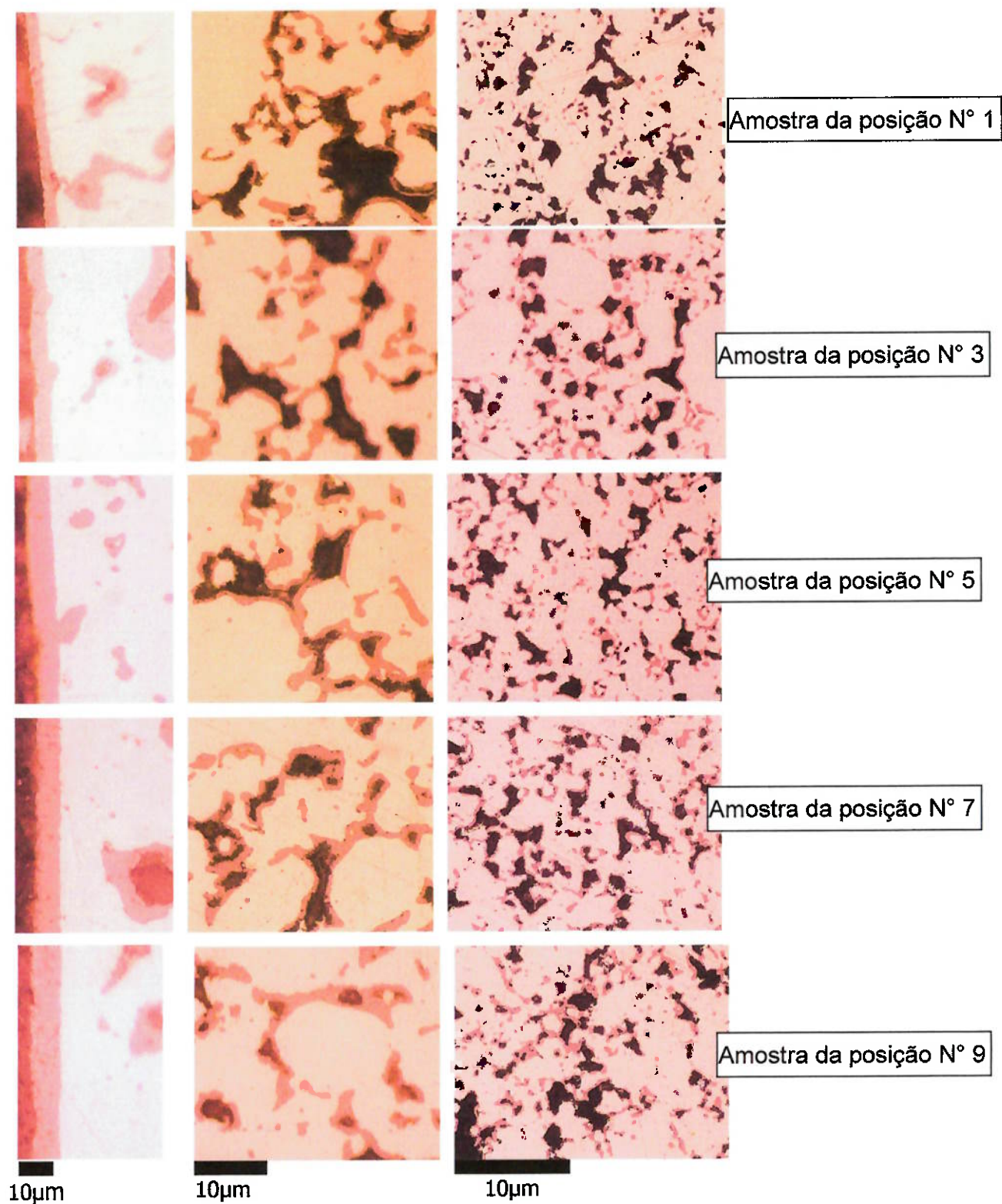


Figura 39 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 3.

A quantidade de óxido formado nas paredes dos poros sub-adjacentes à superfície é maior comparado à quantidade de óxido formado nas paredes dos poros da região do núcleo. Este fenômeno acontece desde a amostra da posição três até a nove.

4.3.3 Difração de raios – X

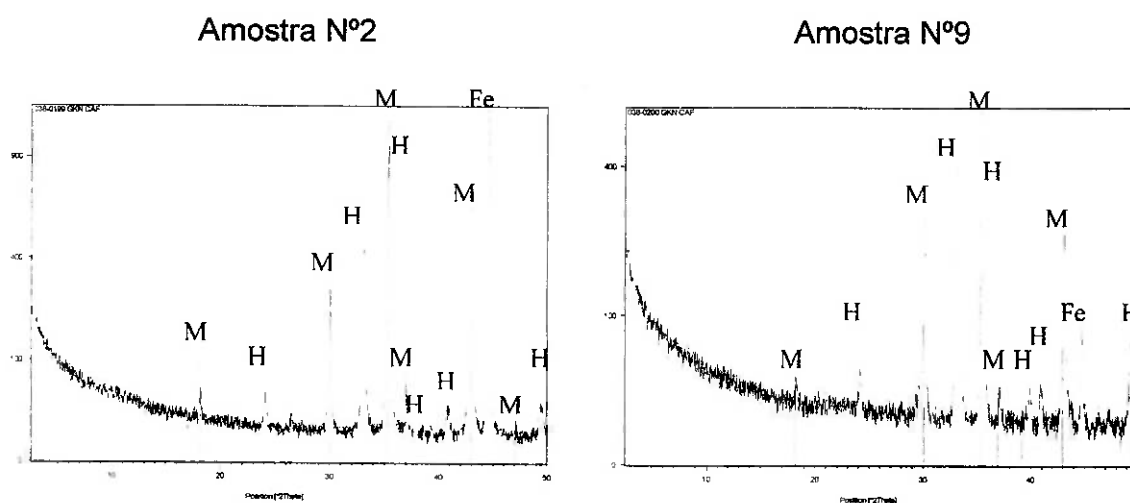


Figura 40 - Raios X, amostras N°2 e 9, teste 3. M – magnetita, H – hematita e Fe–ferro.

Foram analisadas as superfícies das amostras das posições N° 2 e 9. Em ambas foram encontradas magnetita e hematita. Não foi encontrada a presença de wustita.

4.4 Teste 4 – densidade inicial $6,77 \text{ g/cm}^3$, temperatura nas zonas 1, 2, 3, 4 e 5 igual a 570°C e carregamento 60 kgs/h

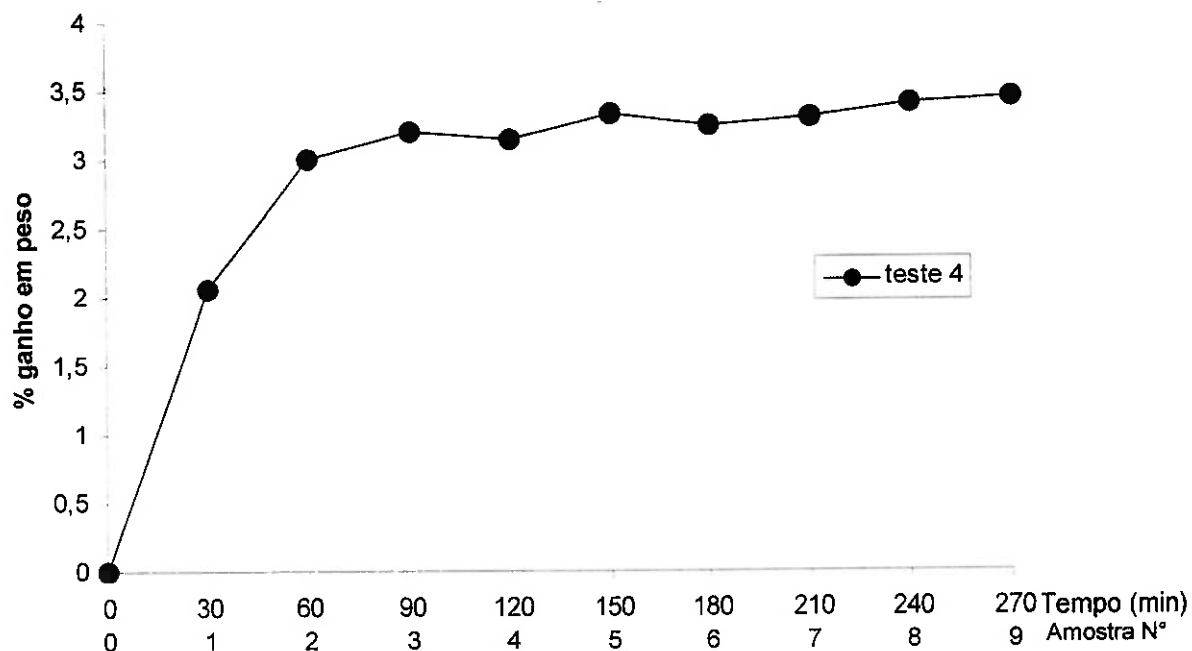


Figura 41 - Perfil do ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.

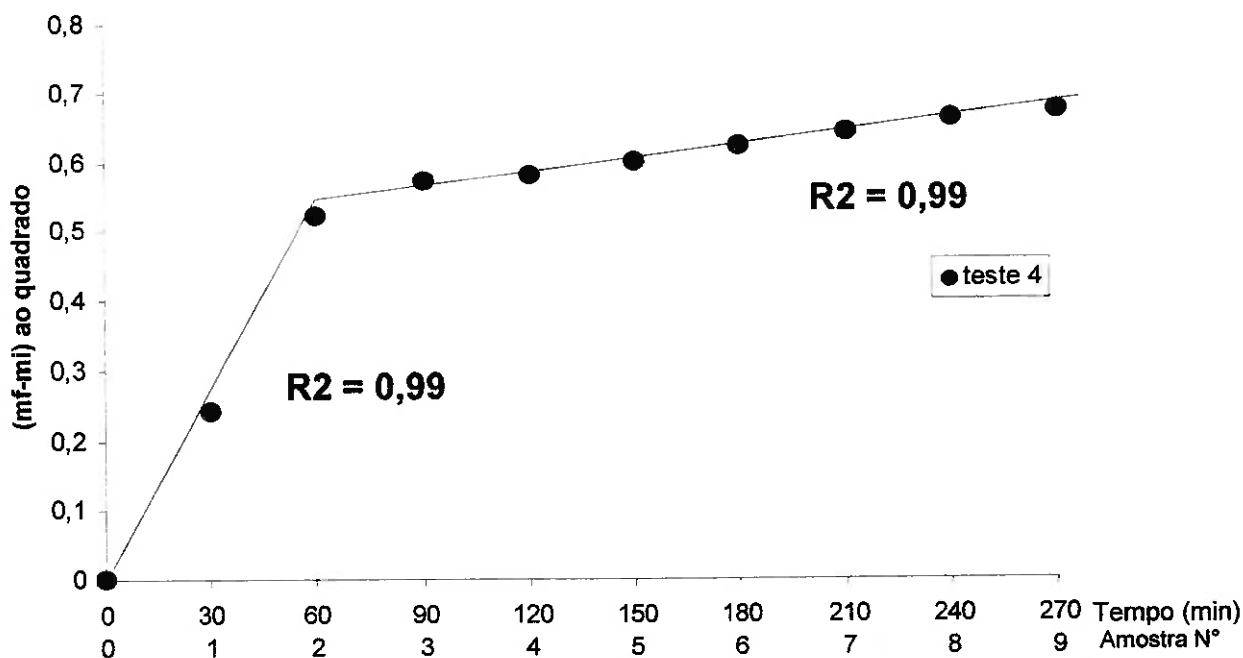


Figura 42 - Perfil da $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.

Amostra Nº	Dureza superficial (HB2,5/62,5)	Dureza do núcleo (HB2,5/62,5)	Espessura da camada de óxido (μm)	Porosidade aberta
0	50	52	0	14,2
1	82	89	1,8	7,1
2	120	108	3,2	1,6
3	135	109	4,1	1,2
4	136	110	4,9	0,6
5	134	108	5,7	0
6	134	108	6,4	0
7	137	109	7	0
8	137	110	7,4	0
9	138	111	7,8	0

Tabela 4 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 4.

4.4.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo)

Amostra da posição Nº 9

Corte A – A – 142 – 133 – 127 – 119 – 112 HV30

4.4.2 Metalografia

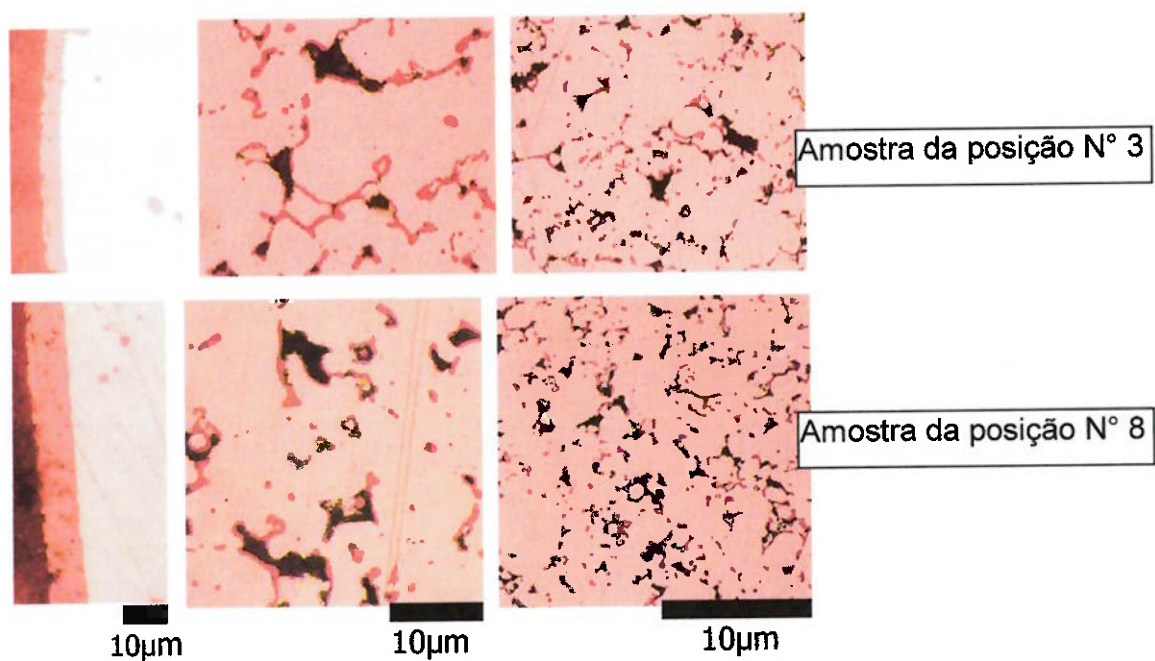


Figura 43 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 4.

A quantidade de óxido formado no núcleo das amostras 3 e 8 são praticamente iguais.

4.5 Teste 5 – densidade inicial $6,52 \text{ g/cm}^3$, temperatura na zona 1 = 490, zona 2 = 530, zonas 3, 4 e 5 igual a 570°C e carregamento 60 kgs / h

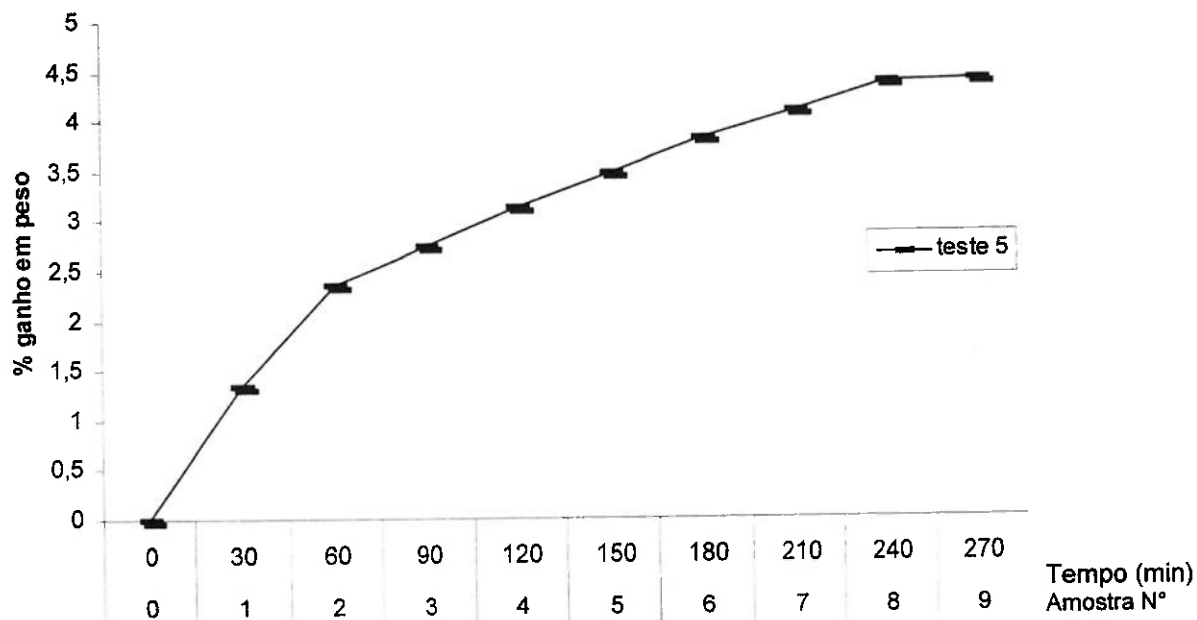


Figura 44 - Perfil da % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 5.

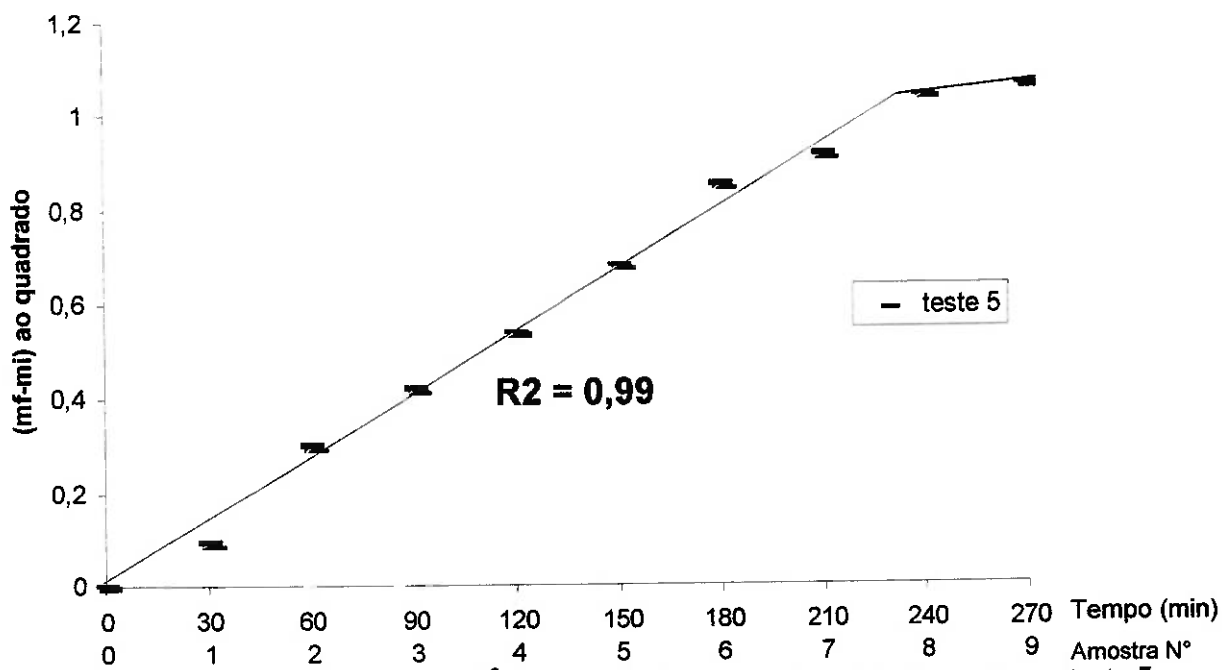


Figura 45 - Perfil da % $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, teste 5.

Amostra Nº	Dureza superficial (HB2,5/62,5)	Dureza do núcleo (HB2,5/62,5)	Espessura da camada de óxido (µm)	Porosidade aberta
0	42	42	0	16,9
1	65	64	0,8	13,8
2	72	72	1,4	10,7
3	82	80	1,9	8,8
4	86	85	2,3	5,5
5	89	90	2,7	4,2
6	96	98	3,2	3,7
7	107	108	4	2,1
8	114	115	4,8	1,2
9	121	122	5,5	0,8

Tabela 5 - Dureza da superfície, Dureza do núcleo, espessura da camada de óxido e porosidade aberta, teste 5.

4.5.1 Perfil de dureza (superfície – núcleo)

Amostra da posição Nº 9

Corte A-A – 130 – 124 – 128 – 128 – 123 HV30

4.5.2 Metalografia

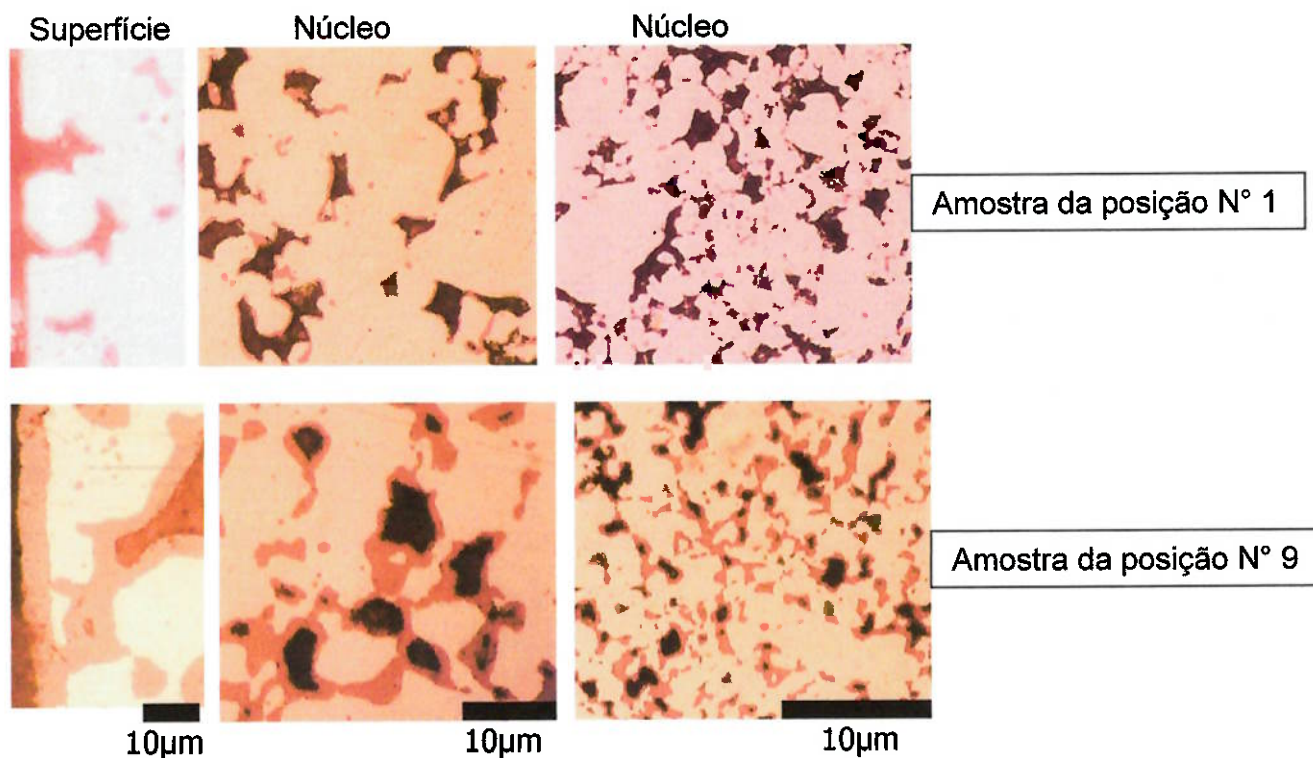


Figura 46 - Análise metalográfica das amostras do varal do teste 5.

A quantidade de óxido formado nas paredes dos poros sub-adjacentes à superfície é aproximadamente igual comparado à quantidade de óxido formado nas paredes dos poros da região do núcleo durante o processo de oxidação.

4.5.2 Difração de Raios – X

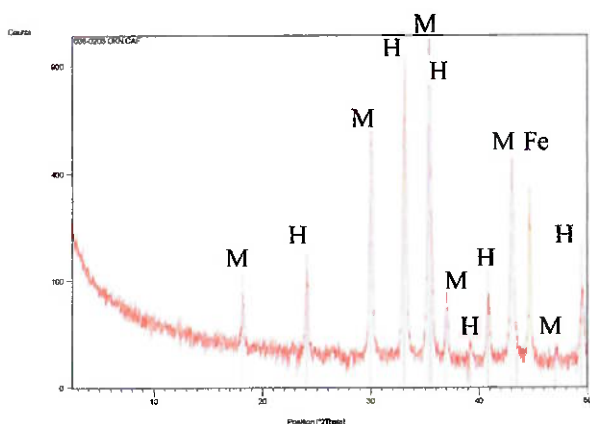


Figura 47 - Raios X, Superfície da amostra N°2, teste 5. M – magnetita, H – hematita e Fe–ferro.

5 DISCUSSÃO

5.1 Comparação de amostras oxidadas com carregamentos diferentes

A figura 48 mostra que as amostras que passaram com um carregamento maior (teste 2) tiveram uma evolução da % ganho em peso durante o processo de oxidação um pouco menor comparado às amostras que passaram com um carregamento menor. Este fenômeno deve estar associado com a inércia térmica, isto é, quanto maior a massa maior o tempo necessário para atingir patamar de temperatura.

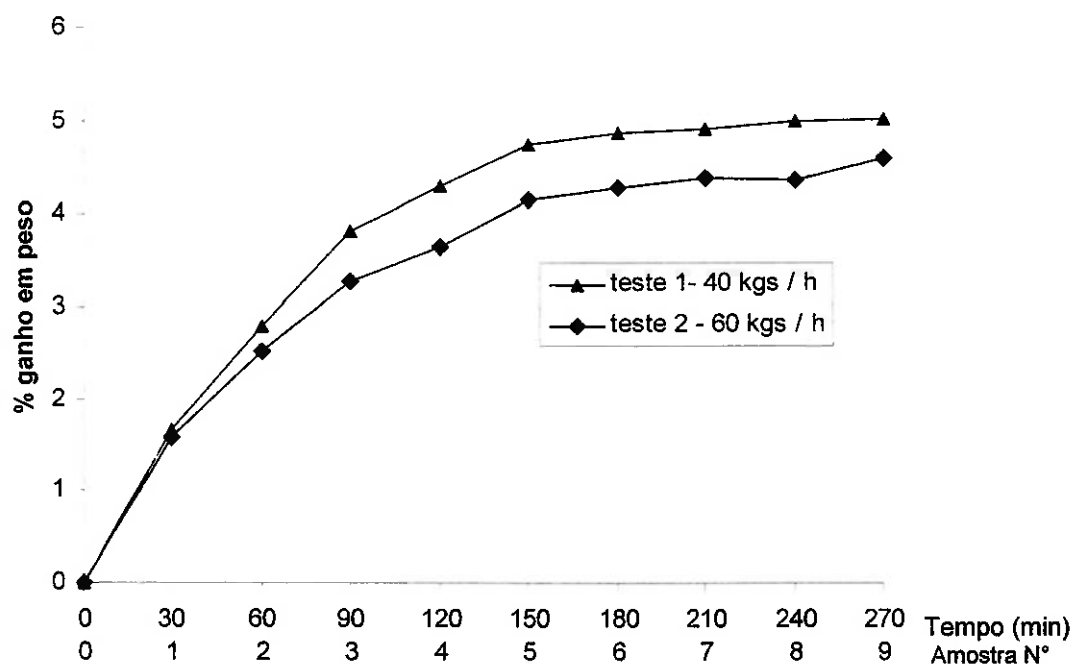


Figura 48– Comparação entre carregamentos na % ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 1 versus teste 2.

5.2 Comparação de amostras oxidadas com perfis de temperatura diferentes

A figura 49 mostra curvas de ganho em peso em função do tempo de oxidação para três perfis de temperaturas distintas.

As amostras apresentaram no final do processo (amostras N°9) % ganho em peso similares, porém, valores de dureza superficial e de núcleo diferentes.

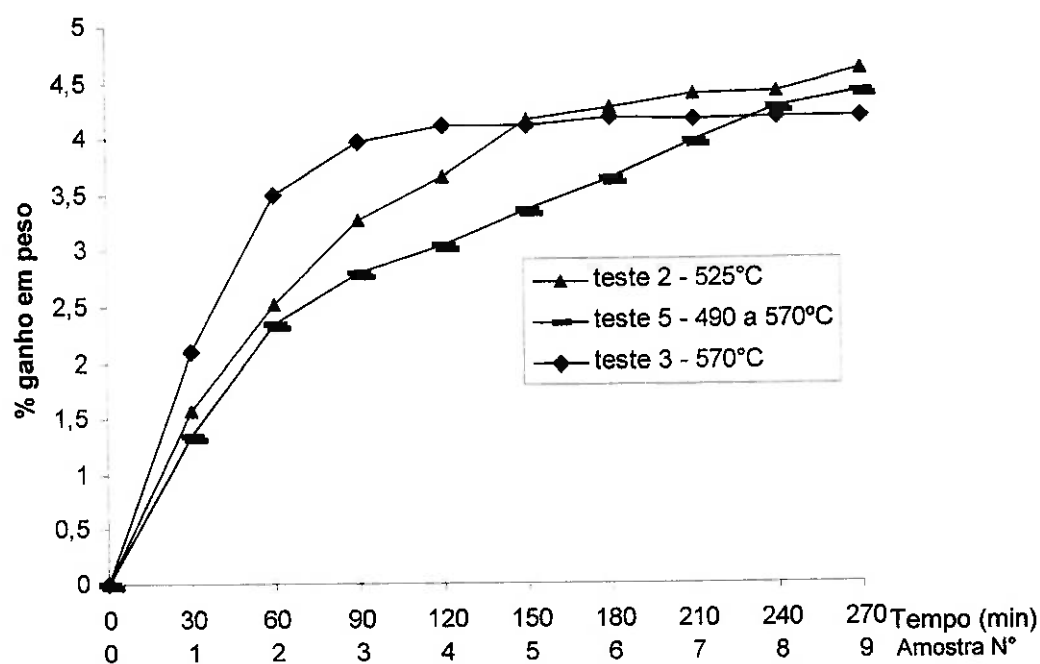


Figura 49– Comparação entre os Perfis de temperatura na %ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3, e 5.

Teste	Dureza Superfície (HB2.5/62,5)	Dureza Núcleo (HB2.5/62,5)
2	129	125
3	138	118
5	121	122

Tabela 6 – Dureza superficial e do núcleo das amostras N°9 dos testes 2, 3 e 5.

5.3 Comparação de amostras oxidadas com densidades diferentes

As amostras sinterizadas com densidade media $6,77 \text{ g / cm}^3$ apresentaram uma dureza de núcleo inicial igual a 50 HB versus 42 HB das amostras com densidade $6,52 \text{ g / cm}^3$. Após a oxidação a vapor a situação se inverte. Após 60 min de processo (amostra na posição de N°2) a dureza no núcleo se estabiliza em 110 HB, enquanto que as amostras com densidade menor, a dureza no núcleo se estabiliza após 120 min de processo (amostra na posição de N°4) em 118 HB. A figura 50 mostra que as amostras com densidade mais alta têm menor quantidade de óxido formado a partir de 30 min de processo.

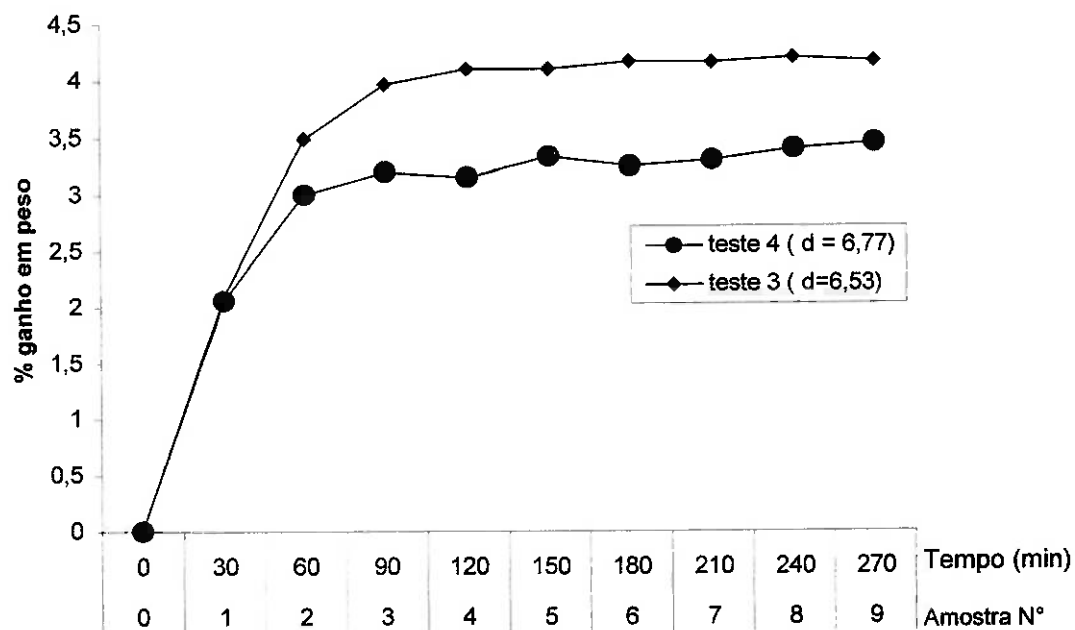


Figura 50 – Comparação entre as curvas de ganho em peso em função do tempo de oxidação a vapor, teste 3 versus teste 4.

5.4 Cinética de ferroxidação a vapor em um forno contínuo

Os testes 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram curvas de oxidação com duas retas, ou seja, duas cinéticas de oxidação parabólica. As duas retas de cada teste serão chamadas de primeira e segunda etapa de oxidação. A figura 51 mostra que a mudança de cinética de oxidação aconteceu em tempos de processo de 150 min, 150 min, 80 min, 60 min e 220 min, respectivamente.

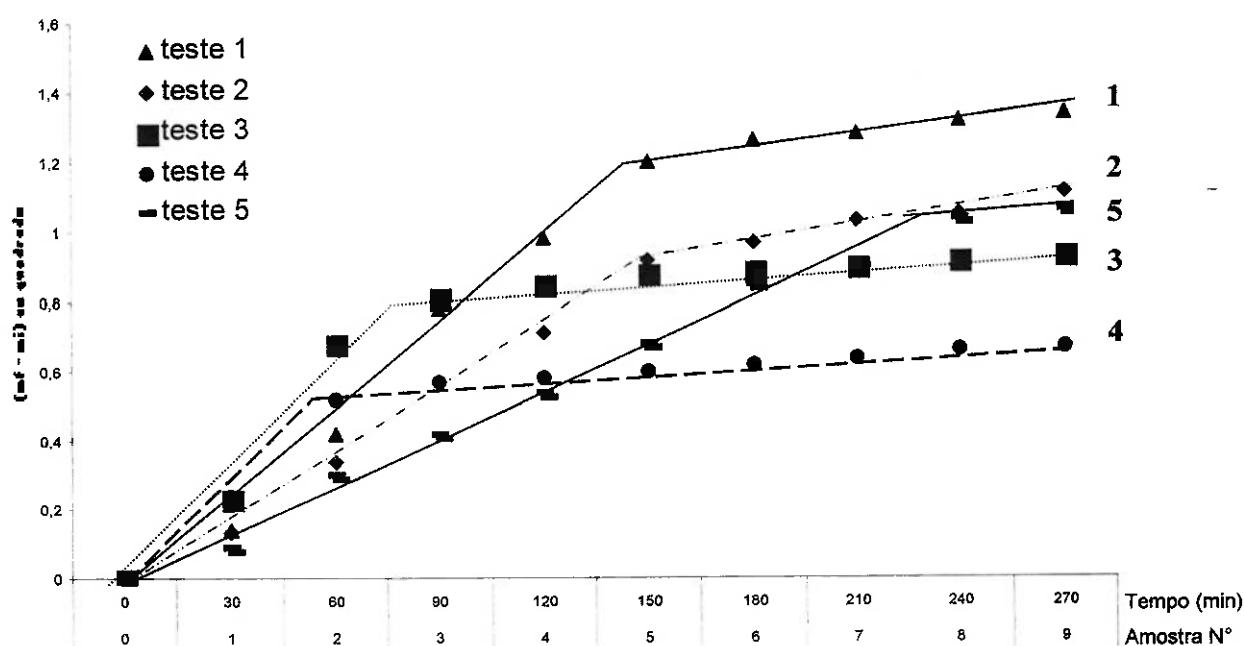


Figura 51 – Comparação entre as curvas $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, testes 1, 2, 3, 4 e 5.

A figura 52 mostra que a mudança de cinética de oxidação ocorreram para os testes 1, 2, 3 e 5 (densidade $6,52 \text{ g / cm}^3$) quando a espessura da camada de óxido da superfície das amostras estavam com aproximadamente $4 \mu\text{m}$, exceto o teste 4 (densidade $6,77 \text{ g / cm}^3$), onde a espessura da camada de óxido estava com aproximadamente $3 \mu\text{m}$.

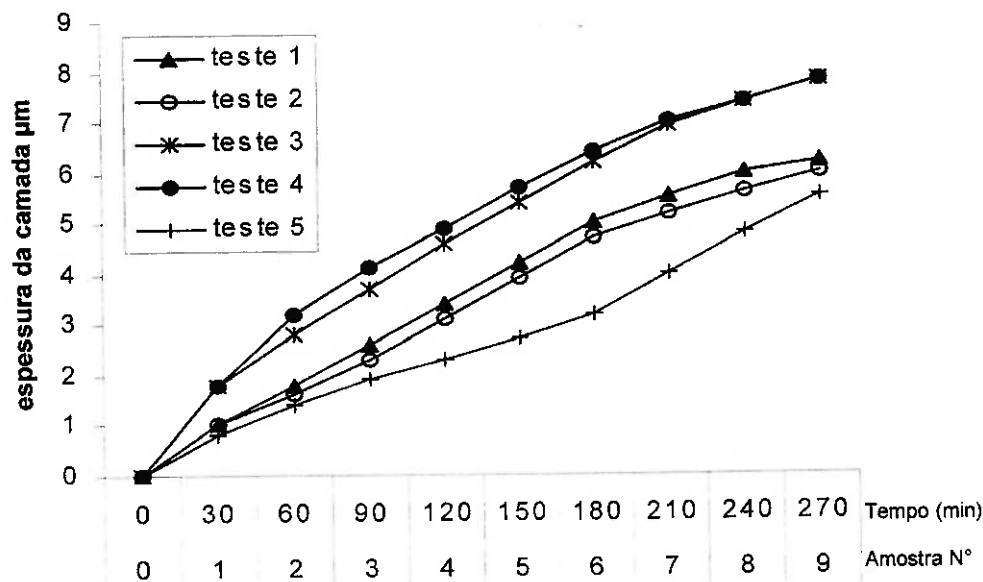


Figura 52 – Comparação entre as curvas de crescimento da camada de óxido na superfície externa em função do tempo de oxidação a vapor, testes 1, 2, 3, 4 e 5.

Supondo que as amostras com densidade $6,52 \text{ g / cm}^3$ tenham o mesmo tamanho médio dos poros e após verificar que a mudança da cinética de oxidação para os testes 1, 2, 3 e 5 ocorreram quando as espessuras das camadas de óxidos das superfícies estavam com aproximadamente $4 \text{ } \mu\text{m}$, então, é razoável pensar que a mudança da cinética ocorre devido ao fechamento de alguns poros superficiais e ou sub-superficiais impedindo que o vapor chegue aos poros da região do núcleo das amostras, diminuindo a superfície de reação. Este item será melhor discutido no próximo tópico.

Supondo que as amostras com densidade $6,52 \text{ g / cm}^3$ tenham distribuição, geometria e tamanho dos poros similares, então a velocidade com que ocorre o fechamento dos poros é função somente da velocidade de crescimento da camada de óxido nas paredes dos poros que por sua vez é função da temperatura de processo.

O ângulo formado pelas retas das primeiras etapas da cinética de oxidação com o eixo horizontal (alfa) é função da temperatura de processo. Quanto maior a temperatura maior o ângulo.

Os testes 3 e 4 (570°C) tiveram mesmo ângulo alfa, mostrando que o ângulo é função apenas da temperatura. A densidade das amostras influenciou apenas no tempo de fechamento dos poros.

Os testes 1 e 2 foram feitos com a mesma temperatura, porém com carregamentos diferentes. O teste 2 foi feito com carregamento 50% maior que o teste 1, isto equivale dizer que a velocidade de aquecimento das amostras até atingirem 525°C é menor devido à inércia térmica. Esta diferença faz com que os ângulos alfa entre as retas da primeira etapa sejam diferentes para os testes 1 e 2 apesar de serem feitos com mesmo perfil de temperatura. No entanto, as retas das segundas etapas da cinética de oxidação são aproximadamente paralelas que significam que estão em mesma condição de temperatura.

O teste 5 (490 530 570 ...°C) teve o menor ângulo formado com o eixo horizontal evidenciando o efeito pronunciado da temperatura.

A figura 53 evidencia somente o efeito da temperatura comparando testes que foram feitos com mesma condição de carregamento (60 kgs / h) e amostras com mesmas densidades (6,52 / g / cm³).

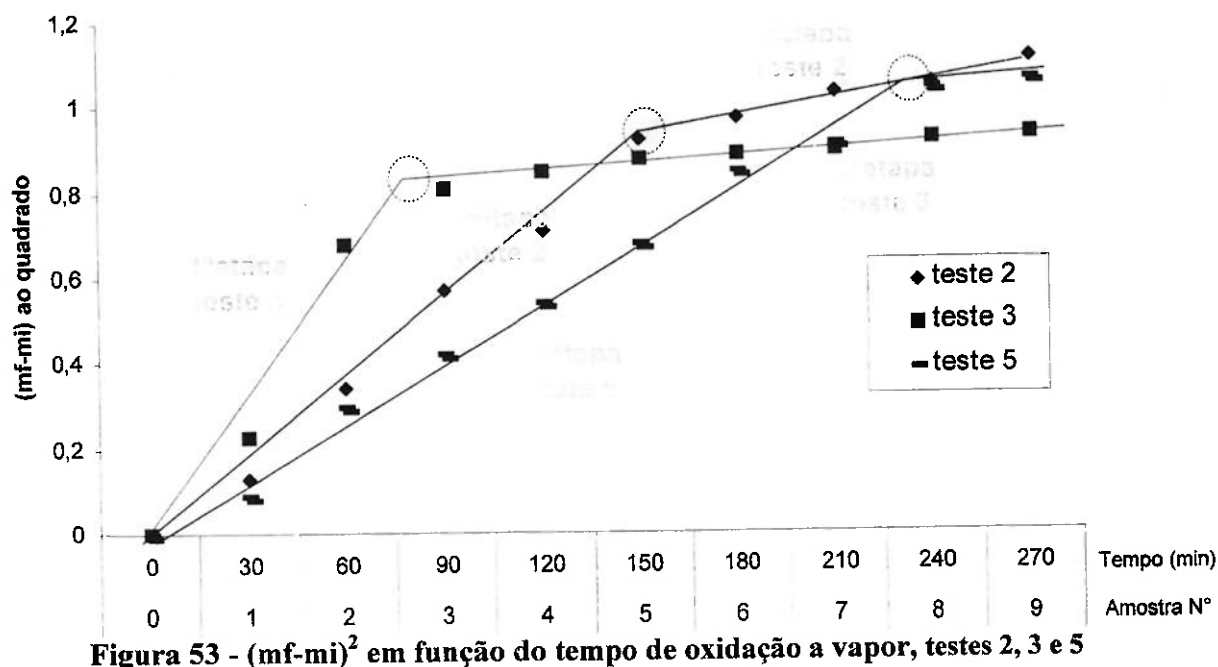


Figura 53 - $(mf-mi)^2$ em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3 e 5

O teste 5 apresentou o maior tempo para a mudança na cinética de oxidação devido a um aumento de temperatura gradativo durante o processo de ferroxidação a vapor.

O teste 3 apresentou o menor tempo para a mudança na cinética de oxidação e o maior ângulo da reta da primeira etapa com o eixo x, devido a maior temperatura utilizada.

Os pontos onde ocorrem a mudança de cinética de oxidação para os três testes apresentados na figura 53 parecem obedecer a uma lei parabólica da variação de massa ao quadrado em função do tempo para diferentes perfis de temperatura.

A mudança da cinética de oxidação não está relacionada com a formação de hematita. Existem várias evidências que apóiam esta afirmação:

A película de hematita cobre apenas uma pequena porcentagem da superfície externa da camada de óxido, não sendo encontrada no núcleo das amostras.

Foi encontrada hematita através da difração de raios - X nas amostras N°2, dos testes 1 e 5. A literatura associa a formação da hematita durante o resfriamento das peças quando já estão fora da câmara de tratamento.

5.5 Comparação da % porosidade aberta em função da espessura da camada de óxido

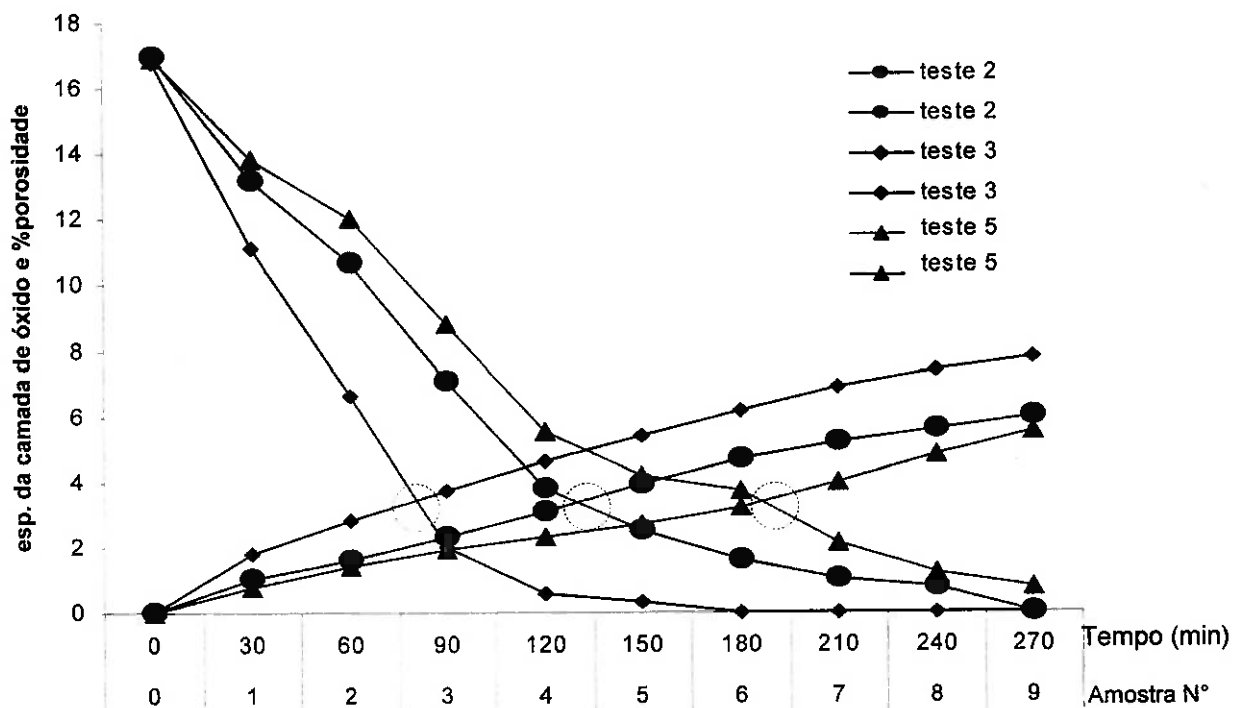


Figura 54 - Espessura da camada de óxido e % de porosidade aberta em função do tempo de oxidação a vapor, testes 2, 3 e 5.

A circunferência cinza, na figura 54, mostra o encontro das curvas de espessura da camada de óxido e % da porosidade para os testes 2, 3 e 5. Esses testes foram feitos com mesma condição de carregamento (60 kgs / h) e amostras com mesma densidade média (6,52 g / cm³).

O encontro das curvas acontece, para todos os testes, quando a espessura da camada de óxido é aproximadamente 4μm e a % da porosidade aberta aproximadamente 4%, no entanto em tempos de processo diferentes. No teste 3 o encontro das curvas acontece após um tempo de oxidação de aproximadamente 75 min, no teste 2, 130 min e no teste 5, 190 min. Estes tempos são bem próximos dos tempos onde ocorre à mudança de cinética global do processo de ferroxidação a vapor (figura 53) que são, respectivamente, 80 min – teste 3, 150 min – teste 2 e 220 min - teste 5.

Após o encontro das curvas %porosidade aberta e espessura da camada de óxido os tempos necessários para que a % porosidade aberta seja menor ou igual a um são respectivamente 50 min para o teste 3, 110 min para o teste 2 e 50 min para o teste 5. Este

tempo é função da velocidade de crescimento da camada de óxido que é função da temperatura.

Para o teste 4 (densidade média $6,77 \text{ g / cm}^3$) o encontro das curvas acontece quando a % porosidade aberta e a espessura da camada de óxido são, aproximadamente e respectivamente, 3% e $3 \mu\text{m}$ (figura 55) e também coincide com o tempo de mudança de cinética do processo de ferroxidação.

Após o encontro das curvas % porosidade aberta e espessura da camada de óxido o tempo necessário para que a % porosidade aberta seja menor ou igual a um é aproximadamente 35 min. Este tempo é menor 15 minutos comparado com o teste 3. O aumento da densidade faz com que o diâmetro médio dos poros seja menor e portanto, será necessário uma menor espessura da camada de óxido para selar os poros (% porosidade aberta menor que um). Um acréscimo de $0,25 \text{ g / cm}^3$ na densidade sinterizada da peça fez com que o selamento ocorresse para uma espessura da camada de óxido $1 \mu\text{m}$ menor.

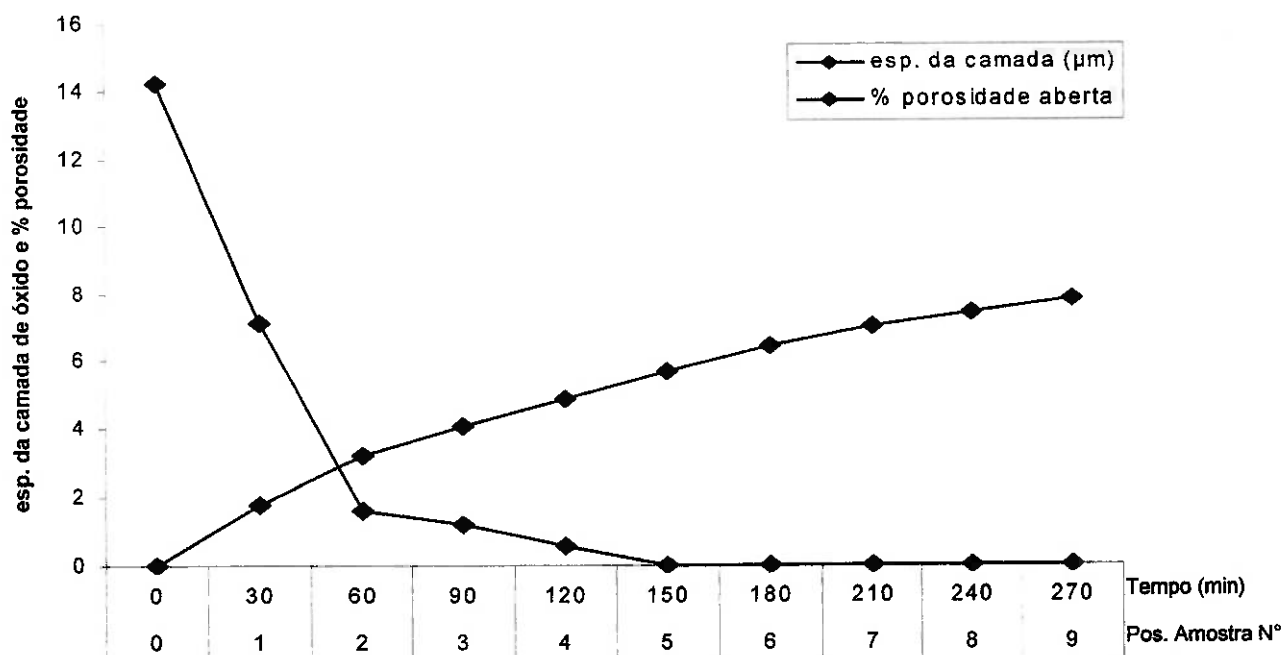


Figura 55 - Espessura da camada de óxido e % de porosidade em função do tempo de oxidação a vapor, teste 4.

6 CONCLUSÃO

O processo de ferroxidação a vapor em um forno contínuo para amostras sinterizadas de ferro com densidades de 6,52 e 6,77 g / cm³ num intervalo de temperatura de 490 a 570 °C apresentaram cinéticas de oxidação com duas etapas, cada uma obedecendo a uma lei parabólica. A primeira etapa é mais rápida que a segunda. Os tempos de oxidação onde ocorreram a mudança de cinética (TOMC) mostraram-se bastante sensíveis à temperatura de processo e à densidade inicial das peças.

A mudança de cinética para amostras com densidade 6,52 g / cm³ aconteceu quando a camada de óxido da superfície estava com aproximadamente 4 µm de espessura e a % de porosidade aberta aproximadamente 4 % e amostras com densidade 6,77 g / cm³, espessura de camada de óxido 3 µm e % de porosidade aberta aproximadamente 3 %.

A mudança da cinética de oxidação se deve a uma diminuição da área superficial total do óxido em contato com o vapor devido ao selamento dos poros adjacentes as superfícies externas de maneira que a porosidade aberta cai de 17 % para 4 %, inibindo a passagem do vapor para o interior (núcleo) da amostra.

As amostras com densidade mais alta (teste 4) apresentam um TOMC menor para uma mesma condição de processo.

Quanto maior a temperatura de ferroxidação a vapor maior a velocidade de crescimento da camada de óxido, portanto, as amostras ferroxidadas a 570 °C apresentaram TOMC menor que as amostras ferroxidadas a 525 °C.

7 LISTA DE REFERÊNCIAS

- (1) Roberto Binder, Aloísio Klein, Jose Ribamar O. Gomes, Marcos Odainai. Influência do processo de ferroxidação sobre as propriedades mecânicas do ferro sinterizado. *Metalurgia e materiais*, p. 52–58, Jan. 1996.
- (2) K. Razavizadeh and B. L. Davies. Influence of powder type and density on pore closure and surface hardness changes resulting from steam treatment of sintered iron. *Powder Metallurgy*, Nº. 4, p. 187 – 192, 1979.
- (3) A. Molinare e G. Straffeline. Quality control of steam treated sintered iron: Importance of oxide characterization. *Surface engineering*, Vol. 14, Nº. 4, p. 331-333, 1998.
- (4) E.M.Fainshmidt, A.P Baskakov, T. A. Pumpyanskaya, V. G. Zyryanov. Anomalous oxidation of sintered porous steels in the process of steam oxide treatment. *Metallovedenie I Termchekaya Obrabotka Metallov*, Nº.7, p. 22- 26, jul. 1998.
- (5) P. Beiss. Steam treatment of sintered parts. *Powder Metallurgy* 1991, Vol 34, Nº. 3, p. 173–177.
- (6) J. D. B. De Mello, R. Binder, A. N. Klein e I. M. Hutchings. Effect of compaction pressure and powder grade on microstructure and hardness of steam oxidised sintered iron. *Powder Metallurgy* 2001, Vol. 44, Nº 1, p. 53 –61.
- (7) Kenneth R Lawless. The Oxidation of metals. *Rep.Prog.Phys.*, Vol.37, p. 231-316, 1974.
- (8) Robert F. Mehl and Edward L. McCandless. Oxide Films on Iron. *New York Meeting*, p. 531–59, Feb. 1937.

- (9) L.W.Hobbs and T.E.Mitchell. Studies of metal oxidation by transmission electron microscopy. Int Corros Conf Ser, High temperature corrosion conference, p. 76–83, 1983.
- (10) L.B.Pfeil. The oxidation of iron and steel at high temperatures. Journal of the Iron and Steel Institute. p. 501 – 560, Jan, 1929.
- (11) C.I.Howe, B. McEnaney and V.D.Scott. A new kinetic model for nucleation and growth of duplex oxide scales on iron between 350 and 500 °C. Corrosion Science 3, Vol.25, N°3, p. 195-207, 1985.
- (12) S.R.J. Saunders and J.R.Nicholls. Oxidation, hot corrosion and protection of metallic materials. Cahn, R. W.; Haansen, P. Physical metallurgy. 4.ed. Amsterdam, North-Holland, 1996. v.2, cap. 14, p. 1291-1361.
- (13) Kofstad. Oxidation mechanism for pure metals in single oxidant gases. Int Corros Conf Ser, High temperature corrosion conference, p. 123-138, 1983.
- (14) M.J.Graham and R.J.Hussey. Transport in Growing oxide films. Oxidation of metals and associated mass transport conference, p. 85–101, 1987.
- (15) A.G.Evans and R.M.Cannon. Stress in oxide films and relationships with cracking and spalling. Materials science forum, Vol. 43, p. 243–268, 1989.
- (16) R. Dieckmann. Relationships between defect structure, transport properties and the growth rate of dense magnetite scales during simple reactions in the system iron-oxygen. Int Corros Conf Ser, High temperature corrosion conference, p. 70–75, 1983.
- (17) R.Dieckmann. Diffusion of cations and of point defects in magnetite. Oxidation of metals and associated mass transport conference, p. 7–28, 1987.

- (18) Lorenzo Angeline. Ottimizzazione del processo di vaporizzazione in continuo di sinterizzati ferrosi. 1992. 121p. Tese (Doutorado) – Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Trento. Trento, 1992.
- (19) K. Sraku – Lartey, R. H. Parker e R. J. Hawkins. Oxidation of sponge iron particles and pellets produced by reduction of hematite in hydrogen. *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 11, N° 1, p 23 – 32, 1984.
- (20) E.N. Gladkova, V.I. Gusev e L.V. Sovetova. Structure of oxide films resulting from vaporthermal oxidation. *Metal Science and Heat treatment*, N° 6, p. 538 – 540, 1970.
- (21) J.O.Edström. The mechanism of reduction of iron oxides. *Journal of iron and steel institute*, p. 289 – 303. Nov. 1953.
- (22) N.L.Peterson and W.K.Chen. Diffusion Mechanism in transition metal oxides. Defect properties and processing of high-technology nonmetallic materials conference, p. 15–25, 1984.
- (23) D. F. Mitchell e M. J. Graham. The initial stages of oxidation of Ni, Fe and Ta single crystals. *Int Corros Conf Ser, High temperature corrosion conference*, p. 18-22, 1983.
- (24) Hoggan. Material and powder properties. *Handbook for sintered components*, Vol. 1, p. 3-4, 1997.
- (25) Hoggan. Metallography. *Handbook for sintered components*, Vol. 6, p. 107 e 125, 1997.
- (26) Hoggan. Production of sintered components. *Handbook for sintered components*, Vol. 2, p. 4–7, 1997.