

Carlos Eduardo Guedes Catunda

Influência da Temperatura e de Dopantes de Cromo na Difusão Configuracional Transiente de Óxidos de Ferro em Meios Refratários Porosos de Alta Alumina

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Rio de Janeiro Janeiro de 2017



**Carlos Eduardo Guedes Catunda** 

# Influência da Temperatura e de Dopantes de Cromo na Difusão Configuracional Transiente de Óxidos de Ferro em Meios Refratários Porosos de Alta Alumina

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

#### Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador e Presidente Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio** Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

> **Prof<sup>a</sup>. Marília Garcia Diniz** Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

> > Dr. Maurício de Jesus Monteiro Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Prof<sup>a</sup>. Paula Mendes Jardim Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFRJ

Prof. Márcio da Silveira Carvalho Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de janeiro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador

#### Carlos Eduardo Guedes Catunda

Graduado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2002), Mestre em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ (2004) e Professor universitário do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ) até o presente momento. Atuou profissionalmente no mercado como Eng. Mecânico Executivo em multinacional do ramo Siderúrgico prestando, por mais de 10 anos, consultoria no Brasil e América Latina. As áreas de atual interesse são: Termociências, Ciências dos Materiais e Fenômenos de Transporte.

Ficha Catalográfica

Catunda, Carlos Eduardo Guedes

Influência da temperatura e de dopantes de cromo na difusão configuracional transiente de óxidos de ferro em meios refratários porosos de alta alumina / Carlos Eduardo Guedes Catunda ; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez – 2017. 164 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017. Inclui bibliografia

 Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Difusão em alta temperatura. 4. Refratário de alta alumina.
 Microtomografia de raios X. 6. Análise de Imagens. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312987/CA

À minha família, alicerce de minha vida

## Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha família por tudo que sou até hoje e por todos os ensinamentos que me foram concedidos; amo vocês demais, Papai (Ribamar Catunda), Mamãe (Genilda Catunda) e irmãzinha (Michelle Catunda); e palavras jamais retratariam o que vocês significam para mim. À minha filha Beatriz Catunda e minha esposa Ludimila, pela compreensão, companheirismo e incentivo, e seus pais (Israel e Lina) por esse presente tão maravilhoso. Aos meus cunhados Beto e Marcelo e meus sobrinhos Daniel e Marina, pelo carinho e dedicação. Aos amigos do peito e aos adquiridos ao longo deste caminho. Todos vocês foram essenciais para minha caminhada ao longo desta estrada.

Ao professor Dr. Roberto Ribeiro de Avillez, pela orientação; ofereço minhas considerações e respeito pelo apoio e disponibilidade no auxílio em trabalhos e nas resoluções dos mais diversos problemas teóricos e experimentais. Agradeço também ao Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício, Dr. Sidnei Paciornik e Dr<sup>a</sup>. Sônia Letichevsky por todo incentivo e apoio nos ensaios experimentais, o qual foi a base deste estudo.

À toda família PUC, a qual ao longo destes anos não me faltou com o apoio em momento algum; pela cessão dos conhecimentos e materiais necessários para os ensaios experimentais. Em especial a todos os profissionais do LAT (Laboratório de Análise Térmica), LDRX (Laboratório de Difração de Raios X), LMTT (Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos), LME (Laboratório de Microscopia Eletrônica) e LPDI (Laboratório de Processamento Digital de Imagens).

À CAPES, pelo apoio financeiro.

### Resumo

Catunda, Carlos Eduardo Guedes; Avillez, Roberto Ribeiro de. Influência da Temperatura e de Dopantes de Cromo na Difusão Configuracional Transiente de Óxidos de Ferro em Meios Refratários Porosos de Alta Alumina. Rio de Janeiro, 2017. 164p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Meios heterogêneos porosos submetidos a ataque químico em condições de alta temperatura representam um segmento de destacada importância no campo científico e industrial. O perfil de penetração efetiva de difundentes em meios porosos é um tópico de ampla significância e complexidade em fenômenos de transporte de momento, calor e massa; pois descreve o conceito do fenômeno de difusão configuracional transiente nas zonas não saturadas e, por conseguinte, sua abordagem matemática na formulação que o caracteriza. A proposta deste estudo é o desenvolvimento de um modelo matemático numérico de previsão do processo difusional transiente dos difundentes óxidos nos meios heterogêneos porosos. Assim, buscou-se realizar ensaios experimentais de difusão transiente do difundente sólido composto de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) para meios porosos de refratários sílico-aluminosos de alta alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>), com e sem dopantes de óxido de cromo (III). Utilizou-se uma técnica não destrutiva microtomográfica com reconstrução computacional 3D e processamento digital de imagens para monitoramento espacial de cada partícula sólida difundente no meio. Foi analisada a influência, da temperatura variando de 1100°C a 1300°C, do tempo de exposição de 100h, bem como a presença de dopantes na estrutura dos meios porosos para mitigação da penetração. Dados da concentração adimensional dos difundentes em função da profundidade de penetração foram preditos por modelos transientes de transferência de massa fundamentados na formulação de placas semi-infinitas considerando condições de contorno saturadas. O quantitativo de transporte de massa obtido pelo processamento das imagens microtomográficas foram comparados e correlacionados com o método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS em microanálise elementar. A partir dos dados experimentais e simulados, quantificou-se a difusividade dos meios porosos. Constatou-se uma variação inferior a 3,52% entre os métodos destrutivo e não-destrutivo analisados para a quantificação da concentração adimensional dos difundentes ao longo da profundidade do meio, reforçando que o método proposto possa ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres.

## **Palavras-chave**

Difusão em alta temperatura; Refratário de alta alumina; Microtomografia de raios X; Análise de Imagens

## Abstract

Catunda, Carlos Eduardo Guedes; Avillez, Roberto Ribeiro de. (Advisor) Influence of Temperature and Chrome Dopants in Configurational Transient Diffusion of Iron Oxide in High Alumina Porous Refractory Matrix. Rio de Janeiro, 2017. 164p. Tese de Doutorado -Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Porous heterogeneous media subjected to chemical etching in high temperature conditions represent a segment of outstanding importance in the scientific and industrial field. The diffusants effective penetration profile in porous media is a topic of broad significance and complexity in transport phenomena of momentum, heat and mass; once it describes the concept of transient configurational diffusion phenomena in unsaturated zones and therefore, a mathematical approach to its formulation. The purpose of this study is the development of a numerical mathematical model for predicting the transient diffusion process of oxides diffusants in porous heterogeneous media. Thus, experimental transient diffusion tests were performed with solids diffusants composed of iron oxides (II), (II,III) and (III) in porous silico-aluminous refractory media of high alumina (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with and without dopants of oxide chromium (III). A non-destructive computerized microtomography technique with digital 3D reconstruction and post-processing images was used for spatial monitoring each solid diffusant particle in the media. The influence of temperature was examined ranging from 1100°C to 1300°C, at exposure time of 100h, as well as the presence of dopants in the structure of porous media to mitigate penetration. Data of the normalized diffusants concentration field as function of the penetration depth were predicted by mass transfer transient models based on semi-infinite slabs formulation considering saturated boundary conditions. The numerical results of mass transfer obtained by microtomography images processing were compared and correlated with the chemical surface mapping method with EDS scan for elementary microanalysis. From the experimental and simulated data was quantified the porous media diffusivity. It was observed a variation less than 3.52% between destructive and non-destructive methods analyzed to quantify the normalized diffusants concentration along the media depth, enhancing the proposed method to be extended to other porous media and solids diffusants.

## Keywords

High temperature diffusion; High alumina refractory; X-Ray Microtomography; Image Analysis

# Sumário

INTRODUÇÃO23	
8	
0	
2	
3	
5	
9	
0	
5	
5	
9	
6	
6	
8	
1	
1	
2	
IMAGENS PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO69	
0	
2	
4	
5	
'5	
'8	
-	
1	
8	

3.2.2.	Análise microestrutural de varredura com espectroscopia por
dispersão de	e energia de raios X (EDS) e difração de raios X (XRD) em
material pós-processado90	
3.3. Meto	DOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO97
3.3.1.	Ensaio de difusão por ataque óxido98
3.3.2.	Microtomografia computadorizada100
3.3.3.	Processamento e análise digital de imagens (PADI)106
3.3.4.	Mapeamento químico de superfície por varredura EDS112
ANÁLISE E	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS120
4.1. RESU	LTADOS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DIFUSIONAL DOS
DIFUNDENTE	S ÓXIDOS NO MEIO POROSO 121
4.1.1.	Tratamento estatístico dos dados experimentais via método de
μCT 3D e Pi	rocessamento e Análise Digital de Imagens partícula-a-partícula 121
4.2. MODE	LO MATEMÁTICO DO PROCESSO DIFUSIONAL DOS DIFUNDENTES
ÓXIDOS NO MEIO POROSO	
4.2.1.	Tratamento estatístico dos dados experimentais via método de
$\mu$ CT 3D e Pi	rocessamento e Análise Digital de Imagens lâmina-a-lâmina 131
4.2.2.	Contraprova dos dados experimentais Microtomográficos pelo
método de Mapeamento Químico de Superfície	
4.2.3.	Difusividade de A no meio B ( $D_{AB}$ ) e Difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) 147
4.3. Cons	IDERAÇÕES E DISCUSSÕES FINAIS150
CONCLUSÕES154	
5.1.1.	Sugestão para trabalhos futuros156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS157	

# Lista de ilustrações, imagens e figuras

Figura 2.1 - Regimes de difusão em função do tamanho dos poros do meio. Adaptado de
[17]
Figura 2.2 – Representação estrutural da geometria do sistema de canais (ou
CONFIGURAÇÃO CRISTALINA) DE UM MEIO POROSO [34]41
Figura 2.3 – Participação em massa de produto refratário acabado da categoria básico
[ESQ.] E NÃO-BÁSICO [DIR.] [5]
FIGURA 2.4 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASE DO SISTEMA SIO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [44] - ADAPTADO58
FIGURA 2.5 - ESQUEMA QUE ILUSTRA A PENETRAÇÃO DO DIFUNDENTE NO MEIO REFRATÁRIO
POROSO [ESQ.] E SUA RELAÇÃO CONFIGURACIONAL [DIR.] [74] [75]62
FIGURA 2.6 - AJUSTE PARA A FUNÇÃO ERRO E FUNÇÃO ERRO INVERTIDA [2] [77]65
Figura 2.7 - Distribuição da concentração média adimensional para placa-plana
INFINITA; [DIR.] SEM RESISTÊNCIA EXTERNA [80] E [ESQ.] COM RESISTÊNCIA EXTERNA [14] [17]69
Figura 2.8 - Processo simplificado de microtomografia 3D computadorizada ( $\mu$ CT3D)
[18]71
FIGURA 2.9 – SEQUÊNCIA PADRÃO DE PROCESSAMENTO E ANÁLISE DIGITAL DE IMAGENS [19]72
Figura 3.1 – Granulometria dos materiais refratários porosos com peneiramento
ABNT – Peneiras ABNT para distribuição granulométrica [esq.] e Análise
ABNT – Peneiras ABNT para distribuição granulométrica [esq.] e Análise granulométrica [dir.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]
ABNT – PENEIRAS ABNT PARA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA [ESQ.] E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA [DIR.]

FIGURA 3.8 – IMAGEM DE MEV UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS (BSE) E
ESPECTRO DE EDS DOS AGREGADOS [SUP. DIR.] E MATRIZ [INF. DIR.] PARA O MATERIAL ${\sf M1}$ in
NATURA
Figura 3.9 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons secundários (SE) e
ESPECTRO DE EDS PARA O MATERIAL M1 IN NATURA
FIGURA 3.10 – IMAGEM DE MEV UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS (BSE) E
espectro de EDS dos agregados [sup. dir.] e matriz [inf. dir.] para o material M2 in
NATURA
FIGURA 3.11 – IMAGEM DE MEV UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS (SE) E
ESPECTRO DE EDS PARA O MATERIAL M2 IN NATURA
Figura 3.12 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKa, passo angular
0,02º (2 $\Theta$ ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M1 in
NATURA
Figura 3.13 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKa, passo angular
0,02º (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M2 in
NATURA
FIGURA 3.14 — BARRAS CILÍNDRICAS MONOLÍTICAS DESENFORMADAS, REFERENTE AOS MATERIAIS
M1 [ESQ.] E M2 [DIR.]
FIGURA 3.15 – FORNO TUBULAR [ESQ.] E CURVA DE SINTERIZAÇÃO [DIR.]
Figura $3.16 - A$ mostras monolíticas sinterizadas e cortadas em disco dos materiais M1
[esq.] e M2 [dir.]
FIGURA 3.17 – IMAGEM DE MEV UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS (BSE) E
espectro de EDS ем а) ROI BRANCA, в) ROI CINZA, с) ROI PRETA е d) ROI MATRIZ para o
MATERIAL M1 PÓS-PROCESSADO
FIGURA 3.18 – IMAGEM DE MEV UTILIZANDO DETECTOR DE ELÉTRONS RETRO-ESPALHADOS (BSE) E
ESPECTRO DE EDS EM A) ROI BRANCA, B) ROI CINZA, C) ROI PRETA E D) ROI MATRIZ PARA O
MATERIAL M2 PÓS-PROCESSADO
FIGURA 3.19 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD) COM RADIAÇÃO CUKA, PASSO ANGULAR
0,02º (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M1 pós-
PROCESSADO
FIGURA 3.20 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD) COM RADIAÇÃO CUKA, PASSO ANGULAR
0,02º (2 $\Theta$ ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M2 pós-
PROCESSADO

FIGURA 3.21 – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD) COM RADIAÇÃO CUKA, PASSO ANGULAR
0,02º (2 $\Theta$ ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o difundente
sólido97
FIGURA 3.22 – ENSAIO DE DIFUSÃO POR ATAQUE ÓXIDO – FORNO DE MUFLA [ESQ.] E CURVA DE
REGIME PERMANENTE DE TEMPERATURA [DIR.]
FIGURA 3.23 – MICROTOMÓGRAFO ZEISS XRADIA 510 VERSA
Figura 3.24 – Projeção microtomográfica utilizada para reconstrução da amostra 3D
COMPUTADORIZADA (EXEMPLO DA AMOSTRA M1 A 1250°C - TITULAR)104
FIGURA 3.25 – IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS RECONSTRUÍDAS COM VISÕES EM CORTES
XY/XZ/YZ E ISOMÉTRICA. (EXEMPLO AMOSTRA M1 A 1300°C - TITULAR )105
FIGURA 3.26 – PROCESSAMENTO DIGITAL DAS IMAGENS MICROTOMOGRÁFICAS RECONSTRUÍDAS -
VISTA GERAL [ESQ.] E CORTE COM IDENTIFICAÇÃO DA PENETRAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO (REALCE EM
VERMELHO) [DIR.]
Figura 3.27 – Segmentação dos difundentes de óxido de ferro no meio poroso dentro
DO PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO DIGITAL MICROTOMOGRÁFICO COM VISÕES EM CORTES XY/XZ/YZ
E ISOMÉTRICA
FIGURA 3.28 – LÂMINA MICROTOMOGRÁFICA APÓS O PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS
isolando a região de interesse do difundente ROI IO [esq.] e ROI IO convertida em
IMAGEM MONOCROMÁTICA [DIR.] (EXEMPLO AMOSTRA M1 A 1300°C LÂMINA 35)111
Figura 3.29 – Varredura em linha utilizando detector de elétrons retro-espalhados
(BSE) [esq.] e espectro de EDS [dir.] em corte transversal ao longo da profundidade
PARA O MATERIAL M1 PÓS-PROCESSADO A 1300°C115
Figura 3.30 – Mapeamento químico elementar de superfície do difundente Fe por
espectroscopia de dispersão de energia de raios X acoplado ao modo de análise
espectral (EDS/NSS) em corte transversal ao longo da profundidade para o material
M1 pós-processado a 1300°C [esq.] e Tabela quantitativa [dir.]116
Figura 3.31 – Varredura em linha utilizando detector de elétrons retro-espalhados
(BSE) [ESQ.] E ESPECTRO DE EDS [DIR.] EM CORTE TRANSVERSAL AO LONGO DA PROFUNDIDADE
PARA O MATERIAL M2 PÓS-PROCESSADO A 1300°C117
Figura 3.32 – Mapeamento químico elementar de superfície do difundente Fe por
espectroscopia de dispersão de energia de raios X acoplado ao modo de análise
ESPECTRAL (EDS/NSS) EM CORTE TRANSVERSAL AO LONGO DA PROFUNDIDADE PARA O MATERIAL
M2 pós-processado a 1300°C [esq.] e Tabela quantitativa [dir.]

Figura 4.1 – Quantificação partícula-a-partícula dos difundentes de óxido de ferro no
MEIO POROSO DENTRO DO PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO DIGITAL MICROTOMOGRÁFICO (EXEMPLO
M1 A 1250°C )
Figura 4.2 – Histograma do volume médio ( $\mu$ m³) das partículas do difundente no meio
M1 [ESQ.] E M2 [DIR.] PELO MÉTODO DE RECONSTRUÇÃO 3D COMPUTACIONAL DAS IMAGENS
MICROTOMOGRÁFICAS PÓS-PROCESSADAS DIGITALMENTE
Figura 4.3 – Histograma da razão de aspecto das partículas do difundente no meio $M1$
[ESQ.] E M2 [DIR.] PELO MÉTODO DE RECONSTRUÇÃO 3D COMPUTACIONAL DAS IMAGENS
MICROTOMOGRÁFICAS PÓS-PROCESSADAS DIGITALMENTE
FIGURA 4.4 – ORIENTAÇÃO PREFERENCIAL NO MEIO
Figura 4.5 – Histograma da orientação preferencial $\xi$ [esq.] e $\psi$ [dir.] das partículas do
DIFUNDENTE NO MEIO M1 PELO MÉTODO DE RECONSTRUÇÃO 3D COMPUTACIONAL DAS IMAGENS
MICROTOMOGRÁFICAS PROCESSADAS DIGITALMENTE
Figura 4.6 – Histograma da orientação preferencial $\xi$ [esq.] e $\psi$ [dir.] das partículas do
DIFUNDENTE NO MEIO M2 PELO MÉTODO DE RECONSTRUÇÃO 3D COMPUTACIONAL DAS IMAGENS
MICROTOMOGRÁFICAS PROCESSADAS DIGITALMENTE
Figura 4.7 – Relação do número de partículas de difundentes identificáveis pelo
método $\mu$ CT 3D/PADI nos meios M1 e M2 com a temperatura de análise129
Figura $4.8 - P$ erfil de concentração dos poros no meio poroso M1 para cada condição
TÉRMICA DE ANÁLISE <b>(1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C</b> E <b>1300°C)</b> PELO MÉTODO DE
MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA 3D
Figura 4.9 – Perfil de concentração dos poros no meio poroso M2 para cada condição
TÉRMICA DE ANÁLISE <b>(1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C</b> E <b>1300°C)</b> PELO MÉTODO DE
MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA 3D
Figura 4.10 – Perfil de concentração do difundente (difusividade) no meio poroso M1
PARA CADA CONDIÇÃO TÉRMICA DE ANÁLISE (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C E 1300°C) PELO
MÉTODO DE MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA 3D
Figura 4.11 – Perfil de concentração do difundente (difusividade) no meio poroso M2
PARA CADA CONDIÇÃO TÉRMICA DE ANÁLISE (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C E 1300°C) PELO
MÉTODO DE MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA 3D
Figura 4.12 – Perfil generalizado de concentração adimensional do difundente
(DIFUSIVIDADE) NOS MEIOS POROSOS M1 E M2 PARA CADA CONDIÇÃO TÉRMICA DE ANÁLISE
(1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia
COMPUTADORIZADA 3D

FIGURA 4.13 – PERFIL GENERALIZADO DE CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL DO DIFUNDENTE
(DIFUSIVIDADE) NOS MEIOS POROSOS M1 [ESQ.] E M2 [DIR.] PELO MÉTODO DE MICROTOMOGRAFIA
COMPUTADORIZADA 3D
Figura 4.14 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente
(DIFUSIVIDADE) NO MEIO POROSOS ${\sf M1}$ EM FUNÇÃO DA PENETRAÇÃO E CONDIÇÃO TÉRMICA DE
ANÁLISE
Figura 4.15 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente
(DIFUSIVIDADE) NO MEIO POROSOS <b>M2</b> EM FUNÇÃO DA PENETRAÇÃO E CONDIÇÃO TÉRMICA DE
ANÁLISE
Figura 4.16 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente
(DIFUSIVIDADE) NOS MEIOS POROSOS M1 E M2 SOBREPOSTOS, EM FUNÇÃO DA PENETRAÇÃO E
CONDIÇÃO TÉRMICA DE ANÁLISE
Figura 4.17 – Diferença entre as superfícies generalizadas de concentração
Adimensional do difundente nos meios porosos M1 e M2 em forma Absoluta [esq.] e
Relativa [dir.]
Figura 4.18 – Perfil de concentração adimensional do difundente a 1300°C
(DIFUSIVIDADE) NOS MEIOS POROSOS M1 [ESQ.] E M2 [DIR.] PELO MÉTODO DE MAPEAMENTO
QUÍMICO DE SUPERFÍCIE POR VARREDURA EDS
Figura 4.19 – Comparativo de métodos para perfil de concentração adimensional do
DIFUNDENTE A 1300°C NOS MEIOS POROSOS PELO MÉTODO DE MICROTOMOGRAFIA
COMPUTADORIZADA 3D[ESQ.] E MAPEAMENTO QUÍMICO DE SUPERFÍCIE POR VARREDURA EDS
[DIR.] PARA OS MATERIAIS M1 E M2
FIGURA 4.20 – COMPARATIVO DOS MATERIAIS M1 [ESQ.] E M2 [DIR.] PARA PERFIL DE
CONCENTRAÇÃO ADIMENSIONAL DO DIFUNDENTE A $1300^\circ C$ nos meios porosos por diferentes
métodos de medição (Microtomografia computadorizada 3D e Mapeamento químico
DE SUPERFÍCIE)
FIGURA 4.21 – COMPARATIVO DOS MATERIAIS E MÉTODOS PARA PERFIL DE CONCENTRAÇÃO
ADIMENSIONAL DO DIFUNDENTE A 1300°C NOS MEIOS POROSOS EM FUNÇÃO DA PENETRAÇÃO 147
FIGURA <b>4.22 – D</b> IFUSIVIDADE EFETIVA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA RECÍPROCA PARA OS MEIOS
POROSOS M1 E M2

# Lista de tabelas e quadros

TABELA 2.1 – COEFICIENTES CONFIGURACIONAIS PARA MEIOS SÓLIDOS POROSOS
TABELA 2.2 - CLASSIFICAÇÃO DE ALGUNS MEIOS POROSOS EM RELAÇÃO AOS SEUS MICROPOROS
[34]
Tabela 2.3 – Função polinomial de 5° grau para ajuste da função erro e função erro
INVERTIDA
Tabela 2.4 – Distribuição das concentrações adimensionais em regime transiente com e
SEM RESISTÊNCIA EXTERNA: PLACA-PLANA INFINITA
Tabela 2.5 – Autovalores da série cosseno de Fourier para o número de Biot na
RESOLUÇÃO DO MODELO GENERALIZADO DE DIFUSÃO EM REGIME TRANSIENTE COM RESISTÊNCIA
EXTERNA
TABELA 2.6 – COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO MÁSSICO PARA A INTERAÇÃO COM ONDAS DE RAIOS X70
TABELA 3.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MATERIAIS REFRATÁRIOS PRÉ-PROCESSADOS (IN NATURA) 78
TABELA 3.2 – QUANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE)
PARA MATERIAL M1 (MATRIZ) IN NATURA
TABELA 3.3 – QUANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons secundários (SE) para
MATERIAL M1 (MATRIZ) IN NATURA
TABELA <b>3.4 – Q</b> UANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE)
PARA MATERIAL M2 (MATRIZ) IN NATURA
TABELA 3.5 – QUANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de secundários (SE) para material M2
(MATRIZ) IN NATURA
Tabela 3.6 - Parâmetros de Hidratação e Corte das barras cilíndricas monolíticas M1 e
M2
TABELA 3.7 – QUANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE)
PARA MATERIAL M1 PÓS-PROCESSADO
TABELA <b>3.8 – Q</b> UANTITATIVO ELEMENTAR POR VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO
de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE)
PARA MATERIAL M2 PÓS-PROCESSADO

Tabela 3.9 – Parâmetros de aquisição do ensaio de microtomografia 3D
COMPUTADORIZADA E LIMITES OPERACIONAIS DO EQUIPAMENTO
TABELA 3.10 – QUANTIFICAÇÃO VOLUMÉTRICA DAS REGIÕES DE INTERESSE (ROI'S) PARA OS
MATERIAIS M1 E M2 EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE ENSAIO
Tabela $4.1-$ Parâmetros estatísticos para o volume médio ( $\mu$ m <sup>3</sup> ) das partículas com
MAIOR DENSIDADE DO DIFUNDENTE NO MEIO M1124
Tabela $4.2 -$ Parâmetros estatísticos para o volume médio ( $\mu$ m <sup>3</sup> ) das partículas com
MAIOR DENSIDADE DO DIFUNDENTE NO MEIO M2124
Tabela 4.3 — Parâmetros estatísticos para a razão de aspecto das partículas com maior
DENSIDADE DO DIFUNDENTE NO MEIO M1
Tabela 4.4 — Parâmetros estatísticos para a razão de aspecto das partículas com maior
DENSIDADE DO DIFUNDENTE NO MEIO M2
Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método
de Levenberg–Marquardt para o material M1141
Tabela 4.6 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método
de Levenberg–Marquardt para o material M2141
Tabela <b>4.7 – P</b> arâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método
de Levenberg–Marquardt para o material M1148
Tabela 4.8 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método
de Levenberg–Marquardt para o material M2148
Tabela 4.9 – Função polinomial de 1° grau (linear) para ajuste da Difusividade em
FUNÇÃO DA TEMPERATURA RECÍPROCA

# Lista de abreviaturas e siglas

AA	Absorção de água
Bi <sub>M</sub>	Número adimensional Biot mássico
C <sub>A</sub>	Concentração molar da espécie difundente A
C <sub>A0</sub>	Concentração molar inicial da espécie difundente A
C <sub>A</sub> *	Concentração molar de equilíbrio da espécie difundente A
$C_{A}^{\ \muCT}$	Concentração da espécie difundente A medida pela técnica $\mu CT$
C <sub>Poros</sub>	Concentração de poros medida pela técnica µCT
d <sub>i</sub>	Distância; dimensão linear (i=1, 2, etc.)
D <sub>ef</sub>	Difusividade efetiva ou coeficiente efetivo de difusão
D <sub>AB</sub>	Difusividade da espécie A no meio B
D <sub>k</sub>	Difusividade de Knudsen
D <sub>kef</sub>	Difusividade efetiva de Knudsen
$D_{kef}^{S}$	Difusividade efetiva corrigida para difusão ordinária e Knudsen
	simultâneas
F <sub>oM</sub>	Número adimensional Fourier mássico
G	Energia Livre de Gibbs
$\mathbf{J}_{\mathrm{A},\mathrm{z}}$	Fluxo difusivo de massa da espécie A na direção z
k <sub>ij</sub>	Coeficientes fenomenológicos de difusão
	(i=1-Efeito Soret; i=2-Efeito Dufour; j=1-Ordinário; j=2-Secundário)
k <sub>w</sub>	Coeficientes fenomenológicos de transferência de massa
	(w=conv - Convectivo; w=cond - Condutivo (coeficiente de partição)
m	Massa
M <sub>A</sub>	Massa molar da espécie A
PA	Porosidade aparente
q <sub>z</sub>	Fluxo de calor condutivo na direção z
Q	Energia de ativação difusional
r	Raio atômico da espécie difundente A
<b>r</b> <sub>p</sub>	Raio médio dos poros
R	Constante universal dos gases
S	Área
t	Tempo (sub índice dry = cura; quando indicado)
Т	Temperatura em K ou °C (quando indicado)
$ec{ u}$	Velocidade média mássica da mistura ou solução, vetorial
Vi	Volume (sub índice i=c - Colocado; i=v - Vibrado)

- w<sub>A</sub> Termo reacional mássico de produção ou consumo da espécie A
   W<sub>A</sub> Termo reacional molar de produção ou consumo da espécie A
   x,y,z Coordenadas espaciais retangulares
   X<sub>0</sub> Parâmetro de ajuste pelo método LMA
   Y Geometria do sistema de canais do meio poroso (configuração cristalina)
   z Coordenada espacial retangular de profundidade/penetração
- z<sub>1</sub> Distância da origem da difusão à superfície do meio

### Letras Gregas

$\alpha_i$	Constante arbitral (sub índices: 0, 1, 2, 3, etc.)
β <sub>i</sub>	Constante da taxa de crescimento
	(i=lin – linear; i=par – parabólica; i=cub – cúbica)
ε <sub>p</sub>	Porosidade adimensional
φp	Diâmetro dos poros
γi	Autovalores da série cosseno de Fourier
η	Profundidade relativa adimensionalizada
Κα; Κβ	Intensidade de energia máxima do espectro de emissão de raios X
	(α=Transição discreta entre as camadas L e K;
	β=Transição entre M e K)
θ	Concentração adimensional do difundente A
$ ho_i$	Massa específica aparente (i=c - Colocado; i=v - Vibrado)
ρ <sub>Α</sub>	Concentração mássica da espécie difundente A
τ	Tortuosidade adimensional
ξ	Ângulo de orientação preferencial plano XZ
ψ	Ângulo de orientação preferencial plano XY

### Subscritos / Sobrescritos

A	Espécie química do difundente A
В	Espécie química do meio B

- c Refratário colocado
- cub Taxa de crescimento cúbica

dry	Cura, secagem
ef	Efetivo
i, j, w	Índices classificadores alfa-numéricos
k	Knudsen
lin	Taxa de crescimento linear
Μ	Mássico
p, Poros	Poros
par	Taxa de crescimento parabólica
S	Efeitos simultâneos
v	Refratário vibrado
x,y,z	Coordenadas espaciais retangulares
*	Equilíbrio
0	Inicial
1	Referente à superfície
μCT	Técnica de microtomografia computadorizada

# <u>Siglas</u>

AR	Razão de aspecto (d <sub>1</sub> /d <sub>2</sub> )
ADI	Análise digital de imagens
BSE	Elétrons retro-espalhados
CCD	Câmera com dispositivo de carga acoplada
DLS	Distribuição granulométrica a LASER
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X
ERF	Função erro
ERFC	Função erro complementar
ICSD	Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
JCPDS	Comitê organizador para padrões de difração
LMA	Algoritmo de Levenberg-Marquardt
MAP	Mapeamento químico de superfície por varredura EDS
μCT 3D	Microtomografia 3D computadorizada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NLM	Filtro de convolução de médias não-locais para imagem digital
ODE	Equação diferencial ordinária

- PADI Processamento e análise digital de imagens
- PDE Equação diferencial parcial
- PDI Processamento digital de imagens
- ROI Região de interesse
- SE Elétrons secundários
- TG Análise termogravimétrica
- XRD Difração de raios X

## 1 Introdução

O estudo do fluxo mássico e os seus distintos mecanismos de transporte têm despertado grande interesse nas áreas de engenharia. A determinação da difusividade configuracional e da penetração efetiva de difundentes sólidos em diversos meios é de fundamental importância nos estudos das áreas de engenharia de materiais, pois o fluxo transiente em meios porosos não saturados pode auxiliar nos estudos de penetração de difundentes nos mais diversos tipos de materiais.

A difusão configuracional transiente, principalmente na zona não saturada, tem se tornado um dos tópicos mais importantes e de maior atividade na pesquisa em fenômenos de transporte de massa [1] [2], tanto no que concerne a sua significância quanto em sua complexidade, pois, problemas associados com o fluxo de massa em meios porosos na condição não saturada são frequentemente encontrados [3] [4].

Meios porosos, como por exemplo, materiais refratários, representam um segmento estratégico de destacada importância tanto no campo científico quanto no campo industrial, porque todos os processos que requerem calor dependem diretamente do desempenho dos materiais refratários, em especial a indústria de base como, por exemplo, as indústrias siderúrgicas, fundições de ferro e aço, de alumínio e metalurgia de não-ferrosos, do cimento e cal, do vidro, petroquímica, entre outras. Materiais refratários são materiais sólidos, policristalinos, normalmente inorgânicos, polifásicos e porosos [5]. Estes têm por objetivo manter, armazenar e ceder calor, conter fluídos, resistir às solicitações mecânicas (abrasão), resistir às solicitações térmicas, resistir à corrosão, suportar cargas sólidas e/ou líquidas, estáticas ou dinâmicas e resistir às solicitações químicas.

A seleção do material refratário ideal para cada aplicação depende principalmente da temperatura do processo, da agressividade e afinidade química do meio, das ações físicas ou de qual mecanismo físico-químico é mais predominante [4]. Os materiais refratários estão divididos quimicamente em duas categorias principais: básicos e não-básicos [5]. Os refratários básicos são compostos essencialmente por minerais a base de magnésio e cálcio. Os refratários não-básicos, por sua vez, são compostos principalmente por minerais a base de sílica e alumina. Assim, os principais insumos minerais para produção de refratários são magnésia (básicos) e alumina (não-básicos) em suas diversas formas.

A indústria de refratários é uma extensão de diversas indústrias de base, mas destacadamente está vinculada à indústria siderúrgica, a qual absorve aproximadamente 70% da produção mundial de refratários em termos de volume [5]; principalmente os da categoria não-básicos, ou seja, sílico-aluminosos, justamente os materiais que servirão de objeto deste estudo. A produção de refratários no Brasil subiu 27% nos últimos 10 anos, o que representa uma média de crescimento de 2,4% a.a. O crescimento acentuado nesse intervalo evidencia a vocação do Brasil como fornecedor de refratários para a indústria regional devido à disponibilidade de insumos minerais para sua produção, além de um pátio fabril bem estabelecido e eficiente. A redução do consumo específico de refratários é uma tendência nacional e mundial resultante do aprimoramento dos produtos e processos. Como referência, na década de 60, precisava-se de 30 kg de refratários para produzir uma tonelada de aço, principal consumidor de refratários [5]. Em meados da década de 80 eram necessários 20 kg para produzir a mesma tonelada de aço, valor que nos últimos 15 anos, tornou-se próximo de 10kg de refratário/t aço. Nos anos recentes essa curva foi atenuada e até levemente revertida, estabilizando-se num patamar próximo a 9 kg/t [5]. A estabilização recente da curva parece estar vinculada a uma exaustão na melhoria dos indicadores de produtividade; assim, a redução destes patamares está obrigatoriamente vinculada à busca de materiais de maior nobreza, qualidade e utilização de dopantes adequados a cada tipo de necessidade, principalmente os refratários sílico-aluminoso ( $Al_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>) e os dopantes que podem afetar diretamente a sua eficiência de isolamento e resistência química ou mecânica [4]. Dessa forma, o comportamento interativo destes meios refratários porosos com os produtos da indústria siderúrgica também é de grande relevância, tendo um de seus principais pares os óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) (difundentes) e seus respectivos comportamentos interativos sob as condições de operação. Novamente, aqui, os difundentes sólidos de óxido de ferro (II), (II,III) e (III) serão, juntamente com os meios refratários sílico-aluminosos, os objetos de base para este estudo.

Diversas alternativas tecnológicas estão sendo desenvolvidas no sentido de reduzir as substituições dos materiais refratários em decorrência da sua deterioração ou contaminação por óxidos diversos, reduzindo assim a sua eficiência de isolamento ou desgaste prematuro. O uso de tecnologias de dopagem de materiais refratários porosos em substituição aos convencionais, dentro do contexto da difusividade e penetração de contaminantes (ou difundentes), tem sido aplicado para aumento da eficiência de operação e têm se mostrado promissoras para redução do seu consumo. Meios refratários porosos de alta alumina, de diversas composições dentro do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> e com diferentes dopantes possuem comportamentos diferentes com relação a interação com os difundentes sólidos de óxidos de ferro [6] [7]. Neste ponto, destacam-se os dopantes de óxidos de cromo (III), Cr2O3, como aditivos à resistência química em altas temperaturas [8] [9]. Dessa forma, é primordial o estudo químico da interação meio/difundente submetida a distintas condições de processo e diferentes dopagens dentro do contexto da resistência química e difusividade.

O entendimento do processo de ataque químico, no entanto, é bastante complexo, sobretudo pelo fato de que o sistema se comporta como um meio poroso heterogêneo, englobando a complexidade da interação entre os fenômenos de transferência de momento, calor e massa, tipicamente inerentes a este sistema. Para que se possa compreender melhor a complexidade da interação entre estes fenômenos, e assim desenvolver sistemas eficientes para mitigação da penetração destes ataques, a modelagem matemática pode ser empregada [10] [11] [12]. Assim, a simulação computacional de previsão da penetração de difundentes sólidos em meios heterogêneos porosos pode ser aplicada para o estudo de fenômenos de difusividade em diversos materiais, dentre eles, os refratários. Os resultados podem fornecer importantes informações no que concerne à compreensão do fenômeno e seus respectivos parâmetros interativos. Em meios de estrutura heterogênea porosa, como é o caso de refratários sílico-aluminosos de alta alumina, a propagação mássica difusiva é favorecida pela estrutura do material e pelas condições térmicas de

operação [2] [13]. Dessa forma, dopantes que possam mitigar o processo difusivo de contaminantes ao meio, no caso em questão difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III), devido ao alto grau de ataque químico o qual os meios são submetidos, são de suma importância para a redução da difusividade efetiva global.

Existem diferentes modelos matemáticos para descrever o processo difusivo. Geralmente, estes modelos são constituídos de um sistema de equações diferenciais parciais provenientes de balanços globais de massa e energia com uma série de parâmetros a serem determinados [14] [15] [16]. O transporte macroscópico de difundentes é assim considerado na modelagem matemática, sobre a ótica dos distintos meios (convencionais ou dopados), sendo o modelo difusivo proposto neste estudo fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos, o mais generalizado e adequado para descrever dados experimentais de cinética de propagação de difundentes em corpos de prova reais; ou seja, sem a particularização para corpos delgados ou simplificações correlatas [17].

Para se descrever de forma acurada o fluxo difusivo na região não saturada é preciso determinar as propriedades do meio poroso em relação a estes difundentes (contaminantes). Assim, faz-se necessário um maior entendimento dos fatores que condicionam o fluxo e o transporte de massa em meios porosos. A formulação matemática da teoria difusional transiente, em sua forma geral, é bastante complexa [1] . Para o cômputo numérico da penetração de difundentes em um determinado meio poroso semi-infinito, diversas suposições podem ser realizadas, dependendo da aplicação, reduzindo o problema geral a uma formulação mais simples [13] [16]. Assim, para prever a concentração transiente do difundente com base no modelo difusivo é necessário conhecer a disposição espacial de cada partícula difundente no meio.

Uma forma de conhecer a disposição espacial de cada partícula difundente no meio é através da técnica de processamento e análise de imagens via o método não-destrutivo de microtomografia 3D computadorizada [18] [19]. Assim, cada partícula de difundente pode ser espacialmente e temporalmente mapeada e identificada. Obviamente, é necessária uma simplificação dentro de uma solução analítica empregada para uma geometria específica. Os parâmetros de concentração de difundentes também devem ser adimensionalizados. Esta

técnica aplicada abriu novas perspectivas na modelagem destes fenômenos e uma série de formulações da teoria difusional pode ser apresentada de forma bastante acessível para visualização e compreensão dos resultados experimentais.

A microtomografia é uma metodologia de suma importância com aplicabilidade em muitas áreas do conhecimento, por ser um método de análise 3D não destrutivo. Na escala microscópica, o que geralmente se procura é a detecção de pequenos defeitos (ou não homogeneidades), que englobam inclusões de difundentes e porosidades. As atenuações da microtomografia com o material, devido à interação das ondas de raios X com os defeitos presentes no meio, fornecem importantes informações sobre cada defeito e a sua disposição no meio, formando a base da inspeção microtomográfica.

A premissa básica da união de um modelo difusional com um método experimental microtomográfico está na redução de um problema físico por um processo de discretização ou reconstrução do meio, podendo ser solucionado, aproximadamente, pela junção e processamento das imagens microtomográficas para dados tangíveis de concentração adimensional do difundente no meio ao longo da profundidade do material, em um sistema finito de equações algébricas do modelo difusivo transiente em meios semi-infinitos.

Dessa forma, tomando-se como válidos os conhecimentos dispostos ao longo deste estudo, nos capítulos subsequentes, pode-se afirmar que atualmente:

- Os dados experimentais relativos às interações dos difundentes sólidos com os diversos meios porosos (propriedades de difusividade), são todavia escassos; o que impede uma correta avaliação destes mecanismos nas situações reais;
- As referências bibliográficas para o mesmo par difundente/meio revelam níveis de dispersão que não podem ser explicados unicamente pela heterogeneidade dos meios ou diferentes condições de ensaio;
- Não existe um modelo completo que permita prever a difusividade em função dos diversos parâmetros simultâneos de influência.

Nestas circunstâncias, a realização de estudos laboratoriais direcionados para dar resposta a essas insuficiências constitui uma tarefa indispensável ao desenvolvimento de um modelo matemático de previsão do processo difusional dos difundentes óxidos nos meios porosos, particularmente no que se refere ao conhecimento dos parâmetros que intervêm nas equações com contribuição em tal modelo. Assim, este estudo buscou realizar ensaios experimentais de difusão transiente do difundente sólido composto de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) para meios porosos compostos de materiais refratários sílico-aluminosos de alta alumina, com e sem dopantes de óxido de cromo (III), na modelagem semiinfinita, para determinar a respectiva difusividade (coeficiente de difusão). Utilizou-se uma técnica 3D não destrutiva microtomográfica e processamento digital de imagens para a detecção e monitoramento da concentração adimensional de difundentes sólidos nos meios porosos em questão. Almeja-se então, que este estudo possa ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres; posto que, neste trabalho, antes de se procurar uma definição do fenômeno e sua conseguente formulação matemática, coube agui, analisar o que antecede à transferência de massa; o conceito do sistema, descrito em detalhes ao longo deste estudo. Somente ao se analisar detalhadamente a natureza do fenômeno, foi possível identificá-lo e quantificá-lo na formulação que o caracteriza. Tendo este desafio, os objetivos desta pesquisa podem ser sintetizados conforme disposto subsequentemente.

### 1.1. Objetivos da tese

A partir do exposto acima, o trabalho a ser desenvolvido e relatado adiante pode ser sintetizado segundo seus principais objetivos, a seguir:

- Demonstrar o comportamento da interação difusional entre os difundentes e os distintos meios porosos submetidos às diversas condições de temperatura e um tempo de exposição (100h); especificamente os difundentes de óxido de ferro (II), (II,III) e (III);
- Prever e quantificar a difusividade e a penetração de difundentes ao longo da profundidade do meio poroso em função da temperatura de

análise e tempo de exposição, comparativamente às análises técnicas experimentais destrutivas, não-destrutivas e teóricas;

- Verificar a eficiência do modelo matemático do processo difusional transiente na geração de dados característicos da difusividade dos difundentes óxidos nos meios porosos;
- Verificar a eficiência do modelo matemático do processo difusional transiente e os efeitos dos dopantes no meio poroso, especificamente o óxido de cromo (III);
- Apresentar aplicações práticas para o método de microtomografia 3D computadorizada, digital de imagens e simulação numérica, associado aos conceitos fundamentais de difusividade;
- Comparar os valores obtidos por diferentes métodos, para diferentes meios porosos, e discuti-los com base nos resultados obtidos no âmbito deste estudo;
- Contribuir para aumentar a informação relativa a difusividade em meios porosos e reduzir os seus níveis de incerteza;
- Contribuir para as recentes e frequentes pesquisas que vêm sendo realizadas para implementação prática da simulação numérica e métodos não-destrutivos de análise, que embora já estejam avançadas em seus aspectos teóricos, ainda não estão totalmente fundamentadas em suas aplicações práticas.

Já existem inúmeros trabalhos na área que contemplam modelos de previsão de difusividade em diversos meios porosos submetidos à alta temperatura [1] [3] [10] [11] [12] [20] [21] [22]. Entretanto, muitas das abordagens são empíricas, sem a descrição do mecanismo termodinâmico inerente do processo difusional e sem uma representação conceitual do fenômeno de transferência de massa dentro da abordagem da contribuição difusiva transiente, com o propósito de descrever e predizer seu comportamento em meios heterogêneos porosos. Para a formulação de um modelo difusional completo, há a necessidade de avaliação

não apenas do difundente, como também da porosidade no meio em questão. Dessa forma, o objetivo secundário deste estudo também é contribuir para as recentes e frequentes pesquisas que vêm sendo realizadas para previsão da difusividade levando-se em consideração a porosidade. Apesar de incialmente não se cogitar os poros do meio em questão como objeto deste estudo, buscou-se uma correlação da progressão do difundente no meio correlacionando-a com a porosidade. Esta correlação, embora já possua algum avanço em seus aspectos teóricos, ainda não está totalmente fundamentada em suas aplicações práticas.

### 1.2. Organização da dissertação

Ao longo da estrutura deste estudo, a qual se encontra dividida em cinco capítulos, realizou-se uma ampla revisão sobre o tema e seu enquadramento, juntamente com a metodologia empregada para a análise, caracterização e discussão dos respectivos resultados obtidos.

No primeiro capítulo, 1 - Introdução, é realizado um enquadramento do tema e sua motivação, particularizando alguns objetivos que este estudo se propõe.

Na sequência, no capítulo 2 - Revisão Bibliográfica, são transmitidos aspectos fundamentais e bases teóricas sobre o fenômeno difusivo sob a visão de diferentes meios e difundentes. Como todo processo de difusão, existe também a óptica do seu modelamento matemático; fator de suma relevância com relação aos modelos de previsão, e suas respectivas metodologias.

Posteriormente, no capítulo 3 - Materiais e Métodos, é realizada uma descrição detalhada da instalação laboratorial e das técnicas experimentais empregadas, no que concerne tanto aos materiais pré e pós-processados, quanto a metodologia não-destrutiva de microtomografia computadorizada 3D com processamento e análise digital de imagem empregada para a determinação experimental da difusividade. No âmbito das metodologias empregadas, é importante salientar que foram utilizados distintos métodos de medição destrutivos e não-destrutivos, os quais embasaram a comparação e a discussão de resultados do capítulo subsequente.

O capítulo 4 - Análise e Discussão dos Resultados, é a justaposição dos resultados obtidos no capítulo antecedente adicionado a um tratamento estatístico de dados para favorecer e embasar as discussões e conclusões. A formulação de um modelo de previsão de difusividade em meios porosos é o foco deste capítulo, posto que, é uma parte essencial do processo de produção de uma representação conceitual do fenômeno de transferência de massa dentro da abordagem da contribuição difusiva transiente, com o propósito de descrever e predizer seu comportamento em meios semi-infinitos heterogêneos. Ainda dentro deste capítulo é discutida a influência de dopantes para mitigar a difusividade e penetração dos difundentes no meio poroso, que por si, já se mostra como um dos principais fatores, não somente no âmbito científico, como também no campo industrial. São também contextualizadas as partículas de difundentes e poros, e suas respectivas correlações em relação a difusividade.

E, por último, conclusivamente, tem-se o capítulo 5 - Conclusões, onde é finalizada a linha de raciocínio apresentada ao longo deste estudo. São apresentados os tópicos conclusivos da abordagem preconizada neste estudo, que, em resumo, refletem a análise comparativa entre dados obtidos experimentalmente com os simulados pelo modelo de previsão difusional para meios porosos. São também sugeridas reflexões e ações para futuras abordagens ao tema, posto o reconhecimento do autor, da incapacidade de se avaliar todas as possíveis variáveis que versam sobre esta questão.

# 2 Revisão Bibliográfica

No intuito correlacionar o objeto tema deste estudo com seus objetivos, este Capítulo 2, busca uma contextualização através de uma ampla revisão bibliográfica que versa sobre a influência da temperatura e de dopantes na difusão configuracional transiente em meios porosos. Dessa forma, este capítulo tem como objetivo a exposição dos aspectos fundamentais e bases teóricas sobre o fenômeno difusivo sob a visão de diferentes meios e difundentes, proposta neste estudo.

As características fenomenológicas do processo difusional são descritas e contextualizadas dentro da visão dos meios porosos, desde o processo ordinário até a sua caracterização configuracional, conforme dispostos na seção 2.1. Não obstante a descrição do processo difusional, faz-se necessário também um embasamento do difundente, bem como do meio poroso, os quais são objetos deste estudo. Assim, a seção 2.2, apresenta a morfologia e a cinética de crescimento dos difundentes empregados, e a seção 2.3. apresenta os materiais e o sistema no qual o meio poroso está enquadrado. Dessa forma, estas seções descrevem o processo difusional dentro do trinômio processo/difundente/meio.

Subsequentemente, como todo processo de difusão, existe também a óptica do seu modelamento matemático; fator de suma relevância com relação aos modelos de previsão, e suas respectivas metodologias, conforme pode ser verificado na seção 2.4. Esta seção apresenta os tipos e características de modelamento matemático do processo difusional entre os difundentes e o meio poroso, posto que a formulação de um modelo é uma parte essencial do processo de produção de uma representação conceitual do fenômeno de transferência de massa. Dentro da abordagem da contribuição difusiva, as hipóteses do sistema infinito e do sistema semi-infinito são apresentadas como as mais representativas para expressar as condições de difusão em meios microporosos e macroporosos abordados neste estudo.

Por fim, é exposta na seção 2.5., a técnica de reconstrução computacional via metodologia microtomográfica para determinação do coeficiente efetivo de difusão juntamente com técnicas de processamento e análise digital de imagens para avaliação do perfil de penetração do difundente no meio poroso.

#### 2.1. Processo difusional em meios porosos

Antes de procurar uma definição, cabe analisar o que antecede à transferência de massa; o conceito do sistema. O sistema em equilíbrio não apresenta mudança; logo, quando sujeito a estímulos e interferências, caso apresente alguma modificação, surge necessariamente o fenômeno, no caso deste estudo, fenômeno difusional. Ao se perceber a natureza do fenômeno como diferença, tem-se condições de identificá-lo e qual será a diferença que o caracteriza.

Tais diferenças mostram que diferentes valores do potencial químico da espécie química *A* provocam a situação de não equilíbrio. A desigualdade contida na segunda lei da termodinâmica só existe porque obedece a diferença; além disso, ela indica que diferentes valores do potencial químico da espécie química *A* provocam a tendência da matéria migrar de uma região de alto valor para uma de menor valor desse potencial. Isso se deve ao fato de a matéria migrar espontaneamente, de uma situação de não-equilíbrio para uma situação de equilíbrio termodinâmico.

Assim, se existe alguma modificação, há fenômeno. É pela análise do estado que se constata alguma modificação ou fenômeno. Existem dois tipos de estado: o inicial e outro final, não importando o que ocorreu entre eles. Este aparece como decorrência da diferença do potencial químico da espécie *A*. Esta diferença é a característica básica do fenômeno de transferência de massa.

Busca-se associar o potencial químico a uma grandeza física tangível e, sobretudo mensurável; esta é a concentração molar; a qual também será explorada na seção 2.4. quando do modelamento analítico do fenômeno difusional. A diferença,  $dC_{A}\neq0$ , é extremamente útil na descrição prática do fenômeno de transferência de matéria, pois indica que haverá deslocamento da matéria de uma região de maior para outra de menor concentração de uma determinada espécie química.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, haverá fluxo de matéria (ou de massa, ou de moles) de uma região de maior a outra de menor concentração de uma determinada espécie química [23]. Esta espécie que é transferida denominar-se-á, neste estudo, de difundente (em outras bibliografias mais genéricas, denomina-se: soluto). As regiões que contêm o difundente podem abrigar uma população de uma ou mais espécies químicas distintas do difundente; estas regiões , denominar-se-á, neste estudo, de matriz ou meio poroso (em outras bibliografias mais genéricas, denomina-se; solvente). O conjunto difundente-matriz, por sua vez, é o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa.

*"Transferência de massa é um fenômeno ocasionado pela diferença de concentração, maior para menor, de um determinado soluto em certo meio"* [17]. Complementarmente à citação, para efeito da generalização do fenômeno, é necessária a adoção da hipótese de que esta só é válida se estiver acoplada à uma redução do potencial químico [24] [25].

Observa-se desse enunciado uma nítida relação de causa e efeito. Para a causa diferença de concentração de difundente, existe o efeito da transferência de massa, justamente o cerne deste estudo. Ao estabelecer este binômio, floresce o aspecto científico dos fenômenos de transferência de massa que, sistematicamente, é posto da seguinte maneira:

"A causa gera o fenômeno, provoca a sua transformação, ocasionando o movimento" [26].

A diferença de concentração do difundente, enquanto causa, traduz-se em "força motriz", necessária ao movimento da espécie considerada de uma região para a outra, levando a:

(Movimento da Matéria) 
$$\propto$$
 (Força Motriz) Eq. 2.1

Assim, quando trata-se de um processo difusional de um difundente em um meio, conforme objeto deste estudo, o teor da resposta de reação desse movimento, em virtude da ação da força motriz, está associado à resistência oferecida pelo meio ao transporte do difundente como:

(Movimento da Matéria) = 
$$\frac{1}{(Resistência ao transporte)}$$
 (Força Motriz) Eq. 2.2

A resistência presente na equação acima está relacionada com:

- Interação difundente-meio;
- Interação difundente meio + ação externa

Há ação substancial da concentração do difundente no meio considerado, em que a força motriz associada é o gradiente de concentração deste difundente. Dessa forma, e no caso específico deste estudo, o fenômeno é conhecido como processo difusional. O fenômeno difusional pode ser descrito de acordo com a expressão, Eq. 2.2, na qual a resistência ao transporte está associada, tão somente, à interação difundente-meio. Assim, a comparação da lei ordinária da difusão com a expressão Eq. 2.3, identifica-se de imediato a importância do coeficiente de difusão, ou conforme designado neste estudo, difusividade.

$$D_{AB} = \frac{1}{(Resistência à difusão)}$$
 Eq. 2.3

Entretanto, o movimento da matéria em nível molecular, não é exclusivamente dependente da "diferença" de concentração do soluto; sendo possível também o fenômeno cruzado caracterizado por uma diferença de temperatura, designado por termodifusão [27] [17]. Não sendo, porém, objeto deste estudo.

#### 2.1.1. Difusão ordinária em meios porosos

Tem-se que a lei ordinária da difusão (primeira lei de Fick) aplica-se, empiricamente, ao fenômeno de difusão em qualquer estado da matéria, e a

difusividade (coeficiente de difusão) descrita pela Eq. 2.3, nasce da interação difundente-meio para qualquer meio físico, distinto ou não do difundente.

Outro apontamento que merece destaque é quanto a agitação molecular, da qual se iniciou o fluxo da matéria. Um conceito clássico diz respeito à temperatura, justamente um dos objetos deste estudo. Este parâmetro intensivo está vinculado com a energia cinética associada à agitação das moléculas. Neste caso, não é difícil aparecer a questão relacionada ao possível surgimento de um gradiente de temperatura devido às regiões contendo concentrações distintas da espécie química. Isso pode acontecer e está presente na termodinâmica dos processos irreversíveis, naquilo que se denomina interferência. Tais interferências não aparecem devido somente à distribuição de temperatura, podendo sofrer o efeito de pressão a qual o meio está inserido. O aparecimento do gradiente de temperatura, devido ao de concentração, denomina-se *efeito Soret*, conforme abaixo:

$$J_{\underline{A},\underline{z}}_{efeito} = K_{11} \frac{\overline{dC_A}}{dz} + K_{12} \frac{\overline{dT}}{dz}_{efeito} Eq. 2.4$$

#### <u>Efeito Soret</u>

Em que  $K_{11}=K_{11}(C_A, D_{AB})$  é o *coeficiente ordinário*, e o coeficiente secundário  $K_{12}$ nada tem a ver com a condutividade térmica. Esta equação mostra que o gradiente de concentração de A, além de provocar o fluxo de matéria, causa um gradiente de temperatura que, por sua vez, contribui para este fluxo.

No caso de interferências de calor e massa, existe também a contribuição do gradiente de concentração da espécie A no fluxo de calor. Este gradiente aparece como uma consequência da temperatura; a esse fenômeno dá-se o nome de efeito Dufour, conforme abaixo

$$q_{z}_{efeito} = K_{21} \frac{\overleftarrow{dC_A}}{\underbrace{dz}_{efeito}} \underbrace{+}_{\overleftarrow{causa}} K_{22} \frac{\overleftarrow{dT}}{dz}$$
 Eq. 2.5

Onde, neste caso  $K_{22}$  é a condutividade térmica
Empiricamente, a parcela secundária da Eq. 2.5, (Efeito Soret) é desprezível em face da parcela ordinária do fluxo de matéria  $K_{11}(dC_A/dz)$ , dessa forma se associando à *lei ordinária da difusão* tem-se o fluxo de massa, Eq. 2.6.

A lei ordinária da difusão associa a difusividade (coeficiente de difusão) ao inverso da resistência a ser vencida pelo difundente. Assim, a difusividade pode ser entendida como a *mobilidade do difundente no meio* e é governada pela interação difundente-meio. A importância do entendimento da difusividade, ou coeficiente de difusão, reside no fato que, ao se procurar defini-la, a difusão, em si, está definida. Dessa forma, tendo como base esta última afirmação, este estudo busca, justamente, a definição experimental e simulada da difusividade tendo como entrada diversas condições de análises; assim como será visto nos capítulos subsequentes.

### Efeito da geometria do difundente

Percebe-se que o difundente se propaga por uma matriz ou meio cuja configuração geométrica é determinante para o fenômeno difusivo [28]. Um meio poroso apresenta distribuição de poros e geometria interna e externa peculiares que determinam a mobilidade do difundente. Dessa forma, Weisz [28] nos estudos de difundentes gasosos propôs a difusividade efetiva média (valores em ordem de grandeza) em função da geometria dos poros do meio; analogamente, no intuito de generalizar o fenômeno, pode ser extrapolada para outros difundentes líquidos e sólidos, conforme disposto na Figura 2.1. Em face disso, tem-se basicamente a seguinte classificação:

- Difusão ordinária ou comum;
- Difusão de Knudsen;
- Difusão Superficial e escoamento de Poiseuille
- Difusão Configuracional



Figura 2.1 - Regimes de difusão em função do tamanho dos poros do meio. Adaptado de [17]

A Figura 2.1, proposta inicialmente para difundentes gasosos [28] porém extensível para outras fases [29] [30], ilustra esses regimes de difusão em relação à dimensão da abertura dos poros do meio em questão. Quando um difundente escoa através de um meio sólido poroso, que apresenta poros relativamente grandes, maiores que o caminho médio das moléculas difundentes, a difusão é descrita de acordo com a sua lei ordinária da difusão em termos de um coeficiente efetivo de difusão, conforme Eq. 2.7.

O coeficiente efetivo,  $D_{ef}$ , aparece em razão das características do meio sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão, como a temperatura e pressão, e das propriedades da matriz porosa – porosidade  $\varepsilon_{p}$ , esfericidade  $\phi$  e tortuosidade  $\tau$ . O coeficiente de difusão é dado, neste caso, pela Eq. 2.8. Novamente, reforça-se, aqui, tendo como base esta última definição, que este estudo busca, justamente, a definição experimental e simulada da difusividade efetiva tendo como entrada as características do meio, ou a difusão configuracional, a qual será discutida na subseção 2.1.3, a seguir.

$$D_{ef} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$
 Eq. 2.8

Na Tabela 2.1 encontram-se alguns valores de  $\varepsilon_p e \tau$  para o meio de referência para este estudo (sílico-aluminosos) com difundentes de dimensão de menor caminho livre médio em relação aos poros da matriz. Na falta de informação para as características do meio, sugerem-se valores para  $\varepsilon_p e \tau$  iguais a 0,5 e 4,0, respectivamente [31]. Com esses coeficientes  $\varepsilon_p e \tau$  é possível corrigir o coeficiente de difusão, D<sub>AB</sub>, do difundente A no meio B, e calcular o coeficiente efetivo de difusão, D<sub>ef</sub>, Eq. 2.9, em função destes parâmetros.

Tabela 2.1 – Coeficientes configuracionais para meios sólidos porosos

Sólidos/Meios <sup>(B)</sup>	Difundentes (A)	T (K)	ε <sub>p</sub>	τ
Pellets de alumina	N <sub>2</sub> , He, CO <sub>2</sub>	303	0,812	0,85
Sílica-alumina	He, Ne, Ar, N <sub>2</sub>	273-323	0,40	0,725

Fonte: [29]

### 2.1.2. Difusão de Knudsen em meios porosos

Neste caso, cada espécie presente difunde sem depender das demais, sendo desprezível o efeito decorrente das colisões entre as moléculas no fenômeno difusivo. Esse tipo de mecanismo denomina-se *difusão de Knudsen* e seu coeficiente é análogo à teoria exposta na subseção 2.1.1 anterior. Existem inúmeros modelos analíticos para descrever a cinética de difusão de Knudsen. Cada modelo analítico possui uma especificidade correlata à sua utilização.

O coeficiente efetivo de difusão de Knudsen, Eq. 2.11, é análogo ao obtido pela teoria cinética ordinária porém, corrigido pelo raio médio dos poros  $r_p$  da matriz na qual se difunde, juntamente com sua velocidade média molecular  $\Omega$ , Eq. 2.10. [17].

$$D_k = \left(\frac{8 r}{\pi}\right)^{1/2} r_p \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2} = 9.7 \times 10^3 r_p \left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2}$$
 Eq. 2.10

Em que T está em Kelvin; o r<sub>p</sub> em cm; D<sub>k</sub> em cm<sup>2</sup>/s

$$D_{kef} = D_k \frac{\varepsilon_p}{\tau}$$
 Eq. 2.11

Devido à estrutura do meio sólido poroso, um difundente pode se deparar com vários tamanhos de poros, caracterizando tanto a difusão ordinária quanto a difusão de Knudsen. Assim, o coeficiente efetivo de difusão, Eq. 2.11, deve ser corrigido pela Eq. 2.12, levando-se em consideração os diferentes modelos para o cálculo de  $D_{ef}$ , anteriormente citados.

$$D_{kef}^{S} = \frac{D_{ef} + D_{kef}}{D_{ef}D_{kef}}$$
 Eq. 2.12

Entretanto, este fenômeno difusivo de Knudsen somente é observado em gases [31], fato este que se distancia da difusão configuracional em meios sólidos porosos, objeto deste estudo. Dessa forma, a subseção 2.1.3 apresenta uma metodologia mais adequada ao objeto de análise deste estudo.

### Difusão Superficial e escoamento de Poiseuille

Os mecanismos de difusão superficial admitem o efeito da parede do poro na mobilidade do difundente [32]. A difusão superficial supõe o efeito da adsorção do difundente pela parede, de modo que as moléculas do difundente migram ao longo da superfície dos poros em direção da redução da concentração do difundente por intermédio de saltos energéticos. O escoamento de Poiseuille deve-se à ação viscosa, como consequência do efeito de uma pressão exercida no meio, provocando o seu fluxo no interior do sólido. Dessa forma, a difusão superficial possui tanto as características de difusão de Knudsen quanto características de difusão configuracional, devido às características geométricas de poros no meio.

# 2.1.3. Difusão configuracional em meios porosos

Existem sólidos naturais ou artificialmente porosos, por sua vez, que apresentam diâmetro de poro da mesma ordem de grandeza daquele associado ao difundente, caracterizando a difusão configuracional, conforme visto na Figura

2.1. Espera-se, portanto, que o valor do coeficiente efetivo de difusão venha a ser menor do que aqueles advindos dos outros mecanismos difusivos.

A difusão configuracional, proposta inicialmente por Weisz, P. B [28], ocorre em meios porosos, geralmente sílico-aluminosos que possuem estrutura cristalina tridimensional matematicamente infinita, justamente um dos objetos deste estudo a qual será discutida na seção 2.3. Esses materiais/meios apresentam macro e microporos. Os primeiros são decorrentes do processo de fabricação, assim o mecanismo difusivo é predominantemente ordinário ou de Knudsen, descritos nas subseções 2.1.1 e 2.1.2 anteriores. Já os segundos são inerentes à configuração cristalina do meio poroso, a qual é constituída por tetraedros de sílica  $(SiO_4)^{4-}$  e alumina  $(AIO_4)^{5-}$  dispostos em arranjos tridimensionais regulares por intermédio dos átomos de oxigênio compartilhados em seus vértices [32]. Dessa estrutura resulta o aparecimento de cavidades de dimensões moleculares, ou seja, a sua geometria dos sistemas de canais, exemplificado por alguns tipos dispostos na Figura 2.2 e cujas dimensões estão apresentadas na Tabela 2.2. Atualmente, mais de sessenta espécies de configurações geométricas desses materiais, em sua forma natural, foram identificadas, e também são designados de zeólitas [33].



Figura 2.2 – Representação estrutural da geometria do sistema de canais (ou configuração cristalina) de um meio poroso [34]

O principal efeito dos microporos é que a difusão no seu interior é governada pelo diâmetro das moléculas difundentes [28] [34]. Tem-se que o classificador para o tipo de difusão em função do tamanho dos microporos em um meio poroso é o diâmetro molecular de Van der Walls [32]. Complementarmente, um outro critério classificador é o diâmetro de colisão de Leonard-Jones [30] [35] [36] [37].

Tamanho do	N° de	φ <sub>p</sub> <sup>b</sup> (Å)	Nome	Símbolo	Yc	Maior Molécula
Microporo	Tetra <sup>a</sup>		Comum	Estrutural		Adsorvível
Extragrande		13,2x4,0	Cloverita	CLO	3	-
	>12	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropribenzeno
		7,9x8,7	AIPO-8	AET	1	-
Grande		~6x~7	Zeólita β	BEA	3	-
	12	7,4	Zeólita X,Y	FAU	3	Tributilamina
		7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
Médio		5,5x6,2	ZSM-12	MTW	1	-
	10	3,9x6,3	AIPO-11	AEL	1	Ciclo-hexano
		5,3x5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	Ciclo-hexano
Pequeno	8	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano

Tabela 2.2 - Classificação de alguns meios porosos em relação aos seus microporos [34]

<sup>a</sup> Número de tetraedros ou número de átomos de oxigênio na abertura dos poros

<sup>b</sup> Diâmetro dos poros

<sup>c</sup> Configuração cristalina dos canais: Geometria do sistema de canais

Qualquer que seja a escolha do diâmetro de referência para a caracterização do fenômeno difusivo, independente do fator configuracional, a difusão em meios porosos ocorre devido aos saltos energéticos do difundente através dos microporos, levando a um processo ativado dependente da temperatura. Partindo desta premissa, a difusividade efetiva (ou o coeficiente efetivo de difusão) é expressa de acordo com uma expressão tipo Arrhenius, conforme Eq. 2.13, abaixo.

Onde:

Q – energia de ativação difusional

- R constante dos gases (1,987 cal/mol K)
- T temperatura absoluta (K)
- D<sub>AB</sub> mobilidade do difundente A no meio poroso B (difusividade).

A difusão do difundente em outros meios porosos, como por exemplo, um polímero, ocorre por um processo de estado ativado, via saltos energéticos, ocupando vazios na estrutura polimérica. Tais sítios vagos são fruto do entrelaçamento dos segmentos da cadeia macromolecular. Além do penetrante,

a região amorfa desse tipo de matriz movimenta-se em virtude da ação térmica. Da mesma forma que o caso da difusão configuracional em meios porosos, o coeficiente efetivo de difusão é expresso de acordo com uma expressão tipo Arrhenius, conforme Eq. 2.13, onde agora, o D<sub>0</sub> pode ser interpretado como a mobilidade do difundente pelos espaços vazios provocado pelo movimento dos segmentos poliméricos, sem a necessidade de saltos energéticos. A diferença básica ao se comparar a difusão do difundente na região amorfa de um polímero com sua difusão em sólidos microporosos, é que existe na primeira o movimento dos segmentos poliméricos, provocando deslocamento dos espaços vazios. Tais espaços são ocupados pelo difundente, porém vários saltos são necessários, ao longo do seu deslocamento, para que o percurso percorrido pelo difundente atinja a extensão do seu tamanho [38].

Na caracterização do fenômeno difusivo, tem-se que a equação de continuidade mássica do difundente A nasce do balanço da taxa de matéria, a qual flui através das fronteiras de um elemento de volume eleito no meio contínuo e daquela taxa que varia no interior deste volume de controle, conforme pode ser evidenciado nas referidas contribuições dispostas na Eq. 2.14. Esta formulação, Eq. 2.14, também é posta em termos da lei ordinária da difusão, considerando o fluxo difusivo, a qual apresenta o coeficiente de difusão, grandeza esta que melhor traduz a interação difundente-meio.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[\rho_A \vec{v}\right]}_{contribuição} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \left[D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A\right]}_{contribuição} + \underbrace{W_A}_{geração}$$
 Eq. 2.14

A Eq. 2.14, representa a variação da concentração mássica,  $\rho_A$ , em decorrência de sua movimentação e, considerando a sua taxa de produção e consumo, referida como geração [27]. Esta, é designada como a equação da continuidade mássica para o difundente (ou componente) A em termos da difusão. A equação de continuidade molar para a espécie difundente A é obtida pela sua divisão, Eq. 2.15, pela massa molar M<sub>A</sub> do difundente; onde  $W_A = w_A/M_A$  [26].

$$\frac{\partial C_A}{\partial t}_{acúmulo} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot [C_A \vec{v}]}_{contribuição} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot [D_{AB} \vec{\nabla} C_A]}_{contribuição} + \underbrace{W_A}_{geração}$$
Eq. 2.15

2

As referidas equações, Eq. 2.14 e Eq. 2.15, apresentam as distribuições da concentração do difundente A como decorrência dos distintos fenômenos simultâneos sobre o transporte do difundente no meio. Adotando-se, porém, a hipótese simplificadora, adequada ao estudo vigente, de temperatura e pressão constantes no meio difusivo, tem-se como efeito imediato o coeficiente de difusão  $D_{AB}$ , da contribuição difusiva, também constante na formulação. Dessa forma, com a continuidade da concentração mássica e molar,  $\rho$  e *C*, tem-se pela expansão do divergente das contribuições convectivas que  $\nabla$ . v = 0. Assim, podemos reescrever as equações Eq. 2.14 e Eq. 2.15, em função da derivada material (ou substantiva), em termos mais generalizados, ou em termos mais adequados a este estudo, em função da derivada parcial temporal da concentração do soluto, considerando-se o meio difusivo estagnado, anulando as contribuições convectivas. Logo, na situação onde o meio é não reacional, tem-se a equação da difusão representada pelas Eq. 2.16 e Eq. 2.17, abaixo.

Estas formulações são amplamente empregadas nos estudos de difusão em sólidos [17] e em soluções de líquidos de alta viscosidade. No caso de sólidos porosos, objeto deste estudo, é ordinário que as contribuições dos mecanismos de transferência de massa governados pela difusão do difundente, ou seja, resistência interna, sejam englobadas em um coeficiente efetivo de difusão. Assim, o termo  $D_{AB}$  das equações Eq. 2.16 e Eq. 2.17, pode ser substituído por  $D_{ef}$  como um único coeficiente representativo do fenômeno, conforme Eq. 2.18 e Eq. 2.19.

As equações Eq. 2.18 e Eq. 2.19 mostram que a concentração do difundente ao longo de sua penetração no volume de controle varia ao longo do tempo levando à distribuição de sua concentração tanto no espaço quanto no tempo, gerando para cada distribuição espacial de concentração uma concentração média

variável no tempo. Esta proposta está em consonância com os modelos difusionais transientes propostos para este estudo e relatados na subseção 2.4.

No estudo atual, a modelagem do fenômeno se orientará por uma geometria cartesiana governada por um fluxo unidimensional e as concentrações médias ao longo da penetração no eixo *z* serão mensuradas por um processo de microtomografia 3D computadorizada com quantificação por processamento digital de imagens a ser explicado na seção 2.5 subsequente.

# 2.2. Difundentes de óxidos de Ferro em alta temperatura

É inerente dos processos da indústria metalúrgica de base, a formação de camadas de óxidos durante a produção. Um segmento estratégico de destacada importância é a indústria siderúrgica onde, neste caso, os óxidos de ferro são, apesar de indesejáveis, inerentes ao processo de fabricação do aço. O entendimento desta dinâmica de formação de camadas de óxidos de ferro é de suma importância neste estudo pois, correlaciona a interação dos óxidos formados no processo de produção de aço com o desgaste da matriz refratária. Todos os processos que requerem calor dependem diretamente do desempenho dos materiais refratários em contato com os subprodutos (óxidos) gerados no processo e submetidos a condições de alta temperatura; foco principal deste estudo.

Para tal, serão descritas nas seções subsequentes uma revisão das características morfológicas e de cinética de crescimento dos óxidos de ferro em processos de alta temperatura.

# 2.2.1. Morfologia dos óxidos de Ferro

A Termodinâmica pode ser considerada a força motriz para a oxidação de metais e ligas em ambientes corrosivos. Quando o aço é oxidado em altas temperaturas, camadas de óxido de ferro são formadas em sua superfície. Dois diagramas indicam a evolução de um metal ou de uma liga numa atmosfera oxidante a uma temperatura elevada: diagramas de fase e diagramas Ellingham. Utilizando como base o diagrama de fases Fe-O, Figura 2.1, é possível tecer algumas considerações básicas acerca da formação e composição das camadas óxidas geradas. As camadas de óxidas encontradas no aço são:

- Óxido de ferro (II) também conhecido como Wustita (FeO) é a camada óxida que se forma mais próxima do metal de base e é a mais rica em Fe
- Óxido de ferro (III) também conhecido como Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a camada mais externa entre as camadas óxidas e possui os maiores teores de oxigênio
- Óxido de ferro (II,III) também conhecido como Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é fase intermediária das camadas óxidas. A Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) transforma-se em Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Os diagramas de fase apresentam as fases que podem ser formadas, dependendo da temperatura ou da pressão. Então, se para um componente (um óxido em nosso caso), várias fases cristalográficas podem ser formadas, a utilização de diagramas de fase permite a identificação de um componente que é termodinamicamente estável para uma determinada temperatura.

É possível verificar no diagrama de fases Fe-O, Figura 2.1, que somente há formação de óxido de ferro (II) [Wustita (FeO)]; acima de 570°C. Abaixo de 570°C há a formação conjunta de óxido de ferro (II,III) [Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)] e óxido de ferro (III) [Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]; com o óxido de ferro (II,III) [Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)] mais próximo ao metal de base, ou seja, o óxido de ferro (II) [Wustita (FeO)] se decompõe em óxido de ferro (II,III) [Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)] durante o processo. Esta interpretação do digrama de fase Fe-O também foi verificada experimentalmente em diversos estudos [39] [40] [41] [42] [43].

Acima de 570°C há uma formação conjunta dos óxido de ferro (II) [Wustita (FeO)], óxido de ferro (II,III) [Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)] e óxido de ferro (III) [Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]; concomitantemente. W. Sun [39] [42] cita em seus estudos as abordagens utilizadas por Paidassi (1958) e Mrowec; Przybylski (1977) acerca das medições médias entre a composição de Wustita (FeO)/Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quando submetida a temperaturas de 700-1250°C e oxidada ao ar. Procedimentos de medição similares serão adotados neste estudo, descritos no Capítulo 3, subseção 3.2.2.



Figura 2.1. Diagrama de Equilíbrio de Fase Fe-O [44]

O estudo de Shaesby *et al.* [45] investigou a morfologia das camadas óxidas formadas na superfície de aços baixo carbono a 1200°C submetidos a diferentes atmosferas. Foi concluído que o teor de carbono afeta significativamente a interface metal/óxidos. Analogamente, Taniguchi *et al.* [46] investigou a influência do Si nas características da interface metal/óxido em teste de oxidação ao ar. Foi concluído que uma camada de microporos se forma próximo ao substrato metálico quando há a presença de Si no aço; concomitantemente, os microporos aumentam em tamanho conforme o aumento do teor de Si.

As diferentes fases das camadas óxidas podem ser diferenciadas por EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction*). A imagem da Figura 2.2 exemplifica a composição da camada óxida em regiões de Wustita (FeO)/Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) através de uma macrografia de um aço baixo carbono submetida a uma temperatura de 1125°C e oxidada ao ar. Neste estudo, as condições morfológicas de composição média adotada foi de 1:2:2 para as referidos óxidos, seguindo os procedimentos experimentais dispostos no Capítulo 3, subseção 3.2.2.



*Figura 2.2. Composição das camadas de óxido de ferro (II) (II,III) e (III) - Wustita (Fe0)/Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [46]* 

Os diagramas de Ellingham são úteis para comparar a estabilidade termodinâmica de dois óxidos formados a partir de dois metais diferentes. A sua utilização é fundamental, no caso da oxidação de ligas, a fim de saber qual dos óxidos é os mais termodinamicamente estável.



Figura 2.3. Diagrama de Ellingham para os óxidos de ferro [24]

A Figura 2.3 representa graficamente a Energia livre de Gibbs ( $\Delta$ G) de formação do óxido em função da temperatura (T); onde se interpreta:

- ΔG<0 indica que a reação é espontânea;
- ΔG>0 indica que o sistema necessita de energia externa para que ocorra;

No caso dos constituintes de óxido de ferro (II) (II,III) (III), respectivamente Wustita (FeO), Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pode-se interpretar diretamente no diagramas de Ellingham da Figura 2.3 que em T>677°C/950K, o Fe se oxida na forma de óxido de ferro (II) [Wustita (FeO)] e em T<677°C/950K, o Fe se oxida na forma de óxido de ferro (II,III) [Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)].

### 2.2.2. Cinética do crescimento da camada óxida

A abordagem cinética desta subseção 2.2.2 é complementar a uma abordagem morfológica e termodinâmica da subseção anterior 2.2.1, porque apresenta informações sobre a taxa de oxidação de um metal ou uma liga, no caso deste estudo, os óxidos de ferro. Pode-se falar que, neste caso, a cinética é heterogênea pois, uma superfície metálica reage com a atmosfera do processo em questão, por exemplo; o oxigênio, o que será debatido no tópico seguinte de Corrosão em diferentes atmosferas.

A análise do processo, neste caso, exige uma abordagem cinética, uma vez que depende da concentração de reagentes e sua afinidade química com ferro e carbono contido no aço. São dois os mecanismos de controle:

- Difusão da massa de carbono ou de ferro a partir da superfície do aço,
- Difusão de massa das moléculas oxidantes da atmosfera para a superfície do aço

Embora a transferência de massa dos íons de ferro e de carbono dependerem estritamente da microestrutura do aço e da sua temperatura, a transferência de massa do oxigênio, dióxido de carbono e água dependem da condição fluidodinâmica na câmara na qual o sistema está inserido. Dessa forma, a

formação de camadas óxidas é uma função da temperatura do sistema; do tempo de aquecimento exigido; do conteúdo de oxigênio nos gases de combustão e das propriedades do material [39] [47] [48], conforme se segue:

- Temperatura
- Tempo de aquecimento
- Atmosfera oxidante (meio)
- Composição química do metal de base

Todos estes parâmetros são controláveis operacionalmente. Como este estudo buscou verificar a influência da temperatura na difusão configuracional transiente de óxidos de ferro, o parâmetro de temperatura foi variado de 1100°C a 1300°C (conforme será verificado no Capítulo 3, subsequente), e os demais parâmetros foram fixados, justamente para se estudar a influência do primeiro (temperatura). Os estudos de Battaglia V et al. [49] ; Silva C. V. [50] e Black E. et al; [51], Per Vesterberg et al [52], versam sobre as diversas combinações destes parâmetros no intuído de minimização dos óxidos gerados no processo. Assim, com base nestes estudos, foram selecionados os parâmetros já otimizados como referência para esta metodologia de trabalho, relatada no Capítulo 3, Materiais e Métodos. O tempo de aquecimento ou tempo de permanência selecionado foi de 100h; a atmosfera selecionada para os ensaios de difusividade foi ao ar padrão; e o difundente é o produto da oxidação em alta temperatura de aços de baixo e médio carbono, isto é, óxidos de ferro.

# <u>Temperatura e Tempo</u>

A cinética do crescimento da camada óxida é regida pelos seus respectivos fenômenos físicos. Os comportamentos cinéticos do crescimento da camada óxida estão listados abaixo e os principais mecanismos serão discutidos em seus referidos tópicos.

• Linear

Cúbica

• Parabólica

- Potencial
- Logarítmica ou Exponencial
- Inverso Logarítmico

### Linear

Taxa linear ocorre quando reações de fronteiras controlam o processo, mas outros mecanismos podem levar ao mesmo resultado. Em corrosão em temperaturas muito altas e com a mistura de gás contendo oxigênio diluído, a difusão pode ser rápida, mas a taxa de crescimento é limitada pela taxa em que o oxigênio dos gases se transfere para o óxido. Assim, a taxa de oxidação é controlada pelas propriedades do gás, tais como a temperatura e a pressão parcial de O<sub>2</sub>. A taxa linear também é observada no início do processo de oxidação quando as camadas óxidas são muito finas e a oxidação não é controlada pela difusão [39].

Estas taxas de crescimento não são sempre isoladas e muitas vezes a taxa linear precede a parabólica. A transição de linear para parabólico ocorre quando a camada de óxido se torna mais espessa, assim o transporte iônico passa a controlar o processo e a taxa decai parabolicamente [39] [53]. Neste caso, a relação entre o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) e o tempo de exposição (*t*) é a dada pela Eq. 2.20, seguinte; sendo  $\beta_{lin}$  a constante da taxa de crescimento linear.

$$\left(\frac{\Delta_m}{S}\right) = \beta_{lin}t \qquad \qquad \text{Eq. 2.20}$$

### Parabólica

A cinética de crescimento da camada óxida, geralmente, segue a relação exponencial quando relacionada à temperatura e a relação parabólica quando relacionada com o tempo. [54] - [68]. Neste caso, a relação entre o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) e o tempo de exposição (*t*) é dada pela Eq. 2.21, seguinte; sendo  $\beta_{par}$  a constante da taxa de crescimento parabólica.

$$\left(\frac{\Delta_m}{S}\right)^2 = \beta_{par}t$$
 Eq. 2.21

Na prática, a taxa de crescimento do mecanismo parabólico é bem conhecida [66]. Já foi amplamente observada que metais de engenharia e suas ligas nos limites de temperatura intermediários e em altas temperaturas, a formação da camada de óxidos ocorre tanto por difusão iônica quanto eletrônica [67] [68].

O crescimento de camadas óxidas na superfície dos aços BC e MC, Baixo Carbono e Médio Carbono, respectivamente, obedecem ao crescimento parabólico em altas temperaturas (>800°C). A caracterização da taxa de crescimento de óxidos de ferro (II)/(II,III)/(III) [Wustita (FeO) / Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) / Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] por micrografia em termos de sua espessura segue a formulação, Eq. 2.22 abaixo [39] [42].

$$\begin{cases} Fe0: \beta_{par} = 5,75 \ e^{-40500/RT} [cm^2 s^{-1}] \\ Fe_3 O_4: \beta_{par} = 1,05 \ x \ 10^{-2} \ e^{-40500/RT} [cm^2 s^{-1}] \\ Fe_2 O_3: \beta_{par} = 5,4 \ x \ 10^{-4} \ e^{-40500/RT} [cm^2 s^{-1}] \end{cases}$$
 Eq. 2.22

### Logarítmica ou Exponencial

A cinética de crescimento das camadas óxidas, geralmente, segue a relação exponencial quando relacionada ao início do processo de oxidação, e logarítmica quando relacionada a filmes finos ou oxidação em baixas temperaturas. [54]-[68]. Neste caso, a relação entre o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) e o tempo de exposição (*t*) é dada pela Eq. 2.23, ou pelo Inverso-Logarítmico, Eq. 2.24; sendo  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  constantes; onde  $\alpha_1$  corresponde a 1/ $\beta_{lin}$  e  $\alpha_2$  a 1/ $\beta_{par}$ .

$$\left(\frac{\Delta_m}{S}\right) = \alpha_0 + \alpha_1 \ln t \qquad \qquad Eq. \ 2.23$$
$$\left(\frac{\Delta_m}{S}\right) = \alpha_2 - \alpha_3 \ln t \qquad \qquad Eq. \ 2.24$$

### Cúbica

A cinética de crescimento da camada óxida, segue a relação cúbica quando relacionada filmes finos em temperaturas baixas ou intermediárias (300-600°C) [69]; ou casos bem particulares de outras ligas como, por exemplo, a reação da

oxidação do cobre ao ar (250-500°C) [69]. Neste caso, a relação entre o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) e o tempo de exposição (*t*) é dada pela Eq. 2.25, seguinte; sendo  $\beta_{cub}$  a constante da taxa de crescimento cúbica.

$$\left(\frac{\Delta_m}{S}\right)^3 = \beta_{cub}t$$
 Eq. 2.25

### Mista

Alguns casos específicos também são obtidos quando diferentes comportamentos cinéticos do crescimento da camada óxida são observados, especialmente quando existe reação química na interface em conjunto com a difusão. Neste caso, a relação entre o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) e o tempo de exposição (*t*) é dada pela Eq. 2.26, seguinte; onde  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ , e  $\alpha_2$  são constantes;  $\alpha_1$  corresponde a  $1/\beta_{lin}$  e  $\alpha_2$  a  $1/\beta_{par}$ .

$$t = \alpha_0 + \alpha_1 \left(\frac{\Delta_m}{S}\right) + \alpha_2 \left(\frac{\Delta_m}{S}\right)^2 \qquad \qquad Eq. \ 2.26$$

# Corrosão em diferentes atmosferas

A atmosfera padrão ar na qual os materiais (aços) são submetidos durante o processo de aquecimento, compõe-se de gases como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio livre (O<sub>2</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>), vapor d'água (H<sub>2</sub>O vapor), nitrogênio (N<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), hidrogênio livre (H<sub>2</sub>) e outros. Alguns desses gases reagem com o ferro a altas temperaturas, formando óxidos de ferro, que compõem as camadas óxidas.

Considerando a morfologia dos óxidos de ferro, disposta na subseção 2.2.1 antecedente, a atmosfera também determina a quantidade e o tipo de óxido formado. A quantidade de oxigênio é o fator determinante. Quanto mais oxigênio (ou ar) presente, maior a oxidação. Dessa forma, maior será a formação de óxidos.

As atmosferas em condições sub-estequiométricas são denominadas "redutoras". Este é um termo que provoca algumas dúvidas, visto que a oxidação ocorrerá mesmo se o processo operasse sob condições estequiométricas ("ideais"). Isto ocorre pois não só o oxigênio mas o dióxido de carbono e vapor de água estão ainda presentes. Os estudos experimentais de Battaglia V. [70] reforçam bem a diferença na geração de óxidos em função da atmosfera. Aqui, neste estudo, utilizou-se atmosferas padrão ar, ou seja, ricas em O<sub>2</sub> com condições oxidantes, conforme disposto no tópico a seguir.

### Corrosão em atmosferas ricas em O<sub>2</sub>

A formação de óxidos na oxidação do Fe em presença de  $O_2$  muda com a pressão parcial do  $O_2$  formando óxido de ferro (II), (II,III) e (III) [Wustita (Fe<sub>1-8</sub>O), Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]; conforme já mencionado no diagrama de fases Fe-O, da subseção 2.2.1 antecedente, na Figura 2.1. As três fases podem ser encontradas durante a corrosão com o óxido de ferro (II) [Wustita] crescendo na interface do metal, seguida pelos óxidos de ferro (II,III) e (III) [Magnetita e Hematita] na interface com a atmosfera. O óxido de ferro (II) [Wustita] não é estequiométrico em todas as temperaturas e em altas concentrações de  $O_2$ , coexiste com o óxido de ferro (II,III) [Wustita + Magnetita] separando ambas as fases [69] [71].

No ponto de coexistência dos 3 óxidos, a 570°C, os cátions de Fe difundem do óxido de ferro (II) [Wustita] para o óxido de ferro (II,III) [Magnetita], fornecendo Fe para as camadas de óxido de ferro (II) [Wustita] que se forma na interface com a óxido de ferro (II,III) [Magnetita]. O óxido de ferro (II,III) [Magnetita] tem uma estrutura espinélio invertido com Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> e elétrons se difundindo para a direção da Hematita formando óxido de ferro (III)+óxido de ferro (II,III) [Hematita + Magnetita]. O óxido de ferro (III) [Hematita] é cúbico acima de 400°C e tem a difusão dos íons de Fe<sup>+3</sup> na direção do gás e O<sub>2</sub> na direção do metal [69] [71].

### Corrosão em atmosferas ricas em H<sub>2</sub>O

O vapor de água está presente na maior parte das aplicações em alta temperatura. A adição de H<sub>2</sub>O a um sistema, geralmente, acelera as taxas de corrosão, promove o crescimento de whiskers e favorecem a criação de porosidades na superfície das camadas óxidas geradas. Espécies voláteis

podem também ser formadas, consumindo as camadas óxidas protetoras e causando a oxidação prematura [69]. O vapor d'água incrementa a plasticidade das camadas óxidas e isto resulta em um melhor contato com o metal. Os resultados mostram que quanto maior a concentração de H<sub>2</sub>O, maior é a adesão das camadas óxidas [39] [42].

### Corrosão em atmosferas ricas em CO<sub>2</sub>

São atmosferas caracterizadas pelas altas concentrações de  $CO_2$  devido à ausência de N<sub>2</sub>. Considerando a oxidação do Fe em  $CO_2$ , a reação do  $CO_2$  com o Fe produz óxido de ferro (II,III)+CO [Magnetita + CO]. O CO pode se dissociar em  $CO_2$  + C de acordo com a reação de Boudouard, Eq. 2.27 abaixo. O CO carboneta o aço e a sua deposição na camada óxida cria nanocanais onde ocorre a difusão  $CO_2/CO$ .

$$\begin{cases} 3Fe + 4CO_2 \to Fe_3O_4 + 4CO \\ 2CO \to CO_2 + C \end{cases}$$
 Eq. 2.27

A deposição de C no metal devido à reação de Boudouard inibe a coalescência de núcleos de óxido de ferro (III) [Hematita] para formação de uma camada contínua. O crescimento da camada óxida pela difusão dos cátions de Fe, criam vacâncias na superfície do metal, reduzindo sua aderência, a qual cria microcanais e trincas que permitem a entrada de CO<sub>2</sub> e a saída de CO. Este mecanismo cria uma camada óxida externa que possui crescimento parabólico controlado pela difusão do Fe. A camada óxida interna cresce pela oxidação criada pela reação do CO<sub>2</sub> nas vacâncias formadas pela difusão catiônica do Fe. [71].

Apesar da atmosfera deste estudo não se enquadrar neste tópico, cabe a sua descrição do ponto de vista de revisão e comparação, pois, refere-se a processos industriais de significativa relevância, como por exemplo, cementação, carbonetação, oxi-combustão, etc.

# 2.3. Meios porosos

Todos os processos que requerem calor dependem diretamente do desempenho dos materiais refratários, dessa forma, meios porosos, como por exemplo, materiais refratários, representam um segmento estratégico de destacada importância tanto no campo científico quanto no campo industrial.

Refratários são materiais sólidos, policristalinos, normalmente inorgânicos, polifásicos e porosos. São estáveis volumetricamente na temperatura de uso, capazes de resistir às solicitações mecânicas, químicas e térmicas. As principais funções de produtos refratários são manter, armazenar e ceder calor além de suportar ataques químicos de difundentes de diferentes fases, e carregamentos mecânicos estáticos ou dinâmicos [4], com suas devidas limitações. Refratários são produtos fundamentais para uma vasta gama de indústrias. De modo geral, qualquer processo que envolva altas temperaturas depende do seu desempenho. Estes compreendem uma ampla gama de materiais cuja composição química e mineral e os processos de manufatura variam muito. Os refratários se apresentam principalmente na forma de não-moldados (massas, argamassas e concretos) e moldados, sendo estes subdivididos em tijolos e peças especiais [5].

# 2.3.1. Materiais refratários sílico-aluminosos

A seleção do refratário ideal para cada aplicação depende principalmente da temperatura do processo, da agressividade e afinidade química do meio, das ações físicas ou de qual mecanismo físico-químico é mais predominante. Os refratários estão divididos quimicamente em duas categorias principais: básicos e não-básicos [6]. Os refratários básicos são compostos essencialmente por minerais à base de magnésio e cálcio. Os refratários não-básicos, por sua vez, são compostos principalmente por minerais à base de magnésio e cálcio.

A magnésia sinterizada é a principal matéria-prima para produção de refratários básicos. Esta resulta do processo de calcinação e sinterização do carbonato de magnésio (Magnesita - MgCO<sub>3</sub>), sob condições de elevadas temperaturas, em geral da ordem de 1.800 a 2.000°C [9]. Trata-se de um produto granular com teor de pureza elevado, em geral acima de 90% de óxido de magnésio. Além da

magnésia sinterizada, entre os refratários básicos é relevante o consumo de magnésia eletrofundida (magnésia fundida com vistas a aumentar o tamanho dos grãos de cristal e assim melhorar suas propriedades refratárias) e doloma (dolomita, carbonato de cálcio e magnésio, calcinada e sinterizada).

Entre os refratários não-básicos, as principais matérias-primas são as diversas fontes de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre elas argilas (baixo teor de alumina), chamotes (teor intermediário de alumina) e bauxitas (alto teor de alumina). As aluminas podem também se apresentar calcinadas e eletrofundidas. Outras matérias primas relevantes para produção de refratários são espinélio (alumina e magnésia sinterizadas ou fundidas), cromitas, grafitas, sílica, zircônia, cimentos, pós metálicos e ligantes químicos diversos como piche e resinas.

A Figura 2.3 abaixo relaciona as faixas de valores indicativas em que as diversas matérias-primas são utilizadas na fabricação de produtos refratários básicos e não-básicos [5] [4]. Deve-se salientar, contudo, que essa proporção varia muito dependendo da aplicação de cada refratário.



Figura 2.3 – Participação em massa de produto refratário acabado da categoria básico [esq.] e não-básico [dir.] [5]

Por uma questão de contextualização, com relação ao caso específico deste estudo, os materiais refratários porosos utilizados são da categoria não básico da classe de massas não-moldadas de refratários sílico-aluminosos de alta alumina, conforme apresentado no Capítulo 3, seção 3.1, o qual será designado inicialmente de pré-processado (in natura). Posteriormente, estes mesmos

materiais serão moldados e submetidos a um processo de sinterização, conforme descrito no Capítulo 3, seção 3.2, a partir de então designado amostra pós-processada (monolítico); quando somente então foi aplicada uma metodologia de determinação do coeficiente de difusão, conforme descrito no Capítulo 3, seção 3.3, a qual é o cerne deste estudo.

# 2.3.2. Sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O refratários da categoria não-básico são, em sua maioria, do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme imagem direita da Figura 2.3. Os materiais refratários do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser divididos em quatro categorias distintas, cada qual com propriedades mecânicas distintas. A Figura 2.4 abaixo apresenta estas categorias.

- Silicosos
- Sílico-Aluminosos
- Mulíticos
- Aluminosos



Figura 2.4 – Diagrama de Equilíbrio de Fase do Sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44] -

adaptado

Os materiais do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são ligas de natureza complexa. Seu diagrama de equilíbrio de fases apresenta uma ampla faixa em que diferentes teores de sílica e alumina podem ser combinados; bem como as distintas propriedades mecânicas formadas. As propriedades termomecânicas mais nobres pertencem à classe aluminosa de alta alumina, justamente o objeto deste estudo, a qual será discutida nos tópicos subsequentes dentro desta subseção com relação aos seus dopantes.

# Refratários aluminosos de alta alumina

Os refratários aluminosos da classe de alta alumina (>90%) contêm como agregado a alumina tabular podendo conter outros compostos tais como alumina calcinada, sílica e argila. São materiais que possuem baixos teores de impurezas e as fases principais são coríndon e mulita (alumina e sílica formam 99% da composição química). Possuem excelentes propriedades termomecânicas tais como, resistência mecânica, resistência a abrasão às altas temperaturas e baixa reatividade ao ataque de camada óxida [9]. Em contrapartida, apresentam baixa resistência ao choque térmico.

O alto teor de alumina deste tipo de material refratário, confere o caráter anfótero ao óxido, tornando-os de baixa reatividade, resistência ao ataque óxido, com baixa resistência ao choque térmico. Geralmente, a porosidade varia de 15-22% [6] [7]. Estes materiais estão cada vez mais sendo utilizados em regiões que exigem melhores propriedades termomecânicas e resistência ao ataque óxido. A adição de dopantes melhora as propriedades e resistência ao ataque óxido. Alguns destes dopantes, estão descritos nos tópicos abaixo. Contextualizando para o âmbito desta pesquisa, será avaliada neste estudo, a influência do dopante óxido de cromo (III) nas propriedades difusivas destes materiais/meios e, por conseguinte, suas propriedade de resistência ao ataque químico.

# Refratários aluminosos de alta alumina dopados por cromo

Estes materiais refratários são obtidos na combinação de dois óxidos combinados à alta temperatura (óxido de alumínio e óxido de cromo). O resultado é um produto com maior refratariedade e maior resistência mecânica a

quente. Umas das características principais deste tipo de material é que este é inerte a uma ampla variedade de ataques óxidos [6] [8] [9]. O entendimento do processo de ataque químico, no entanto, é bastante complexo, sobretudo pelo fato de que o sistema se comporta como um meio poroso heterogêneo, englobando a complexidade da interação entre os fenômenos de transferência de momento, calor e massa, tipicamente inerentes a este sistema.

Materiais com maiores teores de cromo são utilizados em casos mais extremos de temperatura e corrosividade [8]. Dessa forma, dopantes de cromo podem mitigar o processo difusivo de contaminantes ao meio, no caso em questão difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III).

Estudos adicionais sugerem que com a dupla adição de óxido de cromo (III) e óxido de zircônio (II) (ZrO<sub>2</sub>) são produzidos os materiais denominados *fusion-cast*. Estes são materiais fundidos em fornos a arco e então moldados em blocos. Tem porosidade total entre 3-8% e possuem boa resistência ao ataque óxido mas, com resistência ao choque térmico de moderada a baixa [7] [8] [9]. Apesar do meio poroso refratário deste estudo não ter avaliado os dopantes de zircônia, cabe a sua citação para possíveis sugestões de estudos futuros, uma vez que, referem-se a materiais de significativa relevância.

# Refratários aluminosos de alta alumina dopados por fosfatos

Estes materiais refratários são confeccionados a partir da bauxita com a adição de ácido fosfórico, ou outras formas de fosfatos solúveis, que reagem com a alumina. Esses materiais caracterizam-se por sua baixa porosidade e permeabilidade. São empregados principalmente onde uma alta resistência a abrasão é requerida. Possuem elevada resistência mecânica a temperaturas intermediárias (815-1090°C) [6] [8].

Apesar do meio poroso refratário deste estudo não se enquadrar neste tópico de refratários aluminosos de alta alumina ligados por fosfatos, cabe a sua descrição do ponto de vista de revisão e comparação, pois, refere-se a materiais de significativa relevância.

# 2.4. Modelo difusional para meios porosos

A simulação computacional de previsão da penetração de difundentes sólidos em meios heterogêneos porosos pode ser aplicada para o estudo de fenômenos de difusividade em diversos materiais, dentre eles, os refratários. Para que se possa compreender melhor a complexidade da interação entre estes fenômenos, e assim desenvolver sistemas eficientes para mitigação da penetração destes ataques, a modelagem matemática pode ser empregada. Os resultados podem fornecer importantes informações no que concerne à compreensão do fenômeno e seus respectivos parâmetros interativos. Nesta seção 2.4, será apresentado na subseção 2.4.1, os fundamentos para interação entre o difundente óxido e o meio poroso e, complementarmente, na subseção 2.4.2, os Modelos difusionais em meios porosos infinito e semi-infinito.

# 2.4.1. Interação entre o difundente óxido e o meio poroso

Em meios de estrutura heterogênea porosa, como é o caso de refratários sílicoaluminosos de alta alumina, a propagação mássica difusiva é favorecida pela estrutura do material e pelas condições térmicas de operação. Um dos mecanismos de desgaste mais comuns que se verifica em materiais refratários porosos, além obviamente do esforço mecânico e abrasivo, é de contaminação e deterioração por óxidos gerados no processo, principalmente quando submetidos a altas temperaturas, reduzindo a refratariedade do material original [72] [73]. A Figura 2.5 mostra um esquema típico que ilustra a penetração dos difundentes ao longo da profundidade do meio poroso. Esta penetração possui relação com as características dos agregados, da matriz e da porosidade do meio em questão, caracterizando uma penetração configuracional [74] [75], ou seja, um fenômeno difusivo configuracional.



Figura 2.5 - Esquema que ilustra a penetração do difundente no meio refratário poroso [esq.] e sua relação configuracional [dir.] [74] [75]

O estudo tende para avaliação de compostos com a função de proteção do meio a esse tipo de penetração (ou contaminação) de difundentes [73] [76]. Dessa forma, dopantes que possam mitigar o processo difusivo de contaminantes no meio, no caso em questão, difundentes sólidos de óxidos de ferro (II) e (III), devido ao alto grau de ataque químico o qual os meios são submetidos, são de suma importância para a redução da difusividade efetiva global; geralmente utilizam-se dopantes de óxido de cromo (III) para a proteção. Salienta-se entretanto, que o Cr apresenta alta toxidez logo, sua utilização em grandes frações volumétricas pode causar danos ambientais no descarte ou no seu uso, e possibilidade de formação de compostos carcinogênicos [74]; este estudo avaliou frações mássicas máximas de 8%.

### 2.4.2. Modelo infinito e semi-infinito

A formulação de um modelo é uma parte essencial do processo de produção de uma representação conceitual do fenômeno de transferência de massa dentro da abordagem da contribuição difusiva, com o propósito de descrever e predizer seu comportamento. Existem diferentes modelos matemáticos para descrever o processo difusivo. Geralmente, estes modelos são constituídos de um sistema de equações diferenciais parciais provenientes de balanços globais de massa e energia com uma série de parâmetros a serem determinados. Dentro das hipóteses representadas pelas simplificações da Eq. 2.18 e Eq. 2.19 no meio de propagação abordado neste estudo, os modelos mais representativos para expressar as condições de difusão em meios microporosos e macroporosos abordados são: sistema infinito e sistema semi-infinito [14] [22].

O transporte macroscópico de difundentes é assim considerado na modelagem matemática, sobre a ótica dos distintos meios (convencionais ou dopados), sendo o modelo difusivo proposto neste estudo fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos, o mais generalizado e adequado para descrever dados experimentais de cinética de propagação de difundentes em corpos de prova reais [14]; ou seja, sem a particularização para corpos delgados ou simplificações correlatas.

Para se descrever de forma acurada o fluxo difusivo na região não saturada é preciso determinar as propriedades do meio poroso em relação a estes difundentes (contaminantes). Assim, faz-se necessário um maior entendimento dos fatores que condicionam o fluxo e o transporte de massa em meios porosos. A formulação matemática da teoria difusional transiente, em sua forma geral, é bastante complexa. Para o cômputo numérico da penetração de difundentes em um determinado meio poroso semi-infinito, diversas suposições podem ser realizadas, dependendo da aplicação, reduzindo o problema geral a uma formulação mais simples. Assim, para prever a concentração transiente do difundente com base no modelo difusivo, é necessário conhecer a disposição espacial de cada partícula difundente no meio, a qual será mensurada pelo método microtomográfico, explicado mais a diante e relatado no Capítulo 3, subseções 3.3.2 e 3.3.3.

Cabe salientar que a modelagem do sistema proposto é uma idealização do fenômeno difusivo de maior complexidade, mas que ainda assim reproduz, na sua essência, o comportamento do sistema complexo que é o alvo de estudo.

O meio é considerado infinito na situação em que a extensão da penetração do difundente é muito inferior comparada às demais dimensões espaciais do modelo [3]. Esse fator, por si só, é um preponderante para adoção da hipótese simplificadora unidirecional e é designada na literatura como hipótese da camada delgada. Quando a solução analítica do modelo é conveniente de ser empregada para uma geometria específica, a difusividade efetiva é estimada com base no modelo generalizado de Crank [14] com a presença de resistência externa. Este modelo é dito generalizado pois contempla as contribuições difusivas e convectivas em regime transiente. Dessa forma, o modelo proposto pelo seu precursor; modelo de Newman, [15] [1], é considerado uma solução

particular do modelo de Crank pois, desconsidera a contribuição convectiva do fenômeno.

A medida tangível, ordinariamente, nas avaliações experimentais são as concentrações médias espaciais ao longo do tempo. Visando obter uma solução para equação da continuidade, Eq. 2.19, define-se a seguinte concentração adimensional do difundente, Eq. 2.28, retornando a equação da continuidade adimensionalizada como a Eq. 2.29.

$$\theta = \frac{C_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*}$$
 Eq. 2.28

A Eq. 2.29 é uma equação diferencial parcial (PDE) de segunda ordem em *x* e *t* e, dessa forma, exige duas condições independentes para alcançar uma única solução. Um critério de resolução deste modelo [16] [22] utiliza a separação de variáveis e transformada de Laplace. Nesta situação, a aplicação da transformada de Laplace é um método matemático direto para eliminar a dependência temporal explícita da Eq. 2.29, reduzindo esta a uma equação diferencial ordinária (ODE), da qual uma solução é obtida de forma mais facilitada. Assim, lança-se mão das condições físicas de fronteira e inicial adequadas ao fenômeno e, a equação da continuidade adimensionalizada, resulta em:

$$\begin{cases} C.I:para t = 0; \ \theta = 0, \forall z \\ C.C.1:para z = 0, \theta = 1, \forall t \\ C.C.2:para z = \infty, \theta = 0, \forall t \end{cases}$$

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + 2\eta \frac{d\theta}{d\eta} = 0$$
Eq. 2.30
Onde,  $\eta = \frac{z}{(4D_{AB}t)^{1/2}}$ 
Eq. 2.31

A integração da equação Eq. 2.30, resulta na equação Eq. 2.32, na qual com a aplicação das condições físicas e de fronteiras adequadas, assume a forma da Eq. 2.33.

$$ln\frac{d\theta}{d\eta} = ln\alpha_1 - \eta^2$$
 ou  $\frac{d\theta}{d\eta} = \alpha_2 e^{-\eta^2}$  Eq. 2.32

$$\theta = \theta(\eta) = 1 - \frac{\int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta}{\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta} \quad \text{ou} \quad \theta = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} e^{-\eta^2} d\eta \qquad \qquad \text{Eq. 2.33}$$

É importante salientar que, neste modelo, Eq. 2.33, identifica-se a FUNÇÃO ERRO *(erf)* e FUNÇÃO ERRO COMPLEMENTAR *(erfc)*, conforme a Eq. 2.34 e Eq. 2.35, respectivamente.

$$\theta = 1 - \operatorname{erf}(\eta)$$
 Eq. 2.34

$$\theta = \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4D_{AB}t}}\right)$$
 Eq. 2.35

Portanto, a concentração adimensional de difundente será ajustada pela FUNÇÃO ERRO *(erf)* e FUNÇÃO ERRO COMPLEMENTAR *(erfc)*. Estas funções podem ser ajustadas, com amplo grau de aderência, por uma função polinomial [77] [2], conforme Figura 2.6 e Tabela 2.3.



Figura 2.6 - Ajuste para a função erro e função erro invertida [2] [77]

# Tabela 2.3 – Função polinomial de 5° grau para ajuste da função erro e função erro invertida

Ajuste polinomial <sup>a</sup>	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\mathbb{R}^2$		
erf(z) ajustado	-0,00163	1,15533	-0,05471	-0,43141	0,20316	-0,02803	0,99		
erf(z) inverso	-8E-06	0,8866	-0,0063	0,2806	-0,1597	0,325	0,99		
${}^{a} y = \alpha_{0} + \alpha_{1} x + \alpha_{2} x^{2} + \alpha_{3} x^{3} + \alpha_{4} x^{4} + \alpha_{5} x^{5}$									

Outro método para a resolução da equação da continuidade adimensionalizada, Eq. 2.29, é um modelo baseado em séries de Fourier. Este modelo, foi posteriormente ratificado por outros estudos [13] especificamente para filmes delgados, sendo as condições de contorno postas segundo:

$$\begin{cases} C.I:parat = 0; \ \theta = 1, \forall z \\ C.C.1:parat > 0; \ em z = 0, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \\ C.C.2:parat > 0; \ em z = a, \ \theta_a = 0 \end{cases}$$

Assim, impondo uma solução não trivial e rearranjando a solução global dentro de uma série de Fourier tem-se as soluções propostas para o modelo representado por grupos adimensionais definidos por Fo<sub>M</sub>,Bi<sub>M</sub>.

Tabela 2.4 – Distribuição das concentrações adimensionais em regime transiente com e sem resistência externa: Placa-plana infinita

Placa-plana infinita	$\overline{\boldsymbol{\theta}} = \overline{\boldsymbol{\theta}} \left( \boldsymbol{F} \boldsymbol{o}_{\boldsymbol{M}} \right)$	Υi	Ζ
Modelo particular de	$2\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{e^{(-\gamma_i^2Fo_M)}}$	$(2i \pm 1) \frac{\pi}{2}$	Э
Newman	$\sum_{i=0}^{2} \overline{\gamma_i^2} e^{-\tau i}$	$(2l+1)\frac{1}{2}$	a
Modelo generalizado	$\sum_{n=1}^{\infty} Bi_{n}^{2}$	Tabola 2 5	2
de Crank	$2\sum_{i=1}^{2} \frac{\gamma_{i}^{2}(\gamma_{i}^{2} + Bi_{M}^{2} + Bi_{M})}{\gamma_{i}^{2}(\gamma_{i}^{2} + Bi_{M}^{2} + Bi_{M})} e^{(-\gamma_{i}^{2}Fo_{M})}$		a
Fonte: [14]: [15]: [16]			

ronte. [14], [15], [16]

Nestas Equações, Tabela 2.4, tem-se que, n é o número de termos da série de Fourier e o argumento da função exponencial  $\gamma$ , os seus autovalores de acordo com a Tabela 2.5 para o modelo generalizado de Crank. Os grupos restantes são reconhecidos como número de Biot mássico, Bi<sub>M</sub>, e o número de Fourier mássico, Fo<sub>M</sub>, respectivamente. Este representa um tempo adimensional em função das características do difundente e do meio difusivo, Eq. 2.36, e aquele representa a relação entre as resistências das contribuições difusivas e convectivas, Eq. 2.37. No caso de sistemas não-lineares, a relação de equilíbrio para a definição do número de Biot é considerada como uma influência a parte no transporte do difundente, sendo a sua definição empírica dependente da fluxo no meio externo. Assim, sendo  $Bi \rightarrow \infty$ , representa a resistência externa desprezível. Este é mais um motivo que ratifica a desconsideração deste

argumento nas formulações propostas para o modelo vigente neste estudo, por conta da consideração do fenômeno em meios estagnados. Nesta situação, os resultados obtidos são os mesmos entre a solução generalista de Crank e solução particular de Newman.

Cabe salientar que,  $Bi_M$  é definido para diferenciar as contribuições difusivas e convectivas do difundente no meio em questão, a abordagem utilizada em Eq. 2.37, é válida somente para sistemas diluídos, cujo equilíbrio é descrito por uma relação tipo lei de Henry. No caso de soluções concentradas, ou seja, sistemas não lineares, a relação de equilíbrio é considerada como uma influência à parte no transporte do soluto [17]. Esta hipótese é empregada neste estudo, justamente como um fator de separação das contribuições convectiva e difusiva do fenômeno em questão e posteriormente, negligenciada por, considerar-se aqui o meio estagnado nas avaliações experimentais.

Tabela 2.5 – Autovalores da série cosseno de Fourier para o número de Biot na resolução do modelo generalizado de difusão em regime transiente com resistência externa.

Bi <sub>M</sub>	γ1	γ2	<i></i> γз	$\gamma_4$	γ5	<i>Y</i> 6
0	0	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,7080
0,01	0,0998	3,1448	6,2848	9,4258	12,5672	15,7086
0,1	0,3111	3,1731	6,2991	9,4354	12,5743	15,7143
0,2	0,4328	3,2039	6,3148	9,4459	12,5823	15,7207
0,5	0,6533	3,2923	6,3616	9,4775	12,6060	15,7397
1,0	0,8603	3,4256	6,4373	9,5293	12,6453	15,7713
2,0	1,0769	3,6436	6,5783	9,6296	12,7223	15,8336
5,0	1,3138	4,0336	6,9096	9,8928	12,9352	16,0107
10,0	1,4289	4,3058	7,2281	10,2003	13,2142	16,2594
100,0	1,5552	4,6658	7,7764	10,8871	13,9981	17,1093
$\infty$	1,5708	4,7124	7,8540	10,9956	14,1372	17,2788

Quando o tempo de adição do difundente for elevado ou para penetrações (z) muito pequenas, séries de Fourier podem ser truncadas no primeiro termo e sugere-se um critério para avaliar tais condições como sendo  $Fo_M \ge 0,2$  [17]. Analogamente, o número de Biot necessário para adoção do modelo difusivo sem a condição de contorno convectiva é  $Bi_M \ge 0,2$  [78].

No entanto, uma série de controvérsias pode ser identificada na literatura, visto que suposições físicas são incorporadas nas soluções analíticas dos modelos. Como por exemplo, a geometria do sistema a ser considerada, o número de termos da série infinita necessário a ser utilizado, a variabilidade da difusividade efetiva ao longo do fenômeno difusivo, as condições de simetria geométrica impostas na solução do modelo, a relação deste parâmetro com as condições operacionais, as considerações a respeito do número mássico de Biot (finito ou infinito), condicões iniciais e de contorno, entre outros [79] [20] [21]. Analogamente, a literatura reforça que existe uma forte dependência entre a difusividade efetiva com a do modelo com resistência externa. A Figura 2.7 mostra o modelo da distribuição da concentração média adimensional para placa-plana infinita sem resistência externa inicialmente proposto por Newman [dir.] e com resistência externa posteriormente proposto por Crank [esq.]. Para o caso de meios refratários porosos sílico-aluminosos, estes modelos são empregados com resultados bastante pertinentes e correlatos com a realidade [21]. A formulação pseudo-estacionária em um modelo de difusividade efetiva transiente, especificamente para difusão em alumina é a mais adequada a este tipo de formulação [10] [11] [12].

Dessa forma, tendo como base os modelos e hipóteses amplamente empregados para os modelos de previsão difusional para meios porosos, é importante salientar que tanto o modelo infinito como o finito tendem a ser idênticos quando  $Bi \rightarrow \infty$ , condição associada à resistência externa desprezível. Este é mais um motivo que ratifica a desconsideração deste argumento nas formulações propostas para o modelo vigente neste estudo, por conta da consideração do fenômeno em meios estagnados. Nesta situação, os resultados obtidos são os mesmos entre a solução generalista de Crank e solução particular de Newman, Figura 2.7; ratificando a escolha do modelo mais simples para este estudo com resultados expressos no Capítulo 4, deste estudo.



Figura 2.7 - Distribuição da concentração média adimensional para placa-plana infinita; [dir.] sem resistência externa [80] e [esq.] com resistência externa [14] [17]

# 2.5. Metodologia microtomográfica com processamento digital de imagens para determinação do coeficiente de difusão

Para prever a concentração transiente do difundente com base no modelo difusivo, é necessário conhecer a disposição espacial de cada partícula difundente no meio. Uma forma de conhecer a disposição espacial de cada partícula difundente no meio é através da técnica de reconstrução de imagens via o método não-destrutivo de microtomografia 3D computadorizada. Assim, ao longo desta seção 2.5, é exposta a técnica de reconstrução computacional, de onde é extraído o perfil de penetração do difundente no meio poroso via método microtomográfico para determinação do coeficiente efetivo de difusão juntamente com técnicas de processamento digital de imagens.

A subseção 2.5.1 apresenta os fundamentos do método de microtomografia 3D computadorizada, designada neste estudo por ( $\mu$ CT 3D) seguida pela subseção 2.5.2, a qual apresenta um complemento do método anterior no sentido de aumentar a sua assertividade, designado aqui de Processamento Digital de Imagens (PDI) e Análise Digital de Imagens (ADI), separadamente; ou em forma conjunta, designado de Processamento e Análise Digital de Imagens (PADI), formando a base da inspeção microtomográfica,

### 2.5.1. Microtomografia 3D computadorizada (µCT 3D)

A microtomografia computadorizada de raios X é um método de análise nãodestrutivo que permite a visualização tridimensional da superfície e do interior de materiais e sua mensuração/quantificação. A atenuação dos raios X incidentes sobre um material ou uma amostra é convertida em imagens de projeções, que trazem informações sobre a diferença de densidades dos constituintes do material. Em geral, requer pouca ou nenhuma preparação de amostras, possibilitando a realização de múltiplas análises em uma mesma amostra [18].

A interação dos raios X com o meio ocorre predominantemente de três modos distintos: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares (este último não típico de microtomógrafos em função da energia máxima deste tipo de equipamento) [19]. Todos esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente, fazendo com que o feixe incidente seja atenuado (coeficiente de atenuação). Os coeficientes de atenuação mássicos para a interação com as ondas de raios X podem ser vistos na, Tabela 2.6. A partir da diferença de interação com os elementos absorvedores é que se têm a identificação dos constituintes do material avaliado nas imagens microtomográficas.

Elemento	Elemento Densidade	Мо		Cu		Со		Cr	
Absorvedor	[g/cm3]	Κα	Kβ	Κα	Kβ	Κα	Kβ	Κα	Kβ
С	2,27 (grafite)	0,5348	0,4285	4,219	3,093	6,683	4,916	14,46	10,76
0	1,332E-03	1,147	0,8545	11,03	8,062	17,44	12,85	37,19	27,88
Al	2,70	5,043	3,585	50,23	37,14	77,54	58,08	158	120,7
Si	2,33	6,533	4,624	65,32	48,37	100,4	75,44	202,7	155,6
Ti	4,51	23,25	16,65	202,4	153,2	300,5	231	571,4	449,0

191,1

233,6

375,0

56,25

288,1

345,5

85,71

113,1

252,3

304,4

Tabela 2.6 – Coeficiente de atenuação mássico para a interação com ondas de raios X

Fonte: [81]

7,19

7,87

Cr

Fe

No âmbito deste estudo cada partícula de difundente pode ser espacialmente e temporalmente mapeada e identificada pelo método microtomográfico. A

20,99

27,21

29,25

37,74

65,79

86,77

reconstrução 3D digital através de imagens microtomográficas é capaz de identificar os parâmetros densitométricos de difundentes e poros por intermédio da interação e atenuação das ondas de raios X com os defeitos presentes no meio. Com base na Tabela 2.6 já é possível inferir que os elementos Fe e Cr são improváveis de serem distinguíveis entre si pela técnica  $\mu$ CT 3D aplicada isoladamente, devido à proximidade dos respectivos coeficientes de atenuação para a interação com ondas de raios X. Entretanto, este fato não se mostra como um entrave por não ser este o cerne deste estudo.

A base do ensaio µCT 3D consiste na aquisição sequencial de múltiplas projeções, enquanto o material é rotacionado em intervalos regulares. O feixe de raios X transpassa o material, atinge um cintilador, que transforma o feixe em luz visível, quando é capturada pelo fotodetector e registrada a projeção. A série com todas as projeções é o chamado Sinograma. A partir do Sinograma é possível a reconstrução digital do material através de algoritmos matemáticos específicos. Assim, é possível a caracterização tridimensional das concentrações de difundentes e vazios (poros) em microescala. A Figura 2.8 ilustra o processo simplificado de microtomografia 3D computadorizada.



Figura 2.8 - Processo simplificado de microtomografia 3D computadorizada (µCT3D) [18]

## 2.5.2. Processamento e análise digital de imagens (PADI)

A série de seções 2D, conforme o descrito no processo simplificado de microtomografia 3D computadorizada (µCT 3D), Figura 2.8, é posteriormente processada através de operações matemáticas que possam corrigir defeitos ou realçar regiões de interesse. O Processamento Digital de Imagens é a etapa onde as imagens das seções 2D, ou a imagem 3D, passam por operações matemáticas que alteram o valor de seus pixels (ou voxels) para melhorá-las visualmente, realçar detalhes, corrigir defeitos da aquisição e/ou prepará-las para a etapa posterior de análise de imagens, onde os atributos dessas imagens podem ser mensurados.



Figura 2.9 – Sequência padrão de processamento e análise digital de imagens [19]

Subsequentemente, a segunda etapa (pré-processamento) consiste em melhorar a imagem para os próximos passos, corrigindo defeitos provenientes da aquisição e/ou realçando detalhes importantes, como por exemplo, a aplicação de filtros para a redução de ruídos, que são muito comuns em imagens microtomográficas.

Em seguida, a segmentação, separa a imagem em regiões de interesse (ROI), sobre a qual se realiza as medidas. Em geral, utiliza-se o método de limiarização
para a seleção das fases de interesse, com a escolha de um ou mais limiares (tons de cinza) [18] [19].

Uma etapa de processamento é necessária após o processo anterior de Segmentação, posto que a imagem resultante pode conter defeitos. O processamento corrige defeitos residuais nas imagens provenientes da segmentação a partir de operações lógicas e morfológicas entre as imagens. A imagem de saída do processamento está preparada para a parte quantitativa do processo que é a etapa de extração de atributos, a qual fornece dados numéricos para a descrição de atributos característicos, dando início a sequência de Análise Digital de Imagens (ADI)

Finalmente, a última etapa da sequência, reconhecimento de padrões e classificação, tem como objetivo atribuir uma descrição padronizada a um objeto, baseado nas suas informações características, para que o sistema seja capaz de reconhecer automaticamente padrões de similaridade e classificação de conjuntos de objetos desconhecidos. Porém, esta etapa está fora do escopo do estudo.

O detalhamento acerca da metodologia utilizada no PADI será melhor discutido no Capítulo 3, Materiais e Métodos, e subsequentemente poder-se-á verificar no Capítulo 4, Análise e Discussão dos Resultados, a quantificação e debate acerca desta questão.

## 3 Materiais e Métodos

Este capítulo tem como objetivo a exposição dos experimentos realizados para fundamentar o fenômeno proposto neste estudo. As características mecânicas, metalúrgicas e químicas dos materiais avaliados, bem como as metodologias utilizadas para suas avaliações e análises, também serão explicitadas neste capítulo. Para tal, usar-se-á neste estudo materiais porosos refratários de grande destaque submetidos a diferentes condições de operação onde se avaliou a difusividade (penetração) dos óxidos de ferro sob distintos regimes de temperatura e dopagem da matriz.

Foram ensaiados neste estudo dois tipos de materiais refratários porosos de grande relevância industrial. O primeiro material, designado neste estudo de M1 (Material n°1) está enquadrado na classe de materiais porosos de alta alumina, conforme caracterizações dispostas nas subseções subsequentes, 3.1.1. a 3.1.3. O segundo material comparativo, designado neste estudo de M2 (Material n°2), também está enquadrado na classe de materiais porosos de alta alumina e consiste no mesmo material M1 porém, dopado com óxido de cromo (III) e suas caracterizações também estão dispostas nas referidas subseções. Destes materiais, foram confeccionadas 20 amostras, dimensionadas e sinterizadas conforme seção 3.1.

As amostras de ambos os materiais, M1 e M2, foram submetidas a um ataque óxido de um difundente sólido formando por óxido de ferro (II), (II,III), (III) [Wustita (Fe<sub>1-8</sub>O), Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]; conforme descrição já mencionada no capítulo anterior, seção 2.2 e complementarmente neste capítulo, Capítulo 3, subseção 3.1.3. Este difundente é o produto da oxidação em alta temperatura de aços de baixo e médio carbono em fornos industriais, variando a sua proporção de acordo com a classe do aço. As amostras foram ensaiadas sob 5 regimes de altas temperaturas (1100°C, 1200°C, 1250°C,

1275°C, 1300°C), até o limite de integridade dos próprios materiais, conforme subseções 3.1.2 e 3.3.1.

Subsequentemente, as amostras dos materiais M1 e M2 foram sujeitas ao ensaio não destrutivo de microtomografia 3D computadorizada de raios X, subseção 3.3.2, para avaliação do perfil de penetração do difundente sob distintos regimes de temperatura. As amostras foram reconstruídas computacionalmente e tratadas por um processamento digital avançado de imagens, subseções 3.3.2 e 3.3.3. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente para formulação de um modelo matemático difusional característico do fenômeno avaliado, bem como o cômputo do coeficiente efetivo de difusão, difusividade, do material através da técnica proposta nas referidas subseções e com modelagem disposta na seção 4.2 do capítulo subsequente.

Adicionalmente, as amostras foram secionadas e reavaliadas em ensaios complementares de microanálise elementar e mapeamento químico de superfície com espectroscopia por dispersão de energia de raios X, a fim de ratificar os ensaios precedentes, subseção 3.3.4.

## 3.1. Caracterização dos materiais refratários préprocessados (in natura)

Foram empregados neste estudo dois tipos de materiais refratários em forma de pó de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos, M1 e M2, foram utilizados como precursores para desenvolvimento de cerâmica monolítica para os ensaios subsequentes de difusividade. A caracterização dos materiais M1 e M2 pré-processados (*in natura*) está descrita em função de suas propriedades físicas, microestruturais e mineralógicas na Tabela 3.1 e na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**. das subseções seguintes.

### 3.1.1. Análise granulométrica e propriedades físicas

A distribuição granulométrica do material de base M1 é apresentada na Figura 3.1. O material M1 foi dopado com óxido de cromo (III) para formulação do

material M2. Assim, do ponto de vista de análise granulométrica, os materiais avaliados, não apresentam diferenças significativas. Os materiais M1 e M2 foram avaliados do segundo critério de peneiramento ABNT desde o % de massa retida em fração grosseira (>710µm) até fração fina (<180µm), este último avaliado em distribuição LASER (DLS).

A distribuição granulométrica a LASER (DLS) da fração fina (<180µm), dos materiais refratários está apresentada na Figura 3.2. As amostras foram preparadas e levadas ao granulômetro a LASER e seu software foi alimentado com os parâmetros selecionados. Foi utilizado o aparelho Granulômetro a LASER fabricado pela MICROTRAC do LabMSA, modelo S3500. Antes de todos os ensaios, foi feita uma operação de limpeza automática do sistema, para que não houvesse contaminação entre o material das amostras. Definiram-se as variáveis do ensaio como: 3 min de ultrassom com potência de 20 V em 1 ciclo único. Para a quantificação foi utilizada a teoria do espalhamento de Mie, onde as partículas são consideradas como objetos finitos em contraponto a teoria simplificada de Fraunhofer, onde as partículas são consideradas no fluxo do fluído foram detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula.



Figura 3.1 – Granulometria dos materiais refratários porosos com peneiramento ABNT – Peneiras ABNT para distribuição granulométrica [esq.] e Análise granulométrica [dir.]



Figura 3.2 – Granulometria dos materiais refratários porosos com distribuição LASER em fração fina <180µm. – Analisador granulométrico a LASER da MICROTREC [esq.] e Análise granulométrica LASER (DLS) [dir.]

Os materiais M1 e M2 *in natura* também foram avaliados no que concerne às propriedades físicas para a etapa de processamento. Os resultados apresentados na Tabela 3.1 são indicativos do comportamento do material préprocessado para confecção das amostras a serem ensaiadas.

Foi utilizado o aparelho Reômetro pela Dynisco do LabMSA, modelo LMI4000 com balança de precisão AND modelo HM-202 acoplada, onde foram processadas 5 amostras representativas de cada material, M1 e M2. A hidratação foi padronizada para todas as amostras em 4,5x10<sup>-2</sup> l/kg a 25°C, com homogeneização preliminar do material seco em um misturador mecânico, por um 1 minuto e subsequente hidratação com mistura mecânica por 5 minutos. Os índices que expressam as propriedades físicas básicas desses materiais foram obtidos pela média dos resultados de cada ensaio, de acordo com o volume de material processado.

O índice de fluidez é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições operacionais de medida. A determinação é efetuada por extrusão em um recipiente com temperatura controlada com pressão imposta, decorrente da aplicação de uma carga constante. Os valores de porosidade aparente (PA) e absorção de água (AA) são também obtidos neste ensaio e indicam que o material poroso permite a

extração de água sem comprometer sua estrutura. No entanto, valores muito elevados de AA e PA podem comprometer a resistência mecânica. Os valores médios de AA e PA para os dois materiais ensaiados, M1 e M2, estão de acordo com valores esperados de 4-5 l/kg para AA e 13-15% para PA.

Tabela 3.1 –	Propriedades	físicas dos	s materiais	refratários	pré-proce	ssados (	in
		na	atura)				

Índices	Nomenclatura	Unidade	M1	M2
Massa específica aparente	(ρ)	[g/cm <sup>3</sup> ]	3,18	3,17
Volume Colocado	(V <sub>c</sub> )	[cm <sup>3</sup> ]	47,3	44,2
Volume Vibrado	(V <sub>v</sub> )	[cm <sup>3</sup> ]	37,9	32,3
Índice de Fluidez	(ρ <sub>v</sub> /ρ <sub>c</sub> )	[%]	1,25	1,37
Absorção de água	(AA)	[l/kg]	4,41	4,52
Porosidade Aparente	(PA)	[%]	14,0	14,3
Tempo de cura	t <sub>dry</sub>	Min	60	45



Figura 3.3 – Reômetro Dynisco modelo LMI4000 para cálculo das propriedades físicas do material refratários pré-processados

## 3.1.2. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

Para a análise termogravimétrica (TG), na qual se monitorou a variação da massa dos materiais M1 e M2 em função da temperatura e do tempo em um instrumento de temperatura e atmosfera controladas, analisou-se a perda de massa dos materiais ensaiados em temperaturas variando de  $20^{\circ}$ C a  $1450^{\circ}$ C com taxa de  $10^{\circ}$ C/min. O equipamento utilizado para o ensaio de TG foi o modelo SETSYS/Evolution do fabricante SETARAM. Foi utilizado um cadinho inerte de platina (*Pt*) para ambos os materiais, M1 e M2, devido a temperatura

máxima do ensaio de TG, e um sistema de controle de atmosfera (comumente chamado passagem de gás de purga) por Argônio (*Ar*) a 10ml/min com controle de vácuo de 1,2 Pa (9mtorr), do fabricante PFEIFFEER modelo DUO5M. Massas de 115,89mg e 87,33mg, respectivamente referente aos materiais M1 e M2, foram inseridas individualmente no cadinho de tara 23,749mg e levadas ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura variou no tempo segundo os critérios pré-definidos acima, e os resultados deste ensaio estão dispostos na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Análise acoplada TG-DTA. Análise termogravimétrica [esq.] e análise térmica diferencial [dir.]

Complementarmente, foi realizado o ensaio de Análise Térmica Diferencial (DTA), o qual difere do TG por não depender da variação de massa e, é capaz de identificar transições de fase mesmo sem a variação de massa. A principal função do acoplamento TG-DTA é identificar transições de fase quando há pequena variação de massa. Assim, a visualização apenas pelo gráfico de massa por temperatura, típico de TG, é muito difícil de ser interpretado e necessita desta técnica acoplada. O equipamento utilizado para o ensaio foi o PERKIN ELMER modelo DTA7 com controlador TAC7/DX e variação de temperatura de 30°C a 1350°C com tempo de ensaio total de 142min e taxa de 40°C/min, onde a calibração do fluxo de calor de referência foi em Alumínio (*Al* - primeira referência) e Ouro (*Au* - segunda referência). Massas de 116,27mg e 114,80mg, respectivamente referente aos materiais M1 e M2, foram inseridas individualmente no equipamento. Os resultados da análise acoplada TG-DTA estão dispostos tanto na Figura 3.4 quanto na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Análise térmica diferencial – Fluxo de calor x Temperatura [esq.] e Fluxo de calor diferencial x Temperatura [dir.]



Figura 3.6 – Analisadores térmicos – SETSYS/Evolution para TG [esq.] e PERKIN ELMER para DTA [dir.]

A análise termogravimétrica, Figura 3.4, indica que há uma perda de massa constante até ~250°C, onde ocorre a primeira inflexão na curva; outra inflexão ocorre a ~350°C, para ambos os materiais M1 e M2. Estas duas temperaturas sugerem a perda de água estrutural advindas, dos hidratos das fases cimentícias. Portanto, estas temperaturas são críticas ao processo de cura dos materiais, M1 e M2. Analogamente, na análise térmica diferencial disposta Figura 3.5 é possível também observar estes picos nas referidas temperaturas e adicionalmente, picos nas temperaturas de ~1200°C e ~1300°C, esta última sugerindo um processo de sinterização. Isso reforça a seleção desta

temperatura de 1300°C como patamar superior nos ensaios de difusão por ataque óxido a serem realizados na seção 3.3, subsequente.

## 3.1.3. Análise microestrutural de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e difração de raios X (XRD)

Foram obtidas imagens e realizadas análises microestruturais das amostras virgem (in natura) dos materiais M1 e M2, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6510L, Figura 3.7. Para a formação das imagens, foram utilizados elétrons secundários (SE) e retro-espalhado (BSE) com tensão de aceleração do feixe primário de 15kV. Foram realizadas microanálises químicas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para levantar a composição química elementar das fases presentes com microssonda detectora NanoTrace. A análise da composição química através da técnica de análise via microssonda por energia dispersa (EDS) foi realizada com o objetivo de se verificar a composição dos materiais M1 e M2, tanto para matriz, quanto para os agregados, conforme Tabela 3.2 a Tabela 3.5, e Figura 3.8 a Figura 3.11.



Figura 3.7 – Microscópico Eletrônico de Varredura (MEV) de alta resolução JEOL JSM-6510L [esq.] e Sistema de deposição de filmes condutivos BALZERS SCD050 [dir.]

As amostras M1 e M2 sofreram um processo de deposição de filme de Carbono antecedente à varredura no equipamento do fabricante BALZERS SCD050, Figura 3.7, a 25°C em diferença de potencial de 17,3V e sistema de vácuo operando com  $4x10^{-1}$ mbar.



Figura 3.8 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) e espectro de EDS dos agregados [sup. dir.] e matriz [inf. dir.] para o material M1 in natura



Figura 3.9 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons secundários (SE) e espectro de EDS para o material M1 in natura

Elemento	Massa %	Massa [erro] %
СКа	32,35	+/-1,32
ОК	20,03	+/-0,71
Na K		
Al K	47,10	+/-0,37
Si K	0,51	+/-0,08
Са К		
Total	100	

Tabela 3.2 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE) para material M1 (Matriz) in natura

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono

Tabela 3.3 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons secundários (SE) para material M1 (Matriz) in natura

Elemento	Massa %	Massa [erro] %
СКа	29,47	+/- 0,59
ОК	42,23	+/- 0,65
Na K	0,26	+/- 0,05
Al K	23,59	+/- 0,21
Si K	2,9	+/- 0,08
Са К	1,55	+/- 0,14
Total	100	

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono



Figura 3.10 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) e espectro de EDS dos agregados [sup. dir.] e matriz [inf. dir.] para o material M2 in natura



Figura 3.11 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons secundários (SE) e espectro de EDS para o material M2 in natura

Elemento	Massa %	Massa [erro] %
СКа	10.97	+/-0.55
ОК	40.78	+/-0.68
Na K	0.43	+/-0.05
Al K	27.36	+/-0.23
Si K	4.81	+/-0.14
Са К	4.40	+/-0.19
Cr K	11.24	+/-0.28
Fe K		
Total	100.00	

Tabela 3.4 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE) para material M2 (Matriz) in natura

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono

Tabela 3.5 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de secundários (SE) para material M2 (Matriz) in natura

Elemento	Massa %	Massa [erro] %
СКа	47.40	+/- 0.52
ОК	29.66	+/- 0.67
Na K	0.35	+/- 0.04
Al K	14.16	+/- 0.14
Si K	2.02	+/- 0.08
Са К	1.45	+/- 0.11
Cr K	4.28	+/- 0.16
Fe K	0.69	+/- 0.15
Total	100.00	

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono

Adicionalmente à análise anterior, os ensaios dos materiais M1 e M2 foram ratificados por difração de raios X (XRD), utilizando o difratômetro D8 Discover do fabricante BRUKER, operando com radiação CuKα, passo angular de 0,02° (2θ) de 10° a 90° e tempo de aquisição para cada ponto de 0,4s em portaamostra de safira para redução de ruídos. As fases nos padrões de difração, Figura 3.12 e Figura 3.13, foram identificadas primeiramente no programa EVA [82] e, em segundo momento, os padrões de difração foram ajustados pelo método de Rietveld. [83] com o programa TOPAS 4.2 [84]. Os padrões de difração das amostras foram analisados e comparados com fichas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) obtidas pelo método computacional, para identificação dos arranjos atômicos espaciais nos planos cristalinos, com resultados dispostos na Figura 3.12 e Figura 3.13.



Figura 3.12 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKα, passo angular 0,02° (2e) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M1 in natura



Figura 3.13 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKα, passo angular 0,02° (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M2 in natura

Todas as amostras dos materiais M1 e M2 pré-processados (*in natura*) apresentaram fases correlatas em sua estrutura: Coríndon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Quartzo

 $(SiO_2)$ , óxido duplo de cálcio e alumínio CaO  $(Al_2O_3)_2$  e especificamente nas amostras do material M2 possui, óxido de cromo (III)  $(Cr_2O_3)$ . O material M1 apresenta elevado teor de  $Al_2O_3$  e não possui óxido de cromo; assim, está enquadrado na classe de materiais porosos de alta alumina. O material M2 consiste no mesmo material M1 porém, dopado com óxido de cromo (III) assim, possui alto teor de  $Al_2O_3$  associada a uma porcentagem de  $Cr_2O_3$ .

Nesta análise de XRD, uma diferença significante, comparando-se os materiais M1 e M2, está no teor do dopante, neste caso  $Cr_2O_3$ , Assim, apesar de outras fases serem indicadas na análise quantitativa de Rietveld para o material M2, ratifica-se que a principal diferença significativa entre os materiais é o teor do dopante, neste caso  $Cr_2O_3$ . Espera-se, assim, poder avaliar o comportamento distinto destes materiais em função de sua composição além, de outros parâmetros operacionais, conforme citado anteriormente.

## 3.2. Caracterização das amostras refratárias pósprocessadas (monolítico)

Os materiais refratários em forma de pó de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M1 e M2, descritos na seção anterior, seção 3.1, foram utilizados para desenvolvimento de uma cerâmica monolítica para os ensaios subsequentes de difusividade. As cerâmicas monolíticas, foram confeccionadas em 2 barras cilíndricas, Figura 3.14, as quais foram sinterizadas conforme procedimento descrito na subseção 3.2.1. Destas barras cilíndricas foram retiradas 20 amostras, as quais foram objeto principal deste estudo.

Primeiramente, os materiais, M1 e M2, foram homogeneizados em misturador mecânico, por aproximadamente 1 minuto. Após, adição gradativa de água desmineralizada a 20°C em quantidade necessária para atingir a consistência ideal, de acordo com a Tabela 3.6, os materiais foram misturados por aproximadamente mais 5 minutos. Os materiais M1 e M2 hidratados foram então preparados pelo processo de consolidação por prensagem uniaxial em prensa manual. Com a utilização de uma fôrma polimérica de  $\phi$ 25,4(1")x200mm, sob pressão de 0,2MPa. Foram produzidas as barras cilíndricas, as quais foram seguidas de secagem ao ar por 1h de tempo de cura, conforme Tabela 3.1. Na

sequência, as barras cilíndricas foram desenformadas e direcionadas para secagem em estufa a 70°C por 24h. Para aumentar a resistência das barras cilíndricas pós- compactadas, estas foram sinterizadas, conforme subseção 3.2.1, em curva de sinterização específica, Figura 3.15.

100mm

Figura 3.14 – Barras cilíndricas monolíticas desenformadas, referente aos materiais M1 [esq.] e M2 [dir.]

Tabela 3.6 - Parâmetros de Hidratação e Corte das barras cilíndricas monolíticas M1 e M2

Material	Hidratação		Corte	
-	Massa [g]	Quant. Água [ml]	Avanço [ <i>µ</i> m]	Rotação <i>[rpm]</i>
M1	363,24	21,79	225	300
M2	344,21	20,65	300	400

### 3.2.1. Processo de sinterização das amostras

Para aumentar a resistência das barras cilíndricas pós-compactadas foi realizada a sinterização no forno tubular MAITEC Modelo FTEI6004, em uma temperatura máxima 1450°C, em bandejas de alumina e atmosfera padrão ar, com 5 patamares de temperatura, conforme curva de sinterização, Figura 3.15. A curva de sinterização foi padronizada para as amostras M1 e M2 com aquecimento a 0,5°C/min até 150°C com tempo de permanência de 300min, 0,4°C/min até 250°C com tempo de permanência de 300min, 0,2°C/min até 400°C com tempo de permanência de 300min, 0,8°C/min até 1450°C com tempo de permanência de 300min, 0,8°C/min até 1450°C com tempo de permanência de 300min e o resfriamento a 2°C/min até temperatura ambiente.



Figura 3.15 – Forno tubular [esq.] e curva de sinterização [dir.]

As barras cilíndricas sinterizadas foram seccionadas na cortadeira metalográfica ISOMET 1000 do fabricante BUËHLER, com disco diamantado de 0,5 mm de espessura e água como refrigerante, nas dimensões de  $\phi$ 25,4(1")x10mm, Figura 3.16, para realização do ensaio de caracterização e difusão por ataque óxido subsequentes.



Figura 3.16 – Amostras monolíticas sinterizadas e cortadas em disco dos materiais M1 [esq.] e M2 [dir.]

As amostras foram polidas na politriz AROPOL VV de fabricação AROTEC, de forma manual, com lixa abrasiva de granulometria de 220 a 600 e subsequentemente, em politriz automática modelo PlanarMet300 do fabricante BUEHLER com pasta abrasiva de 5µm a 1µm e rotação de 250 rpm, tendo os cantos ligeiramente chanfrados para minimizar a influência das falhas de borda.

As amostras pós-processadas foram então reanalisadas microestruturalmente por espectroscopia (EDS e XRD), subseção 3.2.2, e posteriormente direcionadas para ataque óxido para determinação do coeficiente de difusão, conforme metodologia descrita na seção 3.3.

# 3.2.2. Análise microestrutural de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e difração de raios X (XRD) em material pós-processado

As amostras pós-processadas referente aos materiais M1 e M2 foram reanalisadas microestruturalmente, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-6510L. Para a formação das imagens, foram utilizados elétrons retro-espalhado (BSE) com tensão de aceleração do feixe primário de 15kV. Foram realizadas microanálises químicas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para levantar a composição elementar das fases presentes com microssonda detectora NanoTrace. A análise da composição química através da técnica EDS foi realizada em 4 regiões macroscopicamente distintas de coloração BRANCA, CINZA, PRETA e MATRIZ, formadas após o processo de sinterização. Estas regiões foram classificadas como regiões de interesse, designadas neste estudo por ROI [*region of interest*] com o objetivo de se verificar a sua composição, conforme Tabela 3.7 e Figura 3.17; e Tabela 3.8 e Figura 3.18; referente aos materiais porosos pós-processado M1 e M2, respectivamente.

Adicionalmente a esta análise, foi também avaliado o difundente sólido utilizado para o ensaio de difusão em alta temperatura. A análise por EDS foi realizada com o objetivo de se verificar a composição do difundente sólido, conforme Tabela 3.2 a Tabela 3.5, e Figura 3.8 a Figura 3.11.

## Material refratário poroso pós-processado – sinterizado

As amostras M1 e M2 novamente sofreram um processo de deposição de filme de Carbono antecedente a varredura, conforme anteriormente descrito na subseção 3.1.3.



Figura 3.17 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) e espectro de EDS em a) ROI BRANCA, b) ROI CINZA, c) ROI PRETA e d) ROI MATRIZ para o material M1 pós-processado

	ROI BRANCA		ROI CINZA	
Elemento	Atom. %	Atom. [erro] %	Atom. %	Atom. [erro] %
C-K <sup>a</sup>	16.62	+/-1.19	10.66	+/-1.00
O-K	56.92	+/-0.75	57.88	+/-0.65
Na-К				
Al-K	19.73	+/-0.17	31.20	+/-0.20
Si-K	6.11	+/-0.13		
P-K				
К-К				
Са-К				
Ti-K	0.62	+/-0.03	0.26	+/-0.03
Fe-K				
	ROI PRETA		ROI MATRIZ	
C-K <sup>a</sup>	14.47	+/-0.93	15.25	+/-1.16
O-K	55.96	+/-0.76	55.27	+/-0.89
Na-К				
Al-K	29.09	+/-0.19	29.34	+/-0.22
Si-K				
P-K				
К-К				
Са-К				
Ti-K	0.48	+/-0.06	0.15	+/-0.03
Fe-K				

Tabela 3.7 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE) para material M1 pós-processado

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono



Figura 3.18 – Imagem de MEV utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) e espectro de EDS em a) ROI BRANCA, b) ROI CINZA, c) ROI PRETA e d) ROI MATRIZ para o material M2 pós-processado

	ROI BRANCA		ROI CINZA	
Elemento	Atom. %	Atom. [erro] %	Atom. %	Atom. [erro] %
C-K <sup>a</sup>	16.93	+/-1.57	14.86	+/-1.48
O-K	54.33	+/-0.86	55.74	+/-0.79
Na-K				
Mg-K				
Al-K	28.74	+/-0.20	29.40	+/-0.19
Si-K				
K-K				
Ca-K				
Cr-K				
	ROI PRETA		ROI MATRIZ	
C-K <sup>a</sup>	16.77	+/-1.38	7.37	+/-1.42
O-K	54.02	+/-0.57	59.65	+/-1.39
Na-K				
Ti-K	0.30	+/-0.03		
Al-K	28.92	+/-0.17	26.38	+/-0.23
Si-K			3.46	+/-0.09
K-K			0.09	+/-0.03
Ca-K			1.38	+/-0.05
Cr-K			1.67	+/-0.10

Tabela 3.8 – Quantitativo elementar por varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) utilizando detector de elétrons retroespalhados (BSE) para material M2 pós-processado

<sup>a</sup> realizado processo de deposição de filme de Carbono

Adicionalmente à análise anterior, os ensaios dos materiais M1 e M2 foram ratificados por difração de raios X (XRD), utilizando o difratômetro D8 Discover do fabricante BRUKER, operando com radiação CuK $\alpha$ , passo angular de 0,02° (20) de 10° a 90° e tempo de aquisição para cada ponto de 0,4s em porta-amostra de safira para redução de ruídos.

Os materiais M1 e M2 foram desaglomerados em almofariz de porcelana vitrificada e pistilo de alumina. O pó desaglomerado foi utilizado para produzir XRD. As fases nos padrões de difração, Figura 3.19 e Figura 3.20, foram identificadas primeiramente no programa EVA [82] e, em segundo momento, os padrões de difração foram ajustados pelo método de refinamento de Rietveld com o programa TOPAS 4.2 [84]. Os padrões de difração das amostras foram analisados e comparados com fichas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) obtidas



pelo método computacional, para identificação dos arranjos atômicos espaciais nos planos cristalinos, com resultados dispostos na Figura 3.19 e Figura 3.20.

Figura 3.19 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKα, passo angular 0,02° (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M1 pós-processado



Figura 3.20 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKα, passo angular 0,02° (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o material M2 pós-processado

Todas as amostras dos materiais M1 e M2 pré-processados (*in natura*), dispostas na subseção 3.1.3, Figura 3.12 e Figura 3.13, apresentaram as mesmas fases em sua estrutura: Coríndon ( $AI_2O_3$ ), Quartzo (SiO<sub>2</sub>), óxido duplo de cálcio e alumínio CaO ( $AI_2O_3$ )<sub>2</sub> e especificamente nas amostras do material M2 possui, óxido de cromo (III) ( $Cr_2O_3$ ).

Comparando os ensaios realizados através da técnica de XRD nos materiais pós-processados, Figura 3.19 e Figura 3.20, com os pré-processados (*in natura*), Figura 3.12 e Figura 3.13, descritos nesta subseção, foi possível identificar uma mudança de fase ou variação de proporção de fases durante o ataque óxido. Esta variação indica que houve uma reação entre o difundente e o meio, entretanto, a análise quantitativa de Rietveld dos respectivos ensaios indica que esta reação não é significativa dentro do processo como um todo. Assim, a hipótese simplificadora de meios não reacionais intrínseca da Eq. 2.35 é ratificada por este ensaio XRD e será adotada na modelagem matemática do processo difusional do Capítulo 4, subsequente.

Os dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), referentes aos materiais M1 e M2, caracterizam uma microestrutura de alta porosidade na matriz fina envolvendo duas frações granulométricas de chamotes (alumina e espinélio, de acordo com os resultados de XRD). Esses dados associados mostram que a matriz é constituída principalmente de alumina, e no caso específico do material M2, confirma o constituinte Cr na forma do composto óxido de cromo (III).

## <u>Difundente sólido – óxidos de Ferro</u>

Uma barra de aço de médio carbono SAE1045 foi disposta em um forno a 1350°C de temperatura de operação por 72h com intuito de gerar um ambiente propício à corrosão à alta temperatura com a geração de óxidos de ferro em sua superfície. Esta barra foi retirada após o tempo de processamento e a sua superfície oxidada foi removida por lixamento superficial. O material removido foi retirado para ser utilizado como difundente sólido nas amostras de refratários porosos deste estudo. O difundente sólido foi desaglomerado em almofariz de porcelana vitrificada e pistilo de alumina para análise preliminar de sua composição básica e fases presentes. O pó desaglomerado do difundente foi utilizado na análise XRD. As fases no padrão de difração, Figura 3.21, foram também identificadas, primeiramente no programa EVA [82] e, em segundo momento, com o programa TOPAS 4.2 [84], para o refinamento de Rietveld [83]; assim como realizado nos ensaios antecedentes para os materiais M1 e M2 (pré e pós-processados). O padrão de difração do difundente sólido foi analisado e



Fase	Estrutura	Quant [%]
1	Hematita-1	32,132
2	Wustita-1	15,747
3	Magnetita	39,756
4	Wustita-2	5,538
5	Hematita-2	6,828

comparado com fichas ICSD e JCPDS para identificação dos arranjos atômicos espaciais nos planos cristalinos, com resultado disposto na Figura 3.21.

Figura 3.21 – Padrão de difração de raios X (XRD) com radiação CuKα, passo angular 0,02° (2θ) de 10° a 90° a 0,4s e análise quantitativa de Rietveld para o difundente sólido

Os dados de XRD, referentes ao difundente sólido utilizado, caracterizam um material composto basicamente de Wustita (FeO), Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme Figura 3.21, acima.

## 3.3. Metodologia para determinação do coeficiente de difusão

Das barras monolíticas sinterizadas dos materiais M1 e M2, conforme descrito na seção 3.2, foram confeccionadas 20 amostras em forma de discos nas dimensões de  $\phi$ 25,4(1")x10mm, Figura 3.16, para realização do ensaio de caracterização e difusão por ataque óxido subsequentes. As amostras foram submetidas a 5 (cinco) regimes distintos de temperatura, designados pelo seu patamar superior de temperatura em regime permanente, respectivamente, 1300°C, 1275°C, 1250°C, 1200°C e 1100°C.

Dessa forma, para facilitar a identificação das análises realizadas, a classificação adotada para a identificação das amostras será, MN\_TNNNN\_SNX, onde, N é um número e X uma letra, com a descrição conforme abaixo, abrangendo, desta forma, todos os ensaios realizados.

$$\begin{array}{c} 1100^{\circ}C \\ 1200^{\circ}C \\ 1250^{\circ}C \\ 1-90Al_2O \\ 2-90Al_2O+Cr \\ M \\ \hline{N} \\ T \\ \overline{NNNN} \\ S \\ \hline{N} \\ T \\ \overline{NNNN} \\ S \\ \hline{N} \\ \overline{X} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{A-Pós ataque (After)} \\ \text{A-Pós ataque (After)} \\ \text{Before)} \\ \hline{Eq. 3.1} \\ \hline{X} \\ \hline{X} \\ \hline{X} \\ \end{array}$$

Para a avaliação experimental as amostras refratárias, conforme a nomenclatura acima descrita, foram submetidas a ensaios de difusão por ataque óxido conforme subseção 3.3.1.

#### 3.3.1. Ensaio de difusão por ataque óxido

A proposta deste ensaio foi identificar os mecanismos de difusão na matriz refratária sílico-aluminosa. Para tanto, utilizou-se um difundente sólido de ampla relevância, no caso específico deste estudo, foram utilizados os óxidos de ferro, (II), (II,III) e (III) apresentados na subseção 3.2.2. anterior. Para o caso da matriz refratária, as amostras descritas conforme a nomenclatura acima, de 2 diferentes composições foram submetidas a 5 regimes distintos de temperatura, respectivamente, 1300°C, 1275°C, 1250°C, 1200°C e 1100°C. O regime de temperatura na qual as amostras foram submetidas foi alcançado em Forno de Mufla do fabricante BRASIMET , conforme Figura 3.22 [esq.], por uma curva de controle de temperatura com patamar único de temperatura, conforme Figura 3.22 [dir.]. Esta curva de controle foi padronizada para as amostras M1 e M2 com controlador CNT-110, com taxa de aquecimento e resfriamento máxima de 2°C/min, erro +/-0,1°C, até o seu patamar superior (1300°C, 1275°C, 1250°C, 1200°C e 1100°C) com tempo de permanência de 100h para todos os ensaios.

O material superficial retirado por lixamento de uma barra de aço de médio carbono oxidada a alta temperatura a 1350°C/72h foi utilizado como difundente sólido, o qual foi desaglomerado em almofariz de porcelana vitrificada e pistilo de alumina para propiciar o aumento do contato superficial entre o difundente e a matriz refratária. O pó desaglomerado do difundente foi disposto na superfície de cada uma das amostras refratárias cobrindo a totalidade de sua superfície superior. Um marcador físico (entalhe) foi inserido para marcar a interface entre superfície da amostra e a camada de difundente. O conjunto matriz refratária/difundente sólido foi então disposto no interior do Forno de Mufla para dar sequência ao ataque óxido seguindo uma curva de controle de temperatura

com patamar único de temperatura, conforme Figura 3.22 [dir.], com tempo de permanência de 100h, em temperatura máxima, para todos os ensaios.



Figura 3.22 – Ensaio de difusão por ataque óxido – Forno de Mufla [esq.] e Curva de regime permanente de temperatura [dir.]

Após o ataque óxido realizado no Forno de Mufla e a remoção manual do excesso do difundente até a interface, as amostras foram direcionadas para a análise e medição da penetração do difundente em sua matriz pela técnica de microtomografia 3D computadorizada, a ser descrita na próxima subseção 3.3.2.

Os efeitos dos diferentes regimes de temperatura e composições do material refratário estão correlacionados com a difusividade e, por consequência, com a vida útil da face de trabalho dos materiais refratários porosos.

Cabe salientar que as amostras foram confeccionadas em duplicata, ou seja, 2 amostras para cada condição de análise para os ensaios subsequentes de microtomografia 3D descritos na subseção 3.3.2, e os patamares de temperatura estão alinhados com os ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial, subseção 3.1.2.

### 3.3.2. Microtomografia computadorizada

Subsequentemente ao ensaio de difusão por ataque óxido descrito na seção anterior, 3.3.1, as amostras dos materiais M1 e M2 foram submetidas à técnica de ensaio não destrutiva de microtomografia 3D computadorizada. A proposta deste ensaio foi obter imagens microtomográficas de amostras com composição heterogênea de um meio refratário poroso silico-aluminoso, M1 e M2, submetidos a difusão de difundentes de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) apresentados na subseção 3.3.1, anterior. A microtomografia permite a visualização da superfície e do interior de um material, conforme anteriormente explicado na Figura 2.8 do Capítulo 2, a qual mostra o processo simplificado de microtomografia 3D computadorizada (µCT 3D). A atenuação dos raios X ao longo de uma amostra é convertida em imagens de projeções, que trazem informações sobre a diferença de densidades dos constituintes do material. Dessa forma, a micromotomografia apresenta-se como uma ferramenta para a caracterização não-destrutiva da distribuição interna de densidade de um dado meio; no caso específico deste estudo, a difusividade de A no meio B; onde A é o difundente de óxidos de Fe utilizado neste estudo, e B são os meios refratários porosos M1 e M2, caracterizado ao longo deste trabalho

O sistema microtomográfico empregado neste estudo foi o Microtomógrafo XRADIA 510 VERSA do fabricante ZEISS, conforme Figura 3.23, dotado de: uma fonte de raios X modelo NT1626 do fabricante NORDSON, com tubo microfocal e anodo de cobre (Cu) operando na máxima tensão de 160kV e com 10W de potência; um detector composto de diversas lentes incluindo uma do tipo macro, acoplado à câmera CCD, modelo DW936N-BV-558 de matriz 2048x2048 pixels do fabricante ANDOR; e um microposicionador amostral com 4 graus de liberdade modelo WLE do fabricante NEWMARK SYSTEMS.



Figura 3.23 – Microtomógrafo ZEISS Xradia 510 Versa

A proposta deste ensaio foi identificar os mecanismos de difusão na matriz refratária sílico-aluminosa através das imagens 3D geradas pelo sistema. Por amostra analisada foram obtidas aproximadamente 350-400 seções 2D (lâminas digitais) em função dos parâmetros de aquisição utilizados no ensaio de microtomografia 3D computadorizada dispostos na Tabela 3.9.

Tabela	3.9 – Parâmetros	de aquisição	do ensaio d	le microtomografia	3D
	computadorizada	e limites oper	racionais do	o equipamento	

Parâmetros de aquisição	[unidade]	real	min	máx.
Tensão	kV	140,17	30	160
Corrente	μA	71,07	15	70
Potência	W	9,96	1	10
Tempo de exposição	5	1,00	0,2	-
Tempo total de varredura	h	4,38	-	-
Distância fonte-objeto	mm	52,00		
Distância objeto-detector	mm	68,01		
Tamanho do pixel <sup>a</sup>	μm	30	0,35	-
Passo angular	rad.	0,004	0,628	-
Espessura da lâmina ou slice	μm	30	-	-
Fator de amplificação	X	0,4	0,4	40
Número de projeções	n°	1601	10	-
Câmera binning	X	2	4	1
Tamanho da imagem	Matriz	1024x1024	512x512	2048x2048
Filtro	Tipo	HE2	HE6	HE1
Espessura do filtro	тт	0,12	0,03	0,32

<sup>a</sup> O tamanho do pixel depende da lente utilizada. A melhor resolução alcançável, para cada lente é: a) 5 μm para 0.4X objetiva; b) 0.7 μm para 4X objetiva; c) 0.45 μm para 20X objetiva; e d) 0.35 μm para 40X objetiva De cada imagem, ou lâmina digital microtomográfica é possível mensurar a concentração do difundente (óxidos de ferro (II), (II,III) e (III)) apresentados na subseção 3.2.2), para cada amostra M1 e M2 em sua condição de análise (subseção 3.3.1) através de um processamento digital de imagem, conforme elucidado mais adiante, nesta subseção. Assim, a partir do perfil de penetração do difundente (difusividade) no meio poroso é gerado um modelo matemático difusional, a ser proposto por este estudo e melhor elaborado na seção 4.2.

A intensidade do feixe de radiação é diretamente proporcional ao fluxo eletrônico [18]. Assim, quanto maior for a intensidade da corrente (μA), dado pelo ajuste de tensão e potência, maior será o número de elétrons disponíveis e, por conseguinte, maior será a quantidade de raios X que saem da fonte em direção a amostra e o detector fornecendo, desta forma, uma melhor relação sinal/ruído, ajustado pelo tempo de exposição de cada projeção. No caso de todos os experimentos conduzidos neste estudo, para as amostras M1 e M2, a tensão e potência foram ajustadas em ~140kV e ~10W, respectivamente, o qual forneceu a melhor transmitância em cada amostra; e o tempo de exposição ajustado para 1s, o qual forneceu a melhor relação sinal/ruído.

A energia do feixe de radiação é diretamente proporcional a tensão (kV) aplicada ao tubo. Quanto maior a tensão (kV) aplicada ao tubo, menor será o comprimento de onda dos raios X e maiores serão: a energia de aceleração dos elétrons, o poder de penetração do feixe de radiação. Altas energias são capazes de penetrar materiais mais densos, antagonicamente, baixas energias penetram somente objetos menos densos. Neste estudo, as amostras M1 e M2, apresentaram uma ampla heterogeneidade de densidade assim, a tensão (kV) foi ajustada em 140kV para apresentar valores adequados de transmissão, tanto para as amostras M1 como para as amostras M2. A redução da tensão influencia diretamente o contraste da imagem final em detrimento da penetração [18] [19], porém, neste caso, isso não se mostrou como sendo um entrave.

O feixe de radiação que emerge do ânodo não é monoenergético. Ele é formado por fótons que variam com a tensão total (kV) aplicada ao tubo de raios X, ou seja, por fótons originados desde uma tensão (kV) mais baixa (menos energéticos) até os originados na tensão de pico (mais energéticos). No caso nos ensaios conduzidos neste estudo a tensão foi ajustada em 140kV para as amostras M1 e M2. A energia máxima do feixe de radiação é determinada pela

tensão de pico (kV máximo) aplicada ao tubo. Assim, quanto menor a flutuação da tensão (kV) total aplicada ao tubo de raios X (mais próxima da tensão de pico), mais homogêneo tende a ser o feixe de radiação formado. No caso da fonte do equipamento empregado neste estudo, Microtomógrafo XRADIA 510 VERSA, lado esquerdo da Figura 3.23, os retificadores de corrente cumprem esta função a partir da tensão e dos parâmetros ajustados, conforme a Tabela 3.9 auxiliados pela utilização do filtro de cristal HE2 de 0,12mm de espessura disposto entre a fonte e as amostras ensaiadas. Sua função é barrar as baixas energias para evitar efeito de *beam hardning*, que gera artefatos na imagem final (variação radial de intensidade) [18].

No lado direito da Figura 3.23 está o detector e o conjunto de lentes com cintiladores acoplado à câmera CCD modelo DW936N-BV-558 de matriz 2048x2048 pixels do fabricante ANDOR. Este detector do tipo macro lentes está correlacionado com a qualidade da imagem e sua resolução. A matriz 2048x2048 pixels, consiste no número de pontos dispostos vertical e horizontalmente (eixos x e y) que determinam quantos pixels (unidade bidimensional dentro da matriz de  $9x10^2 \mu m^2$ ) participaram da disposição da imagem, conforme pode ser visto nos parâmetros da Tabela 3.9. No caso deste estudo foram utilizados pixels com aresta 30µm, ou seja, uma resolução espacial de 36x10<sup>2</sup>µm<sup>2</sup> ou uma resolução volumétrica (voxel) de 216x10<sup>3</sup>µm<sup>3</sup>. A resolução espacial, qualitativamente, consiste na habilidade de distinguir dois pequenos objetos de mesmo contraste posicionados a pouca distância um do outro assim, quanto maior a matriz, maior a resolução, uma vez que os pixels serão menores e quanto menor o pixel, maiores as chances de visualização de estruturas pequenas. Assim, tamanho da matriz é inversamente proporcional a dimensão dos pixels, sendo a resolução dada por objetos de no mínimo 2 pixels de tamanho [85]. Consequentemente, quanto maior a matriz, menor o tamanho dos pixels e maior a resolução da imagem, então, quanto maior o número de pontos, maior é a resolução da imagem, obviamente, dependendo do tamanho físico da câmera CCD [86] [85]. No caso os ensaios nos materiais M1 e M2, em função da microestrutura e heterogeneidade de densidade de cada amostra, buscou-se uma imagem radiográfica de boa resolução com dimensões de voxel adequadas para o tipo de análise possibilitando a detecção de poros micrométricos. Assim, foi utilizado o Binning 2, ou seja, resolução 1024x1024, como forma de maximizar o sinal reduzindo o tempo de exposição com a resolução da imagem adequada [85], conforme disposto na Tabela 3.9.

Por último, na região central da Figura 3.23 está o microposicionador amostral do Microtomógrafo XRADIA 510 VERSA, com 4 graus de liberdade (x, y, z,  $\Theta$ ) modelo WLE do fabricante NEWMARK SYSTEMS. No caso dos ensaios realizados para os materiais M1 e M2, a reconstrução digital consistiu em uma junção sequencial das imagens digitais obtidas por meio do movimento rotacional deste microposicionador. O movimento rotacional completo de cada amostra foi realizado com a obtenção 1601 imagens tomográficas. A Figura 3.24 apresenta uma das diversas projeções microtomográficas utilizadas para a reconstrução da amostra 3D computadorizada. As imagens adquiridas são dados de do utilizadas na reconstrução com os posicionamento microposicionador.



Figura 3.24 – Projeção microtomográfica utilizada para reconstrução da amostra 3D computadorizada (Exemplo da amostra M1 a 1250°C - titular)

A espessura das lâminas digitais geradas (corte ou Slice) indica a porção examinada da amostra naquela projeção. O movimento rotacional está correlacionado com o passo angular, ou seja, o ângulo entre cada projeção. Um número maior de projeções fornece um número maior de dados para reconstrução, fato este que aumenta a semelhança da imagem reconstruída com o objeto real analisado. Para os ensaios realizados nos materiais M1 e M2, os parâmetros de posicionamento das amostras encontram-se dispostos na Tabela 3.9, e o resultado do processo de reconstrução digital das imagens microtomográficas justapostas, a exemplo da Figura 3.24, em função dos dados do microposicionador pode ser vista na Figura 3.25, para um dos casos analisados neste estudo, com visões isométricas e cortes XY, XZ e YZ. Para o

controle e captura das imagens microtomográficas foi utilizado o software SCOUT-AND-SCAN [86] na versão 10.7.3245 do fabricante ZEISS XRADIA.



Figura 3.25 – Imagens microtomográficas reconstruídas com visões em cortes XY/XZ/YZ e isométrica. (Exemplo amostra M1 a 1300°C - titular )

A qualidade da imagem microtomográfica leva em consideração o tipo de informação que se pretende obter. No caso os ensaios nos materiais M1 e M2, objetos deste estudo, em função da heterogeneidade de densidade de cada amostra, buscou-se uma imagem radiográfica de boa qualidade reunindo o máximo de contraste e nitidez. Esta, por si, pode ser definida como a delimitação mensurável dos detalhes de uma imagem, ou seja, a boa visualização dos contornos de uma região. A falta de nitidez de uma imagem corresponde à imagem com contornos pouco definidos (borrados). Analogamente, o contraste pode ser definido como a diferença entre as densidades ópticas máxima (preto) e mínima (branco) da imagem radiográfica e, inclusive, ser influenciado pelo nível de exposição e pela radiação espalhada, este último minimizado pela utilização do filtro HE2 de 0,12mm de espessura entre a fonte e as amostras. Tanto a nitidez quanto o contraste são ajustes correlacionados com os

parâmetros de aquisição para as amostras ensaiadas M1 e M2, conforme a Tabela 3.9.

Uma vez que na interação do feixe de radiação com o objeto, a absorção (efeito fotoelétrico) resulta em maior contraste da imagem radiográfica do que a difusão (efeito Compton) [87], então para reduzir a difusão (efeito Compton) busca-se aumentar a absorção (efeito fotoelétrico) e, por conseguinte, deve-se reduzir a energia total do feixe de radiação (redução da tensão [kV]) com consequente aumento da corrente do feixe  $[\mu A]$ . E foi justamente este balanceamento que se buscou com os ajustes dos parâmetros de aquisição, Tabela 3.9, para as M1 M2. amostras ensaiadas е Para reconstrução das imagens microtomográficas foi utilizado o software XMRECONSTRUCTOR [86] na versão 10.7.3245 do fabricante ZEISS XRADIA. Todavia, este processo de reconstrução permanece sem nenhum tipo de processamento de imagem no que concerne à quantificação, a ser visto na subseção 3.3.3, a seguir.

Após todo o processo de reconstrução das imagens microtomográficas de todas as amostras contempladas neste estudo, estas foram embutidas em resina epóxi com impregnação a vácuo com 24h de cura e identificadas com gravador industrial vibratório DREMEL 35W290, para futuros ensaios ou contraprova.

## 3.3.3. Processamento e análise digital de imagens (PADI)

Complementarmente ao método de reconstrução 3D computacional das imagens digitais microtomográficas existe o processamento e análise digital das imagens geradas (PADI), no intuído de detecção dos elementos relevantes dentro da estrutura heterogênea avaliada e sua posterior quantificação, no que concerne à progressão do difundente avaliado ao longo da espessura do material, ou seja, ao longo das lâminas digitais. Para tanto utilizou-se uma metodologia específica de tratamento digital de cada imagem gerada com a adoção de filtros digitais específicos e segmentação de regiões para aumentar a assertividade de detecção dos difundentes dentro dos meios porosos, M1 e M2, avaliados neste estudo.

Preliminarmente, utilizou-se o software ORS [88] na versão 1.8.0.1913 do fabricante OBJECT RESEARCH SYSTEMS INC para a leitura dos dados

provenientes da reconstrução das imagens microtomográficas do software XMRECONSTRUCTOR na versão 10.7.3245 do fabricante ZEISS XRADIA.

O processo de ajuste das imagens reconstruídas computacionalmente teve início com a manipulação geométrica do volume reconstruído. Inicialmente, detectouse a superfície das amostras através de marcações físicas realizadas em sua superfície (pequenas ranhuras preliminarmente inseridas antes do ensaio de difusão por ataque óxido, subseção 3.3.1, especificamente para este fim) com respectivos ajustes de inclinação. Esta superfície foi marcada como a cota ZERO da qual partem todas as medidas de profundidade das amostras avaliadas. Adicionalmente identificou-se o eixo de revolução central da amostra, posto que tratam-se de cilindros nas dimensões de  $\phi$ 25,4(1")x10mm, conforme Figura 3.16 subseção 3.2.1. Deste eixo central as amostras foram cortadas em cilindros de  $\phi$ 20x10mm, em um comando designado de CROP, justamente para se evitar qualquer efeito adverso proveniente das bordas no processo de quantificação do difundente avaliado. A imagem esquerda da Figura 3.26 apresenta um exemplo de uma das amostras reconstruídas computacionalmente e manipuladas geometricamente. O corte do volume analisado (CROP) adicionalmente, reduz o tempo de processamento das imagens, justamente por reduzir o volume analisado e, por conseguinte, o tamanho de arquivo necessário para processamento. Apesar deste não ser um limitante para este estudo, tampouco o foco deste trabalho, auxiliou significativamente a manipulação simultânea de diversas amostras digitalmente reconstruídas, agilizando o estudo.





Figura 3.26 – Processamento digital das imagens microtomográficas reconstruídas - Vista geral [esq.] e corte com identificação da penetração de óxidos de ferro (realce em VERMELHO) [dir.]

A partir do ajuste geométrico do volume das amostras microtomográficas reconstruídas os elementos relevantes dentro da estrutura heterogênea avaliada puderam então ser divididos em, no que neste estudo se designou de Regiões de Interesse (ROI), para sua posterior quantificação. Dividiu-se a estrutura heterogênea em 3 ROI's com base no padrão cromático (em tons de cinza) das imagens obtidas por atenuação da fonte de raios X interagindo com as microrregiões de distintas densidades no interior de cada amostra. Este processo é denominado de Segmentação. Estabeleceu-se o padrão cromático PRETO representativo dos Poros das amostras designado de ROI PORES justamente por não apresentar nenhum tipo de atenuação à incidência de raios X. Estabeleceu-se o padrão cromático CINZA em suas diversas nuances, representativo da Matriz das amostras designado de ROI VOLUME justamente por apresentar algum tipo de atenuação à incidência de raios X. E, por último, estabeleceu-se o padrão cromático BRANCO e suas poucas nuances (na Figura 3.26 realçada para VERMELHO), representativo do Penetrante de Óxidos de Ferro designado de ROI IO (Iron oxide) justamente por apresentar alta atenuação a incidência de raios X. A diferença densitométrica e, por conseguinte, de atenuação de raios X dos difundentes de óxidos de ferro no meio poroso é bastante evidente entretanto, estabelecer, exatamente, o limiar acima do qual o padrão cromático será enquadrado na característica densitométrica da região de interesse dos óxidos de ferro (ROI IO) não é trivial e necessita da aplicação de filtros digitais para efetiva separação dos limiares de borda.

Buscando uma separação efetiva entre os limares cromáticos delimitadores gerado pela segmentação das regiões de interesse (ROI's) utilizou-se uma processo filtragem digital das imagens microtomográficas. Optou-se por um filtro de suavização para redução efetiva do ruído da imagem denominado *Non-Local Means* do ORS [88]. O filtro *Non-Local Means* converte a média de todos os pixels da imagem, ponderada pela forma como eles são semelhantes ao pixel alvo; resultando, desta forma, em uma maior clareza pós-filtragem com o mínimo de perda de detalhe preservando as bordas [89]. O interesse foi buscar um limiar para a separação efetiva das regiões entretanto, o mais indicado para esta questão são os filtros derivativos detectores de bordas ou *Edge Detection Filters* para realce e ênfase dos limites (ou bordas) entre as imagens (ou ROI's), como por exemplo, o Sobel, Laplaciano e o Gradiente Morfológico. Porém, a discrepância cromática das imagens entre as regiões de interesse analisadas
era tão evidente, devido às características densitométricas e de atenuação de raios X entre o difundente, a matriz heterogênea e os poros; que a aplicação do filtro *Non-Local Means* foi efetiva na separação das regiões de interesse (ROI's) cumprindo um papel assertivo na separação de bordas sem a necessidade de aplicação de filtros detectores de borda subsequentes ao processo de redução de ruído.

Assim, o filtro *Non-Local Means* foi aplicado a cada imagem 2D das lâminas microtomográfica reconstruídas de cada amostra e replicado para todo o volume 3D. Esse processo de aplicação do filtro no âmbito 2D e posterior réplica para 3D é significativamente mais rápido do que o processamento do filtro *Non-Local Means* diretamente no volume 3D e apresenta resultados semelhantes. Por se tratar de um filtro de convolução, o Non-Local Means é baseado em torno de um kernel, o que representa a forma e tamanho da vizinhança que serão amostrados ao calcular os valores de pixel a ser modificado, chamado de kernel de convolução. O kernel adotado para o processamento digital das imagens microtomográfica reconstruídas deste estudo, tanto das amostras dos materiais M1 quanto M2, foi k5, ou seja, uma matriz 5x5. Dessa forma a descrição do filtro adotado foi NLM 5K 2D/3D. É importante salientar que kernels maiores podem também resultar em perda de detalhe de imagem [19], motivo este que ratifica a opção adotada.

Em um processo posterior à aplicação do filtro, avançou-se com a segmentação das 3 regiões de interesse (ROI's) dentro de um range padrões cromáticos (valores de atenuação ou densidade) mais assertivo e com menor margem de erros. As 3 regiões foram separadas computacionalmente, independentemente umas das outras, conforme pode ser verificado na imagem da direita da Figura 3.26, onde se pode visualizar uma região de realce VERMELHA, indicativa de uma ROI de alta densidade, ou seja, a penetração dos difundentes de óxidos de ferro no meio (ROI IO). Através de uma operação algébrica de cálculo volumétrico entre as ROI's, também é possível a suas quantificações relativas, conforme pode ser verificado na Tabela 3.10.

	Vol. Óxido / Vol. TOTAL		Vol. Óxido / Vol. útil		Vol. Poros / Vol. TOTAL	
Temp. [°C]	M1	M2	M1	M2	M1	M2
1100	0,0206	0,0240	0,0223	0,0248	0,0744	0,0324
1200	0,0208	0,0276	0,0215	0,0283	0,0308	0,0276
1250	0,0123	0,0231	0,0129	0,0239	0,0460	0,0314
1275	0,0253	0,0245	0,0270	0,0251	0,0642	0,0246
1300	0,6393	0,6309	0,7306	0,7006	0,1249	0,0995

Tabela 3.10 – Quantificação volumétrica das regiões de interesse (ROI's) para os materiais M1 e M2 em função dos parâmetros de ensaio

Preliminarmente, é possível verificar que na temperatura crítica de 1300°C, para ambos os materiais, M1 e M2, há um significativo aumento do volume de óxido no volume total do meio. Fato este que será melhor discutido no Capítulo 4, Análise e Discussão de Resultados; onde poder-se-á verificar a distribuição de volume e razão de aspecto do difundente no meio em função dos parâmetros de ensaio e uma posterior análise estatística dos parâmetros avaliados. O fato da progressão da temperatura representar um maior acúmulo de óxidos no interior do meio analisado, já era um fato esperado, posto que já se pressupunha uma situação física termicamente ativada, onde a difusividade é expressa de acordo com uma expressão tipo Arrhenius. Entretanto, os dados gerais apresentados na Tabela 3.10 representam uma quantificação no volume do meio como um todo, não fornecendo dados da progressão da penetração do difundente lâmina-alâmina ao longo da profundidade da amostra (meio poroso). Assim, para se ter um modelo matemático difusional é necessário não apenas uma quantificação geral em função da temperatura de análise, como também uma quantificação em cada lâmina ao longo da profundidade de cada amostra submetida a diferentes temperaturas, conforme pode ser verificado na Figura 3.27, onde se pode quantificar detalhadamente uma região de realce VERMELHA, indicativa de uma ROI de alta densidade, ou seja, a penetração dos difundentes de óxidos de ferro no meio (ROI IO).



Figura 3.27 – Segmentação dos difundentes de óxido de ferro no meio poroso dentro do processo de reconstrução digital microtomográfico com visões em cortes XY/XZ/YZ e isométrica.

Posto esta necessidade, complementarmente, utilizou-se o software FIJI [90] na versão 1.51f do fabricante IMAGEJ para processamento e quantificação mais apurada da penetração do difundente lâmina-a-lamina ao longo da profundidade do meio utilizando-se dos dados provenientes do software de processamento digital de imagens ORS [88] na versão 1.8.0.1913 do fabricante OBJECT RESEARCH SYSTEMS INC.



Figura 3.28 – Lâmina microtomográfica após o processamento digital de imagens isolando a região de interesse do difundente ROI IO [esq.] e ROI IO convertida em imagem monocromática [dir.] (Exemplo amostra M1 a 1300°C lâmina 35)

Uma sequência de imagens contemplando apenas a região de interesse (ROI IO) foi gerada para cada lâmina microtomográfica após o processamento digital de imagens por operação simples de intersecção entre a ROI IO e a ROI VOLUME (A  $\cap$  B), conforme pode ser verificada na imagem esquerda da Figura 3.28. Cada uma destas imagens ainda carrega consigo a informação da densitometria ou o coeficiente de atenuação determinado pelo padrão cromático (em tons de cinza) presente. Posto que a respectiva ROI IO foi totalmente isolada das demais, a informação de uma pequena variação densitométrica dentro de uma mesma ROI é irrelevante assim, estas imagens anteriormente de 16-bits foram convertidas em imagens monocromáticas de 8-bits, conforme pode ser visto na imagem direita da Figura 3.28. Dessa forma o percentual de área ocupada (%AR) pela respectiva ROI IO na área total da imagem ROI VOLUME de cada lâmina pôde ser quantificado. Este percentual de área ocupada (%AR) pode ser facilmente interpretado como a concentração do difundente A no meio B em questão, ou seja, C<sub>A</sub>[%], o que mais adiante, no Capítulo 4 seção 4.2, será a base de dados experimentais para a formulação do modelo matemático difusional deste estudo, o qual almeja ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres.

Este mesmo procedimento de quantificação foi replicado para a ROI PORES. Apesar de inicialmente não se cogitar os poros do meio em questão como objeto deste estudo, buscou-se uma correlação da progressão do difundente no meio correlacionando-o com a porosidade; a ser melhor discutido na Capítulo 4, subseção 4.1.1, subsequente, de Análise e Discussão de Resultados.

#### 3.3.4. Mapeamento químico de superfície por varredura EDS

Adicionalmente às análises de microtomografia 3D após o ataque óxido, as amostras foram submetidas a uma avaliação de mapeamento químico de superfície por varredura EDS no intuito de ratificar os resultados de penetração do difundente (difusividade dos óxidos de ferro) na matriz refratária porosa. Dessa forma, as amostras anteriormente microtomografadas foram seccionadas no plano transversal à superfície no eixo central da amostra; expondo para a análise, o plano central de penetração do difundente. Assim, buscou-se através deste ensaio destrutivo de mapeamento químico correlacionar e ratificar os resultados obtidos no ensaio não-destrutivo de microtomografia 3D dispostos na subseção anterior, subseção 3.3.2.

As seções do plano central de penetração do difundente das amostras M1 e M2 foram embutidas em resina epóxi com impregnação a vácuo com 24h de cura e identificadas com gravador industrial vibratório DREMEL 35W290. Foi realizado lixamento e polimento na politriz AROPOL VV de fabricação AROTEC, de forma manual, com lixa abrasiva de granulometria de 100 a 1200 e, subsequentemente, em politriz automática modelo PlanarMet300 do fabricante BUEHLER com pasta abrasiva de 5µm a 1µm e rotação de 250 rpm, tendo os cantos ligeiramente chanfrados para minimizar a influência das falhas de borda.

Posteriormente ao embutimento e processo de polimento, as seções do eixo central de penetração do difundente das amostras M1 e M2 sofreram um processo de deposição de filme de Au, para dar condutividade à superfície, no equipamento do fabricante BALZERS SCD050, Figura 3.7, a 25°C com diferença de potencial de 17,3V em sistema de vácuo operando com 4x10<sup>-1</sup>mbar. O processo de deposição de Au finalizou a etapa de preparação para posterior micro análise elementar por imagem espectral.

### <u>Microanálise elementar</u>

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura MEV JEOL modelo JSM-6510L acoplado ao Thermo scientific NSS Spectral Imaging do fabricante THERMO FISHER SCIENTIFIC INC., para o mapeamento químico de superfície por varredura EDS através de análise por imagem espectral com microssonda detectora NanoTrace. Para a formação das imagens, foram utilizados elétrons retro-espalhado (BSE) com tensão de aceleração do feixe primário de 15kV.

As seções transversais das amostras M1 e M2 ao longo da profundidade foram subdivididas em três regiões distintas; SUPERIOR, INTERMEDIÁRIA e INFERIOR; para quantificação elementar do difundente de óxidos de Fe. Foi realizada uma micro varredura em linha ao longo da profundidade da amostra em seu eixo central, conforme Figura 3.29 e Figura 3.31 para as seções transversais dos materiais M1 e M2, respectivamente. Desta varredura, foi obtido um espetro, também contido nas referidas imagens.

Posteriormente a micro varredura elementar em linha, foi realizado um mapeamento do difundente Fe. Neste mapeamento químico elementar, foi atribuído o padrão cromático específico para evidenciar e distinguir os difundentes de óxidos de Fe dos demais elementos presentes na matriz refratária porosa, conforme pode ser verificado na Figura 3.30 e na Figura 3.32, para as seções transversais dos materiais M1 e M2, respectivamente. Outros elementos, como por exemplo; Al, Si, Mn, O, Ca, C, também foram quantificados ao longo da mesma linha, entretanto, somente o difundente Fe foi evidenciado justamente por ser objeto de análise deste estudo. Durante a quantificação elementar do difundente de óxidos de Fe, as regiões foram subdivididas em 2 sub-regiões cada, ou seja, 2 quantificações elementares por região, justamente para se ter mais pontos amostrais de quantificação elementar do difundente ao longo da profundidade. Dessa forma, pôde-se correlacionar e comparar os dados quantitativos do difundente Fe com o método microtomográfico 3D e pelo método de microanálise elementar, para suporte do modelo matemático difusional deste estudo, conforme discutido posteriormente no Capítulo 4, na subseção 4.2, subsequente.



Figura 3.29 – Varredura em linha utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) [esq.] e espectro de EDS [dir.] em corte transversal ao longo da profundidade para o material M1 pós-processado a 1300°C



Atom. %			
	Erro		
17.90	+/- 0.91		
41.10	+/- 0.96		
20.24	+/- 0.20		
1.49	+/- 0.12		
0.41	+/- 0.07		
17.77	+/- 0.39		
1.11	+/- 0.03		
100.00	1		
	17.90 41.10 20.24 1.49 0.41 17.77 1.11 100.00		

Região Superior
-----------------

Elemento	Atom. %		
Linha		Erro	
СК	12.56	+/- 0.91	
ОК	43.99	+/- 0.93	
Al K	19.97	+/- 0.20	
Si K	1.54	+/- 0.07	
Cr K	0.63	+/- 0.07	
Fe K	20.18	+/- 0.42	
Au M	1.12	+/- 0.04	
Total	100.0		

### Região Intermediária

Elemento	Atom. %			
Linha		Erro		
СК	13.06	+/- 0.95		
ОК	45.65	+/- 0.89		
Al K	29.80	+/- 0.21		
Si K	0.82	+/- 0.06		
Ті К	0.29	+/- 0.05		
Cr K	0.27	+/- 0.06		
Fe K	9.09	+/- 0.29		
Au M	1.03	+/- 0.03		
Total	100.00			
Região Inferior				

Figura 3.30 – Mapeamento químico elementar de superfície do difundente Fe por espectroscopia de dispersão de energia de raios X acoplado ao modo de análise espectral (EDS/NSS) em corte transversal ao longo da profundidade para o material M1 pós-processado a 1300°C [esq.] e Tabela quantitativa [dir.]



Figura 3.31 – Varredura em linha utilizando detector de elétrons retro-espalhados (BSE) [esq.] e espectro de EDS [dir.] em corte transversal ao longo da profundidade para o material M2 pós-processado a 1300°C



Elemento	Atom. %			
Linha		Erro		
СК	38.55	+/- 1.11		
ОК	36.82	+/- 0.82		
Al K	15.21	+/- 0.16		
Si K	0.78	+/- 0.05		
Fe K	7.89	+/- 0.29		
Au M	0.75	+/- 0.03		
Total	100.00			

**Região Superior** 



Elemento	Atom. %			
Linha		Erro		
СК	49.16	+/- 0.92		
ОК	32.14	+/- 0.51		
Al K	9.97	+/- 0.12		
Si K	0.60	+/- 0.04		
Fe K	7.41	+/- 0.24		
Au M	0.72	+/- 0.03		
Total	100.00			

Região Intermediária



Elemento	Atom. %				
Linha		Erro			
СК	32.25	+/- 1.25			
ОК	42.06	+/- 0.76			
Al K	19.95	+/- 0.16			
Si K	1.00	+/- 0.05			
Ti K	0.19	+/- 0.04			
Fe K	3.82	+/- 0.21			
Au M	0.74	+/- 0.04			
Total	100.0				
Região Inferior					

Figura 3.32 – Mapeamento químico elementar de superfície do difundente Fe por espectroscopia de dispersão de energia de raios X acoplado ao modo de análise espectral (EDS/NSS) em corte transversal ao longo da profundidade para o material M2 pós-processado a 1300°C [esq.] e Tabela quantitativa [dir.]

Cabe mais uma vez salientar que as amostras foram confeccionadas em duplicata, ou seja, 2 amostras para cada condição de análise. Todas as amostras titulares microtomografadas, descritas na subseção 3.3.2, foram seccionadas e analisadas para mapeamento químico elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao modo de análise espectral. Entretanto, o mapeamento elementar completo somente foi realizado nas amostras atacadas quimicamente na mais alta temperatura do Ensaio de difusão por ataque óxido, ou seja, 1300°C; frisando que, a seleção deste patamar de temperatura está alinhado com os ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial, subseção 3.1.2, justamente por ser uma condição termicamente mais ativada propiciando, desta forma, uma melhor constatação e quantificação do processo difusional na matriz refratária porosa. As amostras em duplicata, não seccionadas, foram preservadas para ensaios adicionais ou contraprova no caso de divergência de resultados com as amostras titulares. Porém, não houve a necessidade de sua utilização em função dos resultados obtidos e relatados neste estudo.

## 4 Análise e Discussão dos Resultados

Este capítulo busca a análise e a discussão dos resultados obtidos. Estabelecese, aqui, uma relação entre a teoria abordada ao longo deste estudo, Capítulo 2, e os resultados obtidos experimentalmente, Capítulo 3. Estes resultados foram baseados nos ensaios para determinação da difusividade em meios porosos em materiais de ampla relevância via método de microtomografia 3D computadorizada e processamento digital de imagens. A discussão dos resultados obtidos segue dois ramos principais de argumentação, conforme disposto a seguir neste Capítulo 4, nas seções 4.1 e 4.2.

O primeiro campo de debate, seção 4.1, versa sobre a quantificação experimental das partículas do difundente no meio via método  $\mu$ CT 3D/PADI. Este método utilizou o Processamento e Análise Digital de Imagens no volume global, no intuído de identificar e quantificar cada partícula relevante de difundente e porosidade dentro da estrutura heterogênea avaliada. Foi realizada, uma posterior análise estatística das características geométricas (volume e razão de aspecto) das partículas de difundentes e porosidades no que concerne a sua distribuição no interior do meio avaliado.

Complementarmente ao método de análise de imagens microtomográficas 3D, na seção 4.2 foi proposto um modelo matemático do processo difusional dos difundentes óxidos no meio poroso com base nos resultados experimentais adquiridos. Assim, o modelo matemático difusional construído para este estudo está em consonância com os modelos de previsão de difusividade para meios semi-infinitos, descritos na literatura vigente; com métodos de ajuste matemáticos não-lineares de dados mais otimizados e convergentes e, com as análise quantitativas experimentais para a descrição deste fenômeno difusional. Dessa forma, nesta seção 4.2, estabelece-se uma relação entre a teoria difusional abordada ao longo deste estudo e os resultados obtidos experimentalmente, no que tange ao comportamento matemático do fenômeno em si.

# 4.1. Resultados experimentais do processo difusional dos difundentes óxidos no meio poroso

Cada volume corpuscular composto de difundentes óxidos e de poros (ausência de volume material) foram quantificados e mensurados individualmente no volume global da matriz, ou seja, no interior do meio poroso. Esses corpúsculos, designados neste estudo de *partículas*, foram separados digitalmente do meio heterogêneo em questão através da ROI\_IO, justamente por suas características densitométricas e de atenuação, conforme relatado na seção 3.3. Este método utilizou o Processamento Digital de Imagens no volume global e uma posterior análise estatística das características geométricas (volume e razão de aspecto) partícula-a-partícula dos difundentes no que concerne a sua distribuição no interior do meio avaliado, conforme pode ser avaliado na subseção 4.1.1.

## 4.1.1. Tratamento estatístico dos dados experimentais via método de μCT 3D e Processamento e Análise Digital de Imagens partícula-apartícula

O procedimento de quantificação partícula-a-partícula foi realizado para a ROI\_IO e é apresentado ao longo desta subseção. A Figura 4.1 apresenta um exemplo da distribuição e quantificação de volume em μm<sup>3</sup> partícula-a-partícula dos difundentes de óxido de ferro no meio poroso M1 a 1250°C através de análise de imagens de microtomografia. A quantificação buscou uma análise estatística, a qual levou em consideração as características geométricas de cada partícula em sua respectiva ROI. As distribuições estatísticas do volume e razão de aspecto de cada partícula difundente, no que concerne ao seu arranjo no interior dos meios M1 e M2 avaliados, podem ser verificadas na Figura 4.2 a Figura 4.6; juntamente com seus parâmetros estatísticos na Tabela 4.1 a Tabela 4.4.

A Figura 4.2 mostra o histograma do volume médio das partículas do difundente em  $\mu$ m<sup>3</sup> nos meios M1 e M2 acompanhado dos respectivos parâmetros estatísticos da Tabela 4.1 e da Tabela 4.2, respectivamente para os referidos meios avaliados. Analogamente, a mesma avaliação foi realizada com o viés distribuição da razão de aspecto de cada partícula no meio, com os resultados dispostos na Figura 4.3 e parâmetros estatísticos na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4, respectivamente para os referidos meios avaliados.



Figura 4.1 – Quantificação partícula-a-partícula dos difundentes de óxido de ferro no meio poroso dentro do processo de reconstrução digital microtomográfico (Exemplo M1 a 1250°C)

### Análise das partículas do difundente no meio poroso

A partir da análise apresentada na Figura 4.2 sobre o histograma do volume médio das partículas do difundente em  $\mu$ m<sup>3</sup> nos meios M1 e M2, é possível verificar que ambos os meios, M1 e M2, possuem uma distribuição estatística exponencial do volume médio de cada partícula. Também é possível verificar em linhas de tendência gerais, a redução do número de partículas de difundentes presentes no meio com o aumento da temperatura. Este fato se replica para ambos os meios, M1 e M2.



Figura 4.2 – Histograma do volume médio (μm³) das partículas do difundente no meio M1 [esq.] e M2 [dir.] pelo método de reconstrução 3D computacional das imagens microtomográficas pós-processadas digitalmente

Estendendo a análise com base nos parâmetros estatísticos da Tabela 4.1 e da Tabela 4.2, é possível notar que para o meio M1, o volume médio varia de 43.903µm<sup>3</sup> a 44.983µm<sup>3</sup>. Em outras palavras, pequenas partículas de difundentes óxidos dispersos no meio, entretanto, dentro dos parâmetros de aquisição (voxel = 27.000µm<sup>3</sup>) do ensaio de microtomografia conforme Tabela 3.9, do Capítulo 3. Adicionalmente, é possível observar a grande redução do número de partículas de difundentes presentes no meio com o aumento da temperatura. Para o meio M1, parte-se de 13.268 partículas na menor temperatura de 1100°C para 1.480 partículas na maior temperatura de 1300°C, redução de 89%. A imagem da esquerda da Figura 4.7, ao término desta seção, apresenta esta tendência das partículas difundentes com o aumento da temperatura.

Estas mesmas tendências também são observadas no meio M2 com valores menores de volume médio, variando de 43.623µm<sup>3</sup> a 44.672µm<sup>3</sup> e com número

de partículas de difundentes 14.641 a 2.236, redução de 85%. Esta análise inicial sugere que a adição de óxido de cromo (III),  $Cr_2O_3$ , ao meio poroso M2 para difundentes a base de óxido de ferro (II), (II,III) e (III) contribui para o retardo de seu mecanismo de penetração. Tendência esta que também será reforçada no modelamento matemático da seção 4.2, subsequente. Uma hipótese provável, porém, não objeto de análise neste estudo, é a reação do óxido de cromo (III) formando o cromato de ferro (III), entretanto, esta hipótese não foi comprovada nas análises microestruturais de difração de raios X (XRD) do Capítulo 3 anterior, Figura 3.20. Em contrapartida, ficou evidente a reação do difundente com o meio sílico-aluminoso M1 formando Hercinita [Al(Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)], conforme comprovado nas análises XRD, Figura 3.19, o que pode sugerir reações semelhantes entre o difundente e o meio para o material M2.

Tabela 4.1 – Parâmetros estatísticos para o volume médio (μm³) das partículas com maior densidade do difundente no meio M1

Parâmetros	M1@T1300	M1@T1275	M1@T1250	M1@T1200	M1@T1100
Estatísticos					
Média	43903	44678	44095	44983	44692
Desvio padrão	1128	2253	1549	2102	1980
Mínimo	41693	43007	43008	43011	43006
Máximo	55183	62445	60814	60681	60403
Contagem	1480	11840	13894	14869	13268

Tabela 4.2 – Parâmetros estatísticos para o volume médio (μm³) das partículas com maior densidade do difundente no meio M2

Parâmetros	M2@T1300	M2@T1275	M2@T1250	M2@T1200	M2@T1100
Estatísticos					
Média	43623	44648	44672	44630	44554
Desvio padrão	780	1937	1822	1818	1775
Mínimo	43013	43007	43016	43008	43004
Máximo	55239	63054	60597	61424	60464
Contagem	2236	14641	14181	12207	14528

Analogamente, a mesma avaliação foi realizada com o viés da razão de aspecto de cada partícula no meio, com os resultados dispostos na Figura 4.3. Com o histograma da razão de aspecto das partículas do difundente nos meios M1 e

M2, é possível verificar que ambos os meios, M1 e M2, possuem uma distribuição estatística normal da razão de aspecto de cada partícula. Também é possível verificar em linhas de tendência gerais, a redução do número de partículas de difundentes presentes no meio com o aumento da temperatura; causa esta já explicada na argumentação anterior. Outra observação que chama atenção em linhas gerais é a razão de aspecto média de ~0,4 para ambos os materiais M1 e M2 em todas as condições de análise. Isso mostra que as partículas difundentes são, na média, alongadas em uma de suas direções (AR<1), um volume próximo a 2 voxels acoplados, evidenciando a aproximação da detecção do difundente ao limite de resolução da técnica com os parâmetros adotados (Tabela 3.9).



Figura 4.3 – Histograma da razão de aspecto das partículas do difundente no meio M1 [esq.] e M2 [dir.] pelo método de reconstrução 3D computacional das imagens microtomográficas pós-processadas digitalmente

Tomando-se, agora, os parâmetros estatísticos na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4, respectivamente para os meios M1 e M2, é possível notar que para o meio M1, a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312987/CA

razão de aspecto varia de 0,43 a 0,37. Em outras palavras, estruturas alongadas de partículas de difundentes óxidos dispersos no meio. Isso denota uma orientação preferencial no meio, conforme pode ser evidenciado na Figura 4.5 e na Figura 4.6. Adicionalmente, é possível observar que em todas as temperaturas de análise, a razão de aspecto se mantém em 0,42-0,43 e apenas na temperatura de 1300°C há uma redução para 0,37, alongando a estrutura das partículas de difundentes. Estas mesmas tendências também são observadas no meio M2.

Parâmetros	M1@T1300	M1@T1275	M1@T1250	M1@T1200	M1@T1100
Estatísticos					
Média	0,37	0,42	0,41	0,43	0,42
Desvio padrão	0,151	0,158	0,155	0,155	0,156
Mínimo	0,05	0,05	0,03	0,04	0,03
Máximo	1	1	1	1	1
Contagem	1480	11840	13894	14869	13268

Tabela 4.3 – Parâmetros estatísticos para a razão de aspecto das partículas com maior densidade do difundente no meio M1

Tabela 4.4 – Parâmetros estatísticos para a razão de aspecto das partículas com maior densidade do difundente no meio M2

Parâmetros	M2@T1300	M2@T1275	M2@T1250	M2@T1200	M2@T1100
Estatísticos					
Média	0,37	0,42	0,42	0,42	0,42
Desvio padrão	0,151	0,154	0,153	0,154	0,154
Mínimo	0,03	0,02	0,05	0,02	0,04
Máximo	1	1	1	1	1
Contagem	2236	14641	14181	12207	14528

Complementarmente, foi realizada uma avaliação mais detalhada da orientação preferencial das partículas difundentes no meio, com os resultados dispostos na Figura 4.5 e Figura 4.6. Com o histograma da orientação preferencial das partículas do difundente nos meios M1 e M2, é possível verificar que ambos os meios, possuem uma orientação preferencial de distribuição das partículas, independente da temperatura de análise. Isso, ratifica a argumentação anteriormente proferida que, as partículas difundentes são, na média, alongadas em uma de suas direções espaciais  $\xi e \psi$ , conforme Figura 4.4.



Figura 4.4 – Orientação preferencial no meio



Figura 4.5 – Histograma da orientação preferencial  $\xi$  [esq.] e  $\psi$  [dir.] das partículas do difundente no meio M1 pelo método de reconstrução 3D computacional das imagens microtomográficas processadas digitalmente





Com os histogramas da orientação preferencial das partículas difundentes nos meios M1 e M2, Figura 4.5 e Figura 4.6, é possível verificar que as partículas são alongadas nas direções Y e Z, conforme as angulações  $\xi$  e  $\psi$  a da orientação cartesiana. Neste caso, as partículas são aproximadamente discos paralelos ao plano YZ. A superfície do material corresponde ao plano XY com a direção de penetração do difundente –Z. Pode-se também observar que com o aumento da temperatura, as demais direções tendem a desaparecer e somente as direções Z e Y perto de 90° permanecem, ratificando assim, o caráter de orientação preferencial das partículas difundentes.

A argumentação presente nas três análises anteriores dispostas acima; tanto no que concerne a distribuição volume médio ( $\mu$ m<sup>3</sup>) das partículas do difundente nos meios em estudo, M1 e M2, quanto pela razão de aspecto das partículas do difundente, quanto pela orientação preferencial das partículas difundentes; mostra que há condições de identificação dos fenômenos difusivos em meios

porosos através do método de reconstrução 3D computacional das imagens microtomográficas processadas digitalmente. Entretanto, como os poros são menores que as partículas de difundentes no meio, é necessário um ajuste nos parâmetros de aquisição dos ensaios, Tabela 3.9, para se ter um tamanho de voxel mais assertivo para estudos que buscam esta quantificação. Ao se analisar a natureza do fenômeno, tem-se condições de identificá-lo e quantificá-lo em qual será a diferença que o caracteriza.

Em última análise do tratamento estatístico dos dados experimentais partícula-apartícula (via método de  $\mu$ CT 3D/PADI) tem-se na Figura 4.7, a relação do número de partículas identificáveis no meio M1 e M2 com a temperatura de análise. A Figura 4.7 mostra a relação do número de partículas de difundentes identificáveis pelo método  $\mu$ CT 3D/PADI nos meios M1 e M2 com a temperatura de análise.



Figura 4.7 – Relação do número de partículas de difundentes identificáveis pelo método  $\mu$ CT 3D/PADI nos meios M1 e M2 com a temperatura de análise.

É possível notar na Figura 4.7 uma relação do número de partículas identificáveis com a temperatura de análise. No que concerne às partículas de difundentes presentes no meio, é possível notar que há um decréscimo em

quantidade com o aumento de temperatura. Esta tendência apenas ratifica o anteriormente exposto na Figura 4.2, Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

A análise estatística dos dados experimentais partícula-a-partícula via método de reconstrução 3D computacional das imagens microtomográficas processadas digitalmente tem a vantagem de apresentar linhas de tendência gerais do comportamento das partículas de difundentes em função da temperatura de análise nos meios porosos M1 e M2. Essas tendências ratificam o comportamento esperado do fenômeno difusivo e reforçam o método utilizado para a descrição do comportamento fenomenológico em questão. Entretanto, para um modelamento matemático do processo difusional dos difundentes óxidos no meio poroso, é necessária outra abordagem quantitativa, aqui designada de lâmina-a-lâmina, descrita na seção 4.2 subsequente, para a definição do fenômeno difusivo em meios porosos.

# 4.2. Modelo matemático do processo difusional dos difundentes óxidos no meio poroso

A conjunção de todos os métodos empregados para a avaliação e quantificação da difusividade em meios porosos deu origem à formulação de um modelo matemático difusional. Utilizou-se para tal matrizes refratárias porosas de alta alumina como meios porosos representativos, e os óxidos de ferro como difundentes preferenciais.

Antes de se procurar uma definição do fenômeno e sua consequente formulação matemática, coube aqui, analisar o que antecede à transferência de massa; o conceito do sistema, descrito em detalhes em todas as seções anteriores. Somente ao se analisar detalhadamente a natureza do fenômeno, foi possível identificá-lo e quantificá-lo na formulação que o caracteriza.

# 4.2.1. Tratamento estatístico dos dados experimentais via método de μCT 3D e Processamento e Análise Digital de Imagens lâmina-alâmina

Os dados experimentais da concentração do difundente no meio poroso obtidos pelo método de microtomografia 3D computadorizada, descrita na subseção 3.3.2, tratados por processamento digital de imagens, descrito na subseção 3.3.3, foram quantificados para cada lâmina digital microtomográfica ao longo da espessura das amostras dos materiais M1 e M2 e referente a cada condição de análise, respectivamente, 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C. Cada lâmina digital, tratada digitalmente por PADI, conforme subseção 3.3.3, corresponde a um único ponto de cada gráfico de dispersão em sua condição de análise correlata, carregando consigo a informação quantitativa da concentração do difundente na região/profundidade analisada. Dessa forma, a junção seguencial de todas as lâminas digitais microtomográficas apresenta, por conseguinte, o perfil de concentração do difundente analisado ao longo da profundidade. São aproximadamente 350-400 lâminas microtomográficas digitais, ou pontos quantitativos de concentração do difundente, para cada amostra em sua condição de análise. Assim, esse processo fornece o perfil de penetração do difundente (difusividade) no meio poroso, objeto deste estudo e. por conseguinte, um modelo matemático difusional.

A Figura 4.8 e a Figura 4.9 apresentam os resultados quantitativos de concentração dos poros, mensurados nas lâminas microtomográficas digitais, respectivamente dos materiais M1 e M2. Com o perfil de concentração de poros nos meios M1 e M2 é possível verificar que existe uma oscilação desta concentração de poros nas proximidades da superfície, ou seja, a região em contato com os difundentes (óxidos de ferro (II), (III) e (II,III)), em seguida ele se mantém aproximadamente constante para novamente aumentar e reduzir na base da amostra, próximo da interface mais afastada dos difundentes. O pico máximo da concentração de poros está aproximadamente coincidente com todas as amostras próximo às suas respectivas bases. Estes resultados sugerem uma associação com fenômenos de densificação/sinterização da amostra durante o tratamento térmico.

Analogamente, a Figura 4.10 e a Figura 4.11 apresentam os resultados quantitativos de concentração do difundente corrigido pela concentração de poros, de acordo com Eq. 4.1, formando o perfil de penetração do difundente (difusividade) no meio poroso, para cada amostra em suas 5 condições térmicas de análise. O sexto gráfico da série de imagens representa o ajuste não-linear pela função ERRO COMPLEMENTAR (*erfc*) de todas as 5 curvas reunido em um único gráfico com a alteração da escala linear de concentração para a escala logarítmica, de modo a permitir uma correlação mais efetiva desta análise com os modelos difusionais para meios porosos semi-infinitos, expressos neste estudo.

$$C_A = \frac{C_{Poros}}{1 - C_A^{\mu CT}} \qquad \qquad \text{Eq. 4.1}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312987/CA



Figura 4.8 – Perfil de concentração dos poros no meio poroso M1 para cada condição térmica de análise (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia computadorizada 3D





M2@1100°C

 $\diamond$ 

0000

5

4

3

C Poros [%]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1312987/CA

Figura 4.9 – Perfil de concentração dos poros no meio poroso M2 para cada condição térmica de análise (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia computadorizada 3D



Figura 4.10 – Perfil de concentração do difundente (difusividade) no meio poroso M1 para cada condição térmica de análise (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia computadorizada 3D



Figura 4.11 – Perfil de concentração do difundente (difusividade) no meio poroso M2 para cada condição térmica de análise (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia computadorizada 3D

O processo de ajuste dos dados experimentais quantitativos de concentração do difundente ao longo da espessura (penetração), foi corrigido pela concentração de poros e utilizou o algoritmo de Levenberg-Marguardt escalado sem métodos de ponderação com ajuste não-linear dos dados usando a função ERRO COMPLEMENTAR (erfc), conforme descrito na seção 2.4, mais especificamente na Eq. 2.35. O método de Levenberg-Marquardt ou Algoritmo de Levenberg-Marquardt (LMA [ing.]) é um método de otimização que busca o mínimo local em uma função e converge mais rapidamente do que um algoritmo genético. Este foi descrito primeiramente por Kenneth Levenberg e aperfeiçoado por Donald Marguardt. Utilizou-se para tal, a função de ajuste  $X_0$ \*erfc(z/Def) com tolerância de 0,0001. As constantes da função de ajuste convergidas pelo LMA estão descritas na Tabela 4.5 e Tabela 4.6, respectivamente para os materiais M1 e bem como sua representatividade estatística. A função erfc foi M2. posteriormente ajustada em uma função polinomial de 5° grau, conforme modelo matemático inicialmente proposto por KORN, G. A; KORN, T. M. [77] e SHEWMON; G.P. [2], de acordo com o exposto na Tabela 2.3 e Figura 2.6.

É notório que a medida tangível, ordinariamente, nas avaliações experimentais de difusividade são as concentrações médias espaciais do difundente ao longo da profundidade do meio, conforme disposto nas referidas Figura 4.10 e Figura 4.11. Entretanto, visando obter uma solução generalizada para o modelo estabelecido, o qual tem a equação da continuidade como premissa, definiu-se a concentração adimensional do difundente, retornando a equação da continuidade adimensionalizada, conforme disposto na seção 2.4, em conjunto com suas subseções.

Dessa forma, analogamente ao método apresentado pela Figura 4.10 e pela Figura 4.11, para quantificação das concentrações médias espaciais do difundente ao longo da profundidade do meio, é também possível e recomendável obter uma solução generalizada contemplando a concentração adimensional do difundente ao longo da profundidade do meio, conforme disposto na Figura 4.12 reunindo assim, não somente o cerne deste estudo como também os dados para as inferências do comportamento fenomenológico da difusividade em meios porosos aqui relatados.





Figura 4.12 – Perfil generalizado de concentração adimensional do difundente (difusividade) nos meios porosos M1 e M2 para cada condição térmica de análise (1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C e 1300°C) pelo método de microtomografia computadorizada 3D

Em aspecto similar ao expresso pela Figura 4.12, a difusividade adimensional pode ser observada separadamente para cada material, no caso M1 e M2,

analisado não somete pelo viés térmico, como também pelo ponto de vista do meio difusivo em separado, ou seja, pelo material, conforme disposto na Figura 4.13.



Figura 4.13 – Perfil generalizado de concentração adimensional do difundente (difusividade) nos meios porosos M1 [esq.] e M2 [dir.] pelo método de microtomografia computadorizada 3D

Uma forma mais abrangente de contemplar os dados da difusividade adimensional dispostos na Figura 4.13, ainda pelo viés do meio difusivo em separado, ou seja, M1 e M2; é correlacionar todos os quantitativos experimentais em conjunto formando a superfície generalizada de concentração adimensional do difundente. Esta superfície de difusividade adimensional, Figura 4.14 e Figura 4.15, respectivamente para os materiais M1 e M2, contempla todas as variáveis estudadas para descrever o comportamento fenomenológico da difusividade nos meios porosos. Dessa forma, é possível com os referidos gráficos traçar o comportamento da difusividade adimensional em função da condição térmica de análise (temperatura), profundidade do meio (penetração) e também em função do meio vigente (material).



Figura 4.14 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente (difusividade) no meio porosos M1 em função da penetração e condição térmica de análise



Figura 4.15 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente (difusividade) no meio porosos M2 em função da penetração e condição térmica de análise

O processo de ajuste dos dados experimentais quantitativos de concentração adimensional do difundente ao longo da profundidade (penetração) também

utilizou o LMA com ajuste não-linear empregando a função e*rfc*. As constantes da função de ajuste convergidas pelo LMA estão descritas na Tabela 4.5 e na Tabela 4.6, respectivamente para os materiais M1 e M2, bem como sua representatividade estatística.

Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo
método de Levenberg–Marquardt para o material M1

Parâmetros	M1_T1300	M1_T1275	M1_T1250	M1_T1200	M1_T1100
X <sub>0</sub>	4,24E+01	3,28E+00	1,51E-01	3,03E-01	3,03E-01
X <sub>0</sub> [erro +/-]	1,21E+00	1,33E-01	8,46E-03	8,26E-03	1,07E-02
Def	1,74E+01	1,61E+01	1,45E+01	1,41E+01	1,17E+01
Def [erro +/-]	1,02E+00	3,62E+00	1,50E+00	1,28E+00	7,51E-01
Z <sub>1</sub>	5,30E-01	0,00E+00	1,53E+00	0,00E+00	3,00E-02
Z <sub>2</sub>	1,05E+01	4,00E+00	8,67E+00	5,50E+00	8,67E+00
Pontos	285	133	214	146	213
Interações	7	8	4	11	8

Tabela 4.6 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método de Levenberg–Marquardt para o material M2

Parâmetros	M2_T1300	M2_T1275	M2_T1250	M2_T1200	M2_T1100
X <sub>0</sub>	4,21E+01	2,01E+00	6,50E-01	4,06E-01	3,90E-01
X <sub>0</sub> [erro +/-]	8,70E-01	1,72E-01	5,81E-02	1,19E-02	1,53E-02
Def	1,72E+01	1,49E+01	1,25E+01	1,18E+01	9,78E+00
Def [erro +/-]	6,72E-01	3,71E+00	2,14E+00	6,34E-01	7,66E-01
Z <sub>1</sub>	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Z <sub>2</sub>	1,22E+01	6,69E+00	8,85E+00	8,64E+00	6,18E+00
Pontos	340	223	295	202	177
Interações	10	7	9	8	8

A Figura 4.16 apresenta de forma sobreposta as superfícies de difusividade adimensional da Figura 4.14 e Figura 4.15. Dessa forma é possível observar a diferença de comportamento dos materiais avaliados no que tange a difusividade adimensional em função da condição térmica de análise (temperatura) e profundidade do meio (penetração), em um único gráfico.



Figura 4.16 – Superfície generalizada de concentração adimensional do difundente (difusividade) nos meios porosos M1 e M2 sobrepostos, em função da penetração e condição térmica de análise



Figura 4.17 – Diferença entre as superfícies generalizadas de concentração adimensional do difundente nos meios porosos M1 e M2 em forma Absoluta [esq.] e Relativa [dir.]

Em uma análise complementar, a diferença de comportamento dos materiais pode ser ressaltada conforme a Figura 4.17, na forma da diferença absoluta entre ambos os materiais ou na forma relativa em relação ao material de maior coeficiente (no caso, M1). É possível observar de uma forma mais direta que com o aumento da profundidade a diferença de concentração do difundente aumenta entre os materiais, principalmente no que tange a baixas temperaturas. Em outras palavras, em baixas temperaturas (1100°C) os materiais podem

apresentar uma diferença de até 34% em relação a concentração de difundentes a uma profundidade de 10mm. Com o aumento da temperatura (1300°C), esta diferença tende a reduzir. Este fato evidencia o que já estava expresso de forma indireta nos gráficos anteriores, por exemplo, Figura 4.13 ou Figura 4.16, que o material dopado M2 apresenta uma inibição a penetração do difundente sólido em detrimento do material não-dopado M1. O aumento da temperatura tende a reduzir esta diferença porém, mantendo o material dopado M2 com resistência a penetração superior ao material não-dopado M1, assim, existe uma diferença significativa entre a difusividade efetiva do difundente sólido analisado nos meios em questão, a ser debatido na subseção 4.2.3.

# 4.2.2. Contraprova dos dados experimentais Microtomográficos pelo método de Mapeamento Químico de Superfície

Como uma forma autocrítica de ratificação do modelo elaborado na subseção anterior 4.2.1, utilizando os dados experimentais da concentração do difundente no meio poroso obtidos pelo método de microtomografia 3D computadorizada, subseção 3.3.2 e tratados por processamento digital de imagens na subseção 3.3.3; estes foram submetidos a uma contraprova comparativa utilizando os dados de concentração do difundente ao longo da profundidade no meio poroso mensurados pelo método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS e micro análise elementar, conforme resultados descritos na subseção 3.3.4.

As 350-400 lâminas digitais microtomográficas ao longo da espessura das amostras dos materiais M1 e M2 e referente a condição de análise de 1300°C foram dispostas em gráficos de dispersão (Figura 4.10 e Figura 4.11) propondo um modelo difusional para meios porosos semi-infinitos (Figura 4.16), anteriormente discutido na subseção 4.2.1 e com base no ajuste não-linear dos dados usando a função *erfc* e otimização via método LMA enquadrado função polinomial proposta por KORN, G. A; KORN, T. M. [77] e SHEWMON; G.P. [2], discutida na ampla revisão bibliográfica do Capítulo 2, mais especificamente as seções 2.3 e 2.4 e suas respectivas subseções. De forma análoga, o método de ajuste pela função erro complementar *(erfc)* também foi utilizado para o enquadramento dos dados experimentais obtidos pelo método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS e micro análise elementar para as 5-6

sub-regiões ao longo da espessura das amostras dos materiais M1 e M2 e referente à condição de análise de 1300°C, descritas na subseção 3.3.4 (Figura 3.29 a Figura 3.32). Assim, os dados experimentais obtidos por ambas as técnicas distintas de análise puderam ser comparados na mesma tratativa numérico-matemática.

Assim, utilizando a mesma abordagem matemática proposta para o modelo difusional proposto neste estudo, subseção 4.2.1, a solução generalizada com as concentrações médias espaciais do difundente ao longo da profundidade do meio obtidas pelo método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS e micro análise elementar foram traçadas, conforme Figura 4.18; para as seções transversais dos materiais M1 [esq.] e M2 [dir.], respectivamente. Posteriormente tem-se a comparação com o método de microtomografia 3D computadorizada, Figura 4.19 a Figura 4.21.



Figura 4.18 – Perfil de concentração adimensional do difundente a 1300°C (difusividade) nos meios porosos M1 [esq.] e M2 [dir.] pelo método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS

Condensando os dados experimentais da referida condição de análise (1300°C) pelo método de mapeamento químico de superfície por varredura EDS e micro análise elementar da Figura 4.18, como os dados experimentais pelo método de microtomografia 3D computadorizada da Figura 4.13, pode-se efetuar a análise comparativa entre os métodos. Assim, a Figura 4.19 apresenta a solução generalizada com as concentrações médias adimensionais do difundente ao longo da profundidade do meio obtidas por ambos os métodos. Dessa forma, é
possível ratificar o modelo proposto para a difusividade em meios porosos pelo método não-destrutivo de microtomografia 3D computadorizada posto que o mesmo foi submetido a uma contra prova destrutiva de análise elementar obtendo resultados correlatos, conforme pode ser verificado na Figura 4.19.



Figura 4.19 – Comparativo de métodos para perfil de concentração adimensional do difundente a 1300°C nos meios porosos pelo método de Microtomografia computadorizada 3D[esq.] e Mapeamento químico de superfície por varredura EDS [dir.] para os materiais M1 e M2

De modo a permitir uma correlação mais efetiva desta análise com o modelo difusional para meios porosos semi-infinitos proposto, a Figura 4.19 pode ser estendida para uma comparação entre os materiais M1 e M2, empregados neste estudo, perfazendo desta forma uma comparação, não somente entre os métodos experimentais de análise, como também entre os referidos materiais. Assim, a Figura 4.20 apresenta a sobreposição das curvas para cada material ensaiado por diferentes métodos.



Figura 4.20 – Comparativo dos materiais M1 [esq.] e M2 [dir.] para perfil de concentração adimensional do difundente a 1300°C nos meios porosos por diferentes métodos de medição (Microtomografia computadorizada 3D e Mapeamento químico de superfície)

Em aspecto similar ao expresso pela Figura 4.19, a difusividade adimensional pôde ser observada separadamente para cada material, no caso M1 e M2, analisado não somete pelo método experimental empregado, como também pelo ponto de vista do meio difusivo em separado, ou seja, pelo material, conforme disposto na Figura 4.20 e na Figura 4.13.

É importante salientar que a contraprova de um método pelo outro ratifica não somente o cerne deste estudo como também os dados para as inferências do comportamento fenomenológico da difusividade em meios porosos em si, aqui relatados. A Figura 4.21 sobrepõe os dados dos métodos e materiais. É possível verificar que a maior diferença da concentração média adimensional do difundente ao longo da profundidade do meio se deu, obviamente, na maior profundidade das amostras em ~9mm. Para o material M1 a diferença máxima,  $\Delta_{máx.}$ , entre os métodos foi de 3,52% com a concentração média adimensional do difundente de 0,463 pelo método de microtomografia 3D computadorizada e 0,480 por micro análise elementar. Para o material M2 a diferença máxima,  $\Delta_{máx.}$ , entre os métodos foi de 2,85% com a concentração média adimensional do difundente de 0,459 pelo método de microtomografia 3D computadorizada e 0,473 por micro análise elementar.



Figura 4.21 – Comparativo dos materiais e métodos para perfil de concentração adimensional do difundente a 1300°C nos meios porosos em função da penetração

Ratifica-se assim, o método empregado para esta análise, o qual possui diferenças inferiores a 3,52% e 2,85%, respectivamente para os materiais M1 e M2, em relação a seu método de contraprova.

### 4.2.3. Difusividade de A no meio B (D<sub>AB</sub>) e Difusividade efetiva (D<sub>ef</sub>)

É importante salientar que, a partir destes dados obtidos pela função de ajuste,  $X_0 e D_{ef}$ , foi possível calcular a difusividade  $D_{AB}$ , ou seja, a difusividade de A no meio B; onde A é o difundente de óxidos de Fe utilizado neste estudo, e B são os meios refratários porosos M1 e M2, caracterizado ao longo deste trabalho. Ambos, A e B, objetos deste estudo, o qual almeja ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres.

Parâmetros	M1_T1300	M1_T1275	M1_T1250	M1_T1200	M1_T1100
X <sub>0</sub>	4,24E+01	3,28E+00	1,51E-01	3,03E-01	3,03E-01
Def	1,74E+01	1,61E+01	1,45E+01	1,41E+01	1,17E+01
D <sub>AB</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	5,00E+03	4,82E+03	4,57E+03	4,50E+03	4,11E+03
D <sub>AB</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	5,00E-05	4,82E-05	4,57E-05	4,50E-05	4,11E-05
Tempo [s]	360000	360000	360000	360000	360000

Tabela 4.7 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método de Levenberg–Marquardt para o material M1

Tabela 4.8 – Parâmetros de ajuste dos dados experimentais quantitativos pelo método de Levenberg–Marquardt para o material M2

Parâmetros	M2_T1300	M2_T1275	M2_T1250	M2_T1200	M2_T1100
X <sub>0</sub>	4,21E+01	2,01E+00	6,50E-01	4,06E-01	3,90E-01
Def	1,72E+01	1,49E+01	1,25E+01	1,18E+01	9,78E+00
D <sub>AB</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	4,98E+03	4,62E+03	4,25E+03	4,13E+03	3,75E+03
D <sub>AB</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	4,98E-05	4,62E-05	4,25E-05	4,13E-05	3,75E-05
Tempo [s]	360000	360000	360000	360000	360000



Figura 4.22 – Difusividade efetiva em função da temperatura recíproca para os meios porosos M1 e M2

A difusividade efetiva,  $D_{ef}$ , foi calculada para cada condição térmica de cada material analisado, M1 e M2. Dessa forma, independente dos parâmetros obtidos pelos cálculos, já se pressupunha uma situação física, termicamente ativada, onde a difusividade efetiva é expressa de acordo com uma expressão tipo Arrhenius. Assim, em consonância com os modelos difusivos, e ratificado por este estudo, foi traçado o gráfico da difusividade efetiva,  $D_{ef}$ , em função da temperatura recíproca, 1/T, Figura 4.22. Cabe frisar que os parâmetros foram ajustados linearmente, conforme disposto na Tabela 4.9, com alto grau de ajuste conforme parâmetros estatísticos observados.

Tabela 4.9 – Função polinomial de 1° grau (linear) para ajuste da Difusividade em função da temperatura recíproca

Ajuste polinomial <sup>a</sup>	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_0$ [erro]	$\alpha_1$ [erro]	SD	R
[Def x 1/T]@M1	2,322	-1729,37	0,163	242,66	0,01774	-0,97171
[Def x 1/T]@M2	2,723	-2405,09	0,350	522, 15	0,03817	-0,93601
$a_{V} = \alpha_0 + \alpha_1 X$						

Ratifica-se assim, que este estudo pode ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres; posto que, neste trabalho, antes de se procurar uma definição do fenômeno e sua consequente formulação matemática, coube aqui, analisar o que antecede à transferência de massa; o conceito do sistema, descrito em detalhes em todas as seções anteriores. Somente ao se analisar detalhadamente a natureza do fenômeno, foi possível identificá-lo e quantificá-lo na formulação que o caracteriza.

Assim, o modelo matemático difusional construído para este estudo está em consonância com: os modelos de previsão de difusividade para meios semiinfinitos, descritos na bibliografia vigente; com métodos de ajuste matemáticos não-lineares de dados mais otimizados e convergentes e; com as análise quantitativas experimentais as quais utilizaram os ensaios mais avançados para tratativa e descrição deste fenômeno.

149

#### 4.3. Considerações e Discussões Finais

O movimento difusivo, como pode ser visto ao longo deste estudo, depende da mobilidade relativa entre o penetrante e o meio micro e macroporoso, a qual é influenciada pela mudança de forma, tamanho, concentração, interação entre as espécies difundente/matriz, bem como pela temperatura. Ademais, as regiões do meio apresentam cristalinidade, ou seja, funcionam como uma barreira à penetração em determinadas direções. Assim, ao se deparar com tais barreiras, o difundente, desvia ou penetra. Com relação ao primeiro efeito, o percurso percorrido pelo penetrante irá aumentar em decorrência da tortuosidade reduzindo, como conseguência, a difusividade ou o coeficiente efetivo de difusão. No que tange ao segundo efeito, a penetração se faz obedecendo à difusão em sólido cristalino onde, a mobilidade do soluto é dificultada pelo arranjo atômico. Conclui-se assim que ambos efeitos são retratados, neste estudo, através do coeficiente de difusão efetiva global, Def, do qual advêm a base para a formulação do modelo matemático transiente para previsão do processo difusional de transporte macroscópico de difundentes. Assim, a simulação computacional de previsão da penetração de difundentes sólidos em meios heterogêneos porosos, englobando a complexidade da interação entre os fenômenos de transferência de momento, calor e massa, tipicamente inerentes a este sistema, pode ser aplicada para o estudo de fenômenos de difusividade em diversos materiais, dentre eles, os refratários através do coeficiente de difusão efetiva global ( $D_{ef}$ ).

O modelo matemático para previsão do processo difusional de transporte macroscópico de difundentes fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos mostrou-se como generalizado e adequado para descrever os dados experimentais, da análise destrutiva (mapeamento químico de superfície por varredura EDS) e não-destrutiva (µCT 3D/PADI), de cinética de propagação de difundentes em corpos de prova reais. Os resultados obtidos foram comparados para inferir a resolução da técnica não-destrutiva de µCT 3D/PADI e comparação com a destrutiva de mapeamento químico de superfície por varredura EDS, através da aplicação numérica do modelo na previsão difusional transiente de transporte macroscópico de difundentes para meios semi-infinitos. Com o método de análise não destrutivo em escala microscópica de reconstrução 3D digital das imagens sequenciais microtomográficas e

processamento e análise digital de imagens utilizado neste estudo, foi possível detectar o arranjo espacial dos difundentes de óxidos de ferro (II), (III) e (II,III) no meio poroso compostos de materiais refratários sílico-aluminosos de alta alumina permitindo, dessa forma, a correlação matemática da difusividade com os parâmetros de análise. Assim, pôde-se reduzir o problema físico por um processo de discretização para dados tangíveis de concentração adimensional do difundente no meio ao longo da profundidade do material, em um sistema finito de equações algébricas do modelo difusivo transiente em meios semi-infinitos.

Adicionalmente às referidas análises quantitativas experimentais, este modelo matemático difusional utilizou de métodos de ajuste matemáticos não-lineares de dados mais otimizados e convergentes como o algoritmo de Levenberg-Marquardt escalado sem métodos de ponderação com ajuste não-linear dos dados usando a função ERRO COMPLEMENTAR (erfc) para tratativa e descrição deste fenômeno. Os resultados do modelamento matemático, comparativamente à microanálise elementar, indicam que a maior diferença  $(\Delta_{max})$  na concentração média adimensional do difundente ao longo da profundidade do meio se deu na maior profundidade das amostras em ~9mm, variando de 3,52% a 2,85%, respectivamente para os materiais convencional e com adição de dopantes de óxido de cromo (III). Analogamente, ratificou-se, neste estudo, um alto grau de ajuste linear entre a difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) em função da temperatura recíproca (1/T), como já se pressupunha em uma situação física termicamente ativada. Dessa forma, validou-se o comportamento esperado do fenômeno difusivo e reforça-se o método utilizado para a descrição do comportamento fenomenológico em questão. Um grande número amostral em decorrência dos diversos experimentos: meios/materiais (M1 e M2), condições de análise (T1 a T5), tipo de partículas (difundentes e poros) e lâminas (350-400) implica em medidas com grande significância estatística para a composição do modelo matemático descritivo do fenômeno. Assim, o modelo matemático difusional construído para este estudo está em consonância e representatividade estatística com os modelos de previsão de difusividade para meios semi-infinitos, descritos na bibliografia vigente e com as análises experimentais realizadas.

O uso de tecnologias de dopagem de materiais porosos com óxido de cromo (III) a 8% em substituição aos convencionais, dentro do contexto da difusividade e penetração de contaminantes (ou difundentes), tem aumentado a eficiência de operação e têm se mostrado promissoras para redução do seu consumo em decorrência em sua deterioração ou contaminação e desgaste prematuro. Meios refratários porosos de alta alumina, dentro do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> e dopados com óxido de cromo (III) a 8% possuem comportamentos superiores com relação à interação com os difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III), destacando-se como aditivos à resistência química e difusividade efetiva global em altas temperaturas entre os limites de 1100°C a 1300°C.

Com relação a metodologia não-destrutiva de análise  $\mu$ CT 3D/PADI empregada, é importante salientar que os parâmetros de aquisição foram ajustados para a detecção do difundente e meios utilizados particularmente neste estudo. Estes foram ajustados para garantir uma transmissão adequada e um nível de ruído aceitável. Inferiu-se que a intensidade de corrente do feixe de radiação é inversamente proporcional ao aumento de ruído na imagem final devido ao espalhamento. A energia do feixe de radiação é diretamente proporcional à tensão (kV) aplicada. Assim, quanto maior a tensão (kV), maiores serão a penetração do feixe de radiação. No caso de todos os experimentos conduzidos neste estudo, a intensidade da corrente foi ajustada em ~70µA, justamente para evitar a geração de ruído na imagem final sem prejudicar a penetração em função da heterogeneidade de densidade de cada amostra; e a tensão (kV) foi ajustada em ~140kV, visto que isso influenciou diretamente o contraste da imagem final em detrimento da penetração porém, neste caso, sem que isso se mostrasse como sendo um entrave tanto para o meio convencional quanto para o meio com dopantes de óxido de cromo (III). Buscando uma separação efetiva entre os limiares cromáticos delimitadores gerado pela segmentação das regiões de interesse (ROI's) utilizou-se um processo de filtragem digital das imagens microtomográficas por um filtro de suavização para redução efetiva do ruído da imagem denominado Non-Local Means (NLM). Concluiu-se que o filtro NLM K-5 resulta em uma maior clareza pós-filtragem com o mínimo de perda de detalhe preservando as bordas. Além disso, uma ampla variedade de recursos se estende como benefícios alcançados pelo método de µCT 3D/PADI. É um método não-destrutivo e, por conseguinte, preserva a utilização das amostras; com contrastes que permitem a segmentação das regiões de interesse, mesmo para materiais de baixa atenuação sem a necessidade de qualquer preparo da amostra. Adicionalmente, fornece uma visualização detalhada, através de

imagens digitais 3D e atinge resoluções (tamanho do voxel) microscópicas e, em alguns casos nanodimensionais, dependendo da geometria e lente utilizada.

Dentre as inúmeras técnicas numéricas disponíveis, o modelo matemático para previsão do processo difusional de transporte macroscópico de difundentes fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos é um dos mais versáteis, justamente pela possibilidade do emprego de procedimentos numéricos sobre uma malha espacial discreta, descrevendo a penetração dos difundentes no meio poroso em questão. Dessa forma, como o modelo é acoplado aos resultados da metodologia não-destrutiva de análise  $\mu$ CT 3D/PADI, ratifica-se que este modelo numérico representa um procedimento satisfatório para representação da propagação dos difundentes em meios heterogêneos porosos e seus respectivos fenômenos interativos juntamente com a metodologia µCT 3D. Conclui-se que este estudo pode ser estendido para inúmeros outros difundentes e meios porosos congêneres; posto que, neste trabalho, antes de se procurar uma definição do fenômeno e sua consequente formulação matemática, coube aqui, analisar o que antecede à transferência de massa; o conceito do sistema, descrito em detalhes em todos os capítulos anteriores. Somente ao se analisar detalhadamente a natureza do fenômeno, foi possível identificá-lo e quantificá-lo na formulação que o caracteriza.

## 5 Conclusões

Este estudo avaliou os fenômenos de difusão configuracional transiente em modelos numéricos semi-infinitos para difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) em meios heterogêneos porosos sílico-aluminosos de alta alumina  $(Al_2O_3 SiO_2)$ , com e sem dopantes de óxido de cromo (III); e seus respectivos efeitos de mobilidade relativa através do emprego da técnica não-destrutiva de  $\mu$ CT 3D/PADI em comparação com a técnica destrutiva de MAP/EDS.

<u>Com relação ao método não-destrutivo  $\mu$ CT 3D/PADI proposto</u>, ratificase a viabilidade de seu emprego para mensuração da difusividade efetiva global em difundentes/meios sólidos. A diferença mínima distinguível com contrastes que permitam a segmentação das regiões de interesse entre os elementos absorvedores para ondas de raios X e a diferença densitométrica mínima (Tabela 2.6), avaliado neste estudo, foi de 3,86x (K $\alpha$ Cu) e 2,6x, respectivamente. Assim, difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) em meios sílico-aluminosos de alta alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub>), com e sem dopantes de óxido de cromo (III), são claramente segmentáveis e identificáveis. Entretanto, não é possível, somente com este método proposto, distinguir os mesmos difundentes sólidos do dopante óxido de cromo (III) quando presente no meio.

Adicionalmente, o método fornece uma reconstrução detalhada, de alta velocidade através de imagens digitais 3D e atinge resoluções microscópicas e, em alguns casos nanodimensionais. Em especial, neste estudo foi utilizado o filtro *NLM K-5*, o qual resultou em uma maior clareza pós-filtragem com o mínimo de perda de detalhes. Salienta-se que para a sua aplicação não há necessidade de qualquer preparo da amostra e, por conseguinte, preserva as suas reutilizações.

<u>Com relação ao meio</u>, as análises de EDS/XRD indicam que a interação do meio com os difundentes sólidos de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) forma compostos durante o ataque óxido. Na comparação entre os meios refratários porosos de alta alumina analisados, constatou-se que a dopagem com óxido de cromo (III) a 8% possibilita comportamentos superiores, em termos quantitativos, com relação a interação com os difundentes sólidos analisados bem como a redução da porosidade, destacando-se como um aditivo à resistência química e difusividade efetiva global em altas temperaturas entre os limites de 1100°C a 1300°C.

<u>Com relação ao modelo numérico proposto</u> para a previsão da penetração de difundentes sólidos em meios porosos, pode-se afirmar que este está correlacionada por um coeficiente de difusão efetiva global (Def) fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos (modelo generalizado de *Crank*), pois os meios avaliados apresentam cristalinidade logo, a penetração obedece à difusão em sólido cristalino. Este modelo proposto mostrou aderência aos dados experimentais para a quantificação da concentração adimensional dos difundentes ao longo da profundidade nas análises destrutiva (MAP/EDS) e não-destrutiva (µCT 3D/PADI), com um desvio inferior a 3,52% entre os métodos experimentais.

Foi possível detectar os arranjos espaciais de poros e difundentes de óxidos de ferro (II), (II,III) e (III) no meio poroso permitindo, dessa forma, a correlação matemática da difusividade com os parâmetros de análise. Assim, pôde-se reduzir o problema físico em dados de concentração adimensional do difundente ao longo da profundidade do material, em um sistema finito de equações algébricas. Os perfis de penetração de difundentes no meio apresentam um comportamento comparativamente similar, quando corrigidos por suas variações de porosidade. Adicionalmente, ratificou-se neste estudo, um alto grau de ajuste linear entre a difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) em função da temperatura recíproca (1/T), como já se pressupunha em uma situação física termicamente ativada.

O modelo matemático para previsão do processo difusional de transporte macroscópico de difundentes fundamentado na difusão em regime transiente para meios semi-infinitos é um dos mais versáteis, justamente pela possibilidade do emprego de procedimentos numéricos sobre uma malha espacial discreta, descrevendo a penetração dos difundentes no meio poroso em questão. Dessa forma, como o modelo é acoplado aos resultados da metodologia não-destrutiva de análise µCT 3D/PADI, ratifica-se que este modelo numérico representa uma abordagem satisfatória para representação da propagação dos difundentes em meios heterogêneos porosos e seus respectivos fenômenos interativos. Concluise que este estudo pode ser estendido para outros difundentes e meios porosos congêneres.

#### 5.1.1. Sugestão para trabalhos futuros

Posto o estudo desenvolvido, para dar continuidade a esta linha de pesquisa, uma vez que o trabalho realizado no âmbito desta tese não permitiu conferir a totalidade das múltiplas análises possíveis, recomendam-se as seguintes abordagens:

- Generalização da metodologia aqui empregada de forma a incorporar outros tipos de difundentes e meios porosos;
- Generalização da metodologia para cômputo da difusividade configuracional transiente abrangendo a análise para outras faixas de parâmetros físicos;
- Comparação entre outras técnicas de modelagem numérica para os mesmos parâmetros de entrada;
- Comparação da difusividade efetiva com outros dopantes e aditivos (e suas respectivas frações mássicas) que possam alterar o perfil de penetração de difundentes e contaminantes no meio;
- Comparação da difusividade configuracional transiente para outras faixas temporais de ataque químico;
- Extensão da metodologia visando atender aos casos de modelos 4D (espacial + temporal);
- Extensão da metodologia para resoluções espaciais próximas ao limite da técnica microtomográfica (~700nm no tomógrafo utilizado) para análise de outros difundentes secundários ou porosidades no meio.

# 6 Referências bibliográficas

- [1] RAMASWAMY; S., H.; LO, K. V. Simplified mass transfer relationships for diffusion-controled air dehydration of regular solids. **Can. Agr. Eng.**, v. 25, n. 1, p. 143-148, 1983.
- [2] SHEWMON; G., P. Diffusion in solids. OK: J. Willians, 1983. 13 p.
- [3] LOMBARDO, S. J. Analytic Model for the Diffusant Concentration in Ceramic Green Bodies During Diffusion-Controlled Thermal Binder Removal. J. Am. Ceram. Soc., v. 96, n. 9, p. 2737-2744, 2013. DOI: 10.1111/jace.12455.
- [4] CARNEIRO, M. B. Desenvolvimento das Placas de Al2O3 do Forno de Sinterização Propulsor e a Comparação das suas Propriedades Térmicas e Mecânicas com as das Placas Comerciais. Dissertação de Mestrado UNIFOA, Volta Redonda, Brasil, 2014.
- [5] LOBATO, E. Desenvolvimento de Estudos para a Elaboraçãodo Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, v. PRODUTO 45 -CADEIA DE REFRATÁRIOS, p. 1-22, 2009.
- [6] GHOSH, A.; BHATTACHARYA, T. R.; MUKHERJEE, B. &. D. S. K. The Effect of CuO Addition on the Sintering of Lime. Ceramics International, v. 27, p. 201- 204, 2001.
- [7] PADILHA, A. F. Materiais e Engenharia Microestrutura e Propriedades.1°. ed. São Paulo: Editora Hemus, 1997.
- [8] OHRING, M. Engineering Materials Science. 1°. ed. London, San Diego: Editora Acedemic Press, 1992.
- [9] ICHINOSE, N. et al. Introduction to Fine Ceramics, Applications in Engineering. 1°. ed. Japan: Editora Waseda University, 1997.
- [10] EFREMOV, G. Mathematical modeling of processes: kinetics of convective drying of fibre materials based on solution of a diffusion equation. Fibre Chem., v. 30, p. 417-421, 1998.

- [11] EFREMOV, G. Modified quasi-stationary method for drying kinetics of hygroscopic materials. J. Eng. Phys. Thermo., v. 72, p. 420-424, 1999.
- [12] EFREMOV, G. et al. Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layered biological materials. Int. Commun. Heat Mass Transf., v. 35, p. 1069-1072, 2008.
- [13] STARK, J. P. Solid State Diffusion. New York: Wiley, 1976.
- [14] CRANK, J. The mathematics of diffusion. Londres: Claredon Press, 1975.
- [15] NEWMAN, A. B. The drying of porous solids: diffusion calculations. Trans. AIChE., v. 27, p. 190, 1931. apud Ramaswamy; H. S.; Simplified mass transfer relationships for diffusion-controled air dehydration of regular solids; Can. Agr. Eng.; Vol. 25; n°1, 1983.
- [16] CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Londres: Oxford University Press, 1956.
- [17] CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2°. ed. Campinas: UNICAMP, 2011.
- [18] MANTOVANI, I. F. Microtomografia e nanotomografia de raios X aplicada à caracterização multiescalar de sistemas porosos carbonáticos. Tese de Doutorado, Florianópolis, 2013. apud AUGUSTO, K. S. Microtomografia Computadorizada de Raios X Aplicada à Caracterização de Porosidade em Pelotas de Minério de Ferro. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Agosto 2016.
- [19] GOMES, O. F. M. Processamento e análise de imagens aplicados à caracterização automática de materiais. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, n. Pontifícia Universidade Católica, Agosto 2001. apud AUGUSTO, K. S. Microtomografia Computadorizada de Raios X Aplicada à Caracterização de Porosidade em Pelotas de Minério de Ferro. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Agosto 2016.
- [20] FREIRE, F. B. et al. Study of drying kinetics in thin layer: fixed and moving bed. Drying Tech., v. 23, p. 1451-1464, 2005.
- [21] FREIRE, J. T.; FREIRE, F. B.; PERAZZINI, H. On the influence of particles characteristics on moisture diffusivity during drying of granular porous media. Advances Chem. Eng. Sci., v. 4, p. 7-16, 2014.
- [22] GLICKSMAN, M. E. **Diffusion in Solids:** Field Theory, Solid-State Principles, and Applications. [S.I.]: Wiley, 1999. ISBN: 978-0-471-23972-7.

- [23] BRAGA FILHO, W. Fenômenos de Transporte de Massa para Engenharia. 1°ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. ISBN 85-216-1472-1.
- [24] GASKELL, D. R. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. 2a. ed. University of Pennsylvania, Philadelphia: Hemisphere Publishing Corp, 1981.
- [25] DEHOFF, R. T. Thermodynamics in Material Science. 2. ed. [S.I.]: CRC Press, 2006.
- [26] WELTY, J. R. Fundamentals of momentun, heat and mass transfer. 3°. ed. Nova York: John Wiley, 1984.
- [27] BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley, 1960.
- [28] WEISZ, P. B. Chem. Tecnol., p. 498, Agosto 1973.
- [29] SATTERFIELD, C. N.; SHERWOOD, T. K. The role of diffusion in catalysis. [S.I.]: Addison-Wesley, 1963.
- [30] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. The properties of gases & liquids. 3°. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1977.
- [31] SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous catalysis in practice. Nova York: McGraw-Hill, 1980.
- [32] RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsortion process**. Nova York: John Wiley, 1984.
- [33] MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Zeólitas Naturais. CETEM. Rio de Janeiro. 2005.
- [34] LUNA, F. J.; SCHUCHAERDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. Química Nova, v. 24, p. 885-892, ano 6.
- [35] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of gases & liquids. 4°. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1988.
- [36] HIRSCHFELDER, J. O.; BIRD, R. B.; SPOTZ, E. L. Chem. Revs., v. 44, p. 205, 1949. apud CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2°. ed. Campinas: UNICAMP, 2011.
- [37] TEE, L. S.; GOTOH, S.; STEWART, W. C. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 5, p. 356, 1966. apud CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2°. ed. Campinas: UNICAMP, 2011.
- [38] COMYN, J. Polymer permeability. Londres: Elsevier Aplied Science Publishers Ltd., 1985.
- [39] SUN, W. A Study on the Characteristics of Oxide Scale in Hot Rolling of

**Steel**. [S.I.]: University of Wollongong thesis collection, 2005.

- [40] TOMINAGA, J. et al. Trans. ISIJ., v. 22, p. 646, 1982.
- [41] BURKE, D. P.; HIGGINSON, R. L. Scripta Mater., v. 42, p. 277-281, 2000.
- [42] SUN, W. et al. Oxide scale growth of low carbon steel at high temperatures.J. of Mater. Process. Technol., v. 155, p. 1300-1306, 2004.
- [43] MOUAYD, A. A. et al. Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. Materials Chemistry and Physics, v. 143, p. 996-1004, 2014.
- [44] ALLIBERT, M. et al. Slag Atlas. 2. ed. D-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
- [45] SHEASBY, J. S.; BOGGS, W. E.; TURKDOGAN, E. T. Met. Sci., v. 18, p. 127-136, 1984.
- [46] TANIGUCHI, S. et al. Material Science and Engineering, v. A308, p. 250-257, 2001.
- [47] LIU, H. et al. A thermodynamic study of hot syngas impurities in steel reheating furnaces – Corrosion and interaction with oxide scales. Energy, v. 77, p. 352-361, 2014.
- [48] YOUNG, D. J. et al. Temperature dependence of oxide scale formation on high-Cr ferritic steels in Ar–H2–H2O. Corrosion Science, v. 53, p. 2131– 2141, 2011.
- [49] SMITH, A. F. The Influence of Oxygen Partial Pressure on the Kinectics of Duplex Scale Formation on 316 Stainless Steel. Corrosion Science, v. 22, n. 9, p. 857-865, 1982.
- [50] SILVA, C. V. Simulação Numérica da Combustão Turbulenta de Gás Natural em Câmara Cilíndrica. Tese D.Sc.; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [51] BLACK, E. et al. Installation of a 145-MMBtu/Hour Oxyfuel Firing System on the No. 2 Reheat Furnace at ArcelorMittal's 84-Inch Hot Strip Mill. Iron & Steel Technology, St. Louis, n. AISTech 2009 — The Iron & Steel Technology Conference and Exposition, p. 278-283, 2009.
- [52] VESTERBERG, P. et al. Utilização do processo oxi-combustível em fornos de reaquecimento e recozimento para o aumento da produção e redução do consumo de combustível – tecnologia & resultados industriais. 43° Seminário de Laminação – Processos, Produtos Laminados e

Revestidos, Curitiba, Brasil, p. 17-20, 2006.

- [53] HU XIAN-JUN1, 2. Z. B.-M. C. S.-H. F. F. J. J.-Q. Oxide Scale Growth on High Carbon Steel at High Temperatures. Journal of Iron and Steel Research International, v. 20, n. 1, p. 47-52, 2013.
- [54] JEPSON, M. A. E.; HIGGINSON, R. L. The influence of microstructure on the oxidation of duplex stainless steels in simulated propane combustion products at 1000°C. Corrosion Science, v. 51, p. 588-594, 2009.
- [55] YANGA, Y.-L. et al. Effects of Si and its content on the scale formation on hot-rolled steel strips. Materials Chemistry and Physics, v. 112, p. 566– 571, 2008.
- [56] KRISHNAMURTHY, N.; BLASIAK, W.; LUGNET, A. Development of High Temperature Air and Oxy-Fuel combustion technologies for minimized CO2 and NOx emissions in Industrial Heating. The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)", Hua Hin, Thailand, 2004.
- [57] DEY, A.; BHATTACHARYYA, T.; DHARA, S. Characterization of hot rolled scales-root cause identification and remedial action. Engineering Failure Analysis, v. 34, p. 478–487, 2013.
- [58] WEI, D. B. et al. The effect of oxide scale of stainless steels on friction and surface roughness in hot rolling. Wear, v. 271, p. 2417–2425, 2011.
- [59] UTSUNOMIYA, H. et al. Formation mechanism of surface scale defects in hot rolling process. CIRP Annals - Manufacturing Technology, n. Article in Press, 2014.
- [60] KIM, J.-H. et al. Investigation into the high temperature oxidation of Cubearing austenitic stainless steel using simultaneous electron backscatter diffraction-energy dispersive spectroscopy analysis. **Corrosion Science**, v. 77, p. 397–402, 2013.
- [61] JANG, J. H. et al. Investigation of the slab heating characteristics in a reheating furnace with the formation and growth of scale on the slab surface. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 53, p. 4326–4332, 2010.
- [62] KIM, M. Y. Effect of Scale on Slab Heat Transfer in a Walking Beam Type Reheating Furnace. International Journal of Mechanical, Industrial Science and Engineering, v. 7, n. 7, 2013.

[63] MENG, Q.; LI, J.; ZHENG, H. High-efficiency fast-heating annealing of a

cold-rolled dual-phase steel. Materials and Desing, v. 58, p. 194-197, 2014.

- [64] YEO, W. H. et al. Simulating the implications of oxide scale formations in austenitic steels of ultra-supercritical fossil power plants. Engineering Failure Analysis, n. Article in Press, 2014.
- [65] YU, X. et al. Effect of a grain-refined microalloyed steel substrate on the formation mechanism of a tight oxide scale. Corrosion Science, n. Article in Press, 2014.
- [66] LIU, S. et al. Oxide scales characterization of micro-alloyed steel at high temperature. Journal of Materials Processing Technology, v. 213, p. 1068–1075, 2013.
- [67] HOELZER, D. T.; PINT, B. A.; WRIGHT, I. G. A microstructural study of the oxide scale formation on ODS Fe±13Cr steel. Journal of Nuclear Materials, v. 283-287, p. 1306-1310, 2000.
- [68] JIN, Q. et al. High-temperature oxidation of duplex stainless steels S32101 and S32304 in air and simulated industrial reheating atmosphere. Corrosion Science, v. 52, p. 2846–2854, 2000.
- [69] COELHO, D. High temperature corrosion of steels in single and dual conditions using atmospheres related to the oxyfuel process. Tese D.Sc.; Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro (RJ), 2014.
- [70] BATTAGLIA, V. et al. CO2 reduction in reheating furnaces (CO2RED). Publications Office of the European Union Research Fund for Coal and Steel Series, Luxembourg, 2011. ISSN 1831-9424 / ISBN: 978-92-79-21760-9. http://dx.doi.org/10.2777/91701.
- [71] LI, J. L. et al. Erosion resistance of CO2 corrosion scales formed on API P110 carbon steel. Corrosion Science, n. Article in Press, 2014. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.051.
- [72] LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Thermodynamic simulation and its application to evaluate the performance of refractory materials. Cerâmica, 2011, v. 57, p. 294-304.
- [73] BRADY, M. P. et al. Effects of minor alloy additions and oxidation temperature on protective alumina scale formation in creep-resistant austenitic stainless steels. Scripta Materialia, v. 57, p. 1117–1120, 2007.
- [74] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Fluid Dynamics and Thermal Aspects of the Dewatering of High-Alumina Refractory Castables: Removal of Physically Absorbed Water. J. Am. Ceram. Soc., v. 84, n. 11, p. 2696–2698, 2001.

- [75] GARBOCZI, E. J.; BENTZ, D. P. . Analytical formulas for interfacial transition zone properties. Adv. Cem. Bas. Mater., v. 6, n. 3-4, p. 99-108, 1997.
- [76] XU, X. et al. Effects of silicon additions on the oxide scale formation of an alumina-forming austenitic alloy. Corrosion Science, v. 65, p. 317–321, 2012.
- [77] KORN, G. A.; KORN, T. M. Mathematical handbook for scientists and engineers. Nova York: Dover, 2000. 1061 p.
- [78] STRUMILLO, C.; KUDRA. Drying: principles, applications and design. Montreal: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.
- [79] CHEN, X. D. Moisture diffusivity in food and biological materials. Drying Tech., v. 25, p. 1203-1213, 2007.
- [80] SKELLAND, A. H. Diffusional mass transfer. Nova York: John Wiley, 1974.
  28 p. apud CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2°.
  ed. Campinas: UNICAMP, 2011.
- [81] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 2° edição. ed. [S.I.]: Department of Metallurgical Engineering and Materials Science - University of Notre Dame.
- [82] BRUKER INC. **DIFFRAC.EVA**. Disponivel em: <a href="https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/technical-details.html">https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/technical-details.html</a>. Acesso em: 24 junho 2016.
- [83] **THE RIETVELD METHOD**. Disponivel em: <http://home.planet.nl/~rietv025/>. Acesso em: 5 agosto 2016.
- [84] BRUKER INC. DIFFRAC.TOPAS. Disponivel em: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elementalanalysis/x-ray-diffraction/xrd-software/topas.html>. Acesso em: 5 agosto 2016.
- [85] CARL ZEISS X-RAY MICROSCOPY. Resolution of a 3D X-ray Microscope. Defining Meaningful Resolution Parameters, 2015. Disponivel em: <a href="http://info.xradia.com/rs/270-LXH-014/images/TechNote\_Resolution.pdf">http://info.xradia.com/rs/270-LXH-014/images/TechNote\_Resolution.pdf</a>>. Acesso em: 9 agosto 2016.
- [86] ZEISS CORP. ZEISS Xradia 510 Versa. Disponivel em: <a href="https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/x-ray-microscopy/zeiss-xradia-510-versa.html">https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/x-ray-microscopy/zeiss-xradia-510-versa.html</a>. Acesso em: 9 agosto 2016.

- [87] CUNHA, M. A. et al. Difração de raios X e textura dos materiais. Disponivel em: <a href="https://www.academia.edu/3712564/Cristalografia">https://www.academia.edu/3712564/Cristalografia</a>>. Acesso em: 26 dezembro 2016.
- [88] OBJECT RESEARCH SYSTEMS (ORS) INC. ORS Visual SI User Manual. Montreal, Canada: [s.n.], 2014. Disponível em: http://theobjects.com.
- [89] COUPÉ, P. et al. An optimized blockwise nonlocal means denoising filter for 3D magnetic resonance images. IEEE Transactions on Medical Imaging, v. 27, n. 4, p. 425-441, April 2008.

[90] FIJI. ImageJ. Disponivel em: <https://fiji.sc/>. Acesso em: 5 agosto 2016.