

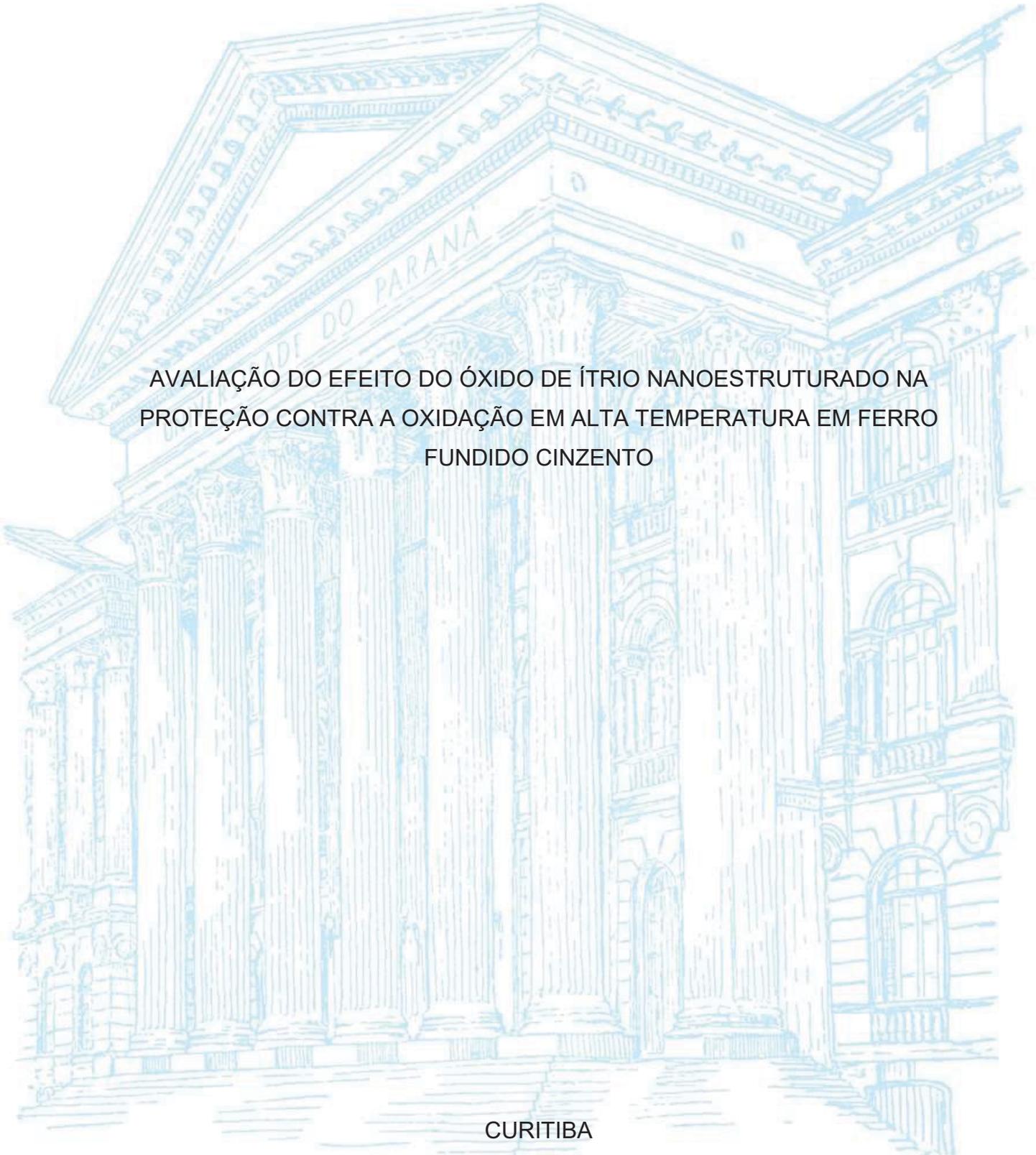
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO HELLEIS

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÓXIDO DE ÍTRIO NANOESTRUTURADO NA
PROTEÇÃO CONTRA A OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA EM FERRO
FUNDIDO CINZENTO

CURITIBA

2023



RODRIGO HELLEIS

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÓXIDO DE ÍTRIO NANOESTRUTURADO NA
PROTEÇÃO CONTRA A OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA EM FERRO
FUNDIDO CINZENTO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Coorientador: Prof. Dr. Everson do Prado Banczek

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Helleis, Rodrigo

Avaliação do efeito do óxido de ítrio nanoestruturado na proteção contra a oxidação em alta temperatura em ferro fundido cinzento / Rodrigo Helleis. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

Coorientador: Everson do Prado Banczek

1. Terras-raras. 2. Corrosão. 3. Massa – Transferência. 4. Ítrio. 5. Metais - Efeito da alta temperatura. 6. Ferro fundido. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Ponte, Haroldo de Araújo. IV. Banczek, Everson do Prado. V. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RODRIGO HELLEIS** intitulada: **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÓXIDO DE ÍTRIO NANOESTRUTURADO NA PROTEÇÃO CONTRA A OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA EM FERRO FUNDIDO CINZENTO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

10/09/2023 17:01:30.0

HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

11/09/2023 10:10:35.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

03/10/2023 19:27:22.0

ADRIANO SCHEID

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

03/10/2023 19:33:07.0

SILVIO FRANCISCO BRUNATTO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

11/09/2023 17:34:29.0

JEFERSON APARECIDO MORETO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SAO PAULO -USP SAO CARLOS)

Dedico esse trabalho aos meus Pais, que sempre estiveram ao meu lado, nos momentos mais alegres, mais importantes e mais difíceis. Sempre me dando força para continuar em frente seguindo meus sonhos. Esse trabalho só foi possível graças ao esforço de vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo ponte, pela oportunidade de cursar o doutorado, pelos ensinamentos, pela dedicação, pelos auxílios e pelas conversas durante todo o desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Everson do Prado Banczek, pelos ensinamentos, pelos auxílios, pelas conversas e pela disponibilidade para utilização da estrutura da Universidade Estadual do Centro-Oeste para auxiliar no desenvolvimento do projeto.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Laboratório Multiusuários de Difração e Espalhamento de Raios X da UFPR pelo uso do difratômetro através do projeto FINEP CT-INFRA 793/2004. E em especial ao Prof. Dr. Fabiano Yokaichiya do Departamento de Física pelo treinamento para utilização do equipamento e pelo esclarecimento de dúvidas referentes à técnica.

À Prof.^a Dr.^a Eryza Guimarães de Castro da Universidade Estadual do Centro-Oeste pela realização das análises preliminares de Difração de Raios X, os resultados acabaram não sendo utilizados no trabalho final, mas foram essenciais para o estabelecimento da metodologia do projeto.

Aos colegas do Grupo de Eletroquímica aplicada, em especial ao Lucas Aparecido Bittencourt, à Carolina Mocelin Gomes Pires e ao Elan Gabriel Forteski, pela amizade e parceria durante toda essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, por todo o sacrifício pela minha educação, amor, apoio incondicional e por acreditar em mim mesmo nos momentos que eu mesmo não acreditava.

Aos meus familiares, amigos e todos que tiveram envolvimento direto e indireto no desenvolvimento dessa tese.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Obrigado!

“Sendo assim, será que o nosso destino importa? Ou o caminho que seguimos? Declaro que nenhum feito tem importância tão grande quanto a estrada usada para alcançá-lo. Não somos criaturas de destinos. É a jornada que nos dá forma. Nossos pés calejados, nossas costas fortalecidas por carregar o peso de nossas viagens, nossos olhos abertos pelo deleite das experiências vividas.”

(Brandon Sanderson)

RESUMO

Os ferros fundidos são materiais de engenharia amplamente utilizados devido ao seu excelente equilíbrio entre disponibilidade, propriedades, reciclabilidade e baixo custo. Muitas das suas aplicações acabam expondo o material a temperaturas elevadas, que podem acarretar um processo corrosivo conhecido como oxidação em alta temperatura, no qual uma película de óxido é formada. A presença de elementos protetivos como o cobre em sua liga, protegem o material contra o processo oxidativo. Entretanto, a concentração desses elementos residuais não é definida pelas especificações das ligas de ferro fundido, fazendo com que peças produzidas com a mesma liga possam apresentar diferentes proporções dos elementos e, conseqüentemente, possuírem vidas úteis variáveis. Para equipamentos de alto valor agregado, isso pode gerar custos adicionais elevados pela necessidade de substituição mais frequente ou perdas de processo resultantes da oxidação. Uma das formas de proteger materiais metálicos é a adição de elementos reativos, como os elementos terras raras em sua liga, porém não é um método viável para equipamentos já produzidos. Uma alternativa a esse procedimento, é a deposição por pulverização de óxidos de terras raras superficialmente, para a obtenção das mesmas propriedades protetivas. Esse efeito pode ser aumentado pela redução do tamanho da partícula de óxido, aumentando a sua reatividade pelo aumento da área superficial específica. Dentre as terras raras, o ítrio se destaca por sua disponibilidade relativamente alta e sua maior eficiência na redução da cinética de oxidação. Com base nisso, e levando em consideração a escassez de estudos relacionados a proteção do ferro fundido contra a oxidação, o objetivo do trabalho foi produzir nanopartículas de óxido de ítrio e avaliar seu efeito protetivo quando aplicadas superficialmente ao ferro fundido cinzento. Para isso, nanopartículas de óxido de ítrio foram produzidas pelo método Pechini, que consiste na produção de uma cadeia polimérica com o metal desejado complexado à estrutura seguida de uma calcinação, e caracterizadas morfológica e estruturalmente. As partículas então foram depositadas superficialmente em um substrato de ferro fundido cinzento GG25. A proteção contra a oxidação foi avaliada por teste de ganho de massa por 10 horas a 600°C e a película formada foi caracterizada morfológica e estruturalmente. Nanopartículas esferoidais de Y_2O_3 tamanhos de partícula entre 39 nm e 52 nm foram produzidas pelo método Pechini. Houve a redução do ganho de massa, da espessura da película e da taxa de oxidação pela aplicação superficial do óxido, indicando a proteção do material. A redução do tamanho de partícula reduziu os valores da constante cinética parabólica de oxidação, apresentando como melhor resultado uma variação da constante de $7,22 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $4,08 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, resultando numa redução de 43 %, indicando o aumento da reatividade pela redução da área superficial específica. A caracterização da película de óxido permitiu a identificação de três principais mecanismos de proteção resultantes da segregação do ítrio para as regiões de contorno de grão, sendo eles: a inversão do mecanismo principal de crescimento do óxido, reduzindo a taxa de oxidação, o refino dos contornos de grão, melhorando a integridade da película e a oxidação seletiva de elementos protetores como Al e Cr.

Palavras-Chave: Terras Raras; Método Pechini; Corrosão não aquosa; Teste de Ganho de Massa.

ABSTRACT

Cast irons are engineering materials widely used due to its excellent balance between availability, properties, recyclability and low cost. Several of its applications expose the material to high temperatures, which may lead to a corrosive process called high temperature oxidation, in which an oxide scale is formed. The presence of residual elements such as copper in the alloy, protect the material against the oxidative process. However, the concentration of these elements is not defined by the cast iron alloys specification, meaning that parts produced with the same alloy may present different proportions of these elements and, consequently, variable lifespans. For high value equipment, this may result in high additional costs, due to the more frequent need for substitutions or process losses resulting from oxidation. One of the procedures to protect metallic materials is the addition of rare earth elements to the alloys, however, it's not a viable method for already produced equipment. An alternative to this course of action, is the surface deposition of rare earth oxides by pulverization, to obtain the same protective properties. This effect can be increased by the decrease in oxide particle size, increasing its reactivity due to the decrease in the specific surface area. Among rare earths, yttrium stands out for its relatively high availability and its greater efficiency in reducing the oxidation kinetics. Based on this, and taking into account the scarcity of studies related to the protection of cast iron against oxidation, the objective of this project was to produce yttrium oxide nanoparticles and evaluate their protective effect when superficially applied to gray cast iron. For this, yttrium oxide nanoparticles were produced by the Pechini method, that consists in the production of a polymeric chain with the desired metal complexed to the structure followed by a calcination, and characterized morphologically and structurally. The particles were then externally deposited onto a GG25 gray cast iron substrate. The oxidation protection was evaluated by weight gain test for 10 hours at 600 °C and the formed scale was characterized morphologically and structurally. Spheroidal Y_2O_3 nanoparticles between 39 nm and 52 nm were produced by the Pechini method. There was a reduction in weight gain, film thickness and oxidation rate by the surface application of the oxide, indicating protection of the material. The reduction in particle size reduced the parabolic oxidation kinetic constant, presenting as the best result a variation in the kinetic constant from $7,22 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ to $4,08 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, which results in a reduction of 43%, indicating the increase of the reactivity by the reduction of the specific surface area. The characterization of the oxide scale allowed the identification of three main protection mechanisms resulting from the segregation of yttrium to the grain boundary regions, namely: the inversion of the main oxide growth mechanism, reducing the oxidation rate; the refining of grain boundaries, improving film integrity and selective oxidation of protective elements such as Al and Cr.

Keywords: Rare Earths, Pechini Method, Non-aqueous Corrosion, Weight Gain Test.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE DIFERENTES FERROS FUNDIDOS: A) CINZENTO,	24
FIGURA 2 – REAÇÕES E PROCESSOS DE TRANSPORTE ENVOLVIDOS NO CRESCIMENTO DA PELÍCULA DE ÓXIDO	27
FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTANDO OS DEFEITOS DA REDE CRISTALINA: A) ÓXIDOS COM EXCESSO DE CÁTIOS E B) ÓXIDOS COM DÉFICIT DE CÁTIOS	28
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE ELLINGHAM E EXEMPLOS DE INTERPRETAÇÃO ..	31
FIGURA 5 – CURVAS DAS CINÉTICAS LINEAR E PARABÓLICA DE OXIDAÇÃO	32
FIGURA 6 – REAÇÕES ENVOLVIDAS NO MÉTODO PECHINI	42
FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DESCREVENDO O MÉTODO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO E ILUSTRANDO AS ETAPAS DE PRODUÇÃO	45
FIGURA 8 – CORPO DE PROVA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO	46
FIGURA 9 – EXPERIMENTO DE ENSAIO DE GANHO DE MASSA NO FORNO MUFLA	48
FIGURA 10 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA A RESINA EXPANDIDA PRODUZIDO UTILIZANDO PROPORÇÕES MOLARES DE AC:EG = 5:4 E Y^{3+} :AC = 0,1:10	51
FIGURA 11 – PÓ DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI ..	52
FIGURA 12 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-EG-05-600, B) NY-EG-05-800, C) NY-EG- 10-600, D) NY-EG-10-800, E) NY-AC-05-600, F) NY-AC-05-800, G) NY-AC-10-600 E H) NY-AC-10-800	53
FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 60 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-05-800, C) NY-AC- 10-600 E D) NY-AC-10-800	54
FIGURA 14 – DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO CÍTRICO	55

FIGURA 15 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI	56
FIGURA 16 – MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO COM MAGNIFICAÇÃO DE 50 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-05-800, C) NY-AC- 10-600 E D) NY-AC-10-800	57
FIGURA 17 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDAS PELO MÉTODO PECHINI E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE Y ₂ O ₃ CÚBICO FORNECIDO PELO PDF 83-927	58
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA OBTIDO POR MEV PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-0,5-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800	60
FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA OBTIDO POR TEM PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-0,5-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800	61
FIGURA 20 – MICROGRAFIA DE VARREDURA (SE) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE ÍTRIO COMERCIAL: A) 1 KX E B) 10 KX	62
FIGURA 21 – DIFRATOGRAMAS PARA AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS DE Y ₂ O ₃ PRODUZIDAS PELO MÉTODO PECHINI, Y ₂ O ₃ COMERCIAL E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE Y ₂ O ₃ FORNECIDO PELO PDF 83-927	63
FIGURA 22 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (BSE) DE UMA PEÇA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDA COM NANOPARTÍCULAS DE Y ₂ O ₃ E MAGNIFICAÇÃO DE: A) 1 KX, B) 20 KX E C) 50KX.....	64
FIGURA 23 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO	65
FIGURA 24 – MICROGRAFIA DE VARREDA (BSE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 2 KX INDICANDO O LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EDS PONTUAL	66
FIGURA 25 – DIFRATOGRAMA DA PEÇA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDA COM NANOPARTÍCULAS DE Y ₂ O ₃ E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO FE-A	67
FIGURA 26 – PLACAS DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO APLICADAS.....	68

FIGURA 27 – CURVAS DE GANHO DE MASSA ISOTÉRMICO PARA O SUBSTRATO E AS PEÇAS REVESTIDAS COM Y_2O_3	69
FIGURA 28 – CURVAS DE TAXA DE OXIDAÇÃO PARA O SUBSTRATO E AS PEÇAS REVESTIDAS COM Y_2O_3	70
FIGURA 29 – CURVAS DE GANHO DE MASSA E AJUSTE LINEAR PARA AS PEÇAS OXIDADAS: A) E B) SUBSTRATO, C) E D) NY-AC-05-600, E) E F) NY-AC-05-800, G) E H) NY-AC-10-600, I) E J) NY-AC-10-800), E K) E L) Y_2O_3 COMERCIAL (CONTINUA).....	71
FIGURA 30 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS PEÇAS OXIDADAS POR 10 HORAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 5 KX PARA AS AMOSTRAS: A) SUBSTRATO E B) NY-AC-05-800 .	74
FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS OXIDADAS POR 10 HORAS PARA AS AMOSTRAS: A) SUBSTRATO COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), B) NY-AC-05-800 COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), C) SUBSTRATO COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE) E D) NY-AC-05-800 COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE).....	75
FIGURA 32 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO OXIDADO POR 10 HORAS....	76
Figura 33 – Mapas de distribuição elementar da superfície do ferro fundido com aplicação das nanopartículas da amostra NY-AC-05-800 oxidado por 10 horas	77
FIGURA 34 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS DAS AMOSTRAS REVESTIDAS COM NY-AC-0,5-800:A) OXIDADA POR 2H COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE) E B) OXIDADA POR 10H COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), C) OXIDADA POR 2H COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE) E D) OXIDADA POR 10H COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE).....	79
FIGURA 35 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO COM APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-05-800 OXIDADO POR 2 HORAS	80

FIGURA 36 – DIFRATOGRAMAS E IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DAS AMOSTRAS DO SUBSTRATO E REVESTIDAS COM NY-AC-0,5-800 OXIDADAS POR 2 HORAS E 10 HORAS	81
FIGURA 37- ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO CINZENTO GG25	93
FIGURA 38 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI	93
FIGURA 39 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO	94
FIGURA 40 – ESPECTRO DE EDS PONTUAL DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO	94
FIGURA 41 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO OXIDADO POR 10 HORAS	95
FIGURA 42 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO REVESTIDO COM AS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-0,5-800 OXIDADO POR 10 HORAS	95
FIGURA 43 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO REVESTIDO COM AS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-0,5-800 OXIDADO POR 2 HORAS	96

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 –REFERÊNCIAS PARA A ESCOLHA DOS VALORES UTILIZADOS NO TRABALHO PARA OS PARÂMETROS DO MÉTODO PECHINI ESTUDADOS.....	46
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ENERGIAS DE REAÇÃO PADRÃO PARA METAIS PUROS E OXIGÊNIO	29
TABELA 2 – PROPORÇÃO MOLAR DOS REAGENTES E TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	45
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO FERRO FUNDIDO CINZENTO GG25 POR EDS	46
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI	56
TABELA 5 – TAMANHO DE PARTÍCULA MÉDIO, OBTIDO POR MICROGRAFIAS DE MEV E TEM, E TAMANHO DE CRISTALITO MÉDIO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO DE DEBYE-SCHERRER, PARA AS AMOSTRAS PRODUZIDAS COM ÁCIDO CÍTRICO EM EXCESSO	59
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO.....	66
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EDS PONTUAL	67
TABELA 8 – VALORES CALCULADOS DE CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO PARABÓLICA PARA AS PEÇAS DE FERRO FUNDIDO REVESTIDAS COM AS AMOSTRAS DE Y_2O_3	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
AC:EG	Proporção molar de ácido cítrico por etilenoglicol
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSE	Elétrons Retroespalhados
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EG	Etilenoglicol
EXO	Exotérmico
LESC	Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão
LORXI	Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PIB	Produto Interno Bruto
SE	Elétrons Secundários
UFPR	Universidade Federal do Paraná
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UNICENTRO	Universidade Estadual do Centro-Oeste
Y ³⁺ :AC	Proporção molar de cátion Y ³⁺ por ácido cítrico

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe	Ferro
C	Carbono
Si	Silício
M	Metal
M^{2+}	Cátion metálico
e^-	Elétron
O^{2-}	Íon oxigênio
Zn^{2+}	Íon zinco bivalente
Ni^{2+}	Íon níquel bivalente
Ni^{3+}	Íon níquel trivalente
ZnO	Óxido de zinco
Fe_2O_3	Hematita
CdO	Óxido de cádmio
TiO_2	Dióxido de titânio
MgO	Óxido de magnésio
Ni	Níquel
Cr	Cromo
Mn	Manganês
Cu	Cobre
O_2	Gás oxigênio
M_xO_y	Óxido metálico
ΔG°	Energia livre de Gibbs de formação padrão
ΔH°	Entalpia de reação padrão
T	Temperatura
ΔS°	Varição de entropia padrão
p_{O_2}	Pressão parcial de oxigênio no equilíbrio
a_M	Atividade termodinâmica do metal formador de óxido
$a_{M_xO_y}$	Atividade termodinâmica do óxido
R	Constante dos gases ideais
O	Oxigênio
Cr_2O_3	Óxido de cromo

Δm	Variação de massa
t	Tempo
k_l	Constante cinética da lei linear da oxidação em termos de variação de massa
X	Espessura da película de óxido
k_l'	Constante cinética da lei linear da oxidação em termos de espessura do óxido
MM_{ox}	Massa molar do óxido
ρ_{ox}	Densidade do óxido
k_p	Constante cinética da lei parabólica da oxidação em termos de variação de massa
k_p'	Constante cinética da lei parabólica da oxidação em termos de espessura do óxido
J	Fluxo de massa
D	Coefficiente de difusão
C	Concentração
z	Direção do fluxo
C_i	Condições de contorno
Ω	Volume de óxido formada por quantidade unitária de espécie difundida
Al	Alumínio
Y	Ítrio
Ce	Cério
MnO_2	Óxido de manganês
SiO_2	Sílica
Fe^{2+}	Íon ferro bivalente
Al_2O_3	Óxido de alumínio
Hf	Háfnio
Mo	Molibdênio
$YCrO_3$	Óxido de ítrio e cromo
La	Lantânio
Y_2O_3	Óxido de ítrio
FeY_2O_3	Óxido de ferro e ítrio

Co	Cobalto
MgO-Y ₂ O ₃	Compósito de óxido de magnésio e óxido de ítrio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
P	Fósforo
S	Enxofre
V	Taxa de oxidação
®	Marca registrada
™	<i>Trademark</i>
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
D _c	Diâmetro médio do cristalito
K	Constante de Scherrer
B(2 θ)	Largura de meia banda do pico de 100%
θ	Ângulo de Bragg
H ₂ O	Água
CO ₂	Gás carbônico
R ²	Coefficiente de determinação
Cu ₂ O	Óxido de cobre
Fe ₂ Y	Ferro-ítrio
Y ₂ C	Carbeto de ítrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 FERRO FUNDIDO	24
3.2 MOLDAGEM DE FUNDIÇÃO	25
3.3 OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA	26
3.3.1 Mecanismo de crescimento da película de óxido	27
3.3.2 Termodinâmica da Oxidação	29
3.3.3 Cinética da oxidação	31
3.3.4 Formação de películas protetoras de óxidos	35
3.3.5 Efeito da adição de ítrio na proteção contra a oxidação	36
3.4 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ÍTRIO	40
3.4.1 Método Pechini	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 PREPARO DO ÓXIDO DE ÍTRIO	44
4.2 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	46
4.2.1 Preparo das Peças Metálicas	47
4.2.2 Teste de Ganho de Massa	47
4.2.3 Seção transversal	48
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	49
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
4.4.3 Difratomia de Raios X (DRX)	49
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	51
5.2 ÓXIDO DE ÍTRIO	52
5.2.1 Caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas	52

5.2.2 Tamanho de Partícula	59
5.2.3 Óxido de ítrio comercial.....	62
5.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO.....	64
5.3.1 Aplicação do óxido de ítrio	64
5.3.2 Teste de Ganho de Massa	68
5.3.3 Caracterização da película de óxido	74
6 CONCLUSÃO	83
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS.....	86
APÊNDICE A – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA	93
ANEXO A – CARTAS PARA INDEXAÇÃO DOS PICOS.....	97

1 INTRODUÇÃO

Os ferros fundidos são ligas de ferro contendo de 2% a 4% de carbono e até 3% de silício. Esses materiais possuem aplicações em peças automotivas, tubulações, moldagem de fundição, indústrias químicas e de alimentos e fontes de energia alternativa, frequentemente sendo expostos a situações de temperaturas elevadas (CALLISTER, 2001; CHEN *et al.*, 2018; KURIAN *et al.*, 2022; OCHOA *et al.*, 2022). Porém, em altas temperaturas (acima de 300 °C), o material metálico fica susceptível a um processo corrosivo conhecido como oxidação em alta temperatura, em que uma película de óxido é formada na superfície quando em contato com um gás oxidante como oxigênio (GENTIL, 2003; LANDOLT, 2007).

Peças fabricadas por moldagem de fundição, como blocos de motores, exigem alta precisão no alinhamento dos moldes para garantir uma peça que cumpra o papel para o qual foi projetada. Em processos mecanizados, os moldes são transportados por vagões pela linha produtiva. Esses vagões podem ser produzidos de aço ou ferro fundido, como por exemplo, o ferro fundido cinzento. Durante o seu percurso, esses equipamentos ficam expostos a elevadas temperaturas, podendo sofrer um processo oxidativo. Como consequência, podem ter seu tempo de vida reduzido, já que qualquer modificação na estrutura do vagão pode resultar num desalinhamento dos moldes e levar a perda de peças (JAIN, 2009).

A presença de alguns elementos na liga do ferro fundido, como o cobre, pode proteger o material contra a oxidação em alta temperatura. Porém as especificações dos ferros fundidos, no geral, consideram os elementos carbono, silício, manganês e enxofre, podendo haver variações de concentração dos elementos protetores para a mesma liga (GROOVER, 2013; LI *et al.*, 2019). Isso pode fazer com que alguns vagões produzidos sejam protegidos contra a corrosão, enquanto outros não. Isso causa um problema quando uma grande quantidade de vagões é adquirida ou quando há a necessidade de substituí-los, pois pode haver discrepâncias no tempo de vida útil do equipamento.

Levando em conta o baixo número de estudos sobre proteção contra a oxidação de ferros fundidos, o alto valor agregado dos vagões e visando aumentar sua vida útil, há a necessidade de encontrar formas de proteção contra a oxidação que possam ser aplicadas externamente em peças já produzidas, e que possam ser reaplicadas conforme a necessidade.

A adição de elementos de liga ao aço, como o alumínio, cromo e terras raras, é a forma mais comumente utilizada para proteger um material metálico contra a oxidação em altas temperaturas (TALBOT; TALBOT, 1998; CHEN *et al.*, 2018). Uma alternativa, seria a aplicação de um revestimento de óxido metálico para se obter as mesmas propriedades da adição do elemento de liga, apresentando como vantagem uma maior versatilidade para aplicação externa (STRINGER, 1989; RAMANATHAN *et al.*, 2008; GHOSH *et al.*, 2014).

A adição de óxidos de elementos reativos, como as terras raras, apresenta melhoras na resistência do material à oxidação, aumentando a aderência da película de óxido à superfície e reduzindo sua taxa de oxidação. Dentre dessa classe de elementos, destaca-se o ítrio, por sua maior eficiência na redução da taxa de oxidação e por sua alta disponibilidade e preço competitivo em relação aos outros elementos terras raras (PILLIS *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2022).

Ao se referir aos revestimentos de óxidos, as suas características morfológicas e estruturais influenciam na sua capacidade protetiva. Menores tamanhos de partícula tendem a ser mais reativos e apresentar melhores resultados de proteção contra a oxidação em alta temperatura (STRINGER, 1989). Assim sendo, o uso de nanopartículas dos óxidos de elementos terras raras poderia resultar numa proteção mais elevada.

Dentre as formas de obtenção de óxidos em nanoescala, o método Pechini se destaca devido ao seu custo relativamente baixo de reagentes e capacidade de controle da morfologia e estrutura da nanopartícula pela alteração de alguns parâmetros. A técnica envolve a formação de uma resina polimérica em que o cátion metálico esteja complexado à estrutura. A resina é então calcinada para remoção dos compostos orgânicos e formação do óxido metálico (HAJIZADEH-OHGAZ *et al.*, 2016; GHORBANI *et al.*, 2017; KAYA; GÜRMEEN, 2020).

Com base no contexto exposto, tem-se como hipótese da presente tese que a aplicação externa de nanopartículas de óxido de ítrio é uma forma de proteger o equipamento contra a corrosão em alta temperatura. Sendo o objetivo do trabalho produzir nanopartículas de óxido de ítrio pelo método Pechini e avaliar a sua proteção contra a oxidação em alta temperatura quando aplicada externamente no ferro fundido cinzento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito de proteção contra a oxidação em alta temperatura da aplicação externa de nanopartículas de óxido de ítrio produzidas pelo método Pechini no ferro fundido cinzento GG25.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir nanopartículas de óxido de ítrio pelo método Pechini;
- Avaliar o efeito dos parâmetros do método Pechini na morfologia, tamanho de partícula e estrutura dos óxidos formados;
- Realizar ensaios de oxidação para verificar a proteção contra a oxidação da aplicação das nanopartículas do óxido de ítrio ao ferro fundido GG25;
- Avaliar os mecanismos que promovem a proteção do ferro fundido GG25 pela aplicação das nanopartículas do óxido de ítrio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

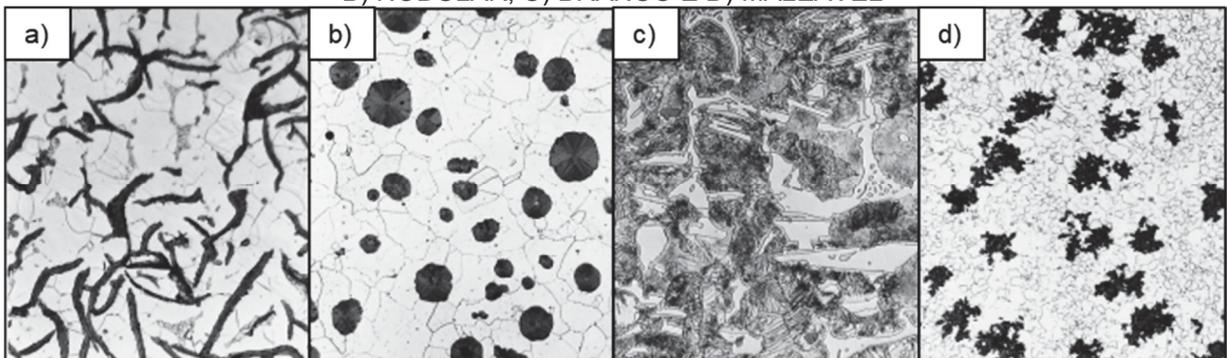
3.1 FERRO FUNDIDO

O ferro fundido é uma liga de Fe-C-Si contendo de 2% a 4% de carbono e de 1% a 3% de silício. Apresentam como principais vantagens um baixo ponto de fusão, quando compara aos aços, elevada dureza e resistência ao desgaste, resistência a corrosão e baixo custo. Como desvantagens apresentam grande fragilidade, baixa ductilidade e soldabilidade limitada (ELLIOT, 1988).

Devido a essas características apresentam aplicações na fabricação de peças a partir de moldes, como blocos de motores e discos de freio. Também são usados no processamento de minerais, estruturas arquitetônicas, peças de carro, plantas de produção de energia e indústrias químicas e alimentícias em geral (OCHOA *et al.*, 2022).

Os tipos mais comuns de ferro fundido são o ferro fundido cinzento, nodular, branco e maleável. O material é classificado nessas categorias a partir da morfologia da grafita na estrutura, conforme Figura 1.

FIGURA 1 – MICROGRAFIAS ÓPTICAS DE DIFERENTES FERROS FUNDIDOS: A) CINZENTO, B) NODULAR, C) BRANCO E D) MALEÁVEL



FONTE: Adaptado de CALLISTER, 2001

O ferro fundido cinzento, apresentado na Figura 1 (a) é o mais comum e mais barato, tendo a sua grafita distribuída na forma lamelar. Apresentando como algumas de suas propriedades: a capacidade de atenuar vibrações, alta resistência ao desgaste e alta fluidez no estado fundido o que permite moldar peças com formas complexas (CALLISTER, 2001; GROOVER, 2013).

O ferro fundido nodular, ou dúctil, apresentado na Figura 1 (b), é similar ao ferro fundido cinzento, porém com a adição de pequenas quantidades de elementos como magnésio e cério antes da sua fundição, modificando a distribuição da grafita para forma de nódulos, formando um material mais dúctil e resistente. Suas principais aplicações são em válvulas, corpos de bombas, engrenagens e equipamentos automotivos (CALLISTER, 2001; GROOVER, 2013).

O ferro fundido branco, apresentado na Figura 1 (c), possui menores concentrações de carbono e silício e é preparado com resfriamentos rápidos, fazendo com que maior parte do carbono exista na forma de cementita em vez de grafita, tornando o material duro e quebradiço, porém altamente resistente ao desgaste. Suas principais aplicações incluem o uso em moinhos e como produto intermediário da formação do ferro fundido maleável. (CALLISTER, 2001; GROOVER, 2013).

O ferro fundido maleável, apresentado na Figura 1 (d), é obtido pelo tratamento térmico do ferro fundido branco, resultando na formação de aglomerados de grafita na forma de rosetas, apresentando alta resistência mecânica e boa ductilidade. Suas principais aplicações consistem em engrenagens de transmissão, tubulações, flanges e válvulas para uso marinho e em ferrovias (CALLISTER, 2001; GROOVER, 2013).

3.2 MOLDAGEM DE FUNDIÇÃO

A moldagem de fundição é um processo que consiste na injeção de metais derretidos em moldes por ação da gravidade ou outra força. Com a diminuição da temperatura, a solidificação do metal acontece, envolvendo mudança de fases que exigem tempo para serem completadas. Durante esse processo o metal assume a forma sólida da cavidade do molde e suas propriedades e características são estabelecidas. Uma vez que a peça tenha sido resfriada o suficiente, ela é então retirada do molde e dependendo da forma ou materiais usados, outros processos são necessários, como a retirada de excessos de metal, limpeza da superfície, tratamentos térmicos ou até mesmo usinagem (GROOVER, 2013).

Os moldes mais comumente utilizados são os de areia. Esses moldes são constituídos de duas partes, uma superior e uma inferior e são contidos por um recipiente chamado de caixa. Os moldes são preparados com auxílio de um modelo que tem a forma da peça final. A areia é compactada em volta do modelo, cuidando

para fazer o molde um pouco superdimensionado para permitir o encolhimento durante a solidificação e resfriamento (GROOVER, 2013)

A caixa é de grande importância, pois qualquer defeito pode levar a pequenas variações no molde que podem resultar na perda de peças. Em razão disso devem ser fabricadas com materiais robustos que suportem um manuseio brusco. Outro cuidado importante deve ser quanto ao alinhamento dos pinos que prendem a parte superior à parte inferior, para garantir o perfeito alinhamento. Sendo comum a utilização de buchas endurecidas resistentes ao desgaste (BEELEY, 2001).

Em processos de moldagem mecanizados de larga escala, os moldes são transportados pela linha de processo através de vagões. Esses vagões são feitos de placas de ferro fundido ou aço montadas sobre rodas que se movimentam através de trilhos. Os moldes são colocados em cima dos vagões, que os transportam da área de injeção de metal para a área de remoção do molde para obtenção da peça, permitindo nesse trajeto, tempo suficiente para o resfriamento do metal (JAIN, 2009). Como consequência, o vagão fica exposto à altas temperaturas por um período de tempo, podendo levar à oxidação do material e possível desalinhamento do molde, que pode levar a perda de peças.

3.3 OXIDAÇÃO EM ALTA TEMPERATURA

De acordo com a norma internacional ISO 8044 (2015), corrosão é definida como uma interação físico-química entre um material metálico e o seu ambiente, que resulta em mudanças nas propriedades do metal que pode levar a imparidades na função do metal, ambiente ou sistema técnico do qual fazem parte. De forma sintética, trata-se da deterioração de um material metálico através de reações com o seu ambiente, que pode alterar as suas propriedades, podendo levar a falhas. Segundo Landolt (2007), como a maioria dos metais não são termodinamicamente estáveis em contato com a atmosfera ou água, o processo corrosivo ocorre de forma espontânea, fazendo com que o metal retorne a sua forma estável, normalmente óxidos metálicos.

A ocorrência de corrosão nas indústrias, em geral, pode causar falhas na operação de materiais e resultar em perdas de produção, paradas não programadas, incidentes e acidentes, gerando custos adicionais elevados. Os custos mundiais relacionados a corrosão foram estimados pela NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) em US\$ 2,5 trilhões anualmente, equivalente a cerca de 3,4%

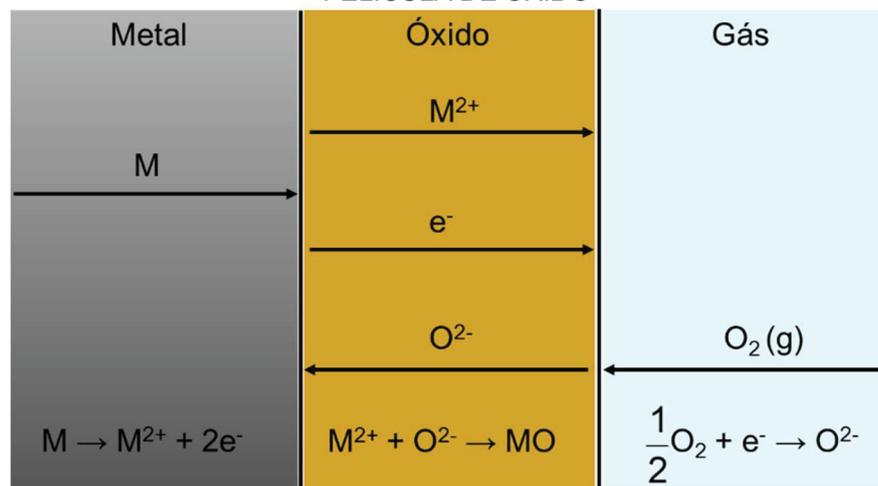
do PIB (Produto Interno Bruto) mundial de 2013. Além de outros impactos não considerados, como danos ambientais e eventuais fatalidades decorrentes dos acidentes. Segundo a associação, a utilização correta das práticas de controle de corrosão conhecidas poderia significar uma economia de 15% a 35% desses gastos, ou seja, entre US\$ 375 bilhões e US\$ 875 bilhões (NACE INTERNATIONAL, 2016).

Dentro os tipos de corrosão, quando expostos a altas temperaturas (superiores a 300 °C), os materiais metálicos podem reagir com gases presentes na atmosfera, como o oxigênio, vapor d'água e dióxido de carbono, formando na sua superfície uma película de óxido. Esse tipo de corrosão, também conhecido como oxidação a alta temperatura, está principalmente presente em plantas de produção de energia, motores de automóveis, turbinas de avião, caldeiras, processos químicos e processos metalúrgicos (LANDOLT, 2007; YOUNG, 2008).

3.3.1 Mecanismo de crescimento da película de óxido

Uma representação esquemática das reações e processos de transporte de matéria envolvidos no crescimento da película de óxido em atmosfera contendo oxigênio pode ser visualizada na Figura 2.

FIGURA 2 – REAÇÕES E PROCESSOS DE TRANSPORTE ENVOLVIDOS NO CRESCIMENTO DA PELÍCULA DE ÓXIDO



FONTE: Adaptado de YOUNG, 2008

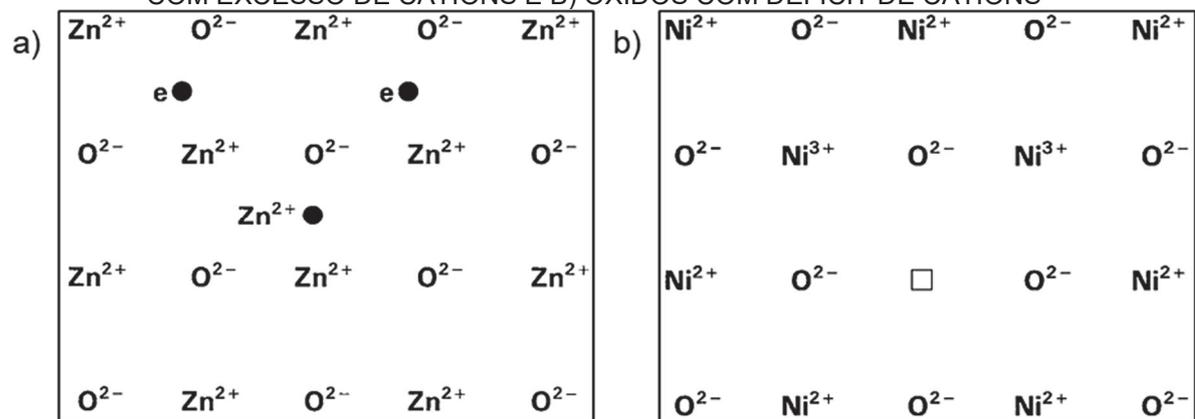
O processo pode ser descrito em algumas etapas: dissociação do cátion metálico para a interface metal/óxido; incorporação do metal na forma de cátion pela película de óxido; difusão de elétrons pela película de óxido; incorporação do oxigênio

na forma de ânion pela película de óxido; e difusão do metal e/ou oxigênio pela película para que as reações de formação de óxido continuem (YOUNG, 2008).

A difusão de íons pode ocorrer de três formas preferenciais: aniônica, quando o O^{2-} difunde no sentido da interface metal/óxido (oxidação do titânio e zircônio); catiônica, quando o cátion metálico difunde em direção à interface óxido gás (oxidação do cobre, zinco e ferro) e simultânea, quando tanto o cátion quanto o ânion difundem ao mesmo tempo (oxidação do cobalto e do níquel) (GENTIL, 2003).

Por se tratar de uma difusão em estado sólido, as imperfeições na rede cristalina favorecem o transporte iônico pelo óxido formado. Dois tipos principais de defeitos controlam a difusão iônica no sistema, sendo eles resultantes da formação de óxidos com excesso de cátions e óxidos com déficit de cátions. Uma representação esquemática dos dois casos pode ser observada na Figura 3, onde os quadrados brancos representam vacâncias (TALBOT; TALBOT, 1998).

FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTANDO OS DEFEITOS DA REDE CRISTALINA: A) ÓXIDOS COM EXCESSO DE CÁTIONS E B) ÓXIDOS COM DÉFICIT DE CÁTIONS



FONTE: Adaptado de TALBOT; TALBOT, 1998

Para o caso da Figura 3 (a), cátions em espaços intersticiais são os defeitos predominante nesse tipo de óxidos, conhecidos como semicondutores do tipo p. Metais com menor eletronegatividade, como ZnO, Fe_2O_3 , CdO, TiO_2 e MgO, apresentam um *band gap* menor, facilitando o transporte dos elétrons da banda de condução para a banda de valência para compensar o excesso de carga positiva na rede cristalina, causando assim, também, um excesso de elétrons. (TALBOT; TALBOT, 1998; GENTIL, 2003).

Já para a Figura 3 (b), vacâncias na rede cristalina são os principais defeitos nesse tipo de óxidos, sendo chamados de semicondutores do tipo n. Para alguns

metais com o orbital 3d incompleto, como Ni, Fe, Cr, Mn e Cu, a energia dos elétrons na camada d é muito próxima a energia dos elétrons na camada de valência (4s), facilitando a perda de elétrons para compensar o desequilíbrio resultante das vacâncias, alterando valência dos metais na rede cristalina, que gera buraco de elétrons na camada d (TALBOT; TALBOT, 1998; GENTIL, 2003).

3.3.2 Termodinâmica da Oxidação

A formação dos óxidos pode ser generalizada pela reação:



A ocorrência espontânea dessa reação está condicionada a energia livre de Gibbs de formação apresentar um valor negativo. A energia livre pode ser calculada pela equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (2)$$

onde ΔG° é a energia livre de Gibbs padrão, ΔH° é a entalpia de reação padrão, T é a temperatura e ΔS° é a variação de entropia padrão (GLEESON, 2010).

Valores de energias padrão para algumas das principais reações de formação de óxidos são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 – ENERGIAS DE REAÇÃO PADRÃO PARA METAIS PUROS E OXIGÊNIO

Reação	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S^\circ$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Fe + ½O ₂ → FeO	-264,89	65,4
3FeO + ½O ₂ → Fe ₃ O ₄	-312,21	125,1
2Fe ₃ O ₄ + ½O ₂ → Fe ₂ O ₃	-249,45	140,7
Mn + ½O ₂ → MnO	-412,30	72,8
⅔Cr + ½O ₂ → ⅓Cr ₂ O ₃	-373,42	86,0
⅔Al(l) + ½O ₂ → ⅓Al ₂ O ₃	-565,90	128,0

FONTE: Adaptado de GLEESON, 2010

Em condições de equilíbrio, a pressão parcial do oxigênio é fornecida pela equação:

$$pO_2 = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}} \exp\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right), \quad (3)$$

onde pO_2 é a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio, a_M é a atividade termodinâmica do metal formador de óxido na liga (apresenta valor de 1 caso seja um metal puro) e $a_{M_xO_y}$ é a atividade termodinâmica do óxido (se um óxido puro for formado, o valor será 1), ΔG° é a energia livre de formação padrão e R é a constante dos gases ideais (SCHÜTZE, 1997).

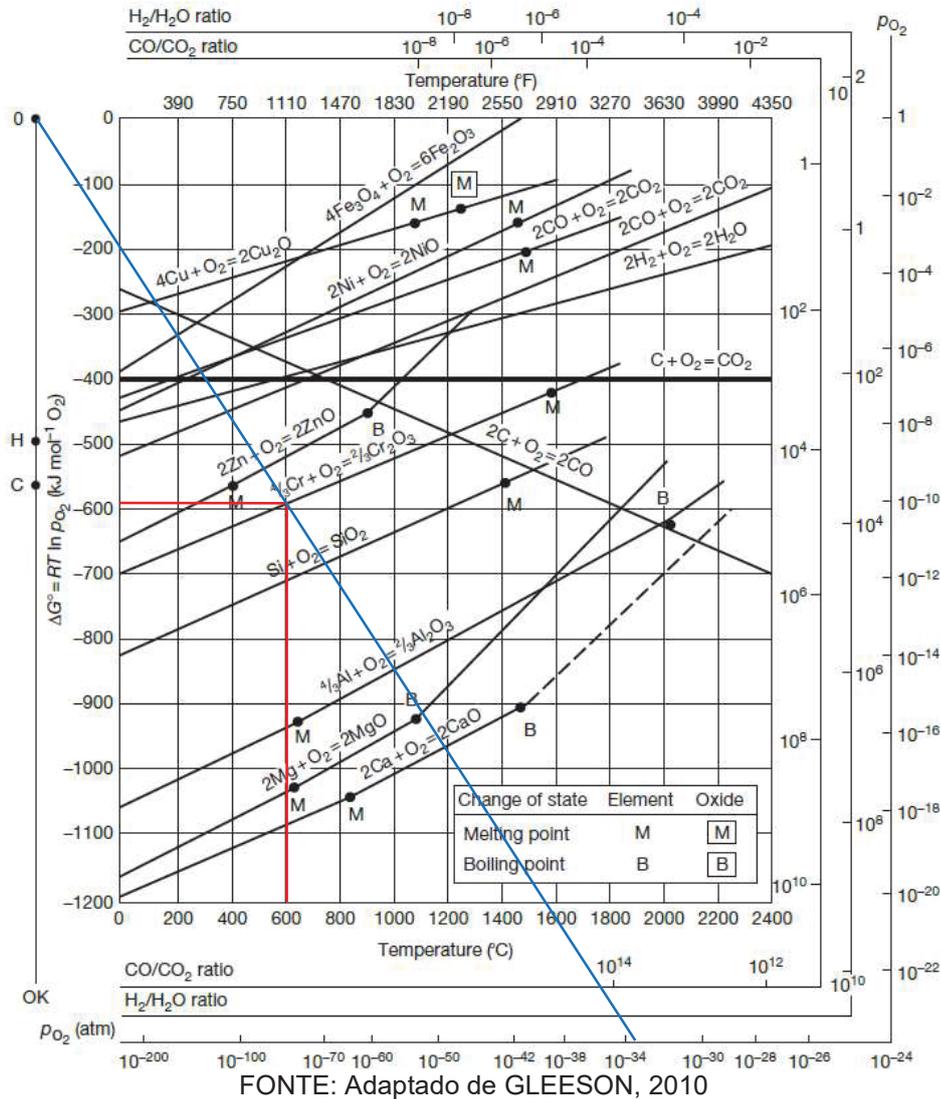
Considerando um metal puro e um óxido puro, a Equação 3 pode ser reescrita como:

$$\Delta G^\circ = RT \ln pO_2. \quad (4)$$

A partir das equações informadas, obtém-se o diagrama de Ellingham, que demonstra a estabilidade termodinâmica dos principais óxidos, podendo ser visualizado na Figura 4. Quanto mais baixa a linha no diagrama, mais negativa é a energia livre de formação padrão e consequentemente, mais estável é o óxido formado (GLEESON, 2010).

Para obtenção da energia livre de formação padrão para um óxido específico, entra-se com o valor da temperatura no eixo x, traçando uma reta vertical até encontrar a linha referente ao óxido desejado. Onde ocorrer o encontro, uma reta horizontal é traçada até cruzar o eixo y. O ponto onde ocorre esse cruzamento indica o valor de ΔG° . O valor de pO_2 no equilíbrio para um óxido específico também pode ser obtido pelo diagrama. Para isso, traça-se uma reta do ponto marcado com "O" à esquerda do diagrama, passando pelo ponto que representa a temperatura na linha do óxido desejado, até cruzar a escala referente ao pO_2 , ponto que indica o valor da pressão parcial de equilíbrio. Um exemplo é demonstrado para o Cr_2O_3 a $600^\circ C$, em que a reta vermelha indica a obtenção de ΔG° , e a reta azul a obtenção de pO_2 (YOUNG, 2008).

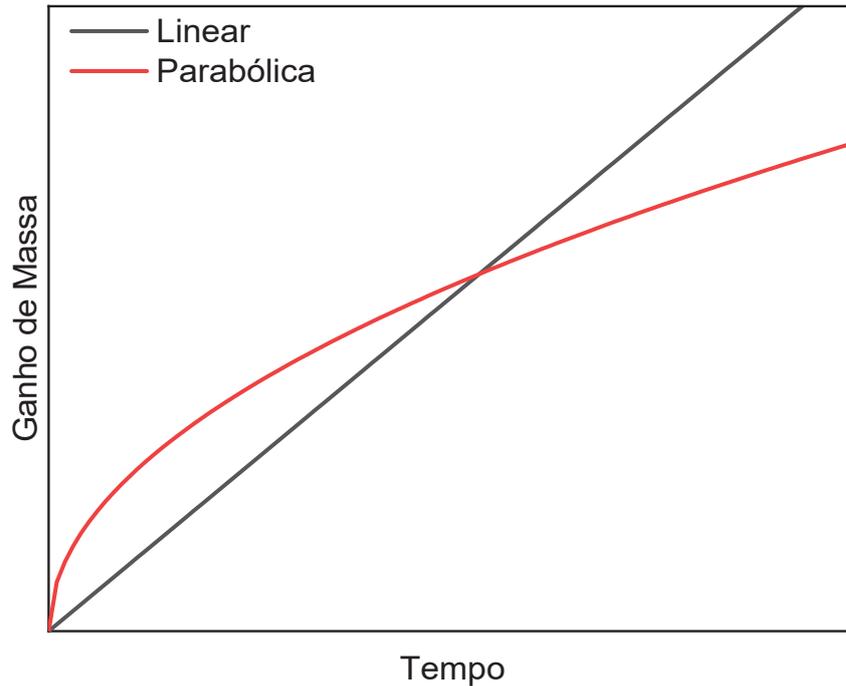
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE ELLINGHAM E EXEMPLOS DE INTERPRETAÇÃO



3.3.3 Cinética da oxidação

A cinética desse processo pode ser avaliada de acordo com o acúmulo de óxido em função do tempo, sob forma de ganho de massa ou aumento da espessura do óxido (YOUNG, 2008). Ao se trabalhar com altas temperaturas em materiais ferrosos, dois principais comportamentos de taxa de oxidação podem ser verificados: a cinética linear e a cinética parabólica, que são apresentadas na Figura 5 (LANDOLT, 2007).

FIGURA 5 – CURVAS DAS CINÉTICAS LINEAR E PARABÓLICA DE OXIDAÇÃO



Fonte: O Autor, 2021

A lei de crescimento linear da película de óxido é dada pela equação:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)}{dt} = k_1, \quad (5)$$

que quando integrada, se apresenta na forma:

$$\frac{\Delta m}{A} = k_1 t. \quad (6)$$

Onde Δm é a variação de massa, A é a área superficial exposta do metal, t é o tempo e k_1 é a constante cinética da lei de oxidação linear em termos de massa (LANDOLT, 2007).

O incremento linear da massa de óxido nesse modelo cinético, indica que o aumento da espessura da película de óxido não afeta a taxa de oxidação. Esse comportamento indica que a película de óxido formada é porosa ou quebradiça, uma vez que nessas condições o gás permeia pelos poros ou rachaduras, permitindo que

a reação ocorra na interface metal/óxido. Não havendo assim influência da difusão iônica pela película de óxido formada (LANDOLT, 2007).

A equação da cinética linear pode ser reescrita em termos de espessura do filme, conforme a equação:

$$X = k'_l t. \quad (7)$$

na qual as constantes cinéticas em termos de variação de massa e em termos de espessura do filme, para um óxido de estequiometria M_xO_y podem ser relacionadas pela equação

$$k'_l = \left(\frac{MM_{ox}}{16\rho_{ox}y} \right) k_l. \quad (8)$$

Onde X é a espessura da película, k'_l é a constante cinética linear em termos de espessura da película, MM_{ox} é a massa molar do óxido, ρ_{ox} é a densidade do óxido e y representa o índice do elemento oxigênio na expressão do óxido M_xO_y (YOUNG, 2008).

A lei parabólica de crescimento da película de óxido é definida pela equação

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{A}\right)}{dt} = \frac{k_p}{\left(\frac{\Delta m}{A}\right)}, \quad (9)$$

que ao ser integrada, se apresenta na forma:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 2k_p t. \quad (10)$$

Onde k_p é a constante cinética parabólica da lei parabólica de oxidação em termos da variação de massa (YOUNG, 2008).

Para esse modelo, o transporte de espécies iônicas pela camada de óxido limita a taxa de reação. Dessa forma, no início do processo corrosivo quando a espessura da camada de óxido é pequena, a taxa de oxidação é mais elevada. Com o aumento dessa espessura, há também a redução da taxa de corrosão, uma vez que a difusão iônica é dificultada (GLEESON, 2010).

A equação da cinética parabólica também pode ser representada em termos de espessura da película de óxido, conforme equação

$$X^2 = 2k'_p t, \quad (11)$$

na qual as constantes cinéticas para um óxido de estequiometria M_xO_y são relacionadas pela equação:

$$k'_p = \left(\frac{MM_{ox}}{16\rho_{ox}y} \right)^2 k_p. \quad (12)$$

Onde k'_p é a constante cinética parabólica em termos da espessura do óxido (YOUNG, 2008).

A taxa de difusão unidirecional é descrita pela primeira de lei de Fick como:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (13)$$

onde J é o fluxo de massa por unidade de área, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração do componente e z representa a direção do fluxo de massa (CREMASCO, 2002; YOUNG, 2008).

Essa lei expressa que, sendo outros fatores iguais, o fluxo de matéria ocorre no sentido da região com maior concentração de espécie para região com menor concentração de espécie, até que seja atingido um equilíbrio. A derivada parcial dessa equação é então aproximada pela diferença nas condições de contorno, de acordo com a equação:

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta z} = -D \frac{(C_2 - C_1)}{X}, \quad (14)$$

onde C_2 e C_1 são as concentrações nas condições de contorno do componente que difunde pela película de óxido (YOUNG, 2008).

Se a difusão for o fator que controla o fluxo, os processos interfaciais devem ser rápidos e deve ser assumido um equilíbrio local. Assim sendo, pode-se considerar que C_1 e C_2 não variam com o tempo. Dessa forma podemos calcular o valor de k'_p pela equação

$$k'_p = \Omega D(C_2 - C_1), \quad (15)$$

onde Ω é o volume de óxido formado por quantidade unitária de espécie difundida (YOUNG, 2008).

3.3.4 Formação de películas protetoras de óxidos

A integridade da película de óxido formada está diretamente relacionada à proteção de um material metálico contra a oxidação em alta temperatura. Quando a camada de óxido cresce, tensões trativas e compressivas são formadas pela película, que podem gerar quebras ou lascamentos, comprometendo a sua capacidade protetiva. Quando o óxido formado desenvolve e mantém filmes contínuos, compactos e bem aderentes à superfície metálica, a proteção conferida pela camada tende a ser maior, pela redução da difusão iônica pela camada de óxido, reduzindo assim sua velocidade de crescimento (TALBOT; TALBOT, 1998).

Outro fator que pode influenciar a proteção de uma película de óxido é a presença ou não de elementos de liga como Al e Cr. A adição desses elementos, pode alterar as propriedades acima descritas pela formação óxidos mais estáveis quando comparados ao óxido do metal base (LANDOLT, 2007; PILLIS *et al.*, 2016). A adição de pequenas quantidades de elementos reativos como as terras raras (compostas por escândio, ítrio e a série dos lantanídeos) para proteção contra a oxidação em alta temperatura é amplamente estudado pela literatura. A adição desses elementos tende a melhorar a aderência do óxido à superfície metálica e reduzir a cinética do processo de oxidação (GHOSH *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 20).

Wei *et al.* (2018), estudaram o comportamento de oxidação em alta temperatura com a adição de cério e tungstênio em aços inoxidáveis ferríticos expostos a

temperaturas de 950 °C a 1.050 °C em ar por 100 horas. O trabalho concluiu que a adição do cério reduziu a taxa de oxidação durante os estágios iniciais do processo, formando partículas de óxidos menores e mais uniformes. A película de óxidos também se mostrou mais aderente, com a redução de defeitos na interface metal/óxido.

Zheng *et al.* (2020), em seu estudo, avaliaram o efeito das terras raras, cério e ítrio, sobre a oxidação em alta temperatura de aços austeníticos. Os ensaios de corrosão foram realizados a 1.000 °C por tempos entre 20 h e 100 h. Obtendo reduções na taxa de oxidação do aço austenítico K-52 de 3,39 mg cm⁻², para 1,19 mg cm⁻² com a adição de Y, para 2,41 mg cm⁻² com a adição de Ce e um aumento para 7,14 mg cm⁻² com a adição de ambos Y e Ce.

A adição de ítrio ou cério à liga resultou na formação de múltiplas camadas de óxido, sendo, da mais externa para a mais interna, uma cama de espinélio contendo Fe/Cr/Ni/Mn, uma camada de MnO₂, uma camada de Cr₂O₃ e uma camada de SiO₂. A camada de sílica na interface metal/óxido aumenta a área de contato entre a película de óxido e o substrato, aumentando a aderência e reduzindo lascamentos. A gravidade específica mais elevada da camada de MnO₂ faz com que a película seja mais compacta, reduzindo a difusão de O²⁻. Entretanto, a adição de ambas as terras raras, Y e Ce, resultou numa película de óxido descontínua, incompleta e com facilidade para produzir lascamentos (ZHENG *et al.*, 2020).

DING *et al.* (2021), estudaram o efeito das terras raras, cério, disprósio e lantânio, na resistência a oxidação de superligas NC baseadas em níquel pela avaliação da adsorção e comportamento de difusão do oxigênio e do γ-Ni. A presença dos elementos terras raras estabilizou a difusão de O²⁻ nas camadas de óxidos mais externas a reduziu a penetração do mesmo em camadas mais internas.

3.3.5 Efeito da adição de ítrio na proteção contra a oxidação

Dentre as terras raras o ítrio é considerado uma das melhores opções para a utilização na proteção contra a oxidação. Isso se deve principalmente à disponibilidade relativamente alta do elemento e devido a sua maior eficiência na proteção contra oxidação quando comparado aos outros elementos da classe. (WANG *et al.*, 2018; XIAO *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022). Três principais mecanismos são atribuídos ao aumento da proteção a oxidação resultante da adição do elemento.

Primeiro: devido ao seu raio atômico mais elevado e baixa solubilidade, o elemento tende a segregar para regiões de contornos de grão, dificultando a difusão de cátions Fe^{2+} pela película, que ocorre preferencialmente pelos contornos de grão. Essa propriedade causa a inversão do mecanismo principal de crescimento do óxido, da difusão catiônica em direção à interface óxido/gás para a difusão aniônica de O^{2-} em direção a interface metal/óxido, que é mais lenta, reduzindo assim a velocidade de crescimento do óxido. (GUO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020; PALLEDA, *et al.*, 2023).

Segundo: ao segregar para os contornos de grão, o ítrio interage com a região, pela sua afinidade com o oxigênio, reforçando e estabilizando os contornos de grão. Como consequência, há o refinamento dos contornos de grão, permitindo uma deformação plástica da película para acomodar as tensões compressivas resultantes do crescimento do óxido. Reduzindo assim o número de vazios e trincas no material, gerando uma película mais densa e aderente, que não forma lascamentos facilmente (GHOSH; MUHKERJEE; DAS, 2014; ZHENG *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2022; PALLEDA *et al.*, 2023).

E terceiro: a adição do ítrio favorece a oxidação seletiva de elementos formadores de óxidos estáveis e protetores, como o Cr e o Al. Essa característica resulta da capacidade da terra rara em promover a segregação desses elementos para a superfície do metal. Ao desfavorecer a difusão do cátion Fe^{2+} pela película, um déficit de cátions é formado na rede cristalina do óxido, favorecendo a formação de semicondutores do tipo p, como o Cr_2O_3 . O ítrio também pode formar sítios de nucleação para esses óxidos protetores como o Al_2O_3 , ao se oxidar preferencialmente em relação ao ferro, (HOU; STRINGER, 1995; TALBOT; TALBOT, 1998; GUO *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2023).

Xu *et al.* (2018) avaliaram o papel do ítrio em uma liga Ni-Fe para operação de caldeiras em condições supercríticas a 750 °C, obtendo reduções de até 38% da taxa de oxidação empregando-se porcentagens de 0,15% a 0,30% de ítrio em peso. Isso foi explicado pela dopagem de ítrio na camada de sulfeto de cromo, permitindo a formação de uma camada estável de óxido de cromo nanocristalino. Sendo esse processo suportado pela coexistência de ítrio e sulfeto na película de óxido de cromo.

Guo *et al.* (2018) utilizaram diferentes concentrações de ítrio em uma liga Nb-15Si-24Ti-4Cr-2Al-2Hf para promover a proteção contra a oxidação em alta temperatura. Os autores verificaram que a adição de Y até 0,3% em massa foi

benéfica e resultou numa proteção aumentada. Já concentrações maiores do elemento acabaram deteriorando a sua capacidade protetiva pela fragilização da película de óxido.

Li *et al.* (2019) estudaram o comportamento da oxidação de uma superliga Ni-16Mo-7Cr-4Fe modificada com ítrio. A presença de 0,5% de ítrio em massa promoveu a redução da taxa de oxidação num fator de 30%, além de aumentar a adesão da película de óxido à superfície. Isso se dá devida oxidação seletiva do cromo, promovida pela presença de ítrio, acelerando o estabelecimento de uma camada continua protetiva de óxido de ítrio e formando uma camada interna de $YCrO_3$ que inibem a difusão de elementos oxidáveis para a interface óxido/gás.

Vilémová *et al.* (2019) trabalharam com ligas CoCrFeMnNi com óxido de ítrio e avaliaram seu comportamento de oxidação e a influência da presença do óxido em propriedades térmicas. Os autores concluíram que a introdução de 0,3% de Y_2O_3 na liga não influencia a temperatura de fusão, a condutividade térmica e a coeficiente de expansão da liga estudada ao mesmo tempo que reduz a sua taxa de oxidação.

Zhang *et al.* (2022) avaliaram a influência da adição dos elementos terras raras Ce, La e Y no comportamento de oxidação em alta temperatura do aço inoxidável super-austenítico S32654 à 1.200 °C em atmosfera de ar. Os autores observaram que a presença das terras raras aumentou a resistência do material contra a oxidação, e o aumento dessa proteção pelos elementos foi na ordem $Y > La > Ce$. Havendo um aumento de 22% – 45% na proteção pela adição 0,01% em massa de ítrio, pela formação de películas mais densas e aderentes.

Wang *et al.* (2023) verificaram o efeito da adição de tântalo e ítrio nos mecanismos de oxidação em alta temperatura para uma liga Ni-10Al à 1.100 °C. Foi observado que a presença do Y promove a produção de Al_2O_3 contínuo, melhorando a adesão do filme de óxido. O elemento também promoveu sítios de nucleação para a formação de NiO, que reduz a taxa de oxidação da liga.

Vistas as vantagens da adição do ítrio em ligas, os mesmos efeitos benéficos podem ser obtidos com um revestimento de óxido de ítrio na superfície metálica (RAMANATHAN *et al.*, 2008; CHEVALIER *et al.*, 2004; RAMANATHAN, 1993; STRINGER, 1989). A aplicação de revestimento apresenta vantagens como um custo reduzido, facilidade e versatilidade de aplicação e a possibilidade de proteger peças já fabricadas (GHOSH *et al.*, 2014).

Estudos utilizando o revestimento de óxido de ítrio, aplicado por dip coating em suspensão etélica, foram conduzidos por Ghosh *et al.* (2014). Os autores avaliaram o comportamento de um aço de baixa liga revestido com Y_2O_3 , obtendo, aumento significativo na resistência a corrosão. Podendo ser explicado pela difusão do ítrio para regiões de contorno de grão, evidenciado pela presença de FeY_2O_4 no DRX, que faz com que a película de óxido seja mais aderente à superfície, reduzindo lascamentos e quebras. Esse fenômeno ocorre devido ao refinamento dos grãos, permitindo que a película deforme plasticamente para acomodar as tensões compressivas geradas

Da mesma forma, Pillis *et al.* (2016) estudaram o comportamento de uma liga de Fe-20Cr revestida com Y_2O_3 , por pulverização de solução etélica, para a proteção contra a oxidação em alta temperatura. Foi verificado um decréscimo no ganho de massa em comparação à amostra não revestida e a película se apresentou aderente sem a presença de lascamentos. Sendo explicado pela formação de uma película estável de $YCrO_3$ e pela segregação do ítrio para os contornos de grão, reduzindo a taxa de difusão catiônica.

Segundo Fernandes e Ramanathan (2006), ao se trabalhar com revestimento de terras raras, o raio atômico do íon, a morfologia do óxido e a sua estabilidade influenciam diretamente no efeito de resistência a corrosão. Stringer (1989) comenta que a eficiência do revestimento aumenta ao utilizar menores tamanhos de partícula, facilitando a concentração do elemento reativo ao longo do contorno de grão.

Guo *et al.* (2020) avaliaram o efeito de proteção contra a oxidação em alta temperatura de nanopartículas de Y_2O_3 em uma liga IN738LC manufaturados por fusão de leito de pó a laser. Os autores concluíram que, adicionando 0,05% do óxido em massa, houve a diminuição da constante cinética k_p de $0,56 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ para $0,39 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$. Entretanto adições superiores de 0,2% e 0,6% em massa aumentaram a constante k_p para $0,76 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ e $1,17 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ respectivamente. Esse comportamento foi explicado pela formação de uma película contínua de Al_2O_3 com a adição de 0,05%. Houve o comprometimento dessa película com o aumento da concentração de ítrio, se tornando descontínua, formando linhas irregulares na matriz metálica.

O efeito de revestimentos de óxido de ítrio e óxidos de Fe-Ni-Co do tipo espinélio, aplicados por spin coating, no comportamento da oxidação em alta temperatura de uma liga Cofrer 22 APU foi verificado por Saeidpour e Ebrahimifar

(2021). Os autores verificaram que a utilização de ambos os óxidos obteve um resultado superior de resistência à oxidação do que somente utilizando o espinélio Fe-Ni-Co. Ainda segundo os autores, a adição do Y_2O_3 melhorou a adesão da película ao substrato.

Dessa forma, a utilização de um revestimento de óxido de ítrio nanoestruturado, em baixas concentrações, pode ser uma opção viável para proteção dos vagões de moldagem contra a oxidação em alta temperatura. Uma vez que fornece a proteção desejada e sem causar alterações nas propriedades mecânicas do substrato metálico.

3.4 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ÍTRIO

A escolha da forma de obtenção do óxido é muito importante, pois vai ser responsável pelo controle de tamanho de partícula desejado, possibilidade de reaplicações periódica e viabilidade econômica do processo.

Lin *et al.* (2018) produziram nanopartículas por um processo eletroquímico assistido por microplasma. Para tal, em um reator de microplasma, nitrato de ítrio foi utilizado como eletrólito, um capilar de aço inoxidável foi utilizado como cátodo e um disco de platina foi usado como ânodo. Um potencial de 5000 V foi aplicado por 3 horas com fluxo constante de argônio e uma fonte responsável por manter o plasma. Após o processo, depósitos de hidróxido de ítrio são formados. Em seguida o composto é seco e calcinado entre 600 °C e 1200 °C por 3 horas para a obtenção do óxido. Esse processo apresenta-se como uma alternativa de baixo impacto ambiental que permite um bom controle do processo, porém a necessidade de equipamentos específicos como o reator de plasma pode elevar seu custo e dificultar a sua aplicação em alguns lugares.

Kaygusuz *et al.* (2014) utilizaram dois métodos para a obtenção do óxido de ítrio nanoestruturado: a decomposição de ítrio em alginato e o método de combustão. Para o primeiro método, uma solução de nitrato de ítrio foi preparada. Uma solução de alginato de sódio foi então adicionada gota a gota. Com isso esferas de alginato de ítrio de cerca de 1 mm foram produzidas. As esferas foram então agitadas por 30 min a 150 rpm, separadas da solução e lavadas com água destilada. Em seguida as bolinhas foram calcinadas a 450 °C por 24 horas, formando o óxido. Já para o método de combustão, uma solução de nitrato de ítrio e glicina foi preparada e levada ao forno mufla por 500 °C. O processo é completo alguns minutos após a ignição da solução,

formando o óxido de ítrio. Ambos os métodos estudados pelos autores são processos simples e práticos, porém não permitem o controle da morfologia sem tratamentos posteriores. Não atingindo um dos objetivos da pesquisa.

Raj *et al.* (2021) prepararam nanopartículas de óxido de ítrio através de uma síntese utilizando extratos de planta. Um extrato etílico de *Solanum nigrum* (erva moura) foi misturado ao nitrato de ítrio e aquecido a 60 °C por 1 hora para reagir. A solução então foi calcinada a 400 °C para obtenção do óxido. Essa técnica pertence a química verde, apresentando baixo impacto ambiental, porém não permite o controle da morfologia e obteve partículas no tamanho de 102 nm, estando muito perto do limite para ser considerada como nanopartícula.

Augustine *et al.* (2019) empregaram o método de precipitação para a obtenção de nanopartículas de óxido de ítrio. Uma solução de nitrato de ítrio foi misturada a uma solução de gelatina sob agitação, em seguida amônia 25% foi adicionada a solução gota a gota. O processo de precipitação do hidróxido de ítrio ocorreu durante 4 horas, seguido da centrifugação do precipitado com diversas lavagens com água deionizada. O material obtido foi então seco a 70 °C por 24 horas, macerado e então calcinado a 550 °C por 10 horas para a obtenção do óxido. A técnica é simples, porém tem um longo tempo de preparo e utiliza substâncias tóxicas como a amônia no seu preparo.

O método Pechini foi escolhido por Ghorbani *et al.* (2017) para preparar um pó em nanoescala de um compósito MgO-Y₂O₃, variando parâmetros para a obtenção de diferentes morfologias. Para isso, uma solução de nitrato de ítrio e acetato de magnésico foi preparada. Em seguida ácido cítrico e etileno glicol foram adicionados a mistura, que foi aquecida a 100 °C até evaporar o excesso de água do sistema. Em seguida a mistura é aquecida a 150 °C para reagir, formando uma resina. A resina então é calcinada a 220 °C por 5 horas seguida de uma calcinação a 800 °C por 2 horas para obtenção do compósito. O método Pechini apresenta como suas principais vantagens um baixo custo, baixa temperatura de operação, controle da composição, controle da morfologia e distribuição de fases homogênea, além de apresentar baixo impacto ambiental. Porém é uma técnica um pouco mais complexa quimicamente sendo necessário o estudo dos seus parâmetros para controlar as características desejadas.

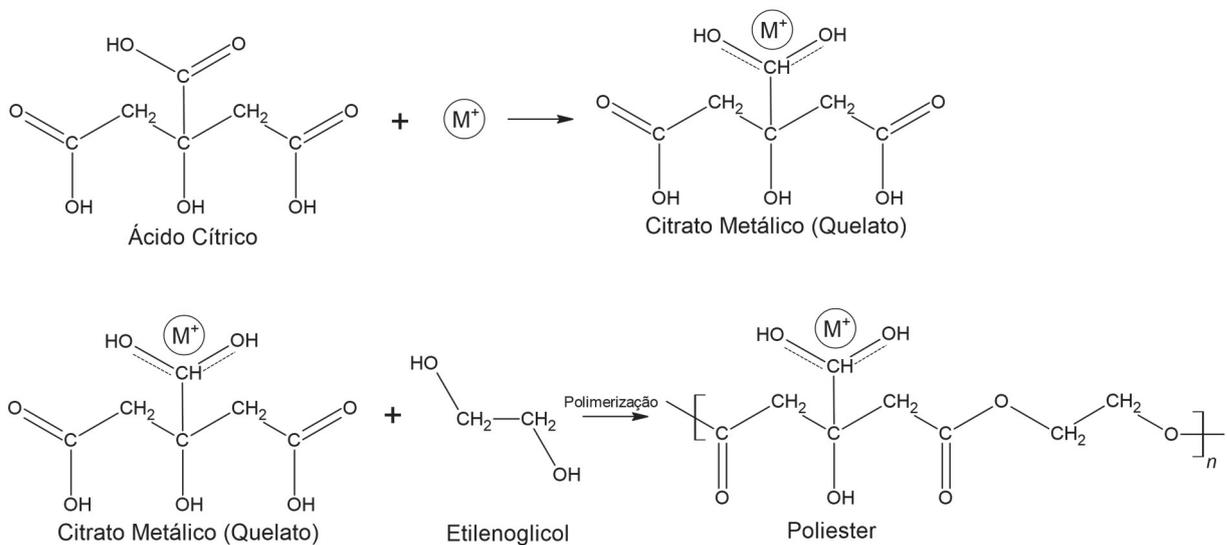
Considerando as técnicas acima apresentadas, o método Pechini se destaca principalmente devido ao seu baixo custo, alta homogeneidade do óxido preparado e

versatilidade de morfologia e estrutura pelo ajuste de parâmetros conforme a necessidade.

3.4.1 Método Pechini

O método Pechini foi desenvolvido por Maggio Pechini (1967), sendo uma modificação do método Sol-Gel. Consiste na reação de um cátion metálico (normalmente proveniente de um sal metálico) com um agente quelante (comumente o ácido cítrico), complexando o metal. O quelato formado então reage com um poliálcool (normalmente etilenoglicol), produzindo uma resina de poliéster em que o cátion está homogeneamente complexado à estrutura. A resina é então calcinada para decomposição de compostos orgânicos, formando um óxido metálico homogêneo. As reações envolvidas no método podem ser visualizadas na Figura 6 (MARTINS *et al.*, 2014; MOHASSEL *et al.*, 2018; MERSIAN; ALIZADEH, 2020; HELLEIS *et al.*, 2022).

FIGURA 6 – REAÇÕES ENVOLVIDAS NO MÉTODO PECHINI



FONTE: Adaptado de PETRYKIN; KAKIHANA, 2018

Esta técnica apresenta como vantagens uma temperatura relativamente baixa de processamento, baixo custo relativo dos reagentes, não é sensível a presença de água, não requer atmosfera inerte, distribuição homogênea de fases mesmo com controle não muito eficiente das condições operacionais, controle de tamanho de partícula, morfologia e estrutura do óxido (GALVÃO *et al.*, 2014; GHORBANI *et al.*, 2017; LOGHMAN-ESTARKI *et al.*, 2017; PETRYKIN; KAKIHANA, 2018). O controle

das características morfológicas e estruturais do óxido formado se dá pela modificação de alguns parâmetros, como a proporção entre ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG), proporção entre cátion metálico (CM) e ácido cítrico e a temperatura de calcinação (GHORBANI *et al.*, 2017; PETRYKIN; KAKIHANA, 2018; MERSIAN; ALIZADEH, 2020).

A formação da rede polimérica com os cátions metálicos complexados é essencial para a obtenção do óxido em nanopartículas. Essa estrutura imobiliza os cátions metálicos, impedindo a sua segregação para a formação de aglomerados (PETRYKIN; KAKIHANA, 2018; MERSIAN; ALIZADEH, 2020). A viscosidade da resina formada tem grande influência no tamanho de partícula final. Essa viscosidade pode ser controlada de acordo com a proporção de ácido cítrico e etilenoglicol. Para a produção de filmes finos, uma viscosidade menor é desejada, sendo uma proporção comum para esse caso é a de AC:EG = 1:4, utilizada por Pechini (1967) em sua patente para produção de filmes finos de Nb₂O₅. Já para a produção do óxido na forma de pó, a viscosidade máxima que pode ser obtida para o sistema é desejada, sem que haja comprometimento do processo. Altas viscosidades reduzem a difusão catiônica do metal pela resina, dificultando, dessa forma, a formação de aglomerados. A proporção ideal para essa situação está entre AC:EG – 4:5 e AC:EG – 6:4 (TAI, 1992; PETRYKIN; KAKIHANA, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido junto ao Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A metodologia do projeto foi dividida em duas principais etapas: a produção de nanopartículas de óxido de ítrio pelo método Pechini e a avaliação da proteção contra a corrosão fornecida pela aplicação das nanopartículas de óxido de ítrio na superfície do ferro fundido cinzento.

4.1 PREPARO DO ÓXIDO DE ÍTRIO

As nanopartículas de óxido de ítrio foram preparadas utilizando o método Pechini, baseando-se na metodologia utilizada por Ghorbani *et al.* (2017), de acordo com as especificações informadas na Tabela 2 e seguindo o fluxograma apresentado na Figura 7. Inicialmente nitrato de ítrio hexahidratado (99,8%, Sigma Aldrich, CAS: 13494-98-9) foi adicionado a uma solução de 1 g mL⁻¹ de ácido cítrico (AC) (99%, Neon, CAS: 5949-29-1) em água destilada. A mistura foi aquecida a 50 °C sob constante agitação até completa dissolução. Em seguida etilenoglicol (EG) (99,8%, Alphatec, CAS: 107-21-1) foi adicionado à solução e o sistema foi aquecido a 100 °C para remoção do excesso de água. O sistema foi então aquecido a 150 °C por 1 hora para que a reação de polimerização aconteça, resultando em uma resina de poliéster de alta viscosidade.

A resina foi vertida em um cadinho e levada a um forno mufla (EDG Equipments, model EDG-3PS) para um tratamento térmico a 220 °C por 5 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para a remoção do excesso de etilenoglicol e expansão da resina, formando o *Puff*, que se assemelha a uma espuma com grande área superficial específica interna, que auxilia a separar os cátions de ítrio permitindo a formação de aglomerados menores. A resina foi então calcinada em diferentes temperaturas por 4 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para remoção da parte orgânica e formação do óxido de ítrio.

A escolha dos valores dos parâmetros avaliados nesse trabalho se deu de acordo com o Quadro 1. Os experimentos foram realizados em duplicata. A nomenclatura dos experimentos segue o padrão “NY-RR-CC-TTT”, onde RR indica o reagente utilizado em excesso para a produção da resina, CC indica a proporção

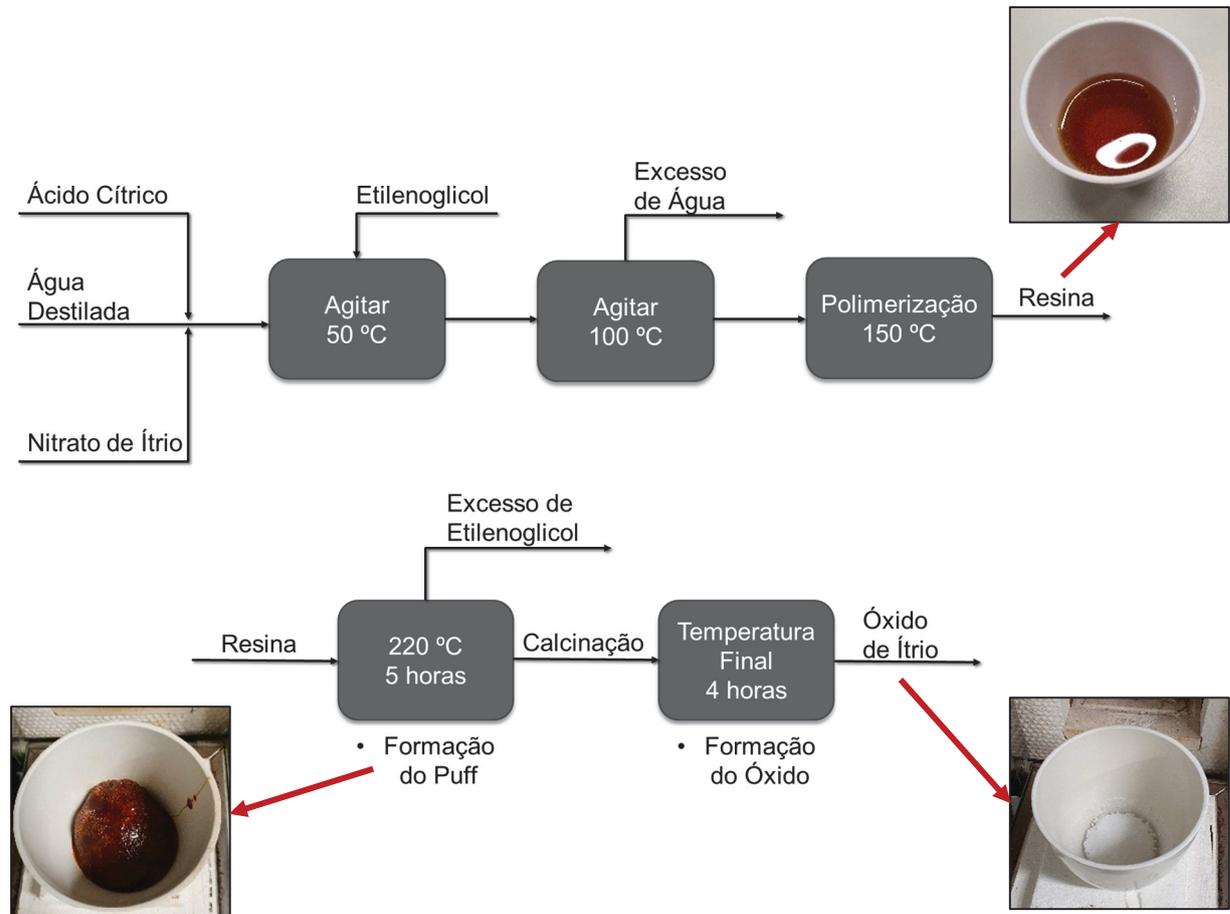
molar de cátion metálico em relação ao ácido cítrico na razão de $Y^{3+}:AC = 0,CC:10$ e TTT representa a temperatura de calcinação da amostra em graus celsius.

TABELA 2 – PROPORÇÃO MOLAR DOS REAGENTES E TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

Experimento	AC:EG	$Y^{3+}:AC$	Temperatura (°C)
NY-EG-05-600	4:5	0,05:10	600
NY-EG-05-800	4:5	0,05:10	800
NY-EG-10-600	4:5	0,10:10	600
NY-EG-10-800	4:5	0,10:10	800
NY-AC-05-600	6:4	0,05:10	600
NY-AC-05-800	6:4	0,05:10	800
NY-AC-10-600	6:4	0,10:10	600
NY-AC-10-800	6:4	0,10:10	800

FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 7 – FLUXOGRAMA DESCRIVENDO O MÉTODO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO E ILUSTRANDO AS ETAPAS DE PRODUÇÃO



FONTE: O Autor, 2023

QUADRO 1 –REFERÊNCIAS PARA A ESCOLHA DOS VALORES UTILIZADOS NO TRABALHO PARA OS PARÂMETROS DO MÉTODO PECHINI ESTUDADOS

Parâmetro	Motivo	Referência
AC:EG	Intervalo ideal para a produção de nanopartículas de óxidos em pó pelo método Pechini	PETRYKIN; KAKIHANA, 2018
Y ³⁺ :AC	A redução da proporção molar Y ³⁺ :AC, reduz o tamanho da partícula produzida	GHORBANI <i>et al</i> , 2017
Temperatura	Análise Termogravimétrica	Subitem 5.1

FONTE: O Autor, 2023

Para efeitos de comparação, uma amostra de óxido de ítrio comercial (99,99%, SpecSol, CAS: 1314-36-9) de alta pureza e com dimensões superiores às nanopartículas produzidas também foi estudada.

4.2 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Para os ensaios de oxidação, foram utilizados corpos de prova retangulares de ferro fundido cinzento GG25, equivalente ao ASTM A48 Classe 40b, representados na Figura 8, fornecidos pela IEC Engenharia, que representa a *Metal Samples* no Brasil, com composição elementar semiquantitativa conforme Tabela 3 e dimensões aproximadas 26 x 5 x 3,5 mm.

FIGURA 8 – CORPO DE PROVA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO



FONTE: O Autor, 2022

TABELA 3 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO FERRO FUNDIDO CINZENTO GG25 POR EDS

Elemento	Fe	C	Si	Mn	Al	Cr	P	S
% Mássica	89,8	7,1	1,4	1,1	0,2	0,2	0,1	0,1

FONTE: O Autor, 2023.

4.2.1 Preparo das Peças Metálicas

O material metálico foi limpo mecanicamente com o uso de lixas d'água de óxido de alumínio com grãos 220, 320, 400 e 600 para a remoção da camada superficial de óxido formada. Para deposição do Y_2O_3 , uma dispersão de 0,001 M de óxido de ítrio em etanol (96%, Perfyl Tech, CAS: 64-17-15), à temperatura ambiente, foi preparada e levada a um banho ultrassônico (Unique modelo USC 700) por 3 minutos. A dispersão foi então pulverizada com auxílio de um pulverizador manual em todas as superfícies da peça metálica, com o etanol evaporando naturalmente, tendo sua massa aferida em balança de precisão (Bioprecisa modelo FA2104N), e suas dimensões mensurados com auxílio de um paquímetro.

4.2.2 Teste de Ganho de Massa

Cinco peças de ferro fundido com o óxido de ítrio depositado na superfície, com massa e área superficial conhecidas, foram acondicionadas em cadinhos do tipo barco e, em seguida, levadas a um forno mufla (Linn Elektro Therm GMBH modelo LM 312.06 SO1729), conforme Figura 9. O material foi exposto a uma temperatura de 600 °C, com aquecimento de 5 °C min⁻¹, por 10 horas, sendo retirada uma amostra a cada 2 horas de exposição. Após resfriadas, as massas das amostras foram novamente aferidas e curvas de variação de massa por unidade de área versus tempo e do quadrado da variação de massa por unidade de área versus tempo foram plotadas e ajustadas às leis cinéticas de oxidação, conforme Equações 16 e 17, referentes a cinética linear e parabólica de oxidação, respectivamente. Com o ajuste então foi calculada a taxa de oxidação do material pela Equação 18 (YOUNG, 2008; WANG *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2020). Onde Δm é a variação de massa, A é a área superficial da placa metálica, k_l é a constante cinética da lei linear da oxidação, k_p é a constante cinética da lei parabólica da oxidação, t é o tempo de exposição à alta temperatura e V é a taxa de oxidação.

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right) = k_l t \quad (16)$$

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = 2k_p t \quad (17)$$

$$V = \frac{\Delta m}{At} \quad (18)$$

FIGURA 9 – EXPERIMENTO DE ENSAIO DE GANHO DE MASSA NO FORNO MUFLA



FONTE: O Autor, 2023

4.2.3 Seção transversal

Para obter a seção transversal das amostras após oxidação, as peças foram cortadas em uma serra policorte, sob resfriamento constante, e embutidas em baquelite. As peças foram então polidas mecanicamente, com auxílio de uma politriz, usando lixas d'água de óxido de alumínio com grãos #220, #320, #400 e #600, para remoção do excesso do polímero e para a homogeneização da superfície cortada, removendo resquícios do corte da amostra.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise foi realizada junto ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR em um equipamento Mettler Toledo modelo TGA/SDTA85, aquecendo de 30 °C até 1100 °C em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹), com uma taxa de aquecimento

de 10 °C min⁻¹. A técnica foi utilizada para verificar o comportamento da resina com o aumento da temperatura e assim determinar as temperaturas de calcinação utilizadas no trabalho. A amostra analisada foi do *Puff* após o tratamento térmico a 220 °C, uma vez que, devido à alta expansão da resina nesse tratamento, o material poderia extravasar o porta-amostras do equipamento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia foi realizada junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná em equipamento Tescan® modelo Vega 3 LMU. Foram utilizados elétrons secundários (SE) para o pó de óxido de ítrio e para as amostras com maiores magnificações da superfície das placas metálicas oxidadas, e elétrons retroespalhados (BSE) para o substrato metálico com o óxido aplicado, seção transversal das peças oxidadas e superfície das peças oxidadas com menores magnificações. As micrografias foram utilizadas para avaliar a morfologia das amostras e para medir o tamanho de partícula e espessura da película de óxido, com auxílio do software de processamento de imagens ImageJ™.

4.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As medidas foram realizadas junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná simultaneamente à MEV em um equipamento Oxford Instruments com software AZ Tech (Advanced) e detector tipo SDD de 80°mm². A técnica foi utilizada para verificar a composição e distribuição elementar, por mapas de EDS, das amostras de nanopartículas de Y₂O₃ e da superfície das amostras oxidadas. Os espectros de energia dispersiva podem ser visualizados no Apêndice A.

4.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica foi realizada junto ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná em um equipamento Shimadzu modelo XRD-700, com uma radiação de CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), varrendo de

10° a 80°, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e passo de 0,02°. Os difratogramas foram utilizados para avaliar a cristalinidade do pó de óxido de ítrio produzido e para identificar as fases presentes no óxido de ítrio e na peça metálica oxidada. A indexação dos picos foi feita com auxílio do software Crystallographica Search Match, baseando-se nas cartas cristalográficas apresentadas no Anexo A.

A partir dos difratogramas pode ser calculado o tamanho de cristalito pela Equação de Debye-Scherrer, apresentada na Equação 19 (AUGUSTINE *et al.*, 2019).

$$D_c = \frac{K\lambda}{B(2\theta)} \cos \theta \quad (19)$$

Onde D_c é o diâmetro médio do cristalito, K é a constante de Scherrer, que está relacionada ao formato da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, $B(2\theta)$ é a largura de meia banda do pico de 100% para valores de 2θ em radianos e θ é o ângulo de Bragg do pico de 100%. Para partículas esféricas $K = 0,94$.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

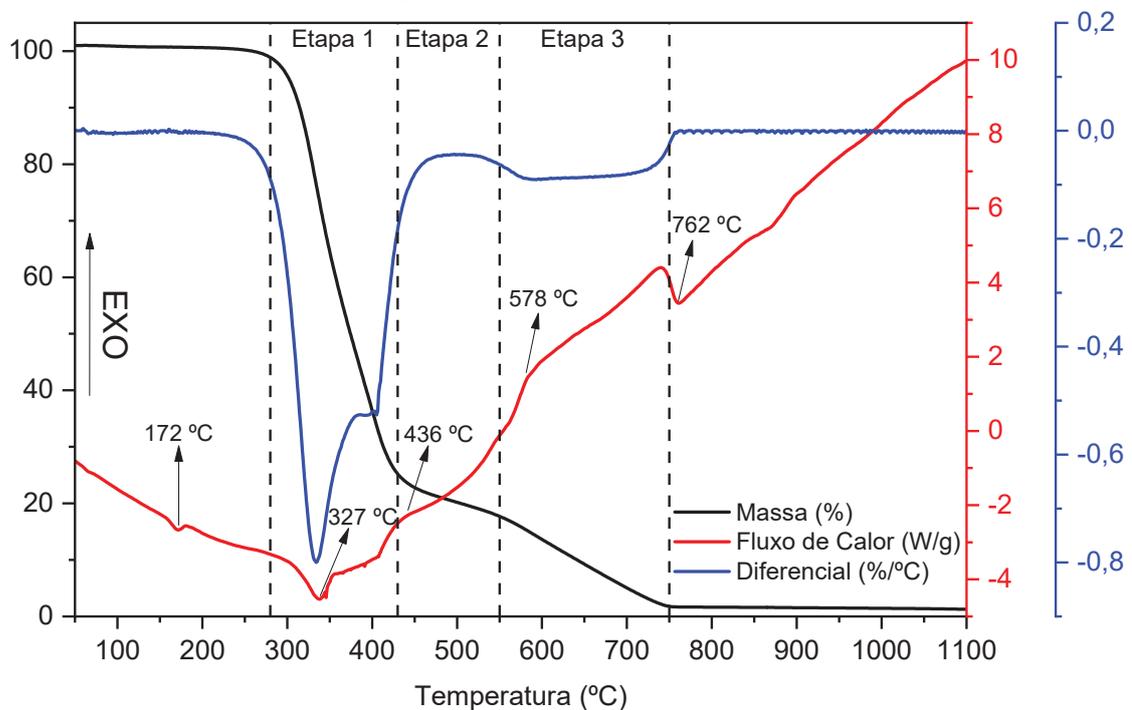
A microscopia foi realizada junto ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná em um equipamento JEOL do modelo JEM 1200EX-II. As micrografias obtidas foram utilizadas para avaliação da morfologia do pó de óxido de ítrio desagregado e para análise do tamanho de partícula, com auxílio do software de processamento de imagens ImageJ™.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Inicialmente, uma análise termogravimétrica foi realizada para identificar as temperaturas de calcinação para a produção do óxido de ítrio. As curvas obtidas podem ser visualizadas na Figura 10.

FIGURA 10 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA PARA A RESINA EXPANDIDA PRODUZIDO UTILIZANDO PROPORÇÕES MOLARES DE AC:EG = 5:4 E Y^{3+} :AC = 0,1:10



FONTE: O Autor, 2021

O pico endotérmico em 172 °C pôde ser relacionado a evaporação de resquícios de água e etilenoglicol presos à espuma da resina expandida. As curvas apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira, entre 280 °C e 430 °C, correspondente ao pico endotérmico em 327 °C pôde ser relacionada a degradação dos compostos orgânicos e liberação de CO₂. A segunda, entre 430 °C e 550 °C, referente ao pico exotérmico em 436 °C foi relacionada a decomposição do nitrato. A terceira etapa, entre 550 °C e 750 °C, referente ao pico exotérmico em 578 °C, foi relacionada ao término da carbonização do material orgânica e início da formação dos cristais de óxido. Após 750 °C nenhuma perda significativa de massa foi observada.

Já o pico endotérmico em 762 °C foi relacionado à reação de cristalização (HAJIZEDAH-OHGAZ *et al.*, 2014; 2017; BRARD *et al.*, 2023).

Com base nas informações obtidas pela técnica, foram escolhidas as temperaturas de calcinação de 600 °C e 800 °C. À 600 °C, uma característica mais amorfa foi esperada, uma vez que a cristalização do óxido ainda está ocorrendo. Já a 800 °C um material mais cristalino foi esperado, levando em consideração que está acima da temperatura em que o pico referente à reação de cristalização ocorre.

5.2 ÓXIDO DE ÍTRIO

Amostras de óxido de ítrio foram produzidas pelo método Pechini em duplicata. Para todas as condições estudadas, o óxido preparado se apresentou na forma de um pó branco muito fino, que pode ser visualizado na Figura 11. As amostras foram então caracterizadas morfológica e estruturalmente por MEV, EDS, DRX e TEM.

FIGURA 11 – PÓ DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI

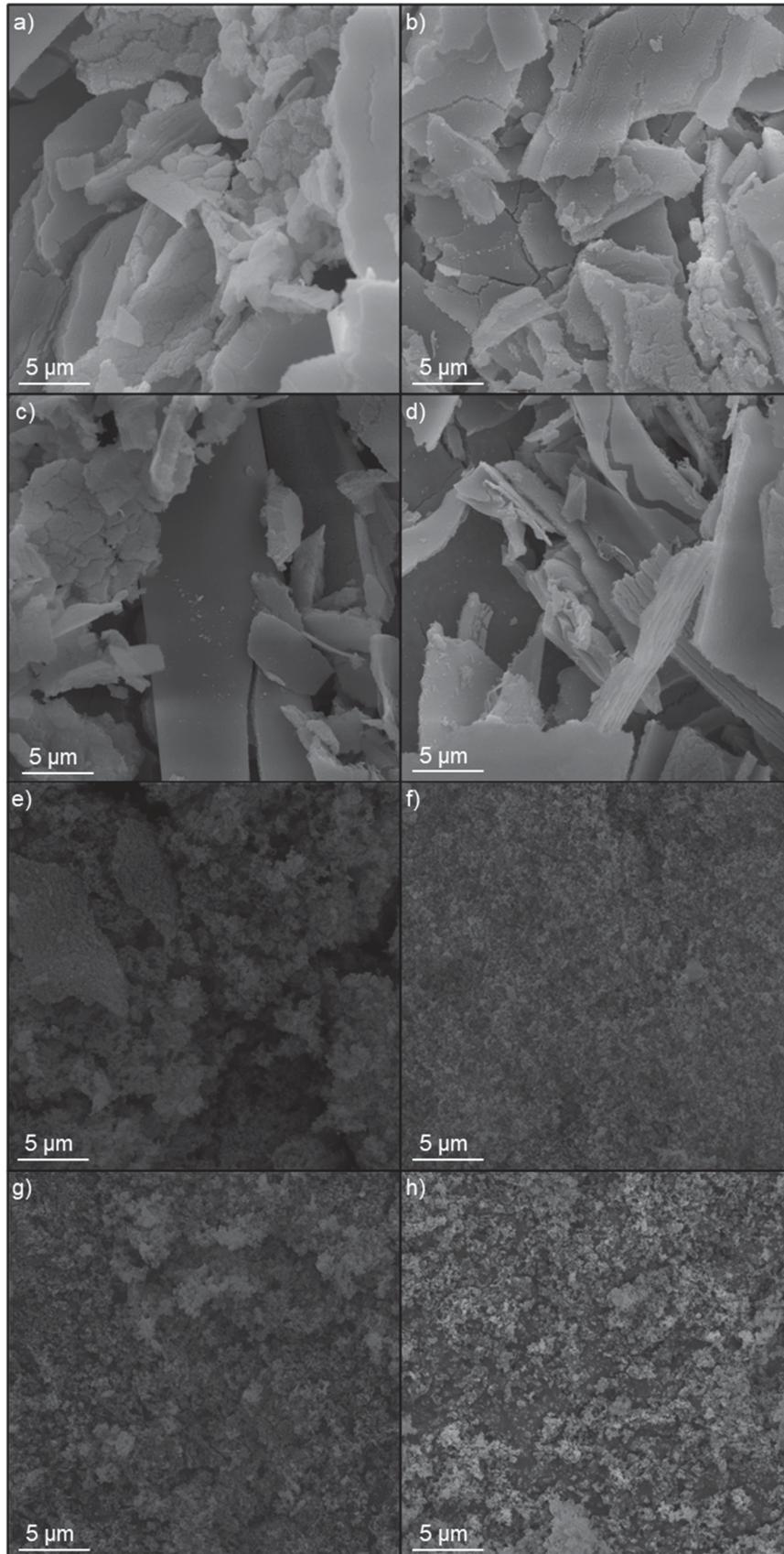


FONTE: O Autor, 2021

5.2.1 Caracterização morfológica e estrutural das nanopartículas

As micrografias de varredura para as amostras de óxido produzidas pelo método Pechini podem ser visualizadas na Figura 12.

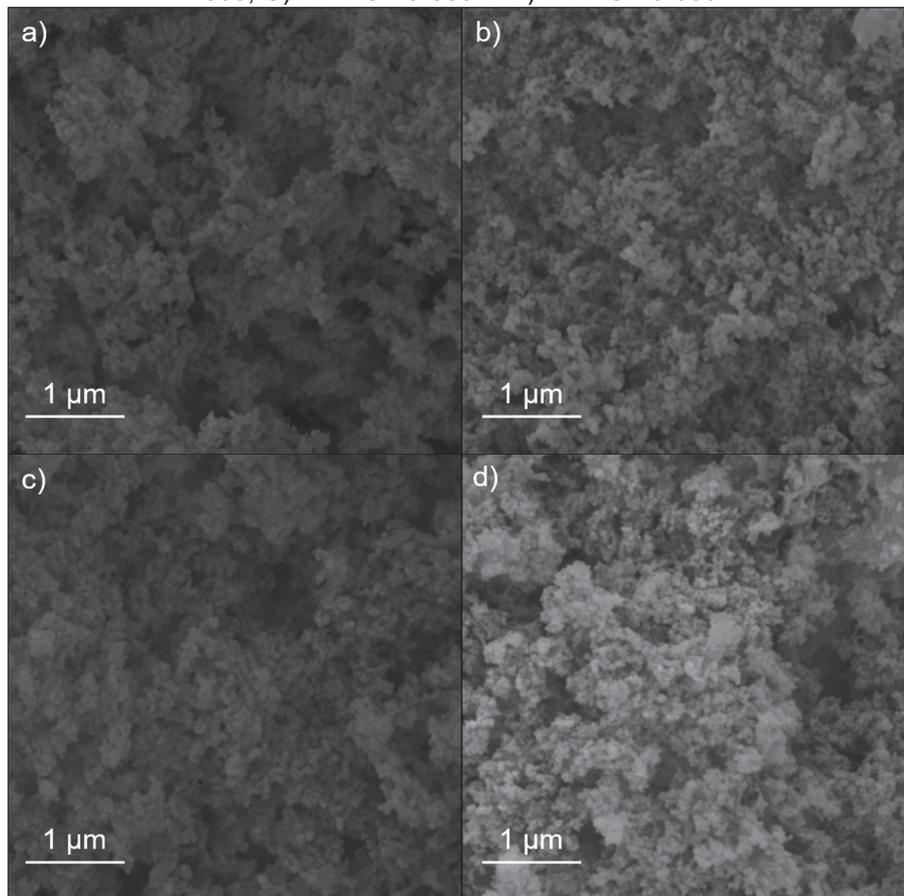
FIGURA 12 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-EG-05-600, B) NY-EG-05-800, C) NY-EG-10-600, D) NY-EG-10-800, E) NY-AC-05-600, F) NY-AC-05-800, G) NY-AC-10-600 E H) NY-AC-10-800



FONTE: O Autor, 2022

As imagens mostraram uma clara diferença entre os experimentos realizados utilizando o etilenoglicol como reagente em excesso, Figura 12 (a, b, c e d), e os experimentos utilizando o ácido cítrico como reagente em excesso, Figura 12 (d, e, f e g). Para o primeiro caso, verificou-se a formação de grandes aglomerados de partículas na forma de placas, que apresentaram dimensões micrométricas. Já para o segundo caso as partículas se apresentaram na forma esferoidal, com a formação de aglomerados menores em escala nanométrica que puderam ser melhor observadas com uma maior magnificação na Figura 13.

FIGURA 13 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 60 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-05-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800



FONTE: O Autor, 2022

As nanopartículas produzidas com ácido cítrico em excesso apresentaram morfologia semelhante às estudadas por Hajizadeh-Ohgaz *et al.* (2016), para nanopartículas de Y_2O_3 produzidas pelo método Pechini, com proporção molar dos reagentes AC:EG = 1:1, sendo um valor intermediário aos valores estudados neste trabalho, porém com uma rota experimental diferente e calcinando a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$. Kaya

e Gürmen (2020) também produziram nanopartículas de Y_2O_3 semelhantes pelo método Sol-Gel utilizando ácido cítrico como agente quelante, hidróxido de sódio como agente precipitante e calcinando a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Já Tractz *et al.* (2021) e Lima *et al.* (2022), que produziram partículas de Nb_2O_5 pelo método Pechini utilizando um excesso de etilenoglicol obtiveram aglomerados de partículas semelhantes aos encontrados neste trabalho para AC:EG = 4:6.

Esse comportamento pode ser explicado pela diferença de viscosidade da resina do método Pechini. Um excesso de ácido cítrico, aumenta o tamanho e ramificação das cadeias poliméricas, aumentando assim a viscosidade do sistema, reduzindo assim a difusão catiônica, que reduz a mobilidade do íon pela resina, imobilizando os cátions dentro da matriz polimérica e dificultando assim a formação de aglomerados no óxido final (PETRYKIN; KAKIHANA, 2018). Além disso, o ácido cítrico em excesso após aquecido é transformado em ácido acotínico e depois em ácido itacônico, conforme reação apresentada na Figura 14, que ao complexar com o Y^{3+} causa uma melhor distribuição de cátions no meio polimérico, reduzindo o grau de aglomeração das partículas (GHORBANI *et al.*, 2017). A diferença na morfologia entre os tratamentos pode afetar diretamente a reatividade do óxido e sua interação com o material metálico, uma vez que as nanopartículas esferoidais apresentam uma área superficial específica muito maior que as placas de aglomerados micrométricas (BARAD *et al.*, 2021) Os outros parâmetros avaliados não apresentaram diferença visual significativa na morfologia do óxido formado para os intervalos estudados.



FONTE: Adaptado de Ghorbani *et al.*, 2017

A composição e distribuição elementar foram analisadas por EDS. Para todas as amostras de óxido de ítrio produzidas, os resultados de composição elementar, informados na Tabela 4, e mapas de distribuição elementar, retratados na Figura 15, se apresentaram de forma semelhante.

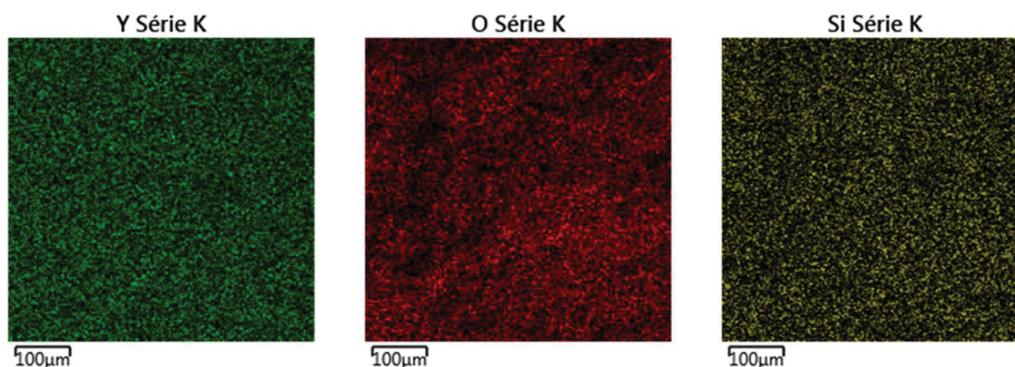
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI

Elemento	Y	O	Si
% Mássica	78,1 ± 0,03	21,5 ± 0,01	0,4 ± 0,03

FONTE: O Autor, 2023

Foi identificada a presença de ítrio, oxigênio e silício nas amostras. A proporção mássica de ítrio em relação ao oxigênio pôde ser relacionada a estequiometria do dióxido de trifítrio (Y_2O_3), também conhecido como ítria, indicando a formação do composto pelo método Pechini. A presença do silício foi atribuída à fita condutora de cobre utilizada para o preparo das amostras, a algum residual do elemento nos reagentes utilizados ou alguma contaminação durante o preparo das amostras. A distribuição dos elementos observada pelos mapas de EDS se mostrou homogênea por toda a área avaliada na técnica, sem pontos de acúmulo de materiais. A ausência de outros elementos no material indicou que a calcinação feita foi o suficiente para a remoção do material orgânico da resina.

FIGURA 15 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI

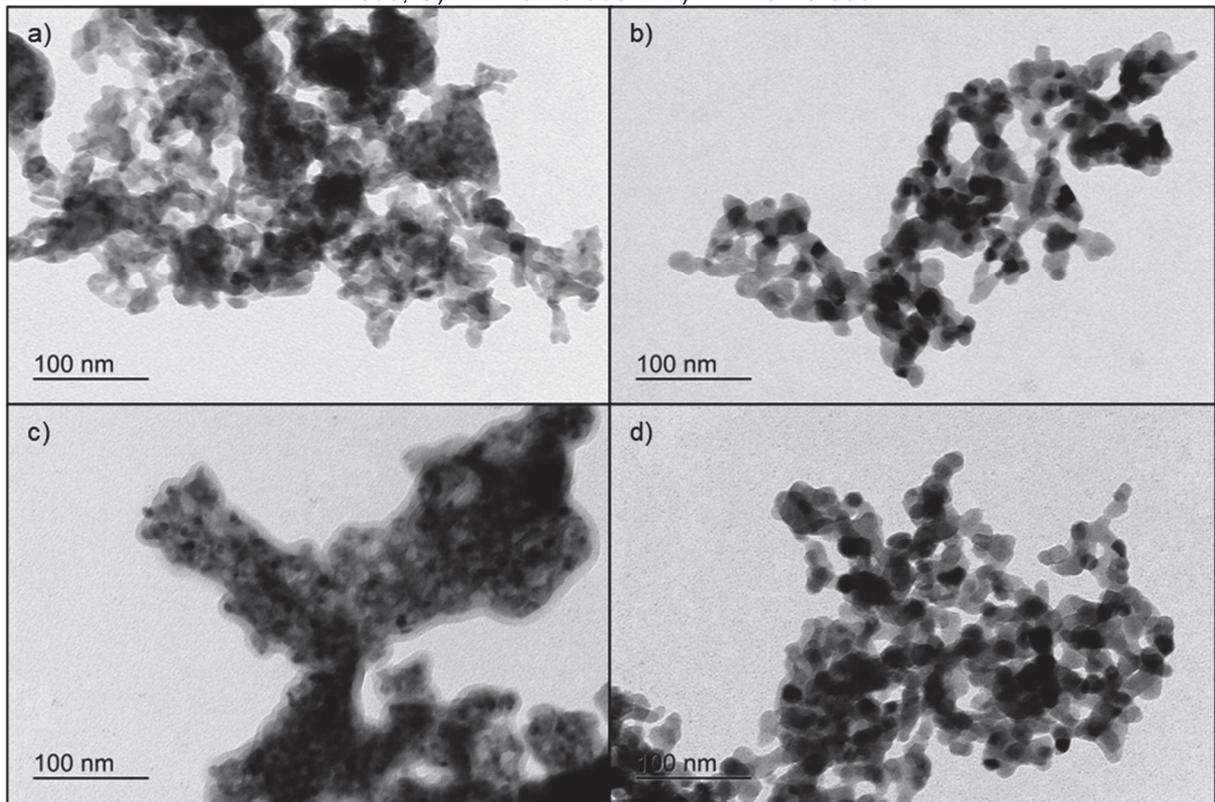


FONTE: O Autor, 2022

Foram realizadas também análises de TEM para as amostras preparadas com o agente quelante em excesso. As micrografias podem ser observadas na Figura 16. As partículas, com dimensões de cerca de 10 nm, se apresentaram num formato esferoidal, assim como o observado pelo MEV e semelhante às partículas obtidas por Hajizadeh-Ohgaz *et al.* (2014) e Brard *et al.* (2023) para nanopartículas produzidas pelo método Pechini. Os óxidos calcinados a temperaturas mais elevadas apresentaram partículas maiores e mais bem definidas, uma vez que já passaram pelo processo de cristalização. Já as partículas calcinadas com menor temperatura ainda

se encontram em processo de formação dos cristais, não tendo a sua forma tão bem definida (ALBERS *et al*, 2015). As relações de tamanho de partícula serão abordadas com maior clareza no subitem 5.2.2.

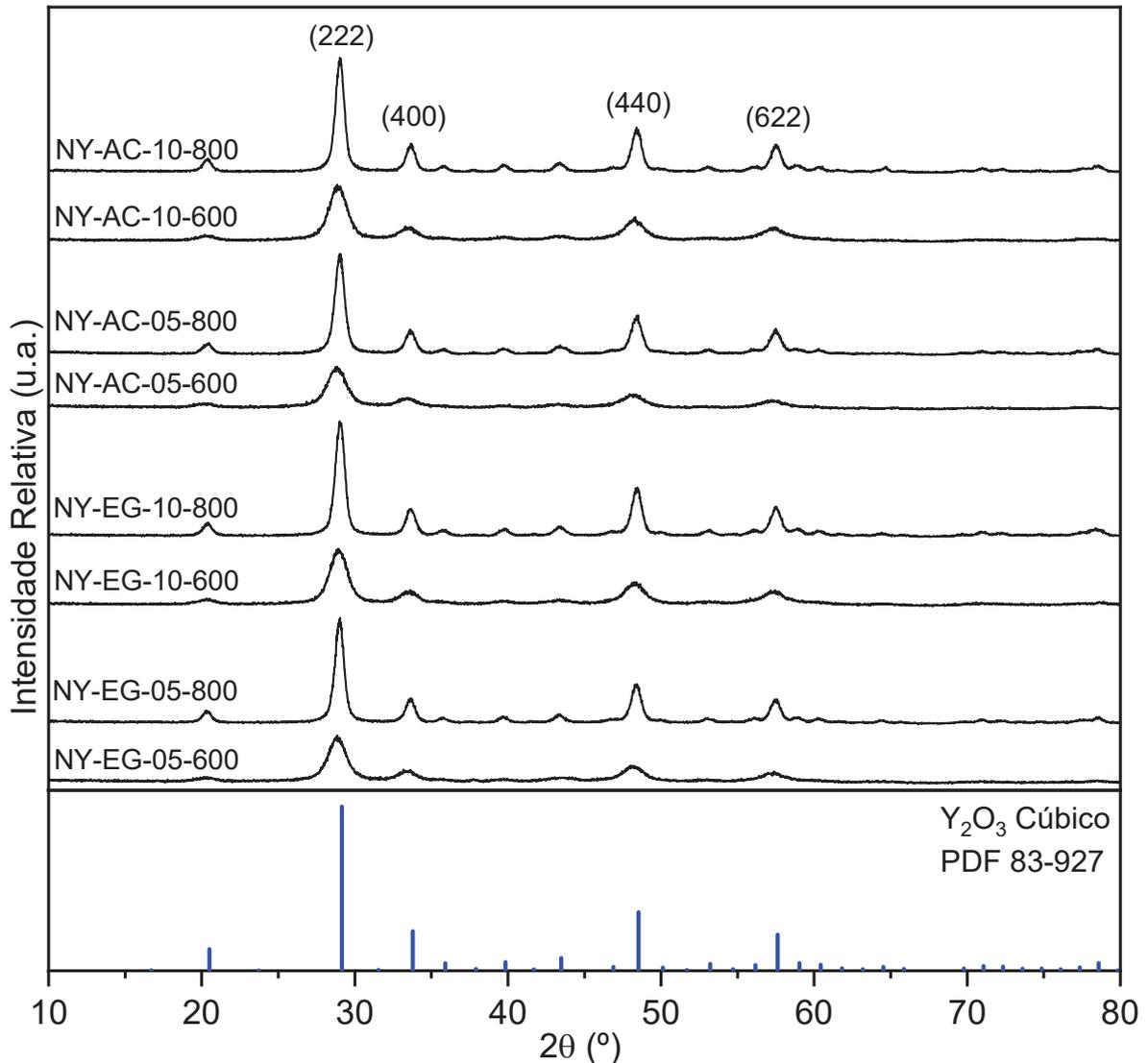
FIGURA 16 – MICROGRAFIAS DE TRANSMISSÃO COM MAGNIFICAÇÃO DE 50 KX DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-05-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800



FONTE: O Autor, 2023

A cristalinidade e a estrutura formada foram analisadas por DRX. Os difratogramas obtidos para as amostras de óxido de ítrio preparadas, assim como o padrão de difração da ítria pura, podem ser observados na Figura 17. Para todos os experimentos, os picos puderam ser correlacionados aos picos do Y_2O_3 cúbico, de acordo com o *Powder Diffraction File* (PDF) 83 - 927, pertencente ao grupo espacial Ia-3 (nº 206). O que indica mais especificamente um cristal cúbico de corpo centrado (I) com apenas dois operadores de simetria, sendo um plano de deslizamento na direção a (a) e uma rotoinversão ternária (-3). Os quatro picos de maior intensidade foram indexados aos planos de difração (222) para o pico em $29,15^\circ$, (400) para o pico em $33,78^\circ$, (440) para o pico em $48,53^\circ$ e (622) para o pico em $57,61^\circ$. Nenhuma fase adicional foi identificada, corroborando com os resultados de composição elemental do EDS.

FIGURA 17 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDAS PELO MÉTODO PECHINI E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE Y_2O_3 CÚBICO FORNECIDO PELO PDF 83-927



FONTE: O Autor, 2023

Foi possível observar uma grande diferença na cristalinidade do material com o aumento da temperatura de calcinação. As amostras calcinadas a 800 °C apresentaram picos mais intensos e melhor definidos, indicando um material mais cristalino. Já para as amostras calcinadas a 600 °C, observaram-se picos menos intensos e menos definidos, sendo característicos de materiais mais amorfos. Esse resultado corrobora com as informações obtidas pela análise termogravimétrica, onde o pico endotérmico a 762 °C foi atribuído a reação de cristalização do óxido. Já o alargamento dos picos para as amostras calcinadas em menor temperatura indicam a produção de partículas com dimensões menores (CULLITY; STOCK, 2014).

5.2.2 Tamanho de Partícula

A continuidade do trabalho foi limitada às amostras produzidas com o ácido cítrico como reagente em excesso. Uma vez que esses experimentos resultaram em pequenos aglomerados de óxido de ítrio nanométricos, sem a necessidade de tratamentos posteriores, sendo esse o objetivo do trabalho. A partir das imagens apresentadas na Figura 13 e na Figura 16, o tamanho de partícula médio foi mensurado com auxílio do software de tratamento de imagens ImageJ™, e a partir dos difratogramas apresentados na Figura 17, utilizando a Equação de Debye-Scherrer (Equação 19), foram calculados os tamanhos de cristalito. Os resultados podem ser observados na Tabela 5 e as distribuições de tamanho de partícula obtidas por MEV e TEM são apresentadas na Figura 18 e Figura 19 respectivamente.

TABELA 5 – TAMANHO DE PARTÍCULA MÉDIO, OBTIDO POR MICROGRAFIAS DE MEV E TEM, E TAMANHO DE CRISTALITO MÉDIO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO DE DEBYE-SCHERRER, PARA AS AMOSTRAS PRODUZIDAS COM ÁCIDO CÍTRICO EM EXCESSO

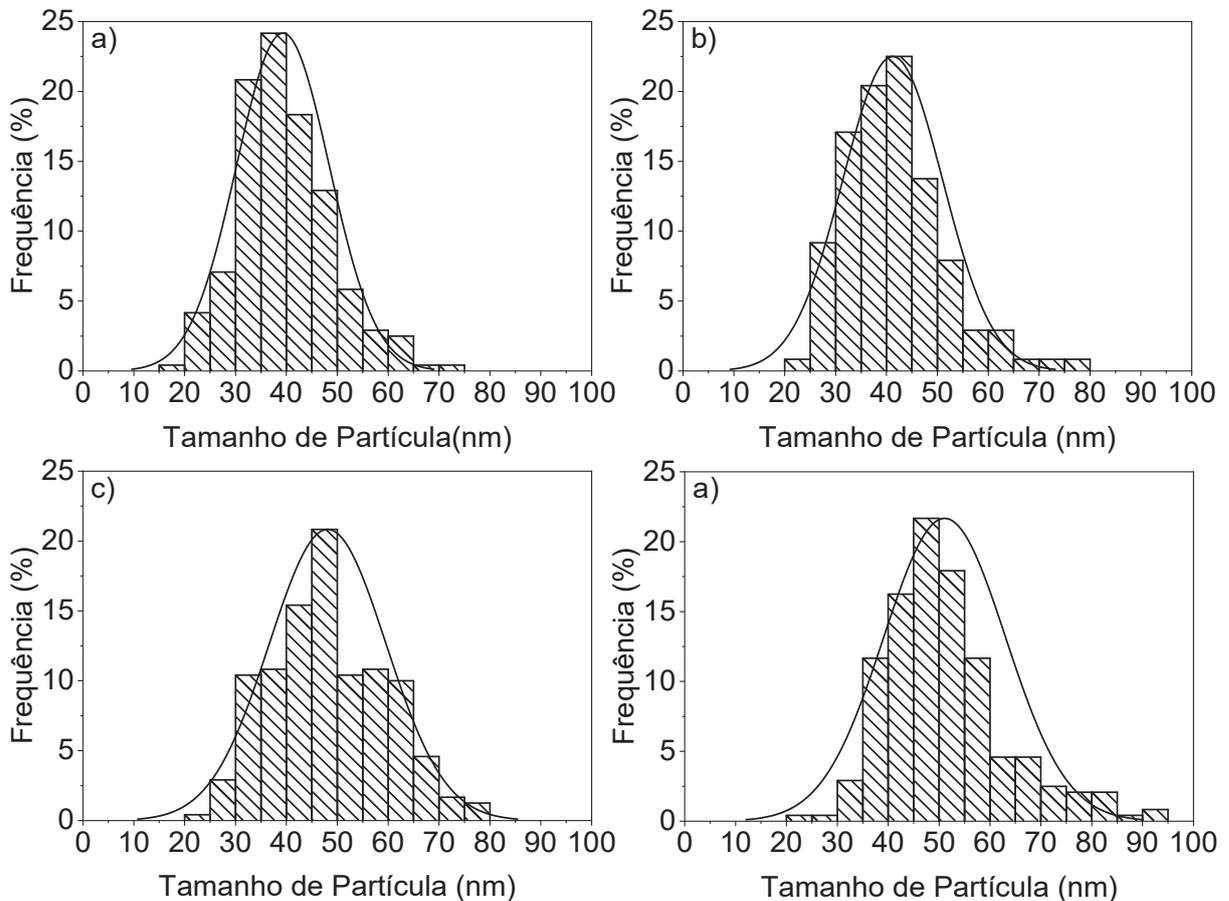
Amostra	Tamanho de Partícula Médio (MEV)	Tamanho de Partícula Médio (TEM)	Tamanho Médio de Cristalito
NY-AC-05-600	39,12 ± 0,85 nm	7,85 ± 0,25 nm	5,46 ± 0,08 nm
NY-AC-05-800	41,16 ± 0,75 nm	13,81 ± 0,40 nm	10,48 ± 0,28 nm
NY-AC-10-600	47,93 ± 0,98 nm	8,41 ± 0,23 nm	5,98 ± 0,08 nm
NY-AC-10-800	52,89 ± 1,14 nm	13,95 ± 0,36 nm	11,70 ± 0,20 nm

FONTE: O Autor, 2023

Foi possível observar uma grande diferença entre os resultados de tamanho de partícula obtidos por MEV e os resultados obtidos por TEM. Essa diferença está relacionada ao processo de preparo das amostras para análise de TEM, em que uma dispersão com baixa concentração do óxido foi preparada e levada a um banho ultrassônico por cerca de 20 min, desagregando as partículas aglomeradas, resultando em grãos, que são estruturas contendo um ou mais cristais ordenados na mesma direção. Isso também explica a semelhança dos resultados entre o tamanho de partícula obtido pelo TEM e o tamanho de cristalito obtido pelo DRX, uma vez que o cristalito representa uma única unidade de cristal formada. A pequena variação encontrada pode ser referente a presença de mais de um cristal no grão ou à característica semiquantitativa da equação de Debye-Scherrer (CULLITY; STOCK, 2014).

As partículas calcinadas a 800 °C apresentaram dimensões médias superiores às amostras calcinadas a 600 °C. Esse aumento pode ser explicado pelo aumento da cinética de crescimento dos cristais e pelo processo de amadurecimento de Ostwald, em que, ao serem expostas a elevadas temperaturas, partículas pequenas com alta razão de área superficial por volume dissolvem gradualmente e se ligam a partículas maiores, com objetivo de minimizar a energia de superfície interfacial, por difusão em estado sólido (MERSIAN; ALIZADEH, 2020; CARDENAS-FLECHAS *et al.*, 2021; LAIA *et al.*, 2023). O tamanho de partícula também foi afetado pelos parâmetros Y^{3+} :AC e temperatura de calcinação. A aumento da concentração de cátion metálico no sistema resulta em uma menor proporção de agente quelante para reagir com o precursor metálico, fazendo com as cadeias poliméricas sejam menores e menos ramificadas, aproximando os cátions metálicos e assim facilitando a formação de aglomerados (Ghorbani *et al.*, 2017).

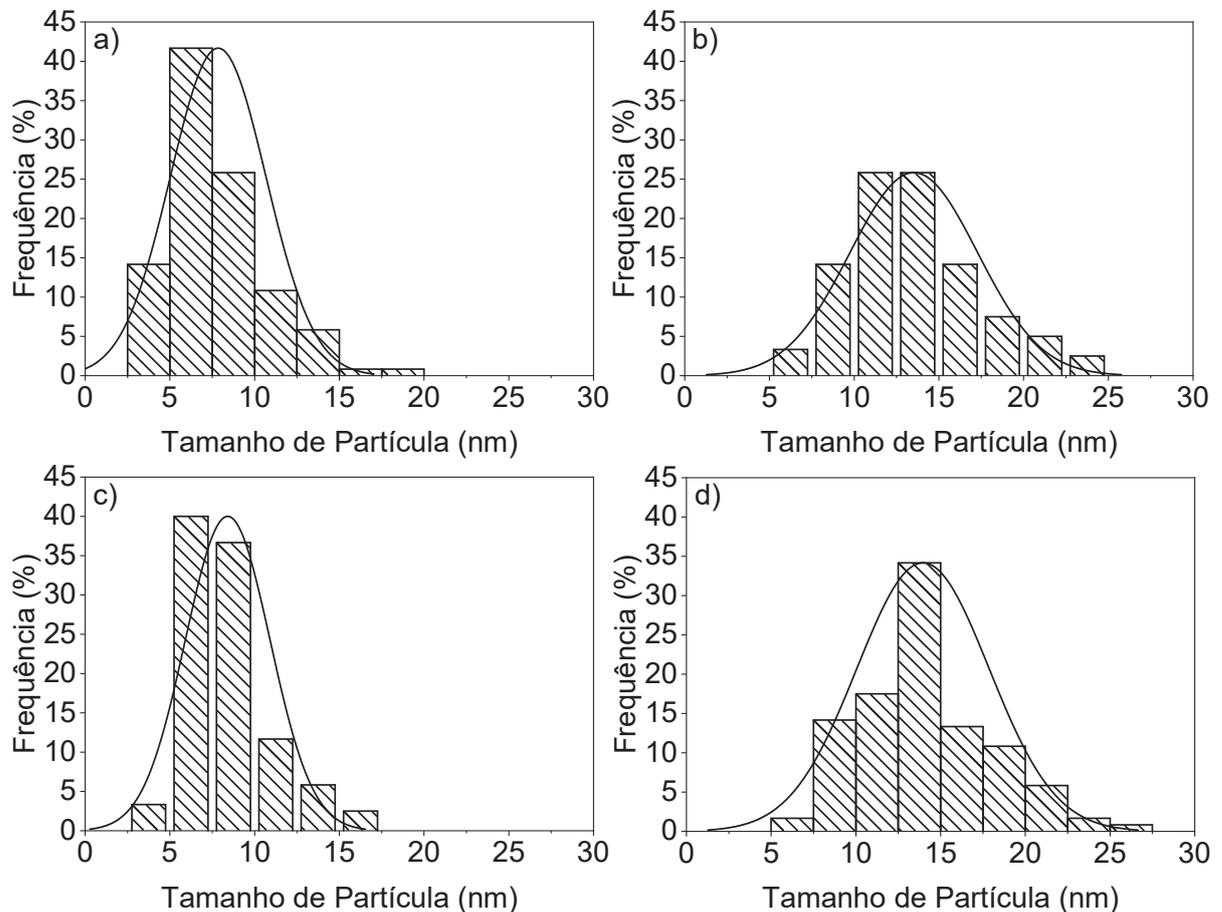
FIGURA 18 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA OBTIDO POR MEV PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-0,5-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800



FONTE: O Autor, 2023

Para as distribuições de tamanho de partícula obtidas com MEV, todos os experimentos seguem uma distribuição normal. Para as partículas com menor proporção Y^{3+} :AC foi observada uma gaussiana mais intensa, porém com uma banda mais estreita. Em contrapartida, para as amostras preparadas com uma maior concentração de cátion metálico, as partículas foram mais amplamente distribuídas, resultando em uma gaussiana menos intensa, porém com uma banda mais larga. Já para as distribuições de tamanho de partícula obtidas com TEM, novamente os experimentos seguem uma distribuição normal. Para as partículas calcinadas a 600 °C foi observada uma gaussiana mais intensa, porém com uma banda mais estreita e para as amostras calcinadas a 800 °C, as partículas foram mais amplamente distribuídas, resultando em uma gaussiana menos intensa, porém com uma banda mais larga. Um comportamento semelhante foi observado por Ghorbani *et al.* (2017) para a produção de um composto $MgO-Y_2O_3$ pelo método Pechini com rota reacional similares.

FIGURA 19 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA OBTIDO POR TEM PARA OS EXPERIMENTOS: A) NY-AC-05-600, B) NY-AC-0,5-800, C) NY-AC-10-600 E D) NY-AC-10-800



FONTE: O Autor, 2023

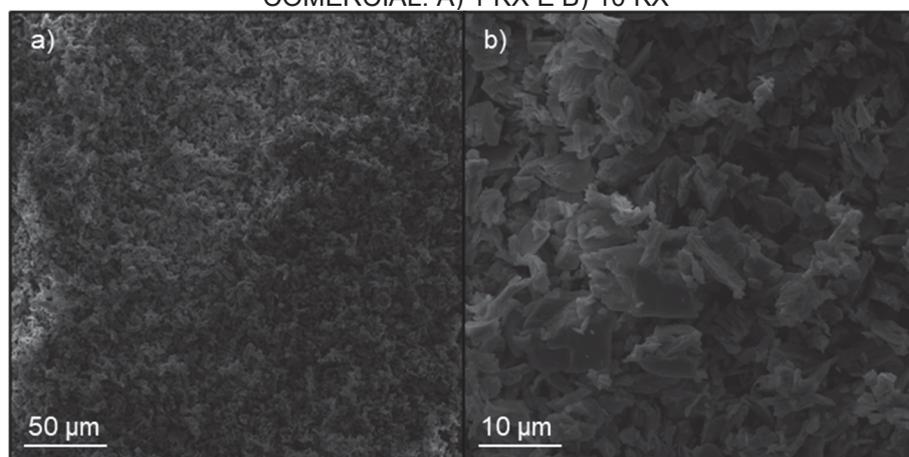
A partir desses resultados, foi possível perceber uma diferença no principal parâmetro que influencia as dimensões das partículas obtidas por MEV e TEM. Para os resultados de MEV a proporção de Y^{3+} :AC teve maior influência, enquanto para os resultados de TEM, a temperatura foi o fator principal. Esse comportamento é resultado da aglomeração das partículas. No caso das partículas que não passaram pelo banho ultrassônico, há a tendência de aglomeração com o aumento da concentração de ítrio no sistema. Já para as partículas que passaram pela desaglomeração no banho ultrassônico, esse fator não afeta a sua dimensão. Sendo o aumento do tamanho de partícula influenciado pelo aumento da temperatura, devido ao aumento da cinética de crescimento dos cristais (HAJIZADEH-OHGAZ *et al.*, 2016; GHORBANI *et al.*, 2017)

5.2.3 Óxido de ítrio comercial

As partículas de óxido de ítrio comercial que foram utilizadas para comparação com as nanopartículas produzidas pelo método Pechini foram caracterizadas morfológica e estruturalmente por MEV e DRX.

As micrografias apresentadas na Figura 20 foram utilizadas para verificar a morfologia e o tamanho das partículas. Foram observadas estruturas em formas de placas com dimensões médias de $1,73 \pm 0,14 \mu\text{m}$, sendo cerca de duas ordens de grandeza superiores às nanopartículas produzidas pelo método Pechini. Possuindo uma área superficial específica mais elevada.

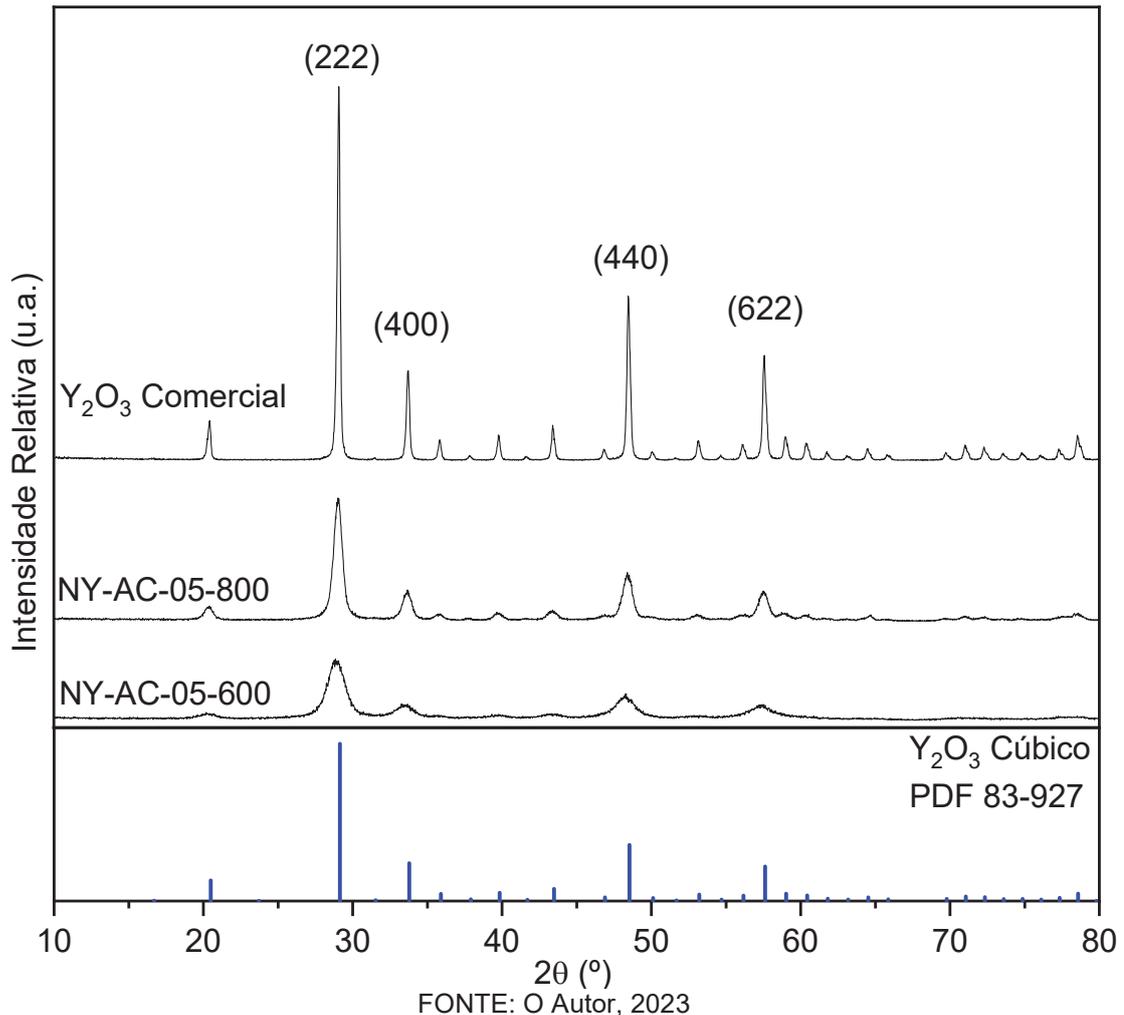
FIGURA 20 – MIOCROGRAFIA DE VARREDURA (SE) DA AMOSTRA DE ÓXIDO DE ÍTRIO COMERCIAL: A) 1 KX E B) 10 KX



FONTE: O Autor, 2022

A cristalinidade e a fase do óxido de ítrio comercial foram avaliados pelos difratogramas retratados na Figura 21. Os difratogramas das amostras NY-AC-0,5-600 e NY-AC-0,5-800 foram representados novamente para melhor visualizar as diferenças com as nanopartículas produzidas.

FIGURA 21 – DIFRATOGRAMAS PARA AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS DE Y_2O_3 PRODUZIDAS PELO MÉTODO PECHINI, Y_2O_3 COMERCIAL E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE Y_2O_3 FORNECIDO PELO PDF 83-927



A mesma fase referente ao Y_2O_3 cúbico foi relacionada aos picos avaliados. Observaram-se picos com alta intensidade e bem definidos, indicando uma amostra altamente cristalina. Os picos também se apresentaram mais estreitos em relação aos obtidos pelo método Pechini, indicando um cristalito maior. O tamanho de cristalito para a amostra também foi calculado e apresentou dimensões de $34,75 \pm 0,52 \mu\text{m}$, comprovando o aumento em relação às nanopartículas verificado pela redução da largura das bandas.

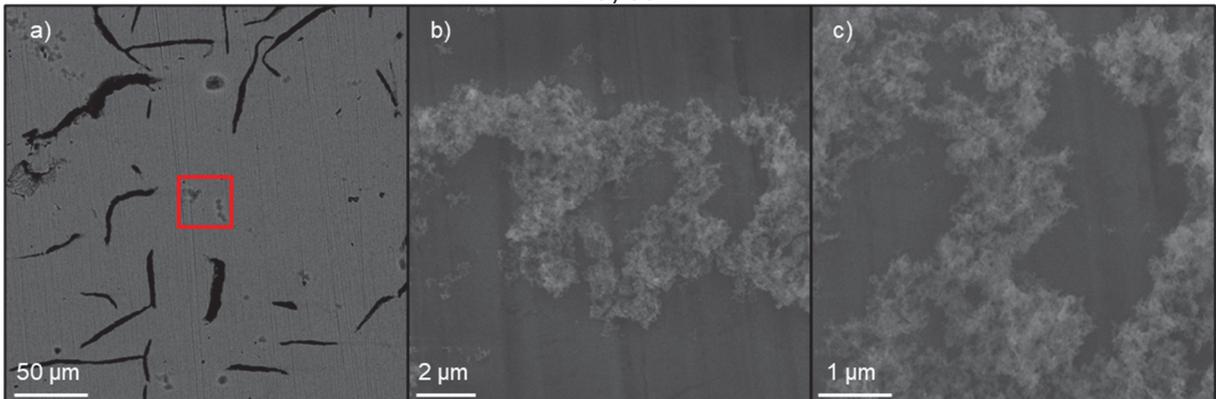
5.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Para os ensaios de oxidação, as amostras de óxido de ítrio produzidas utilizando ácido cítrico em excesso foram pulverizadas por meio de uma suspensão de etanol na superfície de peças de ferro fundido cinzento GG25.

5.3.1 Aplicação do óxido de ítrio

Para verificar se a aplicação do óxido de ítrio foi eficaz, uma amostra de uma peça de ferro fundido GG25, pulverizada com Y_2O_3 , foi caracterizada por MEV, EDS e DRX. As micrografias do material metálico revestido são retratadas na Figura 22.

FIGURA 22 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (BSE) DE UMA PEÇA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDA COM NANOPARTÍCULAS DE Y_2O_3 E MAGNIFICAÇÃO DE: A) 1 KX, B) 20 KX E C) 50KX

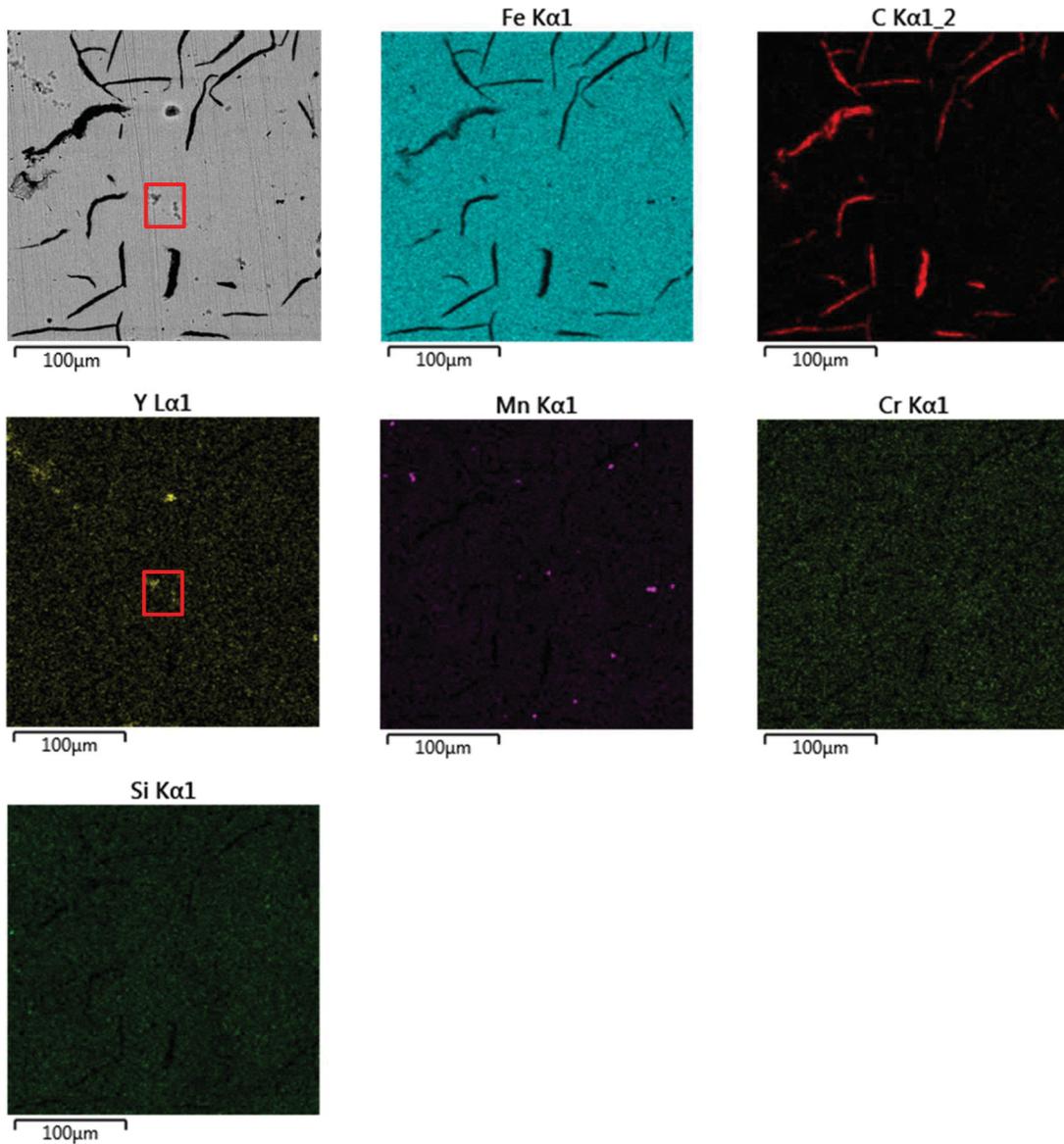


FONTE: O Autor, 2023

Na imagem com menor magnificação, é possível visualizar a superfície do substrato metálico com algumas marcas de lixa, com a grafita lamelar característica do ferro fundido cinzento em uma coloração preta distribuída pela superfície metálica (OCHOA *et al.*, 2022; WOODWARD; TOUMPIS; GALLOWAY, 2022). Também foi possível visualizar aglomerados de outro elemento, que para melhor visualização, foram analisados com uma maior magnificação, fazendo a varredura da região destacada em vermelho na Figura 22 (a). Nas imagens com maiores magnificações, partículas esferoidais semelhantes ao óxido de ítrio produzido, concentradas em uma região, foram observadas. Para verificar a composição e distribuição elementar da superfície, um mapeamento de EDS foi realizado para a área da Figura 22 (a), sendo

os mapas apresentados na Figura 23, com porcentagens mássicas de acordo com a Tabela 6.

FIGURA 23 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO



FONTE: O Autor, 2023

Foi verificada a presença dos elementos Fe, C, Y, Si, Mn e Cr pela análise. Nos mapas referentes ao ferro e ao carbono, foi possível verificar claramente o delineamento das regiões com a grafita apresentando maiores concentrações carbono e menores concentrações de ferro. A concentração elevada de carbono para os teores esperados para o ferro fundido cinzento pode estar relacionada a região escolhida para realização da varredura, possivelmente uma região com uma alta concentração

de lamelas de grafita. O ítrio foi homogeneamente distribuído por toda a superfície analisada, com algumas regiões de aglomerados do elemento, como a região destacada, equivalente à região destacada na Figura 22 (a). Esse resultado sugere que as nanopartículas observadas nas Figura 22 (b) e (c) são de Y_2O_3 e que o método de aplicação do óxido de ítrio no ferro fundido cinzento foi eficaz.

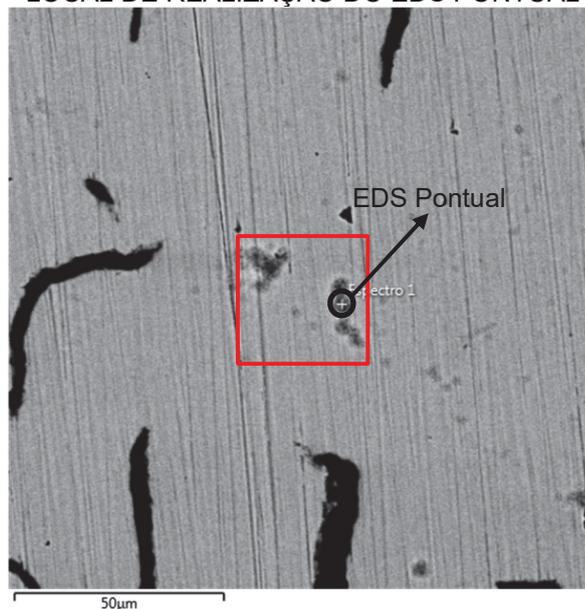
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO

Elemento	Fe	C	Y	Si	Mn	Cr
% Mássica	83,5	14,0	0,1	1,3	0,9	0,2

FONTE: O Autor, 2023

Devido à baixa concentração do ítrio (0,1%) e à dificuldade do equipamento em detectar o elemento, que exige maiores quantidades de energia para a detecção, para confirmar a sua presença, foi realizado EDS pontual em um dos agregados presentes na área demarcada em vermelho. O ponto específico da análise pode ser visualizado na micrografia apresentada na Figura 24 e a composição elementar do ponto pode ser verificada na Tabela 7.

FIGURA 24 – MICROGRAFIA DE VARREDA (BSE) COM MAGNIFICAÇÃO DE 2 KX INDICANDO O LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EDS PONTUAL



FONTE: O Autor, 2023

Com o EDS pontual foi possível verificar a presença do ítrio com uma concentração de 12,2%, confirmando a presença do Y_2O_3 na superfície do substrato

metálico e a eficiência do método de aplicação. Outros elementos detectados são elementos de liga do ferro fundido cinzento. Os elementos estavam homogeneamente distribuídos pela superfície do metal, tendo o manganês apresentado algumas regiões de acúmulo do elemento similarmente ao ítrio.

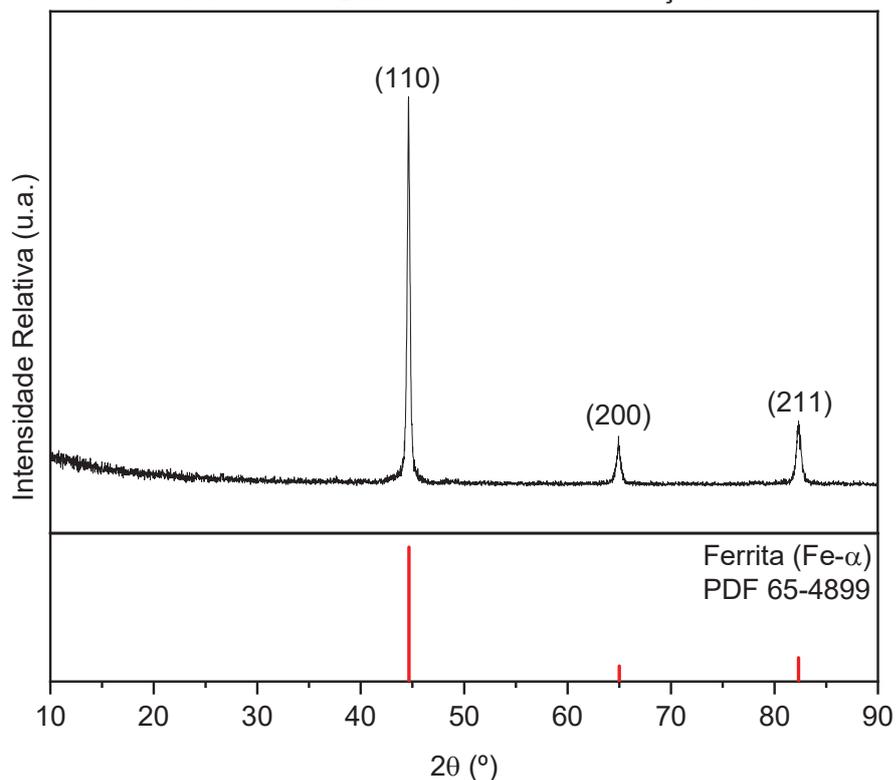
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EDS PONTUAL

Elemento	Fe	C	Y	O	Si	Mn
% Mássica	70,5	8,3	12,2	6,8	1,2	0,6

FONTE: O Autor, 2023

Em seguida foi realizado um DRX do material revestido, para verificar as fases presentes na amostra. O difratograma pode ser visualizado no Figura 26. Os picos obtidos se mostraram intensos e estreitos, indicando um material altamente cristalino. Os mesmos foram correlacionados aos picos da fase ferrita ($\text{Fe-}\alpha$), sendo a fase que compõe o substrato de ferro fundido cinzento, de acordo com o PDF 65 - 4899. Os picos formados foram indexados aos planos de difração (110) para o pico em $44,66^\circ$, (200), para o pico em $65,01^\circ$, e (211), para o pico em $82,32^\circ$ (TANG *et al*, 2022).

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMA DA PEÇA DE FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDA COM NANOPARTÍCULAS DE Y_2O_3 E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO $\text{Fe-}\alpha$



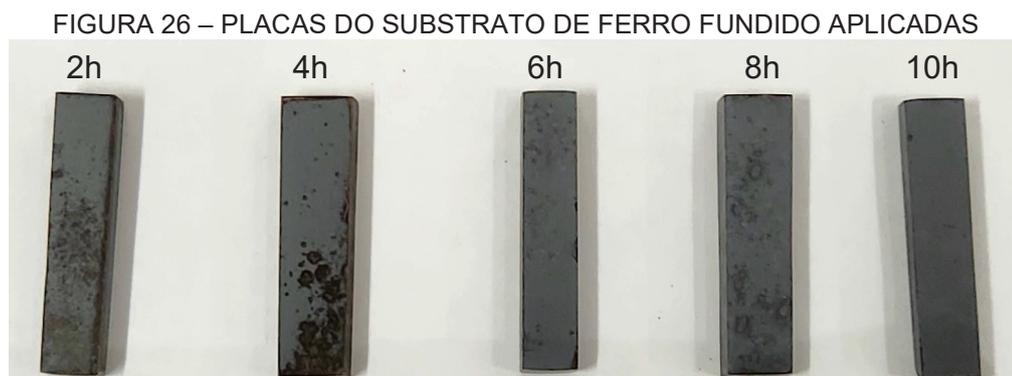
FONTE: O Autor, 2023

Os picos da fase referente ao Y_2O_3 , que apareceu nas micrografias da Figura 17., não foram observados. Isso pode ser explicado pela radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) utilizada para realização do DRX, que ao interagir com átomos de ferro gera fluorescência de raios X na forma de radiação $FeK\alpha$ ($\lambda = 1,9374 \text{ \AA}$), podendo mascarar picos menos intensos no difratograma (MOS *et al.*, 2018).

5.3.2 Teste de Ganho de Massa

As placas de ferro fundido cinzento com aplicação de nanopartículas de Y_2O_3 foram expostas a alta temperatura ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) por um período de 10 horas e medidas de variação de massa foram registradas a cada 2 horas de exposição. As amostras pós oxidação são retratadas na Figura 26.

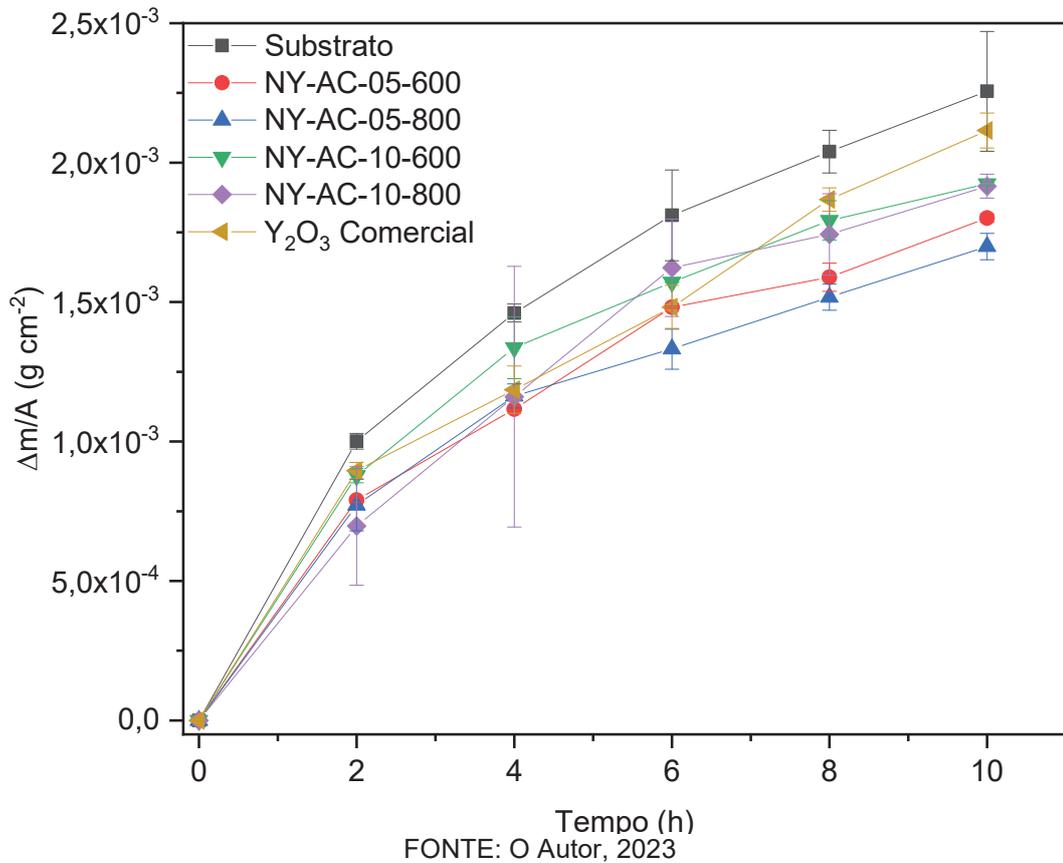
As placas oxidadas apresentaram uma coloração acinzentada, sendo possível observar pontos com depósitos de produtos de corrosão nas amostras com menor tempo de exposição a altas temperaturas. Com o passar do tempo, há o crescimento da película de óxido, normalmente na interface óxido/gás, devido a característica de difusão preferencial catiônica em materiais ferrosos, fazendo com que, após a exposição de 10 horas à altas temperaturas, quase não sejam visíveis os depósitos de produtos de oxidação. (YOUNG, 2008).



FONTE: O Autor, 2010

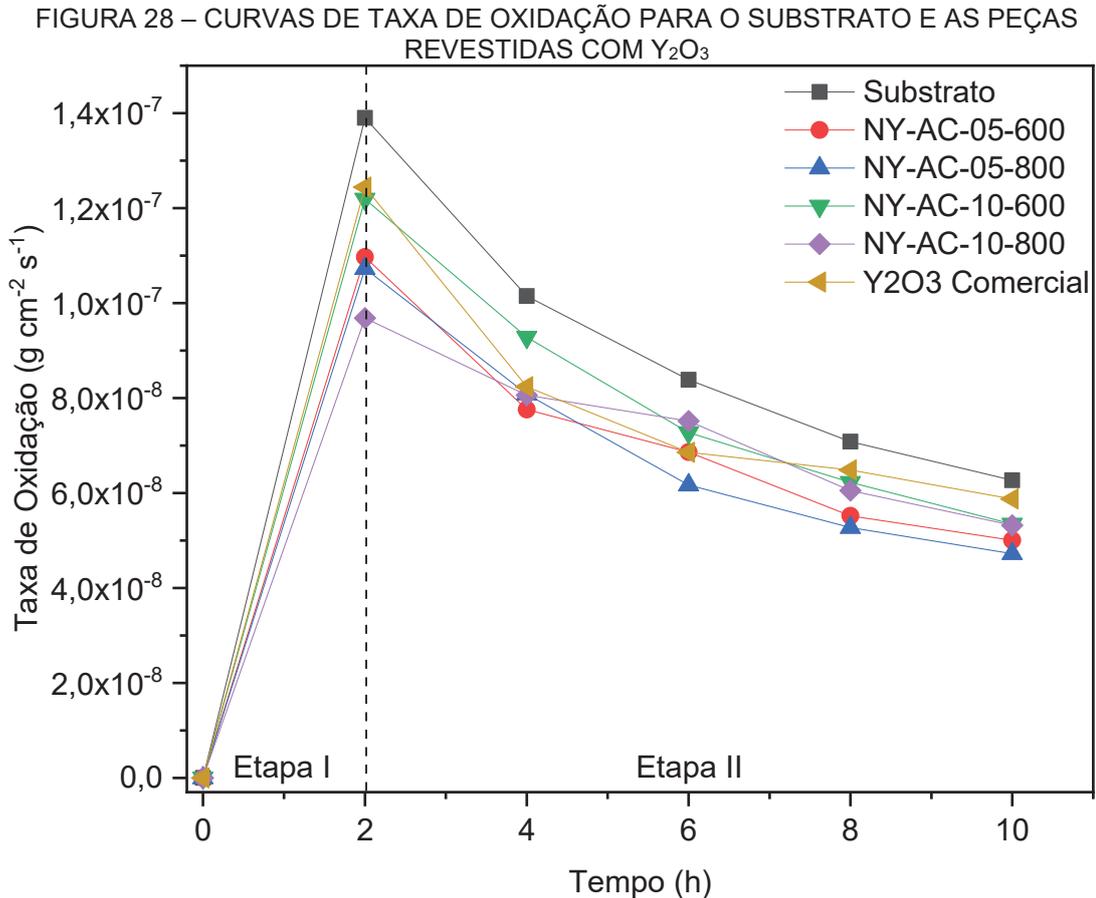
Os resultados do ganho de massa isotérmico, para as amostras revestidas e para o substrato, com o passar do tempo são apresentadas na Figura 27.

FIGURA 27 – CURVAS DE GANHO DE MASSA ISOTÉRMICO PARA O SUBSTRATO E AS PEÇAS REVESTIDAS COM Y_2O_3



As curvas das amostras com a aplicação de nanopartículas de Y_2O_3 apresentaram um deslocamento para regiões de menores valores de ganho de massa quando comparadas ao substrato puro. Esse comportamento demonstrou que houve uma redução na velocidade de oxidação do material pela aplicação da fíria nanoestruturada, sendo a maior proteção fornecida para as nanopartículas preparadas utilizando uma menor proporção de cátion metálico no sistema, condição que resultou em dimensões menores para as partículas produzidas. Houve cruzamento entre as barras de erro em alguns pontos de menores tempos de oxidação, principalmente em 4 horas, sugerindo uma etapa mais instável do processo. Já para o tempo de 10 horas, onde o processo tende a estabilização e o erro foi reduzido consideravelmente, podendo ser relacionado a uma película de óxido mais homogênea e estável. O grande erro verificado com 10 horas de oxidação para o substrato metálico sugere a formação de uma camada mais instável, quando comparado às amostras revestidas. O valor, em 10 horas, do Y_2O_3 comercial se encontrou dentro dessa barra de erro, podendo indicar que não houve diferença significativa no ganho de massa entre essas condições.

Foi possível observar também, para todas as condições, uma redução na taxa de oxidação com o passar do tempo, característica da lei parabólica da oxidação. As taxas de oxidação com o passar do tempo foram calculadas pela Equação 18, e as curvas retratadas na Figura 28 (WANG *et al.*, 2020).



FONTE: O Autor, 2023

Para todas as condições, a variação das taxas de oxidação apresentou comportamento semelhante. Nas primeiras duas horas, etapa I, a taxa de oxidação aumentou rapidamente, num estágio chamado de oxidação rápida. Na etapa II, chamada de estágio transitório, a taxa de oxidação reduziu gradualmente com o passar do tempo, como resultado do aumento da espessura da película de óxido, que dificulta a difusão iônica no sistema, tendendo a uma estabilização. Se a exposição à alta temperatura continuasse, o sistema entraria numa terceira etapa, chamada de estágio de equilíbrio, onde a estabilidade é alcançada, com pequenas variações na massa controladas somente por difusão (GUO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2020). A amostra NY-AC-10-800 apresentou um primeiro estágio de

oxidação rápido reduzido quando compara às outras amostras, o que pode ser relacionado à grande barra de erro encontrada na curva de ganho de massa para o experimento, uma vez que seria esperado um valor superior aos dos experimentos NY-AC-05-600 E NY-AC-05-800.

Para identificar a lei cinética que descreve a oxidação das amostras, foram plotadas curvas de variação de massa por unidade de área versus tempo, que foram ajustadas à Equação 16, referente à uma cinética linear de oxidação, e curvas do quadrado da variação de massa por unidade de área versus tempo, que foram ajustadas à Equação 17, referente à uma cinética parabólica de oxidação. As curvas com os resultados de ganho de massa e o ajuste linear, fixando a origem em (0,0), tanto para a lei linear, quanto para a lei parabólica da oxidação, são apresentadas na Figura 29.

FIGURA 29 – CURVAS DE GANHO DE MASSA E AJUSTE LINEAR PARA AS PEÇAS OXIDADAS: A) E B) SUBSTRATO, C) E D) NY-AC-05-600, E) E F) NY-AC-05-800, G) E H) NY-AC-10-600, I) E J) NY-AC-10-800), E K) E L) Y_2O_3 COMERCIAL (CONTINUA)

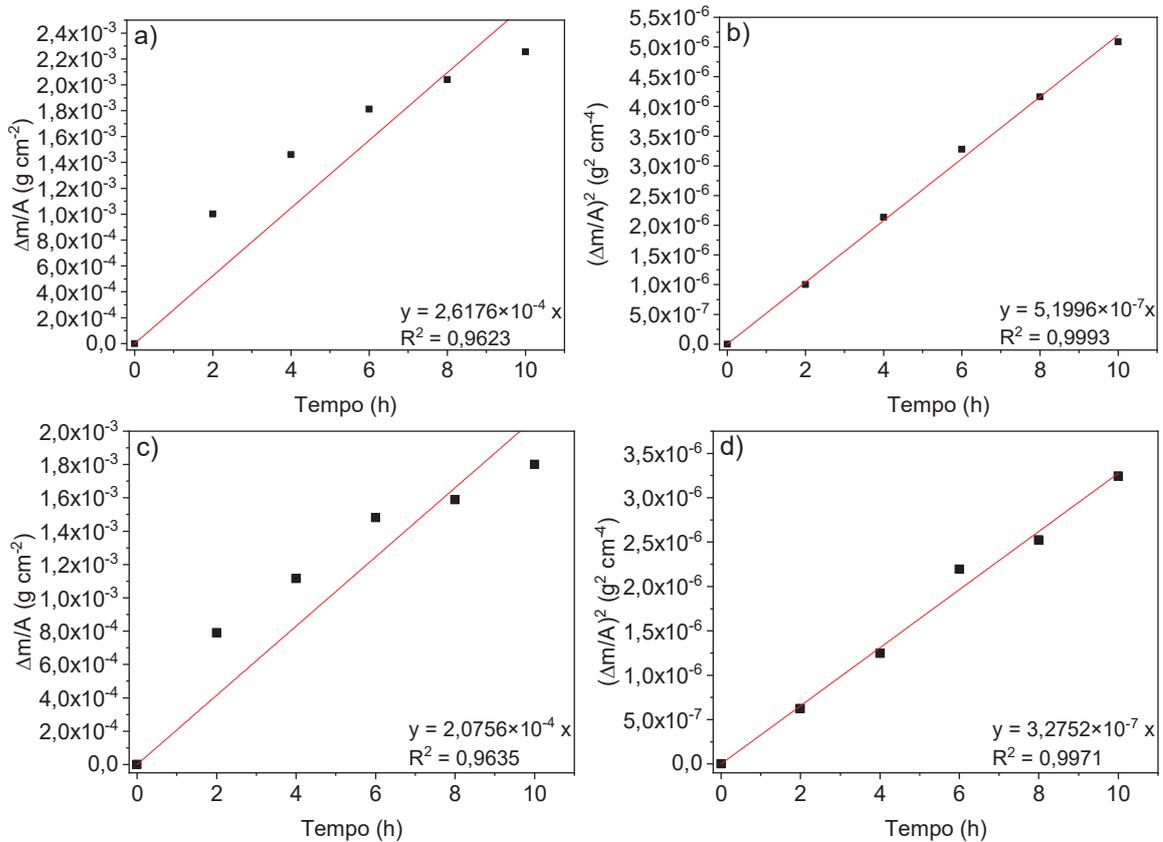
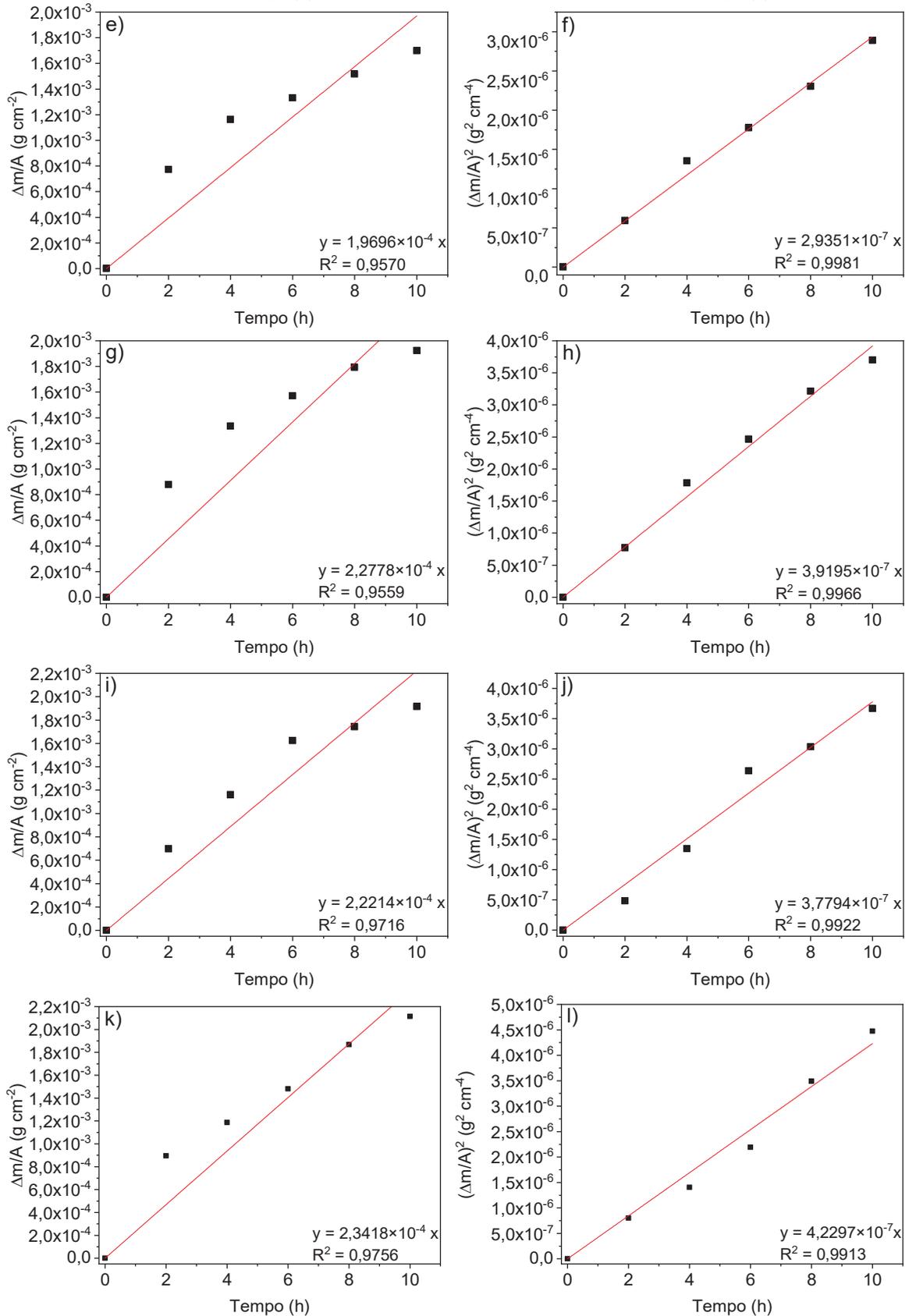


FIGURA 29 – CURVAS DE GANHO DE MASSA E AJUSTE LINEAR PARA AS PEÇAS OXIDADAS: A) E B) SUBSTRATO, C) E D) NY-AC-05-600, E) E F) NY-AC-05-800, G) E H) NY-AC-10-600, I) E J) NY-AC-10-800), E K) E L) Y₂O₃ COMERCIAL (CONTINUAÇÃO)



FONTES: O Autor, 2023

TABELA 8 – VALORES CALCULADOS DE CONSTANTE CINÉTICA DE OXIDAÇÃO PARABÓLICA PARA AS PEÇAS DE FERRO FUNDIDO REVESTIDAS COM AS AMOSTRAS DE Y_2O_3

Amostra	k_p ($g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)
Substrato	$7,22 \times 10^{-11} \pm 9,76 \times 10^{-12}$
NY-AC-05-600	$4,55 \times 10^{-11} \pm 1,20 \times 10^{-12}$
NY-AC-05-800	$4,08 \times 10^{-11} \pm 2,90 \times 10^{-12}$
NY-AC-10-600	$5,44 \times 10^{-11} \pm 1,92 \times 10^{-12}$
NY-AC-10-800	$5,25 \times 10^{-11} \pm 8,87 \times 10^{-12}$
Y_2O_3 Comercial	$5,87 \times 10^{-11} \pm 5,78 \times 10^{-12}$

FONTE: O Autor, 2023

Verificou-se que, para todas as amostras, o valor de R^2 (coeficiente de determinação) para o das curvas do quadrado do ganho de massa por unidade de área versus tempo foi maior, confirmando que o substrato e as amostras revestidas seguem a lei parabólica da oxidação. Com os ajustes definidos e os dados de inclinação da reta obtidos, foi então calculada a constante cinética de oxidação (k_p) para os experimentos, a partir da Equação 17. Os resultados calculados são informados na Tabela 8.

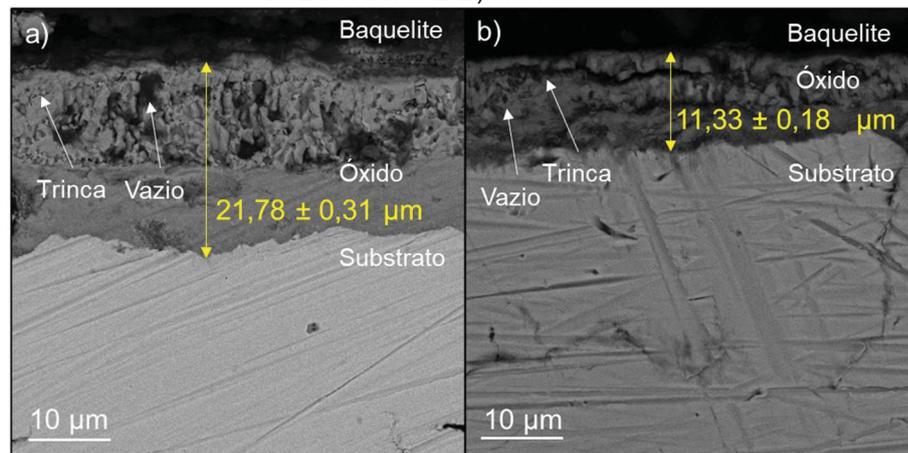
Em todas as condições, houve a redução da constante cinética da lei de oxidação parabólica. Sendo essa redução de 37%, 43%, 25%, 27% e 19% para as amostras NY-AC-05-600, NY-AC-05-800, NY -AC-10-600 e NY-AC-10-800 e Y_2O_3 comercial respectivamente. Porém, devido a característica quadrática da constante cinética da lei parabólica da oxidação, essas porcentagens não representam a mesma redução percentual nos valores do ganho de massa. Essa redução nos valores de k_p confirma que a aplicação das nanopartículas de Y_2O_3 promoveu a proteção do ferro fundido cinzento contra a oxidação em alta temperatura.

Observou-se também, que para as amostras revestida, essa proteção foi mais significativa com uma menor proporção de Y^{3+} :AC. Como discutido no subitem 5.2.2, esse parâmetro afeta a grau de aglomeração das partículas, tendo sido o fator que mais influenciou o tamanho das nanopartículas produzidas. Para o óxido de ítrio comercial, houve também uma redução da constante cinética, sendo obtido um valor intermediário entre o substrato e as nanopartículas. Confirmando que, para menores tamanhos de partícula, amostras NY-AC-0,5-600 e NY-AC-0,5-800, houve um aumento na proteção fornecida, que pode ser explicado pelo aumento da reatividade do material com a redução do tamanho de partícula, devido ao aumento da área superficial específica.

5.3.3 Caracterização da película de óxido

Para melhor entender o mecanismo envolvido na proteção contra a oxidação fornecida pelo ítrio ao ferro fundido cinzento, a película de óxido formada foi caracterizada por MEV, EDS e DRX. Para obtenção da espessura da película de óxido, a Figura 30 retrata a seção transversal, após 10 h de exposição à alta temperatura, do substrato de ferro fundido e do experimento que apresentou o melhor resultado de proteção contra a oxidação (peça de ferro fundido revestida com a amostra de óxido NY-AC-0,5-800).

FIGURA 30 – MICROGRAFIAS DE VARREDURA (SE) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS PEÇAS OXIDADAS POR 10 HORAS COM MAGNIFICAÇÃO DE 5 KX PARA AS AMOSTRAS: A) SUBSTRATO E B) NY-AC-05-800



FONTE: O Autor, 2023

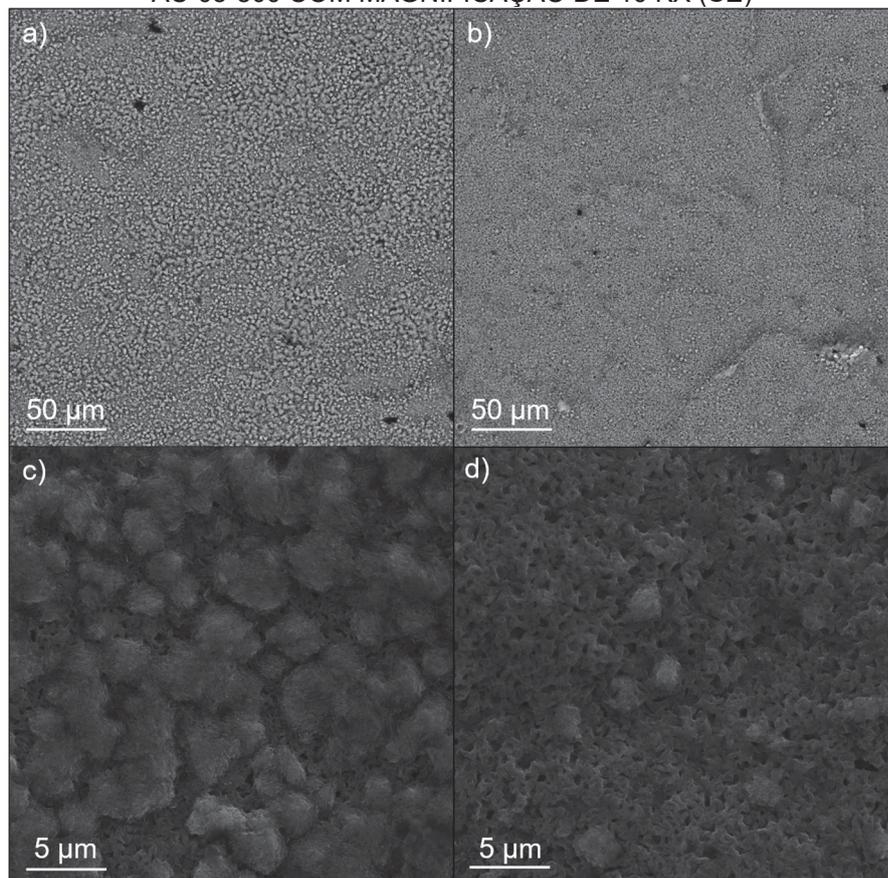
Foram obtidas películas com espessuras de aproximadamente $21,78 \pm 0,31 \mu\text{m}$ e $11,33 \pm 0,18 \mu\text{m}$ para o material sem e com a aplicação de ítrio respectivamente. Houve uma redução substancial da espessura da película de óxido para a mostra revestida, sendo resultante da redução da constante cinética e da taxa de oxidação do material pela inversão da cinética de crescimento da película de óxido, reduzindo assim a camada formada. A adição das nanopartículas também influenciou a morfologia da película de óxido formada. Para o substrato metálico, uma película mais quebradiça, com trincas e regiões de vazios foi observada, indicando uma película mais solta, com pouca aderência. Já a película do material revestido com ítrio, se apresentou mais homogênea com menos vazios e trincas, indicando um óxido mais denso e aderente. Essa melhora na integridade da película pode ser resultante da redução da formação de vazios pela supressão da coalescência de vacâncias formadas pela difusão do cátion do metal base em direção à interface óxido/gás e da

acomodação de tensões compressivas do crescimento do óxido pela interação do ftrio com os contornos de grão (KOFSTAD, 1981; GHOSH; MUKHERJEE; DAS, 2014; ZHANG *et al.*, 2020).

A superfície das peças oxidadas também foi analisada. As micrografias do substrato e amostra revestida são apresentadas na Figura 31.

Observou-se uma diferença na morfologia causada por efeito da aplicação do óxido. Em ambos os casos, com a menor magnificação, verificou-se a formação de estruturas nodulares por toda a superfície apresentada, porém, para o substrato oxidado observaram-se nódulos em maior quantidade e com dimensões maiores, formando uma estrutura mais heterogênea. Em contrapartida, a peça revestida oxidada apresentou nódulos menores e em menor quantidade formando uma estrutura menos heterogênea. Esse comportamento está relacionado com a redução na velocidade do crescimento da película, devido à inversão no mecanismo principal de crescimento do óxido.

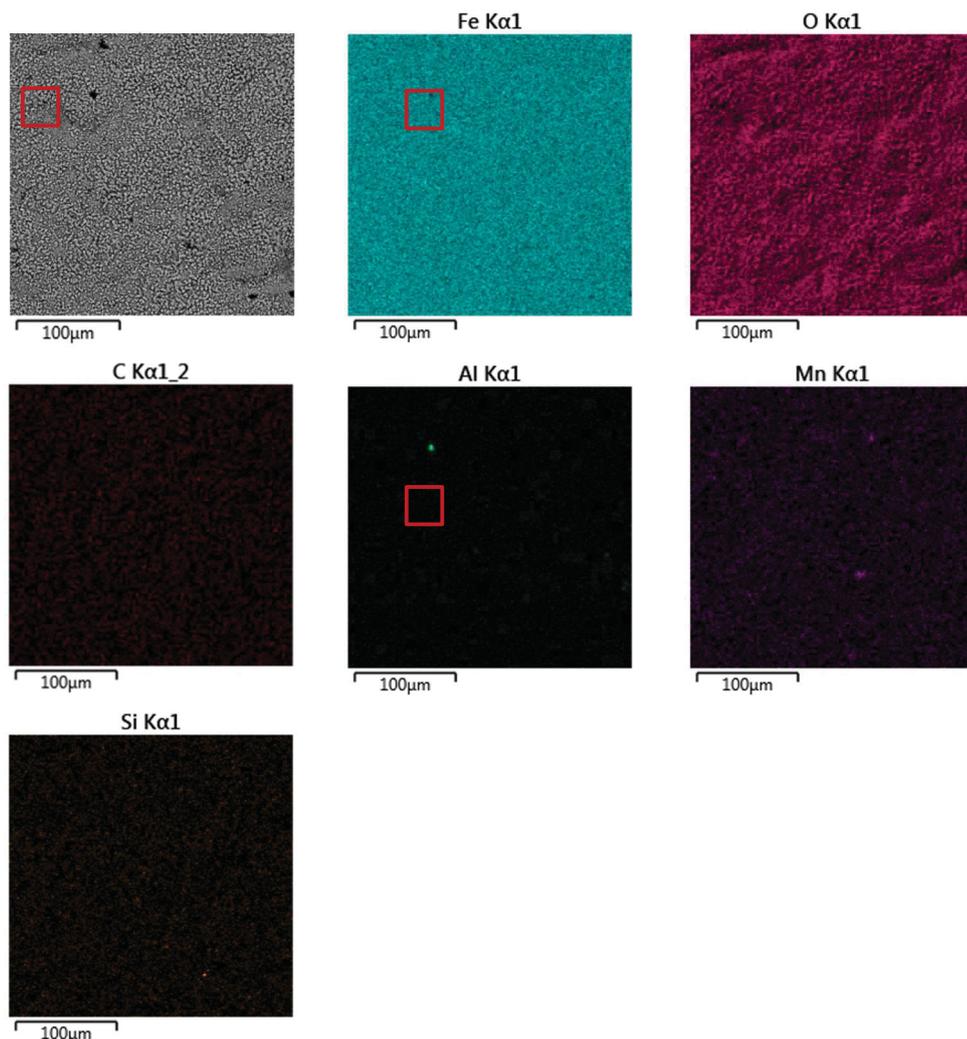
FIGURA 31 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS OXIDADAS POR 10 HORAS PARA AS AMOSTRAS: A) SUBSTRATO COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), B) NY-AC-05-800 COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), C) SUBSTRATO COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE) E D) NY-AC-05-800 COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE)



FONTE: O Autor, 2023

Essa diferença foi melhor observada com as micrografias em maior magnificação, onde se percebeu a mesma camada porosa ao fundo, para ambas as amostras, com a formação dos nódulos acima. Os nódulos se apresentaram maiores e mais abundantes na amostra do substrato oxidado, cobrindo quase na totalidade a área de varredura, enquanto para a amostra com aplicação de óxido de ítrio, os nódulos foram menores e menos frequentes. A presença da camada porosa, não é ideal para películas protetoras, porém os ensaios de ganho de massa e a espessura da película de óxido demonstraram o efeito positivo da aplicação das nanopartículas de Y_2O_3 . O que indica que outros mecanismos podem estar agindo no sistema. Para investigar esses mecanismos, mapas de distribuição elemental de EDS foram realizados e são apresentados na Figura 32 e na Figura 33 para o substrato oxidado e para peça revestida oxidada respectivamente.

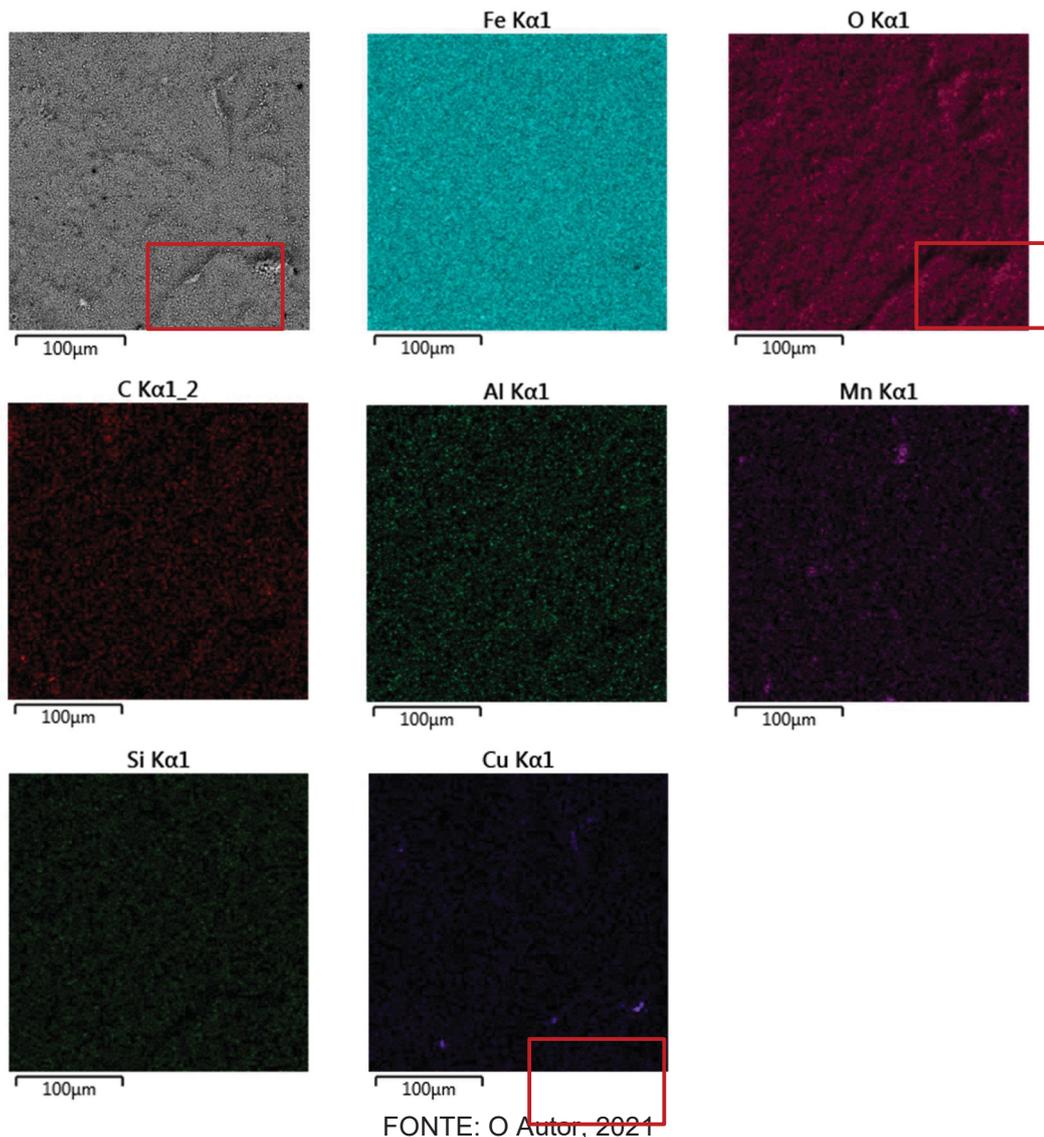
FIGURA 32 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO OXIDADO POR 10 HORAS



FONTE: O Autor, 2023

Para as peças oxidadas sem a aplicação de Y, na área escaneada foi identificada a presença dos elementos Fe, O, C, Mn, Al e Si. Todos os elementos foram, de forma geral, homoganeamente distribuídos. Observou-se coloração intensa para os elementos ferro e oxigênio, indicando a formação de óxido de ferro na película. Observaram-se também alguns locais de maior concentração de alguns elementos, como a região demarcada em vermelho. Esse ponto de maior concentração do alumínio pode indicar a formação de Al_2O_3 , uma vez que o elemento está presente na liga, a micrografia apresenta um ponto mais escuro na região e houve uma redução na concentração de ferro no mesmo ponto, indicando um composto diferente na região.

Figura 33 – Mapas de distribuição elemental da superfície do ferro fundido com aplicação das nanopartículas da amostra NY-AC-05-800 oxidado por 10 horas



FONTE: O Autor, 2021

Os elementos identificados, na superfície da peça oxidadas com a aplicação do Y, foram os mesmos que para o substrato oxidado, com a adição do elemento Cu. O cobre está presente no ferro fundido GG25, mesmo não fazendo parte de suas especificações. Segundo Li *et al.* (2019) a presença de cobre na liga pode ser benéfica a proteção contra oxidação em alta temperatura. O cobre concentrou-se em regiões de depressões na camada de óxido, como a região demarcada em vermelho. Nessa região também houve uma redução na intensidade da coloração do oxigênio, podendo indicar a formação de um óxido diferente com proporção de oxigênio diferente, como por exemplo o Cu_2O .

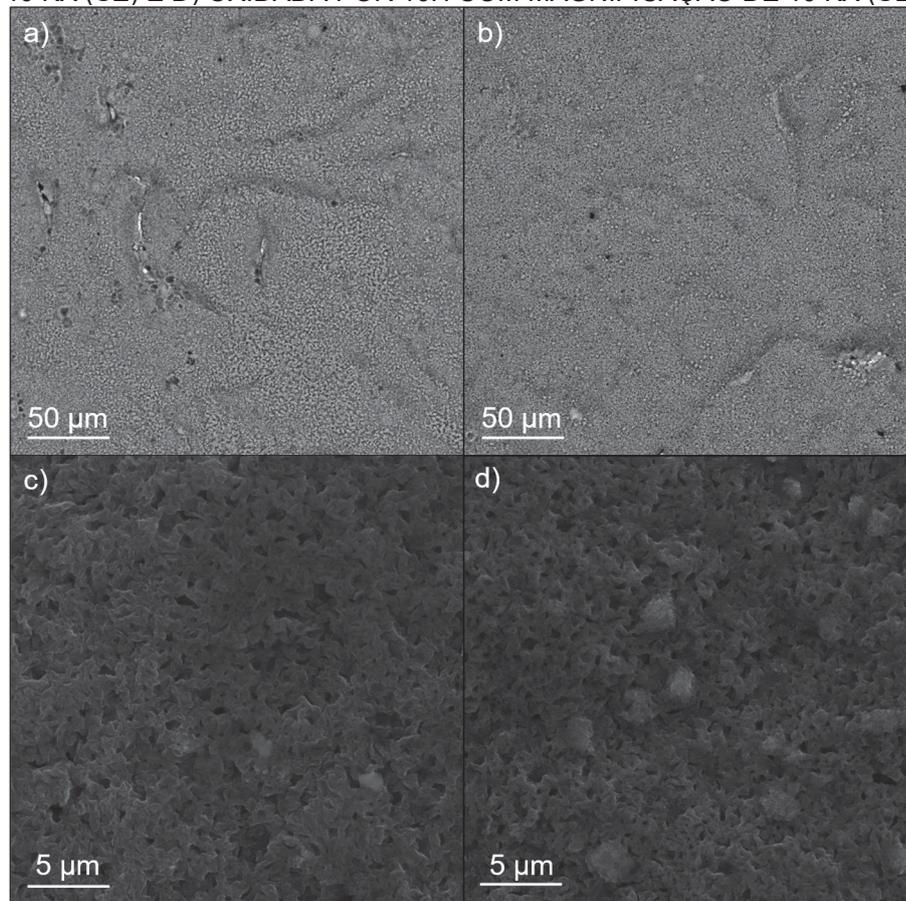
Para o alumínio, observou-se um aumento significativo na intensidade da coloração do mapa, quando comparado à amostra sem ítria, indicando uma concentração superior do material na película. O que sugere que houve a formação de Al_2O_3 no material. O aumento da concentração do Al e a identificação do cobre na superfície pode ser explicada pela segregação do ítrio nas regiões de contorno de grão, que dificulta a difusão do cátion Fe^{2+} , permitindo a difusão de outros elementos com o oxigênio e a formação de outros óxidos mais estáveis como Al_2O_3 e Cr_2O_3 (HOU; STRINGER, 1995; YANG *et al.*, 2020; ZHENG *et al.*, 2020 ZHANG *et al.*, 2022).

Com objetivo de avaliar as diferenças de morfologia com o tempo de oxidação, foram analisadas micrografias das peças de ferro fundidos com aplicação das nanopartículas que foram expostas à alta temperatura por 2 horas e 10 horas, que são retratadas na Figura 34.

Em ambas as condições, superfícies porosas semelhantes foram observadas, porém a amostra oxidada por 2 horas apresentou um maior número defeitos quando observando a micrografia com menor magnificação, uma vez que a película está menos desenvolvida com o menor tempo de exposição. Como após 10 horas de oxidação, a taxa de crescimento do óxido ainda não entrou no estágio de equilíbrio, estando no estágio transiente, os defeitos na superfície do óxido ainda são perceptíveis, porém em menor quantidade.

Mapas de EDS também foram obtidos para as amostras com aplicação de óxido de ítrio e expostas por 2 horas a 600 °C, para verificar diferenças na distribuição de elementos pela superfície da película de óxido formada. Os mapas podem ser visualizados na Figura 35.

FIGURA 34 – MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS DAS AMOSTRAS REVESTIDAS COM NY-AC-0,5-800: A) OXIDADA POR 2H COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE) E B) OXIDADA POR 10H COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (BSE), C) OXIDADA POR 2H COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE) E D) OXIDADA POR 10H COM MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX (SE)

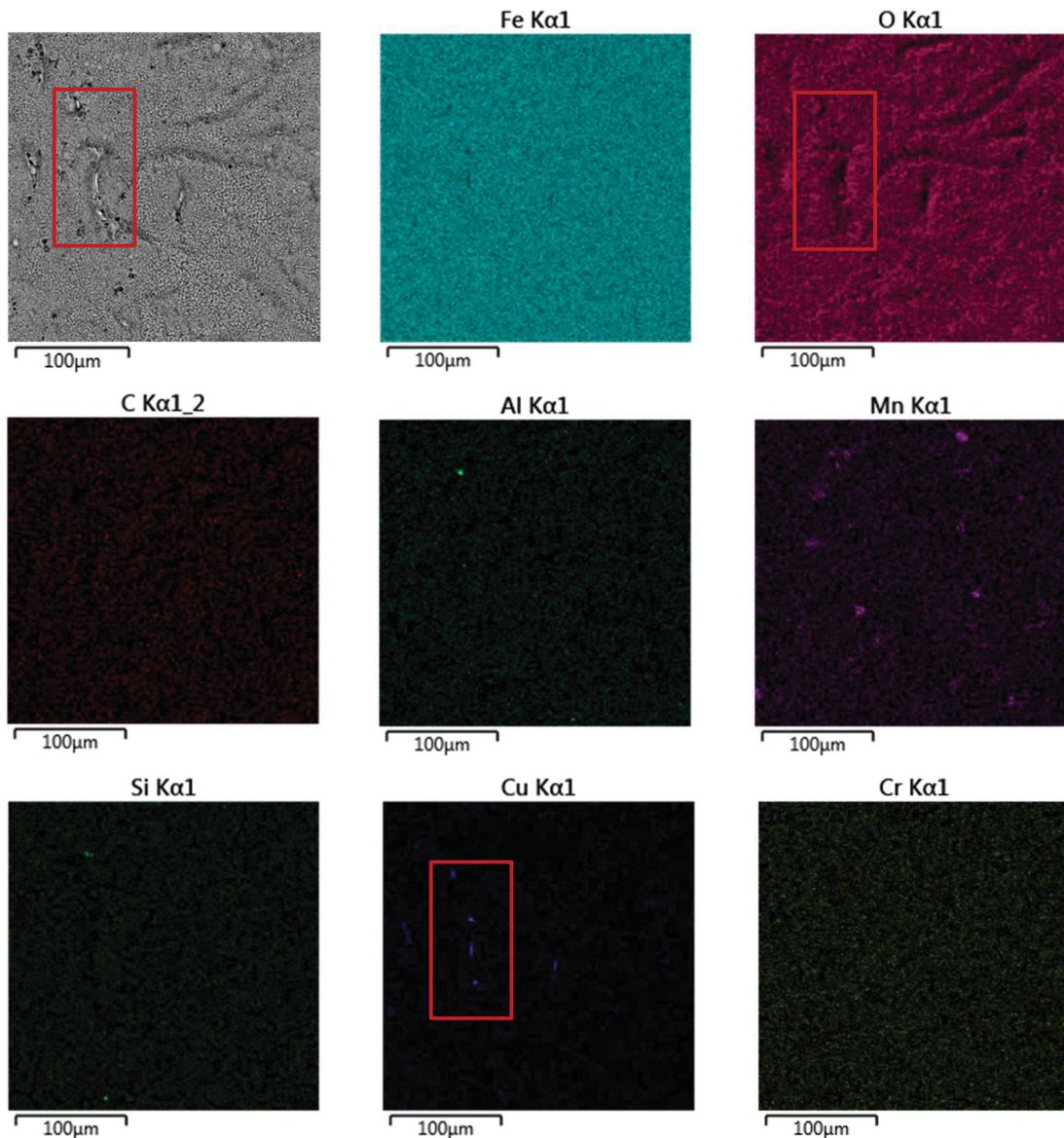


FONTE: O Autor, 2023

Os mesmos elementos foram identificados para 2 e 10 horas de oxidação, com a adição do elemento Cr para a película oxidada por 2 horas. Novamente verificou-se o cobre na região dos defeitos e o alumínio com colorações mais intensas, sugerindo a formação de Cu_2O e Al_2O_3 . A presença do cromo foi outro indicativo da ação do ítrio no sistema, que promoveu a oxidação seletiva de outros elementos em detrimento do Fe, formando Cr_2O_3 . A ausência do Cr na superfície oxidada por 10 horas demonstrou que o cromo se concentra próximo à interface metal/sólido, já com o crescimento da película de óxido, o alumínio continuou a ser identificado pela sua capacidade de difundir pelo óxido, promovida pela adição de Y_2O_3 ao sistema (Wang *et al.*, 2023).

Visando a identificação das fases presentes na película de óxido, análises de DRX foram realizadas para o substrato e para a amostra revestida oxidados por 2 horas e 10 horas. Os difratogramas são apresentados na Figura 36, sendo os padrões de difração utilizados especificados no Anexo A.

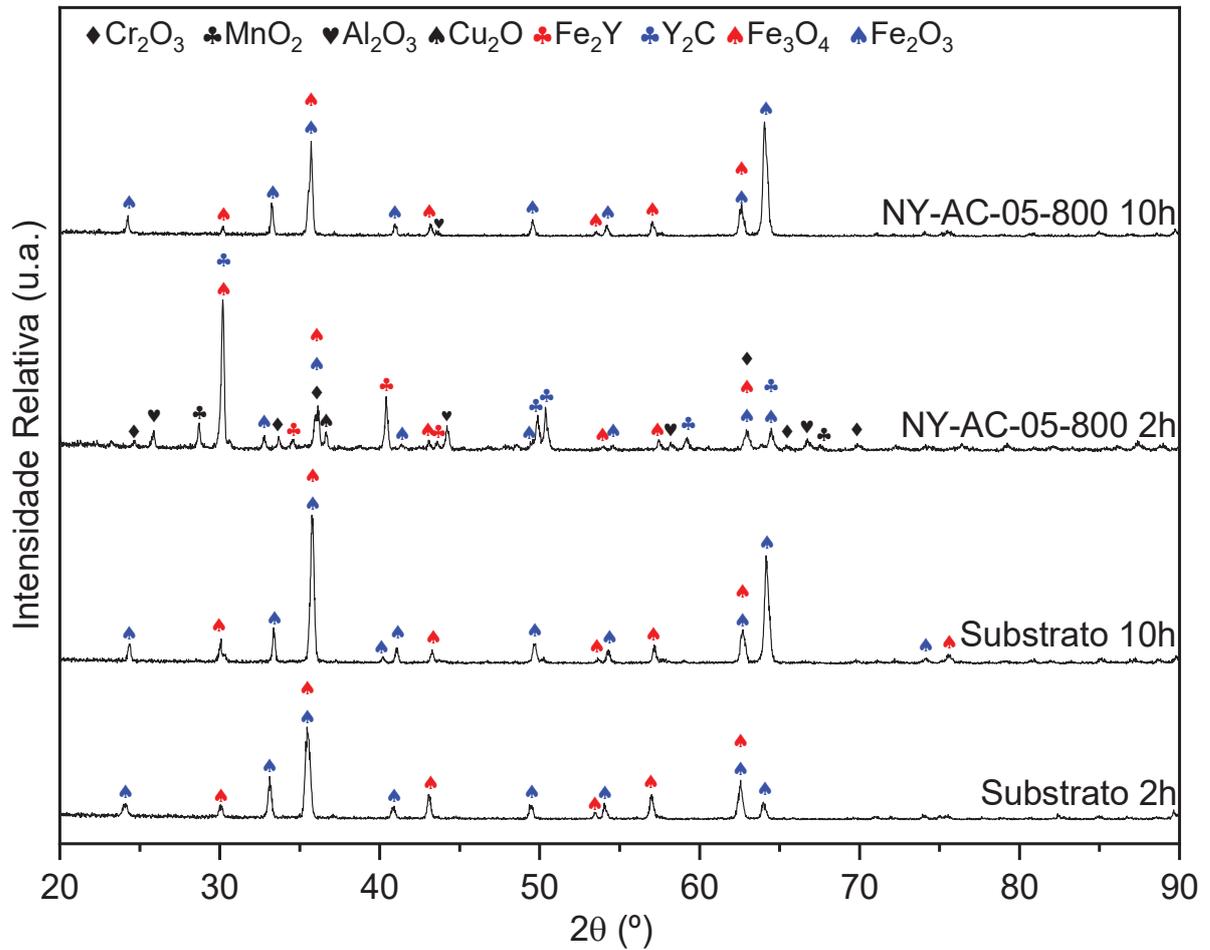
FIGURA 35 – MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO COM APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-05-800 OXIDADO POR 2 HORAS



FONTE: O Autor, 2023

Observaram-se, em todos os difratogramas, picos bem definidos e intensos, característicos de materiais cristalinos. Para o substrato metálico, os picos com 2 e 10 horas de oxidação foram semelhantes, sendo indexados apenas picos relacionados as fases Fe_3O_4 (magnetita) e Fe_2O_3 (hematita). Verificou-se uma variação na intensidade dos picos com a aumento do tempo de oxidação. Picos referentes à hematita aumentaram em intensidade para a condição de maior tempo de exposição, indicando o aumento dos cristais da fase no óxido, sendo essa a camada mais externa para películas de óxido de materiais ferrosos (YOUNG, 2008).

FIGURA 36 – DIFRATOGRAMAS E IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DAS AMOSTRAS DO SUBSTRATO E REVESTIDAS COM NY-AC-0,5-800 OXIDADAS POR 2 HORAS E 10 HORAS



Ao se comparar as amostras com e sem aplicação de ítria, oxidadas por 10 horas, foi possível verificar os mesmos picos referentes à magnetita e à hematita, com intensidades similares, o que indica que, em questão de estrutura, a camada mais externa nas duas situações são semelhantes. Um único pico adicional, de baixa intensidade, pôde ser identificado para o material revestido. Esse pico foi indexado ao pico de maior intensidade do Al₂O₃, corroborando com os mapas de EDS discutidos, onde com a adição do ítrio, verificou-se um aumento da intensidade da coloração para o mapa do alumínio.

Já ao se comparar as duas amostras com 2 horas de exposição à altas temperaturas, verificou-se um difratograma diferente com a adição das nanopartículas de Y₂O₃ ao sistema. O difratograma apresentou um número elevado de picos para indexação, sendo a procura restringida aos elementos identificados pelos mapas de EDS. Devido à alta complexidade do material, diferentes fases puderam ser

correlacionadas aos picos: sendo elas, além do Fe_3O_4 e do Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , Cu_2O , Fe_2Y e Y_2C .

A presença das fases F_2Y e Y_2C indicam uma interação do Y^{3+} com o substrato metálico, resultante da segregação dos cátions para regiões de contorno de grão, tanto da matriz metálica, quanto da grafita. Como consequência, os grãos são refinados e a difusão do Fe^{2+} é dificultada, permitindo que os outros elementos presentes na liga oxidem seletivamente. Essa oxidação preferencial explica o aparecimento dos picos referentes ao Cr_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 e Cu_2O , estando de acordo com o que foi discutido para os mapas de EDS. Os óxidos Cr_2O_3 e Al_2O_3 formam películas estáveis e protetoras, reduzindo a taxa de oxidação do material. A presença de Cr_2O_3 não foi identificada para a amostra oxidada por 10 horas, corroborando com os resultados de EDS que não mostraram cromo para a amostra e indicando que o material se encontra nas camadas mais internas da película.

6 CONCLUSÃO

Nanopartículas de óxido de ítrio foram produzidas pelo método Pechini, usando ácido cítrico como agente quelante, etilenoglicol como poliálcool e nitrato de ítrio hexahidratado como precursor metálico. Verificou-se que a variação dos três parâmetros estudados do método Pechini altera a forma e tamanho das partículas estudadas.

A proporção molar AC:EG, que dita o reagente em excesso da reação de poliesterificação, afetou a aglomeração das partículas de óxido produzidas. Uma maior proporção do agente quelante, aumenta o tamanho e a ramificação das cadeias poliméricas, reduzindo a difusão dos cátions na resina, dificultando a formação de aglomerados. As partículas produzidas com um excesso de etilenoglicol (EG:AC = 6:4) apresentaram aglomerados na forma de placas com escala micrométrica. Já as partículas produzidas com ácido cítrico (EG:AC = 4:5) em excesso apresentaram um melhor resultado, formando aglomerados esferoidais em escala nanométrica.

A proporção molar Y^{3+} :AC apresentou um efeito sobre a aglomeração das partículas. Um aumento na concentração do cátion metálico no sistema, reduz a disponibilidade de agente quelante para complexar com o cátion metálico, reduzindo assim, o tamanho e a ramificação das cadeias poliméricas, permitindo uma maior mobilidade do Y^{3+} na resina. As partículas aglomeradas preparadas utilizando uma maior concentração do cátion (Y^{3+} :AC = 0,05:10) apresentaram os menores valores de tamanho de partícula, aproximadamente 40 nm.

A temperatura de calcinação influenciou no crescimento do cristal formado. O aumento da temperatura acelera a cinética de cristalização gerando cristais com maiores dimensões. Partículas e cristalitos de menores dimensões foram observados para a temperatura de calcinação de 600 °C, quando comparadas às partículas calcinadas a 800 °C.

Os ensaios de ganho de massa apresentaram películas de óxido que obedecem à lei parabólica da oxidação. Com a aplicação das nanopartículas de Y_2O_3 , verificou-se uma redução no ganho de massa, na taxa de oxidação e na constante cinética de oxidação, demonstrando que o substrato foi protegido pela aplicação da ítria nanoestruturada. Uma maior proteção foi verificada para as amostras com menores dimensões, indicando que a área superficial específica afeta a reatividade

do material no substrato. O melhor resultado foi observado para a aplicação da nanopartícula produzida com AC:EG = 4:5, Y^{3+} :AC = 0,05:10 e temperatura de calcinação de 800 °C, que apresentou uma redução na constante cinética parabólica de oxidação de aproximadamente 43%.

O mecanismo de proteção fornecida pela aplicação do ítrio pôde ser relacionado à segregação do elemento para regiões de contorno de grão. Esse conceito é suportado pela presença das fases Fe_2Y e Y_2C no difratograma do ferro fundido com as nanopartículas que apresentaram o melhor resultado de proteção. Ao segregar para as regiões de contorno de grão, o ítrio apresenta três principais efeitos. O primeiro é a inversão do mecanismo principal de crescimento do óxido que passa de uma difusão catiônica do Fe^{2+} para a difusão aniônica, mais lenta, de O^{2-} , sendo demonstrada pela redução de 43% na constante cinética e pela redução da espessura da película formada de 24 μm para 13 μm . O segundo é o refino dos grãos de óxido, permitindo uma deformação plástica da película para acomodar as tensões compressivas do crescimento do óxido, como sugerido pela obtenção de uma película menos quebradiça. E o terceiro é a promoção da oxidação seletiva de elementos que formam películas protetoras, demonstrada pela presença de elementos como Cr e Al nos mapas de EDS e pela presença de picos indexados aos compostos Cr_2O_3 e Al_2O_3 no difratograma.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade da pesquisa, são sugeridos os seguintes pontos:

- Alterar as concentrações do Y_2O_3 aplicado sobre a superfície do substrato metálico e avaliar as diferenças na proteção contra a oxidação;
- Aplicar camadas sucessivas do óxido de ítrio e avaliar sua influência na proteção contra a oxidação;
- Preparar óxidos de diferentes elementos terras raras e avaliar a sua capacidade protetiva;
- Avaliar a proteção fornecida pela combinação de diferentes óxidos de elementos terras raras;
- Estudar o efeito do óxido de ítrio na proteção contra a oxidação de outras ligas pouco estudadas.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, P.; MAIER, M.; REISINGER, M.; HANNEBAUER, B.; WEINAND, R. Physical boundaries within aggregates – differences between amorphous, para-crystalline, and crystalline structures. **Crystal Research & Technology**, v. 50, n. 11, p. 846-865, 2015.
- AUGUSTINE, R.; DALVI, Y. B.; NATH, Y. V. K.; VARGHESE, R.; RAGHUVeerAM, V.; HASAN, A.; THOMAS, S.; SANDHYARANI, N. Yttrium oxide nanoparticle loaded scaffolds with enhanced cell adhesion and vascularization for tissue engineering applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 103, p. 109801, 2019.
- BARAD, C.; KIMMEL, G.; ROSEN, B. A.; SEHARTOV, A.; HAYUN, H.; ZABICKY, J.; GELBSTEIN, Y. Lattice variation of cubic Y_2O_3 in three dimensions: Temperature, pressure and crystal size. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 885, p. 161199, 2021.
- BEELEY, P. **Foundry Technology**. 2. ed. Oxford: Butterwoth-Heinemann, 2001.
- BRARD, N.; PETIT, J.; EMERY, N.; HOREZAN, N.; BACH, S. Control of the nanostructure of MgO- Y_2O_3 ceramics using two-step sintering for high temperature mid infrared window application. **Ceramics International**, v. 49, p. 18187-18194, 2023.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An interactive e-text**. 5. ed. Nova Iorque: John Wiley and Sons, 2001.
- CARDENAS-FLECHAS, L. J.; RABA, A. M.; BARBA-ORTEGA, J.; MORENO, L. C.; JOYA, M.; R. Effect of calcination temperature on the behavior of the agglomerated Co_3O_4 nanoparticles obtained through the Sol-Gel method. **Journal of Inorganic And Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, p. 121-128, 2021.
- CHEN, P.; LIU, Z.; LI, R.; LI, Z. The effect of manganese additions on the high temperature oxidation behavior of the high vanadium cast iron. **Journal of Alloys and Compound**, v. 767, p. 181-187, 2018.
- CHEVALIER, S.; STREHL, G.; BUSCAIL, H.; BORCHARDT, G.; LARPIN, J. P. Influence of the mode of introduction of a reactive element on the high temperature oxidation behavior of an alumina-forming alloy. Part I: isothermal oxidation tests. **Materials And Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 352-357, 2004.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos da transferência de massa**. 2. Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3, Ed. Harlow: Pearson, 2014.
- DIAS, B. V.; TRACTZ, G. T.; VIOMAR, A.; MAIA, G. A. R.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Photoelectrochemical behavior of the cell FTO/ $TiO_2/CeO_2/N719$ obtained from the Pechini and precipitation of cerium oxide methods. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 9, p. 5556-5563, 2018.

DING, M.; HU, P.; RU, Y.; ZHAO, W.; PEI, Y.; LI, S.; GONG, S. Effects of rare-earth elements on the oxidation behavior of γ -Ni in Ni-based single Crystal superalloys: A first-principles study from a perspective of surface adsorption. **Applied surface Science**. V. 547, e. 149173, 2021.

ELLIOT, R. **Cast Iron Technology**. 1. ed. Frome: Butterworth-Heinemann, 1998.

FERNANDES, S. M. C.; RAMANATHAN, L. V. Effect of surface deposited rare earth oxide gel characteristics on cyclic oxidation behavior of Fe20-Cr alloys. **Materials Research**, v. 9, n. 2, p. 199-203, 2006.

GALVÃO, S.B.; LIMA, A.C.; MEDEIROS, S.N. de; SOARES, J.M.; PASKOCIMAS, C.A. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. **Materials Letters**, v. 115, p. 38-41, 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003.

GHORBANI, S.; RAZAVI, R.; LOGHMAN-ESTARKI, M.R.; ALHAJI, A. Synthesis of MgO-Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 345-354, 2017.

GHOSH, D.; MUKHERJEE, S.; DAS, S. High temperature oxidation behaviour of yttria (Y₂O₃) coated low alloy steel. **Surface Engineering**, v. 30, n. 7, p. 524-528, 2014.

GLEESON, B. Thermodynamics and theory of external and internal oxidation of alloys. In: COTTIS, B.; GRAHAM, M.; LINDSAY, R.; LYON, S.; RICHARDSON, T.; SCANTLEBURY, D.; STOTT H. **Shreir's Corrosion**. 1. ed. Manchester: Elsevier, 2010. P. 180-194.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes and Systems**. 5. ed. Hoboken: John Wiley and Sons Inc., 2013.

GUO, Y.; JIA, L.; ZHANG, H.; ZHANG, F.; ZHANG, H. Enhancing the oxidation resistance of Nb-Si based alloys by yttrium addition. **Intermetallics**, v. 101, p. 165-172, 2018.

GUO, C.; YU, Z.; LIU, C.; LI, X.; ZHU, Q.; WARD, R. M. Effects of Y₂O₃ nanoparticles on the high temperature oxidation behavior of IN738LC manufactured by laser powder bed fusion. **Corrosion Science**, v. 171, e. 108715, 2020.

HAJIZADEH-OHGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Synthesis and characterization of non-transformable tetragonal YSZ nanopowder by means of Pechini Method for thermal barrier coatings (TBCs) applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, p. 6-13, 2014.

HAJIZADEH-OHGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; BAREKAT, M.; NADERI, M.; MALEKZADEH, S.; REZAZADEH, M. Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanoparticles by sol-gel process for transparent ceramics applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 78, p. 682-691, 2016.

HELLEIS, R.; MAIA, G. A. R.; CASTRO, E. G.; BERBEL, L. O.; COSTA, I.; BANCZEK, E. P. Niobium- and titanium-based coating for the protection of carbon steel SAE1020 against corrosion. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 69, n. 4, p. 426-433, 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 8044: Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions. 4 ed. Geneva, 2015.

HOU, P. Y.; STINGER, J. The effect of reactive element addition on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. **Materials Science and Engineering A**, v. 202, p. 1-10, 1995.

JAIN, P. L. **Principles of Foundry Technology**. 5 ed. Nova Deli: Tata McGraw-Hill Education Limited, 2009.

KAYA, E. E.; GÜRMENTEN, S. A straightforward approach for the synthesis of nanostructures Y_2O_3 particles: Synthesis, morphology microstructure and crystal imperfection. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 115, p. 113668, 2020.

KAYGUSUZ, H.; BILIR, G.; TEZCAN, F.; ERIM, F. B.; ÖZEN, G. Biopolymer-assisted synthesis of yttrium oxide nanoparticles. **Particuology**, v. 14, p. 19-23, 2014.

KOFSTAD, P. Oxidation mechanisms for pure metals in single oxidant gases. *In*: RAPP, R. A. **High Temperature Corrosion**. 1. ed. Houston: NACE International, 1981. p. 123-181.

KURIAN, J. V.; JOB, P. A.; PANICKER, M. R. R.; ASALETHA, R. Effect of material characteristics on thermal, tribological and mechanical properties of high temperature cast iron coating. **Materials Today: Proceeding**, v. 65, p. 3629-3641, 2022.

LAIA, A. S.; GOMES, M. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; XING, Y.; MACIEL, G. S.; MACEDO, Z. S.; VALERIO, A. E. G.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, A. R. C. Nd^{3+} doped Y_2O_3 micro- and nanoparticles: A comparative study on temperature sensing and optical heating performance within the 1st biological window. **Optical Materials**, v. 142, p. 114126, 2023.

LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. 1. ed. Lausanne: EPFL Press, 2007.

LI, X.; HE, S.; LIANG, J.; ZHOU, X. High-temperature oxidation behavior and oxide scale structure of yttrium-modified Ni-16Mo-7Cr-4Fe superalloy at 1273 K. **Oxidation of Metals**, v. 92, p. 67-88, 2019.

LI, H.; ZHANG, H.; ZHAO, C.; ZHANG, H.; WANG, Q. The influence of Cu content on high temperature corrosion behavior of heat-resistant molten salt steel. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, p. e12455, 2019.

LIMA, A. A.; TRACTZ, G. T.; MACED, A. G.; THOMAZI, F.; RODRIGUES, P. R. P.; DARTORA, C. A. Electrochemical investigation of PEDOT:PSS and Nb_2O_5 composites

as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 132, p. 112763, 2022.

LIN, L.; STAROSTIN, S. A.; LI, S.; KHAN, S. A.; HESSEL, V. Synthesis of yttrium oxide nanoparticles via a facile microplasma-assisted process. **Chemical Engineering Science**, v. 178, p. 157-166, 2018.

LOGHMAN-ESTARKI, M.R.; TORKIAN, S.; RASTABI, R. A.; GHASEMI, A. Effect of annealing temperature and copper mole ratio on the morphology, structure and magnetic properties of $Mg_{0.5-x}Cu_xZn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles prepared by the modified Pechini method. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 442, p. 163-175, 2017.

MARTINS, M. L.; FLORENTINO, A. O.; CAVALHEIRO, A. A.; SILVA, R. I.V.; SANTOS, D. I.; SAEKI, M. J. Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn–Zn ferrites by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 16023-16031, 2014.

MERSIAN, H.; ALIZADEH, M. Effect of diverse Pechini sol-gel parameters on the size, morphology, structural and optical properties of the Tenorite (CuO) NPs: a facile approach for desired properties. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 17197-17208, 2020

MOHASSEL, R.; SOBHANI, A.; SALAVATI-NIASARI, M.; GOUDARZI, M. Pechini synthesis and characteristics of Gd_2CoMnO_6 nanostructures and its structural, optical and photocatalytic properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 204, p. 232-240, 2018.

MOS, Y. M.; VERMEULEN, A. C.; BUISMAN, C. K. N.; WEIJMA, J. X-Ray diffraction of iron containing samples: The importance of a suitable configuration. **Geomicrobiology Journal**, v. 35, n. 6, p. 511-517, 2018.

NACE INTERNATIONAL. **International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Studies**: relatório técnico. Houston, 2016.

OCHOA, N.; MARDARA, E.; GONZÁLEZ-MARTINEZ, R.; ARTOLA, G. Pseudo-passive films on cast irons: A strategy to mitigate corrosion acting directly on microstructure. **Corrosion Science**, v. 206, p. 110480, 2022.

PALLEDA, T. N.; BANOTH, S.; TANAKA, M.; MURAKAMI, H.; KAKECH, K. The role of yttrium micro-alloying on microstructure evolution and high-temperature mechanical properties of additively manufactured Inconel 718. **Materials and Design**, v. 225, p. 111567, 2023.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Titular: Sprague Electric Company. US n. 3,330,697. Depósito: 26 ago. 1963. Concessão: 11 jul. 1967

PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. Chemistry and applications of polymeric gel precursors. *In*: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**: Processing, Characterization and Applications. 2 ed. Cham: Springer, 2018.

PILLIS, M. F.; CORREA, O. V.; RAMANATHAN, L. V. High Temperature Oxidation Behavior of Yttrium Dioxide Coated Fe-20Cr Alloy. **Materials Research**, v. 19, n. 3, p. 611-617, 2016.

RAJ, V.; KAMARAJ, P.; SRIDHARAN, M.; AROCKIASELVI, J. Green synthesis, characterization of yttrium oxide, stannous oxide, yttrium doped tin oxide and tin doped yttrium oxide and their biological activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 920-922, 2021.

RAMANATHAN, L.V. Role of rare-earth elements on high temperature oxidation behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al alloys. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 35, n. 5-8, p. 871-878, 1993.

RAMANATHAN, L. V.; PILLIS, M. F.; FERNANDES, S. M. C. Role of rare earth oxide coatings on oxidation resistance of chromia-forming alloys. **Journal Of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 530-535, 2008.

RIFFARD, F.; BUSCAIL, H.; CAUDRON, E.; CUEFF, R.; ISSARTEL, C.; PERRIER, S. Effect of yttrium addition by sol-gel coating and ion implantation on the high temperature oxidation behaviour of the 304 steel. **Applied Surface Science**, v. 199, p. 107-122, 2002.

SAEIDPOUR, F.; EBRAHIMIFAR, H. Effect of nanostructure Fe-Ni-Co spinel oxides/Y₂O₃ high-temperature oxidation behavior of Crofer 22 APU stainless steel. **Corrosion Science**, v. 182, e. 109280, 2021.

SCHÜTZE, M. **Oxide Scales and their Breakdown**. 1. ed. Sussex: John Wiley and Sons, 1997.

STRINGER, J. The reactive element effect in high-temperature corrosion. **Materials Science And Engineering A**, v. 120-121, p. 129-137, 1989.

TAI, Lone-Wen. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 502-510, 1992.

TALBOT, D.; TALBOT, J. **Corrosion Science and Technology**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1998.

TANG, C.; LIU, L.; YANG, Z.; TAO, D.; LI, J.; GUO, Q.; ZHEN, J.; HE, Y.; HE, H. Surface evolution of vermicular cast iron in ultra-high temperature combustion with different single-pulsing duration. **Engineering Failure Analysis**, v. 141, p.106679, 2022.

TRACTZ, G. T.; LUZ, F. S.; ANTUNES, S. R. M.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P. Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. **Solar Energy**, v. 216, p. 1-6, 2021.

VILÉMOVÁ, M.; ILLKOVÁ, K.; CSÁKI, Š.; LUKÁČ, F.; HADRABA, H.; MATĚJIČEK, J.; CHLUP, Z.; KLEČKA, J. Thermal and oxidation behavior of CoCrFeMnNi alloy with and without yttrium oxide particle dispersion. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 9, p. 5850-5859, 2019.

WANG, H.; LEI, Z.; LENG, X.; XIE, Y.; ZHU, H.; HUANG, J. Temperature effect on the role of yttrium in oxidation behaviour of NiCrAl alloys. **Materials At High Temperatures**, v. 35, n. 4, p. 371-377, 2018.

WANG, S.; ZHENG, Z.; ZHENG, K.; LONG, J.; WANG, J.; REN, Y.; LI, Y. High temperature oxidation behavior of heat resistant steel with rare earth element Ce. **Materials Research Express**, v. 7, p. 016571, 2020.

WANG, HG.; LIU, J.; LEI, S.; YUAN, W.; PEI, Y.; ZHANG, X.; LI, W. Effects of Ta and Y additions on the high temperature oxidation mechanisms of Ni-10Al alloy at 1100 °C. **Vacuum**, n. 213, p. 112074, 2023.

WEI, L.; ZHENG, J.; CHEN, L.; MISRA, R. D. K. High temperature oxidation behavior of ferritic stainless steel containing W and Ce. **Corrosion Science**, v. 142, p. 79-92, 2018.

WOODWARD, R. G.; TOUMPIS, A.; GALLOWAY, A. The influence of tempering and annealing on the microstructure and sliding wear response of G350 grey cast iron. **Wear**, v. 496-497, p. 204283, 2022).

WU, Y.; LI, Y.; XU, Y.; KANG, M.; WANG, J.; SUN, B. Unveiling the mechanism of yttrium-related microstructure inhibiting or promoting high temperature oxidation based on Ni-Al-Y alloys. **Acta Materialia**, v. 211, p. 116897, 2021.

XIAO, S.; GENG, Y.; RUI, X.; SU, C.; YAO, T. Behind of the criticality for rare earth elements: Surplus of China's yttrium. **Resources Policy**, v. 76, p. 102624, 2022.

XU, Y.; LU, J.; LI, W.; YANG, Z.; DANG, Y.; YANG, X. Effect and role of alloyed yttrium on the fireside corrosion behaviour of Ni-Fe based alloys for 750 °C ultra-supercritical boiler applications. **Corrosion Science**, v. 143, p. 148-156, 2018.

XU, X.; WEI, H.; XIANG, J.; WANG, L.; LIU, M.; ZHANG, H.; MEN, D.; AN, J. Oxidation of Fe-Al alloys with and without addition of 0,1 at% yttrium at 800 °C. **Journal of Rare Earths**, v. 38, p. 1126-1130, 2020.

YANG, Z.; PAN, J.; WANG, Z.; WU, Y.; JIA, G.; LI, J.; XIAO, X. New insights into the mechanism of yttrium changing high temperature oxide growth of Fe-13Cr-6Al-2Mo-0,5Nb alloy for fuel cladding. **Corrosion Science**, v. 172, p. 108728, 2020.

YOUNG, D. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008.

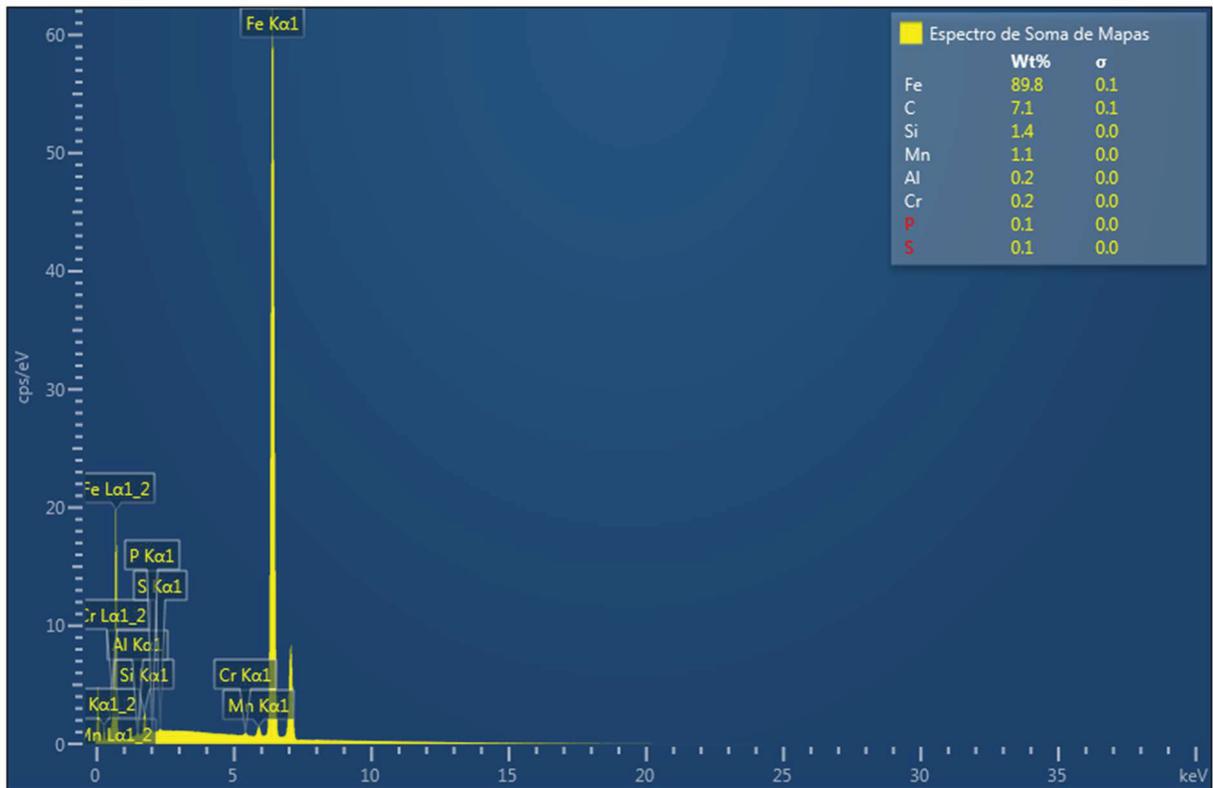
ZHANG, M.; WANG, S. H.; QU, K. L.; LIU, S. S. Effect of rare earth oxide on microstructure and high temperature oxidation properties of laser cladding coatings on 5CrNiMo die steel substrate. **Optics and Laser Technology**, v. 119, p. 105597, 2019.

ZHANG, S.; LI, H.; JIANG, Z.; FENG, H.; WEN, Z.; REN, J.; HAN, P. Unveiling the mechanism of yttrium significantly improving high-temperature oxidation resistance of super-austenitic stainless steel S32654. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 115, p. 103-114, 2022.

ZHENG, Z.; WANG, S.; LONG, J.; WANG, J.; ZHENG, K. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel. **Corrosion Science**, v. 164, p. 108359, 2020.

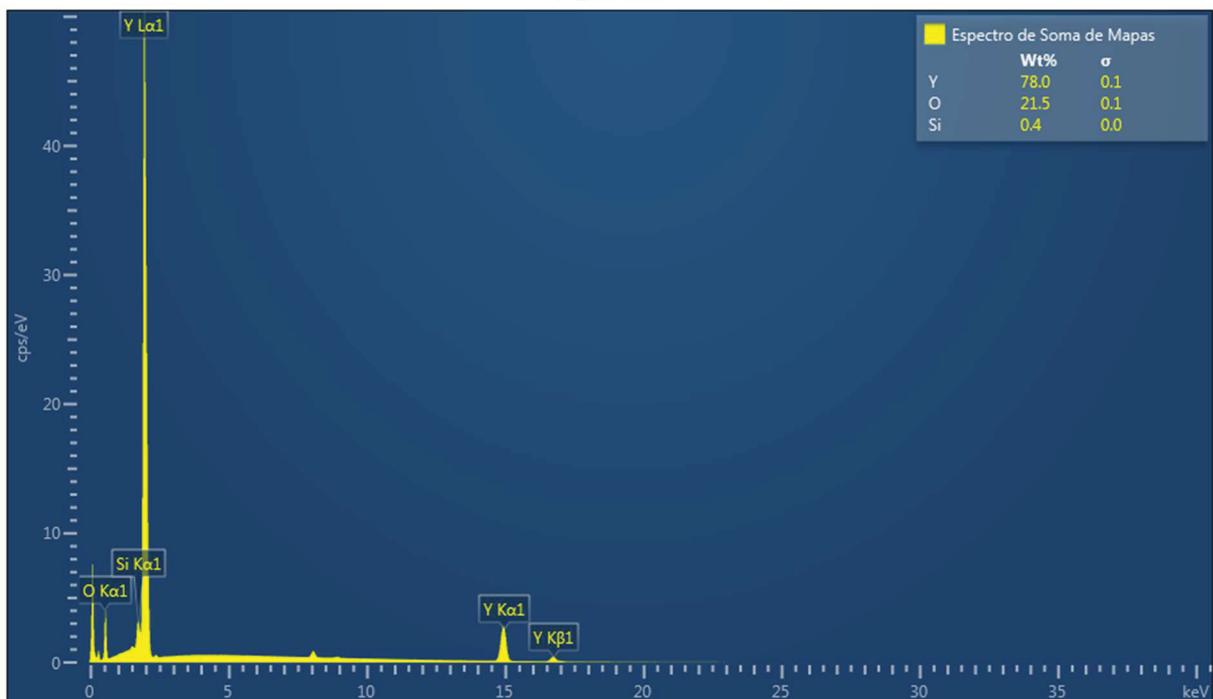
APÊNDICE A – ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA

FIGURA 37- ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO CINZENTO GG25



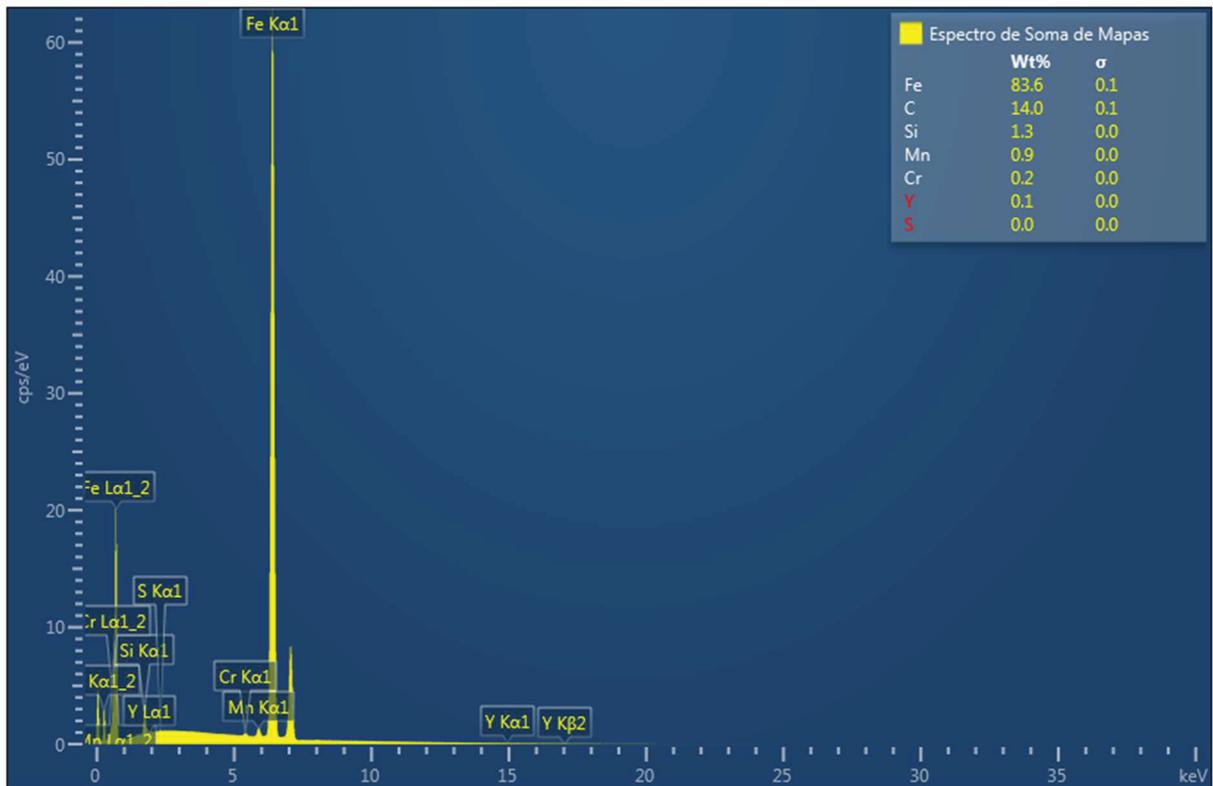
FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 38 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA ÓXIDO DE ÍTRIO PRODUZIDO PELO MÉTODO PECHINI



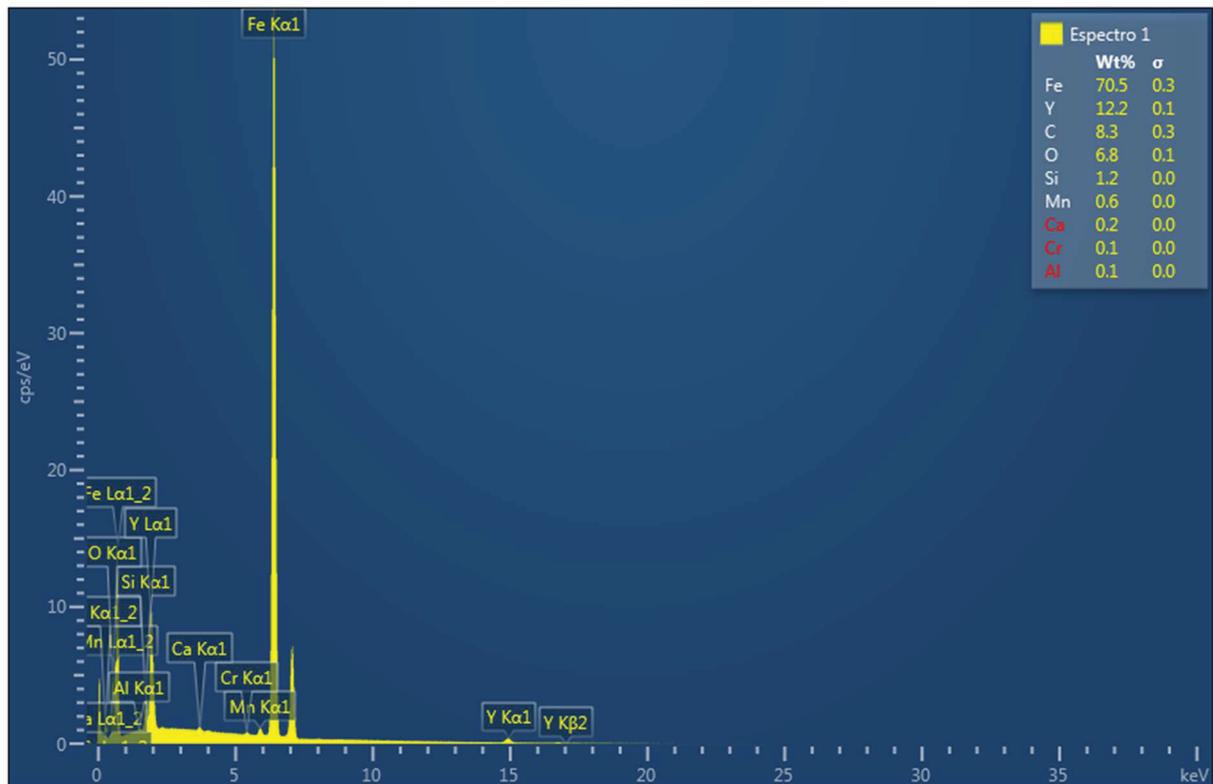
FONTE: O Autor, 2022

FIGURA 39 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO



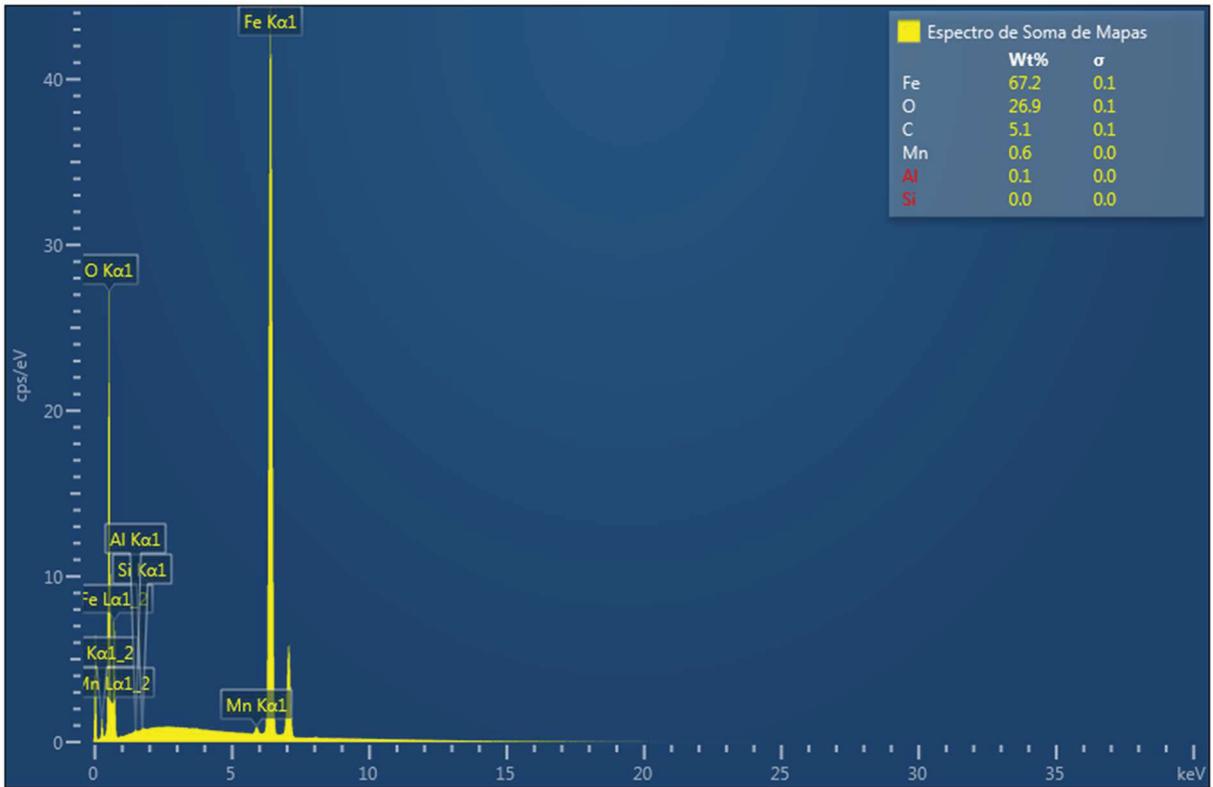
FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 40 – ESPECTRO DE EDS PONTUAL DA SUPERFÍCIE DO FERRO FUNDIDO CINZENTO REVESTIDO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ÍTRIO



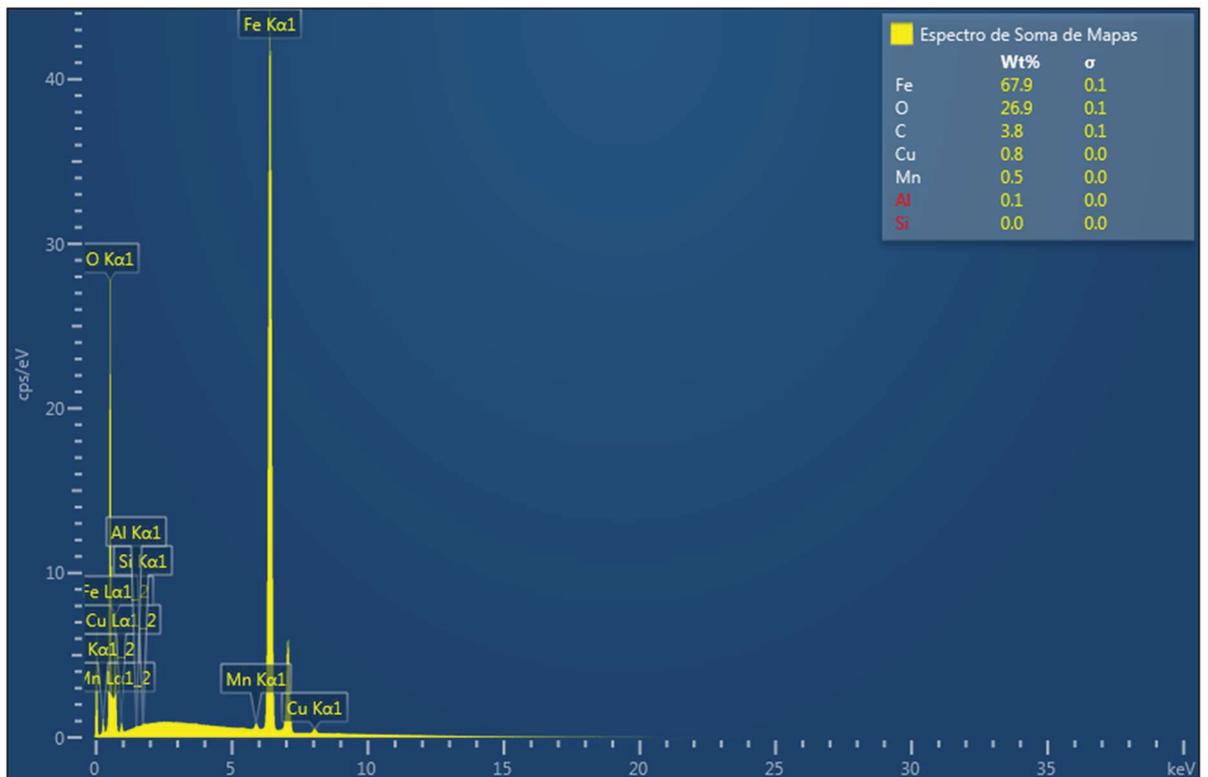
FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 41 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO FUNDIDO OXIDADO POR 10 HORAS



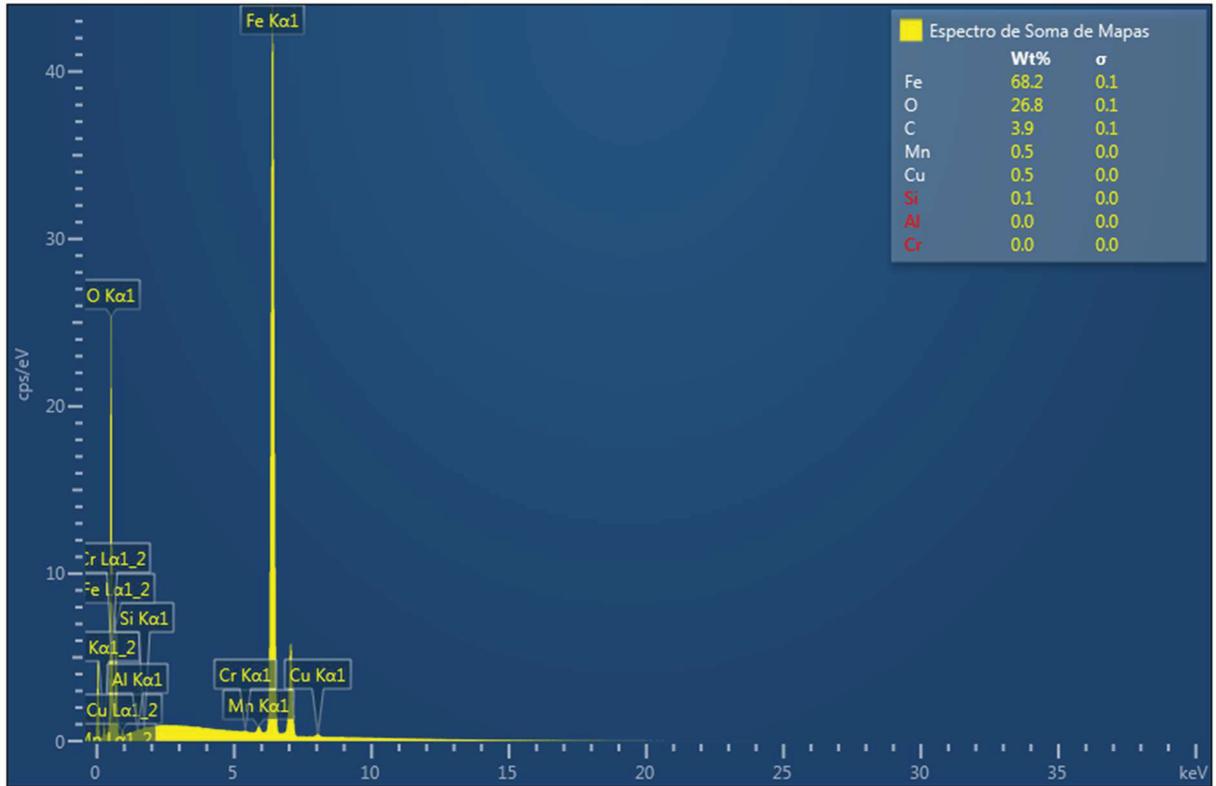
FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 42 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO REVESTIDO COM AS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-0,5-800 OXIDADO POR 10 HORAS



FONTE: O Autor, 2023

FIGURA 43 – ESPECTRO DE EDS DO MAPA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE FERRO REVESTIDO COM AS NANOPARTÍCULAS DA AMOSTRA NY-AC-0,5-800 OXIDADO POR 2 HORAS



FONTE: O Autor, 2023

ANEXO A – CARTAS PARA INDEXAÇÃO DOS PICOS

Card Information

Names: Yttrium Oxide
 Formula: Y_2O_3
 PDF Number: 74-553
 Quality: calculated
 Subfiles: inorganic alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Ia-3 (no. 206)
 a: 10.604
 Density (Dm): 5.010 Density (Dx): 5.030 Z: 16

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060
 Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
 Instrument(l): calculated I type: peak heights
 I/I_{cor}: 9.22

Comments and Additional Information

RM Bixbyite-type.
 RM Calculated from ion size Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 40 76-82 (1984) a=10.603, x(Y2)=-.0204, xyz(O1)=.3811, .1401, .3794, D=.032.
 Pattern: See PDF 43-1036.
 ICSD Number: 026190
 TI A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of the C-form of Yttrium Sesquioxide

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ()
 Structure: O'Connor, H., Valentine, T.M. Acta Crystallogr., Sec. B 25 2140 (1969)

Peak Data

PeakList					
h	k	l	d	I	
2	0	0	5.3020	3	
2	1	1	4.3291	129	
2	2	0	3.7491	1	
2	2	2	3.0611	999	
3	2	1	2.8340	5	
4	0	0	2.6510	242	
4	1	1	2.4994	48	
4	2	0	2.3711	11	
3	3	2	2.2608	55	
4	2	2	2.1645	9	
1	3	4	2.0796	79	
1	2	5	1.9360	25	
4	4	0	1.8745	382	
4	3	3	1.8186	20	
6	0	0	1.7673	4	
6	1	1	1.7202	46	
0	2	6	1.6766	11	
1	4	5	1.6362	36	
6	2	2	1.5986	243	
1	3	6	1.5635	52	
4	4	4	1.5306	40	
5	4	3	1.4996	17	

Card Information

Names: alpha-Iron
Formula: Fe
PDF Number: 65-4899
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy NST

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Im-3m (no. 229)
a: 2.86700
Z: 2

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54060
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated **I type:** peak heights
I/I_{cor}: 10.77

Comments and Additional Information

MC L 27527 13520 0
Temperature factor: TF was not given, B set to 1.000 for calc.
Preparation: The sample is buel electrolytic iron powder,hydrogen annealed at 465C.
RM low-temperature phase stable below 1098 K.
Temperature: 298K
TI Thermal Expansion Coefficients for Iron and Its Oxides from X-Ray Diffraction Measurements at Elevated Temperatures

Literature References

General: *Calculated from NIST using POWD-12++ ()*
Structure: Gorton, A. T., Bitsianes, G., Joseph, T. L. *Trans. Met. Soc. AIME* **233** 1519 (1965)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
1	1	0	2.0273	999
2	0	0	1.4335	115
2	1	1	1.1704	177
2	2	0	1.0136	47
3	1	0	0.9066	64
2	2	2	0.8276	17

Card Information

Names: Iron Oxide
Magnetite, syn
Formula: Fe₃O₄
PDF Number: 89-691
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Fd-3m (no. 227)
a: 8.3873
Density (Dx): 5.212 Z: 8

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
Instrument(l): calculated I type: peak heights
I/I_{cor}: 4.93

Comments and Additional Information

ICSD Number: 082237
RM REM TEM 298.
RM REM NDP.
RM REM RVP.
TT At least one TF missing.
Pattern: See PDF 89-688.
TI On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* ()
Structure: Fjellvag, H., Gronvold, F., Stolen, S., Hauback, B. *J. Solid State Chem.* **124** 52 (1996)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
1	1	1	4.8424	99
2	2	0	2.9654	292
3	1	1	2.5289	999
2	2	2	2.4212	76
4	0	0	2.0968	201
3	3	1	1.9242	6
4	2	2	1.7120	80
5	1	1	1.6141	258
4	4	0	1.4827	337
5	3	1	1.4177	8
4	4	2	1.3979	1
6	2	0	1.3261	25
5	3	3	1.2790	61
6	2	2	1.2644	25
4	4	4	1.2106	20
7	1	1	1.1745	3
6	4	2	1.1208	23
7	3	1	1.0919	83

Card Information

Names: Iron Oxide
Hematite, syn
Formula: Fe₂O₃
PDF Number: 89-8103
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral Space Group: R-3c (no. 167)
a: 5.0206 c: 13.7196
Density (Dx): 5.311 Z: 6

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
Instrument(l): calculated I type: peak heights
I/I_{cor}: 3.25

Comments and Additional Information

ICSD Number: 088417
Temperature factor: ATF
TI Synthesis and structural features of a flux-grown hematite

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++ ()*
Structure: Yu, S.-C., Lee, J.-S., Tung, S.-F., Lan, C.-L. *J. Geol. Soc. China* **42** 349 (1999)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
0	1	2	3.6724	324
1	0	4	2.6929	999
1	1	0	2.5103	722
0	0	6	2.2866	20
1	1	3	2.2006	192
2	0	2	2.0724	18
0	2	4	1.8362	347
1	1	6	1.6904	415
2	1	1	1.6317	5
1	2	2	1.5982	28
0	1	8	1.5953	83
2	1	4	1.4820	264
3	0	0	1.4493	251
1	2	5	1.4099	3
2	0	8	1.3464	25
1	0	10	1.3084	92
1	1	9	1.3030	20
2	1	7	1.2593	3
2	2	0	1.2551	54
0	3	6	1.2241	20
2	2	3	1.2104	9
1	3	1	1.2013	1
3	1	2	1.1865	35
1	2	8	1.1865	35
0	2	10	1.1602	44
0	0	12	1.1433	2
1	3	4	1.1376	63
2	2	6	1.1003	58

Card Information

Names: Copper Oxide
Cuprite
Formula: Cu_2O
PDF Number: 78-2076
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic Space Group: Pn-3m (no. 224)
a: 4.26700
Density (Dx): 6.116 Z: 2

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
Instrument(l): calculated I type: peak heights
I/I_{cor}: 8.28

Comments and Additional Information

ICSD Number: 063281
RM REM TEM 100.
RM REM DEN.
RM REM F Temperature factors have been deposited with the Briti
RM REM Library Lending Division, SUP. No. 42674.
Source: Specimen from USA.
Pattern: See PDF 5-667.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Restori, R., Schwarzenbach, D. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*
42 201 (1986)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
1	1	0	3.0172	53
1	1	1	2.4636	999
2	0	0	2.1335	347
2	1	1	1.7420	11
2	2	0	1.5086	265
2	2	1	1.4223	1
3	1	0	1.3493	3
3	1	1	1.2866	198
2	2	2	1.2318	43
3	2	1	1.1404	2

Card Information

Names: Iron Yttrium
Formula: Fe₂Y
PDF Number: 17-362
Quality: unknown
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fd-3m (no. 227)
a: 7.357
Z: 8

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5405 **Filter:** Ni
Instrument(d): Debye-Scherrer
Instrument(l): densitometer **I type:** unknown

Comments and Additional Information

Pattern: To replace 15-96.

Literature References

General: Dwight, Met. Div. Argonne Nat. Lab., Argonne, Illinois, USA. *Private Communication* (1964)
Unit Cell: Dwight. *Trans. Am. Soc. Met.* **53** 479 (1961)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
2	2	0	2.5800	50
3	1	1	2.2010	100
2	2	2	2.1080	30
4	2	2	1.4950	40
5	1	1	1.4100	60
4	4	0	1.2960	50
6	2	0	1.1600	10
5	3	3	1.1190	20
6	2	2	1.1060	10
6	4	2	0.9810	20
7	3	1	0.9560	60
8	0	0	0.9180	5
6	6	0	0.8660	10
7	5	1	0.8490	60
6	6	2	0.8430	5

Card Information

Names: Yttrium Carbide
 Formula: Y₂C
 PDF Number: 73-495
 Quality: calculated
 Subfiles: inorganic alloy FIZ

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral Space Group: R-3m (no. 166)
 a: 3.61700 c: 17.96000
 Density (Dx): 4.646 Z: 3

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
 Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
 Instrument(l): calculated I type: peak heights
 I_{cor}: 7.86

Comments and Additional Information

ICSD Number: 022283
 RM REM V CONFIRMED BY NDP.
 Temperature factor: ITF
 TI Crystal structures of cubic and trigonal yttrium hypocarbides; a dimorphically interphased single-crystal study.

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
 Structure: Atoji, M., Kikuchi, M. *J. Chem. Phys.* **51** 3863 (1969)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
0	0	3	5.9867	156
0	0	6	2.9933	321
0	1	2	2.9576	999
1	0	4	2.5690	805
0	1	5	2.3608	26
0	0	9	1.9956	20
1	0	7	1.9849	58
0	1	8	1.8247	213
1	1	0	1.8085	249
1	1	3	1.7312	17
1	0	10	1.5581	84
1	1	6	1.5479	202
2	0	2	1.5429	164
0	0	12	1.4967	25
0	2	4	1.4788	104
0	1	11	1.4478	34
2	0	5	1.4357	5
1	1	9	1.3401	25
0	2	7	1.3368	24
2	0	8	1.2845	49
1	0	13	1.2641	19
0	0	15	1.1973	8
0	1	14	1.1872	19
0	2	10	1.1804	26
1	2	2	1.1738	69
1	1	12	1.1530	49
2	1	4	1.1448	71

Card Information

Names: Chromium Oxide
 Formula: Cr₂O₃
 PDF Number: 84-315
 Quality: calculated
 Subfiles: inorganic alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral Space Group: R-3c (no. 167)
 a: 4.91280 c: 13.46890
 Density (Dx): 5.378 Z: 6

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
 Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
 Instrument(l): calculated I type: peak heights
 I/cor: 2.31

Comments and Additional Information

ICSD Number: 201105
 RM REM PRE 56.8+5 KBARS.
 TT At least one TF implausible.
 Temperature factor: ITF
 TI Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and V₂O₃ to 50 kbars

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
 Structure: Finger, L.W., Hazen, R.M. *J. Appl. Phys.* **51** 5362 (1980)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
0	1	2	3.5969	797
1	0	4	2.6404	999
1	1	0	2.4564	944
0	0	6	2.2448	64
1	1	3	2.1549	287
2	0	2	2.0285	50
0	2	4	1.7985	366
1	1	6	1.6571	810
2	1	1	1.5968	10
0	1	8	1.5641	56
1	2	2	1.5641	56
2	1	4	1.4511	264
3	0	0	1.4182	336
1	2	5	1.3808	5
2	0	8	1.3202	2
1	0	10	1.2841	125
1	1	9	1.2780	29
2	1	7	1.2339	3
2	2	0	1.2282	67
3	0	6	1.1990	49
2	2	3	1.1847	13
1	3	1	1.1755	1
1	2	8	1.1623	31
3	1	2	1.1623	31
0	2	10	1.1380	58
0	0	12	1.1224	17

Card Information

Names: Manganese Oxide
Pyrolusite, syn
Formula: Mn O₂
PDF Number: 71-71
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal Space Group: P42/m (no. 84)
a: 4.39830 c: 2.87300
Density (Dm): 5.100 Density (Dx): 5.194 Z: 2

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
Instrument(l): calculated I type: peak heights
I/I_{cor}: 5.60

Comments and Additional Information

ICSD Number: 000393
Temperature factor: ATF
RM REM REF.
Preparation: Prepared by hydrothermal at 973 K, 3 kbar.
Pattern: See PDF 24-735.
TT Calc. density unusual but tolerable.
TI Rutile-type compounds. V. Refinement of Mn O₂ and Mg F₂

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
Structure: Baur, W.H. *Acta Crystallogr., Sec. B* **32** 2200 (1976)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
1	0	0	4.3983	999
1	1	0	3.1101	686
1	0	1	2.4053	1
2	0	0	2.1992	63
1	1	1	2.1104	89
1	2	0	1.9670	351
2	0	1	1.7463	1
1	2	1	1.6230	25
2	2	0	1.5550	88
3	0	0	1.4661	83
0	0	2	1.4365	42
1	3	0	1.3909	49
1	0	2	1.3655	43
1	1	2	1.3041	55
3	1	1	1.2519	4
3	2	0	1.2199	18
2	0	2	1.2027	15
2	1	2	1.1601	75
3	2	1	1.1228	1
4	0	0	1.0996	14

Card Information

Names: Aluminum Oxide
 Formula: Al₂O₃
 PDF Number: 78-2426
 Quality: calculated
 Subfiles: inorganic alloy COR FIZ

Cell and Symmetry Information

System: rhombohedral Space Group: R-3c (no. 167)
 a: 4.75860 c: 12.98970
 Density (Dx): 3.987 Z: 6

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54060
 Instrument(d): calculated Cut Off: 17.7
 Instrument(l): calculated I type: peak heights
 I_{cor}: 0.96

Comments and Additional Information

ICSD Number: 063647
 TT No R value given.
 Temperature factor: ITF
 TI Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-Ray data from Al₂O₃

Literature References

General: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)
 Structure: Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B. *J. Appl. Crystallogr.* **20** 79 (1987)

Peak Data

PeakList				
h	k	l	d	I
0	1	2	3.4797	680
1	0	4	2.5507	999
1	1	0	2.3793	457
0	0	6	2.1649	4
1	1	3	2.0852	954
2	0	2	1.9641	17
0	2	4	1.7399	440
1	1	6	1.6013	885
2	1	1	1.5465	19
1	2	2	1.5147	33
0	1	8	1.5107	74
2	1	4	1.4044	313
3	0	0	1.3737	487
1	2	5	1.3359	9
2	0	8	1.2753	11
1	0	10	1.2389	132
1	1	9	1.2340	77
2	1	7	1.1930	6
2	2	0	1.1897	50
3	0	6	1.1599	6
2	2	3	1.1471	41
1	3	1	1.1386	2
3	1	2	1.1257	29
1	2	8	1.1240	23
0	2	10	1.0989	55