



13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

**COTEQ2015 - 164**

**INFLUÊNCIA DE UM FILME DE NIÓBIO SOBRE O COMPORTAMENTO DE  
SULFETAÇÃO ISOTÉRMICA A 500 E A 700°C DA LIGA Fe-20Cr**

Guilherme A. Geribola<sup>1</sup>, Oswaldo P. V. Silva Junior<sup>2</sup>, Guilherme Scheidt<sup>3</sup>, Edval G. Araújo<sup>4</sup>,  
Marina F. Pillis<sup>5</sup>

*Copyright 2015, ABENDI, ABRACO, ABCM e IBP.*

*Trabalho apresentado durante a 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.*

*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

---

**SINOPSE**

Nióbio e suas ligas são utilizados atualmente em muitas aplicações industriais por oferecerem excelente resistência à degradação em diversos meios corrosivos. Estes meios incluem atmosferas gasosas em temperaturas elevadas, como as encontradas em plantas de gaseificação de carvão existentes em usinas termelétricas para geração de energia. As atmosferas encontradas nestes meios são misturas gasosas complexas que contêm, entre outros compostos, oxigênio e enxofre. Apesar de existirem estudos relacionados à aplicação de metais refratários em atmosferas sulfetantes a temperaturas elevadas, o uso de compostos de nióbio ainda não foi devidamente avaliado como revestimento protetor, havendo poucos dados disponíveis na literatura. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito proporcionado por um filme fino de nióbio, obtido por pulverização catódica, sobre o comportamento de sulfetação isotérmica da liga Fe-20Cr. Os testes de sulfetação foram realizados a 500 e a 700°C pelo período de 2h em atmosfera H<sub>2</sub>/2%H<sub>2</sub>S. As amostras, após o teste de sulfetação, foram analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a presença de nióbio alterou a morfologia e os produtos de reação das ligas após sulfetação. Após os testes de sulfetação o filme de nióbio permaneceu no topo da camada, na interface sulfeto/gás e funcionou como um marcador. Os sulfetos de metais originários do substrato se formaram entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorra, preferencialmente, por difusão aniônica do enxofre através do filme de nióbio.

---

1 Mestre em Ciências, químico industrial – IPEN

2 Engenheiro de Materiais – Prest Vácuo Ltda.

3 Mestre em Ciências, licenciado em Física - IPEN

4 Doutor, Engenheiro Metalurgista - UFPE

5 Doutora, Engenheira Metalurgista - IPEN

---

## 1. INTRODUÇÃO

Na área industrial há muitos processos onde os metais e ligas são expostos a atmosferas gasosas sob temperaturas elevadas (1). Estes meios podem variar de gases monomoleculares a misturas gasosas complexas (2). Esses processos incluem refino de óleos, gaseificação de carvão e conversão de combustíveis fósseis. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) existem no Brasil, atualmente, 1870 usinas termoelétricas em operação e 9 em construção. As usinas termoelétricas em operação respondem por 28,55% da energia gerada, somente superadas pela geração em hidroelétricas, responsáveis por 62,23% desse total (3). Nestas plantas, uma variedade de meios pode ser encontrada: oxidante, oxidante-sulfetante, sulfetante, de erosão, de erosão-oxidação, de erosão-sulfetação, e de corrosão a quente.

No processo de gaseificação do carvão, por exemplo, estão presentes, além do oxigênio, misturas gasosas dos produtos de reação como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, em temperaturas superiores a 500°C (4). Nestes processos há grande atividade de carbono, nitrogênio e enxofre, suficientes para formar carbonetos, nitretos e sulfetos, respectivamente (5). A resistência à degradação de ligas estruturais em ambientes agressivos a temperaturas elevadas normalmente depende da formação de uma camada protetora de produtos de reação da liga, normalmente Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6). Vários trabalhos mostram que adições de elementos reativos, como o ítrio, melhoram as propriedades de ligas formadoras de cromia e alumina (7). Ligas resistentes ao ataque por enxofre para aplicações em altas temperaturas podem ser obtidas através de modificações em sua composição química (7). A escolha de ligas que formem sulfetos de baixa velocidade de crescimento tem estimulado trabalhos nesta área, principalmente com o uso de metais refratários como o nióbio, por formar sulfetos mais estáveis (8). A escolha do nióbio neste trabalho, dentre outros metais refratários, como revestimento para melhorar a resistência à sulfetação, deve-se a uma alternativa técnica, já que algumas pesquisas têm reportado sua boa resistência à sulfetação (9-11), bem como ao fato de o Brasil possuir grandes reservas desse elemento (12). Este trabalho teve por objetivo investigar o comportamento de sulfetação isotérmica da liga FeCr sem e com revestimento de um filme fino de nióbio, obtido por pulverização catódica. Os testes foram realizados a 500 e a 700°C em atmosfera H<sub>2</sub>/2% vol. H<sub>2</sub>S.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Substratos

Foram utilizadas ligas Fe-20Cr para a realização de ensaios de sulfetação e posterior caracterização microestrutural e análise morfológica dos produtos de reação. Foi utilizado, ainda, substrato de silício (100) polido para deposição de filme de nióbio para medidas de espessura do filme.

As ligas FeCr, de pureza comercial, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. Os lingotes foram forjados a 980°C, resultando numa redução de aproximadamente 60% na secção transversal (13). As amostras foram cortadas nas dimensões 10 x 10 mm x 3 mm. O acabamento superficial foi feito em lixas d'água de carbo de silício (SiC) até granulometria 600. As amostras foram desengraxadas com acetona e lavadas com água deionizada.

## 2.2 Revestimento

Os filmes de nióbio foram depositados por pulverização catódica sobre as amostras preparadas conforme descrito acima, utilizando-se um equipamento PV 600 e um alvo de nióbio (99,9% de pureza) em atmosfera de argônio. Os parâmetros do processo de deposição estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de processo utilizados na deposição de filmes finos de nióbio.

<b>Parâmetros de deposição</b>	
Pressão de base	$\sim 10^{-5}$ mbar
Pressão de trabalho	$7,7 \times 10^{-4}$ mbar
Distância alvo/substrato	14 cm
Potência do equipamento	400 W
Vazão de argônio	100 sccm

A espessura dos revestimentos foi medida na secção transversal de amostras de Si recobertas, em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) FEI Quanta 600.

## 2.3 Ensaio de sulfetação

Os ensaios de sulfetação foram realizados com amostras da liga FeCr, revestidas ou não pelo filme de nióbio. Foram utilizadas 3 amostras de cada uma das ligas estudadas. Os ensaios foram realizados em forno tubular pelo período de 2h, nas temperaturas de 500 e 700°C, com uma rampa de aquecimento de 5°C/minuto, e uma vazão da mistura H<sub>2</sub>/2%H<sub>2</sub>S de 3 NL/h. O processo consiste no aquecimento em forno resistivo, em atmosfera de argônio. Ao atingir a temperatura de trabalho, substituiu-se o argônio pela mistura H<sub>2</sub>/2%H<sub>2</sub>S. Após o período de sulfetação as amostras foram resfriadas dentro do forno, com a passagem de argônio.

## 2.4 Caracterização dos produtos de reação após ensaio de sulfetação

Após os testes de sulfetação foram feitas análises da superfície e da secção transversal das amostras por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). O levantamento da composição química através da camada de produto de reação foi realizado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), desde a interface produto de reação/gás até a interface produto de reação/metal. Nestas análises foi utilizado um microscópio LEO Electron Microscopy, modelo LEO 440i, acoplado a um analisador de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Oxford Instruments, modelo Inca, para identificação dos constituintes encontrados nos produtos de reação, e um microscópio Philips modelo XL30 acoplado ao analisador por EDS, marca Edax, modelo 9800 Plus.

A caracterização por DRX foi feita utilizando-se um difratômetro de raios-X, marca Philips X'pert, usando radiação Cu K $\alpha$  com geometria  $\theta$ -2 $\theta$ . As medidas foram tomadas no intervalo de 2 $\theta$  variando entre 15 e 90°, com passos de 0,02°.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos filmes de nióbio

Na figura 1a está mostrada a superfície do filme depositado por 1h sobre a liga Fe-20Cr. Observa-se que o filme acompanha a topografia do substrato. Na Figura 1b está apresentada a secção transversal do filme, sobre substrato de silício. Observa-se um filme fino, aderente e de espessura uniforme. A espessura média do filme depositado é de 297 nm.

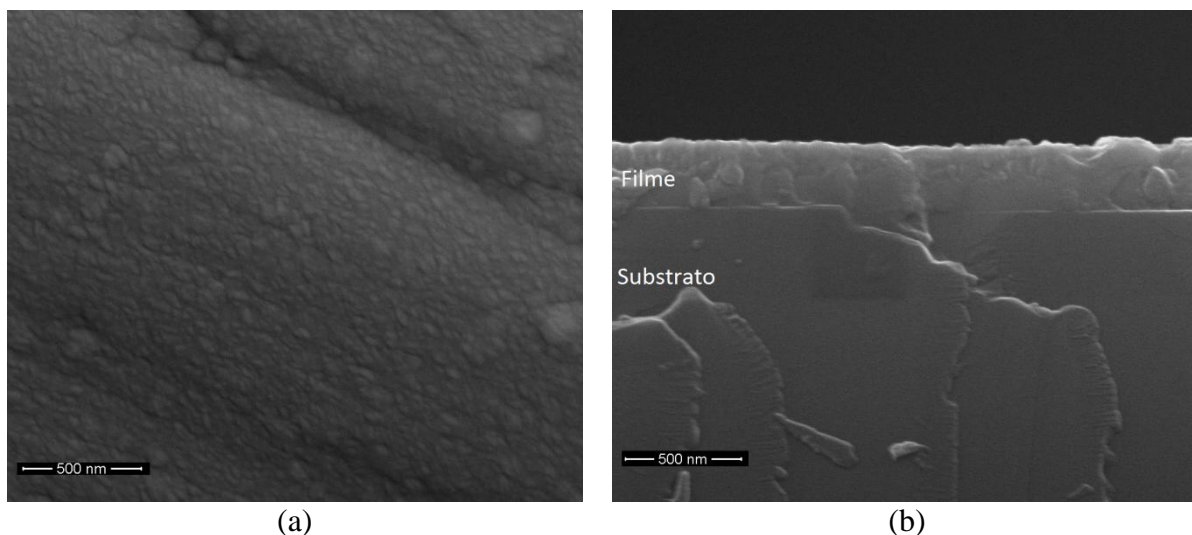


Figura 1 - Filme de nióbio depositado durante 1h. (a) superfície do filme sobre aço; (b) secção transversal sobre Si.

#### 3.2 Caracterização microestrutural dos produtos de reação

##### Sulfetação da liga Fe-20Cr

Na Figura 2a está apresentada superfície da amostra sulfetada por 2h a 500°C. Análises qualitativas de EDS coletadas nessa superfície mostram que as partículas escuras mostradas em 1 são mais ricas em cromo que as partículas mais claras mostradas em 2. Nessas condições de sulfetação não se observou escamação nem trincas na superfície.

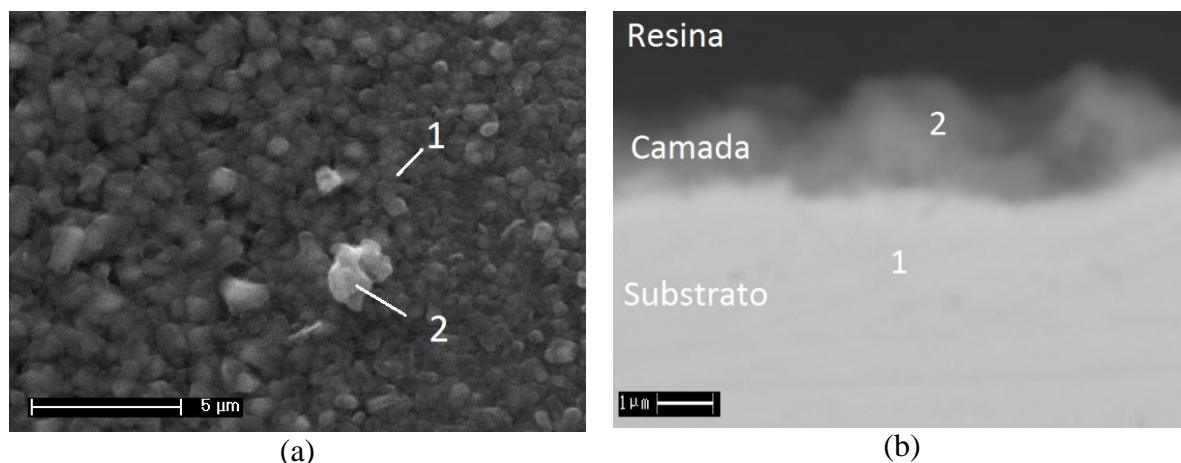


Figura 2 - Liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h. (a) superfície; (b) secção transversal.

A secção transversal da liga Fe-20Cr sulfetada por 2h a 500°C está apresentada na Figura 2b. A camada de produto de reação é fina, com espessura média de aproximadamente 2 µm. Na Tabela 2 estão apresentados os teores de Fe, Cr e S determinados nas regiões indicadas na Figura 2b. Na região **1**, dentro do metal, os resultados estão coerentes com a composição química da liga. A região **2**, camada de produtos de reação, apresenta elevado teor de ferro e teores moderados de cromo e enxofre.

Tabela 2: Composição química da liga Fe-20Cr sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região	
	<b>1</b>	<b>2</b>
Fe	80,64	77,51
Cr	19,36	15,94
S	-	6,55

Na Figura 3 está apresentado o difratograma de raios-X das amostras da liga FeCr sulfetadas a 500°C por 2h, o qual sugere a presença das fases FeS, FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> e Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

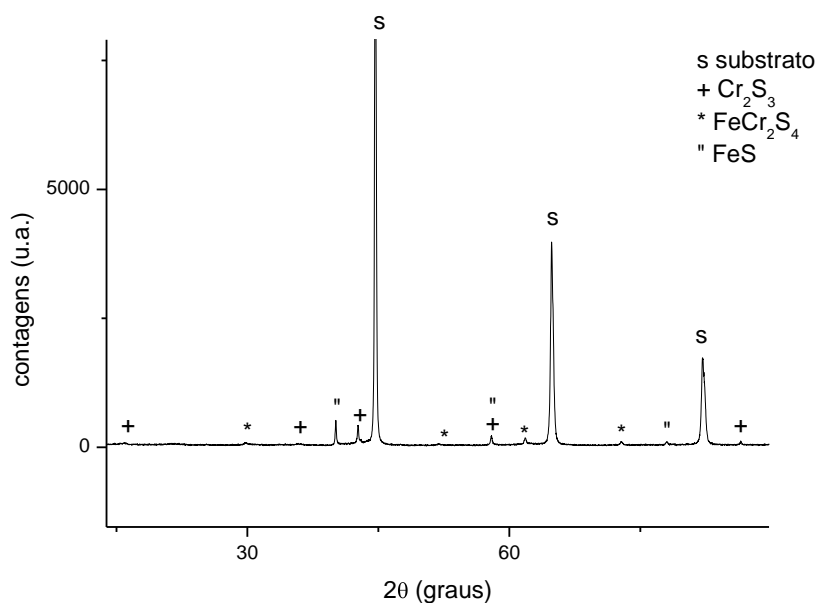


Figura 3 - Difratograma de raios-X da liga FeCr sulfetada a 500°C por 2h.

As amostras da liga FeCr sulfetadas a 700°C sofreram escamação na forma de um pó fino. Como pode ser observado na Figura 4a, os grãos formados à temperatura de 700°C são mais grosseiros que os formados a 500°C, Figura 2a. Observam-se partículas brancas na superfície da amostra, indicadas por **1**. Análises qualitativas de EDS indicaram alto teor de Fe na superfície, sendo a região escura, mostrada em **2**, mais rica em Cr que a região **1**.

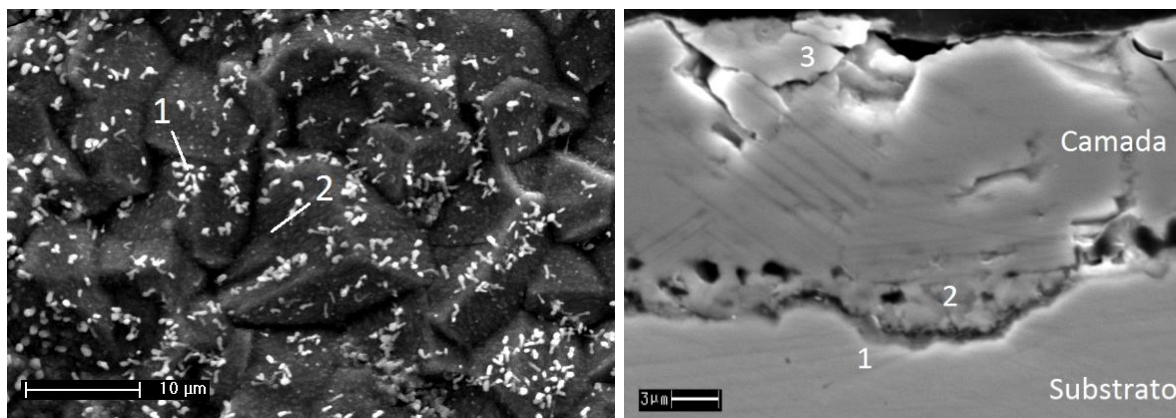


Figura 4 – Liga FeCr sulfetada a 700°C. (a) superfície; (b) secção transversal.

A secção transversal da liga está apresentada na Figura 4b. Observa-se que a camada sulfetada é composta por duas regiões bem distintas. A região mais interna, mais próxima à interface metal/sulfeto, é mais rica em cromo, contendo também ferro. A região mais externa é formada, em sua região anterior, por lamelas claras e escuras alternadas. Medidas de EDS revelaram que as lamelas escuras são mais ricas em cromo que as claras. A interface metal/sulfeto é ondulada, com regiões de maior e menor penetração do sulfeto no metal. A espessura média da camada de sulfeto é de 25 µm.

Os teores de Fe, Cr e S analisados nas regiões indicadas na Figura 5b estão apresentados na Tabela 3. Na região 1, dentro do metal, próximo à interface metal/sulfeto, observa-se que o teor de cromo é menor que o teor médio encontrado na liga. A região 2, uma fase escura dentro da camada sulfetada, apresentou teor de cromo superior à composição química média da liga e o teor de ferro é menos da metade da composição média da liga. A região 3, na parte mais externa do sulfeto, é uma fase rica em ferro e em enxofre, e apresenta baixo teor em cromo.

Tabela 3: Análise química da liga Fe-20Cr sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em peso)	Região		
	1	2	3
Fe	77,66	27,44	51,00
Cr	12,00	32,08	11,23
S	10,34	40,47	37,77

Na Figura 5 está apresentado o difratograma de raios-X da liga FeCr sulfetada a 700°C por 2h. Observam-se reflexões referentes a fases contendo ferro e cromo, resultado este coerente com as informações obtidas pelas análises de EDS. O espectro mostra-se semelhante ao obtido no ensaio realizado a 500°C (Figura 3), em termos de fases formadas. Entretanto, a principal fase detectada a 700°C é o FeS, enquanto que a 500°C as reflexões referentes à liga FeCr são mais intensas.

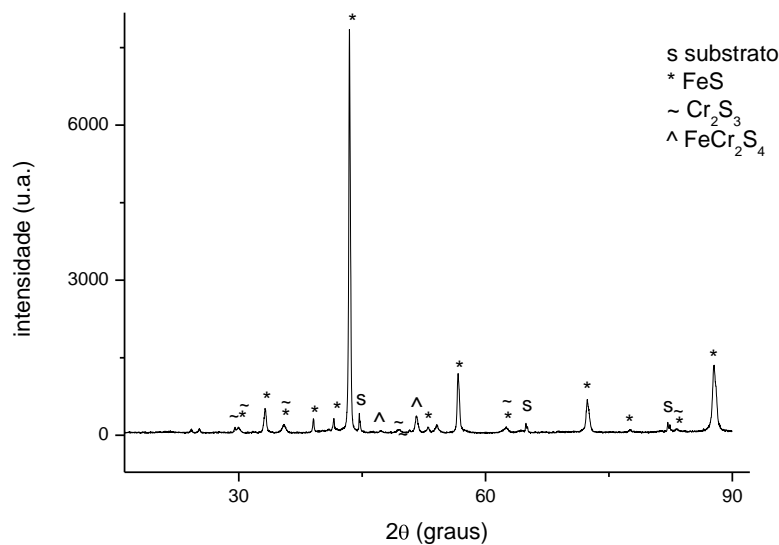


Figura 5 - Difratoograma de raios-X da liga FeCr sulfetada a 700°C por 2h.

*O efeito do revestimento de nióbio*

A superfície da amostra da liga FeCr recoberta por um filme de nióbio e sulfetada por 2h a 500°C está apresentada na Figura 6a. As amostras não sofreram escamação.

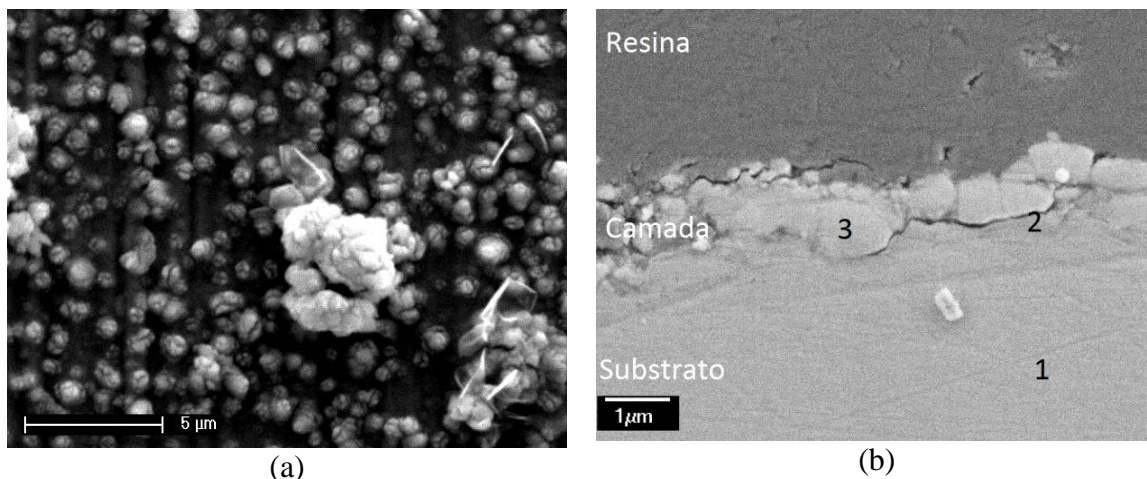


Figura 6 - Liga FeCr revestida com filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h. (a) superfície; (b) secção transversal.

Observa-se na região ao fundo uma estrutura uniforme, além de aglomerados de partículas brancas. Análises qualitativas feitas por EDS indicam a presença de oxigênio nas regiões escuras dessa superfície. Na Figura 6b está apresentada a secção transversal da mesma liga. Observa-se a camada de produtos de reação, de espessura média de 1 μm. Análises via EDS mostraram que o nióbio concentra-se na parte mais externa da camada, correspondendo ao filme depositado sobre a superfície original da liga, e com presença de ferro e cromo próximo à interface metal/camada. Nas análises realizadas por EDS há grande dificuldade na quantificação do elemento enxofre quando há a presença de nióbio na amostra, uma vez que

as raias de emissão de raios-X característicos são muito próximas, sendo de 2,307 keV para o enxofre e de 2,166 keV para o nióbio, impossibilitando a identificação. Tal fato demonstra que técnicas complementares de análise química são necessárias para a identificação e quantificação de enxofre quando nióbio está presente. Os teores de Fe, Cr e Nb, analisados nas regiões indicadas na Figura 6b, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com nióbio e sulfetada a 500°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região		
	1	2	3
Fe	79,84	48,63	34,69
Cr	20,16	11,14	0,77
Nb	-	34,69	77,81

Na Figura 7 está apresentado o difratograma de raios-X das amostras de Fe-20Cr revestidas por nióbio e sulfetadas por 2h a 500°C. Podem ser observadas reflexões referentes a fases contendo ferro, cromo e enxofre, além de óxidos de nióbio. O nióbio é um elemento muito reativo, e mesmo em atmosferas contendo baixos teores de oxigênio é possível a formação de seus óxidos.

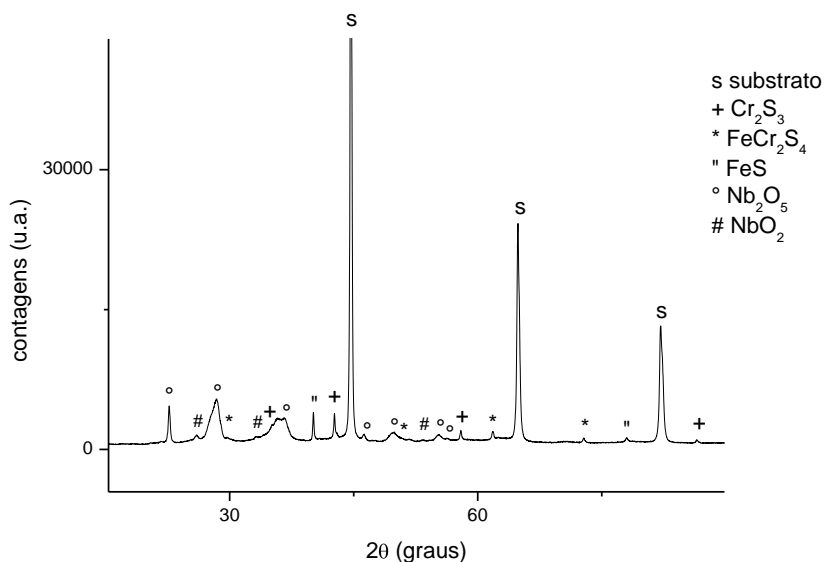


Figura 7 - Difratograma de raios-X da liga Fe-20Cr revestida por filme de nióbio e sulfetada a 500°C por 2h.

Na Figura 8a pode ser observada a superfície da liga Fe-20Cr revestida com nióbio e sulfetada durante 2h a 700°C. Não se observou escamação. A morfologia do produto de reação difere da mesma liga sulfetada a 500°C, Figura 6a. A superfície apresenta-se com aspecto mais homogêneo e liso. Análises químicas qualitativas feitas por EDS apontam teor elevado de nióbio e a presença de oxigênio.



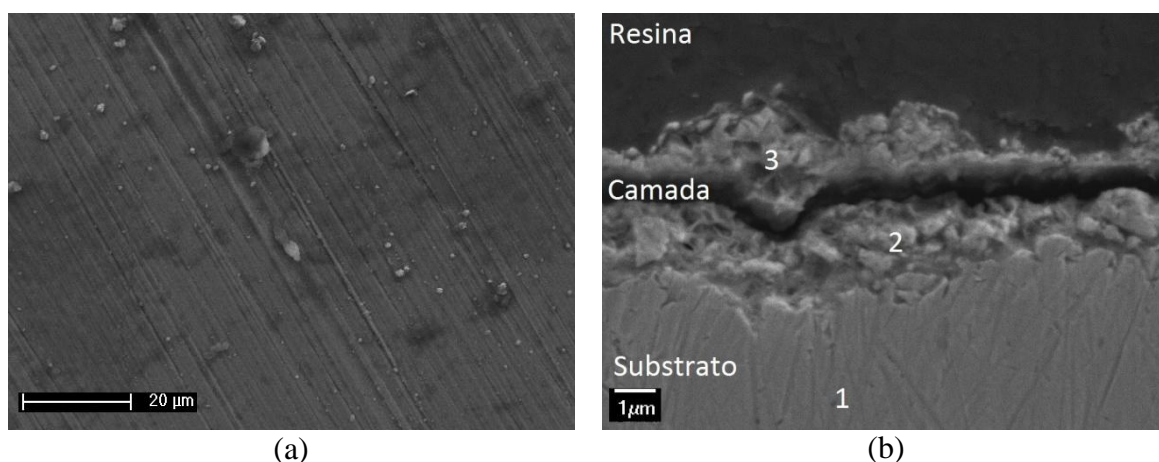


Figura 8 - Liga FeCr revestida por um filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h. (a) superfície; (b) secção transversal.

Na Figura 8b está apresentada a secção transversal da liga FeCr revestida por um filme de nióbio e sulfetada a 700°C. Observa-se que a camada de produto de reação é fina, com uma espessura média de 4 μm. Para efeito de comparação, a amostra da mesma liga, sem o filme de nióbio, submetida às mesmas condições de sulfetação, apresentou espessura média de 25 μm, além de ter sofrido escamação. Também neste caso houve dificuldade na quantificação do elemento enxofre devido à presença de nióbio na amostra, como mencionado anteriormente.

Os teores de Fe, Cr e Nb relativos aos pontos indicados na Figura 8b estão apresentados na Tabela 5. Na região 1, próximo à interface gás/sulfeto, observa-se alto teor de nióbio. Foram detectados também os elementos ferro e cromo. A região 2 contém maiores teores de ferro e cromo na camada e menor teor de nióbio. Na região 3, no substrato, foram detectados apenas os elementos ferro e cromo. Observa-se um gradiente no teor de ferro, crescente da interface gás/sulfeto para a sulfeto/metal, e baixo teor de cromo.

Tabela 5: Composição química da camada formada na superfície da liga Fe-20Cr revestida com Nb sulfetada a 700°C por 2h.

Elemento (% em massa)	Região		
	1	2	3
Fe	80,93	49,73	11,03
Cr	19,07	12,54	3,62
Nb	-	37,73	85,35

Na Figura 9 está apresentado o difratograma de raios-X da liga FeCr revestida por um filme de nióbio e sulfetada a 700°C por 2h. O espectro sugere a presença das fases NbO<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, FeS e Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

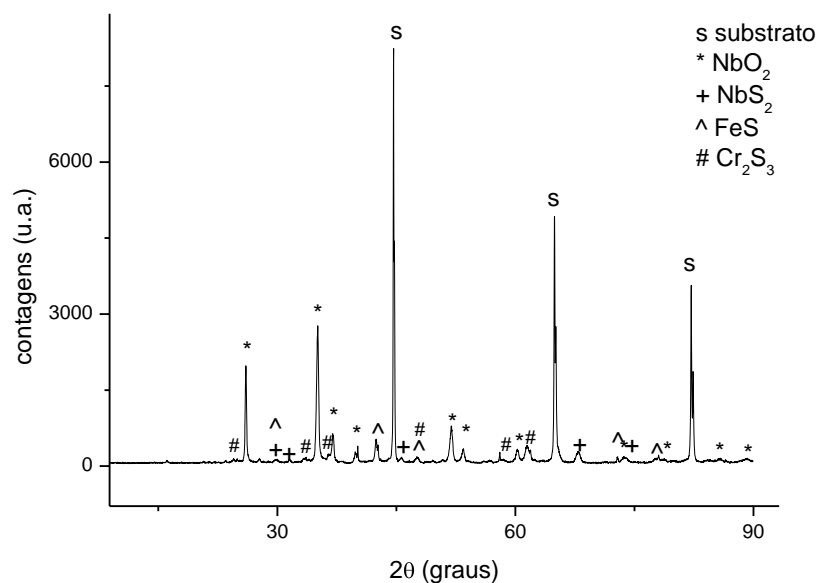


Figura 9 - Difratoograma de raios-X da liga FeCr revestida com filme e nióbio sulfetada a 700°C por 2h.

Com relação às fases formadas após os testes de sulfetação a 700°C, as diferenças que podem ser notadas em relação aos ensaios realizados a 500°C consistem na presença de fases contendo óxidos de nióbio na liga revestida. Com relação à espessura dos produtos de reação, tem-se que a espessura média a 500°C foi de aproximadamente 2 µm, enquanto que para a liga revestida a espessura média total foi de aproximadamente 1 µm.

Os resultados apresentados pela liga revestida diferem muito dos obtidos com a liga sem revestimento, uma vez que, sem o revestimento, a camada de produtos de reação mostrou-se mais espessa e com formação de sulfeto de ferro que não protege a liga da sulfetação subsequente. Em relação ao teste desta mesma liga efetuado a 700°C, houve formação de NbS<sub>2</sub>, composto este não identificado no teste efetuado a 500°C.

Os resultados observados nas amostras revestidas pelo filme de nióbio sugerem que o filme funcione como uma barreira à difusão dos reagentes, fazendo com que a camada de produtos de reação formada tenha menor espessura quando comparadas com as amostras não revestidas. As análises da secção transversal das amostras, obtidas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a análises químicas por EDS, permitem perceber que o filme de nióbio permanece na parte mais externa da camada, não tendo sido identificados sulfetos de elementos da liga-base além dessa camada mais externa, rica em nióbio. Assim, sendo a camada rica em nióbio mais externa, tem-se que os sulfetos do metal-base se formaram entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorra, preferencialmente, por difusão do enxofre através do filme de nióbio, como descrito por Du et al. (14).

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a presença de nióbio alterou a morfologia e os produtos de reação das ligas após sulfetação. O efeito a 700°C mostrou-se mais pronunciado. Após os testes de sulfetação o filme de nióbio permaneceu no topo da camada, na interface sulfeto/gás e funcionou como um marcador. Os sulfetos de metais originários do

substrato se formaram entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorra, preferencialmente, por difusão aniônica do enxofre através do filme de nióbio.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida a um dos autores e às empresas CBMM e Prest Vácuo pelas facilidades oferecidas para a deposição dos filmes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Yurek G.J. “Mechanisms of diffusion-controlled high-temperature oxidation of metals”. In: Mansfeld, F.(Ed.). Corrosion Mechanisms, New York, 397-446 (1987).
- (2) Pettit F. S., Stasik M., Meier G. “Effect of reactive element additions and sulfur removal on the oxidation of Fe-Cr-Al alloys” Scripta Metallurgica et Materialia, 1645-50 (1994).
- (3) Site da Agência Nacional de Energia Elétrica: [www.aneel.gov.br](http://www.aneel.gov.br) BIG – Banco de Informações de Geração. Acesso em: 21 set. 2014.
- (4) Associação Brasileira do Carvão Mineral: [www.satc.edu.br](http://www.satc.edu.br). Acesso em: 22 nov. 2013.
- (5) Giggins C; Pettit F.S. “Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures”, Oxidation of Metals, 5 (1980).
- (6) Pillis M. F., Ramanathan L.V. “Effect of alloying additions and pre-oxidation on high temperature sulphidation resistance of iron chromium alloys”, Surface Engineering, 22 129-137 (2006).
- (7) Jedlinski J. “General aspects of the reactive element effect” Corrosion Science 35, 863-69 (1993).
- (8) Strafford K. N. “The kinetics of sulphidation of niobium”, Journal of the less common metals 68 223-28 (1969).
- (9) Grzesik Z. “On the mechanism of high temperature sulphide corrosion of niobium and transport properties of niobium sulphide” Solid State Ionics, 154/ 155 387-92 (2002).
- (10) Mrowec S. “The problem of sulphur in high temperature corrosion” Oxidation of Metals 44 (1995).
- (11) Grzesik Z., Mrowec S. “On the sulphidation mechanism of niobium and some of Nb-alloys at high temperatures”, Corrosion Science, 50 605 - 13, (2008).
- (12) Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br) Acesso em: 21 set. 2014.
- (13) Pillis M. F. “Estudo do comportamento de sulfetação de ligas Fe<sub>20</sub>Cr”, 2001. Tese. – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- (14) Du H. L., Datta P. K., Burnell-Gray J. S. “Effect of Nb coating on the sulphidation/oxidation behaviour of Ti and Ti-6Al-4V alloy”, Journal of Materials Science, 30 2640-47, (1993).