

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE LIGAS Fe-Cr A ALTAS TEMPERATURAS

J.F. Carneiro^{*(1)}; V.B. Trindade⁽²⁾; V. Ji⁽³⁾; A.C.S. Sabioni⁽¹⁾.

(1) Laboratório de Difusão em Materiais, Departamento de Física, ICEB-UFOP, Redemat, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil. * jussarafcarneiro@gmail.com

(2) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFOP

(3) Laboratoire d'Étude des Matériaux Hors-Équilibre (LEMHE), Orsay, France.

RESUMO

Os comportamentos de oxidação de ligas Fe-1,5%Cr, Fe-5,0%Cr, Fe-10%Cr e Fe-15%Cr foram investigados entre 700 e 850°C, em atmosfera de ar seco. Os ensaios de oxidação foram realizados uma termobalança com sensibilidade de 1µg. Os filmes de óxidos formados pela oxidação foram caracterizados por MEV, EDS e DRX. Os filmes de óxidos são espinélios de Fe-Cr com a composição variável dependendo da composição da liga, e crescem segundo uma lei aproximadamente parabólica. A comparação das cinéticas de oxidação das quatro ligas, à 700°C, mostra que as taxas de oxidação decrescem de $1,96 \times 10^{-9} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, para a liga Fe-1,5%Cr, a $1,18 \times 10^{-14} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para a liga Fe-15%Cr. Análise comparativa das ligas mais resistentes à oxidação, Fe-10%Cr e Fe-15%Cr, entre 700 e 850°C, mostra que as taxas de oxidação dessas ligas são comparáveis até 800°C, acima desta temperatura a liga Fe-10%Cr apresenta menor resistência a oxidação.

Palavras-chave: Ligas Fe/Cr, oxidação em ar, espinélios.

INTRODUÇÃO

Nas indústrias de geração de energia, petroquímica, naval, aeronáutica, automobilística e outras, componentes de equipamentos construídos com ligas metálicas à base de Fe/Cr são colocados em contato com atmosferas agressivas, em ampla faixa de pressão parcial de oxigênio, à altas temperaturas^(1,2).

A taxa de oxidação dessas ligas depende do seu teor de cromo, visto que esse elemento possui elevada afinidade por oxigênio, formando o óxido de cromo (Cr_2O_3) que possui alta estabilidade termodinâmica e atua como camada protetora contra a oxidação^(3,4). Entretanto, filmes essencialmente de Cr_2O_3 são observados apenas em condições especiais e, em geral, os filmes formados sobre essas ligas são constituídos de espinélios com composição $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, onde x varia entre 0 e 2. Quando a cinética de crescimento desses filmes é parabólica, a taxa de oxidação das ligas é controlada pela difusão de cátions do substrato metálico para a interface óxido/atmosfera e/ou pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato metálico.

Portanto, o conhecimento do transporte atômico através de filmes de óxidos formados pela oxidação de ligas metálicas à altas temperaturas é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos de oxidação. Estudos detalhados de difusão do oxigênio e de cátions (Cr, Fe, Mn e Ni) no Cr_2O_3 têm sido objetos de diversas publicações^[5-10]. Atualmente, o interesse dos autores é pela medida dessas difusividades em filmes de $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ formados pela oxidação de ligas modelo Fe-Cr, com teor de Cr variável entre 1,5 e 15% (em peso), para verificar o efeito do teor de cromo sobre as difusividades do oxigênio e de cátions e, conseqüentemente, sobre a cinética de oxidação dessas ligas.

O objetivo do presente estudo é o de caracterizar os filmes de $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ formados pela oxidação das ligas modelo de Fe-Cr, com relação à cinética de crescimento, a microestrutura e a composição química, para o planejamento das futuras experiências de difusão nesses filmes.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de Fe-Cr, utilizadas neste trabalho, foram elaboradas no Max-Planck Institute fuer Eisenforschung. Foram utilizadas amostras com os seguintes teores de Cr (percentagem em peso): 1,5; 5,0; 10 e 15%.

As amostras, com dimensões de 10mm x 10mm, foram lixadas com carvão de silício (grana 1000) e polidas com pastas de diamante de granulometrias de 3 e 1 μm . Após limpeza com acetona em ultra-som, as amostras foram submetidas à oxidação isotérmica em uma termobalança SETARAM TGDTA92, com sensibilidade de 1 μg , em atmosfera de ar seco, na faixa de 700 a 850°C e em intervalos de tempo de até 48 horas. As cinéticas de crescimento dos filmes formados sobre as ligas foram determinadas pela medida do ganho de massa por unidade de área ($\Delta\text{M}/\text{S}$) em função do tempo de oxidação (t). A microestrutura e a composição química dos filmes foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X com ângulo de incidência rasante.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cinética de oxidação das ligas Fe-1,5%Cr, Fe-5,0%Cr, Fe-10%Cr e Fe-15%Cr

As Figuras 1a-c mostram as análises termogravimétricas para as ligas Fe-1,5%Cr e Fe-5,0%Cr, Fe-10%Cr, e Fe-15%Cr nas temperaturas estudadas. A 700°C, a taxa de oxidação da liga Fe-1,5%Cr é superior à da liga Fe-5%Cr conforme

mostra a Fig.1-a. As análises termogravimétricas para a liga Fe-10%Cr são mostradas na Fig. 1-b. Para esta liga a cinética de oxidação apresenta algum desvio da lei parabólica na temperatura de 800°C, e a 850°C a cinética de oxidação apresenta claramente dois estágios distintos. Em função destes desvios, foi calculado mais de uma constantes de oxidação em diferentes intervalos de tempo. No primeiro estágio, a oxidação é lenta e representa o crescimento de um filme de espinélio⁽¹¹⁾. No segundo estágio, a taxa de oxidação aumenta rapidamente, provavelmente devido à presença de óxido de ferro que pode ter sido formado em função do empobrecimento de Cr na interface substrato metálico/óxido. Por outro lado, a liga Fe-15%Cr apresenta somente um comportamento de oxidação em toda a faixa de temperatura utilizada neste trabalho.

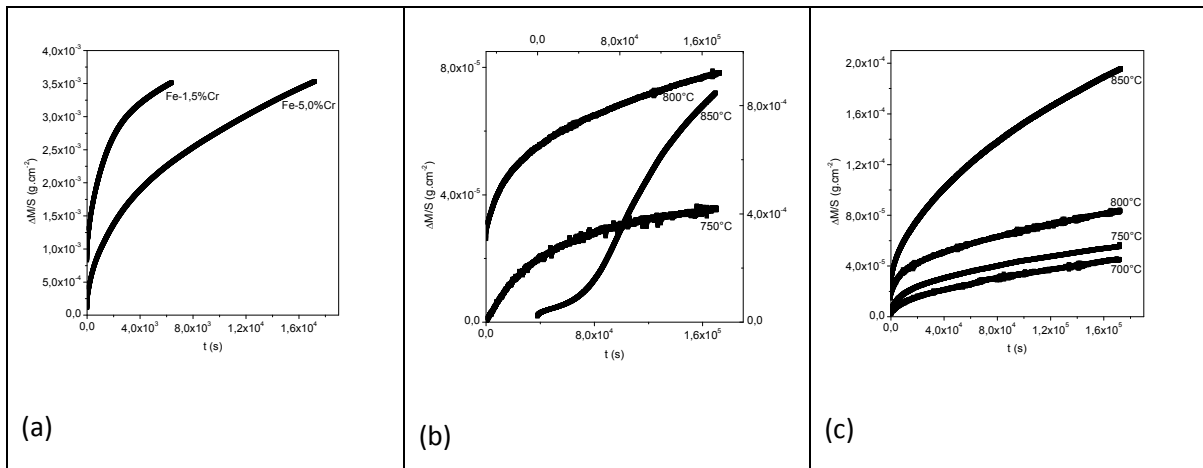


Figura 1 – Evolução do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para as ligas Fe/Cr. (a) Liga Fe-1,5%Cr e Fe-5,0%Cr; (b) Liga Fe-10%Cr; (c) Liga Fe-15%Cr.

Quando o crescimento do filme de óxido ocorre segundo uma lei parabólica, a cinética de oxidação é controlada pela difusão do oxigênio e/ou cátions através do filme. Neste caso, a constante parabólica pode ser definida em função da difusão do oxigênio e da difusão do cromo e/ou ferro, através do filme de óxido, mediante aplicação da teoria de Wagner para a oxidação de metais e ligas⁽¹²⁾. As constantes parabólicas de oxidação (k_p) foram determinadas pelo ajuste da relação $(\Delta M/S)^2 = k_0 + k_p t$ aos dados experimentais de $\Delta M/S$ em função do tempo, por regressão linear. As Figuras 2a-c mostram exemplos das determinações de k_p para as ligas com 5, 10 e 15%Cr. Os valores das constantes de oxidação obtidos para as ligas modelos Fe-Cr são apresentados na Tabela 2.

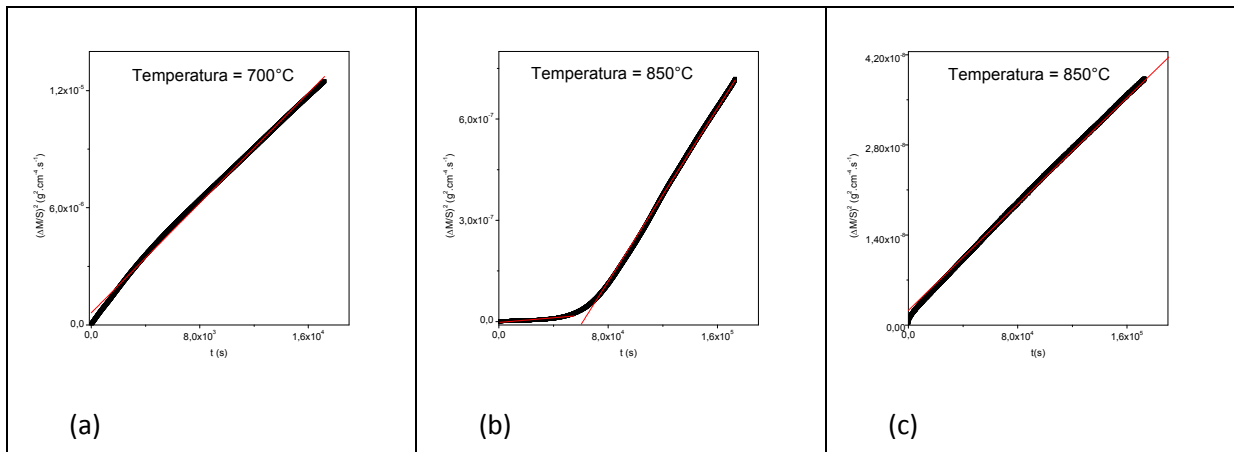


Figura 02 – Linearização do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para as ligas Fe/Cr. (a) Liga Fe-5,0%Cr; (b) Fe-10%Cr; (c) Fe-15%Cr.

Tabela 2 – Valores das constantes parabólicas de oxidação.

%Cr	Temperatura (°C)	Tempo de oxidação (h)	kp (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
1,5	700	2	1,96x10 ⁻⁹
5,0	700	5	7,04x10 ⁻¹⁰
10	750	48	7,64x10 ⁻¹⁵
10	800	48	4,61x10 ⁻¹⁴
10	850	48	3,78x10 ⁻¹³ (t < 59144s) 6,44x10 ⁻¹² (t > 59144s)
15	700	48	1,18x10 ⁻¹⁴
15	750	48	1,69x10 ⁻¹⁴
15	800	48	6,37x10 ⁻¹⁴
15	850	48	2,07x10 ⁻¹³

A comparação das cinéticas de oxidação das quatro ligas, à 700°C, mostra que as taxas de oxidação decrescem de 1,96x10⁻⁹g².cm⁻⁴.s⁻¹, para a liga Fe-1,5%Cr, a 1,18x10⁻¹⁴g².cm⁻⁴.s⁻¹ para a liga Fe-15%Cr. Análise comparativa das ligas mais resistentes à oxidação, Fe-10%Cr e Fe-15%Cr, entre 700 e 850°C, mostra que as taxas de oxidação dessas ligas são comparáveis até 800°C, acima desta temperatura a liga Fe-10%Cr apresenta menor resistência a oxidação.

Microestrutura e composição dos filmes de óxidos

As Figuras 3a-b mostram as microestruturas e as análises EDS dos filmes de óxidos formados sobre as ligas Fe-1,5%Cr e Fe-5,0%Cr, oxidadas à temperatura de 700°C, durante 2 e 5h, respectivamente. De acordo com estas micrografias, o filme de óxido é homogêneo, porém poroso e com ondulações (“buckling”). As análises químicas dos filmes de óxidos formados indicam a presença majoritária de ferro e

oxigênio. A difração de raios X com ângulo de incidência rasante indica a presença das fases hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), conforme mostram as Figuras 4a-b.

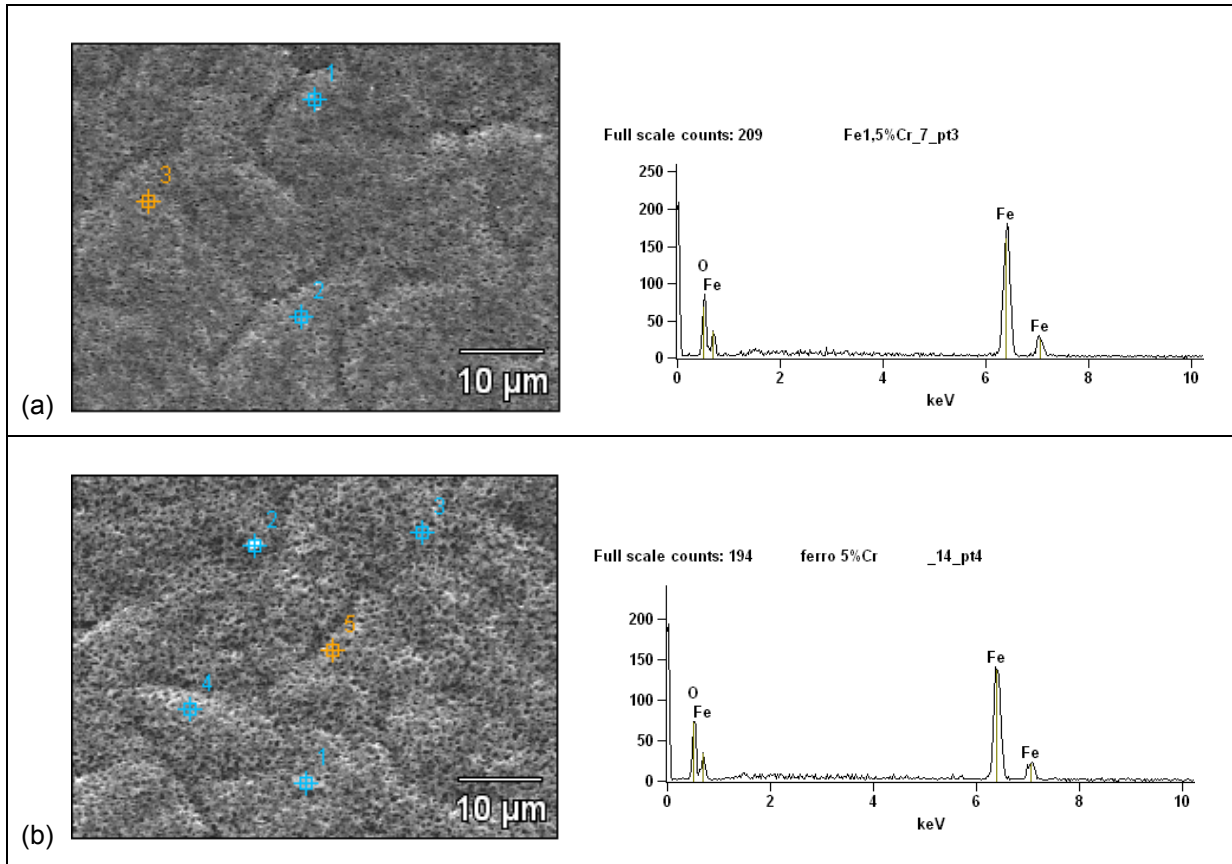


Figura 3 – Microestruturas superficiais e análises EDS dos filmes de óxidos formados sobre as ligas Fe/Cr, a 700°C, em ar. (a) Liga Fe-1,5%Cr, 2h de oxidação; (b) Liga Fe-5,0%Cr, 5h de oxidação.

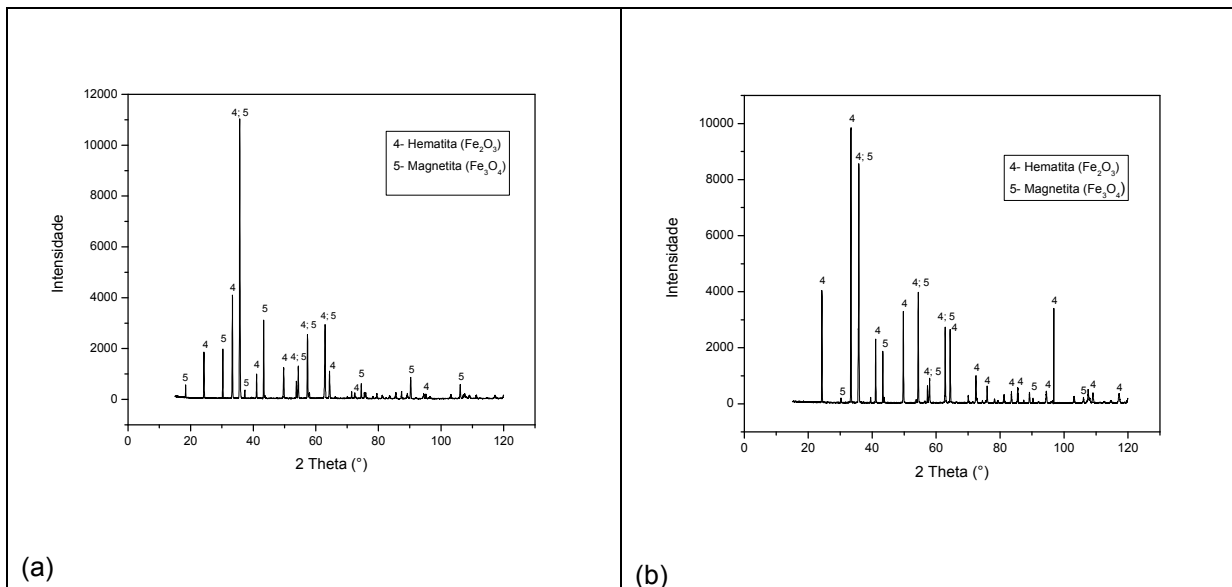


Figura 4 – Espectros de DRX com ângulo de incidência rasante dos filmes formados sobre as ligas Fe/Cr, oxidadas em ar, a 700°C. (a) Liga Fe-1,5%Cr; (b) Liga Fe-5,0%Cr.

As Figuras 5a-b mostram as microestruturas e as análises EDS dos filmes de óxidos formados sobre as ligas Fe-10%Cr e Fe-15%Cr, após oxidação a 850°C. Para todas as temperaturas utilizadas, os filmes formados sobre a liga Fe-15%Cr foram contínuos e homogêneos. Os filmes formados sobre a liga Fe-10%Cr apresentam-se íntegros apenas em temperaturas inferiores a 850°C, a esta temperatura ocorre alguma descamação da superfície oxidada. As análises EDS indicam os elementos ferro e cromo como os principais constituintes metálicos dos filmes de óxidos formados sobre as ligas Fe-10%Cr e Fe-15%Cr, o que está de acordo com os resultados fornecidos pela difração de raios X com ângulo de incidência rasante que indica a presença de fases como espinélio de ferro-cromo, hematita e magnetita (Fig. 6a-b). O cromo apresenta alta afinidade por oxigênio o que conduz à formação preferencial de Cr_2O_3 , mas Sabioni *et al.*⁽⁵⁾ mostraram que o óxido Cr_2O_3 não age como uma barreira à difusão do ferro do substrato metálico. Portanto, o ferro detectado nas análises pode ser devido à difusão do ferro no Cr_2O_3 a partir do substrato metálico.

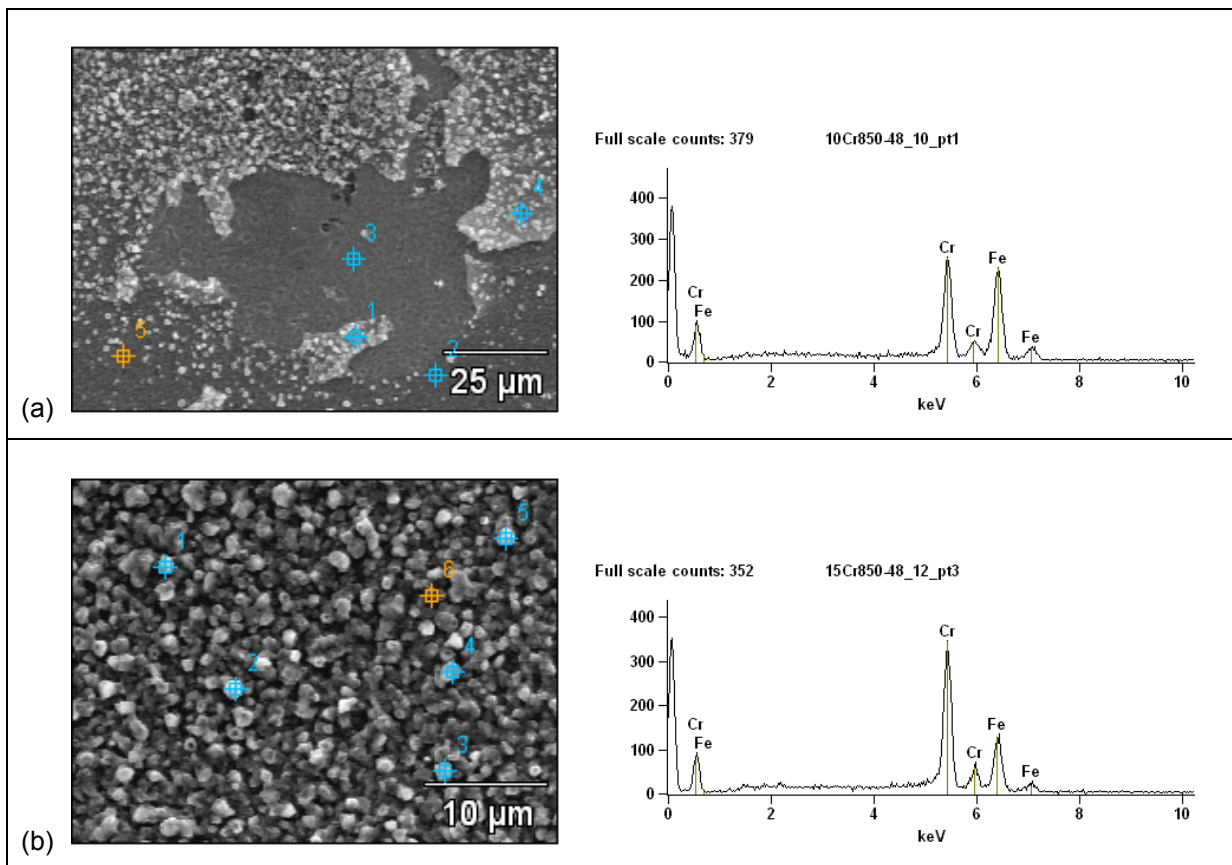


Figura 5 - Microestruturas superficiais e análises EDS dos filmes formados sobre as ligas Fe/Cr, à 850°C, durante 48h de oxidação, em ar. (a) Liga Fe-10%Cr; (b) Liga Fe-15%Cr.

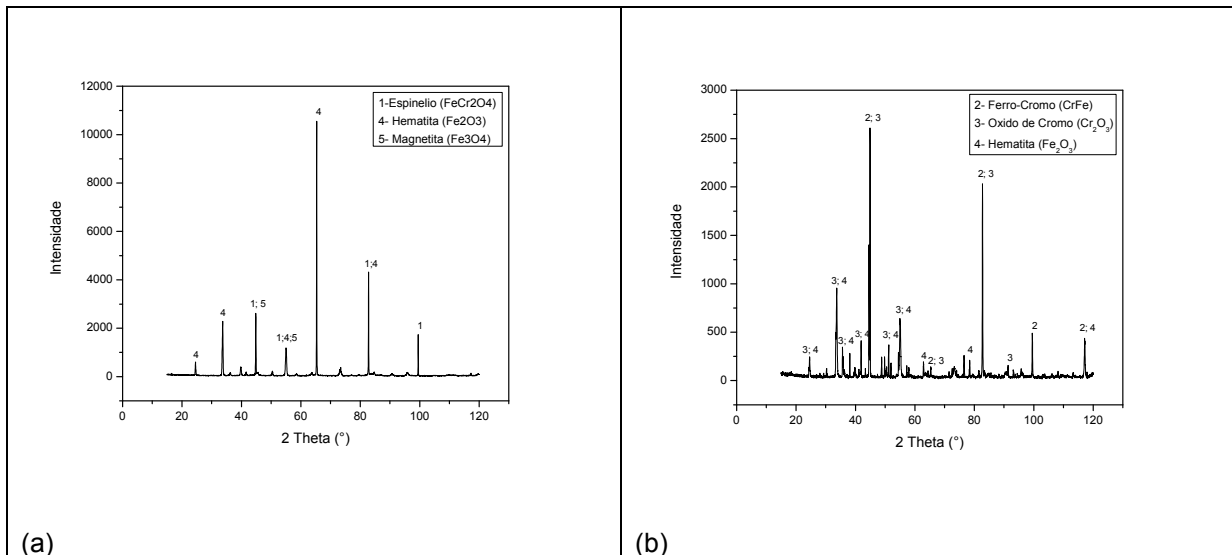


Figura 6 - Espectros de DRX com ângulo de incidência rasante dos filmes formados sobre as ligas Fe/Cr, à 850°C, durante 48h de oxidação, em ar. (a) Liga Fe-10%Cr; (b) Liga Fe-15%Cr.

CONCLUSÕES

Os comportamentos de oxidação de ligas modelo Fe-Cr, com teores de cromo de 1,5%, 5%, 10% e 15%, foram investigados entre 700 a 850°C, em atmosfera de ar seco.

- Os filmes de óxidos apresentam composição variável dependendo da composição da liga e da temperatura, e crescem segundo uma lei aproximadamente parabólica. A comparação das cinéticas de oxidação das quatro ligas, à 700°C, mostra que as taxas de oxidação decrescem de $1,0 \times 10^{-9} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, para a liga Fe-1,5%Cr, a $1,2 \times 10^{-14} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ para a liga Fe-15%Cr. Análise comparativa das ligas mais resistentes à oxidação, Fe-10%Cr e Fe-15%Cr, entre 700 e 850°C, mostra que as taxas de oxidação dessas ligas são comparáveis até 800°C, acima desta temperatura a liga Fe-10%Cr apresenta menor resistência a oxidação e ocorre em dois estágios, sendo que a taxa de oxidação do segundo estágio é uma ordem de grandeza maior do que a do primeiro.

- Para as ligas Fe-1,5%Cr e Fe-5,0%Cr os filmes de óxidos formados pela oxidação são homogêneos e porosos e constituídos majoritariamente de óxidos de ferro.

- Os filmes formados sobre a liga Fe-15%Cr apresentam como componentes óxido de cromo e hematita, e são contínuos e homogêneos. Os filmes formados sobre a liga Fe-10%Cr são espinélios de Fe/Cr, hematita e magnetita, e apresentam-

se íntegros apenas em temperaturas inferiores a 850°C, na qual alguma descamação foi observada na superfície oxidada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro. Processo 478793/2008-1.

REFERÊNCIAS

- [1] BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZBYLSKI, K. Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. ***Solid State Ionics***, v.143, p.131–150, 2001.
- [2] BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETTIT, F.S. ***Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals***. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University, 2006.
- [3] KOFSTAD, P. ***High-temperature oxidation of metals***. 1st ed. New York: John Wiley, 1966.
- [4] TRINDADE, V.B.; KRUPP, U.; CHRIST, H.J. Computer-Based Simulation of Kinetics of Internal Corrosion of Engineering Alloys at High-Temperatures. ***Revista Escola de Minas - REM***, v.62, p.185-192, 2009.
- [5] SABIONI, A.C.S; HUNTZ, A.M; SILVA, F; JOMARD, F. Diffusion of iron in Cr₂O₃: polycrystals and thin films. ***Materials Science and Engineering A***, v.392, p.254-261, 2005.
- [6] SABIONI, A.C.S; HUNTZ, A.M; BORGES, L.C; JOMARD, F. First study of manganese diffusion in Cr₂O₃, polycrystals and thin films, by SIMS. ***Philosophical Magazine***, v.87(12), p.1921-1937, 2007.
- [7] SABIONI, A.C.S; HUNTZ, A.M; NEPOMUCENO, J; JOMARD, F. Diffusion of nickel in Cr₂O₃: single crystals and polycrystals. ***Philosophical Magazine A***, v.88, p.391-405, 2008.
- [8] SABIONI, A.C.S; LESAGE, B; HUNTZ, A.M; PIVIN, J.C; MONTY, C. Self-diffusion in Cr₂O₃. Part I: Chromium diffusion in single crystals. ***Philosophical Magazine A***, v.66, p.333, 1992.
- [9] SABIONI, A.C.S; HUNTZ, A.M; MILLOT, F; MONTY, C. Self-diffusion in Cr₂O₃. Part II: oxygen diffusion in single crystals. ***Philosophical Magazine A***, v.66, p.351, 1992.

- [10] SABIONI, A.C.S; HUNTZ, A.M; MILLOT, F; MONTY, C. Self-diffusion in Cr_2O_3 . Part III: Chromium and oxygen diffusion in polycrystals. *Philosophical Magazine A*, v.66, p.361, 1992.
- [11] ATKINSON, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews Modern Phys.*, v.57(2), p.437- 470, 1985.
- [12] KOFSTAD, P. *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science, 1988.

STUDY OF THE OXIDATION OF Fe-Cr ALLOYS AT HIGH TEMPERATURES

ABSTRACT

The high temperature oxidation behavior of Fe-1.5%Cr, Fe-5.0%Cr, Fe-10%Cr and Fe-15%Cr model alloys were investigated from 700 to 850°C, in air atmosphere. The oxidation treatments were performed in a thermobalance with a sensitivity of 1 µg. The oxide films grown by oxidation of the alloys were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The oxide films are Fe-Cr spinels with variable composition depending on the alloy composition. For all conditions studied, the oxidation kinetics of these alloys follow a parabolic law. The comparison of the oxidation rates of the four alloys, at 700°C, shows that the parabolic oxidation constants decrease from $1.96 \times 10^{-9} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, for the alloy Fe-1.5% Cr, to $1.18 \times 10^{-14} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ for the alloy Fe-15% Cr. Comparative analysis of the oxidation behavior of the Fe-10%Cr and Fe-15%Cr alloys, between 700 and 850°C, shows that the oxidation rates of these alloys are comparable to 800°C, above this temperature the Fe-10%Cr alloy shows lower resistance to oxidation.

Key-words: Fe-Cr alloy, oxidation in air, spinel.