

Efeito da Adição de Ítrio sobre o Comportamento de Oxidação e Sulfetação da Liga FeCrAl

M.F.Pillis e L.V.Ramanathan

Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P.11049 Cidade Universitária, CEP 05422-970, São Paulo – Brasil

Resumo

Neste trabalho está apresentado o efeito da adição de ítrio sobre o comportamento de oxidação e sulfetação de ligas Fe₂₀Cr₅Al. Estas ligas foram submetidas a ensaios isotérmicos de oxidação em oxigênio a 1000°C e de sulfetação em atmosfera de H₂-2%H₂S a 700 e 800 °C, ambos em balança termogravimétrica. O efeito da pré-oxidação das ligas, por 4h a 1000°C, sobre o comportamento de sulfetação também foi avaliado. A superfície das amostras oxidadas/sulfetadas foi examinada por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise química de micro-regiões por energia dispersiva. A adição de ítrio à liga aumentou significativamente sua resistência à oxidação, mas não afetou sua resistência à sulfetação. Por outro lado, a pré-oxidação das ligas aumentou consideravelmente a resistência à sulfetação das ligas.

Palavras-chaves: sulfetação, efeito de elementos reativos, oxidação.

Abstract

This paper presents the effect of yttrium addition on the oxidation and sulphidation behavior of Fe₂₀Cr₅Al alloys. These alloys were isothermally oxidized at 1000°C in oxygen and isothermally sulphidized at 700°C and 800°C in H₂/2%H₂S, both in a thermogravimetric balance. The effect of pre-oxidation at 1000°C for 4h on sulphidation behavior was also evaluated. The oxidized/sulphidized specimen surfaces were examined and analysed in a SEM coupled to an EDS system. The Y in the alloy increased significantly the oxidation resistance of the alloy but had no effect on sulphidation behavior. On the other hand, pre-oxidation of the alloys increased considerably the sulphidation resistance of the alloys.

Key-words: sulphidation, reactive elements effect, oxidation

Introdução

As ligas normalmente utilizadas em altas temperaturas são à base de Fe, Ni ou Co e contêm outros elementos em quantidades suficientes para promover a formação de óxidos mais protetores como Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou SiO_2 [1]. Idealmente, o óxido formado em temperaturas elevadas deve ser estequiométrico, para que o transporte de íons metálicos ou de oxigênio através de seu reticulado seja lento; deve ser isento de poros, trincas ou defeitos, prevenindo, dessa forma, o transporte das espécies via caminhos de “curto-circuito”; deve manter-se isento de tensões térmicas para que a possibilidade de escamação seja reduzida, e não deve reagir com o meio a que está exposto[2]. Os óxidos Cr_2O_3 e Al_2O_3 formados sobre as ligas não apresentam aderência satisfatória ao substrato e, por isso, pequenas quantidades (<1%) de elementos reativos, como Y, Hf, Ce e Zr ou uma dispersão de seus óxidos, são adicionadas a essas ligas. Vários mecanismos[3-14] têm sido propostos para explicar as melhorias propiciadas pela adição desses elementos reativos, porém, ainda sem um consenso geral.

Nas atmosferas industriais, além de oxigênio, encontra-se comumente o enxofre e poucas ligas têm sido desenvolvidas para resistir à essa atmosfera. Em geral, tem sido observado que a velocidade de sulfetação de ligas comerciais é várias ordens de grandeza maior que a velocidade de oxidação dessas mesmas ligas[15]. Esta diferença pode ser atribuída, principalmente, à natureza da camada formada sobre o substrato metálico. A camada de sulfeto é porosa e não aderente, enquanto que a camada de óxido é compacta e aderente[16]. O efeito da adição de ítrio sobre a resistência à oxidação das ligas formadoras de cromia ou alumina tem sido bastante estudado, mas existem poucos trabalhos sobre o efeito do ítrio na resistência à sulfetação de ligas que contêm cromo e alumínio. Este trabalho tem por objetivos estudar o efeito da adição de ítrio sobre o comportamento de oxidação e sulfetação da liga Fe20Cr5Al, bem como o efeito da pré-oxidação destas ligas sobre o comportamento de sulfetação.

Procedimento Experimental

As ligas FeCrAl e FeCrAlY foram obtidas por meio de fusão sob vácuo em forno elétrico à indução. Os lingotes foram forjados a 980°C, resultando numa redução de aproximadamente 60% na secção transversal. Foram cortadas amostras, cujas áreas expostas eram de aproximadamente 0,4 cm², para ensaios em balança termogravimétrica. O acabamento

superficial foi feito em lixas de SiC até grana 220. A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona e secas. Os ensaios de oxidação foram feitos em balança termogravimétrica, a 1000°C, em oxigênio. Os ensaios de sulfetação também foram conduzidos em balança termogravimétrica nas temperaturas de 700 e 800°C, em atmosfera H₂/2%H₂S. Algumas amostras foram pré-oxidadas em oxigênio por 4h a 1000°C e sulfetadas a 800°C. A avaliação da resistência à oxidação e à sulfetação das ligas foi feita por meio de curvas do ganho de massa em função do tempo de ensaio. Para a caracterização dos produtos de reação foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises via energia dispersiva (EDS).

Resultados e Discussão

Na tabela I está apresentada a composição química das ligas, determinada por fluorescência de raios-X.

Tabela I: Composição Química das Ligas

Liga	Elemento			
	Fe	Cr	Al	Y
FeCrAl	76,61	18,44	4,95	-
FeCrAlY	75,32	18,70	5,40	0,58

A figura 1 apresenta as curvas de ganho de massa das ligas em função do tempo de oxidação, a 1000°C. Nesta figura pode-se observar dois estágios: um estágio transiente, durante o qual uma variedade de óxidos é formada[17], e um segundo estágio, onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer. Assim, após um certo período de tempo, ocorre o estabelecimento de uma camada contínua de Al₂O₃ e a velocidade de oxidação das ligas passa a seguir uma lei parabólica. Observa-se que a adição de ítrio diminuiu o valor dessa constante em uma ordem de grandeza. . Na tabela II estão apresentadas as constantes de velocidade parabólica obtidas.

A redução na constante de velocidade parabólica está bem estabelecida como parte do efeito das adições de elementos reativos, e pode ser resultado da redução no transporte de cátions através da camada oxidada[18-20]. O efeito é similar, tanto sobre ligas formadoras de cromia, quanto sobre as formadoras de alumina. O efeito é mais sensível nas ligas formadoras de

cromia porque, no Cr_2O_3 , a difusão do cromo é muito mais rápida que a do oxigênio; assim, quando esse transporte é suprimido, há um efeito muito mais pronunciado sobre a velocidade de oxidação[21]. No Al_2O_3 as velocidades de difusão do alumínio e do oxigênio são muito próximas, de forma que uma supressão no transporte de alumínio causa um efeito menos acentuado na velocidade de crescimento do óxido. Assim, a velocidade de difusão é diminuída de um fator menor.

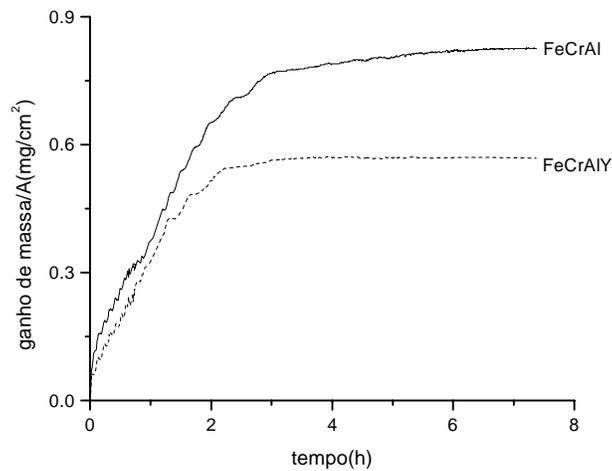


Figura 1: Ganho de massa em função do tempo de oxidação a 1000°C .

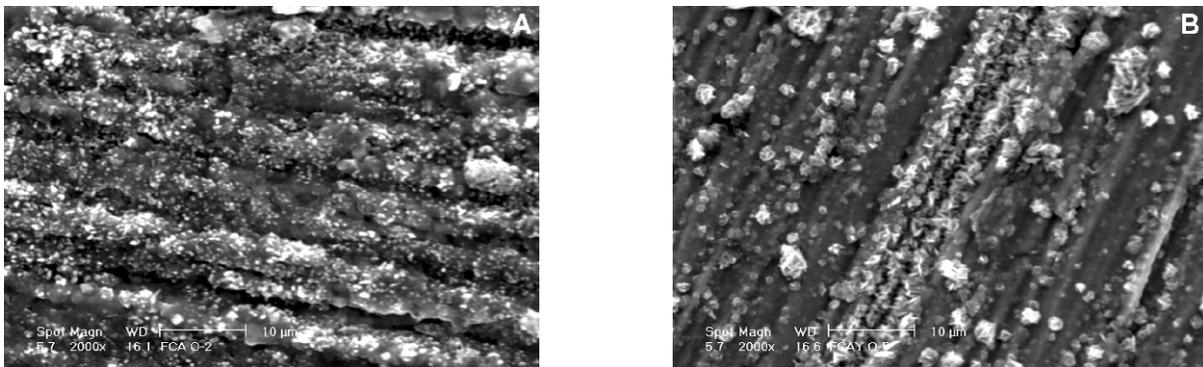


Figura 2: Superfície das amostras oxidadas a 1000°C . a) FeCrAl e b) FeCrAlY.

Das várias teorias propostas[3-14], a mudança no mecanismo de crescimento, tanto do Cr_2O_3 [3, 22, 23], quanto do Al_2O_3 [21], é o efeito que pode melhor ser explicado[24]. Nas ligas FeCrAl isentas de elementos reativos, o Al_2O_3 cresce pela difusão tanto do oxigênio quanto do alumínio via contornos de grão. Com isso, o óxido atinge espessuras maiores e as tensões associadas a esse crescimento são responsáveis pela escamação. Por outro lado, nas ligas FeCrAl contendo elementos reativos, a camada de Al_2O_3 cresce apenas pela difusão do oxigênio, é mais fina e mais plástica e, dessa forma, sua aderência ao substrato é maior.

Assim, a segregação de íons de elementos reativos nos contornos de grão do óxido[21] parece ter papel crítico na alteração do mecanismo de transporte através do óxido.

Na figura 2 observa-se a morfologia do óxido superficial formado sobre as ligas FeCrAl e FeCrAlY oxidadas a 1000°C.

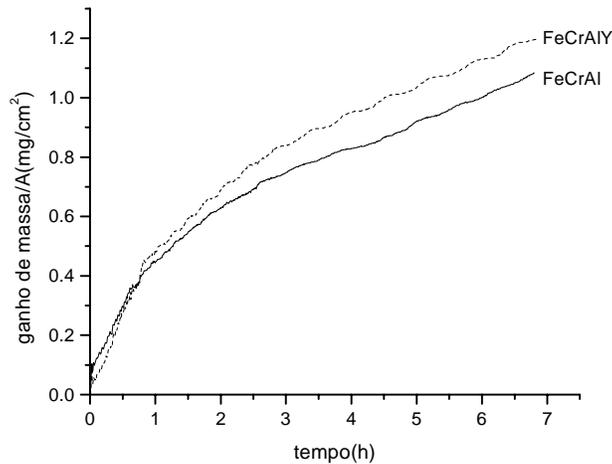


Figura 3: Ganho de massa em função do tempo de sulfetação a 700°C.

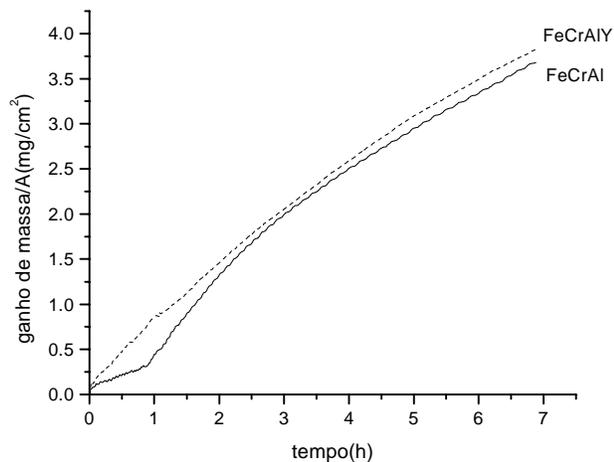


Figura 4: Ganho de massa em função do tempo de sulfetação a 800°C.

Nas figuras 3 e 4 estão apresentadas as curvas de sulfetação a 700 e 800°C, respectivamente. Pode-se observar que ambas as ligas seguem leis parabólicas de sulfetação. As constantes de velocidade parabólica(tabela II) são próximas entre as ligas em cada uma das temperaturas, sendo que a adição de ítrio causou leve aumento no ganho de massa. Na figura 5 estão apresentadas as micrografias das ligas sulfetadas. É possível observar que na liga com adição

de ítrio os sulfetos crescem com maior velocidade e são mais numerosos, o que explica o ligeiro aumento no ganho de massa apresentado pela liga.

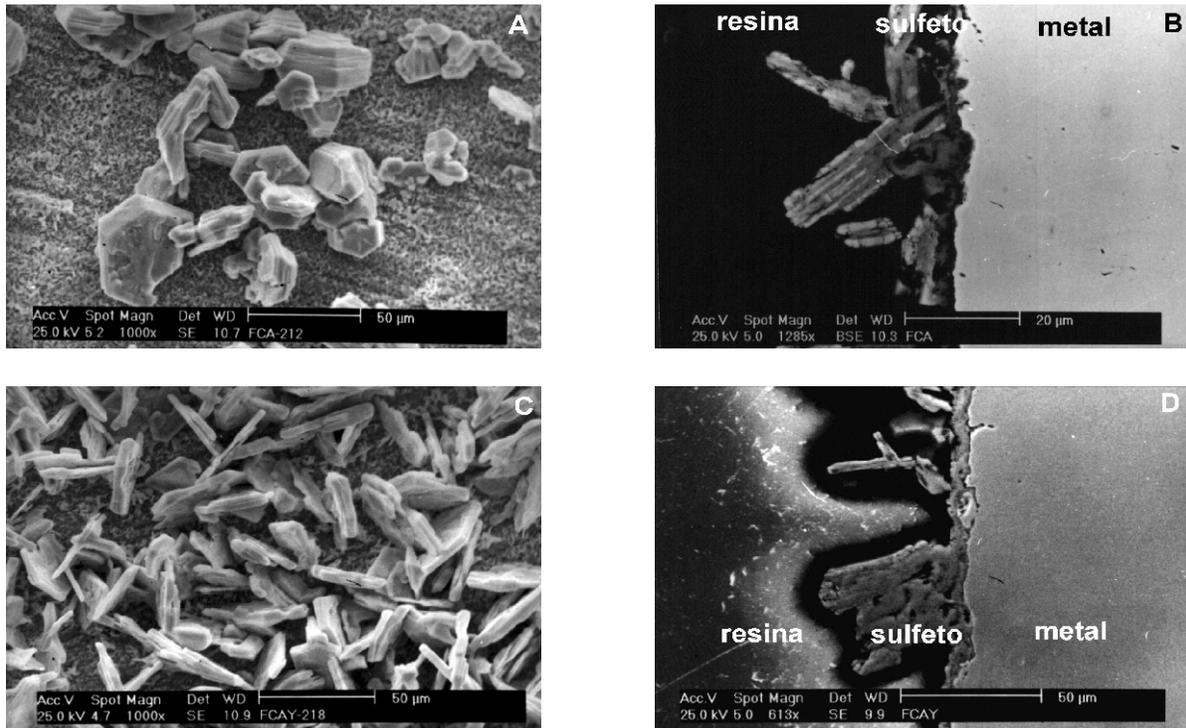


Figura 5: Amostras sulfetadas por 1h a 800°C.a)superfície FeCrAl; b) secção transversal FeCrAl; c) superfície FeCrAlY e d) secção transversal FeCrAlY.

Na figura 6 estão apresentadas as curvas de sulfetação obtidas para amostras pré-oxidadas em oxigênio por 4h a 1000°C(determinado a partir das curvas apresentadas na figura 1), das ligas FeCrAl e FeCrAlY. Comparando-se à figura 3, observa-se completa modificação da curva, com redução na velocidade de sulfetação em duas ordens de grandeza(tabela II). A velocidade de sulfetação da liga contendo Y é ligeiramente superior à da liga sem ítrio. Em estudos anteriores, realizados com ligas FeCr e FeCrY, figura 7, o ítrio reduziu a velocidade de sulfetação em ligas pré-oxidadas ou não. As ligas pré-oxidadas, com ou sem adição de ítrio, apresentaram resistência à sulfetação semelhante à das amostras não pré-oxidadas, após decorrido certo tempo, durante o qual a camada de óxido formada durante a pré-oxidação permaneceu protetora.. O presente estudo mostrou que a pré-oxidação também influenciou o comportamento de sulfetação da liga FeCrAl. Na figura 6 podemos verificar que as duas ligas pré-oxidadas seguem leis parabólicas de sulfetação, o que significa que a camada superficial é razoavelmente protetora até 7/8h em meios sulfetantes a 800°C. Observando-se os resultados obtidos para as ligas da figura 7, parece razoável assumir que a velocidade de sulfetação

destas ligas aumentará para valores próximos aos encontrados para as ligas da figura 3, após um certo tempo, a ser determinado.

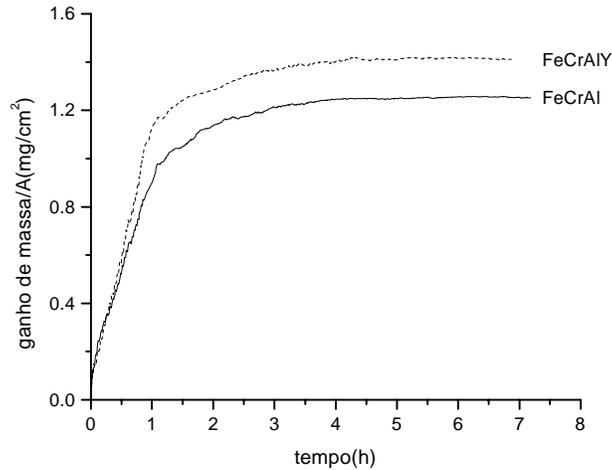


Figura 6: Ganho de massa em função do tempo. Material pré-oxidado por 4h a 1000°C e sulfetado a 800°C.

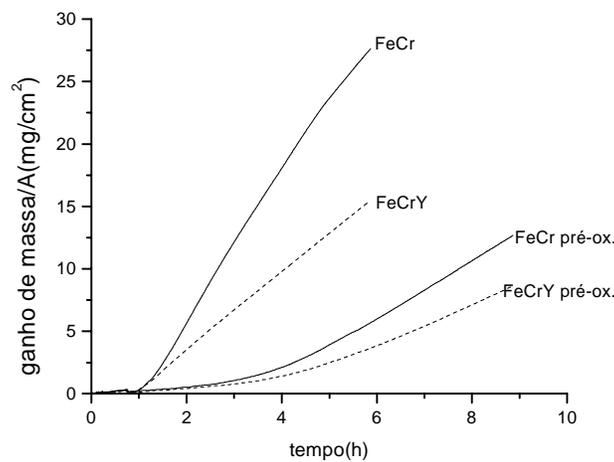


Figura 7: Ganho de massa em função do tempo. Material pré-oxidado por 4h a 1000°C e sulfetado a 800°C.

Tabela II: Constantes parabólicas de velocidade

Liga	Temperatura de Ensaio(°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$ sulfetação	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$ oxidação	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$ Pré-oxid+sulf
FeCrAl	700	$4,81 \times 10^{-11}$		
	800	$6,92 \times 10^{-10}$		$2,02 \times 10^{-12}$
	1000		$6,61 \times 10^{-12}$	
FeCrAlY	700	$5,32 \times 10^{-11}$		
	800	$7,62 \times 10^{-10}$		$3,04 \times 10^{-12}$
	1000		$6,20 \times 10^{-13}$	

A partir dos dados apresentados na tabela II, podemos verificar que a velocidade de sulfetação das ligas é várias ordens de grandeza maior que a velocidade de oxidação dessas mesmas ligas. Essa diferença pode ser atribuída à natureza da camada superficial formada. Como já mencionado, a camada de óxido é compacta e aderente, enquanto que a camada de sulfeto é porosa e não aderente. A difusão das espécies na camada de produto de reação depende da mobilidade dos íons no interior dessa camada que, no caso do sulfeto, é maior. A pré-oxidação das ligas diminuiu as constantes parabólicas de sulfetação consideravelmente, possivelmente porque o óxido de alumínio, formado durante a pré-oxidação, é compacto e possui baixo nível de defeitos, dificultando a difusão dos íons de enxofre da interface óxido/meio para a interface metal/óxido.

Conclusões

- 1) A adição de ítrio aumentou a resistência à oxidação da liga FeCrAl. Observou-se aumento na resistência à escamação.
- 2) Verificou-se que ambas as ligas seguem leis parabólicas de oxidação, e que a adição de Y diminuiu a velocidade de crescimento do óxido em uma ordem de grandeza a 1000°C.
- 3) A velocidade de sulfetação de ambas as ligas é várias ordens de grandeza maior que a velocidade de oxidação dessas mesmas ligas.
- 4) Ambas as ligas seguiram leis parabólicas de sulfetação a 700 e 800°C.
- 5) A pré-oxidação das ligas aumentou a resistência à sulfetação.

Referências Bibliográficas

- 1 Hou, P.Y. and Stringer, J. *Mater. Sci. and Eng.* 87 (1987) 295.
- 2 Stott, F.H. *Mat. Sci. and Tech.* 5 (1989) 734.
- 3 Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J. and Kudielka, H. *Corr. Sci.*, 27(1987)49.
- 4 Moon, D.P. *Mat. Sci. and Tech.*, 5(1989) 754.
- 5 Huntz, A.M. *Mat. Sci. and Eng.*, 87(1987) 251.
- 6 Cotell, C.M.; Yurek, G.J.; Hussey, R.J.; Mitchell, D.F. and Graham, M.J. *Oxid. Metals*, 34(1990)173.
- 7 Tien, J.K. and Pettit, F.S. *Metal. Trans.*, 3(1972) 1587.
- 8 Giggins, C.S.; Kear, B.H.; Pettit, F.S. and Tien, J.K. *Metal. Trans.* 5(1974) 1685.
- 9 Rhys-Jones, T.N. and Grabke, H.J. *Mat. Sci. and Tech.*, 4(1988) 446.

- 10 Whittle, D.P. and Stringer, J. *J.Philos.Trans.R.Soc.London*, A295(1980) 309.
- 11 Allam, I.M.; Whittle, D.P. and Stringer, J. *Oxid. Metals*, 12(1978) 35.
- 12 Pieraggi, B. and Rapp, R.A. *J.Electrochem Soc*, 43(1995) 4015.
- 13 Hussey, R.J.; Papaiacovou, P.; Shen, J.; Mitchell, D.F. and Graham, M.J. *Mat Sci and Eng.* A120(1989) 147.
- 14 Smeggil, J.G. *Mat.Sci.and Eng.*, 87(1987) 261.
- 15 Strafford, K.N. and Datta, P.K. *Corr. Sci.* 35(1993) 1053.
- 16 Saxena, D.; Prakash, S.; Mehta, M.L. and Saraswat, I.P. *Proceedings 10th ICMC(1987)* 3495.
- 17 Giggins, C.S.; Pettit, F.S. *J.Electrochem.Soc.*, 118(1971) 1782.
- 18 Przybylski, K and Yurek, G.J. *Mat.Sci.Forum* 43(1989), 1.
- 19 Quadackers, W.; Holzbrecher, H.; Briefs, K.G. and Beske, H. *Oxid.Metals* 32(1989), 67.
- 20 Jedlinski, J. and Mrowec, S. *Mat.Sci and Eng.* 87(1987), 281.
- 21 Pint, B.A, Garratt-Reed, AJ.; Hobbs, L.W. *Mat high temp*, 13(1995) 3.
- 22 Yurek, G.J.; Przybylski, K.; Garratt-Reed, AJ. *J.Electrochem.Soc.*, (1987) 2643.
- 23 Przybylski, K.; Garratt-Reed, AJ.; Yurek, G. J. *J.Electrochem.Soc* 135(1988) 509.
- 24 Ishii, K.; Kohno, M.; Ishikawa, S.; Satoh, S. *Mat.Trans.*, 38(1977) 787.