

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

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

Avaliação microestrutural da liga FeCr após exposição a alta temperatura em atmosfera N₂-4%H₂

Marina F. Pillis¹, Lalgudi V. Ramanathan²

Abstract

The aim of this work was to evaluate the microstructure changes occurred in the alloys FeCr, FeCrY, FeCrAl and FeCrAlY after exposition of 48h at 1000°C in a N₂-4%H₂ atmosphere, often used in steel sintering furnaces in industries. The characterization was performed in a scanning electron microscopy coupled with dispersive energy analysis, and X-ray diffraction. It was observed the formation of chromium oxide and chromium nitride in the FeCr and FeCrY alloys in the bulk of the sample as internal oxidation. FeCrAl alloy presented chromium and aluminum oxide and nitride at the surface and in the bulk of the alloy. FeCrAlY alloy formed a α -alumina layer in the surface that maintained at the alloy protected from further oxidation.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações microestruturais produzidas nas ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY, após exposição por 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂, frequentemente utilizada em tratamentos de sinterização de aços no meio industrial. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada a análises por EDS, e difração de raios-X. Foi observada a formação de óxidos e nitretos de cromo nas ligas FeCr e FeCrY, desde a superfície até o núcleo das peças, na forma de oxidação interna. A liga FeCrAl apresentou formação de óxidos e nitreto de cromo e de alumínio em sua superfície e no interior da peça. A liga FeCrAlY formou uma camada superficial de α -alumina, que manteve a liga protegida contra a oxidação.

Palavras-chave: oxidação, gás verde, terras-raras, microestrutura.

Introdução

As ligas utilizadas em altas temperaturas dependem da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies para conter o avanço da oxidação. Normalmente, esse óxido protetor é Cr₂O₃ ou Al₂O₃. Na prática, a escamação é a maneira mais comum de uma camada de óxido romper-se, comprometendo a proteção conferida à liga. Há aproximadamente 60 anos descobriu-se que a adição de pequenas quantidades de elementos reativos influenciava

¹ Doutora, Pesquisadora – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² Doutor, Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

fortemente a vida útil de ligas utilizadas em altas temperaturas, pois adições desses elementos (Y, Ce, Hf, entre outros) aumentam a resistência à escamação do óxido protetor superficial formado. Vários mecanismos foram propostos (1-7) para explicar as melhorias propiciadas pela adição desses elementos reativos, porém, ainda sem um consenso. Atualmente, o mecanismo mais aceito para explicar a melhora observada no comportamento de oxidação de ligas para uso em alta temperatura contendo adições de terras-raras é a difusão de íons desses elementos para os contornos de grão, dificultando a difusão catiônica de outras espécies aptas a se difundir. Como consequência, tem-se uma queda na velocidade de oxidação da liga, que pode ser constatada pelo menor ganho de massa durante a oxidação, e pela formação de uma camada mais fina, plástica e aderente de óxido sobre a superfície (8).

A mistura de gases $N_2-4\%H_2$ é uma atmosfera bastante comum em fornos industriais de sinterização. Este gás, levemente redutor, é frequentemente utilizado para evitar a oxidação das peças durante o processo de sinterização. Neste trabalho estudou-se a influência da exposição prolongada de aços ferríticos a alta temperatura, em atmosfera $N_2-4\%H_2$ na microestrutura das ligas.

Materiais e Métodos

As ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY, de pureza comercial, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. A composição química dessas ligas foi obtida por fluorescência de raios-X (FRX), como mostra a tabela I. Os lingotes foram forjados a $980^\circ C$. Foram cortadas amostras, que receberam acabamento superficial em lixas de SiC até grana 220. As áreas expostas eram de aproximadamente 4 cm^2 . A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona, secas e pesadas em balança analítica para ensaios em alta temperatura. Os ensaios foram conduzidos por 48 h em atmosfera $N_2-4\% H_2$ a $1000^\circ C$.

Tabela I: Composição Química obtida por FRX

Ligas	Elementos					
	Cr	Mn	Al	Si	Y	Fe
FeCr	19,74	0,79	-	0,02	-	balanço
FeCrY	20,05	0,64	-	0,12	0,69	balanço
FeCrAl	18,44		4,95		-	balanço
FeCrAlY	18,70		5,40		0,58	balanço

Resultados e Discussão

A Fig.1a é a superfície da liga FeCr após 48h a $1000^\circ C$ em atmosfera $N_2-4\%H_2$. Observa-se uma região homogênea ao fundo, e alguns nódulos distribuídos nessa superfície. As análises via EDS realizadas nas regiões 1 e 2, Fig. 1b e 1c, respectivamente, indicam os elementos Cr e Fe, além de oxigênio, e sugerem que as partículas da região 1 são muito ricas em cromo, enquanto a região 2 apresenta teores mais elevados em ferro. A Fig. 1d é a secção transversal da mesma liga, onde observam-se regiões escuras, que análises via EDS revelaram conter Cr e Fe, além de nitrogênio, como mostra a Fig. 1e.

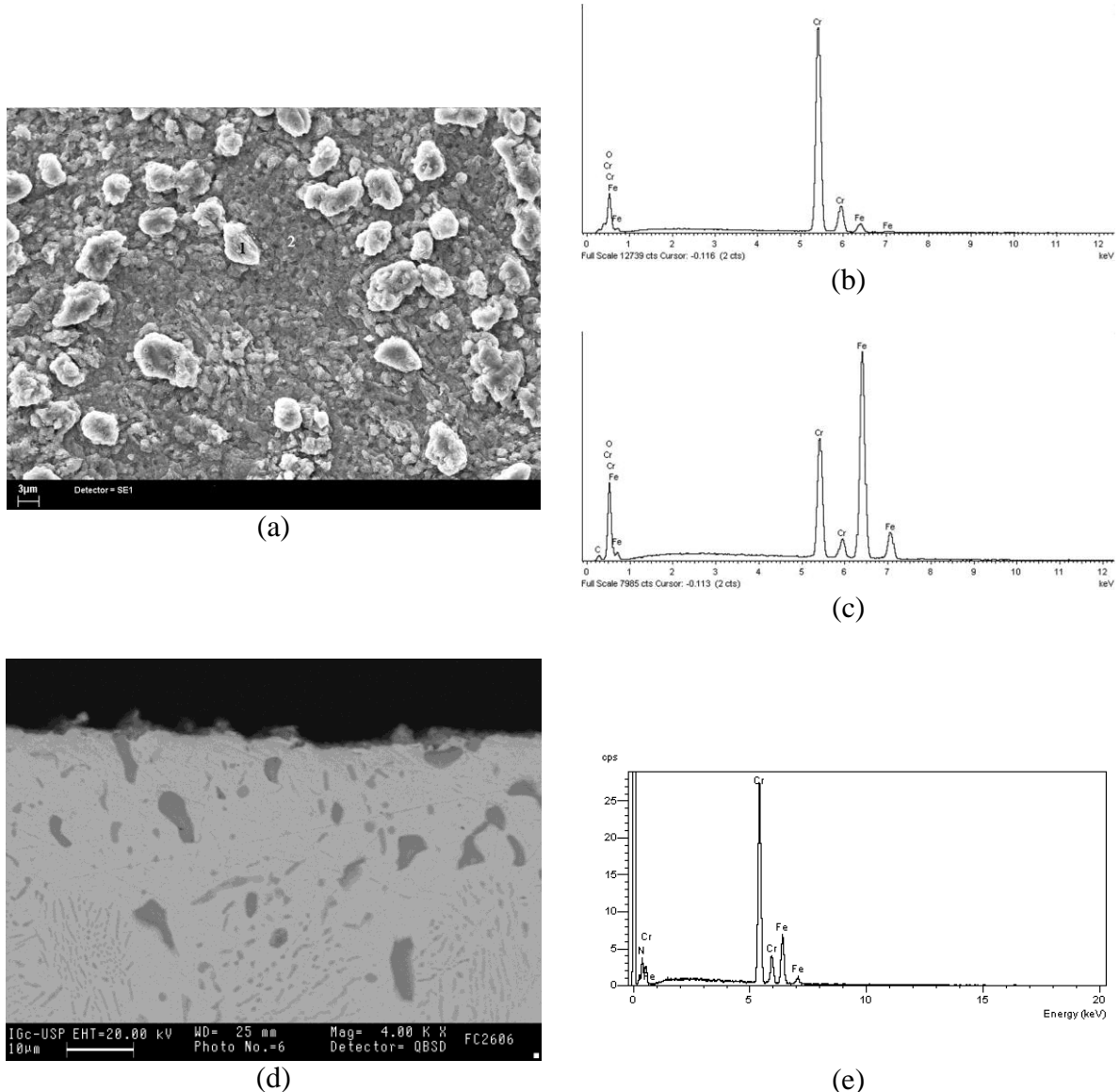


Figura 1: Liga FeCr após 48h a 1000°C em atmosfera $N_2-4\%H_2$. (a) superfície; (b) EDS na região 1; (c) EDS na região 2; (d) secção transversal; (e) EDS nas regiões escuras.

Na Fig.2 está apresentado o difratograma da liga FeCr após 48h a 1000°C em atmosfera $N_2-4\%H_2$. Este difratograma sugere a presença das fases Cr_2O_3 , $MnCr_2O_4$ e Cr_2N . Com base nas Figs. 1 e 2 pode-se inferir que o elemento cromo oxida-se preferencialmente ao ferro. O oxigênio é advindo, provavelmente, do gás comercial utilizado. A presença de uma fase rica em manganês na superfície da amostra oxidada indica que esse elemento se difunde da liga para a camada oxidada. Em um trabalho anterior (9) foi observado que o composto $MnCr_2O_4$ situa-se no topo da camada oxidada. Esta observação é corroborada pelos estudos realizados por Wild (10), que mostraram que íons Mn se difundem cem vezes mais depressa que íons Cr através do reticulado de Cr_2O_3 , e formam $MnCr_2O_4$ em meio ao Cr_2O_3 . O nitreto de cromo apresenta-se na forma de oxidação interna.

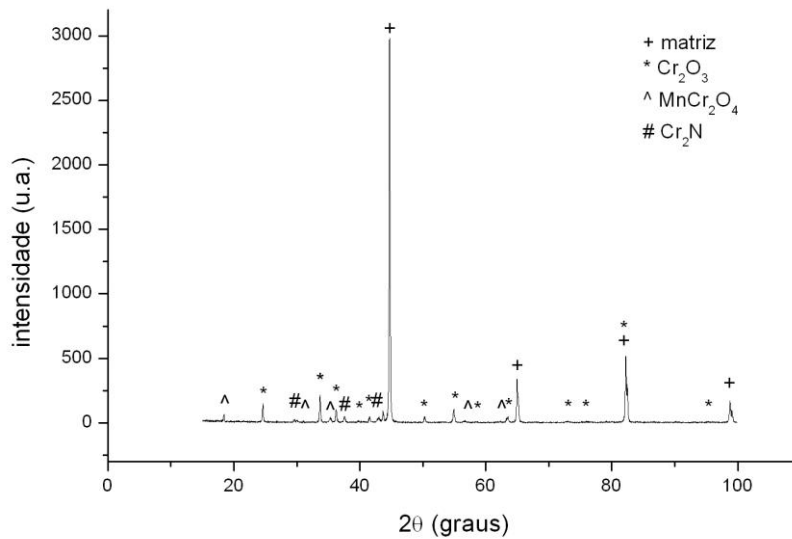


Figura 2: Difratoograma da liga FeCr após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4% H₂.

A Fig.3 é o difratograma da liga FeCrY após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4% H₂. O espectro sugere a presença das fases Cr₂O₃ e Cr₂N.

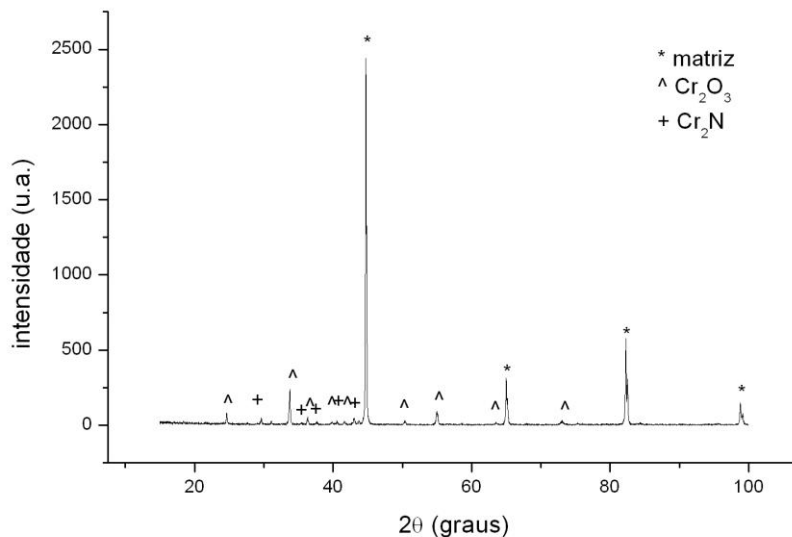


Figura 3: Difratoograma da liga FeCrY após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4% H₂.

A Fig.4a é a superfície da liga FeCrY após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4% H₂. Em relação à liga FeCr, Fig. 4b, a quantidade de núcleos sobre a superfície é maior e o espaçamento entre eles é menor. Análises via EDS feitas na região 1, Fig.4b, indicam os elementos Cr e Fe, além de oxigênio. A Fig.4c é o espectro de EDS da região 2. Foram detectados os elementos Fe, Cr e Mn, além de oxigênio. Na Fig. 4d está apresentada a

secção transversal da mesma liga. Observam-se regiões escuras onde, análises por EDS, Fig. 4e, indicaram a presença dos elementos cromo, ferro e nitrogênio.

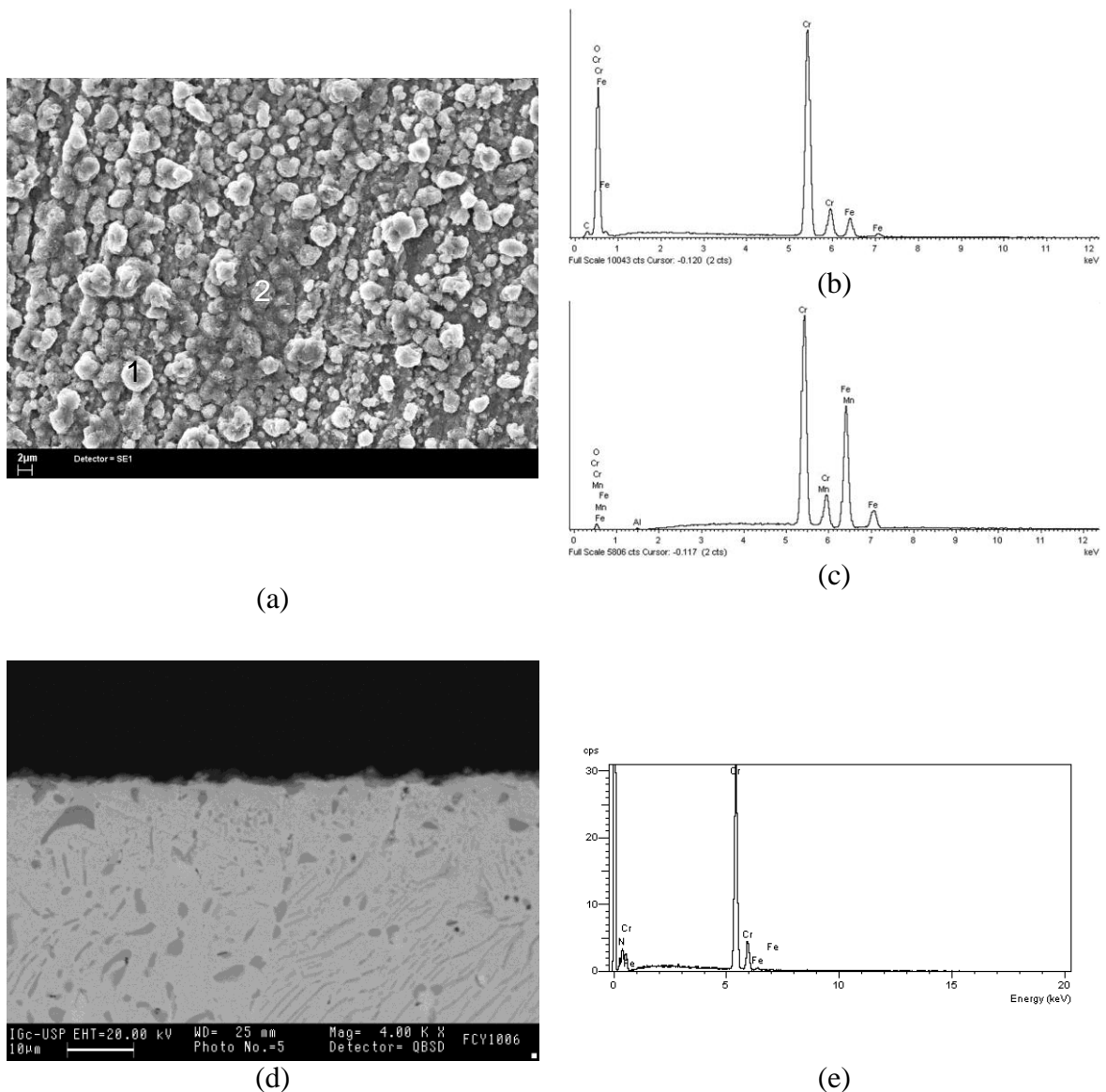


Figura 4: Liga FeCrY após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂. (a) superfície; (b) espectro de EDS na região 1; (c) espectro de EDS na região 2; (d) secção transversal; (e) espectro de EDS das regiões escuras.

Analogamente ao encontrado para a liga FeCr, as análises sugerem que a camada superficial seja preferencialmente Cr₂O₃, e o composto Cr₂N esteja presente na forma de oxidação interna.

Na Fig.5a está apresentada a superfície da liga FeCrAl após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂. O espectro de EDS da Fig. 5b mostra os elementos Al, Cr, Fe e oxigênio. A Fig. 5c é a secção transversal da mesma amostra. A Fig. 5d é o espectro de EDS nas regiões escuras. Observa-se a presença de alumínio, cromo, ferro e nitrogênio.

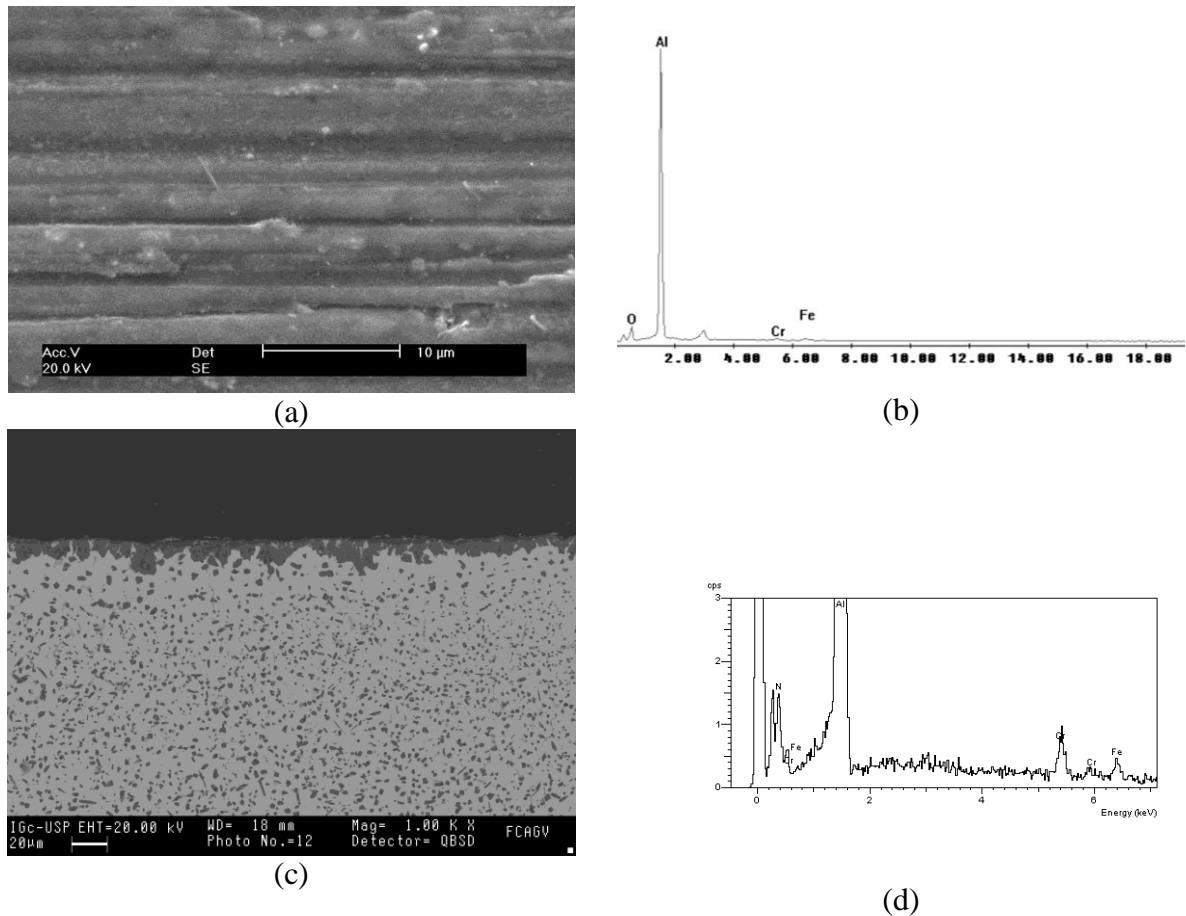


Figura 5: Liga FeCrAl após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂. (a) superfície; (b) espectro de EDS da superfície; (c) seção transversal; (d) espectro de EDS nas regiões escuras.

Na Fig.6 está apresentado o difratograma da liga FeCrAl após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂. Foram identificadas as fases α -Al₂O₃, CrMn_{1,5}O₄, Cr₂O₃, Cr₂N e AlN.

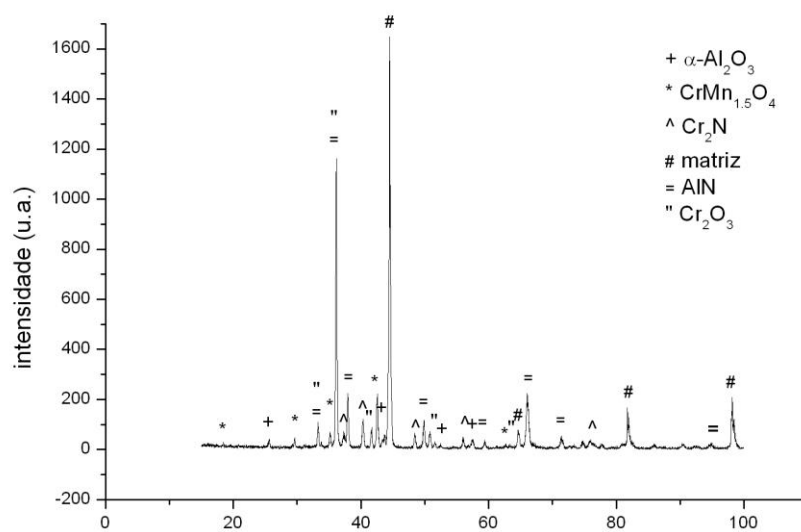


Figura 6: Difratograma da liga FeCrAl após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂.

Na Fig. 7a está apresentada a superfície da liga FeCrAlY após 48h em atmosfera $N_2-4\%H_2$. A Fig. 7b é a secção transversal da mesma amostra. Nas Fig. 7c e 7d estão apresentados os espectros de EDS obtido nas regiões 1 e 2 da Fig. 7b. Na região 1 foram detectados os elementos Fe, Cr, Al e oxigênio. Na região 2 foram identificados os elementos Cr, Fe, Y e Al, além de oxigênio.

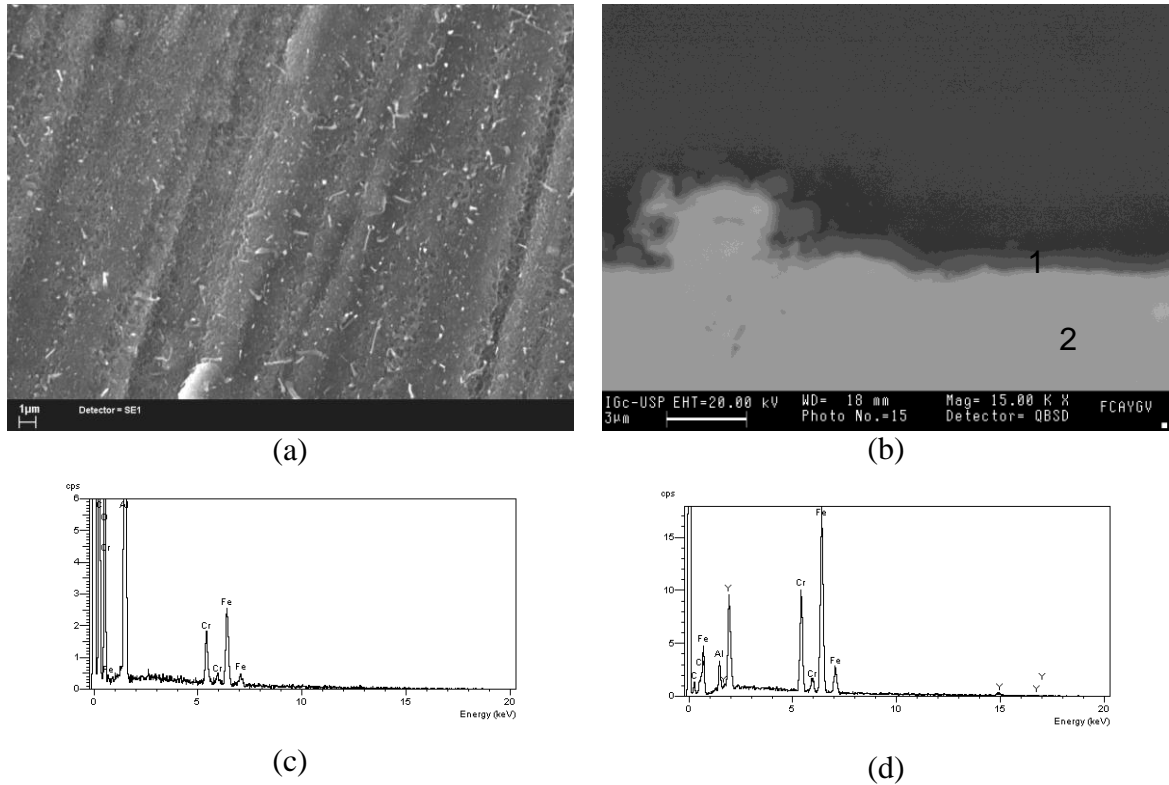


Figura 7: (a) Superfície da liga FeCrAlY após 48h em atmosfera $N_2-4\%H_2$; (b) secção transversal; (c) espectro de EDS na região 1; (d) espectro de EDS na região 2.

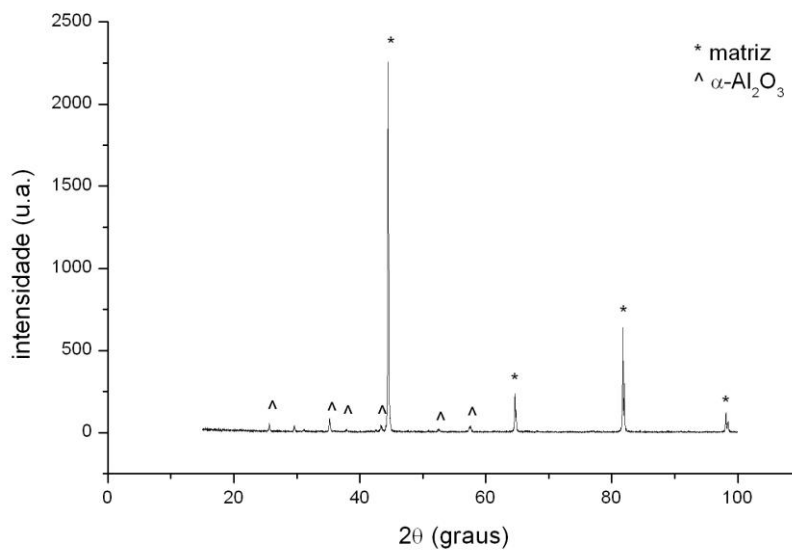


Figura 8: Difratoograma da liga FeCrAlY após 48h a $1000^\circ C$ em atmosfera $N_2-4\%H_2$.

Na Fig.8 está apresentado o difratograma da liga FeCrAlY após 48h a 1000°C em atmosfera N₂-4%H₂. O espectro sugere a presença da fase α -Al₂O₃.

Os resultados apresentados nas Fig. 7 e 8 sugerem que α -Al₂O₃ formou-se na superfície da liga, dificultando a difusão do nitrogênio, inibindo assim, a formação de nitretos em seu interior.

Conclusões

A exposição de ligas FeCr e FeCrY a uma atmosfera levemente redutora (N₂-4%H₂), a 1000°C, resultou na formação de uma camada de óxido rico em cromo na superfície dessas ligas, bem como na oxidação interna deste elemento, formando nitretos. Na liga FeCrAl observou-se, além de óxidos ricos em cromo e do Cr₂N, a formação de α -Al₂O₃ e AlN. A liga FeCrAlY apresentou apenas a formação de α -Al₂O₃ em sua superfície, e não foram detectados indícios de formação de nitretos na forma de oxidação interna, o que evidencia o efeito benéfico da adição conjunta de alumínio e ítrio a ligas formadoras de cromia expostas a uma atmosfera levemente redutora.

Referências bibliográficas

- 1 - HOU, P.Y.; STRINGER, J. The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. **Materials Science and Engineering**, v.87, p.295-302, 1987.
- 2 - RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J.; KUDIENKA, H. The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys. **Corrosion Science**, v.27, n.1, p.49-73, 1987.
- 3 - MOON, D.P. Role of reactive elements in alloy protection. **Materials Science and Technology**, v.5, p.754-764, 1989.
- 4 - COTELL, C.M.; YUREK, G.J.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr metal **Oxidation of Metals**, v.34, n.3/4, p.173-200, 1990.
- 5 - WHITTLE, D.P.; STRINGER, J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions. **Philosophical Transaction of the Royal Society of London**, A295, p.309-329, 1980.
- 6 - PIERAGGI, B.; RAPP, R.A. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect. **Journal of the Electrochemical Society**, v.140, n.10, p.2844-2850, 1993.
- 7 - RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J. Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys. **Materials Science and Technology**, v.4, p. 446-454, 1988.
- 8 - PILLIS, M.F.; RAMANATHAN, L.V.; COUTO, A.A.; ANDRADE, A.H.P.; CASTAGNET, M.; REIS, D.A.P. Estudo do comportamento mecânico em temperaturas elevadas de ligas FeCr com adições de Al e Y. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. v.6, n.2, p.96-102, out-dez 2009.
- 9 - PILLIS, M.F.; CORREA, O.V.; ARAÚJO, E.G.; RAMANATHAN, L.V. Oxidation behavior of FeCr and FeCrY alloys coated with an aluminium based paint. **Materials Research**, v.11, n.3, p.251-256, 2008.
- 10 - WILD, R.K. High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. **Corrosion Science**, v.17, n.2, p. 87-104, 1977.