

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS FeCr E FeCrY RECOBERTAS POR UMA TINTA À BASE DE ALUMÍNIO

M.F.Pillis, O.V. Correa, E.G. de Araújo e L.V.Ramanathan
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo - Brazil
Email: lalgudi@ipen.br

RESUMO

A maioria dos itens usados na tecnologia moderna requer determinadas propriedades da liga como um todo, e um diferente conjunto de propriedades superficiais. O conceito de recobrir superfícies para conferir proteção contra o ataque do meio já está bem estabelecido e é aplicado em muitos campos. Este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de oxidação em alta temperatura de ligas FeCr e FeCrY recobertas com uma tinta à base de alumínio. As ligas com e sem revestimento foram oxidadas por até 200h a 1000°C ao ar. Observou-se que o revestimento é eficiente, principalmente para períodos maiores de exposição. O melhor comportamento de oxidação foi apresentado pela liga FeCrY revestida com tinta à base de alumínio.

Palavras-chave: revestimentos, terras-raras, cromia, alumina.

INTRODUÇÃO

A proteção contra oxidação de ligas utilizadas em altas temperaturas depende da sua habilidade para formar uma camada protetora de óxido isolando o substrato metálico do ambiente agressivo. Para ligas que contêm cromo, o óxido protetor é o Cr_2O_3 . Sua capacidade protetora pode ser perdida quando da ocorrência de trincas durante exposição em altas temperaturas, devido às tensões de crescimento, ou durante o resfriamento, devido às tensões termo-elásticas. Foi demonstrado, há mais de 50 anos^(1, 2), que pequenas adições de elementos reativos, particularmente elementos de terras-raras, aumentam a resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia pela diminuição da velocidade de oxidação e pelo aumento da aderência da camada de óxido. As terras-raras são efetivas não somente como elementos de liga, mas promovem eficiência similar quando aplicadas superficialmente como camadas de revestimento, ou implantadas na superfície da liga^(3, 4).

O cromo está presente em todas as ligas ferríticas comerciais para uso em alta temperatura. A maioria desses aços fica protegida da oxidação pela formação de uma camada protetora e aderente de Cr_2O_3 . São também utilizadas ligas que proporcionem a formação de outros óxidos protetores como Al_2O_3 e SiO_2 ⁽⁵⁾.

Para aplicações até aproximadamente 900°C, óxidos ricos em Cr_2O_3 podem ser muito efetivos, mas a formação de CrO_3 volátil limita a utilização em temperaturas mais elevadas. Assim, para aplicação em meios ricos em oxigênio, a temperaturas entre 900 e 1300°C, utilizam-se ligas e revestimentos que formem camada externa rica em Al_2O_3 ⁽⁶⁾. Além de este óxido ser muito estável termodinamicamente, tem alto ponto de fusão e a velocidade de transporte dos reagentes (oxigênio ou íons metálicos) através de seu reticulado é lenta, comparada à velocidade de transporte através do Cr_2O_3 .

Neste trabalho foi estudado o comportamento de oxidação de ligas FeCr e FeCrY recobertas com uma tinta à base de alumínio. Um revestimento da mesma tinta onde foi adicionado 1% (em peso) de Y_2O_3 foi também aplicado sobre a liga FeCr. As amostras foram oxidadas ao ar em forno mufla por até 200h a 1000°C.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As ligas FeCr e FeCrY, 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 e está apresentada na tabela 1. Os lingotes foram forjados a 980°C. Foram cortadas amostras de 10x10x2 mm, que foram lixadas até grana 220, desengraxadas em acetona e pesadas.

Tabela 1: Composição química das ligas FeCr e FeCrY

Ligas	Elementos			
	Cr	Al	Y	Fe
FeCr	19,74	-	-	balanço
FeCrY	20,05	-	0,69	balanço

O revestimento de Al_2O_3 foi obtido a partir do aquecimento da tinta à base de alumínio aplicada diretamente sobre os substratos. Foram revestidas as ligas FeCr e FeCrY. À tinta de alumínio foi adicionado 1% em peso de Y_2O_3 , obtendo-se o

revestimento $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$. Foram revestidas amostras da liga FeCr. Ambos os revestimentos foram aplicados sobre substratos preparados conforme descrito acima, por spray a frio. Foram revestidas todas as faces das amostras.

As amostras revestidas e não-revestidas foram oxidadas ao ar em forno mufla por 20, 50 e 200h a 1000°C . As amostras foram pesadas antes e após os testes. Foram levantadas curvas do ganho de massa em função do tempo de oxidação.

A tinta à base de alumínio e as amostras oxidadas foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise química de micro-regiões por energia dispersiva (EDS), e difração de raios-X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma pequena quantidade de tinta foi colocada diretamente sobre o porta-amostra e levada para observação em MEV. A tinta é composta de partículas lamelares de alumínio dispersas em um veículo orgânico, como mostrado na Fig.1a. Conforme informações do fabricante⁽⁷⁾ esta tinta possui 9% em peso de alumínio. A Fig. 1b apresenta a análise química por EDS desse material, que indica grande concentração de alumínio, além de carbono e oxigênio, componentes da tinta.

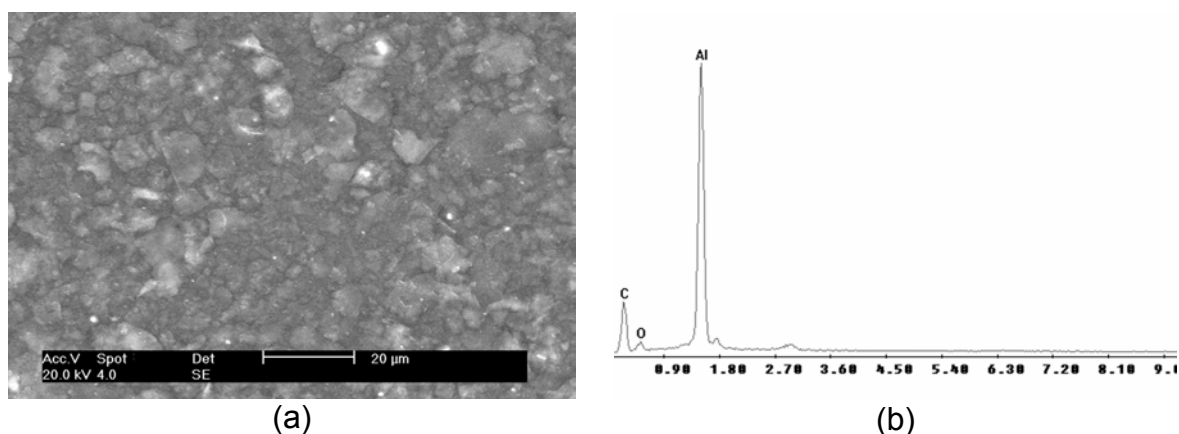


Figura 1: Tinta à base de alumínio. (a) aspecto morfológico; (b) espectro de EDS.

Com a finalidade de determinar a temperatura de volatilização do veículo orgânico componente da tinta, um pequeno volume da tinta foi aquecido ao ar até 900°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em balança termogravimétrica, obtendo-se a curva apresentada na Fig. 2. Esta curva mostra que desde a temperatura ambiente ocorre perda contínua de solvente. Na faixa de 300 a 450°C , aproximadamente, ocorre volatilização do veículo orgânico componente da tinta. A

partir de 580°C, aproximadamente, começa a haver ligeiro ganho de massa que pode ser explicado pela oxidação do Al a Al_2O_3 . Este ciclo foi reproduzido em forno mufla para uma quantidade maior de tinta, adotando-se dois patamares de 15 minutos cada nas temperaturas de 350 e 450°C.

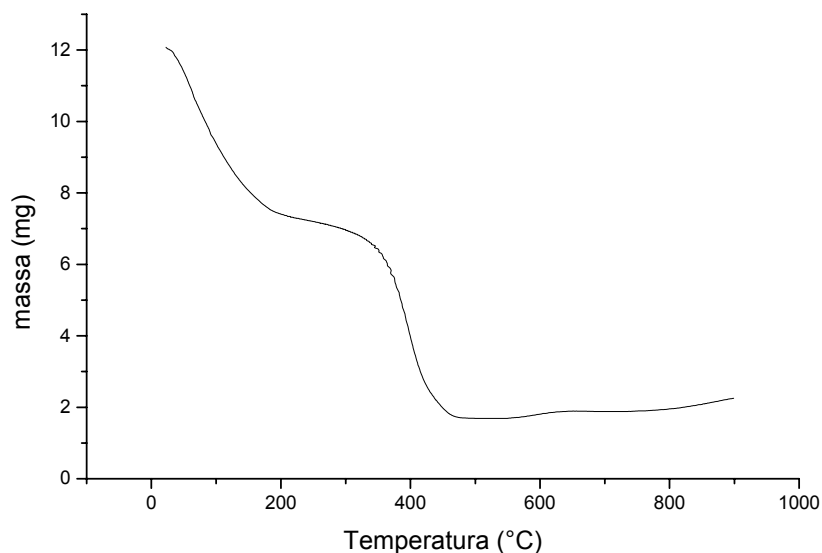


Figura 2: Curva de variação de massa em função da temperatura da tinta à base de alumínio.

Para determinar a composição do pó obtido após a saída dos solventes utilizou-se difração de raios-X. Na Fig. 3 está apresentado o difratograma do pó após o ciclo térmico inicial. Foram identificadas as fases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de pequena quantidade da fase estável e mais protetora, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Identificou-se ainda grande quantidade de alumínio metálico. Inicialmente, no processo de oxidação de uma partícula, ocorre a formação de uma camada superficial de Al_2O_3 que contém em seu interior alumínio metálico. A continuidade da reação passa a depender da difusão das espécies. A constatação da presença de alumínio metálico na composição do pó explica o ganho de massa apresentado pela curva obtida em balança termogravimétrica, Fig. 2. Utilizando-se esse mesmo pó foram feitos dois testes para verificar a evolução da composição do resíduo com o aumento da temperatura e do tempo de exposição em atmosfera oxidante. Assim, no primeiro teste, o pó foi novamente aquecido em forno mufla a 900°C e mantido por 65h. No segundo teste, o pó foi reaquecido a 1000°C e também mantido por 65h. Na Fig.3 estão apresentados os difratogramas dos pós. Observa-se é que o alumínio metálico

é completamente oxidado a alumina com o aumento do tempo de exposição. Com o aumento da temperatura observa-se que a fase α - Al_2O_3 tende a ser a fase predominante.

Nos ensaios subseqüentes de oxidação em mufla aplicou-se a tinta sobre o substrato, procedeu-se ao aquecimento lento até 1000°C e a partir desse momento foi iniciada a contagem do tempo de exposição.

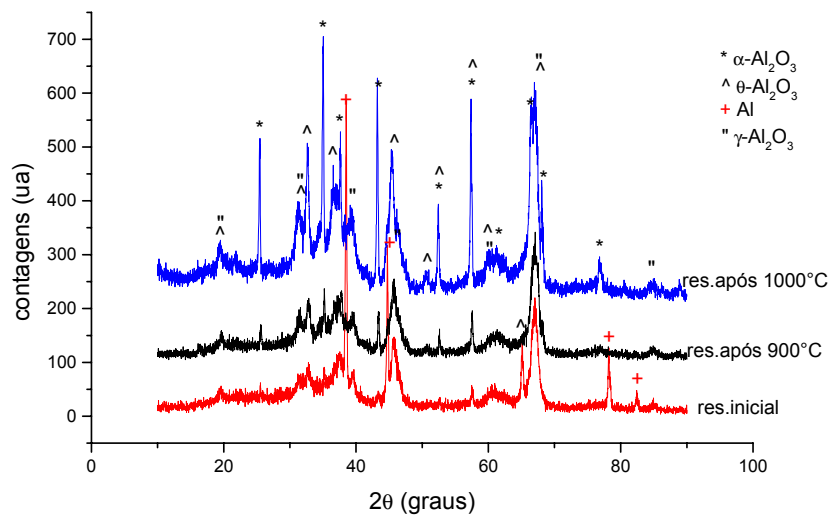


Figura 3: Difratograma do resíduo da tinta à base de alumínio e após aquecimento a 900 e 1000°C por 65h.

Na Fig.4 estão apresentadas as curvas de oxidação das ligas FeCr e FeCrY com e sem revestimento. Observa-se que tanto para a liga FeCr quanto para a FeCrY, o revestimento de Al_2O_3 contribuiu para a diminuição do ganho de massa. O melhor comportamento foi o da liga FeCrY revestida com Al. A diferença de comportamento se torna mais evidente para períodos de tempo de exposição maiores. Durante os testes as ligas FeCr e FeCrY sem revestimento não sofreram escamação. O revestimento de Al destacou-se de ambas as ligas, enquanto que o de $\text{Al}+\text{Y}_2\text{O}_3$ não se destacou. Esse destacamento pode ser atribuído à saída de voláteis e à baixa aderência da tinta ao substrato.

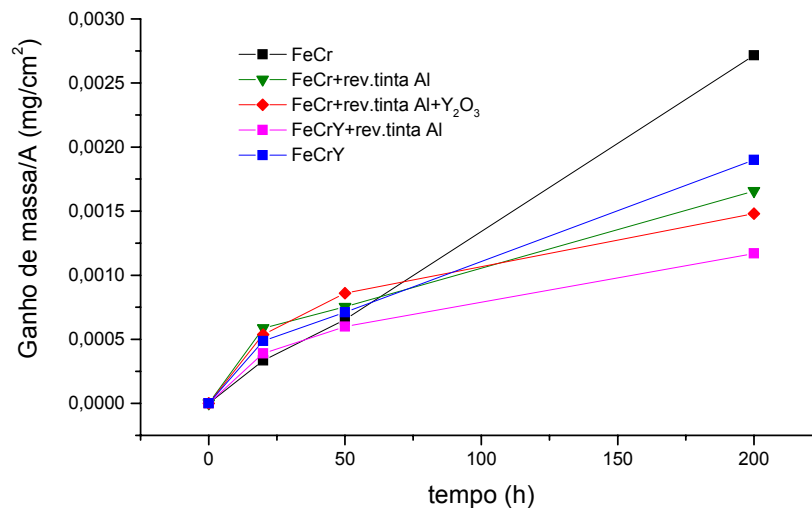
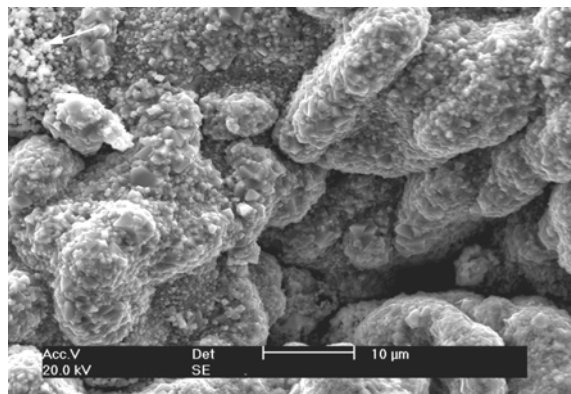


Figura 4: Curvas de oxidação das ligas FeCr, FeCr+rev.tinta à base de Al, FeCr+rev. Tinta à base de Al+Y₂O₃, FeCrY e FeCrY+rev.tinta à base de Al.

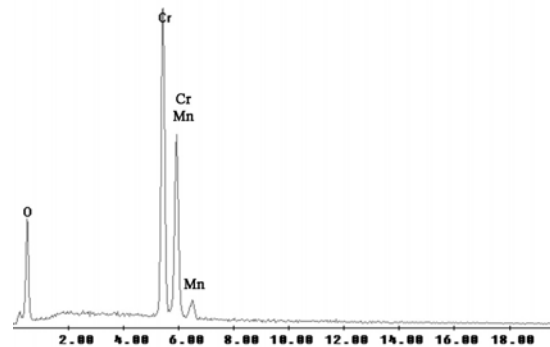
Embora os aços ferríticos sejam denominados “formadores de cromia”, é preciso considerar que durante a exposição a alta temperatura a maioria dos elementos presentes será oxidada. Ao ar ou ar úmido, elementos como Mn, Al e Si, e mesmo Fe podem se oxidar porque a pressão parcial de oxigênio no ambiente (aprox. 0,02 atm) é maior que a pressão de dissociação dos óxidos dos elementos mencionados. Mesmo que a termodinâmica indique a formação do óxido de um determinado elemento, fatores cinéticos determinam se estes óxidos se formarão e com que morfologia predominante⁽⁸⁾. Para os aços ferríticos utilizados, a oxidação do Fe não tem grande importância, devido à formação de óxidos protetores. Mn pode se oxidar nas atmosferas utilizadas e está presente normalmente na forma de um espinélio Cr-Mn no topo da camada de cromia⁽⁹⁾.

Na Fig. 5a está apresentada a superfície da liga FeCr após 200h a 1000°C. Análises via EDS, Fig.5b, revelaram a presença de óxidos de cromo e manganês (seta) nessa superfície. A Fig. 5c é a secção transversal da mesma amostra. Análises via EDS, Fig.5d, indicaram a presença de Fe, Cr e Mn. O elemento Mn foi detectado na superfície da camada de óxido, como indicam as setas brancas. A interface metal/óxido é caracterizada pela existência de vazios, presentes também na parte superior da camada. As análises via EDS indicaram que esta camada é rica em cromo. O teor de Fe é inferior a 1%. Nas análises por DRX foram identificadas as fases Cr₂O₃ e MnCr₂O₄. Associando as análises obtidas por EDS às obtidas por

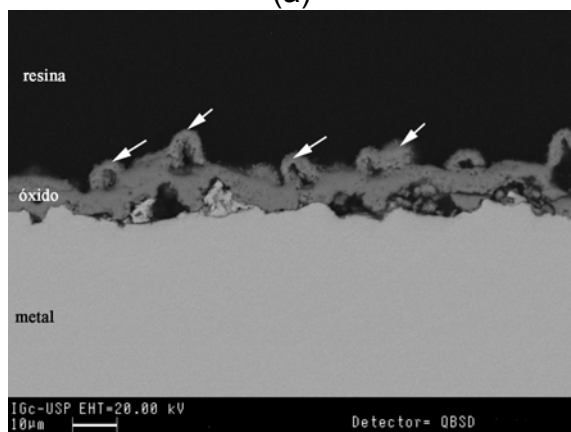
DRX, infere-se que a camada de óxido é constituída preferencialmente por Cr_2O_3 . No topo dessa camada há uma camada mais externa de MnCr_2O_4 . A observação de fases ricas em Mn na superfície da amostra oxidada indica que o Mn se difunde da liga para a superfície da camada de óxido. Cox et al.⁽¹⁰⁾ mostraram que a difusividade de íons metálicos no reticulado do Cr_2O_3 decresce na ordem: $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{Cr}}$, assumindo que estes metais se difundam via lacunas catiônicas de Cr^{3+} . Wild⁽¹¹⁾ mostrou que íons Mn se difundem cem vezes mais rápido que íons Cr no reticulado do Cr_2O_3 . Assim, devido a essa rápida difusão de íons Mn através da camada do Cr_2O_3 , os íons se difundem do metal para a superfície da camada de óxido e assim forma-se o composto MnCr_2O_4 em uma camada formada preferencialmente por Cr_2O_3 .



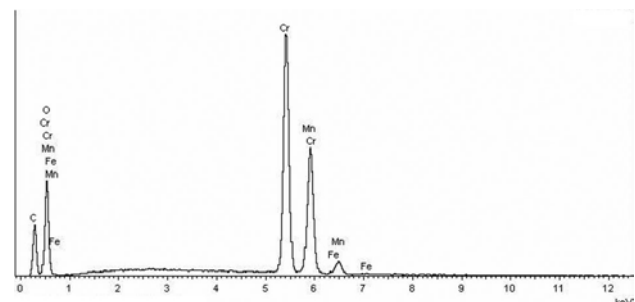
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5: Liga FeCr após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) espectro de EDS da superfície; (c) secção transversal; (d) espectro de EDS da camada de óxido.

Na Fig. 6 observa-se a superfície da liga FeCrY oxidada por 200h a 1000°C. A granulação é mais fina que a observada na liga FeCr. As análises via EDS indicaram a presença dos mesmos elementos Cr e Mn. Um dos mecanismos propostos para

explicar o efeito das adições de terras-raras é que estas atuam como sítios para nucleação de óxidos⁽¹²⁾. Tem-se que, com um número maior de núcleos crescendo, o tamanho médio dos grãos e partículas diminui e a superfície fica recoberta por uma camada de óxido protetor num período de tempo menor. O mecanismo mais aceito atualmente para explicar o efeito das adições de elementos reativos é o de que íons de elementos de terras-raras se difundem para os contornos de grão do metal e do óxido, inibindo a difusão catiônica⁽¹³⁾. 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. As análises por DRX revelaram a existência das fases Cr_2O_3 e MnCr_2O_4 , que são as mesmas encontradas para a liga FeCr.

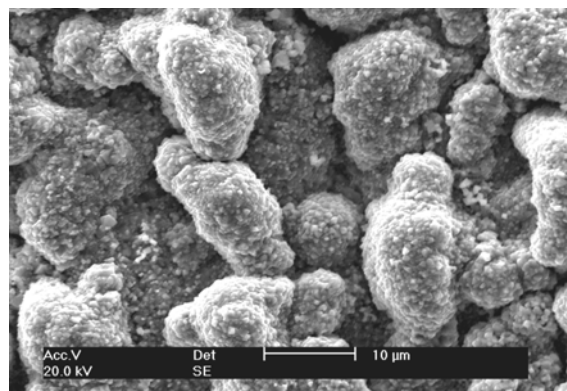


Figura 6: Liga FeCrY após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) espectro de EDS da superfície.

Na Fig. 7a está apresentada a superfície da liga FeCr com revestimento de tinta à base de Al. O revestimento destacou-se do substrato em várias regiões. Na Fig. 7b, está apresentada a secção transversal dessa amostra. Observa-se a camada de revestimento, região 1, bastante destacada do restante da amostra. Análises via EDS, Fig.7c, indicaram que esta camada é rica em Al. A espessura da camada de revestimento é de aproximadamente 2 μm . O Cl detectado refere-se à resina de embutimento. Análises via EDS realizadas na região 2, Fig.7d, indicaram um óxido rico em Cr, provavelmente Cr_2O_3 e traços de Fe. Observam-se muitos vazios na interface metal/óxido e também em meio à camada de óxido. Por DRX foram identificadas as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 e MnCr_2O_4 . Analisando os

resultados obtidos por EDS e DRX, pode-se inferir que a camada de tinta transformou-se em Al_2O_3 , mas não inibiu a formação de uma camada espessa de Cr_2O_3 na superfície metálica.

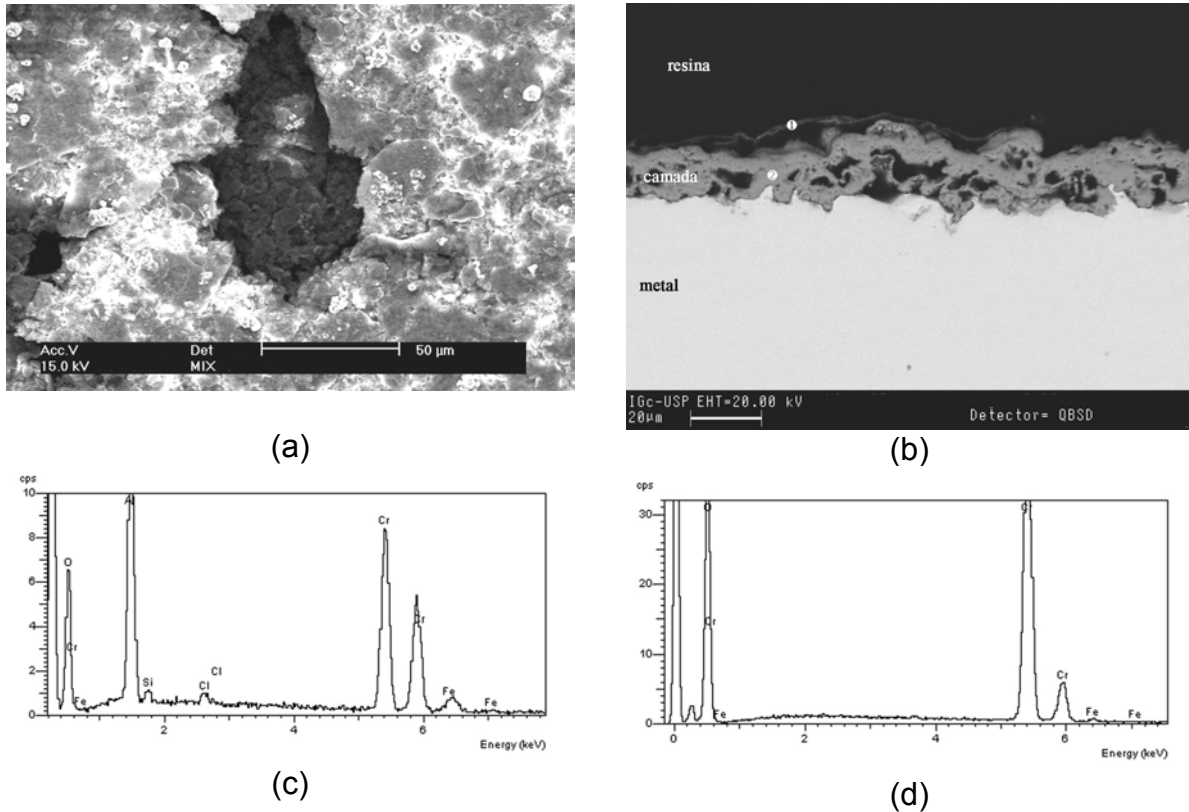


Figura 7: Liga FeCr recoberta com tinta de Al após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) secção transversal; (c) espectro de EDS na região 1; (d) espectro de EDS na região 2.

Na Fig. 8a observa-se a superfície da liga FeCr revestida com tinta à base de $Al+1\%Y_2O_3$ após 200h a 1000°C. Análises via EDS no ponto 1 indicaram que os nódulos são ricos em Al, possivelmente na forma de Al_2O_3 . As análises efetuadas no ponto 2, sobre o revestimento, indicaram os elementos Al, Cr, Si, Mn e Fe. A Fig.8b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se a camada de tinta convertida em óxido de alumínio, partículas de Y_2O_3 em meio a essa camada (seta branca) e a formação de um óxido rico em cromo e que contém Mn (seta preta). A camada formada é bastante heterogênea e de espessura não-uniforme. Existem grandes vazios tanto na interface substrato/óxido quanto na interface óxido/revestimento. Apesar de não ter sido observado destacamento da camada de tinta a olho nu, o efeito da adição de Y_2O_3 à tinta não causa melhora significativa em termos de diminuição no ganho de massa.

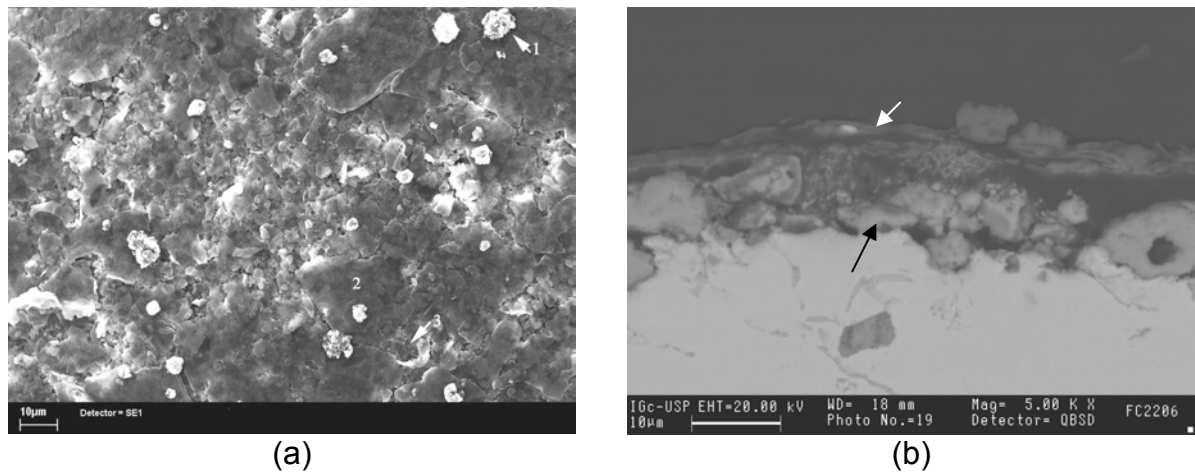


Figura 8: Liga FeCr revestida com $Al+Y_2O_3$ após 200h a 1000°C (a) superfície; (b) secção transversal.

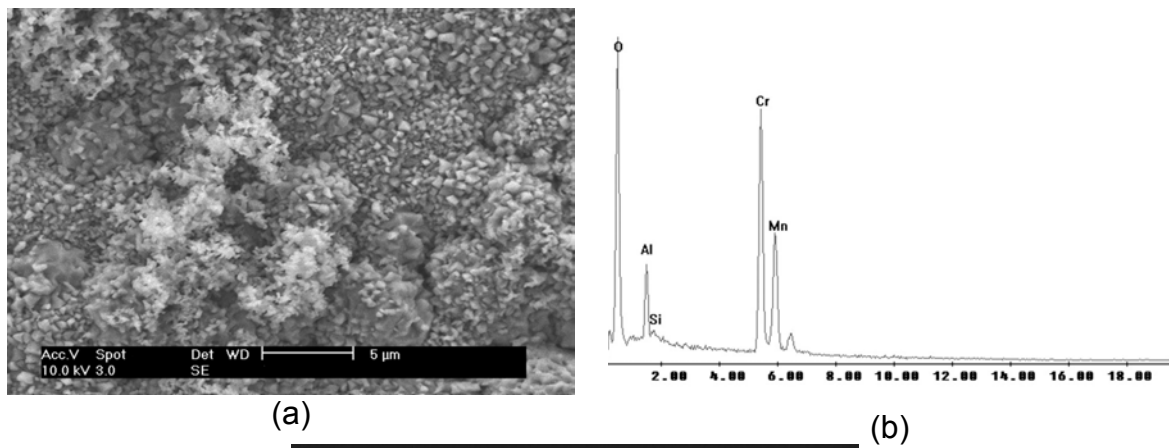


Figura 9: Liga FeCrY revestida com tinta à base de alumínio após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) espectro de EDS das regiões esbranquiçadas; (c) secção transversal.

Na Fig.9a está apresentada uma região da superfície da liga FeCrY sob o revestimento de tinta à base de Al. As análises via EDS sobre essa região, Fig.9b, indicaram que as regiões esbranquiçadas o óxido é rico em Cr e Mn. Nas outras

regiões o óxido é rico em Cr, provavelmente na forma de Cr_2O_3 . A Fig.9c é a secção transversal da mesma amostra. A seta branca indica a camada de revestimento, bastante destacada do substrato. O óxido formado é rico em Cr, como indicaram análises via EDS. A camada tem espessura mais uniforme e apresenta vazios menores e em menor quantidade que a liga FeCr. A menor espessura da camada de óxido formada e a menor quantidade de vazios interfaciais deve-se ao efeito do ítrio.

CONCLUSÕES

- 1) A camada de óxido formada sobre as ligas FeCr e FeCrY é composta de duas subcamadas: a mais externa de MnCr_2O_4 e a mais interna de Cr_2O_3 .
- 2) É possível a obtenção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir da oxidação de uma tinta à base de Al, contendo 9% em peso deste elemento.
- 3) o melhor comportamento de oxidação foi atribuído à liga FeCrY revestida com tinta à base de Al.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq o apoio financeiro concedido através do projeto nº476019/2003-6.

REFERÊNCIAS

- 1 - Pfeil, L.B., (1937) UK Patent no. 459848.
- 2 - Pfeil, L.B., (1945) UK Patent no.574088.
- 3 - Ecer, G.M.; Singh, R.B.; Meier, G.H. (1982). The influence of superficially applied oxide powders on the high-temperature oxidation behavior of Cr_2O_3 -forming alloys. *Oxidation of Metals*, 18, 55-81.
- 4 - Stringer, J. (1989) The reactive element effect in high temperature corrosion. *Mat.Sci. and Eng.*, A120, 129-137.
5. Hou, P.Y.; Stringer, J. (1987) The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. *Mat.Sci. and Eng.*, 87, 295-302.
6. Grabke, H.J. (1999) The role of the interface oxide/metal in the high temperature corrosion resistance of alloys. *Mat Sci.Forum*, 294-296, 135-138.

7. Tintas Coral

8. Menzler, N.H.; Sebold, D.; Zahid, M.; Gross, S.M.; Koppitz, T. (2005) J.Power Sources 152, 156-167.
9. Quadackers, W.J.; Piron-Abellan, J.; Flesh, U.; Shemet, V.; Singherser, L., (2003) Mat.High temp. 20, 115-127.
10. Cox, M.G.E.; McEnaney, B.; Scott, V.D.; (1972) Phila.Mag. 26, 839.
11. Wild, R.K., (1977) Corrosion Science 17, 87.
12. Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J.; Kudielka, H. (1987) Corrosion Science.27,49-73.
13. Pint, B.A. (1996) Oxid. Metals. 45(1/2), 1-37.

**A STUDY OF THE OXIDATION BEHAVIOR OF FeCr AND FeCrY
ALLOYS COATED WITH AN ALUMINIUM BASED PAINT**

ABSTRACT

A variety of modern day metallic components rely on properties that are specific for the alloy and a different set of surface properties. Coatings have been extensively used to protect metallic surfaces from the aggressive effects of the environment. In this investigation, the high temperature oxidation behavior of an FeCr and an FeCrY alloys coated with an aluminium based paint has been studied. The coated and uncoated alloys were oxidized for up to 200 hours at 1000° C in air. The paint coating was found to be quite effective, mainly over extended periods. The FeCrY alloy coated with the aluminium based paint exhibited the highest oxidation resistance.

Key words: Coatings, rare earths, chromium dioxide, alumina.