

OXIDAÇÃO CÍCLICA EM ALTA TEMPERATURA EM LIGAS FeSiCrNi E CARACTERIZAÇÃO DAS CAMADAS OXIDADAS

Josué Lucas do Nascimento Santos
Artur Mariano de Sousa Malafaia
Universidade Federal de São João Del Rei
Rodovia Br 040, km 623, nº 370, Barreira, Conselheiro Lafaiete, MG.
CEP: 36400-000
josuelucasantos2@gmail.com

RESUMO

Na oxidação, as reações entre gás e metal promovem o crescimento de camadas de óxidos na superfície do metal. Cada elemento adicionado a uma liga traz características diferentes. O objetivo deste trabalho foi ensaiar ciclicamente ligas, com composições variadas de Fe-Si-Cr-Ni, à 850 e 950°C. As ligas foram fundidas na própria instituição. Os padrões de ciclos foram definidos em 1 hora para aquecimento e manutenção na alta temperatura e 10 minutos de resfriamento. Em intervalos arbitrários de ciclos mediam-se as variações de massa por unidade de área. As amostras oxidadas foram caracterizadas por difração de raios-X. Os resultados mostraram que a liga Fe₅Si₄Cr₄Ni obteve melhor desempenho dentre as demais, com menor ganho de massa e formação de óxidos mais estáveis.

Palavras-chave: Oxidação cíclica, Ligas ferrosas, Caracterização, FeSiCrNi.

INTRODUÇÃO

A oxidação ocorre nas diversas atividades tecnológicas como em indústrias navais, civis, petroquímicas, automobilísticas, meios de comunicação, medicina entre outros. As perdas causadas pela oxidação são tanto econômicas como na integridade mecânica de uma liga, prejudicando seu desempenho ⁽¹⁾. Ambientes com temperaturas elevadas são responsáveis por acelerar o processo de oxidação das ligas metálicas ⁽²⁾. Dessa maneira, deve-se considerá-lo em projetos de equipamentos que irão operar em altas temperaturas, trazendo a necessidade do seu estudo.

Em uma reação de oxidação os átomos de metal perdem elétrons, ou seja, a oxidação consiste basicamente na reação entre gás e metal, na qual são formadas camadas de óxidos. O comportamento da corrosão se torna determinado pelas leis da termodinâmica e pela cinética das reações ⁽³⁾, ou seja, o crescimento dessas

camadas ocorre de acordo com parâmetros metalúrgicos e ambientais, além das características dos óxidos formados ⁽⁴⁾.

A oxidação pode ser estudada por meio de ensaios isotérmicos de oxidação onde é possível simular diversos ambientes corrosivos, permitindo avaliar a variação da massa em um determinado tempo de ensaio. Os ensaios cíclicos são mais complexos por não possuírem uma normatização de avaliação, além do possível destacamento das camadas oxidadas, ocasionadas por aquecimentos e resfriamentos do material ⁽⁵⁾.

Como o ferro puro possui baixa resistência mecânica e baixa resistência à oxidação, são utilizadas ligas ferrosas como materiais de engenharia a fim de melhorar estas propriedades. Estas ligas possuem uma gama ampla de composições possibilitando agregar propriedades mecânicas além de reduzir custos ⁽⁶⁾.

De acordo com trabalhos anteriores do grupo ⁽⁶⁾, elementos como Si e Cr são úteis no aumento da resistência contra oxidação por formarem óxidos protetores. No entanto, sabe-se que a adição de silício gera fragilidade na matriz ferrítica, perdendo tenacidade. Dessa forma, onde há grandes esforços mecânicos, o uso de ligas contendo teores elevados de silício é limitado ⁽⁶⁾. As ligas Fe-Cr são classificadas como aços inoxidáveis para teores acima de 11% em massa de cromo. Ele é o elemento essencial, podendo-se dizer que a ciência dos aços inoxidáveis é a ciência do cromo como elemento de liga ⁽³⁾. O Níquel não forma camadas protetoras, porém melhora as propriedades mecânicas do material ⁽⁶⁾.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento das ligas Fe-Si-Cr-Ni quando submetidas a ensaios de oxidação cíclica, na tentativa de encontrar uma liga com boas propriedades quanto ao impacto, resistência à oxidação e custo acessível. Foram realizados ainda ensaios de dureza, análise metalográfica da liga e análises por difração de raios-X - DRX para caracterização dos óxidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Escolha e Preparação das Ligas

As ligas foram escolhidas baseadas em estudos bibliográficos e trabalhos prévios do grupo de pesquisa. Esperava-se obter uma liga com boa resistência à

oxidação pela combinação de elementos como o silício e o cromo, além da utilização do níquel como tenacificador.

As cargas metálicas para preparação das ligas foram pesadas em balança analítica, fundidas em forno de indução de 5 kW, com capacidade aproximada de 650 g, em cadinho de grafite, e vazadas em moldes de areia em formatos de placas na própria instituição. As matérias primas fonte de cromo, níquel e silício apresentavam teor de pureza acima de 99%. Utilizou-se o aço AISI 1010 para a realização do balanço, como fonte de ferro. Na tabela 1 encontram-se a composição das ligas estudadas.

Tabela I: Composição das ligas escolhidas e cargas utilizadas para fundição.

Liga	Concentração				Elementos			
	Ferro	Si	Cr	Ni	Ferro	Si	Cr	Ni
1	Balanço	5	4	6	552,40	32,39	26,17	39,02
2	Balanço	5	4	4	565,42	32,39	26,17	26,01
3	Balanço	4	4	4	571,96	25,84	26,17	26,01
4	Balanço	3	4	6	565,42	19,30	26,17	39,02
5	Balanço	3	4	4	578,51	19,30	26,17	26,01

Primeiramente fundiu-se a sucata de aço, sendo os elementos de liga adicionados após ter o ferro líquido. Após a fundição de todos os elementos e sua homogeneização no interior do cadinho, o forno foi desligado e foi realizado o vazamento.

Moldes de areia de sílica foram preparados no laboratório de fundição e soldagem da UFSJ. O fundido foi despejado no molde e resfriado naturalmente. Vale ressaltar que as ligas fundidas podem apresentar algumas heterogeneidades e efeitos de fundição que alteram as propriedades do material, assim como a usinabilidade ⁽⁶⁾. A Figura 1 apresenta uma das ligas fundidas retiradas do molde de areia.



Figura 1: Liga fundida em molde de areia.

Após o vazamento, as ligas foram colocadas em forno a 800 °C por 3 horas, antes do resfriamento dentro do próprio forno. Este tratamento teve por objetivo homogeneizar a microestrutura da liga e minimizar os efeitos dos gradientes de concentração de seus componentes.

As ligas foram fresadas para eliminação da superfície rugosa e parte do fundido de menor qualidade (Figura 2), de tal modo que seu formato auxiliasse as operações subsequentes. Destas peças foram retirados os corpos de prova para ensaios de impacto, de oxidação cíclica e análise metalográfica.



Figura 2: Amostra após fresamento.

Ensaio de Dureza e Impacto

As medidas de dureza foram realizadas nas ligas após tratamento de homogeneização e usinagem. Foram efetuadas 5 medições para as ligas 2 e 3 e para a liga 1 foram efetuadas 11 medições já que esta apresentava maior variação nos resultados. A escala utilizada para as medidas de dureza foi a Rockwell C.

Os ensaios de impacto foram conduzidos pela técnica Charpy. A máquina não era automatizada, possuía escala analógica de ponteiros e escala de fundo de 300 J. Os ensaios de impacto foram realizados apenas nas amostras das ligas 1, 2 e 3. Os entalhes em todos os três corpos de prova foram realizados por uma brochadeira manual.

Ensaio de Oxidação Cíclica

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em forno automatizado nas temperaturas de 850 °C e 950 °C. O forno atuava junto a um software que permitia a programação de ciclos com tempo de forno na posição alta e na posição baixa. Na posição alta o forno era mantido a temperatura de 850 °C ou 950 °C durante 1 hora e na posição baixa as amostras resfriavam naturalmente a atmosfera ambiente durante 10 minutos, isto consistia em um ciclo completo. Após quantidades de ciclos aleatórias as amostras eram retiradas do forno para medição da massa, permitindo gerar o gráfico da variação da massa pela área superficial de acordo com o número de ciclos. Na Figura 3 encontra-se o forno utilizado no processo.



Figura 3: Forno de ensaio de oxidação cíclica. À esquerda, posição alta, e à direita, posição baixa.

Todos os corpos de prova tiveram dimensões aproximadas de 4x10x15 mm sem necessidade de um rigor dimensional, uma vez que a variação da massa é analisada pela área superficial. O acabamento superficial das amostras se deu por lixas d'água até a granulometria #600. As amostras foram limpas por ultrassom, utilizando álcool isopropílico, por 10 minutos e secas por um sopro de ar quente antes da pesagem inicial. Este procedimento de limpeza foi utilizado para garantir uma superfície uniforme e com menor rugosidade. A balança utilizada continha quatro casas decimais.

Em cada uma das amostras foi feito um furo para suspendê-las por meio de um fio acoplado a uma haste de cerâmica (Figura 4). A manipulação das amostras era realizada por pinças envolvidas por algodão, evitando contato direto com a amostra e o destacamento das camadas de óxidos.

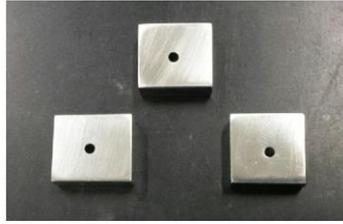


Figura 4: Modelos dos corpos de prova para ensaios de oxidação cíclica.

Nos ensaios de oxidação cíclica a 850 °C foram utilizados aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 para comparações com as ligas produzidas. Esta família de aços inoxidáveis austeníticos 3XX foi escolhida por apresentarem altos teores de cromo e níquel, conseguindo atingir resultados satisfatórios quando submetidos a ensaios de oxidação ⁽⁷⁾. A composição química nominal do AISI 304 está relacionada na Tabela II.

Tabela II: Composição Química do Aço Inoxidável AISI 304.

Composição da liga em % de massa conforme ABNT							
Aço	Cr	Mn	Si	Ni	P	S	C
AISI 304	18,00	2,00	1,00	8,00	0,05	0,03	0,08

Caracterização das Camadas Oxidadas

Após os ensaios de oxidação cíclica, as ligas 1, 2 e 3 passaram por análises de DRX. As análises por DRX foram realizadas no departamento de ciências naturais da UFSJ com varredura de 10-100° e velocidade de 2 graus/minuto a fim de auxiliar na determinação dos óxidos formados.

RESULTADOS

Análise Microestrutural

A figura 5 representa análises microestruturais dos materiais em estudo. As ligas 1, 2 e 3 apresentam aumento de 100x, a liga 4 de 50x e a liga 5 de 20x. Estes aumentos foram escolhidos devido a qualidade das imagens. Acredita-se que a liga 5 tenha sido contaminada pelo cadinho de grafite, do forno de fusão, pois apresenta em sua microestrutura uma fase parecida com veios de grafita, encontrada em ferros fundidos cinzentos, fato que não deveria ocorrer já que a liga possui baixo teor de carbono. A liga 4 também apresenta uma microestrutura inesperada, aparentemente com grafita, porém em menor quantidade que a liga 5. As ligas possuem uma matriz ferrítica, fato que pode ser observado com mais clareza nas ligas 1 e 2

representadas pela parte mais clara das imagens. A liga 1, assim com a liga 3, apresentam uma estrutura dendrítica resultante do processo de solidificação do fundido. Nota-se, especialmente na liga 2 a presença de precipitados. Devido a essa análise, apenas as ligas 1, 2 e 3 foram analisadas nos demais ensaios.

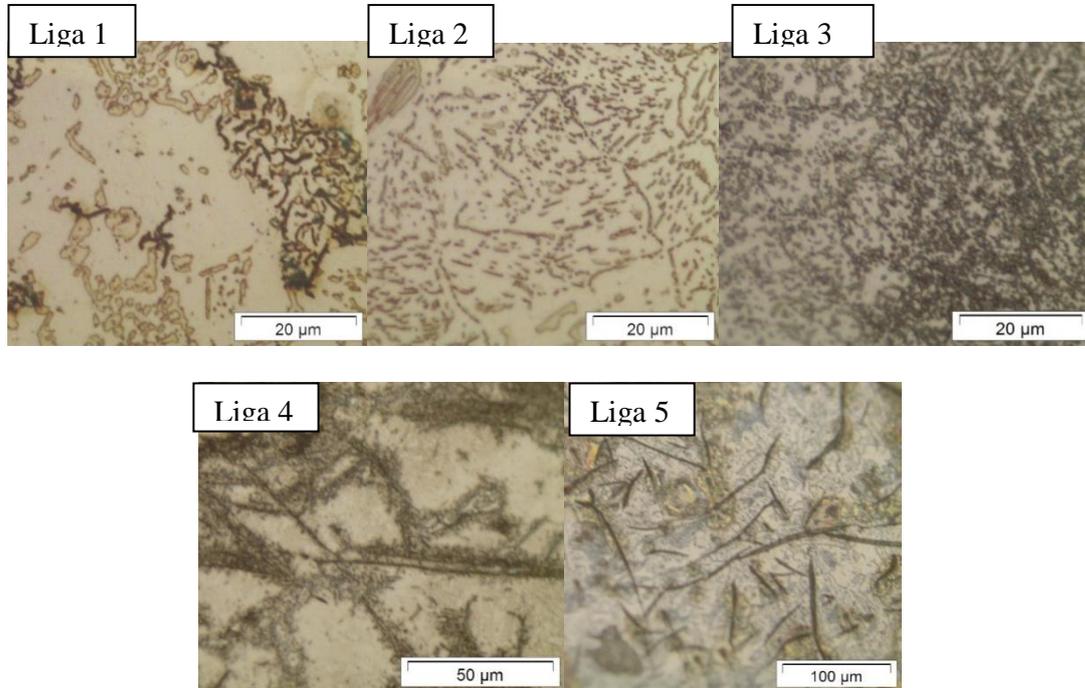


Figura 5: Microestrutura das ligas estudadas.

Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados nas ligas 1, 2 e 3. Os resultados estão apresentados na Tabela III.

Tabela III: Dureza das ligas estudadas.

Liga	Dureza Rockwel C											Média
1	42	42	45	40	45	41	46	44	46	45	45	43,7
2	44	44	44	46	47	-	-	-	-	-	-	45,0
3	40	40	40	40	40	-	-	-	-	-	-	40,0

Em geral, as ligas apresentaram valores de dureza próximos entre si. Percebe-se que a liga que apresentou maior dureza, em média, foi a liga 2 que possui composição de Fe₅Si₄Cr₄Ni. Em seguida a liga 1 de composição Fe₅Si₄Cr₆Ni. Entretanto, nota-se a grande variação dos valores de dureza obtidos para esta liga. Isto pode ter sido ocasionado pelo processo de usinagem já que a dureza foi medida em vários pontos, apresentando valores diferentes. Por fim, a liga

3 (Fe4Si4Cr4Ni) apresentou sempre os mesmos valores durante os ensaios. Sua menor dureza pode ser explicada pela menor quantidade de silício.

Impacto

As ligas 1, 2 e 3 foram ensaiadas em impacto Charpy, com todas apresentando resultados próximos. A liga 3 atingiu 2 J de energia e as ligas 1 e 2 atingiram apenas 1 J de energia. O fato da liga 3 possuir menor quantidade de silício contribui para que atinja maior valor de energia. Estes resultados já eram esperados devido a estudos anteriores com ligas contendo concentrações similares ⁽⁶⁾. Os ensaios também sugerem que o teor de níquel não foi suficiente para tenacificar as ligas.

Oxidação Cíclica

Os ensaios de oxidação cíclica foram conduzidos nas temperaturas de 850 °C e 950 °C. As Figuras 6 e 7 mostram a variação da massa para as ligas 1, 2 e 3 nas duas temperaturas.

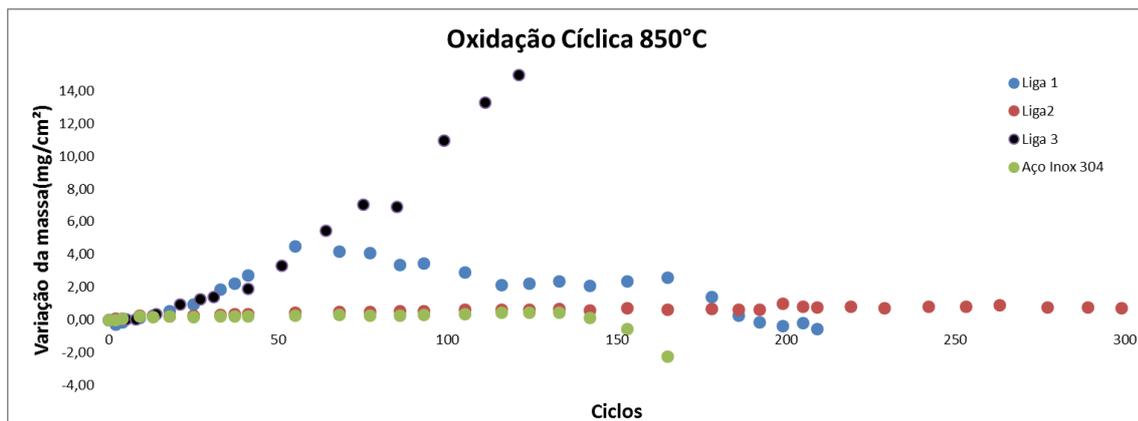


Figura 6: Oxidação Cíclica das ligas a 850°C

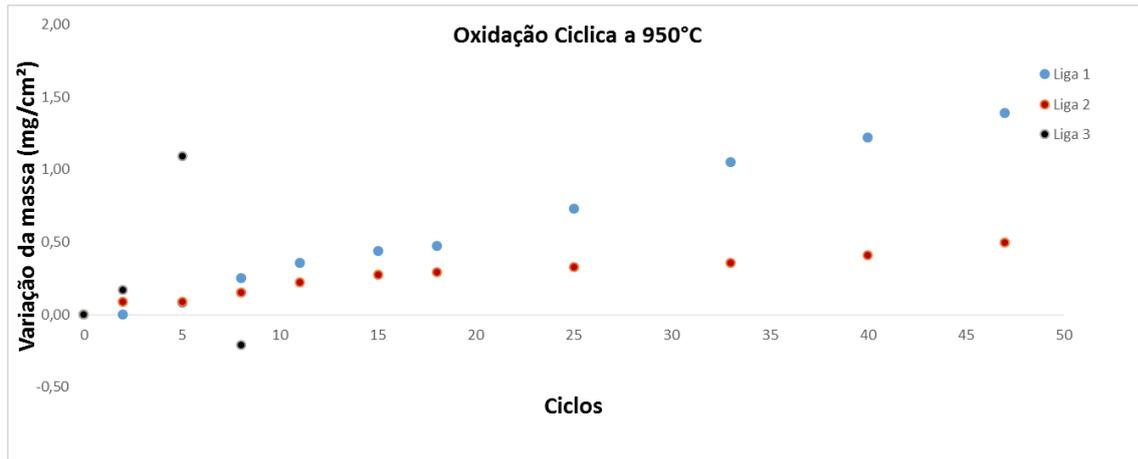


Figura 7: Oxidação Cíclica das ligas a 950°C.

Em termos gerais, tanto a 850 °C e a 950 °C percebe-se que a liga 2 obteve um excelente comportamento quanto a oxidação cíclica. No início do processo obteve baixo ganho de massa, que se manteve até longos ciclos para a temperatura de 850 °C, se adequando ao comportamento o qual a liga respeita uma cinética de crescimento parabólica uniforme e sem destacamento para ligas com composição química similar ⁽⁶⁾.

A liga 3 obteve ganho de massa elevado em ambas temperaturas. Porém, a 950 °C após apenas o quinto ciclo, perde massa continua e abruptamente. A 850 °C era esperado que este fato também ocorresse. Neste caso, porém, como a temperatura é menor, a liga suportou uma quantidade maior de ciclos e, até o ciclo 130, apresentou apenas ganho de massa, porém com alta taxa.

Já a liga 1 a 950 °C apresentou apenas ganho de massa, porém sem uma tendência a estabilização e com taxa mais acentuada que a liga 2. Além disso, a 850 °C houve ganho de massa acentuado inicialmente, seguido de destacamentos da camada de óxido.

A liga de aço inoxidável AISI 304 que foi utilizada como comparação a 850 °C mostrou um comportamento que já era esperado. Manteve um baixo ganho de massa, próximo à linearidade e, próximo ao ciclo 150, começou a sofrer destacamento de suas camadas. Isso se deve ao fato da grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre a matriz austenítica e a camada de óxido.

O fato da liga 2 apresentar melhor desempenho em relação as demais em ambas as temperaturas, especialmente a liga 1, pode ser esclarecido pela menor quantidade de níquel presente em sua composição. Isto porque o níquel retarda a

formação do óxido de ferro e acelera a oxidação interna ⁽⁸⁾, provável causa do comportamento da liga 1 a 950 °C pela observação do elevado ganho de massa. Além disso, a microestrutura da liga 2 foi a que apresentou melhor uniformidade.

Caracterização das Camadas Oxidadas

Os espectros do resultado dos DRX são mostrados na figura 8. Percebe-se que a liga 2 teve formação de espinélio de Cr e Mn e óxido rico em Mn para 950 °C, e não formou óxido de ferro como as ligas 1 e 3. Apesar do manganês não ser um elemento da composição da liga, sua presença no aço 1010 usado como matéria prima possibilitou a formação do óxido de manganês. Apesar desses óxidos não serem protetores como os óxidos de cromo, estabilizam o ganho de massa, evitando destacamento, como ocorre na presença de óxido de ferro. Isto confirma o resultado encontrado nos ensaios de oxidação cíclica, o qual a liga obteve melhor desempenho que as demais.

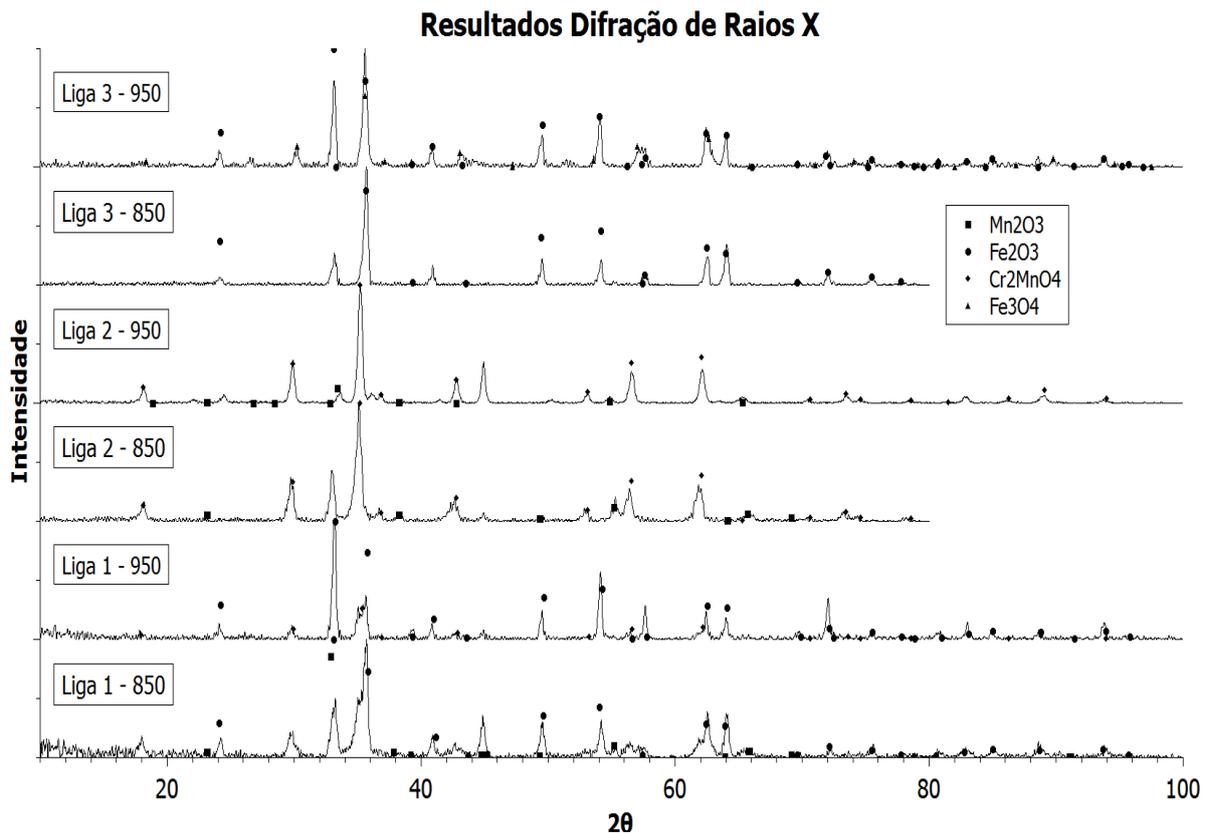


Figura 8: Resultados Difração de Raios X

CONCLUSÃO

A liga 2, de composição Fe₅Si₄Cr₄Ni, apresentou maior estabilidade dentro dos ensaios cíclicos, ou seja, quando submetida a condições de altas temperaturas apresentou um comportamento satisfatório quanto à resistência à oxidação já que formou um filme de óxido, de Cr₂MnO₄, capaz de resistir aos demais ciclos nas temperaturas de 850 °C e 950 °C sem perda ou ganho excessivo de massa ao longo do tempo. Já no caso das demais ligas, apesar de quantidades próximas de Si e Cr, não foi possível formar uma camada protetora, sendo observada a formação de óxidos de ferro, não protetores, o que explica os destacamentos e grandes ganhos de massa.

Todas as ligas atingiram baixa energia de impacto. Isso mostra que estas ligas não devem ser utilizadas em aplicações onde há solicitações mecânicas, pois essa baixa tenacidade pode gerar fraturas frágeis no material.

Pelo comportamento apresentado pela liga 2 durante os ensaios de oxidação é possível afirmar que a liga possui boa resistência a oxidação em altas temperaturas. O uso desta liga pode se tornar uma alternativa, entretanto é necessário continuar os estudos para explorar suas propriedades antes de tratá-la como aplicável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GENTIL, V. **Corrosão**. s.1. : LTC, 2003.
2. CHIAVERINI, V. **Aços e ferrosfundidos**. 4^a edição. São Paulo: Editora ABM, 1979.
3. CARNEIRO, J.F. **Estudo da Oxidação de Ligas Fe-Cr a Altas Temperaturas**. Ouro Preto: REDEMAT, 2008.
4. KHANNA, A.S. (2002). **Introduction to high temperature oxidation and corrosion**. Ohio: ASM International.
5. NICHOLLS; J.R.; BENNETT, M.J. (1999). Cyclic oxidation – guidelines for test standardization, aimed at the assessment of service behavior. In: SCHUTZE, M.; QUADAKKERS, W.J. **Cyclic oxidation of high temperature materials: mechanisms, testing methods, characterization and life time estimation**. London: European Federation of Corrosion by IOM Communications. p. 437-470. (European Federation of Corrosion Publications, 27).
6. MALAFAIA, A.M.S. (2013). **Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo**. 146p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

7. AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. (1990). 10.ed. **ASM Handbook**. Ohio: Metals Park. v.1.

8. YOUNG D.J (2008). **High temperature oxidation and corrosion of metals**. Cambridge, UK. Elsevier.

CYCLIC OXIDATION OF ALLOYS FeSiCrNi IN HIGH TEMPERATURE AND CHARACTERISATION OF OXIDE SCALE

ABSTRACT

During oxidation the reactions between gas and metal promote the growth of oxide layers on the metal surface. Each element added to an alloy brings different characteristics. The objective of this work was to test cyclically alloys, varying compositions of Fe-Si-Cr-Ni, at 850 and 950 °C. The alloys were melted in the UFSJ. The cycles were defined as 1 hour to heating and maintaining at high temperature, and 10 minutes of cooling. Between some cycles, randomly, the mass variations were measured per unit of area. The oxidized samples were characterized by X-ray diffraction. The results showed that the Fe₅Si₄Cr₄Ni alloy performed better among the others, with small mass gain and with more stable oxides.

Key-Words: Cyclic Oxidation, Iron-Based Alloys, Characterisation, FeSiCrNi.