INTERCORR2008_264

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Resistência à Oxidação da Liga Fe20Cr Revestida com Y_2O_3

Marina F. Pillis[1], Edval G. de Araújo [2],Olandir V. Correa [3], Lalgudi V. Ramanathan [4]

Abstract

This paper presents the effect of Y_2O_3 coating on long term isothermal oxidation behavior of Fe20Cr alloy. The oxidation tests were carried out for periods of up to 200 hours at 1000°C and the oxidation behavior was evaluated gravimetrically. The oxidation curves revealed that surface addition of Y_2O_3 reduced considerably the mass gain of the alloy after extended oxidation periods. EDS analysis of sections of oxidized Y_2O_3 coated specimens revealed a Cr rich layer close to the metal/oxide interface and the presence of Y and Cr near the oxide/air interface, suggesting diffusion of Cr through the Y_2O_3 layer. XRD analysis indicated the existence of Y_2O_3 and $YCrO_3$ phases. Macroscopic observations revealed that the Y_2O_3 coating, initially white before oxidation, had turned green after oxidation, corroborating diffusion of Cr through the Y_2O_3 layer.

Resumo

Neste trabalho está apresentado o efeito do revestimento de Y_2O_3 sobre o comportamento de oxidação da liga Fe20Cr. Foram efetuados ensaios isotérmicos de até 200h a 1000°C ao ar. O comportamento de oxidação foi avaliado por meio do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação. As curvas de oxidação mostraram que a adição superficial de Y_2O_3 reduziu sensivelmente o ganho de massa da liga para períodos prolongados de tempo. Análises via EDS realizadas na secção transversal da amostra revestida indicaram a existência de uma camada rica em cromo próximo à interface metal/óxido. Numa região próxima à interface revestimento/gás as análises indicaram a presença dos elementos Y e Cr, sugerindo ter havido difusão de Cr através da camada de Y_2O_3. As análises por DRX sugeriram a existência das fases Y_2O_3 e $YCrO_3$. Observou-se macroscopicamente que o pó de Y_2O_3 aplicado sobre a superfície tinha inicialmente coloração branca, e que após os testes de oxidação o revestimento tornava-se esverdeado. Estas observações corroboram a difusão de Cr do substrato para a camada de revestimento, através do reticulado do Y_2O_3.

Palavras-chave: Y_2O_3, revestimento, alta temperatura, resistência à oxidação.

[1] PhD, Engenheiro Metalurgista – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[2] PhD, Engenheiro Metalurgista – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[3] Técnico em Metalurgia – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
[4] PhD, Engenheiro Metalurgista – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

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 60 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 efeito similar quando aplicadas ou implantadas na superficie da liga (3-7). O mecanismo mais aceito atualmente explica os benefícios observados na resistência à oxidação de ligas contendo elementos reativos como devidos à difusão de íons dos elementos reativos para os contornos de grão do óxido, dificultando assim a difusão catiônica (8-11).

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 (12).

Neste trabalho, foi estudado o comportamento de oxidação da liga FeCr recoberta por Y_2O_3. As amostras foram oxidadas ao ar em forno mufla por até 200 h a 1000°C. Observou-se melhora significativa da resistência à oxidação na liga recoberta por Y_2O_3.

Materiais e Métodos

A liga Fe20Cr, de pureza comercial, foi obtida por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução e posteriormente forjada a 980°C. Foram preparadas amostras, que receberam acabamento superficial em lixas de SiC até grana 220, e cujas áreas expostas eram de aproximadamente 4 cm^2. A seguir, as amostras foram desengraxadas em acetona, secas e pesadas em balança analítica e posteriormente submetidas a ensaios de oxidação em alta temperatura.

Foi preparada uma dispersão em etanol do pó de Y_2O_3 com grau de pureza 99,99% da marca Aldrich Chemical Company. Os substratos foram preparados conforme descrito acima. Essa dispersão foi então aplicada sobre cinco lados das amostras utilizando-se um aerógrafo. Após secagem ao ar, as amostras foram pesadas novamente. Os ensaios de oxidação foram realizados ao ar em forno mufla por períodos de até 200 h a 800°C, 900°C e 1000°C. Foram levantadas curvas de ganho de massa por unidade de área, em função do tempo de exposição.

Os produtos de reação foram caracterizados, utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise química de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), e difração de raios X (DRX).

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 está apresentada micrografia representativa da morfologia do pó de Y_2O_3. Este pó apresenta partículas grosseiras e angulosas.

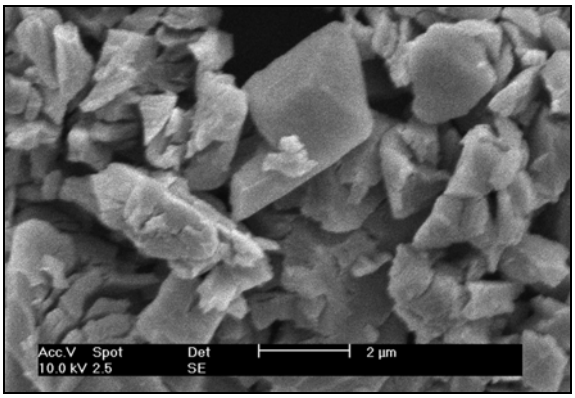


Figura 1: Morfologia do pó de Y_2O_3.

Na Fig. 2 estão apresentadas as curvas de oxidação da liga FeCr a 800°C, 900°C e 1000°C. Observa-se um sensível aumento do ganho de massa a 1000°C. Em nenhuma das condições foi observada escamação.

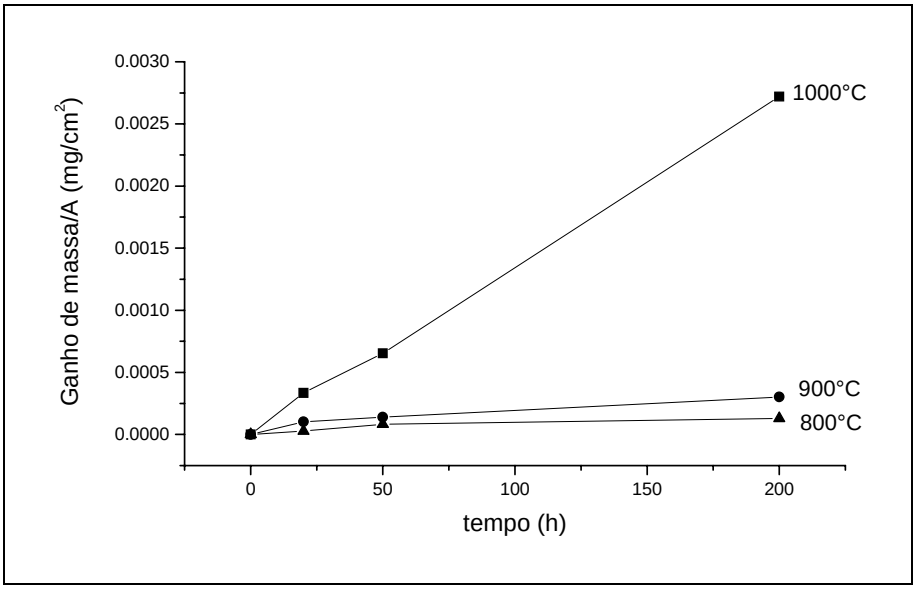


Figura 2: Curvas de oxidação da liga FeCr a 800°C, 900°C e 1000°C ao ar.

Na Fig. 3a está apresentada a superfície da liga FeCr após 200h a 1000°C. Análises via EDS, Fig.3b, revelaram a presença de óxidos de cromo e manganês nessa superfície. A Fig. 3c é a secção transversal da mesma amostra. Análises via EDS, Fig.3d, indicam a presença de Fe, Cr e Mn. O elemento Mn foi detectado na parte mais externa 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 revelaram que a camada é rica em cromo. O teor de Fe é inferior a 1%. A espessura média da camada é de 10 μm.

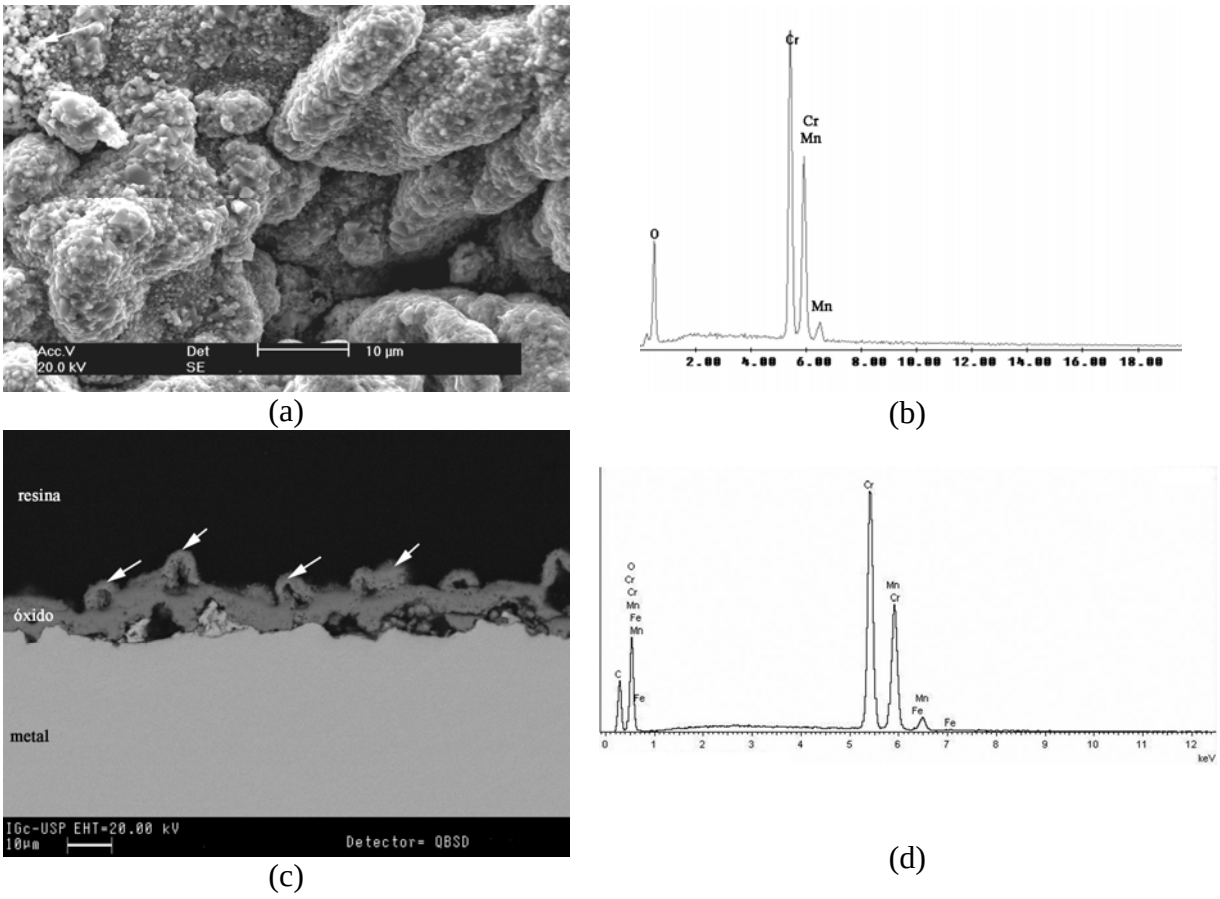


Figura 3: Liga FeCr após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) espectro de EDS da superfície; (c) secção transversal; (d) espectro de EDS da camada de óxido.

A Fig. 4 é o difratograma da liga FeCr após 200h a 1000°C. Foram identificadas as fases Cr_2O_3 e $MnCrO_4$. Associando as análises obtidas por EDS às obtidas por DRX, infere-se que a camada de óxido é constituída preferencialmente por Cr_2O_3. Na parte mais externa dessa camada há regiões onde está presente o composto $MnCrO_4$. Não foi possível observar se a fase rica em manganês forma uma camada contínua. A observação de fases ricas em Mn na superfície da amostra oxidada, Figs 3a e 3b, indica que o Mn se difunde da liga para a superfície da camada de óxido. Cox et al. (13) mostraram que a difusividade de íons metálicos no reticulado do Cr_2O_3 decresce na ordem: $D_{Mn}>D_{Fe}>D_{Ni}>D_{Cr}$, assumindo que estes metais se difundam via lacunas catiônicas de Cr^{3+}. Wild (14) mostrou através de experimentos por espectroscopia Auger 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 difundem-se do metal para a superfície da camada de óxido e assim forma-se o composto $MnCrO_4$ em uma camada formada preferencialmente por Cr_2O_3.

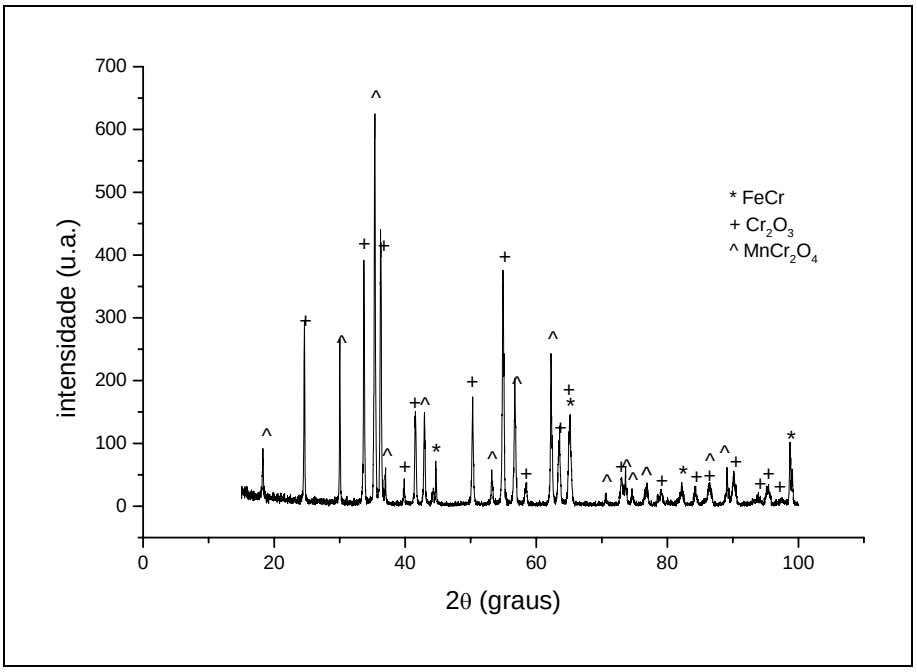


Figura 4: Difratograma da liga FeCr oxidada por 200h a 1000°C.

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 úmid,o as adições de Mn, Al e Si, e mesmo Fe podem oxidar-se porque a pressão parcial de oxigênio no ambiente (aprox. 0,02 atm) é maior que a pressão de dissociação dos óxidos dos elementos mencionados (15).

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 (15). Para os aços ferríticos utilizados, a oxidação do Fe não tem grande importância devido à formação de óxidos protetores. Mn pode oxidar-se nas atmosferas utilizadas e está presente normalmente na forma de um espinélio Cr-Mn no topo da camada de cromia (16).

Na Fig. 5 está apresentada a curva de oxidação da liga FeCr com revestimento de Y_2O_3. Para efeito comparativo foi plotada também a curva da liga FeCr. Observa-se que a adição superficial de Y_2O_3 reduz sensivelmente o ganho de massa da liga para períodos prolongados de tempo.

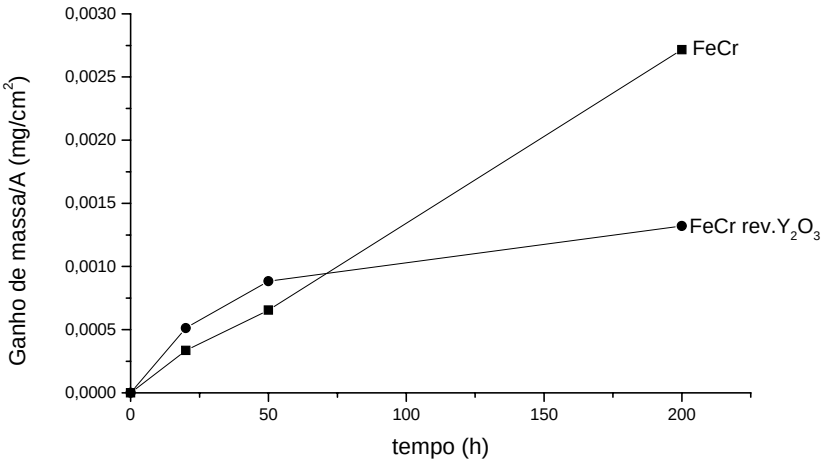
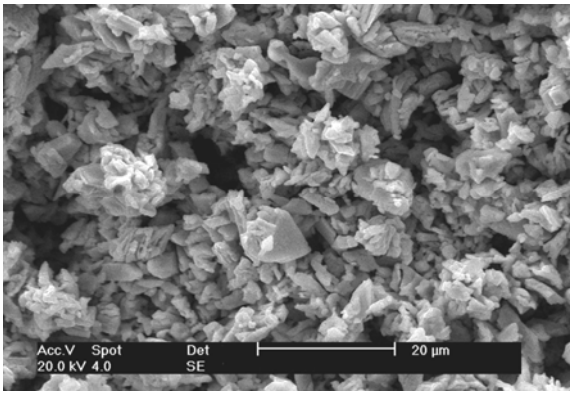
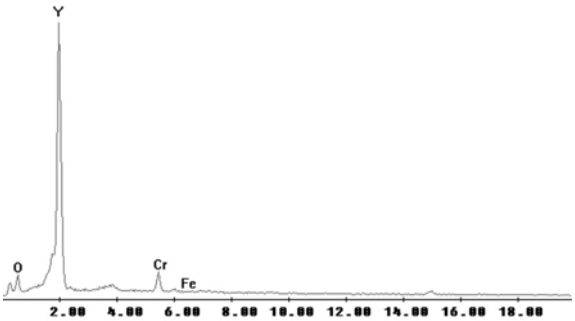


Figura 5: Curvas de oxidação ao ar a 1000°C da liga FeCr sem e com revestimento de Y_2O_3.

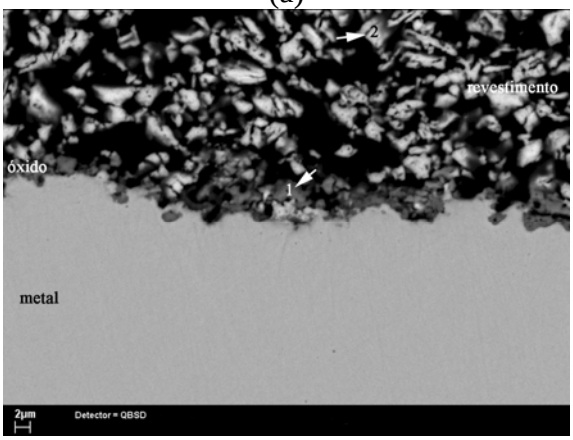
Na Fig. 6a está apresentada a superfície da liga FeCr recoberta com Y_2O_3 após 50 h a 1000°C. A Fig. 6b é o espectro de EDS dessa camada. Foram detectados, além do Y, o elemento Cr e traços de Fe. A Fig.6c é a secção transversal da mesma liga. A camada de revestimento tem espessura uniforme de aproximadamente 40 μm. Embora o aspecto morfológico sugira certa fragilidade desse revestimento, este fica perfeitamente aderido ao substrato após o aquecimento. Observa-se a camada oxidada, rica em cromo, ponto 1, como mostra o EDS da Fig. 6d, provavelmente Cr_2O_3. Essa camada de óxido tem espessura média de aproximadamente 3 μm. As medidas via EDS realizadas no revestimento, ponto 2, indicaram a presença de Y e Cr, Fig. 6e, sugerindo que íons cromo se difundam na camada de Y_2O_3.



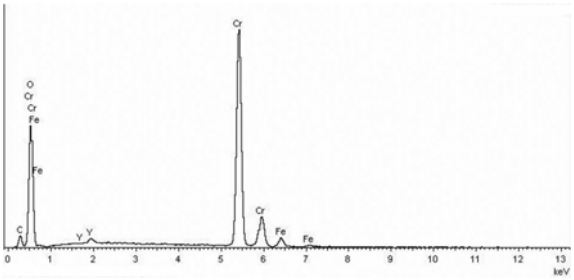
(a)



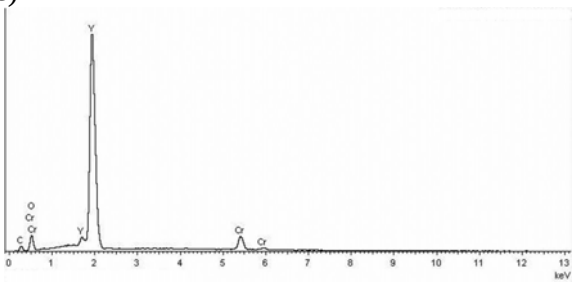
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6: Liga FeCr revestida com Y_2O_3 após 50 h a 1000°C. (a) superfície; (b) EDS da superfície; (c) secção transversal; (d) EDS no ponto 1; (e) EDS em região mais afastada do revestimento, ponto 2.

Na Fig.7a está apresentada a superfície da liga FeCr revestida com Y_2O_3 após 200 h a 1000°C. Observa-se variação na morfologia das partículas do revestimento com aspecto mais aglomerado, se comparado à amostra oxidada por 50 h a 1000°C, Fig.6. Análises via EDS, Fig. 7b, indicaram a presença de Cr, além do Y. A Fig.7c é a secção transversal da mesma amostra. A camada de Y_2O_3 tem espessura uniforme de aproximadamente 50 μm. Observa-se uma camada de óxido formada a partir da oxidação de elementos presentes no substrato, com espessura média de aproximadamente 3,7 μm. Análises via EDS realizadas na região 1, Fig.7d, indicaram que essa camada é rica em cromo e contém traços de Fe. As análises via EDS realizadas no ponto 2, Fig. 7e, no revestimento, indicam, além do Y, a presença de Cr e Mn, sugerindo ter havido difusão desses elementos através da camada de Y_2O_3, como observado no teste de 50 h.

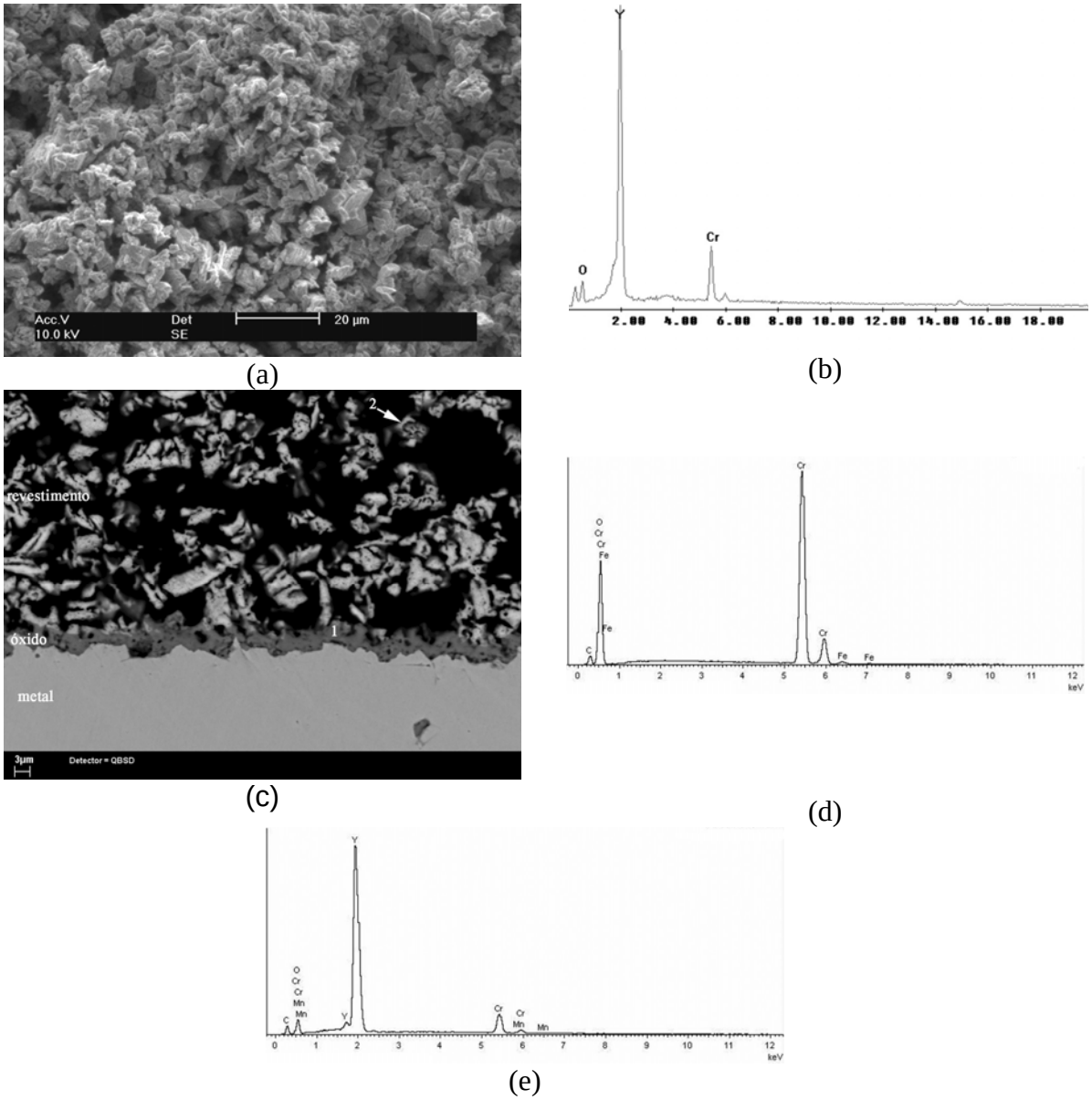


Figura 7: Liga FeCr recoberta com Y_2O_3 após 200h a 1000°C. (a) superfície; (b) EDS da superfície; (c) secção transversal; (d) EDS na região 1; (e) EDS na região 2.

Observou-se macroscopicamente que o pó de Y_2O_3 aplicado sobre a superfície tinha inicialmente coloração branca, e que após os testes de oxidação o revestimento tornava-se esverdeado. Este fato pode ser explicado pela difusão de Cr do substrato para a camada de revestimento, através do reticulado do Y_2O_3. A melhora na resistência à oxidação de ligas contendo adição de ítrio vem sendo atribuída à formação dos compostos $YCrO_3$ (17-19) e/ou $YCrO_4$ (17,20-23). Estes óxidos mistos estariam segregados em contornos de grão do Cr_2O_3 e modificariam as velocidades de transporte de cátions e ânions, alterando assim a cinética de oxidação das ligas.

Comparando-se a secção transversal das ligas oxidadas por 50 h e 200 h, observa-se que houve aumento na espessura da camada de Cr_2O_3. Além disso, a camada formada após 200 h está completa e tem espessura mais uniforme.

Na Fig. 8 está apresentado o difratograma da liga FeCr revestida com Y_2O_3 após 200 h a 1000°C. Corroborando com as análises por EDS, este difratograma sugere que houve difusão de Cr através do Y_2O_3 formando a fase $YCrO_3$. A camada de óxido formada a partir da oxidação do substrato não foi detectada.

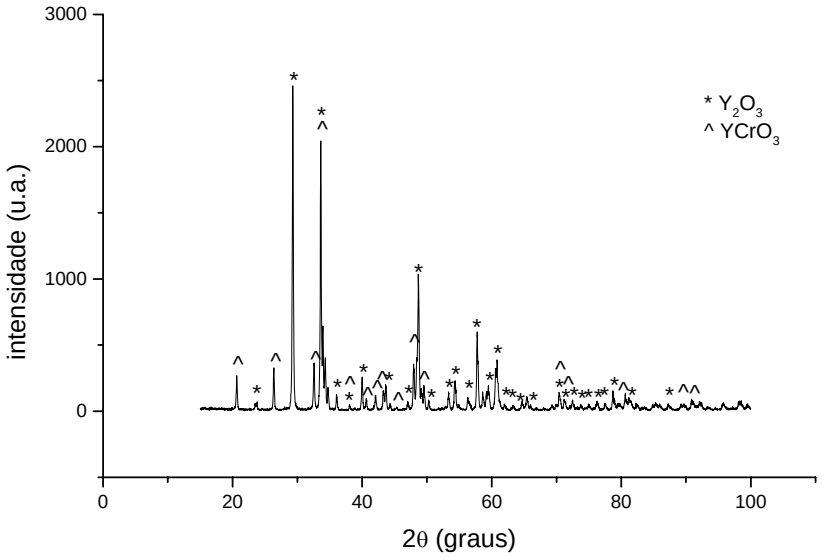


Figura 8: Difratograma da liga FeCr revestida com Y_2O_3 após 200 h a 1000°C.

A camada de Cr_2O_3 formada sobre a liga FeCr é muito mais espessa, apresenta maior variação na espessura e vazios interfaciais maiores e em maior quantidade que a liga recoberta com Y_2O_3.

Conclusões

A camada de óxido formada sobre a liga FeCr é constituída essencialmente por Cr_2O_3. Na parte mais externa dessa camada há regiões de $MnCrO_4$. Quando Y_2O_3 foi adicionado à superfície da liga FeCr houve a reação deste óxido, originando o composto $YCrO_3$. Observou-se redução no ganho de massa apresentado pela liga, o que provavelmente deveu-se à formação da referida fase.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro concedido através do projeto n°476019/2003-6.

Referências bibliográficas

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. The influence of superficially applied oxide powders on the high-temperature oxidation behavior of Cr_2O_3-forming alloys. **Oxidation of Metals**, v.18, n. 1/2, p.55-81, 1982.
4- STRINGER, J. The reactive element effect in high temperature corrosion. **Materials Science and Engineering**, v. A120, p.129-137, 1989.
5- PILLIS, M.F.; RAMANATHAN, L.V. High temperature oxidation of rare earth chromite coated Fe-20Cr and Fe-20Cr-4Al alloys. **Materials Research**, v.10, n.3, p.279-282, 2007.
6- PILLIS, M.F.; ARAÚJO, E.G.; RAMANATHAN, L.V. Effect of rare earth additions on oxidation behavior of AISI304L stainless steel. **Materials Research**, v.9, n.4, p. 375-379, 2006.
7- PILLIS, M.F.; ARAÚJO, E.G.; RAMANATHAN, L.V. Effect of addition of rare earth oxide concentrates on oxidation resistance of AISI304L. **Materials Science Forum**, v.530-531, p. 99-104, 2006.
8- YUREK, G.J.; PRZYBYLSKI, K.; GARRATT-REED, A.J., Segregation of Y to grain-boundaries in Cr_2O_3 and NiO scales formed on an ODS alloy. **Journal of the Electrochemical Society**, v.134, n.10, p.2643-2644, 1987.
9- COTELL, C.M.; YUREK, G.J.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J., The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr_2O_3 on the oxidation of Cr metal II. Effects of temperature and dopand concentration. **Oxidation of Metals**, v.34, n.3/4, p.201-216, 1990.
10- PRZYBYLSKI, K.; GARRATT-REED, A.J.; YUREK, G.J., Grain-boundary segregation of yttrium in chromia scales. **Journal of the Electrochemical Society**, v.135, n. 2, p.509-517, 1988.
11- PAPAIACOVOU, P.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J., The effect of CeO_2 coatings on the oxidation behavior of Fe-20Cr alloys in O_2 at 1173K. **Corrosion Science**, v.30, n.4/5, p.451-455, 1990.
12- 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, n. 1/2, p. 295-302, 1987.
13- COX, M.G.E.; McENANAY, B.; SCOTT, V.D.; A chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales on alloys. **Philosophical Magazine**, v.26, n.4, p.839-851, 1972.
14- WILD, R.K., High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure, **Corrosion Science**, v.17, n. 2, p. 87-104, 1977.
15- MENZLER, N.H.; SEBOLD, D.; ZAHID, M.; GROSS, S.M.; KOPPITZ, T., Interaction of metallic SOFC interconnect materials with glass-ceramic sealant in various atmospheres. **Journal of Power Sources**, v. 152, n.1, p. 156-167, 2005.
16- QUADAKKERS, W.J.; PIRON-ABELLAN, J.; FLESH, U.; SHEMET, V.;SINGHERSER, L., Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. **Materials at High Temperature**, v.20, n.2, p. 115-127, 2003.

17- RIFFARD, F.; BUSCAIL, H.; CAUDRON, E.; CUEFF, R.; ISSARTEL, C.; PERRIER, S. In-situ characterization of the oxide scale formed on yttrium-coated 304 stainless steel at 1000°C. **Materials Characterization**, v.49, n.1, p.55-65, 2002.
18- SEYBOLT, A.U. High temperature oxidation of chromium containing Y_2O_3. **Corrosion Science**, v. 6, n.6, p. 263-269, 1966.
19- RAMANARAYANAN, T.A.; MUMFORD, J.D.; CHUN, C.M.; PETKOVIC, R.A. Transport through chromia films. **Solid State Ionics**, v. 136-137, p. 83-90, 2000.
20- STROOSNIJDER, M.F.; SUNDERKOTTER, J.D.; CRISTÓBAL, M.J.; JENETT, H.; ISENBUGEL, K.; BAKER, M.A. The influence of yttrium ion implantation on the oxidation behavior of powder metallurgically produced chromium. **Surface and Coatings Technology**, v. 83, n. 1-3, p. 205-211, 1996.
21- TONGHE, Z.; JINDONG, X.; CHENGZHOU, J.; JUN, C.; HONG, X.; JING, L.; GUIRU, S.; HUIXING, Z., Influence of the structure of implanted steel with Y, Y+C and Y+Cr on the behaviors of wear, oxidation and corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 72, p. 93-98, 1995.
22- STROOSNIJDER, M.F. Ion implantation for high temperature corrosion protection. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, n.1/3, p. 196-201, 1998.
23- CRISTÓBAL, M.J.; GIBSON, P.N.; STROOSNIJDER, M.F. A study of the initial stages of oxidastion of yttrium-implanted chromium using x-ray diffraction and absorption spectroscopy. **Corrosion Science**, v.38, n.6, p.805-822, 1996.