

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Oxidação cíclica e corrosão cíclica de ligas ferrosas com Si e Al como principais elementos de liga

Artur M. de S. Malafaia^a, Marcelo T. Milan^b, Marcelo F. de Oliveira^c

Abstract

The main goal of this work was to evaluate the feasibility of low cost Fe-Si and Fe-Al ferrous alloys to replace stainless steel (ASTM A297-grade HH) employed under high temperature conditions, considering mainly oxidation properties. The main test was cyclic oxidation at 800°C and cyclic (hot) corrosion tests, also performed under 800°C, whit salt solution deposit (40%NaCl and 60% K₂SO₄). After cyclic oxidation, the mass variation measurements showed that the Fe-Al alloy obtained the best results, probably due to a fine and stable alumina layer formation (Al₂O₃), with stable and controlled mass gain. The Fe-Si alloy also presented stable mass gain, but with higher rate than Fe-Al alloy. The stainless steel suffered mass loss, however with a low rate. In the corrosion tests, the Fe-Si alloy demonstrated a good protection, being the only alloy with mass gain. The Fe-Al alloy and the stainless steel presented a continuous and high mass loss. Analyses performed by electron microscopy allowed the observation and evaluation of the oxidized layers.

Keywords: cyclic corrosion, cyclic oxidation, high temperature, ferrous alloys, Al, Si.

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo avaliar ligas ferrosas Fe-Si e Fe-Al, de baixo custo, para substituição de aços inoxidáveis em alta temperatura. O principal ensaio estudado foi o de oxidação cíclica a 800°C, visando comparação com o aço inoxidável ASTM A297 - grau HH. Os ensaios de corrosão cíclica foram também realizados à 800°C, com deposição de solução salina (40%NaCl e 60% K₂SO₄). Em análises de variação de massa, após oxidação cíclica, a liga Fe-Al obteve o melhor resultado devido provavelmente ao filme fino e estável de alumina (Al₂O₃), apresentando estável e controlado ganho de massa. A liga Fe-Si também apresentou ganho de massa estável, porém consideravelmente maior que o da liga Fe-Al, e o aço inoxidável sofreu perda de massa, porém com taxa pequena. Nos ensaios de corrosão a liga Fe-Si demonstrou grande proteção anticorrosiva, sendo a única liga com ganho de massa. A liga Fe-Al e o aço inoxidável apresentaram uma constante e acentuada perda de massa. Análises de microscopia óptica e eletrônica permitiram a observação e avaliação das camadas oxidadas.

Palavras-chave: corrosão cíclica, oxidação cíclica, alta temperatura, ligas ferrosas, Al, Si.

^a Doutorando em Engenharia de Materiais – SMM-EESC-USP

^b PHD, Engenheiro de Materiais – Diretor Superintendente- MIB-Materials Institute of Brazil

^c PHD, Professor Doutor – SMM-EESC-USP

Introdução

Ligas ferrosas com teor elevado de Si e Al vêm sendo bastante estudadas devido às boas propriedades em oxidação e resistência mecânica em altas temperaturas. Desta maneira, são candidatas a substituir aços inoxidáveis em algumas aplicações. Despertam ainda grande interesse devido ao baixo custo e à menor densidade quando comparadas a outras ligas ferrosas, além das boas propriedades de resistência à corrosão, quando comparadas a aços inoxidáveis (1). Essa resistência à corrosão decorre da formação de camadas de óxidos aderentes na superfície, Al_2O_3 para Fe_3Al e SiO_2 (hidratado) para Fe_3Si , devido à grande porcentagem desses elementos nas ligas, em torno de 15% de Al e Si (2,3,4).

Nas últimas três décadas vários estudos de oxidação vêm sendo realizados nas ligas FeAl e Fe_3Al (2, 5-7). No caso de Fe-Si, principalmente pela fragilidade do material, poucos estudos são realizados atualmente. Artigos no período de 1940-1970 são mais comuns e uma nota de 1913 menciona um material ferroso, que entrava no mercado com a marca “Duriron”, como “praticamente não-corrosível”, contendo pelo menos 10%Si (8-14). Como principais referências mais recentes para Fe-Si tem-se Kim et al que realizou ensaios mecânicos e de corrosão (15), Castro et al (2008, 2009 e 2010) tratando de propriedades mecânicas, desgaste e corrosão (3,16-17), e um trabalho prévio do nosso grupo, com os mesmos materiais deste estudo, apresentando resultados de oxidação, oxidação cíclica e desgaste (4). Reynaud (1996) verificou ainda a eficácia de adição de 3 a 5 % em peso de Cr na melhoria das propriedades de corrosão em ambientes de ácido clorídrico e fluorídrico (18).

Com respeito às principais desvantagens e dificuldades dessas ligas, Fe-Al apresenta baixa resistência à fluência e fragilidade, devido à baixa tenacidade. Esse problema também é encontrado nas ligas Fe-Si, porém, para Fe_3Si essa fragilidade é intrínseca do material, e no caso de ligas Fe_3Al , além da natural fragilidade devido à microestrutura, também pode ocorrer fragilização por hidrogênio (1,15).

Os objetivos do presente trabalho foram, avaliar as duas ligas ferrosas, Fe-Al e Fe-Si, nos ensaios de oxidação cíclica e corrosão cíclica, e comparar os dois materiais com o aço inoxidável austenítico ASTM A297-grau HH, utilizado em indústrias metalúrgicas (19). Desta maneira, proporcionar novos resultados para as ligas de Fe-Si, menos estudadas que as Fe-Al, e proporcionar uma boa análise comparativa com o aço inoxidável.

Metodologia

As composições dos materiais estudados são apresentadas na Tabela 1 (% em peso), e as ligas serão denominadas, neste trabalho, como, Fe-Al, Fe-Si-Cr e HH. A produção das duas primeiras ligas se deu por fusão em forno de indução; e o aço HH, também fundido, foi adquirido no mercado. Todas as ligas são ferrosas, elemento que completa as composições, e que nas ligas Fe-Al e Fe-Si-Cr foi proveniente de sucata de aços baixo carbono, além de “Fe-ligas”. A liga Fe-Al foi baseada em uma composição que possibilitasse a formação de uma liga bifásica contendo Fe_3Al e $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$, baseado em estudo de Debash (7). A liga Fe-Si-Cr, é baseada no estudo anterior de Castro (17), a presença de Cr visava melhorar a resistência à oxidação. Por fim, o aço inoxidável HH foi escolhido por ser um material fundido, utilizado em indústrias metalúrgicas em condições de ciclos térmicos semelhantes aos utilizados nesse trabalho (19).

Tabela 1 - Composição nominal em % em peso das ligas estudadas

Identificação	C	Al	Si	Cr	Ni	W	Mn	Cu	Mo
Fe-Al	1,1	15,24	-	-	-	-	-	-	-
Fe-Si-Cr	0,75	-	14,5	4,0	-	-	0,40	0,35	0,30
HH	0,35	-	-	25,0	12,0	1,25	1,50	-	0,40

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em forno à resistência especialmente projetado para esse tipo de ensaio, com dispositivo mecânico e controle eletrônico para permitir que o forno fique determinado tempo mantendo as amostras sob a temperatura desejada e depois expondo os materiais ao ar para resfriamento e maior oxidação. A temperatura de ensaio foi de 800°C e os corpos de prova eram submetidos a ciclos de 1 hora/10 minutos, onde nesses 10 minutos resfriavam até aproximadamente 200°C. Em intervalos de tempo, aleatoriamente escolhidos, os corpos de prova eram retirados do forno e tinham suas massas mensuradas. As análises em microscópio eletrônico foram feitas através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para mapear as camadas oxidadas, determinando a distribuição dos elementos.

Ensaio de corrosão cíclica foram realizados no mesmo forno que os ensaios de oxidação cíclica. Os parâmetros dos ciclos térmicos foram exatamente iguais aos dos ensaios de oxidação cíclica, 800°C e intervalos de 1 hora/10 minutos. Em intervalos entre 15 e 20 ciclos os corpos de prova eram retirados do forno e tinham suas massas mensuradas. O agente corrosivo utilizado foi uma solução salina contendo 40% NaCl e 60% K₂SO₄. Com auxílio de um spray a solução era borrifada sobre os corpos de prova, previamente aquecidos, que em seguida eram secados com ar quente, de modo a formar uma camada de sais uniforme sobre a superfície, após algumas repetições do procedimento. Essa mistura de sais apresenta um ponto de fusão eutético em 540°C, o que possibilita a fusão e conseqüente ataque corrosivo, durante os ciclos térmicos.

Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios de oxidação cíclica são apresentados na Figura 1, onde se pode ver que os três materiais apresentaram resultados bastante distintos. A liga Fe-Al apresentou o melhor resultado, com pequeno e estável ganho de massa. A liga HH apresentou pequena perda de massa e para a liga Fe-Si-Cr foi observado ganho de massa, consideravelmente maior que para a liga Fe-Al, porém com tendência de estabilização. Além disso a taxa de ganho de massa da liga Fe-Si-Cr diminui no decorrer do ensaio tendendo a um perfil parabólico e demonstrando que o material não é susceptível à oxidação catastrófica nesse intervalo de tempo. O comportamento de destacamento de camadas, observado para o material HH, ocorre devido ao resfriamento do material durante os ciclos, pois, os diferentes coeficientes de dilatação térmica da camada de óxido e do material base fazem com que haja tensões que acabam com o destacamento da camada. Em aplicações onde a manutenção das dimensões do componente é importante, esse fenômeno é indesejável, como observado no estudo de Milan et al (19). Toscan et al (20) já haviam observado esse comportamento de perda de massa em oxidação cíclica em aços inoxidáveis austeníticos, provavelmente devido a esse destacamento de camada durante o resfriamento, fato que não foi observado em aços inoxidáveis ferríticos, no mesmo estudo.

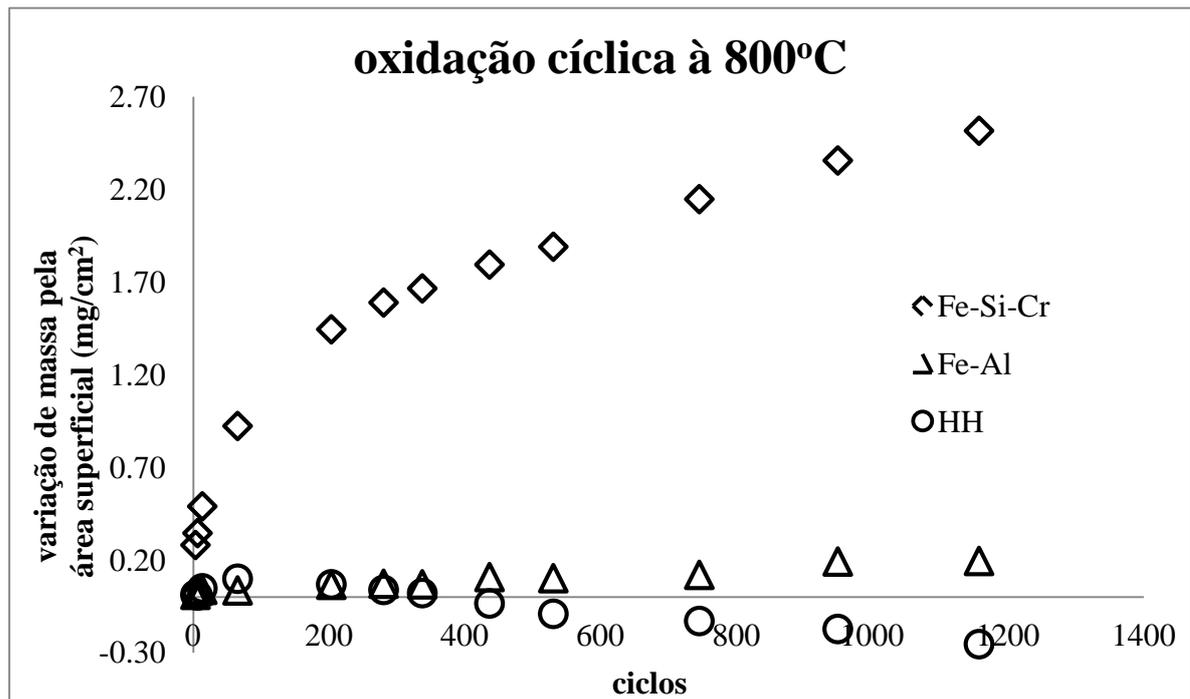


Figura 1 - variação de massa pela área superficial após oxidação cíclica à 800°C.

Esses comportamentos são explicados pela maneira de formação e dos tipos de óxidos na superfície. As Figuras 2 a 4 mostram análises de EDS nas camadas oxidadas para os três materiais. No caso da liga Fe-Al, como mostrado na Figura 1, a quantidade de óxido na superfície praticamente não se altera. Esse fato é explicado pela alumina (Al_2O_3) que se estabiliza rapidamente e é bastante aderente, formando uma camada fina e compacta com taxa de crescimento bastante lenta. A Figura 2(c) demonstra essa fina camada de alumina através da grande concentração de alumínio na camada oxidada. Também pode-se observar a presença de Fe e Cr na camada mais externa, formados provavelmente nos primeiros ciclos térmicos, previamente à formação de uma camada de alumina estável e protetora.

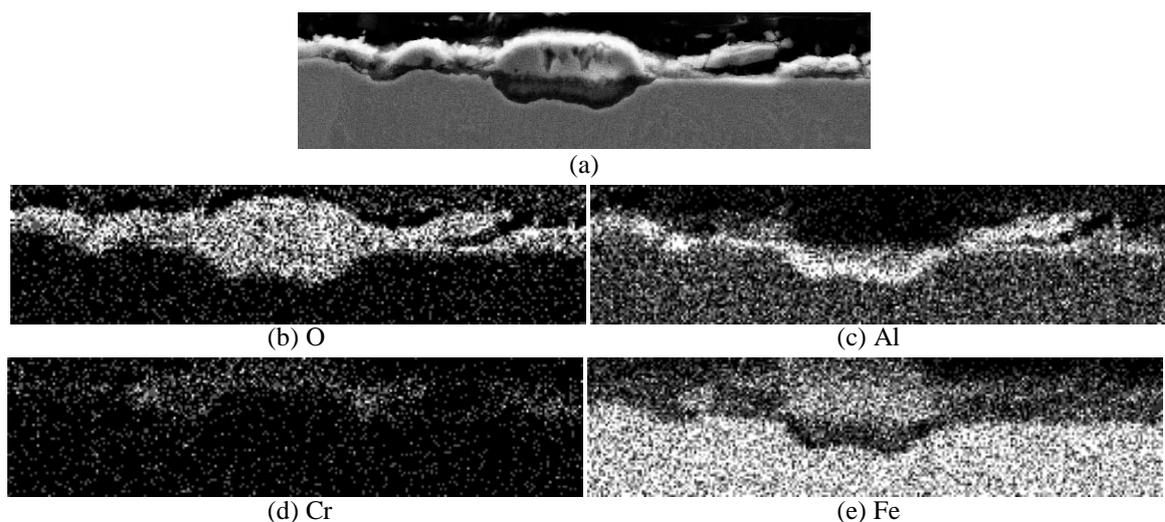


Figura 2 - mapas de composição química obtidos por EDS em amostra da liga Fe-Al oxidada à 800°C. (a) imagem MEV, mapas dos elementos: (b)O, (c)Al, (d)Cr e (e)Fe.

No caso da liga Fe-Si-Cr, o aumento de massa resulta do aumento da camada de óxidos contendo principalmente Mn e Cu; Cr também foi detectado na interface metal base/camada de óxido, como mostra a Figura 3. Apesar da grande porcentagem de Si na liga esse elemento não foi observado na camada oxidada, como pode-se verificar no mapa da Figura 3b. A presença de Mn e Cr na camada já era esperada devido à grande avidéz do Mn pelo oxigênio, e também do Cr, sugerindo a presença de espinélios. Apesar da pequena quantidade de Mn (0,4% em peso), em oxidação de ligas com teor ainda menor (0,043-0,123% em peso) foi relatada a formação de espinélios $MnCr_2O_4$ a 850 e 950°C (21).

A grande presença de Cu na camada oxidada ocorre pela baixa solubilidade do cobre na matriz ferrosa (22). A tese de D. S. O'Neill discutiu o efeito de "hot shortness" em aços baixo carbono com teores de até 0,48% em peso de Cu. O fenômeno é definido pela oxidação preferencial de elementos mais reativos, seguida de enriquecimento preferencial de cobre, e outros elementos menos reativos, na superfície do aço. Quando esse enriquecimento do Cu ultrapassa o limite de solubilidade na matriz ferrosa, uma fase rica em cobre precipita na interface óxido/metal base (23).

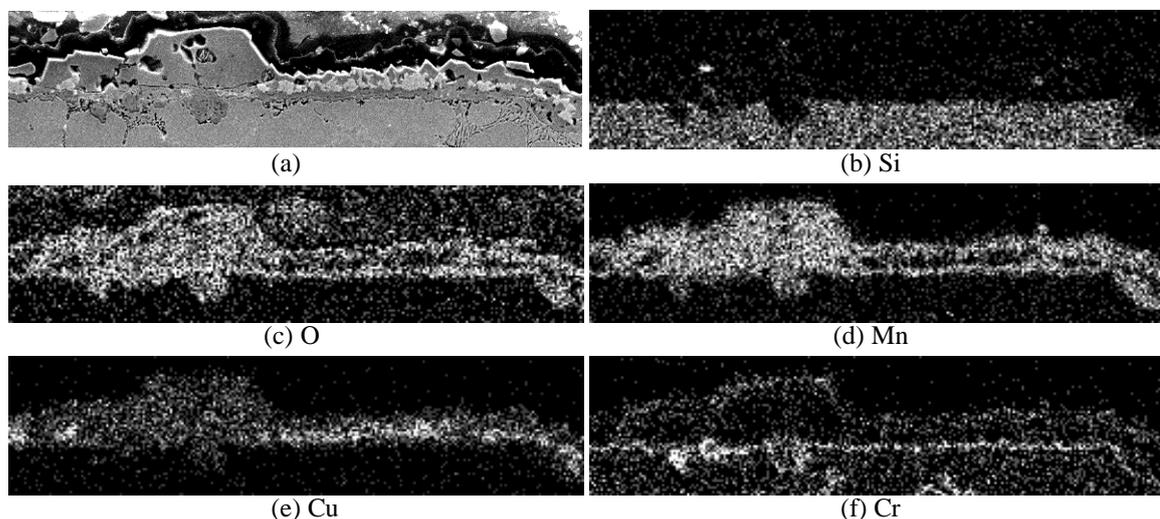


Figura 3 - mapas de composição química obtidos por EDS em amostra da liga Fe-Si-Cr oxidada à 800°C. (a) imagem MEV, mapas dos elementos: (b)Si, (c)O, (d)Mn, (e)Cu e (f)Cr.

Por fim, para o aço HH ocorreram a formação e o destacamento da camada oxidada com taxas razoavelmente lentas. A Figura 4 apresenta a predominância de óxidos de Cr, além da presença de Si, Fe e Mn em menores quantidades. A presença da camada de óxido rica em Cr, provavelmente Cr_2O_3 , protege e não permite oxidação em uma taxa elevada, e a presença de Mn e Fe nas camadas de óxidos devem ser responsável pelo aumento de tensão e perda de massa. Milan et al relataram presença de óxidos de Fe, Cr e provável formação de espinélios Fe-Cr em peças feitas de aço HH que sofreram ciclos térmicos em processo metalúrgico (19). Embora tenham feito análises com MEV e EDS o estudo não foi feito de maneira sistemática e detalhada em toda a camada oxidada.

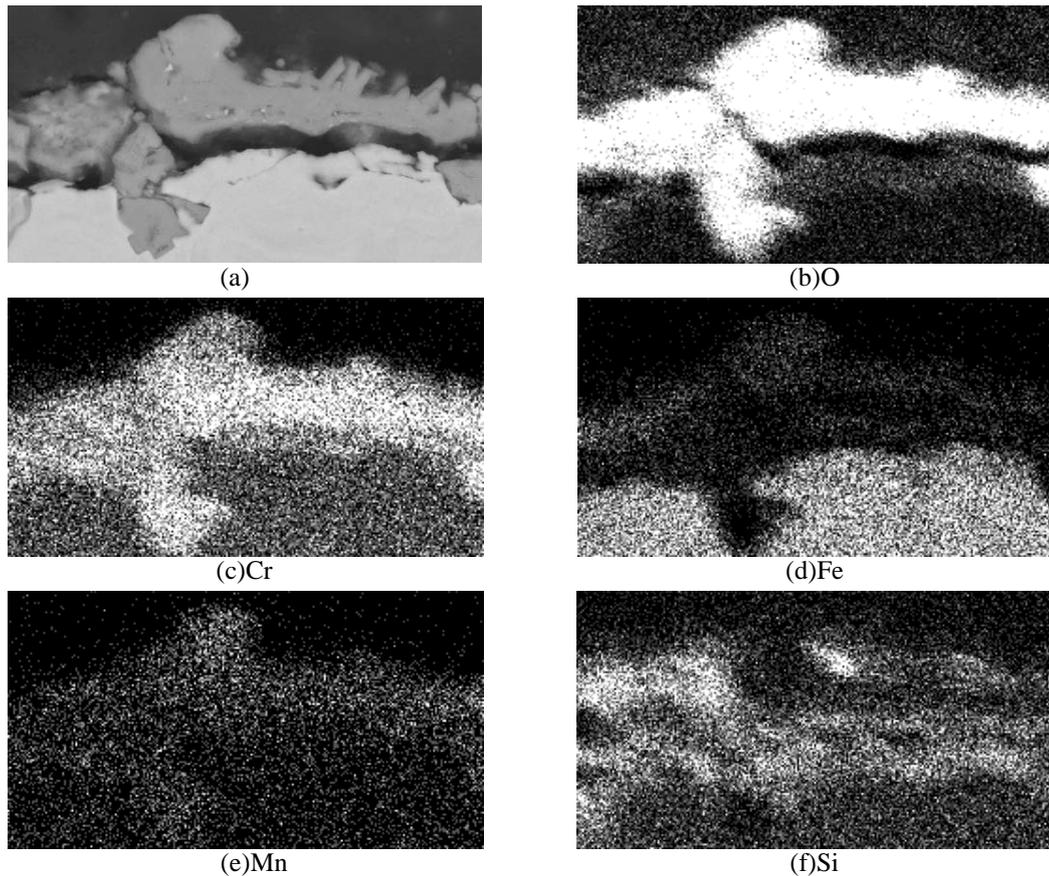


Figura 4 - mapas de composição química obtidos por EDS em amostra do aço HH oxidada à 800°C.
 (a) imagem MEV, mapas dos elementos: (b)O, (c)Cr, (d)Fe, (e)Mn e (f)Si.

Os resultados dos ensaios de corrosão cíclica são apresentados na Figura 5. Como pode-se verificar o material com matriz Fe-Si apresentou os melhores resultados para o número de ciclos estudados, pois apresentou maior estabilidade e pouca variação de massa. Fe-Al e os aços HH sofreram perda de massa contínua por destacamento das camadas oxidadas/corroídas. Vale lembrar que, a condição de ensaio é bastante severa, simulando um ambiente bastante corrosivo. De acordo com Mohanty & Shores (2004), a seqüência de severidade de oxidação e corrosão é a seguinte: somente oxidação < oxidação + sulfetação interna < oxidação + cloretação < corrosão a quente (sais de sulfeto) < corrosão a quente (sais de sulfeto + cloretos). Nesse mesmo estudo apresentaram resultados sobre a resistência do aço HH em corrosão cíclica a quente na presença de sulfatos e sulfatos + cloretos, e verificaram destacamento com taxas 15 vezes maior para o segundo caso (24).

No caso de ligas formadoras de Al_2O_3 como camada protetora em matriz ferrosa, Li et al (2005) estudaram ligas Fe-Al com 5,1, 10,8 e 28,3% (% em peso) e verificaram que a liga com maior quantidade de Al era praticamente inerte à ação de cloretos, e as outras duas ligas apresentavam boa resistência quando comparadas a ligas Fe-Cr (25). No caso da presença de sulfetos, porém, Das et al. demonstraram que a camada de alumina não apresenta boa resistência (7). Por fim a liga Fe-Si-Cr, demonstrou ótima resistência, provavelmente auxiliada pela presença de Cr, que melhora ainda mais as propriedades de corrosão de ligas com alto teor de Si, como demonstrado por Reynaud (18).

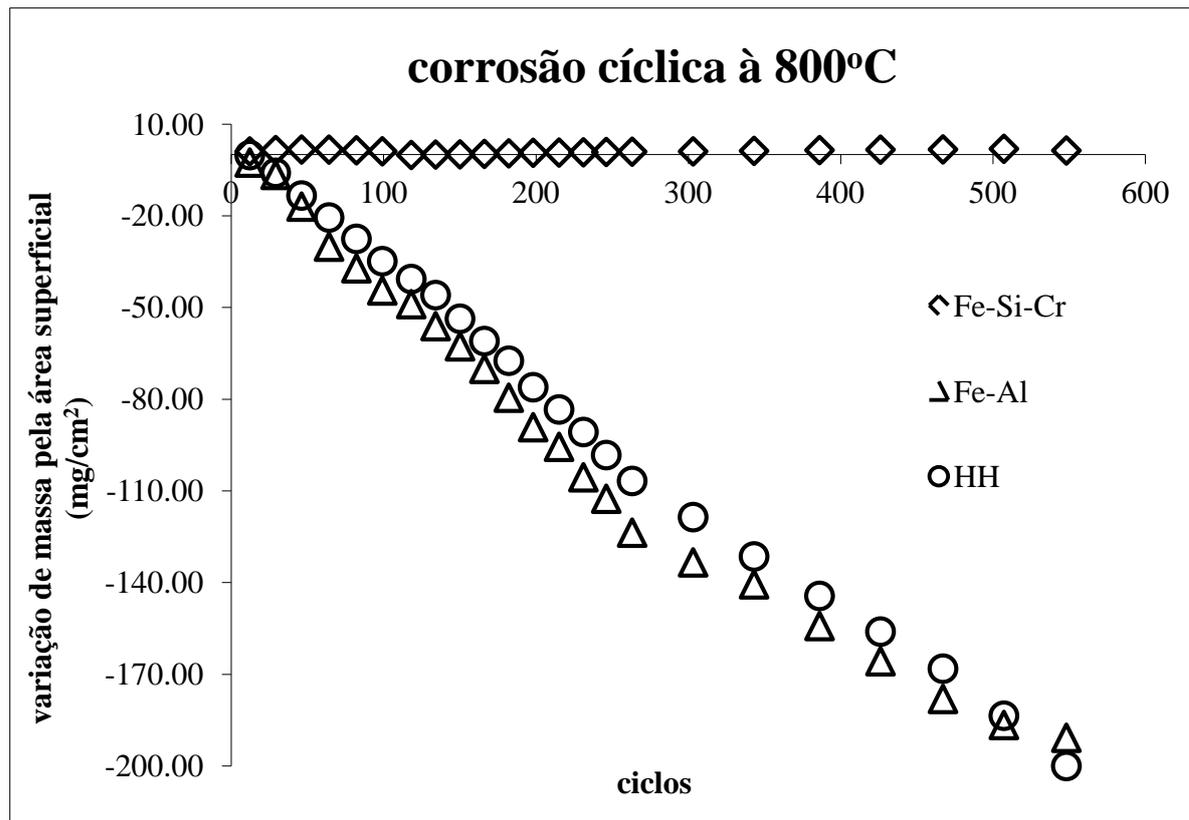


Figura 5 - variação de massa pela área superficial após corrosão cíclica à 800°C.

Conclusões

As ligas Fe-Al e Fe-Si-Cr apresentaram resultados superiores ao aço HH no ensaio de oxidação cíclica, com destaque para a liga Fe-Al, que apresentou formação de uma camada contínua de alumina, protegendo o material da oxidação. No caso da liga Fe-Si-Cr, apesar de um ganho de massa maior, a camada apresentou tendência de se estabilizar, diminuindo a taxa de ganho de massa. O aço HH foi o único material que apresentou perda de massa, embora não muito acentuada.

As análises dos mapas de distribuição de elementos feitas por microscopia eletrônica nas camadas oxidadas permitiram o melhor entendimento do processo de oxidação, auxiliando a compreensão da variação de massa das três ligas. A liga Fe-Al, apresentou uma camada de alumina compacta e protetora, justificando o menor ganho de massa. Para o aço inoxidável, a camada de óxido rica em Cr explica a tendência de estabilização, e a perda de massa provavelmente deriva da presença de óxidos de Fe e Mn. Por fim, na liga Fe-Si-Cr, apesar da literatura citar a formação de óxido de Si hidratado, o que verificou-se na camada oxidada foi a formação de óxidos de Cr e Mn, e a presença de uma fase rica em Cu, com pequena concentração de Si.

No ensaio de corrosão cíclica somente a liga Fe-Si-Cr apresentou um bom resultado, confirmando a literatura quanto à boa resistência à corrosão em meios severos, devido à combinação de altos teores de Si e Cr. As ligas Fe-Al e HH apresentaram resultados similares, com perda de massa constante e acentuada.

Referências bibliográficas

- (1) MORRIS, D.G.; MUÑOZ-MORRIS, M.A.; REQUEJO, L.M. New iron-aluminium alloy with thermally stable coherent intermetallic nanoprecipitates for enhanced high-temperature creep strength. **Acta Materialia**, v.54 (2006), pp. 2335-2341.
- (2) WRIGHT, I.G.; PINT, B.A.; TORTORELLI, P.F. High-Temperature oxidation behavior of ODS-Fe₃Al. **Oxidation of Metals**, v.55 (2001), pp. 333-357.
- (3) CASTRO, D.B.V.; ROSSINO, L.S.; MALAFAIA, A.M.S.; SILVA, C.P.O.; MALUF, O. Tecnologia de Produção de Ferros Fundidos de Alto Silício. **Fundição e Serviços**, v.18 (2008), pp.66-73.
- (4) MALAFAIA, A. M. S.; MILAN, M. T.; OMAR, M.; MUNOZ-RIOFANO, R.M.; OLIVEIRA, M. F. Oxidation and abrasive wear of Fe–Si and Fe–Al intermetallic alloys, **Journal of Materials Science**, v.45 (2010), pp.5393-5397.
- (5) MCKAMEY, C. G.; LIU, C. T.; CATHCART, J.V.; DAVID, S. A.; LEE, E. H. Evaluation of mechanical and metallurgical properties of Fe₃Al-based aluminides. **Oak Ridge National Laboratory** (1986).
- (6) LEE, W. H.; LIN, R.H. Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C. **Materials Chemistry and Physics**, v.58 (1999), pp.231-242.
- (7) DEBASH DAS.; BALASUBRAMANIAM, R.; MUNGOLE, M.N. Hot corrosion of carbon-alloyed Fe₃Al-based iron aluminides. **Materials Science and Engineering A**, v.338 (2002) 24-32.
- (8) DODD, J. Microstructures and Notes on Acid-Resisting High Silicon Iron Casting, **British Foundryman**, 1961, v.54, pp.277–279.
- (9) FONTANA, M.G. Sixth of a Series Summarizing Corrosion Data in Chart Form Presents Concentrations and Temperatures for Corrosion of High Silicon Iron by Sulfuric Acid, **Industrial and Engineering Chemistry**, 1952, v.44(2), pp. 85–88A.
- (10) RILEY, R.V.; PARK, J.R.; SOUTHWICK, K. Cast and High Silicon Iron, **Chemistry and Industry**, January, 1951, p 64.
- (11) HURST, J.E. High-Si Acid-Resisting Cast Iron, **Foundry Trade Journal**, 1943, v.2, pp. 283–289.
- (12) HURST, J.E. RILEY, R.V. The Occurrence of the Carbide Phase in High-Silicon Iron-Carbon Alloys, **Journal of Iron & Steel Institute**, 1944, v.149, pp. 213–219.
- (13) FONTANA, M.G. Corrosion of High Silicon Iron by Nitric Acid as a Function of Temperature is Summarized in Chart Form, **Industrial and Engineering Chemistry**, 1953, v.45(5), pp. 91–94A.
- (14) PITMAN, JR. **Journal of the Franklin Institute**, v.176, Issue 4, October 1913, p.472.
- (15) KIM, B. H.; SHIN, J. S.; LEE, S. M.; MOON, B. M. Improvement of tensile strength and corrosion resistance of high-silicon cast irons by optimizing casting process parameters. **Journal of Materials Science**, v.42 (2007), pp. 109-117.
- (16) CASTRO, D.B.V.; MALAFAIA, A.M.S.; ANGELONI, M.; ROSSINO, L.S.; MALUF, O. Behavior of high-silicon cast iron under wear and corrosion. *in*: Proceedings of COBEM -2009 - 20th International Congress of Mechanical Engineering. Nov. 15-20, 2009, Gramado, RS, Brazil.
- (17) CASTRO, D.B.V.; ROSSINO, L.S.; MALAFAIA, A.M.S.; ANGELONI, M.; MALUF, O. Influence of Annealing Heat Treatment and Cr, Mg, and Ti Alloying on the Mechanical Properties of High-Silicon Cast Iron. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v.20 (2011), 7, pp.1346-1354

-
- (18) A. Reynaud, High-Chromium and High-Silicon Cast Irons, **Materials Selection & Design**, February, 1996, pp. 93–95.
- (19) MILAN, M.T.; MALUF, O.; TARPANI, J.R.; FERRAZ, C.F.; MOUTINHO, J.; FREITAS, T. Análise de Falha de um Componente Estrutural de Planta de Pelotização de Minério de Ferro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, 2008, v.5, n.1, pp. 51-55.
- (20) TOSCAN, F.; GALERIE, A.; SANTACREU, P-O. Relations Between Oxidation Kinetics and Chromium Diffusion in Stainless Steels. **Materials Science Forum**, v. 461-464 (2004) pp.45-52.
- (21) BAMBA, G.; WOUTERS, Y.; GALERIE, A.; CHARLOT, F.; DELLALI, A. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe–15Cr alloys as a function of their silicon content. **Acta Materialia**, v.54 (2006), pp.3917–3922.
- (22) HASEBE, M.; NISHIZAWA, T. Calculation of Phase Diagrams of the Iron-Copper and Cobalt-Copper Systems, **Calphad**, v.4 (1980), 2, pp.83-100.
- (23) O’NEILL, D. S. **An Investigation of Surface Hot Shortness in Low Carbon Steel**. 2002. 288p. Thesis (Doctor of Philosophy) - School of Materials Science and Engineering Faculty of Science The University of New South Wales, Sydney, Australia March 2002.
- (24) MOHANTY, B.P.; SHORES, D.A. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part I: Experimental studies. **Corrosion Science**, v. 46 (2004), n12, pp. 2893-2907.
- (25) LI, Y.S.; SPIEGEL, M.; SHIMADA, S. Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating. **Materials Chemistry and Physics**, v.93 (2005) pp.217-223.