

# OXIDAÇÃO AO AR A ALTAS TEMPERATURAS DA LIGA Fe-12Ni-15Si<sup>1</sup>

Jonathas Alberto Ribeiro Abdou<sup>2</sup>  
Rafael de Melo Pieslak<sup>2</sup>  
Marcelo de Castro Rebelo<sup>3</sup>  
Cláudio Geraldo Schön<sup>4</sup>  
Jorge Alberto Soares Tenório<sup>5</sup>

## Resumo

No presente trabalho foi realizada a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas da liga intermetálica Fe12Ni15Si. Cada amostra foi submetida a uma temperatura (800, 900, 1000 e 1100°C) por 24 horas, obtendo-se quatro curvas isotérmicas de ganho de massa pelo tempo. A partir desses dados foi estudado a cinética de oxidação da liga nessas condições. A Liga apresentou uma taxa de crescimento parabólico na camada oxidada, sendo o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura desta liga de 220,3kJ. A liga apresentou o fenômeno de descamação (*spallation*) nas amostras oxidadas a 900, 1000 e 1100°C.

**Palavras-chave:** Oxidação; Intermetálicos; Fe-12Ni-15Si

## OXIDATION IN AIR AT HIGH TEMPERATURES OF THE ALLOY Fe-12Ni-15Si

### Abstract

In this work were made investigations of kinetic of high temperature oxidation of the intermetallic alloy Fe12Ni15Si at air atmosphere. Each sample was submitted to the temperatures (800,900, 1000 e 1100) for 24h, obtaining four isothermal curves by gain mass and time, from these data it was possible to study the oxidation kinetics of the alloy in these conditions. The alloy presented a parabolic rate grow of the scale, where its activity energy value in the high temperature oxidation process is 220,3kJ. The alloy also presented the spallation phenomena in the samples oxidized at 900, 1000 and 1100°C.

**Key words:** Oxidation; Intermetallics; Fe-12Ni-15Si

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Aluno do curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP.

<sup>3</sup> Associado da ABM e Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da USP.

<sup>4</sup> Associado da ABM, Doutor e Professor Associado da Escola Politécnica da USP.

<sup>5</sup> Associado da ABM, Doutor e Professor Titular da Escola Politécnica da USP.

## INTRODUÇÃO

Os intermetálicos são uma classe única de materiais com uma vasta gama de propriedades interessantes e úteis para aplicações tão diversas como resistores, magnetos, supercondutores, elementos de aquecimento (resistências), ligas estruturais e revestimentos resistentes à corrosão (*coatings*). Dependendo da exata definição usada, existem de centenas a milhares de fases intermetálicas, muitas das quais ainda não tiveram suas propriedades úteis estudadas.<sup>(1)</sup> Um intermetálico pode ser definido de maneira não-rigorosa como um composto formado pela combinação de dois ou mais elementos metálicos (ou metalóides), cuja composição química é geralmente, mas não sempre, aquela da relação estequiométrica (ou próxima a esta), sendo ordenado em pelo menos duas sub-redes de Bravais.<sup>(2-6)</sup>

O interesse de viabilizar o uso dos intermetálicos em temperaturas elevadas vem sendo vigorosamente perseguido desde o início da década de 1950 para as indústrias aeroespacial e de geração de energia. A principal motivação que originou este interesse foi a necessidade de desenvolvimento de materiais que pudessem ser usados em altas temperaturas. Tomando como exemplo uma turbina a gás, a eficiência do ciclo aumenta com o aumento da temperatura de admissão da mistura combustível no rotor da turbina. Atualmente, esta temperatura rotineiramente excede a máxima temperatura de utilização das superligas à base de níquel, o que vem determinando o uso de intermetálicos (na forma de *coatings*) para esta aplicação.

O presente trabalho engloba o estudo da oxidação a alta temperatura de uma liga que forma fases intermetálicas, tendo o ferro como elemento majoritário, a saber: Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si, tem por objetivo básico a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas (de 800 a 1100°C) da liga intermetálica Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si.

As ligas do sistema Fe-Ni-Si ainda não possuem aplicações tecnológicas ou industriais consagradas, sendo ainda objeto de investigação acadêmica. Elas têm sido estudadas principalmente por conciliarem propriedades que as tornam aptas ao uso para aplicações a altas temperaturas, pois apresentam excelente resistência à corrosão e à oxidação. Em contrapartida sua baixa tenacidade à temperatura ambiente limita as aplicações práticas das ligas deste sistema.<sup>(7)</sup>

Ligas dos sistemas Fe-Si possuem aplicações onde, do ponto de vista tecnológico, apresentam uma ótima resistência à corrosão e à oxidação, boa resistência mecânica em altas temperaturas e boa relação resistência mecânica/densidade. Ligas do sistema Fe-Si possuem, entretanto, baixíssima tenacidade à temperatura ambiente, inferior mesmo a das ligas do sistema Fe-Al. Isto dificulta o seu uso em aplicações estruturais.<sup>(8)</sup>

Trabalha-se atualmente visando o aumento da tenacidade à temperatura ambiente das ligas do sistema Fe-Si, para que seja possível a sua conformação mecânica o que permitiria a produção de componentes para uso em aplicações estruturais.<sup>(8)</sup>

A rota de processamento mais viável, para incrementar a tenacidade destas ligas é a produção de microestruturas bifásicas. As ligas do sistema Fe-Ni-Si possuem um grande potencial de utilização, devido à existência de um campo bifásico envolvendo as fases D0<sub>3</sub> e A1 no diagrama de fases do sistema.<sup>(9)</sup> A fase A1 é uma fase CFC desordenada e, portanto, consideravelmente mais dúctil que a fase D0<sub>3</sub>. Além disto, a fase A1 dissolve um teor considerável de silício e deve, desta forma, apresentar elevada resistência à oxidação e à corrosão.

Convém ressaltar também que as ligas baseadas no sistema Fe-Si apresentam propriedades elétricas e magnéticas excepcionais (por exemplo, caso

dos "aços-silício"), enquanto que ligas do sistema Fe-Ni com a estrutura A1 apresentam o chamado efeito "INVAR", que também é associado ao magnetismo da liga. Essas considerações sugerem que seja possível o emprego de ligas do sistema Fe-Ni-Si em aplicações para fins elétricos e/ou magnéticos.

A solubilidade do silício na fase  $\alpha$ -CCC das ligas do sistema Fe-Si é muito alta, e a fase CCC inclui algumas fases ordenadas como as fases  $\alpha'$  (B2) e  $\alpha''$  (D0<sub>3</sub>), como mostrado na Figura 1.<sup>(9)</sup> Observa-se que a fase desordenada (CCC) exibe uma transição contínua de ordem-desordem do tipo A2  $\rightarrow$  B2  $\rightarrow$  D0<sub>3</sub> em temperaturas elevadas, da ordem de 700°C.<sup>(8)</sup>

Algumas investigações iniciais no diagrama de fases no sistema Fe-Ni-Si levaram a detecção de ligas na região entre 14 e 18% (em massa) de Ni, e entre 8 a 12% (em massa) de Si, que possuem a constante de permeabilidade "senperm". Isto pode ser atribuído à presença do composto intermetálico Fe<sub>11</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> (C7), resultante da reação peritética  $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha'$ , o que permite um importante controle nas propriedades magnéticas do material no sistema ternário Fe-Ni-Si.<sup>(10)</sup>

A despeito dessas interessantes observações, pouquíssimos estudos das fases de equilíbrio deste sistema foram realizados até o momento.<sup>(8)</sup>

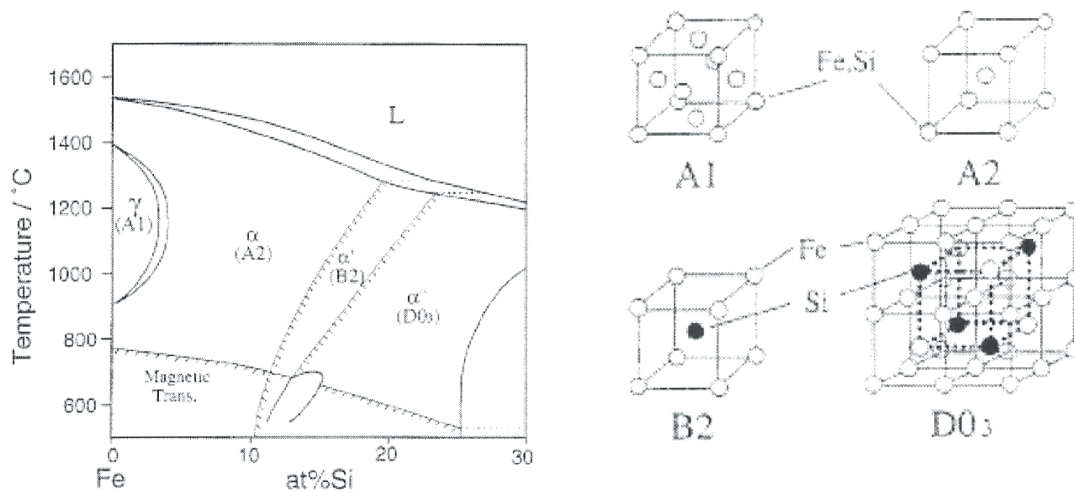


Figura 1. Diagrama de equilíbrio de fases na porção rica em ferro e orientações A1, A2, B2 e D0<sub>3</sub>.<sup>(8)</sup>

## MATERIAIS E MÉTODOS

Disponha-se de um lingote da liga a ser estudada, que fora fundido no *Max-Planck-Institut* em Düsseldorf, Alemanha, e trazido para o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Todos os tratamentos de oxidação foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas (L.A.T.) no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. Os ensaios são realizados em um equipamento de termogravimetria (TG), que fornece as cinéticas das reações de oxidação. Estes ensaios são isotérmicos (temperaturas de 800, 900, 1000 e 1100°C). Todos os ensaios foram ao ar. O tempo de duração dos ensaios foi de 24 horas.

A preparação das amostras sofreu operações de corte, furação, polimento, determinação da área total de cada amostra e de limpeza minutos antes de cada ensaio.

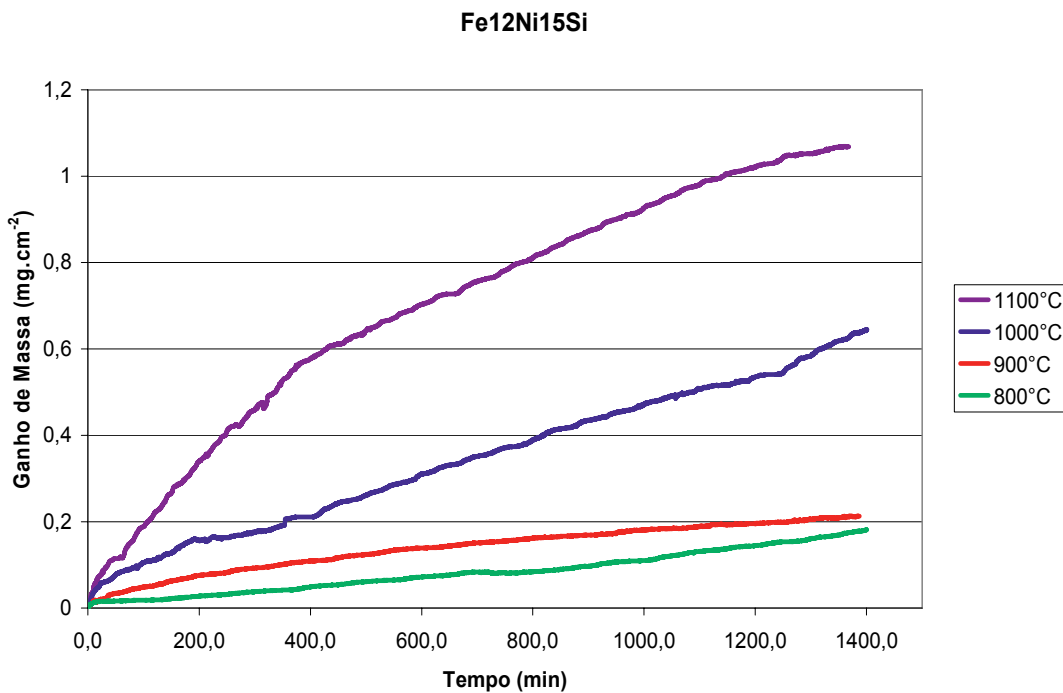
As análises morfológicas foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da

EPUSP da marca PHILIPS modelo XL-30. As imagens foram obtidas operando-se o MEV no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter-se uma melhor distinção das camadas de óxidos formadas e SE ( elétrons secundários) para analisar os diferentes relevos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Ensaio de Oxidação

A Figura 2 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 800 a 1100°C.



**Figura 2.** Ensaio de oxidação ao ar da liga Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si

Pode ser constatado que ocorre aumento da cinética de oxidação com o aumento da temperatura de 800 a 1100°C.

Em todas as curvas foram testados o comportamento parabólico, exponencial e linear para as cinéticas de crescimento dos óxidos formados.

A tabela a seguir apresenta os coeficientes das regressões ( $r^2$ ) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si.

**Tabela 1.** Coeficientes das regressões ( $r^2$ ) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe<sub>12</sub>Ni<sub>15</sub>Si

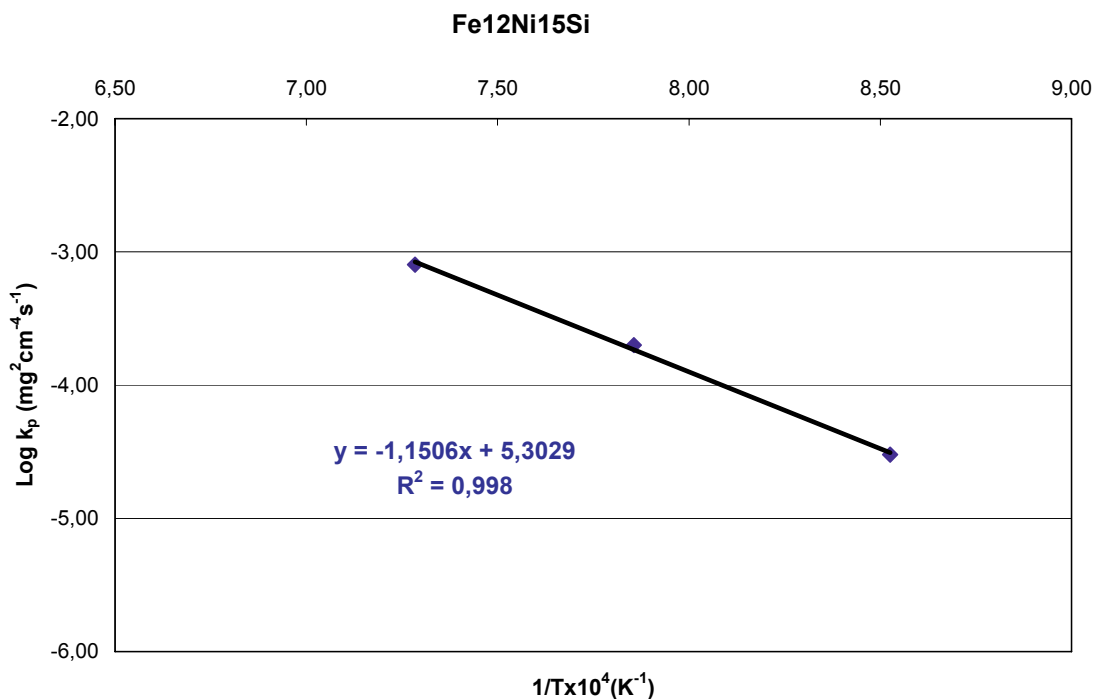
Temperatura (C°)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,77	0,98	0,67
900	0,99	0,74	0,89
1000	0,91	0,96	0,77
1100	0,99	0,80	0,89

Como pode ser analisado, ocorre a predominância do comportamento parabólico na liga. Desta forma, os valores das constantes parabólicas de crescimento  $k_p$  e os coeficientes das regressões ( $r^2$ ) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si podem ser analisados na Tabela 2:

**Tabela 2.** Constantes parabólicas de crescimento  $K_p$  e coeficientes das regressões ( $r^2$ ) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe12Ni15Si

Temperatura (C°)	$K_p(\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$	$R^2$
900	$3 \times 10^{-5}$	0,99
1000	$2 \times 10^{-4}$	0,91
1100	$8 \times 10^{-4}$	0,99

A Figura 3 mostra os valores logaritmos de  $k_p$  da liga Fe12Ni15Si em função da temperatura recíproca:



**Figura 3.** Valores do Log ( $k_p$ ) da liga Fe12Ni15Si em função da temperatura recíproca.

Na Figura 3 calculou-se a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de  $k_p$  em função da temperatura recíproca da liga Fe12Ni15Si, obtendo-se a seguinte equação:

$$\text{Log}(k_p) = \left[ -1,1506 \times 10^4 \left( \frac{1}{T} \right) + 5,3029 \right] \quad \text{Equação 1}$$

A Tabela 3 apresenta os valores das constantes parabólicas nas temperaturas de ensaio de oxidação ao ar de 800 a 1100°C, calculados a partir da Equação 1.

**Tabela 3.** Constantes parabólicas  $k_p$  da liga Fe12Ni15Si para as temperaturas de 900 a 1100°C calculadas através da Equação 1.

Temperatura °C	$k_p$ (mg.cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )
900	$3,12 \times 10^{-5}$
1000	$1,84 \times 10^{-4}$
1100	$8,37 \times 10^{-4}$

A Equação 2 baseia-se em uma equação do tipo Arrhenius, fornecendo o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura.

$$E_a = \frac{2,303xR}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} x \text{Log} \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \quad \text{Equação 2}$$

Onde R é a constante universal dos gases,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes parabólicas de crescimento nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ .

Substituindo os valores da Tabela 3 na Equação 2, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe12Ni15Si

$$E_a = \frac{2,303x8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1173}\right)} x \text{Log} \left( \frac{3,12x10^{-5}}{8,37x10^{-4}} \right) \cong 220,3kJ$$

Vale ressaltar que o estudo de oxidação a altas temperaturas desta liga é inédito, não sendo possível efetuar comparações deste resultado com dados da literatura.

## CONCLUSÕES

A liga Fe12Ni15Si apresentou uma taxa de crescimento parabólica nos ensaios de oxidação em temperaturas acima de 900°C.

A energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe12Ni15Si foi de 220,3 kJ

A liga apresentou o fenômeno de descamação (*spallation*), nas amostras oxidadas a 900, 1000 e 1100°C, não podendo ser utilizada como revestimento em aplicações térmicas cíclicas.

## REFERÊNCIAS

- BRADY, M. P. *et al.* "High-Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics" Chapter 6 of "Corrosion and Environmental Degradation" ed. M. Schütze, Weinheim Germany: Wiley-VCH (2000)
- WESTBROOK, J. H. (Ed.) "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds" New York - USA: John Wiley & Sons (1960)
- LIU, C. T., STRIEGLER, J. O. & FROES, F. H. *in:* Metals Handbook, 10a Edição, Vol. 2, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials" Materials Park, OH: ASM International, pp. 913-942

- 4 WESTBROOK, J. H. & FLEISCHER, R. L. (Eds.) "Intermetallic Compounds: Principles and Practice" New York - USA: John Wiley & Sons (1994)
- 5 SAUTHOFF, G. "Intermetallics", New York: VCH, pp. 1-14 (1995)
- 6 SIKKA, V. K. "Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys" Welsch, G. & Desai, P. D. (Eds.), West Lafayette, IN: Purdue Research Foundation, pp. 1-119 (1996)
- 7 SANTOS, F., SCHÖN, C. Caracterização microestrutural de uma liga Fe-12Ni-15Si nos estudos "bruto de fusão" e solubilizado. Projeto de Iniciação Científica. São Paulo, 2001. Não Publicado
- 8 MORAES, L. A. B., SCHÖN, C. *Caracterização da microestrutura e das relações de orientação entre as fases (DO<sub>3</sub>) e  $\gamma$  (A1) em uma liga Fe-12Ni-15Si*. Trabalho de Formatura para Graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002
- 9 IKEDA et. al. *Phase equilibria in the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Si system*. Journal of alloys and Compounds, vol.268. Elsevier Science, 1998. p130-136.
- 10 HIMURO, Y., KAINUMA, R., ISHIDA, K. *Martensitic transformation and shape memory effect in aged Fe-Ni-Si alloys*. Institute of Steel and Iron of Japan International, 2002. n.2, v.42 p.184-190