

ESTUDO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO EM TEMPERATURAS ELEVADAS DE LIGAS Fe-Cr COM ADIÇÕES DE Al E Y¹

Marina Fuser Pillis²
Lalgudi Venkataraman Ramanathan²
Antonio Augusto Couto³
Arnaldo Homobono Paes de Andrade²
Mariano Castagnet⁴
Danieli Aparecida Pereira Reis⁵

Resumo

Além de boa condutividade térmica e resistência à corrosão, o material utilizado nos interconectores em células a combustível de óxido sólido (SOFC) deve ter propriedades mecânicas adequadas, tanto à temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas. Em função disto, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento mecânico à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas de ligas Fe₂₀Cr sem e com adição de Y e/ou alumínio. As ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY, foram obtidas por meio de fusão a vácuo em forno elétrico à indução. Os lingotes foram forjados e laminados e então foram preparados corpos-de-prova para ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, a 800 e a 900°C. Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para caracterização microestrutural e para a observação das superfícies de fratura. Todas as ligas apresentaram um alto nível de inclusões. O melhor desempenho em relação ao comportamento mecânico em todas as temperaturas investigadas foi o da liga FeCrAlY. Todas as ligas em todas as temperaturas investigadas apresentaram fratura dúctil, com mecanismo predominante de fratura por microcavidades.

Palavras-chaves: Ligas Fe-Cr; Comportamento mecânico; Temperaturas elevadas.

STUDY OF THE MECHANICAL BEHAVIOR AT HIGH TEMPERATURES OF THE Fe-Cr ALLOYS WITH Al AND Y ADDITION

Abstract

Material used in the interconnectors for the solid oxide fuel cells (SOFC), beyond good thermal conductivity and corrosion resistance, must present adequate mechanical properties, at room temperature as well at high temperatures. Knowing that, the goal of this study was to evaluate the mechanical behavior at room temperature and at high temperatures of Fe₂₀Cr alloy without and with addition of Y and/or Al. The FeCr, FeCrY, FeCrAl and FeCrAlY alloys, had been obtained by vacuum melting in induction electric furnace. The ingots had been forged and rolled and specimens had been machined for tensile tests at room temperature, 800 and 900 °C. Scanning electron microscopy was used for microstructural characterization and fracture surfaces observation. All the alloys had also showed a high level of inclusions. The best mechanical performance in all the tested temperatures was of the FeCrAlY alloy. All the alloys in the investigated temperatures had presented ductile rupture, with coalescence of microcavities (dimples) as the predominant fracture mechanism.

Key words: Fe-Cr alloys; Mechanical behavior; High temperatures.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Pesquisador do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo – SP*

³ *Professor da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie e Pesquisador do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo – SP*

⁴ *Mestrando do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo – SP*

⁵ *Pesquisadora do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA/CTA – São José dos Campos – SP*

1 INTRODUÇÃO

A célula a combustível de óxido sólido (SOFC) é uma estrutura multicamada que consiste de materiais cerâmicos e metálicos. As aplicações industriais necessitam de centenas de volts e, para gerar essa quantidade, centenas de células e interconectores são montadas em série formando, normalmente, um empilhamento vertical. A construção de uma SOFC plana implica no uso de um interconector para ligar o anodo de uma célula ao catodo da célula seguinte na pilha voltaica, e para distribuir os gases no anodo e catodo e, ainda, para transportar a corrente eletrônica entre as células e no circuito externo.^(1,2) Os interconectores cerâmicos à base de LaCrO_3 dopados têm sido amplamente usados até agora em células a combustível,⁽³⁾ mas além de apresentarem alguns problemas operacionais, o custo de fabricação desses interconectores para obtenção de componentes altamente densos é relativamente alto, e a conformação mecânica é difícil. Recentemente, o uso de interconectores em material metálico despertou interesse, devido às facilidades de fabricação, baixo custo na conformação, e condutividade térmica adequada. As células a combustível de óxido sólido operavam, em geral, em temperaturas da ordem de 1.000°C .

Nos últimos anos, avanços nos materiais e técnicas de fabricação de células a combustível de óxido sólido conduziram à diminuição da temperatura de operação.⁽⁴⁾ Conseqüentemente, os aços inoxidáveis ferríticos, que têm coeficiente de expansão térmica condizente com os componentes cerâmicos das células, são agora considerados entre os candidatos mais promissores para confecção de interconectores nos empilhamentos SOFC.^(5,6) Esses aços são resistentes à alta temperatura devido à formação de uma camada de Cr_2O_3 . Há aproximadamente 60 anos descobriu-se que a adição de elementos reativos, como Y, Zr, Ce, entre outros, a ligas formadoras de Cr_2O_3 melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção conferido à liga. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar as melhorias sobre a resistência à oxidação, propiciadas pela adição de elementos como Hf, Zr e Y ou uma dispersão de seus óxidos. Nestes mecanismos as terras raras: (a) atuam como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos;⁽⁸⁾ (b) modificam a microestrutura do óxido podendo, como conseqüência, modificar as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido;⁽⁹⁾ (c) reduzem o acúmulo de vazios na interface metal/óxido;⁽¹⁰⁾ (d) promovem efeito de enchavetamento mecânico;⁽¹¹⁾ (e) alteram o mecanismo de crescimento do óxido.⁽¹²⁾ O mecanismo mais aceito atualmente 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. Como conseqüência, 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.

Como a concentração de alumínio necessária para o estabelecimento do Al_2O_3 em ligas binárias pode resultar em propriedades mecânicas inaceitáveis, o cromo é normalmente adicionado a estas ligas, porque ele reduz a quantidade de Al necessária para o estabelecimento de Al_2O_3 .⁽¹³⁾ O mecanismo pelo qual o cromo facilita o estabelecimento do Al_2O_3 não está bem esclarecido. A hipótese clássica é de que o cromo reaja com o oxigênio, reduzindo assim o fluxo do oxigênio para o interior da liga, enquanto o alumínio, que também está sendo removido da liga por oxidação, se difunda do interior da liga para a superfície, resultando no estabelecimento de uma camada rica em Al_2O_3 sobre ligas com concentrações

relativamente baixas desse elemento. Entretanto, a hipótese clássica não é completamente consistente com observações da prática. Em geral, há pequena evidência da presença de cromo no óxido, que pode ser inteiramente Al_2O_3 .

Além das considerações relativas à condutividade térmica e resistência à corrosão, o material deve ter propriedades mecânicas adequadas, tanto à temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas, próximas às de operação da SOFC. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento mecânico à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas de ligas à base de Fe20Cr para uso como interconectores em células a combustível estacionárias. Para realização do trabalho foram fabricadas ligas Fe20Cr sem e com adições de Y e/ou Al. As ligas fabricadas tiveram a sua microestrutura caracterizada e foram feitos ensaios de tração à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas. As superfícies de fratura dos corpos-de-prova ensaiados foram também observadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY, 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. Os lingotes foram forjados a 980°C e parte dos lingotes foi laminada a quente após o forjamento, para permitir a confecção de corpos-de-prova para os ensaios de tração. Amostras das quatro ligas foram cortadas, embutidas, lixadas e polidas para análise por microscopia eletrônica de varredura. As observações das amostras sem ataque químico foram feitas num microscópio eletrônico de varredura Philips acoplado com um sistema de análise química por energia dispersiva de raios-X (EDS). As ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY foram submetidas a ensaios de tração em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron. Os corpos-de-prova foram confeccionados conforme norma ASTM E 8M. Os ensaios foram conduzidos ao ar e nas temperaturas ambiente, 800°C e 900°C . Foram determinados o limite de escoamento, o limite de resistência e o alongamento dos corpos-de-prova durante os ensaios de tração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das ligas utilizadas neste trabalho está apresentada na Tabela 1. Nota-se que ocorreram pequenas variações no teor de cromo com relação à composição básica das ligas com 20 % de cromo. Na Figura 1(a) é apresentada a micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura, da secção transversal da liga FeCr forjada e laminada a quente. Observa-se nessa figura a presença de inclusões ricas em Cr, conforme análises via EDS. Na Figura 1(b) é apresentada a micrografia, também sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura, da secção longitudinal da liga FeCrAl forjada e laminada à quente. Observa-se também nesta micrografia a presença de inclusões. Na figura 2(a) é apresentada a micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura, da secção longitudinal da liga FeCrY forjada e laminada a quente. Observam-se nesta figura partículas claras alinhadas, que analisadas por EDS, indicaram predominantemente a presença de Y, como mostrado na Figura 2(b). Na Figura 3(a) é apresentada a micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura, da secção longitudinal da liga FeCrAlY forjada e laminada a quente. Observam-se nesta figura regiões brancas que, análises por EDS, evidenciaram também a presença de Y, conforme observado na Figura 3(b).

De uma maneira geral, nota-se que as quatro ligas estudadas apresentaram um nível de inclusões acima do esperado, que compromete as propriedades mecânicas do material.

Tabela 1: Composição química das ligas estudadas (%peso).

Ligas	Elementos			
	Cr	Al	Y	Fe
FeCr	19,74	-	-	balanço
FeCrY	20,05	-	0,69	balanço
FeCrAl	18,44	4,95	-	balanço
FeCrAlY	18,70	5,40	0,58	balanço

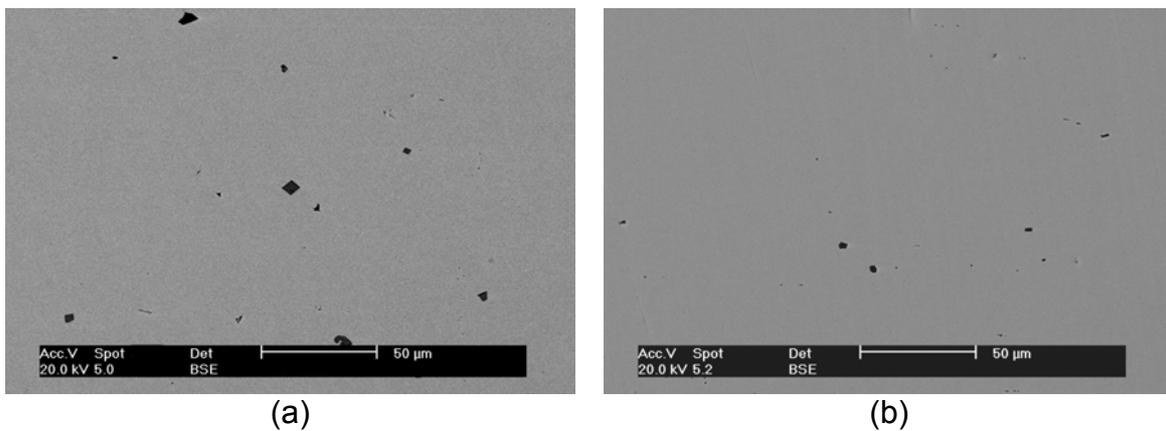


Figura 1: Micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura. (a) Secção transversal da liga FeCr forjada e laminada a quente. (b) Secção longitudinal da liga FeCrAl forjada e laminada a quente.

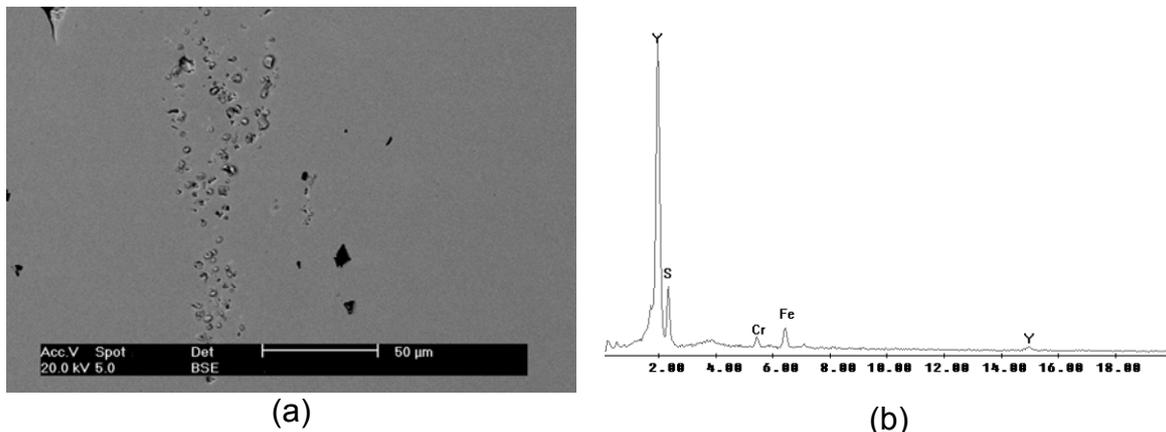


Figura 2: Micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura. (a) Secção longitudinal da liga FeCrY forjada e laminada a quente. (b) Análise química por EDS das partículas claras.

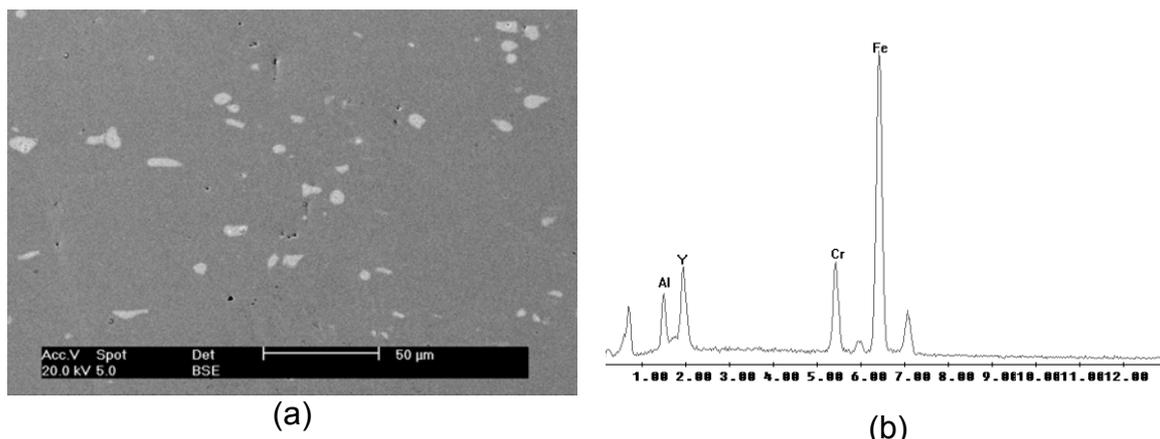


Figura 3: Micrografia sem ataque, observada por microscopia eletrônica de varredura. (a) Seção longitudinal da liga FeCrAlY forjada e laminada a quente. (b) Análise química por EDS das regiões claras.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas obtidas em ensaios de tração à temperatura ambiente das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY. De uma maneira geral, todas as ligas apresentaram uma boa ductilidade à temperatura ambiente, demonstrada pelo alongamento da ordem de 20% ou acima. Portanto, apesar do alto nível de inclusões presentes nas ligas, isto não foi suficiente para causar fragilização. A liga FeCrAlY mostrou o melhor comportamento mecânico em tração das ligas estudadas, com uma melhor combinação entre resistência mecânica e ductilidade. Numa análise sobre os efeitos dos elementos de liga nas propriedades mecânicas em tração à temperatura ambiente das ligas FeCr, não foi possível identificar precisamente a contribuição de cada um deles. Enquanto a adição de Y provoca uma diminuição brusca na resistência mecânica da liga FeCr, o mesmo Y em conjunto com o Al acarreta os maiores valores de limite de resistência. Contudo, o Al separadamente não altera significativamente a resistência mecânica da liga FeCr.

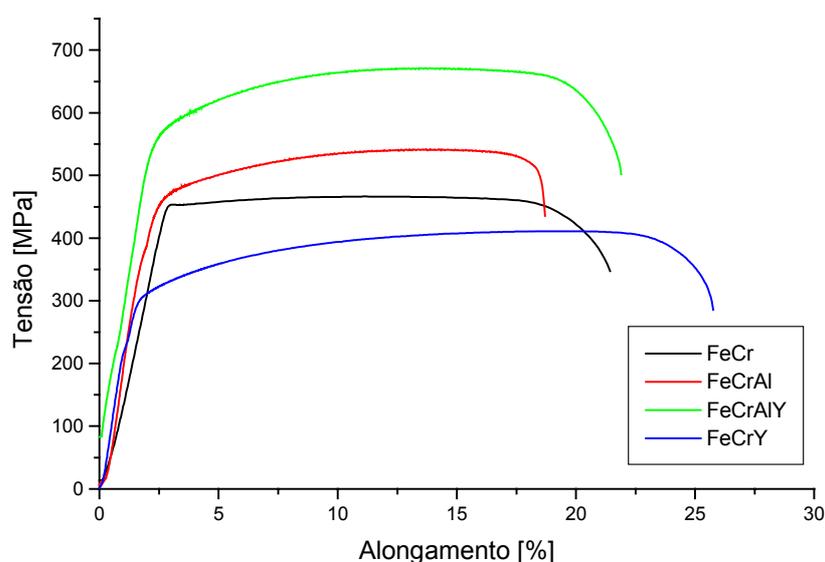


Figura 4: Curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração à temperatura ambiente de corpos-de-prova das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY.

Na Figura 5(a) é apresentada a superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração à temperatura ambiente da liga FeCr. Observa-se nesta figura

a presença de microcavidades, características de fratura dúctil. No detalhe da Figura 5(b) observam-se inclusões no interior destas microcavidades, provavelmente advindas do processamento metalúrgico da liga. As análises por EDS realizadas nessas inclusões, apresentada na Figura 5(c), indicaram que as mesmas são ricas em Cr, com evidências também da presença de oxigênio. Portanto, estas inclusões devem ser de óxidos de cromo. Na Figura 6 é apresentada a superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração à temperatura ambiente da liga FeCrY. Como observado na liga FeCr, nota-se também nesta fractografia, uma grande quantidade de microcavidades, evidenciando o caráter dúctil da fratura.

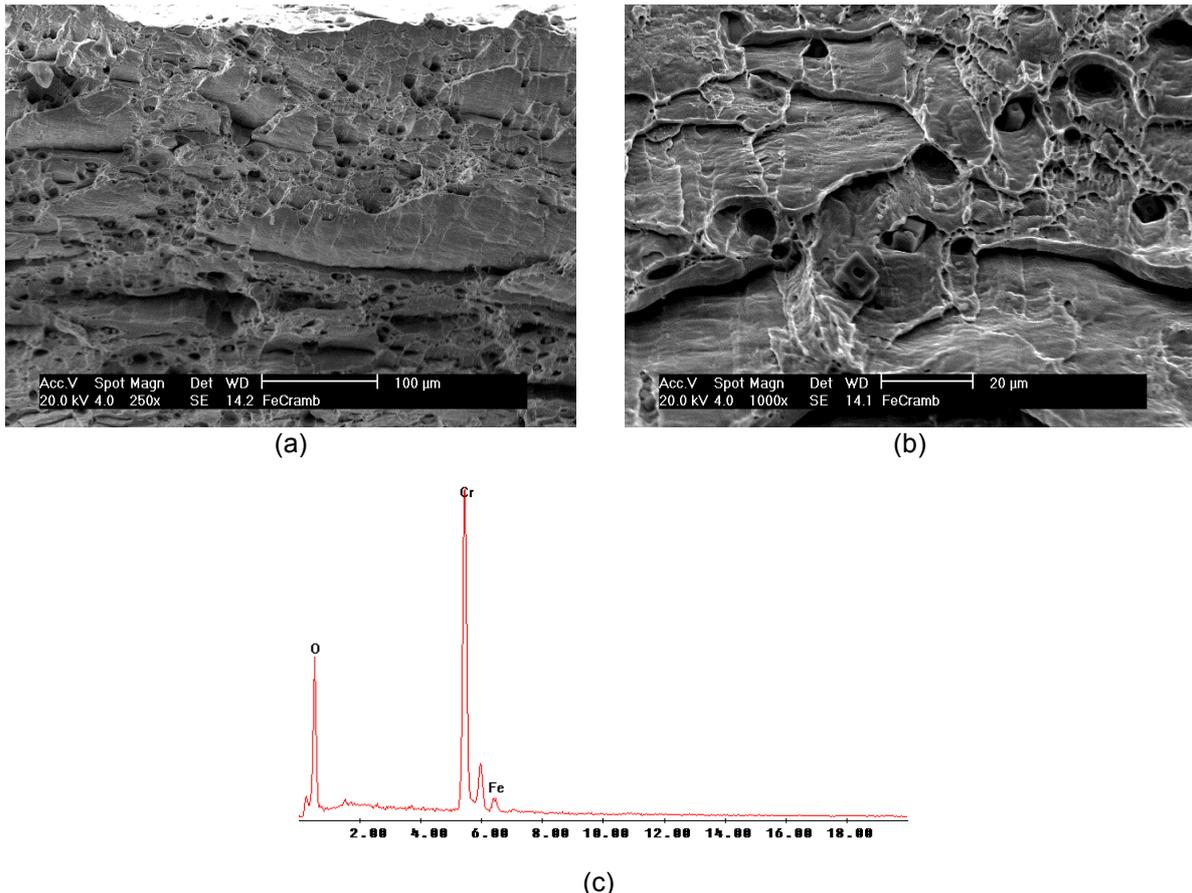


Figura 5: (a) e (b) Superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração a temperatura ambiente da liga FeCr. (c) Análise química por EDS das inclusões.

Na Figura 7(a) é apresentada a superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração à temperatura ambiente da liga FeCrAl. Observa-se nesta figura a existência de duas regiões, com mecanismos de fratura diferenciados. Na parte superior da fractografia da Figura 7(a) observa-se uma região de fratura dúctil, caracterizada pela presença de microcavidades, como pode ser observado em detalhe na Figura 7(b). Da mesma maneira que o observado nas fractografias da liga FeCr, fica evidente a presença de inclusões no interior das microcavidades. Contudo, diferentemente do caracterizado nas ligas FeCr, onde as inclusões são ricas em Cr, nas ligas FeCrAl as inclusões são ricas em Al, como pode ser visto no espectro obtido por EDS destas inclusões, mostrado na Figura 7(c). Na parte inferior da Figura 7(a) observa-se uma superfície de fratura distinta da parte superior, com aspecto predominante de fratura frágil, caracterizado pela presença de clivagem, como pode ser visto em detalhe na Figura 7(d).

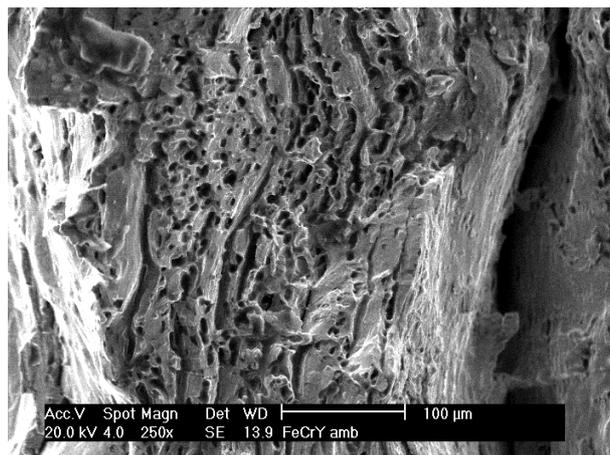
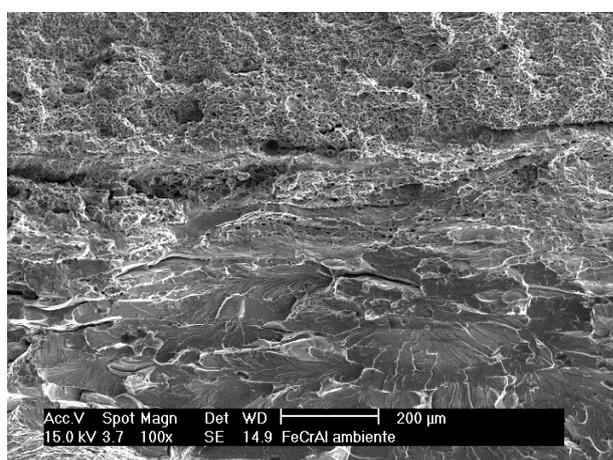
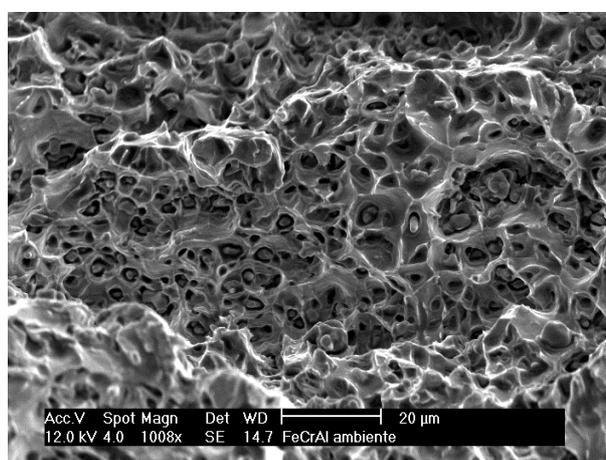


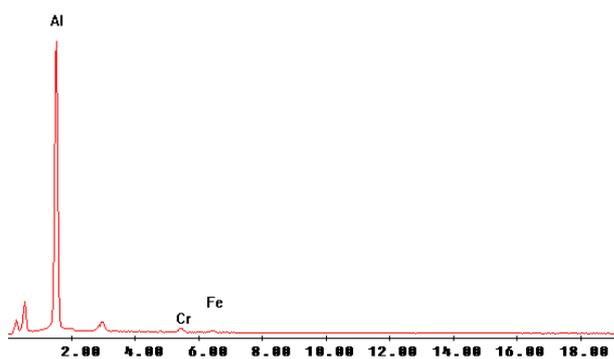
Figura 6: Superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração a temperatura ambiente da liga FeCrY.



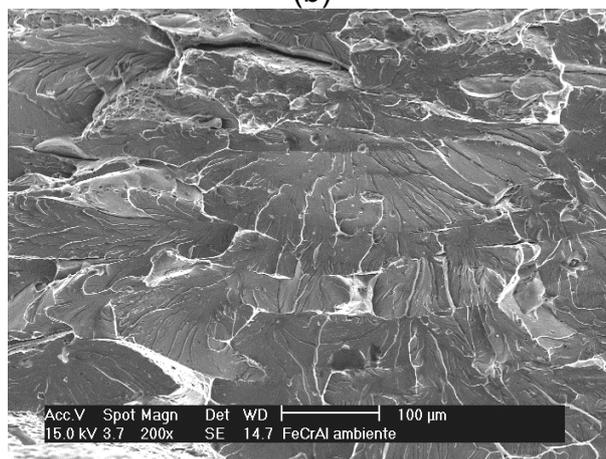
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7: (a) Superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração a temperatura ambiente da liga FeCrAl. (b) Detalhe da parte superior da Figura 7(a). (c) Análise química por EDS das inclusões. (d) Detalhe da parte inferior da Figura 7(a).

Na Figura 8(a) é apresentada a superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração à temperatura ambiente da liga FeCrAlY. Observa-se a presença de microcavidades em toda a superfície de fratura, evidenciando a fratura dúctil. No detalhe, mostrado na Figura 8(b), também são observadas inclusões no

interior das microcavidades. A análise química das inclusões por EDS, mostradas na Figura 8(c), indicaram que as mesmas são compostas principalmente por Fe e Cr, mas com alguma quantidade também de Al e Y.

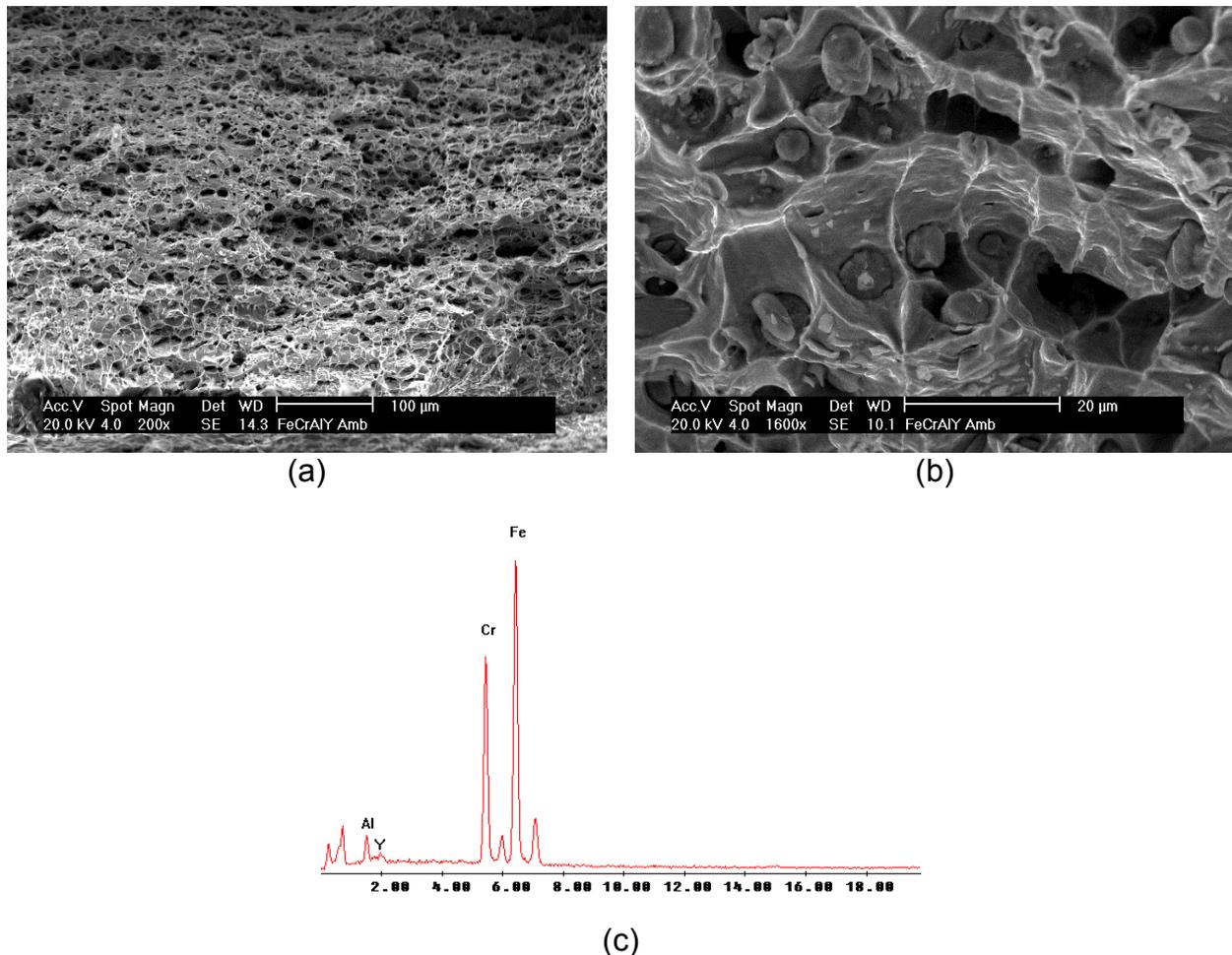


Figura 8: (a) Superfície de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração à temperatura ambiente da liga FeCrAlY. (b) Detalhe da fractografia da Figura 7(a). (c) Análise química por EDS das inclusões.

Na Figura 9 são apresentadas as curvas obtidas em ensaios de tração a 800°C das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY. O melhor comportamento mecânico a 800°C, com uma melhor combinação entre resistência mecânica e ductilidade, foi obtido nas ligas FeCrAlY e FeCrAl, cujos resultados foram bastante similares. Contudo, a liga FeCrAl havia apresentado propriedades mecânicas à temperatura ambiente um pouco inferiores ao apresentado pela liga FeCrAlY. Isto pode ser explicado pelo caráter parcialmente frágil da fratura à temperatura ambiente da liga FeCrAl, como foi mostrado na Figura 7. Como ocorreu à temperatura ambiente, a liga somente com adição de Y também apresentou a resistência mecânica mais baixa a 800°C. A liga FeCr sem adições, diferentemente do que ocorreu à temperatura ambiente, apresentou um alto valor de limite de resistência a 800°C. Contudo, o alongamento foi relativamente mais baixo, decorrente, provavelmente, do alto nível de inclusões (óxidos de cromo) desta liga.

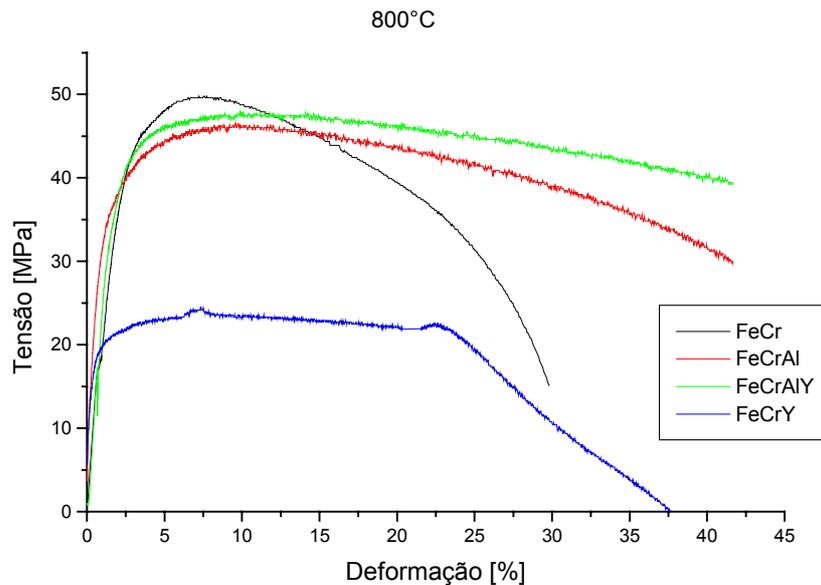


Figura 9: Curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração a 800°C de corpos-de-prova das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY.

Na Figura 10 são apresentadas as superfícies de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração a 800°C das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY. Na superfície de fratura da liga FeCr ensaiada a 800°C foi constatada a presença de fratura dúctil, com a presença de microcavidades e inclusões ricas em cromo (óxidos de cromo), como mostrado na Figura 10(a). Na Figura 10(b) é apresentada a superfície de fratura da liga FeCrY ensaiada a 800°C, onde observam-se regiões com alto grau de deformação. As superfícies de fratura das ligas FeCrAl e FeCrAlY são mostradas nas Figuras 10(c) e 10(d), respectivamente. Nestas fractografias é evidenciada a presença de microcavidades. Contudo, não foram observadas inclusões nestas superfícies de fratura.

Na Figura 9 são apresentadas as curvas obtidas em ensaios de tração a 900°C das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY. Estas curvas seguem, praticamente, a mesma tendência do observado nos ensaios de tração das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY à temperatura ambiente e a 800°C. As melhores propriedades mecânicas a 900°C ocorreram na liga FeCrAlY, seguido da liga FeCrAl. Como aconteceu nas outras temperaturas de ensaio, a liga FeCrY apresentou os menores valores de resistência mecânica a 900°C. Contudo, a 900°C a liga FeCr também não teve um bom desempenho mecânico quando comparado ao seu desempenho a 800°C. Além disso, a liga FeCr foi a única a demonstrar algum encruamento em temperatura elevada. Esta constatação causou certa estranheza, não sendo possível sugerir o motivo para este comportamento com as investigações realizadas até o momento neste trabalho.

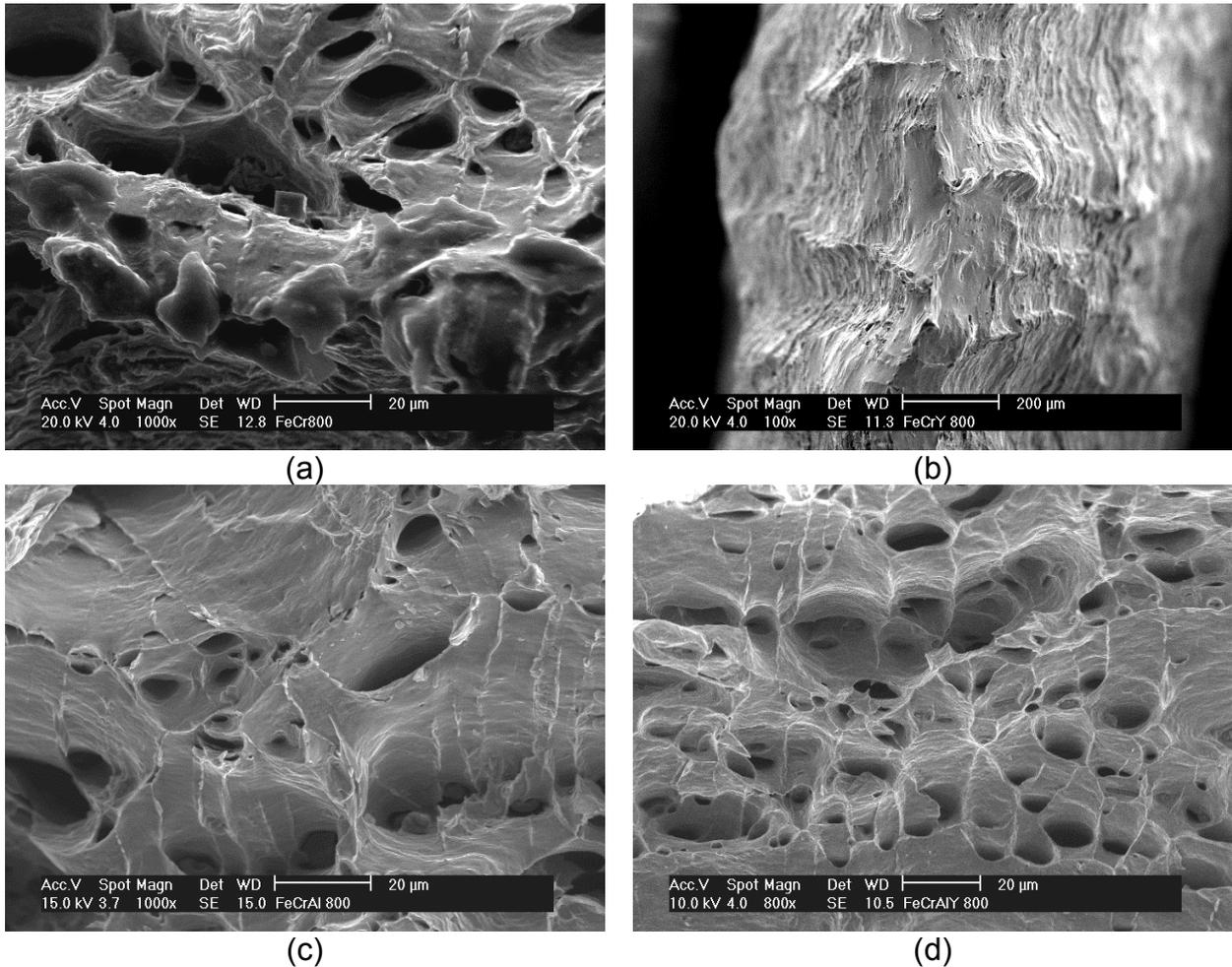


Figura 10: Superfícies de fratura típicas de corpos-de-prova ensaiados em tração a 800°C das ligas: a) FeCr; b) liga FeCrY; c) liga FeCrAl e d) liga FeCrAlY.

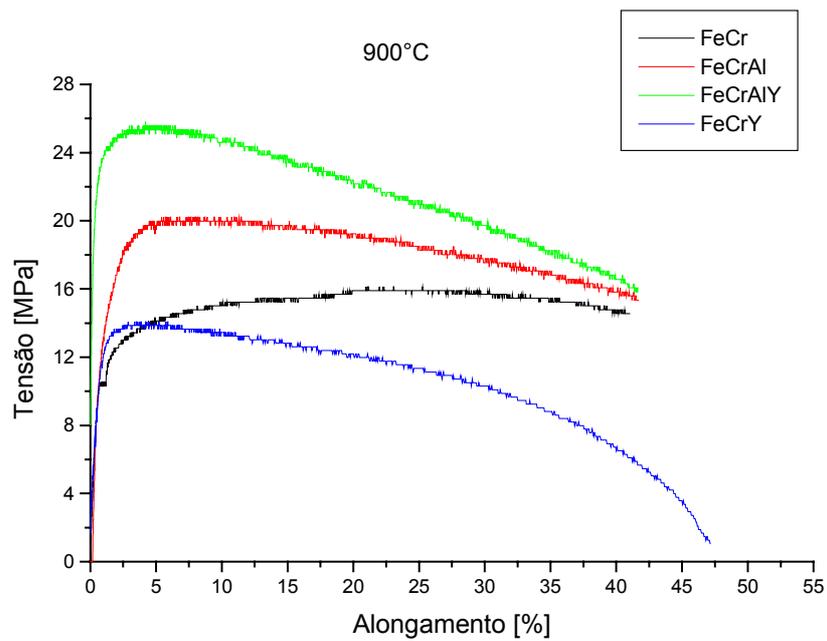


Figura 11: Curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração a 800°C de corpos-de-prova das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY a 900°C.

Na Figura 12 são apresentadas as superfícies de fratura típica de corpos-de-prova ensaiados em tração a 900°C das ligas FeCr, FeCrY, FeCrAl e FeCrAlY. Nas superfícies de fratura das ligas FeCr (Figura 12(a)) e FeCrY (Figura 12(b)) ensaiadas a 900°C foi constatada a existência apenas de regiões altamente deformadas. Não foi possível visualizar microcavidades nestas fractografias. Contudo, em função das regiões observadas estarem altamente deformadas, provavelmente ocorreu fratura dúctil nestas ligas a 900°C. Já nas superfícies de fratura das ligas FeCrAl (Figura 12(c)) e FeCrAlY (Figura 12(d)) ensaiadas a 900°C podem ser observadas, além de regiões altamente deformadas, microcavidades e a presença de algumas inclusões. De uma maneira geral, as superfícies de fratura das quatro ligas investigadas evidenciaram um comportamento de fratura dúctil.

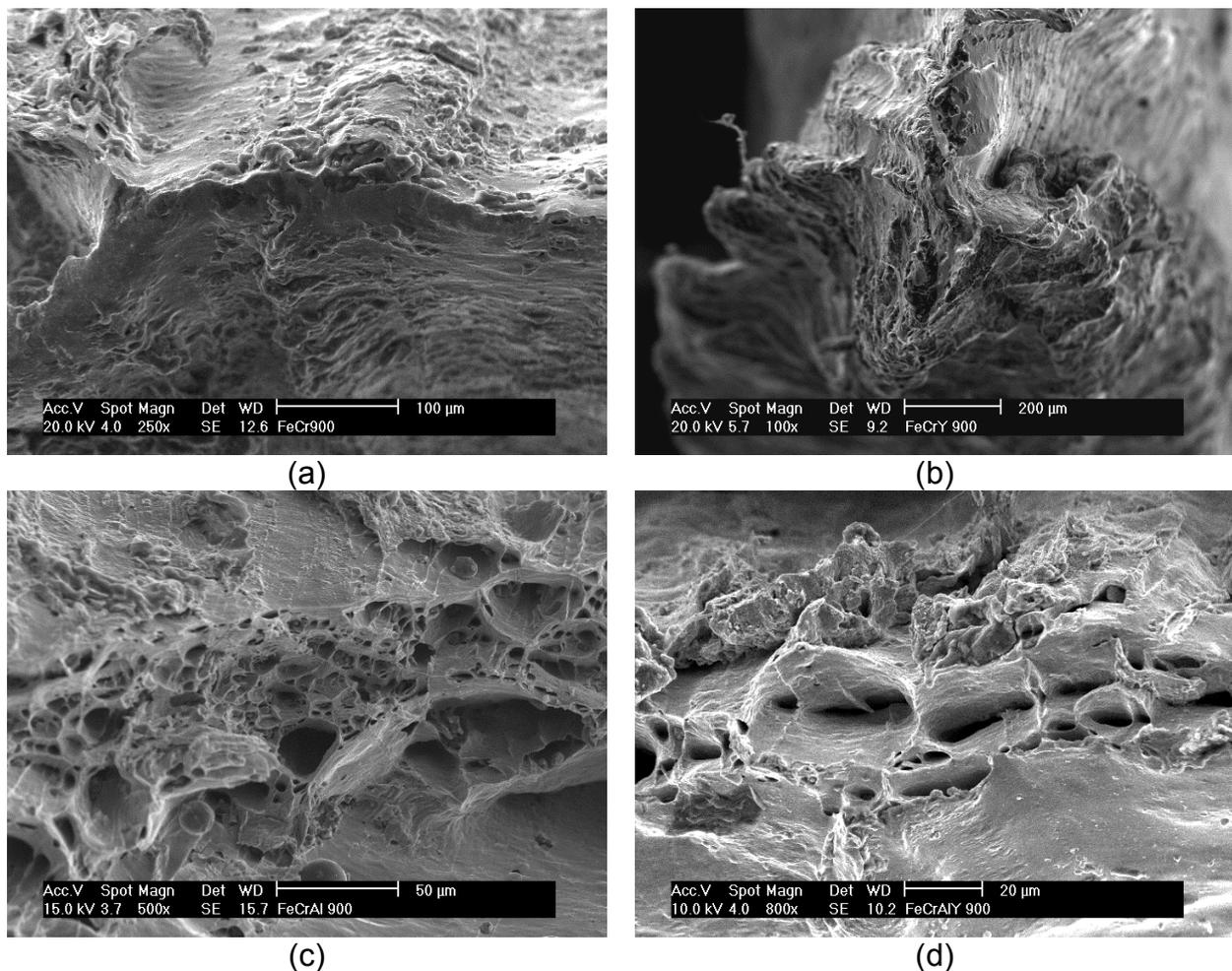


Figura 12: Superfícies de fratura típicas de corpos-de-prova ensaiados em tração a 900°C das ligas: a) FeCr; b) liga FeCrY; c) liga FeCrAl e d) liga FeCrAlY.

4 CONCLUSÕES

O estudo sobre o comportamento mecânico à temperatura ambiente e em temperaturas elevadas (800°C e 900°C) das ligas Fe20Cr sem e com adições de Al e/ou Y permitiram concluir que a liga com o melhor desempenho em todas as temperaturas investigadas foi a FeCrAlY. Todas as ligas em todas as condições estudadas apresentaram fratura dúctil, com mecanismo predominante de fratura por microcavidades. Todas as ligas também apresentaram um alto nível de inclusões, que obviamente prejudicaram o seu desempenho.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZYBYLSKI, K. Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, v.143, p.131-150, 2001.
- 2 QUADAKKERS, W.J.; GREINER, H. KOCK, W., in: U.Bossel (Ed.), *Proc. First European Solid Oxide Fuel Cell*, Switzerland, 3-7 Oct., 1994.
- 3 BADWAL, S.P.S.; DELLER, R.; FOGER, K.; RAMPRAKASH, Y.; ZHANG, J.P. Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, v.99, p.297-310, 1997.
- 4 YANG, Z.; XIA, G.; SINGH, P.; STEVENSON, J., *Solid State Ionics*, v.176, p.1495-1503, 2005.
- 5 QUADAKKERS, W.J.; PIRON-ABELLAN, J.; FLESH, U.; SHEMET, V.; SINGHERSER, L., *Mat. High Temp.* v.20, p.115-127, 2003.
- 6 HORITA, T.; XIONG, Y.; YAMAJI, K.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H. *J. Electrochem. Soc.* v.A243, p.150, 2003.
- 7 BRYLEWSKI, T.; NANKO, M.; MARUYAMA, T.; PRZYBYLSKI, K., *Solid State Ionics*, v.143, p.131, 2001.
- 8 RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J.; KUDIELKA, H., *Corr.Sci.* 27, 1(1987) 49-73.
- 9 MOON, D.P., *Mat.Sci. and Techn.*, 5(1989) 754-764.
- 10 PILLING, N.B.; BEDWORTH, R.E., *J.Inst.Metals.*, XXIX(1923) 529-591.
- 11 WHITTLE, D.P.; STRINGER, J., *Phil.Trans.R.Soc. London*, A295(1980) 309-329.
- 12 PIERAGGI, B.; RAPP, R.A., *J. Electrochem. Soc.* 140(1993) 2844-2850.
- 13 GOLIGHTLY, F.A.; STOTT, F.H.; WOOD, G.C., *J. Electrochem. Soc.* 126(1979) 1035-1042.