

OXIDAÇÃO AO AR A ALTAS TEMPERATURAS DA LIGA Fe-25Al-5Ti ¹

Jonathas Alberto Ribeiro Abdou²
Rafael de Melo Pieslak²
Marcelo de Castro Rebelo³
Cláudio Geraldo Schön⁴
Jorge Alberto Soares Tenório⁵

Resumo

No presente trabalho foi realizada a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas da liga intermetálica Fe25Al5Ti. 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 289kJ. A liga apresentou o fenômeno de descamação (*spallation*) nas amostras oxidadas a 900, 1000 e 1100°C.

Palavras-Chave: Oxidação; Intermetálicos; Fe-25Al-5Ti

OXIDATION IN AIR AT HIGH TEMPERATURES OF THE ALLOY Fe-25Al-5Ti

Abstract

In this work were made investigations of kinetic of high temperature oxidation of the intermetallic alloy Fe25Al5Ti 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 this data it were able 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 289,8kJ. The alloy also presented the spallation phenomena in the samples oxidized at 900, 1000 and 1100°C.

Key words: Oxidation; Intermetallics; Fe-25Al-5Ti

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

² Aluno do curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP

³ Associado da ABM e Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Escola Politécnica da USP

⁴ Associado da ABM, Doutor e Professor Associado da Escola Politécnica da USP

⁵ 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.⁽¹⁾ 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.⁽²⁻⁶⁾

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: Fe₂₅Al₅Ti, tem por objetivo básico a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas (de 800 à 1100°C) da liga intermetálica Fe₂₅Al₅Ti.

Aluminetos de ferro tais como Fe₃Al e FeAl, os quais exibem as estruturas D0₃ e B2 como indicado na Figura 1 tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas devido ao seu baixo custo, e, em altas temperaturas, alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação.^(2,3) Eles também oferecem uma vantagem de serem menos densos comparados com outros materiais a base de ferro como fofos e aços. Para aplicações em altas temperaturas, é requerido boa resistência a quente. Quanto a isso, os aluminetos de ferro precisam ser melhorados ou através da adição de elementos de liga ou precipitação de segundas fases.⁽⁷⁾

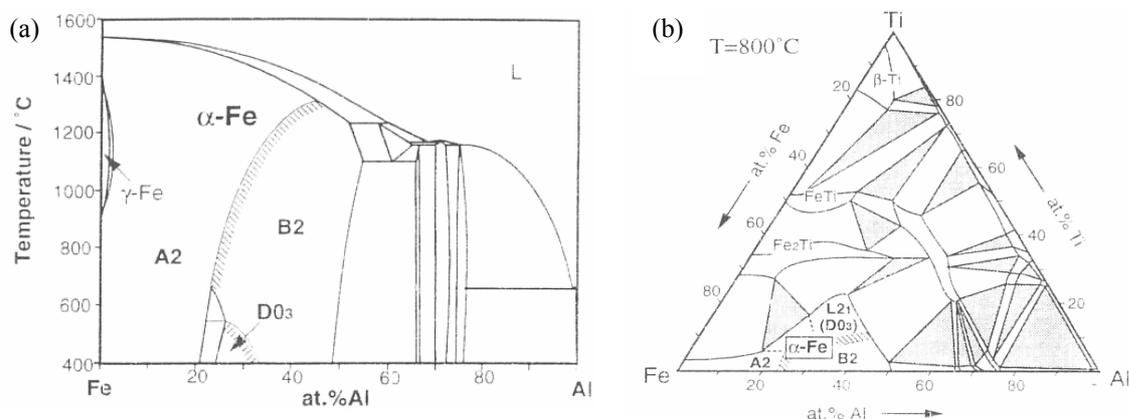


Figura 1 - (a): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al;⁽⁸⁾ **(b):** Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al-Ti à 800°C.⁽⁸⁾

A liga desordenada Fe- α (A2: CCC desordenado) com menos de 20at% Al também tem atraído a atenção para suas potencialidades como material de elevada resistência à corrosão.⁽²⁾ No entanto, para aplicações práticas sua inferior trabalhabilidade e sua alta temperatura de transição dúctil-frágil necessitam ser melhoradas.

A Figura 1(a) ilustra o diagrama de fases binário Fe-Al². Existem dois tipos de transições de segunda ordem na região do Fe- α . A2/B2 e B2/D0₃, e dois tipos de separações de fase (A2 + B2) e (A2 + D0₃). É sabido que as propriedades mecânicas são função do grau de ordem destes materiais. Portanto, é importante conhecer o efeito da adição de elementos ternários no comportamento de ordem-desordem destes materiais no melhoramento das propriedades mecânicas a partir da adição de elementos. Investigações prévias utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análise térmica de ligas Fe-Al-Ti mostraram que o efeito da adição de Ti foi o de aumentar a temperatura de transição ordem-desordem^(3-6,8) e a expansão do campo da fase (A2 + D0₃).⁽⁹⁾ Palm *et al.* determinaram as seções isotérmicas do sistema Fe-Al-Ti a 800°C e a 1.000°C e esclareceram que a região monofásica de Fe- α tem forma triangular e é formada pelas linhas de composição FeAl-Fe₃Al, Fe₃Al-Fe₂AlTi e Fe₂AlTi-FeAl, conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 1(b).⁽¹⁰⁾ É importante conhecer as regiões de existência das fases ordenadas homogêneas e as regiões bifásicas no campo de fase Fe- α CCC. A partir destas constatações Ohnuma *et al.*⁽⁴⁾ investigaram o efeito da adição do Ti nas reações de ordem-desordem de longo alcance e na decomposição das ligas Fe-Al-Ti.

Recentemente, Palm e Sauthoff⁽⁷⁾ investigaram o comportamento de ligas FeAlTi com uma fase L2₁ Fe₂(Fe,Ti)Al e com duas fases, L2₁ Fe₂(Fe,Ti)Al mais uma fase de Laves C14, com as composições da matriz variando entre Fe₃Al-Fe₂TiAl. Entre outras constatações quanto a propriedades mecânicas destas ligas, obteve-se a curva do ganho de massa de duas ligas, Liga 5 (Fe37,5Al10Ti) e Liga 6 (Fe22.5Al15Ti)(vide micrografia na Figura 2), estudadas em função do tempo a 900°C em uma atmosfera sintética (20,5% de O₂ e 79,5% de N₂) como mostra a Figura 3. Tanto a Liga 5 como a Liga 6 apresentaram um crescimento parabólico, sendo que a Liga 5 apresentou um período de transição maior e a Liga 6 o menor valor da constante de taxa parabólica a 900°C ($k_p = 3,51 \times 10^{-14} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$), como mostra a Tabela 1. Os autores constataram que que ligas Fe-Al-Ti com base na fase ordenada L2₁ Fe₂(Fe,Ti)Al são promissoras para o desenvolvimento de aplicações a altas temperaturas em combinação com uma alta resistência a oxidação. As propriedades dessas ligas, como as ligas Fe-Al, são sensivelmente controladas não apenas pelo teor de alumínio e/ou de titânio, mas também por tratamentos térmicos que controla a formação de fases, ordem atômica nas fases e todos os outros aspectos da microestrutura. Certamente, isto abre um leque de possibilidades para a otimização da fase ordenada L2₁ Fe₂(Fe,Ti)Al com respeito a resistência mecânica, ductilidade e oxidação.

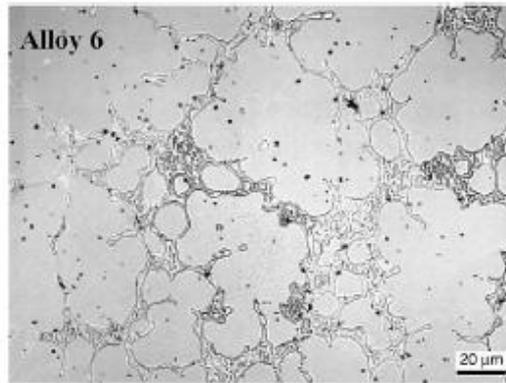


Figura 2. Micrografia da Liga estudada por Palm e Sauthoff ⁽⁷⁾

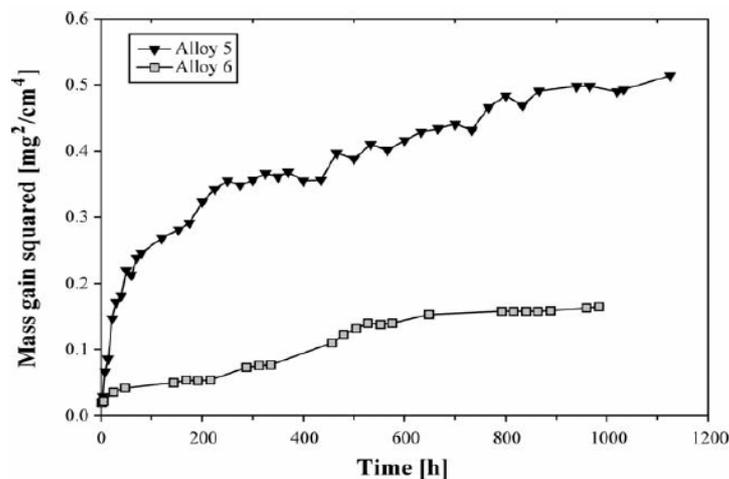


Figura 3. Ganho de massa ao quadrado em função do tempo para as Ligas 5 e 6 durante oxidação isotérmica a 900°C em atmosfera sintética. ⁽⁷⁾

Tabela 1. Constante aparente k_p da taxa Parabólica das ligas 5 e 6 a 900°C. ⁽⁷⁾

Liga	Tempo de Ensaio (h)	$K_p(g^2cm^{-4}s^{-1})$ a 900C°
5	1000	7.63×10^{-14}
6	1056	3.51×10^{-14}

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 ser analisada os diferentes relevos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta as curvas de ganho de massa obtidas para a liga Fe25Al5Ti para ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas temperaturas de 800 a 1100°C.

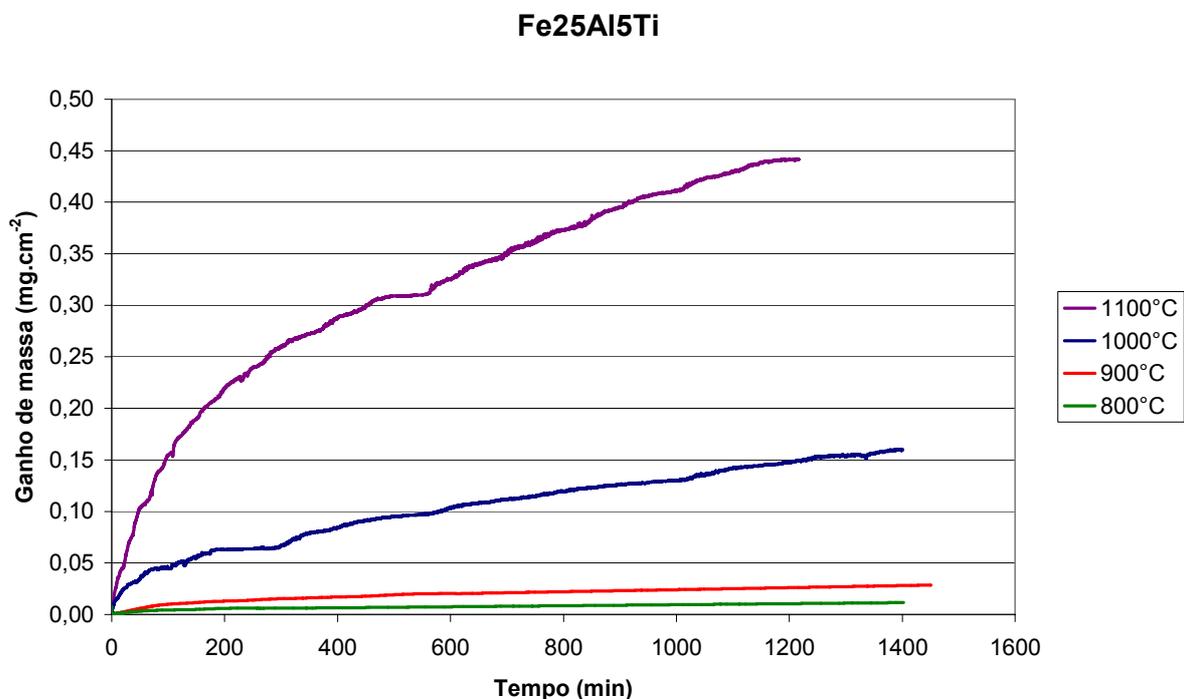


Figura 4. Ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Pode ser constatado que ocorre aumento da cinéticas 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 2 apresenta os coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Tabela 2. Coeficientes das regressões (r^2) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Temperatura (C°)	Parabólico	Linear	Logarítmico
800	0,97	0,17	0,90
900	0,97	0,26	0,94
1000	0,99	0,62	0,87
1100	0,98	0,35	0,94

Pela Tabela 2 observa-se a predominância do comportamento parabólico na cinética de oxidação da liga Fe25Al5Ti em todas as temperaturas. Confirmando os dados da literatura sobre esse sistema.

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 Fe25Al5Ti podem ser analisados na Tabela 3:

Tabela 3. Constantes parabólicas de crescimento k_p e coeficientes das regressões (r^2) para o comportamento parabólico dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe25Al5Ti

Temperatura (C°)	k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	r^2
800	2×10^{-8}	0,97
900	6×10^{-7}	0,97
1000	3×10^{-6}	0,99
1100	3×10^{-5}	0,98

A Figura 5 é mostrado os valores logarítmicos de k_p da liga Fe25Al5Ti em função da temperatura recíproca:

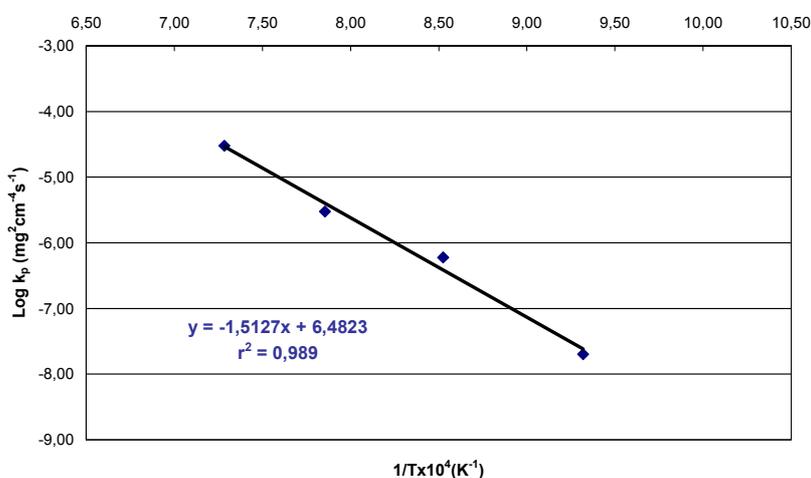


Figura 5. Valores do Log (k_p) da liga Fe25Al5Ti em função da temperatura recíproca

Na Figura 13 calculou-se a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de k_p em função da temperatura recíproca da liga Fe25Al5Ti, obtendo-se a seguinte equação:

$$\text{Log}(k_p) = \left[-1,5127 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 6,4823 \right] \quad \text{Equação 1}$$

A Tabela 4 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 4. Constantes parabólicas k_p da liga Fe25Al5Ti para as temperaturas de 800 a 1100°C calculadas através da Equação 1.

Temperatura °C	k_p (mg.cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
800	$2,42 \times 10^{-8}$
900	$3,86 \times 10^{-7}$
1000	$3,98 \times 10^{-8}$
1100	$2,92 \times 10^{-5}$

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 4 na Equação 2, obtém-se a energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe25Al5Ti

$$E_a = \frac{2,303 x 8,314}{\left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1073}\right)} x \text{Log}\left(\frac{2,42 x 10^{-8}}{2,92 x 10^{-5}}\right) \cong 289,8 \text{kJ}$$

CONCLUSÕES

A liga Fe25Al5Ti apresentou uma taxa de crescimento parabólica nos ensaios de oxidação nas temperaturas entre 800 e 1100°C.

A energia de ativação aparente para o processo de oxidação a alta temperatura da liga Fe25Al5Ti foi de 289,8 kJ.

A liga o fenômeno de descamação (sapallation), nas amostras oxidadas a 900, 1000 e 1100°C.

REFERÊNCIAS

- 1 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)
- 2 WESTBROOK, J. H. (Ed.) "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds" New York - USA: John Wiley & Sons (1960)
- 3 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 PALM, M., SAUTHOFF, G. *Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two-phase L21-ordered Fe–Al–Ti alloys* Intermetallics vol.12 (2004) 1345–1359
- 8 MCKAMEY, C. G., DEVAN, J. H., TORTORELLI, P. F. AND SIKKA. V. K., *J. Mater. Res.*, 1991, 6, 1779.
- 9 MENDIRATTA, M. G., EHLERS, S. K. AND LIPSITT, H. A., *Metall. Trans.*, 1987, 18A, 509.
- 10 DAVIES, R. G., *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, 24, 985.

- 11 MASSALSKI, T. B., *et al.* (ed.), Binary A11oy Phase diagrams, 2nd Ed. ASM International. Metals Park, OH, 1990, p. 147.
- 12 FORTNUM, R. T. AND MIKKOLA, D. E., *Mater. Sci. Eng.*, 1987, 91, 223.
- 13 SELLERS, C. H., HYDE, T. A. AND O'BRIEN, T. K., *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, 55, 505.
- 14 ANTHONY, L. AND FULTZ, B., *Acta metal. mater.*, 1995, 43, 3885.
- 15 PALM, M., THOMAS, N. AND INDEN, G., *J. Phase Equil.*, 1995, 16, 209.
- 16 OHNUMA, SCHÖN, C., KAINUMA, R., INDEN, G., ISHIDA, K. *Ordering and phase separation in the b.c.c. phas of the Fe-Al-Ti system.* Acta Metallurgica Inc., vol.46. Elsevier Science, 1998. p.2083-2094