

# OXIDAÇÃO AO AR A ALTAS TEMPERATURAS DA LIGA Fe-30Al-10Ti<sup>1</sup>

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

## Resumo

O presente trabalho tem por objetivo básico a investigação da cinética de oxidação ao ar a altas temperaturas (de 800 à 1100°C) da liga intermetálica Fe30Al10Ti. Aluminetos de ferro tais como Fe<sub>3</sub>Al e FeAl, os quais exibem as estruturas D0<sub>3</sub> e B2, tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas devido ao seu baixo custo, alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação, sendo considerados uma alternativa ao uso de aços inoxidáveis e super-ligas como revestimento contra corrosão, o efeito da adição de Ti foi o de aumentar a temperatura de transição ordem-desordem, A liga foi submetida a ensaios de 24hrs em um equipamento de termogravimetria. Foi constatado o aumento da cinética de oxidação com o aumento da temperatura entre 800 e 1100°C e um comportamento parabólico das curvas de ganho de massa, foram calculadas as constantes de reações(k<sub>p</sub>) e a energia de ativação da reação. A liga apresentou baixa cinética de oxidação entre 800°C e 1000°C ocorrendo descamação da camada óxida para ciclos rápidos de temperatura acima de 1000°C.

**Palavras-chave:** Oxidação; Intermetálicos; Fe-Al-Ti

## OXIDATION IN AIR AT HIGH TEMPERATURES OF THE ALLOY Fe-30Al-10Ti

### Abstract

The present work has the basic objective of the study of kinetic of oxidation in air at high temperatures (800°C to 1100°C) of the alloy Fe30Al10Ti. Iron aluminides such as Fe<sub>3</sub>Al and FeAl, which shows the structures D0<sub>3</sub> and B2, has received considerable attention as candidates to structural materials for high temperatures given to its lower cost, high mechanic resistance and good resistance to the oxidation, being considered an alternative to the stainless steel and superalloys use as coatings against corrosion, the effect of the addition of Ti were to increase the transistion temperature order-disorder, The alloy was submitted to experiments in a termogravimetric equipment for 24<sup>o</sup>c in the study temperatures. There was an increase of the kinetic of oxidation with the increase of the temperature between 800 and 1100°C and a parabolic behavior of the curves of mass gain was obtained, it had been calculated the constants of reactions(k<sub>p</sub>) and the energy of activation of the reaction. The alloy presented low kinetic of oxidation between 800°C and 1000°C occurring scalling off of the oxide layer for fast cycles of temperature above 1000°C.

**Key words:** Oxidation; Intermetallics; Fe-Al-Ti.

<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 de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP

<sup>3</sup> Membro da ABM. Doutor em Eng. Metalúrgica pelo Depto. Eng. Met. e Mat. da Escola Politécnica da USP

<sup>4</sup> Membro da ABM. Professor Associado do Depto. de Eng. Met e de Mat. da Escola Politécnica da USP

<sup>5</sup> Membro da ABM. Professor Titular do Depto. de Eng. De Mat. e Met. 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*).<sup>(1)</sup>

Aluminetos de ferro tais como  $\text{Fe}_3\text{Al}$  e  $\text{FeAl}$ , os quais exibem as estruturas  $\text{D0}_3$  e B2 como indicado na Figura 1(b), tem recebido considerável atenção como candidatos a materiais estruturais para temperaturas elevadas devido ao seu baixo custo, alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação, sendo considerados uma alternativa ao uso de aços inoxidáveis e super-ligas como revestimento contra corrosão.<sup>(2)</sup> Estas ligas tem sido tema de diversos estudos demonstrando boa resistência a corrosão a altas temperaturas em atmosferas sulfatantes e oxidantes com teores de alumínio acima de 19% onde suas cinéticas de oxidação a alta temperatura são em geral parabólicas,<sup>(3,4)</sup> além de serem facilmente soldadas e de menor custo comparado com os aços inoxidáveis e super-ligas.<sup>(5-10)</sup> A Figura 1(a) ilustra o diagrama de fases binário Fe-Al.<sup>(11)</sup> Existem dois tipos de transições de segunda ordem na região do Fe- $\alpha$ . A2/B2 e B2/ $\text{D0}_3$ , e dois tipos de separações de fase (A2 + B2) e (A2 +  $\text{D0}_3$ ). 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 para melhorar-se as propriedades mecânicas a partir da adição de elementos. Mas poucos são os trabalhos sobre ligas ternárias Fe-Al- $X_1$  e quaternárias Fe-Al- $X_1$ - $X_2$ .

Quanto ao sistema Fe-Al-Ti 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<sup>(12-15)</sup> e a expansão do campo da fase (A2 +  $\text{D0}_3$ ).<sup>(12)</sup> Recentemente, 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- $\alpha$  tem forma triangular e é formada pelas linhas de composição FeAl- $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ - $\text{Fe}_2\text{AlTi}$  e  $\text{Fe}_2\text{AlTi}$ -FeAl, conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 1(b).<sup>(16)</sup> É importante conhecer as regiões de existência das fases ordenadas homogêneas e as regiões bifásicas no campo de fase Fe- $\alpha$  CCC. A partir destas constatações Ohnuma *et al.*<sup>(17)</sup> investigaram o efeito da adição do Ti nas reações de ordem-desordem de longo alcance e na decomposição das ligas Fe-Al-Ti. Ensaio feito em paralelo a este trabalho com outra liga<sup>(18)</sup> podem fornecer um meio de comparação da adição de titânio em ligas do sistema Fe-Al-Ti.

Neste trabalho, tem-se como objetivo o estudo da cinética de oxidação de uma liga intermetálica Fe-30Al-10Ti ao Ar para temperaturas entre 800 e 1100°C. Foram feitos ensaios em um aparelho termogravimétrico por 24hrs nas temperaturas citadas e estudado o comportamento das curvas obtidas de ganho de massa.

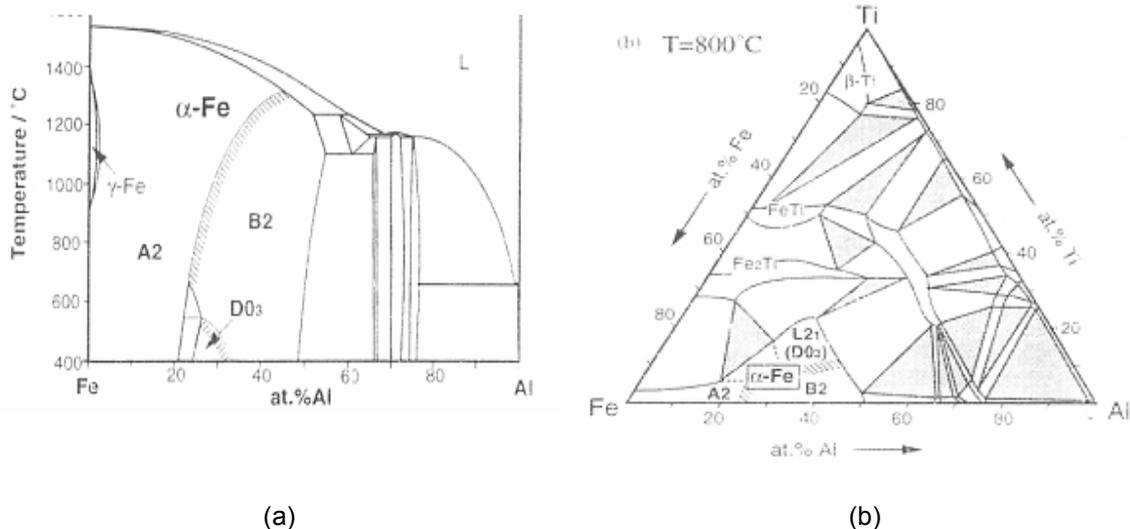


Figura 1. (a): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al. (b): Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al-Ti à 800°C

## MATERIAIS E MÉTODOS

Dispõe-se no momento de lingotes da liga a ser estudada:

- Fe-30Al-10Ti

Esta liga foi fundida no *Max-Planck-Institut* em Düsseldorf, Alemanha e trazidas pelo Prof Dr. Cláudio Geraldo Schön do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias da EPUSP.

Todos os tratamentos de oxidação estão sendo 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). Estes ensaios serão feitos ao ar com o tempo de duração de 24hrs.

O equipamento utilizado para a efetuação das análises das cinéticas de oxidação será um TGA-50 da Shimadzu, que é um pequeno forno elétrico acoplado a uma balança de precisão que suporta amostras de até 2g, podendo medir ganho ou perda de massa de até 0,5g. A TGA se baseia no método de ganho de massa, que é o processo de monitoramento contínuo da cinética da reação, onde neste monitoramento é utilizado uma termo-balança, na qual a amostra fica suspensa e em contato com a atmosfera oxidante numa determinada temperatura.

Este equipamento está acoplado a uma interface (*Thermal Analyser TA-50* da Shimadzu) que fornece os dados a um micro computador, que por sua vez possui um *software* específico para controle do TGA. O *software* recebe dados como peso da amostra, temperatura do forno e tempo. Através deste *software* é programada a taxa de aquecimento do forno, e por quanto tempo se deseja permanecer em um determinado patamar de temperatura. Também se pode estabelecer qual o intervalo de tempo (em segundos) para a coleta de dados

O principal resultado, como já citado, refere-se aquele fornecido pela balança termogravimétrica. As curvas cinéticas englobam uma série de informações, tais como: velocidade da reação, a constante da reação ( $k_p$ ), a ocorrência de *spallation* (desprendimento de óxido), bem como uma boa indicação sobre o mecanismo que rege a reação. Na realidade, o que mais interessa é comparar as diversas curvas obtidas, determinando aquelas que representam a menor cinética.

A preparação das amostras compreende as etapas de corte, aplainamento, polimento nas lixas d'água de 320 e 600mesh, a determinação da sua área medindo-se a espessura, o perímetro e a área da face da amostra e limpeza da amostra acetona em aparelho de ultra-som por 20 minutos.

## RESULTADOS

A Figura 2 mostra as curvas conseguidas nos ensaios de oxidação das ligas, onde mediu-se o ganho de massa por centímetro quadrado em função do tempo de ensaio.

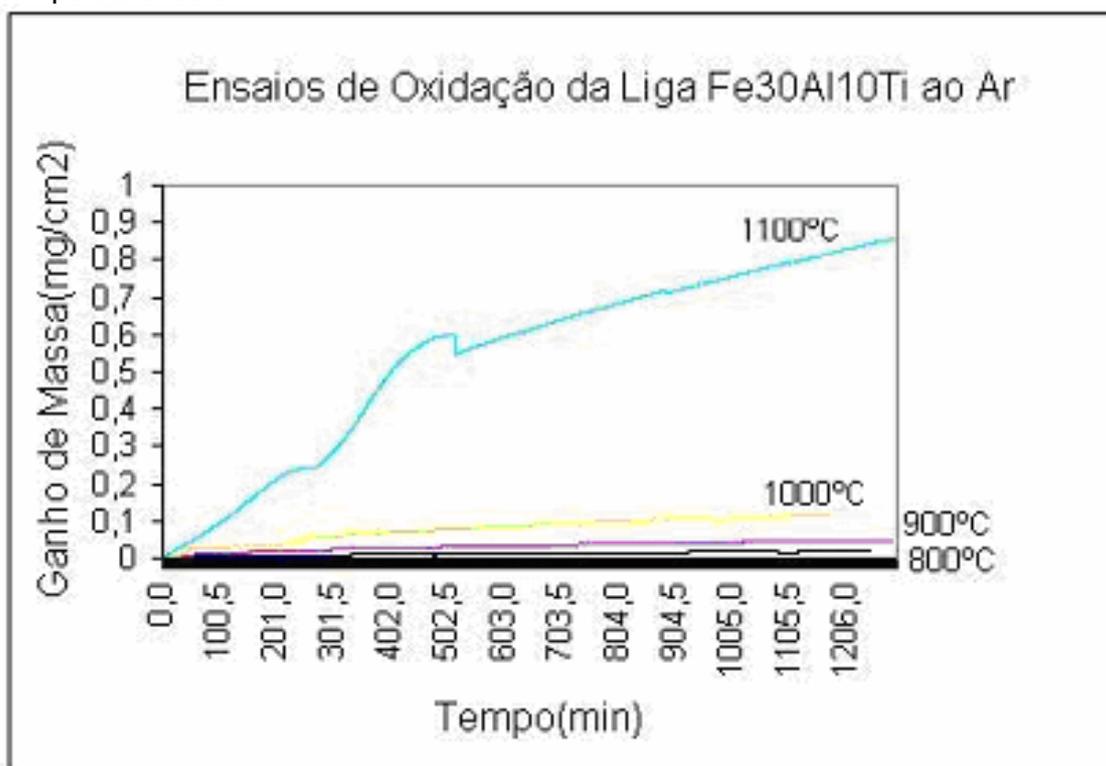


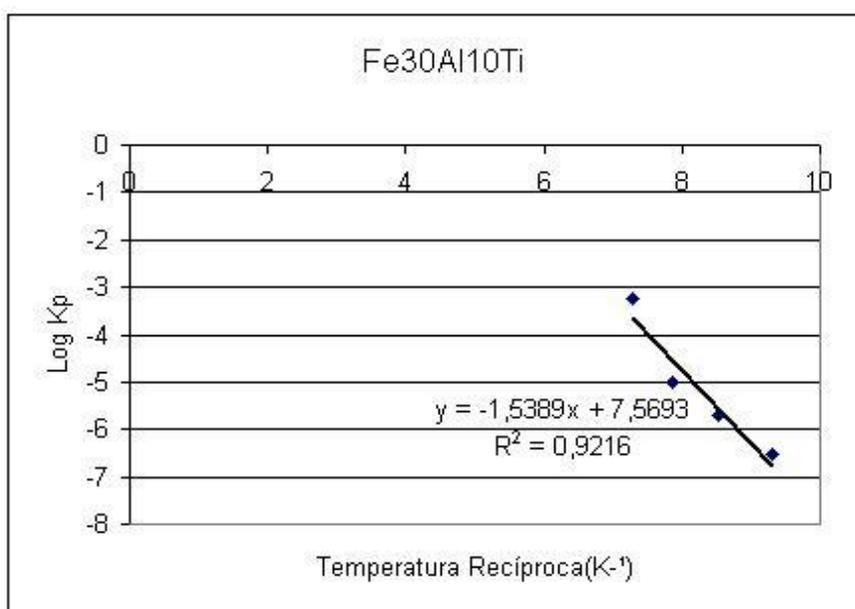
Figura 2. Ensaio de Oxidação ao ar da liga Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ti

A Tabela 1 mostra o resultado dos coeficientes das regressões das curvas obtidas no ensaio de oxidação para um comportamento linear, parabólico ou logarítmico. O valor do coeficiente mais próximo de "um" para cada temperatura determina o comportamento da oxidação na temperatura em questão.

**Tabela 1.** Coeficientes das regressões ( $r^2$ ) para os comportamentos parabólico, linear e logarítmicos dos ensaios de oxidação ao ar da liga Fe30Al10Ti

Temperatura(°C)	Parabólico	Logarítmico	Linear
800	0.978	0.854	0.866
900	0.999	0.892	0.759
1000	0.984	0.983	0.759
1100	0.964	0.855	0.750

Na Figura 3 calcula-se a regressão linear das quatro constantes parabólicas da liga  $k_p$  em função da temperatura recíproca de ensaio.



**Figura 3.** Valores do Log  $k_p$ ( $mg^2/cm^{-4}s^{-1}$ ) da liga Fe30Al10Ti em função da temperatura recíproca( $(1/t)*10^4(K^{-1})$ ):

## DISCUSSÃO

Pode ser constatado o aumento da cinética de oxidação com o aumento da temperatura entre 800 e 1100°C, sendo que em todos os ensaios a curva apresentou um melhor ajuste para o comportamento parabólico.

Após os ensaios, a liga nas temperaturas acima de 1000°C apresentou descamação da camada oxidada durante o resfriamento. A taxa maior de oxidação acima desta temperatura se deve provavelmente que nesta faixa está a temperatura de transição ordem desordem da liga. Ensaios em outra liga contendo teor menor de titânio apresentaram descamação da camada oxidada também a 900°C.

Calculou-se a regressão linear dos quatro pontos dos logaritmos de  $k_p$  em função da temperatura recíproca da liga, obtendo-se as seguintes equações:

Para a liga Fe30Al10Ti:

$$\text{Log}(k_p) = \left[ -1,5389 \times 10^4 \left( \frac{1}{T} \right) + 7,5693 \right] \text{ Equação 1}$$

A equação 2 fornece o valor da energia de ativação aparente para o processo de oxidação em alta temperatura<sup>(19)</sup> de R é a constante universal dos gases.

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

Para a liga Fe30Al10Ti  $E_a \approx 310 \text{ kJ}$

Comparando um resultados obtidos para ensaios ao ar em uma liga com menor de teor de titânio(19), houve um aumento da energia de ativação aparente para o processo de oxidação com o aumento do teor de titânio.

## CONCLUSÕES

1. A liga Fe30Al10Ti apresentou baixa cinética de oxidação ao ar até a temperatura de 1000°C e um aumento da cinética nos ensaios a temperatura de 1100°C
2. Para ser aplicada acima da temperatura de 1000°C em atividades que implicam ciclos de temperaturas, a liga dever ser resfriada lentamente para que não haja descamação da camada de óxido.
3. O aumento do teor de titânio aumenta a resistência a descamação da camada de óxido e a energia de ativação da reação de oxidação.

## 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 MCKAMEY, C. G., DEVAN, J. H., TORTORELLI, P. F. AND SIKKA, V. K., *J. Mater. Res.*, 1991, 6, 1779
- 3 WESTBROOK, J. H. (Ed.) "Mechanical Properties of Intermetallic Compounds" New York - USA: John Wiley & Sons (1960)
- 4 LIU, C. T., STRIEGLER, J. O. & FROES, F. H. *in: Metals Handbook*, 10<sup>a</sup> Edição, Vol. 2, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials" Materials Park, OH: ASM International, pp. 913-942
- 5 C.G. McKamey, J.H. DeVan, P.F. Tortorelli, V.K. Sikka, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1779–1805.
- 6 J.H. DeVan, P.F. Tortorelli, *Mater. High Temp.* 11 (1993) 30–35.
- 7 P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, G.M. Goodwin, M. Howell, *in: N.B. Dahotre, J.M. Hampikian, J.J. Stiglich (Eds.), Proceeding of the Symposium on Elevated Temperature Coat: Science Technology I, Rosemont IL, 1994, 1995, pp. 203–212.*
- 8 P.F. Tortorelli, K. Natesan, *Mater. Sci. Eng. A* A258 (1998) 115–125.
- 9 S.W. Banovic, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1763–1767.
- 10 S.W. Banovic, J.N. DuPont, P.F. Tortorelli, A.R. Marder, *Weld. Res. (Miami)* 78 (1999) 23S–30S
- 11 MASSALSKI, T. B., *et al.* (ed.), *Binary A11oy Phase diagrams*, 2nd Ed. ASM International. Metals Park, OH, 1990, p. 147
- 12 MENDIRATTA, M. G., EHLERS, S. K. AND LIPSITT, H. A., *Metall. Trans.*, 1987, 18A, 509.
- 13 FORTNUM, R. T. AND MIKKOLA, D. E., *Mater. Sci. Eng.*, 1987, 91, 223.
- 14 SELLERS, C. H., HYDE, T. A. AND O'BRIEN, T. K., *J. Phys. Chem. Solids*, 1994, 55, 505.
- 15 ANTHONY, L. AND FULTZ, B., *Acta metal. mater.*, 1995, 43, 3885.
- 16 PALM, M., THOMAS, N. AND INDEN, G., *J. Phase Equil.*, 1995, 16, 209.
- 17 OHNUMA, SCHÖN, C., KAINUMA, R., INDEN, G., ISHIDA, K. *Ordering and phase separation in the b.c.c.*
- 18 ABDU, J. A. R., Oxidação ao ar a altas temperaturas da liga Fe-25Al-5Ti
- 19 VICENTE, A. de A., TENÓRIO, J. A. S., *Oxidação ao Ar a Altas Temperaturas de Ligas à Base de Níquel*, Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Engenharia, São Paulo, 1999