

RAPHAEL NAGHIRNIAC

ESTUDO ESTRUTURAL DA CAMADA DE ÓXIDO NAS LIGAS
Fe-25Al-5Ti E Fe-12Ni-15Si OXIDADAS AO AR

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo

São Paulo

2008

RAPHAEL NAGHIRNIAC

ESTUDO ESTRUTURAL DA CAMADA DE ÓXIDO NAS LIGAS
Fe-25Al-5Ti E Fe-12Ni-15Si OXIDADAS AO AR

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo

2008

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais Miguel e Dayse por toda paciência, compreensão e apoio constante para a realização deste sonho
- A minha noiva Raquel por todo o apoio e paciência
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön pelo fornecimento das ligas e suporte durante a execução do trabalho
- Aos técnicos do PMT Lívio e Danilo na preparação e embutimento das amostras
- Ao técnico Vinícius pelo assessoramento no uso do MEV

RESUMO

Foi realizado estudo estrutural das camadas de óxido formadas nas ligas intermetálicas Fe-25Al-5Ti e Fe-12Ni-15Si representantes dos sistemas Fe-Al-Ti e Fe-Ni-Si conhecidos por formar ligas de baixo custo com alta resistência mecânica e boa resistência à oxidação para aplicações sujeitas a altas temperaturas. As amostras foram oxidadas ao ar a altas temperaturas (faixa de 900°C-1000°C) e analisadas através de microscopia eletrônica de varredura, utilizando de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), incluindo análise EDS. Ambas as amostras apresentaram descamação da camada. Análises EDS da camada de óxido na liga Fe-25Al-5Ti revelaram a predominância de óxido rico em alumínio próximo ao metal de base com aumento da concentração de titânio próximo a extremidade. As análises da liga Fe-12Ni-15Si revelaram que a composição da camada é formada por óxidos de Si e Ni perto do metal de base e óxidos ricos em Ni perto da extremidade: $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e NiO .

Palavras chave: oxidação, intermetálicos, altas temperaturas.

ABSTRACT

Intermetallic oxide layer structure have been investigated in Fe-25Al-5Ti and Fe-12Ni-15Si alloys with are representatives of the Fe-Al-Ti and Fe-Ni-Si systems respectively. Both systems alloys are known for lower cost and high mechanic resistant and with good oxidation resistance. The samples were oxidized by air at high temperatures (between 800°C and 1100°C) and analyzed through scanning electron microscope using electron backscattering (BSE) and secondary electrons (SE) images, including EDS analysis. Both samples showed spallation of the oxide layer. EDS analysis on the Fe-25Al-5Ti oxide layer showed the predominance of aluminum rich oxide near the base metal with increase of titanium concentration near the edge. The Fe-12Ni-15Si alloy analysis reveled that the oxide layer showed the presence of nickel and silicon oxides near the base metal and nickel rich oxides near the edge: $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e NiO .

Keywords: oxidation, intermetallics, high temperatures.

1. Introdução e Justificativa

As ligas intermetálicas constituem uma nova classe de materiais. Estas ligas são formadas quando a energia de ligação entre átomos diferentes (ex. Al-Ti) é maior que entre átomos iguais (ex Al-Al ou Ti-Ti). Os intermetálicos de maior interesse atualmente são:

- Aluminetos de Ferro (Resistência a oxidação e baixo custo);
- Aluminetos de Titânio para aplicação aeroespacial;
- Aluminetos de Níquel para aplicação de em turbinas a gás;
- Materiais chamados inteligentes, como NiTi e Cu-Zn-Sn entre outros, para aplicação em sensores;
- Nb_3Al devida sua supercondutividade;
- Materiais magnéticos como Ni-Al.^{1,2,3}

As ligas pertencentes ao sistema Fe-Al, chamadas Aluminetos de Fe, são estudados para uso como materiais estruturais, devido sua excelente resistência à oxidação, boa resistência mecânica, baixa densidade e estabilidade térmica a temperaturas elevadas.^{1,2}

Já as ligas do sistema Fe-Ni-Si possuem características semelhantes ao sistema Fe-Al, porém com maior resistência a corrosão que este. A baixa tenacidade à temperatura ambiente, mais evidente no sistema Fe-Si, restringe a aplicação destas ligas em aplicações estruturais. Este sistema ainda não possui aplicações tecnológicas ou industriais consagradas, sendo ainda objeto de investigação acadêmica.²

Assim, a uso destas ligas na forma de filmes finos possui considerável importância, sendo usado como camada passiva em microeletrônicos e como revestimento em aplicações aeronáuticas de alta temperatura.^{1,2,3}

O presente trabalho tem como objetivo o estudo estrutural da camada de óxido das ligas intermetálicas Fe-25Al-5Ti e Fe-12Ni-15Si oxidadas ao ar e a altas temperaturas (faixa de 900° à 1000°C) representantes dos sistemas Fe-Al-Ti e Fe-Ni-Si respectivamente.

A morfologia e as composições dos óxidos formados serão investigadas através de microscopia eletrônica de varredura, através de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), incluindo análise EDS.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Oxidação a Alta Temperatura de ligas

As ligas intermetálicas possuem oxidação mais complexa comparada a metais puros. Isto ocorre devido a diversos fatores:

- Os óxidos formados podem formar soluções sólidas;
- Os metais presentes na liga apresentam diferentes afinidades com o oxigênio. Assim, são observadas diferentes energias livres de formação dos óxidos;
- A oxidação de ligas pode gerar óxidos ternários e/ou quaternários;
- Os diversos íons metálicos apresentam diferentes mobilidades nos óxidos formados;
- Os diferentes metais formadores de liga apresentam coeficientes de difusão diferentes na liga;
- A dissolução do oxigênio na liga pode resultar em oxidação seletiva de um ou mais elementos de liga (oxidação interna).^{5,6}

A característica de resistência a oxidação a altas temperaturas é devida a oxidação seletiva dos elementos de liga Al, Cr e Si, cujos óxidos formados apresentam barreiras para a difusão dos reagentes envolvidos no processo de oxidação.⁹

Fatores termodinâmicos, como energias livres de formação, devem ser considerados na oxidação seletiva de elementos de liga, pois somente elementos com baixa energia livre de formação podem ser seletivamente oxidados.⁹

Nos casos de atmosferas contendo mais de um gás reagente, a resistência à corrosão a alta temperatura é obtida através da formação seletiva de camadas protetoras. Isto que torna a oxidação mais complexa, já que existe competição de diversos gases para reagir com os elementos da liga.

Quando depósitos líquidos são formados na superfície das ligas, a formação da camada protetora fica mais difícil. Neste caso, a resistência a corrosão pode ser favorecida através de aumento da concentração de elementos de liga para tornar possível o processo de oxidação seletiva e tornar as películas de óxido formadas mais resistentes a trincas e desprendimentos.^{9,10}

A oxidação a alta temperatura das ligas intermetálicas afeta a vida útil dos componentes fabricados utilizando tais materiais. São listados alguns processos induzidos por oxidação que afetam a integridade das ligas oxidadas a alta temperatura:

- Oxidação Superficial: conversão direta do metal a óxido que diminui a área da seção da peça levando à diminuição da capacidade de carga;
- Oxidação Interna: gera concentração de tensão que reduzem a resistência à fadiga da peça;
- Desprendimento Superficial de Óxidos: crescimento heterogêneo da camada de óxido resultando em desprendimento da mesma e conseqüentemente aumento da velocidade de oxidação;
- Vaporização de Óxidos: perda de camadas protetoras de óxidos como o Cr_2O_3 por vaporização, reduzindo a área da seção da peça, diminuindo a concentração de cromo na liga e levando a maior taxa de oxidação.⁹

As estabilidades termodinâmicas de alguns óxidos são ilustradas na Tabela1⁹:

Tabela 1: Energia Livre de Formação Padrão de alguns óxidos⁹

Elemento Químico	Óxido Formado	Energia Livre de Formação (kJ/mol de O ₂ reagido)
Ni	NiO	-60,0
Fe	FeO	-86,5
Cr	Cr ₂ O ₃	-127
Si	SiO ₂	-163
Ti	TiO	-190
Al	Al ₂ O ₃	-202

É importante ressaltar que a termodinâmica não é determinante na morfologia e taxa de crescimento da camada de óxido. Um óxido, mesmo estável termicamente, pode não ser formado devido sua cinética. As taxas de crescimento de películas de óxido de níquel, cromo e suas ligas não são controladas por suas propriedades termodinâmicas, mas sim pelos gradientes de concentração e pela mobilidade dos elementos envolvidos na reação.⁹

Os coeficientes de difusão para o oxigênio e para os íons metálicos através dos óxidos NiO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ são limitadores de velocidade de crescimento dos óxidos.⁹

Na tabela 2 são mostradas diferentes constantes parabólicas (K_p) de oxidação em função da composição química.⁹

Tabela 2 – Constantes parabólicas aparentes para ligas Fe-Al-Si obtidas por análise termogravimétrica a 800°C ao Ar⁹

Liga	K_p (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Óxidos
Fe-25Al-15Ti-4Cr	$1,2 \times 10^{-14}$	α -Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe-25Al-20Ti	$1,4 \times 10^{-14}$	α -Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe-25Al-20Ti-2Cr	$2,0 \times 10^{-15}$	α -Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe-25Al-20Ti-4Cr	$3,1 \times 10^{-15}$	α -Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Fe-25Al-16Ti-4Cr	$5,3 \times 10^{-15}$	α -Al ₂ O ₃ , TiO ₂

Oxidação interna é geralmente observada quanto à concentração de um dado elemento de liga é menor que aproximadamente 10-15 at%. Este fenômeno é

observado em superligas complexas contendo cromo, alumínio, titânio e silício como principais elementos de liga.⁹

O rápido crescimento do NiO contribui para uma alta taxa inicial de crescimento não parabólica. Ao mesmo tempo a camada de Al_2O_3 e/ou Cr_2O_3 vai sendo formado q uma baixa taxa de crescimento parabólica. O crescimento das camadas protetoras desejadas através dos contornos de grão próximos a superfície ajuda a eliminar a formação do NiO.⁹

O uso de constantes de crescimento parabólicas é uma forma conveniente de comparar taxas de crescimento de películas de óxido dos sistemas Fe-Al e Fe-Ni que possuem comportamento aproximadamente parabólico.⁹

Trabalhos anteriores⁸ investigaram a cinética de oxidação das ligas Fe-25Al-5Ti e Fe-25Al-Ti. Os ensaios de oxidação foram realizados através de equipamento de termogravimetria (TG) a altas temperaturas (faixa de 800°C a 1100°C) e ao ar.⁸

Tabela 3 – Constantes parabólicas aparentes de crescimento K_p para a ligas Fe-25Al-5Ti obtidas por análise termogravimétrica ao ar a diferentes temperaturas:⁸

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

Tabela 4 – Constantes parabólicas aparentes de crescimento K_p para a ligas Fe-12Ni-15Si obtidas por análise termogravimétrica ao ar a diferentes temperaturas:⁸

Temperatura (°C)	$K_p(\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$
900	3×10^{-5}
1000	2×10^{-4}
1100	8×10^{-4}

2.2 Sistema Fe-Al-Ti

Nos últimos anos foram realizadas diversas pesquisas no desenvolvimento de aluminetos de ferro, devido sua grande resistência à corrosão, baixa densidade e baixo custo dos constituintes. Porém devido a sua baixa tenacidade a temperatura ambiente e baixa resistência à fluência a altas temperaturas, são necessárias a alteração destas características para permitir o uso estrutural deste material.^{12,13}

No sistema Fe-Al, existem dois tipos de transições de segunda ordem na região do Fe- α : A2/B2 e B2/D0₃ e dois tipos de separação de fase (A2+B2) e (A2+D0₃)¹⁶ como pode ser constatado na figura 1, que ilustra o diagrama de fases do sistema Fe-Al.

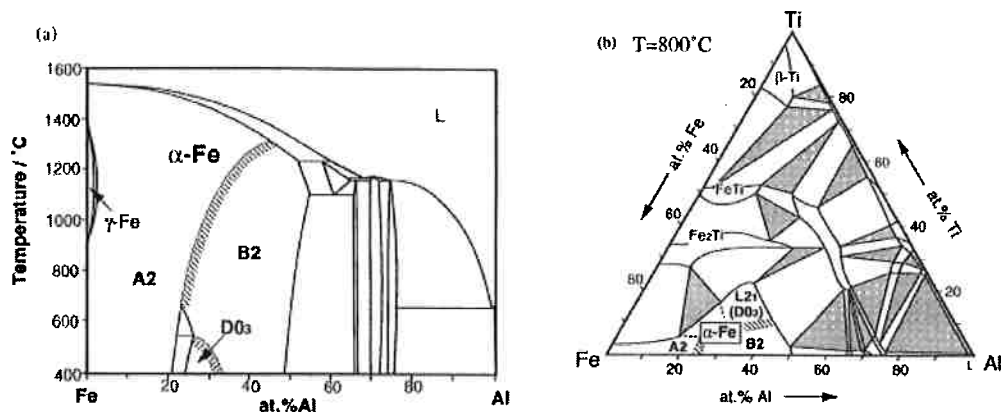


Figura 1 – (a) Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Al e (b) Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Fe-Al-Ti à 800°C.¹³

O tipo de ordenação nas ligas do sistema Fe-Al, D0₃ e B2, são determinantes no comportamento de resistência a fluência do material. A resistência à fluência com uma ordenação D0₃ é maior que na ordenação B2.¹⁴

Estudos anteriores¹⁴ mostram que a adição de Ti nas ligas do sistema Fe-Al, provoca um aumento da temperatura crítica de transição ordem-desordem (D0₃-B2) estabilizando a estrutura D0₃ em altas temperaturas e estendendo o campo da fase (A2+D0₃). Outros estudos estudaram as propriedades mecânicas e comportamento da oxidação de diversas ligas do sistema Fe-Al-Ti ordenadas em sistema L2, em adições de boro e cromo. Descobriu-se que as ligas do sistema Fe-Al-Ti possuem

uma anormalidade dupla relacionada à tensão de escoamento. As maiores tensões de escoamento foram encontradas em ordenação L2, enquanto foram encontradas menores tensões na ordenação L2+C14, sem adição de cromo.¹⁴

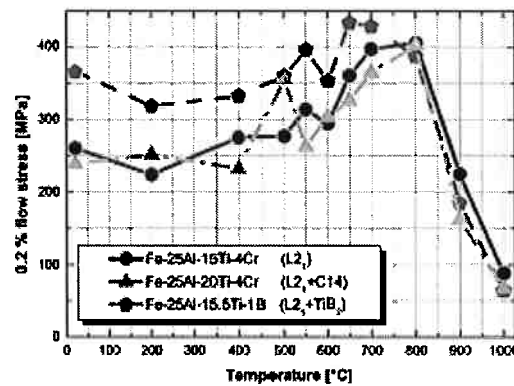


Figura 2 – Dependência de 0,2% de tensão de escoamento para ligas Fe-25Al-15Ti-4Cr , Fe-25Al-20Ti-4Cr e Fe-25Al-15.5Ti-1B¹⁴

Também foi constatado que a resistência à fluência pode ser aumentada com a adição de boro e cromo. Porém a resistência à fluência tem comportamento contrário, ou seja, a maior resistência à fluência foi encontrada em ordenações L2+C14 enquanto a menor em ordenação L2. Os resultados mostram que a adição de Cr permite um aumento de resistência a fluência.¹⁴

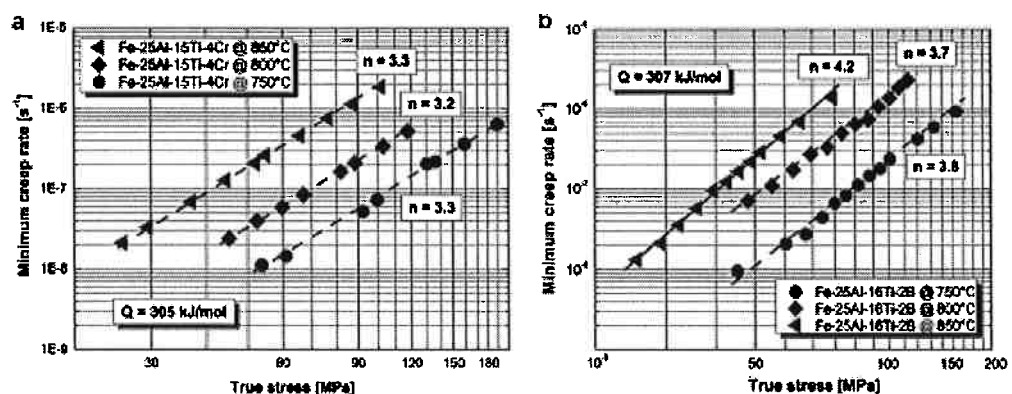


Figura 3 - Resultados de testes de fluência a 750 °C e 800 °C de ligas tratadas termicamente (1000 °C/500h) das ligas (a) Fe-25Al-15Ti-4Cr e (b) Fe-25Al-6Ti-2B¹⁴

Esse aumento de resistência se deve a existência de ordenação $D0_3(L2)$ em altas temperaturas. A ordenação binária $D0_3$, em comparação, obteve resistência à fluência e tensões de escoamento muito maiores.¹⁴

Estudos requisitados pela NASA, investigaram a solidificação direcional dos sistemas $Al_2O_3-Al_2TiO_5$, óxidos formados no sistema Fe-Al-Ti. Foram realizadas solidificações de duas composições eutéticas com 11, 26 e 43,9 at% TiO_2 , conforme pode ser visto no diagrama de fases Al_2O_3 e TiO_2 .¹²

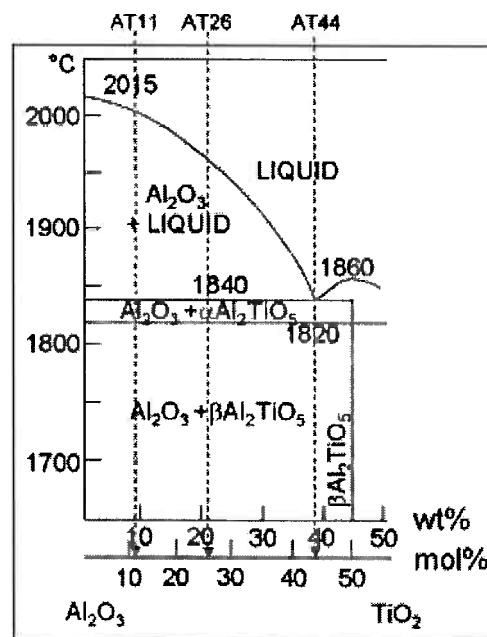


Figura 4 - Diagrama de fases da porção rica em Al_2O_3 do diagrama de fases $Al_2O_3-TiO_2$.¹²

Através da análise do diagrama é esperada a formação inicial de dendritas de Al_2O_3 separadas por uma matriz eutética Al_2O_3/Al_2TiO_5 . Também é esperada a formação de interfaces frágeis nas interfaces entre as dendritas de Al_2O_3 e a fase Al_2TiO_5 da matriz eutética. Estas interfaces são altamente resistentes, porém apresentam falhas semelhantes as matrizes cerâmicas. A análise por MET da interface de solidificação revelou a existência de uma nova fase.¹²

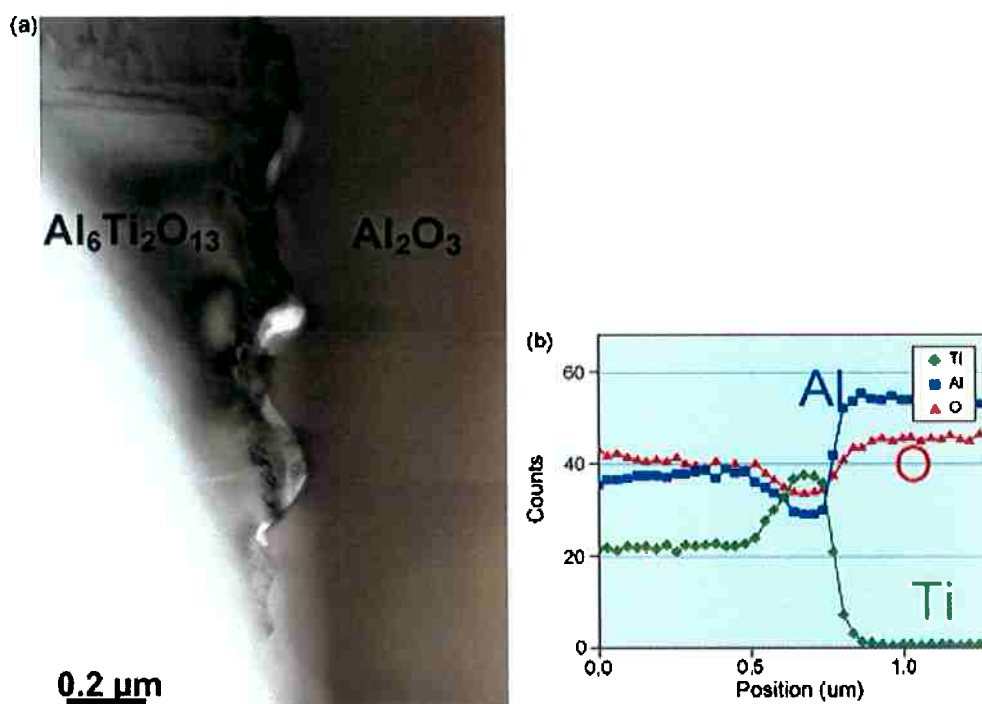


Figura 5 - (a) Micrografia obtida por MET mostrando a extremidade de uma dendrita de Al_2O_3 (à esquerda) e a fase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ (à direita) e a interface rica em Ti. (b) STEM-EDX de (a) revelando as variações de O, Ti, Al na região da interface.¹²

A nova fase descoberta, não é mostrada nos diagramas de fase: $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, formada na interface entre as dendritas de Al_2O_3 e Al_2TiO_5 . Esta fase pode ser decomposta em tratamento térmico a 1400°C formando Al_2O_3 e Al_2TiO_5 . O diagrama obtido é ilustrado na figura 6.

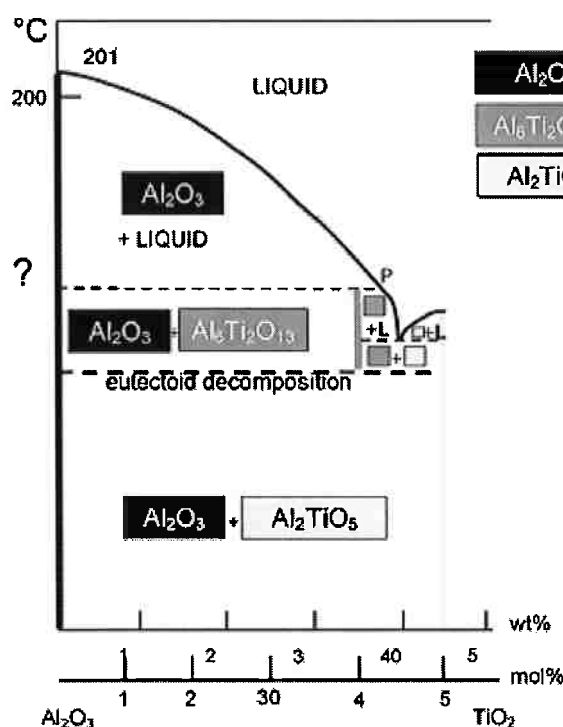


Figura 6 - Sugestão de diagrama de fase Al_2O_3 - TiO_2 obtido experimentalmente¹²

O diagrama proposto indica que a camada de óxido formada na liga Fe-25Al-5Ti possua crescimento direcional do óxido de alumínio próximo ao metal base, enquanto óxidos contendo titânio possuam maior concentração nas camadas mais distantes do metal base.

2.3 Sistema Fe-Ni-Si

As ligas do sistema Fe-Ni-Si não possuem aplicações tecnológicas ou industriais consagradas, e é objeto de investigação acadêmica. As características de resistência à oxidação e a corrosão a altas temperaturas é seu principal atrativo na realização de pesquisas.

Já o sistema Fe-Si possui aplicações onde é necessária a resistência mecânica a altas temperaturas, baixa densidade e ótima resistência à oxidação e a corrosão. Porém, as ligas do sistema Fe-Si possuem baixa tenacidade à temperatura ambiente, mais baixa inclusive que a do sistema Fe-Al o que limita as aplicações em usos estruturais das ligas pertencentes a este sistema.²

No caso das ligas do sistema Fe-Al é sabido que adições de elementos de liga como cromo, boro e zircônio promovem um aumento da ductilidade em tração. Outra forma de se aumentar a tenacidade a frio nos aluminetos de ferro é o processamento termomecânico, envolvendo ciclos de laminação a morno ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) e recristalização. Para as ligas baseadas no sistema Fe-Si é improvável que esta rota de processamento resulte em algum aumento de ductilidade.²

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_3 e A1 no diagrama de fases do sistema. A fase A1 é uma fase CFC desordenada e, portanto, consideravelmente mais dúctil que a fase D0_3 . Além disso, a fase A1 dissolve um teor considerável de silício e, assim, apresentar elevada resistência à corrosão.⁷

Convém ressaltar também que as ligas baseadas no sistema Fe-Si apresentam propriedades elétricas e magnéticas excepcionais, enquanto as ligas do sistema Fe-Ni 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 magnéticos.⁷

A solubilidade do silício na fase α -CCC das ligas do sistema Fe-Si é alta, e a fase CCC inclui algumas fases ordenadas como fases α' (B2) e α'' (D0_3). Como mostrado na figura 7.²³ Observa-se que a fase desordenada (CCC) exibe uma transição contínua de ordem-desordem do tipo $\text{A2} \rightarrow \text{B2} \rightarrow \text{D0}_3$ em temperaturas elevadas, acima de 700°C .⁷

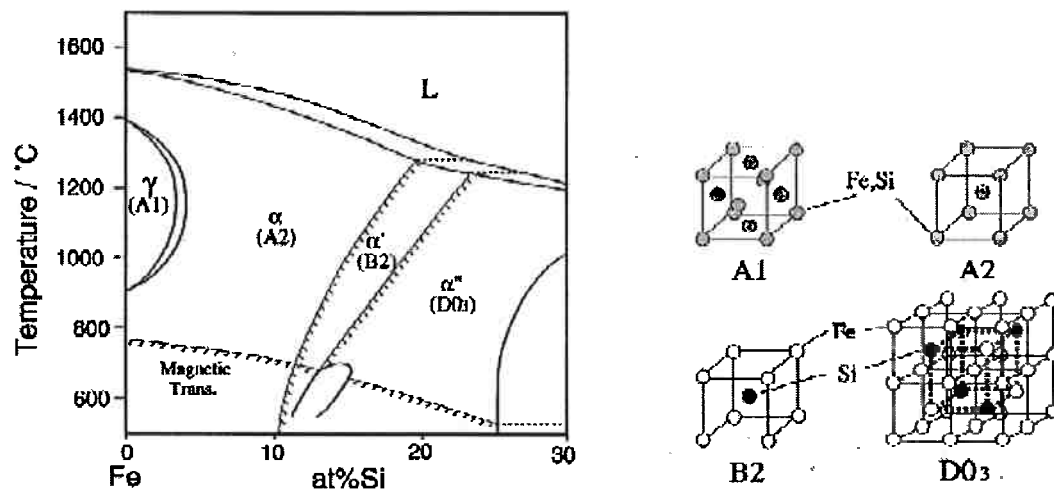


Figura 7 – Diagrama de fases na porção rica em Fe do sistema Fe-Si ²³

O diagrama de fases Fe-Ni é mostrado na figura 8, onde se pode observar as transições $A1 \rightarrow A2$ e $A1 \rightarrow L1_2$ existentes neste sistema.

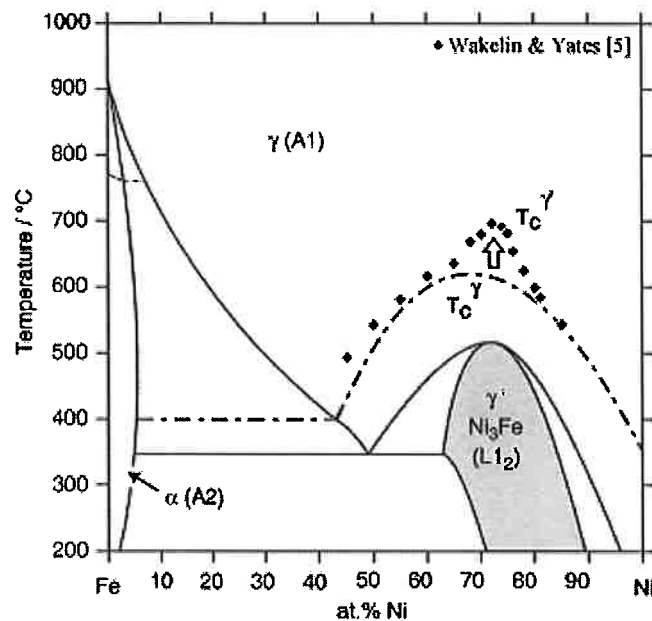


Figura 8 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni ²⁴

Os diagramas de fase das ligas do sistema Fe-Ni-Si ainda são objetos de estudo de diversos pesquisadores. Estudos determinaram os diagramas de fases do sistema Fe-Ni-Si em 4 isotermas diferentes: 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C ilustrados na figura 9:

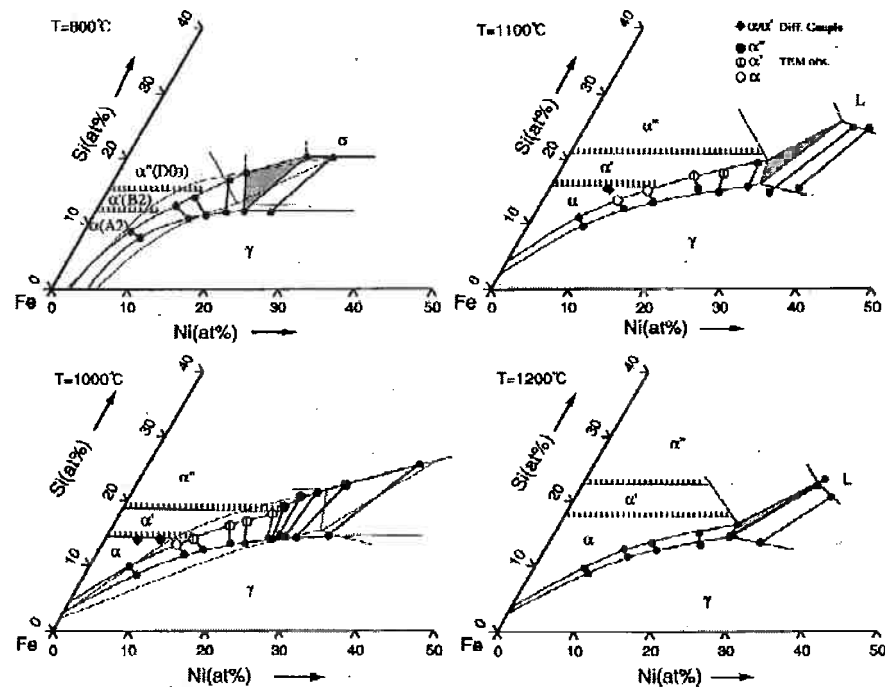


Figura 9 – Diagrama de fases do sistema Fe-Ni-Si ^{7,27}

Através destes diagramas observa-se que nas isotermas de 800°C a 1000°C existem dois conjuntos de linhas referentes ao campo bifásico $\alpha + \gamma$. As linhas mais finas foram obtidas por INDEN, et. al. ²⁷, e as demais foram obtidas por IKEDA et. al. ⁷ através de experiências de pares de difusão e recozimento em amostras bifásicas. Quando a liga estudada neste trabalho, Fe-12Ni-15Si, é analisada nos diagramas, observamos que existe uma significativa diferença entre a microestrutura proposta por cada autor. A 1000°C, por exemplo, temperatura próxima da utilizada no ensaio de oxidação a fração molar na fase A1 é aproximadamente 50% nas linhas de INDEN et. al. ²⁷ e praticamente nula no modelo proposto por IKEDA et. al. ⁷. Através de uma análise detalhada dos diagramas obtidos, nota-se que a adição de Ni na porção rica em Fe, estabiliza a fase γ ao mesmo tempo que diminui a largura desta região. ^{7,27}

Já em estudos realizados por HIMURU, Y. et al. ²³ investigaram o equilíbrio de fases estável e metaestável entre γ - FCC, γ' -L₁₂ Ni₃Si e δ -Ni₃₁Si₁₂ no sistema Fe-Ni-Si. Os diagramas de fase estável foram determinados por espectroscopia de raios - X e microanálise eletrônica. A figura 10 mostra o diagrama binário do sistema Fe-Ni-Si e a figura 11 mostra os resultados obtidos. ²³

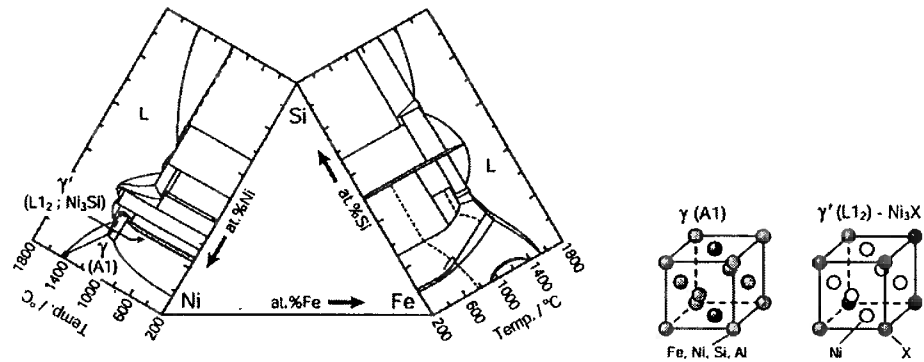


Figura 10 – Diagrama de fases binário do sistema Fe-Ni-Si²³

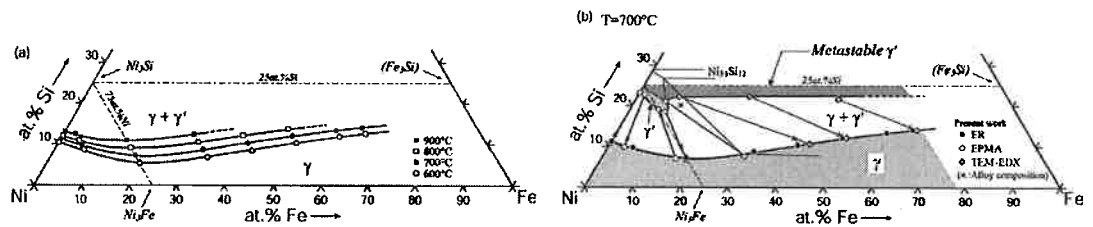


Figura 11 – (a) Limites $\gamma + \gamma' / \gamma$ obtidas por resistividade elétrica (ER) do sistema Ni-Fe-Si (b) comparação entre os resultados obtidos por ER (linha pontilhada) com os resultados obtidos por microanálise eletrônica (EPMA) a 700°C.²³

Como se pode verificar na figura 10, fica claro que a fase γ' precipita-se na matriz γ mesmo em espécies com alto teor de Fe (acima de 60%) caso da liga estudada neste trabalho. Também descobriu-se que a fase γ' Ni_3Si se estende em direção da fase Ni_3Fe como para a fase Si_3Fe formando composto intermetálico metaestável $(\text{Ni,Fe})_3\text{Si}$ com estrutura L_{12} .²³

Algumas investigações 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”. Esta característica é atribuída à presença do composto intermetálico $\text{Fe}_{11}\text{Ni}_5\text{Si}_4$ (σ), resultante da reação peritética $\alpha + \gamma = \sigma$, o que permite um importante controle das propriedades magnéticas do material no sistema ternário Fe-Ni-Si.¹⁹

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural baseada na interação de um fino feixe de elétrons com a amostra a ser analisada, como se pode verificar na figura 12. Esta interação gera sinais que são utilizados para caracterização da amostra. Os sinais que utilizaremos para caracterização das amostras são as imagens de elétrons retroespalhados, elétrons secundários e o raio-X característico.²⁶

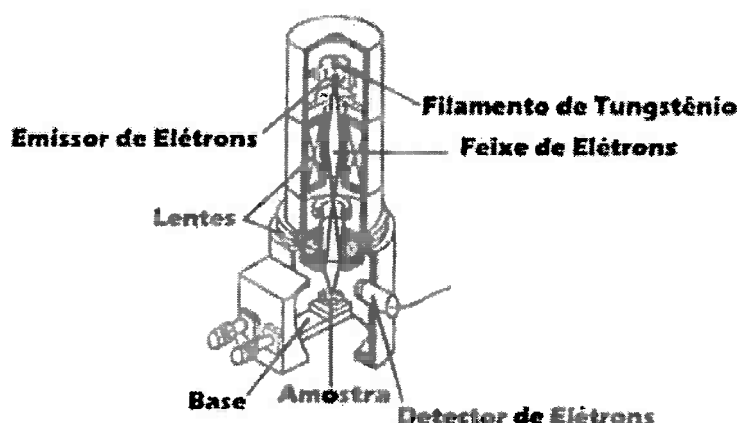


Figura 12 – Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura

As imagens por elétrons retroespalhados (BSE) são formadas pelo espalhamento elástico de elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente. Como possui estreita relação de dependência com o número atômico e a energia dos elétrons, permite a individualização de fases através de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z).²⁶

Já a imagem por elétrons secundários (SE) compreendem todos os elétrons de energia inferior a 50 eV, constituídos essencialmente elétrons de camadas de valência perdidos. Por possuírem baixa energia, partem da superfície da amostra. Assim é possível a obtenção de imagens com elevada profundidade de foco da superfície da amostra.²⁶

O raio-X característico consiste na interação do feixe incidente com as camadas de elétrons dos átomos presentes na amostra, arrancando um elétron se

seu orbital. Desta forma, é ocasionada uma vacância, deixando o átomo em seu estado excitado. Instantaneamente, o átomo retorna, com a ao seu estado normal com a emissão de energia característica da transição ocorrida entre os níveis de elétrons. As energias dos elétrons em cada nível são bem definidas, com valores característicos para cada átomo, possibilitando a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra. ²⁶

3. Materiais e Métodos

3. 1 Materiais

Para o presente trabalho foram utilizados dois lingotes, produzidos em forno a arco no Instituto Max-Planck para Pesquisa em Aços em Düsseldorf, Alemanha, e fundidas em lingoteira de cobre com diâmetro de 25mm e 500mm de comprimento. O cálculo de carga foi efetuado com precisão de 0,1 at% para os elementos de liga.

As composições das ligas metálicas a serem estudadas são Fe-25Al-5Ti amostra registrada como Sm3906 e Fe-12Ni-15Si, registrada como Sm 3909.

3. 2 Preparação de amostras pré-oxidação

3.2.1 – Operações de corte

As ligas em forma de lingotes foram cortadas utilizando um equipamento isocut equipado com disco que possui revestimento de diamante. O lingote foi cortado na direção transversal com aproximadamente 1,5mm de comprimento. Durante o processo de corte foi evidenciada a fragilidade devida à baixa tenacidade destas ligas, que se quebravam mesmo antes de terminar o corte.

Após o corte as amostras eram cortadas transversalmente formando quatro partes iguais.

3.2.2 – Polimento

Após o corte as amostras foram aplainadas em lixa 180. Após este processo as amostras são polidas utilizando lixas d'água (220, 320, 400 e 600mesh) fornecendo uma superfície padronizada para as amostras. No processo de lixamento fica evidente como o material é duro e ao mesmo tempo frágil, pois se quebra facilmente.

3.2.3 Ensaio de Oxidação

As amostras polidas são levadas ao ensaio de oxidação. Para o presente trabalho foram realizados tratamentos de oxidação em um forno pertencente ao Hall Tecnológico do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Os fornos ligados e somente após a temperatura se estabilizar as amostras são colocadas em seu interior. O ensaio consiste na oxidação ao ar da amostra a altas temperaturas, de forma isotérmica e em diferentes temperaturas. Para a escolha das temperaturas e do tempo de ensaio foram utilizadas as constantes de oxidação mostradas nas tabelas 3 e 4. Através destas constantes foi possível prever a espessura da camada de óxido, para obter melhor relação entre um tamanho de camada suficiente para a análise, e que não fosse muito espessa para evitar o deslocamento.

Como a liga Fe-12Ni-15Si possui maior tendência ao deslocamento o tempo de ensaio ficou limitado a 11 horas, pois de acordo com as curvas de ganho de massa em relação ao tempo desta amostra, o máximo de ganho de massa é atingido em aproximadamente 650min, com posterior queda de ganho de massa devido ao deslocamento.

Como a análise das curvas de ganho de massa em relação ao tempo da liga Fe-25Al-5Ti revelou que o ganho de massa cresce continuamente até 1200min e esta liga possui menor tendência de deslocamento, seu ensaio de oxidação teve duração de 20 horas.

Os parâmetros utilizados para o ensaio de oxidação são:

- Liga Fe-12Ni-15Si: Temperatura de 900°C – Tempo de ensaio de 11 horas

- Liga Fe-25Al-5Ti: Temperatura de 1000°C – Tempo de ensaio de 20 horas.

Após o processo de oxidação as amostras são resfriadas lentamente para evitar descamação da camada de óxido.

3.2.4 Embutimento

As amostras oxidadas são embutidas em resina epóxi a frio em dois diferentes arranjos: Análise seccional da camada de óxido, na qual um fragmento da amostra oxidada é apoiado, formando um ângulo de aproximadamente 45° com o plano. A angulação tem por objetivo aumentar a área de óxido observada.

No segundo caso são preparadas com a ajuda de uma presilha, onde foram prendidos dois fragmentos oxidados com uma face em contato formando 90° com o plano.

Após a cura da resina, as amostras são novamente polidas em lixas d'água (320, 440, 600 mesh) e em discos abrasivos com pasta de diamante de 3µm e 1µm. Também serão analisadas as superfícies de fragmentos das ligas oxidadas, estas sem a necessidade de embutimento.

3.3 - Análise Morfológica (MEV)

As análises morfológicas das amostras foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Philips modelo XL-30, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Amostras serão analisadas através de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Também serão realizadas análises EDS para determinação da composição das camadas.

4. Resultados e discussão

4.1 Análise de superfície

Inicialmente foram realizadas análises das superfícies das amostras oxidadas.

4.1.1 Fe-25Al-5Ti

Como se pode verificar na figura 13, a camada de óxido sofreu descamação. Isto ocorreu provavelmente durante o processo de resfriamento da amostra devida à diferença do coeficiente de dilatação do óxido e da matriz.

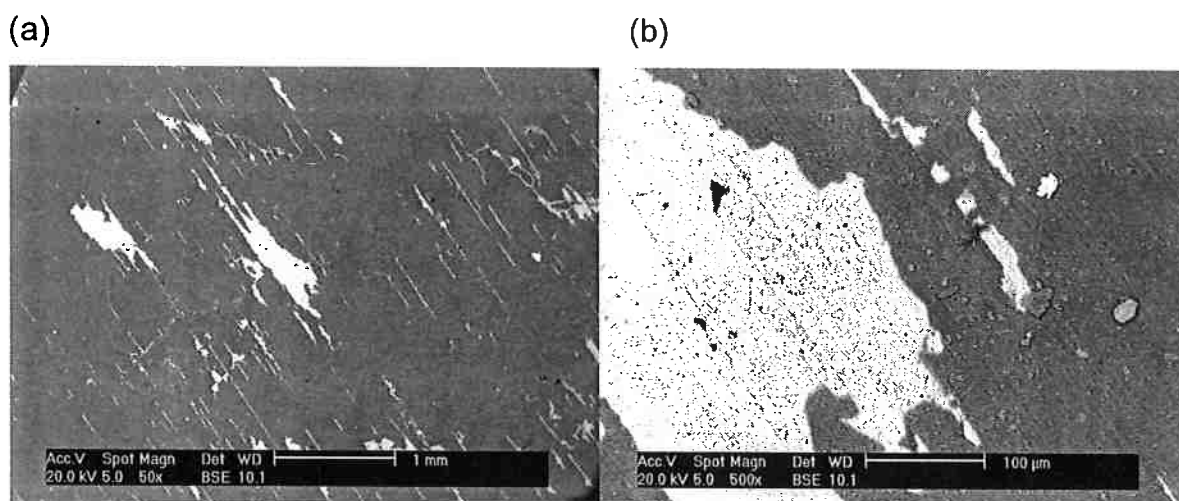


Figura 13 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação, mostrando a descamação da camada de óxido. (a) 50X de aumento (b) 500X de aumento

A camada de óxido, como indica a análise EDS, é formada predominantemente por óxido rico em Al e O, provavelmente Al_2O_3 .

(a)

(b)



Figura 14 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação com 5000X de aumento.

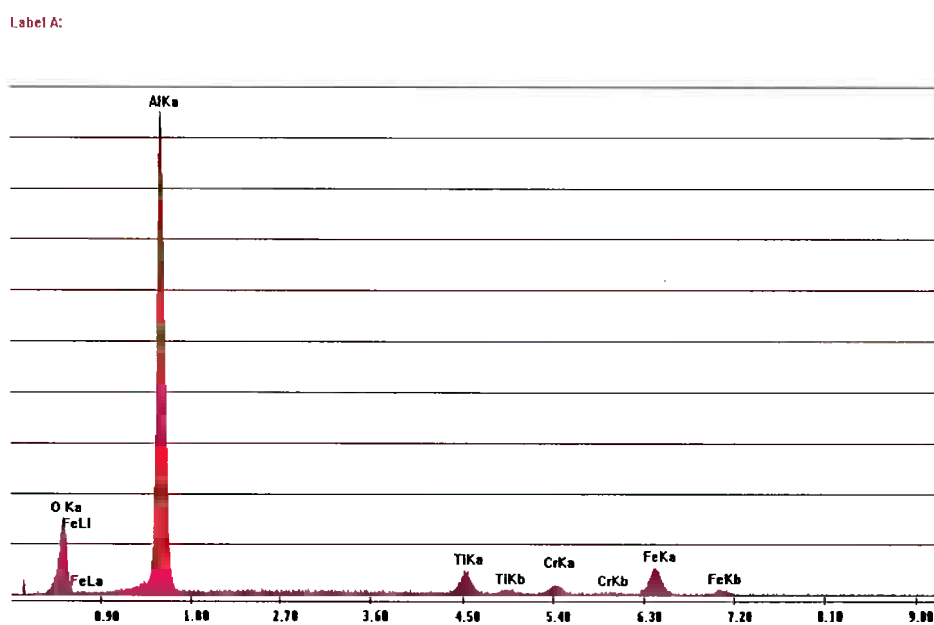


Figura 15 – Análise EDS da área ilustrada na figura 14 revela que a camada de óxido é rica em Al na liga Fe-25Al-5Ti

Tabela 4 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 15:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	23,51	37,37
Al	52,09	52,86
Ti	5,00	2,66
Cr	2,95	1,44
Fe	12,45	5,67

Na figura 16 é possível observar que a camada de óxido não é homogênea, possuindo inclusões que são ilustradas nas figuras 16 e 17.

(a)

(b)

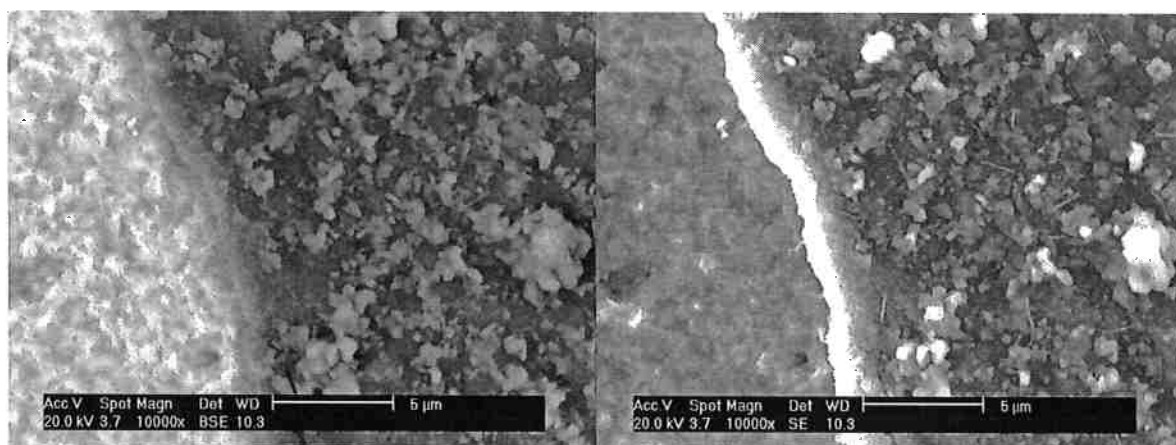


Figura 16 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação com 10000X de aumento, mostrando a interface entre o metal base (lado esquerdo) e a camada de óxido (lado direito).



Figura 17 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação com 5000X de aumento. No detalhe, inclusões (1) e (2) na camada de óxido.

Com a análise EDS fica evidente que a camada de óxido possui pequenas inclusões, algumas ricas em titânio, provavelmente TiO_2 , como pode ser verificado na figura 18.

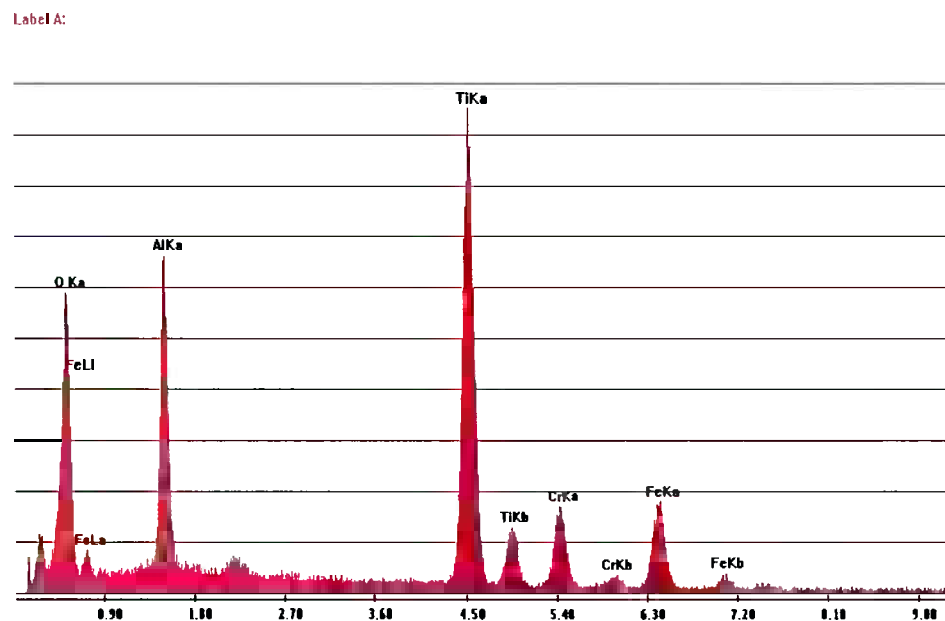


Figura 18 – Análise EDS da área (1) ilustrada na figura 17 mostrando inclusão rica em Ti na liga Fe-25Al-5Ti

Tabela 5 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 17:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	38,77	62,73
Al	12,81	12,29
Ti	29,55	15,97
Cr	7,40	3,68
Fe	11,47	5,32

Label A:

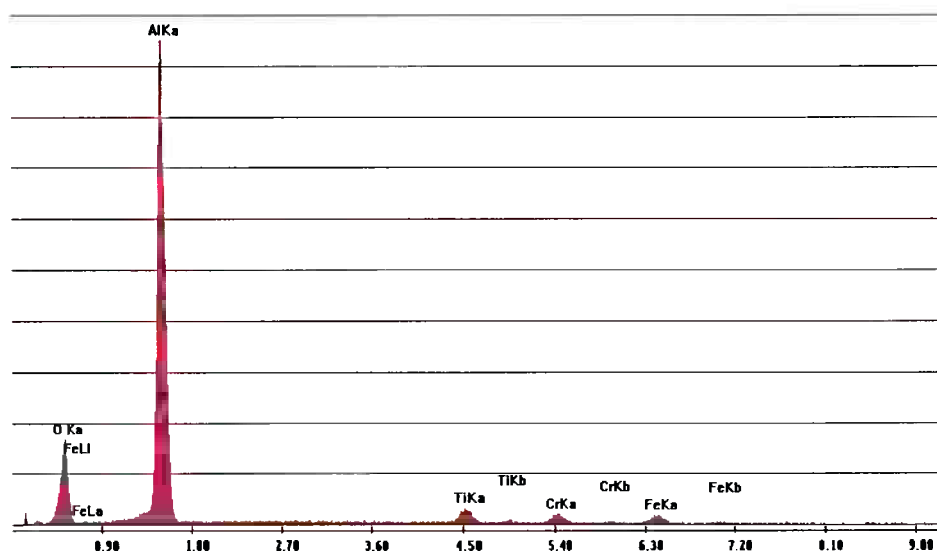


Figura 19 – Análise EDS da área (2) ilustrada na figura 17 mostrando inclusão rica em Al na liga Fe-25Al-5Ti

Tabela 6 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 19:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	28,80	42,52
Al	59,61	52,19
Ti	4,04	1,99
Cr	3,42	1,56
Fe	4,13	1,75

Através da análise da superfície da camada de óxido, não é possível definir um padrão de composição, que será investigado na análise seccional da camada de óxido.

4.1.2 Fe-12Ni-15Si

Assim como a liga Fe-25Al-5Ti a camada de óxido da liga Fe-12Ni-15Si também sofreu descamação, provavelmente durante o processo de resfriamento da amostra, devida à diferença do coeficiente de dilatação do óxido e da matriz. Porém nesta liga a descamação foi ainda maior, obrigando o preparo de novas amostras.

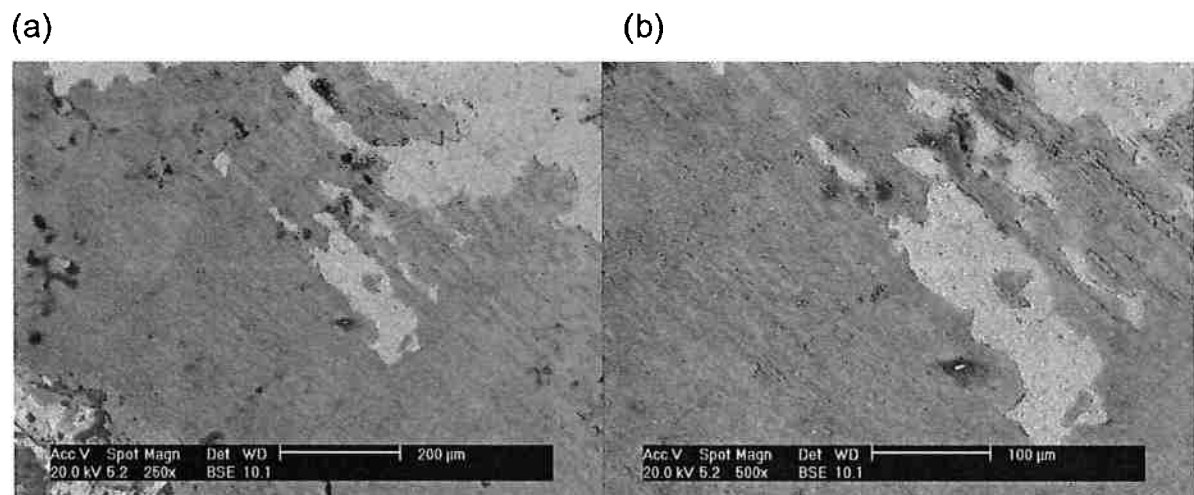


Figura 20 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (BSE) da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação, mostrando a descamação da camada de óxido. (a) 250X de aumento (b) 500X de aumento

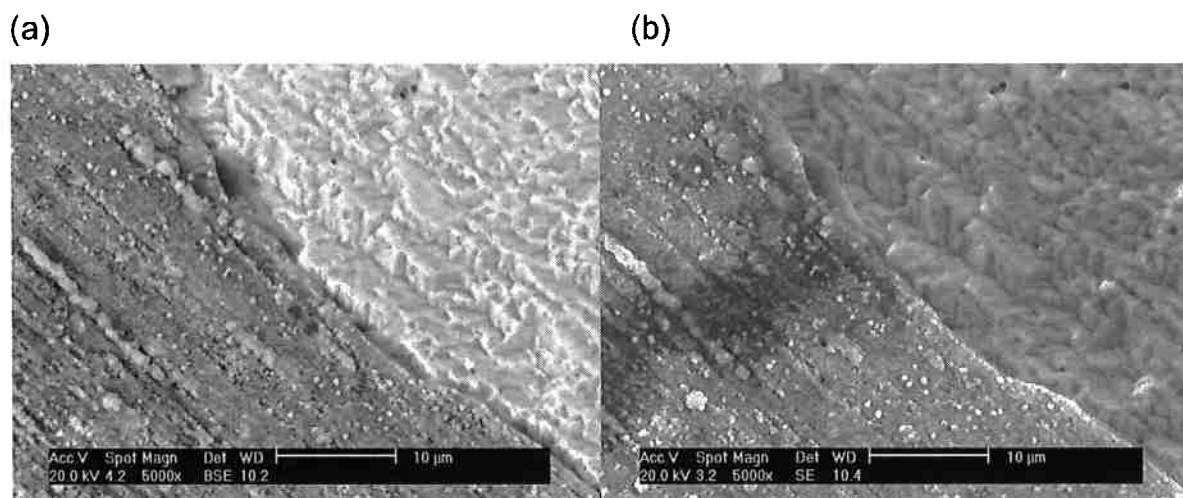


Figura 21 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação, mostrando a interface entre a camada de óxido e o metal base 5000X de aumento.

A análise EDS revela que a composição química da camada do óxido é constituída por silício, ferro e níquel, conforme pode ilustra a figura 23.

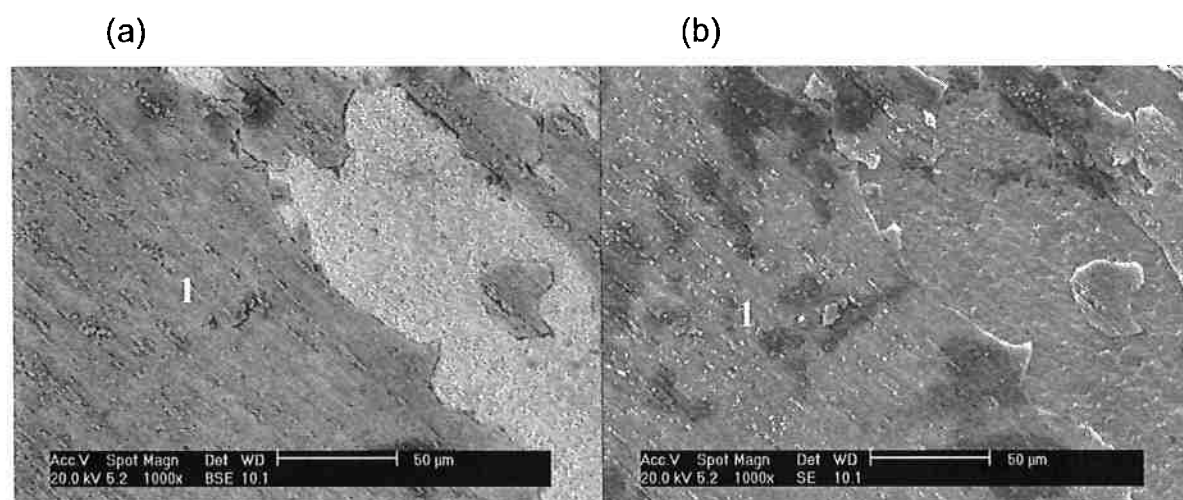


Figura 22 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação, mostrando a descamação da camada de óxido, 1000X de aumento.

Label A:

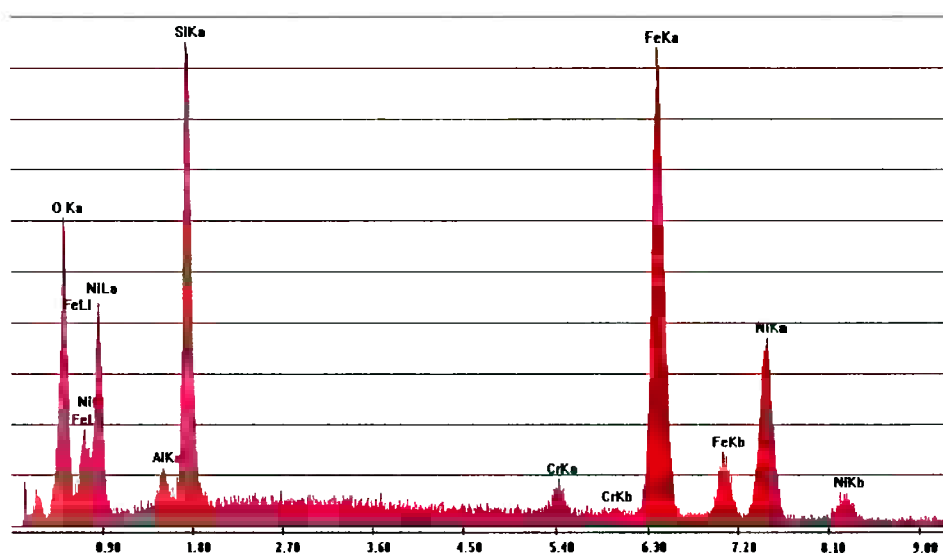


Figura 23 – Análise EDS da área (1) ilustrada na figura 22 mostrando composição da camada de óxido da liga Fe-12Ni-15Si.

Tabela 7 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 23:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	13,75	31,67
Al	1,69	2,31
Si	16,81	22,06
Cr	1,70	1,20
Fe	40,51	26,73
Ni	25,54	16,03

Com maior aumento, é possível observar como a camada de óxido da liga não é homogênea.

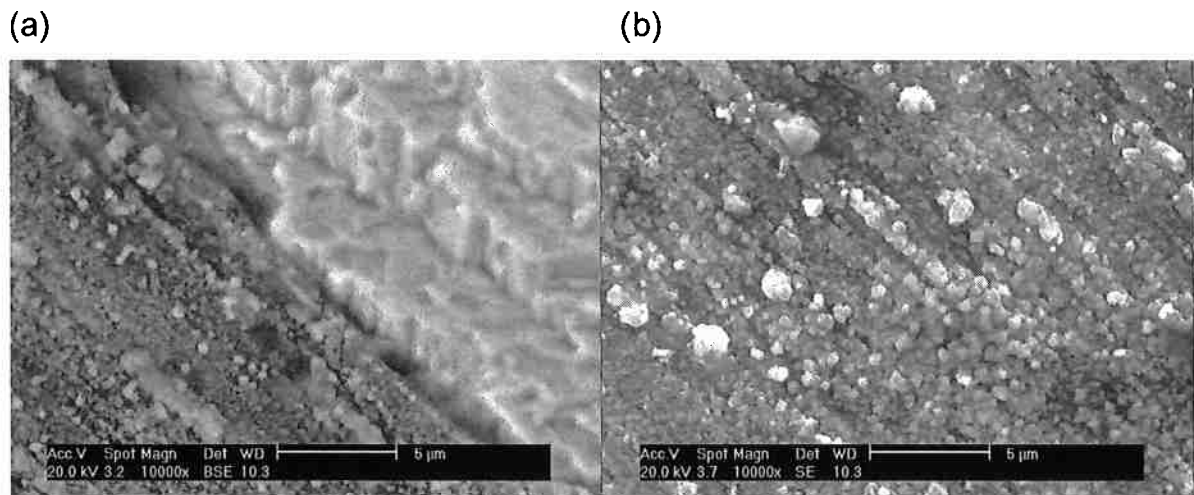


Figura 24 – Fotos tiradas no MEV através de elétrons retroespalhados (a) e elétrons secundários (b) da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação 10000X de aumento.

Como a atividade do silício em ligas ferrosas tende a ser baixa, é esperada uma maior concentração de níquel nas camadas mais externas. A análise EDS da superfície revela uma maior concentração de Si, que será posteriormente investigada na análise seccional da camada de óxido.

4.2 Análise seccional da camada de óxido

Foram realizadas análises seccionais das camadas de óxido das ligas intermetálicas.

4.2.1 Fe-25Al-5Ti

A análise seccional da camada de óxido da liga Fe-25Al-5Ti revela uma camada não homogênea assim como mostraram os resultados da análise de superfície.

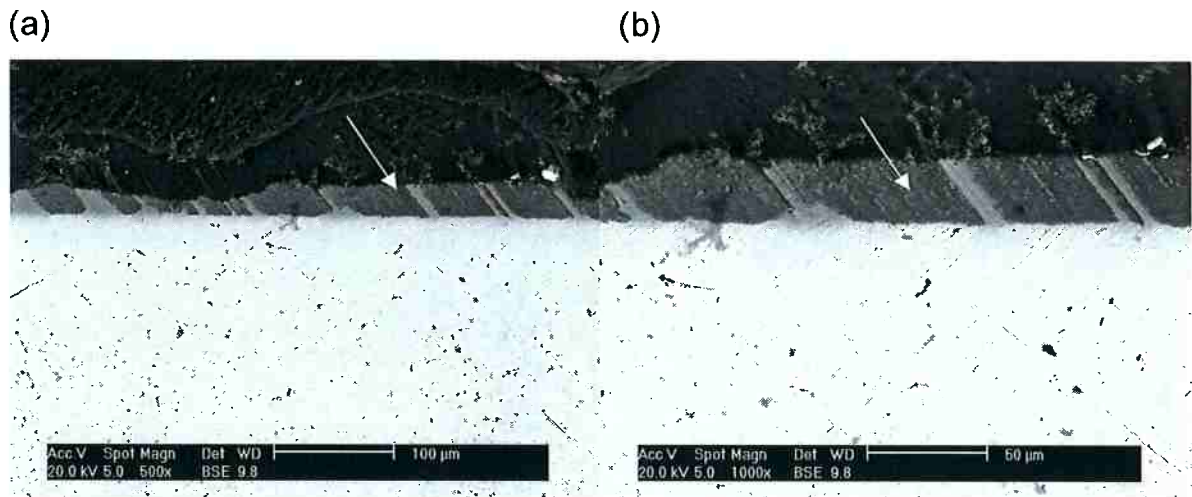


Figura 25 – Análise seccional da camada de óxido através de elétrons retroespalhados da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação com aumento de (a) 500X e (b) 1000X. No detalhe a camada de óxido.

Com maior aumento é possível distinguir que próximo do metal base a camada possui aparência uniforme, e a medida que se afasta do metal base são encontradas pequenas inclusões de cor mais clara, ilustrado na figura 26.

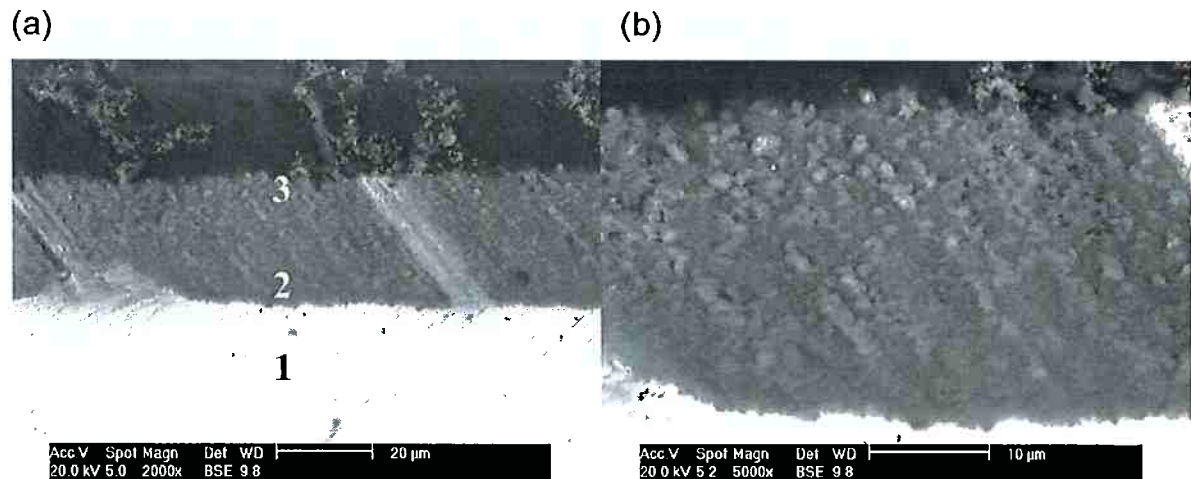


Figura 26 – Análise seccional da camada de óxido através de elétrons retroespalhados da liga Fe-25Al-5Ti após oxidação com aumento de (a) 500X e (b) 1000X. É possível observar diferença entre a camada de óxido próxima e a distante do metal base.

Foram realizadas análises EDS do metal base (1), da região da camada de óxido próxima ao metal base (2) e na região da camada de óxido mais afastada do metal-base (3), obtendo os resultados a seguir:

Label A:

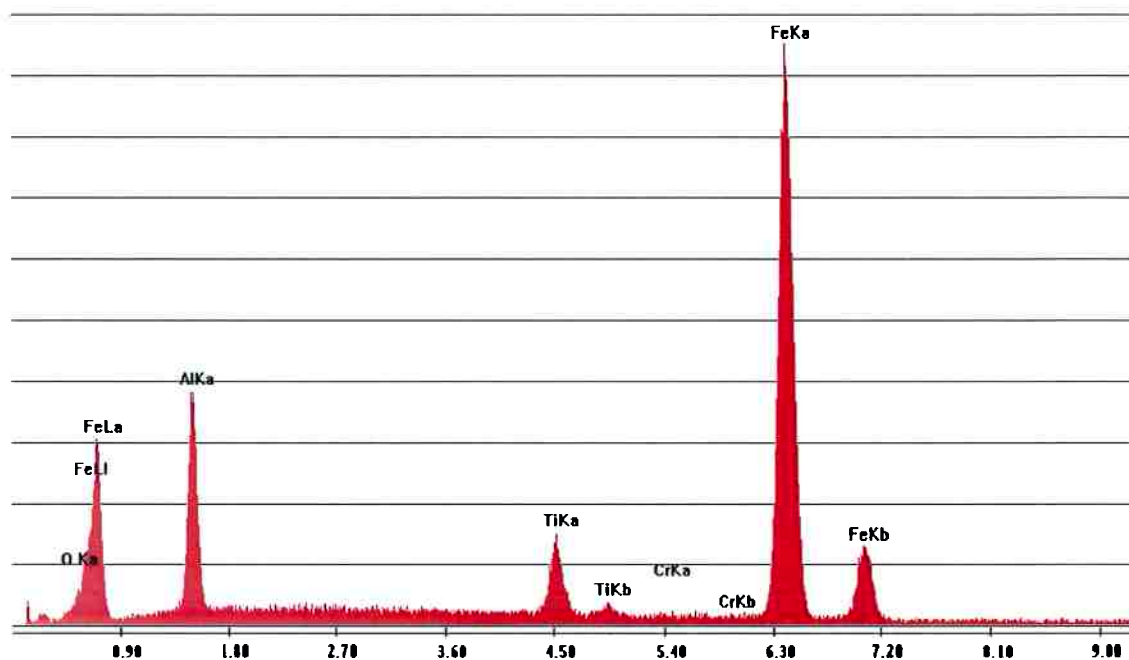


Figura 27 – Análise EDS da área (1) ilustrada na figura 26 mostrando composição do metal base da liga Fe-25Al-5Ti.

Tabela 8 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 27:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	2,03	5,86
Al	14,20	24,28
Ti	4,75	4,57
Cr	0,22	0,20
Fe	78,79	65,09

Label A:

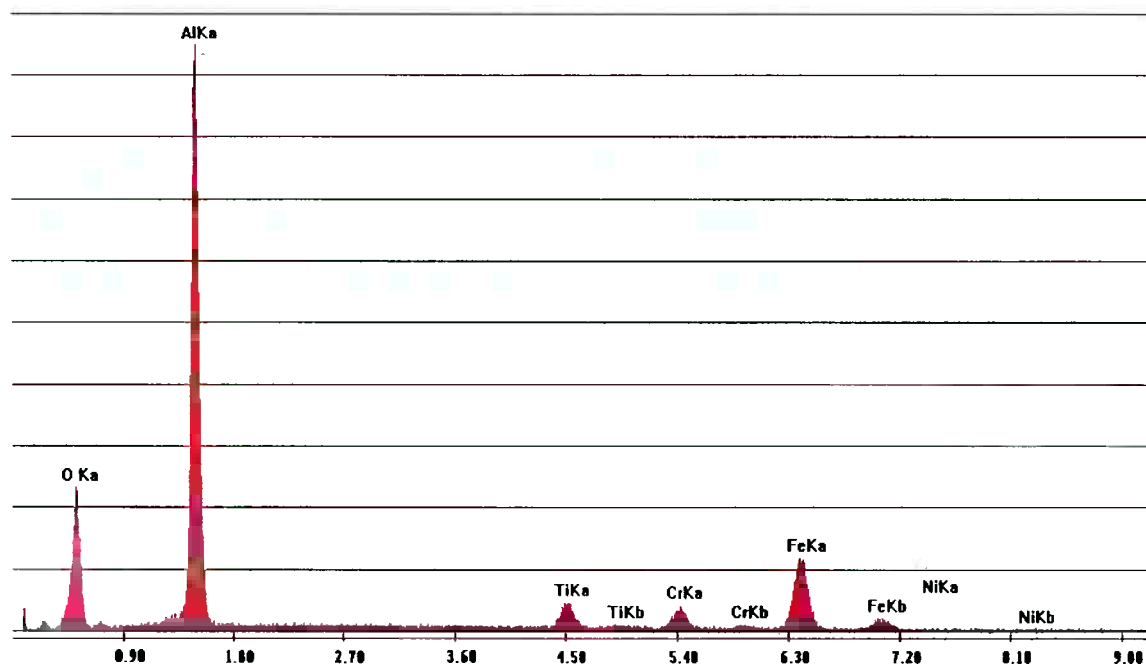


Figura 28 – Análise EDS da área (2) ilustrada na figura 26 mostrando composição da camada de óxido da liga Fe-25Al-5Ti.

Tabela 9 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 28:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	21,55	36,88
Al	46,05	46,74
Ti	4,25	2,43
Cr	4,24	2,23
Fe	23,91	11,72

Label A:

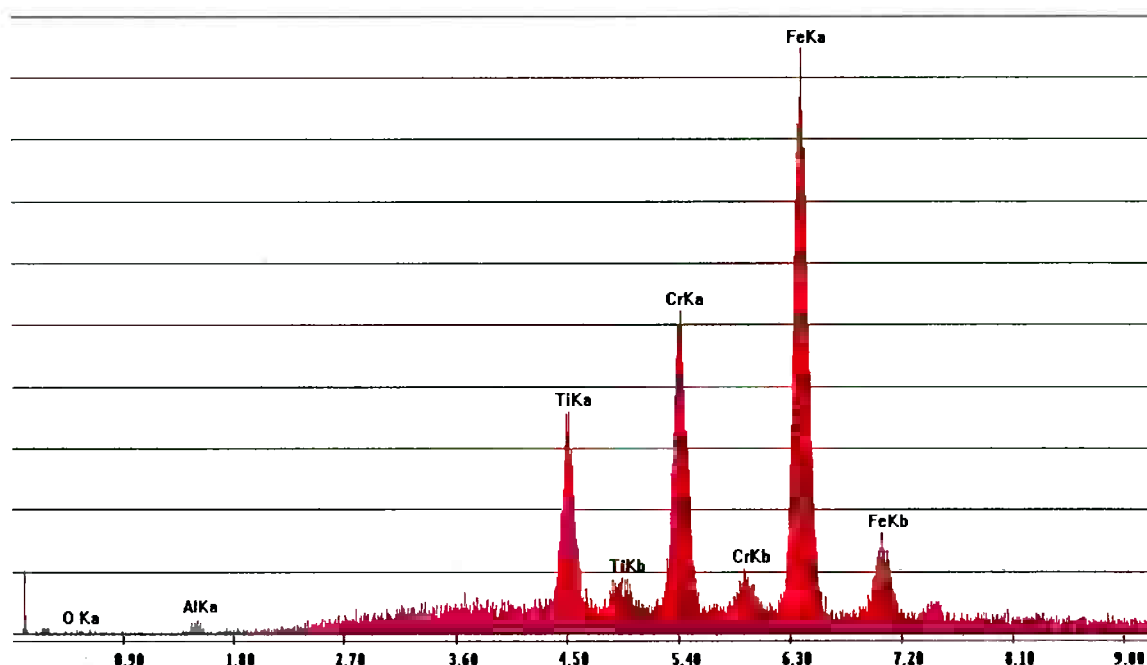


Figura 29 – Análise EDS da área (3) ilustrada na figura 26 mostrando composição da camada de óxido da liga Fe-25Al-5Ti.

Tabela 10 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 29:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	0,10	0,35
Al	0,57	1,13
Ti	10,07	11,27
Cr	22,14	22,82
Fe	67,13	64,44

A análise EDS indica que a composição da camada de óxido próxima ao metal base (1) é rica em alumínio e rica em titânio quanto mais afastado do metal base. A presença de cromo na análise foi observada em diversos pontos da amostra afastados do metal base. A análise indica que o elemento cromo possui cerca de 22 at% na extremidade da camada oxidada. Esta porcentagem de cromo encontrada, não pertence à amostra estudada, sendo identificado devido a interferência

ocasionada pelo suporte de aço inoxidável, utilizado para sustentar a amostra durante o processo de embutimento.

4.2.2 Fe-12Ni-15Si

A análise seccional da camada de óxido da liga Fe-12Ni-15Si revela que a espessura da camada de óxido é menor que a formada na liga Fe-25Al-5Ti, e possui aspecto homogêneo.

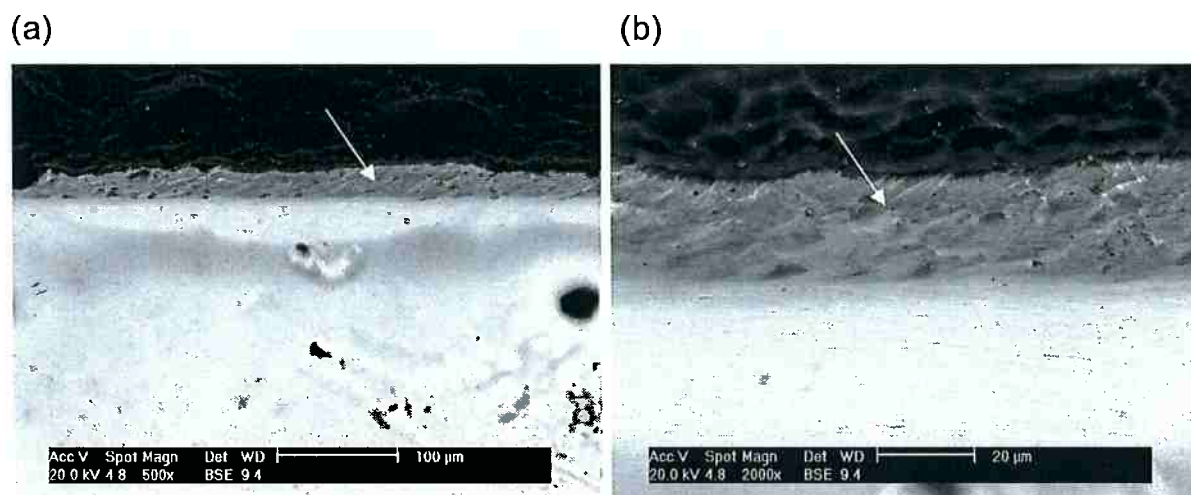


Figura 30 –Análise seccional da camada de óxido através de elétrons retroespalhados da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação com aumento de (a) 500X e (b) 2000X. No detalhe a camada de óxido.

Foram realizadas análises EDS em duas áreas da camada de óxido. Uma próxima do metal base (1) e outra na extremidade da camada de óxido (2).



Figura 31 –Análise seccional da camada de óxido através de elétrons retroespalhados da liga Fe-12Ni-15Si após oxidação com aumento de 5000X.

Label A:

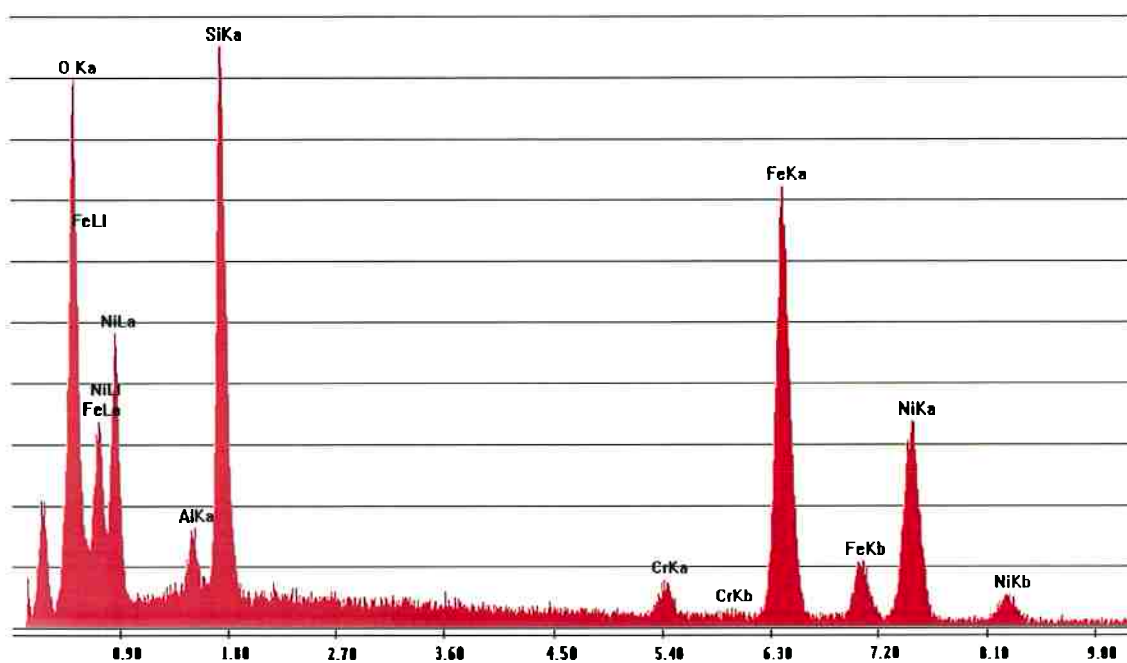


Figura 32 – Análise EDS da área (1) ilustrada na figura 31 mostrando composição rica em Si da camada de óxido da liga Fe-12Ni-15Si.

Tabela 11 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 32:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	21,53	43,78
Al	2,37	2,86
Si	16,80	19,46
Cr	1,65	1,03
Fe	33,00	19,22
Ni	24,65	13,66

Label A:

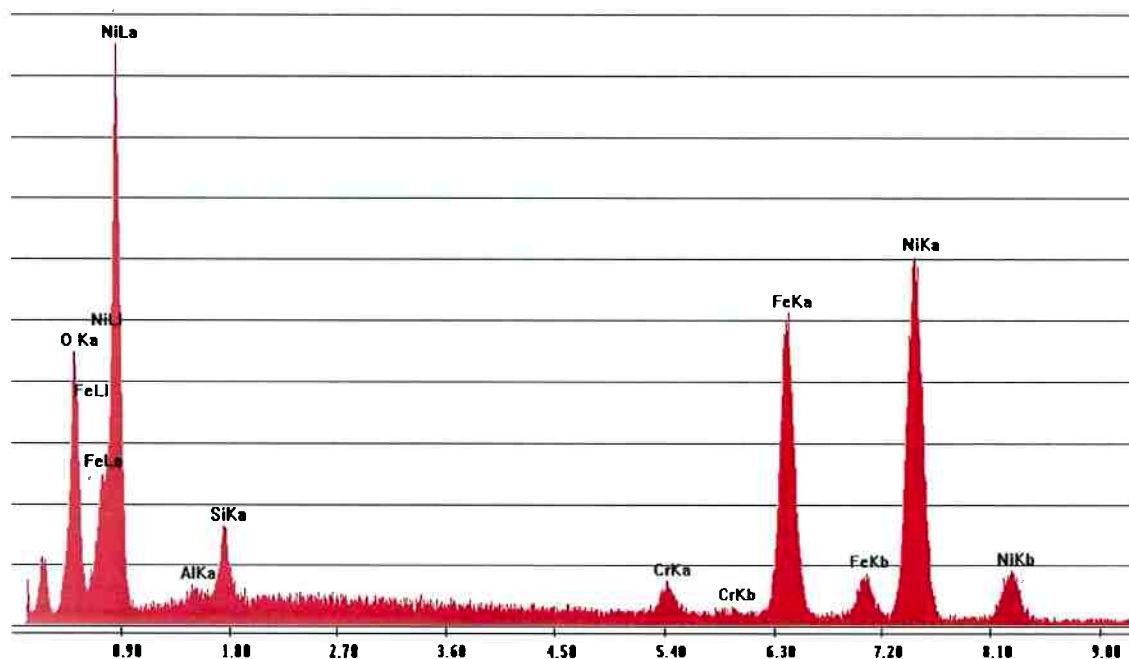


Figura 33 – Análise EDS da área (2) ilustrada na figura 31 mostrando composição rica em Ni da camada de óxido da liga Fe-12Ni-15Si.

Tabela 12 – Resultados da análise EDS ilustrado na figura 33:

Elemento	% em peso	% em átomos
O	13,04	33,95
Al	0,81	1,26
Si	3,28	4,86
Cr	1,92	1,54
Fe	26,77	19,96
Ni	54,18	38,43

Através das análises EDS podemos afirmar que o níquel difundiu preferencialmente para a camada mais externa, formando óxido duplo $\text{NiO.Fe}_2\text{O}_3$, NiO e talvez Fe_2O_3 devida a alta concentração de Fe. Já o silício obteve maiores concentrações nas camadas próximas ao metal base, e baixas concentrações na cama externa de óxido. Isto se deve a baixa atividade do silício em ligas ferrosas, o que favorece a difusão do Ni.

5. Conclusões

As ligas Fe-25Al-5Ti e Fe-12Ni-15Si apresentaram descamação (spallation) após o ensaio de oxidação. A descamação foi mais evidente na liga Fe-12Ni-15Si. Para evitar este efeito as ligas devem ser resfriadas lentamente após o ensaio.

Na liga Fe-25Al-5Ti a camada de óxido é formada preferencialmente por Al_2O_3 nas regiões próximas ao metal base. Na extremidade da camada são encontrados óxidos contendo Ti, provavelmente Al_2TiO_5 e $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$.

Na liga Fe-12Ni-15Si a parte interna da camada de óxido é formada por óxidos ricos em Si. Já a camada externa do óxido é formada preferencialmente por ricos em Ni, são eles: $\text{NiO.Fe}_2\text{O}_3$ e NiO .

6. Referências Bibliográficas

- 1 – OHTSU, N., NOMURA, A., OKU, M., SHISHIDO, T., WAGATSUMA, K. **X-ray photoelectron spectroscopic studies on oxidation behavior of nickel and iron aluminides under oxygen atmosphere at low pressures.** Applied Surface Science, vol. 254, 2008. p.5336-5341.
- 2 – SANTOS, F., SCHÖN, C. **Caracterização microestrutural de uma liga Fe-12Ni-15Si nos estados “brutos de fusão” e solubilizado.** Projeto de iniciação científica. São Paulo, 2001. Não publicado.
- 3 – BIRKIS, N., MEIER, G. H. **Introduction to high temperature Oxidation of Metals.** Londres, Edward Arnold, 1983.
- 4 – WOLYNEC, S., **Oxidação de Metais, Corrosão e Proteção Contra a Corrosão de Metais.** Publicação IPT N°1127, São Paulo, 1981. p.75-104.
- 5 – BIRKIS, N., MEIER, G. H., PETTIT, F. S. **High Temperature Corrosion.** Superalloys, Supercomposites and Superceramics, Material Science Series, 1989. p. 439-489.
- 6 – CASTRO-REBELLO M., WOLYNEC, S., **Oxidação a Alta Temperatura de Ligas Experimentais contendo Nióbio ou Tântalo como Elementos de Liga.** Tese de Doutorado apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia. São Paulo, 1999.
- 7 – IKEDA et. al. **Phase equilibria in the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Si system.** Journal of Alloys and compounds, vol. 268. 1998. p. 130-136.
- 8 – ABDOL, J. A. R., TENÓRIO, J. A. R., **Oxidação à altas temperaturas contendo vapor d’água.** Trabalho de Formatura para Graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- 9 – SIMS C. T., HAGEL, W. C., **The superalloys - Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power.** New York: John Wiley & Sons, 1972.

10 – BIRKIS, N., MEIER, G. H. **Introduction to high temperature Oxidation of Metals**. Londres, Edward Arnold, 1983.

11 – R. KAINUMA, M. PALM, G. INDEN. . **Caracterização microestrutural de uma liga Fe-12Ni-15Si nos estados “brutos de fusão” e solubilizado**. Projeto de iniciação científica. São Paulo, 2001. Não publicado.

12 – BERGER, M. H., SAYIR, A., **Directional solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5$ system**. Journal of the European Ceramic Society, vol.28, 2008 p. 2411–2419.

13 – SCHÖN, C. et. al. **Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the FeAlTi system**. Acta Materialia. Vol.46, No.6, p. 2083-2094.

14 – PALM, M., KREIN, R., **The influence of Cr and B additions on the mechanical properties of L_{21} -ordered Fe-Al-Ti based alloys at high temperatures**. Acta Materialia, vol. 56, 2008, p.2400-2405.

15 – CHANG S. Y., **The Isothermal and Cyclic Oxidation Behavior of a Titanium Aluminide Alloy at Elevated Temperature**. Journal of Materials Engineering and Performance. Vol.16, 2007 p. 508-514.

16 – PALM, M., SAUTHOFF, G. **Deformation behavior and oxidation resistance of single-phase and two-phase L_{21} -ordered Fe-Al-Ti alloys**. Intermetallics, vol 12, 2004 p. 1345-1359.

17 – SCHÖN, C. et. al. **Characterization of the texture evolution during thermomechanical processing of an Fe- 30at% Al-6at% Cr alloy**. Intermetallics, vol. 15, 2007 p. 305-314.

18 – PIESLAK, R. de M., SCHÖN, C. **Oxidação à altas temperaturas ao ar das ligas intermetálicas Fe-30Al-6Cr e Fe-30Al-10Ti**. Trabalho de Formatura para Graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

19 – 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.

- 20 – MORAES, L. A. B., SCHÖN, C. **Caracterização da microestrutura e das relações de orientação entre as fases (DO3) e γ (A1) em uma liga Fe-12Ni-15Si.** Trabalho de Formatura para Graduação na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- 21 – MARTINEZ, M. et. al. **Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides.** Intermetallics, vol. 14, 2006, p. 1214-1220.
- 22 – MORRIS, D. G., MUNOZ-MORRIS, M. A. **Development of creep-resistant iron aluminides.** Materials Science and Engineering. vol. 462, 2007, p. 45-52.
- 23 – HIMURU, Y. et al. **Phase equilibria and γ -L₁₂ phase stability in the Ni-rich portion of Ni-Fe-Si and Ni-Fe-Al system.** Intermetallics, vol13, 2005 p. 620-630.
- 24 – HIMURU, Y. et al. **Stability of ordered L₁₂ phase in Ni₃Fe-Ni₃X (X:Si and Al) pseudobinary alloys.** Intermetallics, vol12, 2004 p. 635-643.
- 25 – GUILMANY, J.M. et. al. **C High-temperature oxidation of Fe40Al coatings obtained by HVOF thermal spray.** Intermetallics, vol. 15, 2007, p.1384-1394.
- 26 – GOLDSTEIN, J.I., et. al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis - A textbook for Biologist, Materials Scientists and Geologists.** Plenum Press, New York, 1992
- 27 – INDEN, G., BRUNS, S. **γ/γ'' phase equilibrium versus Ni content of the equilibrating γ phase.** Apresentado na XIVCALPHAD , MIT, Boston 9–14 Junho, 1985.