

Oxidação de Ligas Níquel-Cromo-Ferro

Michelangelo Durazzo (1)

Lalgudi Venkataraman Ramanathan (2)

Dentro do programa de desenvolvimento de ligas Ni-Cr-Fe para uso interno no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) foram realizadas investigações preliminares sobre oxidação isotérmica de 3 dessas ligas, designadas Inconel-600, Inconel-S e Inconel-625, na faixa de temperatura de 600°C a 1000°C sob um fluxo de O_2 . Tais investigações revelaram para a oxidação das ligas, na maioria das condições, um comportamento parabólico após um comportamento inicial de linear a logaritmico. O Inconel-625 exibiu o maior grau de oxidação para todas as temperaturas e as 3 ligas exibiram grau elevado de oxidação a partir de 900°C. Todas as ligas, quando oxidadas a temperaturas inferiores a 800°C, apresentaram óxidos escuros, uniformes e livres de poros. Contudo, os óxidos formados acima de 900°C mostraram um certo grau de escamação. Medidas de E.D.A.X. sobre as amostras oxidadas revelaram a presença de uma região externa de NiO, uma região de óxido misto rico em Ni e uma região de Cr_2O_3 .

(1) Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista; Centro de Metalurgia Nuclear; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; São Paulo SP.

(2) Doutor em Engenharia Metalúrgica; Gerente da Área Combustíveis, Nucleares do Centro de Metalurgia Nuclear; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; São Paulo SP.

1. Introdução

Entre as várias ligas à base de Níquel as ligas Ni-Cr-Fe, ou ligas Inconel, são utilizadas em aplicações onde os principais requisitos são resistência à corrosão/oxidação, resistência mecânica e usinabilidade. No Centro de Metalurgia Nuclear do IPEN existe um programa para o desenvolvimento da tecnologia do Inconel com a finalidade de fabricação de pequenas quantidades dessas ligas para utilização interna do Instituto. Três tipos de ligas Ni-Cr-Fe, com composições correspondentes às ligas Inconel-600, Inconel-S e Inconel-625, foram selecionadas para estudo com base numa combinação de diferentes propriedades desejadas. Desde que a razão primária para o desenvolvimento dessas ligas no Centro de Metalurgia Nuclear era obter ligas resistentes a vários meios corrosivos, durante o estágio inicial de caracterização da liga foi dada maior ênfase ao comportamento da sua oxidação.

Vários trabalhos⁽¹⁾ tem estudado a oxidação de ligas Ni-Cr. Pfeiffer e Hauffe⁽²⁾ tem demonstrado que a composição do óxido formado nas ligas Ni-Cr depende da sua espessura. Ryabkina e Rogelberg⁽³⁾ encontraram duas velocidades de oxidação para bólicas distintas para a liga Ni-10%Cr oxidada acima de 1000°C e atribuíram à primeira e segunda regiões parabólicas a difusão de íons Ni^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente. Por outro lado, Privin et al.⁽⁴⁾ atribuíram à cinética de oxidação da liga Ni-20%Cr a difusão de Cr^{3+} na camada interna de Cr_2O_3 . Moulin et al.⁽⁵⁾ encontraram crescimento não-parabólico de NiO/Cr_2O_3 sobre Ni-20%Cr oxidado na faixa de 800-1200°C. No caso de ligas Ni-Cr contendo 5,5% de Si, Takei e Iii⁽⁶⁾ encontraram um certo grau de oxidação interna do Si perto da superfície, enquanto Saito et al.⁽⁷⁾ encontraram oxidação nos contornos de grão de ligas contendo cerca de 1%Si.

Neste trabalho são apresentados alguns dos resultados preliminares da oxidação de 3 ligas Ni-Cr-Fe e são dadas algumas

informações sobre o crescimento do óxido para trazer luz a algumas das observações contraditórias.

2. Procedimento Experimental

Preparação das Amostras

Tres tipos de ligas Ni-Cr-Fe foram preparadas por fusão dos elementos constituintes com as composições dadas na tabela I. As ligas foram fundidas em cadinhos de alumina num forno elétrico a vácuo. O controle de temperatura foi efetuado com um pirometro ótico e, após homogeneização, as ligas foram vazadas sob atmosfera de Argônio a aproximadamente 1400°C numa lingoteira de Cobre cilíndrica de diâmetro 19 mm. Subsequentemente, os lingotes foram recozidos sob vácuo a 1050°C por uma hora.

Utilizando-se um disco de diamante foram cortadas amostras com dimensões aproximadas de 5X2X3 mm. Posteriormente as amostras foram desengraxadas ultrasonicamente, lavadas repetidamente em água deionizada, enxaguadas em acetona e secas.

Medidas de Oxidação

A oxidação isotérmica das amostras foi realizada num Analisador Termogravimétrico Dupont 951 em conjunto com um Analisador Térmico Dupont 990. As amostras foram oxidadas por 400 minutos a 600-1000°C sob um fluxo de O_2 que foi mantido constante através de um medidor de vazão. Após um período de 10 minutos para equilibrar o sistema foram registradas isotérmicamente curvas contínuas de aumento de peso. Terminada a oxidação, a superfície das amostras foram examinadas visualmente, por microscópio ótico e por microscopia eletrônica de varredura. Para estudo da estrutura e composição das amostras oxida-

das foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) equipado com um sistema de E.D.A.X. (Energy Dispersive Analysis of X-Ray).

3. Resultados e Discussão

Medidas de Oxidação

As figuras 1, 2 e 3 mostram as curvas de oxidação para Inconel-600, Inconel-S e Inconel-625, respectivamente. Nas três figuras o aumento de peso durante a oxidação é devido à formação de NiO , Cr_2O_3 e uma mistura dos dois óxidos.

Para Inconel-600 (figura 1), em todas as temperaturas, após uma oxidação inicial de linear a logarítmica, as curvas de aumento de peso seguem uma conduta parabólica. Essa natureza parabólica das curvas indica um mecanismo de crescimento do óxido controlado por difusão⁽⁸⁾. Iões de Ni , Cr , Fe e O difundem através de vacâncias para formar os óxidos. Um ligeiro aumento na velocidade de oxidação em temperaturas até 900°C é seguido por um aumento mais significativo a partir dessa temperatura. A oxidação prolongada de Inconel-600 a 1000°C revelou duas zonas parabólicas distintas sendo que a velocidade durante a primeira é maior que durante a segunda.

No caso de Inconel-S (figura 2) o aumento de peso total por unidade de área para todas as temperaturas foi maior do que o encontrado para Inconel-600. Para esse caso um comportamento inicial de linear a logarítmico também deu lugar a um comportamento parabólico. A curva de oxidação a 900°C revelou um abrupto aumento na velocidade de oxidação. As altas velocidades de oxidação do Inconel-S são devidas, provavelmente, à influência da oxidação do Si .

O Inconel-625 (figura 3) exibiu um comportamento similar ao do Inconel-S e todas as velocidades de oxidação nas diferen

tes temperaturas foram maiores do que aquelas encontradas para o Inconel-S ou Inconel-600. Em todas as temperaturas foi observado um comportamento parabólico da oxidação. Será efetuado um estudo detalhado relacionado com a influência dos elementos de liga sobre a oxidação em termos de suas diferentes velocidades de difusão.

Investigações Visuais e Microscópicas

Exames visuais e por microscopia ótica dos óxidos formados sobre as 3 ligas revelaram que, para oxidação a 600°C, os óxidos eram finos e apresentavam cores de interferência. Os óxidos formados a 700°C eram uniformes, escuros e bem aderentes em todas as 3 ligas. No Inconel-600, oxidado acima de 800°C, o óxido revelou regiões escuras orientadas ao acaso onde o óxido não aderiu antecipando descamação. Ambos, Inconel-S e Inconel-625, oxidados acima de 800°C revelaram regiões esporádicas onde o óxido não aderiu deixando por baixo camadas de óxido, presumivelmente Cr_2O_3 .

Medidas MEV/EDAX

Foram realizados estudos através de microscopia eletrônica de varredura nas superfícies dos óxidos e análises com EDAX em vários pontos da secção transversal das amostras oxidadas.

Em vários pontos da secção transversal das amostras oxidadas (como mostra esquematicamente a figura 4) foram efetuadas análises semiquantitativas dos elementos. As variações nas quantidades de Ni, Cr e Fe encontradas foram similares para as 3 ligas e foram representativas de suas composições. A fotográfica figura 5 revela a composição da liga no ponto A da figura 4 (indicado pelas barras grossas), isto é, alto Ni, médio Cr e menor quantidade de Fe. As linhas finas terminadas em pon

to na figura 5 indicam a composição do óxido próximo à interface metal-óxido (ponto B). A figura 6 mostra uma comparação da composição no ponto B e no ponto C da figura 4 (B-linhas finas terminadas em ponto e C- barras grossas). A quantidade de Cr no ponto C diminuiu ligeiramente enquanto aumentou a quantidade de Ni. Na figura 7 é apresentada a análise no ponto B (linhas finas terminadas em ponto) e no ponto D (barras grossas) quase na interface do óxido com o embutimento. Nesse caso, a quantidade de Cr no ponto D diminui para valores muito baixos enquanto que a impureza Ca do embutimento e Ni aumentam. A figura 8 revela a composição num ponto dentro da liga (ponto A), representado por linhas finas terminadas em ponto, indicando alto Ni e médio Cr, comparando-a com a composição encontrada num ponto qualquer do óxido onde praticamente não existe Ni (ponto X representado pelas barras grossas). Essa situação da figura 8 mostra a provável presença de uma camada de Cr_2O_3 .

Resumindo os dados obtidos nas análises com o EDAX, podemos dizer que o óxido existe provavelmente como uma camada de Cr_2O_3 interna, uma região de mistura NiO e Cr_2O_3 (Spinel) e uma camada externa de NiO.

Com base nas análises termogravimétricas e dados MEV/EDAX podemos presumir que o processo de oxidação começa com formação de NiO seguida por um aumento na concentração de Cr na interface NiO/liga e, subsequentemente, oxidação do Cr a Cr_2O_3 .

De acordo com Takei e Nii⁽⁹⁾ existe uma relação epitaxial entre a estrutura da camada interna de Cr_2O_3 e a estrutura do NiO externo, com o Cr_2O_3 tendo uma estrutura do tipo da estrutura do NiO. Nesta investigação os resultados do EDAX e os perfis de Cr e Ni indicam a provável formação de zonas internas onde Cr_2O_3 existe juntamente com NiO e de zonas internas onde Cr_2O_3 existe praticamente sem presença de NiO.

Não foi observada nenhuma presença apreciável de Si no óxido formado sobre Inconel-S, de acordo com resultados prévios.

mente observados⁽⁶⁾. Nenhuma evidência de oxidação em contorno de grão foi observada no Inconel-S, como foi observado por Saito et al.⁽⁷⁾.

Contrariamente às observações de Moulin et al.⁽⁵⁾, nesta investigação a velocidade de oxidação para as 3 ligas, após um comportamento inicial de linear a logaritmica, segue um comportamento parabólico.

4. Conclusões

A oxidação isotérmica de Inconel-600, Inconel-S e Inconel 625 revelou comportamento parabólico em todas as temperaturas na faixa de 600°C a 900°C, após um comportamento inicial de linear a logaritmico.

O grau de oxidação para as 3 ligas aumenta com o aumento da temperatura, contudo um abrupto aumento foi observado a partir de 900°C.

O grau de oxidação total para Inconel-625 foi maior que para Inconel-S que, por sua vez, foi maior que para Inconel-600.

A oxidação das 3 ligas começa com a formação inicial de NiO que é seguida pela formação de Cr_2O_3 .

Medidas com EDAX revelaram a provável presença de uma camada interna de Cr_2O_3 em NiO (Spinel) e uma camada de Cr_2O_3 .

Quantidades apreciáveis de SiO_2 não foram observadas no óxido sobre Inconel-S. Contudo, alta concentração de Si foi observada próximo à interface óxido/metál, provavelmente contribuindo para o alto grau de oxidação.

Em todas as ligas os óxidos formados são escuros, uniformes e bem aderentes. Entretanto, os óxidos formados sobre amostras oxidadas a partir de 900 C revelaram regiões de descamação.

Bibliografia

1. HAUFFE, K.; Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965.
2. PFEIFFER, H.; HAUFFE, K.; "Über die Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit von Ni und Ti durch Legierungs Zusätze und durch Behandlung mit Metalloxyddampf, Z. Metalk., 43, 364, 1952.
3. RYABKINA, M.M. e ROGELBERG, I.L.; Mechanism of Oxidation of Ni alloys with 10% Cr, Zash. Metl., 13(1), 100, 1977.
4. PIVIN, J.C.; ROQUES-CARMES, C.; MOULIN, P.; HUNTZ, A.M. e LANCOMBE P.; A Comparative study of oxidation mechanisms in Oxygen at high temperatures (800-1300°C) of Ni80-Cr20 and Fe30-Ni45-Cr25 alloys. The effect of Yt additions; Mem. Sci. Metall., 75(11), 639, 1978.
5. MOULIN, P.; ARMANET, F.; BERANGER, G. e LANCOMBE, P.; The relationship between the structure of Ni-Cr 80/20 alloys and their high temperature oxidation characteristics; Mem. Sci. Metall.; 74(3), 143. 1977.
6. TAKEI, A. e NII, K.; The effect of Si content on the High temperature oxidation of Ni-20%Cr alloys; J. Japan Inst, Met., 40(1), 32, 1976.
7. SAITO, Y.; KIRIU, K.; KIMURA, T.; AMARO, T.; e YAJIMA, S.; Spalling of the surface oxide formed on Ni-20%Cr alloys with small additions of Ce and Si, J. Japan Inst. Met., 38(11), 1110, 1975.
8. WAGNER, C.; Theoretical Analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys; J. Electrochem. Soc. 99, 369, 1952.
9. TAKEI, A.; e NII, K.; The growth process of oxide layers in the initial stage of oxidation of Ni80-Cr20 alloy; J. Japan Inst. Met.; 17(4), 211, 1976.

TABELA I - Composição das ligas e Especificação nominal*

elemento	INCONEL 600		INCONEL S		INCONEL 625	
	Nominal	liga	Nominal	liga	Nominal	liga
Cr	14-17	16,0	14-17	15,0	20-23	21,5
Ni	rest.	rest.	rest.	rest.	rest.	rest.
Fe	6-10	9,0	11,0 max.	9 0	5,0 max.	3
Si	0,5 max.	-	5-6	5,5	0,5 max.	0,2
C	0,15 max.	-	0,1-0,4	0,1	0,1 max.	-
Cu	0,5 max.	-	1,25 max.	0,5	-	-
Mn	1,0 max.	-	1,5 max.	0,75	0,5 max.	0,2
Ti	-	-	-	-	0,4 max.	0,2
Al	-	-	-	-	0,4 max.	0,2
Pb	-	-	-	-	3,15 a 4.15 max.	3.5
Mo	-	-	-	-	8-10	0,5
Co	-	-	-	-	1,0 max.	0,5
S	0,015 max.	-	0,015 max.	-	0,015 max.	-

* Segundo Engineering Alloy Digest publicada em dezembro de 1960. (% em peso)



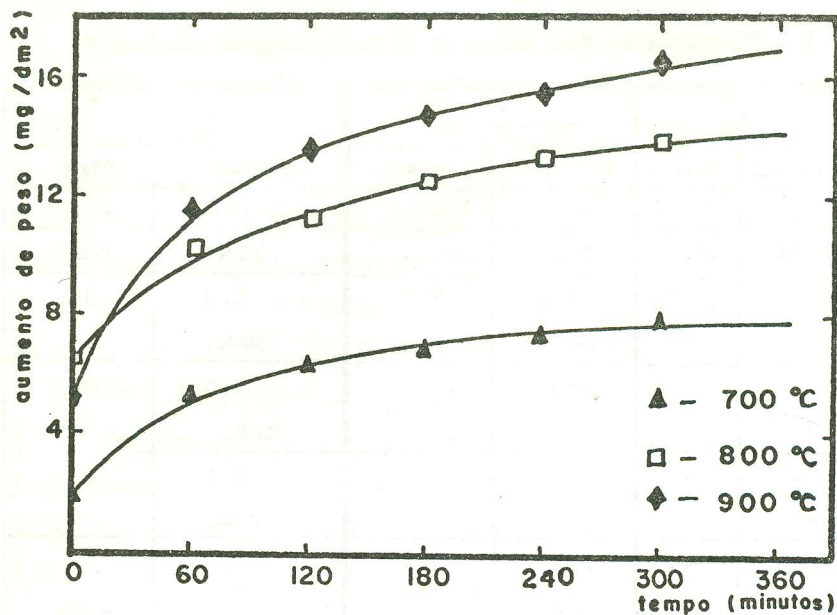


FIG. 1 - Curvas de oxidação isotérmica para Inconel-600.

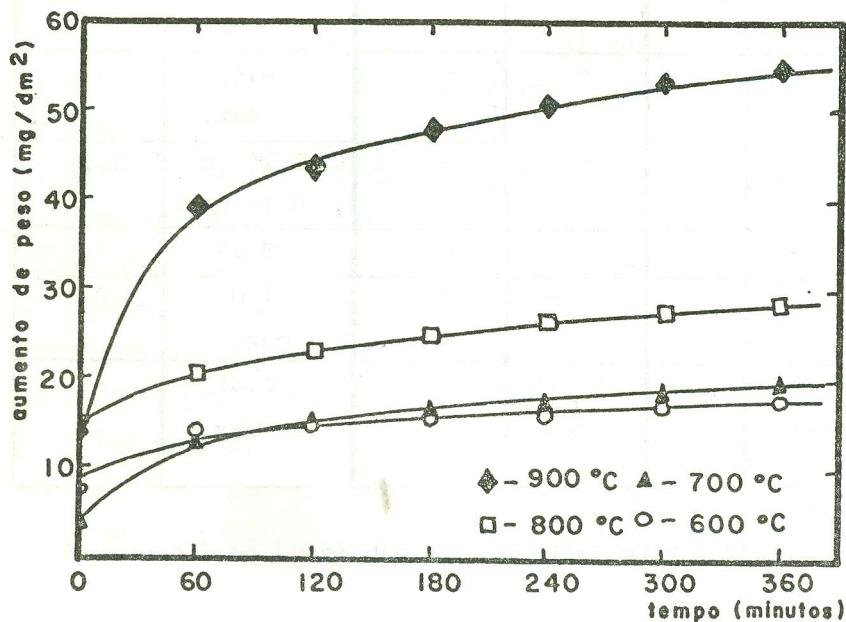


FIG. 2 - Curvas de oxidação isotérmica para Inconel-S.

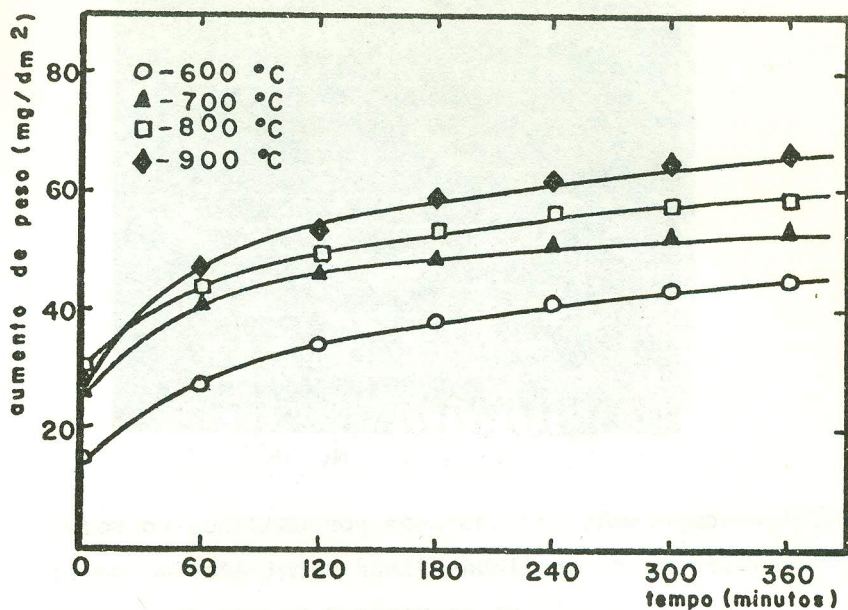


FIG. 3 - Curvas de oxidação isotérmica para Inconel-625.

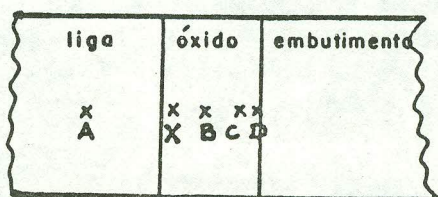


FIG. 4 - Representação esquemática das interfaces liga/óxido/embutimento e dos pontos analisados através de EDAX.

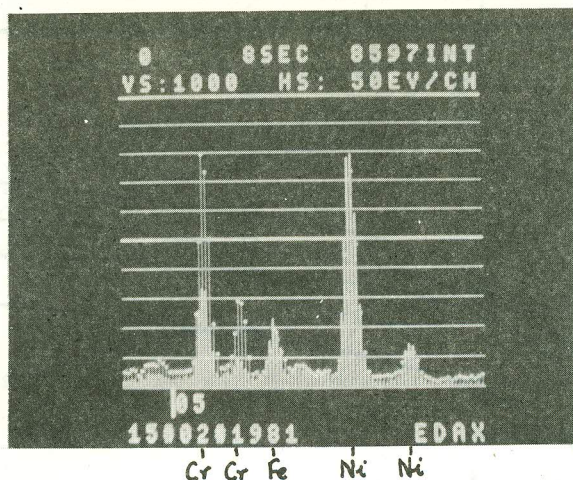


FIG. 5 - Comparação das análises por EDAX nos pontos A e B da figura 4. As linhas finas terminadas em ponto correspondem à análise no ponto B e as barras grossas correspondem à análise no ponto A.

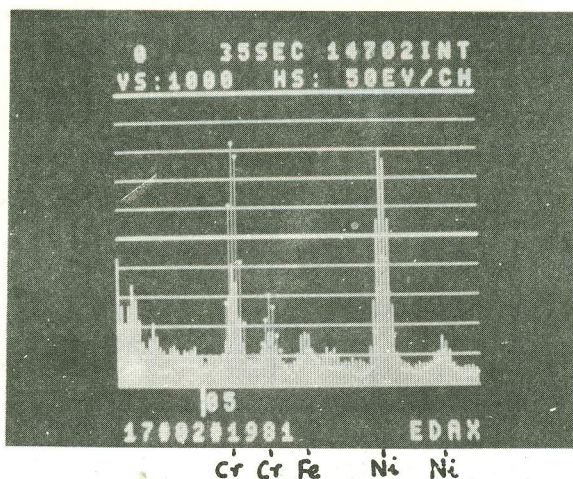


FIG. 6 - Comparação das análises por EDAX nos pontos B e C da figura 4. As linhas finas terminadas em ponto correspondem à análise no ponto B e as barras grossas correspondem à análise no ponto C.

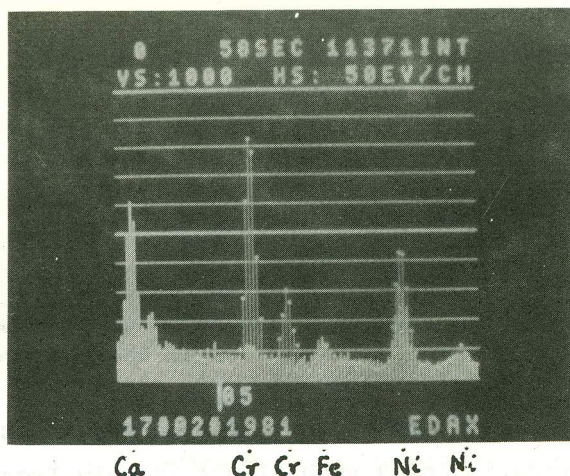


FIG. 7 - Comparação das análises por EDAX nos pontos B e D da figura 4. As linhas terminadas em ponto correspondem à análise no ponto B e as barras grossas correspondem à análise no ponto D.

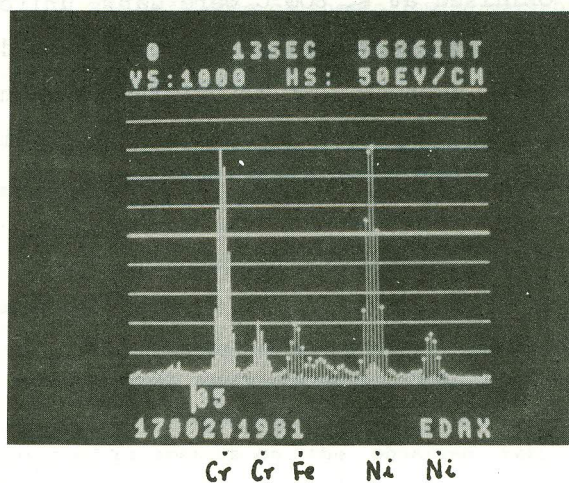


FIG. 8 - Comparação das análises por EDAX nos pontos A e X da figura 4. As linhas finas terminadas em ponto correspondem à análise no ponto A e as barras grossas correspondem à análise no ponto X.

ABSTRACT

A programme to develop Ni-Cr-Fe alloys for internal use at I.P.E.N. has been undertaken. Preliminary investigations on isothermal oxidation of 3 such alloys, namely Inconel-600, Inconel-S and Inconel-625 at 600-1000°C, in flowing O_2 , revealed overall parabolic behavior after an initial linear to logarithmic behavior under most conditions. Inconel-625 exhibited a higher degree of oxidation at all temperatures. All the alloys exhibited increased oxidation rates at $\geq 900^\circ C$. The oxides on the 3 alloys oxidised at $\leq 800^\circ C$ were dark, uniform and pore-free. However, oxides formed at $\geq 900^\circ C$ showed a degree of spalling. E.D.A.X. measurements on oxidised specimen revealed the presence of an outer zone of NiO, a Ni rich mixed oxide zone and a zone of Cr_2O_3 .