



BR9939129



CNEN/SP

ipen

Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

INIS-BR--3742

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TERRAS RARAS SOBRE A
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS
FORMADORAS DE CROMIA**

MARINA FUSER PILLIS

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de Reatores Nucleares de
Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:

Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo

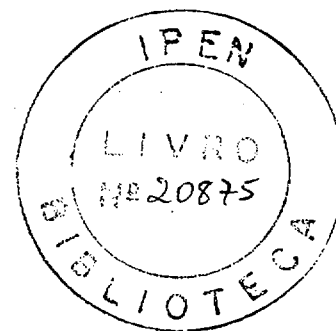
1995

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TERRAS RARAS SOBRE A
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS
FORMADORAS DE CROMIA**

MARINA FUSER PILLIS



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.**

Orientador:

Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo

1995

Aos meus pais

Alfredo e Liede

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan pela orientação.

À Coordenadoria para Projetos Especiais pelas facilidades oferecidas para a realização da parte experimental.

À Cia. Industrial Fluminense, em especial ao Eng. Adriano S. Fontes e à P/M ind. e com. LTDA, em especial ao Eng. Cássio Ricardo Simões Lira, por parte da matéria-prima, gentilmente cedida.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, em especial ao Eng. Flávio Beneducci, pela fusão das ligas.

Ao Instituto de Estudos Avançados do CTA, em especial ao Eng. Sérgio Marcos Bussinger pela oportunidade oferecida para a sinterização das ligas.

Ao Eng. Edval Gonçalves de Araújo pela amizade e colaboração em microscopia eletrônica.

A Selma Luiza Silva pela execução das análises de difração de raios-X.

A Celso Vieira de Moraes pelo auxílio na preparação de amostras para microscopia eletrônica.

A Olandir Vercino Correa e Vladimir Araújo de Sousa pela amizade e constante auxílio na preparação das experiências.

A Marco Ghungh Yamaue, Pedro Carlos Rodrigues Nunes e Stela Maria de Carvalho Fernandes pela colaboração e amizade em todos os momentos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de estudos oferecida durante parte do mestrado.

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TERRAS RARAS SOBRE A RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE LIGAS FORMADORAS DE CROMIA

Marina Fuser Pillis

RESUMO

A adição de terras raras tanto na forma de elementos de liga quanto na forma de recobrimentos superficiais reduz a velocidade de oxidação de ligas formadoras de cromia. As terras raras poderiam atuar como sítios para a nucleação dos óxidos superficiais ou ainda serem incorporadas ou se difundirem para os contornos de grão do óxido. Se este último mecanismo ocorrer haverá, provavelmente, uma alteração na concentração de defeitos na região próxima aos contornos de grão. Os elementos de terras raras poderiam, dessa forma, dificultar o movimento de íons de cromo que se difundem para a interface óxido/gás.

Com o objetivo de entender melhor os mecanismos de atuação das terras raras, foi estudada a influência dessas adições sobre as ligas AISI 316, AISI 316L e Ni-20Cr. Foram confeccionadas via fusão as ligas AISI 316+Ce, AISI 316+Y, Ni-20Cr e Ni-20Cr-2Al-1Ce e via metalurgia do pó as ligas AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃. As ligas AISI 316, AISI 316L e Ni-20Cr foram recobertas com óxidos de terras raras obtidos a partir da conversão de seus respectivos nitratos em altas temperaturas. Os ensaios isotérmicos foram conduzidos na faixa de 900-1100°C e os cíclicos consistiram de 6 ciclos de 2h cada a 900°C, com resfriamento até a temperatura ambiente entre os ciclos. Todos os ensaios foram efetuados ao ar. O comportamento de oxidação foi avaliado por meio do ganho de peso por unidade de área. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura para observações morfológicas dos óxidos formados e técnicas de análises via energia dispersiva e via difração de raios-X para identificação dos constituintes.

Observou-se que, de fato, a adição de terras raras, de maneira geral, aumenta a resistência à oxidação das ligas, diminui sua velocidade de oxidação e aumenta a aderência da camada oxidada. Verificou-se que os elementos de terras raras adicionados ao AISI 316, via fusão, proporcionaram a formação de uma camada rica em cromo, junto à interface metal/óxido, num curto período de tempo, a qual atuaria de forma a reduzir a velocidade de oxidação. Verificou-se também que a adição de CeO₂ ao AISI 316L, via metalurgia do pó, tornou-se mais efetiva a partir de 10h a 1100°C. É possível que esta adição seja responsável pela inibição (parcial ou não) da formação de CrO₃, volátil. As observações feitas a partir da oxidação isotérmica a 900°C da liga Ni-20Cr recoberta com óxidos de terras raras, parecem indicar que, em função das adições superficiais, o transporte aniônico tenha se tornado predominante.

INFLUENCE OF RARE EARTH ADDITIONS ON THE OXIDATION RESISTANCE OF CHROMIA FORMING ALLOYS

Marina Fuser Pillis

ABSTRACT

The addition of rare earths to alloys, either in elemental form or as surface coatings reduces the oxidation rate of chromia forming alloys. The rare earths either act as nucleation sites for surface oxides or get incorporated into the surface oxide and diffuse to oxide grain boundaries. If the latter occurs, a change in the defect structure close to the grain boundaries probably takes place. In this manner, the rare earths inhibit the movement of chromium ions to the oxide/gas interface.

The influence of rare earth additions to AISI 316, AISI 316L and Ni-20Cr on their oxidation behavior has been studied. AISI 316+Ce, AISI 316+Y, Ni-20Cr and Ni-20Cr-2Al-1Ce were prepared by melting and AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ and AISI 316L+Y₂O₃ by powder compaction. The effect of superficial deposits of rare earth oxides was also studied. The alloys were coated with rare earth oxides by high temperature conversion of the respective rare earth nitrates. Isothermal oxidation tests were carried out at 900-1100°C and the cyclic oxidation tests consisted of 6 cycles of 2 hours each at 900°C, followed by cooling to room temperature. All the tests were carried out in air. Oxidation behavior was evaluated gravimetrically. Scanning electron microscopy was used to study surface morphology. Energy dispersive analysis and X-ray diffraction techniques were used to identify oxide constituents.

Overall, it has been observed that with the addition of rare earths, oxidation resistance increases by decreasing oxidation rate and increasing oxide adhesion. Addition of rare earths to AISI 316 prepared by melting resulted in rapid formation of a chromium rich oxide layer near the metal/oxide interface which reduced overall oxidation rate. The addition of CeO₂ to AISI 316L was found to improve oxidation behavior after 10h at 1100°C and also inhibit the formation of volatile CrO₃. The isothermal oxidation behavior of rare earth oxide covered Ni-20Cr at 900°C seems to indicate improved oxidation resistance, resulting possibly from anionic transport in the oxide having become predominant.

SUMÁRIO

	página
Dedicatória	
Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
1. Introdução	1
2. O Processo de Oxidação	2
2.1 Oxidação de Metais e Ligas	2
2.1.1 Imperfeições Reticulares e Processos de Difusão	6
2.1.2 Cinética da Oxidação	7
2.1.3 Oxidação de Aços Inoxidáveis	9
2.1.4 Oxidação de Ligas Ni-Cr	12
2.2 Fatores Adicionais na Oxidação das Ligas	14
2.2.1 Desenvolvimento e Alívio de Tensões nos Filmes de Óxido	14
2.2.2 Geração de Tensões	14
2.2.2.1 Tensões de Crescimento	14
2.2.2.2 Tensões Térmicas	18
3. O Efeito das Terras Raras e de Outros Elementos sobre a Oxidação de Ligas Formadoras de Cromia	20
3.1 As Terras Raras	20
3.2 Efeito das Terras Raras sobre a Oxidação de Ligas Formadoras de Cr ₂ O ₃ .	21
3.3 Efeito de Outros Elementos sobre a Oxidação de Ligas Formadoras de Cr ₂ O ₃ .	26
4. Objetivos	28
5. Materiais e Métodos	29
5.1 Preparação de Ligas e Amostras	29
5.1.1 Terras raras adicionadas durante a fusão	29
5.1.2 Terras raras adicionadas via metalurgia do pó	30
5.1.3 Terras raras adicionadas na forma de recobrimentos	32
5.2 Ensaios de Oxidação	33
5.3 Métodos de Avaliação	33
5.3.1 Preparação de amostras para microscopia e análises via EDS	34
5.3.1.1 Amostras não oxidadas	34
5.3.1.2 Amostras oxidadas	34
6. Resultados e Discussão	36
6.1 Caracterização dos Materiais	36
6.1.1 Caracterização das ligas obtidas via fusão	36
6.1.2 Caracterização das ligas obtidas via metalurgia do pó	39
6.1.3 Caracterização das soluções utilizadas como recobrimento	44

	página
6.2 Ensaio isotérmico	45
6.2.1 Oxidação das Ligas AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y	45
6.2.2 Oxidação das Ligas NiCr e NiCrAlCe	52
6.2.3 Oxidação das Ligas AISI 316L, AISI 316L+CeO ₂ e AISI 316L+Y ₂ O ₃	57
6.2.4 Oxidação de Ligas com Recobrimentos	63
6.2.4.1 AISI 316L com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	63
6.2.4.2 AISI 316 com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	63
6.2.4.3 NiCr com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	69
6.3 Ensaio Cíclico	71
6.3.1 AISI 316L com e sem a adição de terras raras	71
6.3.2 AISI 316L com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	71
6.3.3 AISI 316 com e sem adições	73
6.3.4 AISI 316 com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	74
6.3.5 NiCr com e sem adições	75
6.3.6 NiCr com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras.	76
7. Discussões Gerais	78
8. Conclusões	81
9. Sugestões para trabalhos futuros	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO

As ligas para utilização em altas temperaturas devem ter propriedades mecânicas adequadas e devem resistir à degradação química, devido à reação da liga com o ambiente a que está exposta [1, 2]. As ligas normalmente utilizadas são à base de Fe, Ni ou Co, porque estes metais têm pontos de fusão relativamente altos. Entretanto, seus óxidos não são suficientemente protetores para aplicações que envolvam temperaturas superiores a, aproximadamente, 550°C [1]. Dessa forma, as ligas para estas aplicações contêm outros elementos em quantidades suficientes para promover a formação de óxidos mais protetores como Cr_2O_3 , Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2 [3]. Estas ligas também contêm adição de outros elementos para assegurar propriedades mecânicas adequadas a altas temperaturas. Idealmente, o óxido formado em temperaturas elevadas deve ser estequiométrico para que o transporte de íons metálicos ou de oxigênio através de seu reticulado seja lento; deve ser isento de poros, trincas ou defeitos prevenindo, dessa forma, o transporte das espécies via caminhos de “curto-circuito”; deve manter-se isento de tensões térmicas para que se reduza a possibilidade de escamação e não deve reagir com o meio a que está exposto [1]. Entretanto, óxidos com essas características são quase impossíveis de se obter e os óxidos formados sobre muitas das ligas utilizadas em altas temperaturas são susceptíveis à escamação. A adição de terras raras a estas ligas melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção da liga. As terras raras têm sido adicionadas às ligas na forma elementar, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou ainda, aplicadas superficialmente sobre o substrato metálico.

Com o objetivo de entender melhor os efeitos proporcionados pela adição de terras raras sobre a oxidação de ligas formadoras de cromia foram realizados estudos, utilizando-se diversas técnicas de incorporação das terras raras às ligas AISI 316, AISI 316L e Ni-20Cr. Estão apresentados nos próximos capítulos aspectos fundamentais de oxidação de metais e ligas, procedimento experimental utilizado para a confecção destas e, ainda, levantamento bibliográfico pertinente.

2. O PROCESSO DE OXIDAÇÃO

2.1 Oxidação de Metais e Ligas

A oxidação é, por definição, uma reação onde ocorre perda de elétrons. A oxidação de um metal ocorre pela reação deste com o oxigênio do meio gasoso, formando um óxido.



a pressão de oxigênio no meio varia de acordo com:

$$(P_{O_2})^{1/2}_{M-M_xO_y} = \exp(+\Delta G^\circ_{M_xO_y}/RT) \quad (2)$$

onde:

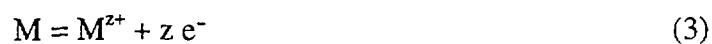
$(P_{O_2})_{M-M_xO_y}$ = pressão de oxigênio de equilíbrio M-M_xO_y.

$\Delta G^\circ_{M_xO_y}$ = energia livre padrão de formação do óxido M_xO_y.

T = temperatura absoluta.

Os produtos da reação (1) permanecem sobre a superfície do metal e separam fisicamente os reagentes. Para que a reação tenha continuidade, um ou ambos os reagentes devem se difundir na camada de óxido. Dessa forma, tanto o metal pode ser transportado para a interface óxido/gás e reagir, quanto o oxigênio pode ser transportado para a interface metal/óxido e também reagir.

Ocorrem reações simultâneas de oxidação e redução, como pode ser observado na figura 1. Na interface metal/óxido a reação é:



e, na interface óxido/gás a reação é:

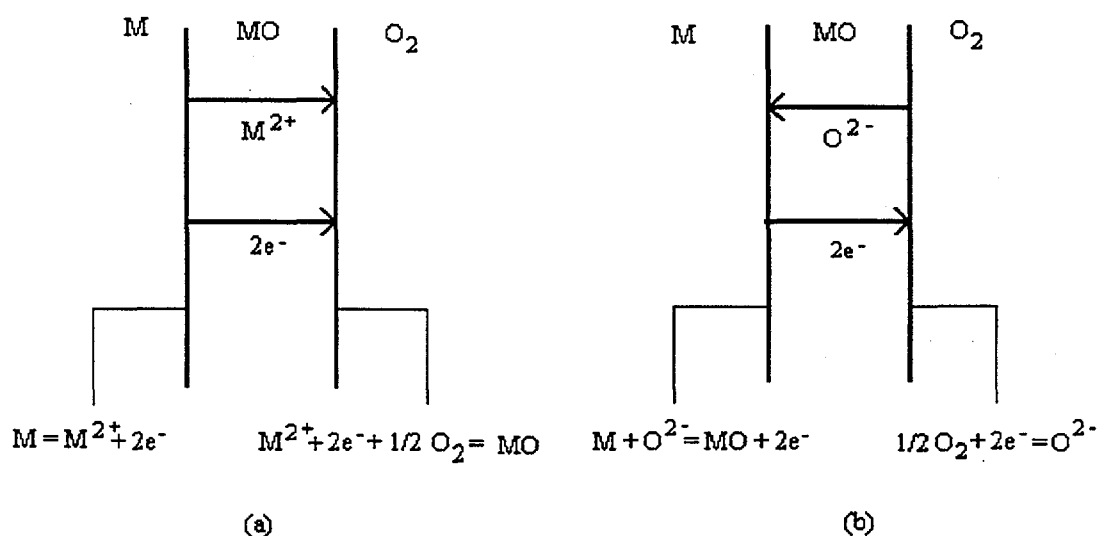
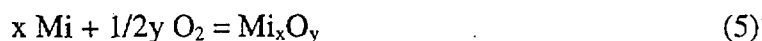


Figura 1: Exemplos de reações interfaciais e processos de transporte para mecanismos de oxidação em altas temperaturas. (a) movimentação de cátions e, (b) movimentação de ânions [4].

Para a maioria dos metais, exceto para os metais preciosos, nos ambientes onde estão expostos a temperaturas elevadas, as pressões de equilíbrio de oxigênio são muito baixas e, conseqüentemente, as condições termodinâmicas são favoráveis à formação de óxidos [2].

Considerando-se a oxidação das ligas, as equações (1) e (2) podem ser modificadas:



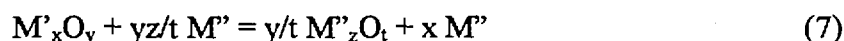
onde i é o número de elementos na liga e a pressão de oxigênio no meio varia de acordo com:

$$(P_{O_2})^{1/2}_{Mi-Mi_xO_y} = \exp (+\Delta G^{\circ}_{Mi_xO_y}/RT)/a_{Mi} \quad (6)$$

onde:

a_{Mi} = atividade de Mi na liga.

Quando uma liga está exposta ao oxigênio, óxidos de todos os elementos presentes se formarão e, conseqüentemente, a pressão de oxigênio no gás se tornará maior que a pressão de equilíbrio, definida pela equação (6). Durante os estágios iniciais da oxidação formam-se diversas fases e há, portanto, uma competição entre os elementos pelo oxigênio, uma vez que alguns óxidos são mais estáveis que outros. Assim, torna-se necessário considerar-se reações como:



com:

$$a_{M'} / a_{M''} = \exp [(\Delta G^{\circ}_{M'_xO_y} - \Delta G^{\circ}_{M''_zO_t})/RT] \quad (8)$$

As equações (6) e (8) mostram que as condições termodinâmicas para a formação dos óxidos são controladas pelas atividades dos componentes metálicos da liga, pela pressão de oxigênio no gás e pelas afinidades relativas dos elementos metálicos pelo oxigênio. Devido a essa competição entre os elementos da liga pelo oxigênio, há uma tendência de a liga tornar-se recoberta com o óxido termodinamicamente mais estável. Esta situação permite a oxidação seletiva de essencialmente um elemento da liga. Os óxidos formados sobre as ligas são normalmente compostos de camadas, onde o óxido termodinamicamente mais estável está mais próximo da fase metálica [2]. A oxidação das ligas, normalmente, consiste de dois estágios: um estágio transiente, durante o qual uma

variedade de óxidos é formada [5] e um segundo estágio, onde somente as fases termodinamicamente estáveis continuam a crescer.

Nos estágios iniciais, a maioria dos elementos de liga são oxidados antes que o óxido atinja a situação de regime estacionário. Esta oxidação transiente pode influenciar a natureza do óxido final e é particularmente importante para composições limites entre o comportamento protetor e não protetor [1]. À medida em que a oxidação prossegue, começam a ocorrer difusão e deslocamento de reações. As espécies a se difundirem são o oxigênio em direção à interface metal/óxido e íons metálicos em sentido contrário. Quando o oxigênio se difunde mais rapidamente que os íons metálicos, a fração volumétrica de óxido é aproximadamente igual à do elemento presente na liga, porque o elemento é convertido a óxido "in situ" com praticamente nenhuma difusão [2]. Dessa forma, o novo óxido forma-se na interface metal/óxido. Por outro lado, quando a difusão do oxigênio é lenta, comparada à difusão dos íons metálicos, a fração volumétrica do óxido pode ser substancialmente maior que a desse elemento na liga [2]. Neste caso, o novo óxido forma-se na interface óxido/gás.

Após um curto período, o óxido formado como uma camada contínua sobre a superfície da liga pode degradar-se devido, principalmente, às tensões térmicas induzidas, que podem causar trincas e escamação do óxido. A oxidação subsequente resulta na formação, novamente, do óxido termodinamicamente mais estável. Dessa forma, a liga vai se empobrecendo nos elementos que são seletivamente oxidados e, a cada novo período de oxidação, o estágio transiente torna-se mais longo. Assim, a liga ficará severamente empobrecida no elemento seletivamente oxidado, o que impossibilitará a formação de uma camada contínua do óxido desse elemento sobre a superfície da liga e um óxido menos estável se formará [2].

2.1.1 Imperfeições Reticulares e Processos de Difusão

Praticamente todos os óxidos são semi-condutores. A condução elétrica pode ocorrer tanto através de íons (semi-condutores tipo-p), quanto através de elétrons (semi-condutores tipo-n) [6]. Os óxidos semi-condutores não têm composição exatamente estequiométrica e podem conter um excesso tanto de cátions quanto de ânions. Além disso, existem lacunas catiônicas ou aniônicas ou ainda, íons ocupando posições intersticiais no reticulado. Assim, o modelo de óxido semi-condutor tipo-p é aquele em que o reticulado possui deficiência de metal ou excesso de ânions [7]. A neutralidade elétrica é mantida pela formação de cátions de maior valência ou “electron holes”. A condução elétrica ocorre pela movimentação desses “electron holes” e de íons, via lacunas catiônicas. O modelo para óxidos tipo-n é aquele onde existem íons metálicos e elétrons em posições intersticiais ou lacunas aniônicas no reticulado. A corrente eletrônica é conduzida pelos elétrons e a corrente iônica por íons intersticiais [7]. Dessa forma, para o crescimento contínuo de um óxido, um pré-requisito é que este seja um cristal imperfeito [6]. Na figura 2 está apresentado um modelo de oxidação controlada por difusão.

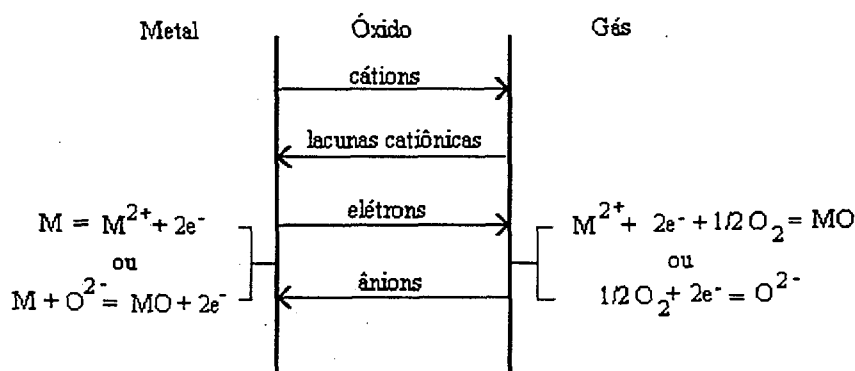


Figura 2: Modelo simplificado de oxidação controlada por difusão [4].

Os óxidos formados sobre as ligas são semi-condutores e a dissolução de íons soluto do metal na camada de óxido do elemento solvente afeta a concentração de defeitos. Dessa forma, a cinética da reação pode ser alterada pela adição de íons de soluto [6].

O intervalo de variação de composição dos óxidos é um dos fatores mais importantes, quando consideramos reações de oxidação. A natureza do defeito, na estrutura de um óxido que cresce pelo mecanismo de difusão, determina a velocidade de oxidação. Em uma camada de óxido que cresce sobre o metal, existem um gradiente de pressão de oxigênio e um gradiente de defeitos. Um gradiente de concentração dentro de uma única fase sólida causa, no reticulado, difusão de íons via interstícios ou lacunas. Desse modo, o conhecimento da estrutura do defeito e da natureza das espécies que se difundem é necessário para que se entenda o mecanismo de oxidação [6].

2.1.2 Cinética da Oxidação

A velocidade de reação é o parâmetro mais importante na oxidação de metais. Quando um metal reage com o oxigênio gasoso, o produto formado é um óxido e, se este não for volátil, fica retido sobre a superfície do metal. Dessa forma, a velocidade de oxidação pode ser medida e expressa como ganho de peso por unidade de área.

A velocidade ou cinética de oxidação tem sido expressa na forma de leis de oxidação, conforme descrito a seguir.

A mais simples expressão de velocidade é a equação linear, onde a espessura do filme de óxido não influencia o acesso do oxigênio ao metal e é diretamente proporcional ao tempo [6]. Se um óxido é não-protetor, não representando uma barreira entre a fase gasosa e a superfície metálica, é esperado que siga a lei linear. Óxidos porosos ou quebradiços formam-se sobre metais que apresentam grande tendência a se oxidarem a velocidades lineares.

Sob condições especiais, o crescimento de uma camada de óxido compacta e isenta de poros pode seguir uma lei linear. Por exemplo, devido a uma alta concentração de lacunas no reticulado de alguns óxidos, os cátions se difundem rapidamente para a interface óxido/gás e se oxidam. Dessa forma, uma reação superficial passa a controlar a velocidade [6].

A oxidação catastrófica ocorre para algumas ligas que seguem lei linear de velocidades a temperaturas elevadas, devido à rápida reação exotérmica em suas superfícies. Se a velocidade de dissipação de calor for menor que a velocidade com que este é produzido pela reação, a temperatura da superfície aumenta, conduzindo a uma reação em cadeia. Metais como Mo, W, Os e V, que têm óxidos voláteis, podem oxidar-se de forma catastrófica [8].

A oxidação segundo uma lei logarítmica é, geralmente, observada durante a formação de camadas finas de óxido, a baixas temperaturas. O mecanismo não é completamente compreendido, mas sabe-se que a oxidação segundo esta lei, resulta dos efeitos de campos elétricos em camadas de óxido muito finas, auxiliando o transporte iônico através do óxido [7].

Alguns metais oxidam-se segundo uma lei cúbica de velocidades e a oxidação é explicada como sendo controlada por difusão, dissolução do oxigênio no metal, características morfológicas e difusão iônica através da camada de óxido [7].

Se o óxido formado for contínuo, aderente e prevenir o acesso fácil do meio gasoso ao metal base, haverá proteção e a extensão dessa proteção aumentará com o aumento da espessura da camada de óxido. Desse modo, a difusão através da camada de óxido será a etapa mais lenta e, portanto, a determinante da velocidade de oxidação. A velocidade de oxidação pode ser controlada tanto pela difusão de íons do gás, movimentando-se em direção à interface metal/óxido, quanto pela difusão de íons metálicos em direção à interface óxido/gás. A velocidade de oxidação é inversamente proporcional à espessura da camada de óxido e, dessa forma, a velocidade de crescimento do óxido decresce com o passar do tempo [6]. A capacidade de uma

camada de óxido atuar como uma barreira conduz a velocidades de crescimento parabólicas, resultando em grande resistência à oxidação quando o material está exposto a atmosferas oxidantes.

A velocidade de oxidação das ligas concorda com uma dada lei, sob determinadas condições. Assim, uma combinação de equações de velocidade é necessária para descrever a cinética da reação, sob uma dada condição. Numerosos fatores devem ser considerados como, por exemplo, a afinidade dos constituintes da liga pelos componentes do gás reativo, o limite de solubilidade das fases, a velocidade de difusão dos íons nas ligas e nos óxidos, a formação de componentes ternários, o volume relativo das várias fases. Todos estes fatores podem variar em função da temperatura e da pressão [6].

2.1.3 Oxidação de Aços Inoxidáveis

Quando o ferro é aquecido num meio oxidante a temperaturas superiores a 538°C, forma-se um óxido com três camadas: uma camada de wustita (FeO) junto à interface metal/óxido, uma camada intermediária de magnetita (Fe₃O₄) e uma camada de hematita (Fe₂O₃) junto à interface óxido/gás [7], conforme ilustrado na figura 3.

A oxidação prossegue a altas velocidades, o que é atribuído à ocorrência da fase wustita. Este óxido contém um número excessivo de lacunas catiônicas e um grande intervalo de composição (figura 4), o que permite uma rápida difusão de íons de ferro através da camada de óxido. Observou-se que adições de cromo e níquel ao ferro melhoram a resistência à oxidação pela remoção da wustita como fase estável. As adições de cromo são mais efetivas que as de níquel sob esse aspecto e quantidades superiores a aproximadamente 12% promovem a formação de óxidos ricos em cromo. A excelente resistência à oxidação dos aços inoxidáveis ferrítico e austenítico, para condições brandas de oxidação, é atribuída à formação de uma camada protetora de compostos ricos em cromo, que atuam como uma barreira.

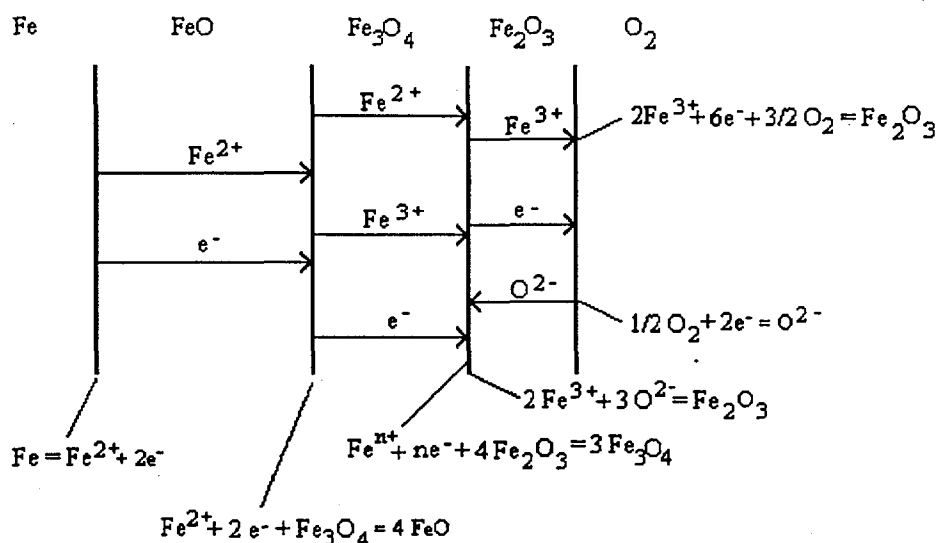


Figura 3: Mecanismo de oxidação do ferro onde ocorre a formação de um óxido com três camadas: FeO, Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , acima de 570°C. São mostradas também as espécies a se difundirem, bem como as reações interfaciais [4].

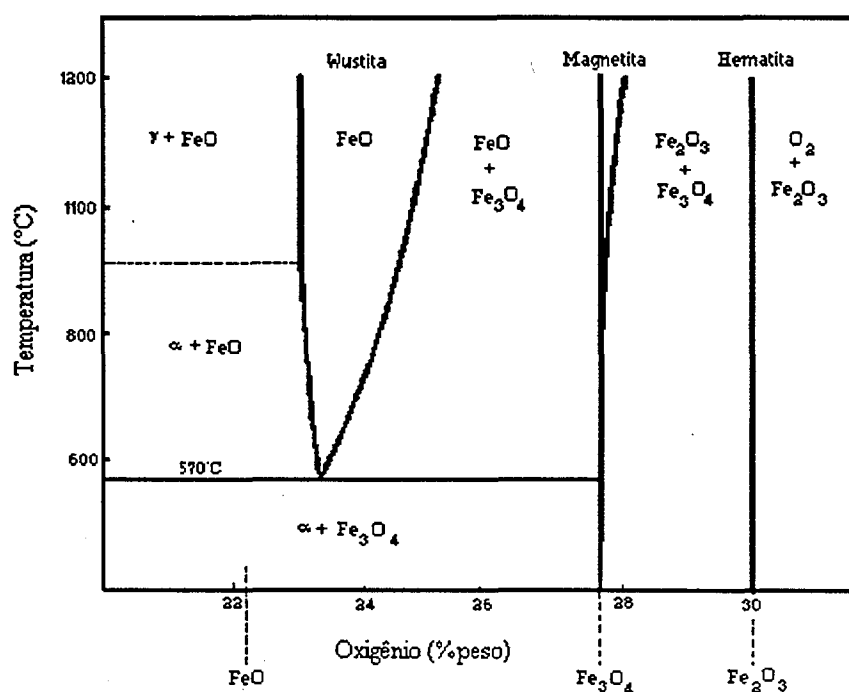
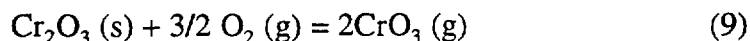


Figura 4: Diagrama de fase ferro-oxigênio [4].

De maneira geral, quando aços inoxidáveis ferríticos ou austeníticos, fundidos ou trabalhados, são aquecidos a temperaturas elevadas num gás oxidante, ocorre uma oxidação seletiva do cromo, produzindo uma camada fina de Cr_2O_3 (este óxido contém

oxidação seletiva do cromo, produzindo uma camada fina de Cr_2O_3 (este óxido contém traços de Fe ou de Fe e Ni, dependendo da composição da liga-base). A oxidação ocorre a baixas velocidades, porque a difusão de cátions através deste óxido é extremamente lenta. É possível que, após algum tempo, dependendo da composição da liga e da temperatura, ocorra a quebra dessa película e, então, ocorra um período de oxidação rápida, correspondente à formação de um óxido com estrutura duplex. Este óxido consiste de uma camada mais interna de $\text{Fe Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, onde $0 < x < 2$, que pode conter Ni, Mn e Si em solução e, uma camada mais externa de Fe_2O_3 , contendo cromo e outros elementos de liga em solução [6].

A camada de Cr_2O_3 desenvolvida sobre a superfície das ligas que contêm cromo em quantidades suficientes para promover a sua formação é razoavelmente protetora até aproximadamente 900°C , quando exposta ao ar ou ao oxigênio. A temperaturas superiores, este óxido reage com o oxigênio formando CrO_3 , volátil, conforme a reação:



A volatilização do Cr torna-se significativa para altas temperaturas e altas pressões de oxigênio [4]. Esta volatilização resulta numa contínua diminuição na espessura da camada protetora de Cr_2O_3 e agiliza o transporte por difusão através dela. As variações na espessura da camada de óxido são resultantes da soma de duas contribuições: aumento da espessura devido à difusão e diminuição da espessura devido à volatilização do cromo.

Inicialmente, quando a camada de óxido é fina, a difusão através dela é rápida e o efeito da volatilização do Cr não é significativo. Porém, conforme a camada torna-se mais espessa, as velocidades de difusão e de volatilização tornam-se comparáveis. Esta situação limita a espessura da camada de óxido e é função da temperatura [4].

2.1.4 Oxidação de Ligas Ni-Cr

Tanto o NiO quanto o Cr_2O_3 são óxidos estáveis sob 1 atm de oxigênio. Assim, vários fatores, principalmente termodinâmicos e cinéticos, influenciam o desenvolvimento da camada de óxido. O cromo tem maior afinidade pelo oxigênio e forma um óxido termodinamicamente mais estável. Por outro lado, o NiO é um óxido menos estequiométrico que o Cr_2O_3 e, assim, cresce a velocidades bem maiores. O teor de cromo na liga determina se o Cr_2O_3 se desenvolverá como uma camada externa ou na forma de oxidação interna. Para concentrações de cromo superiores a 10% (em peso), o Cr_2O_3 geralmente desenvolve-se como uma camada externa e, para concentrações inferiores, ocorre a oxidação interna do cromo.

Uma representação esquemática do desenvolvimento de Cr_2O_3 sobre a liga Ni-15Cr está apresentada na figura 5. Nos estágios iniciais formam-se núcleos de todas as fases estáveis, NiO, Cr_2O_3 e NiCr_2O_4 , sobre a superfície da liga. O NiCr_2O_4 foi omitido da figura para facilitar a visualização. O NiO cresce mais rapidamente que as outras fases e uma camada essencialmente desse óxido é desenvolvida. Entretanto, este óxido é menos estável que o Cr_2O_3 e, assim, acaba fornecendo oxigênio para a formação do Cr_2O_3 , próximo à interface metal/óxido. No estágio de regime estacionário o óxido superficial é composto de duas camadas. A camada mais interna consiste de Cr_2O_3 . A camada mais externa, de NiO, é duplex e consiste de duas regiões: uma região mais externa, compacta e outra região mais interna e porosa, que incorpora os precipitados de NiCr_2O_4 .

Quando o NiO começa a se formar sobre a superfície da liga, não há cromo suficiente para promover o desenvolvimento imediato de uma camada contínua de Cr_2O_3 . Assim, começa a se formar uma região de oxidação interna do cromo. Após algum tempo, uma camada de Cr_2O_3 começa a se desenvolver junto à interface metal/óxido. Stott et al. apud Stott [1] mostraram que essa camada começa a se desenvolver nas intersecções dos contornos de grão do substrato metálico com a

superfície, devido ao aumento no transporte de cromo para a interface metal/óxido via contornos de grão e penetra como um degrau dentro dos grãos. À medida em que a oxidação interna do cromo prossegue mais cromo se difunde, proveniente de outras regiões da liga, via contornos de grão, o que conduz ao crescimento e coalescência dos precipitados de Cr_2O_3 nas intersecções dos contornos de grão com a superfície e, assim, vai se formando uma camada de Cr_2O_3 . Nas outras regiões da superfície, a fração volumétrica das partículas permanece abaixo do valor crítico e a região de oxidação interna continua a penetrar no substrato metálico. O empobrecimento em cromo, nas regiões adjacentes aos precipitados de Cr_2O_3 , conduz à difusão do cromo dos contornos para o interior dos grãos e assim estende lateralmente a camada de Cr_2O_3 pelo processo de crescimento e coalescência dos precipitados na região de oxidação interna.

As regiões de oxidação interna continuam a avançar, onde a camada de Cr_2O_3 não está completa. Para que o crescimento lateral da camada de Cr_2O_3 tenha continuidade, a região de oxidação interna deve ser incorporada e, então, um degrau é formado. O processo de crescimento lateral continua até que a camada de Cr_2O_3 incorpore toda a região de oxidação interna. Assim, a camada de Cr_2O_3 passa a crescer paralelamente à superfície.

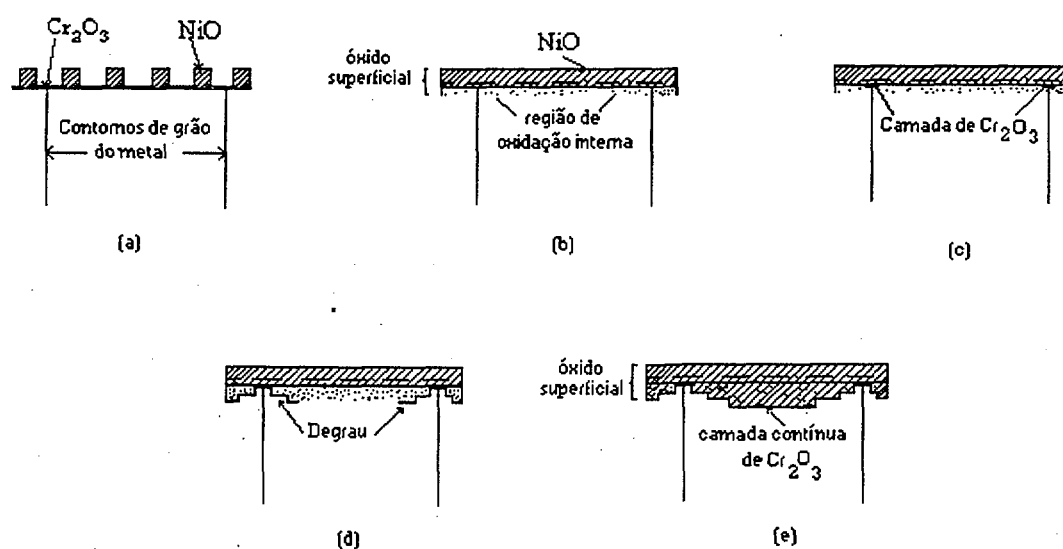


Figura 5: Representação esquemática do estabelecimento progressivo de uma camada contínua de Cr_2O_3 na liga Ni-15Cr a 1000°C [1].

Os fatores que promovem a oxidação seletiva diminuem a extensão do período transiente. As ligas Ni-Cr resistentes à oxidação, usualmente, contêm 18-20%Cr.

2.2 Fatores Adicionais na Oxidação das Ligas

2.2.1 Desenvolvimento e Alívio de Tensões nos Filmes de Óxido

A resistência à oxidação das ligas depende do desenvolvimento de uma camada de óxido que atue como uma barreira, separando o ambiente do substrato metálico. A manutenção dessa barreira implica na continuidade da resistência à oxidação. Dessa forma, é importante ter-se um conhecimento sobre o desenvolvimento e o alívio de tensões nos óxidos formados sobre os metais expostos a altas temperaturas [4], uma vez que o rompimento dessa barreira tem sido atribuído à existência de tensões.

2.2.2 Geração de Tensões

As duas principais fontes de tensões são as tensões de crescimento, que se desenvolvem durante a formação da camada de óxido e as tensões térmicas, devido à diferença entre os coeficientes de expansão ou contração entre o substrato e o óxido [4].

2.2.2.1 Tensões de Crescimento

Estas tensões podem ocorrer devido a diversas causas, porém as mais significativas são:

• **Diferença volumétrica entre o óxido e o metal que o originou:**

A causa de tensões, neste caso, deve-se ao fato de o volume específico do óxido dificilmente ser o mesmo que o do metal consumido para formá-lo, conforme pode ser observado na tabela 1. O sinal da tensão no óxido pode ser obtido pela razão Pilling-Bedworth (RPB) [9].

$$RPB = V_{ox}/V_m \quad (10)$$

Se $RPB > 1$, tende-se a introduzir tensões de compressão. Este mecanismo parece ser adequado somente quando o crescimento do óxido ocorre na interface óxido/metal, devido à migração de íons de oxigênio. Os óxidos formados na interface óxido/gás não devem desenvolver este tipo de tensão.

Se $RPB < 1$, tende-se a introduzir tensões de tração. Geralmente, nos sistemas onde $RPB < 1$, não há formação de óxidos protetores.

Tabela 1: Razões volumétricas óxido/metal para alguns metais comuns [7].

Metal	V_{ox}/V_m
Al	1,28
Co	1,99
Cr	1,99
Cu	1,68
Fe	1,77
Ni	1,52
Pb	1,40
Si	2,27
Ag	1,59
Cd	1,21
Mo	3,40
Na	0,57
Nb	2,61
Ta	2,33
Ti	1,95
U	3,05

- **Tensões epitaxiais:**

O primeiro óxido a se formar sobre uma superfície metálica tem uma relação epitaxial com este substrato. A diferença entre os parâmetros de rede do metal e do óxido faz com que tensões sejam geradas. À medida em que a camada de óxido cresce, as tensões epitaxiais são reduzidas. Assim, este mecanismo de geração de tensões tem uma influência significativa, provavelmente, apenas para curtos períodos de oxidação ou em baixas temperaturas [4].

- **Variação de composição na liga ou no óxido:**

As variações na composição podem resultar em tensões de crescimento devido a vários fatores. As alterações no parâmetro de rede da liga quando um ou mais elementos são removidos por oxidação seletiva pode gerar tensões e, também, modificar a composição do óxido. A dissolução de oxigênio em metais como tântalo e nióbio, que têm grande solubilidade para o oxigênio, também pode resultar em tensões. De maneira similar, variações volumétricas associadas à oxidação interna ou à formação de carbeto podem resultar em tensões, em algumas ligas [4].

- **Defeitos pontuais:**

As tensões podem ser geradas nas camadas de óxido que apresentam grandes desvios estequiométricos como, por exemplo, o FeO que possui um gradiente de defeitos pontuais ao longo da camada de óxido, que resulta em variações no parâmetro de rede do óxido. Também os metais que se oxidam pela migração de cátions podem desenvolver um gradiente de lacunas através do substrato. Segundo Hancock e Hurst apud Birks e Meier [4], estas lacunas podem também ser uma fonte para o alívio de tensões. As lacunas tendem a se precipitar como vazios na interface metal/óxido e nos

contornos de grão do substrato. O efeito mais importante das lacunas parece ser a diminuição da área de contato entre o óxido e o metal pela formação de vazios [4].

- **Formação de um óxido dentro do óxido pré-existente:**

A migração de íons em direção à interface metal/óxido ao longo dos contornos de grão do óxido e através de microfissuras pode conduzir à geração de tensões de compressão no interior do óxido, se houver a formação de um óxido dentro do óxido pré-existente [4].

- **Tensões de recristalização:**

Foi sugerido [10] que a recristalização na camada de óxido causaria o desenvolvimento de tensões. No entanto, este fenômeno parece aliviar as tensões de crescimento ao invés de gerá-las [4]. Hoube e Nakayama apud Birks e Meier [4] observaram que durante a oxidação de ligas Fe-Cr com tamanho de grão fino as tensões eram geradas, porque o crescimento do grão da liga rompia localmente a camada de Cr_2O_3 e produzia nódulos espessos de óxidos ricos em Fe. No entanto, a oxidação de uma liga com tamanho de grão grosseiro produzia uma camada contínua de Cr_2O_3 , sem nódulos.

- **Geometria da amostra:**

A geometria da amostra é importante, pois à medida em que a oxidação prossegue, a parte metálica diminui e a área da interface metal/óxido torna-se menor [1, 4] e de forma irregular. Assim sendo, quando a velocidade de reação é expressa como ganho de peso por unidade de área e considera-se como constante o valor inicial da área superficial da amostra, geram-se pequenos erros que podem, porém, ser significativos.

Além disso, as trincas na camada de óxido geralmente iniciam-se nos cantos vivos dos componentes metálicos, enfatizando a importância da geometria nos projetos [1].

2.2.2.2 Tensões Térmicas

Mesmo quando não existirem tensões à temperatura de oxidação, estas serão geradas durante o resfriamento, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do metal e do óxido. A magnitude da tensão no óxido pode ser expressa por [4]:

$$\sigma_{ox} = E_{ox} \times T (\alpha_{ox} - \alpha_m) / [1 + 2 (E_{ox}/E_m \times t_{ox}/t_m)] \quad (11)$$

onde:

E_{ox} , E_m = módulos de elasticidade do óxido e do metal, respectivamente.

α_{ox} , α_m = coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal, respectivamente.

t_{ox} , t_m = espessuras do óxido e do metal, respectivamente.

T = temperatura absoluta.

σ_{ox} = tensão no óxido.

α_{ox} , α_m = coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal, respectivamente.

Tabela 2: Coeficientes de expansão térmica linear de alguns metais e óxidos [4].

Sistema	coeficiente do óxido ($\times 10^{-6}$)	coeficiente do metal ($\times 10^{-6}$)	razão
Fe/FeO	12,2	15,3	1,25
Fe/Fe ₂ O ₃	14,9	15,3	1,03
Ni/NiO	17,1	17,6	1,03
Co/CoO	15,0	14,0	0,93
Cr/Cr ₂ O ₃	7,3	9,5	1,30
Cu/Cu ₂ O	4,3	18,6	4,32
Cu/CuO	9,3	18,6	2,00

O coeficiente de expansão térmica do óxido geralmente é menor que o do metal, como mostra a tabela 2. Assim, durante o resfriamento, desenvolvem-se tensões de

compressão no óxido. A magnitude dessas tensões é proporcional à diferença entre os coeficientes de expansão térmica [4].

3. O EFEITO DAS TERRAS RARAS E DE OUTROS ELEMENTOS SOBRE A OXIDAÇÃO DE LIGAS FORMADORAS DE CROMIA

3.1 As Terras Raras

Os elementos pertencentes à série dos lantanídeos na tabela periódica e, por vezes, também os elementos Sc e Y são denominados elementos de terras raras. Os lantanídeos são metais muito reativos e oxidam-se imediatamente ao ar. Os elementos desta série distinguem-se entre si pelo preenchimento dos orbitais (4f) da 4ª camada eletrônica. Esta camada não é a mais externa, pois existem outras parcialmente ocupadas. Assim, seu preenchimento acaba não afetando muito as propriedades químicas, conduzindo a uma extraordinária semelhança entre os vários elementos.

Os lantanídeos se dissolvem em água e em ácidos com desprendimento de H_2 e reagem facilmente com H_2 , Cl_2 , O_2 e N_2 , em altas temperaturas. O estado de oxidação que todos os elementos assumem ao se combinarem é +3. Os elementos Sm, Eu, Tm e Yb assumem também o estado +2, enquanto que Ce, Pr, Nd, Tb e Dy podem assumir o estado +4. A reação com o oxigênio conduz à formação de óxidos do tipo $(TR)_2O_3$, com exceção do CeO_2 .

Os elementos de terras raras possuem raios iônicos relativamente grandes e não aparecem, em geral, nas redes cristalinas dos minerais que constituem as rochas, a menos que se encontrem formando suas próprias fases cristalinas. A grande similaridade entre esses elementos é a razão porque eles aparecem juntos. As principais fontes de obtenção dos lantanídeos são as areias monazíticas e os resíduos de obtenção de urânio. Dentre os lantanídeos, o Ce é o elemento mais abundante e, também, o mais reativo [11].

Devido às similaridades químicas entre os elementos de terras raras, é muito difícil de se separar uns dos outros e, devido à grande reatividade química e afinidade pelo oxigênio, estes elementos são difíceis de serem extraídos. No entanto, essas mesmas características podem ser utilizadas em benefício de outros metais, na forma de aumento

da resistência à oxidação/corrosão em altas temperaturas e da inibição da corrosão em ambientes aquosos [12].

3.2 Efeito das Terras Raras sobre a Oxidação de Ligas Formadoras de Cr_2O_3

Os benefícios conferidos por traços de Ce e Y, na forma de adições às ligas metálicas para reduzir as velocidades de oxidação e prevenir a escamação do óxido, têm sua origem na década de 60, no desenvolvimento da liga Fe-Cr-Al-Y, a qual possui destacada resistência à oxidação para temperaturas de até 1350°C [12]. No entanto, o conceito de se utilizar óxidos de terras raras para aumentar a resistência à oxidação pode retroagir às séries de patentes obtidas por L.B.Pfiel, a primeira em 1937.

As terras raras têm sido adicionadas às ligas na forma elementar, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou ainda, aplicadas superficialmente sobre o substrato metálico. Os óxidos de terras raras estão entre os mais estáveis termodinamicamente. Por essa razão, estes óxidos promovem um alto nível de proteção, quando aplicados como revestimento ao substrato das ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas. Neste caso, o efeito primário do óxido seria atuar como uma barreira ao transporte de oxigênio [3].

A mais simples aproximação para formar revestimentos finos de óxidos de terras raras deriva da decomposição, em altas temperaturas, de filmes de nitratos de terras raras que podem ser obtidos por meio da imersão das amostras em uma solução aquosa ou alcoólica dos nitratos de terras raras. Para uma melhor eficiência do recobrimento, o óxido de terras raras é aplicado sobre o substrato metálico pré-oxidado [13]. Outros métodos para aplicação de revestimentos contendo terras raras utilizam “lamas” desses óxidos em suspensão alcoólica, técnicas de sol-gel ou aplicações por spray. O recobrimento superficial tem como vantagens o baixo custo do processo, a facilidade de aplicação, além da não modificação da microestrutura da liga [13, 14].

Vários mecanismos foram propostos para explicar as melhorias propiciadas pela adição de elementos como Hf, Zr, Ce e Y ou uma dispersão de seus óxidos, porém ainda sem um consenso geral. Nestes mecanismos as terras raras: (a) atuam como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos [15, 16]; (b) modificam a microestrutura do óxido podendo, como consequência, modificar as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido [16, 17, 18]; (c) reduzem o acúmulo de vazios na interface metal/óxido [19, 20]; (d) formam uma camada intermediária de óxido, contendo os elementos reativos, a qual atua como uma barreira à difusão [21]; (e) modificam as propriedades mecânicas do óxido [16]; (f) promovem efeito de enchavetamento mecânico [20, 22, 23]; (g) alteram o mecanismo de crescimento do óxido que passa de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica [3, 24, 25].

Estudos efetuados por J.G. Smeggil et al. [26] sobre a oxidação das ligas Ni-20Cr-12Al-0,1Y (ou 1Hf) e Fe-25Cr-4Al-0,1Y (em peso) mostraram que as ligas contendo Y apresentavam minúsculos "pegs" na interface metal/óxido e excelente aderência da camada oxidada. Entretanto, as ligas Fe-Cr-Al, sem adições e Fe-Cr-Al-Hf apresentaram "pegs" grandes e aderência bastante pobre. Os autores observaram que a porosidade na interface metal/óxido estava presente com ou sem a adição de Y. Dessa forma, nem o efeito sobre a aderência da camada de óxido, nem o mecanismo de enchavetamento mecânico foram esclarecidos. Por outro lado, sugeriram que a boa aderência da camada de óxido estaria ligada à reação do ítrio com o enxofre, baseados na constatação de que ligas com baixíssimo teor de enxofre mantinham boa aderência da camada oxidada, mesmo sem a adição de ítrio.

P.Y. Hou et al. [27] estudaram as ligas Co-15Cr, Co-15Cr-1Ti e Co-15Cr-1Si (em peso), que foram submetidas a uma pré-oxidação interna. No ensaio subsequente de oxidação, observaram que as ligas pré-tratadas oxidaram-se a velocidades muito inferiores às das ligas não tratadas e desenvolveram Cr_2O_3 , independentemente da distribuição ou do tamanho das partículas dispersas. Os resultados obtidos apontavam forte efeito do Si, que havia sido incorporado à liga na forma de contaminação durante a

pré-oxidação, sobre a oxidação seletiva do cromo. Os autores admitiram a possibilidade de o silício atuar como "oxygen getter" e, dessa forma, ajudar a estabilizar o Cr_2O_3 .

G.J. Yurek et al. [28] ao oxidarem a liga MA 754 (Ni-20Cr-0,3Al-0,5Ti-0,6Y₂O₃), detectaram a presença de Y e Ti nos contornos de grão do Cr_2O_3 e atribuíram a menor velocidade de crescimento do Cr_2O_3 à segregação do Y. Essa segregação seria a responsável pela alteração do mecanismo de crescimento, que passou de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica.

T.N. Rhys-Jones e H.J. Grabke [21] estudaram a oxidação de ligas Fe-Cr com teor de Ce ou CeO₂ variando de 0,0001% a 1% e com teores de Cr entre 10 e 20% e, ainda, adicionaram enxofre às ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr-0,02Ce (em peso). Observaram que a influência de Ce ou CeO₂ aumentava com o teor de Ce e que sua presença em ligas Fe-Cr diminuía o tempo necessário para formar uma camada protetora contínua de óxido, o que poderia ser atribuído à formação de óxidos de cério, além da cromia. Os autores sugeriram que a presença de CeO₂ nos contornos de grão do Cr_2O_3 seria a responsável pela diminuição da difusão de cromo via caminhos de curto-circuito. Concluíram que a presença de enxofre aumentava a velocidade de crescimento da camada de óxido, diminuía a integridade dessa camada e aumentava a susceptibilidade do óxido à escamação. O cério "neutralizaria" o efeito do enxofre, possivelmente pela formação de sulfeto ou de oxi-sulfeto de cério.

C.M. Cotell et al. [29] estudaram a oxidação do cromo puro e implantado com doses de 1×10^{15} e 2×10^{16} íons Y/cm² e concluíram que a segregação de cátions Y³⁺ nos contornos de grão do Cr_2O_3 reduzia a difusão do Cr³⁺ via contornos de grão, reduzindo assim a velocidade de oxidação. Uma concentração suficientemente alta de Y³⁺ nos contornos de grão exerceria uma "drag force" nesses contornos, inibindo o crescimento dos grãos. Observaram que, quando a concentração de Y³⁺ nos contornos de grão era suficientemente alta, a velocidade de transporte do Cr³⁺ era menor que a do O²⁻ e, nesse caso, haveria inversão do mecanismo de oxidação e a velocidade de oxidação passaria a depender da velocidade de difusão dos ânions O²⁻.

K. Przybylski et al. [30] estudaram a oxidação da liga Co-45%Cr (em peso) implantada com 2×10^{16} íons Y/cm² e observaram que a velocidade de oxidação diminuiu em aproximadamente 100 vezes a 1000°C, em oxigênio puro. Observaram também que o mecanismo de crescimento do Cr₂O₃ mudou de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica e que ambas ocorriam pelos contornos de grão do óxido. Atribuíram o fato à segregação de Y nos contornos de grão.

P.Y. Hou e J. Stringer [3] estudaram o efeito de depósitos de metais reativos (Ca, Ce, Hf, La, Y e Zr) produzidos pela decomposição térmica de uma solução aquosa de nitratos sobre as ligas Co-15Cr, Co-25Cr e Ni-25Cr (em peso) e concluíram que o efeito primário dos óxidos depositados superficialmente era atuar como uma barreira ao transporte de oxigênio. Constataram que os recobrimentos mais eficientes para a liga Ni-25Cr, formadora de cromia, foram Y₂O₃, La₂O₃ e CeO₂ e seus efeitos seriam: (a) redução da velocidade de crescimento do óxido; (b) aumento da aderência da camada de óxido; (c) eliminação da formação de uma fina camada de NiO sobre o Cr₂O₃, pela oxidação seletiva do cromo; (d) alteração do mecanismo de crescimento da camada de óxido. Sugeriram ainda que a formação de um óxido com tamanho de grão fino poderia ser a responsável pela alteração do mecanismo de crescimento do óxido, o que também estaria ligado a sua menor velocidade de crescimento. Constataram também que para a liga Co-15Cr, que normalmente não forma camada protetora, nenhum dos recobrimentos mostrou qualquer efeito sobre a oxidação.

R.J. Hussey et al. [25] estudaram o comportamento de oxidação de ligas Fe-25Cr recobertas via "sputter-coating" com CeO₂, com espessuras variando de 0,2 a 30 nm e observaram que a velocidade de oxidação diminuía com o aumento da espessura da camada de recobrimento. Observaram também que, em camadas mais finas de recobrimento, o transporte aniônico parecia tornar-se predominante. Constataram que era necessário um teor mínimo de elemento reativo para que houvesse melhorias na resistência à oxidação da liga. Baseados em estudos de Ecer et al. [31], os quais sugeriam que cátions grandes como Ce⁴⁺ eram absorvidos nos contornos de grão e

bloqueavam os caminhos de curto-circuito para difusão catiônica e nas evidências do trabalho de Cotell et al. apud Hussey et al. [25], os autores propuseram que, neste caso, o Ce localizado nos contornos de grão do óxido existe, provavelmente, tanto como partículas de CeO_2 , quanto como íons.

P. Papaiacovou et al. [32] estudaram a oxidação de ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-0,078Ce e Fe-20Cr (em peso) recobertas com 4nm de CeO_2 , via "sputter-coating" e observaram que na liga Fe-20Cr-0,078Ce o teor de Ce detectado no óxido variava com o tempo, sugerindo que, além das inclusões de CeO_2 , algum Ce estaria presente na liga na forma de solução sólida. Quanto à liga recoberta, observaram que o mecanismo de crescimento mudava de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica. As partículas de CeO_2 presentes no óxido e nos contornos de grão bloqueariam a difusão catiônica, fazendo com que o transporte de oxigênio se tornasse predominante.

S.K. Roy et al. [33] estudaram a oxidação do AISI 321 com e sem recobrimento de CeO_2 . Na amostra recoberta com CeO_2 , observaram que ocorria redução na velocidade de oxidação e aumento na aderência da camada de óxido. O Ce foi detectado concentrado na interface óxido/gás. Sugeriram que as partículas de CeO_2 atuariam como fonte de íons Ce^{4+} que seriam segregados nos contornos de grão do óxido, e também promoveriam a nucleação de grãos de óxido, impedindo-os de crescer demais, pela incorporação dessas partículas nos contornos de grão.

A.M.Huntz [17] analisou ligas M-Cr-Al-Y formadoras de Al_2O_3 , onde M = Fe, Co ou Ni, e propôs dois mecanismos para explicar o efeito do ítrio: (a) o ítrio, cujo raio atômico é maior que o do Al^{3+} , "aprisionaria" as lacunas de Al e diminuiria a difusão catiônica e/ou (b) o ítrio se precipitaria ou seria segregado nos contornos de grão do óxido. Estes fenômenos modificariam as velocidades relativas de difusão do alumínio e do oxigênio. Sugeriu também que a causa do aumento da aderência da Al_2O_3 , seria a competição de difusão entre o oxigênio e o alumínio. Entretanto, não excluiu o mecanismo de enchavetamento mecânico.

3.3 Efeito de Outros Elementos Sobre a Oxidação das Ligas Formadoras de Cr_2O_3

As ligas, em geral, contêm também outros elementos em pequenas quantidades, adicionados a fim de melhorar determinadas propriedades mecânicas. Estas adições também podem influenciar o comportamento de oxidação das ligas. Entretanto, existem poucos trabalhos publicados sobre estes efeitos. Sabe-se que o Mn é um elemento comumente presente nas ligas formadoras de Cr_2O_3 e tem, em geral, influência negativa sobre a resistência à oxidação. O Mn não participa do desenvolvimento de uma camada protetora de óxido, mas difunde-se relativamente rápido através dela [34]. Nos períodos iniciais da oxidação, um óxido rico em Mn se estabelece na interface metal/óxido, uma vez que este óxido é termodinamicamente mais estável que o Cr_2O_3 . Para períodos maiores de exposição, a camada mais interna de óxido gradualmente desaparece, devido ao transporte de Mn para a superfície externa da camada de Cr_2O_3 . A razão pela qual o Mn é capaz de se difundir através da camada de óxido com velocidades muito maiores que as de outros elementos, inclusive Cr e Fe, não está esclarecida, principalmente se considerarmos que os contornos de grão são o caminho preferencial de transporte.

Em ligas formadoras de Cr_2O_3 , quando Al ou Si não conseguem desenvolver uma camada contínua de seus óxidos, que são menos estáveis que o Cr_2O_3 , formam precipitados dentro dos grãos do óxido ou nas regiões intergranulares. Não há evidências de que Al ou Si possam difundir-se na camada de óxido, ficando sempre confinados em sua parte mais interna [1].

Segundo Wei e Stott apud Stott [1], o Mo tem pequena influência sobre a oxidação em altas temperaturas de ligas formadoras de Cr_2O_3 e, normalmente, concentra-se na interface metal/óxido. Entretanto, a ocorrência de trincas ou fissuras na camada de óxido, em altas temperaturas, permitindo o acesso direto do oxigênio a superfícies que contêm este elemento, pode resultar num aumento da velocidade de oxidação, se o potencial de oxigênio tornar-se alto o suficiente para promover a

**THIS PAGE IS MISSING IN THE
ORIGINAL DOCUMENT**

4. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos:

(I) Estudar a influência das adições de cério, ítrio, neodímio e lantânio sobre o comportamento de oxidação de ligas formadoras de cromia. Os elementos de terras raras foram adicionados: (a) na forma metálica às ligas AISI 316 e Ni-Cr-Al; (b) na forma de óxidos à liga AISI 316L e, (c) aplicados superficialmente sobre as ligas AISI 316, AISI 316L e Ni-20Cr.

(II) Avaliar o comportamento de oxidação por meio de ensaios de: (a) oxidação isotérmica ao ar na faixa de 900 a 1100°C e, (b) oxidação cíclica ao ar entre a temperatura ambiente e 900°C.

(III) Avaliar a interface metal/óxido e a morfologia do óxido superficial formado.

(IV) Sugerir um mecanismo, mais provável, para explicar a influência desses elementos de terras raras sobre a velocidade de oxidação das ligas, bem como sobre a aderência da camada de óxido formada.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de elementos de terras raras sobre a resistência à oxidação das ligas AISI 316, AISI 316L e Ni-Cr. Foram utilizados 3 procedimentos distintos para efetuar-se as adições: (a) adição de elementos de terras raras durante a fusão; (b) adição de óxidos de terras raras via metalurgia do pó e, (c) recobrimento superficial com óxidos de terras raras. A seguir, estão descritos os procedimentos adotados para a preparação das ligas e amostras para os ensaios de oxidação a que foram submetidas as amostras e, ainda, os métodos de avaliação utilizados.

5.1 Preparação de Ligas e Amostras

5.1.1 Terras raras adicionadas durante a fusão

As ligas estudadas foram fundidas sob vácuo em forno elétrico à indução e vazadas em lingoteiras metálicas.

As ligas AISI 316+Ce e AISI 316+Y foram preparadas por meio da adição de Ce ou Y metálicos, com graus de pureza superiores a 99,9%, ao AISI 316, de pureza comercial. As ligas NiCr e NiCrAlCe foram preparadas com Ni, Cr, Al e Ce metálicos, com graus de pureza superiores a 99,9%. A composição química dessas ligas consta na tabela 3. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Para a confecção de amostras a partir dessas ligas fundidas, procedeu-se ao corte dos lingotes de AISI 316, AISI 316+Ce, AISI 316+Y, NiCr e NiCrAlCe em pequenas amostras, que foram esmerilhadas e lixadas em papéis abrasivos de carbetto de silício, com granulometrias de até 600 mesh. As amostras com dimensões de, aproximadamente, 10x10x3 mm foram lavadas em água e sabão, desengraxadas em acetona, secas e

pesadas em balança analítica. Na figura 6 está apresentado o fluxograma das etapas de preparação das ligas e amostras para os ensaios de oxidação.

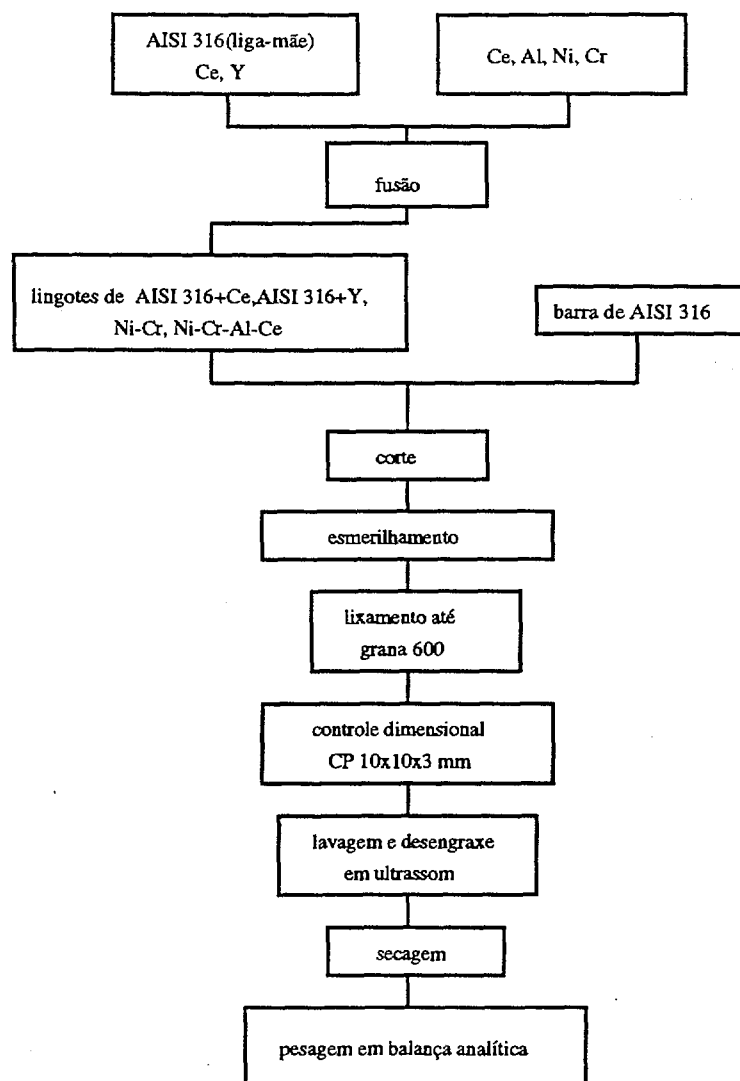


Figura 6: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas obtidas via fusão.

5.1.2 Terras raras adicionadas via metalurgia do pó

Para a confecção das amostras de AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃ procedeu-se à homogeneização dos respectivos pós, durante 20 minutos, em um misturador tipo túrbula. A seguir, os pós foram compactados sob pressão de 6tf/cm²,

determinada a partir das curvas de compressibilidade, apresentadas no Capítulo VI, em prensa uniaxial de matriz flutuante, obtendo-se pastilhas que, a seguir, foram sinterizadas por 2h a 1250°C, sob vácuo de 10^{-4} torr. Após a sinterização foi feito controle dimensional, bem como medidas de densidade hidrostática. O acabamento superficial foi feito em papéis abrasivos de carvão de silício com granulometrias de até 600 mesh. A seguir, procedeu-se a novo controle dimensional que acusou amostras de, aproximadamente, $\varnothing 10 \times 1,5$ mm. Posteriormente, as amostras foram lavadas em água e sabão, desengraxadas em acetona, secas e pesadas em balança analítica. Na figura 7 está apresentado o fluxograma do procedimento adotado para a preparação das amostras contendo óxidos de terras raras, obtidas via metalurgia do pó.

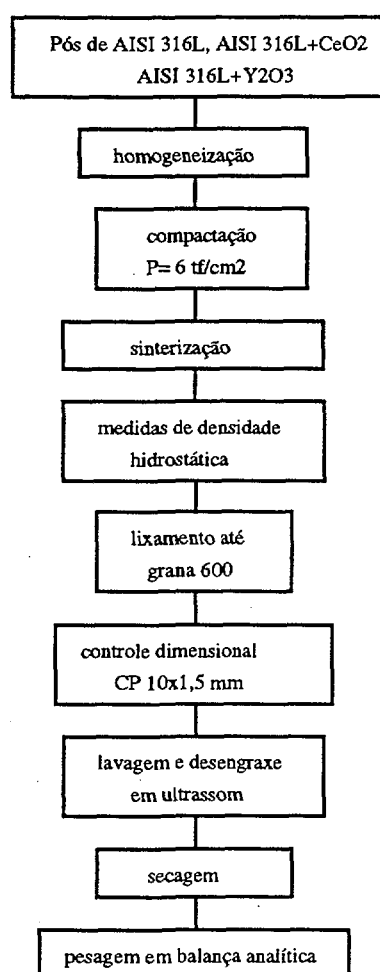


Figura 7: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas obtidas via metalurgia do pó.

A composição química das ligas consta na tabela 4. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

5.1.3 Terras raras adicionadas na forma de recobrimentos

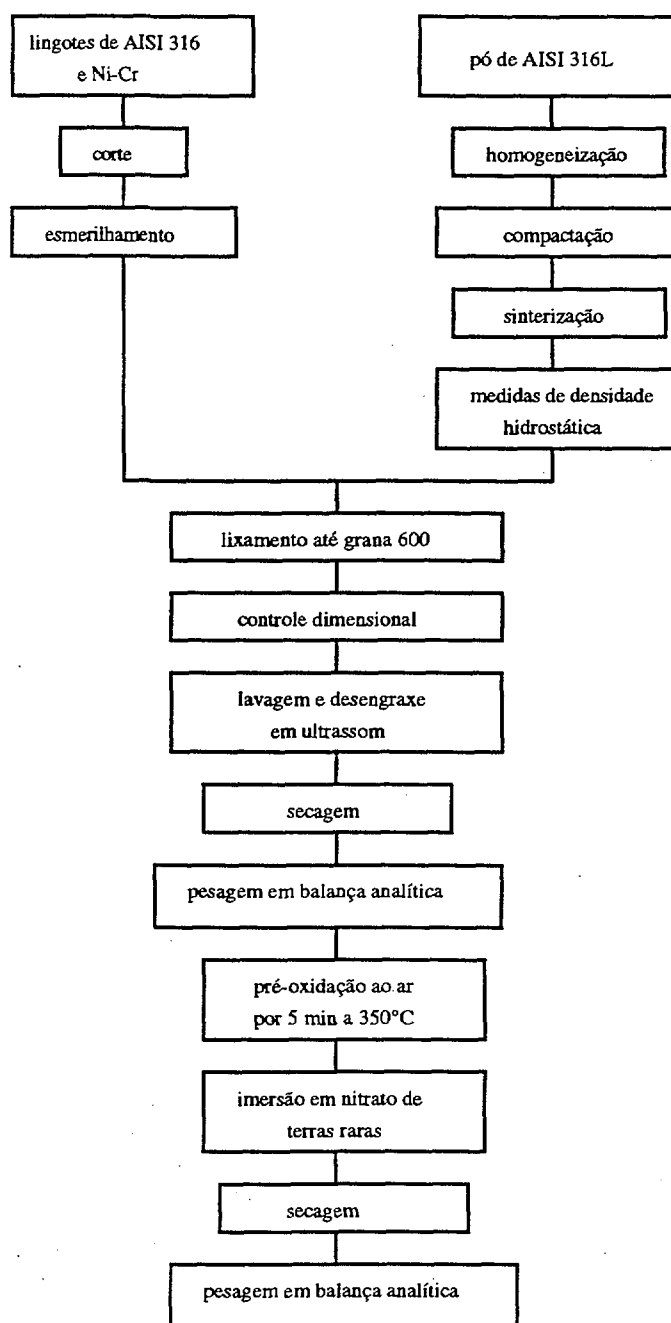


Figura 8: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras recobertas com óxidos de terras raras.

Partindo-se de corpos de prova das ligas AISI 316 e NiCr, preparados conforme o procedimento descrito no item V.1.1 e da liga AISI 316L, preparados conforme o procedimento descrito no item V.1.2, procedeu-se à adição superficial de terras raras. Inicialmente as amostras foram pré-oxidadas ao ar por 5 minutos a 350°C e em seguida imersas em soluções aquosas dos nitratos de terras raras, a saber: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, secas e pesadas em balança analítica, conforme ilustrado na figura 8.

A razão de se pré-oxidar as amostras antes de proceder-se à imersão das mesmas nas soluções de nitratos de terras raras foi para que se formasse uma camada de óxido que aumentaria as propriedades de molhabilidade da superfície e, assim, produziria uma distribuição mais uniforme do nitrato [13].

Para o cálculo da massa de nitrato convertida em óxido durante a oxidação, foram utilizados os fatores 3,59% para o Ce; 4,061% para o Y; 2,108% para o Nd e 8,076% para o La, obtidos experimentalmente por meio da oxidação das soluções aquosas dos respectivos nitratos.

5.2 Ensaios de Oxidação

As amostras das diversas ligas foram submetidas a ensaios de oxidação isotérmica ao ar, em forno tipo mufla a 900, 1000 e 1100°C por períodos de 1, 5, 10 e 20h. Nos ensaios de oxidação cíclica os corpos de prova foram oxidados ao ar, em forno tipo mufla, em 6 ciclos de 2h cada a 900°C, com resfriamento até a temperatura ambiente e pesagem das amostras entre os ciclos.

5.3 Métodos de Avaliação

O comportamento de oxidação das diversas ligas foi avaliado por meio do ganho de peso por unidade de área em função do tempo de oxidação. Para o cálculo do ganho

de peso foi considerado o peso da amostra, acrescido do peso do óxido escamado.

Paralelamente, foi utilizado um microscópio ótico de marca Olympus e um microscópio eletrônico de varredura de marca Philips modelo XL 30, acoplado a um equipamento de análises de micro-regiões por energia dispersiva (EDS) de marca EDAX, modelo 9800 Plus, para identificação dos constituintes e dos gradientes de composição química encontrados nos óxidos. Algumas das micrografias foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de marca Jeol, modelo JXA-6400.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas a seguir foram obtidas por imagens de elétrons secundários.

Com o auxílio de um difratômetro de raios-X de marca Philips, modelo X'Pert PW 3710, foram efetuadas análises da superfície das amostras oxidadas por 10h a 1000 e 1100°C.

5.3.1 Preparação de amostras para microscopia e análises via EDS

5.3.1.1 Amostras não oxidadas

As amostras utilizadas para caracterização microestrutural foram embutidas em resina de cura a frio e lixadas em papéis abrasivos de carbetto de silício com granulometrias de até 1200 mesh. Em seguida, as amostras foram polidas em pastas de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm e então foram atacadas quimicamente com uma solução contendo 20% HNO_3 + 80% HCl (em volume)[36]. Após observação em microscópio ótico as amostras foram recobertas com ouro ou carbono para observação em microscópio eletrônico de varredura e análises via EDS.

5.3.1.2 Amostras Oxidadas

As amostras preparadas para observação da secção transversal foram embutidas

em resina de cura a frio, lixadas em papéis abrasivos de carbeto de silício com granulometrias de até 1200 mesh e, em seguida, polidas em pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm e em alumina de 0,5 μm . Após observação em microscópio ótico as amostras foram recobertas com ouro ou carbono para observação em microscópio eletrônico de varredura e análises via EDS.

Para levantar-se os perfis de composição química na espessura da camada de óxido foram feitas medidas via EDS, em vários pontos, desde a interface gás/óxido (g/o) até a interface óxido/metal (o/m).

As amostras destinadas ao estudo da morfologia dos óxidos superficiais formados foram fixadas diretamente no porta-amostras e recobertas com ouro ou carbono para observação em microscópio eletrônico de varredura.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos Materiais

Nesta secção estão apresentados os resultados da caracterização das diversas ligas utilizadas neste trabalho, as quais, posteriormente, foram submetidas a ensaios de oxidação.

6.1.1 Caracterização das Ligas Obtidas por Fusão

A composição química das ligas, obtida via fluorescência de raios-X, está apresentada na tabela 3.

Tabela 3: Composição química das ligas obtidas via fusão.

Liga	Composição Química (%peso)										
	Cr	Ni	Mn	Mo	Al	Fe	C	S	Si	P	TR
AISI316	17,1	10,0	1,56	2,1	-	bal.	0,076	0,007	0,7	0,028	-
AISI316+Ce	16,9	12,3	1,37	1,9	-	bal.	-	-	0,3	0,016	1,14
AISI316+Y	16,8	10,0	1,42	1,9	-	bal.	-	-	0,3	0,015	1,46
Ni-Cr	18,2	80,7	-	-	-	-	-	-	0,06	0,009	-
Ni-Cr-Al-Ce	18,7	78,1	-	-	1,8	-	-	-	-	-	1,1

TR = Ce ou Y

bal. = balanço

A liga AISI 316 foi utilizada neste trabalho no estado como recebido, não tendo havido, portanto, refusão da liga. Na figura 9 está apresentada a micrografia ótica da

liga. Podem ser observados os grãos austeníticos.

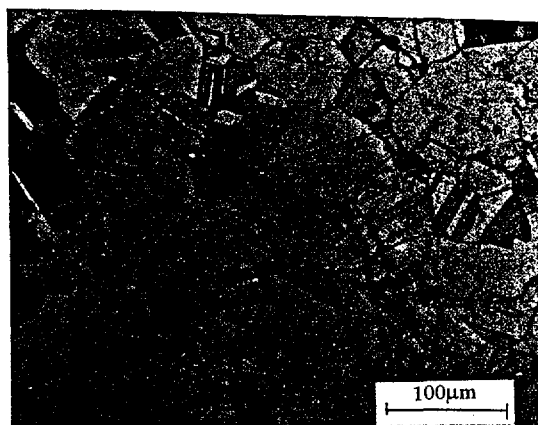


Figura 9: Micrografia ótica da secção transversal da liga AISI 316, como recebida, com ataque.

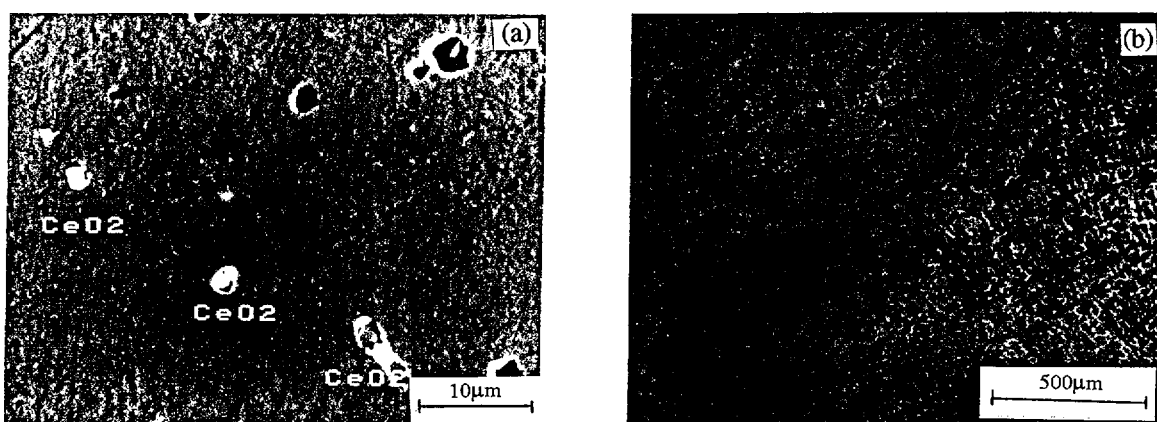


Figura 10: Micrografias da secção transversal da liga AISI 316+Ce, bruta de fusão. (a) sem ataque, por microscopia eletrônica e, (b) com ataque, por microscopia ótica.

Nas figuras 10 e 11 estão apresentadas as micrografias das ligas AISI 316+Ce e AISI 316+Y, respectivamente. Ambas as ligas são brutas de fusão. Pode-se observar a microestrutura dendrítica e a presença de partículas ricas em cério ou em ítrio.

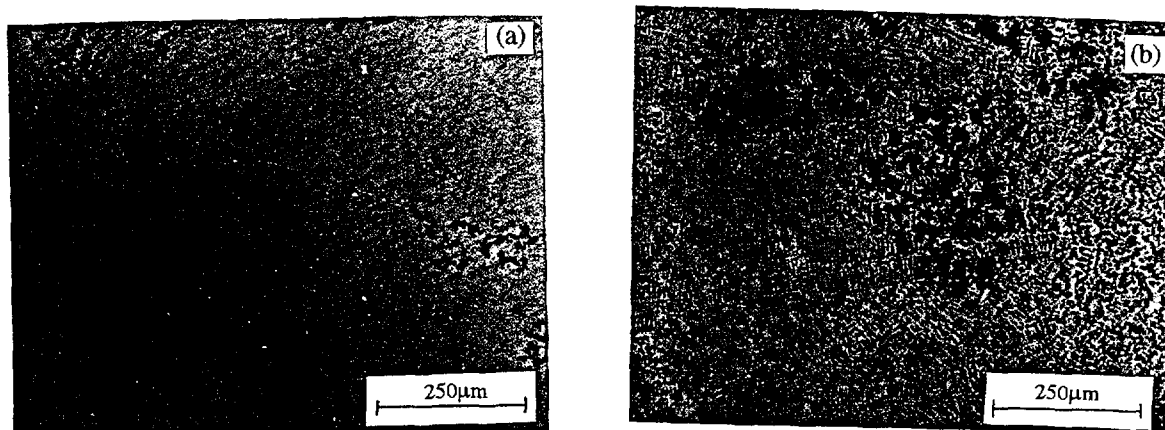


Figura 11: Micrografias óticas da secção transversal da liga AISI 316+Y, bruta de fusão. (a) sem ataque e, (b) com ataque.

Na figura 12 observa-se a micrografia ótica da liga NiCr, bruta de fusão.

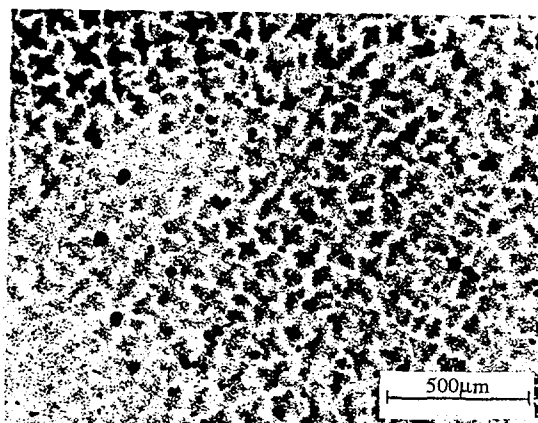


Figura 12: Micrografia ótica da secção transversal da liga NiCr, bruta de fusão, com ataque.

A figura 13 mostra a micrografia da liga NiCrAlCe, bruta de fusão. Pode-se observar a microestrutura dendrítica.

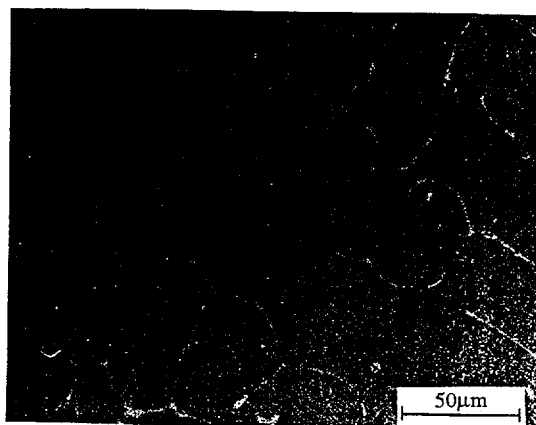


Figura 13: Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal da liga NiCrAlCe, bruta de fusão, sem ataque.

Análises via EDS e via DRX indicaram que o composto formado na região interdendrítica da liga NiCrAlCe era $CeNi_5$. Na figura 14 está apresentado o diagrama de fase Ce-Ni. O composto intermetálico formou-se durante a solidificação da liga.

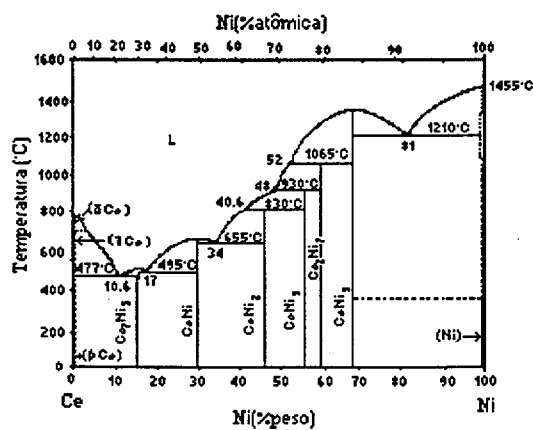


Figura 14: Diagrama de fase Ce-Ni [37].

6.1.2 Caracterização de Ligas obtidas via Metalurgia do Pó

Inicialmente procedeu-se à caracterização dos diferentes pós que foram, posteriormente, utilizados na confecção das ligas.

Tabela 4: Composição química das ligas obtidas via metalurgia do pó.

Liga	Composição Química (%peso)								
	Cr	Ni	Mn	Mo	Fe	C	S	Si	P
AISI316L	18,0	12,9	<0,5	2,6	bal.	0,028	0,006	0,7	0,023
AISI316L+CeO ₂	17,6	12,7	<0,5	2,3	bal.	-	-	1,7	0,016
AISI316L+Y ₂ O ₃	17,7	14	<0,5	2,1	bal.	-	-	0,8	<0,010

bal. = balanço

A composição química das ligas, obtida via fluorescência de raios-X, está apresentada na tabela 4. A quantidade de pós de CeO₂ ou Y₂O₃ adicionada às ligas foi de 1% em peso. Após a sinterização, a análise dos elementos de terras raras presentes foi feita apenas de forma qualitativa.

A distribuição granulométrica do pó de AISI 316L, feita em peneiras, está apresentada na tabela 5.

Tabela 5: Distribuição granulométrica do pó de AISI 316L.

faixa granulométrica	distribuição (%)
+65 mesh	traços
-65+100 mesh	0,22
-100+150 mesh	6,35
-150+250 mesh	20,21
-250+325 mesh	16,97
-325+400 mesh	16,57
-400 mesh	38,29

Na figura 15a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura do pó de AISI 316L, onde pode-se observar a forma irregular das partículas.

Nas figuras 15b e 15c estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura dos pós de CeO_2 e Y_2O_3 , respectivamente. Observa-se na figura 15b que o pó de CeO_2 tem forma acicular e, na figura 15c, que o pó de Y_2O_3 possui forma irregular. Os pós foram classificados em peneiras e a faixa granulométrica utilizada para a posterior confecção das ligas AISI 316L+ CeO_2 e AISI 316L+ Y_2O_3 foi -325+400 mesh. Ambos os pós apresentaram grande tendência à aglomeração após o peneiramento.

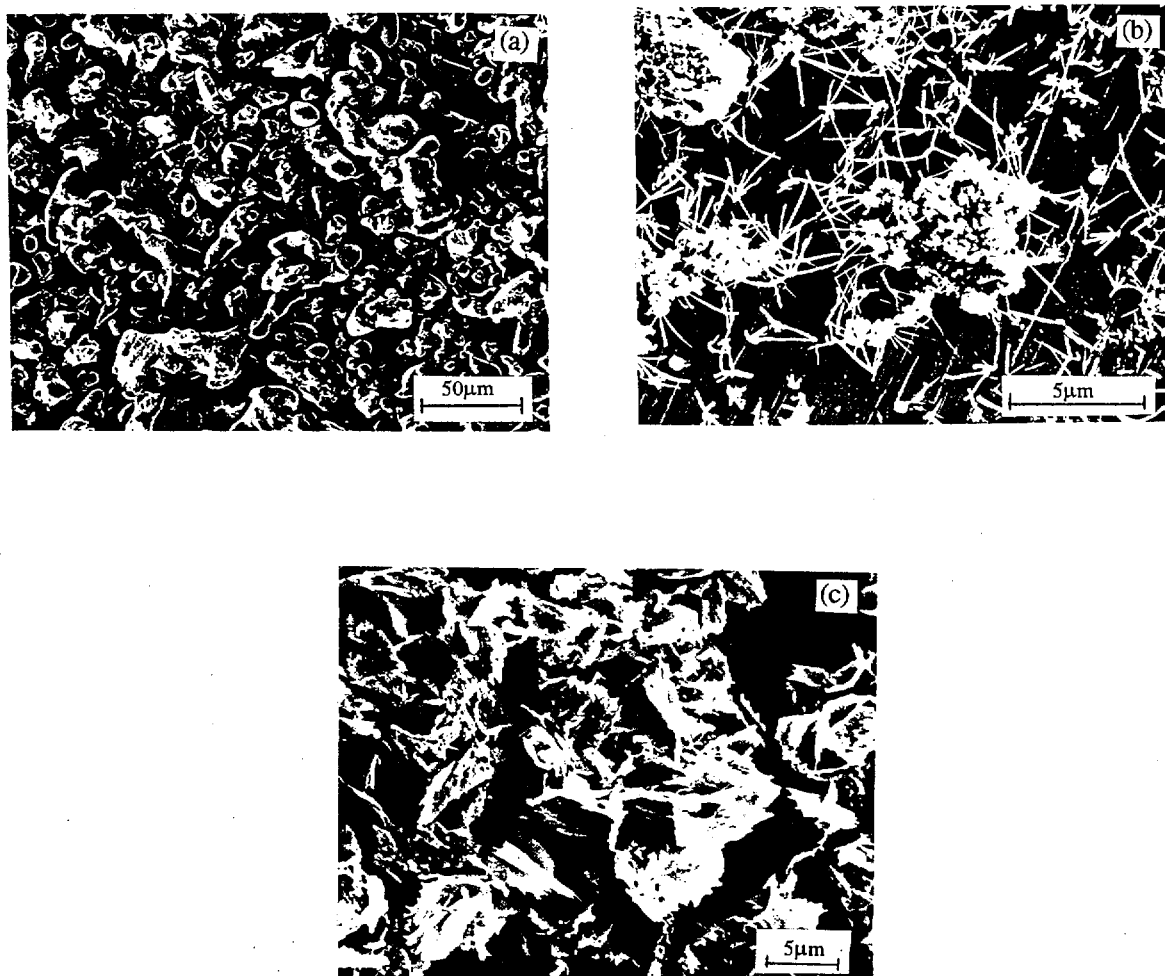


Figura 15: Micrografias eletrônicas de varredura dos pós. (a) AISI 316L, (b) CeO_2 e, (c) Y_2O_3 .

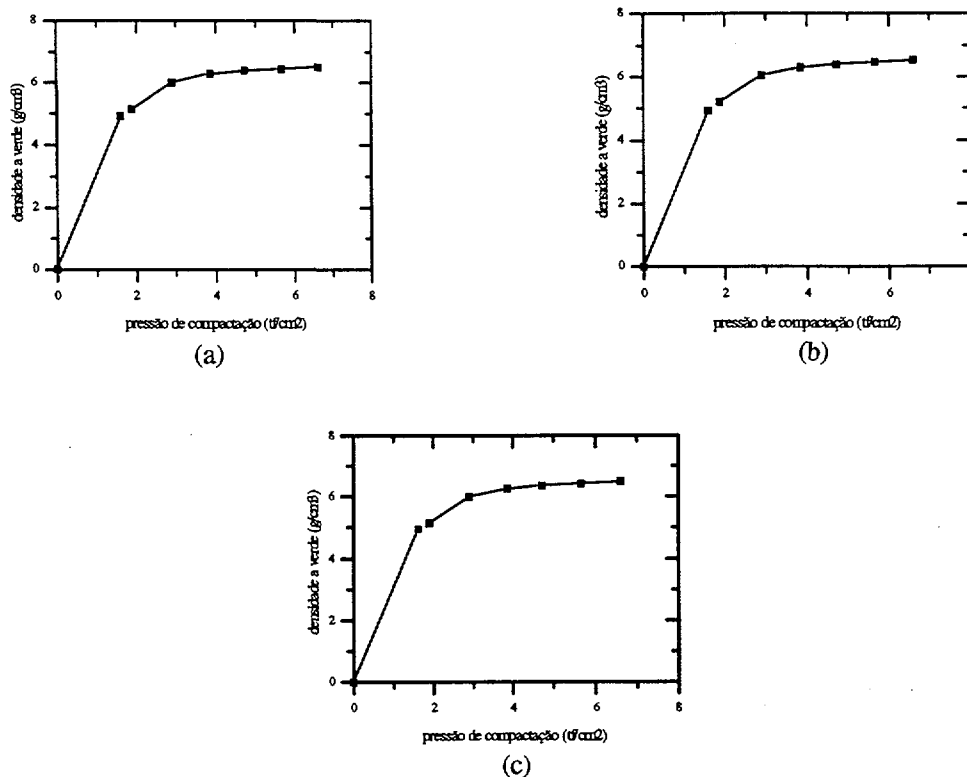


Figura 16: Curvas de compressibilidade. (a) AISI 316L, (b) AISI 316L+CeO₂ e, (c) AISI 316L+Y₂O₃.

Nas figuras 16a, 16b e 16c estão apresentadas as curvas de compressibilidade dos pós de AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente. Com base nestas curvas foi adotada a pressão de 6tf/cm² para a compactação dos pós.

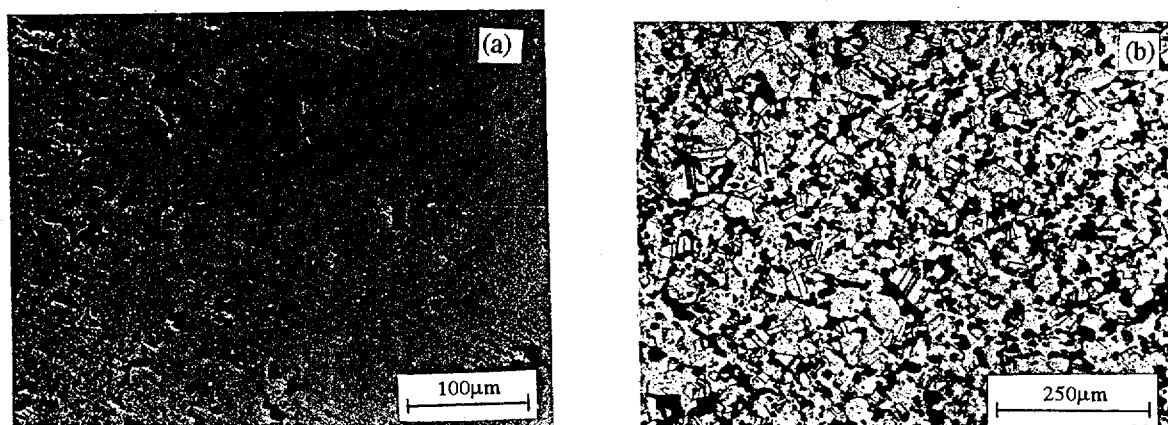


Figura 17: Micrografias da secção longitudinal do AISI 316L sinterizado por 2h a 1250°C. (a) sem ataque, por microscopia eletrônica e, (b) com ataque, por microscopia ótica.

A micrografia eletrônica de varredura da liga AISI 316L, sinterizada, está apresentada na figura 17a. Estão indicadas na figura as regiões (1) e (2) que correspondem, respectivamente, ao centro e à borda da pastilha. Observa-se que na região (1) a amostra é mais densa e os poros apresentam menor tamanho, bem como formas mais arredondadas que na região (2). Na figura 17b está apresentada a micrografia ótica da mesma liga, com ataque. Observa-se os grãos austeníticos.

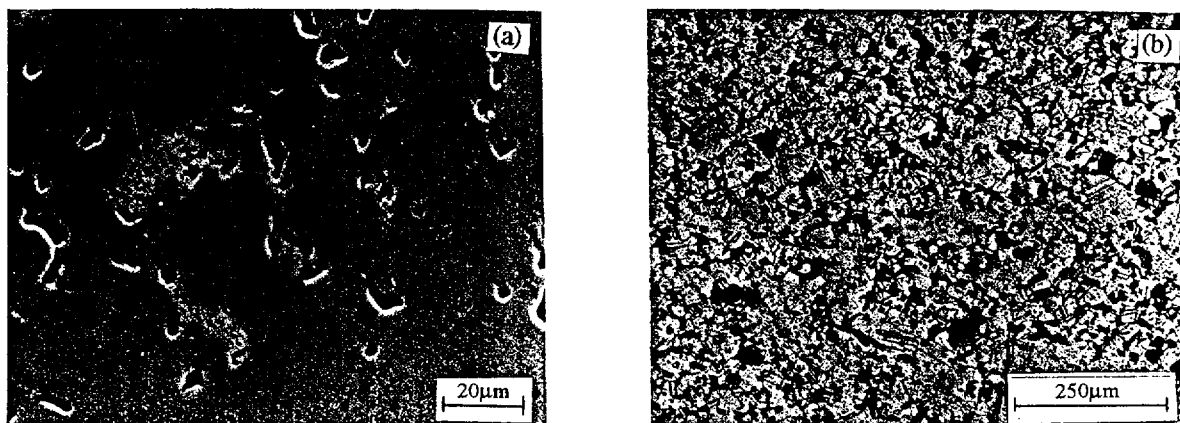


Figura 18: Micrografias da secção longitudinal da liga AISI 316L+CeO₂, sinterizada 2h a 1250°C. (a) sem ataque, por microscopia eletrônica e, (b) com ataque, por microscopia ótica.

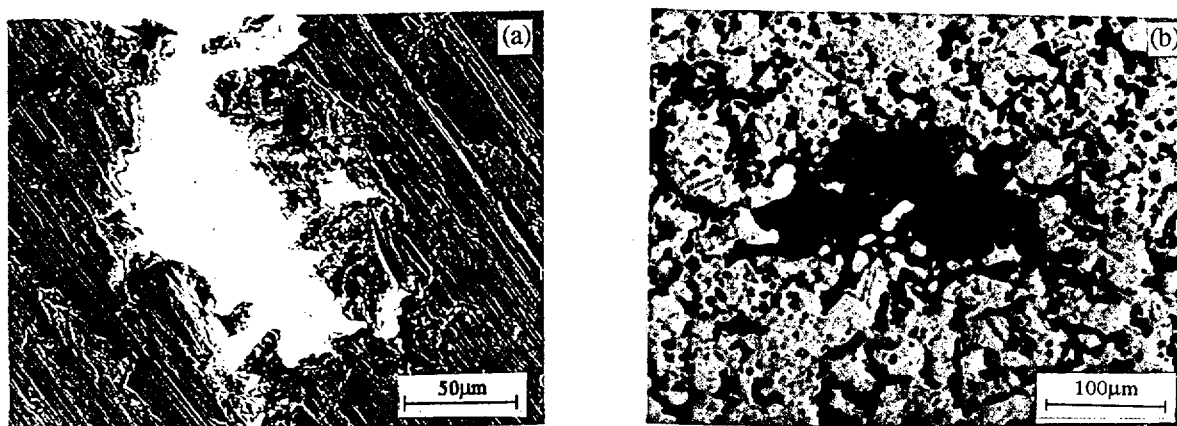


Figura 19: Micrografias da secção longitudinal da liga AISI 316L+Y₂O₃, sinterizada 2h a 1250°C. (a) sem ataque, por microscopia eletrônica e, (b) com ataque, por microscopia ótica.

Nas figuras 18 e 19 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das ligas AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente. Ambas as amostras

estão sinterizadas. As partículas de CeO_2 ou Y_2O_3 estão localizadas entre as partículas metálicas.

Na figura 18 observa-se que os aglomerados de CeO_2 estão distribuídos homogeneamente pela matriz metálica. Existem alguns aglomerados grandes, mas a maioria deles é pequena e está homogeneamente distribuída. Na figura 19 observa-se que os aglomerados de Y_2O_3 são sempre muito grandes e encontram-se distribuídos em poucas regiões, principalmente junto à borda das pastilhas.

Todas as amostras apresentaram valores de densidade hidrostática superiores a 90% da densidade teórica.

6.1.3 Caracterização das Soluções Utilizadas como Recobrimento

As soluções aquosas de elementos reativos utilizadas para efetuar-se o recobrimento das ligas foram obtidas a partir dos carbonatos desses elementos, segundo as reações:

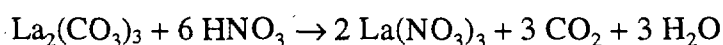
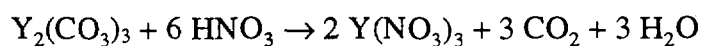
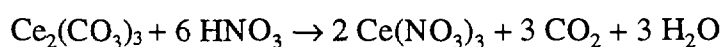
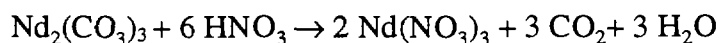


Tabela 5: Caracterização das soluções aquosas de nitratos de terras raras.

Solução	pH	C (g/l)
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	-0,40	49,4
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	-1,27	49,7
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	-0,70	24,4
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	-0,83	46,1

C = concentração de terras raras

Na tabela 5 estão apresentados os valores de pH e de concentração de elementos reativos nas soluções utilizadas.

6.2 Ensaio Isotérmicos

6.2.1 Oxidação das Ligas AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y

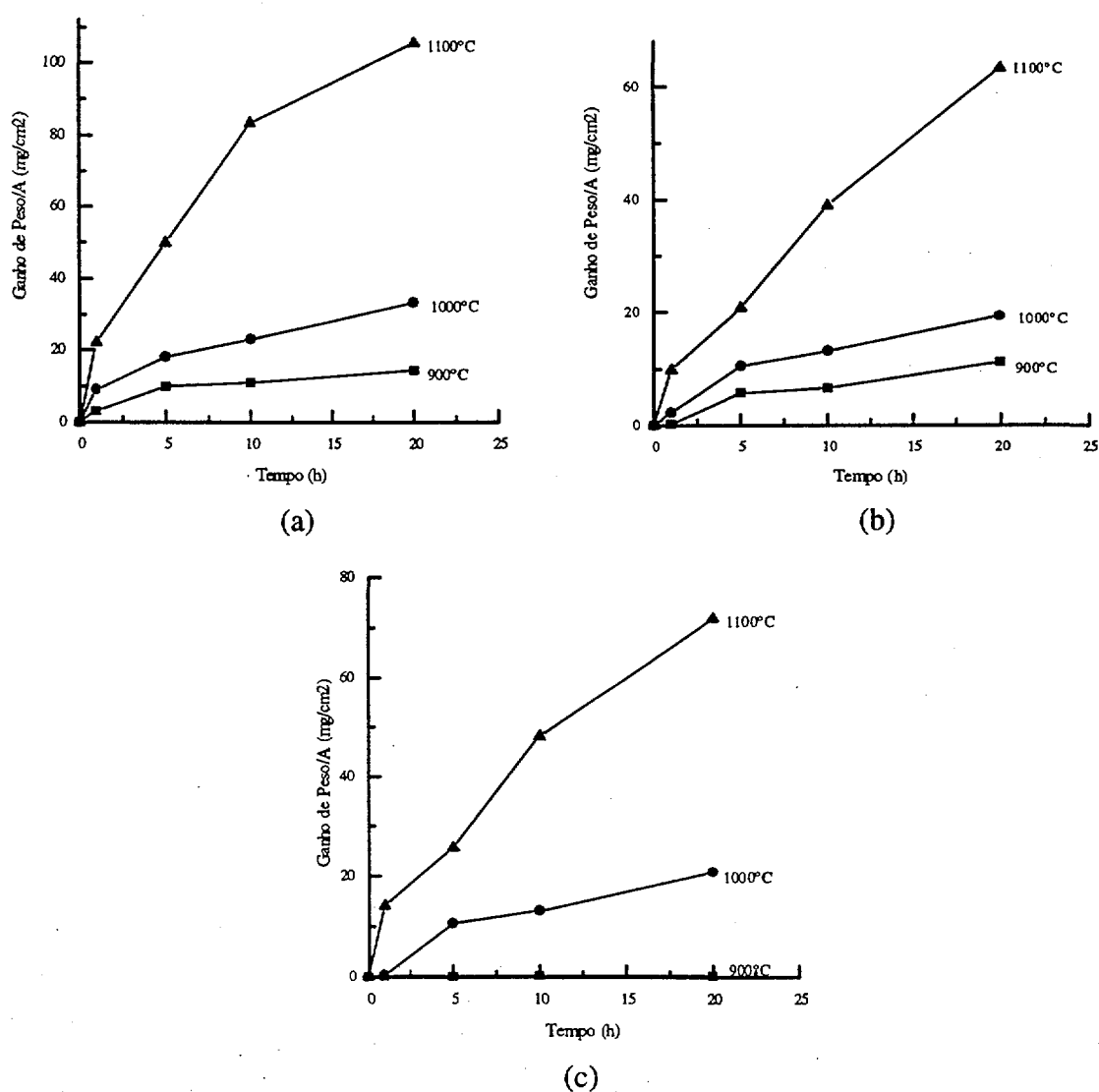


Figura 20: Ganho de peso por unidade de área a 900, 1000 e 1100°C. (a) AISI 316, (b) AISI 316+Ce e, (c) AISI 316+Y.

As curvas obtidas a partir da oxidação isotérmica a 900, 1000 e 1100°C das ligas AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y estão apresentadas nas figuras 20a, 20b e 20c, respectivamente. Pode-se observar que, para todas as ligas, os ganhos de peso por unidade de área aumentaram em função do aumento do tempo ou da temperatura.

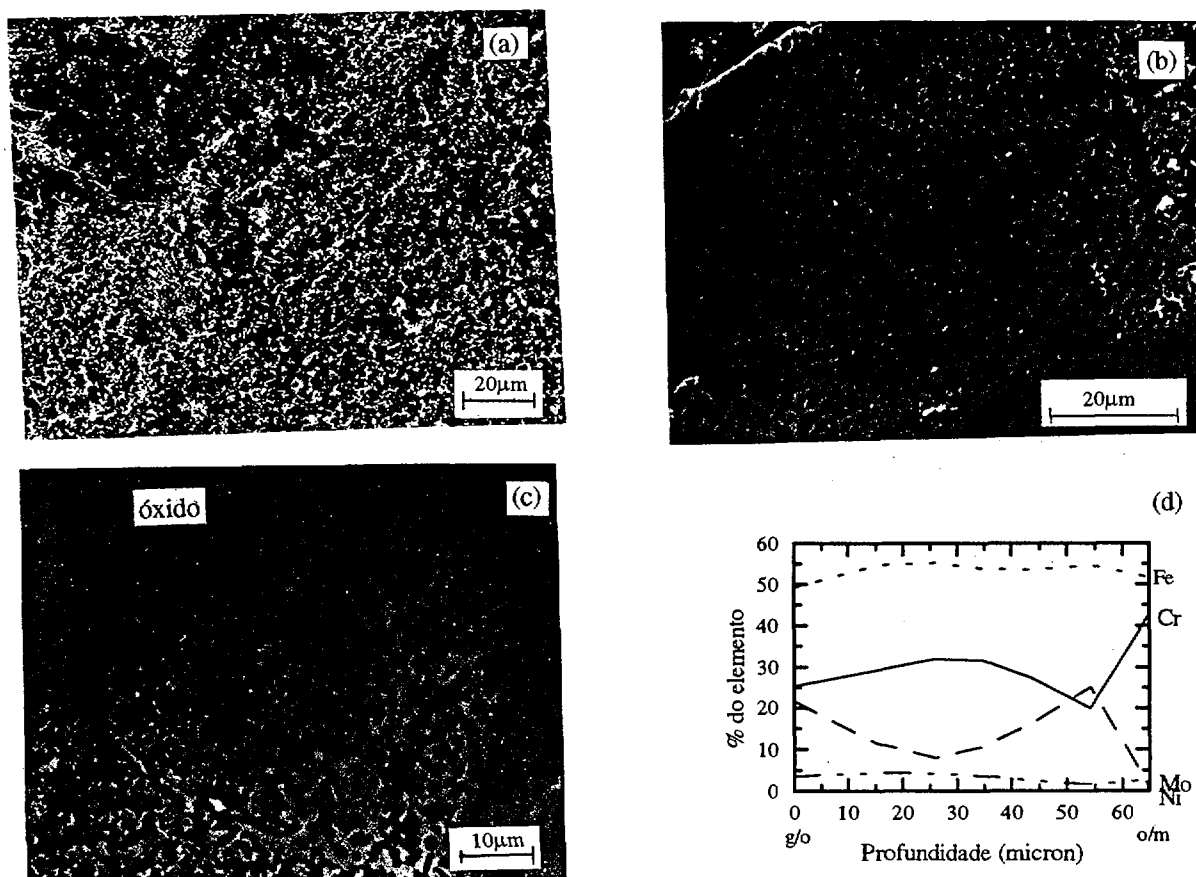


Figura 21: Liga AISI 316 oxidada por 5h a 1000°C. (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície, (b) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal, (c) maior aumento na região de (b) e, (d) variação da composição química na camada de óxido.

O óxido formado sobre a liga AISI 316 escamou em todos os ensaios e apresentou, na interface óxido/gás, coloração cinza-escura e, próximo à interface metal/óxido, coloração marron-avermelhada. Esta diferença de coloração indica a existência de um gradiente de composição química na camada de óxido. Na figura 21a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga oxidada por 5h a 1000°C,

onde observa-se a superfície da amostra (interface óxido/gás) e as regiões onde o óxido superficial, ao escamar, deixou exposta uma camada mais interna de óxido. Foram efetuadas medidas via DRX na amostra oxidada por 10h a 1000°C que indicaram que o principal óxido formado foi Fe_2O_3 , tendo havido também a formação de Fe_3O_4 ou FeCr_2O_4 .

A figura 21b é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316, oxidado por 5h a 1000°C. Pode-se observar certa uniformidade na espessura da camada de óxido. Observa-se, também, que não existe uma linha contínua delimitando a interface metal/óxido.

A figura 21c é um aumento da micrografia da figura 21b. Foram efetuadas análises via EDS na camada oxidada que permaneceu aderida ao substrato metálico. A figura 21d é um perfil ilustrativo do gradiente de composição química encontrado nessa camada. Pode-se observar que o teor máximo de Cr ocorre na interface metal/óxido e, o mínimo, na região adjacente a ela. O teor de Fe é aproximadamente constante em toda a espessura. O Ni tem alta concentração na interface óxido/gás, mas esta diminui até atingir em torno de 1/3 da espessura do óxido. A concentração de Ni aumenta novamente, atingindo seu máximo onde a concentração de Cr é mínima. Na interface metal/óxido ocorrem o mínimo teor de Ni e o máximo de Cr. Convém esclarecer que neste perfil, bem como em outros semelhantes, que estão apresentados neste trabalho, tanto a porcentagem do elemento, quanto a distância entre as interfaces (profundidade), não podem ser considerados em valores absolutos. Assim, os valores são apenas aproximações, para facilitar o acompanhamento das variações no teor dos elementos, na camada oxidada. O equipamento não permite a determinação exata da porcentagem do elemento e as análises foram efetuadas numa área e não são, portanto, pontuais.

O óxido formado sobre a liga AISI 316+Ce não escamou no ensaio efetuado a 900°C por 1h, mas o fez nos ensaios seguintes. A 900°C a coloração do óxido escamado era, na interface óxido/gás, cinza-escuro brilhante, contendo "protuberâncias" esbranquiçadas e, próximo à interface óxido/metalo, marron-avermelhada. A 1000 e 1100°C observou-se que o óxido escamado, na interface óxido/gás, manteve o mesmo aspecto que a 900°C; entretanto, próximo à interface óxido/metalo, apresentou coloração cinza-escuro e opaca. Novamente, observam-se indícios de gradiente de composição química na camada de óxido, e que este variou em função da temperatura.

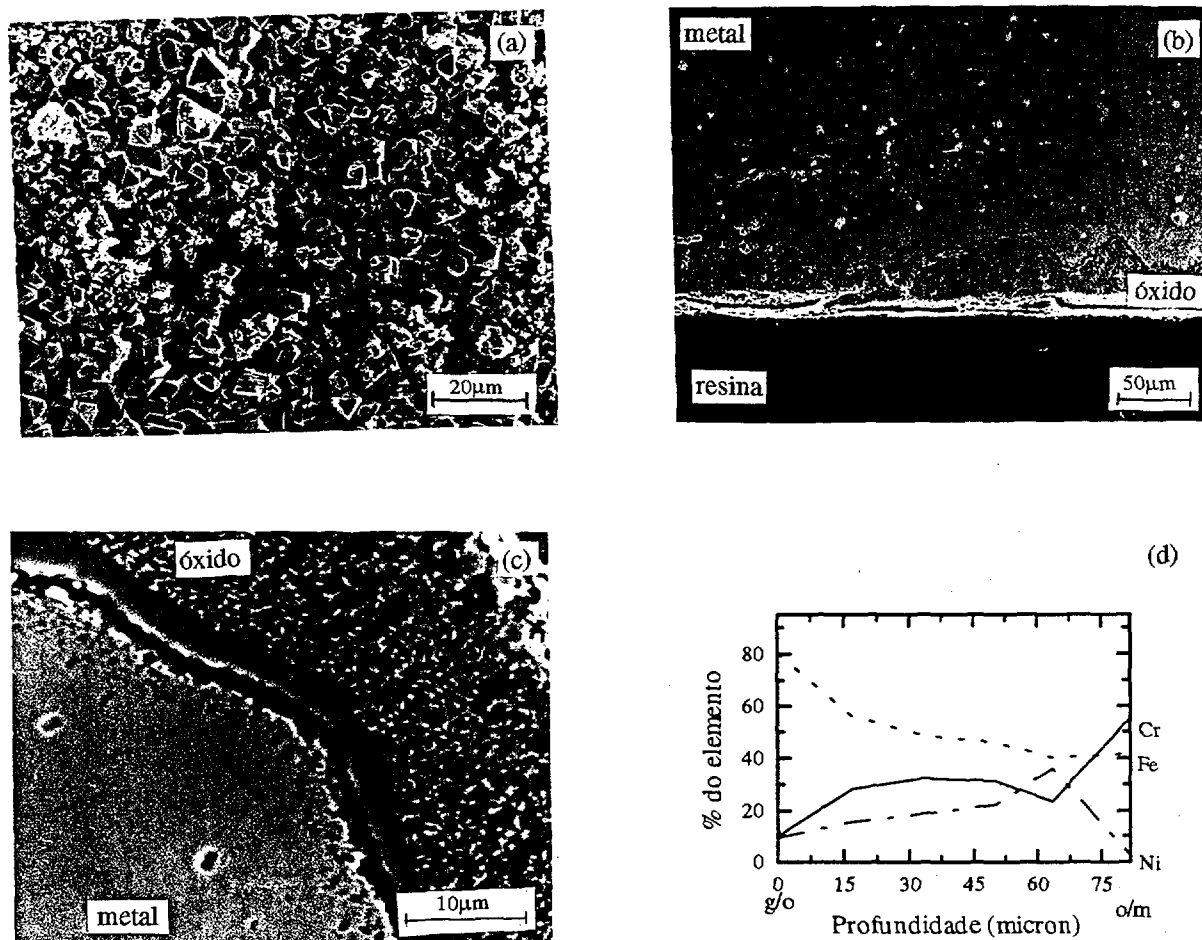


Figura 22: Liga AISI 316+Ce oxidada 5h a 1000°C. (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície, (b) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal, (c) aumento na região de (b) e, (d) variação da composição química na camada de óxido

Na figura 22a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga AISI 316+Ce, oxidada por 5h a 1000°C. Análises via DRX efetuadas na superfície de uma amostra da mesma liga, oxidada por 10h a 1000°C, indicaram que o principal óxido formado era Fe_2O_3 , tendo havido também a formação de NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 ou Fe_3O_4 . Foi detectada a presença de CeO_2 . Na figura 22b está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do mesmo material da figura 22a. Observa-se que a camada oxidada possui espessura variável, alternando regiões de maior e menor penetração do óxido no substrato metálico. A figura 22c é um aumento na região da figura 22b. Observa-se que a camada de óxido é delimitada por porosidades. Pode-se perceber também a existência de uma camada contínua junto à interface metal/óxido. Análises via EDS efetuadas nessa camada revelaram-na rica em cromo. As partículas claras dispersas no interior da liga e do óxido são ricas em cério.

Foram efetuadas medidas via EDS na camada oxidada que permaneceu aderida ao substrato metálico e observou-se que o teor de Fe no óxido aumenta em direção à interface óxido/gás, onde atinge o seu máximo. O Cr atinge seu teor máximo junto à interface metal/óxido. Na região adjacente seu teor cai, voltando a aumentar gradativamente em direção à interface óxido/gás, mas nas proximidades dessa interface, volta a diminuir. O teor mínimo de Cr ocorre na interface óxido/gás. O teor mínimo de Ni ocorre na interface metal/óxido. Na região adjacente, este elemento atinge seu teor máximo, que diminui gradativamente em direção à interface óxido/gás, como pode ser observado no perfil ilustrativo apresentado na figura 22d.

A figura 23a é a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga AISI 316+Y oxidada por 5h a 1000°C. Análises via EDS detectaram a presença de Y nessa superfície.

A figura 23b é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da mesma liga da figura 23a. Análises via EDS realizadas na amostra, mostraram que as partículas dispersas no interior da liga eram ricas em Y. Análises via EDS, feitas na

espessura da camada de óxido, mostraram que o perfil de composição química é semelhante ao observado para a liga AISI 316+Ce, mostrado na figura 22c. O Y foi detectado em algumas regiões claras do óxido que circundam as porosidades, juntamente com altas concentrações de Ni. Medidas via DRX efetuadas na amostra oxidada por 10h a 1000°C indicaram que o principal óxido formado era NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4 ou Fe_3O_4 . Foi também detectada a presença de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e Y_2O_3 .

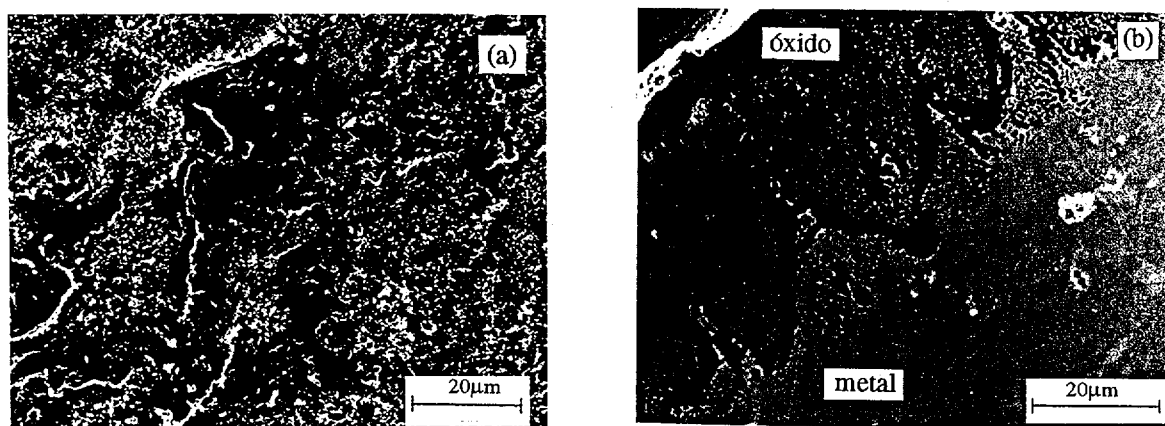


Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura da liga AISI 316+Y oxidada 5h a 1000°C. (a) superfície e, (b) secção transversal.

Na figura 24a estão apresentadas as curvas de oxidação obtidas para o AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y a 900°C. Convém lembrar que as ligas têm diferenças microestruturais. Observa-se que as taxas de oxidação das ligas com adição de Ce ou Y são sempre inferiores às da liga sem adições. Até 1h a 900°C as taxas de oxidação para as ligas com adição das terras raras são praticamente iguais. A partir daí e até 5h, a liga com adição de Ce sofre oxidação intensa e até 20h suas taxas são bastante superiores às obtidas para a liga contendo Y. Observou-se que o AISI 316+Y não sofreu qualquer escamação até 10h a 900°C e, que para 1h a 900°C, a liga contendo Ce também não sofreu escamação, mas o fez a partir daí. Dessa forma, é possível que esse aumento

brusco na taxa de oxidação do AISI 316+Ce corresponda a um novo período de oxidação transiente [2], onde o metal tenta recompor a camada protetora superficial rompida. O AISI 316+Y detém as menores taxas de oxidação no período.

Na figura 24b estão apresentadas as curvas de oxidação do AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y a 1000°C. Pode-se observar que o comportamento de oxidação das ligas contendo Ce ou Y é bastante similar e que ambas as adições conduzem a taxas de oxidação sempre inferiores às da liga sem adições, em todos os períodos de tempo.

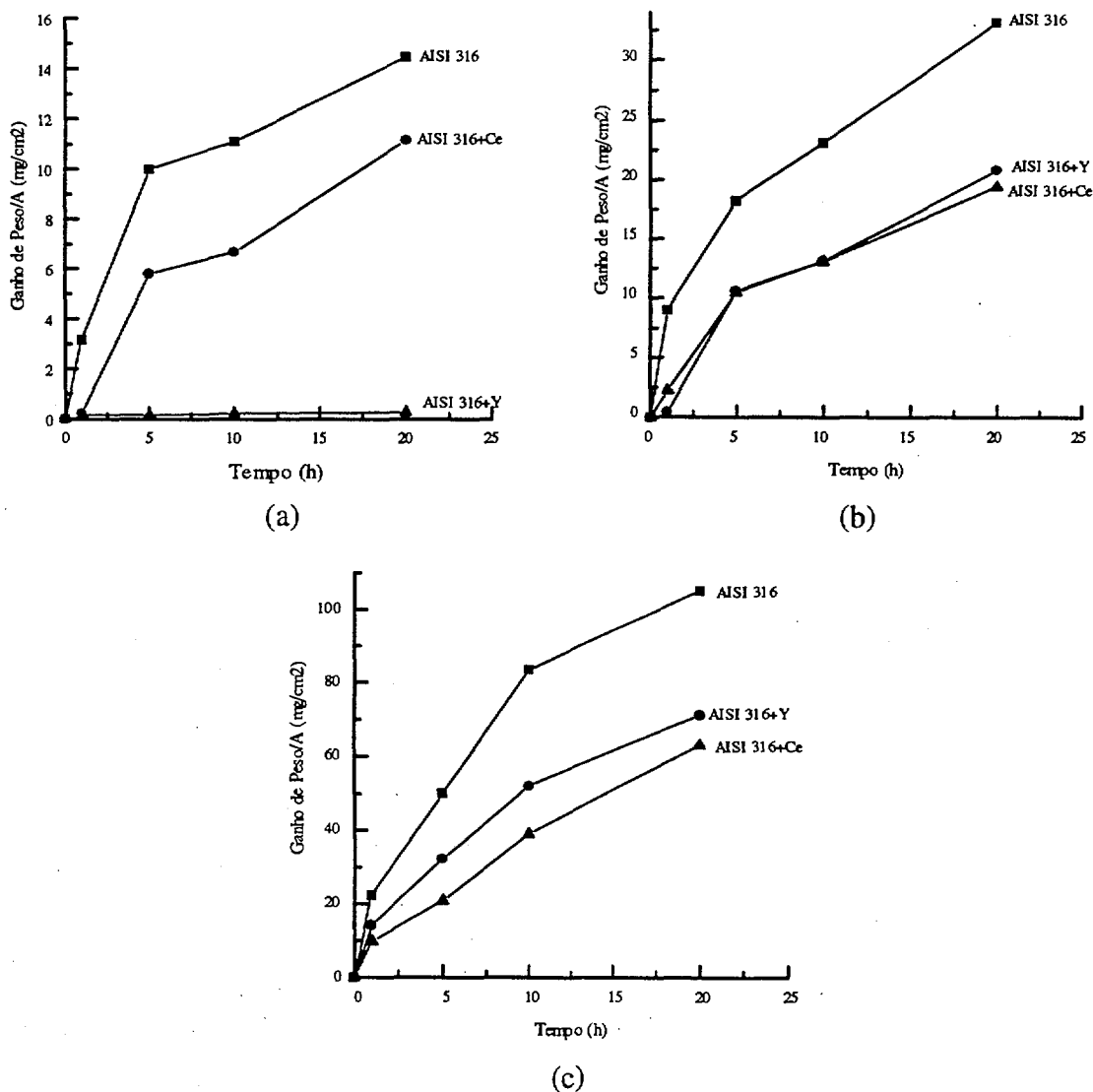


Figura 24: Ganho de peso por unidade de área das ligas AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y. (a) 900°C, (b) 1000°C e, (c) 1100°C.

A figura 24c mostra as curvas de oxidação do AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y a 1100°C. Pode-se observar que as adições de Ce ou Y reduziram as taxas de oxidação, sendo que a adição de Ce teve uma influência maior. A esta temperatura todas as ligas sofreram escamação.

As amostras da liga AISI 316 sem adições (figuras 21b e 21c), oxidadas por 5h a 1000°C, apresentaram zonas de oxidação interna que não deram origem a uma camada contínua rica em cromo junto à interface metal/óxido. No entanto, as ligas AISI 316+Ce e AISI 316+Y, oxidadas sob as mesmas condições (figuras 22c e 23b, respectivamente), apresentam a formação dessa camada contínua e rica em cromo, que dificultaria o acesso de oxigênio à liga, diminuindo assim a velocidade de oxidação.

6.2.2 Oxidação das Ligas NiCr e NiCrAlCe

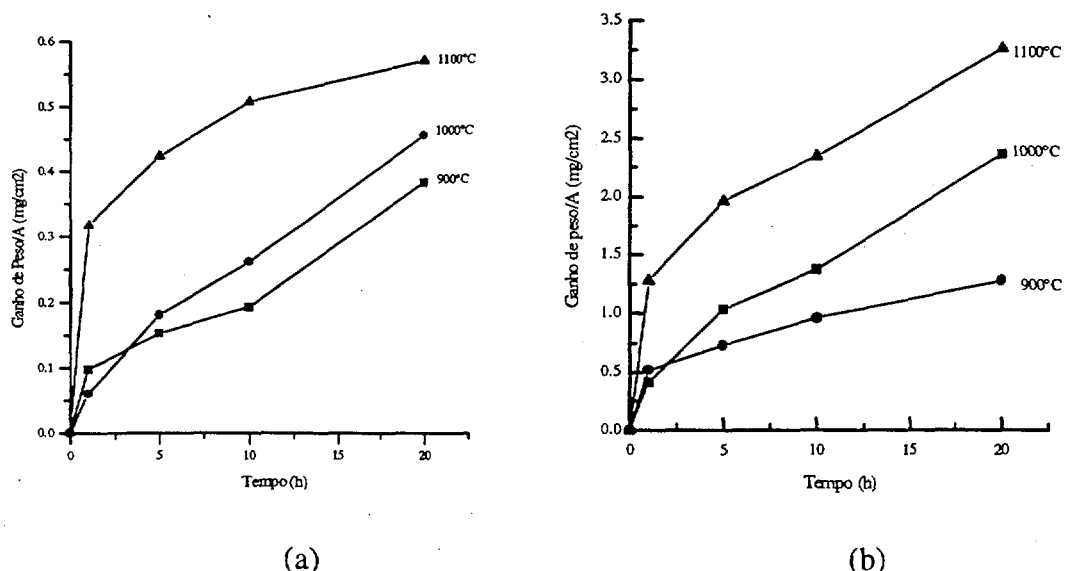


Figura 25: Ganho de peso por unidade de área a 900, 1000 e 1100°C. (a) NiCr e, (b) NiCrAlCe.

Nas figuras 25a e 25b estão apresentadas as curvas obtidas a partir da oxidação isotérmica ao ar a 900, 1000 e 1100°C, das ligas NiCr e NiCrAlCe, respectivamente. Ambas as ligas são brutas de fusão.

Na figura 26a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga NiCr, oxidada por 5h a 1000°C. Análises via DRX efetuadas numa amostra oxidada por 10h a 1000°C mostraram que o óxido superficial era Cr_2O_3 . Toda a superfície da amostra tem o mesmo aspecto, homogêneo. Na figura 26b está apresentada a secção transversal da mesma amostra da figura 26a. Observa-se uma camada contínua de óxido sobre o substrato metálico. A liga não sofreu qualquer escamação até 10h a 1100°C. Após 20h a 1100°C a liga apresentou leve escamação, na forma de um pó verde, bastante fino e em pequena quantidade. O óxido que permaneceu aderido ao substrato apresentou coloração esverdeada.

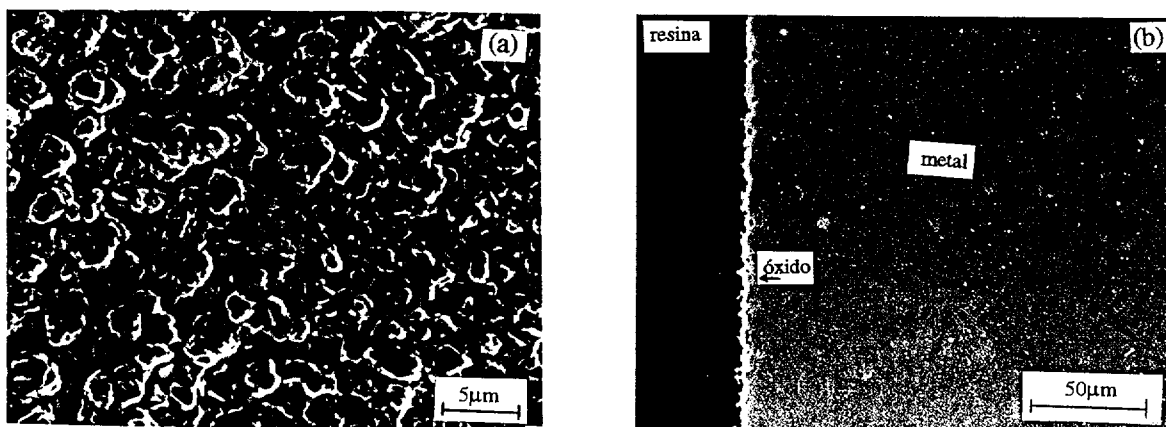


Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura da liga NiCr oxidada por 5h a 1000°C. (a) superfície e, (b) secção transversal.

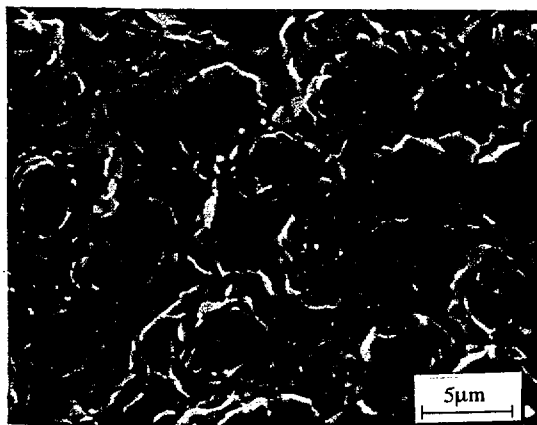


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga NiCr oxidada por 5h a 1100°C.

A figura 27 é a micrografia eletrônica de varredura da superfície do mesmo material da figura 26, oxidado por 5h a 1100°C. Pode-se observar um aumento do tamanho de grão do óxido, em função do aumento da temperatura.

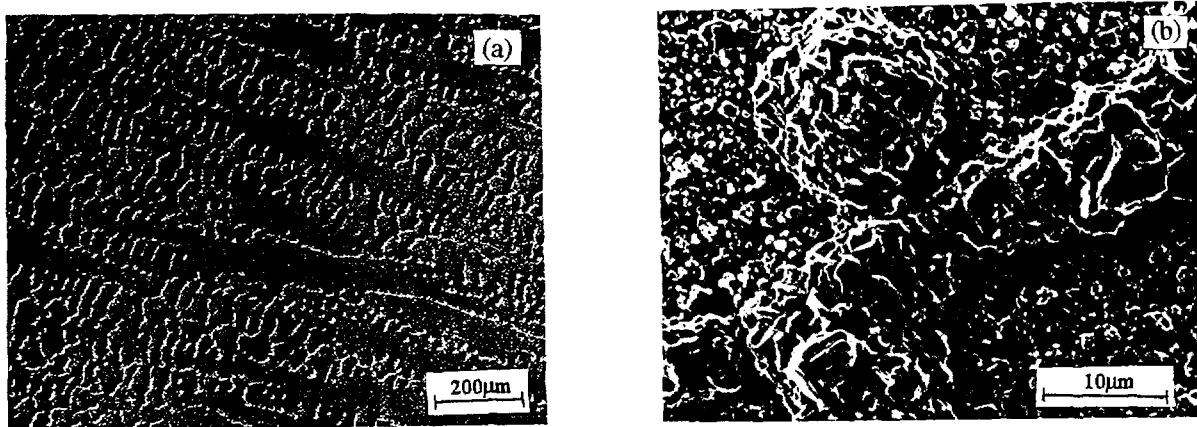


Figura 28: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga NiCrAlCe. (a) oxidada 20h a 900°C e, (b) aumento de (a).

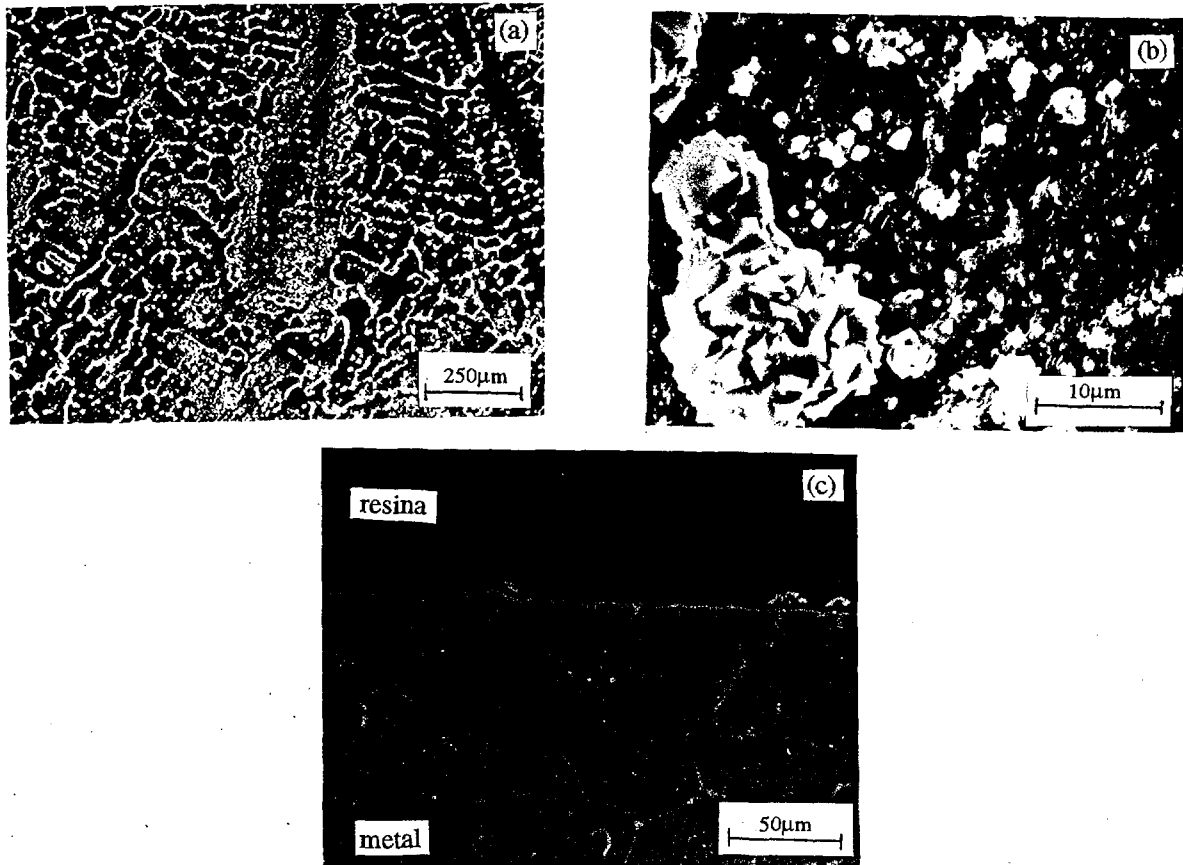


Figura 29: Micrografias eletrônicas de varredura da liga NiCrAlCe oxidada 5h a 1000°C. (a) superfície da amostra, (b) aumento de (a) e, (c) secção transversal de (a).

Nas figuras 28a, 29a e 30a estão apresentadas micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga NiCrAlCe oxidada por 20h a 900°C, 5h a 1000°C e 5h a 1100°C, respectivamente, onde pode-se observar a oxidação diferenciada na região interdendrítica.

As figuras 28b, 29b e 30b são micrografias com maior aumento das regiões apresentadas nas figuras 28a, 29a e 30a, respectivamente. Pode-se observar a formação de "florezinhas" nas regiões interdendríticas.

A figura 29c é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra da figura 29a. Análises via EDS e via DRX indicaram que o composto formado na região interdendrítica era $CeNi_5$. Pode-se observar que onde a região interdendrítica encontra a superfície da amostra, há a formação das "florezinhas". Toda essa região interdendrítica, próxima à superfície da amostra apresenta, na região metálica adjacente, vazios. Dessa forma, é possível supor que esteja havendo difusão de íons do interior da liga para a superfície desta, e que a região interdendrítica seja um caminho preferencial. Assim, os vazios aí localizados seriam provenientes da coalescência de lacunas. Observa-se, também, que a interface metal/óxido é delimitada por porosidades. A liga NiCrAlCe não sofreu qualquer escamação mesmo após 20h a 1100°C e o óxido superficial formado apresentou coloração cinza-escuro.

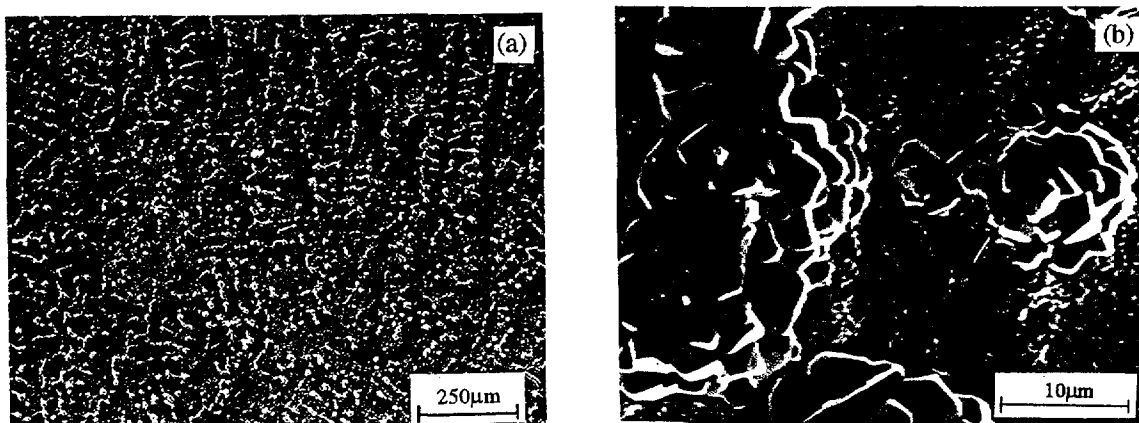


Figura 30: Micrografias eletrônicas de varredura da liga NiCrAlCe oxidada 5h a 1100°C. (a) superfície e, (b) aumento na região de (a).

Análises via DRX efetuadas na superfície da amostra oxidada por 10h a 1000°C indicaram que o principal óxido formado era Cr_2O_3 . A liga não formou Al_2O_3 em sua superfície devido, provavelmente, ao fato de a adição de 2% Al (em peso) não ter sido suficiente para promover a sua formação. Uma liga contendo pelo menos 15% Cr promoveria o estabelecimento de uma camada de Al_2O_3 numa liga contendo 3-4% Al [38].

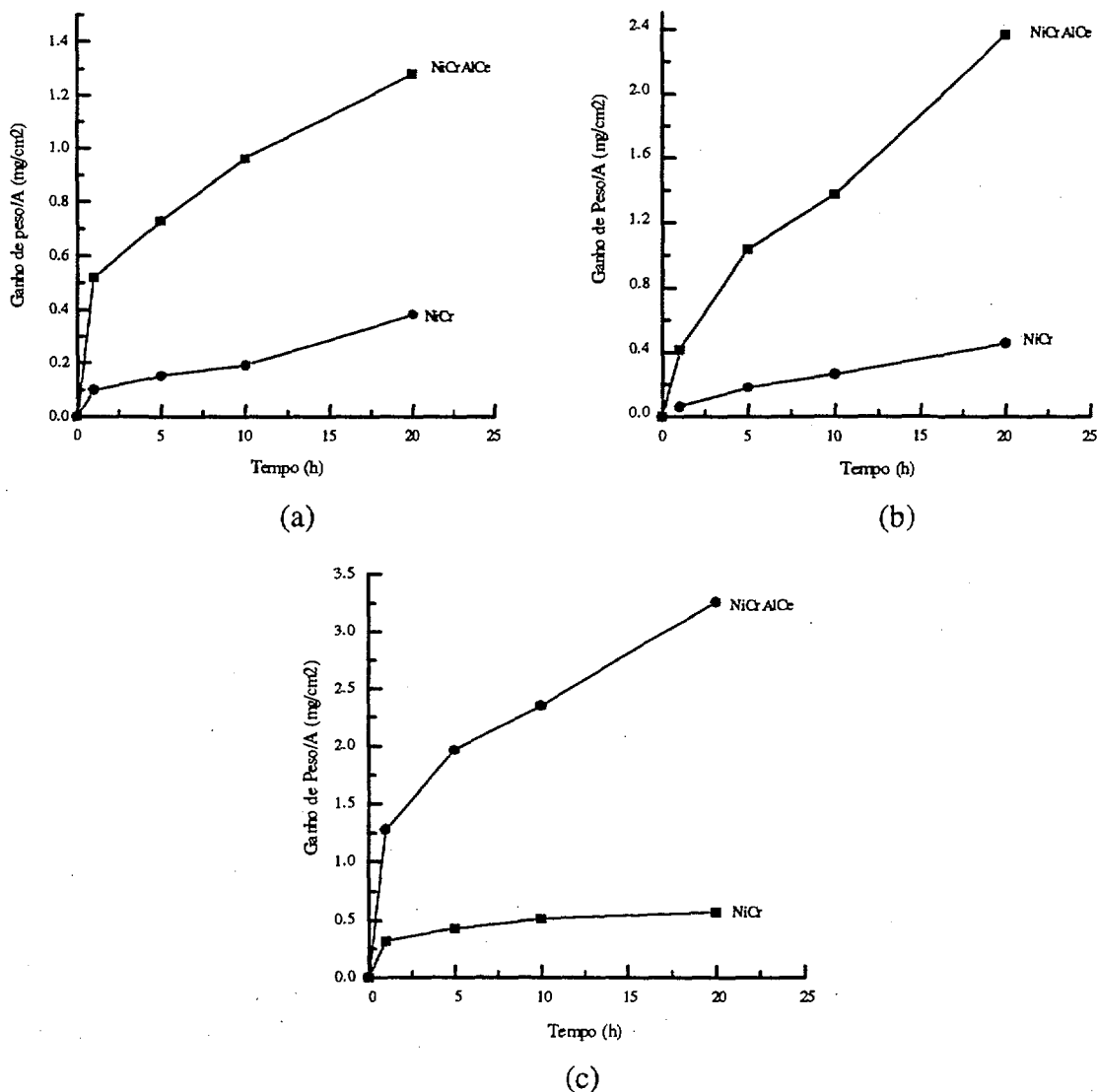


Figura 31: Ganho de peso por unidade de área das ligas NiCr e NiCrAlCe. (a) 900°C, (b) 1000°C e, (c) 1100°C.

Nas figuras 31a, 31b e 31c estão apresentadas as curvas de oxidação obtidas para as ligas NiCr e NiCrAlCe a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Pode-se observar que a adição conjunta de Al e Ce à liga, aumentou as taxas de oxidação em qualquer tempo ou temperatura. O Ce permaneceu segregado na região interdendrítica da liga.

6.2.3 Oxidação das Ligas AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃

A seguir estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação isotérmica das ligas AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃.

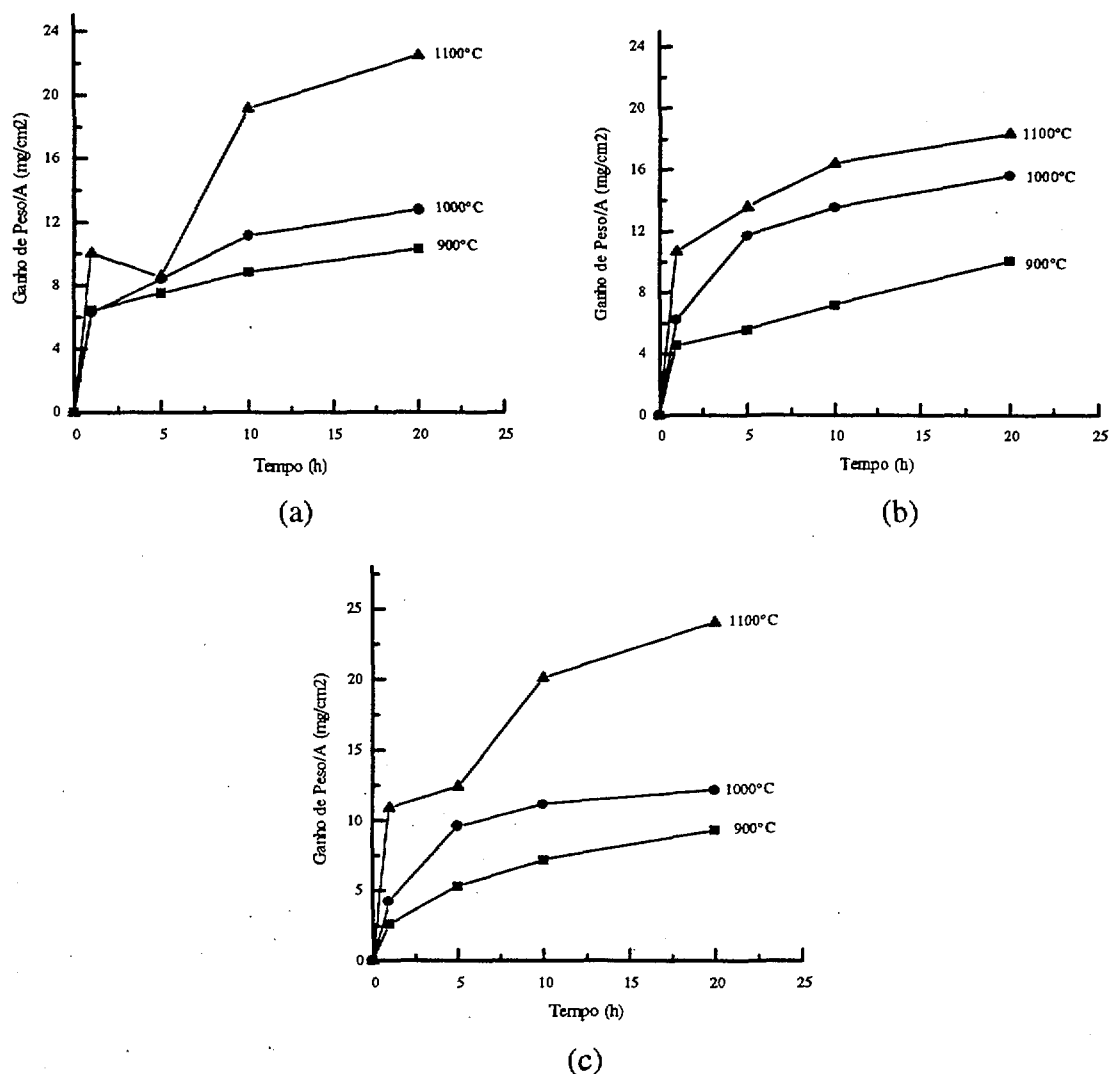


Figura 32: Ganho de peso por unidade de área a 900, 1000 e 1100°C. (a) AISI 316L, (b) AISI 316L+CeO₂ e, (c) AISI 316L+Y₂O₃.

Na figura 32a estão apresentadas as curvas de oxidação do AISI 316L, sinterizado, oxidado a 900, 1000 e 1100°C. O óxido formado sobre a superfície apresentou coloração cinza-escuro. Observa-se que para 5h a 1100°C o ganho de peso/A cai ao nível de 5h a 1000°C, provavelmente devido à formação de produtos de oxidação voláteis. A liga passou a sofrer escamação a partir de 5h a 1100°C.

As curvas obtidas para o AISI 316L+ CeO₂, oxidado a 900, 1000 e 1100°C estão apresentadas na figura 32b. Pode-se observar que, para 5h a 1100°C, desaparece a perda de peso observada no material sem adições. A liga não sofreu qualquer escamação, mesmo após 20h a 1100°C.

Na figura 32c estão apresentadas as curvas de oxidação do AISI 316L+Y₂O₃, sinterizado, oxidado a 900, 1000 e 1100°C, por períodos de até 20h. Pode-se observar que, para 5h a 1100°C, ocorreu ligeira perda de peso, podendo ser devida à formação de produtos de oxidação voláteis. O material não sofreu escamação, mesmo após 20h a 1100°C.

Os resultados aqui obtidos indicam que a presença de óxidos de terras raras na liga inibe (parcial ou totalmente) a formação de Cr₂O₃, volátil, e que a adição de CeO₂ tem maior influência que a de Y₂O₃.

A micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316L, oxidado 5h a 1000°C está apresentada na figura 33a. Análises via DRX efetuadas numa amostra oxidada por 10h a 1000°C mostraram que o óxido formado sobre essa superfície era Cr₂O₃. Entretanto, para a amostra oxidada por 10h a 1100°C, as medidas de DRX indicaram, além do Cr₂O₃, a presença de NiCr₂O₄ ou NiFe₂O₄, o que teria contribuído para a elevação da velocidade de oxidação da liga.

O fato de as ligas com adição de CeO₂ ou Y₂O₃ não terem sofrido qualquer escamação no período, enquanto a liga sem adições o fez, pode indicar um aumento na aderência da camada oxidada.

A figura 33b é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da mesma amostra da figura 33a. Pode-se observar a presença de uma camada aderente de

óxido sobre a superfície metálica, bem como, a presença de poros interconectados oxidados.

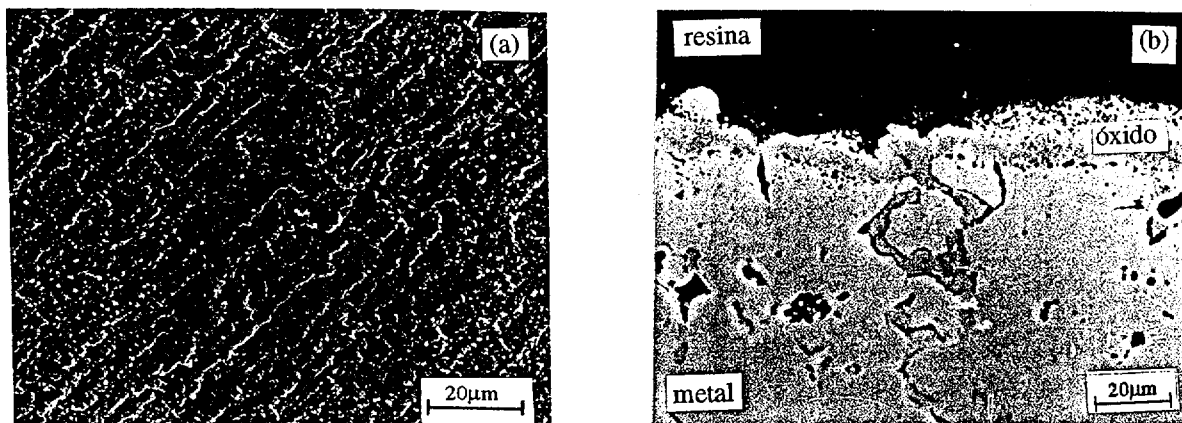


Figura 33: Micrografias eletrônicas de varredura da liga AISI 316L oxidada por 5h a 1000°C. (a) superfície e, (b) secção transversal.

Na figura 34 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316L, oxidado por 5h a 1100°C. Comparando-se à figura 33a, observa-se grande aumento do tamanho de grão do óxido, em função do aumento da temperatura.

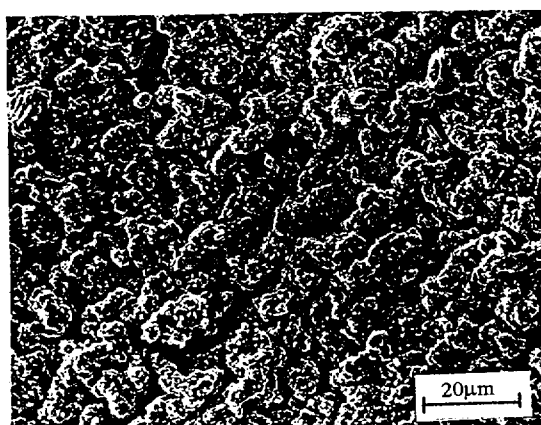


Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316L oxidado por 5h a 1100°C.

A figura 35 é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316L, oxidado 20h a 1000°C. Comparando-se à figura 33b, observa-se que, na mesma

temperatura, com o aumento do tempo de oxidação, ocorre um destacamento da camada mais superficial de óxido.

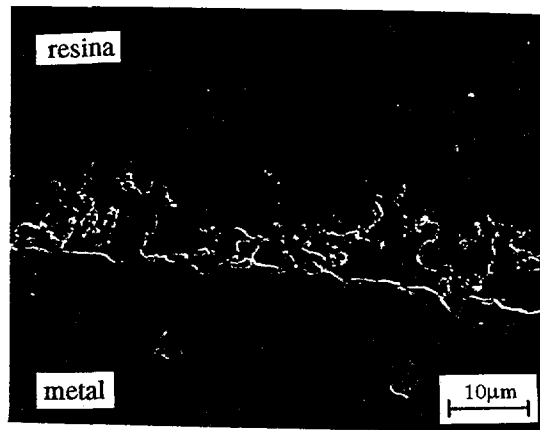


Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316L oxidado 20h a 1000°C.

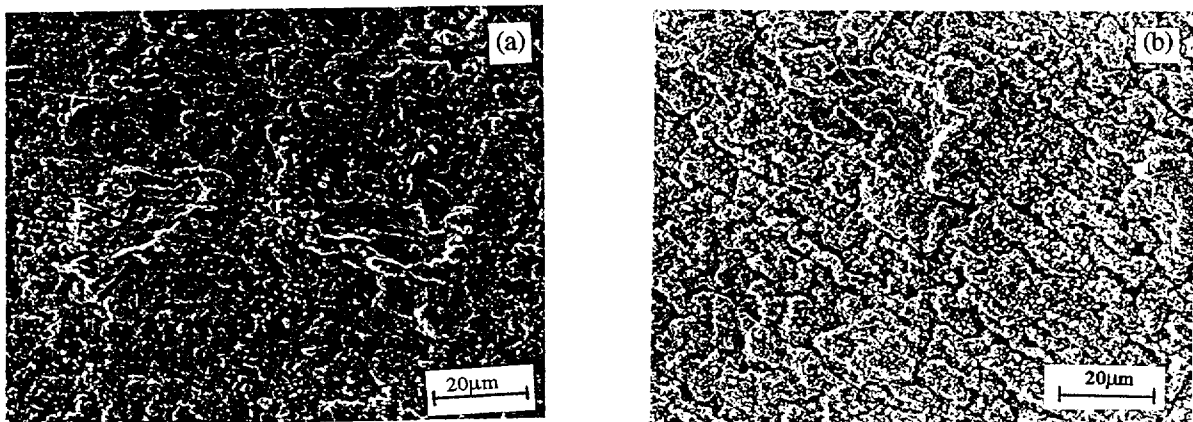


Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga AISI 316L+CeO₂ após oxidação. (a) 5h a 1000°C e, (b) 5h a 1100°C.

Na figura 36a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316L+CeO₂, oxidado 5h a 1000°C. Análises via EDS mostraram que o CeO₂ permaneceu entre as partículas da fase metálica. Medidas via DRX efetuadas na superfície da amostra oxidada por 10h a 1000°C indicaram que o óxido presente era Cr₂O₃ e acusaram também a presença de CeO₂.

A micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316L+CeO₂, oxidado por 5h a 1100°C está apresentada na figura 36b. O CeO₂ permaneceu entre as partículas metálicas. Pode-se observar ligeiro aumento no tamanho de grão do óxido, com o aumento da temperatura de oxidação. Comparando-se as figuras 34 e 36b, pode-se observar que a adição de CeO₂ ao AISI 316L proporcionou a formação de um óxido com menor tamanho de grão sobre a superfície, a 1100°C. Entretanto, a 1000°C, figuras 33a e 36a, não houve variação sensível no tamanho de grão dos óxidos.

Nas figuras 37a e 37b, estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície do AISI 316L+Y₂O₃, oxidado por 5h a 1000 e 1100°C, respectivamente. Análises via DRX feitas na superfície da amostra oxidada por 10h a 1000°C indicaram que o óxido presente era Cr₂O₃. Observa-se que o tamanho de grão do óxido a 1100°C é ligeiramente maior que a 1000°C. A liga AISI 316L+Y₂O₃ oxidada por 5h a 1100°C, figura 37b, tem tamanho de grão do óxido sensivelmente menor que a liga sem adições, figura 34. Análises via DRX efetuadas numa amostra da mesma liga, oxidada por 10h a 1100°C, indicaram a presença de um óxido misto à base de níquel, além do Cr₂O₃.

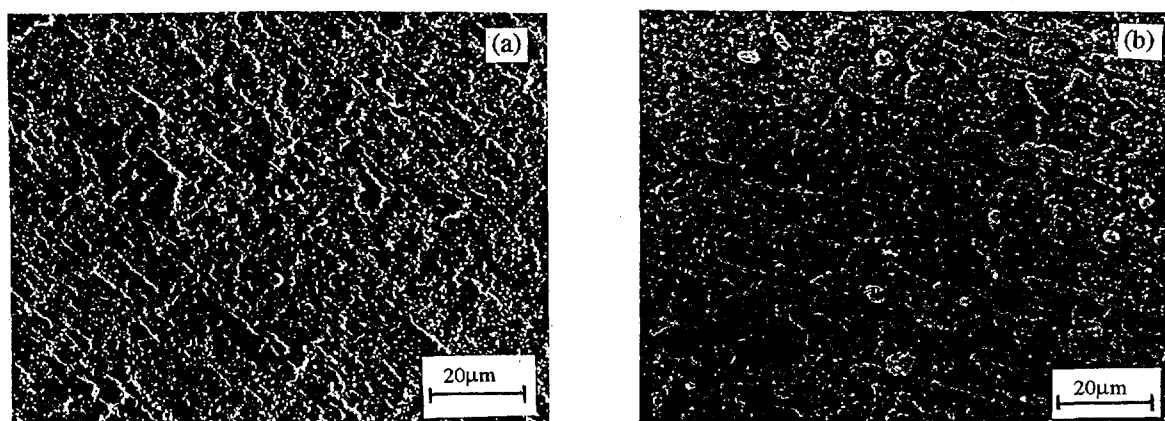


Figura 37: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação. (a) 5h a 1000°C e, (b) 5h a 1100°C.

Estão apresentadas nas figuras 38a, 38b e 38c as curvas de oxidação do AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃, oxidados a 900, 1000 e 1100°C, respectivamente.

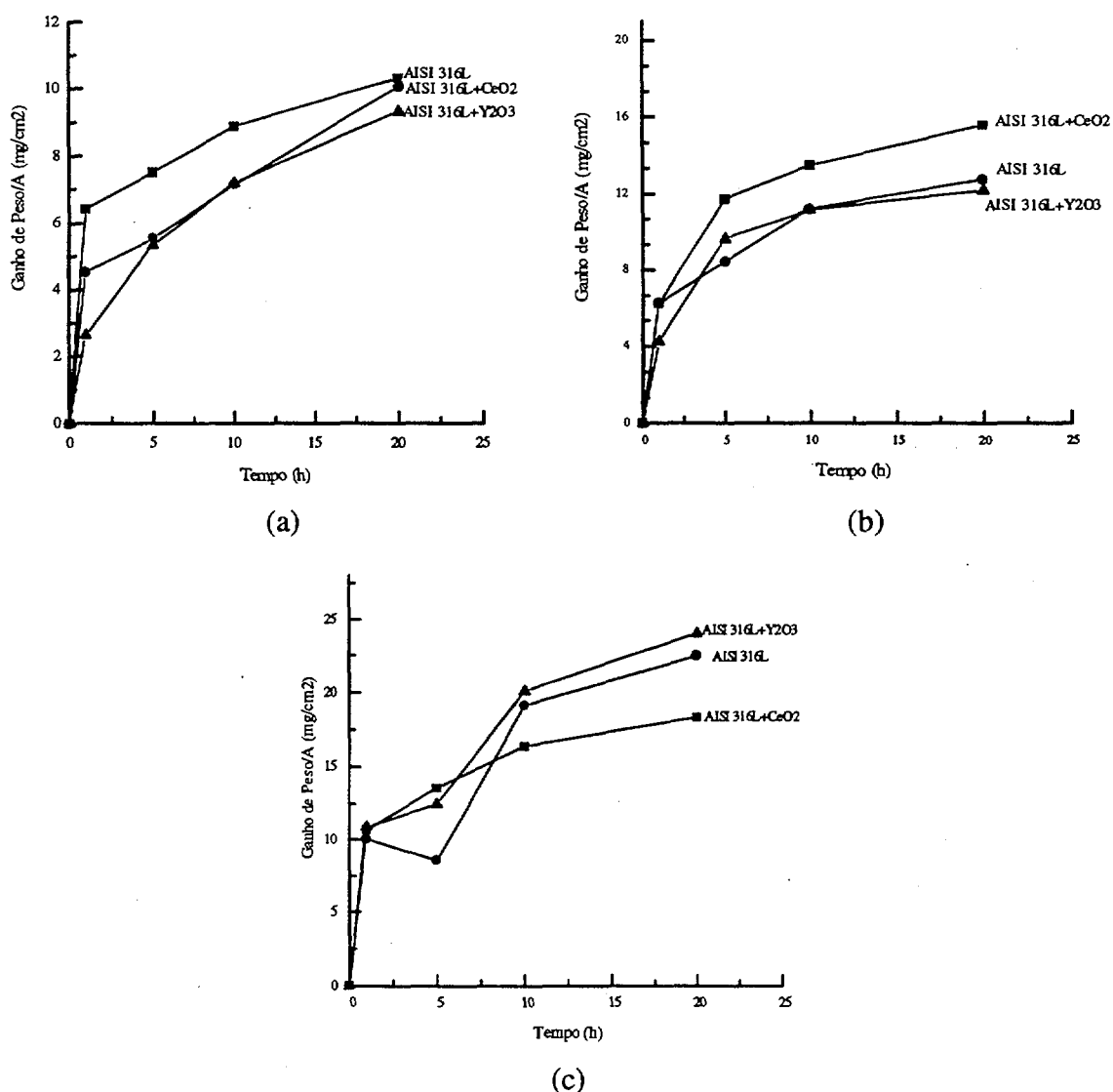


Figura 38: Ganho de peso por unidade de área do AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃, oxidados a: (a) 900°C, (b) 1000°C e, (c) 1100°C.

Na figura 38a observa-se que, para curtos períodos de tempo, as taxas de oxidação do AISI 316L são as maiores e, as do AISI 316L+Y₂O₃, as menores. Porém, para períodos maiores de tempo, as taxas de oxidação das três ligas tendem a um valor muito próximo. A 1000°C, figura 38b, a liga contendo CeO₂ detém as maiores taxas de

oxidação, enquanto que a 1100°C, figura 38c, detém as menores. Os resultados aqui obtidos permitem supor que, para estas condições de oxidação, as velocidades de formação do CrO_3 e a de difusão na camada de Cr_2O_3 sejam comparáveis. Dessa forma, a 1000°C, as ligas AISI 316L e AISI 316L+ Y_2O_3 estariam perdendo maior quantidade de cromo devido à formação de CrO_3 , enquanto que a liga com adição de CeO_2 , não teria um ganho de peso/A maior, mas sim, uma menor perda de peso/A.

Observou-se também que, para 10h a 1000°C, o óxido superficial formado era Cr_2O_3 , independentemente das adições efetuadas.

A 1100°C, figura 38c, a liga sem adições sofreu escamação, dando origem a um período de intensa oxidação, correspondente a um novo período de oxidação transiente. O óxido formado sobre a liga AISI 316L+ Y_2O_3 , embora não tenha escamado, pode ter permitido o desenvolvimento de trincas ou fissuras em sua superfície, conduzindo também a um novo período de oxidação transiente. O óxido formado sobre a liga AISI 316L+ CeO_2 , entretanto, continuaria mantendo um caráter protetor.

6.2.4 Oxidação de Ligas com Recobrimentos

6.2.4.1 AISI 316L com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

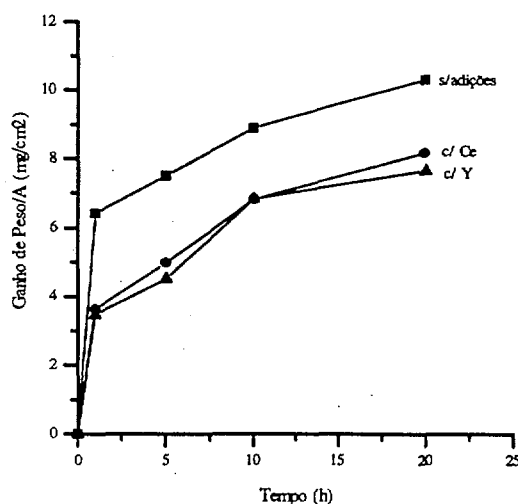


Figura 39: Ganho de peso por unidade de área da liga AISI 316L sem adições e com recobrimentos de óxidos de cério ou ítrio a 900°C.

Na figura 39 estão apresentadas as curvas obtidas a partir da oxidação isotérmica do AISI 316L sem adições e com recobrimentos de óxidos de cério ou ítrio a 900°C. Pode-se observar que as ligas recobertas com óxidos de terras raras apresentaram menores taxas de oxidação que a liga sem recobrimento, em qualquer período de tempo. Ambas as adições promoveram um comportamento similar. Nenhuma das ligas sofreu escamação.

6.2.4.2 AISI 316 com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

Na figura 40 estão apresentadas as curvas de oxidação do AISI 316 com e sem recobrimento de óxidos de terras raras. Pode-se observar que as adições superficiais das terras raras a essa liga diminuíram as taxas de oxidação. Até 1h a 900°C, somente a liga sem recobrimento sofreu escamação mas, nos ensaios seguintes, todas as ligas o fizeram. A eficiência do recobrimento parece diminuir para períodos mais prolongados de tempo.

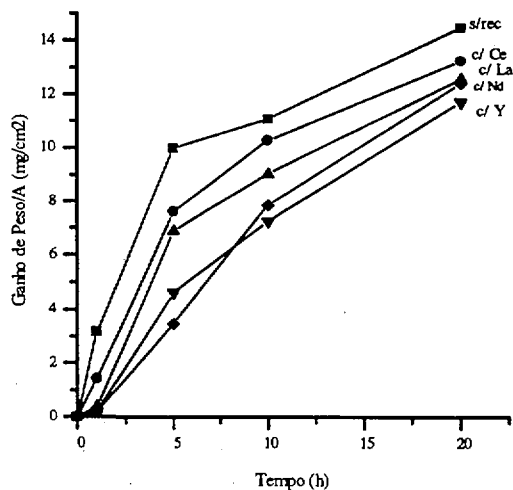


Figura 40: Ganho de peso por unidade de área da liga AISI 316 com e sem a adição superficial de óxidos de terras raras a 900°C.

Na figura 41a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316 recoberto com óxido de cério, oxidado por 5h a 900°C. Análises via EDS

realizadas sobre a superfície da amostra detectaram Ce nas partículas claras, de forma esférica. Pode-se observar ao fundo uma camada de óxido de aspecto homogêneo.

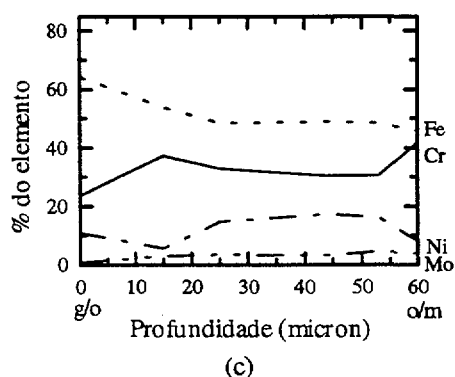
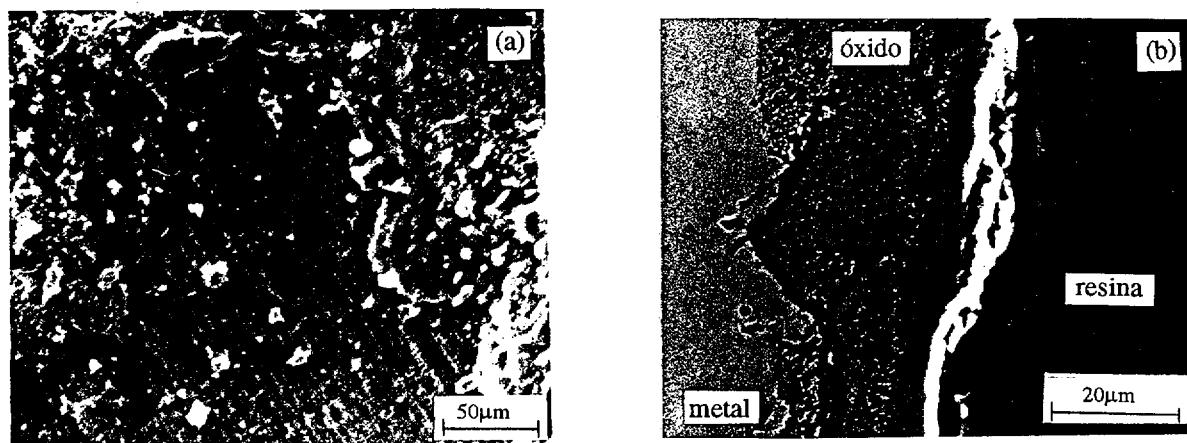
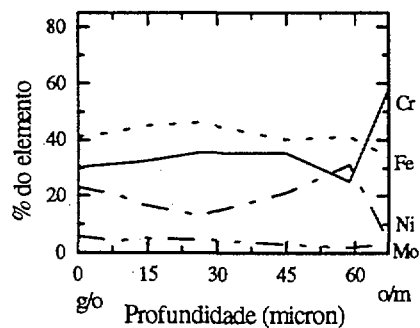
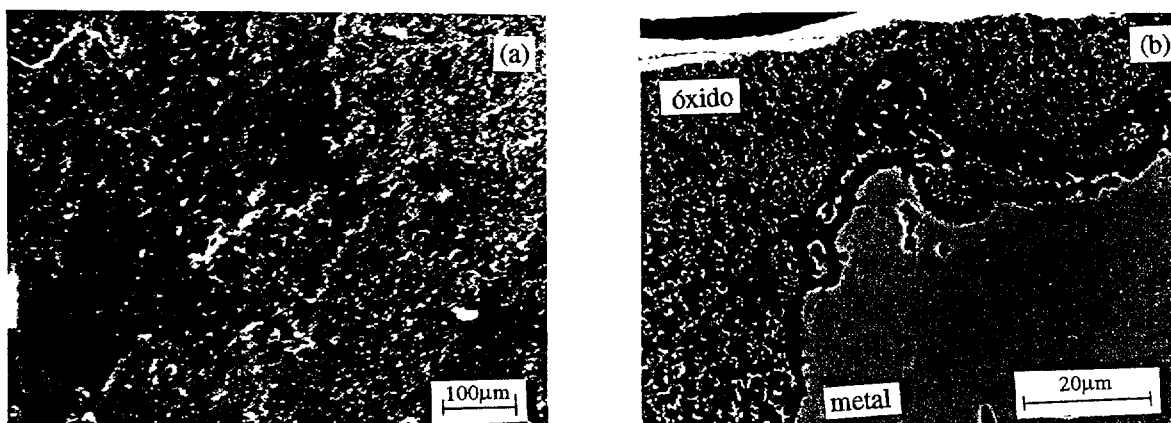


Figura 41: Liga AISI 316 com recobrimento de óxido de cério, oxidada por 5h a 900°C. (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície, (b) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal e, (c) variação da composição química na camada de óxido.

A figura 41b é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do mesmo material da figura 41a. Pode-se observar que a camada de óxido tem espessura variável. Análises via EDS efetuadas na espessura dessa camada de óxido, em uma direção perpendicular à interface óxido/gás, revelaram que o teor de Cr é máximo na interface metal/óxido, sofre uma leve diminuição na região adjacente, voltando a

aumentar em direção à interface óxido/gás, onde subitamente atinge um valor mínimo. O teor de Fe é máximo na interface óxido/gás e mínimo na interface metal/óxido, permanecendo relativamente constante no interior da camada. O Ni é máximo próximo à interface metal/óxido, e vai gradativamente diminuindo, atingindo um valor mínimo nas adjacências da interface óxido/gás, conforme observa-se no perfil ilustrativo da figura 41c. O teor de Mo é variável na espessura do óxido, sendo que não foi detectado na interface óxido/gás. Não foi detectada a presença de Ce.

A figura 42a é a micrografia eletrônica de varredura do AISI 316 com recobrimento de óxido de cério, oxidado por 20h a 900°C. Pode-se observar a existência de várias camadas. Não foi possível detectar a presença de Ce.



(c)

Figura 42: Liga AISI 316 com recobrimento de óxido de cério, oxidada 20h a 900°C. (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície, (b) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal e, (c) variação da composição química na camada de óxido.

Na figura 42b está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da mesma liga da figura 42a. Pode-se observar uma maior penetração da região de oxidação interna no substrato metálico, em relação à amostra da figura 41b. Análises via EDS realizadas na espessura da camada de óxido, indicaram que o perfil de variação na composição química dessa camada, figura 42c, é semelhante ao apresentado na figura 41c. As diferenças básicas seriam que, na figura 42c, o teor de Fe na interface óxido/gás é menor e o teor de cromo na interface metal/óxido supera o de Fe.

A figura 43a é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316 recoberto com óxido de ítrio, oxidado por 5h a 900°C. Análises via EDS efetuadas na camada de óxido indicaram que o perfil de composição química existente nessa camada é também semelhante ao apresentado na figura 41c. Observa-se na figura 43b que a interface óxido/gás é rica em ferro e que o teor de Cr supera o de Fe na interface óxido/metal.

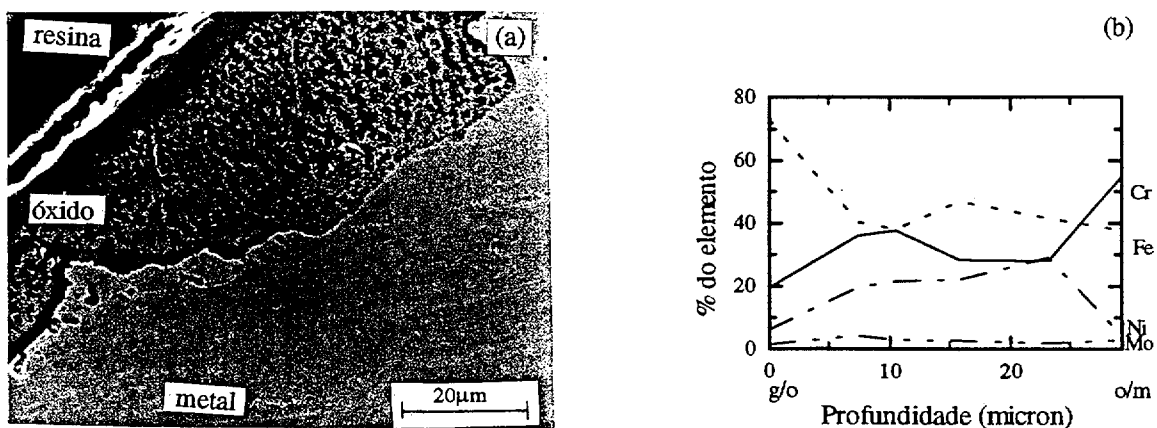


Figura 43: Liga AISI 316 com recobrimento de óxido de ítrio, oxidada 5h a 900°C. (a) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal e, (b) variação da composição química na camada de óxido.

A figura 44a é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316 recoberto com óxido de ítrio, oxidado por 20h a 900°C. Análises via EDS

mostraram que o gradiente de composição química na camada oxidada, figura 44b, é semelhante ao observado na figura 43b.

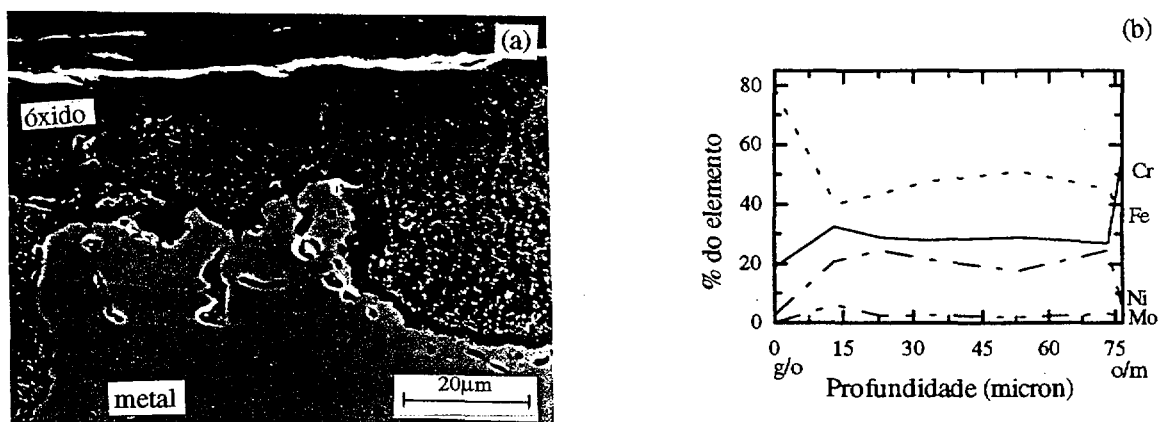


Figura 44: Liga AISI 316 com recobrimento de óxido de ítrio, oxidada por 20h a 900°C.(a) micrografia eletrônica de varredura da secção transversal e, (b) variação da composição química na camada de óxido.

A figura 44a é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do AISI 316 recoberto com óxido de ítrio, oxidado por 20h a 900°C. Análises via EDS mostraram que o gradiente de composição química na camada oxidada, figura 44b, é semelhante ao observado na figura 43b.

Conforme observado anteriormente para a oxidação das ligas AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y, observa-se também aqui que a adição superficial dos óxidos de cério ou de ítrio ao AISI 316 propiciaram a formação de uma camada contínua rica em cromo próximo à interface metal/óxido. A adição de terras raras promovem, portanto, um aumento na oxidação seletiva do cromo e as razões por que isto acontece ainda não estão bem claras.

6.2.4.3 NiCr com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

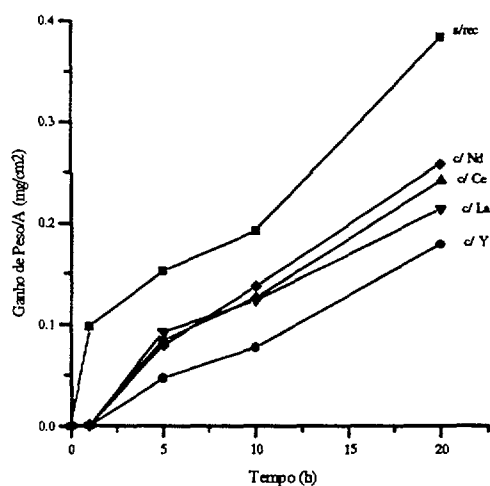


Figura 45: Ganho de peso por unidade de área da liga NiCr com e sem a adição superficial de compostos de terras raras a 900°C.

Estão apresentadas na figura 45 as curvas de oxidação da liga NiCr sem adições e recoberta com diversos óxidos de terras raras. A adição superficial de terras raras diminuiu as taxas de oxidação em todos os ensaios. O recobrimento de óxido de ítrio mostrou-se ligeiramente mais eficiente que os demais. Nenhuma das ligas sofreu escamação em qualquer dos ciclos.

A figura 46a é a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga NiCr recoberta com óxido de ítrio, oxidada por 20h a 900°C. A figura 46c é a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga NiCr recoberta com óxido de cério, oxidada também por 20h a 900°C.

As figuras 46b e 46d são um aumento das figuras 46a e 46c, respectivamente, onde pode-se observar a presença da camada de óxido rica em Cr sob a camada de recobrimento, com maior detalhe.

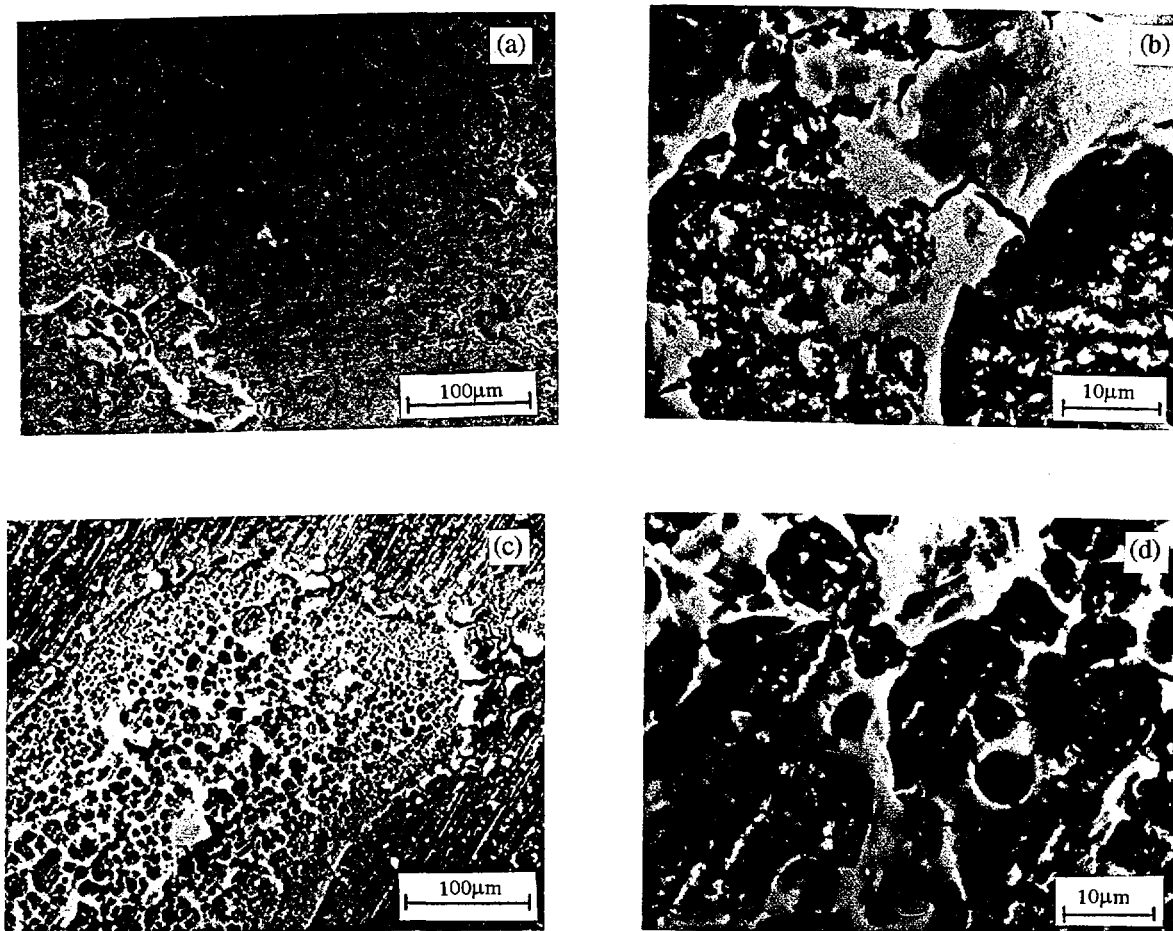


Figura 46: Micrografias eletrônicas de varredura da liga NiCr oxidada por 20h a 900°C. (a) superfície da amostra recoberta com óxido de ítrio, (b) aumento de (a), (c) superfície da amostra recoberta com óxido de cério e, (d) aumento de (c).

Papaiacovou et al. [32] estudando a oxidação da liga Fe-20Cr recoberta com CeO_2 consideraram a camada de recobrimento (obtida via "sputter coating") como um marcador e observaram que após 0,017h de oxidação, o recobrimento de CeO_2 concentrava-se na interface metal/óxido e que, para tempos maiores, a posição da máxima concentração de Ce mudava da interface metal/óxido para o interior da camada oxidada e assim concluíram que o transporte aniônico tornara-se predominante. Seguindo-se este raciocínio, observa-se na figura 46 que a camada de um óxido rico em Cr encontra-se sob a camada de recobrimento, sugerindo que, após longos períodos de oxidação, o transporte aniônico tenha se tornado predominante.

6.3 Ensaios Cíclicos

6.3.1 AISI 316L com e sem a adição de terras raras

Na figura 47 estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclica do AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃. Pode-se observar que a liga AISI 316L+CeO₂ apresentou a menor taxa de oxidação após o 6º ciclo, enquanto que o AISI 316L+Y₂O₃ apresentou a maior. Nenhuma das ligas sofreu escamação, mesmo após o 6º ciclo de oxidação.

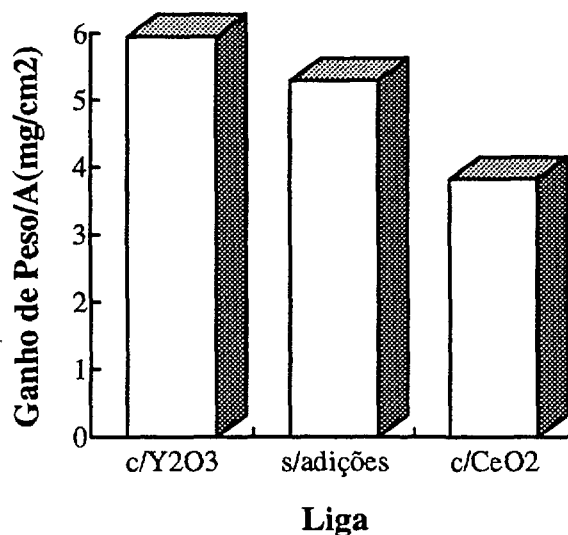


Figura 47: Ganho de peso por unidade de área do AISI 316L sem adições e com a adição de CeO₂ ou Y₂O₃, obtidos via metalurgia do pó, após o 6º ciclo de oxidação a 900°C.

6.3.2 AISI 316L com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

Na figura 48 estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclica do AISI 316L com e sem a adição superficial de terras raras. Observa-se que as adições de terras raras diminuíram as taxas de oxidação, e que estas são bastante próximas. As ligas não sofreram escamação, mesmo após o 6º ciclo de oxidação.

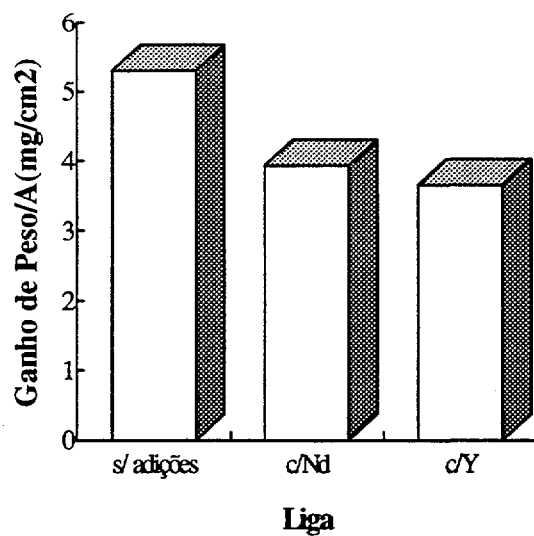


Figura 48: Ganho de peso por unidade de área do AISI 316L com e sem recobrimento de compostos de Nd e Y, após o 6º ciclo de oxidação a 900°C.

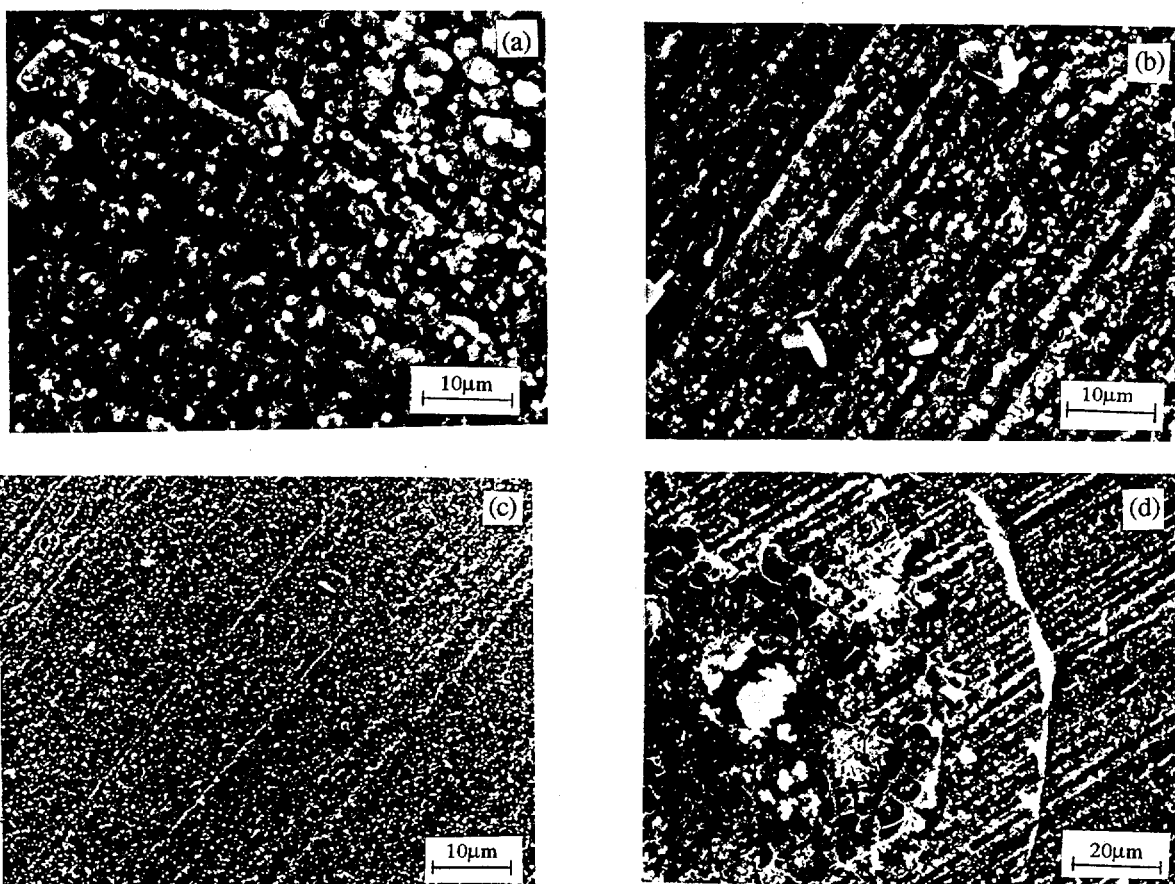


Figura 49: Micrografias eletrônicas de varredura do AISI 316L com e sem recobrimentos superficiais, após o 6º ciclo de oxidação. (a) sem adições, (b) recoberto com óxido de neodímio, (c) recoberto com óxido de ítrio e, (d) região de (c).

Nas figuras 49a, 49b e 49c estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície do AISI 316L, do AISI 316L recoberto com óxido de neodímio, e do AISI 316L recoberto com óxido de ítrio, respectivamente, após o 6° ciclo de oxidação. Análises via EDS identificaram a presença de Y na superfície da amostra da figura 49c. Pode-se observar, pela análise dessas figuras, que a amostra sem adições tem o maior tamanho de grão e, que a amostra recoberta com ítrio, o menor.

A figura 49d é uma vista mais geral, de menor aumento, da mesma amostra da figura 49c e mostra a presença de depósitos do material do recobrimento sobre a superfície da amostra e, ao fundo, uma região oxidada, de aspecto homogêneo.

6.3.3 AISI 316 com e sem adições

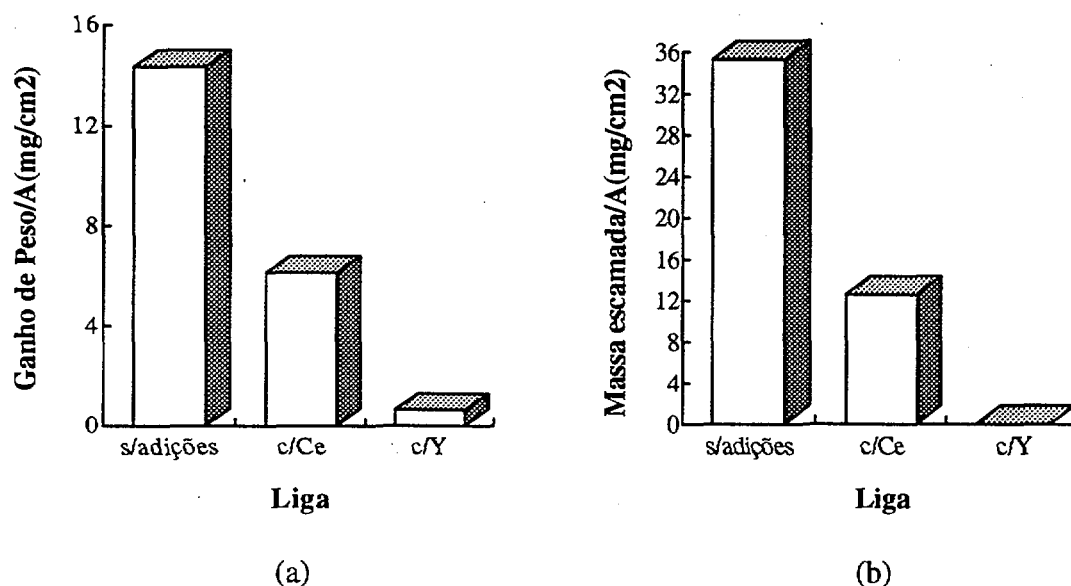


Figura 50: AISI 316 com e sem a adição de terras raras durante a fusão, após o 6° ciclo de oxidação. (a) ganho de peso por unidade de área e, (b) massa de óxido escamado por unidade de área.

Na figura 50a estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclica do AISI 316, AISI 316+Ce e AISI 316+Y. Observa-se sensível redução nas taxas de oxidação das ligas que contêm terras raras. As ligas AISI 316 e AISI 316+Ce sofreram escamação após o 1° ciclo de oxidação e a liga AISI 316+Y não o fez, mesmo após o 6°

ciclo. Na figura 50b está apresentada a massa de óxido escamado por unidade de área, após 6 ciclos de oxidação. A adição de terras raras à liga aumentou a resistência à escamação.

Nas figuras 51a e 51b estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal do AISI 316+Ce e do AISI 316+Y, respectivamente, após o 6º ciclo de oxidação. Pode-se verificar a grande diferença na espessura da camada oxidada.

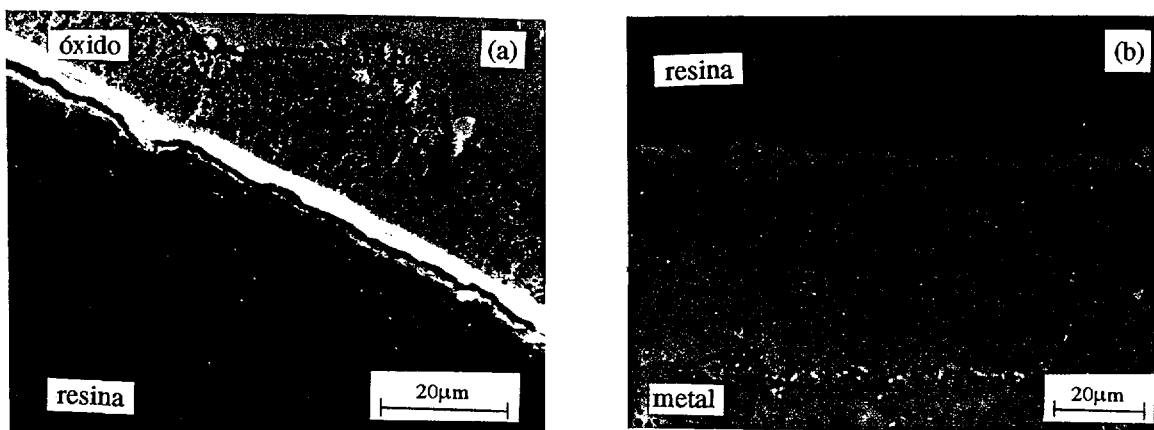


Figura 51: Micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal da liga AISI 316 com e sem a adição de terras raras, obtidas via fusão, após o 6º ciclo de oxidação. (a) AISI 316+Ce e, (b) AISI 316+Y.

6.3.4 AISI 316 com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

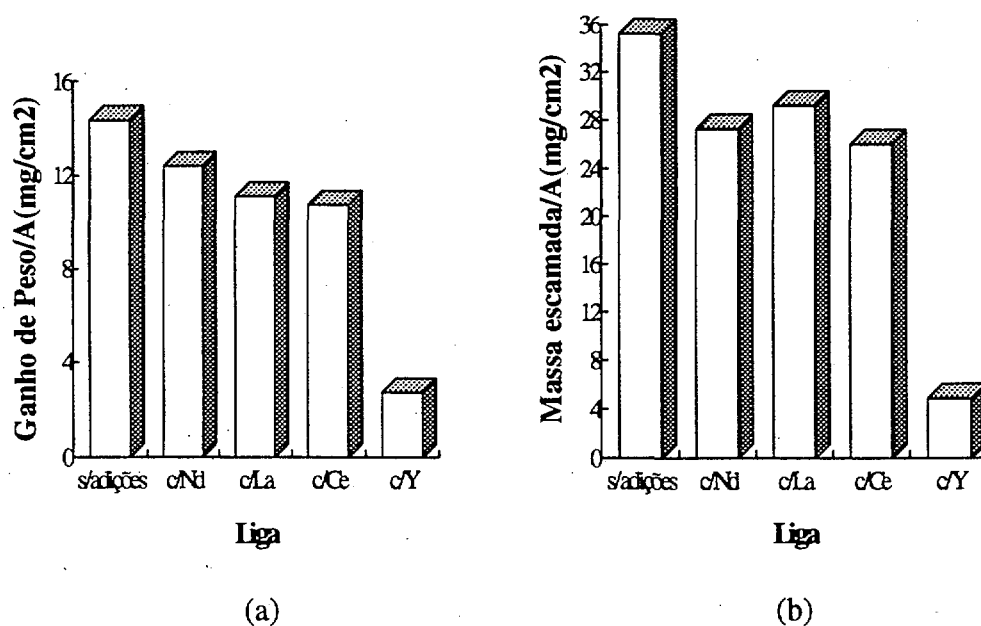


Figura 52: AISI 316 com e sem a adição superficial de compostos de terras raras, após o 6º ciclo de oxidação. (a) ganho de peso por unidade de área e, (b) massa de óxido escamado por unidade de área.

Na figura 52a estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclica do AISI 316 sem e com recobrimento de óxidos de terras raras. Todas as ligas recobertas com terras raras apresentaram menores taxas de oxidação que a liga sem recobrimento, após o 6º ciclo. Todas as ligas sofreram escamação após o 1º ciclo, exceto aquela recoberta com óxido de ítrio, que o fez somente a partir do 2º ciclo. O recobrimento com óxido de ítrio mostrou-se o mais eficiente.

Na figura 52b observa-se a massa de óxido escamado por unidade de área das ligas recobertas com óxidos de elementos reativos. Observa-se que as adições aumentaram a resistência à escamação.

6.3.5 NiCr com e sem adições

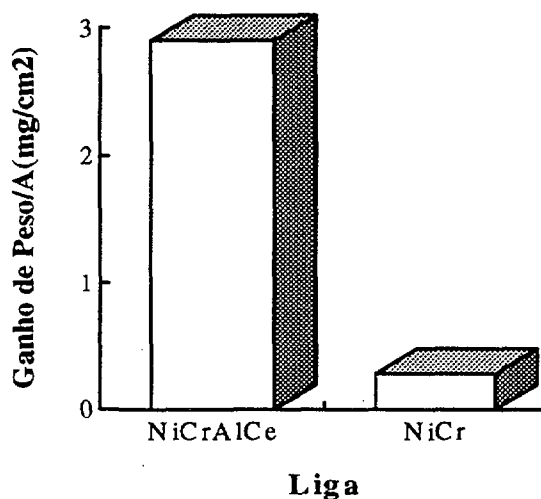


Figura 53: Ganho de peso por unidade de área das ligas NiCr e NiCrAlCe, após o 6º ciclo de oxidação.

Na figura 53 estão apresentados os resultados obtidos a partir de ensaios de oxidação cíclica das ligas NiCr e NiCrAlCe. Nenhuma das ligas sofreu escamação, mesmo após o 6º ciclo de oxidação. A adição conjunta de Al e Ce à liga NiCr aumentou

a taxa de oxidação cíclica. Conforme observado anteriormente, este aumento na taxa de oxidação da liga NiCrAlCe deveu-se, provavelmente, à formação do composto intermetálico $CeNi_5$ nas regiões interdendríticas da liga, o qual atuaria como um caminho preferencial para a difusão de cromo em direção à interface óxido/gás.

6.3.6 NiCr com e sem recobrimentos de óxidos de terras raras

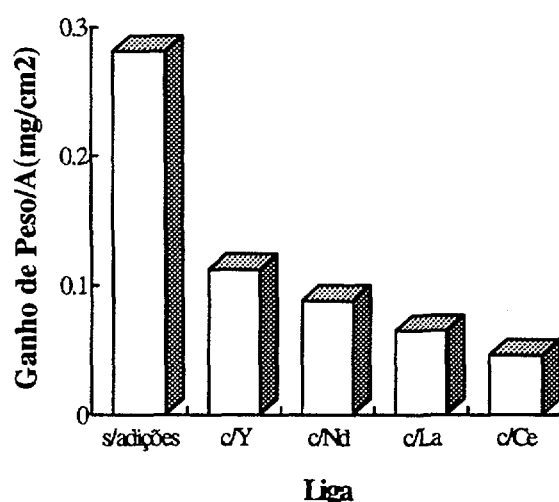


Figura 54: Ganho de peso por unidade de área da liga NiCr com e sem a adição superficial de compostos de terras raras, após o 6º ciclo de oxidação.

Na figura 54 estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclica da liga NiCr sem adições e com a adição superficial de compostos de terras raras. Observa-se que qualquer das adições reduz sensivelmente as taxas de oxidação após o 6º ciclo, tendo sido a adição de óxido de cério, a mais eficiente. Nenhuma das ligas sofreu qualquer escamação, mesmo após o 6º ciclo.

Nas figuras 55a, 55b, 55c, 55d e 55e estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga NiCr sem adições e recoberta superficialmente com óxidos de cério, ítrio, neodímio e lantânio, respectivamente, após o 6º ciclo, onde pode-se observar a interface gás/óxido e a presença dos óxidos de metais reativos sobre essa superfície.

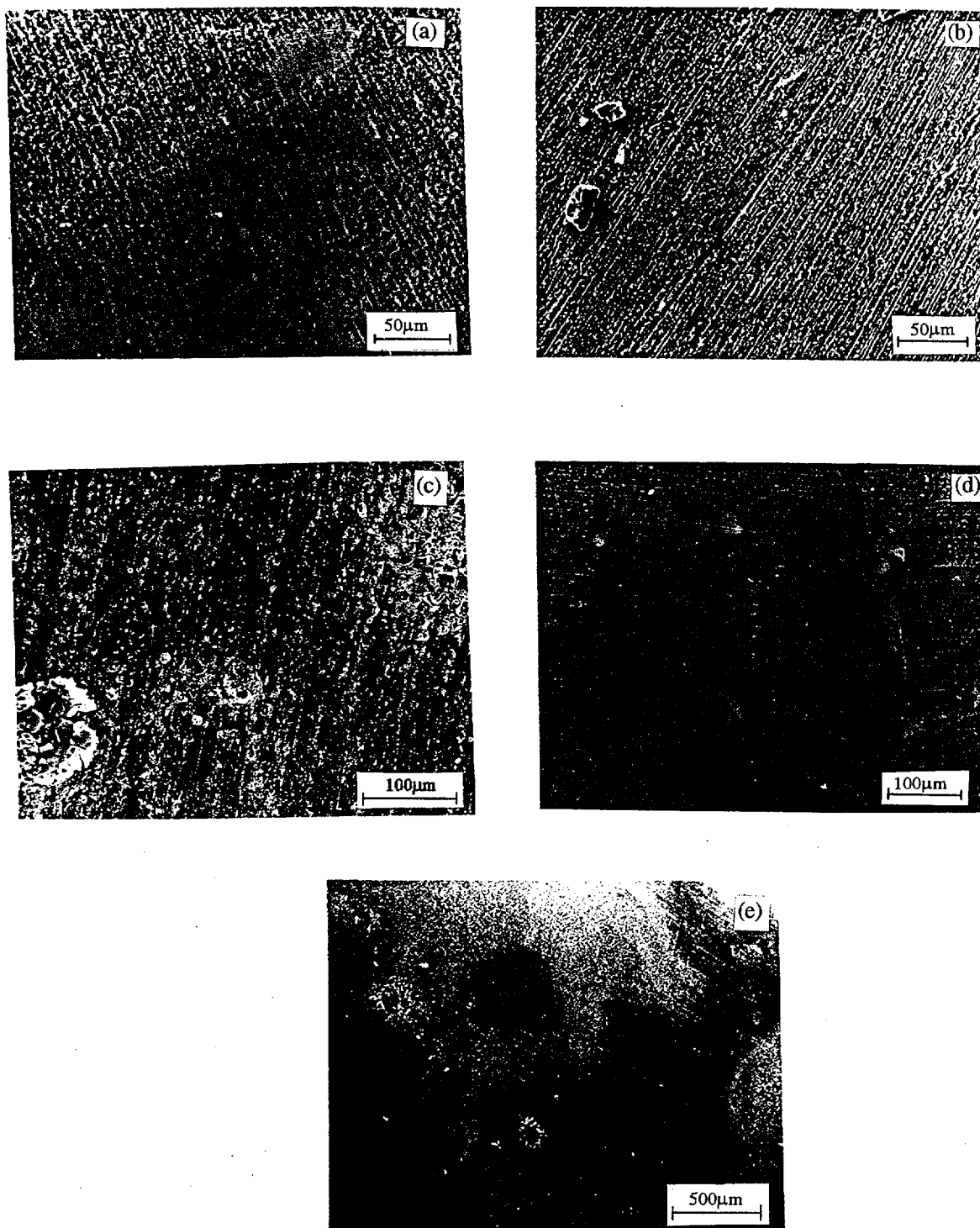


Figura 55: Micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga NiCr com e sem a adição superficial de compostos de terras raras, após o 6º ciclo de oxidação. (a) sem adições, (b) recoberta com óxido de cério, (c) recoberta com óxido de ítrio, (d) recoberta com óxido de neodímio e, (e) recoberta com óxido de lantânio.

7. Discussões Gerais

Dentre os efeitos que têm sido observados a partir da adição de terras raras às ligas formadoras de cromia foi possível, neste trabalho, verificar que, de uma maneira geral, a velocidade de oxidação das ligas diminui, a aderência da camada oxidada aumenta e o mecanismo de difusão parece tornar-se predominantemente aniônico. Os dois primeiros efeitos puderam ser verificados em todos os experimentos, exceto para as ligas NiCrAlCe e AISI 316L+Y₂O₃. O terceiro efeito foi observado para a liga NiCr recoberta com óxidos de terras raras.

A adição de Ce ou Y metálicos ao AISI 316 proporcionou um aumento na resistência à escamação. Verificou-se também que as adições propiciaram a formação de uma camada rica em cromo próximo à interface metal/óxido, num período de tempo onde a liga sem adições apresentava apenas zonas de oxidação interna do cromo. A liga com adição de Ce apresentou grande quantidade de poros na interface metal/óxido. A liga com adição de Y apresentou menor porosidade na interface metal/óxido. Foi observado também que, para 5h a 1000°C, a liga contendo Ce incorporou praticamente toda a região de oxidação interna, enquanto que na liga contendo Y novas frentes de oxidação interna avançam no substrato metálico. É possível que essa diferença seja a responsável pelos menores ganhos de peso/A apresentados pela liga AISI 316+Ce, oxidada por 20h a 1000°C, bem como em todos os ensaios efetuados a 1100°C. Essa camada atuaria no sentido de reduzir o fluxo de cátions que se dirigem à interface óxido/gás.

As ligas contendo dispersões de CeO₂ ou Y₂O₃, obtidas via metalurgia do pó, apresentaram grande resistência à escamação, tanto no ensaio cíclico quanto nos isotérmicos. A liga sem adições apresentou escamação somente após 5h a 1100°C. As ligas com adições não o fizeram em nenhum momento. A melhor aderência da camada oxidada deveu-se a vários fatores. O fato de o óxido ter espessura fina e de a liga conter

inúmeros poros na sua superfície, os quais acomodaram o óxido, reduziram o nível de tensão na camada oxidada. Além disso, essa porosidade aberta permitiu a formação de inúmeros "pegs" na interface metal/óxido, que manteriam a camada oxidada aderida ao substrato metálico por um efeito de enchavetamento mecânico.

A adição conjunta de Al e Ce à liga NiCr ocasionou grande aumento na taxa de oxidação. O alumínio não formou uma camada contínua de Al_2O_3 pelo fato de, talvez, 2% (em peso) não ter sido suficiente para a sua formação. O óxido formado sobre a liga era Cr_2O_3 . Assim, o aumento acentuado do ganho de peso/A verificado na liga, pode ter sido ocasionado pelo aumento da difusão de cromo via regiões interdendríticas.

A adição superficial de óxidos de terras raras às ligas AISI 316 e NiCr aumentou, de maneira geral, a resistência à oxidação.

As adições superficiais de compostos de terras raras à liga AISI 316L, obtida via metalurgia do pó, proporcionaram menor ganho de peso/A à liga devido, provavelmente, ao fato de estes óxidos representarem uma barreira física à difusão do oxigênio, além de diminuírem a área de superfície metálica exposta à oxidação. Observou-se que o tamanho de grão do óxido formado sobre as ligas AISI 316L recobertas com óxidos de terras raras é sensivelmente menor que o da liga sem adições.

As observações feitas a partir da oxidação das ligas NiCr recobertas com óxidos de terras raras parecem indicar que, pelo menos para camadas espessas de recobrimento, o transporte aniônico tenha se tornado predominante. Observou-se também que, apesar de a distribuição dos depósitos superficiais de óxidos de terras raras não ter sido homogênea, o óxido superficial formado apresentou aspecto homogêneo.

A escamação está intimamente ligada à espessura do óxido. Independentemente de as terras raras terem sido adicionadas como elemento de liga ou como recobrimento superficial a escamação ocorrerá devido às tensões existentes, quando o óxido atingir uma determinada espessura. A inibição da escamação na presença de terras raras deveu-se à baixa velocidade de oxidação que, conseqüentemente, proporcionou a formação de

óxidos de menor espessura e, assim, o nível de tensões na camada oxidada tornou-se menor.

O ítrio apresentou maior influência sobre a oxidação cíclica e isotérmica a 900 e 1000°C quando adicionado ao AISI 316 na forma elementar. O cério apresentou maior influência quando adicionado ao AISI 316L na forma de uma dispersão de CeO_2 , via metalurgia do pó devido, provavelmente, às diferenças de forma, tamanho e distribuição dos aglomerados.

8. Conclusões

- 1) A adição de terras raras, de uma maneira geral, aumenta a resistência à oxidação das ligas formadoras de cromia.
- 2) Os elementos reativos adicionados ao AISI 316 via fusão propiciaram, num curto período de tempo, a formação de uma camada contínua rica em cromo junto à interface metal/óxido, a qual atuaria de forma a reduzir a velocidade de oxidação.
- 3) A adição conjunta de Al e Ce à liga Ni-20Cr causou aumento nas taxas de oxidação, tanto no ensaio cíclico quanto nos isotérmicos, em relação à liga sem adições. Esse aumento deveu-se, provavelmente, à formação de compostos intermetálicos nas regiões interdendríticas da liga, que permitiriam um aumento na difusão de cátions.
- 4) As adições superficiais efetuadas sobre a liga Ni-20Cr promoveram sensível diminuição no ganho de peso/A nos ensaios isotérmicos efetuados a 900°C, sendo o maior efeito proporcionado pelo óxido de ítrio, seguido dos de lantânio, cério e neodímio. Os resultados observados parecem indicar que, pelo menos para camadas espessas de recobrimento, o transporte aniônico torne-se predominante. No ensaio cíclico o maior efeito foi proporcionado pelo óxido de cério.
- 5) As adições de CeO₂ ou de Y₂O₃ ao AISI 316L, via metalurgia do pó, proporcionaram a formação de óxidos de menor tamanho de grão que a liga sem adições e, ainda, aumentaram a resistência à escamação da liga. A adição superficial de óxidos de terras raras ao AISI 316L também proporcionou a diminuição no tamanho de grão do óxido superficial formado.
- 6) O efeito da adição de CeO₂ ao AISI 316L, via metalurgia do pó, torna-se mais evidente a partir de 10h a 1100°C. É possível que esta adição seja responsável pela inibição (parcial ou não) da formação de CrO₃, volátil, assegurando proteção à liga para períodos prolongados de oxidação.

9. Sugestões para trabalhos futuros

- 1) Verificar, via microscopia eletrônica de transmissão, se os cátions de terras raras estão concentrados nos contornos de grão do óxido e se, parte deles, reage com o enxofre junto à interface metal/óxido.
- 2) Estudar, via microscopia de força atômica, a morfologia dos óxidos superficiais formados.
- 3) Estudar por que razão a adição de determinadas terras raras é mais eficiente que a de outras. Verificar se é possível agrupar esses elementos como terras raras leves e terras raras pesadas, com relação ao efeito proporcionado sobre a resistência à oxidação das ligas formadoras de cromia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STOTT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation. **Materials Science and Technology**, v.5, p.734-740, 1989.
2. PETTIT, F.S.; GOWARD, G.W. High temperature corrosion and use of coatings for protection. **The Metallurgical Society of AIME**, p.170-186, 1981.
3. HOU, P.Y.; STRINGER, J. The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 87, p.295-302, 1987.
4. BIRKS, N.; MEIER, G.H. **Introduction to high temperature oxidation of metals**. London: Edward Arnold, 1983.
5. GIGGINS, C.S.; PETTIT, F.S. Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C. **J.Electrochem.Soc.**, v.118, n. 11, p. 1782-1790, 1971.
6. MORRIS, L.A. Resistance to Corrosion in Gaseous Atmospheres. In: Peckner and Bernstein **Handbook of stainless steels**. USA: McGraw Hill, 1977.
7. RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, s.d.
8. HENDRIX, D.E. High Temperature Wrought Alloys. In: **Process Industries Corrosion**, p.445-460, 1986.
9. PILLING, N.B.; BEDWORTH, R.E. The oxidation of metals at high temperatures. **Oxidation of Metals**, v.29, p.529-591, 1923.
10. JAENICKE, W.; LEISTIKOW, S.; STADLER, A. Mechanical stresses during the oxidation of copper and their influence on oxidation kinetics.III. **J. Electrochem.Soc.**, v. 111, n. 9, p.1031-1037, 1964.
11. BREUER, H. **Atlas de Química**, v.1, Madrid: Alianza Editorial, 1987.
12. RYAN, N.E. Rare earths in high and low temperature corrosion protection. **The Minerals, Metals and Materials Society**, p.389-405, 1991.
13. LANDKOF, M.; LEVY, A.V.; BOONE, D.H.; GRAY, R.; YANIV, E. The effect of surface additives on the oxidation of chromia-forming alloys. **Corrosion**, p.344-357, 1985.
14. RAMANATHAN, L.V. Comportamento da oxidação de aços inoxidáveis recobertos com óxidos de terras raras. In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, dez1990, Águas de São Pedro. **Anais...**, p.712-715.

15. RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J.; KUDIELKA, H. The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys. **Corrosion Science**, v.27, n. 1, p.49-73, 1987.
16. MOON, D.P. Role of reactive elements in alloy protection. **Materials Science and Technology**, v.5, p.754-764, 1989.
17. HUNTZ, A.M. Influence of active elements on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys. **Materials Science and Engineering**, v.87, p.251-260, 1987.
18. COTELL, C.M.; YUREK, G.J.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr_2O_3 on the oxidation of Cr-metal. **Oxidation of Metals**, v.34, n. 3/4, p.173-200, 1990.
19. TIEN, J.K.; PETTIT, F.S. Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys. **Metall.Trans.**, v.3, 1587-1599, 1972.
20. GIGGINS, C.S.; KEAR, B.H.; PETTIT, F.S.; TIEN, J.K. Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys. **Metall.Trans.**, v.5, 1685-1689, 1974.
21. RHYS-JONES, T.N.; GRABKE, H.J. Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys. **Materials Science and Technology**, v.4, p.446-454, 1988.
22. WHITTLE, D.P.; STRINGER, J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions. **J.Philos.Trans.R.Soc.London**, Ser.A, 295, p. 309-329, 1980.
23. ALLAM, I.M.; WHITTLE, D.P.; STRINGER, J. The oxidation behavior of CoCrAl systems containing active element additions. **Oxidation of Metals**, v.12, n. 1, p.35-66, 1978.
24. PIERAGGI, B.; RAPP, R.A. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect. **J. Electrochem.Soc.**, v.140, n. 10, p.2844-2850, 1993.
25. HUSSEY, R.J.; PAPAIOCOVOU, P.; SHEN, J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The effect of ceria coatings on the high-temperature oxidation of iron-chromium alloys. **Materials Science and Engineering**, A120, p.147-151, 1989.
26. SMEGGIL, J.G. Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence. **Materials Science and Engineering**, v.87, p.261-265, 1987.
27. HOU, P.Y.; SHUI, Z.R.; STRINGER, J. Oxidation behavior of Co-15wt%Cr alloy containing dispersed oxides formed by internal oxidation. **Corrosion**, p.990-1000, 1992.
28. YUREK, G.J.; PRZYBYLSKI, K.; GARRATT-REED, A.J. Segregation of Y to grain boundaries in Cr_2O_3 and NiO Scales formed on an ODS alloy. **J.Electrochem.Soc.**, p.2643, 1987.

29. COTELL, C.M.; YUREK, G.J.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr_2O_3 on the oxidation of Cr metal. II. Effects of temperature and dopant concentration. **Oxidation of Metals**, v.34, n. 3/4, p.201-216, 1990.
30. PRZYBYLSKI, K.; GARRATT-REED, A.J.; YUREK, G.J. Grain boundary segregation of yttrium in chromia scales, **J. Electrochem. Soc.**, v.135, n. 2, p.509-517, 1988.
31. ECER, G.M.; SINGH, R.B.; MEIER, G.H. The influence of superficially applied oxide powders on the high-temperature oxidation behavior of Cr_2O_3 -forming alloys. **Oxidation of Metals**, v.18, n. 1/2, p.55-81, 1982.
32. PAPAIOACOVOU, P.; HUSSEY, R.J.; MITCHELL, D.F.; GRAHAM, M.J. The effect of CeO_2 coatings on the oxidation behaviour of Fe-20Cr alloys in O_2 at 1173K. **Corrosion Science**, v.30, n. 4/5, p.451-460, 1990.
33. ROY, S.K.; SEAL, S.; BOSE, S.K.; CAILLET, M. Effect of superficially applied cerium oxide coating on the non-isothermal oxidation of AISI 321 grade stainless steel. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p.249-251, 1993.
34. WILD, R.K. High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure. **Corrosion Science**, v.17, p.87-104, 1977.
35. KUBASCHEWSKI, O.; HOPKINS, B.E. **Oxidation of metals and alloys**. 2 ed., London: Butterworth Scientific, 1962.
36. VOORT, V. **Metallography - Principles and Practice** - Materials Science and Engineering Series. USA: McGraw-Hill, 1984.



M20875

Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11049 - Pinheiros
Telefone (PABX) 211-6011 - End. Telefônico IPENUCLEAR
Telex (11)83592 - IPEN - BR
São Paulo - Brasil