

EFEITO DA DISPERSÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS SOBRE O COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO AISI 316L PROCESSADO VIA METALURGIA DO PÓ¹

Marina Fuser Pillis ⁽²⁾

Edval Gonçalves de Araújo ⁽³⁾

Lalgudi Venkataraman Ramanathan ⁽⁴⁾

Francisco Ambrózio Filho ⁽⁵⁾

Resumo

Foi estudado o efeito de adições de CeO_2 e Y_2O_3 sobre o comportamento de oxidação do AISI 316L sinterizado. As dispersões de óxidos foram feitas por meio da técnica de mecano-síntese, objetivando-se uma melhor homogeneidade na distribuição dessas partículas.

Foram efetuados ensaios isotérmicos, sob atmosfera de oxigênio, a 1000 e 1100°C. O comportamento de oxidação foi avaliado por meio do ganho de massa por unidade de área. Observou-se que estas adições diminuíram a velocidade de oxidação e aumentaram a resistência à escamação das ligas.

Palavras-chaves: oxidação, terras raras.

1. Introdução

As ligas normalmente utilizadas em altas temperaturas são à base de Fe, Ni ou Co e 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 [1]. 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-se manter isento de tensões térmicas para que se reduza a possibilidade de escamação e não deve reagir com o meio a que esta exposto [2]. A adição de terras raras às ligas utilizadas em altas temperaturas melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção da liga. As terras

¹ (1) Trabalho a ser apresentado no 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre - RS, 5 a 9 de agosto de 1996.

(2) Eng. Metalurgista, MsC, Doutoranda pelo IPEN

(3) Eng. Metalurgista, MsC, Doutorando pelo IPEN (Bolsista FAPESP)

(4) Membro da ABM, PhD, Pesquisador do IPEN

(5) Membro da ABM, PhD, Pesquisador do IPEN

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.

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 [3, 4];
- (b) modificam a microestrutura do óxido podendo, como consequência, modificar as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido [4-6];
- (c) reduzem o acúmulo de vazios na interface metal/óxido [7, 8];
- (d) formam uma camada intermediária de óxido, contendo os elementos reativos, a qual atua como uma barreira à difusão [9];
- (e) modificam as propriedades mecânicas do óxido [4];
- (f) promovem efeito de enclavamento mecânico [8, 10, 11];
- (g) alteram o mecanismo de crescimento do óxido que passa de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica [1, 12, 13] e,
- (h) reduzem a segregação do enxofre na interface metal/óxido [14].

O efeito da adição de óxidos de terras raras na forma de dispersões sobre o comportamento de oxidação de ligas formadoras de cromia tem sido estudado [1, 15]. Nestes trabalhos a introdução dos óxidos de terras raras foi feita por meio de mistura simples de pós. Essa mistura convencional, em misturador tipo túrbula, mostrou a existência de grandes aglomerados de óxidos de terras raras em pastilhas sinterizadas, que poderiam ser os responsáveis pelo aumento na velocidade de oxidação das ligas estudadas [15]. A técnica de mecano-síntese tem sido usada para produzir ligas amorfas. Esta mesma técnica pode ser usada para confeccionar misturas de pós com grande homogeneidade. Neste trabalho está apresentada a influência da introdução de óxidos de cério e ítrio na liga Fe-Cr-Ni via mecano-síntese sobre seu comportamento de oxidação.

2. Materiais e Métodos

Para a confecção das ligas AISI 316L, AISI 316L + 0,5%/1,0%/1,5% CeO₂ (em peso) e AISI 316L + 0,5% Y₂O₃ (em peso) procedeu-se à mistura dos pós em um moinho de alta energia tipo atritor, durante 15 horas, sob atmosfera protetora de nitrogênio. Os pós foram então compactados em prensa uniaxial e a pressão de compactação para as diversas ligas variou de forma a obter-se corpos de prova de mesma densidade a verde. As amostras foram sinterizadas por 1 hora a 1250°C sob atmosfera de hidrogênio, com taxa de aquecimento e resfriamento iguais a 20°C/min.

As pastilhas sinterizadas foram cortadas em pequenas amostras de aproximadamente 3x3x1 mm. O acabamento superficial foi feito em papel abrasivo de carbeto de silício com granulometria de 120 mesh. A seguir as amostras foram desengraxadas em acetona.

Os ensaios isotérmicos foram conduzidos em oxigênio a 1000 e 1100°C, em balança termogravimétrica.

3. Resultados e Discussão

A composição química do aço AISI 316L é: 0.355% Si, 16.91% Cr, 1.02% Mn, 13.55% Ni, 1.60% Mo, 0.044% C, 0.008% S e o balanço em Fe.

Os óxidos de CeO_2 e Y_2O_3 utilizados têm grau de pureza superior a 99%. As pastilhas de qualquer das ligas utilizadas apresentaram densidade a verde de 5.5 g/cm^3 .

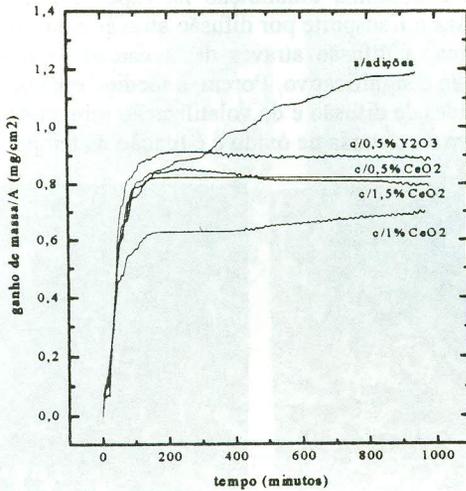


Figura 1: Ganho de massa por unidade de área em função do tempo a 1000°C.

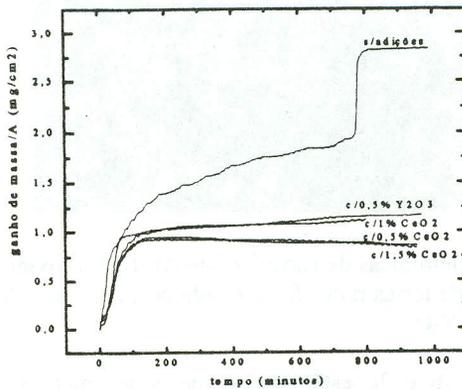


Figura 2: Ganho de massa por unidade de área em função do tempo a 1100°C.

Nas figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados obtidos para os ensaios de oxidação efetuados a 1000 e 1100°C, respectivamente. Pode-se observar que as adições promoveram uma sensível redução na velocidade de oxidação do AISI 316L. Observa-se que as curvas referentes a algumas das ligas com adição de terras raras apresentam tendências para maior ou menor ganho de massa em função do aumento do tempo de oxidação. A diminuição no ganho de massa observada para essas ligas pode estar sendo ocasionada pela formação de CrO_3 , volátil. A volatilização do cromo torna-se significativa para altas temperaturas e altas pressões de oxigênio [16]. Esta volatilização resulta numa contínua diminuição na espessura da camada de óxido protetora de Cr_2O_3 e agiliza o transporte por difusão através dela. Inicialmente, quando a camada de óxido é fina, a difusão através desta camada é rápida e o efeito da volatilização do cromo não é significativo. Porém, à medida em que 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 [16].

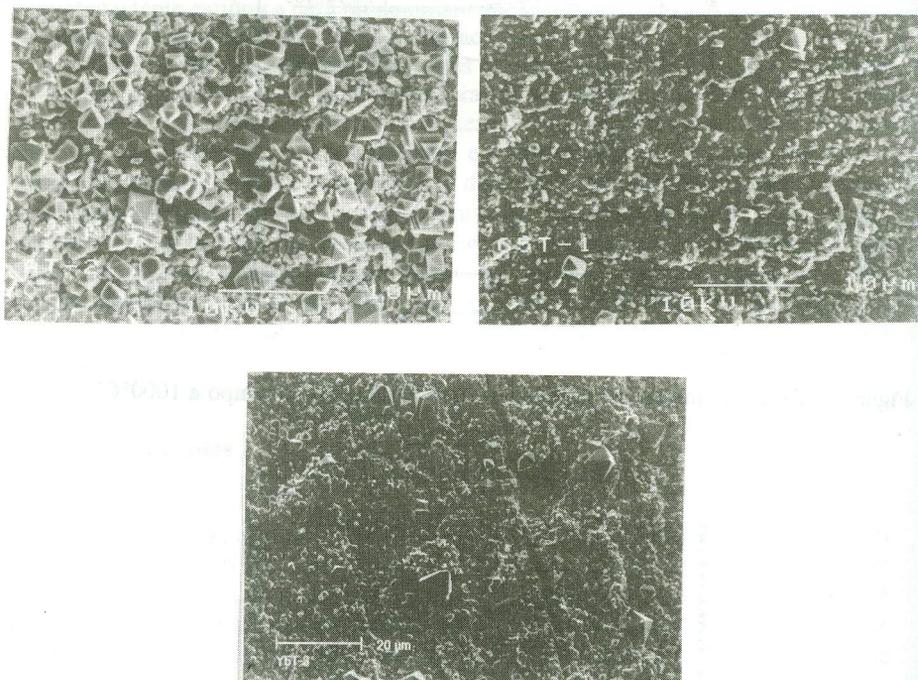


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura do AISI 316L oxidado a 1000°C com e sem a adição de óxidos de terras raras. (a) sem adições; (b) com adição de 0,5% CeO_2 ; (c) com adição de 0,5% Y_2O_3 .

Nas figuras 3a, 3b e 3c estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície do AISI 316L, AISI 316L+0,5% CeO_2 e AISI 316L+0,5% Y_2O_3 , respectivamente, oxidados a 1000°C. Observou-se que a liga sem adições apresentou escamação por toda a superfície. Os óxidos formados sobre as ligas com adição de

céria ou ítria apresentaram aspecto bastante homogêneo, tendo escamado em algumas regiões.

Nas figuras 4a e 4b estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície do AISI 316L e do AISI 316L+0,5%CeO₂, respectivamente, oxidados a 1100°C. Observou-se que a liga sem adições sofreu forte escamação. O óxido formado sobre a liga com adição de CeO₂ apresentou-se bastante homogêneo, mais aderente à superfície metálica, tendo apresentado algumas trincas e quase nenhuma escamação.

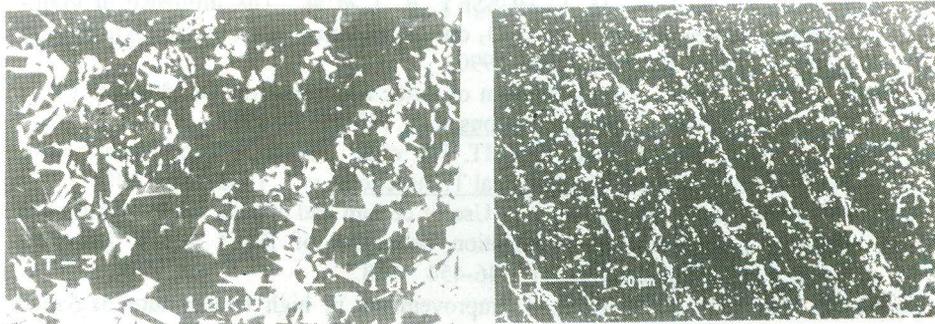


Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura do AISI 316L oxidado a 1100°C com e sem a adição de óxidos de terras raras. (a) sem adições; (b) com adição de 0,5% CeO₂.

4. Conclusões

- 1) A adição de óxidos de terras raras ao AISI 316L, via metalurgia do pó, aumenta a resistência à oxidação do AISI 316L a 1000 e 1100°C.
- 2) A técnica de mecano-síntese promove uma melhor distribuição das partículas de óxido, proporcionando a obtenção de ligas mais homogêneas.
- 3) As adições de óxidos de terras raras aumentaram a resistência à escamação da liga.
- 4) A homogeneidade da dispersão das partículas de óxido parece influenciar a velocidade de oxidação da liga.

5. Referências Bibliográficas

1. 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.

2. STOTT, F.H. Influence of alloy additions on oxidation. Material Science and Tecnology, v.5, p. 734-740, 1989.
3. 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.
4. MOON, D. P. Role of reactive elements in alloy protection. Materials Science and Technology, v.5, p.754-764, 1989.
5. HUNTZ, A. M. Influence of active elements on oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys. Materials Science and Engineering, v. 87, p. 251-260, 1987.
6. COTELL, C.M.; YUREK, G. J.; HUSSEY, R. J. et al. The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr-metal. Oxidation of Metals, v. 34, n. 3/4, p. 173-200, 1990.
7. TIEN, J. K.; PETTIT, F.S. Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys. Metallurgical Transactions, v. 3, 1587-1599, 1972.
8. GIGGINS, C. S.; KEAR, B.H.; PETTIT, F.S. et al. Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys. Metallurgical Transactions, v. 5, 1685-1689, 1974.
9. 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.
10. 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, Serie A 295, p.309-329, 1980.
11. ALLAM, I.M.; WHITTLE, D.P; STRINGER, J. The oxidation behaviour of CoCrAl systems containing active element additions. Oxidation of Metals, v. 12, n.1, p.35-66, 1978.
12. PIERAGGI, B.; RAPP, R.A. Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect. J. Electrochemical Society, v. 140, n.10, p. 2844-2850, 1993.
13. YIFAN, Z.; ZHU, D. SHORES, D.A. Effect of yttrium on the oxidation behaviour of cast Ni-30Cr alloy. Acta Metallurgica et Materiali, v.43, n.11, p.4015-4025, 1995.
14. 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.
15. PILLIS, M. F. Influência da adição de terras raras sobre a resistência à oxidação de ligas formadoras de de cromia. Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1995.
16. BIRKS, N.; MEIER, G. H. Introduction to high temperature oxidation of metals. London: Edward Arnold, 1983.

Effect of rare earth oxide dispersions on the oxidation behavior of AISI 316L processed by powder metallurgy

Abstract

This paper presents the influence of ceria and yttria additions to sintered AISI 316L on the oxidation behavior. Mechanical alloying was used to mix ceria (or yttria)

and AISI 316L powders to obtain improved homogeneity in oxide dispersions. Isothermal oxidation tests at 1000 and 1100°C in oxygen atmosphere was carried out. Oxidation behavior was evaluated thermogravimetrically. Addition of rare earth oxide dispersions reduced oxidation rate and increased spalling resistance of the steel.

key-words: oxidation, rare earths, oxide dispersions.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho, conforme processo n° 95/3947-9.