

COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L CONTENDO ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS

Tammy Fukuoka¹, Marina F. Pillis², Lalgudi V. Ramanathan³

Abstract

Powder mixes of AISI 304L stainless steel with 2 vol.% of high purity rare earth oxides (REO) were prepared by mixing in a vibratory mill. The powders were pressed using two different methods. In the first method the compacts were obtained by pressing the AISI 304L + REO powder mix. In the second method the compacts were obtained by pressing three layers: a first layer of AISI 304L REO powder mix. An intermediate layer of pure AISI 304L, and a third layer similar to the first one, composed of the powder mix AISI 304L + REO. The compacts thus obtained were sintered in a vacuum furnace. Isothermal oxidation measurements were carried out in a muffle furnace at 900° C in air for up to 200 h. The oxidized surfaces were examined in a scanning electron microscope and micro regions of the reaction products were studied using energy dispersive analysis. It was observed that the addition of rare earth oxides decreased the oxidation rate of the stainless steel. The effect of introducing the REO in the bulk or to the surface of the samples was quite similar. Further evidence of predominant oxygen ion diffusion controlling the overall oxidation process in rare earth containing chromium oxide forming alloys has been observed

Resumo

Uma mistura de pó de AISI 304L e 2% em volume de óxidos de terras-raras (OTR) de alta pureza foi preparada em moinho vibratório. Os pós foram compactados usando dois métodos diferentes. No primeiro método as amostras foram obtidas compactando-se a mistura de pós AISI 304L+OTR. No segundo método as pastilhas foram obtidas compactando-se três camadas: a primeira camada consistiu da mistura AISI 304L+OTR. Uma camada intermediária de AISI 304L, e uma terceira camada similar à primeira, composta novamente da mistura AISI 304L+OTR. As pastilhas foram então sinterizadas a vácuo. As amostras foram submetidas a ensaios isotérmicos de oxidação em forno mufla a 900°C por até 200h. As amostras oxidadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, acoplada a análise de micro-regiões por energia dispersiva, e difração de raios-X. Observou-se que a adição de óxidos de terras-raras diminui a velocidade de oxidação do aço. O comportamento de oxidação das ligas contendo OTR em toda a amostra ou apenas na camada superficial mostrou-se similar. As análises sugerem que a difusão predominante de oxigênio controla o processo de oxidação em ligas formadoras de cromia contendo adição de OTR.

Palavras-chave: óxidos de terras-raras, resistência à oxidação, alta temperatura.

¹ Estudante de graduação, bolsista PIBIC, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² PhD, pesquisadora, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

³ PhD, pesquisador, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Introdução

As ligas para utilização em altas temperaturas devem ter propriedades mecânicas adequadas e devem resistir à degradação química, decorrente da reação da liga com o ambiente a que está exposta (1, 2). As ligas comercialmente utilizadas 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 (3). A adição de elementos reativos, como Y, Zr, Ce, entre outros, a estas ligas melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção conferido à liga. Vários mecanismos têm sido propostos (3, 4-10) para explicar as melhorias propiciadas pela adição desses elementos reativos. Atualmente, o mecanismo mais aceito para explicar a melhora observada no comportamento de oxidação de ligas para uso em alta temperatura contendo adições de terras-raras é a difusão de íons desses elementos para os contornos de grão, dificultando a difusão catiônica de outras espécies aptas a se difundir. Este trabalho apresenta o efeito da adição de óxidos de lantânio, itérbio e ítrio sobre o comportamento de oxidação do AISI 304L.

1. Materiais e Métodos

Pós de AISI 304L (0,01 %C; 0,01%S; 11,3%Ni, 0,159%O; 0,056%N; 0,2%Mn e balanço em Fe, %em peso) e 2% em volume de óxidos de lantânio, itérbio e ítrio de alta pureza foram misturados por 1h em moinho vibratório para obtenção de uma mistura de pós. Os pós foram compactados usando dois métodos diferentes. No primeiro método as amostras foram obtidas compactando-se a mistura de pós AISI 304L+OTR. No segundo método as pastilhas foram obtidas compactando-se três camadas: a primeira camada consistiu da mistura AISI 304L+OTR. Uma camada intermediária de AISI 304L, e uma terceira camada similar à primeira, composta novamente da mistura AISI 304L+OTR. As pastilhas foram então sinterizadas a vácuo por 1h a 1250°C. Os testes de oxidação foram realizados ao ar em forno tipo mufla por 200h a 900°C. Foram levantadas curvas de ganho de massa em função do tempo de oxidação. O ganho de massa considerado inclui a massa de óxido escamado, quando pertinente. Amostras oxidadas por 20h, 100h e 200h a 900°C foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram efetuadas ainda análises químicas de micro-regiões por energia dispersiva (EDS) e análises por difração de raios-X (DRX).

2. Resultados e Discussão

A densidade hidrostática dos vários materiais não apresentou grande variação e ficou na faixa de 86,2 a 89,1% da densidade teórica.

Na Fig. 1a está apresentada a micrografia da secção longitudinal do AISI 304L após sinterização. Observam-se os pescoços entre as partículas do metal e a presença de poros internos fechados, bem como poros com geometria irregular. A Fig. 1b mostra a secção transversal do AISI 304L + Yb_2O_3 sinterizado. Observam-se as partículas de Yb_2O_3 nos contornos das partículas metálicas. Esse cravamento do óxido no metal ocorreu possivelmente durante o processamento no moinho e/ou durante a compactação. Foi feita análise microestrutural das ligas contendo adição de La_2O_3 e de Y_2O_3 e a microestrutura mostrou-se

semelhante à da liga que contém Yb_2O_3 , com os óxidos cravados na superfície das partículas metálicas.

Na Fig.2 estão apresentadas as curvas do ganho de massa em função do tempo de oxidação. Observa-se que a adição de óxidos de elementos reativos diminuiu o ganho de massa apresentado pelas ligas. Após 20 h a 900°C nenhuma das ligas sofreu escamação. A partir de 50h amostras da liga sem adição passaram a sofrer escamação. Observa-se nessa figura que todas as adições são efetivas e têm influência similar sobre o ganho de massa. A partir de 100h a liga contendo adição de Y_2O_3 sofreu pequena escamação, na forma de um pó fino.

Na Fig. 3a está apresentada a superfície do AISI 304L oxidado por 20 h. Observam-se óxidos aciculares (região 1) que análises via EDS indicaram serem ricos em Fe e Ni. Na região ao fundo (2) as análises por EDS indicaram um óxido rico em Fe contendo traços de Cr e Ni. A Fig. 3b é a secção transversal da mesma liga. Observa-se uma camada de óxido de espessura irregular, com regiões de maior e menor penetração do óxido no metal, e a existência de regiões de oxidação interna. Observam-se ainda trincas e vazios. Na região 1, parte mais externa da camada, próximo à interface óxido/gás, foram detectados teores elevados em Fe e traços de Cr. A região 2 é uma região de oxidação interna, e foram detectados os elementos Fe, Cr e Ni em quantidades equivalentes, e a região 3, próxima à interface metal/óxido, é rica em Cr. Nas análises por difração de raios-X foram identificadas as fases Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e NiFe_2O_3 (e/ou NiCr_2O_4).

A superfície do AISI 304L oxidado por 200h a 900°C está apresentada na Fig.4. As amostras apresentaram escamação severa. Na Fig.4a observam-se óxidos de diferentes morfologias. Análises via EDS revelaram que, apesar das diferentes morfologias, todos eles são ricos em Fe. A Fig.4b mostra uma região do óxido que permaneceu aderida ao substrato, após escamação da parte mais externa, e que apresenta alto teor em Cr. A secção transversal do mesmo material está mostrada na Fig.4c. Foram detectados altos teores em Fe e traços de Cr na região 1 e alto teor em Ni na região 2. A Fig.4d é um aumento numa região da Fig.4c onde o óxido permanece aderido ao metal e mostra zonas de oxidação interna. As áreas cinzas são ricas em Cr e Fe, e as áreas mais claras contêm alto teor em Ni, além de Cr e Fe.

A Fig.5a é a superfície do AISI 304L+ La_2O_3 obtido pelo primeiro método (toda a pastilha é composta pela mistura AISI 304L+ La_2O_3) oxidado por 20h a 900°C . As regiões claras (setas) são aglomerados de partículas de La_2O_3 , como revelaram análises via EDS. Na Fig.5b está apresentada a secção transversal da mesma amostra. Observam-se trincas e porosidades nessa camada. As regiões claras (setas) são aglomerados de partículas de La_2O_3 . Análises por DRX sugerem a existência das fases Cr_2O_3 e Fe_2O_3 .

Na Fig.6a está apresentada a superfície do AISI 304L+ La_2O_3 , obtido pelo primeiro método, oxidada por 200h a 900°C . As regiões claras (seta) são aglomerados de partículas de La_2O_3 . Na Fig.6b está apresentada a secção transversal da mesma liga. Observa-se camada de óxido de espessura irregular. As regiões claras (setas) são La_2O_3 .

A Fig.7a é a superfície da pastilha obtida pelo 2º método (AISI 304L+OTR/AISI 304L/AISI 304L+OTR) oxidada por 20h a 900°C . Observam-se partículas de La_2O_3 nos contornos de partículas oxidadas de aço inox, conforme análises via EDS. Na Fig.7b está a secção transversal da mesma liga. As regiões claras (seta) são aglomerados de La_2O_3 .

Na Fig.8a está apresentada a superfície da pastilha obtida pelo segundo método oxidada por 200h a 900°C. As regiões claras (seta) são aglomerados de La_2O_3 . A Fig.8b é a secção transversal da mesma amostra. Observam-se trincas e vazios na camada. Os aglomerados de La_2O_3 estão indicados por setas.

Foram analisadas ligas contendo adições de Yb_2O_3 e Y_2O_3 e os resultados obtidos foram semelhantes aos aqui apresentados.

Considerando-se as micrografias dos materiais que contêm adição de OTR, obtidos tanto pelo método 1 quanto pelo método 2, Figs. 5 a 8, pode-se considerar que as partículas de OTR funcionem como um “marcador”, sugerindo que a camada de óxido cresce preferencialmente por difusão aniônica.

Dos vários mecanismos propostos (3, 4-10) para explicar o efeito de elementos reativos, o mecanismo mais aceito atualmente é o da mudança da espécie que se difunde preferencialmente. Em ligas formadoras de cromia isentas de elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão tanto do oxigênio quanto do cromo (11) via contornos de grão, e a camada de óxido é espessa. Por outro lado, nas ligas formadoras de cromia que contêm elementos reativos, o Cr_2O_3 cresce pela difusão predominante do oxigênio (12). Os íons de terras-raras são segregados nos contornos de grão do metal e do óxido, junto à interface metal/óxido ou nos contornos de grão do óxido. Devido a seu grande raio iônico (em relação aos íons de Fe e de Cr), dificultam a difusão catiônica, fazendo com que o transporte aniônico seja o principal mecanismo de crescimento da camada de óxido.

3. Conclusões

As adições de óxidos de terras-raras ao AISI 304L diminuíram o ganho de massa em todos os casos estudados. O comportamento de oxidação da liga contendo adição de elementos reativos em todo o seu volume ou somente em sua superfície é bastante similar. A influência dessas adições pode ser percebida por pelo menos 200h de teste. Os resultados de análises feitas por microscopia na superfície e na secção transversal das amostras revelam evidências de que o óxido cresce por difusão predominantemente aniônica em aços contendo adição de elementos reativos.

4. Referências Bibliográficas

- 1 – F.H.Sttot “Influence of alloy additions on oxidation”, Mat.Sci. and Tech., v.5, pp.734-740, 1989.
- 2 – F.S.Pettit and G.W.Goward “High temperature corrosion and use of coatings for protection”. In: SUPERALLOYS SOURCE BOOK, ASM, pp.170-186, 1981.
- 3 – P.Y.Hou and J. Stringer “The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys”, Mat.Sci. and Eng., v.87, pp.295-302, 1987.

- 4 – T.N.Rhys-Jones, H.J.Grabke and H.Kudielka “The effects of various amounts of alloyed cerium and cerium oxide on the high temperature oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr alloys”, *Corr.Sci.*, v.27, n.1, pp.49-73, 1987.
- 5 – D.P.Moon” Role of reactive elements in alloy protection”, *Mat. Sci. and Tech.*, v.5, pp.754-764, 1989.
- 6 – C.M.Cotell, G.J.Yurek, R.J.Hussey, D.F.Mitchell and M.J.Graham, ”The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr metal”. *Oxid. Metals*, v.34, n.3/4, pp.173-200, 1990.
- 7 – D.P.Whittle and J.Stringer, “Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions”. *Phil. Trans. R. Soc.Lond.*, A295, pp.309-329, 1980.
- 8 – B.Pieraggi, and R.A.Rapp, “Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect”. *J.Electrochem.Soc.*, v.140, n.10, pp.2844-2850, 1993.
- 9 – T.N.Rhys-Jones and H.J.Grabke. “Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys”. *Mat.Sci. and Tech.*, v.4, pp. 446-454, 1988.
- 10 – N.B.Pilling and R.E.Bedworth, “The oxidation of metals at high temperatures”. *J.Inst.Metals*, v.XXIX, pp.529-591, 1923.
- 11 – S.W.Banovic, J.N.Dupont and A.R.Marder, “High temperature sulfidation behavior of low Al iron-aluminum compositions”. *Scripta Mater.*, v.38, n12, pp. 1763-1767, 1998.
- 12 – J.Jedlinski and S.Mrowec, “The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of β -NiAl”. *Mat.Sci and Eng.* v.87, pp. 281-287, 1987.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro concedido através do projeto 01/13748-6.

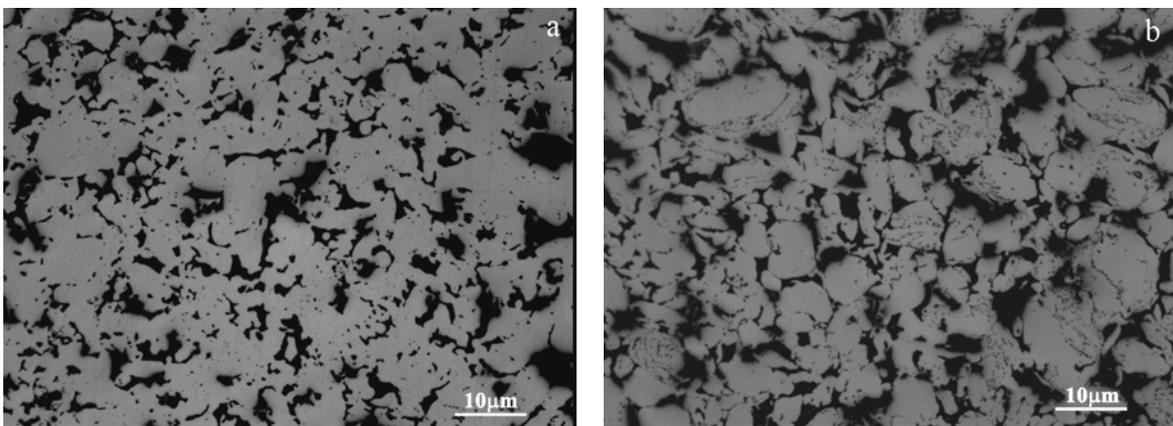


Figura 1: Secção longitudinal. (a) AISI 304L; (b) AISI 304L + Yb₂O₃.

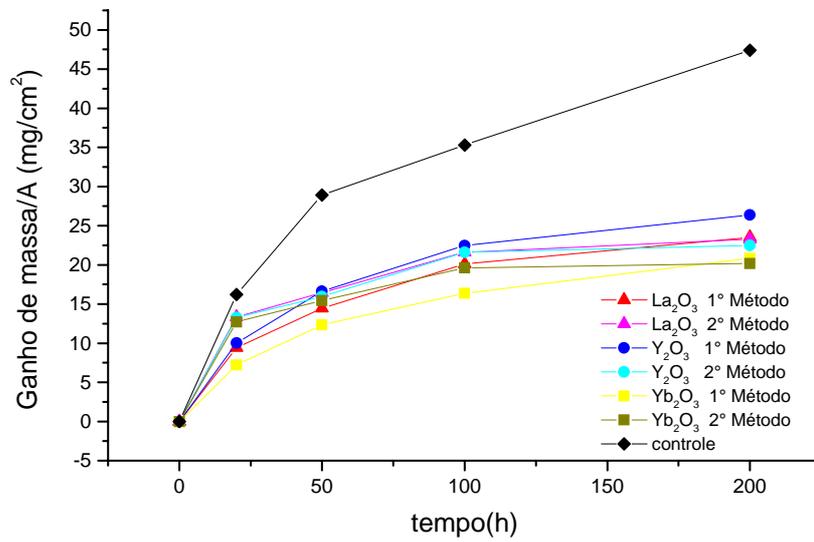


Figura 2: Curvas de ganho de massa em função do tempo de oxidação.

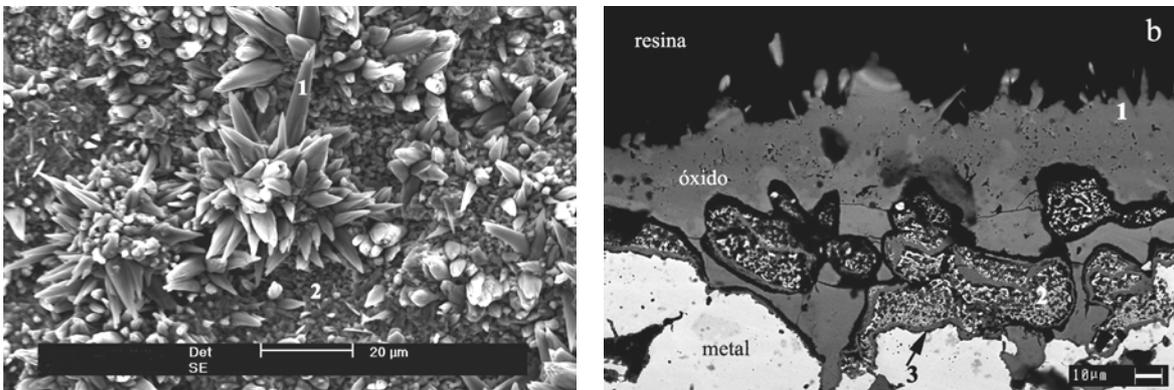


Figura 3: AISI 304L oxidado por 20h a 900°C. (a) superfície; (b) seção transversal.

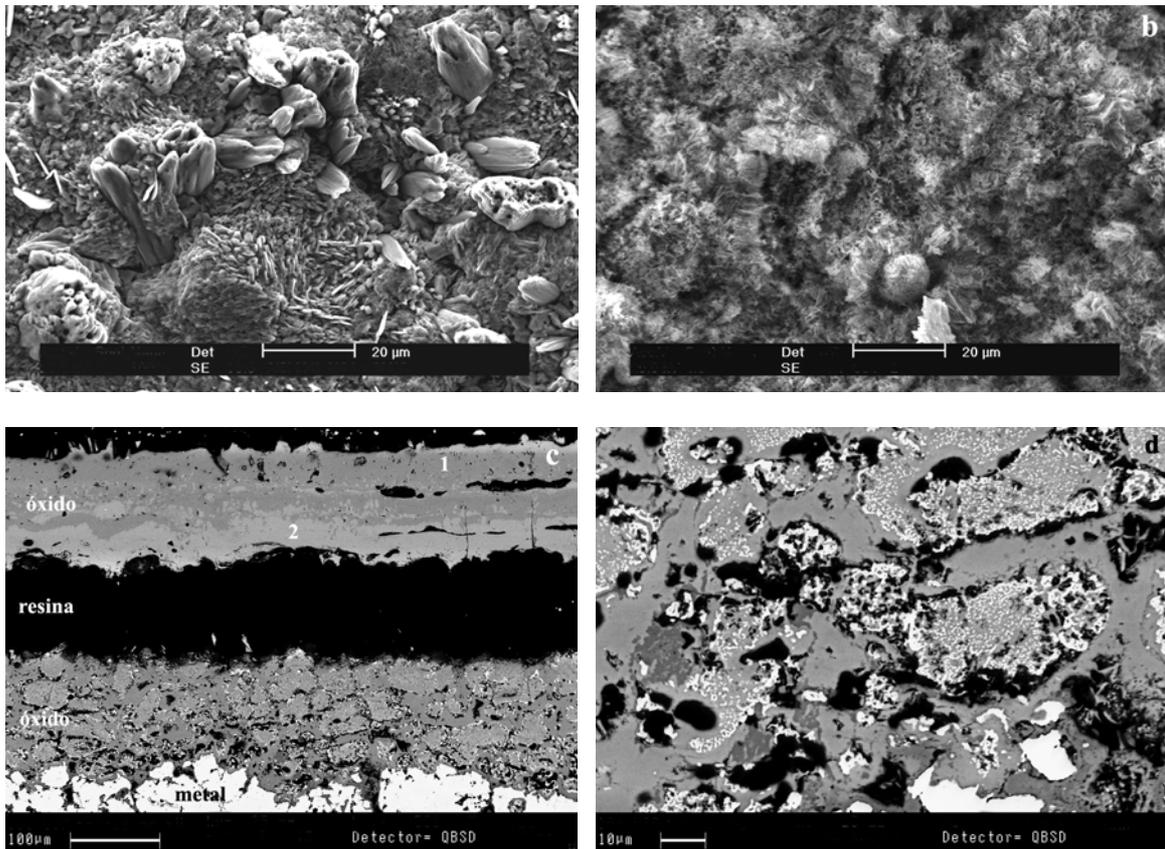


Fig.4: AISI 304L oxidado por 200 h a 900°C. (a) superfície (região não escamada); (b) superfície (região escamada); (c) secção transversal; (d) aumento numa região de (c).

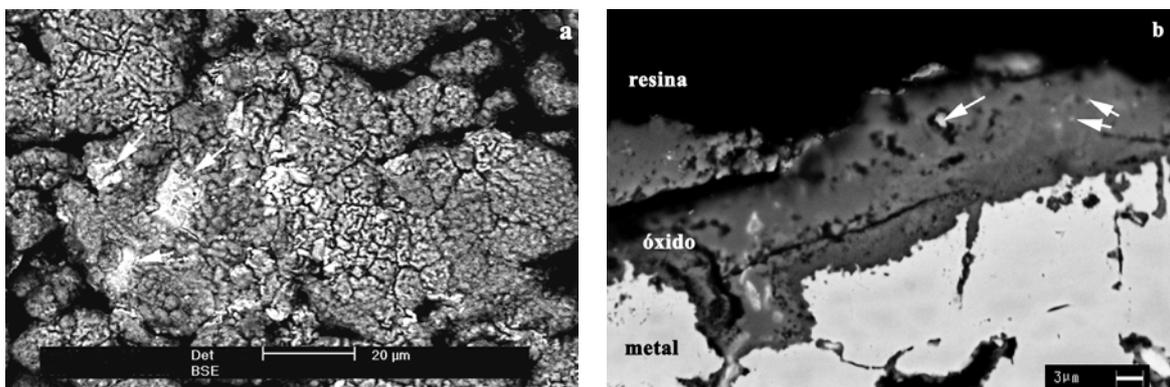


Figura 5: AISI 304L+La₂O₃ (1º método) oxidado por 20h a 900°C. (a) superfície; (b) secção transversal.

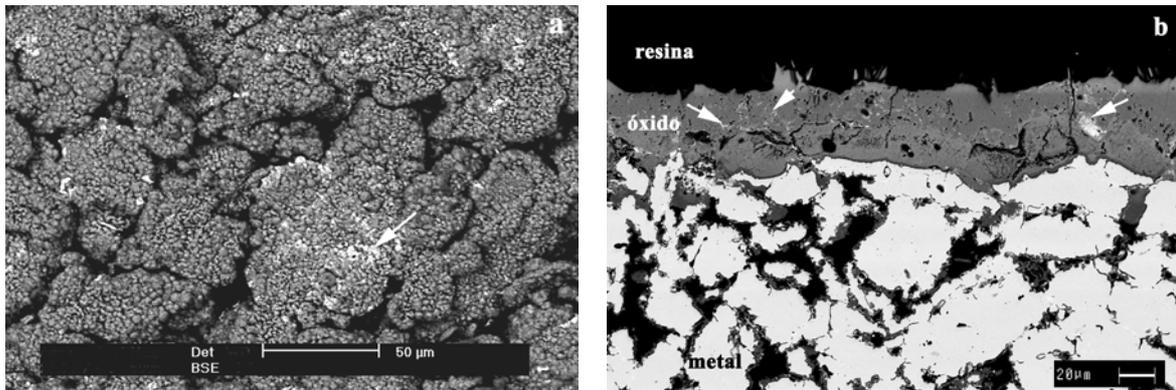


Figura 6: AISI 304L + La_2O_3 oxidado por 200h a 900°C (1º método). (a) superfície; (b) secção transversal.

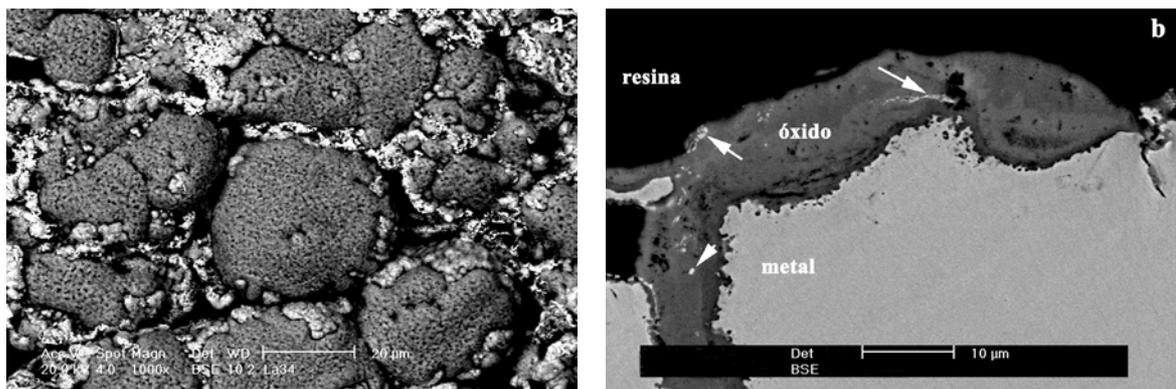


Fig.7: AISI 304L+ La_2O_3 após 20h a 900°C (2º método). (a) superfície; (b) secção transversal.

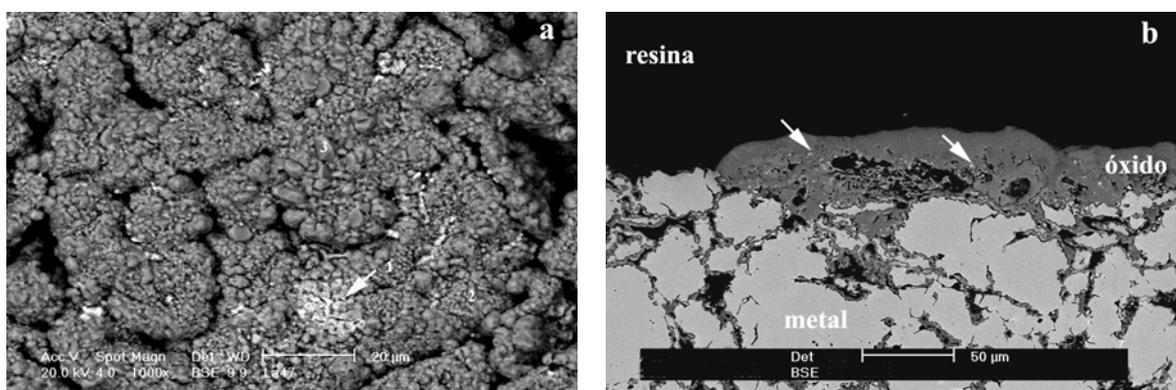


Figura 8: AISI 304L + La_2O_3 (2º método) após 200h a 900°C . (a) superfície; (b) secção transversal.