

## **EFEITO DA ADIÇÃO DE CONCENTRADOS DE ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS SOBRE O COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 304L**

Pillis, M.F.; de Araújo, E.G.; Ramanathan, L.V.  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária  
CEP 05508-000 São Paulo – Brasil  
[mfpillis@ipen.br](mailto:mfpillis@ipen.br)

### **RESUMO**

*A adição de elementos de terras-raras, como Y, La, Ce, entre outros, a ligas formadoras de cromia, utilizadas em altas temperaturas, melhora algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção conferido à liga. Reduções significativas de custo podem ser obtidas se concentrados de terras-raras forem adicionados às ligas ao invés de óxidos de terras-raras de alta pureza. Neste estudo, foi avaliado o comportamento de oxidação do AISI 304L com adição de óxidos de terras-raras de alta pureza e concentrados de óxidos de terras-raras. Partindo-se do pó de AISI 304L foram confeccionadas ligas, via metalurgia do pó, contendo uma dispersão de 2% em volume dos óxidos de lantânio e ítrio de alta pureza ou de concentrados de óxidos. Os pós foram misturados por 1 h em um moinho vibratório, foram compactados em prensa uniaxial, para obtenção de amostras que, a seguir, foram sinterizadas por 1 h a 1250°C em forno a vácuo. Procedeu-se à caracterização microestrutural das ligas. Os ensaios isotérmicos de oxidação foram conduzidos ao ar em forno mufla a 900°C e tiveram duração de até 200 h. Foram levantadas curvas do ganho de massa em função do tempo de exposição. Os produtos de reação foram caracterizados utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise química de micro-regiões por energia dispersiva. Observou-se que as adições de óxidos de terras-raras de alta pureza e de concentrados de óxidos apresentaram resistência à oxidação similar.*

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

### **INTRODUÇÃO**

As ligas para utilização em altas temperaturas devem ter propriedades mecânicas adequadas e devem resistir à degradação química, decorrente da reação das ligas com o ambiente a que estão expostas (Stott, 1989; Pettit & Goward, 1981). As ligas comercialmente utilizadas são à base de Fe, Ni ou Co. Dessa forma, as ligas para estas aplicações contêm outros elementos em quantidades suficientes para promover a formação de óxidos mais protetores como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, às vezes,  $\text{SiO}_2$  (Hou & Stringer, 1987). 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. Em decorrência da grande similaridade química dos elementos de terras-raras, a separação individual desses elementos representa uma das tecnologias mais complexas da química inorgânica. Trabalhos reportados na literatura indicam o uso de apenas óxidos de terras-raras de alta pureza como adição às ligas para uso em altas temperaturas. Nesse contexto, verificou-se que o uso de concentrados de óxidos de terras-raras ao invés de óxidos de terras-raras de alta pureza deveria ser investigado, motivado pela redução do custo de extração e, conseqüentemente, do produto final. Vários mecanismos têm sido propostos (Hou & Stringer, 1987; Rhys-Jones et al., 1987; Moon, 1989; Cotell

et al., 1990; Whittle & Stringer, 1980; Rhys-Jones & Grabke, 1988) para explicar as melhorias propiciadas pela adição desses elementos reativos, porém, ainda sem um consenso. 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.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A técnica utilizada para obtenção dos concentrados de terras-raras foi a de extração por solventes. Partindo-se dos cloretos de terras-raras foi feita uma primeira etapa de extração onde foram separadas as terras-raras leves das médias e pesadas. Dentro de cada um desses campos e após várias etapas de extração e precipitação foram obtidos os concentrados de óxidos de lantânio e de ítrio. Partindo-se do pó de AISI 304 L (0,01 C; 0,01 S; 11,3 Ni; 19,1 Cr; 0,9 Si; 0,159 O; 0,056 N; 0,2 Mn; bal. Fe) foram confeccionadas ligas, via metalurgia do pó, contendo uma dispersão de partículas de óxidos de terras-raras. Pós de AISI 304L e 2% em volume dos óxidos de lantânio e ítrio de alta pureza e de concentrados de óxidos foram misturados por 1 h em um moinho vibratório. Os pós foram então compactados em prensa uniaxial para obtenção de amostras que, a seguir, foram sinterizadas por 1 h a 1250°C em forno a vácuo. A seguir as amostras foram submetidas a ensaios isotérmicos de oxidação em forno mufla e em balança termogravimétrica. Nos ensaios em mufla as amostras foram oxidadas ao ar por até 200 h a 900°C. Foram levantadas curvas do ganho de massa por unidade de área em função do tempo de exposição. O ganho de massa considerado inclui a massa de óxido escamado, quando pertinente. Nos ensaios termogravimétricos as amostras foram oxidadas em oxigênio por 20h a 900°C. Com base nessas curvas foram calculadas as constantes parabólicas de oxidação. Amostras oxidadas por 100 h em forno mufla foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. Foram observadas as secções transversais, bem como a superfície das amostras, e foram feitas análises químicas de micro-regiões por energia dispersiva (EDS) em várias regiões das amostras.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A tabela 1 apresenta a composição química dos concentrados de óxidos de terras-raras, obtida por fluorescência de raios-X.

Na figura 1 estão apresentadas as curvas do ganho de massa em função do tempo de oxidação a 900°C em forno mufla. Observa-se que a adição tanto de óxidos de elementos reativos quanto de concentrados de óxidos diminuiu o ganho de massa apresentado pelas ligas, em relação ao AISI 304L sem adições. Após 20 h a 900°C nenhuma das ligas sofreu escamação. A partir de 50 h amostras da liga sem adição e com adição de  $Y_2O_3$  passaram a sofrer escamação. A escamação da liga com adição de  $Y_2O_3$  foi pequena e na forma de um pó fino, enquanto que a escamação observada na liga sem adições ocorreu na forma de grandes escamas. Observa-se que todas as adições são efetivas e têm influência similar. A liga sem adições apresentou o maior ganho de massa no período.

Tabela 1: Composição química dos concentrados de óxidos de terras-raras (% em peso).

	Concentrado de $Y_2O_3$	Concentrado de $La_2O_3$
$SO_3$	0,06	0,03
$CuO$	0,03	-
$Y_2O_3$	85,7	0,06
$Tb_2O_3$	0,21	-
$Dy_2O_3$	7,78	-
$Ho_2O_3$	0,01	-
$Er_2O_3$	3,83	-
$Yb_2O_3$	2,36	-
$SiO_2$	-	0,02
$CaO$	-	0,03
$Pr_2O_3$	-	2,76
$Nd_2O_3$	-	7,44
$Cl$	-	0,04
$TiO_2$	-	0,29
$ZrO_2$	-	0,01
$La_2O_3$	-	89,00
$Sm_2O_3$	-	0,41

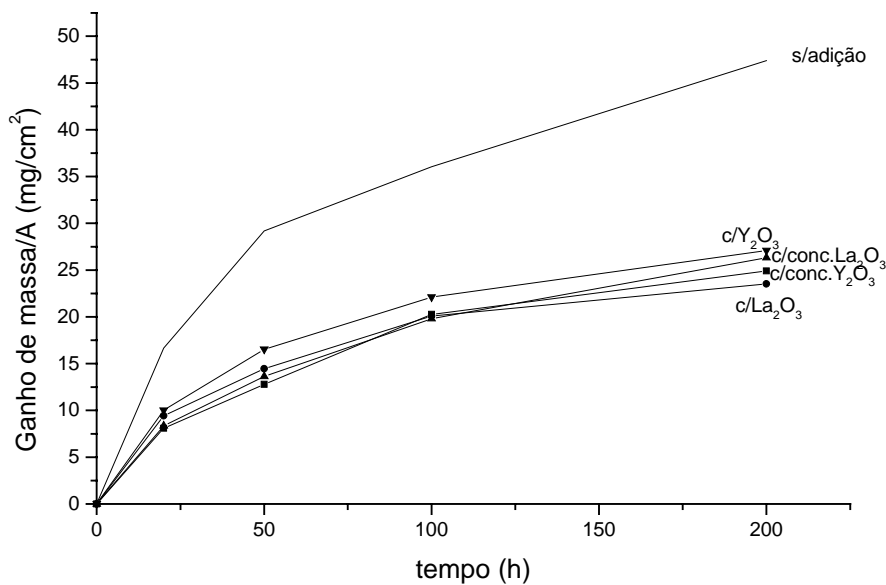


Figura 1: Curvas de oxidação em forno mufla a 900°C.

Na figura 2a observa-se a superfície da liga AISI 304L, oxidada por 100h a 900°C. O óxido é rico em ferro (região 1) e possui regiões aciculares (2) que contêm, além do ferro, níquel. Foram observadas ainda grandes áreas escamadas, onde apenas o elemento ferro foi detectado. Na figura 2b observa-se a secção transversal da mesma liga. O óxido alterna regiões de maior e menor penetração no substrato. Análises químicas de micro-regiões, obtidas por EDS na secção transversal da liga indicaram apenas o elemento ferro na parte mais externa da camada (região 1). Na região 2 há traços de cromo. Na região mais clara (3) foram detectados Fe e Ni, além de Cr. A região (4), na interface metal/óxido é rica em cromo.

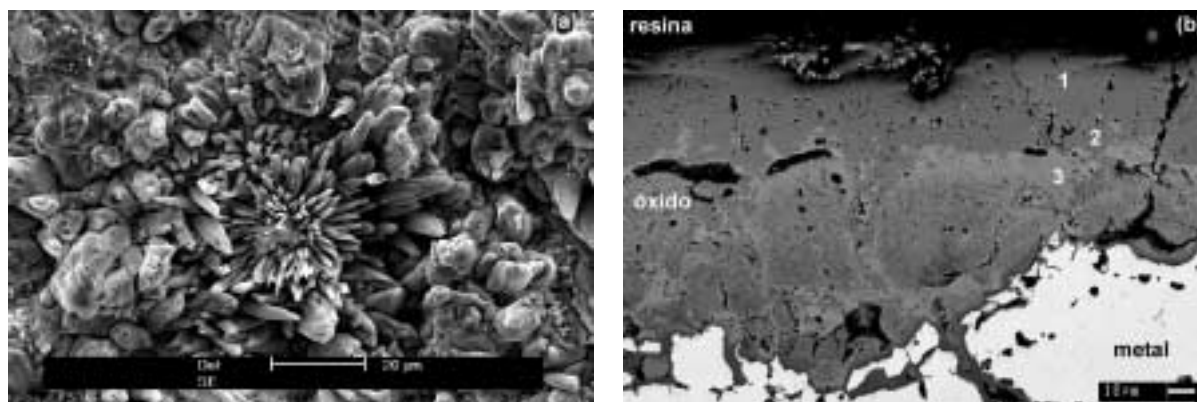


Figura 2: Liga AISI 304L oxidada por 100 h a 900°C em forno mufla; (a) superfície; (b) secção transversal.

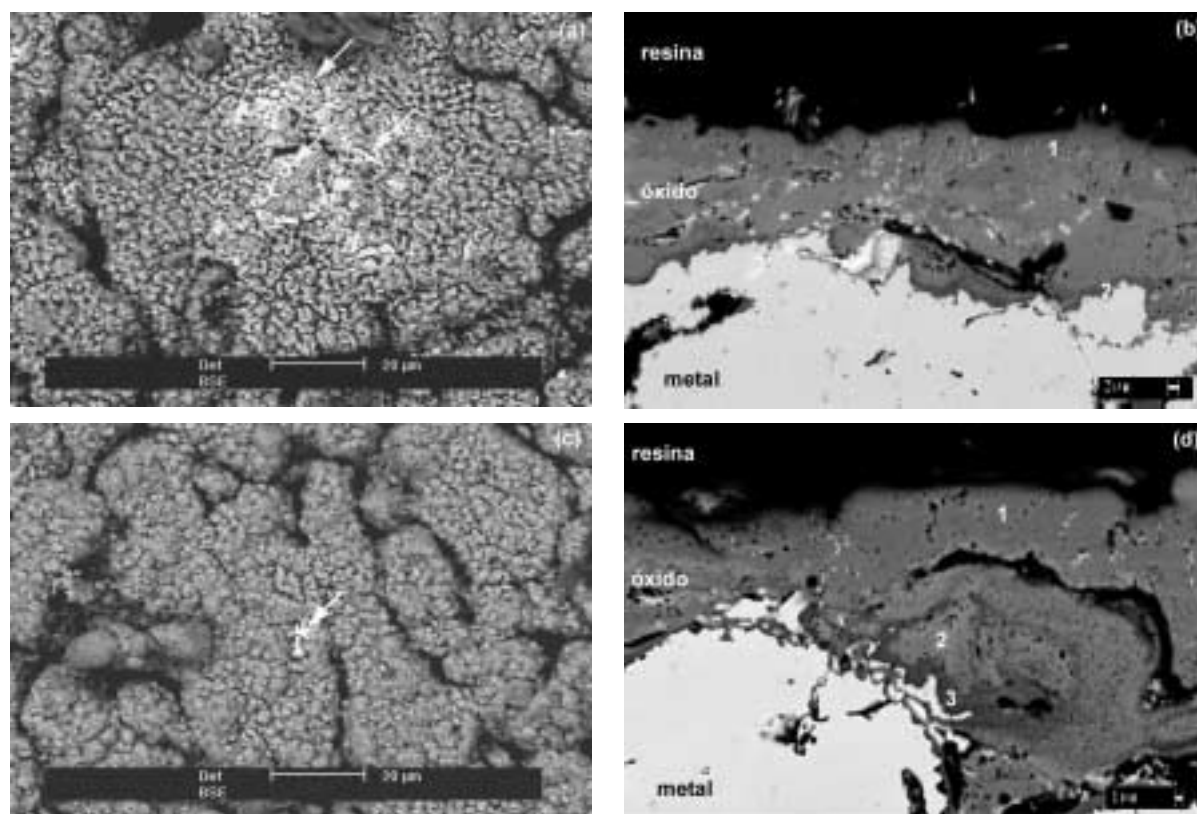


Figura 3: (a) superfície da liga AISI 304L +  $\text{La}_2\text{O}_3$  oxidada por 100h a 900°C em mufla; (b) secção transversal de (a); (c) superfície da liga AISI 304L + conc. $\text{La}_2\text{O}_3$  oxidada por 100 h a 900°C; (d) secção transversal de (c).

A figura 3a é a superfície da liga contendo adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  após 100 h de oxidação em forno mufla. As amostras não sofreram escamação. As regiões claras, indicadas por setas são  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A figura 3b é a secção transversal da mesma liga. Análises via EDS indicaram que a parte mais externa da camada, região 1, é rica em ferro e contém traços de cromo, e a região 2, próximo à interface metal/óxido contém elevado teor em cromo. As amostras da liga contendo adição de concentrado de  $\text{La}_2\text{O}_3$  não sofreram escamação após 100h a 900°C, porém observou-se grande quantidade de

trincas na superfície, como mostra a figura 3c. Análises via EDS indicaram grandes quantidades de Fe e Cr e a presença de Ni. A região indicada pela seta é um aglomerado de concentrado de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Na figura 3d está apresentada a secção transversal da liga. Análises via EDS foram realizadas nas regiões indicadas e mostraram que a região mais externa (1) contém essencialmente Fe e, ainda, traços de Cr. A região (2) é uma região de oxidação interna e contém Fe, Cr e Ni em grandes quantidades. Na região da interface (3) o óxido é rico em Cr. As partículas claras distribuídas por toda a camada de óxido são de concentrado de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Presentes desde a interface óxido/gás, os óxidos de terras-raras indicam uma direção preferencial de crescimento da camada de óxido por difusão predominantemente aniônica.

Dos vários mecanismos propostos (Cotell et al., 1990; Golightly et al., 1976; Yurek et al., 1987; Funkenbusch et al., 1985; Pint, 1996) para explicar o efeito de elementos reativos, o mecanismo mais aceito atualmente é o da mudança da espécie que se difunde preferencialmente. Em ligas FeCr isentas de elementos reativos, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cresce pela difusão tanto do oxigênio quanto do cromo (Golightly et al., 1976) via contornos de grão, e a camada de óxido é espessa. As tensões associadas ao crescimento do óxido são responsáveis pela escamação. Por outro lado, em ligas FeCr contendo elementos reativos, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cresce pela difusão predominante do oxigênio (Cotell et al., 1990; Yurek et al., 1987). A camada de óxido é mais fina e plástica. Dessa forma, a aderência da camada oxidada é maior. Os íons de terras-raras são segregados nos contornos de grão do metal (Pint et al., 1995) 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.

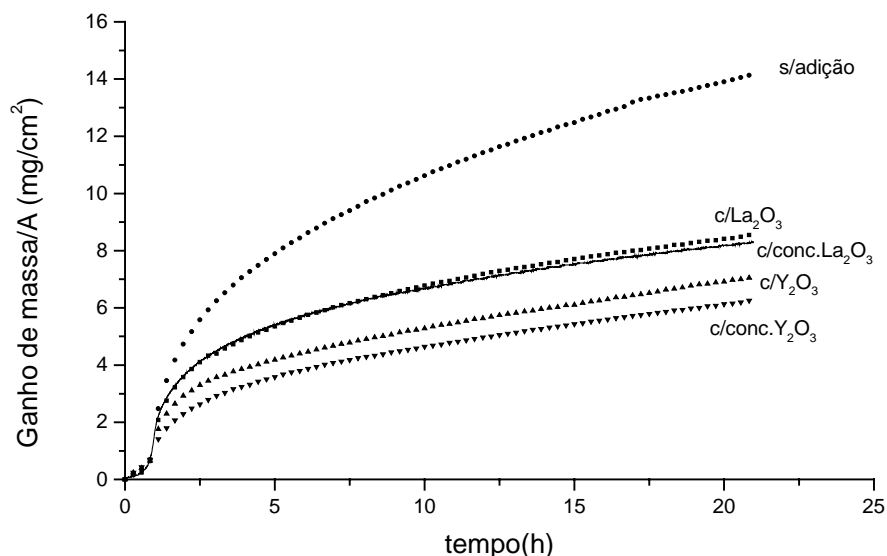


Figura 4: Curvas de oxidação em balança termogravimétrica a 900°C.

Para estimar a velocidade de oxidação foram realizados ensaios isotérmicos em balança termogravimétrica. As curvas obtidas estão apresentadas na figura 4. A partir dessas curvas foram

calculadas as constantes de velocidade parabólica, em regime estacionário. Na tabela 2 observa-se uma redução nas constantes parabólicas de velocidade quando os elementos reativos são adicionados à liga, e que a velocidade de oxidação da liga que contém concentrado de ítrio é ligeiramente maior que a das outras ligas devendo, provavelmente, para um período mais prolongado, ser detentora das maiores velocidades de oxidação. A liga sem adições é detentora da maior velocidade de oxidação.

Tabela 2: Constantes parabólicas de velocidade (Kp) a 900°C

Ligas	Kp ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )
AISI 304L	$2,26 \times 10^{-9}$
AISI 304L + $\text{Y}_2\text{O}_3$	$5,82 \times 10^{-10}$
AISI 304L + $\text{La}_2\text{O}_3$	$6,67 \times 10^{-10}$
AISI 304L + conc. $\text{Y}_2\text{O}_3$	$4,44 \times 10^{-10}$
AISI 304L + conc. $\text{La}_2\text{O}_3$	$6,06 \times 10^{-10}$

A redução na constante parabólica de velocidade de oxidação das ligas com adições de elementos reativos é atribuída à diminuição no fluxo de cátions  $\text{Cr}^{+3}$ , através da camada de óxido (Jedlinski & Mrowec, 1987; Quadackers et al., 1989). A difusão do cromo é muito mais rápida que a do oxigênio em ligas formadoras de cromia. Assim, quando esse transporte é suprimido, há um efeito pronunciado sobre a velocidade de oxidação (Pint et al., 1995).

Os resultados obtidos até o momento sugerem que o efeito produzido por adições de óxidos de terras-raras ou de concentrados de óxidos de terras-raras é similar, não havendo, portanto, prejuízo na resistência à oxidação da liga ao se adicionar concentrados de óxidos de terras-raras ao invés de óxidos de terras-raras de alta pureza, que têm um custo muito superior. A similaridade dos efeitos deve-se, provavelmente, ao fato de as impurezas presentes nos concentrados serem de outros óxidos de terras-raras.

## CONCLUSÕES

- 1) As adições de óxidos de terras-raras diminuíram a velocidade de oxidação do AISI 304L a 900°C. O efeito permanece por pelo menos 200 h de oxidação.
- 2) As ligas contendo adição de óxidos de terras-raras de alta pureza ou concentrados de óxidos de terras-raras apresentaram resistência à oxidação similar.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro recebido, processo n°01/13748-6.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Cotell, C.M.; Yurek, G.J.; Hussey, R.J.; Mitchell, D.F.; Graham, M.J., Oxid. Metals, 34 (1990), p.173.  
Funkenbusch, A.W.; Smeggil, J.G.; Bornstein, N.S. Metall.Trans A 16A (1985), p. 1164.  
Golightly, F.A.; Stott, F.H.; Wood, G.C. Oxid.Metals, 10 (1976),p.163.  
Hou, P.Y.; Stringer, J., Mat.Sci. and Eng. (1987), p.295.  
Jedlinski, J.; Mrowec, S., Mat.Sci and Eng. 87 (1987), p. 281.

Moon, D.P., Mat. Sci. and Tech. 5 (1989) p.754.  
Pettit, F.S.; Goward, G.W., Superalloys source book, ASM, (1981), p.170.  
Pint, B.A. Oxid.Metals, 45 (1996), p.1.  
Pint, B.A.; Garratt-Reed, A.J.; Hobbs, L.W., Mat. at High Temp. 13 (1995) p.3.  
Quadackers, W.J., Holzbrecher, H.; Briefs, K.G.; Beske, H., Oxid. Metals 32 (1989), p. 67.  
Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J., Mat.Sci. and Tech. 4 (1988), p. 446.  
Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J.; Kudielka, H., Corr.Sci. 27 (1987), p.49.  
Sttot, F.H. Mat.Sci. and Tech. 5 (1989), p.734.  
Whittle, D.P.; Stringer, J., Phil. Trans. R. Soc.Lond., A295 (1980), p.309.  
Yurek, G.J.; Przybilski, K.; Garrat-Reed, A.J., J.Electrochem.Soc. (1987), p.2643.

## EFFECT OF ADDITION OF RARE EARTH OXIDE CONCENTRATES ON OXIDATION BEHAVIOR OF AISI 304L STAINLESS STEEL

### **ABSTRACT**

Rare earth elements are often added to chromium dioxide forming alloys to improve its high temperature oxidation resistance. The rare earths can be also added as oxide dispersions. Significant cost reductions are possible if rare earth oxide concentrates can be used instead of pure rare earth oxides, the former being the precursor to obtaining pure rare earth oxide. In this study the effect of adding pure and concentrates of rare earth oxides to AISI 304L on its oxidation behavior has been evaluated. AISI 304L stainless steel powder compacts containing 2 vol% of pure lanthanum and yttrium oxides or their concentrate were prepared by milling followed by pressing. The compacts were vacuum sintered and isothermally oxidized in air for up to 200h at 900°C. The parabolic rate constants were determined and the reaction products were examined using a scanning electron microscope. The compacts with pure rare earth oxides and the concentrates exhibited similar oxidation behavior.

Keywords: Rare earth elements; oxidation; high temperatures; high energy milling.