

EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS SOBRE O COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DAS LIGAS Ni-20Cr E AISI 316

Marina.F.Pillis e Lalgudi.V.Ramanathan

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros
CEP 05422-970, São Paulo - SP

RESUMO

A adição de pequenas quantidades de certos elementos reativos como Zr, Hf, terras raras e outros a ligas utilizadas em alta temperatura, melhora a resistência à oxidação dessas ligas. As terras raras podem ser adicionadas à liga ou à superfície da liga, tendo este último método a vantagem de não alterar a microestrutura. Está apresentada neste trabalho a influência da adição superficial de compostos de Ce, Y e Nd, sobre o comportamento de oxidação das ligas Ni-20Cr e AISI 316, que foram submetidas à oxidação cíclica ao ar a 900°C. Verificou-se que a adição de terras raras aumenta significativamente a resistência à oxidação das ligas.

INTRODUÇÃO

As ligas a serem utilizadas em altas temperaturas devem, além de possuir propriedades mecânicas adequadas, resistir à reação com o ambiente a que estão expostas. Normalmente utiliza-se ligas à base de Fe, Ni ou Co, porque estes metais têm ponto de fusão relativamente alto, porém seus óxidos não são suficientemente protetores para aplicações que envolvam temperaturas superiores a 550°C. Dessa forma, as ligas para estas aplicações contêm outros elementos em quantidades suficientes para promover a formação de óxidos mais protetores como Cr₂O₃, Al₂O₃ ou SiO₂[1]. Idealmente, o óxido formado 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 "curto-circuito"; deve manter-se isento de tensões térmicas para que se reduza a possibilidade de escamação; e deve não reagir com o meio a que está exposto[2]. Porém, óxidos com essas características são quase que impossíveis de serem obtidos e, muitas ligas utilizadas em altas temperaturas são suscetíveis à escamação.

A adição de terras raras a estas ligas tem demonstrado melhorar algumas das propriedades do óxido, melhorando assim o nível de proteção da liga. As terras raras podem ser adicionadas às ligas na forma elementar, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou ainda, aplicadas superficialmente sobre o substrato metálico. A aplicação superficial de óxidos de terras raras sobre os substratos metálicos pode ser feita por meio de diversas técnicas e, inclui a imersão desses substratos em soluções aquosas de nitratos de terras raras. A presença de terras raras, tanto na liga quanto sobre a superfície das ligas metálicas melhora a resistência à oxidação, por favorecer a formação dos óxidos Cr₂O₃ ou Al₂O₃ com granulação fina, nas ligas formadoras desses óxidos.

Vários mecanismos foram propostos para explicar as melhorias propiciadas pela presença de terras raras, tanto na liga quanto sobre sua superfície porém, ainda, sem um consenso geral. Os mecanismos incluem: (a) atuação dos elementos reativos como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos[3]; (b) modificação da microestrutura do óxido e, dessa forma, das velocidades de difusão e das tensões na camada de óxido[4-6]; (c) redução do acúmulo de vazios na interface metal/óxido[3]; (d) formação de uma camada intermediária de óxido, contendo os elementos reativos, a qual atua como uma barreira à difusão[5,7,8]; (e) modificação das propriedades mecânicas do óxido[5-7]; (f) alteração de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica[1,3,4-6]; (g) efeito de enxameamento mecânico, proporcionado pelo elemento reativo, mantendo o óxido aderido ao substrato metálico[3, 9].

Neste trabalho está apresentada a influência da adição superficial de óxidos de Ce, Y e Nd sobre o comportamento de oxidação cíclica a 900°C do AISI 316 e da liga Ni-20Cr. Este é um dos tópicos de um trabalho que está sendo desenvolvido no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que visa entender melhor a influência de vários elementos de terras raras sobre o comportamento de oxidação de ligas formadoras de cromia e/ou alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ligas de AISI 316 e de Ni-20Cr, cujas composições químicas constam na Tabela I, foram cortadas em amostras de aproximadamente 10x10x3mm. Em seguida as amostras foram esmerilhadas e lixadas até grana 600, lavadas, desengraxadas em acetona, secas e pesadas. A seguir, foram pré-oxidadas ao ar durante 5 minutos a 350°C e, em seguida, imersas em solução de Ce(NO₃)₃, Y(NO₃)₃

ou $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ à temperatura ambiente e secas ao ar. Os ensaios de oxidação foram realizados ao ar, em forno tipo mufla, constando de 6 ciclos de 2h a 900°C , com resfriamento ao ar e pesagem entre os ciclos. A resistência à oxidação foi avaliada através do ganho de peso por unidade de área. A avaliação microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um analisador via EDS da superfície das amostras após o 6º ciclo de oxidação.

Tabela I: Composição Química das Ligas

Liga	Composição Química das Ligas (%em peso)					
	Cr	Ni	Mo	C	S	Fe
AISI316	17.1	10.0	2.1	0.03	0.02	bal
Ni-Cr	18.9	80.8	-	-	-	0.1

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentado o ganho de peso por unidade de área para a liga AISI 316 com e sem recobrimento de compostos de terras raras. Foi observado que o menor ganho de peso por unidade de área ocorre para a amostra recoberta com $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, enquanto que as demais adições exerceram menor influência. Todas as ligas sofreram escamação após o primeiro ciclo térmico, exceto aquela recoberta por $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, que o fez somente após o segundo ciclo, conforme dados apresentados na Tabela II. Em todos os casos o óxido que se desprendeu da amostra consistia de um pó fino e acinzentado, porém a escamação não era homogênea, havendo regiões da amostra onde o óxido permanecia aderido ao substrato.

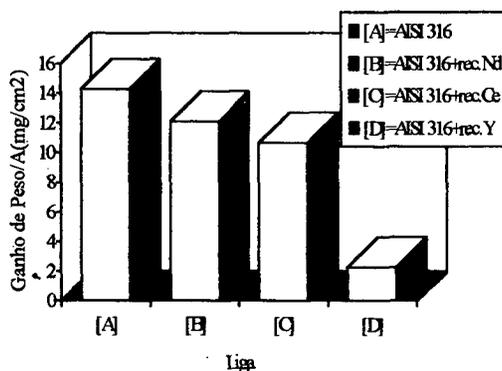


Figura 1: Ganho de peso por unidade de área da liga AISI 316 com e sem recobrimento, após oxidação cíclica a 900°C .

Tabela II: Condição da Amostra após Oxidação

Liga	Ciclo					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
AISI 316	E	E	E	E	E	E
AISI 316 + rec.Ce	E	E	E	E	E	E
AISI 316 + rec.Y	N	E	E	E	E	E
AISI 316 + rec.Nd	E	E	E	E	E	E

onde: E = escamou
N = não escamou

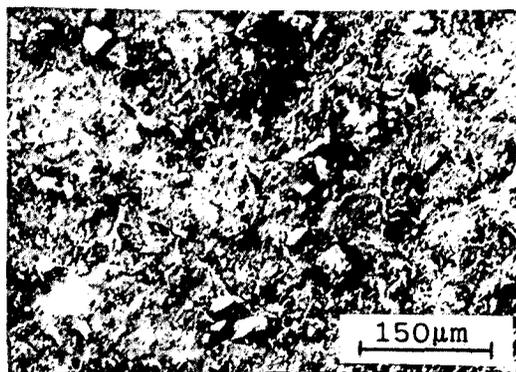


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316 após o 6º ciclo de oxidação.

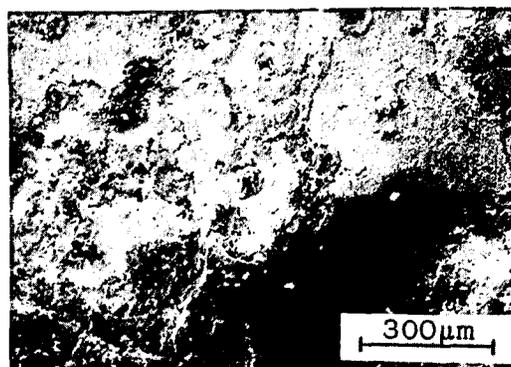


Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316+rec $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ após o 6º ciclo de oxidação.

Na Figura 2 pode-se observar a micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316 após o 6° ciclo de oxidação. Medidas de EDS mostraram ser essa superfície muito rica em ferro, contendo ainda bastante cromo e algum níquel. A micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316 recoberto com $Y(NO_3)_3$, após o 6° ciclo térmico é mostrada na Figura 3. Por meio de medidas de EDS foi possível constatar teores maiores de cromo sobre essa superfície, em relação à liga não recoberta. Não foi possível detectar a presença de Y sobre a superfície, nestas condições.

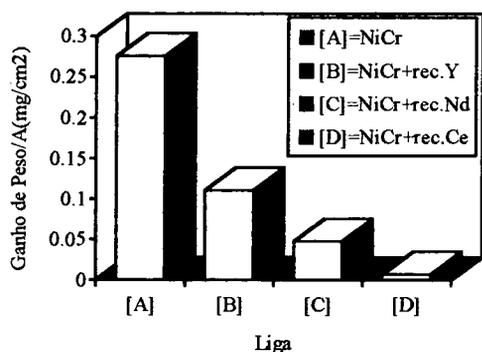


Figura 4: Ganho de peso por unidade de área da liga Ni-Cr com e sem recobrimento, após oxidação cíclica a 900°C.

Tabela III: Condição da Amostra após Oxidação

Liga	Ciclo					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Ni-Cr	N	N	N	N	N	N
Ni-Cr + rec. Ce	N	N	N	N	N	N
Ni-Cr + rec. Y	N	N	N	N	N	N
Ni-Cr + rec. Nd	N	N	N	N	N	N

Onde: N = não escamou

Os resultados dos ensaios de oxidação cíclica realizados com a liga Ni-Cr estão apresentados na Figura 4. Foi observado, também neste caso, que com a adição superficial de terras raras o ganho de peso por unidade de área foi significativamente menor. Para esta liga, o efeito mais pronunciado deveu-se ao Ce, seguido por Nd e Y. A tabela III indica o efeito da oxidação cíclica sobre a aderência do óxido superficial. Pode-se observar que o óxido formado sobre qualquer das ligas não descamou. Para estas ligas, o óxido de terras raras permanece sempre aderido à superfície do material podendo, inclusive, ser

observado, em algumas regiões, sem a necessidade de um microscópio.

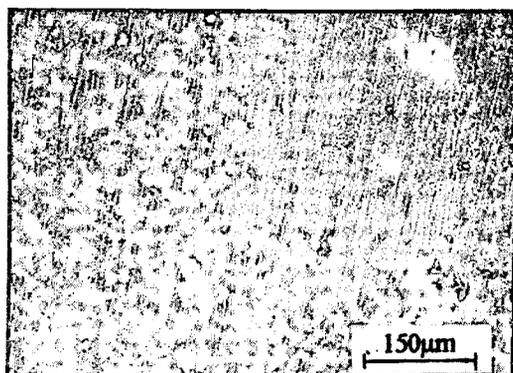


Figura 5: Micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Ni-20Cr após o 6° ciclo de oxidação.

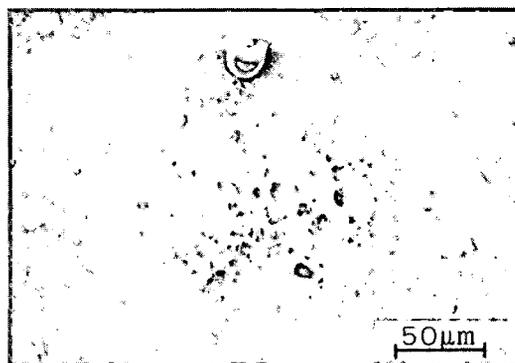


Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Ni-20Cr+rec.Ce(NO₃)₃ após o 6° ciclo térmico.

A Figura 5 mostra a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Ni-Cr após o 6° ciclo de oxidação. Pode-se observar uma região uniforme de um óxido rico em cromo, conforme medidas obtidas via EDS. Na Figura 6 pode-se observar a micrografia eletrônica de varredura da liga Ni-Cr com recobrimento de $Ce(NO_3)_3$ após o 6° ciclo térmico. Medidas de EDS mostraram ser essa superfície rica em cromo, contendo aglomerados de óxido de cério.

O efeito das adições superficiais de compostos de Y, Ce e Nd sobre o comportamento dos óxidos formados sobre as ligas formadoras de cromia podem ser atribuídos, primeiramente ao fato de que os elementos de terras raras promoveriam sítios para a nucleação de Cr_2O_3 , o que diminuiria a distância entre os núcleos, nos primeiros estágios da nucleação, resultando em grãos de menor tamanho. Além disso, a superfície estaria coberta por uma camada protetora de Cr_2O_3 num tempo menor. O menor tamanho de grão também promoveria uma melhor aderência da camada de óxido, por torná-la mais plástica durante o período de crescimento do óxido ou nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Dessa forma, poderia-se atribuir a escamação do AISI 316 à maior espessura da camada do óxido misto formado e, conseqüentemente a maiores tensões térmicas durante o resfriamento.

A menor velocidade de oxidação, que resulta numa camada mais fina de óxido, poderia ser explicada pela teoria proposta por Stringer, onde os óxidos aplicados superficialmente sobre os substratos bloqueiam os caminhos de curto-circuito para a difusão catiônica, o que causaria a inversão no sentido de difusão das espécies, que passaria de predominantemente catiônica para predominantemente aniônica.

CONCLUSÕES

1) O ganho de peso por unidade de área das ligas AISI 316 e Ni-20Cr é significativamente afetado pela adição superficial de compostos de terras raras, durante a oxidação cíclica.

2) Para a liga AISI 316 observou-se que a maior influência deve-se à adição superficial de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

3) Para a liga Ni-20Cr a maior influência ocorre para a adição superficial de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

REFERÊNCIAS

- [1] Hou, P.Y. and Stringer, J. - **The Effect of Surface-applied Reactive Metal Oxides on the High Temperature Oxidation of Alloys** - Materials Science and Engineering, p.295-302, (1987);
- [2] Stott, F.H. - **Influence of Alloy Additions on Oxidation** - Materials Science and Technology, Vol.5, p.734-740, (1989);
- [3] Landkof, M. et al. - **The Effect of Surface Additives on the Oxidation of Chromia-forming Alloys** - National Association of Corrosion Engineers, Vol.41, n°6, p.344-357, (1985);
- [4] Smeggil, J.G. - **Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale Adherence** - Materials Science and Engineering, p.261-265, (1989);
- [5] Huntz, A.M. - **Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys** - Materials Science and Engineering, p.251-260, (1987);

[6] Papaicovou, P. et al. - **The Effect of CeO_2 Coatings on the Behavior of Fe-20Cr Alloys in O_2 at 1173K** - Pergamon Press, vol.30, n°4/5, p.451-460, (1990);

[7] Ramanathan, L.V. - **Comportamento de Oxidação de Aços Inoxidáveis Recobertos com Óxidos de Terras Raras** - Anais do 9°CBECIMAT, p.712-715, (1990);

[8] Moon, D.P. - **Role of Reactive Elements in Alloy Protection** - Materials Science and Technology, vol.5, p.754-764, (1989);

[9] Saito, Y. et al. - **Adherence of Oxide Scale Formed on Ni-20Cr-1Si Alloys with Small Additions of Rare Earth Elements** - Materials Science and Engineering, p.275-280, (1987).

SUMMARY

The addition of small quantities of certain reactive elements such as Zr, Hf, rare earths and others to high temperature alloys improve its oxidation resistance. The rare earth elements can be added to the alloy or applied superficially, the latter having the advantage of not altering the microstructure of the alloy. This paper presents the effect of superficial application of Ce, Y and Nd compounds on the cyclic oxidation behavior of Ni-20Cr and AISI 316. In the presence of the rare earth elements, significant improvement in the oxidation resistance of the alloys has been observed.