

EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS SOBRE O COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS Fe-Cr-Ni-Mo

Marina F. Pillis(1)
Lalgudi V. Ramanathan(2)

(1) Engenheira Metalurgista, aluna de pós-graduação do IPEN
(2) Doutor em Metalurgia, pesquisador do IPEN

Resumo

A adição de pequenas quantidades de certos elementos reativos como Zr, Hf, terras raras e outros, a ligas utilizadas em alta temperatura, melhora o comportamento de 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 de Ce e Y ao AISI 316, bem como a adição superficial de compostos de Ce, Y, Nd e La sobre o comportamento de oxidação da liga. Amostras de AISI 316 contendo 1%Ce ou Y e de AISI 316 recobertas com nitratos de terras raras foram oxidadas a 900-1100°C ao ar por vários tempos. Observou-se que a adição de terras raras, seja durante a fusão ou como recobrimento, aumenta a resistência à oxidação do AISI 316.

Introdução

As ligas para utilização em altas temperaturas devem ter propriedades mecânicas adequadas, além de serem resistentes à degradação química, devido à reação da liga com o ambiente a que está exposta. As ligas normalmente utilizadas são à base de Fe, Ni ou Co, porque estes metais têm ponto de fusão relativamente alto, porém seus óxidos, desenvolvidos quando em ambientes oxidantes, 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 e, às vezes SiO₂[1]. As ligas também contêm outros elementos para assegurar propriedades mecânicas adequadas a altas temperaturas. 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, não deve 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 susceptíveis 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. A grande reatividade química e afinidade pelo oxigênio tornam os elementos de terras raras difíceis de serem extraídos e, as similaridades químicas entre eles torna difícil a separação de uns dos outros. No entanto, essas mesmas características podem ser utilizadas para aumentar a resistência à oxidação/corrosão de outros metais. 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 grande reatividade química e afinidade pelo oxigênio tornam os elementos de terras raras difíceis de serem extraídos e, as similaridades químicas entre eles torna difícil a separação de uns dos outros. No entanto, essas mesmas características podem ser utilizadas para aumentar a resistência à oxidação/corrosão de outros metais.

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 da camada de 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[3]. As ligas Fe-Cr-Al, que têm sua proteção contra a oxidação assegurada pela formação de um óxido estável Al_2O_3 , apresentam menores velocidades de oxidação e menor escamação da camada de óxido na presença de Y[3]. 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 Cr_2O_3 ou Al_2O_3 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; (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; (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 da difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica[1,4,6-8].

Um programa de trabalho foi iniciado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), visando entender-se melhor a influência de diversos elementos de terras raras sobre o comportamento de oxidação de ligas formadoras de cromia e/ou alumina. As

terras raras foram adicionadas às ligas AISI 316, Ni-Cr e Ni-Cr-Al durante a fusão ou na forma de recobrimentos superficiais. Foi estudado o comportamento de oxidação isotérmica e cíclica para temperaturas na faixa de 900-1100°C. Neste trabalho está apresentada a influência da adição superficial de óxidos de Ce, Y, Nd e La, bem como de Ce e Y adicionados à liga durante a fusão, sobre o comportamento de oxidação isotérmica do AISI 316.

Materials e Métodos

Ligas de AISI 316 contendo 1%Ce ou Y foram produzidas através da fusão sob vácuo em forno a indução. A composição química dessas ligas, bem como a do AISI 316 constam da Tabela I. Estas ligas foram cortadas em pequenas amostras de aproximadamente 10x10x3mm. Em seguida as amostras foram esmerilhadas e lixadas até grana 600, lavadas, desengraxadas em acetona, secas e pesadas. As amostras de AISI 316 recobertas com óxidos de terras raras também foram preparadas conforme indicado acima e, após a pesagem, foram pré-oxidadas ao ar durante 5 minutos a 350°C e, em seguida, imersas em solução de $Ce(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ ou $Nd(NO_3)_3$ à temperatura ambiente e secas ao ar. Os ensaios de oxidação foram realizados ao ar, em forno tipo mufla na faixa de 900-1100°C, por diversos tempos.

Tabela I: Composição Química das Ligas

Liga	Composição Química das Ligas (%em peso)						
	Cr	Ni	Mo	Mn	Ce	Y	Fe
AISI 316	17.1	10.0	2.1	1.56	-	-	bal.
AISI 316+Ce	16.9	12.3	1.9	1.37	1.1	-	bal.
AISI 316+Y	16.8	10.0	1.9	1.42	-	1.46	bal.

Resultados e Discussão

As figuras 1 e 2 mostram o efeito da adição superficial de terras raras sobre o comportamento de oxidação do AISI 316, expresso como ganho de peso por unidade de área,

após 1 e 5h a 900°C, respectivamente. Observou-se que, quando as terras raras estão presentes sobre a superfície metálica, o ganho de peso por unidade de área apresenta-se menor que o da liga sem recobrimentos. Observou-se também que todas as ligas sofreram escamação.

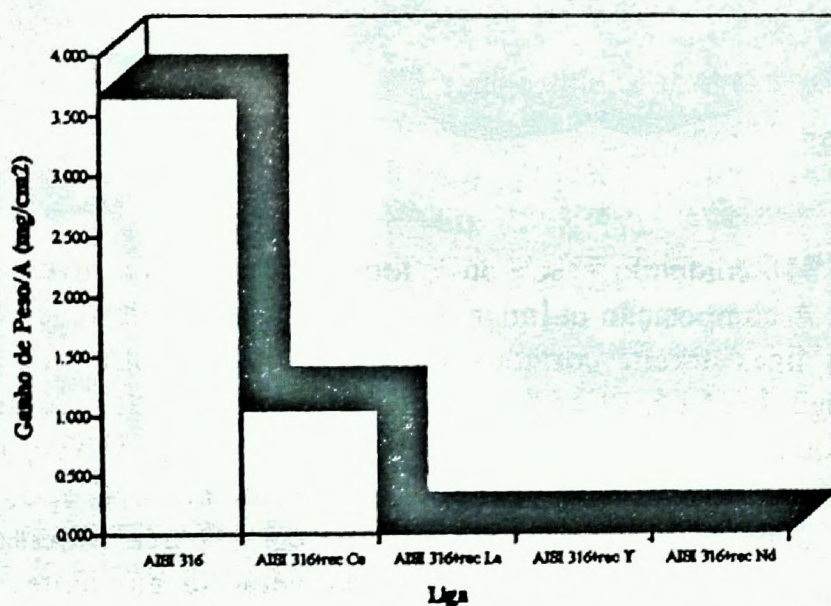


Figura 1: Oxidação isotérmica ao ar por 1h a 900°C.

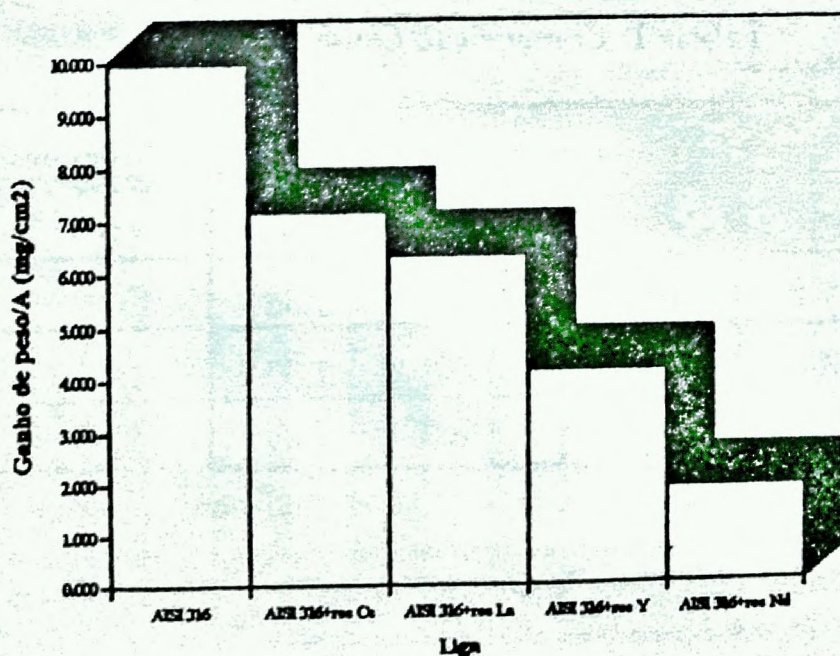


Figura 2: Oxidação isotérmica ao ar por 5h a 900°C.

O ganho de peso por unidade de área do AISI 316 e das ligas contendo adições de Ce ou Y, após oxidação de 5 e 20h a 900°C, está apresentado nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Novamente pode-se observar que as ligas contendo Ce ou Y apresentam maior resistência à oxidação, quando comparadas ao AISI 316. Na presença de Y o ganho de peso por unidade de área mostrou-se menor que na presença de Ce.

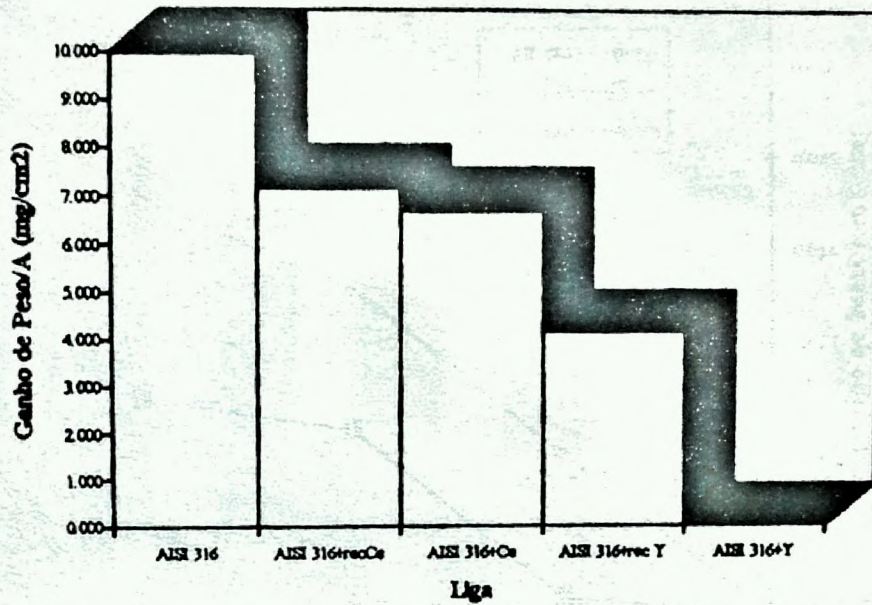


Figura 3: Oxidação isotérmica ao ar por 5h a 900°C

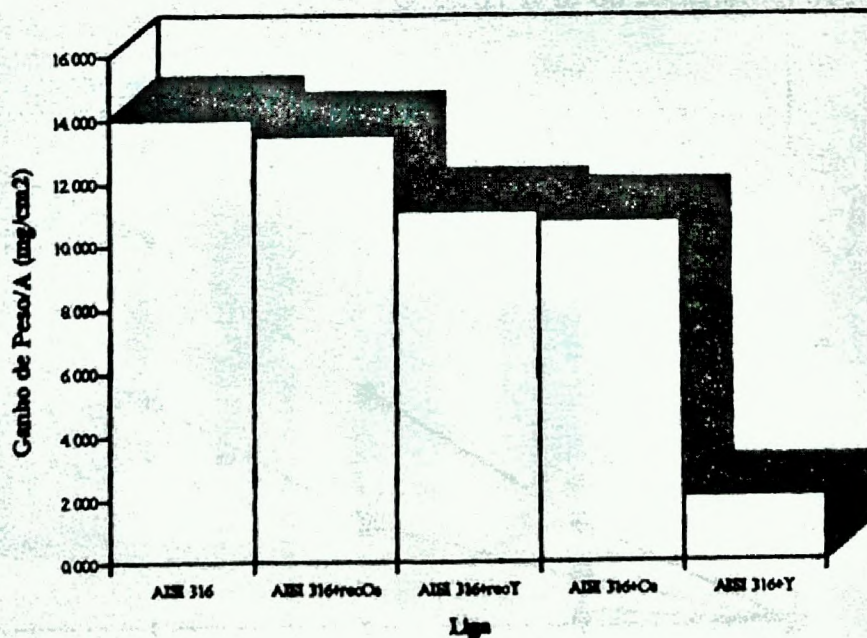


Figura 4: Oxidação isotérmica ao ar por 20h a 900°C

Podemos observar nas Figuras 5 e 6 o ganho de peso por unidade de área das ligas contendo adições de Ce ou Y, oxidadas a 1000 e 1100°C, respectivamente. Observou-se que o AISI 316 e o AISI 316 contendo Ce sofreram escamação, enquanto que o AISI 316 contendo Y não o fez para 1 ou 5h a 1000°C, porém após 20h a 900°C a liga sofreu leve escamação.

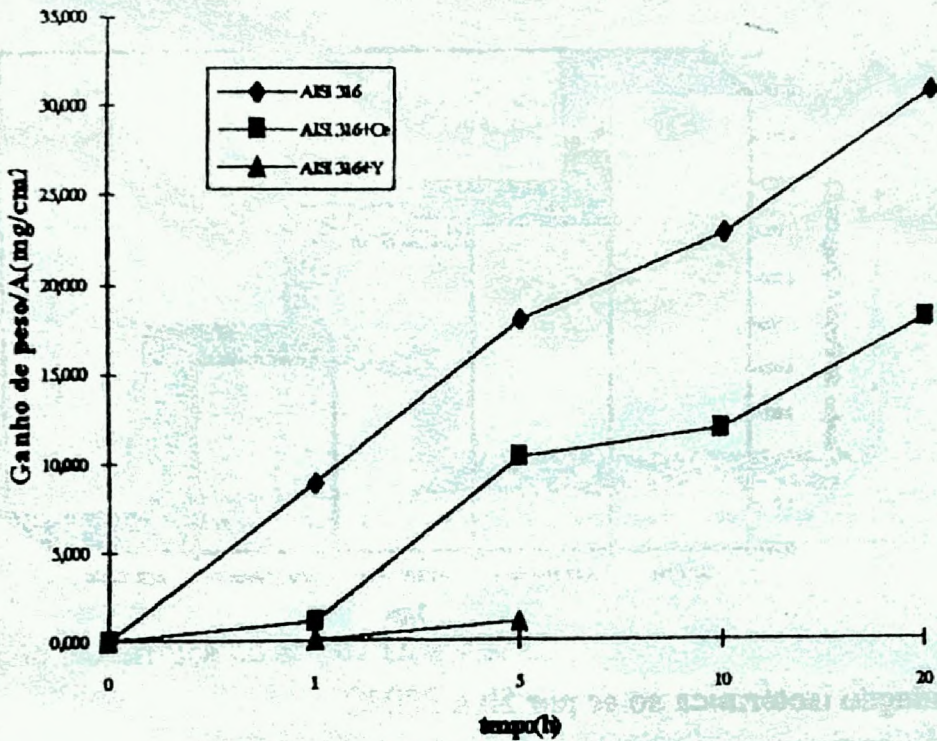


Figura 5: Oxidação isotérmica ao ar a 1000°C

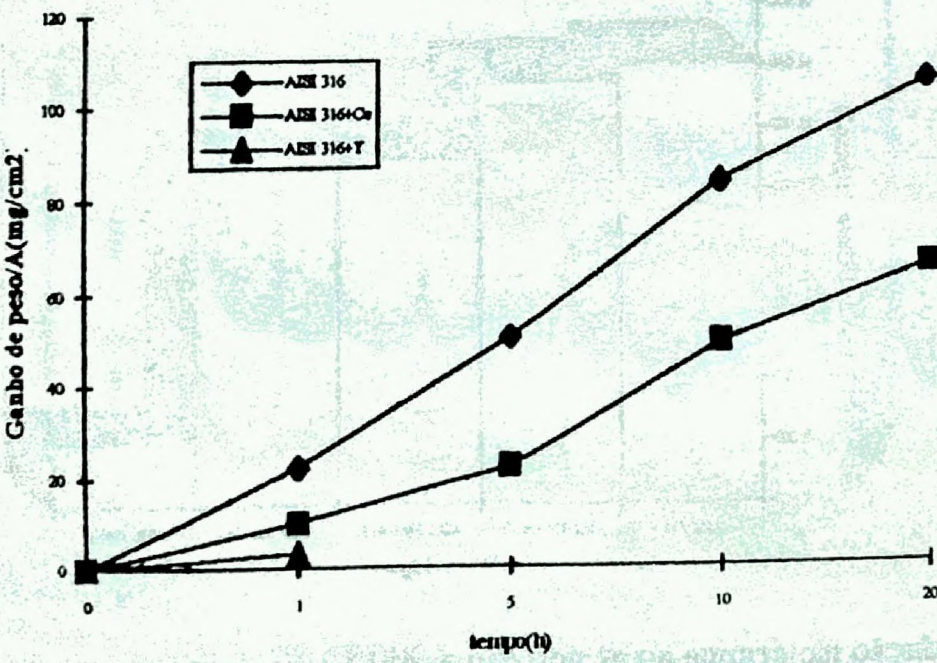


Figura 6: Oxidação isotérmica ao ar a 1100°C

A Figura 7a) mostra a micrografia eletrônica de varredura do óxido sobre a superfície do AISI 316 contendo Ce, oxidado ao ar por 5h a 1000°C. Medidas de EDS mostraram ser essa superfície rica em óxidos de ferro, cuja morfologia é facetada. Na Figura 7b) observa-se a secção transversal da mesma liga, oxidada sob as mesmas condições e, pode-se notar a não uniformidade na espessura da camada de óxido formada. Análises feitas por EDS mostraram existir um gradiente de concentração no interior dessa camada. O teor de Cr atinge um máximo a uma distância intermediária entre a interface liga/região de oxidação interna e o óxido e, atinge um mínimo junto à superfície do óxido, onde o teor em Fe é máximo. Isto indica a formação de um óxido mais rico em Cr próximo à interface metal/óxido. Os pontos claros no interior da liga apresentaram-se ricos em Ce.

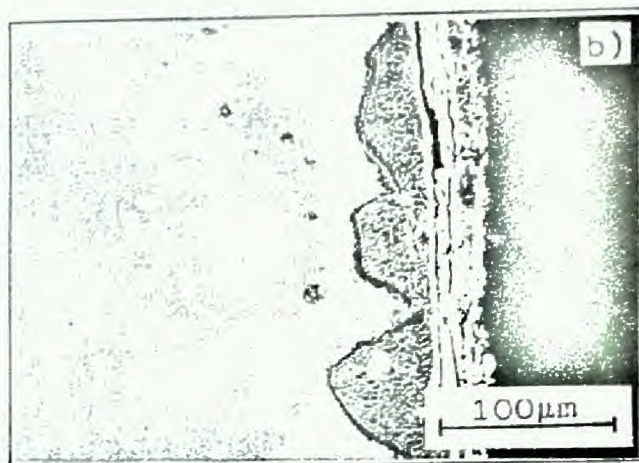
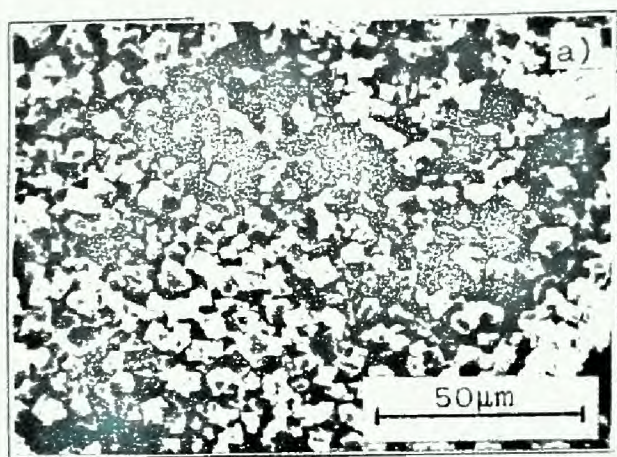


Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura do AISI 316+Ce oxidado por 5h a 1000°C. a) superfície do óxido; b) secção transversal da amostra.

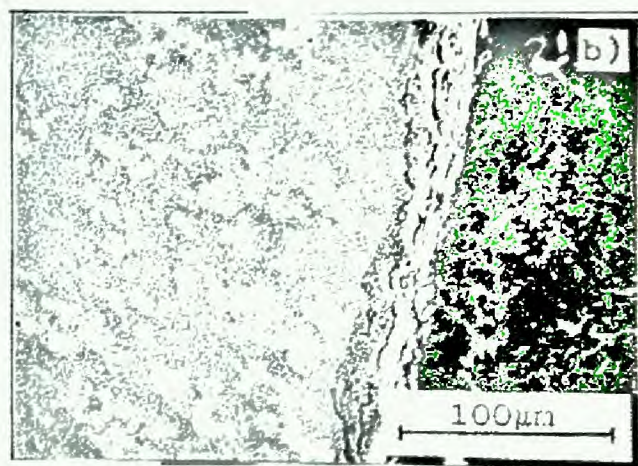
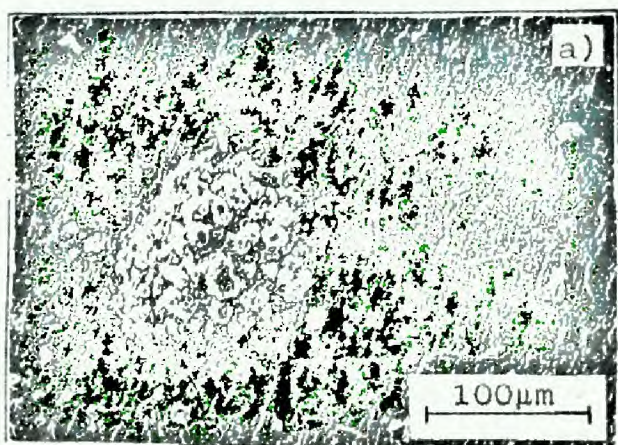


Figura 8: Micrografia eletrônica de varredura do AISI 316+Y oxidado por 5h a 1100°C. a) superfície do óxido; b) secção transversal da amostra.

A micrografia eletrônica de varredura da superfície do AISI 316 contendo Y, oxidado ao ar por 5h a 1000°C, está mostrada na Figura 8a). Nota-se a presença de uma camada uniforme e rica em cromo sobre grande parte da superfície, com alguns aglomerados de óxidos ricos em ferro. A Figura 8b) é a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal do mesmo material, submetido às mesmas condições. Pode-se observar uma camada uniforme de óxido, sem indicações de regiões de oxidação interna, como observado na Figura 7b). Medidas de EDS identificaram os pontos claros no interior da liga como sendo ricos em Y.

O aumento significativo na resistência à oxidação do AISI 316 na presença de Y ou Ce é, provavelmente, devido à formação de uma camada contínua e fina de óxido de cromo próxima à interface metal/óxido. Na ausência de terras raras há a formação de um óxido mais espesso e descontínuo de Cr e Fe.

Conclusões

- 1) A adição de terras raras ao AISI 316, seja durante a fusão ou por meio de recobrimentos superficiais, aumenta significativamente a resistência à oxidação. Este aumento na resistência é devido, provavelmente, à formação de um óxido fino e contínuo de cromo próximo à interface metal/óxido.
- 2) Entre os elementos adicionados à liga, o Y exerce maior influência sobre o ganho de peso por unidade de área da liga.
- 3) Entre as terras raras utilizadas para recobrir o AISI 316, observou-se que a mais efetiva foi o Nd, seguido de Y, La e Ce.

Referências Bibliográficas

- [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, p.734-740, (1989);
- [3] Ramanathan, L.V. - **Corrosão e seu Controle**, Hemus, 1988;
- [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] Papaiacovou, P. et al. - **The Effect of CeO₂ Coatings on the Behavior of Fe-20Cr Alloys in O₂ at 1173K** - Pergamon Press, p.451-460, (1990);
- [7] Ramanathan, L.V. - **Comportamento de Oxidação de Aços Inoxidáveis Recobertos com óxidos de Terras Raras** - Anais do 9º 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).