

**INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDOS DE TERRAS  
- RARAS NANOCRISTALINOS SOBRE O COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO  
CÍCLICA DE LIGAS Fe20Cr**

Stela M. C. Fernandes e Lalgudi V. Ramanathan  
Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária  
05508-000 – São Paulo – SP  
lalgudi@ipen.br

**RESUMO**

O uso de terras raras (TR) para aumentar a resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia e alumina em temperaturas elevadas são bem conhecidos. As TR podem ser adicionados a estas ligas na forma elementar ou como uma dispersão de seus óxidos. Óxidos de TR podem também ser aplicado como revestimentos sobre as ligas. A técnica sol-gel é muito eficiente para depositar revestimentos nanocristalinos. A influência de géis nanocristalinos de diversos óxidos de TR como,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sobre o comportamento de oxidação cíclico (temperatura -  $900^\circ\text{C}$ ) da liga Fe20Cr foi estudado neste trabalho. A morfologia e a cobertura dos diversos óxidos de TR foram avaliadas antes, durante e depois dos ensaios de oxidação cíclica. A morfologia e cobertura dos géis destes óxidos de TR variaram com o tipo do TR. O comportamento da oxidação cíclica da liga Fe20Cr revestida com os diversos óxidos de TR depende do raio iônico da TR, da forma e tamanho dos cristalitos dos óxidos e do grau da cobertura.

Palavras – chave: óxido de terras – raras, sol – gel, oxidação cíclica, óxido de cromo, revestimentos

**INTRODUÇÃO**

As ligas para uso em temperaturas elevadas tem que possuir propriedades mecânicas adequadas, resistência a degradação química pela reação com o ambiente e facilidade de fabricação. Geralmente, utiliza-se materiais à base de ferro, níquel ou cobalto, porque estes metais têm ponto de fusão relativamente altos. Contudo, seus óxidos não são suficientemente protetores para aplicações que envolvam temperaturas superiores a  $550^\circ\text{C}$ . Com isso, as ligas para estas aplicações contêm outros elementos em quantidades suficientes para favorecer a formação de óxidos protetores como,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . As ligas utilizadas em temperaturas elevadas também contêm outros elementos reativos e entre eles, elementos de terras – raras<sup>1-3</sup>.

Os elementos de terras – raras podem ser adicionados na forma elementar ou como dispersão de óxidos, também podem ser aplicados como revestimentos superficiais nas ligas. Os óxidos de terras – raras (OTR) podem, também, ser aplicados às superfícies das ligas por várias técnicas, tais como, aplicações por spray e técnicas de sol – gel. O grau de influência dos elementos de terras – raras (ETR) sobre a oxidação varia com a forma de adição ou aplicação destes elementos<sup>4</sup>.

Entre os vários mecanismos propostos para explicar as melhorias propiciadas ao comportamento de oxidação pela presença de terras – raras, tanto na liga quanto sobre a sua superfície, o mecanismo de Pieraggi e Rapp é o de maior relevância para este trabalho. Por este mecanismo, verificou-se que, quando se adiciona elementos de terras – raras às ligas, estes tendem a segregar para os contornos de grão do óxido. Assim, esses elementos bloqueiam a difusão de cátions, tornando o mecanismo de difusão predominantemente aniônico<sup>5</sup>.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os sóis de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , eram preparados por uma dispersão aquosa dos óxidos de terras – raras em ácido nítrico e em surfactante não iônico. A solução era aquecida a  $80^\circ\text{C}$  sob agitação constante por uma hora, seguida de repouso para sedimentar a parte sólida (o sol).

Os sóis foram depositados sobre a superfície de amostras da liga Fe-20Cr com dimensões de  $1,0 \times 1,0 \times 0,5$  cm e lixadas até grana 400. Em seguida, as amostras eram recobertas por jateamento com os géis de terras – raras. As amostras eram oxidadas ciclicamente a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas e resfriadas até a temperatura ambiente. As amostras eram pesadas após cada ciclo e oxidadas novamente até que o óxido escamasse. As superfícies das amostras eram observadas após a oxidação cíclica em microscopia óptica acoplado a analisador de imagens, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, para verificar a morfologia do gel e do óxido superficial e tamanho de cristalito.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento de oxidação cíclica das amostras sem recobrimento e recobertas com óxidos de terras – raras são mostradas na figura 1, observa-se que o ganho de peso durante a oxidação é devido a formação de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . As amostras sem recobrimento escamaram após o 5 ciclo de oxidação. As amostras recobertas com terra - rara eram resistentes a um número maior de ciclos dependendo do óxido de terra-rara utilizado. A tabela I apresenta o número total de ciclos de oxidação das amostras recobertas com diferentes óxidos de terra-rara e a razão raio iônico dos íons de TR e Cr ( $R_{\text{TR}}/R_{\text{Cr}}$ ). Observa-se por meio da tabela I que as amostras recobertas com óxidos de TR com razão  $R_{\text{TR}}/R_{\text{Cr}}$  menores do que 1,45 são menos resistentes à oxidação cíclica, enquanto que, as amostras recobertas com óxido de terra - rara com razão  $R_{\text{TR}}/R_{\text{Cr}}$  maior do que 1,45 são mais resistentes.

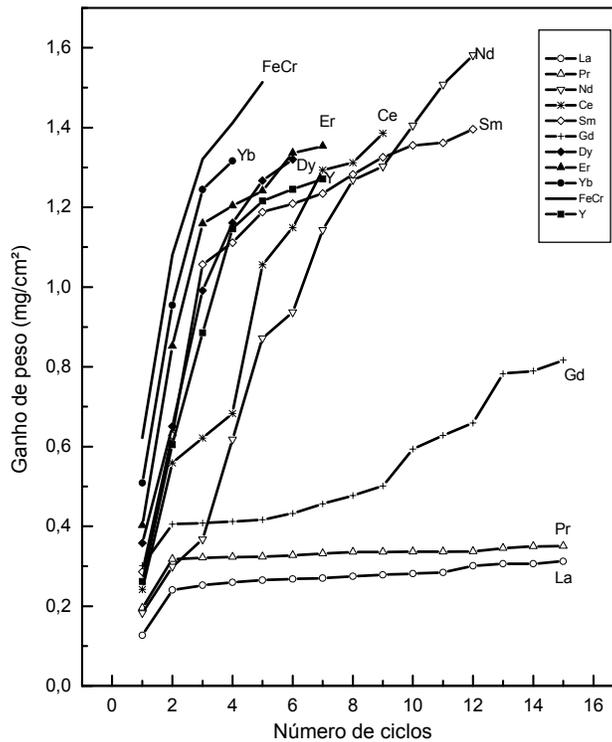


Figure 1: Ganho de peso por unidade de área da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras - raras em função do número de ciclos de oxidação.

Tabela I: Número total de ciclos obtidos para a liga Fe-20Cr recoberta com diferentes óxidos de terras - raras e a razão raio iônico da terra - rara e raio iônico do cromo.

Elemento de terra-rara	Número de ciclos	Razão $R_{RE}/R_{Cr}$
Lantânio	15	1.64
Cério	9	1.60
praseodímio	15	1.57
Neodímio	12	1.54
Samário	12	1.50
Gadolínio	15	1.46
Disprósio	6	1.42
Itrio	7	1.39
Erbio	7	1.37
Iterbio	4	1.34

Observações por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos diferentes recobrimentos de TR são mostrados na figura 2. Diferenças significativas são observadas na morfologia dos óxidos. Verifica-se que as amostras recobertas com óxidos em forma cúbica, varetas ou agulha, resistem a um número maior de ciclos de oxidação comparadas àquelas recobertas com óxidos de TR na forma de plaquetas ou aglomerados.

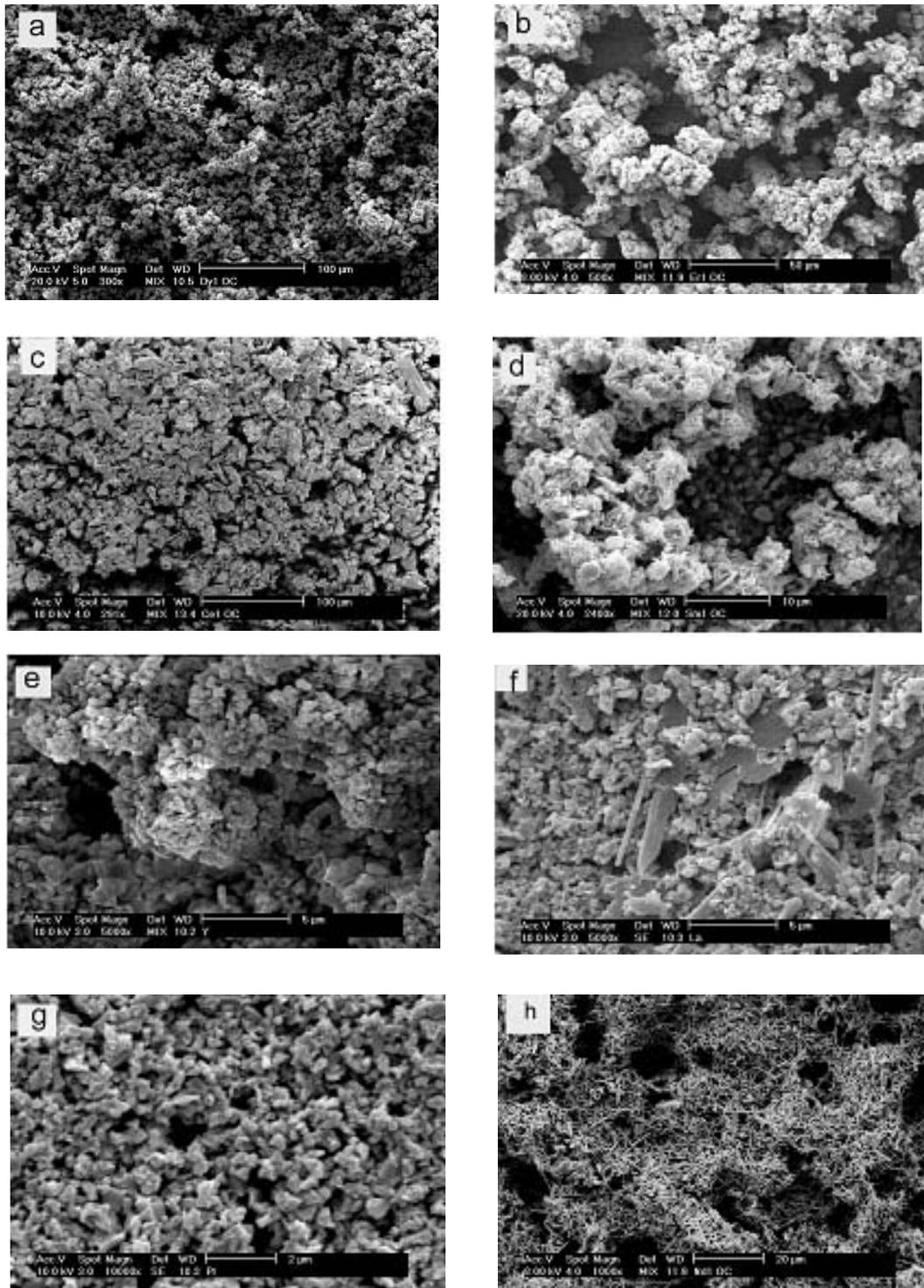


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura dos diferentes géis de óxido de terra-rara. (a) Dy, (b) Er, (c) Ce, (d) Sm, (e) Y, (f)La, (g) Pr and (h) Nd.

A figura 3a e 3b mostram as micrografias ópticas das amostras recobertas com La e Er, respectivamente. Por meio de análise de imagens observa-se regiões onde o recobrimento não teve boa aderência (cor vermelha) e regiões onde o recobrimento de óxido de terra – rara apresentou boa aderência (cor amarela). Resultados semelhantes foram observados para os demais óxidos.

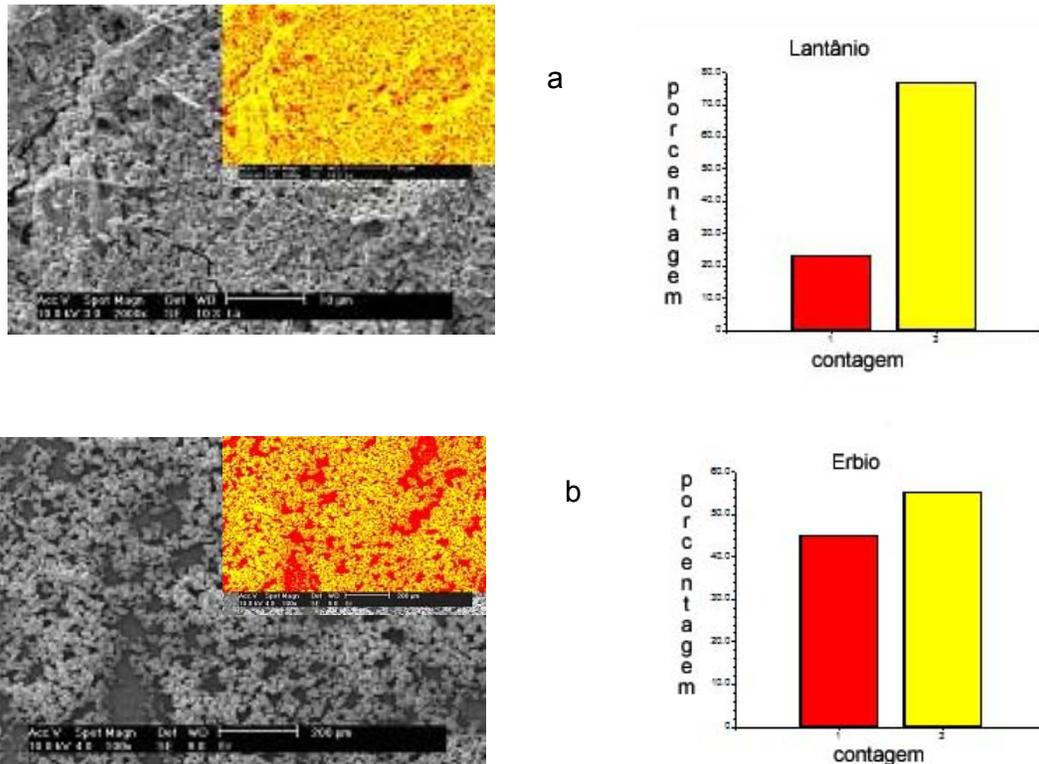


Figura 3: (a) superfície da liga recoberta com Lantânio e (b) superfície da liga recoberta com Érbio.

A figura 4 mostra as micrografias eletrônicas de transmissão das amostras recobertas com óxidos de Er e La onde observa-se o tamanho de cristalito. A tabela II apresenta os tamanhos de cristalito para os demais óxidos de terras – raras. Por meio dos resultados verifica-se que, quanto menor o tamanho de cristalito melhor a aderência do recobrimento e melhor a resistência à oxidação da liga Fe-20Cr.

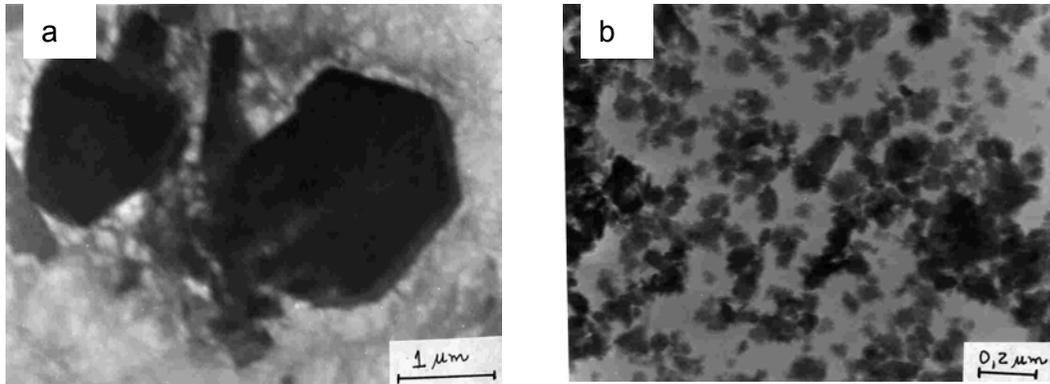


Figura 4: Micrografia eletrônica de transmissão do gel de terra-rara. (a) érbio e (b) lantânio.

Tabela II: Valores de tamanho de cristalito dos géis de terras-raras.

Terra-rara	Tamanho de cristalito ( $\mu\text{m}$ )
La	0.1
Nd	0.2 – 0.6
Ce	0.2 – 0.4
Sm	0.2 – 0.4
Dy	0.2 – 1.0
Pr	0.5 - 1.0
Gd	0.5 – 1.0
Y	0.5 – 1.0
Yb	0.25 – 1.5
Er	1.5 – 5.0

A figura 5a apresenta a microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr recoberta com óxido Er de após 7 ciclos de oxidação. As análises de EDS indicaram presença de óxido de Er sobre a superfície da amostra e onde o recobrimento não teve boa aderência presença de óxido de cromo. A figura 5b, apresenta a secção transversal da amostra, onde as análises de EDS indicam que o teor de Er é alto na interface gás/óxido e diminui na direção da interface metal/óxido. Nas regiões de trincas no óxido de terra – rara foi observado a presença de óxido de cromo. A figura 5c e 5d apresentam as micrografias eletrônicas de varredura da superfície da amostra e da secção transversal das ligas recobertas com óxidos de Samário após 12 ciclos de oxidação, respectivamente. Observamos também presença de pontos claros no interior do óxido que são ricos em Sm, indicando que este segrega para o interior da camada de óxido.

Os dados apresentados acima, mostram que os íons de terras – raras no recobrimento migram para o interior do óxido formado. Isso foi verificado por meio das micrografias das secções transversais onde observa-se regiões em que o óxido de cromo tem pequena espessura, nessas regiões há presença de óxidos de terras – raras que dificultam o desenvolvimento de uma camada espessa de óxido de cromo.

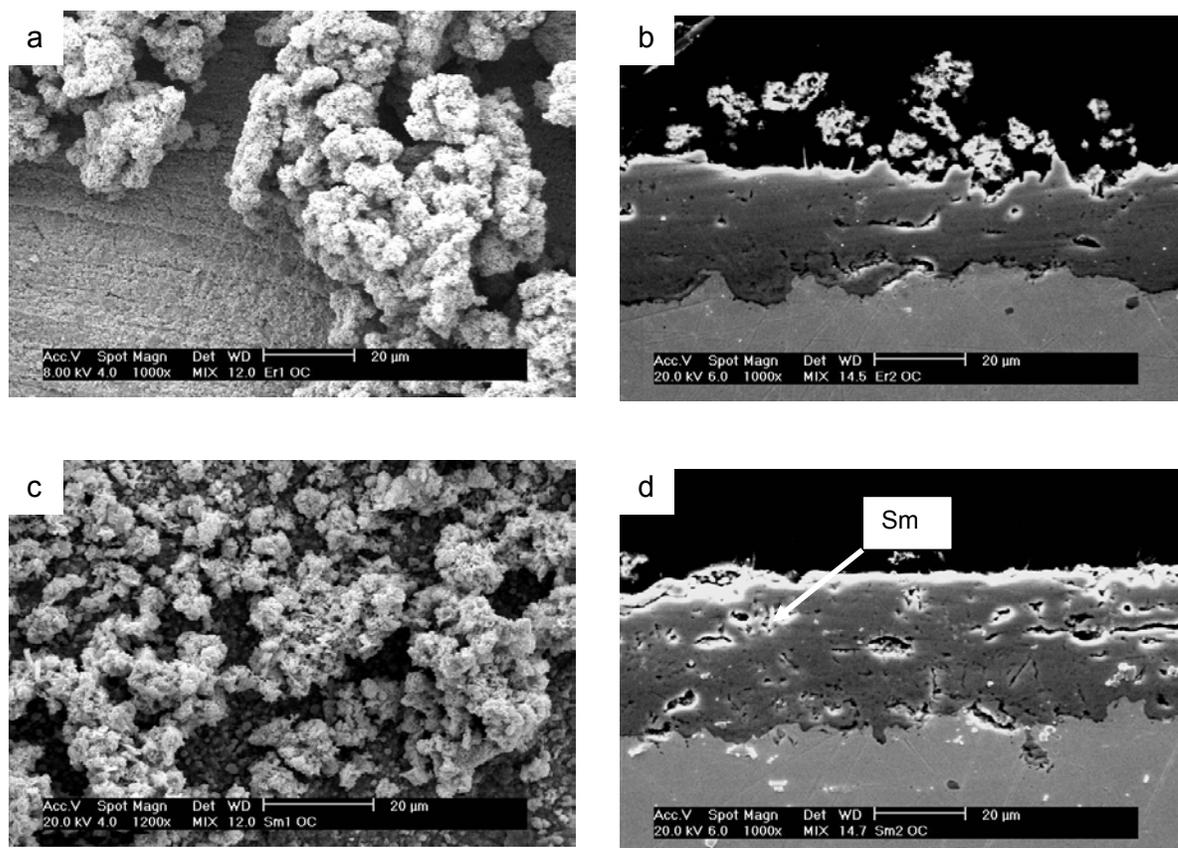


Figura 5: Micrografia eletrônica d varredura das amostra recobertas com óxido de terra – rara. (a) superfície da amostra recoberta com Érbio, (b) secção transversal da amostra recoberta com Erblio, (c) superfície da amostra recoberta com Samário, (d) secção transversal da amostra recoberta com Samário,

## DISCUSSÕES GERAIS

Neste trabalho avaliou-se a influência de elementos de terras – raras no comportamento de oxidação das ligas formadoras de cromia. Observou-se que, a velocidade de oxidação das ligas contendo terras – raras diminui, a aderência da camada oxidada aumenta e o mecanismo de difusão

torna-se predominantemente aniônico. Nota-se que os recobrimentos com óxido de terras – raras não eram uma barreira física ao oxigênio pois, eram óxidos porosos, permitindo o livre acesso de oxigênio ao substrato. Os poros existentes no recobrimento também ajudam a aliviar as tensões criadas no óxido de terra – rara durante o aquecimento nos ensaios de oxidação.

O crescimento do óxido de cromo na liga Fe-20Cr sem recobrimento é predominantemente catiônico, e o crescimento da camada de óxido ocorre na interface gás/óxido, devido a elevada mobilidade dos íons de cromo comparada a dos íons oxigênio. A diminuição de crescimento da camada de cromo em presença de revestimentos com terras – raras é diretamente relacionada a redução da mobilidade dos íons de cromo. Sendo o contorno de grão o caminho preferencial para o transporte de íons no óxido, a reduzida taxa de crescimento do óxido de cromo em presença de terra – rara é devido a redução na mobilidade dos íons de cromo através do contorno de grão, causada pela presença de uma barreira. Essas barreiras são íons de terras – raras.

Na oxidação cíclica, a camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formada durante os primeiros ciclos é influenciada pela presença de terra – rara. A espessura da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formada varia em função do óxido de terra – rara utilizado.

Os íons de terra – rara significativamente maiores do que os de Fe e Cr, indicando que a taxa de oxidação da liga é influenciada pelos elementos de terras – raras e seus tamanhos. Isto é, íons de terra – rara grandes, terão maior influência na velocidade de oxidação. Possivelmente isso ocorre devido a presença de íons de terras – raras nos contornos de grão, que irão bloquear o movimento de íons de cromo. Correlações diretas entre raio iônico da terra – rara e resistência à oxidação cíclica foram observadas neste trabalho. O mecanismo pelo qual a terra – rara influencia no crescimento da camada de óxido de cromo é que a presença de íons de terra – rara nos contornos de grão bloqueia a mobilidade de íons de cromo e favorece o mecanismo de difusão aniônico. Entretanto, verifica-se que a morfologia do óxido de terra – rara, grau de cobertura e o tamanho de cristalito do gel, também influenciam no comportamento da oxidação cíclica.

## **CONCLUSÕES**

1 – a morfologia do recobrimento com óxido de terra – rara na liga Fe-20Cr, varia com o tipo de terra – rara utilizado.

2 – a taxa de oxidação da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de terra – rara era menor do que na liga não recoberta.

3 – a resistência a oxidação cíclica era influenciada pela presença de recobrimentos superficiais de óxido de terra – rara.

4 – os óxidos de terras – raras influenciam na oxidação cíclica da liga Fe-20Cr na seguinte ordem: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Er e Yb.

5 – a morfologia do óxido de terra – rara influencia à resistência a oxidação cíclica.

6 – foram observadas correlações diretas entre raio iônico da terra – rara na resistência à oxidação da liga Fe-20Cr.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – Stott, F. H. – Influence of Alloys Additions on Oxidation – Materials Science and Technology, vol.5, pp. 734-740, 1989.

2 – Pettit, F. S.; Goward, G. W. – High Temperature Corrosion and Use of Coatings for Protection – The Metallurgical Society of AIME, pp. 170-186, 1981.

3 – Hu, P. Y.; Stringer, J. – The Effect of Surface Applied Reactive Metal Oxide on the High Temperature Oxidation of Alloys – Materials Science and Engineering, vol.87, pp.295-302, 1987.

4 – Moon, D. P. – Role of Reactive Elements in Alloys Protection – Materials Science and Technology, vol.5, pp.754-764, 1989.

5 – Pieraggi, B.; Rapp, R. A. – Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect – J. Electrochem. Soc., vol.140, n10, pp.2844-2850, 1993.

## ABSTRACT

The use of rare earths to increase high temperature oxidation resistance of chromium dioxide and alumina forming alloys is well known. The rare earths can be added as elements (or oxides) to the alloys or applied as an oxide coating to the alloy surface. The sol-gel technique is very efficient to apply nano-sized oxide particle coatings. The influence of various rare earth oxide gels such as La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on cyclic oxidation behavior (RT-900°C) of Fe20Cr alloy has been studied. The morphology and coverage of the rare earth oxide gels varied with the type of rare earth. The cyclic oxidation resistance increased with increasing rare earth ion radius, increasing coverage and gel crystallites in the form of cuboids or needles.

Keywords: Rare earth oxide; sol-gel; cyclic oxidation; chromium dioxide