



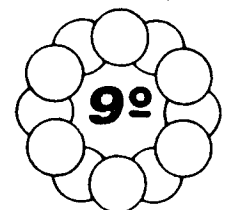
COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
RECOBERTOS COM ÓXIDOS DE TERRAS RARAS



Lalgudi V. Ramanathan

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Caixa Postal 11049 - Cidade Universitária - São Paulo



cbecimat

Foi estudada a influência do recobrimento superficial de aços inoxidáveis AISI 304 e 310 com óxidos de terras raras tais como CeO_2 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 e Sm_2O_3 , no comportamento da oxidação isotérmica e cíclica. O recobrimento superficial dos aços inoxidáveis 304 com óxidos de Ce, Nd e La resultou em aumento significativo na resistência à oxidação isotérmica. A eficiência do recobrimento dos óxidos na oxidação do aço inox 304 foi em ordem decrescente: CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 e Gd_2O_3 . Estudos morfológicos por meio de M.E.V. revelaram que os aumentos na resistência são provavelmente devidos à formação de uma camada fina de Cr_2O_3 .

INTRODUÇÃO

A influência da adição de pequenas quantidades de certos elementos reativos como Y, Hf, Zr e outros às ligas para altas temperaturas, sobre a velocidade de oxidação e a adesão da camada de óxidos, está bem documentada [1-7]. Tem sido reportados melhorias significativas em termos de redução das velocidades de oxidação e de melhor adesão das películas tanto da cromia como da alumina aos substratos metálicos [8,9]. Vários mecanismos têm sido propostos para explicar as melhorias na adesão do óxido e incluem: (a) ancoramento da escama devido à formação de óxido nas reentrâncias do substrato [1,10]; (b) eliminação da formação de poros na interface metal/óxido de metal pelos efeitos de coalescência das vacâncias (vazios) [11]; (c) Redução de tensões de crescimento na escama devido às reduzidas velocidades de oxidação [8]; (d) aumentos na plasticidade de escama por grãos finos [12]; e (e) formação de escamas intermediárias contendo o elemento reativos [2,13].

Até o momento, grande parte do esforço tem se concentrado na adição de elementos de Terras Raras (ETR), na forma metálica ou como óxidos à liga do substrato. Recentemente, alguns dados têm sido relatados citando a implantação destes na superfície utilizando técnicas de implantação com íons [14]. Aplicação superficial de óxidos de elementos reativos às superfícies das ligas resistentes ao calor também tem sido relatada como melhorando o comportamento da oxidação [9,15-17]. A aplicação superficial de elementos reativos tem várias vantagens óbvias; a microestrutura da liga fica inalterada e o processo é simples e bem como é econômico. Este método de aplicação de OTR tem sido bastante usado [9,17].

Como parte de um projeto geral sobre os diversos usos de ETR foi iniciada uma investigação para estender os trabalhos de outros pesquisadores e para informar sobre a influência de vários OTR, aplicados superficialmente sobre ligas formadoras de cromia e alumina. Neste trabalho está apresentada a influência de óxidos de Ce, Nd, La, Sm e Gd sobre o comportamento de oxidação isotérmica e cíclica de AISI 304 e 310.

EXPERIMENTAL

Foram usadas chapas de aços inoxidáveis AISI 304 e 310 de grau comercial e com composição nominal (vide tabela I) para preparar amostras de $1 \times 1 \times 0,3 \text{ cm}$ e $1 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm}$, respectivamente. As amostras foram lixadas até grau 600, desengraxadas em etanol e secas antes de aplicar o OTR. Foram usados óxidos de Ce, La, Nd, Gd e Sm com pureza >99%. Foram feitas experiências preliminares para estabelecer o método mais eficiente de aplicação de OTR à superfície de aço inoxidável. Nestas experiências foi aplicada o CeO_2 ao AISI 304 usando quatro métodos diferentes listados na Tabela II. Foram analisados (a) morfologia e distribuição de CeO_2 sobre as superfícies de aço inox resultante dos 4 métodos e (b) O comportamento de oxidação das amostras de AI a 1000°C em ar por 20 horas. O método 4 mostrou resultados mais consistentes e foi utilizado em todos os ensaios subsequentes para aplicar OTR aos aços inoxidáveis (AI).

Foram feitos ensaios de oxidação isotérmica das amostras de AI 304 e 310 recobertas com OTR a 900°C por 400 minutos numa balança termogravimétrica. Ensaios de oxidação isotérmica também foram feitos a 1000°C por 5, 10, 25, 50 e 100 horas. Os ensaios de oxidação cíclica consistiram de seis ciclos de 20 horas a 1000°C por ciclo. Todos os ensaios foram repetidos quatro vezes. As amostras oxidadas foram examinadas usando técnicas padronizadas de metalografia, MEV e Microsonda.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicação de OTR. A aplicação de OTR por imersão na solução de nitrato seguida por agitação foi o método que deu resultados mais consistentes em termos de ganho de peso e adesão do OTR, principalmente quando comparado com imersão em suspensões contendo OTR [17]. Entre os diferentes métodos de aplicação de CeO_2 por imersão em soluções aquosas, o método 4 que consistia em imersão a temperatura ambiente seguida por oxidação a 1000°C , deu, em geral, ganhos em peso reduzidos, como indicado na tabela II. Neste estudo, tanto o preaquecimento como o pós aquecimento, foram considerados desnecessários. Observou-se que, a superfície contendo a camada de óxido formada ao ar, para ser molhada pela solução de nitrato, deve ser limpa e desengraxada. Os óxidos de Ce, La, Nd e Sm

TABELA I. COMPOSIÇÃO NOMINAL DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

AISI	ELEMENTOS										
	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	N	Co	Mo	Ti
310	0.045	0.015	0.019	1.74	0.32	24.31	19.3	0.020	0.04	-	-
304	0.068	0.008	0.033	1.38	0.62	18.23	8.16	524ppm	-	0.04	0.002

TABELA II. INFLUÊNCIA DE MÉTODO DE APLICAÇÃO DE CeO_2 AO AI 304 SOBRE OXIDAÇÃO EM AR A 1000 C POR 20 HORAS

MÉTODO DE APLICAÇÃO		GANHO DE PESO $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$
1	Aquece amostra a 500°C, imergir em nitrato de cério, aquece a 500°C.	10,94
2	Imergir amostra na solução de nitrato a temperatura ambiente (t.a) e secar a t.a.	9,06
3	Imergir em suspensão de CeO_2 em álcool a t.a. e secar a t.a.	8,4
4	Imergir em solução de nitrato a t.a. e secar a temperatura de ensaio	3,43

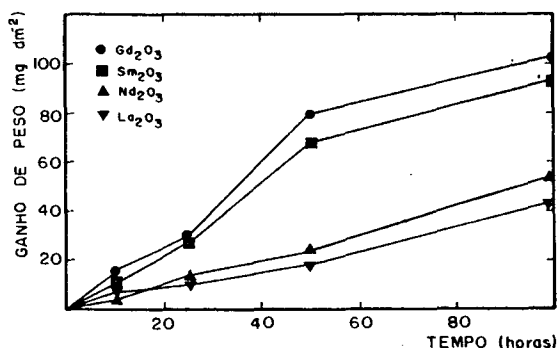


Figura 1. Curvas de oxidação isotérmicas a 1000°C de AISI 304 recoberto com OTR

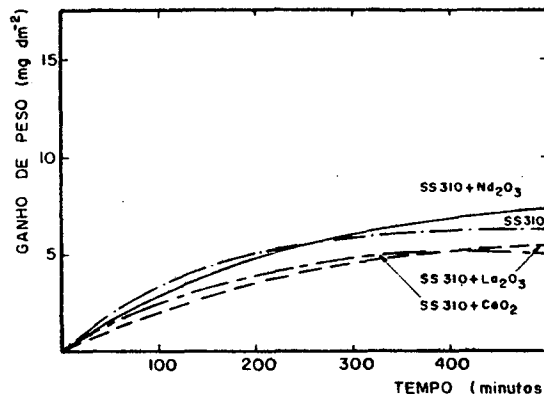


Figura 3. Curvas de oxidação isotérmicas a 900°C de AISI 310 recoberto com OTR

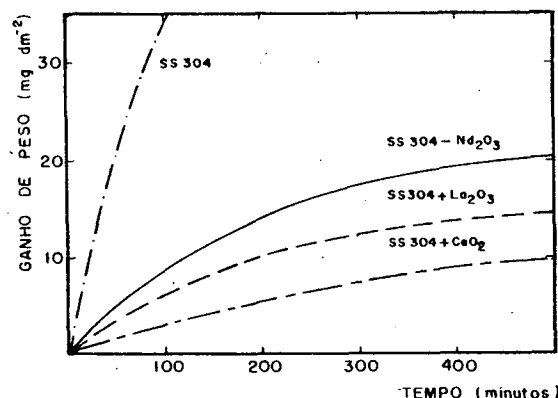


Figura 2. Curvas de oxidação isotérmicas a 900°C de AISI 304 recoberto com OTR

distribuíram-se uniformemente sobre a superfície do aço. O Gd_2O_3 foi pouco solúvel em ácido nítrico, e assim a sua aplicação em suspensão resultou em distribuição não uniforme.

Ensaio de Oxidação. O comportamento de oxidação isotérmica de AI 304 recoberto com REO a 1000°C está indicado na figura 1. Os pontos foram conectados com linhas retas pois as medições foram feitas discontinuamente. Pode ser observado que a aplicação superficial de CeO_2 resultou em maior resistência à oxidação. Os outros OTR influenciaram a resistência à oxidação com menor grau. Em ordem decrescente a in-

fluência sobre a resistência à oxidação dos ETR e: La, Nd, Sm e Gd. Os últimos, Sm e Gd, tiveram muito pouca influência sobre a resistência à oxidação. Baseados nestes resultados, os OTR que foram considerados em estudos subsequentes de oxidação foram CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 . Os resultados do comportamento de oxidação isotérmica de AI 304 e 310 recobertos com OTR a 900°C em ar estão mostrados nas figuras 2 e 3, respectivamente. A adição superficial de óxidos de Ce, La e Nd ao AI 304 resultou em redução drástica no grau e velocidade de oxidação. A maior influência entre os 3 OTR foi do cério, seguida do La e Nd. A partir da figura 3, pode ser notado que o AI 310 oxida muito menos que AISI 304, devido ao seu maior teor de cromo. A aplicação superficial de OTR ao AI 310 não altera significativamente o comportamento da sua oxidação. Observações similares foram feitas por Landkop et. al. [9]. Os resultados da oxidação cíclica do AI 304 estão resumidos na tabela III. Na presença de Ce, foi observada descamação somente após o quarto ciclo, enquanto que com La e Nd, a descamação foi observada após o segundo e primeiro ciclos, respectivamente. Não foi observada escamação significativa no AI 310.

Observações morfológicas. A morfologia do lado externo do óxido sobre AI 304 sem OTR (figura 4a) revelou as agulhas típicas de óxido rico em ferro. O lado interno do óxido descamado da AI 304 a 1000°C (figura 4b) revelou óxido com grãos pequenos. A adição superficial de OTR altera significativamente a morfologia do lado externo do óxido como indicado na figu-

TABELA III. RESUMO DE COMPORTAMENTO DE DESCAMAÇÃO DE AI 304 CICLADO ENTRE TEMPERATURA AMBIENTE E 1000°C, CADA CICLO 20 HORAS A 1000°C

ÓXIDO DE TERRAS RARAS	SUPERFÍCIE DA AMOSTRA APÓS CICLOS					
	1	2	3	4	5	6
Ce	ND	ND	ND	D	D	D
La	ND	D	D	D	D	D
Nd	D	D	D	D	D	D

D - Descamo

ND - Não descamo



(a)

30µm



(a)

5µm



(b)

5µm



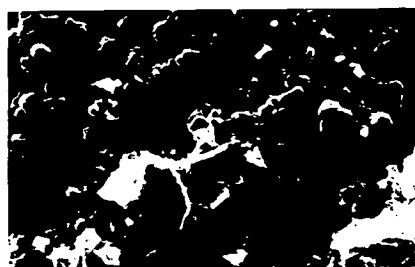
(b)

3µm

Figura 4. Micrografias eletrônicas de varredura dos óxidos sobre AISI 304 oxidado a 1000°C por 20 horas. (a) interface óxido/ar; (b) interface substrato/óxido

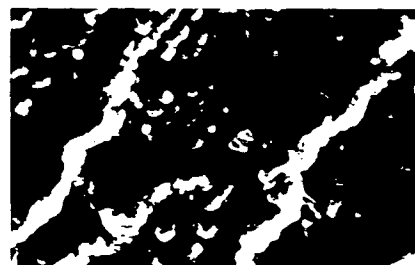
ra 5. A presença de óxidos de Gd e Sm não altera a morfologia e o óxido é muito similar ao formado sobre AI 304 livre de OTR. A presença de Nd resulta em um óxido de grãos finos, mas "picados". Lantânio e, a um grau maior, Ce provocam a formação de óxidos arredondados "Convóluted". A morfologia do óxido nas regiões intermediárias em amostras contendo óxidos de Ce, La, Nd apresenta grãos finos e com cristais facetadas como mostrado na figura 6.

Investigações da macrografia óptica da superfície externa das amostras oxidadas AI304 contendo OTR revelaram: (a) o grau de descamação aumentou com a espessura de óxido, que, por sua vez, aumentou com o tempo de oxidação; (b) o primeiro óxido que se forma é cinza azulado ou cinza metálico, típico de óxido de ferro. Este foi observado em amostras recobertas com CeO₂ ainda após 100 horas e não ocorreu descamação; (c) descamação do óxido acinzentado deixou exposto óxido marron avermelhado, indicando a presença de maiores quantidades de ferro; (d) a descamação do óxido marron avermelhado deixou exposto um óxido cinza escuro. Nas amostras recobertas com La foram observadas descamação e ruptura somente após 50 horas de oxidação. Os óxidos nas amostras recobertas com óxidos de Nd, Sm e Gd se descamaram após tempos mais curtos.



(c)

10µm



(d)

5µm

Figura 5. Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies externas do óxido sobre AISI 304 oxidado a 1000°C por 20 horas. Substrato de AISI 304 recoberto com OTR antes da oxidação: (a)Gd₂O₃, (b) Nd₂O₃, (c)La₂O₃ and (d)CeO₂.

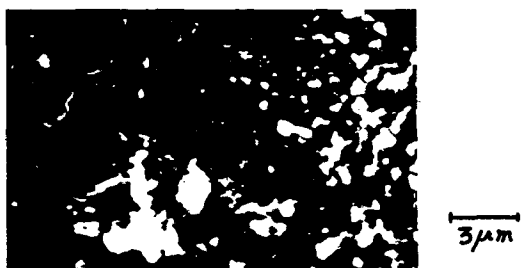


Figura 6. Micrografia eletrônica de varredura da camada interna do óxido sobre AISI 304 recoberto com Nd_2O_3 e oxidado a 1000°C por 50 horas

Em geral, pode ser dito que a aplicação superficial de OTR sobre AI 304 aumenta significativamente a resistência à oxidação isotérmica e cíclica a altas temperaturas. Entre os ETR investigados, podem ser citados em ordem crescente de sua influência, Gd, Sm, Nd, La e Ce. A reduzida influência de Gd sobre a resistência a oxidação de AI 304 pode ser atribuída a baixa solubilidade de Gd_2O_3 em soluções aquosas de nitrato e consequente distribuição não uniforme de Gd_2O_3 sobre a superfície do AI 304. Nd e La influenciam identicamente a resistência da oxidação isotérmica. Eles influenciam na formação de um óxido Cr_2O_3 compacto e de grãos finos na interface óxido/metal. A reduzida influência de Nd sobre o comportamento de oxidação cíclico de AI 304 é provavelmente devido à posição de Nd, O, na camada de óxido, o que inibe a formação de uma camada compacta de grãos de óxido e assim resulta em descamação. A presença de CeO_2 promove a formação de óxido compacto, denso e arredondado sobre a superfície de AI 304. Também a espessura total do óxido sobre amostras contendo CeO_2 é baixa. O mecanismo mais provável através do qual CeO_2 e a um grau menor La_2O_3 e Nd_2O_3 melhoram a resistência à oxidação é por aumento no número de sítios de nucleação do óxido superficial, que resulta em formação de uma camada fina de Cr_2O_3 com grãos pequenos. A quantidade de Fe que difunde através da escama aumenta, na presença de ETR; $\text{Nd} > \text{La} > \text{Ce}$. O aumento na adesão de escama na presença de Ce é devido à maior plasticidade do óxido, que, por sua vez, é devida aos grãos finos.

A aplicação superficial de OTR ao AI 310 não altera significativamente o comportamento da oxidação. Foram observadas somente pequenas variações no tamanho de grão do óxido.

CONCLUSÕES

1. Observou-se que o método mais efetivo para a aplicação superficial de OTR é a imersão das amostras de AI 304 desengraxadas nas soluções aquosas de ETR, seguida por oxidação à temperatura do ensaio.
2. A aplicação superficial de OTR ao AI 304 aumenta significativamente a resistência à oxidação isotérmica e à oxidação cíclica a altas temperaturas.
3. Em ordem decrescente de influência na resistência à oxidação de AI 304, os OTR investigados podem ser listados como Ce, La, Nd, Sm e Gd.
4. Aplicação superficial de OTR aumenta a resistência à oxidação provavelmente devido ao aumento no número de sítios de nucleação de óxido e formando assim grãos finos.

5. A maior adesão da escama formada sobre AI 304 recoberto com CeO_2 é provavelmente devido ao aumento na plasticidade da escama com grãos finos.

REFERÊNCIAS

- [1] D.P. Whittle and J. Stringer, Phil. Trans. Roy. Soc., A295, 309, 1980.
- [2] F.A. Gollightly, G.H. Stott and G.C. Wood, Oxid. Met. vol.20, 293, 1976.
- [3] J.M. Francis and W.H. Whitlow, Corr. Sci., vol.5, 701, 1965.
- [4] C. Wood and J. Bousted, Corr. Sci., vol.8, 719, 1968.
- [5] J. Stringer, B.A. Wilcox, R.I. Jaffe, Oxid. Met., vol.5, 11, 1972.
- [6] I.G. Wright and B.A. Wilcox, Oxid. Met., vol.8, 283, 1984.
- [7] I.M. Allam, D.P. Whittle and Stringer, Oxid. Met., vol.13, 381, 1979.
- [8] J.G. Smeggil, Mat. Sc. Eng., vol.87, 261, 1987.
- [9] M. Landkof, A.V. Levy, D.H. Boone, R. Gray and E. Yaniv, Corrosion, vol.41, 344, 1985.
- [10] J.K. Tien and F.S. Petit, Metall. Trans., vol.3, 1587, 1972.
- [11] J.E. McDonald and J.E. Eberhart, Metall. Trans., 233, 512, 1965.
- [12] J.E. Antill and K.A. Paekall, J. Iron Steel Inst., London, 205, 1136, 1967.
- [13] H. Pfeiffer, Werk. Korr., 8, 574, 1957.
- [14] J.E. Antill, J.J. Bennet, R.F.A. Bernsley, F.H. Fern, P.H. Goode, B.L. Myatt, J.F. Furner and J.B. Warburton, Corr. Sci., vol.16, 729, 1976.
- [15] G.M. Ecer, R.B. Singh and G.H. Meier, Oxid. Met., 18, 55, 1982.
- [16] T. Kobayashi, T. Ito and M. Obayashi, Tetsu To Hagane, 70, 112, 1984.
- [17] Y. Saito and T. Maruyama, Mat. Sc. Eng., 87, 275, 1987.

SUMMARY

The influence of superficial application of rare earth oxides to AISI 304 and 310 stainless steels, on their isothermal oxidation behavior at 900°C and 1000°C , and cyclic oxidation behavior between 20°C and 1000°C has been studied. The application of rare earth oxides (REO) has been found to increase the oxidation resistance of AISI 304. The oxidation resistance of AISI 304 was highest in the presence of CeO_2 on its surface. The other REO in decreasing order of influence on oxidation resistance are La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Gd_2O_3 . SEM investigations of the oxide scale morphology revealed that the improved resistance is probably due to the formation of a thin layer of fine grained compact Cr_2O_3 and the higher adhesion of the scale to its increased plasticity.