



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**INFLUÊNCIA DE TERRAS-RARAS SOBRE A OXIDAÇÃO DE
LIGAS FORMADORAS DE CROMIA**

STELA MARIA DE CARVALHO FERNANDES

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Lalgudi V. Ramanathan**

**São Paulo
1999**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

***Influência de Terras-Raras sobre a
Oxidação de Ligas Formadoras de Cromia***

Stela Maria de Carvalho Fernandes

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutora em
Ciências na Área de Reatores Nucleares de
Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear

Orientador: Lalgudi V. Ramanathan

**São Paulo
1999**



*Amor é a força da vida e
trabalho vinculado ao amor é a
usina geradora da felicidade.*

*Quando o céu estiver em cinza,
a derramar-se em chuva,
medite na colheita farta que chegará do campo
e na beleza das flores que surgirão no jardim.*

F. C. Xavier

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi V. Ramanathan pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Engenharia e Ciências dos Materiais pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro durante parte deste trabalho.

Ao prof. Dr. Henrique Kahn coordenador do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica pelas análises de difração de raios X e fluorescência de raios X.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. de Lima pelas proveitosas discussões no decorrer do trabalho.

Ao Dr. Arnaldo H. P. de Andrade e ao colega Aroldo José Mourisco pela colaboração na área de informática.

Ao Celso V. Morais pela colaboração e paciência durante os estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura.

Ao MSc. Michelangelo Durazzo e Eng. José Antonio Batista de Souza do Departamento do Ciclo do Combustível Nuclear por ceder os laboratórios para o desenvolvimento de parte deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção pela colaboração e incentivo.

Aos amigos Armando Guilherme F. Padial, Edson Pereira Soares, Elizabete dos Santos, Eneida da Graça Guilherme, Luis Carlos E. da Silva, Marco Andreoli pela colaboração e incentivo no decorrer deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

INFLUÊNCIA DE TERRAS-RARAS SOBRE A OXIDAÇÃO DE LIGAS FORMADORAS DE CROMIA

Stela Maria de Carvalho Fernandes

RESUMO

A adição de terras-raras na forma metálica, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou na forma de recobrimentos superficiais reduz a velocidade de oxidação de ligas formadoras de cromia. Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a influência das terras-raras. Dentre estes, um mecanismo propõe a difusão das terras-raras para os contornos de grão do óxido. Logo, os elementos de terras-raras poderiam dificultar o movimento de íons de cromo que se difundem para a interface óxido/gás e, assim, tornar predominante a difusão de íons de oxigênio para a interface óxido/metálica.

Com o intuito de entender melhor os mecanismos de atuação das terras-raras, foi estudada a influência dessas adições sobre as ligas Fe-20Cr. Foram confeccionadas, por fusão, as ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-1Y, Fe-20Cr-0,5Pr e Fe-20Cr-0,5Dy. A liga Fe-20Cr, também, foi recoberta com óxido de terras-raras (Y, Pr e Dy) obtido a partir da técnica de sol gel. Os ensaios isotérmicos foram realizados na faixa de 900 a 1100°C por períodos, de 5, 10, 20 e 40 horas. Os ensaios cíclicos consistiram de ciclos a 1000°C por 2 horas, com resfriamento até à temperatura ambiente. Todos os ensaios foram realizados ao ar. O comportamento de oxidação foi avaliado por meio de ganho de peso por unidade de área. Também realizou-se ensaios de oxidação em balança termogravimétrica na faixa de 900 a 1100°C por 7 horas. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura para observações morfológicas dos óxidos formados, com análise via energia dispersiva e via difração de raios X, para identificação dos constituintes.

Observou-se que, a adição de terras-raras, aumenta a resistência à oxidação das ligas; pela diminuição da velocidade de oxidação e aumento da aderência da camada oxidada. Verificou-se que a adição de terra-rara, tanto na forma metálica, ou como óxidos superficiais, resultaram na rápida formação de uma camada rica em cromo perto da interface metal/óxido. Foi observada segregação de íons de terra-rara para os contornos de grão no óxido. Provas adicionais de reações interfaciais no mecanismo, mostram que a difusão de cátions é bloqueada e a difusão de ânions torna-se predominante. Entre os três elementos de terra-rara, o praseodímio foi o de maior influência na resistência à oxidação de ligas Fe-20Cr. Foram observadas correlações diretas entre o raio iônico da terra-rara e a resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia contendo terra-rara a 1000°C.

ROLE OF RARE EARTH ELEMENTS ON THE OXIDATION BEHAVIOR OF CHROMIA FORMING ALLOYS

Stela Maria de Carvalho Fernandes

ABSTRACT

The addition of rare earth elements to iron chromium alloys, in elemental form, as oxide dispersions or as surface coatings reduces their oxidation rate. Various mechanisms have been proposed to explain the influence of rare earth element additions. Among these, one mechanism proposes that these rare earth elements hinder the movement of chromium ions in the oxide scale and thereby make the diffusion of oxygen ions predominant.

In order to understand better, the overall mechanism by which rare earth elements influence oxidation behavior of Fe-20Cr alloys, in this investigation, the oxidation behavior of Fe-20Cr, Fe-20Cr-1Y, Fe-20Cr-0,5Pr and Fe-20Cr-0,5Dy prepared by melting has been studied. The oxidation behavior of Fe-20Cr alloys coated with rare earth oxides (Y, Pr and Dy) obtained by the sol gel technique has also been studied. Isothermal oxidation tests were carried out at 900 to 1100°C for 5, 10, 20 and 40 hours. The cyclic oxidation test consisted of repeated cycles of 2 hours of heating at 1000°C, followed by cooling to room temperature. All the tests were carried out in air. The oxidation behavior was evaluated gravimetrically. Tests were also carried out in a thermogravimetric analyser at 900 to 1100°C for 7 hours. Scanning electron microscopy was used to study surface morphology and energy dispersive analysis as well as X-ray diffraction analysis used to identify oxide constituents.

Overall, it has been observed that with the addition of rare earth elements, the resistance to oxidation increases, by decreasing oxidation rate and increasing oxide adhesion. Addition of rare earth elements to Fe-20Cr alloy prepared by melting and to its surface as a coating, resulted in rapid formation of a chromium rich oxide layer near the metal/oxide interface which reduced the overall oxidation rate. Evidence of segregation of RE ions to grain boundaries in the oxide scale has been observed. Further proof of interfacial reactions is shown, in the overall mechanism, where in, cation diffusion is stifled and anion diffusion becomes predominant. Among the three RE elements, praseodymium influenced most the oxidation resistance of Fe-20Cr alloy. Direct correlation between rare earth ion radius and oxidation resistance of RE containing chromia forming alloys at 1000°C has been found.

ÍNDICE DE ASSUNTO

- Agradecimentos

- Resumo

Abstract

- Índice de Assunto.....	i
- Índice de Figuras.....	vi
- Índice de Tabelas.....	xii

página

1. Introdução.....	1
2. Oxidação de metais e ligas a altas temperaturas.....	3
2.1. Mecanismo de transporte.....	5

ÍNDICE DE ASSUNTO

- Agradecimentos

- Resumo

Abstract

- Índice de Assunto.....	i
- Índice de Figuras.....	vi
- Índice de Tabelas.....	xii

página

1. Introdução.....	1
2. Oxidação de metais e ligas a altas temperaturas.....	3
2.1. Mecanismo de transporte.....	5

2.2. Imperfeições reticulares e processos de difusão.....	6
2.3. Cinéticas de oxidação.....	7
2.3.1. Lei de velocidade linear.....	7
2.3.2. Lei de velocidade logarítmica.....	8
2.3.3. Lei de velocidade cúbica.....	8
2.3.4. Lei de velocidade parabólica.....	9
2.4. Mecanismo de oxidação.....	10
2.4.1. Transporte na rede – modelo e sistema ideal.....	10
2.4.2. Formação de vazios na camada de óxido e substrato metálico.....	13
2.4.3. Fatores adicionais na oxidação de ligas.....	14
2.4.3.1. Desenvolvimento e alívio de tensões nos filmes dos óxidos.....	14
2.4.3.2. Geração de tensões.....	14
2.4.3.3. Tensões de crescimento.....	15
2.4.4. Mecanismo de oxidação para metais puros sob atmosfera oxidante.....	19

2.5. Oxidação de ferro e ligas de ferro.....	22
2.6. Oxidação de ligas ferro-cromo.....	24
3. Efeito das terras-raras e de outros elementos sobre a oxidação de ligas formadoras de cromia.....	26
3.1. Terras-raras.....	26
3.2. Propriedades químicas e físicas das terras-raras.....	28
3.3. Efeito das terras-raras sobre a oxidação de ligas formadoras de cromia.....	30
4. Objetivo.....	48
5. Procedimento experimental.....	49
5.1. Preparação de ligas e amostras.....	49
5.1.1. Ligas confeccionadas por fusão.....	49
5.1.2. Ligas com recobrimentos superficiais de OTR.....	50
5.2. Ensaio de oxidação.....	53
5.3. Métodos de avaliação.....	56

5.3.1. Preparação de amostras para microscopia e análise por meio de EDS.....	56
5.4. Análises termogravimétricas.....	57
6. Resultados e discussão.....	59
6.1. Ensaaios isotérmicos.....	59
6.1.1. Ligas com recobrimentos superficiais de OTR.....	59
6.1.1.1. Análise Morfológica.....	59
6.1.1.2. Cinética de Oxidação.....	63
6.1.2. Ligas confeccionadas por fusão.....	74
6.1.2.1. Análise Morfológica.....	74
6.1.2.2. Cinética de Oxidação.....	79
6.2. Ensaaios Cíclicos.....	91
6.2.1. Ligas confeccionadas por fusão.....	91
6.2.2. Ligas com recobrimentos superficiais de OTR.....	98
7. Discussão Geral.....	104

8. Conclusões.....	111
9. Referências Bibliográficas.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1: Ilustração esquemática do produto de oxidação sobre a superfície metálica.....	3
Figura 2: Processos de transporte de reações interfaciais para oxidação a temperaturas elevadas: (a) mobilidade de cátions e (b) mobilidade de ânions.....	5
Figura 3: Modelo simplificado para a oxidação controlada por difusão.....	6
Figura 4: (a) Processos de transporte de átomos reagentes, ou íons, ou elétrons pela camada de óxido. (b) processos de transporte de defeitos eletrônicos, por exemplo, vacâncias no metal e íons intersticiais, e de elétrons e lacunas de elétrons, por difusão na rede.....	12
Figura 5: Ilustração esquemática do fenômeno e processo da reação de metais com gás oxidante simples, por exemplo, oxigênio.....	21
Figura 6: Representação esquemática da oxidação do ferro em oxigênio.....	23
Figura 7: Diagrama esquemático da oxidação de ligas Ferro-Cromo: (a) Fe-5Cr, (b) Fe-10Cr e (c) Fe-15Cr.....	25
Figura 8: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas confeccionadas por fusão para os ensaios de oxidação isotérmicos.....	51

- Figura 9: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas recobertas com OTR para os ensaios de oxidação isotérmicos.....52
- Figura 10: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas confeccionadas por fusão para os ensaios de oxidação cíclicos.....54
- Figura11: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas recobertas com OTR para os ensaios de oxidação cíclicos.....55
- Figura12: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras (a) Y, (b) Dy e (c) Pr.....66
- Figura 13: Gráfico de ensaios isotérmicos a 900°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.....66
- Figura 14: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 900°C por 5 horas.....67
- Figura 15: Gráfico de ensaios isotérmicos a 1000°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de terras-raras.....67
- Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 1000°C por 40 horas.....67
- Figura 17: Gráfico de ensaios isotérmicos a 1100°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.....68

- Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 1100°C por 40 horas.....69
- Figura 19: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da liga Fe-20Cr e porcentagem de elemento de terras-raras em função da profundidade da camada, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy, e oxidada a 1000°C por 40 horas.....70
- Figura 20: Micrografia eletrônica de varredura da camada de óxido da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr e Dy, oxidada a 1000°C por 40 horas.....71
- Figura 21: Gráfico de ensaios isotérmicos obtidos em balança termogravimétrica a 900, 1000 e 1100°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, para a liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.....72
- Figura 22: Gráfico de Arrhenius para a liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.....73
- Figura 23: Gráfico de resultados de ensaios de oxidação isotérmicos a: a) 900°C, b) 1000°C e c) 1100°C, de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, das ligas confeccionadas por fusão.....82
- Figura 24: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 900°C por 40 horas.....83
- Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 1000°C por 20 horas.....83
- Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 1100°C por 5 horas.....84

Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....84

Figura 28: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 900°C por 5 horas. b) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1000°C por 5 horas.....85

Figura 29: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1100°C por 40 horas: : (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....85

Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 900°C por 40 horas.....86

Figura 31: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....86

Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 900°C por 10 horas.....87

Figura 33: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....87

Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da: (a) liga Fe-20Cr-0,5Pr, oxidada a 900°C por 40 horas, (b) liga Fe-20Cr-0,5Dy, oxidada a 1000°C por 40 horas e (c) liga Fe-20Cr-1Y, oxidada a 1000°C por 40 horas.....88

Figura 35: Gráficos de ensaios isotérmicos obtidos em balança termogravimétrica (TGA), a 900, 1000 e 1100°C, de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, das ligas confeccionadas por fusão.....89

Figura 36: Gráfico de Arrhenius das ligas confeccionadas por fusão.....90

Figura 37: Ganho de peso por unidade de área das ligas confeccionadas por fusão, em função do número de ciclos de oxidação.....93

Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr após o 5° ciclo de oxidação.....94

Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y após o 15° ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....94

Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr após o 15° ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....95

Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy após o 15° ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.....96

Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da: (a) liga Fe-20Cr-1Y, (b) liga Fe-20Cr-0,5Pr e (c) liga Fe-20Cr-0,5Dy, após ensaios de oxidação cíclicos.....97

Figura 43: 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..... 100

Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Y após o 6° ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada..... 101

Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr após o 7° ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada..... 102

Figura 46: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Dy após o 6° ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada..... 103

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I: Valores dos raios atômicos dos elementos (em Angstroms).....	30
Tabela II: Composição química das ligas (% em peso). Determinada por fluorescência de raios X.....	49
Tabela III: Constantes cinéticas da liga não recoberta e das ligas recobertas com OTR em cada temperatura.....	64
Tabela IV: Constantes cinéticas obtidas na literatura.....	65
Tabela V: Valores de Energia de Ativação (E_a) para as ligas recobertas com OTR.....	65
Tabela VI: Tamanho de grão dos óxidos das ligas em estudo.....	78
Tabela VII: Constantes cinéticas das ligas confeccionadas por fusão em cada temperatura.....	80
Tabela VIII: Valores de Energia de Ativação (E_a) para as ligas confeccionadas por fusão.....	80
Tabela IX: Comparação entre os raios iônicos das terras-raras e do cromo.....	110

Tabela X: Listagem de elementos de terras-raras em ordem de influência crescente na oxidação de ligas formadoras de cromia. Dados extraídos das referências mencionadas. Relação dos raios iônicos dos elementos de terras-raras e raio iônico do cromo..... 110

1. INTRODUÇÃO

As ligas metálicas para utilização a altas temperaturas devem ter propriedades mecânicas adequadas e resistir à degradação química, oriunda da reação com o ambiente a que estão expostas [1,2].

Estas ligas são, geralmente, à base de Fe, Ni ou Co, porque estes metais têm pontos de fusão relativamente altos. Entretanto, seus óxidos não são suficientemente protetores para aplicações que envolvam temperaturas superiores a 550°C [1]. Dessa forma, as ligas para estas aplicações contêm, outros elementos em quantidades suficientes para favorecer a formação de óxidos protetores, como Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou, algumas vezes SiO_2 [1 - 3]. Estas ligas também contêm outros elementos ou dispersões, para melhorar as propriedades dos óxidos a altas temperaturas. O óxido formado a temperaturas elevadas deve ser, estequiométrico para que o transporte de íons metálicos ou de oxigênio através de seu reticulado seja lento; isento de poros, trincas ou defeitos e prevenindo, dessa forma, o transporte das espécies via “curto-circuito”; manter-se isento de tensões térmicas para que se reduza a possibilidade de escamação e não reagir com o meio a que está exposto. Entretanto, é quase impossível obter óxidos que apresentam todas estas características, e muitas ligas utilizadas a temperaturas elevadas, são susceptíveis a escamação. Contudo, se as ligas à base de Fe, Ni ou Co se tornam suficientemente empobrecidas em cromo ou alumínio, pode haver aumento da velocidade de oxidação [1, 4].

A adição de pequenas quantidades (<1% em peso) de elementos reativos como, Y, Ce, La, mischmetal e outros, tem mostrado melhora de certas características favoráveis ao crescimento de camadas protetoras de cromia. Entre elas; podemos citar, maior aderência do óxido superficial, redução da taxa de oxidação e redução da quantidade de cromo na liga (de 30% para 10%). Os elementos que, geralmente, causam estas melhorias têm tamanhos atômicos e iônicos muito maiores que os das ligas e dos óxidos em questão. Desta forma, os

elementos reativos são poucos solúveis no metal base e, coexistem como fases secundárias (compostos intermetálicos, óxidos dispersos), nas ligas e, como solutos segregados, no óxido formado [5].

As terras-raras podem ser adicionadas às ligas na forma de elemento, como dispersão de óxidos ou como implantação de íons. 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 da adição ou aplicação destes elementos [5].

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, que serão citados posteriormente, o mecanismo de Pieraggi e Rapp [6] 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.

Assim sendo, com o intuito de compreender melhor os efeitos proporcionados pela adição de terras-raras sobre a oxidação de ligas formadoras de cromia, foram realizados estudos utilizando-se duas técnicas de adição de terras-raras às ligas Fe-20Cr. A primeira através de adição de terras-raras na forma metálica durante a fusão e a segunda por meio de recobrimentos superficiais pela técnica de sol gel.

Nos próximos capítulos apresentaremos os aspectos fundamentais sobre a oxidação sem e com adição de elementos de terras-raras, sua influência sobre diversos aspectos de oxidação/corrosão, o procedimento experimental adotado nesta investigação seguida dos resultados e discussões.

2. OXIDAÇÃO DE METAIS E LIGAS A ALTAS TEMPERATURAS

A oxidação, geralmente, refere-se a uma reação que produz elétrons. O termo oxidação é, também, utilizado em uma reação entre um metal, ou liga, e ar, ou oxigênio produzindo **óxidos**. [7,8,9]

O óxido, ou produto de oxidação, pode ser uniforme ou penetrar, localmente, até profundidades relativamente grandes. A importância do óxido sobre a oxidação posterior origina-se do fato de que ele forma uma barreira entre os reagentes, como é mostrado na figura 1. [7,8,9]

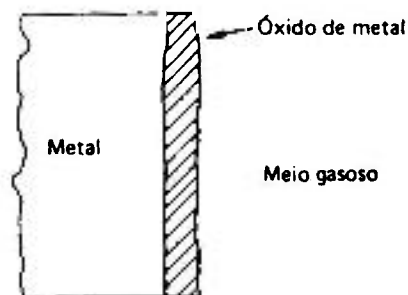
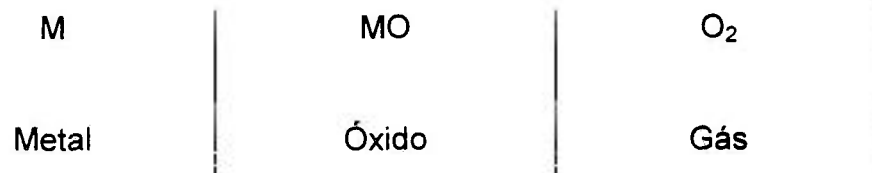


Figura 1: Ilustração esquemática do produto de oxidação sobre a superfície metálica [10].

A reação geral para uma oxidação pode ser representada como duas reações separadas, ocorrendo simultaneamente: [8,10]



O produto da reação, o óxido, separará os dois reagentes como mostrado, abaixo:



Para que a reação ocorra, um, ou ambos os reagentes, deve penetrar na camada de óxido, isto é, tanto o metal deve ser transportado através do óxido para a interface óxido/gás e reagir, como o oxigênio deve ser transportado para a interface óxido/metálico para reagir [8,10].

2.1. Mecanismos de Transporte

A figura 2 mostra que, íons e elétrons podem migrar para que ocorra a reação. O mecanismo de reação consiste de duas etapas nas quais ocorrem duas reações, no contorno de grão. Nota-se, que há uma diferença importante entre o crescimento do óxido pela migração dos cátions e o crescimento do óxido pela migração dos ânions. A migração dos cátions conduz à formação de óxido na interface óxido/gás, enquanto que, a migração dos ânions conduz à formação de óxido na interface metal/óxido [7].

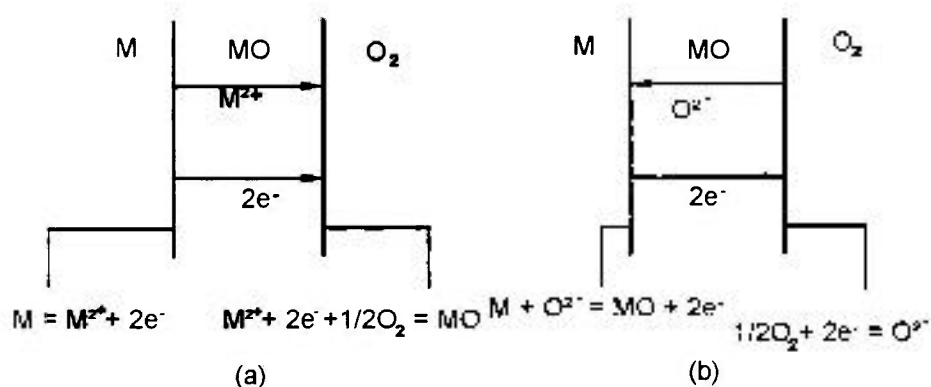


Figura 2: Processos de transporte de reações interfaciais para oxidação a temperaturas elevadas: (a) mobilidade de cátions e (b) mobilidade de ânions [7].

2.2. Imperfeições Reticulares e Processos de Difusão

Para compreender os processos de oxidação é necessário que se conheça os defeitos reticulares em diferentes tipos de cristais e os vários mecanismos de difusão. Praticamente, todos os óxidos são semi-condutores. A condução elétrica pode ocorrer tanto por íons (semi-condutores tipo-p, ou deficientes de elétrons), quanto por elétrons (semi-condutores tipo-n, ou excesso de elétrons). Os óxidos semi-condutores não têm composição estequiométrica e podem conter excesso, tanto de cátions, quanto de ânions. Além disso, existem lacunas catiônicas ou aniônicas ou, íons ocupando posições intersticiais no reticulado. A neutralidade elétrica no condutor tipo-p é mantida pela formação de cátions de maior valência ou “lacunas de elétrons”. A condução elétrica ocorre pela movimentação dessas “lacunas de elétrons”, via lacunas catiônicas. No caso do condutor tipo-n a corrente elétrica é conduzida pelos elétrons e a corrente iônica por íons intersticiais. Dessa forma, para o crescimento contínuo de um óxido, um pré-requisito é que este seja um cristal imperfeito [10]. A figura 3 apresenta um modelo de oxidação controlada por difusão [7].

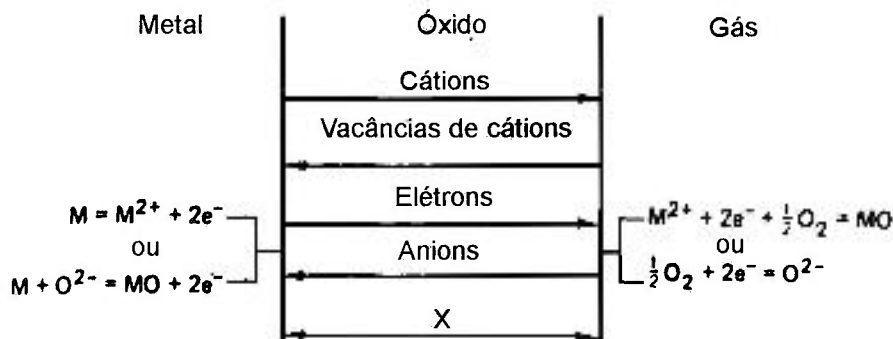


Figura 3: Modelo simplificado para a oxidação controlada por difusão [7].

2.3. Cinéticas de Oxidação

A velocidade de reação é o parâmetro mais importante na oxidação de metais. Quando um metal reage com oxigênio gasoso, o produto formado é um óxido e, se este não for volátil, ficará retido sobre a superfície do metal. Dessa forma, a velocidade de reação é medida e expressa, como ganho de peso por unidade de área. A velocidade ou cinética de oxidação tem sido expressa na forma de leis de oxidação [10].

2.3.1. Lei de Velocidade Linear

É a mais simples, se o óxido formado sobre o metal não for protetor, ele não evitará o acesso de oxigênio ao metal. Óxidos porosos ou quebradiços formam-se sobre metais que apresentam grande tendência a se oxidar a velocidades lineares. Em tais casos, a velocidade de crescimento do óxido é independente da espessura do óxido (x). A lei de velocidade de crescimento do óxido pode ser expressa como:

$$dx/dt = k_l$$

onde k_l é a constante da velocidade de oxidação linear, e t é o tempo [10].

2.3.2. Lei de Velocidade Logarítmica

A lei de velocidade logarítmica é dada pela expressão:

$$W = k_e \log (Ct + A)$$

onde, k_e , C e A são constantes.

A oxidação logarítmica é geralmente observada em camadas finas de óxido, a baixas temperaturas. O zircônio, por exemplo, oxida nos estágios iniciais, em ar e oxigênio a baixas temperaturas de acordo com esta lei de oxidação. Alumínio, cobre e ferro também oxidam de acordo com esta lei a temperaturas ambientes. O mecanismo exato não é completamente compreendido, mas sabe-se que a oxidação logarítmica resulta dos efeitos de campos elétricos em camadas de óxido muito finas, auxiliando o transporte iônico através do óxido [10].

2.3.3. Lei de Velocidade Cúbica

A lei de velocidade cúbica é dada pela expressão:

$$W^3 = k_c t + C$$

onde, w é o ganho de peso por unidade de área, k_c é a constante de velocidade cúbica e C uma constante.

A oxidação é controlada por difusão, dissolução do oxigênio no metal, características morfológicas e difusão iônica através da camada de óxido [10].

2.3.4. Lei de Velocidade Parabólica

A lei da velocidade parabólica é dada pela expressão:

$$dW/dt = K_p/W$$

Integrando, tem-se:

$$W^2 = k_p t + C$$

onde, W é o ganho de peso por unidade de área, t é o tempo, k_p a constante de velocidade parabólica e C uma constante.

Vários metais que oxidam a altas temperaturas obedecem a esta lei de velocidade. Como, o óxido inicialmente formado sobre a superfície metálica separa fisicamente o metal e o oxigênio, a oxidação posterior envolve duas etapas: (a) reações nas interfaces metal-óxido e óxido-oxigênio; (b) transporte de matéria na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, através do óxido. O mais lento dos dois processos controla a velocidade de crescimento do óxido. No começo e nos estágios iniciais de oxidação, a etapa (a) controla o processo e, quando o óxido aumenta em espessura, a etapa (b) torna-se a controladora de velocidade. A velocidade de oxidação é inversamente proporcional à espessura da camada de óxido e, desta forma, a velocidade de crescimento do óxido decresce com o passar do tempo [10].

A velocidade de oxidação das ligas obedece uma das leis citadas anteriormente, sob determinadas condições. Assim, uma combinação de equações de velocidade é necessária para descrever a cinética da reação, sob uma dada condição. Numerosos fatores devem ser considerados como, por exemplo, a afinidade dos constituintes da liga pelos componentes do gás reativo, o limite de solubilidade das fases, a velocidade de difusão dos íons nas ligas e nos óxidos, a formação de componentes ternários, o volume relativo das várias fases. Todos estes fatores podem variar em função da temperatura e da pressão [10].

2.4. Mecanismos de Oxidação

2.4.1. Transporte na Rede – Modelo e Sistema Ideal

Como anteriormente mencionado, o transporte de espécies via difusão no estado sólido, através de camadas de óxidos contínuas, envolverá difusão na rede e transporte através do contorno de grão, e outras trajetórias mais fáceis [9].

Como ponto de partida, pode-se considerar o modelo ideal, no qual a camada de óxido é considerada completamente densa, e o transporte governado somente por difusão na rede. Não se levará em conta uma eventual formação de cavidades e poros. Tal caso ideal é discutido pela teoria de oxidação de Wagner, considerada aqui em termos de reações metal-oxigênio.

A proposta básica da teoria de Wagner, assume que as espécies que migram ou difundem através do reticulado do óxido não são átomos metálicos ou não-metálicos, mas íons metálicos, ou ânions (figura 4a). De forma a manter a neutralidade elétrica, a difusão iônica deve ser acompanhada pela difusão simultânea de elétrons na mesma direção que a dos cátions. Esta teoria é baseada nos modelos iônicos e de semicondutores. A condutividade elétrica em semicondutores, é devida quase inteiramente ao movimento de elétrons entre defeitos eletrônicos, equivalentes aos defeitos catiônicos no sub-retículo dos cátions. O movimento dos cátions é determinado por sua movimentação entre pontos vacantes do reticulado e é consideravelmente mais lento que o movimento de elétrons (figura 4b) [9]. A velocidade de crescimento da espessura do óxido, dx/dt , é proporcional ao fluxo de íons metálicos J_m , descrito pela primeira Lei de Fick:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (2.4.11)$$

Onde, J é o fluxo ou difusão de átomos por unidade de área na unidade de tempo, que é proporcional ao gradiente de concentração dC/dx . A constante de proporcionalidade D recebe o nome de coeficiente de difusão e é expressa em cm^2/s , a qual é função da difusão de átomos. O sinal negativo da equação indica que o fluxo de átomos ocorre de forma a diminuir os gradientes de concentração. Sendo,

$$\frac{dx}{dt} = K J_m = -K D_m (C_m - C_o) / x \quad (2.4.12)$$

ou

$$\frac{dx}{dt} = \text{constante} / x \quad (2.4.13)$$

Integrando-se, temos a equação da cinética parabólica

$$x^2 = kt \quad (2.4.14)$$

sendo, C_m a concentração de oxigênio na interface metal/óxido, e C_o é a concentração inicial para uma distância qualquer quando $t=0$ [11].

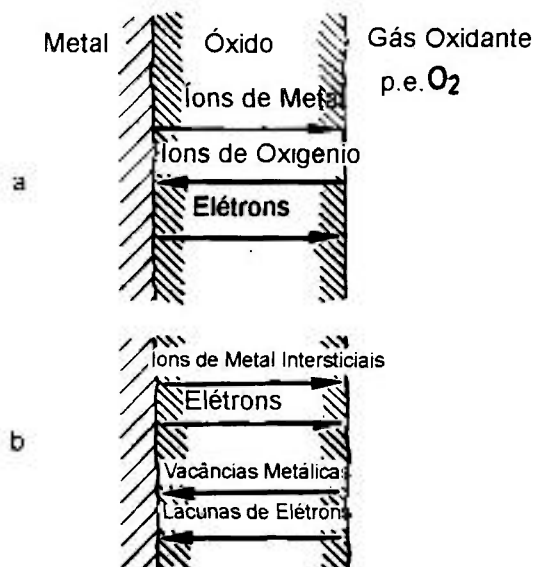


Figura 4: (a) Processos de transporte de átomos reagentes, ou íons, ou elétrons pela camada de óxido. (b) processos de transporte de defeitos eletrônicos, por exemplo, vacâncias no metal e íons intersticiais, e de elétrons e lacunas de elétrons, por difusão na rede [9].

2.4.2. Formação de Vazios na Camada de Óxido e Substrato Metálico

Durante a oxidação inicial, filmes contínuos e com boa aderência, ou camadas de óxidos são formados na superfície do metal, governada pela difusão na rede e no contorno de grão do metal. Em seguida, a oxidação propaga-se e é um fenômeno generalizado, pelo qual vazios e cavidades desenvolvem-se na camada de óxido, na interface metal/óxido, e dentro do próprio metal [9].

Quando a oxidação só envolve migração do elemento metálico (os íons oxigênio podem ser considerados sem mobilidade na rede do óxido), óxidos resistentes são formados na interface óxido/gás. A formação de vazios é devido a migração de metal através da camada de óxido. Desta forma, se considerarmos, que o óxido forma uma camada rígida em torno da amostra metálica, o volume total de vazios equivalerá ao volume do metal que é convertido em óxido. Porém, somente uma fração deste volume desenvolve-se como vazios, cavidades ou porosidades. Isto ocorre, devido à tendência da camada de óxido manter contato e aderir ao metal, que pode ocorrer através de dois processos principais: (1) deformação plástica da camada de óxido. Como a superfície do metal contrai e muda de forma, o óxido deforma-se para manter contato entre o metal e a camada de óxido; (2) injeção de vacâncias e formação de vazios no metal. Entretanto, as vacâncias difundem no metal e precipitam como vazios em sítios favoráveis como, por exemplo, nos contornos de grãos. Os vazios nos metais podem também ser formados pela deformação a quente ou fluência (deformação lenta sob tensão constante, a temperaturas determinadas) do substrato metálico induzida pelo processo de oxidação. A formação de vazios na interface metal/óxido é geralmente associada à difusão de íons metálicos no óxido, por vacâncias de íons metálicos [9].

2.4.3. Fatores Adicionais na Oxidação de Ligas

2.4.3.1. Desenvolvimento e alívio de tensões nos filmes dos óxidos

A resistência à oxidação das ligas depende do desenvolvimento de uma camada de óxido que atue como uma barreira, separando o ambiente do substrato metálico. A manutenção dessa camada de óxido implica na continuidade da resistência à oxidação. Dessa forma, é importante ter-se um conhecimento sobre o desenvolvimento e o alívio de tensões nos óxidos formados sobre os metais expostos a altas temperaturas, uma vez que o rompimento dessa camada de óxido tem sido atribuído à existência de tensões [7].

2.4.3.2. Geração de tensões

Os dois principais tipos de tensão são, as tensões de crescimento, que se desenvolvem durante a formação da camada de óxido e as tensões térmicas, devido à diferença entre os coeficientes de expansão ou contração do substrato e do óxido [7].

2.4.3.3. Tensões de crescimento

Estas tensões podem ocorrer devido a diversas causas. As mais importantes são:

a) *Diferenças volumétricas entre o óxido e o metal que o originou*

A causa de tensões, neste caso, é devido ao fato de que o volume específico do óxido dificilmente é o mesmo do metal consumido na sua formação. O sinal da tensão no óxido pode ser expresso pela razão Pilling-Bedworth (RPB)

$$RPB = V_{ox} / V_m$$

Se a RPB for maior que um ($RPB > 1$), a tendência será de introduzir tensões de compressão. Este mecanismo parece ser adequado somente quando o crescimento do óxido ocorre na interface óxido/metalo, devido à migração de íons de oxigênio. Os óxidos formados na interface óxido/gás não podem desenvolver este tipo de tensão, devido a diferenças volumétricas entre o metal e o óxido [7].

Se RPB é menor que um ($RPB < 1$), a tendência será de introduzir tensões de tração. Geralmente, nos sistemas onde $RPB < 1$, não há formação de óxidos protetores [7].

b) Tensões epitaxiais

O primeiro óxido a se formar sobre uma superfície metálica tem uma relação epitaxial com este substrato. Esta relação entre os parâmetros de rede do metal e do óxido, faz com que tensões sejam geradas. À medida que a camada de óxido cresce, as tensões epitaxiais são reduzidas. Este mecanismo de geração de tensões tem uma influência significativa, provavelmente, para curtos períodos de oxidação e/ou baixas temperaturas de oxidação [7].

c) Variação de composição na liga e no óxido

A variação na composição pode resultar em tensões de crescimento devido a vários fatores. A alteração no parâmetro de rede da liga quando, um ou mais elementos, são empobrecidos pela oxidação seletiva, pode gerar tensões, e, também, modificar a composição do óxido. A dissolução de oxigênio em metais, tais como, tântalo e nióbio, que têm grande solubilidade para o oxigênio, pode resultar no desenvolvimento de tensões. De maneira similar, as variações volumétricas associadas à oxidação interna, ou à formação de carbonetos, podem resultar em tensões, em algumas ligas [7].

d) Tensões por defeitos puntiformes

As tensões podem ser geradas nas camadas de óxido que apresentem grandes desvios da estequiometria, por exemplo, o FeO, possui um gradiente de defeitos puntiformes ao longo da camada de óxido, que resulta em variação no parâmetro de rede através do óxido. Também, os metais, que se oxidam pela migração de cátions, podem desenvolver um gradiente de vacâncias através do substrato. A variação nos parâmetros de rede produzida por este gradiente, devido a relaxação de tensões em torno das vacâncias pode resultar em tensões no substrato. Segundo Handcock e Hurst apud Birks e Meier [7], as vacâncias podem ser uma fonte para o alívio de tensões. As vacâncias tendem a precipitar como vazios na interface óxido-metal e nos contornos de grãos do substrato. O efeito mais importante das vacâncias, parece ser a diminuição da área de contato entre o óxido e o metal pela formação de vazios [7].

e) Formação de um óxido dentro do óxido pré-formado

A migração de íons em direção aos contornos de grão do óxido e através de microfissuras pode gerar tensões de compressão no interior do óxido, se houver a formação de um óxido dentro do óxido pré-formado. A possibilidade de formação de um óxido dentro de um óxido pré-formado é uma questão ainda não completamente esclarecida [7].

f) Tensões de recristalização

A recristalização na camada de óxido pode causar desenvolvimento de tensões. Contudo, este fenômeno parece aliviar as tensões de crescimento ao invés de gerá-las. Um caso similar, no qual a geração de tensões foi verificada, aconteceu na oxidação de ligas Fe-Cr com grãos finos. O crescimento de grão na liga foi observado pela ruptura da camada de Cr_2O_3 , localmente, e produzia nódulos espessos de óxidos ricos em Fe. A oxidação de uma liga com tamanho de grão grosseiro produzia uma camada contínua de Cr_2O_3 , sem nódulos [7].

g) Geometria da amostra

A geometria da amostra é um fator importante pois, à medida que, a oxidação prossegue, a parte metálica diminui e a área da interface metal/óxido torna-se menor e de forma irregular. Portanto, quando a velocidade de reação for expressa como, ganho de peso por unidade de área, e considerando-se como constante, o valor inicial de área superficial da amostra, são gerados pequenos erros que podem, ser significativos [7].

2.4.4. Mecanismos de Oxidação para Metais Puros Sob Atmosfera Oxidante

A reação de gases oxidantes simples com metais pode envolver um grande número de fenômenos e processos parciais. Alguns aspectos principais estão ilustrados na figura 5. Sendo a superfície do metal livre de defeitos, a etapa inicial na interação, é a adsorção do oxidante na superfície (figura 5a). Em exposições subsequentes são formados núcleos iniciais dos produtos de reação. Eles sempre crescem lateralmente para produzir um filme contínuo, que cobre toda a superfície do metal (figura 5b). Ao mesmo tempo o oxidante dissolve-se no substrato metálico numa proporção determinada pela solubilidade e difusividade do oxidante no metal. O filme contínuo separa o metal do gás oxidante, sendo a reação subsequente determinada pela disponibilidade de oxidante na atmosfera ambiente, e a taxa de transporte dos reagentes ou elétrons através do filme (figura 5c) [9].

A temperaturas baixas, o crescimento do filme pode, para muitos metais seguir a equação de velocidade do tipo logarítmica. A temperaturas elevadas, a reação procede através do processo de transporte termicamente ativado. Se o filme ou camada dos produtos de reação, permanecer denso e contínuo, as reações serão governadas pelo transporte por difusão de reagentes e/ou elétrons através da camada de produtos de reação. As camadas finas crescem através da camada de óxido. Como as trajetórias de difusão aumentam com o aumento da espessura da camada de óxido, a velocidade da reação diminui com o tempo [9].

Este mecanismo de difusão em sólidos conduz a outros mecanismos, tais como, a difusão através da rede e ao longo dos contornos de grão, e outras trajetórias mais fáceis de difusão. Durante o crescimento da camada de óxido, muitos fenômenos adicionais e processos secundários podem ocorrer. Dependendo do mecanismo de crescimento; cavidades e poros fechados podem desenvolver-se na camada de óxido e no metal (figura 5d) [9].

Tensões grandes podem também causar deformações plásticas, ou conduzir a fratura da camada de óxido. Se ocorrerem fraturas repetidas, as camadas de óxido perdem a capacidade de proteção (figura 5e). Em tais casos, as reações poderão ser governadas pela difusão através de uma camada de óxido (produto da reação) de espessura aproximadamente constante, ou pela reação de contornos de fase. A oxidação, que é linear com o tempo, é normalmente observada para este tipo de comportamento de reação. Dependendo do sistema metal-gás investigado e das condições de reação, outros processos podem ser observados. Esses podem envolver, a formação de produtos de reação, que podem ser líquidos ou que evaporem continuamente [9].

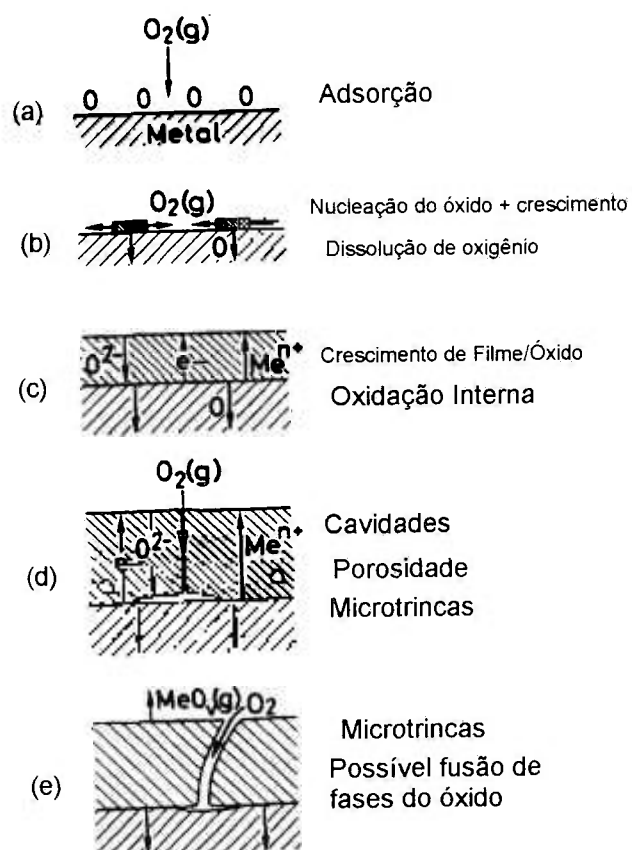


Figura 5: Ilustração esquemática do fenômeno e processo da reação de metais sob atmosfera oxidante, por exemplo, oxigênio [9].

2.5. Oxidação de Ferro e Ligas de Ferro

A oxidação do ferro leva à formação de três óxidos: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita). Os três tipos podem ser encontrados juntos, sob certas condições, quando o ferro é aquecido ao ar ou oxigênio. Experiências têm mostrado que quando o ferro puro é aquecido na faixa de temperatura de 400 a 1200°C, sob 1 atmosfera de oxigênio, a camada de óxido que se forma a temperaturas superiores a 625°C é essencialmente de FeO (98%). Wustita não é estável abaixo de 575°C e, o principal óxido que se forma a temperaturas inferiores a 400°C é Fe₃O₄. A baixas temperaturas, o Fe₂O₃ também é formado. A velocidade de oxidação do ferro a 200°C segue aproximadamente uma lei parabólica. A figura 6 representa, esquematicamente, a oxidação do ferro sob oxigênio. A camada de óxido consiste de camadas de três tipos de óxido. O óxido mais rico em metal (FeO) forma-se mais próximo à superfície metálica e o mais pobre (Fe₂O₃), mais distante da superfície metálica. Em termos de espessura da camada, a de Fe₂O₃ é a mais fina.

O mecanismo de oxidação a alta temperatura é diferente do mecanismo a baixa temperatura. Abaixo de 570°C, a velocidade de oxidação total é dada pela velocidade de crescimento do Fe₃O₄ enquanto uma camada de FeO é formada somente como uma película muito fina na interface primeira camada/ferro.

Para aços de baixa liga, uma lei de velocidade parabólica predomina acima de 200°C e uma lei de velocidade logarítmica, abaixo de 200°C. A velocidade de oxidação parabólica para a oxidação do ferro é causada pela difusão de íons de metal através da camada de "óxido mais interna", isto é, FeO. A rápida formação do FeO quando o ferro puro é oxidado pode ser retardada, ligando-se o ferro com um elemento que oxida preferencialmente sobre a superfície da liga, e impede o contato entre o óxido de ferro e o ferro. Pequenas adições de molibdênio ao ferro reduzem a velocidade de oxidação a 1000°C. A escama desta liga consiste de três camadas distintas, uma camada mais externa de Fe₂O₃, uma camada

intermediária de Fe_3O_4 e uma camada mais interna de óxido misto contendo MoO_2 . Ligas de ferro com cromo são propensas à formação de espinélio. Em aços contendo cromo há também a formação predominante de Cr_2O_3 , se a temperatura de oxidação não for muito alta. O mecanismo de oxidação dos aços contendo cromo é bem complicado pelo fato de que além dos três óxidos de ferro, FeO , Fe_2O_3 , e Fe_3O_4 , também aparece o Cr_2O_3 na camada de óxido [8,10].

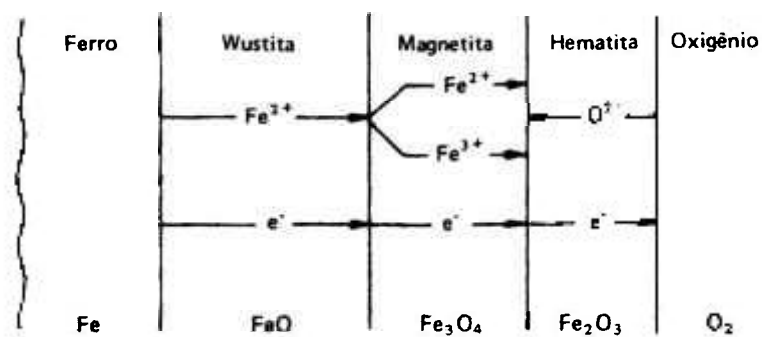


Figura 6: Representação esquemática da oxidação do ferro sob oxigênio [10].

2.6. Oxidação de Ligas Ferro - Cromo

Birks e Meier [7], estudaram a oxidação de ligas Fe-Cr, variando o conteúdo de cromo na liga. Com baixos teores de cromo, tanto óxidos ricos em cromo como ferro, formam-se na superfície do metal (figura 7a). Aumentando-se o conteúdo de cromo, o movimento dos íons de Fe^{2+} são progressivamente bloqueados pelo FeCr_2O_4 e a camada do óxido FeO torna-se mais fina com relação a espessura de camada do óxido Fe_3O_4 (figura 7b). Neste estágio, a velocidade de reação é ligeiramente mais rápida e semelhante a do ferro puro.

Quando aumenta-se mais o conteúdo de cromo, uma camada de espinélio misto $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ é formada e a velocidade de reação é menor (figura 7c). Aparentemente, íons de ferro tem maior mobilidade neste óxido, do que íons de Cr^{3+} . Sendo que, para longos tempos pode ser encontrado na superfície externa da camada de óxido, óxido de ferro puro. Neste caso, a velocidade de reação é controlada pela difusão de íons de ferro através de camadas internas do espinélio misto.

Para concentrações mais elevadas de cromo uma camada externa de Cr_2O_3 é formada, e com isso, ocorre redução na velocidade de reação. Um óxido protetor, pode ser obtido no sistema Fe-Cr quando o conteúdo de cromo for superior a 20% (em peso). Apesar do elevado conteúdo de cromo, após longos períodos em temperaturas elevadas, por exemplo, uma liga Fe-25Cr oxidada a 1150°C por 24 horas, eventualmente, devido a difusão rápida de íons de ferro através do óxido de Cr_2O_3 , pode aparecer uma camada externa de ferro puro.

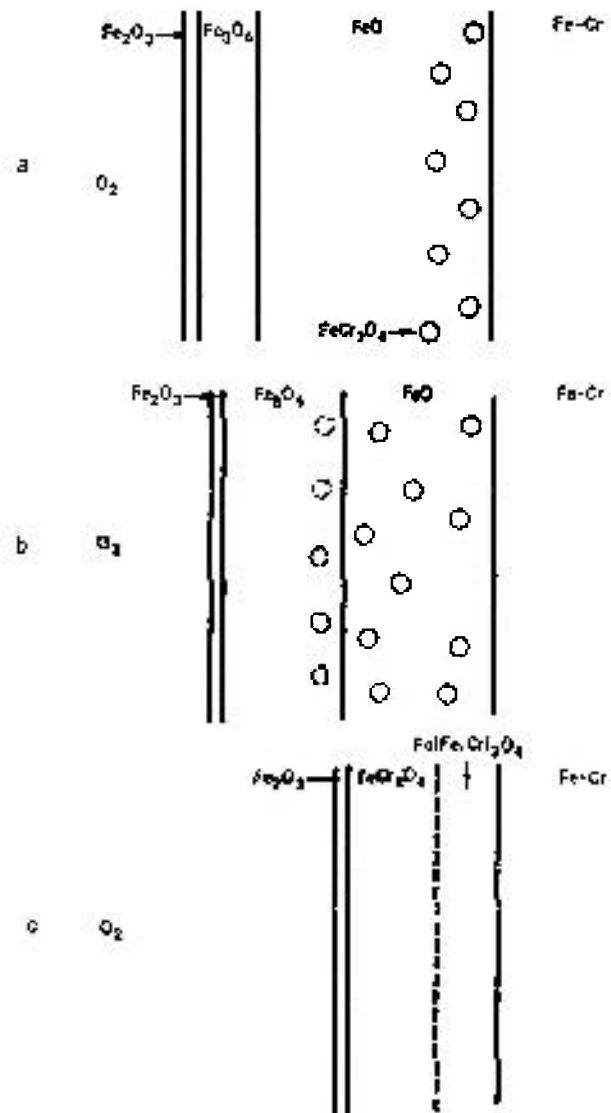


Figura 7: Diagrama esquemático da oxidação de ligas Ferro-Cromo: (a) Fe-5Cr, (b) Fe-10Cr e (c) Fe-15Cr [7].

3. EFEITO DAS TERRAS-RARAS E DE OUTROS ELEMENTOS SOBRE A OXIDAÇÃO DE LIGAS FORMADORAS DE CROMIA

3.1 Terras-raras

Conforme recomendações da comissão de nomenclatura de química inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o termo **terras-raras** é utilizado para designar o lantânio, os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Os dois últimos elementos são classificados junto com os lantanídeos, em função das semelhanças nas propriedades químicas [12-15].

Pode-se afirmar que a expressão terras-raras é inadequada, pois os elementos que compõem este grupo não são terrosos, e nem raros. A razão desta denominação é histórica. A descoberta destes elementos ocorreu em minerais que, na época, eram considerados raros, e também porque estavam na forma de óxido, que era denominado terra [12,13].

O termo lantanídeos (Ln) serve para designar os quatorze elementos que seguem o lantânio (La) na tabela periódica e nos quais os quatorze elétrons 4f são, sucessivamente, adicionados à configuração do lantânio. O termo série do lantânio, serve para designar o elemento lantânio junto com os lantanídeos. Porém, o que se observa na prática é o emprego do termo lantanídeos para os quinze elementos entre o lantânio e o lutécio, números atômicos entre 57 e 71. Estes elementos ocupam apenas um lugar do grupo IIIB da tabela periódica [12,15].

A família das terras-raras divide-se em dois sub-grupos, que são, terras-raras leves ou céricas e terras-raras pesadas ou ítricas. Os termos leves e pesadas estão relacionados com os pesos atômicos dos elementos e, os termos, céricas ou ítricas, com a ocorrência destes na natureza.

O sub-grupo terras-raras leves ou céricas é composto pelos elementos de número atômico (Z) entre 57 e 64, lantânio e gadolínio, respectivamente, que são os mais leves entre os lantanídeos. Estes ocorrem associados nos minerais nos quais a predominância é do elemento cério. O sub-grupo de terras-raras pesadas ou ítricas é composto pelo escândio, Z=21; ítrio, Z=39 e pelos lantanídeos de Z entre 65 e 71 – térbio e lutécio, respectivamente, que são considerados pesados. Estes ocorrem associados nos minerais onde a predominância é do elemento ítrio, apesar deste não ser “pesado”. Existe uma outra divisão que considera além dos sub-grupos leves e pesados, também as terras-raras médias. Este sub-grupo seria composto pelos elementos entre samário e gadolínio, com Z entre 62 e 64, respectivamente [12,13,15].

O ítrio (Y, Z=39) apresenta raio iônico próximo ao do elemento érbio (0,89 e 0,881Å, respectivamente). Apesar de ser mais leve que muitos lantanídeos aparece, normalmente associado aos elementos considerados mais pesados da série, que são os elementos entre o térbio e o lutécio, de números atômicos entre 65 e 71, respectivamente [12,13,15].

O praseodímio (Pr, Z=59), foi descoberto em 1885 por C.A. Von Welsbach por ser um dos componentes do didímio (praseodímio + neodímio) [13].

O disprósio (Dy, Z=66) foi descoberto em 1886, seu nome vem da palavra grega **dysprositos**, que significa difícil de se obter, por isso, este foi o último elemento de terras-raras a ser obtido.

A química básica e tecnológica dos terras-raras teve um grande avanço com o desenvolvimento da energia atômica. A introdução da técnica de troca iônica, foi a principal responsável pelo desenvolvimento da tecnologia de separação dos elementos de terras-raras. Isto ocorre porque estes elementos representam uma considerável fração dos produtos de fissão. Sendo assim, foi necessário o conhecimento e o domínio de métodos químicos que fossem capazes não só de analisar, mas também de separar um elemento do outro [16].

A separação destes elementos, incluindo sua purificação posterior, é difícil devido às semelhanças nas suas propriedades químicas. Por isto, não há um processo geral de separação aplicável a qualquer caso. Portanto, o mais adequado é a utilização de vários métodos associados, onde cada um explora a diferença de uma determinada propriedade. Entre os vários métodos pode-se citar os mais clássicos como oxi-redução, cristalização e precipitação fracionadas e os mais modernos como, extração por solvente e troca iônica [17].

3.2. Propriedades Químicas e Físicas das Terras-Raras

Uma característica intrínseca dos elementos de terras-raras é a similaridade de suas propriedades químicas, atribuída às suas configurações eletrônicas. De fato, para entendermos as propriedades e, conseqüentemente, o porque da dificuldade na separação destes elementos, precisamos saber um pouco de sua estrutura eletrônica. A configuração eletrônica dos lantanídeos difere no número de elétrons no nível $4f^n$, o valor de n variando entre 0 para o lantânio, e 14, para o lutécio, pois o orbital f só se completa com 14 elétrons [16,17].

O preenchimento da camada ou subnível **4f** é feito de tal maneira que os sete primeiros elementos (cério a gadolínio) possuem elétrons com spins paralelos, enquanto que os elementos seguintes (térbio a lutécio) adicionam elétrons com spins antiparalelos. Esta ordem de preenchimento das camadas explica a existência da periodicidade nas propriedades das terras-raras, e promove uma base física para a subdivisão na família, em grupos de terras-raras céricas e terras-raras ítricas.

Na configuração eletrônica dos elementos podemos notar que o subnível **4f** está na camada interna da estrutura eletrônica, enquanto que os subníveis **5d** e **6s** estão nas camadas mais externas. Este arranjo proporciona uma “blindagem” ao subnível **4f**. Esta “proteção” explica porque as propriedades são parecidas. Qualquer um dos 15 elementos apresenta três elétrons de valência e, como os elétrons do subnível **4f** não participam da ligação, o número destes não afeta diretamente as propriedades dos elementos. Portanto, todos os lantanídeos são trivalentes, sendo que alguns podem apresentar outros estados de oxidação [13].

A maioria das propriedades físicas dos lantanídeos, como volume atômico, ponto de fusão, dureza, expansão térmica, calor específico e compressibilidade, sofrem uma pequena e sistemática variação. Somente as propriedades magnéticas e o espectro atômico são sensíveis ao número de elétrons **4f** [13,18].

3.3. Efeito das Terras-Raras Sobre a Oxidação de Ligas Formadoras de Cromia

Vários estudos têm sido realizados sobre o efeito de terras-raras na oxidação de ligas formadoras de cromia. A tabela I, apresenta os raios atômicos e iônicos dos elementos que serão utilizados no decorrer deste trabalho, para com isso facilitar a compreensão dos processos de difusão dos íons através do óxido superficial. A seguir, será exposta a revisão bibliográfica sobre a adição de terras-raras em ligas Fe-Cr, Ni-Cr e Co-Cr, pois estas apresentam comportamentos similares.

Tabela I: Valores dos raios iônicos e atômicos dos elementos (em Angstroms).

Elemento	Raio Iônico	Raio Atômico
Fe	0,63	1,26
Cr	0,64	1,30
Y	0,89	1,78
Pr	1,01	1,83
Dy	0,91	1,77

O estudo da adição de terras-raras como Ce e Y às ligas metálicas para reduzir as velocidades de oxidação e, também, prevenir a escamação do óxido, teve sua origem na década de 60, com as ligas Fe-Cr-Al-Y, que possuem notável resistência à oxidação a temperaturas elevadas. As terras-raras têm sido adicionadas às ligas na forma elementar, na forma de dispersão de seus óxidos ou ainda, aplicadas superficialmente sobre o substrato metálico. Os óxidos de terras-raras estão entre os mais estáveis termodinamicamente. Por essa razão, promovem um alto nível de proteção, quando aplicados como revestimentos ao substrato de ligas metálicas utilizadas a temperaturas elevadas [3].

Existem vários métodos de aplicação de revestimentos contendo terras-raras e entre eles estão, as técnicas de sol-gel ou aplicações por spray. O recobrimento superficial tem como vantagem o baixo custo do processo, a facilidade de aplicação, além de não modificar a microestrutura da liga [19].

Vários mecanismos foram propostos para explicar as melhorias propiciadas pela adição de elementos como Hf, Zr, Ce e Y ou uma dispersão de seus óxidos, porém ainda sem um consenso. Nestes mecanismos as terras-raras: (a) atuam como sítios preferenciais para a nucleação de óxidos [5,20]; (b) modificam a estrutura do óxido, como por exemplo, tamanho de grão, textura e segregação, e desta forma, as tensões na camada de óxido e as velocidades de difusão [5,21,22]; (c) evitam o acúmulo de número de vazios na interface metal/óxido [5,21,22]; (d) formam uma camada intermediária de óxido, contendo elementos reativos, tais como, Y_2O_3 e ZrO_2 , que atuam como barreira à difusão [5,21]; (e) modificam as propriedades mecânicas dos óxidos [5,21,23,24-27,28]; (f) promovem efeito de enchavetamento mecânico [29-31]; (g) alteram o mecanismo de crescimento do óxido que passa de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica [3,4,6,22,24-26,28,32-36].

Hou e Stringer [3] estudaram o comportamento de oxidação de ligas Co-15%Cr, Co-25%Cr e Ni-25%Cr (em peso) recobertas com óxidos de CaO, CeO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 e ZrO_2 , a 1000 e 1100°C sob atmosfera de O_2 . Concluíram que, o papel dos óxidos depositados superficialmente era atuar como barreira ao transporte de oxigênio. Constataram que os recobrimentos mais eficientes para a liga Ni-25%Cr, formadora de cromia, foram Y_2O_3 , La_2O_3 e CeO_2 . Seus efeitos, foram: (a) redução da velocidade de crescimento do óxido; (b) aumento da aderência da camada de óxido; (c) eliminação da formação de uma camada fina de NiO sobre a camada de Cr_2O_3 , pela oxidação seletiva do cromo; (d) alteração do mecanismo de crescimento da camada de óxido. Verificaram também que para a liga Co-15%Cr, que, normalmente, não forma camada protetora, nenhum dos recobrimentos mostrou qualquer efeito sobre a oxidação.

Pieraggi e Rapp [6], estudaram o crescimento de óxido de cromo em, cromo puro, ligas Fe-Cr, Ni-Cr e Co-Cr, quando dopadas com elementos reativos, como por exemplo, Y e Ce. Para o estudo, propuseram uma explicação alternativa baseada em reações interfaciais para a cinética de crescimento do óxido de cromo com adição de elementos reativos. Os dois mecanismos limitantes para o crescimento do óxido, o primeiro por difusão catiônica e o segundo por difusão aniônica, envolvem reações interfaciais. Para ambos os mecanismos, os defeitos pontuais que possibilitam a difusão dos reagentes iônicos, são criados na interface em crescimento, e aniquilados na interface oposta como um produto de reação. Desta forma, uma análise geral das cinéticas de crescimento do óxido, levou em conta as etapas interfaciais associadas com a difusão através do óxido que está crescendo. Se a difusão envolve somente uma espécie iônica, três etapas devem ser consideradas: (i) reação interfacial interna; (ii) difusão através do óxido e (iii) reação interfacial externa. Pieraggi e Rapp, utilizaram equações de velocidade para interfaces planares e mostraram que, a inibição e o bloqueio de uma das reações interfaciais, diminui a velocidade de reação total. Mostraram também que, para difusão simultânea de ânions e cátions, a inibição de uma das etapas interfaciais diminui ou virtualmente cessa o crescimento do óxido. Por exemplo, a completa inibição da etapa de reação interfacial catiônica, permite o crescimento do óxido somente pela difusão de ânions.

Hou e Shui [37], estudaram ligas Co-15Cr, Co-15Cr-1Ti e Co-15Cr-1Si, submetidas a uma pré-oxidação interna. Nos ensaios posteriores de oxidação, observaram que as ligas pré-tratadas oxidaram-se a velocidades muito inferiores às das ligas não tratadas e desenvolveram o Cr_2O_3 , independentemente da distribuição ou do tamanho das partículas dispersas. Os resultados obtidos mostraram o efeito significativo do Si, que havia sido incorporado à liga na forma de contaminação durante a pré-oxidação, sobre a oxidação seletiva do cromo. Os autores sugeriram que o silício atua como absorvedor de oxigênio e, desta forma, ajuda a estabilizar o Cr_2O_3 .

Smegill [4], estudou a oxidação de ligas Ni-20Cr-12Al-0,1Y ou 1Hf e Fe-25Cr-4Al-0,1Y, e verificou que as ligas contendo Y apresentavam minúsculos “pegs” na interface metal/óxido e excelente aderência da camada oxidada. Porém, as ligas Fe-Cr-Al, sem adição e Fe-Cr-Al-Hf apresentaram “pegs” grandes e pouca aderência. Os autores observaram poros na interface metal/óxido em todas as ligas. Assim, nem o efeito sobre a aderência da camada de óxido, nem o mecanismo de enchavetamento mecânico foram esclarecidos. Porém, sugeriram que a boa aderência da camada de óxido estaria ligada à reação do ítrio com o enxofre, baseados nos resultados de que ligas com baixíssimo teor de enxofre mantinham boa aderência da camada, mesmo sem a adição de ítrio.

Przybylski e Garrat-Reed [38], estudaram a oxidação da liga Co-45Cr e Co-45Cr implantada com 2×10^{16} íons Y/cm² e observaram que a velocidade de oxidação na liga implantada diminuiu em torno de 100 vezes a 1000°C, sob atmosfera de oxigênio puro. Também observaram que o mecanismo de crescimento do Cr₂O₃ mudou de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica, e que a difusão ocorria via contornos de grão do óxido. Atribuíram o fato à segregação de Y nos contornos de grão.

Huntz [15], estudou ligas M-Cr-Al-Y formadoras de Al₂O₃, onde M=Fe, Co ou Ni, e sugeriu dois mecanismos: (a) o Y³⁺, que tem raio iônico maior que Al³⁺, aprisionaria as lacunas de Al e diminuiria a difusão catiônica e (b) o Y³⁺ se precipitaria ou segregaria aos contornos de grão no óxido. Com isso, modificariam as velocidades relativas de difusão dos íons do alumínio e do oxigênio. Também sugeriu que a causa do aumento da aderência de Al₂O₃ seria a competição entre a difusão do oxigênio e do alumínio. Entretanto, não excluiu a possibilidade de atuação do mecanismo de enchavetamento mecânico.

Papaiacovou e Hussey [39], estudaram a oxidação de ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-0,078Ce e Fe-20Cr recobertas com 4nm de CeO₂ e observaram que na liga Fe-20Cr-0,078Ce o teor de Ce detectado no óxido variava com o tempo, constatando que, além de inclusões de CeO₂, algum Ce estaria presente na liga em solução sólida. Observaram também que, na liga recoberta, o mecanismo de crescimento mudava de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica. Isto seria devido ao fato de que as partículas de CeO₂ presentes no óxido e nos contornos de grão bloqueariam a difusão catiônica, fazendo com que o transporte de oxigênio se tornasse predominante.

Roy e Seal [40] estudaram a oxidação do AISI 321 com e sem recobrimento de CeO₂. Observaram que, na amostra recoberta com CeO₂, ocorria redução da velocidade de oxidação e aumento na aderência da camada de óxido. O Ce foi detectado concentrado na interface óxido/gás. Os autores sugeriram que as partículas de CeO₂ atuariam como fonte de íons de Ce⁴⁺ que segregariam nos contornos de grão do óxido, promoveriam também a nucleação de grão de óxido, impedindo-os de crescer demais, pela incorporação dessas partículas nos contornos de grão.

Rhys-Jones e Grabke [41], estudaram a oxidação de ligas de Fe-Cr com teor de Ce ou CeO₂ variando de 0,0001 a 1% e com teores de Cr entre 10 e 20%. Observaram que a influência de Ce ou CeO₂ aumentava com o teor de Ce e que sua presença em ligas Fe-Cr diminuía o tempo necessário para formar uma camada protetora contínua de óxido, o que poderia ser atribuído à formação de óxidos de Ce, além da cromia. Os autores sugeriram que a presença de CeO₂ nos contornos de grão de Cr₂O₃ seria a responsável pela diminuição da difusão de cromo via curto circuito. Com isso, concluíram que a presença de enxofre aumentava a velocidade de crescimento da camada de óxido e também a aderência da camada de óxido. O Ce reduzia o efeito do enxofre possivelmente pela formação de sulfeto ou de oxi-sulfeto de cério.

Cotell e Yurek [42,43], estudaram a oxidação de cromo puro e implantado com doses de 2×10^{16} e 1×10^5 íons de Y/cm² [42] e 2×10^{16} íons de Y/cm² [43] e concluíram que a segregação de cátions Y³⁺ nos contornos de grão de Cr₂O₃ reduzia a difusão do Cr³⁺ via contornos de grão, reduzindo assim a velocidade de oxidação. Observaram que, quando a concentração de Y³⁺ nos contornos de grão era suficientemente alta, a velocidade de transporte do Cr³⁺ era menor que a do O²⁻ e, neste caso, haveria inversão do mecanismo de oxidação e a velocidade de oxidação passaria a depender da velocidade de difusão dos ânions O²⁻.

Funkenbusch e Smeggil [44], estudaram a oxidação de ligas NiCrAl com adição de 0,1 e 0,3% Y; 0,15 e 0,45% de Y₂S₃; 0,15% de Y₂S₃ + 0,1% Y e 0,45% Y₂S₃ + 0,3% Y. As amostras foram oxidadas a temperaturas entre 800 e 1000°C. Verificaram que, a adição de Y preveniu a escamação da liga, e a de sulfeto de ítrio (Y₂S₃) provocou escamação e, quando Y e Y₂S₃ foram adicionados simultaneamente foi observada uma boa aderência do óxido. Concluíram que, a adição de elementos reativos melhora a aderência do óxido, a adição de Y₂S₃ causa a escamação, atribuída a uma decomposição do sulfeto, que aumentou o conteúdo de enxofre na liga. Quando Y era adicionado simultaneamente com Y₂S₃ o ítrio reagia com enxofre reduzindo a segregação de enxofre e restaurando a boa aderência da camada.

Moon [45], estudou a adição de elementos reativos para melhorar a formação de camadas protetoras em ligas utilizadas a temperaturas elevadas. Concluiu que, a adição de elementos reativos contribui em vários mecanismos de oxidação. Entre eles estão, nucleação de escamas em partículas de óxidos de elementos reativos na superfície do substrato, favorecendo a formação de uma camada protetora; inibindo a difusão de cátions pelos contornos de grãos, ocorrendo a segregação de elementos reativos, e a fratura da camada protetora é inibida através das modificações das propriedades de transportes. Porém, o autor necessita do desenvolvimento de novas técnicas para comprovação de tais mecanismos.

Przybylski e Yurek [46], estudaram a oxidação de uma liga Co-45% Cr implantado com elevado conteúdo de Y. Verificaram que, a escama formada na liga implantada com íons era de aproximadamente 10% da espessura daquela formada na liga não implantada. O tamanho de grão do óxido na interface metal/óxido é o mesmo em ambos os casos. Ele aumenta na direção da interface óxido/oxigênio no caso da liga não implantada, mas permanece constante no caso da liga implantada. Acredita-se que esses efeitos são devido à segregação de ítrio nos contornos de grão do óxido, inibindo o seu crescimento.

Yang e Welsch [47], estudaram a microestrutura do óxido formada em ligas Ni-20%Cr, nas quais foi implantado ítrio. Verificaram que, a implantação não favoreceu a formação de óxido de cromo. O óxido era o mesmo da liga não implantada, mas sua adesão era significativamente melhor na liga implantada. O ítrio estava concentrado na camada de Cr_2O_3 perto da interface óxido/metal e a cromia tinha um tamanho de grão mais fino do que na liga não implantada e também, tinha poucos poros.

Hussey e Graham [27], estudaram a oxidação de ligas Cr puro, Fe-26Cr, Fe-16Cr e Ni-25Cr recobertas com óxidos de Y_2S_3 , CeO_2 , La_2O_3 , CaO , HfO_2 e Sc_2O_3 a 900°C . Verificaram que a eficiência do recobrimento dependia da natureza da terra-rara. Os recobrimentos de Y e Ce foram os que promoveram a menor redução na taxa de oxidação e o recobrimento com Y_2S_3 foi o menos eficiente. Também observaram que o crescimento da cromia era predominantemente aniônico. Concluíram que a existência das terras-raras nos contornos de grão do óxido, geralmente, como óxido binário da forma $(\text{TR})\text{CrO}_3$, fornecia uma fonte de íons de terras-raras. Assim, a difusão de cátions Cr era impedida, enquanto que, a difusão de ânions O continuava. Isso pode explicar também, o porque da scandia não ser eficiente, pois, forma solução sólida, a qual não fornece íons de terras-raras suficientes para o contorno de grão do óxido.

Pint [48], estudou os mecanismos propostos para explicar a influência das adições de terras-raras em ligas formadoras de cromia. Entre eles, estão, (1) a melhoria da aderência da escama ou resistência a escamação, (2) a mudança no mecanismo de crescimento da escama, (3) a redução da taxa de oxidação e (4) a modificação na microestrutura da escama. Para estes estudos foram utilizadas técnicas analíticas avançadas, tais como, espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS), microscopia de varredura Auger (SAM) e microscopia eletrônica de transmissão por emissão de campo (FEG-STEM). Verificaram que, os efeitos dos elementos reativos na formação de camadas protetoras de cromia e alumina podem ser explicados pela segregação na interface metal/óxido dos íons de terras-raras e, nos contornos de grão do óxido. Evidências experimentais mostraram que os elementos reativos segregam nessas interfaces, difundindo do substrato metálico para a interface gás/óxido. A segregação de íons de terras-raras na interface metal/óxido inibe o crescimento de vazios interfaciais, melhorando desta forma a aderência do óxido. Com a difusão através dos contornos de grão, íons de terras-raras inibem o transporte de cátions.

Nagai et al [49], estudaram a resistência à oxidação isotérmica a 1273, 1323 e 1373K em ar, das ligas Fe-20Cr preparadas por metalurgia do pó com adição de 1% em peso de óxidos de Y_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 e sem óxidos dispersos, e também ligas Fe-20Cr preparadas por fusão. Concluíram que, o comportamento de oxidação após 20 horas a 1273, 1323K e superiores a 10 horas a 1373K, era explicado genericamente de três formas. Diferenças significativas não foram verificadas entre as taxas de oxidação de ligas com TiO_2 , Cr_2O_3 , e sem óxidos dispersos. A adição de Al_2O_3 reduziu ligeiramente a taxa de oxidação da liga Fe-20Cr, enquanto que, as adições de La_2O_3 e Y_2O_3 reduziram significativamente a taxa de oxidação. O comportamento da oxidação após 10 horas a 1373K exibiu uma taxa de oxidação acelerada, exceto para as ligas com La_2O_3 e Y_2O_3 , que mostraram excelente resistência à oxidação. Pelos resultados, verificaram que não há evidências dos óxidos dispersos acumulados na interface óxido/metal. Os resultados de microanálise por íons (IMA), na escama de Cr_2O_3 ,

em combinação com os resultados de microanálise por microsonda eletrônica (EPMA), sugerem que, há óxidos dispersos na escama de Cr_2O_3 . As ligas preparadas por metalurgia do pó usadas neste trabalho, mostraram um tamanho de grão mais fino e uma melhor resistência à oxidação, do que as preparadas pelo processo de fusão a arco. Esses resultados, sugerem que o tamanho de grão da liga é um fator importante na resistência à oxidação. Contudo, o tamanho de grão das ligas não era dependente dos tipos de óxidos dispersos, o que sugeriu que, ele não é um fator crítico para melhorar a resistência à oxidação.

Wolff et al [50], estudaram ligas Fe-40Cr e Fe-35Cr-5Al às quais foram adicionadas rutênio (Ru) e metais de terras-raras (REM), usando técnicas termogravimétricas e potenciodinâmicas. Foram utilizadas também, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise das secções transversais das amostras. O óxido formado sobre a superfície foi analisado por difração de raios X (DRX). Verificaram que, a boa resistência à oxidação nas ligas Fe-35Cr-5Al, ocorreu devido a: (i) um estabelecimento rápido de uma camada protetora de óxido de alumínio estável nos estágios iniciais de oxidação e (ii) o desenvolvimento de uma camada de óxido de cromo secundário, para tempos longos de oxidação. Concluíram que, as ligas com 0,2% em peso de Ru promoveram a formação de uma camada rica em cromo na interface do substrato. Nas ligas Fe-35Cr-5Al, os resultados mostraram que a resistência à oxidação melhorava devido a segregação de Ru na camada de óxido de alumínio. Na liga Fe-40Cr, a adição de Ru estava associada a uma taxa de oxidação inicialmente elevada e um aumento na tendência a escamação das amostras. A adição de metais de terras-raras, como 0,05% em peso de mischmetal, na liga Fe-35Cr-5Al, também diminuiu a taxa de oxidação. Os estudos gravimétricos isotérmicos a 1200°C , mostraram que uma resistência elevada à oxidação era inerente a níveis elevados de cromo. As ligas com Al, entretanto, mostram que a quantidade de Al parece ser eficiente para um aumento na resistência à oxidação. Logo, a resistência à oxidação depende de uma quantidade suficiente de alumínio para promover uma camada de Al_2O_3 estável na

superfície da amostra, durante os estágios transientes iniciais de oxidação, e o desenvolvimento de uma camada de óxido de cromo secundário. Com relação os ensaios potenciodinâmicos, na liga Fe-40Cr foi feita a substituição de 5% em peso de Cr por 5% em peso de Al, mostrando que essa substituição teve um efeito benéfico na resistência à corrosão em meio aquoso com 10% H₂SO₄, e conduziu a uma resistência a pitting inferior, em uma solução de 3,5% NaCl.

Tsai et al [51], estudaram o mecanismo de crescimento de óxidos de Cr₂O₃ em ligas Ni-30Cr, com e sem implantação de ítrio. Determinaram a difusibilidade do O¹⁸ e Cr⁵⁴ tanto no volume, como através dos contornos de grão. Os perfis de concentração foram determinados por SIMS e os ensaios realizados a 800 e 900°C sob pressões de oxigênio de 0,25, 1 e 2 atm. Verificaram que, sem adição de ítrio o coeficiente de difusão do oxigênio é próximo ao do cromo; mas o coeficiente de difusão de cromo é maior do que o do oxigênio no contorno de grão. A presença de ítrio no óxido de Cr₂O₃ diminui insignificadamente a difusibilidade no contorno de grão do O¹⁸ e Cr⁵⁴, mas aumenta a difusão na rede de oxigênio. A constante de oxidação parabólica calculada pelos dados de difusão, de acordo com a teoria de Wagner, era próxima à experimental, determinada pelo ensaio de cinética de oxidação. Concluíram que, o crescimento do óxido de Cr₂O₃ é controlado pela difusão tanto do oxigênio como de cromo para as ligas não implantadas e implantadas, principalmente, pela difusão no contorno de grão. A presença de ítrio no óxido aumenta a difusão do oxigênio, mas diminui a difusão nos contornos de grão do oxigênio. A implantação de ítrio na liga Ni-Cr diminui a taxa de oxidação na liga.

Tsuzi [52], estudou a oxidação isotérmica a 1000 e 1100°C de ligas Fe-24Cr contendo 0,063%Y e 0,87%Y (em peso). As observações morfológicas da interface substrato-óxido foram feitas por MEV. Verificou que pequenas adições de ítrio reduziam a taxa de oxidação e que a adição de 0,063%Y era suficiente para produzir um efeito benéfico. As ligas sem adição de Y mostram escamação excessiva dos óxidos durante o resfriamento à temperatura ambiente. O

comportamento da oxidação isotérmica das ligas com 0,063%Y e 0,87%Y para 40 horas a 1000 e 1100°C foi semelhante. Por difração de raios X verificou que as escamas formadas nas ligas eram essencialmente de Cr_2O_3 . Por microanálise (EDS), detectou Y em vários pontos na secção transversal da escama, nas ligas com 0,87%Y. Não foi detectado Y nas escamas das ligas com 0,063%Y. Nenhuma escamação foi observada nas ligas com 0,87%Y, mesmo em ensaios de oxidação a 1100°C por 40 horas. Realizou também, ensaios para determinar a direcção de crescimento das escamas das ligas com 0,063 e 0,87%Y, oxidadas a 1150°C por 70 horas, utilizando marcadores de platina de 15 μm de diâmetro que eram envolvidos pelo óxido de Cr_2O_3 . Comparando a posição original dos marcadores de platina, com a profundidade da escama, pôde determinar a direcção do crescimento da escama. O ponto no qual o marcador de platina entra em contacto com a superfície da amostra na oxidação é localizado no interior do óxido, na liga com 0,063%Y e mais externamente na liga com 0,87%Y. A posição dos marcadores na liga com 0,063%Y, comparada com a da liga com 0,87%Y, indica que os mecanismos de crescimento das escamas do óxido nessas ligas são diferentes. Verificou também, por observações morfológicas que a interface substrato-óxido apresentava cavidades na liga com 0,063%Y, que era causada pela escamação parcial. Cavidades não foram observadas na interface substrato-óxido na liga com 0,87%Y e vazios concentricos com partículas de Y_2O_3 foram observados no substrato da liga. Esses vazios indicaram que partículas do óxido interno agiam como ponto de partida preferencial para o excesso de vacâncias, que condensavam para formar vazios na interface substrato-óxido. Com isso, conclui que, a forma de trinca na escama do óxido formado nas ligas sem adição de Y, durante os ensaios isotérmicos a 1000°C, reduzia a qualidade de protecção nos estágios iniciais de oxidação. A resistência à oxidação isotérmica nas ligas com 0,063 e 0,87%Y a 1000 e 1100°C por 40 horas eram próximas; quando as ligas com 0,063%Y eram oxidadas por longos períodos, as escamas do óxido se soltavam parcialmente durante o resfriamento à temperatura ambiente. Isto acredita-se ser, devido às cavidades formadas na interface substrato-óxido e, a aderência do óxido na liga com 0,87%Y era excessivamente melhor, e nenhuma

cavidade era formada na interface substrato-óxido mesmo depois de 40 horas exposta a 1100°C.

Sigler [53], estudou o comportamento de oxidação de ligas Fe-20Cr com adição de terras-raras (0,010 a 0,67% em peso) e titânio (0,15 e 0,45% em peso), sob atmosfera de gás de exaustão sintético ($N_2 + H_2O + CO_2$). Os ensaios de oxidação foram realizados entre 950°C e 650°C por tempos superiores a 336 horas. Após a oxidação, as amostras eram pesadas. Uma atmosfera de gás de exaustão sintético (12% CO_2 ; 13,4% H_2O e 74,6% N_2) foi usada para todos os ensaios, exceto em um no qual usou-se ar. Verificou que, entre 900 e 750°C, as terras-raras não têm efeito nas taxas de crescimento do óxido, enquanto que, as taxas de crescimento aumentam com a concentração de Ti. As taxas de crescimento do óxido para as ligas com terras-raras, a 800 e 750°C são muito menores do que as encontradas na literatura para a oxidação de ligas Fe-20Cr ou Cr puro sob atmosfera rica em O_2 . A temperaturas $\leq 700^\circ C$, as ligas Fe-20Cr apresentam crescimento elevado de óxido de Fe, contudo, isto pode ser suprimido pela adição de terras-raras ou titânio. Para assegurar a boa aderência do óxido, pode-se eliminar o enxofre livre pela adição de elementos reativos, que capturem o enxofre. Tanto o titânio, como as terras-raras podem ser usados para capturar enxofre, mas as terras-raras são mais eficientes. Para aplicações em conversores catalíticos automotivos, para otimização dos componentes da liga, pode-se utilizar terras-raras para melhorar a aderência e uma pequena quantidade de titânio para suprimir o crescimento dos óxidos ricos em Fe. Concluiu que, em ensaios de oxidação em ligas Fe-20Cr sob atmosfera de gás de exaustão sintético, o material tem boa resistência à oxidação a temperaturas entre 750 e 850°C; as taxas de crescimento do óxido para ligas com terras-raras em ambientes ricos em H_2O eram significativamente menores, comparadas às dos aços inoxidáveis ou Cr puro em ambientes ricos em O_2 ; as ligas contendo titânio, entretanto, mostraram taxas de crescimento elevadas; a 700°C e a temperaturas inferiores, as ligas Fe-20Cr formam óxidos ricos em Fe, que podem levar a uma oxidação prematura; tanto as terras-raras como o titânio, inibem esta forma de

oxidação, sendo o titânio o mais efetivo. Para assegurar a boa aderência do óxido nessas ligas, uma adição de elementos reativos foi necessária para capturar enxofre. O titânio pode ser adicionado em níveis suficientes para capturar enxofre, bem como, todo o O, N e C nas ligas. As terras-raras podem ser adicionadas em níveis suficientes para capturar enxofre, bem como, todo o oxigênio. As ligas ideais para aplicações em conversores, podem conter terras-raras para a boa aderência do óxido e uma pequena quantidade de titânio para suprimir o crescimento de óxidos ricos em Fe, a temperaturas baixas.

Hou et al [54], estudaram a influência de recobrimentos no comportamento da oxidação de ligas Fe-20Cr-5Al, a 1100 e 1200°C. Os recobrimentos com óxidos de Y, Zr, Hf e Ce convertidos em nitrato eram aplicados sobre a superfície da liga Fe-18Cr-5Al. Preparou-se também por fusão uma liga contendo 1% Hf (em peso). A caracterização das amostras foi feita por MEV, e os óxidos escamados analisados por DRX. Em alguns casos, utilizou-se também microsonda eletrônica Auger (SAM). Concluíram que, a adição de elementos reativos, como elemento de liga, melhora consideravelmente a aderência da escama de Al_2O_3 . Os óxidos de elementos reativos, aplicados superficialmente, na forma de recobrimento, não mostraram efeito benéfico, em todos os casos, com relação à aderência da escama. Uma elevada rugosidade do óxido, desenvolveu-se com o tempo de oxidação, resultando em uma superfície extremamente rugosa. Grandes rugosidades foram observadas nas amostras recobertas com La e Ce, comparadas às recobertas com Zr, Hf e Ca. Verificaram também que, todas as ligas desenvolveram escamas aderentes. A interface metal/óxido da liga Fe-Cr-Al consiste de uma mistura de regiões lisas e rugosas onde os óxidos eram depositados. A interface nas amostras recobertas com óxidos de elementos reativos era quase sempre lisa, com pequenas áreas ocasionais de regiões rugosas no depósito do óxido. Em todos os casos, uma camada fina de enxofre era detectada na interface. A eficiência dos recobrimentos é drasticamente diferente entre as ligas formadoras de Al_2O_3 e

Cr_2O_3 . Isto se deve ao fato de que os elementos reativos agem diferentemente sobre a aderência da escama.

Smeggil e Shukus [55], estudaram o comportamento de oxidação a 1050°C por períodos de até 100 horas, de uma liga Fe-25Cr-4Al modificada pela adição de ítrio. O ítrio era adicionado a esta liga de três formas: (a) adição metálica, (b) implantação de íons e (c) como sulfeto de ítrio. Verificaram que, a liga Fe-Cr-Al, quando observada à temperatura ambiente, apresentava rugosidade elevada, com fratura extensiva na superfície. A interface metal/óxido mostrava áreas lisas e planas. Nas regiões onde ocorreu escamação, não foi observada porosidade na superfície do metal. A liga Fe-Cr-Al-Y após a oxidação, apresentou um óxido rico em alumínio. Observaram também na superfície destas ligas partículas na forma de nódulos, ricas em alumínio e ítrio. Por microscopia eletrônica de varredura, da secção transversal da amostra, verificaram que esses nódulos eram associados ao mecanismo de "pegging". Nesta liga, foi detectado enxofre e, sua presença, estava associada aos precipitados ricos em ítrio. Nas amostras implantadas com ítrio, os mesmos resultados foram obtidos, porém com melhor aderência da camada. Concluíram que, nas ligas sem ítrio, escamas rugosas eram formadas e estas fraturavam e sofriam escamação parcial. Apesar da fratura, uma quantidade elevada de óxido rico em cromo era observado na superfície do metal. Quando ítrio era adicionado à liga, foram observadas escamas aderentes e erupções na superfície do óxido, ocasionadas por partículas ricas em ítrio. Morfologicamente, partículas oxidadas internamente, ricas em ítrio e alumina, eram observadas na interface óxido/metal, bem como, dentro do próprio metal. A presença de enxofre dentro da liga era na forma de precipitados ricos em ítrio.

Ramanathan [23], estudou o comportamento da oxidação de aços inoxidáveis recobertos com óxidos de terras-raras. Utilizou chapas de aços inoxidáveis AISI 304 e 310, nos quais foram depositados sobre a superfície, óxidos de Ce, La, Nd, Gd e Sm. Os ensaios de oxidação isotérmicos das amostras foram realizados a 900°C por 400 minutos numa balança

termogravimétrica. Os ensaios de oxidação a 1000°C por períodos de 5, 10, 25, 50 e 100 horas. Os ensaios de oxidação cíclicos consistiram de seis ciclos de 20 horas a 1000°C. A caracterização foi feita por MEV e microsonda. Concluiu que, a aplicação superficial de OTR sobre AISI 304 aumenta significativamente a resistência à oxidação isotérmica e cíclica a altas temperaturas. Constatou que, o Ce foi o mais eficiente e o Gd o menos eficiente. A reduzida influência do Gd sobre a resistência à oxidação de AISI 304 foi atribuída à baixa solubilidade do Gd_2O_3 em soluções aquosas de nitrato e, conseqüentemente, distribuição não uniforme de Gd_2O_3 sobre a superfície do AISI 304. Nd e La tiveram o mesmo comportamento, influenciando na formação de um óxido de Cr_2O_3 compacto e de grãos finos na interface óxido/metal. A reduzida influência do Nd sobre o comportamento de oxidação cíclico de AISI 304 é, provavelmente, devido à posição do Nd_2O_3 na camada de óxido, que inibe a formação de uma camada compacta de grãos de óxido e, assim, resulta em escamação. A presença de Ce promoveu a formação de óxido compacto, denso e arredondado sobre a superfície do AISI 304. Também, a espessura do óxido sobre as amostras contendo CeO_2 é baixa. O mecanismo provável pelo qual o CeO_2 , e em grau menor, o La_2O_3 e Nd_2O_3 melhoraram a resistência à oxidação é o aumento no número de sítios de nucleação de óxido superficial, que resultou em formação de uma camada fina de Cr_2O_3 com grãos pequenos. O aumento na aderência da escama na presença de Ce foi devido à maior plasticidade do óxido, que, por sua vez, é devido aos grãos finos. Com relação ao AISI 310, recoberto com OTR não observou-se alteração significativa no comportamento da oxidação. Foram observadas somente pequenas variações no tamanho do óxido.

Mrowec et al [56], estudaram o comportamento de oxidação de ligas Co-25Cr-1Al implantadas com ítrio e lantânio. Os ensaios isotérmicos e cíclicos foram realizados a temperaturas entre 1273 e 1573K ao ar e sob atmosfera de oxigênio. A superfície das amostras foi analisada por MEV e sua composição por DRX. O mecanismo de crescimento do óxido foi seguido por meio de marcadores. Para determinar a concentração de ítrio e lantânio foram

implantados marcadores de ouro, usando espectroscopia de massa iônica (SIMS) e técnicas de retroespalhamento de Rutherford. O perfil de concentração dos isótopos de oxigênio O^{18} e O^{16} através da camada, nas escamas, foi estudado por SIMS. Verificaram que, a presença de elementos reativos na camada superficial de materiais formadores de cromia e alumina, melhora a aderência da escama e reduz a taxa de crescimento. Isso ocorreu, tanto para as ligas formadoras de cromia contendo ítrio, como para as ligas com lantânio. No caso das formadoras de alumina, o efeito só foi observado no caso de materiais dopados com ítrio.

Saito et al [57], estudaram a oxidação a temperaturas elevadas de ligas Ni-20Cr, Ni-20Cr-1Si, Ni-20Cr-1Si-0,02Ce, Ni-20Cr-1Si-0,12Ce, Ni-20Cr-1Si-0,034Ce, Ni-20Cr-1Si-0,34Se, Ni-20Cr-1Si-0,47Y, Ni-20Cr-1Si-0,40Er e Ni-20Cr-1Si-0,48La e, também, ligas Ni-20Cr-1Si recobertas superficialmente com CeO_2 . O processo de oxidação era analisado pela mudança de massa a temperaturas entre 1273 e 1523 K, ao ar. Os óxidos eram identificados por difração de raios X. A morfologia dos óxidos na liga e a distribuição composicional da secção transversal das ligas, antes e depois, da oxidação eram medidas usando MEV e microsonda. Verificaram que, as ligas Ni-20Cr com 1%Si têm uma diminuição significativa no ganho de massa. A adição de Ce à liga Ni-20Cr-1Si tem um efeito ainda melhor na diminuição da velocidade de oxidação. As escamações ocorreram para todas as ligas exceto para a liga Ni-20Cr-1Si-0,34Ce. Logo, a adição de Ce para a liga Ni-20Cr-1Si, diminui a velocidade de oxidação, e portanto, melhora a nucleação do Cr_2O_3 . A camada contínua bloqueia o transporte de íons de níquel para fora da escama. O SiO_2 favoreceu a formação da camada de Cr_2O_3 mas não age como uma barreira à difusão, pelo fato do ganho de massa da liga Ni-20Cr-1Si-0,02Ce com uma camada contínua de SiO_2 , ser maior do que o da liga Ni-20Cr-1Si-0,33Ce com precipitados discretos de SiO_2 . Para as ligas Ni-20Cr-1Si com aplicação superficial de CeO_2 uma perda de massa significativa era observada. A aplicação de pós de CeO_2 melhora a aderência das escamas. A vista da seção transversal da liga Ni-20Cr-1Si com aplicação superficial de CeO_2 era semelhante à da liga Ni-20Cr-1Si-0,34Ce,

indicando que a aplicação superficial de CeO_2 na liga Ni-20Cr-1Si também, favoreceu o efeito "keying-on". A morfologia superficial revelou que o Cr_2O_3 era preferencialmente formado perto de partículas de CeO_2 e que o tamanho de grão do Cr_2O_3 era muito pequeno. A aplicação superficial de CeO_2 na liga Ni-20Cr-1Si também produziu o mecanismo de enchavetamento mecânico. Este fato parece ser a causa da melhora de aderência das escamas. Com relação à adição de Se, Y, Er e La, verificaram que, a adição de 0,48La à liga Ni-20Cr-1Si melhora consideravelmente a taxa de oxidação, e não se observou escamação, exceto no caso da liga Ni-20Cr-1Se-0,34Si.

Malik e Natesan [58], estudaram ligas Fe-Cr-Ni e Al com dispersões de Y_2O_3 , que foram misturadas em moinho de bolas de alta energia. A análise das ligas foi feita por MEV, DRX e microsonda. Os ensaios de oxidação foram realizados em balança termogravimétrica a 650, 871, 1000 e 1200°C, com atmosferas de oxigênio, ar, 1vol % Co - CO_2 e 45 vol % Co - 45 Vol % CO_2 - 10 vol % CH_4 . Concluíram que, a cinética de oxidação da liga Fe-20Cr-16Ni-4Al-1 Y_2O_3 segue a lei parabólica. A escama do óxido nesta liga é fina e contém Al_α . A constante parabólica para a formação de escama nesta liga é aproximadamente duas ordens de magnitude menor do que a do cromo puro. Em todos os experimentos, a escama era aderente ao substrato e nenhuma escamação do óxido foi observada. A presença de Y exerceu influência favorável ao crescimento e aderência das escamas.

Nos estudos de oxidação em temperaturas entre 900 e 1100°C de ligas Fe-Cr, Ni-Cr e Co-Cr contendo terras-raras, a adição destas terras-raras tem sido feita por três métodos: (i) durante a fusão com adição de terra-rara na forma metálica ou como óxido, (ii) como recobrimentos com óxidos de terras-raras ou (iii) por implantação de íons. As técnicas de caracterização foram: espectroscopia de massa iônica (SIMS), para a verificação dos perfis de concentração; microscopia de varredura Auger (SAM), microscopia eletrônica de transmissão por emissão de campo (FEG-STEM), microscopia eletrônica de varredura acoplada a análise por

energia dispersiva (MEV-EDS) para mapeamento dos elementos na camada de óxido e difração de raios X para a caracterização dos óxidos.

Verifica-se também, que ainda existem divergências sobre os mecanismos de atuação dos elementos de terras-raras, entre eles, o efeito do enchavetamento mecânico e o fato das terras-raras segregarem para os contornos de grão do óxido agindo como uma barreira à difusão de cátions, ocorrendo assim, uma inversão no mecanismo de oxidação, mudando de catiônico para aniônico.

Portanto, este trabalho, teve como motivação, tentar verificar a interpretação proposta por Pieraggi e Rapp [6], baseada nas reações interfaciais em ligas binárias de Fe-Cr contendo elementos de terras-raras

Assim sendo, com o intuito de compreender melhor os efeitos proporcionados pela adição de terras-raras, como Pr e Dy, sobre o comportamento de oxidação de ligas formadoras de cromia, foram realizados estudos utilizando-se duas técnicas de adição de terras-raras as ligas Fe-20Cr. A primeira por adição de terras-raras na forma metálica durante a fusão e a segunda por meio de recobrimentos superficiais pela técnica de sol gel, pois até o momento, não tem sido encontrado na literatura trabalhos que estudaram a adição dessas terras-raras. Utilizou-se, neste trabalho, técnicas de microscopia eletrônica de varredura acopladas a análise por energia dispersiva e também MEV com inversão de imagem para observação das amostras recobertas com óxidos de terras-raras.

4.OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho são:

1 - Estudar a influência da adição de ETR como Y, Pr e Dy sobre o comportamento de oxidação de ligas Fe-20Cr;

2 - Verificar o mecanismo predominante de influência de terras-raras sobre a oxidação de ligas Fe-20Cr,

3 - Considerando a interpretação do Pieraggi e Rapp baseada sobre difusão das espécies, explicar o crescimento de cromia na presença de ETR [6].

Os itens 1 e 3 constituiram a parte original do trabalho.

5.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição de elementos de terras-raras sobre a resistência à oxidação de ligas Fe-Cr. Foram utilizados dois processos distintos para efetuar-se as adições: (a) adição de elementos de terras-raras durante a fusão e (b) recobrimentos superficiais com óxidos de terras-raras. A seguir, estão descritos os procedimentos adotados para a preparação das ligas, e amostras, para os ensaios de oxidação a que foram submetidas as amostras e, ainda, os métodos de avaliação utilizados.

5.1.Preparação de Ligas e Amostras

5.1.1.Ligas confeccionadas por fusão

As ligas estudadas foram confeccionadas em um forno de indução a vácuo no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Amostras para análise por meio de fluorescência de raios X (FRX) foram retiradas em três pontos da liga (base, centro e topo). A composição química dessas ligas consta na tabela II.

Tabela II: Composição química das ligas (% em peso). Determinada por fluorescência de raios X.

Liga	% de elemento				
	Fe	Cr	Y	Pr	Dy
Fe-20Cr	82,0 ± 2,0	18,0 ± 0,4	-	-	-
Fe-20Cr-1Y	79,44 ± 0,02	19,73 ± 0,01	0,834 ± 0,05	-	-
Fe-20Cr-0,5Pr	77,1 ± 0,2	21,2 ± 0,2	-	0,55 ± 0,04	-
Fe-20Cr-0,5Dy	76,8 ± 0,2	21,7 ± 0,2	-	-	0,48 ± 0,03

Os lingotes das ligas fundidas foram cortados, obtendo-se pequenas amostras, que foram esmerilhadas, e lixadas com papéis abrasivos até grana 400. As amostras com dimensões de, aproximadamente, 1,0cm x 1,0cm x 0,5cm, foram lavadas com água e detergente, desengraxadas em acetona, secas e pesadas em balança analítica. Na figura 8 está apresentado o fluxograma das etapas de preparação das ligas e amostras para os ensaios de oxidação isotérmicos.

5.1.2. Ligas com recobrimentos superficiais de óxidos de terras-raras (OTR)

As superfícies das ligas Fe-Cr foram recobertas com óxidos de terras-raras (OTR) utilizando a técnica de sol-gel [59-63].

Os sóis de terras-raras foram preparados como uma dispersão aquosa (579 ml) de 60g de óxidos de terras-raras (Y, Pr e Dy), em 23,7ml de ácido nítrico (HNO_3) e com 3 gotas de surfactante não iônico (Arkopal N-090 – Hoechst). Esta solução foi aquecida a 80°C, sob agitação constante, por 1 hora, seguida de repouso para sedimentar a parte sólida (o sol).

Os sóis foram depositados por meio de jateamento, sobre a superfície de amostras de Fe-20Cr preparados conforme o procedimento descrito no item 5.1.1. Na figura 9 está apresentado o fluxograma das etapas de preparação das amostras para os ensaios de oxidação isotérmicos.

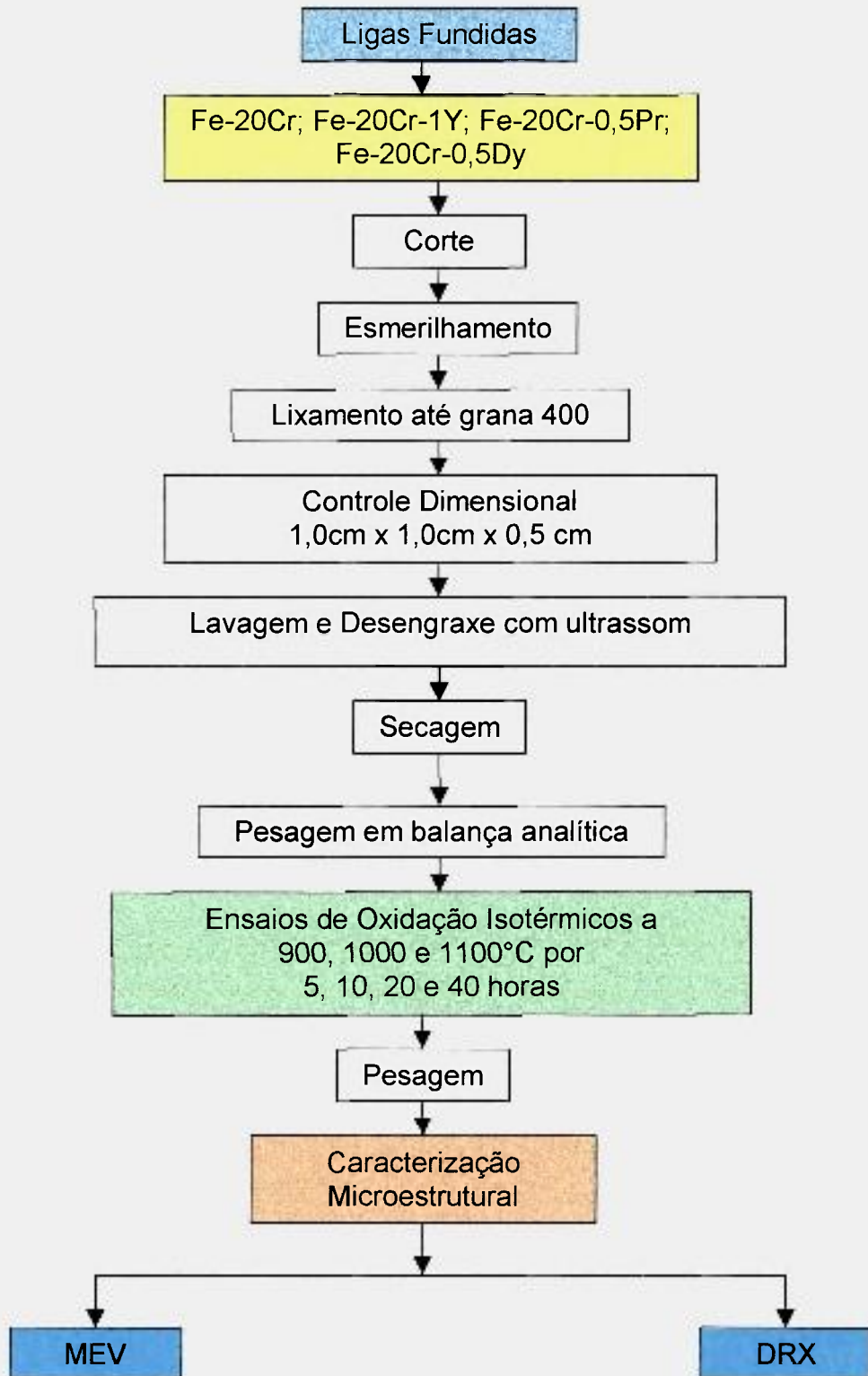


Figura 8: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas confeccionadas por fusão para os ensaios de oxidação isotérmica.

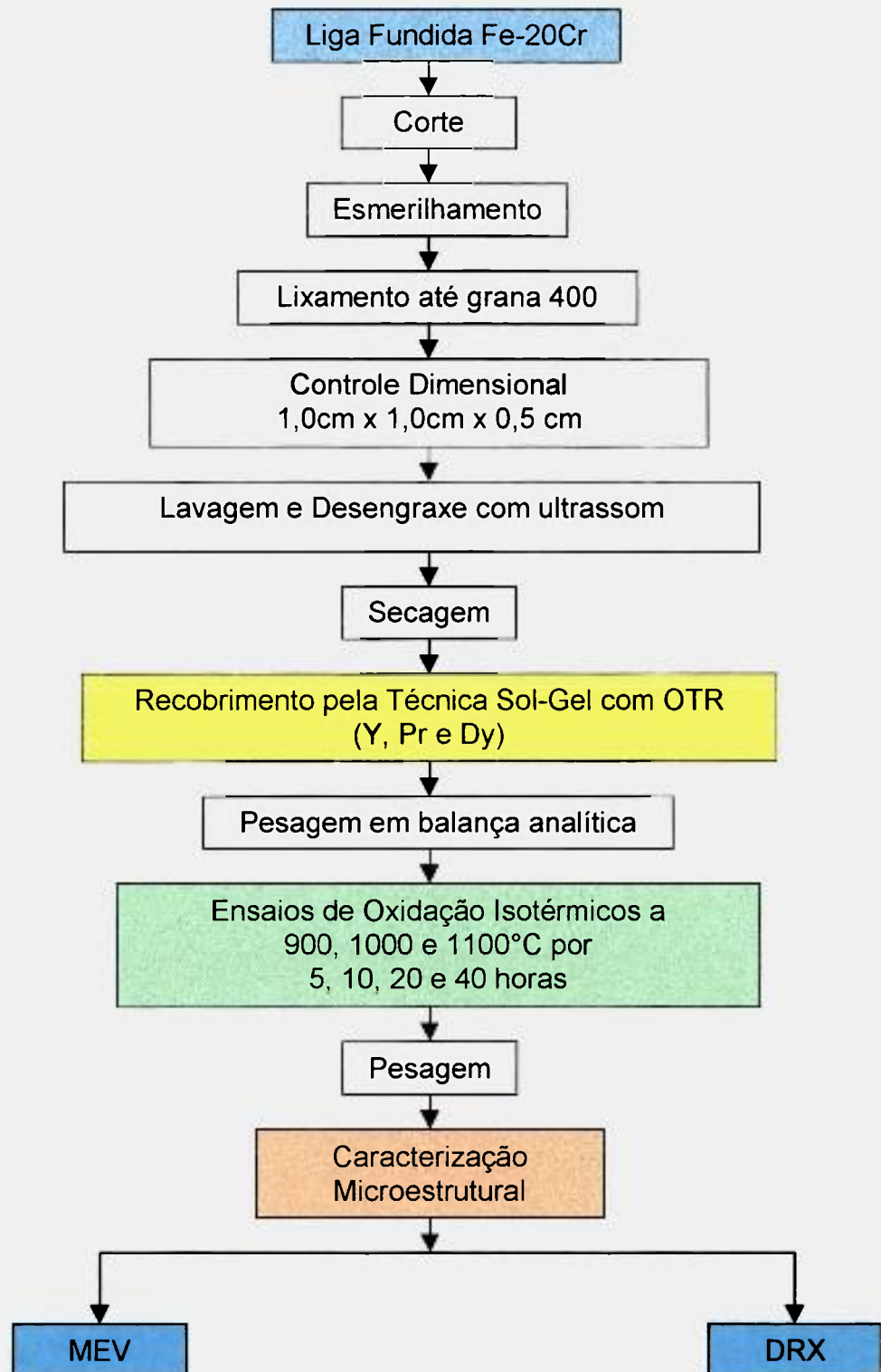


Figura 9: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas recobertas com OTR para os ensaios de oxidação isotérmica.

5.2. Ensaio de Oxidação

As amostras das ligas confeccionadas por fusão e recobertas superficialmente com OTR, foram submetidas a ensaios de oxidação isotérmica ao ar, em forno mufla a 900, 1000 e 1100°C, por períodos de 5, 10, 20 e 40 horas. Para cada ensaio utilizou-se 5 amostras.

A resistência à oxidação cíclica das ligas fundidas e recobertas com OTR foi determinada através de ensaios cíclicos de oxidação. Cada ciclo consistiu de aquecimento a 1000°C por 2 horas, seguido de resfriamento até à temperatura ambiente. As amostras foram pesadas antes e após cada ciclo. Nas figuras 10 e 11 estão apresentados os fluxogramas das etapas de preparação das ligas e amostras para os ensaios de oxidação cíclicos.

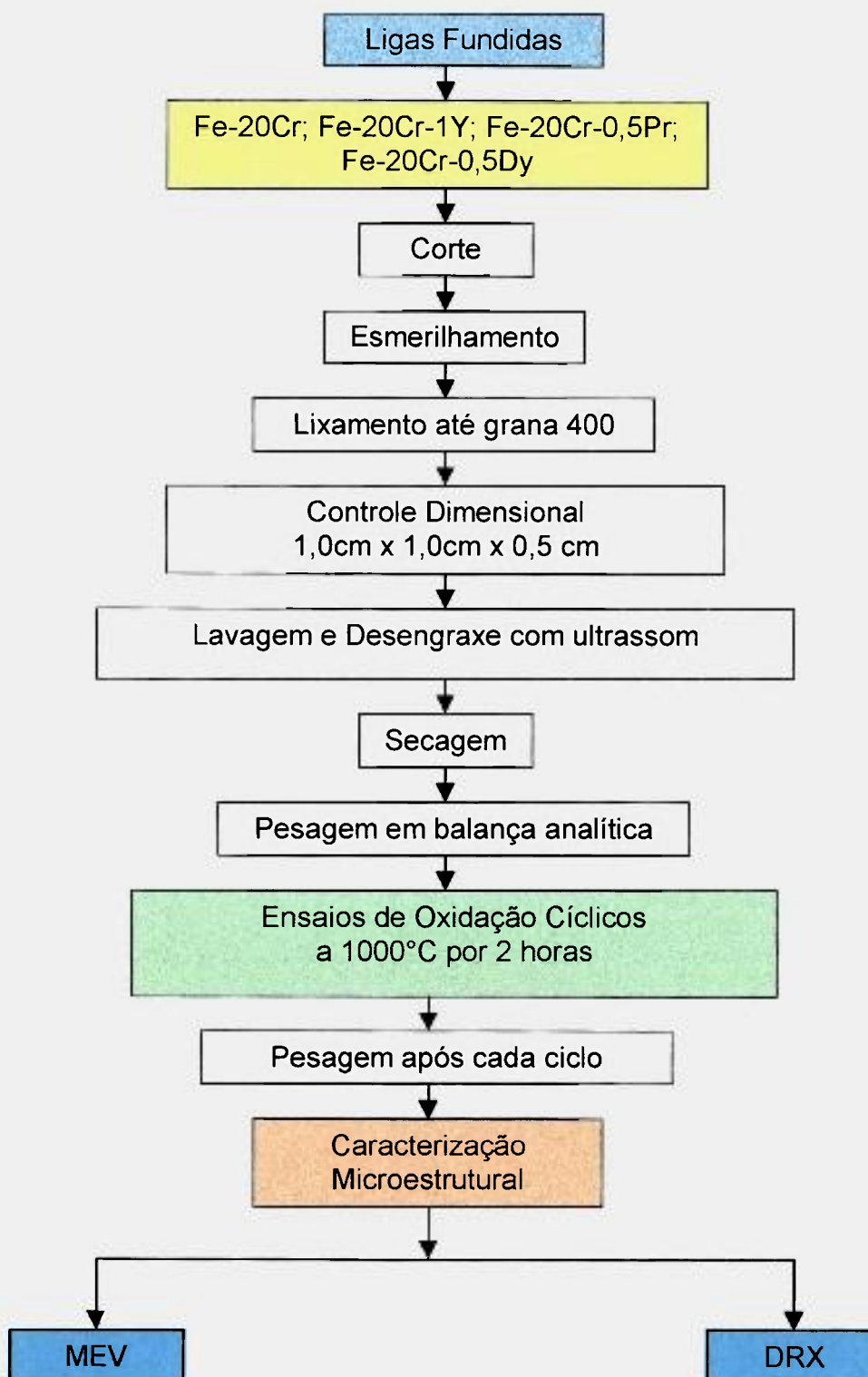


Figura 10: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras das ligas confeccionadas por fusão para os ensaios de oxidação cíclicos.

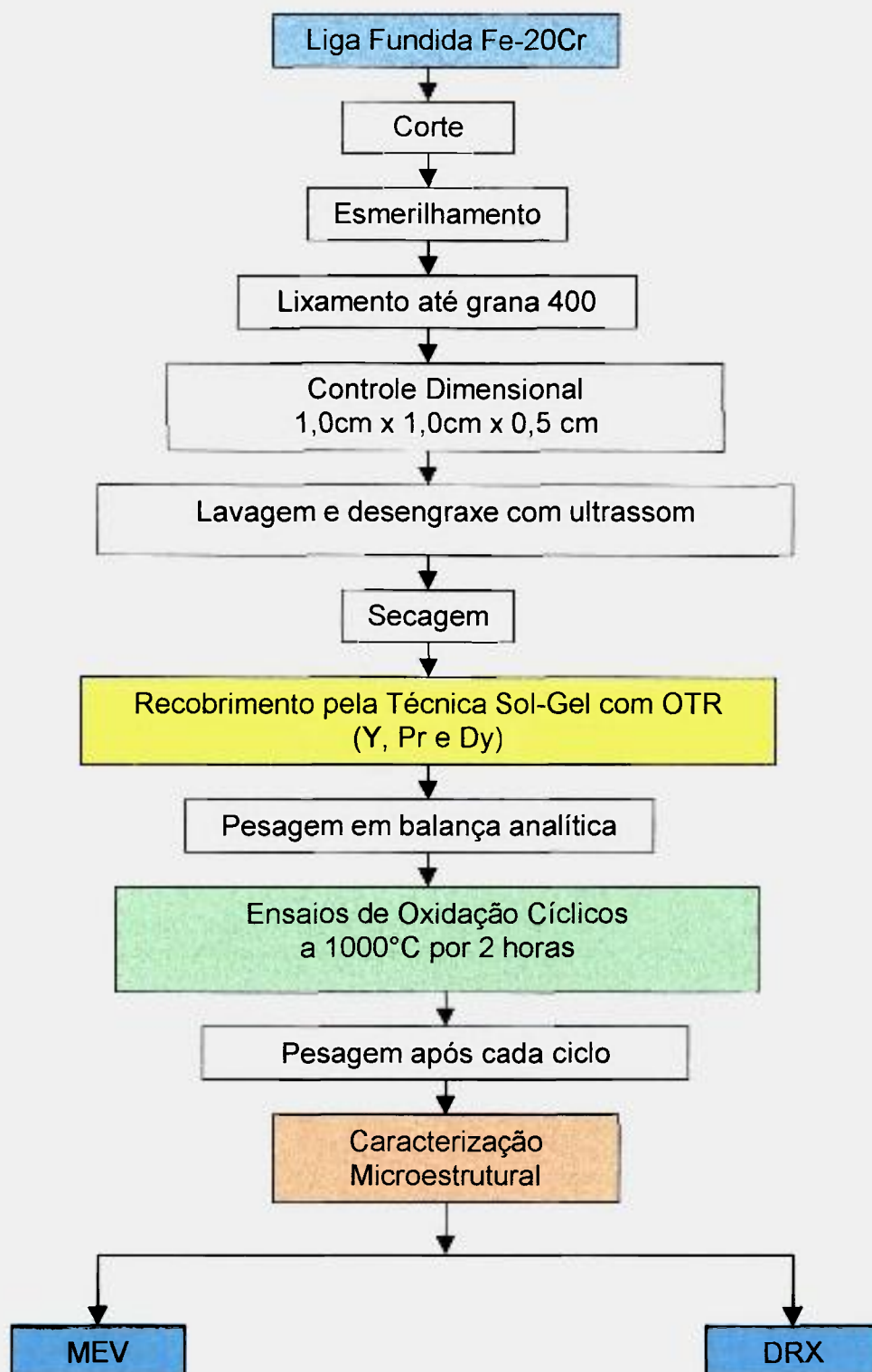


Figura11: Fluxograma indicando as etapas de preparação de amostras da liga Fe-20Cr recoberta com OTR para os ensaios de oxidação cíclicos.

5.3. Métodos de Avaliação

O comportamento de oxidação das ligas foi avaliado por meio de ganho de peso por unidade de área em função do tempo de oxidação.

Foram realizados estudos morfológicos com um microscópio eletrônico de varredura, tanto dos óxidos de terras-raras aplicados às superfícies das ligas, como das superfícies após oxidação.

Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Philips modelo XL30, acoplado a um equipamento de análise de micro-regiões por energia dispersiva (EDS) da marca EDAX, modelo 9800 Plus, para identificação dos constituintes e dos gradientes de composição química encontrados nos óxidos.

As análises de superfícies das amostras oxidadas foram efetuadas utilizando-se um difratômetro de raios X da marca Philips.

5.3.1. Preparação de amostras para microscopia e análise por meio de EDS

As amostras preparadas, para observação das secções transversais, foram embutidas em resina de cura a frio, lixadas, e, em seguida, polidas com pasta de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm e com alumina de 0,5 μm . Posteriormente, foram recobertas com ouro para observação no MEV e analisadas via EDS.

Para levantar-se os perfis de composição química na espessura da camada de óxido foram feitas medidas por meio de EDS, em vários pontos, desde a interface gás/óxido (g/o) até a interface óxido/metal (o/m).

As amostras para o estudo morfológico dos óxidos superficiais formados foram fixadas diretamente no porta-amostra e recobertas com ouro para observação em microscópio eletrônico de varredura.

5.4. Análises Termogravimétricas

Para estes ensaios foram utilizadas amostras confeccionadas por fusão e recobertas com OTR. As amostras com dimensões de 2,0mm x 2,0mm x 1,0mm foram lixadas em papéis abrasivos até grana 400, lavadas em água e detergente, desengraxadas em acetona e secas.

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em uma balança SHIMADZU TGA – 50H. As condições de ensaios termogravimétricos foram 900, 1000 e 1100°C por 420 minutos, sob atmosfera de oxigênio, com fluxo de gás 20ml/min., e taxa de aquecimento 20°C/min..

Para os cálculos da energia de ativação (E_a) foram utilizados os seguintes processos:

A cinética de reação pode ser descrita como :

$$(\Delta m)^2 = k t \quad (5.41)$$

onde Δm é o ganho de peso por unidade de área, t o tempo de reação e k é a constante cinética.

A constante cinética é dependente da temperatura segundo a equação de Arrhenius,

$$k = A \exp\left(\frac{-E_{\alpha}}{RT}\right) \quad (5.42)$$

onde A é o fator de frequência da reação, E_{α} é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Assim, conhecendo-se o valor de k para várias temperaturas, pode-se calcular a energia de ativação a partir de um gráfico $\ln k$ em função de $1/T$.

Logo, para o cálculo de k , plotou-se os valores Δm obtidos nos ensaios em balança termogravimétrica, pela raiz quadrada do tempo, para a linearização dos gráficos. A inclinação das retas, k , foi calculado por regressão linear dos dados.

O gráfico de Arrhenius foi construído plotando-se $\ln k$ contra o recíproco da temperatura em Kelvin. A energia de ativação, E_{α} , foi obtida a partir da equação de Arrhenius

$$\ln k = \frac{-E_{\alpha}}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (5.43)$$

multiplicando-se o coeficiente angular pela constante dos gases, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ [64 – 69].

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Ensaio de Oxidação Isotérmica

6.1.1. Ligas com Recobrimentos Superficiais de OTR

6.1.1.1. Análise Morfológica

As figuras 12a, 12b e 12c, mostram micrografias eletrônicas de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de Y, Dy, e Pr, respectivamente. Podemos observar que o gel do óxido de Pr está uniformemente distribuído (figura 12c), enquanto que os óxidos de Y e Dy (figuras 12a e 12b) não estão uniformemente distribuídos. A morfologia dos géis de óxidos de terras-raras varia com a natureza da terra-rara.

A figura 13 mostra os resultados dos ensaios isotérmicos a 900°C. Podemos observar que, o ganho de peso das amostras não recobertas e recobertas com óxidos de Dy e Y, após 5 horas, é maior que o das amostras recobertas com Pr. As figuras 14a, 14b e 14c, mostram as micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das ligas de Fe-20Cr recobertas com óxidos de Pr, Y e Dy e, posteriormente, oxidadas a 900°C por 5 horas. Observações destas amostras por meio de EDS e DRX mostram que na amostra recoberta com óxido de Pr (figura 14a), não foi detectada na superfície, presença de óxidos de cromo e de ferro, enquanto que nas amostras recobertas com óxidos de Y e Dy (figuras 14b e 14c), há regiões com formação de óxido de cromo (Cr_2O_3), onde o recobrimento não teve boa aderência. O comportamento de oxidação das amostras após 40 horas foi similar ao observado após 5 horas. As amostras recobertas com óxido de Pr mostraram o menor aumento de peso.

A figura 15 mostra o comportamento da oxidação a 1000°C. Todas as amostras apresentaram aumento de peso em função do tempo, devido à formação

de óxido de cromo. As amostras recobertas com óxido de Pr mostraram a maior resistência à oxidação após 10, 20 e 40 horas. As figuras 16a, 16b e 16c, mostram as micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das ligas Fe-20Cr recobertas com óxidos de Pr, Y e Dy e, posteriormente, oxidadas a 1000°C por 40 horas. A observação destas amostras por meio de EDS e DRX mostrou que na amostra recoberta com Pr (figura 16a), o recobrimento continua apresentando boa aderência, não sendo detectada na superfície, a presença de óxido de cromo e ferro; enquanto que, nas amostras recobertas com Y e Dy (figuras 16b e 16c) observamos a formação de óxido de cromo (Cr_2O_3).

A figura 17 mostra o comportamento da oxidação a 1100°C. Após 10 horas de oxidação somente as amostras não recobertas mostraram aumento significativo no peso.

As figuras 18a, 18b e 18c, mostram as micrografias eletrônicas de varredura da superfície das ligas Fe-20Cr recobertas com óxidos de Pr, Y e Dy e, posteriormente, oxidadas a 1100°C por 40 horas. Podemos observar que a amostra recoberta com óxido de Pr (figura 18a) continua apresentando boa aderência deste óxido, porém, se observa por EDS e DRX, nas bordas, formação de óxido de ferro (Fe_2O_3) (lado esquerdo da foto). As amostras recobertas com óxidos Y e Dy (figuras 18b e 18c) apresentam regiões com óxido de cromo (Cr_2O_3) onde o recobrimento não teve boa aderência, e também, nas bordas, presença de óxido de ferro (Fe_2O_3).

As figuras 19a, 19b e 19c, mostram as micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das amostras oxidadas a 1000°C por 40 horas da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de Pr, Y e Dy, respectivamente, onde estão apresentados os gradientes de composição química nas camadas de óxido.

Antes de iniciar as discussões sobre a figura 19, convém, salientar, que nos perfis obtidos por microanálise (EDS), apresentados neste trabalho, tanto a porcentagem do elemento, quanto a distância entre as interfaces (profundidade), não podem ser consideradas em valores absolutos. Assim, os valores são apenas aproximações, para facilitar o acompanhamento das variações no teor dos elementos, na camada oxidada. O equipamento não permite a determinação exata da porcentagem do elemento e as análises foram efetuadas em uma área e não são, portanto, puntiformes.

Podemos observar pela microanálise (EDS) que a amostra recoberta com óxido de Pr (figura 19a), na região 1 apresenta elevado teor de óxido de Pr o que evidencia a boa aderência do recobrimento. Na região 2 notamos elevado teor de óxido de cromo que, por DRX, é do tipo Cr_2O_3 . Observamos também que a espessura média da camada de óxido está entre 2,5 e 5 μm .

Na figura 19b, amostra recoberta com óxido de Y, observamos na região 1 presença de óxido de Y em algumas regiões. Na região 2 notamos elevado teor de óxido de cromo que, por DRX, é do tipo Cr_2O_3 . Observamos também que a espessura média da camada de óxido está entre 5 e 10 μm .

Na figura 19c, amostra recoberta com óxido de Dy, observamos na região 1 presença de óxido de Dy em algumas regiões. Na região 2 notamos elevado teor de óxido de cromo que, por DRX, é do tipo Cr_2O_3 . Observamos também que a espessura média da camada de óxido está entre 2,5 e 5 μm .

Comparando-se os perfis dos elementos das figuras 19a, 19b e 19c, podemos observar que o óxido formado sob o recobrimento de óxidos Y, Pr e Dy é do tipo Cr_2O_3 . Nota-se também que os recobrimentos com óxidos de terras-raras não são uma barreira física, pois, são óxidos porosos, que permitem o livre acesso de oxigênio ao substrato. Os poros existentes no recobrimento também ajudam a aliviar tensões criadas neles durante o aquecimento a 1000°C no processo de

oxidação. Por esta razão, os recobrimentos ainda estavam presentes na superfície após a oxidação.

O processo de oxidação pode ocorrer da seguinte forma: o oxigênio passa pelo recobrimento e reage com o cromo para formar o Cr_2O_3 . É possível que os óxidos de terras-raras atuem como sítios para nucleação da cromia. Assim, após um certo período de oxidação, começa a se formar uma camada fina de cromia, com óxidos de terras-raras no seu interior. O crescimento da camada de cromia é devido a disponibilidade de Cr^{3+} vindo do substrato. O óxido de terra-rara que está no interior da camada de cromia, na forma de $\text{Cr}(\text{TR})\text{O}_3$, atua como uma fonte de íons de terra-rara. Os íons de terras-raras segregam para os contornos de grão no óxido. A força motriz para a segregação de íons de terras-raras para os contornos de grãos em sólidos iônicos, é a redução na energia elástica associada com a diferença entre os raios iônicos do soluto e do solvente (TR e Cr) (Przybylski e Yurek [46]). Os raios iônicos do Y, Dy e Pr são muito maiores que o do Cr (tabela I). Assim, a força motriz é suficiente para a segregação destas terras-raras aos contornos de grão da cromia. Sendo o contorno de grão o caminho preferencial para íons de Cr e O para o crescimento da cromia, a presença de íons de terras-raras nos contornos de grão, bloqueia o movimento de Cr^{3+} da interface metal/óxido para a interface óxido/gás. Desta forma, o crescimento da camada de Cr_2O_3 é reduzida na presença de óxidos de terras-raras na superfície. Na superfície das amostras onde o recobrimento não teve boa aderência, o crescimento de Cr_2O_3 é contínuo.

Nas figuras 20a e 20b, micrografias eletrônicas de varredura da secção transversal da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr e Dy e posteriormente, oxidada a 1000°C por 40 horas, observamos por meio de EDS uma camada de um óxido, rico em cromo, sob a camada do recobrimento. Também, verificamos presença de óxido de Pr e Dy no interior da camada de óxido, pontos claros na micrografia. Isto comprova a presença de óxido de terra-rara dentro da camada de cromia, após a oxidação. Observações similares foram apresentadas por

Papaiacovou et al.[39], que estudaram a oxidação da liga Fe-20Cr recoberta com CeO_2 , considerando a camada de recobrimento como referência. Observaram que, após 1 minuto de oxidação, a camada de CeO_2 concentrava-se na interface metal/óxido e que, para tempos maiores, a posição da máxima concentração de Ce mudava da interface metal/óxido para o interior da camada oxidada. Observaram também que, as partículas de CeO_2 presentes no óxido e nos contornos de grão, bloqueiam a difusão catiônica, fazendo com que o transporte de oxigênio se tornasse predominante.

Com isso, verificamos que a concentração de terras-raras no interior do óxido era suficientemente alta, fazendo com que a velocidade de difusão do Cr^{3+} fosse menor que a do O^{2-} . Desta forma, a velocidade de oxidação passa a depender da velocidade de difusão dos anions O^{2-} .

Comparando a influência das três terras-raras sobre o crescimento da cromia, com as razões, raio iônico (TR) / raio iônico (Cr) (tabela IX), verificamos que a maior influência é do Pr, sobre a oxidação da liga, sendo que para este elemento obtivemos o maior valor da razão. Esta observação está de acordo com a dependência da força motriz para a segregação dos íons de terras-raras para o contorno de grão da cromia, com a diferença entre os raios iônicos dos íons soluto e dos íons solvente [38].

6.1.1.2. Cinética de Oxidação

As figuras 21a, 21b e 21c, mostram os gráficos de ensaios isotérmicos de oxidação a 900, 1000 e 1100°C em balança termogravimétrica das ligas não recobertas e recobertas com óxidos de Y, Pr e Dy, respectivamente.

Por meio das curvas foi possível calcular os valores das constantes cinéticas k . A tabela III apresenta as constantes cinéticas da liga não recoberta e das ligas recobertas com OTR em cada temperatura. As constantes cinéticas de oxidação de diversas ligas, obtidas a partir de trabalhos apresentados na literatura, estão compiladas na tabela IV. Verificamos que os valores de constantes cinéticas obtidos neste trabalho são próximos dos valores da tabela IV, indicando que o comportamento cinético é parabólico.

Tabela III: Constantes cinéticas da liga não recoberta e das ligas recobertas com OTR em cada temperatura.

		k (mg ² x cm ⁻⁴ x h ⁻¹)			
T (K)	10 ⁴ /T (K ⁻¹)	Fe-Cr	Fe-Cr rec.Y	Fe-Cr rec.Pr	Fe-Cr rec.Dy
1173	8,525	1,17 x 10 ⁻³	4,63 x 10 ⁻⁴	3,88 x 10 ⁻⁴	4,02 x 10 ⁻⁴
1273	7,855	1,84 x 10 ⁻³	9,50 x 10 ⁻⁴	7,32 x 10 ⁻⁴	7,76 x 10 ⁻⁴
1373	7,283	2,33 x 10 ⁻³	2,24 x 10 ⁻³	1,02 x 10 ⁻³	1,25 x 10 ⁻³

Lnk

Fe-Cr	Fe-Cr rec.Y	Fe-Cr rec.Pr	Fe-Cr rec.Dy
-6,745	-7,677	-7,854	-7,820
-6,297	-6,960	-7,220	-7,161
-6,061	-6,101	-6,888	-6,685

Tabela IV: Constantes cinéticas obtidas na literatura.

Referência	Liga	k ($\text{mg}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{h}^{-1}$)
6	Fe-25Cr	$5,3 \times 10^{-3}$
24	Ni-25Cr	$9,0 \times 10^{-4}$
32	Fe-26Cr-1Hf	$2,0 \times 10^{-3}$
58	Fe-20Cr-16Ni-4Al-1Y ₂ O ₃	$1,44 \times 10^{-3}$
67	Ni-Cr	$6,84 \times 10^{-3}$
70	Ni-Cr-Y	$5,76 \times 10^{-3}$

Os valores da energia de ativação, obtida a partir do gráfico de Arrhenius (figura 22), consta na tabela V.

Tabela V: Valores de Energia de Ativação (E_a) para as ligas recobertas com OTR.

Liga	E_a (kJ. Mol ⁻¹)
Fe-Cr	469,71
Fe-Cr rec.Y	454,85
Fe-Cr rec. Pr	417,52
Fe-Cr rec. Dy	438,72

Verificamos que os valores das energias de ativação, obtidos a partir do gráfico de Arrhenius, foram próximos, indicando que o mecanismo é o mesmo em todas as ligas.

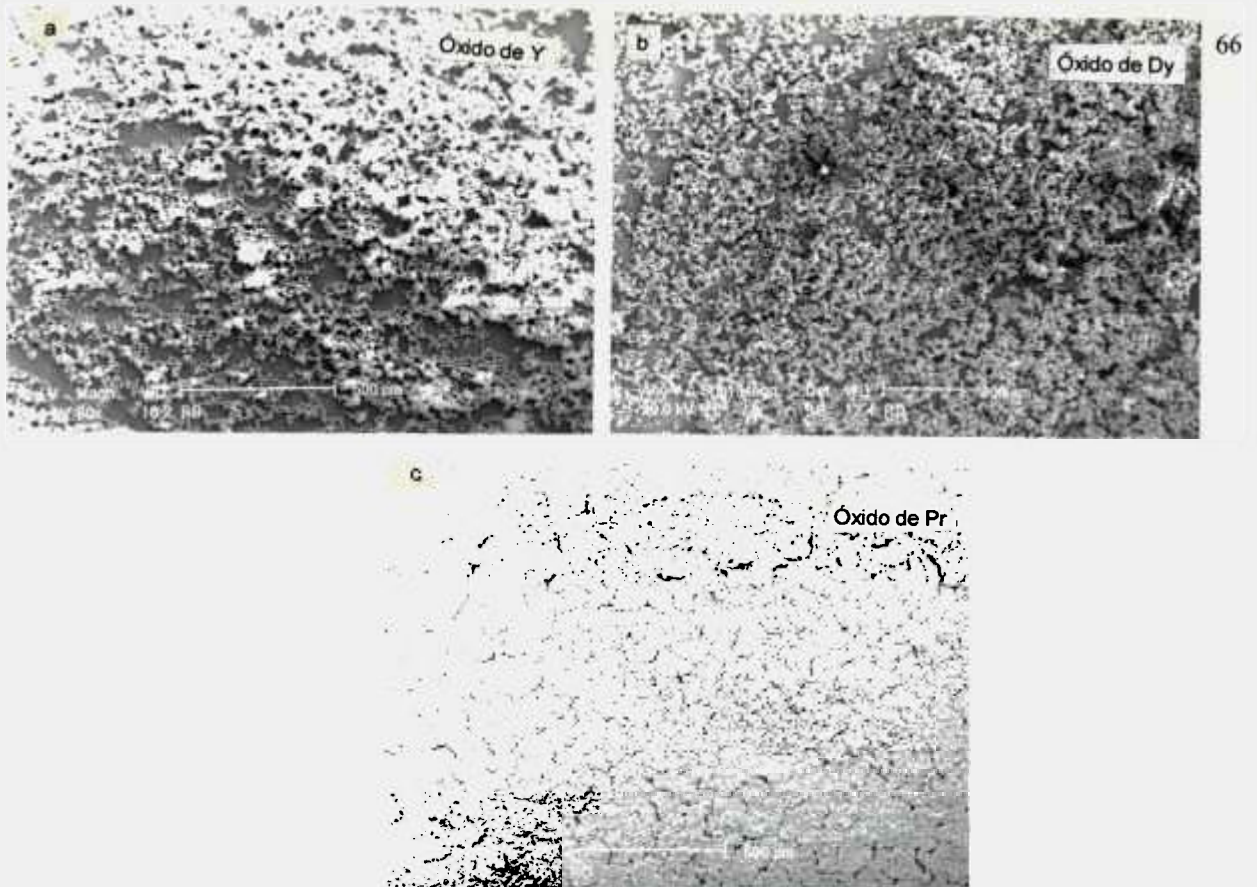


Figura 12: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras (a) Y, (b) Dy e (c) Pr.

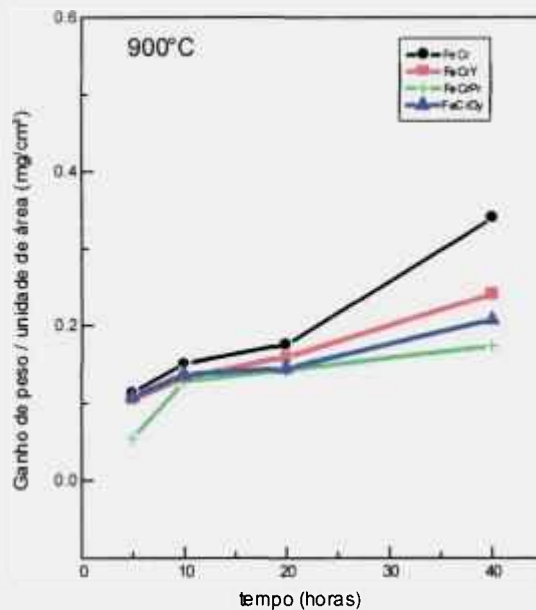


Figura 13: Gráfico de ensaios isotérmicos a 900°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.

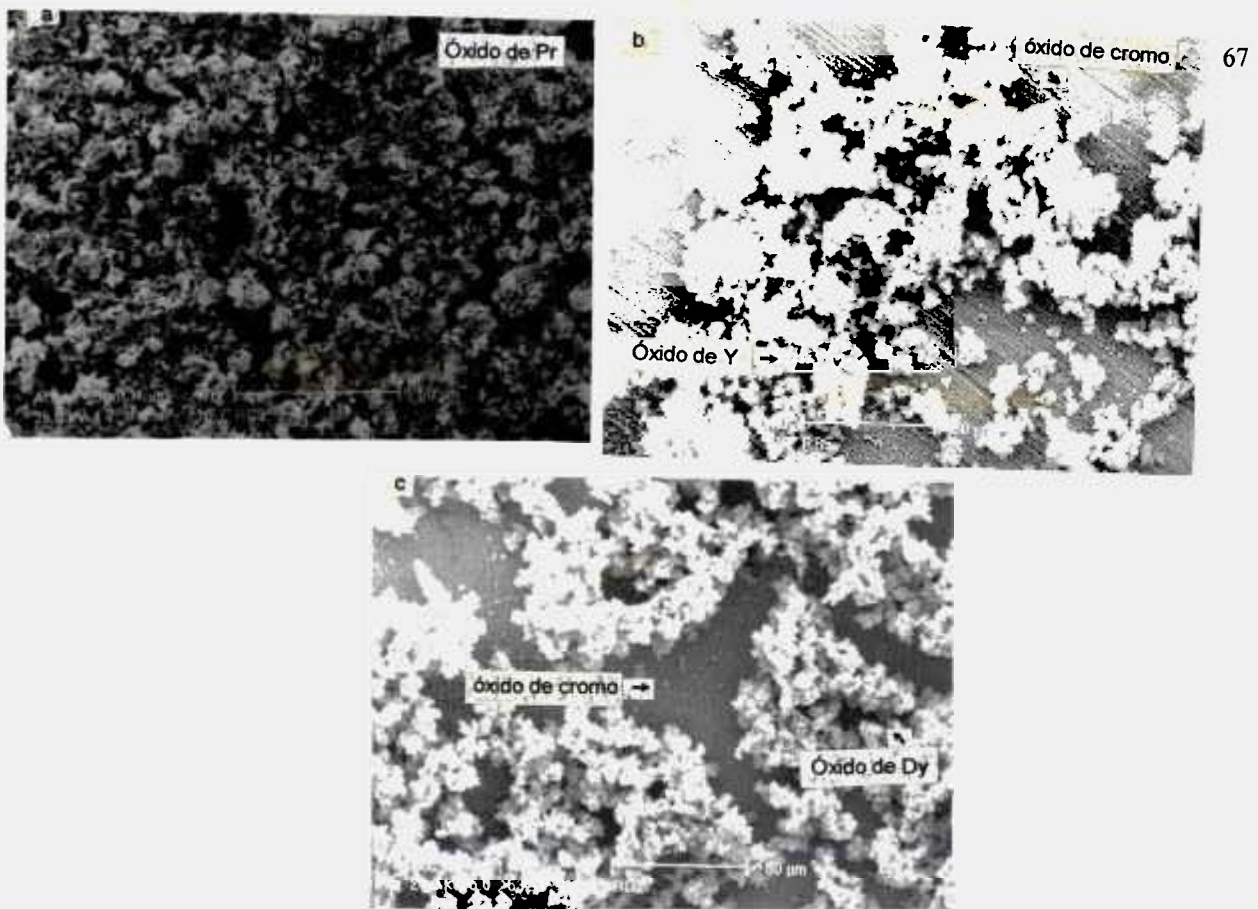


Figura 14: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 900°C por 5 horas.

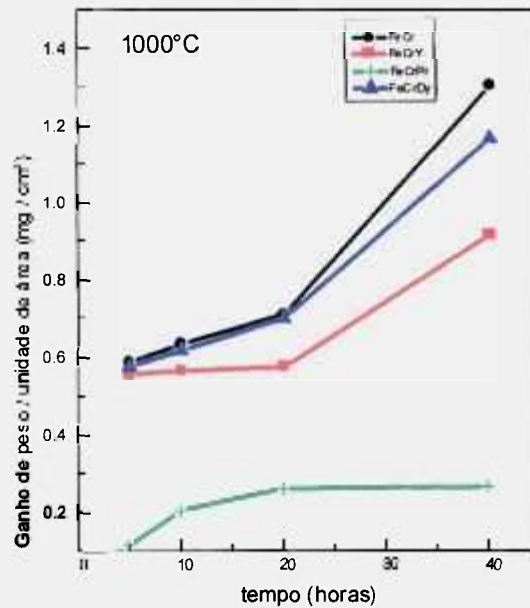


Figura 15: Gráfico de ensaios isotérmicos a 1000°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de terras-raras.

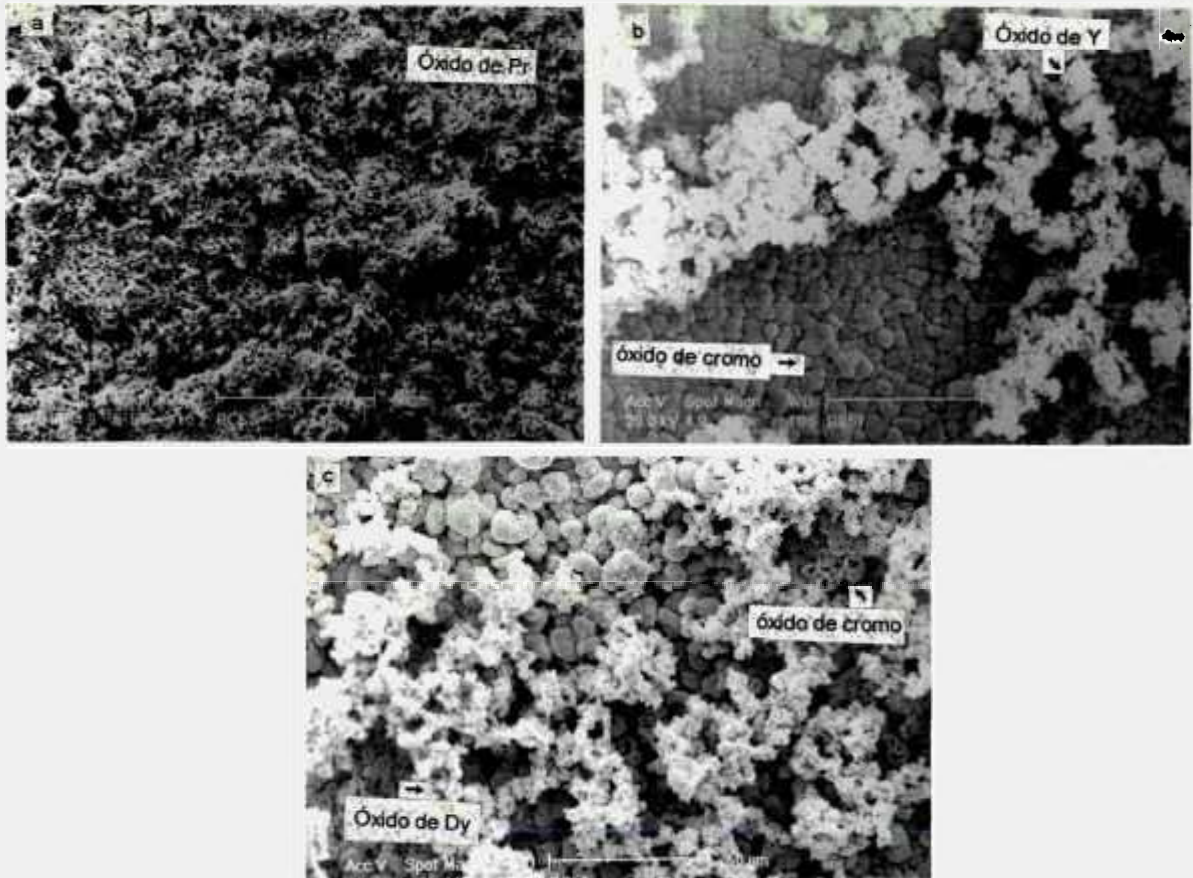


Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 1000°C por 40 horas.

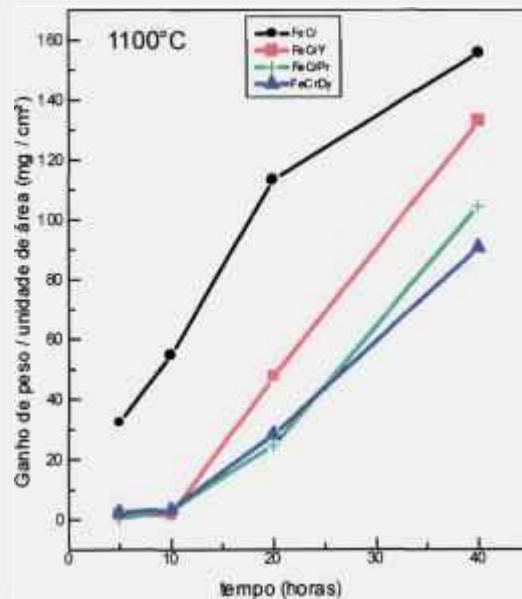


Figura 17: Gráfico de ensaios isotérmicos a 1100°C de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, da liga Fe-20Cr e da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.

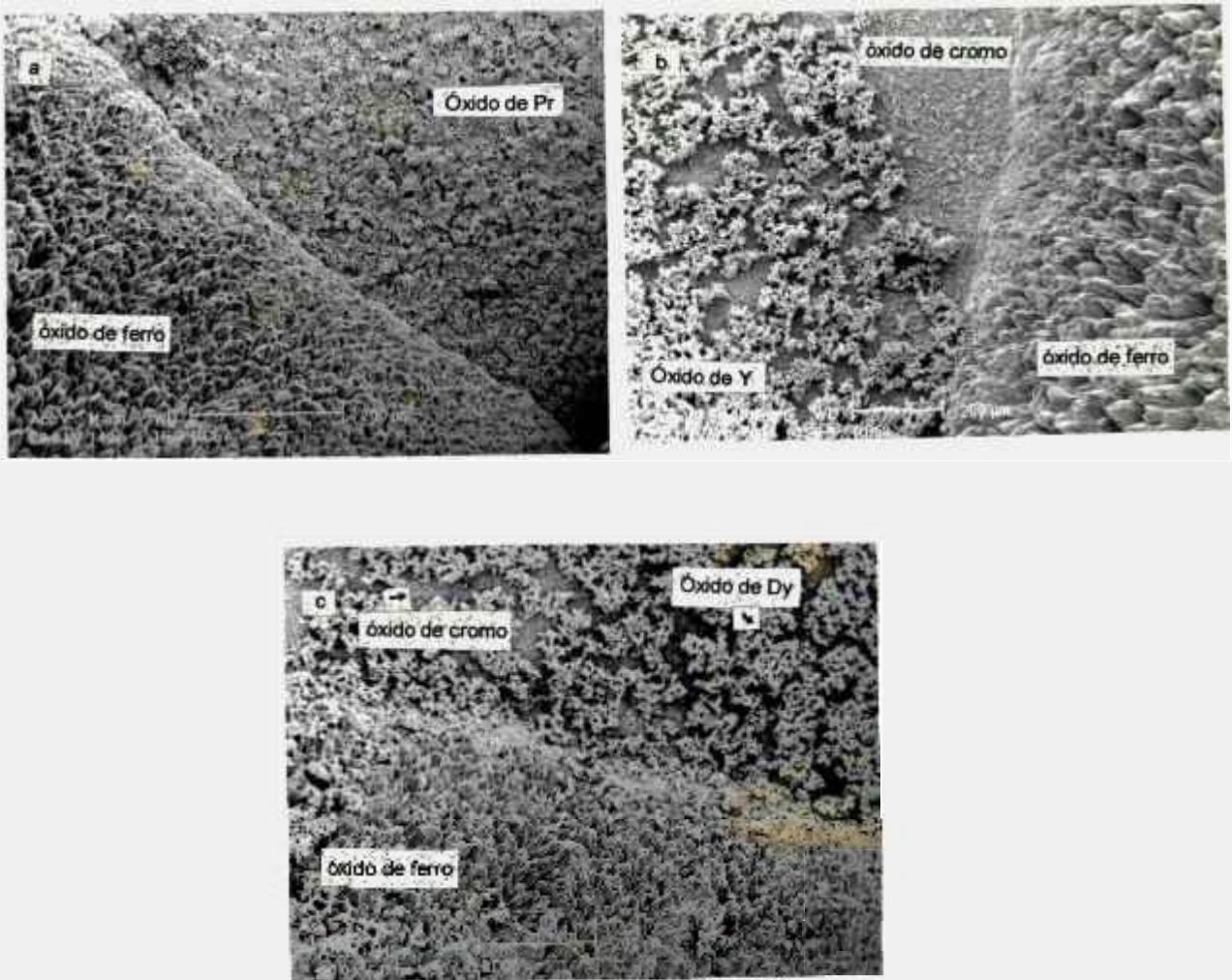


Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy e oxidada a 1100°C por 40 horas.

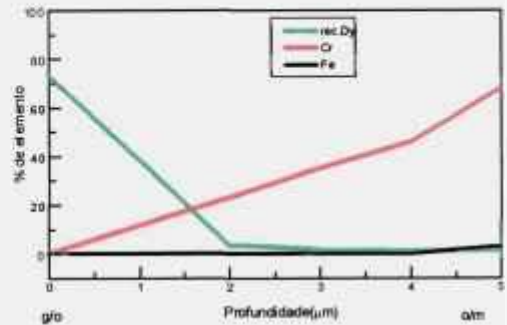
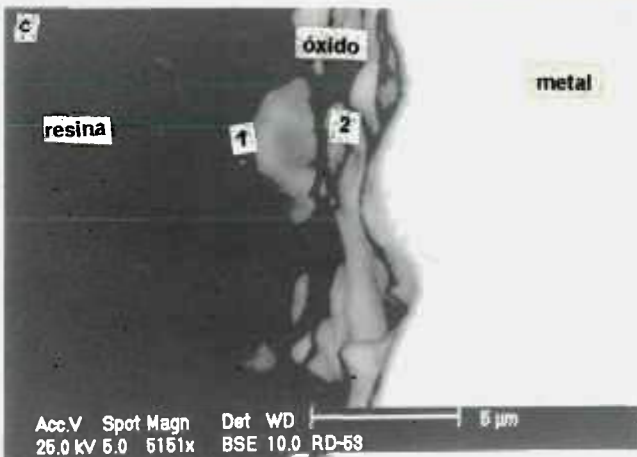
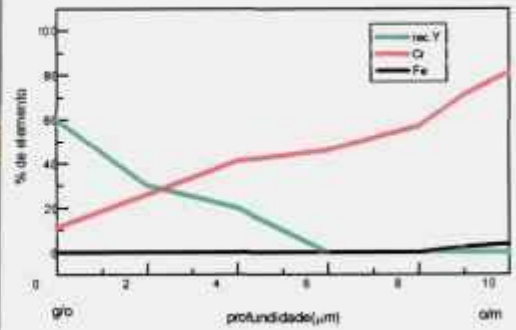
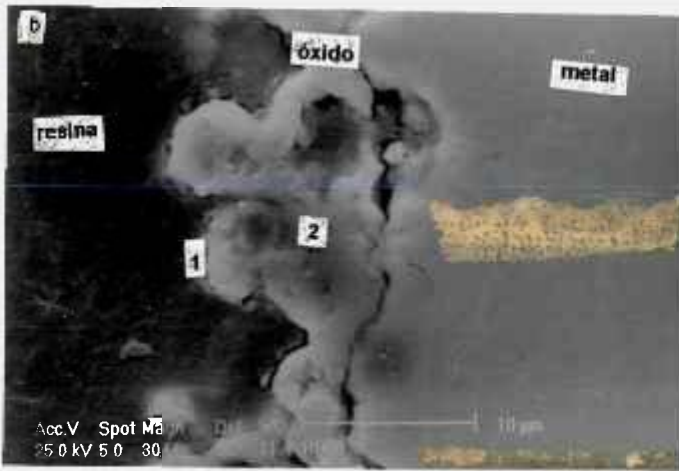
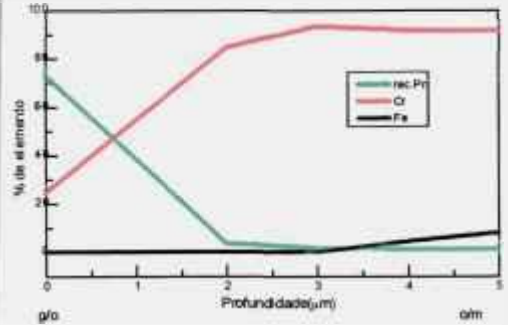
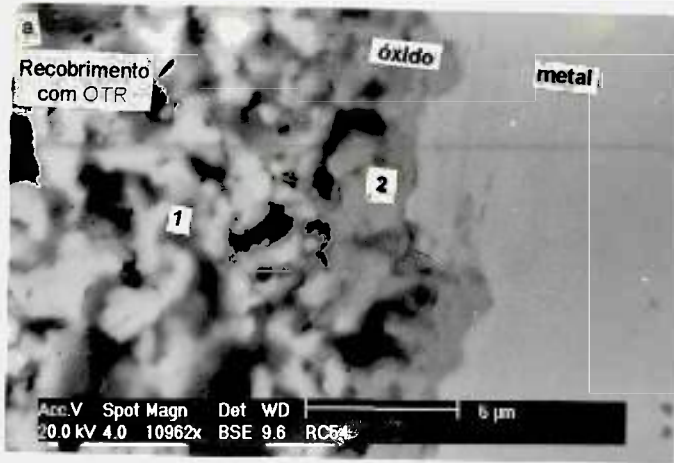


Figura 19: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da liga Fe-20Cr e porcentagem de elemento de terras-raras em função da profundidade da camada, recoberta com óxidos de terras-raras: (a) Pr, (b) Y e (c) Dy, e oxidada a 1000°C por 40 horas

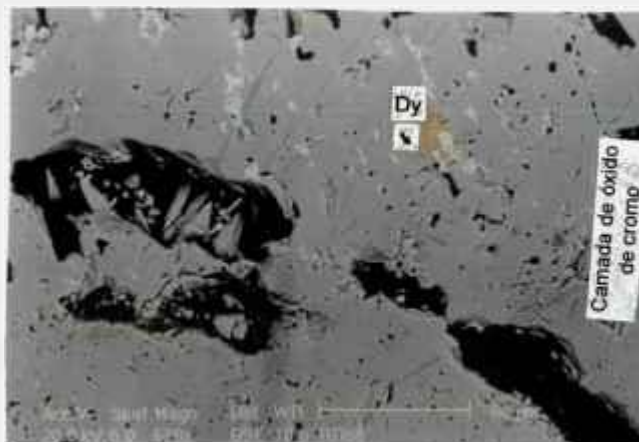
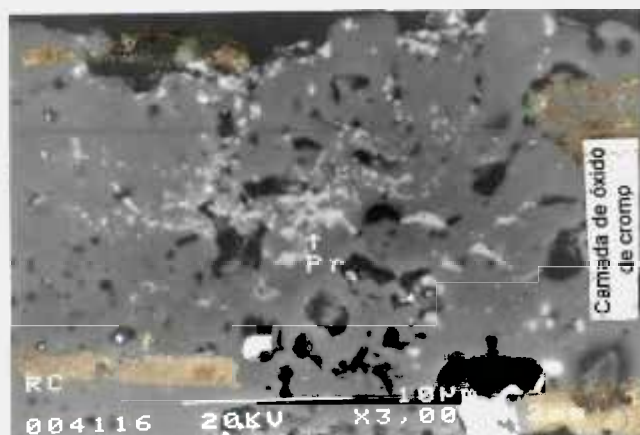


Figura 20: Micrografia eletrônica de varredura da camada de óxido da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr e Dy oxidada a 1000°C por 40 horas.

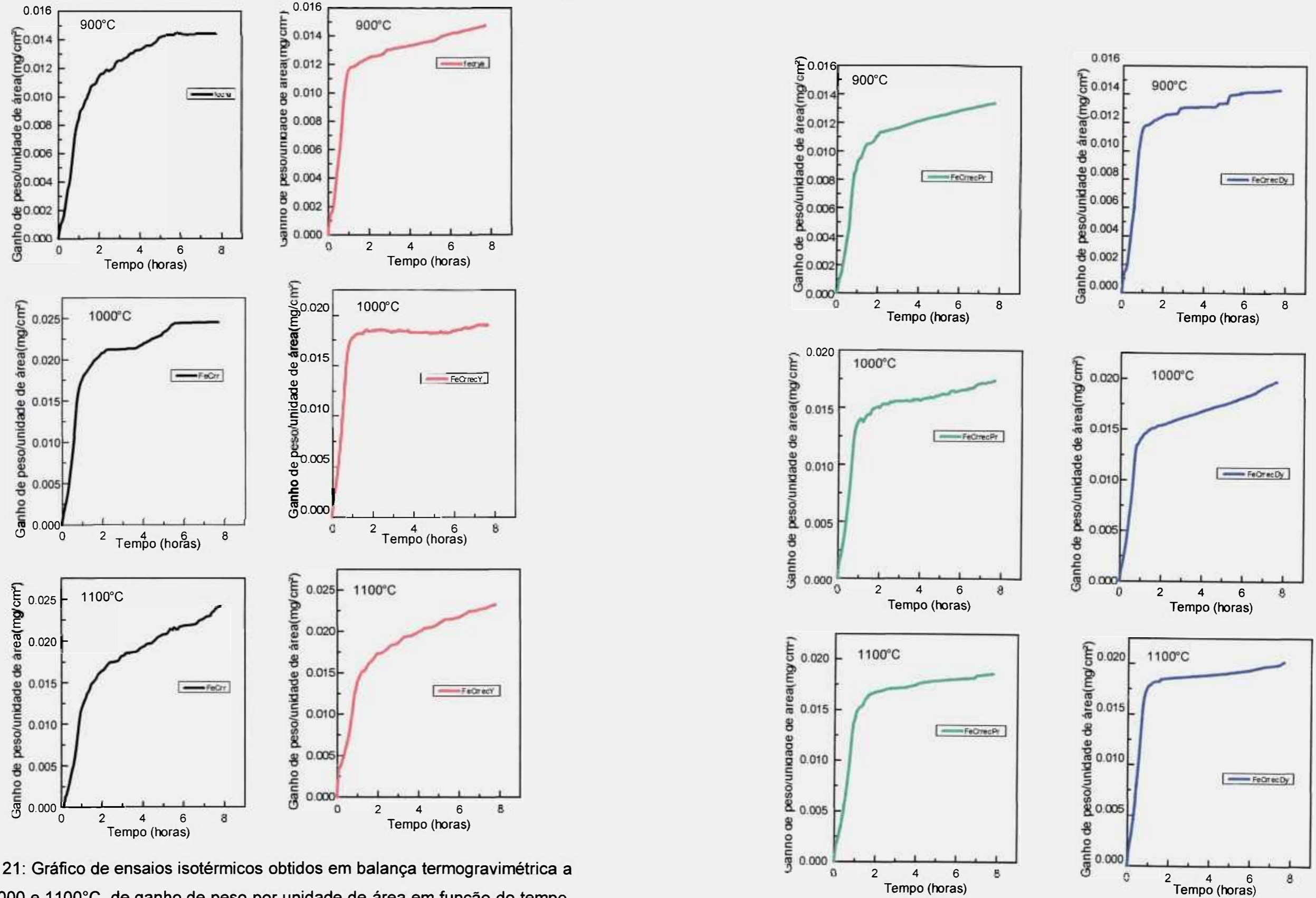


Figura 21: Gráfico de ensaios isotérmicos obtidos em balança termogravimétrica a 900, 1000 e 1100°C, de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, para a liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.

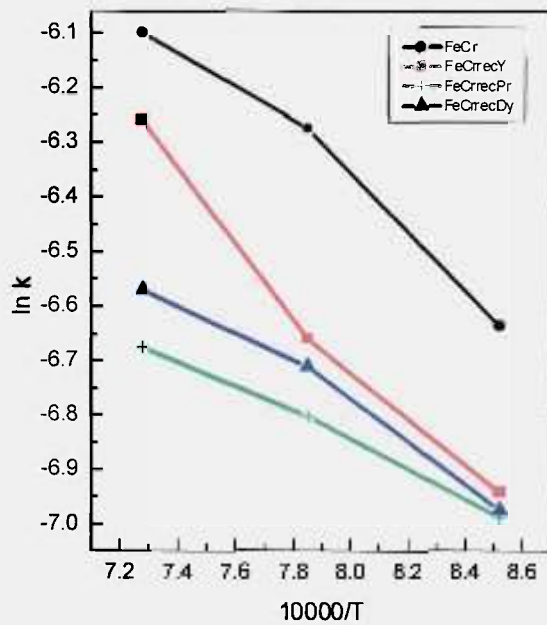


Figura 22: Gráfico de Arrhenius para a liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras.

6.1.2. Ligas Confeccionadas por Fusão

6.1.2.1. Análise Morfológica

As curvas obtidas a partir da oxidação isotérmica a 900, 1000 e 1100°C das ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-1Y, Fe-20Cr-0,5Pr e Fe-20Cr-0,5Dy estão apresentadas nas figuras 23a, 23b e 23c, respectivamente. Pode-se observar que, as ligas com adição de terras-raras oxidam menos que as ligas sem adição. Também, se observa que a liga Fe-20Cr-0,5Pr foi a que apresentou menor taxa de oxidação comparada com as demais.

Na figura 24 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr oxidada a 900°C por 40 horas. Foram efetuadas medidas de DRX e EDS destas superfícies que indicaram que o óxido formado é de cromo do tipo Cr_2O_3 .

Na figura 25 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr oxidada a 1000°C por 20 horas. As medidas de DRX e EDS indicam formação de óxido de cromo (Cr_2O_3). A mesma observação foi feita para tempos mais longos.

Na figura 26, está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr oxidada a 1100°C por 5 horas. As medidas de DRX e EDS indicam formação de óxido de cromo (Cr_2O_3), e, também, em algumas regiões, formação de óxido de ferro (Fe_2O_3). O mesmo foi observado para tempos mais longos.

Na figura 27a, está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr oxidada a 1100°C por 40 horas. Medidas de DRX e EDS indicam formação de óxido de cromo (Cr_2O_3) e, formação de óxido de ferro (Fe_2O_3). A figura 27b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção

transversal da amostra. Na figura 27c está apresentada a porcentagem de elemento (Cr,Fe) em função da profundidade das camadas, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar pelas análises de EDS que o teor de ferro no óxido aumenta em direção à interface gás/óxido (região 1). O teor de cromo atinge seu máximo junto à interface metal/óxido (regiões 2 e 3). Observamos também que a espessura da camada de óxido varia significativamente, de 25 μ m a 1,5mm.

Nas figuras 28a e 28b, estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 900°C, e a 1000°C por 5 horas, respectivamente. As medidas de DRX e EDS indicaram formação de óxido de cromo (Cr₂O₃). Na liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1100°C por 5 horas, observa-se também formação de óxido de cromo; não havendo a formação de óxido de ferro que foi observada na liga Fe-20Cr nas mesmas condições de ensaio.

Na figura 29a, está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1100°C por 40 horas. As medidas de DRX e EDS indicaram formação de óxido de cromo (Cr₂O₃). A figura 29b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 31c, está representada a porcentagem de elemento (Cr,Fe) em função da profundidade das camadas, a partir da qual se determinou os gradientes de composição. Podemos observar pela análise de EDS que o teor de cromo no óxido aumenta em direção a interface gás/óxido (regiões 1 e 2), e começa a diminuir conforme se aproxima da interface metal/óxido (região 3). Observamos também que a espessura da camada de óxido está entre 5 e 10 μ m.

A figura 30, mostra a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 900°C por 40 horas. As medidas de DRX e EDS indicaram formação de óxido de cromo (Cr₂O₃).

Na figura 31a, micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 1100°C por 40 horas, verificamos por medidas de DRX e EDS a formação de óxido de cromo (Cr_2O_3). A figura 31b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 31c, está representada a porcentagem de elemento (Cr,Fe) em função da profundidade das camadas, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar por análise de EDS que o teor de cromo no óxido aumenta em direção à interface gás/óxido (regiões 1 e 2) e diminui conforme se aproxima da interface metal/óxido (região 3). Observamos presença de pontos claros no interior do óxido que eram ricos em Pr, indicando que este segrega para o interior da camada de óxido. Observamos também que a espessura da camada de óxido está entre 5 e 10 μm .

Na figura 32, a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 900°C por 10 horas, observa-se a superfície das amostras. As medidas de DRX e EDS indicaram formação de óxido de cromo (Cr_2O_3).

Na figura 33a, a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 1100°C por 40 horas, verificamos por medidas de DRX e EDS a formação de óxido de cromo (Cr_2O_3). A figura 33b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 33c, está representada a porcentagem de elemento (Cr,Fe) em função da profundidade das camadas, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar através de análise via EDS que o teor de cromo aumenta em direção à interface gás/óxido (regiões 1 e 2) e diminui na interface metal/óxido (região 3). Observamos presença de pontos claros no interior do óxido que eram ricos em Dy, indicando que este segrega para o interior da camada de óxido. Observamos também que a espessura da camada de óxido está entre 30 e 40 μm .

Logo, verificamos que nas ligas Fe-20Cr sem adição de terras-raras, inicialmente há a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3). Quando o cromo se esgota, o ferro começa a difundir e forma o óxido de ferro (Fe_2O_3), o transporte de ambos, Cr e Fe, é catiônico e controla o processo. Quando terra-rara foi adicionada na forma metálica à liga Fe-20Cr, proporcionou um aumento na resistência à escamação. Verificou-se também que a adição de elementos de terra-rara favorece a formação de uma camada rica em cromo próximo a interface metal/óxido.

O processo de oxidação ocorre da seguinte forma: o oxigênio reage com o cromo para formar o Cr_2O_3 . É possível que as terras-raras atuem como sítios para nucleação de cromia. Assim, após um certo período de oxidação, começa a se formar uma camada fina de cromia. O crescimento da camada de cromia é devido a disponibilidade de Cr^{3+} vindo do substrato. A terra-rara que está no interior da camada de cromia, na forma de TRCrO_3 , atua como uma fonte de íons de terra-rara. Os íons de terras-raras segregam para os contornos de grão no óxido. Sendo o contorno de grão o caminho preferencial para íons de Cr e O para o crescimento da cromia, a presença de íons de terras-raras nos contornos de grão, bloqueia o movimento de Cr^{3+} da interface metal/óxido para a interface óxido/gás. Desta forma, o crescimento da camada de Cr_2O_3 é reduzida na presença de terras-raras.

A figura 34a, apresenta a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da liga Fe-20Cr-0,5Pr, oxidada a 900°C por 40 horas. Verificamos por medidas de EDS, elevada concentração de Pr nos contornos de grão da liga, evidenciando que houve segregação de Pr para o contorno de grão. Na figura 34b e 34c, estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das secções transversais das ligas Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 1000°C por 40 horas e Fe-20Cr-1Y oxidada a 1000°C por 40 horas, respectivamente. Verificamos por medidas de EDS, elevada concentração de Dy e Y (figuras 34b e 34c) nos

contornos de grão da liga, evidenciando que houve segregação de Dy e Y, respectivamente, para o contorno de grão.

A tabela VI, mostra o tamanho de grão dos óxidos das ligas em estudo, que foram obtidos por meio de medidas nas micrografias. Comparando-se o tamanho de grão da cromia na liga Fe-20Cr com as ligas Fe-20Cr com adição de terras-raras, notamos que as ligas com adição de terras-raras possuem menor tamanho de grão.

Tabela VI: Tamanho de grão dos óxidos das ligas em estudo.

Liga	Tamanho de Grão(μm)	
	900°C x 40 horas	1100°C x 40 horas
Fe-20Cr	5	25
Fe-20Cr-1Y	1	15
Fe-20Cr-0,5Pr	1	10
Fe-20Cr-0,5Dy	1	10

Este reduzido tamanho de grão é devido ao bloqueio de seu crescimento, que por sua vez, ocorreu devido a presença de íons de terras-raras nos contornos de grão. Como a difusão das terras-raras é via contorno de grão e a densidade dos contornos é maior para grãos pequenos, a difusão aumenta.

A difusão do Cr também é via contorno de grão; mas mais lenta que a das terras-raras. Assim, a camada de cromia cresce mais lentamente na presença de terras-raras e se apresenta mais fina. Ela fica, então, mais flexível e, conseqüentemente, as tensões nesta camada são menores e esta se torna mais aderente.

Esta observação confirma novamente a segregação dos íons de terras-raras para os contornos de grão no óxido de cromo, similares as observações feitas por Pieraggi e Rapp [6], Przybylski e Garrat-Reed [38] Roy e Seal [40], Przybylski e Yurek [46].

6.1.2.2. Cinética de Oxidação

As figuras 35a, 35b e 35c, mostram os gráficos de ensaios isotérmicos de oxidação a 900, 1000 e 1100°C em balança termogravimétrica das ligas Fe-20Cr e Fe-20Cr com Y, Pr e Dy, respectivamente, confeccionadas por fusão.

Por meio das curvas foi possível calcular os valores das constantes cinéticas k . A tabela VII apresenta as constantes cinéticas das ligas confeccionadas por fusão em cada temperatura. As constantes cinéticas de oxidação de diversas ligas, obtidas a partir de trabalhos apresentados na literatura, estão compiladas na tabela IV. Verificamos que os valores de constantes cinéticas obtidos neste trabalho são próximos dos valores da tabela IV, indicando que o comportamento cinético é parabólico.

Tabela VII: Constantes cinéticas das ligas confeccionadas por fusão em cada temperatura.

$k \text{ (mg}^2 \times \text{cm}^{-4} \times \text{h}^{-1}\text{)}$					
T (K)	$10^4/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Fe-Cr	Fe-Cr-Y	Fe-Cr-Pr	Fe-Cr-Dy
1173	8,525	$1,31 \times 10^{-3}$	$9,63 \times 10^{-4}$	$9,22 \times 10^{-4}$	$9,34 \times 10^{-4}$
1273	7,855	$1,88 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-3}$
1373	7,283	$2,24 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$	$1,40 \times 10^{-3}$

$\text{Ln}k$			
Fe-Cr	Fe-Cr-Y	Fe-Cr-Pr	Fe-Cr-Dy
-6,637	-6,944	-6,988	-6,975
-6,276	-6,661	-6,803	-6,712
-6,101	-6,261	-6,676	-6,571

Os valores da energia de ativação, obtida a partir do gráfico de Arrhenius (figura 36), consta na tabela VIII.

Tabela VIII: Valores de Energia de Ativação (E_a) para as ligas confeccionadas por fusão.

Liga	$E_a \text{ (kJ. Mol}^{-1}\text{)}$
Fe-Cr	461,11
Fe-Cr-1Y	435,45
Fe-Cr-0,5Pr	426,21
Fe-Cr-0,5Dy	428,45

Verificamos que os valores das energias de ativação, obtidos a partir do gráfico de Arrhenius, foram próximos, indicando que o mecanismo cinético é o mesmo em todas as ligas.

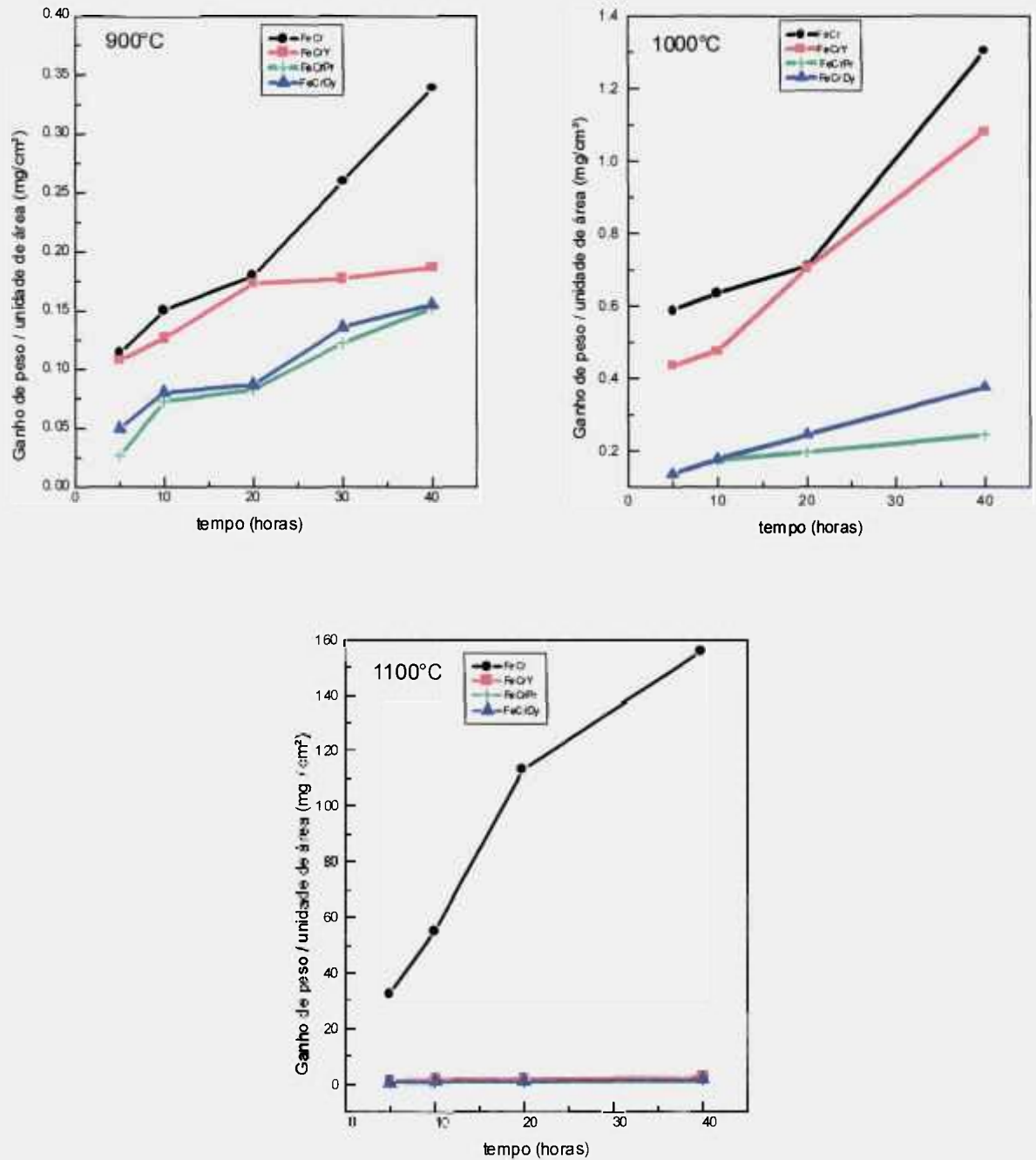


Figura 23: Gráficos de resultados de ensaios de oxidação isotérmicos a: a) 900°C, b) 1000°C e c) 1100°C, de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, das ligas confeccionadas por fusão.

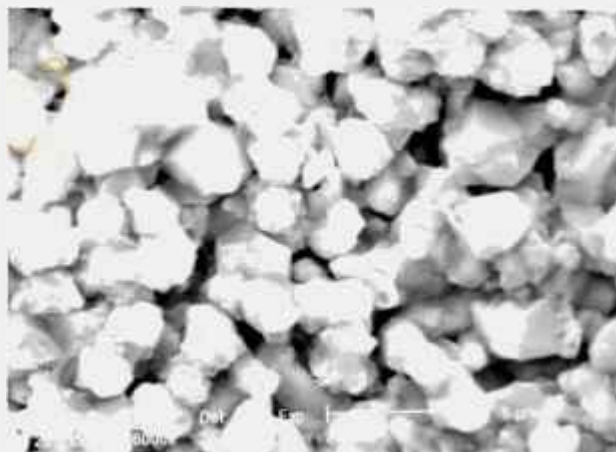


Figura 24: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 900°C por 40 horas.



Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 1000°C por 20 horas.



Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada a 1100°C por 5 horas.

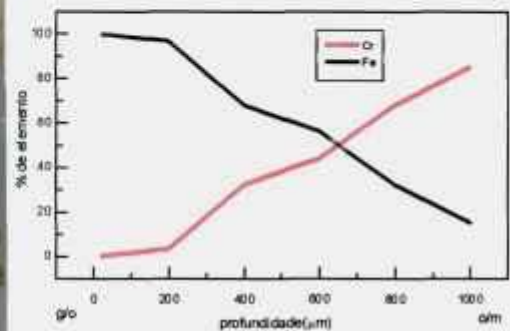
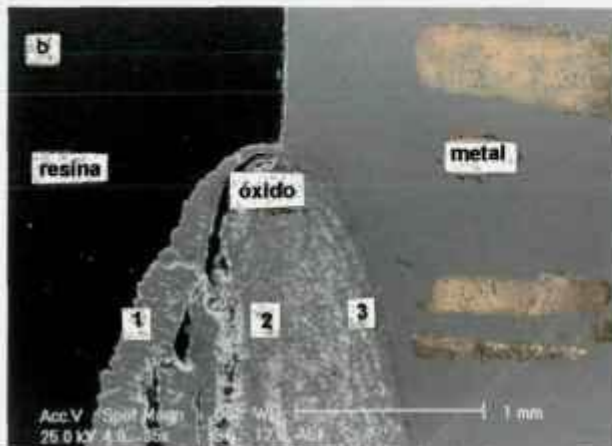
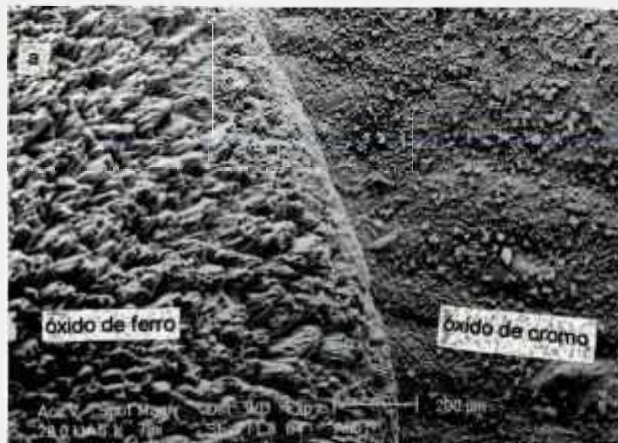


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr oxidada 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

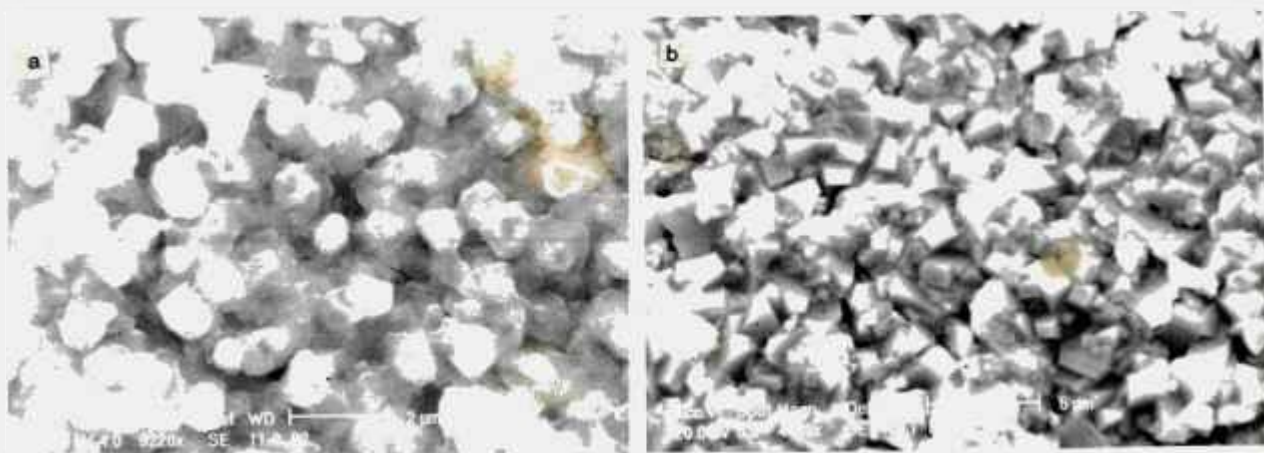


Figura 28: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 900°C por 5 horas. b) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1000°C por 5 horas.

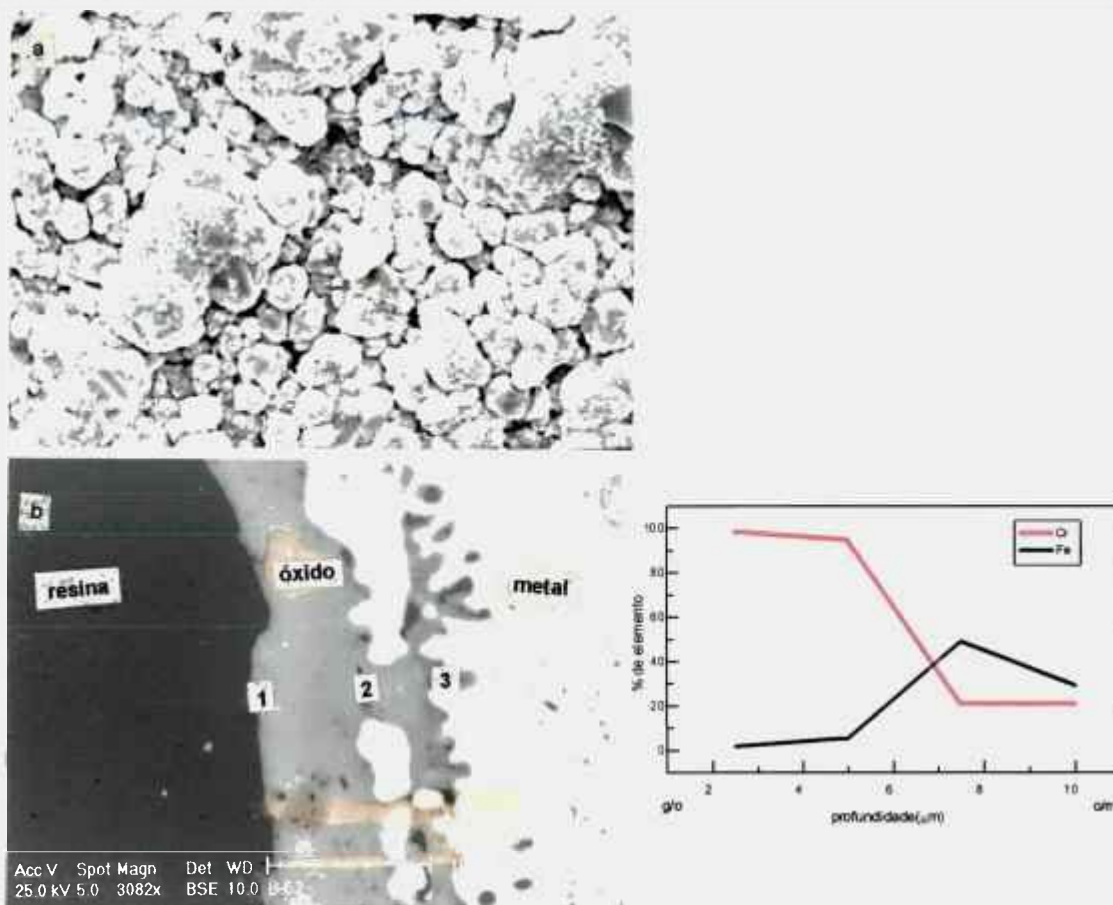


Figura 29: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y oxidada a 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

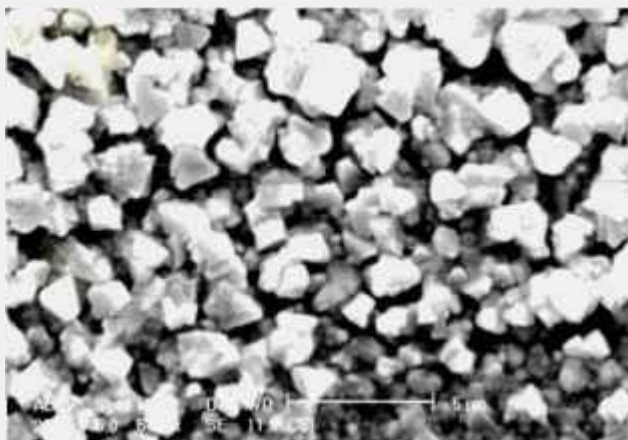


Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 900°C por 40 horas.

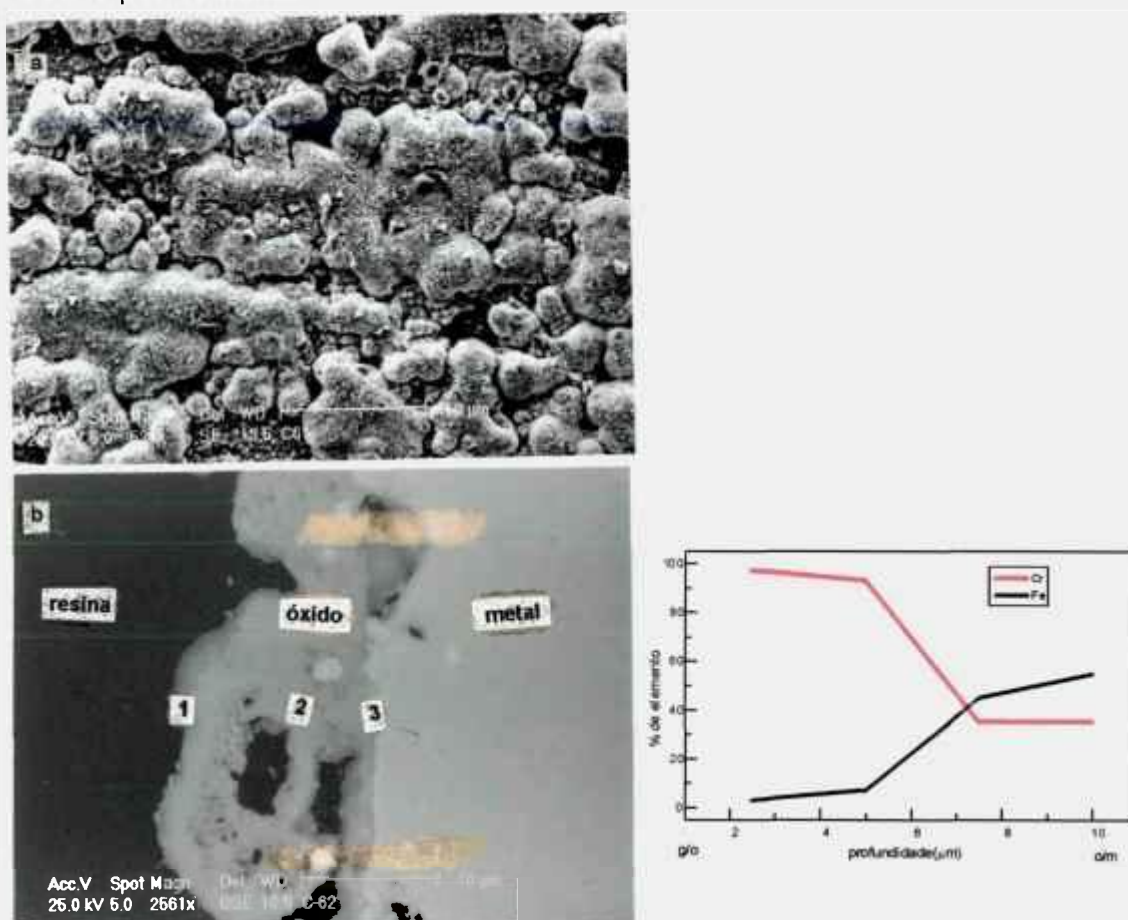


Figura 31: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr oxidada a 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) seção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

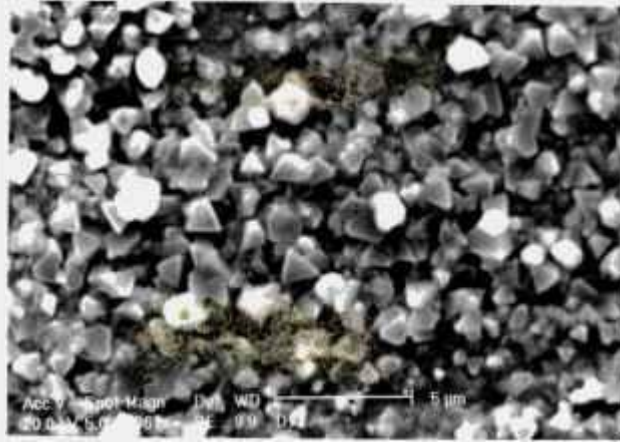


Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 900°C por 10 horas.

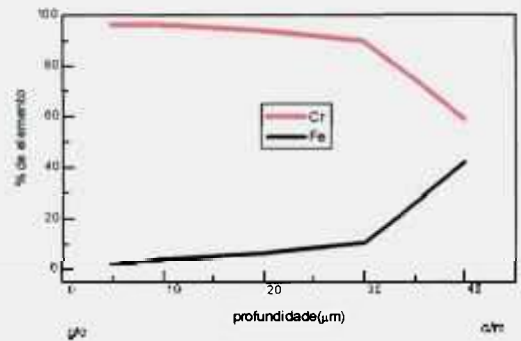
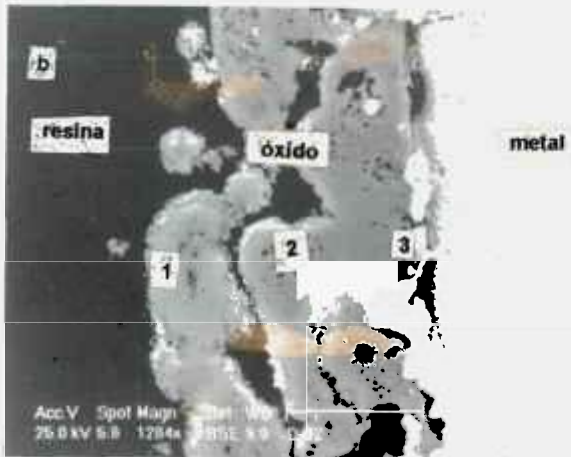
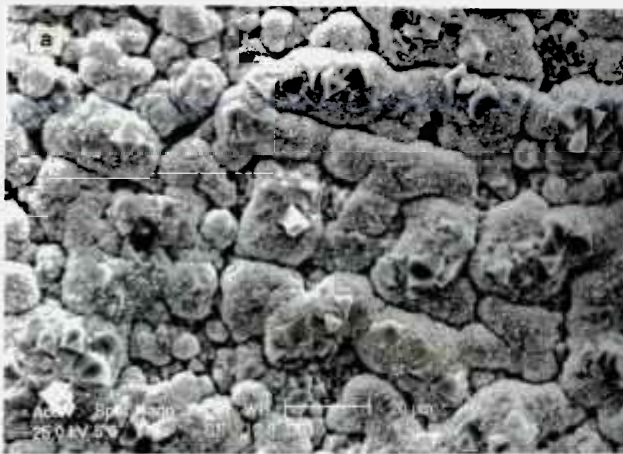


Figura 33: a) Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy oxidada a 1100°C por 40 horas: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

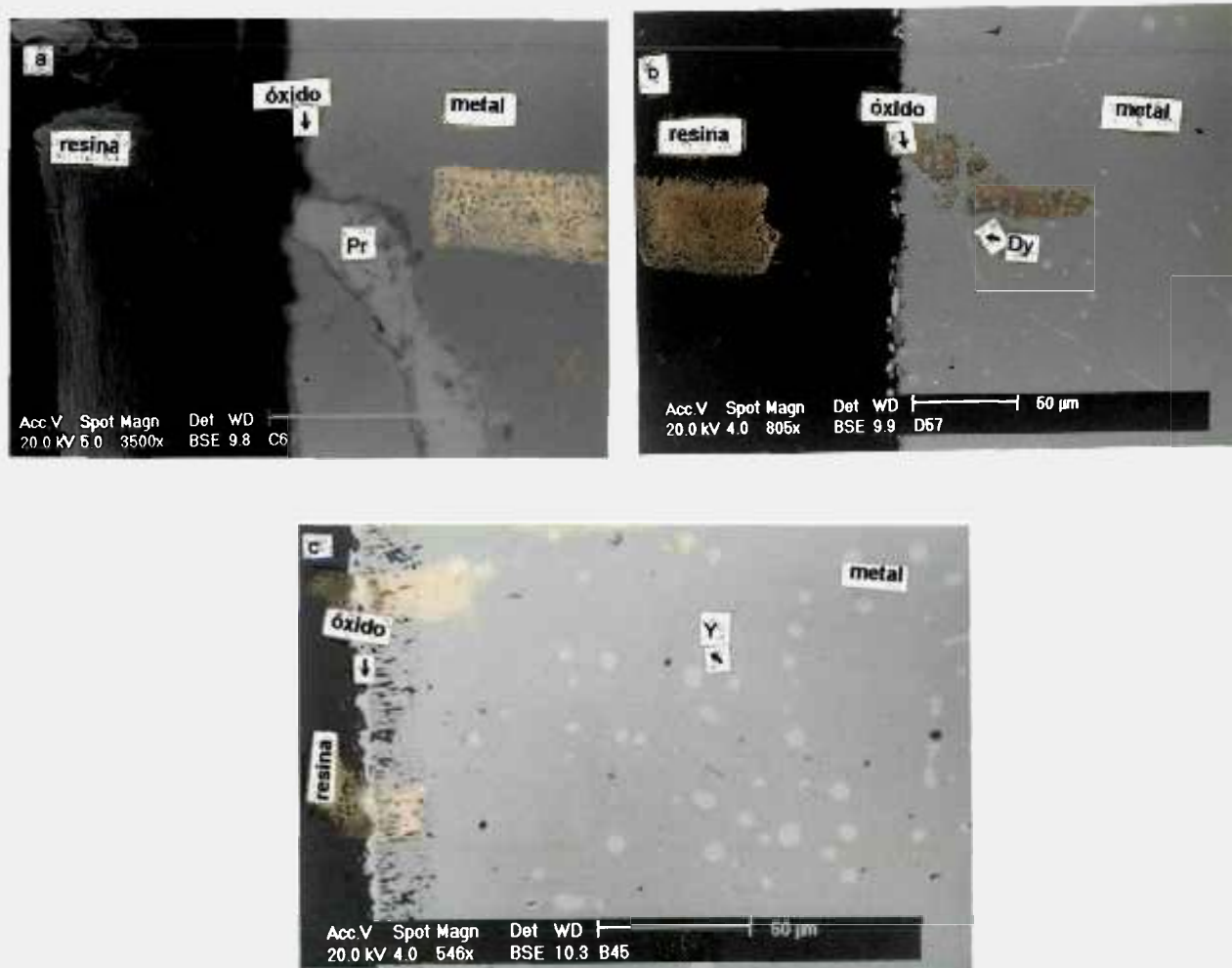


Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da: (a) liga Fe-20Cr-0,5Pr, oxidada a 900°C por 40 horas, (b) liga Fe-20Cr-0,5Dy, oxidada a 1000°C por 40 horas e (c) liga Fe-20Cr-1Y, oxidada a 1000°C por 40 horas.

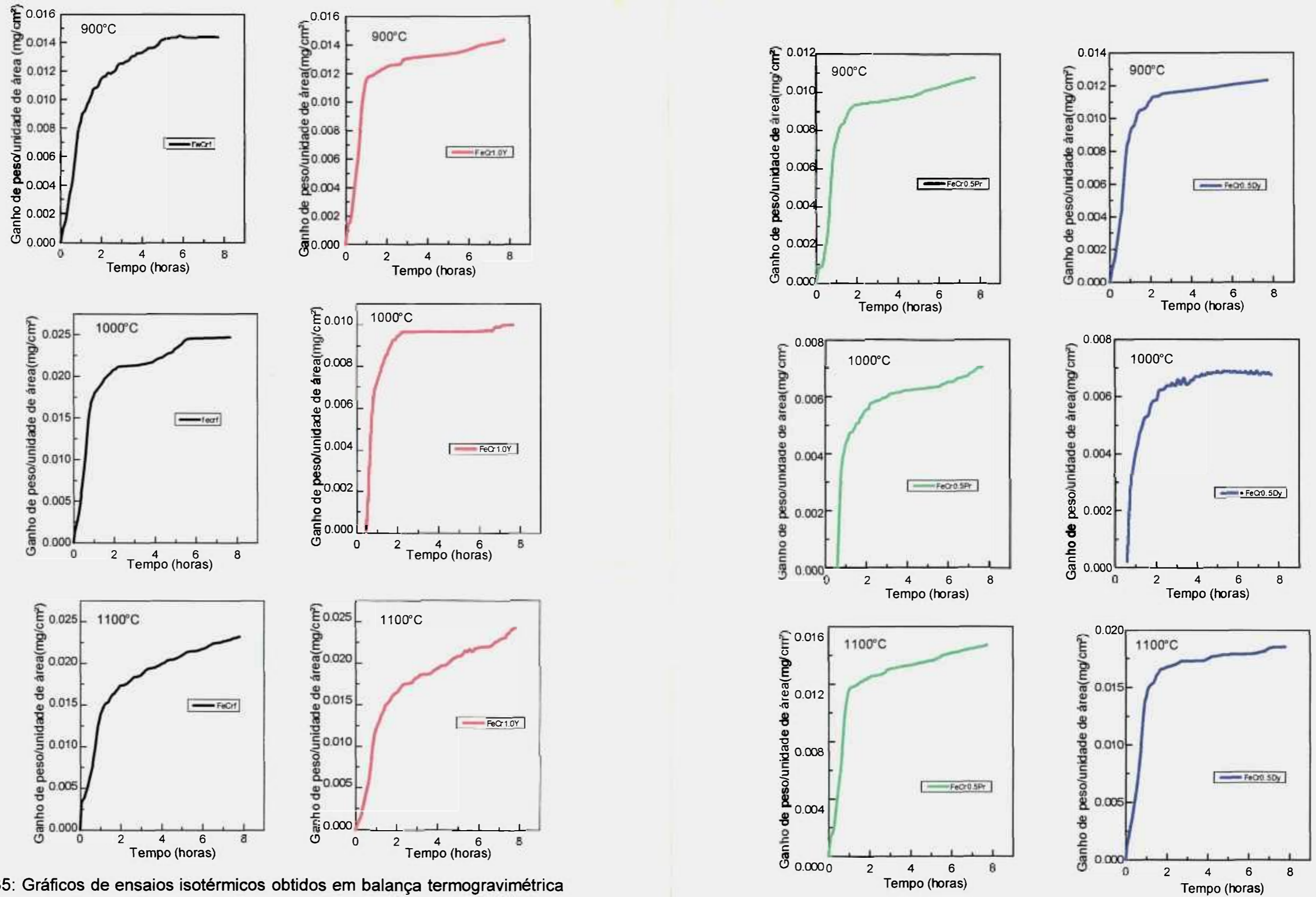


Figura 35: Gráficos de ensaios isotérmicos obtidos em balança termogravimétrica (TGA), a 900, 1000 e 1100°C, de ganho de peso por unidade de área em função do tempo, das ligas confeccionadas por fusão.

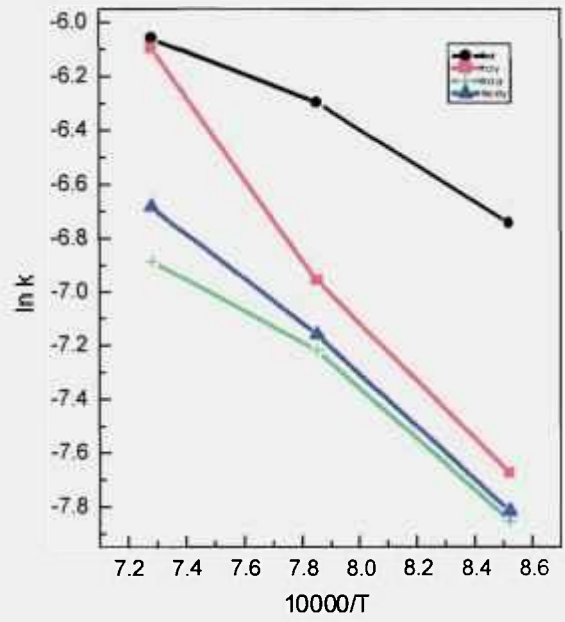


Figura 36: Gráfico de Arrhenius das ligas confeccionadas por fusão.

6.2. Ensaaios Cíclicos

6.2.1. Ligas Confeccionadas por Fusão

Os ensaios cíclicos tem por finalidade determinar o nível de proteção dado pelo óxido formado, durante ciclagem da temperatura, onde há geração de tensões no óxido devido as variações nos coeficientes de expansão térmica do óxido e do substrato.

Estão apresentados na figura 37 os resultados dos ensaios de oxidação cíclicos das ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-1Y, Fe-20Cr-0,5Pr e Fe-20Cr-0,5Dy. Como mencionado anteriormente cada ciclo consistia de oxidação a 1000°C por 2 horas, seguida de resfriamento até a temperatura ambiente.

Pode-se observar que as ligas com adição de Pr e Dy apresentam as menores taxas de oxidação após 15 ciclos. A liga Fe-20Cr sofreu escamação após o 6° ciclo.

Na figura 38 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr após o 5° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram a presença de óxido de cromo na superfície da amostra.

Na figura 39a, está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y, após o 15° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram na superfície da amostra a presença de óxido de cromo. A figura 39b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 39c, está apresentada a porcentagem de elemento em função da profundidade da camada, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar por meio das análises via EDS que o óxido formado é de cromia. Observamos que a espessura da camada está entre 0,5 e 1 μm .

Na figura 40a, está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr após o 15° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram na superfície da amostra a presença de óxido de cromo. A figura 40b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 40c, está apresentada a porcentagem de elemento em função da profundidade da camada, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar por meio das análises via EDS que o óxido formado é de cromia. Observamos que a espessura da camada está entre 0,5 e 1 μm .

Na figura 41 está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy após o 15° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram na superfície da amostra a presença de óxido de cromo. A figura 41b mostra a micrografia eletrônica de varredura da secção transversal da amostra. Na figura 41c, está apresentada a porcentagem de elemento em função da profundidade da camada, a partir da qual se determinou os gradientes de composição química. Podemos observar por meio das análises via EDS que o óxido formado é de cromia. Observamos que a espessura da camada está entre 1 e 3 μm .

Na figura 42a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y, onde podemos observar no interior da liga de segregação de Y, o mesmo foi observado na figura 42b para a liga Fe-20Cr-0,5Pr e na figura 42c para a liga Fe-20Cr-0,5Dy. Com isso, verificamos conforme o raciocínio utilizado anteriormente no item 6.1.2. que as terras-raras segregam para os contornos de grão bloqueando a difusão de cátions favorecendo, com isso, a difusão aniônica.

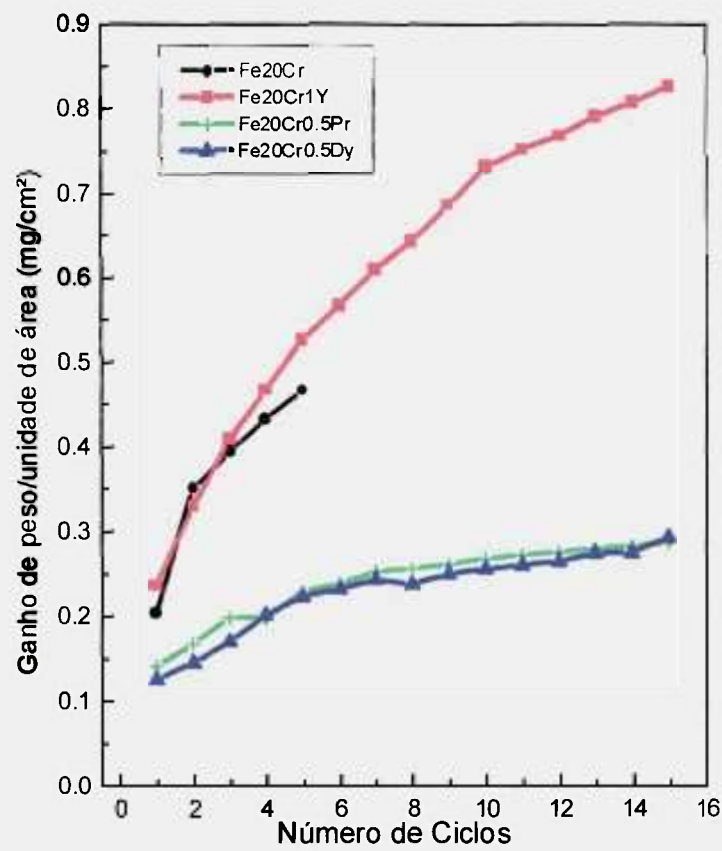


Figura 37: Ganho de peso por unidade de área das ligas confeccionadas por fusão, em função do número de ciclos de oxidação.

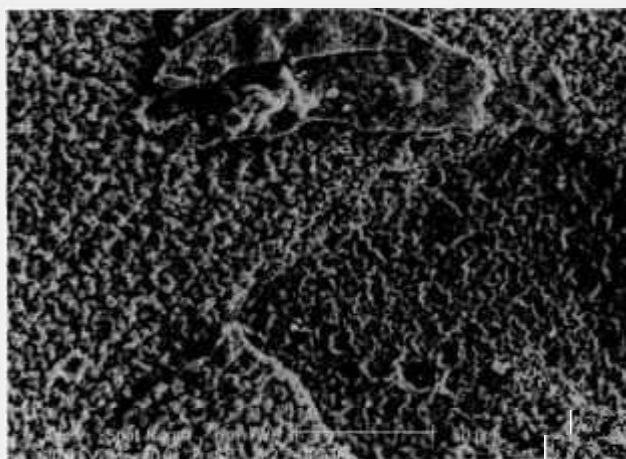


Figura 38: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr após o 5º ciclo de oxidação.

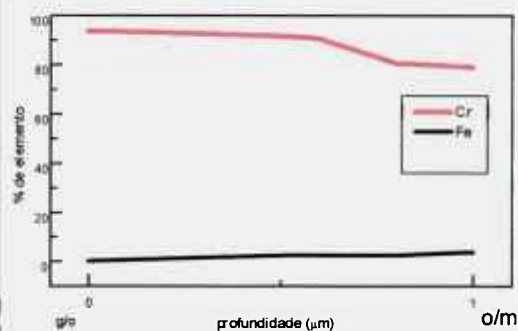
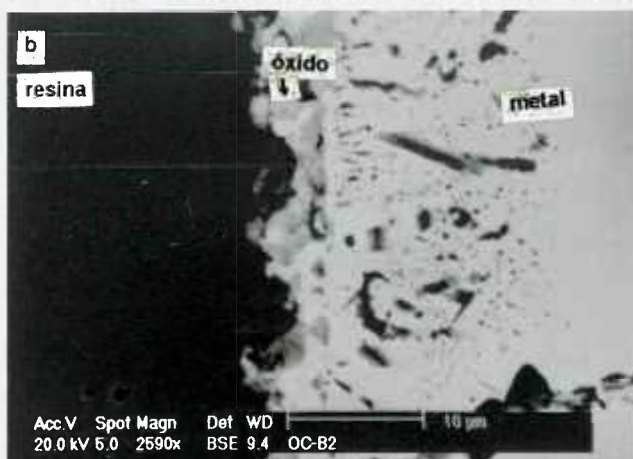


Figura 39: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-1Y após o 15º ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) seção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

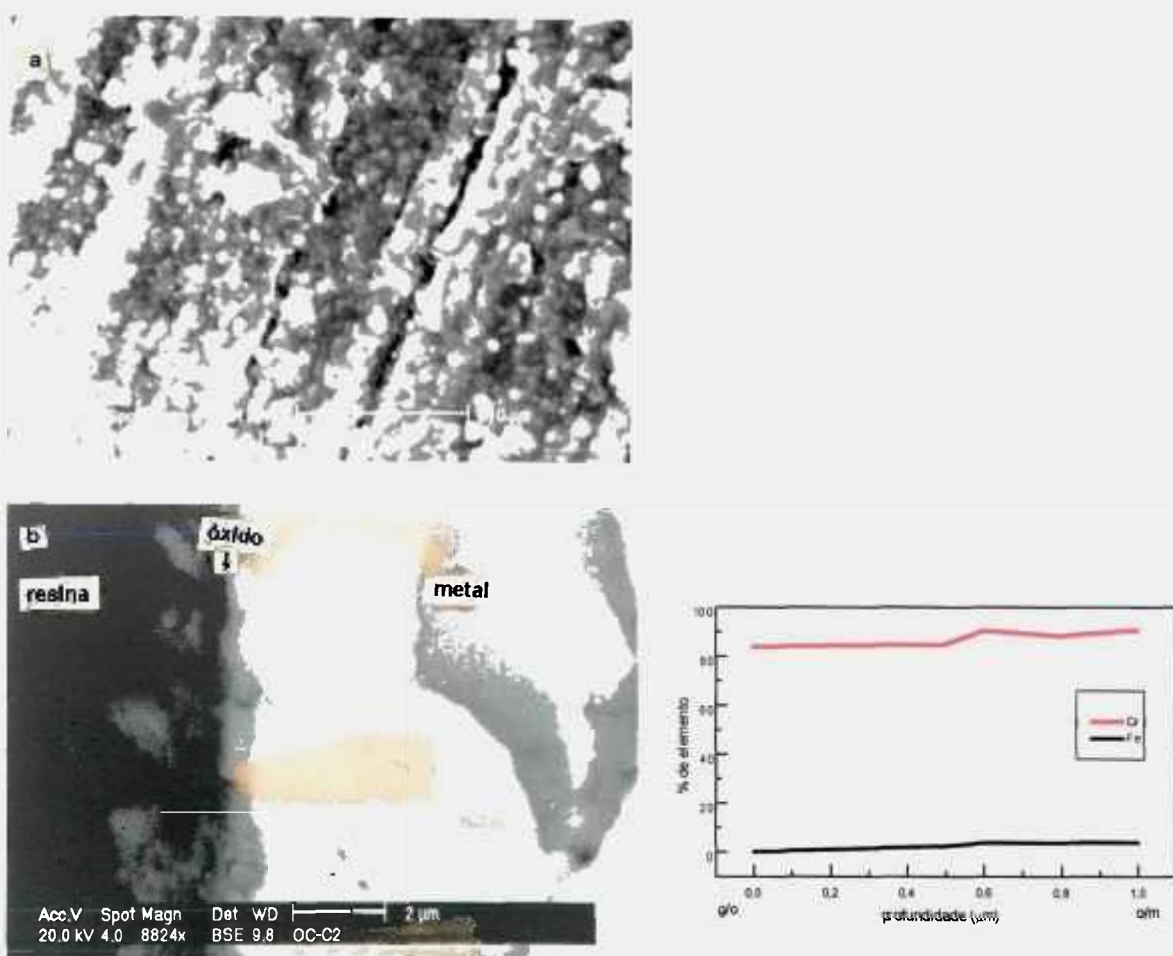


Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Pr após o 15° ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

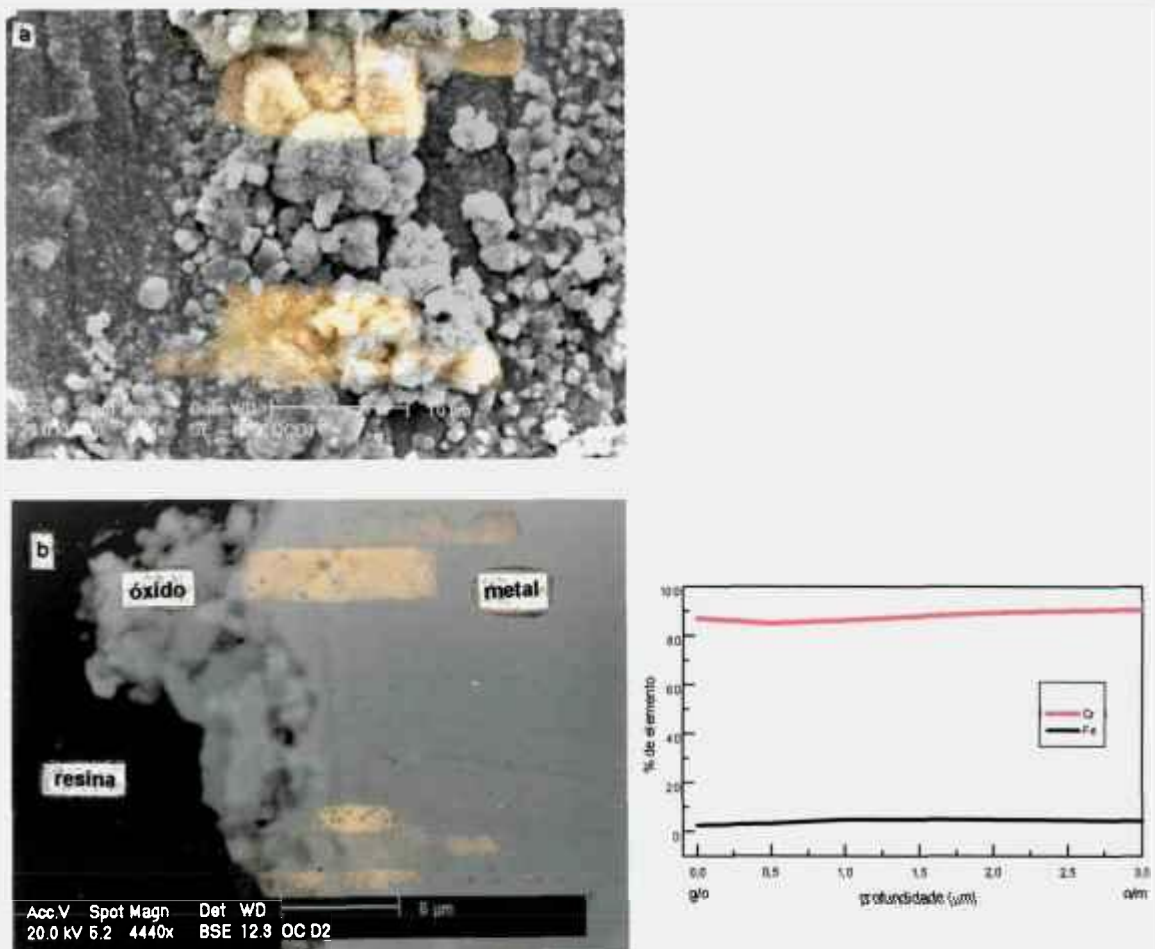


Figura 41: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr-0,5Dy após o 15° ciclo de oxidação: (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem do elemento em função da profundidade da camada.

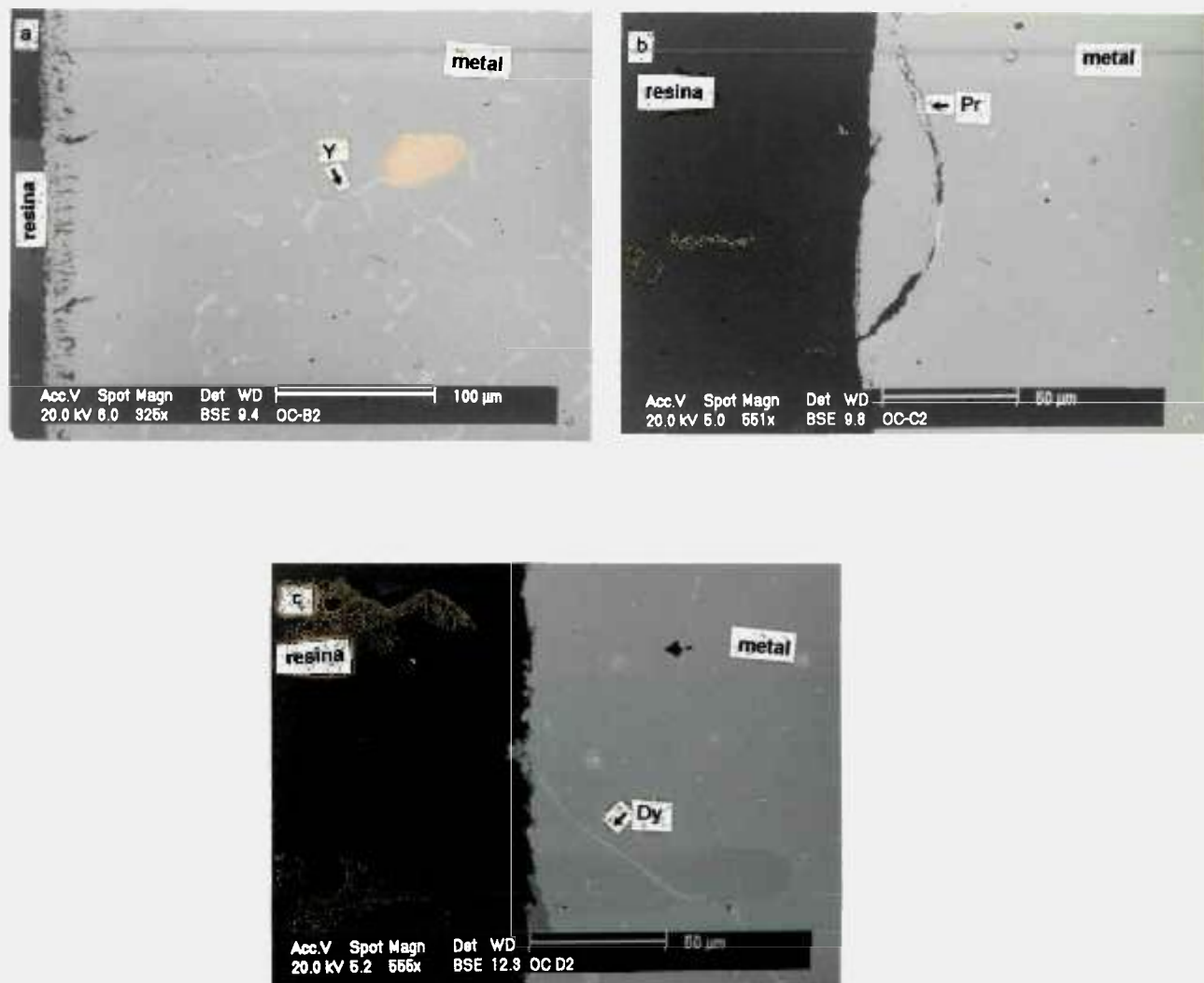


Figura 42: Micrografia eletrônica de varredura das secções transversais da: (a) liga Fe-20Cr-1Y, (b) liga Fe-20Cr-0,5Pr, (c) liga Fe-20Cr-0,5Dy, após ensaios de oxidação cíclicos.

6.2.2. Ligas com Recobrimentos Superficiais de OTR

Verifica-se por meio das micrografias apresentadas a seguir que há regiões onde o revestimento com óxidos de terras-raras não teve boa aderência e após vários ciclos destaca-se do substrato. Nessas regiões onde o revestimento com óxidos de terras-raras destaca-se, observamos uma maior espessura do óxido de cromo.

Na figura 43 estão apresentados os resultados dos ensaios de oxidação cíclicos da liga Fe-20Cr e das ligas Fe-20Cr recobertas com óxidos de Y, Pr e Dy. Pode-se observar que as ligas com adição de terras-raras apresentam menores taxas de oxidação e que são bastante próximas, comparadas às da liga sem revestimento.

Na figura 44a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Y após o 6° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram presença de óxido de Y, sobre a superfície da amostra. Na figura 44b, micrografia eletrônica de varredura da secção transversal, onde as análises por EDS indicaram que o teor de Y é alto na interface gás/óxido e diminui na direção da interface metal/óxido (figura 44c). A espessura da camada de óxido está entre 2,5 e 3,0 μm . Nas regiões de trincas no óxido de terra-rara foi observado a presença de óxido de cromo.

Na figura 45a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr após o 7° ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram presença de óxido de Pr, que está distribuído homogeneamente sobre a superfície da amostra. Na figura 45b, micrografia eletrônica de varredura da secção transversal, as análises por EDS indicaram que o teor de Pr é elevado na interface gás/óxido e diminui na direção da interface metal/óxido (figura 45c). A espessura da camada de óxido está entre 2,5 e 3,0 μm .

Na figura 46a está apresentada a micrografia eletrônica de varredura da superfície da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Dy após o 6º ciclo de oxidação. Análises de EDS indicaram acentuada presença de óxido de Dy, sobre a superfície da amostra. Na figura 46b, micrografia eletrônica de varredura da secção transversal, as análises por EDS indicaram que o teor de Dy é alto na interface gás/óxido e diminui na direção da interface metal/óxido (figura 46c). Observamos também presença de pontos claros no óxido que são ricos em Dy, indicando que este segrega para o interior da camada de óxido. A espessura da camada de óxido está entre 2 e 5 μm . Nas regiões de trincas no óxido de terras-raras foi observado a presença de óxido de cromo.

Os dados apresentados acima, mostram que os íons de terras-raras no recobrimento migram para o interior do óxido formado. Isso foi verificado através 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.

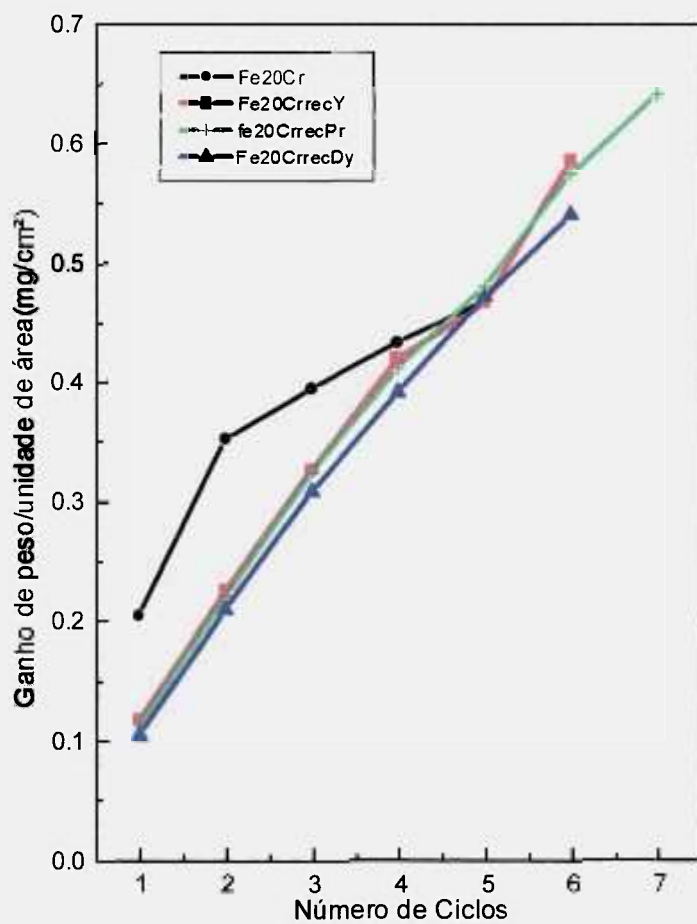


Figura 43: Ganho de peso por unidade de área da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras, em função do número de ciclos de oxidação.

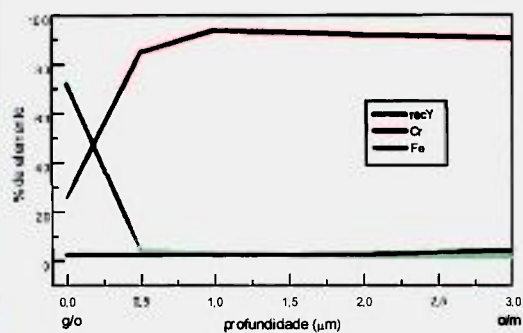
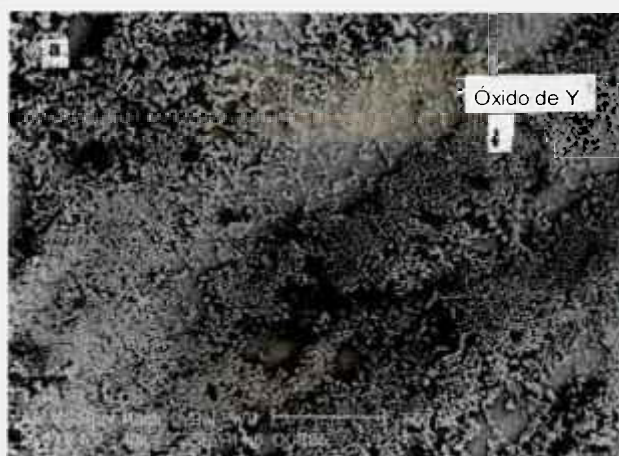


Figura 44: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Y após o 6° ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada.

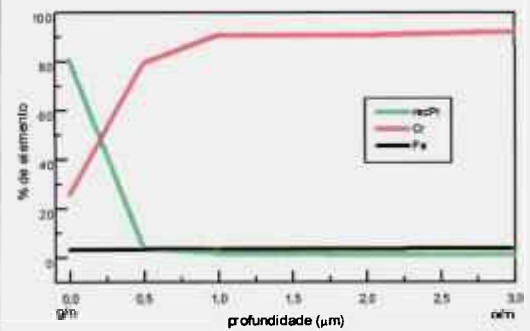
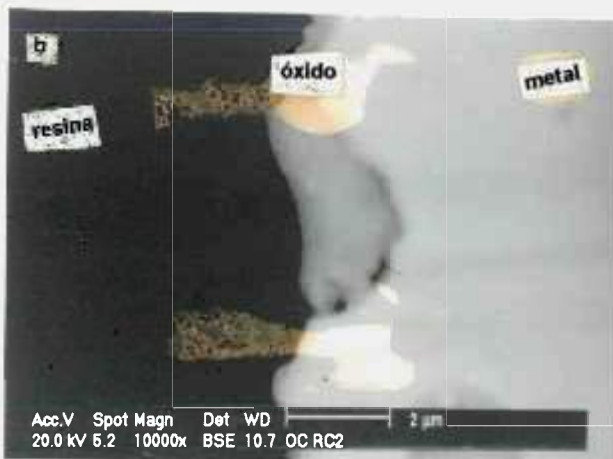
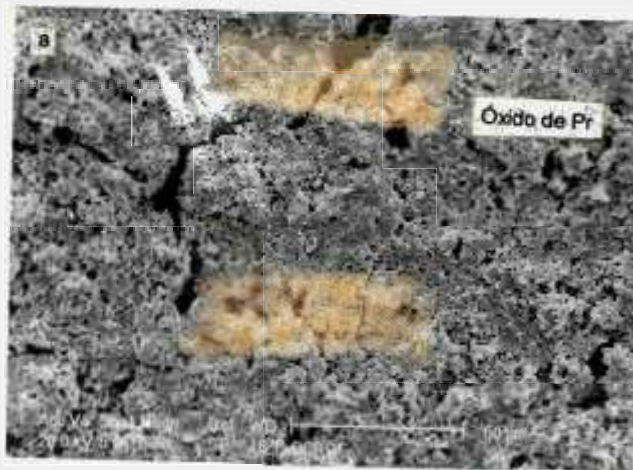


Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Pr após o 7º ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) seção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada.

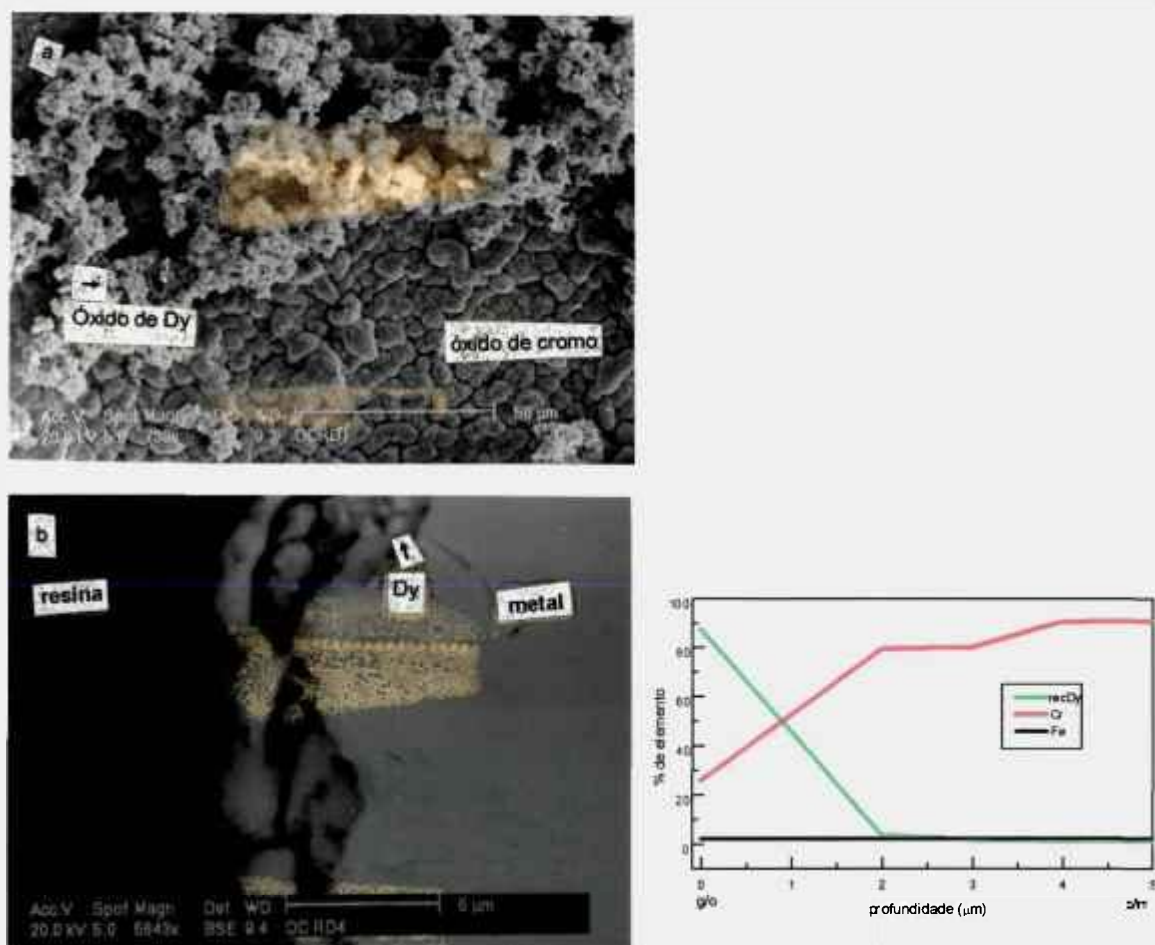
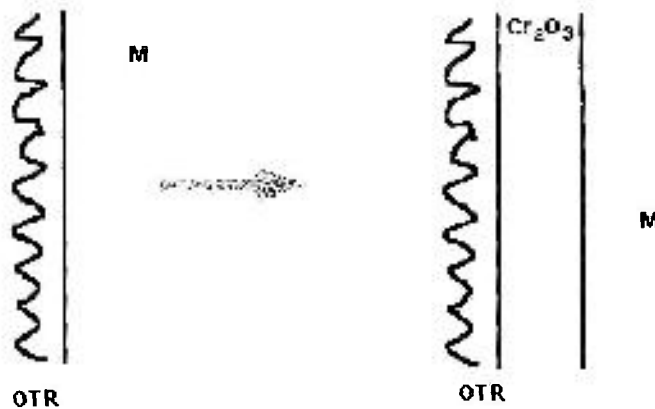


Figura 46: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxido de Dy após o 6° ciclo de oxidação à 1000°C por 2 horas. (a) superfície da amostra, (b) secção transversal desta amostra e (c) porcentagem de elemento em função da profundidade da camada.

7.DISSCUSSÃO GERAL

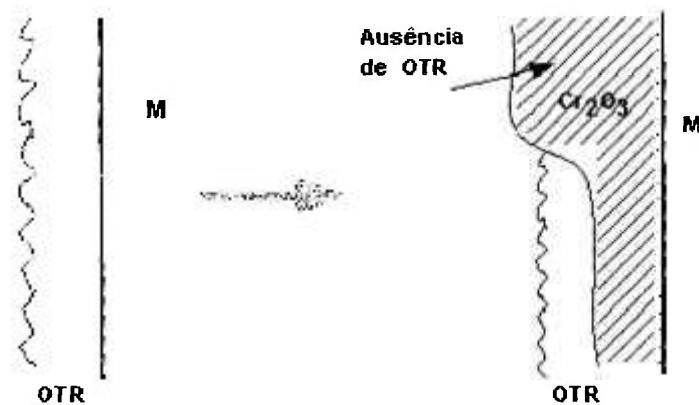
Neste trabalho avaliou-se a influência de elementos de terras-raras no comportamento de oxidação das ligas formadoras de cromia. Observou-se que, a velocidade de oxidação das ligas contendo terras-raras diminui, a aderência da camada oxidada aumenta e o mecanismo de difusão torna-se predominantemente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

Nota-se que os recobrimentos com óxidos 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. Este fato está de acordo com a observação dos recobrimentos na superfície após a oxidação, pois não houve perda de aderência do óxido. A seguir, um desenho esquemático mostra como ocorre o processo.



O oxigênio se difunde pelos poros do pelo recobrimento reage com o cromo para formar o Cr_2O_3 . Os óxidos de terras-raras, provavelmente, atuam como sítios para nucleação da cromia. Hussey e Graham [27], realizaram estudos de oxidação, em ligas Fe-26Cr, Fe-16Cr, Ni-25Cr e Cr puro, não recobertas e recobertas com óxidos de terras-raras, por meio da técnica de ^{18}O /SIMS. Mostraram que, em ligas Fe-Cr, o crescimento da cromia era predominantemente por difusão catiônica, pois, observaram que a quantidade de ^{18}O encontrada no óxido na interface óxido/gás, era maior do que a esperada, caso o mecanismo para a sua formação fosse por meio de troca por difusão na rede. Sugeriram então, que o óxido de ^{18}O é formado pela difusão de cátions. Alguns autores apud Hussey e Graham [27], sugeriram também que a terra-rara estava localizada nos contornos de grão dos óxidos, talvez como partículas discretas ou como íons. A observação por estes mesmos autores de óxido de terra-rara, com ^{18}O nos contornos de grão, sugere que o transporte deste íon ocorra ao longo dos contornos. Além disso, também verificaram a existência de TRCrO_3 , cuja formação diminuiria a difusão de cátions de Cr favorecendo a difusão de íons oxigênio. Isto, ocasionaria uma mudança no mecanismo de oxidação. Caso a terra-rara no óxido estiver localizada no contorno de grão, a associação do ^{18}O com a terra-rara sugere que o transporte de ^{18}O através do óxido ocorre ao longo dos contornos de grãos. Com isso, há um impedimento da difusão de cátions de Cr pelos contornos de grão, pela formação de TrCrO_3 , de tal modo que a mobilidade de ânions de oxigênio exceda a dos cátions, ocasionando uma mudança no mecanismo de oxidação. Acredita-se que o óxido de terra-rara observado nos contornos de grãos do óxido de Cr_2O_3 ou, alternativamente, na interface metal/óxido forneça uma fonte de íons de terras-raras, que inibe o fluxo de cátions. O tamanho de íons de terras-raras também parece ser um fator que influencia sua eficiência. Com isso, o grau de influência das terras-raras pode ser verificado pela formação do TRCrO_3 . Estes óxidos binários são insolúveis no Cr_2O_3 e residem ao longo do contorno de grão da cromia, ou na interface metal/óxido, onde podem atuar como fonte de íons de terra-rara e assim, inibirem o fluxo de íons de Cr^{3+} . Caso a terra-rara estivesse em solução sólida, estaria

distribuída através do óxido, não atingindo concentrações suficientes nos contornos de grãos do óxido para ser eficiente. Desta forma, o crescimento da camada de Cr_2O_3 é reduzido na presença de óxidos de terras-raras na superfície. Onde o recobrimento não teve boa aderência o crescimento de Cr_2O_3 foi contínuo. O esquema abaixo ilustra este processo.



Com relação às ligas Fe-20Cr sem adição de terras-raras, observamos inicialmente, a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3). Quando a liga empobrece em cromo devido à formação do óxido, o ferro começa a difundir e forma o óxido de ferro (Fe_2O_3). O desenvolvimento dos óxidos de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 é influenciado também por fatores termodinâmicos. O cromo ($\Delta G \text{Cr}_2\text{O}_3 = -252,9 \text{ kcal/mol}$) tem maior afinidade ao oxigênio do que o ferro ($\Delta G \text{Fe}_2\text{O}_3 = -177,4 \text{ kcal/mol}$) e forma um óxido mais estável, enquanto que, o Fe_2O_3 é um óxido menos estequiométrico [1]. O sistema Fe-Cr pode ser considerado de duas maneiras: a primeira com baixos conteúdos de cromo na liga, e a segunda com elevado conteúdo de cromo na liga. Quando a liga tem baixo conteúdo de cromo, não são verificadas zonas

de oxidação interna. Isto ocorre porque a velocidade com que o óxido externo é formado é mais rápida do que a da velocidade de formação da zona de oxidação interna, que é consideravelmente pequena. São formados na superfície do metal tanto óxidos ricos em cromo, como óxidos ricos em ferro. Certa quantidade de cromo entrará em solução sólida na fase FeO, devido à estabilidade do espinélio. Entretanto, não foi observado aumento de vacâncias no FeO. Desta forma, raramente é observado um aumento de velocidade. Quando se aumenta o conteúdo de cromo, íons de Fe^{2+} são progressivamente bloqueados pelas ilhas de FeCr_2O_4 e a camada de FeO correspondente, torna-se relativamente mais fina do que a camada de Fe_3O_4 . Nesse estágio a velocidade de reação é ainda mais rápida e típica do Fe puro. Quando o conteúdo de cromo é aumentado consideravelmente, um óxido de espinélio misto $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ é formado e a constante de velocidade parabólica é reduzida. Aparentemente, íons de Fe são mais móveis neste óxido do que os de Cr^{3+} e, para longos períodos de oxidação, óxidos de Fe puro podem ser encontrados na superfície externa. Logo, com elevadas concentrações de Cr na liga, íons de Fe dissolvem - se e difundem rapidamente através da camada de Cr_2O_3 e eventualmente é formada uma camada externa de óxido de Fe [7]. O transporte de ambos os cátions, Cr^{3+} e Fe^{3+} controla o processo. Esta etapa é ilustrada no esquema a seguir.



Quando adicionou-se terras-raras na forma metálica à liga Fe-20Cr, esta proporcionou um aumento na resistência à escamação, tanto nos ensaios isotérmicos, como nos ensaios cíclicos. Verificou-se também que a adição de elementos de terras-raras favoreceu a formação de uma camada rica em cromo próximo a interface metal/óxido. O processo pelo qual isto ocorre é similar a aquele da presença de recobrimentos com óxidos de terras-raras. Pieraggi e Rapp [6], propuseram explicações alternativas, baseadas nas reações interfaciais para o efeito do elemento reativo na cinética de crescimento do óxido de cromo, que são: (i) o coeficiente de difusão intrínseco para o Cr é maior do que o do Fe, na liga Fe-Cr. Caso o crescimento do óxido por difusão catiônica for bloqueado, um mecanismo alternativo (difusão aniônica) torna-se predominante; (ii) Kofstad e Lilerud apud Pieraggi e Rapp [6], consideraram que os defeitos pontuais principais na cromia para baixas pressões de oxigênio são intersticiais de Cr, enquanto que, vacanciais de Cr são dominantes a pressões elevadas de oxigênio. Pieraggi e Rapp [6], ressaltaram que o crescimento do grão no substrato metálico, pode destruir localmente as relações epitaxiais, metal/óxido e deste modo, levar a uma perda de ligação na interface. Por esta razão, a pouca aderência do óxido formado por difusão catiônica, especialmente na oxidação cíclica, é compreensível. No caso do crescimento do óxido por difusão aniônica, quaisquer partículas insolúveis ou superficiais são incorporadas no óxido. Deste modo, o excelente contato entre metal/óxido, associado ao crescimento do óxido por difusão aniônica não são reduzidos pelas impurezas intersticiais. A incorporação das partículas de OTR na cromia, observado neste trabalho comprovam desta forma também que o crescimento do óxido foi por difusão aniônica. King e Peterson apud Pieraggi e Rapp [6], verificaram que grãos extremamente pequenos são formados por difusão de ânions.

Obtivemos também tamanhos de grãos pequenos na presença de terras-raras, uma prova adicional de que o crescimento da cromia era devido a difusão aniônica. Isto só foi possível, porque o elemento reativo no contorno de grão, bloqueia o movimento dos íons de cromo. Com isso, a cromia formada na

interface metal/óxido pela difusão aniônica possui grãos finos e com elevada aderência.

As constantes cinéticas (k) obtidas, mostraram que o crescimento do óxido seguia a lei parabólica. Os valores obtidos para k estavam próximos aos disponíveis em literatura, indicando também que o comportamento cinético é parabólico. As ligas com adição de Pr, tanto na forma de recobrimento superficial, como na forma de elemento de liga, apresentaram os menores valores de k , indicando a maior influência sobre resistência à oxidação.

Comparando-se a influência das três terras-raras (Y, Pr e Dy) sobre o crescimento da cromia, com a razão, raio iônico da terra-rara / raio iônico do cromo (tabela IX), verificamos que, quanto maior o raio iônico, maior a influência sobre a resistência à oxidação. Observamos que o raio iônico do OTR é diretamente proporcional a influência sobre o crescimento de cromia. Quanto maior o raio iônico da terra-rara, maior é a diferença entre raio iônico da terra-rara e o raio iônico do cromo. Com isto, a força motriz para o íon de terra-rara segregar para os contornos de grão é maior. Os íons de terra-rara que ocupam os sítios próximos, ou os contornos de grão, bloqueiam o movimento do íon Cr^{3+} [6, 27, 38, 45, 48]. Com o objetivo de comprovar esta observação, foram extraídos de vários trabalhos da literatura o grau de influência de diferentes terras-raras, sobre o comportamento de oxidação das ligas formadoras de cromia. Estes dados estão compilados na tabela X. Nestes trabalhos não constam esta observação. Podemos verificar em termos gerais que quanto maior o raio iônico, maior a influência sobre a velocidade de oxidação das ligas formadoras de cromia a 1000°C.

Tabela IX: Comparação entre os raios iônicos das terras-raras e do cromo.

Íons de terras-raras	r_{RE} / r_{Cr}
Y	1,39
Dy	1,42
Pr	1,57

Tabela X: Listagem de elementos de terras-raras em ordem de influência crescente na oxidação de ligas formadoras de cromia. Dados extraídos das referências mencionadas. Relação dos raios iônicos dos elementos de terras-raras e raio iônico do cromo.

Influência dos elementos	Referências							
	6		11		12		13	
Menor	TR	r_{TR}/r_{Cr}	TR	r_{TR}/r_{Cr}	TR	r_{TR}/r_{Cr}	TR	r_{TR}/r_{Cr}
↓	Y	1,39	Gd	1,46	Y	1,39	Y	1,39
↓	La	1,64	Sm	1,50	La	1,64	Gd	1,46
↓			Nd	1,54	Ce	1,60	La	1,64
↓			La	1,64				
Maior			Ce	1,60				
Liga	Fe-20Cr		AISI 304		Fe-26Cr		Ni-20Cr	
Temperatura de ensaio	1000°C		900 e 1000°C		900°C		1000°C	

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho sobre a influência de elementos de terras-raras sobre o comportamento de oxidação das ligas formadoras de cromia. Obtivemos as seguintes conclusões:

- 1 – A adição de terras-raras, Y, Pr e Dy, aumenta a resistência à oxidação.
- 2 – Os elementos de terras-raras, propiciaram a formação de óxido de cromo, na interface metal/óxido, reduzindo a velocidade de oxidação.
- 3 – O tamanho de grão do óxido de cromo formado nas ligas contendo terras-raras na forma metálica foi menor, pois, os íons de terras-raras, no óxido de cromo, segregam para os contornos de grão, bloqueando o seu crescimento.
- 4 - A camada de cromia formada nas ligas Fe-20Cr que contêm terras-raras, e na liga com recobrimento superficial de terras-raras, era mais fina e flexível, e conseqüentemente, mais aderente.
- 5 – Nas ligas com recobrimento superficial de óxido de terras-raras, notou-se a presença de íons de terra-rara no interior da camada de cromia.
- 6 – As terras-raras observadas nos contornos de grãos do óxido de cromo, bloqueiam a difusão de íons de cromo, e desta forma, reduzem o crescimento da camada de cromia.
- 7 – Os ensaios cíclicos, mostraram que a camada de óxido de cromo era mais aderente nas ligas fundidas que contém terras-raras e nas ligas com recobrimentos superficiais de terras-raras.

8 – Os valores das constantes cinéticas de oxidação (k) obtidos para as ligas com adição de terras-raras mostram o comportamento parabólico. Os valores foram menores que os da liga sem adição de terra-rara, indicando menor velocidade de oxidação e maior resistência a oxidação.

9 – Constatou-se que a resistência à oxidação aumenta com o raio iônico da terra-rara. Assim, a eficiência dos elementos de terras-raras foi $Pr > Dy > Y$.

9.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Stott, F. H. – Influence of Alloy Additions on Oxidation – **Materials Science and Technology**, vol.5, (1989), pp.734-740.
- [2] – Pettit, F.S.; Goward, G. W. – High Temperature Corrosion and Use of Coatings for Protection – **The Metallurgical Society of AIME**, (1981), pp.170-186.
- [3] – Hou, 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, (1987), pp.295-302.
- [4] – Smeggil, J. G. – Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale Adherence – **Materials Science and Engineering**, vol. 87, (1987), pp.261-265.
- [5] – Moon, D. P. – Role of Reactive Elements in Alloys Protection – **Materials Science and Technology**, vol.5, (1989), pp.754-764.
- [6] – Pieraggi, B.; Rapp, R. A. – Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect – **J. Electrochem. Soc.**, vol.140, n10, (1993), pp.2844-2850.
- [7] – Birks, N.; Meier, G. H. – **Introduction to High Temperature Oxidation of Metals**, London: Edward Arnold, (1983).
- [8] – Scully, J. C. – **Fundamentals of Corrosion** – Pergamon Press, New York, (1966), pp.1-42.

[9] – Kofstad, P. – Oxidation Mechanisms for Pure Metals in Single Oxidant Gases – **In: High Temperature Corrosion – National Association of Corrosion Engineering (NACE-6)**, (1981), pp.123-138.

[10] – Ramanathan, L. V. – **Corrosão e seu Controle** – editora Hemus, (1988).

[11] – Bradford, S. A. – Fundamentals of Corrosion in Gases – **Metals Handbook Corrosion**, 9° edição, vol. 13, (1987), pp. 61-76.

[12] – Lange, N. A.; Forker, G. M. – Handbook of Chemistry, 10^aed., New York, McGraw-Hill, (1961).

[13] – Gschneidner, K. – Rare Earth the Fractal Fifteen – Serie Understanding the Atom – **U. S. Atomic Energy Comission**, (1970).

[14] – Nurse, M. – Not so Rare – but Still Expensive Rare Earth Metal – **Metal Bulletin Monthly**, (1990), pp.52-55.

[15] – Weast, R. C.; Astle, J. M. – **Handbook of Chemistry and Physics**, Florida, CRC Press, (1990).

[16] – Krumholz, P.; Briol, K. – Brazilian Practice in the Separation of Rare Earth,pp.184-195.

[17] – Queiroz, C. A. S.; Sood, S. P.; Abrão, A. – Separação de Cério Fracionado de Terras Raras a Partir de Cloretos Mistos – **In: Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP**, Vol. 3, (1982).

[18] – Breuer, H. – Química Generale e Inorgánica – **In: Atlas de Química**, vol.1, Alianza Editorial, Madrid, (1987).

- [19] – Landkof, M.; Levy, A. V.; Boone, D. H. – The Effect of Surface Additives on the Oxidation of Chromia – Forming Alloys - **Corrosion**, NACE, vol.41, n°6,(1985), pp.344-357.
- [20] – Rhys-Jones, T. N.; Grabke, H. J. – The Effects of Various Amounts of Alloyed Cerium and Cerium Oxide on the high Temperature Oxidation of Fe-10Cr and Fe-20Cr Alloys – **Corrosion Science**, vol.27, n1, (1987), pp.49-73.
- [21] – Huntz, A. M. – Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys – **Materials Science and Engineering**, 87, (1987), pp.251-260.
- [22] – Nagai, H. – Effect of Rare Earth Metals and Oxides Addition on the High Temperature Oxidation of Ni-Cr and Fe-Cr Alloys – **Materials Science Forum**, vol.43, (1989), pp.75-130.
- [23] – Ramanathan, L. V. – Comportamento de Aços Inoxidáveis Recobertos com Óxidos de Terras Raras – **9° CBECIMAT**, (1990), pp.712-715.
- [24] – Jedlinski, J.; Bennett, M. J. – Experimental Data on the Spallation of Protective Oxide Scale: A Brief Literature Survey – **Materials at High Temperatures**, vol.12, n2-3, (1994), pp.169-175.
- [25] – Nagl, M.M.; Saunders, R. J. – Experimental Data on Oxide Fracture – **Materials at High Temperatures**, vol.12, n.2-3, (1994), pp.163-169.
- [26] – Hancock, P.; Nicholls, J. R. – Failure of Oxide Scales – **Materials at High Temperatures**, vol.12, n2-3, (1994), pp.209-218.
- [27] – Hussey, R. J.; Graham, M. J. – The Influence of Reactive – Element Coatings on the High-Temperature Oxidation of Pure – Cr and High – Cr – Content Alloys – **Oxidation of Metals**, vol.45, n.3/4, (1996), pp.349-374.

[28] – Rapp, R. A. – The High Temperature oxidation of Metals Forming Cation – Diffusing Scales – **Metallurgical Transactions A**, vol.15A, (1984), pp.765-782.

[29] – Giggins, C. S.; Kear, B. H. – Factors Affecting Adhesion of Oxide Scales on Alloys – **Metall. Trans.**, v.5, (1974), pp.1685-1689.

[30] – Whittle, D. P.; Stringer, J. – Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions – **J. Philos. Trans. R. Soc. London**, ser.A, 295, (1980), pp.309-329.

[31] – Allan, I. M.; Whittle, D.P. – The Oxidation Behavior of CoCrAl Systems Containing Active Elements Additions – **Oxidation of Metals**, vol.12, n1, (1978), pp.35-66.

[32] – Hussey, R. J.; Papaioacovou, P. – The Effect of Ceria Coatings on the High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys – **Materials Science and Engineering**, A120, (1989), pp.147-151.

[33] – Stringer, J. – The Reactive Elements Effect in High-Temperature Corrosion – **Materials Science and Engineering**, A120, (1989), pp.129-137.

[34] – Strawbridge, A. ; Hou, P. Y. – The Role of Reactive Elements in Oxide Scale Adhesion – **Materials at High Temperatures**, vol.12, n2-3, (1994), pp.177-181.

[35] – Polman, E. A.; Frausen, T. ; et al – The Reactive Element Effect: Ionic Processes of Grain – Boundary Segregation and Diffusion in Chromium Oxide Scales – **J. Phys. Condens. Matter.**, vol.1, (1989), pp.4497-4510.

[36] – Pieraggi, B.; Rapp, R. A. – Stress Generation and Vacancy Annihilation During Scale Growth Limited by Cation – Vacancy Diffusion – **Acta Metall.**, vol.36, n.5, (1988), pp.1281-1289.

[37] – Hou, P. Y.; Shui, Z. R. – Oxidation Behavior of Co-15wt%Cr Alloy Containing Dispersed Oxides Formed by Internal Oxidation – **Corrosion**, vol.48, n.12, (1992), pp.990-1000.

[38] – Przybyski, K.; Garrat-Reed, A. J. – Grain Boundary Segregation of Yttrium in Chromia Scales – **J. Electrochem. Soc.**, vol.135, n 2, (1988), pp.509-517.

[39] – Papaiacovou, P.; Hussey, R. J. – The Effect of CeO₂ Coatings on the Oxidation Behaviour of Fe-20Cr Alloys in O₂ at 1173K – **Corrosion Science**, vol.30, n.4/5, (1990), pp.451-460.

[40] – Roy, S. K.; Seal, S. K. – Effect of Superficially Applied Cerium Oxide Coating on the Non-Isothermal Oxidation of AISI 321 Grade Stainless Steel – **Journal of Materials Science Letters**, 12, (1993), pp.249-251.

[41] – Rhys-Jones, T. N.; Grabke, H. J. – Use of Cerium and Cerium Oxide Additions to Improve High Temperature Oxidation Behavior of Fe-Cr Alloys – **Materials Science and Technology**, vol.4, (1988), pp.446-454.

[42] – Cotell, C. M.; Yurek, G. J. – The Influence of Grain – Boundary Segregation of Y in Cr₂O₃ on the Oxidation of Cr Metal. II. Effects of Temperature and Dopant Concentration – **Oxidation of Metals**, vol.34, n.3/4, (1990), pp.201-216.

[43] – Cotell, C. M.; Yurek, G. J. – The Influence of Grain – Boundary Segregation of Y in Cr₂O₃ on the Oxidation of Cr Metal – **Oxidation of Metals**, vol.34, n.3/4, (1990), pp.173-200.

- [44] – Funkenbusch, A. W.; Smeggil, J. G. – Reactive Element – Sulfur Interaction and Oxide Scale Adherence – **Metallurgical Transactions A**, vol. 16A, (1985), pp.1164-1165.
- [45] – Moon, D. P. – Role of Reactive Elements in Alloy Protection – **Materials Science and Technology**, vol.5, (1989), pp.754-764.
- [46] – Przybylski, K.; Yurek, G. T. – The Influence of Implanted Yttrium on the Microstructures of Chromia Scales Formed on a Co-45 Weight Percent Cr Alloy – **J. Electrochem. Soc.**, vol.135, n.2, (1988), pp.517-523.
- [47] – Yang, C. H.; Welsch, G. E. – Analytical Electron Microscopy Investigation of the Oxide Scale on an Yttrium – Implanted Ni-20wt%Cr Alloy – **Materials Science and Engineering**, 69, (1985), pp.351-357.
- [48] – Pint, B. A. – Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive – Element Effect – **Oxidation of Metals**, vol.45, n.3/4, (1996), pp.1-37.
- [49] – Nagai, H.; Takebayashi, Y.; et al – Effect of Dispersed Oxides of Rare Earth and Other Reactive Elements on the High Temperature Oxidation Resistance of Fe-20Cr Alloys – **Metallurgical Transactions A**, vol. 12A, (1981), pp.435-442.
- [50] – Wolff, I. M.; Iorio, L. E. ; et al – Oxidation and Corrosion Behaviour of Fe-Cr and Fe-Cr-Al Alloys with Minor Alloying Additions – **Materials Science and Engineering**, A241, (1998), pp.264-276.
- [51] – Tsai, S. C.; Huntz, A. M.; et al – Growth Mechanism of Cr₂O₃ Scales: Oxygen and Chromium Diffusion, Oxidation Kinetics and Effect of Yttrium – **Materials Science and Engineering**, A212, (1996), pp.6-13.

[52] – Tsuzi, E. – The Role of Yttrium on the Oxide Adherence of Fe-24Cr Base Alloys – **Metallurgical Transactions A**, vol.11A, (1980), pp.1965-1972.

[53] – Sigler, D. R. – The Oxidation Behavior of Fe-20Cr Alloys Foils in a Synthetic Exhaust-Gas Atmosphere – **Oxidation of Metals**, vol.46, n.5/6, (1996), pp.335-364.

[54] – Hou, P. Y.; Shui, Z. R.; et al – Effect of Reactive Element Oxide Coatings on the High Temperature Oxidation Behavior of a FeCrAl Alloys – **J. Electrochem. Soc.**, vol.139, n.4, (1992), pp.1119-1129.

[55] – Smeggil, J. G.; Shuskus, A. J. – The Oxidation Behavior of Some FeCrAlY, FeCrAl, and Yttrium Ion – Implanted FeCrAl Alloys Compared and Contrasted – **J. Vas. Sci. Technol.**, A4(6), (1986), pp.2577-2582.

[56] – Mrowec, S.; Jedlinski, J.; et al – The Influence of Certain Reactive Elements on the Oxidation Behavior of Chromia and Alumina – Forming Alloys – **Materials Science and Engineering**, A120, (1989), pp.169-173.

[57] – Saito, Y.; Maruyama, T.; et al – Adherence of Oxide Scale Formed on Ni-20Cr-1Si Alloys with Small Additions of Rare Earth Elements – **Materials Science and Engineering**, 87, (1987), pp.275-280.

[58] – Malik, A. U.; Natesan, K. – High – Temperature Oxidation and Sulfidation of Fe-20Cr-16Ni-4Al-1Y₂O₃ Oxide – Dispersion – Strengthened Alloy – **Argonne National Laboratory, ANL/FE – 89/7**, Argonne, Illinois 60439, (1989), pp.1-41.

[59] – Woodhead, J. L. – Improvements in or Relating to the Production of Ceria – **Patent Specifications 1342893**, (1974).

[60] – Woodhead, J. L. – Production of Ceria – **United States Patent 3761571**, (1973).

[61] – Woodhead, J. L. – Improvements in or Relating to Dispersion – **Patent Specifications 1603794**, (1981).

[62] – Czerwinski, F.; Smeltzer, W. W. – The Early Stage Oxidation Kinetics of CeO₂ Sol-Coated Nickel – **J. Electrochem. Soc.**, vol. 140, n°9, (1993), pp.2606-2615.

[63] – Nelson, R. L.; Ramsay, J. D. F. et al. – The Coating of Metals With Ceramic Oxides Via Colloidal Intermediates – **Metallurgical and Protective Coatings, Thin Solid Films**, 81, (1981), pp.329-337.

[64] – Guy, A. G. – **Ciências dos Materiais**, editora EDUSP, (1980), capítulo 7, pp.292-321.

[65] – Van Vlack, L. H. – **Princípios de Ciências dos Materiais**, editora Edgard Blücher Ltda, capítulo 10, (1970), pp.269-290.

[66] – Moraes, D. S. – **Cinética e Mecanismo de Oxidação de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício com Adição de Terras Raras**, dissertação (mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (1998).

[67] – Monceau, D.; Pieraggi, B. – Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass – Gain Curves – **Oxidation of Metals**, vol.50, nos 5/6, (1998), pp.477-493.

[68] – Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. – **The Theory of Rate Processes**, Mc Graw – Hill, (1941).

[69] – Moore, J. W.; Pearson, R. G. – **Kinetics and Mechanism**, John Wiley & Sons, (1981).

[70] – Choquet, P. ; Indrigo, C. – Microstructure of Oxide Scales Formed on Cyclically Oxidized M-Cr-Al-Y Coatings – **Materials and Engineering**, 88, (1987), pp.97-101.