

COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO DA LIGA Fe - 20Cr RECOBERTA COM ÓXIDOS DE TERRAS RARAS VIA PROCESSO SOL-GEL

Stela Maria de C. Fernandes e Lalgudi V. Ramanathan
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN/SP)
Travessa R, 400 - C.P.-11049, Pinheiros
CEP - 05422-970, São Paulo,SP

RESUMO

As ligas à base de ferro com elevado teor de cromo utilizadas a temperaturas elevadas são resistentes à oxidação devido à formação de óxidos protetores. A adição de elementos de terras raras mostrou uma melhoria na resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia. Várias técnicas podem ser utilizadas para aplicar terras raras na superfície das ligas, e o processo sol-gel é considerado o mais eficiente. Neste trabalho apresenta-se a influência do recobrimento da superfície da liga Fe-20Cr por sóis de terras raras (Y_2O_3 , Dy_2O_3 e Pr_2O_3) sobre o comportamento da oxidação. Os sóis foram preparados com óxidos de terras raras, adicionando-se ácido nítrico, água e surfactante não iônico. Realizou-se ensaios isotérmicos nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C por tempos de 5, 10, 20 e 40 horas. Observou-se que a presença de surfactante não iônico favorece uma distribuição mais homogênea dos óxidos de terras raras, porém com algumas descontinuidades. Observou-se também por ensaios isotérmicos que o óxido de Pr apresenta maior proteção quanto à oxidação, comparado com os outros óxidos.

Palavras - chaves: oxidação, terras raras, sol-gel.

ABSTRACT

Iron based alloys with high Cr contents, utilized at elevated temperatures, are oxidation resistant due to the formation of a slowly growing, protective oxide layer. The addition of rare earth (RE) elements improve oxidation behavior of chromia forming alloys. A number of techniques have been used to apply RE to the surfaces of alloy substrates and the sol gel process is considered to be significantly more efficient. This paper presents the effect of applying RE sols (Y_2O_3 , Dy_2O_3 e Pr_2O_3) to the surface of alloy Fe-20Cr on oxidation behavior . The sols were prepared from pure RE oxides, with nitric acid, water and a non-ionic surfactant. Isothermal oxidation was carried out at 900, 1000 and 1100°C for 5, 10, 20 and 40 hours. The presence of a non-ionic surfactant favoured more homogenous distribution of the RE oxides but with some discontinuities. Isothermal oxidation measurements revealed that Pr oxide was more protective than the other rare earth oxides.

Key-words: oxidation, rare earth, sol gel.

1.INTRODUÇÃO

As ligas para uso em temperaturas elevadas tem que possuir propriedades mecânicas adequadas, resistência a degradação química pela reação com o ambiente e facilidade de fabricação. Geralmente, utiliza-se materiais à base de ferro, níquel ou cobalto, pois esses metais têm pontos de fusão relativamente elevados e podem ser fabricados em várias formas com relativa facilidade. Seus óxidos, desenvolvidos em ambientes oxidantes, não são suficientemente protetores para aplicações em temperaturas acima de 550°C. Contudo, a maioria das ligas comerciais resistentes a temperaturas elevadas contêm outros elementos em quantidades suficientes para formação de óxidos protetores, como Cr_2O_3 , Al_2O_3 ou algumas vezes SiO_2 ^(1,2). As ligas utilizadas em temperaturas elevadas também contêm vários outros elementos para melhorar diversas propriedades, tanto da liga como do óxido. Essas incluem vários elementos reativos e entre eles, elementos de terras raras ^(1,2).

As terras raras podem ser adicionadas às ligas em forma de elementos ou como uma dispersão de óxidos. Óxidos de terras raras (OTR) podem ser aplicados também às superfícies das ligas.

O grau de influência dos elementos de terras raras (ETR) sobre a oxidação varia com a forma com que os ETR são adicionados ou aplicados. A aplicação de revestimentos superficiais tem uma influência menor, mas isto é compensado pelo baixo custo dos processos de aplicação dos óxidos e/ou concentrados de terras raras. O uso de recobrimentos superficiais tem outras vantagens. A microestrutura da liga não é alterada e assim as propriedades mecânicas ⁽³⁾.

Neste trabalho apresenta-se a influência do recobrimento da superfície da liga Fe-20Cr por sóis de terras raras (Y_2O_3 , Dy_2O_3 e Pr_2O_3) sobre o comportamento da oxidação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os sóis de terras raras foram preparados como uma dispersão aquosa de óxidos de terras raras (Y, Pr e Dy), em ácido nítrico (HNO_3) e com um surfactante não iônico. 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 sobre a superfície de amostras de Fe-20Cr com dimensões de 1,0 x 1,0 x 0,5 cm e lixadas até grana 400. Em seguida, as amostras recobertas com os sóis de terras raras foram oxidadas à 900, 1000 e 1100°C por tempos de 5, 10, 20 e 40 horas. Posteriormente, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificar a morfologia do gel e do óxido superficial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As figuras 1a,b e c mostram micrografias da liga Fe-20Cr recobertas com Y, Dy e Pr respectivamente. Podemos observar que o gel do óxido de Pr é uniformemente distribuído (figura 1c), enquanto que os de Y e Dy (figuras 1a e 1b) não são uniformemente distribuídos. A morfologia dos géis de óxidos de terras raras varia com a natureza da terra rara. Resultados similares foram observados por outros autores.

As figuras 2a, b e c mostram as superfícies das ligas de Fe-20Cr recobertas com Pr, Y e Dy e posteriormente oxidadas a 900°C por 5 horas. Podemos observar que na amostra recoberta com Pr (figura 2a) não há presença de óxidos de cromo e de ferro, enquanto que nas amostras recobertas com Y e Dy (figuras 2b e c), há regiões com formação de óxido de cromo onde o recobrimento não teve boa aderência. A figura 3 mostra os resultados dos ensaios de oxidação isotérmica à 900°C. Podemos observar que o ganho de massa das amostras não recobertas e recobertas com Dy e Y após 5 horas é maior que das amostras recobertas com Pr, confirmando as observações feitas a partir das micrografias na figura 2. O comportamento de oxidação das amostras após 40 horas foi similar ao observado após 5 horas. As amostras recobertas com Pr mostraram o menor aumento de peso.

As figuras 4a, b e c mostram as superfícies das ligas Fe-20Cr recobertas com Pr, Y e Dy e posteriormente oxidadas a 1000°C por 40 horas. Podemos observar que na amostra recoberta com Pr (figura 4a), o recobrimento continua apresentando boa aderência e não se observa formação de óxidos de cromo e ferro; enquanto que as amostras recobertas com Y e Dy (figuras 4b e c) há formação de óxido de cromo. A figura 5 mostra o comportamento da oxidação a 1000°C. Todas as amostras mostram aumento de peso em função do tempo, que corresponde a formação de óxido de cromo. As amostras recobertas com Pr mostraram a maior resistência a oxidação após 5, 10, 20 e 40 horas.

As figuras 6a, b e c mostram as superfícies das ligas Fe-20Cr recobertas com Pr, Y e Dy e posteriormente, oxidadas a 1100°C por 40 horas. Podemos observar que a amostra recoberta com Pr (figura 6a) continua apresentando boa aderência, porém se observa nas bordas formação de óxido de ferro (lado esquerdo da foto). As amostras recobertas com Y e Dy (figuras 6b e c) apresentam regiões com óxidos de cromo onde o recobrimento não teve boa aderência, e também nas bordas presença de óxido de ferro. Os resultados dos ensaios de oxidação realizados a 1100°C estão apresentados na figura 7. Após 5 horas de oxidação somente as amostras não recobertas mostraram aumento significativo no peso. Estas amostras estão formando óxido de ferro, enquanto as amostras recobertas estão formando somente óxido de cromo. Após oxidação por tempos superiores a 5 horas, todas as amostras, tanto não recobertas como recobertas formam óxidos de cromo e de ferro, resultando nos expressivos ganhos de peso.

4. CONCLUSÕES

1 - A comparação entre os sóis dos óxidos de terras raras utilizados para

recobrimento da liga Fe-20Cr revela que o óxido de Pr foi mais uniformemente distribuído. Este óxido foi também o que mais protegeu as amostras.

2 - Na presença de sóis de terras raras a formação de óxido de cromo é facilitada e portanto maior a proteção do substrato quando exposta a temperaturas elevadas em meios oxidantes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IPT pela fusão da liga em estudo e a firma Hoescht pelo fornecimento do surfactante não iônico. O primeiro autor agradece também ao CNPq pela bolsa concedida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stott, F.H., Influence of Alloy Additions on Oxidation, Materials Science and Technology, v.5, p.734 - 740, 1989.
2. Hou, P. Y. , The Effect of Surface Applied Reactive Metal Oxides on the High Temperature Oxidation of Alloys, Materials Science and Engineering, v.87, p.295 - 302, 1987.
3. Stringer, J., The Reative Elements Effect in High Temperature Corrosion, Materials Science and Engineering, A120, p.129 - 137, 1989.

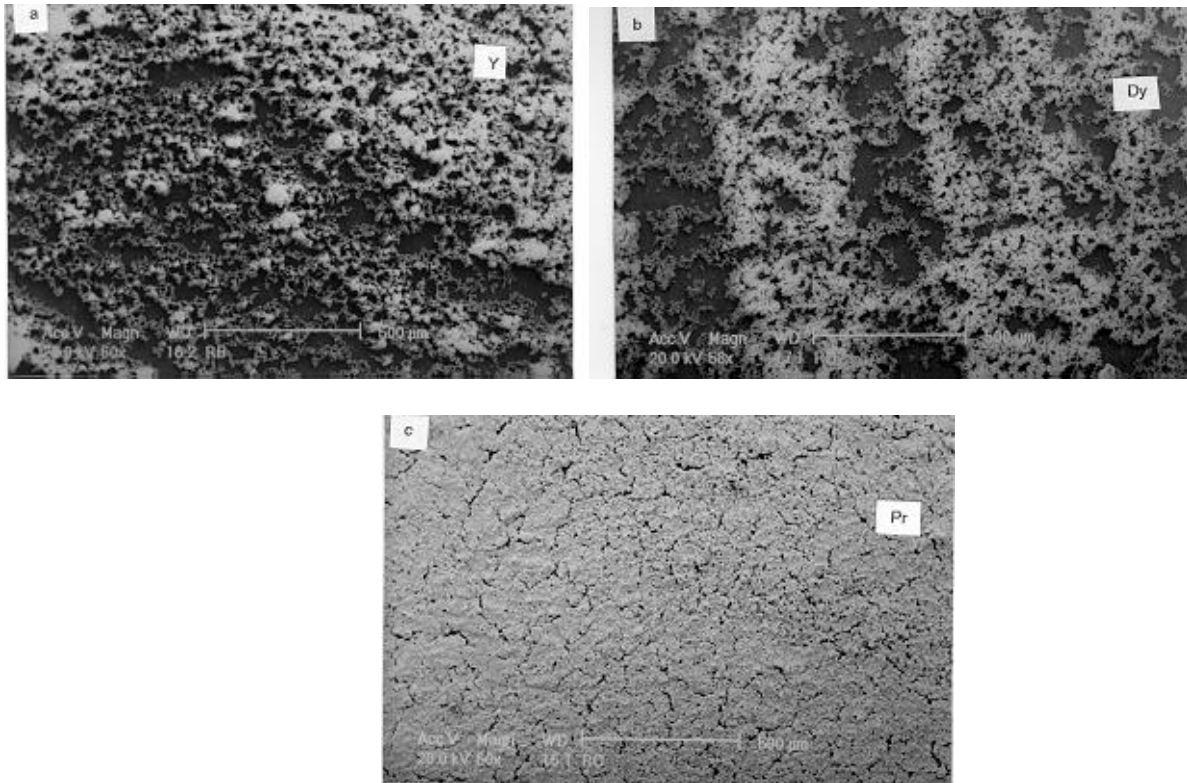


Figura 1: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras (a) Y, (b) Dy e (c) Pr.

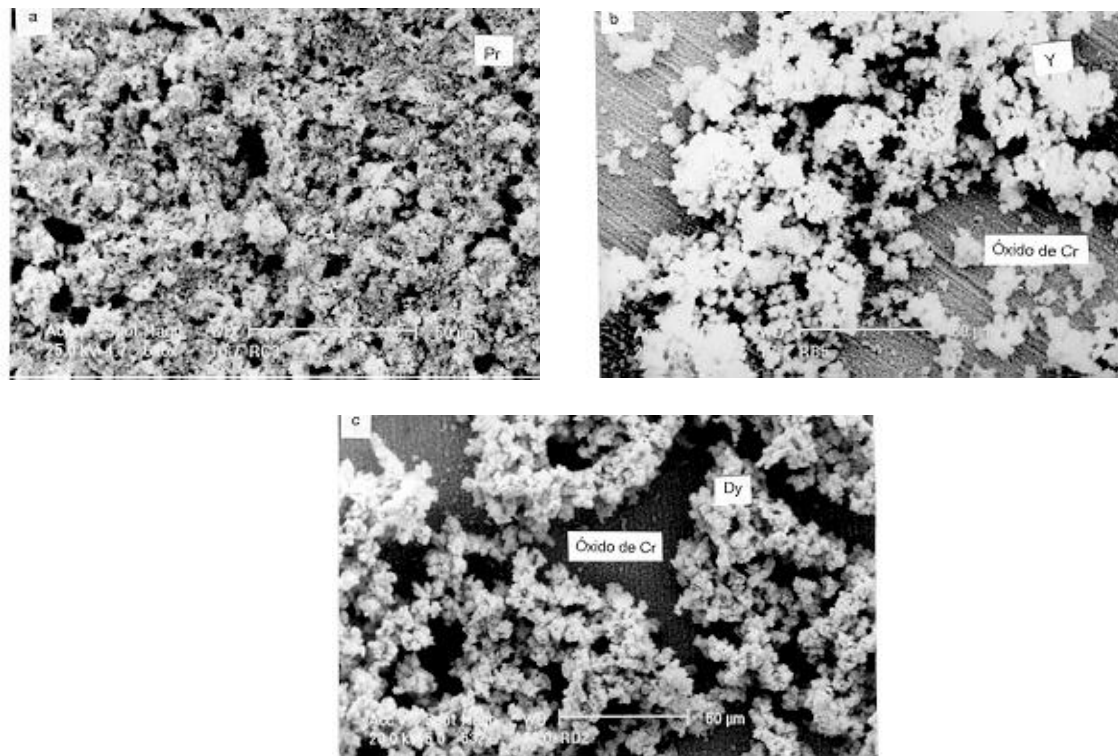


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras oxidada a 900°C por 5 horas (a) recoberta com Pr, (b) recoberta com Y e (c) recoberta com Dy.

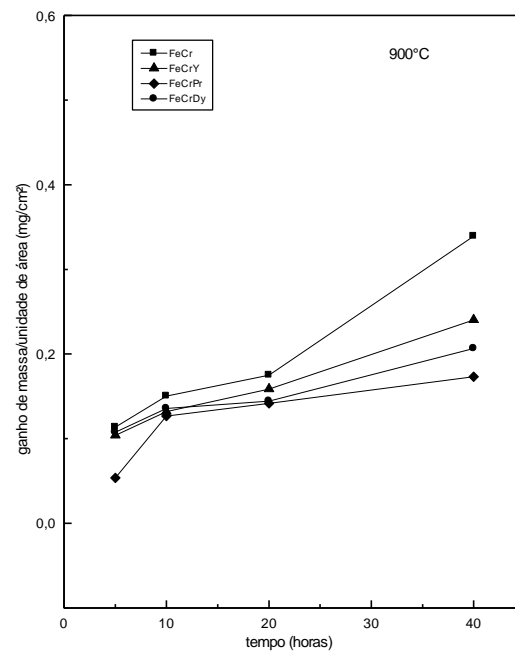


Figura 3: Gráfico de ensaio isotérmico à 900°C de ganho de massa por unidade de área em função do tempo da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras.

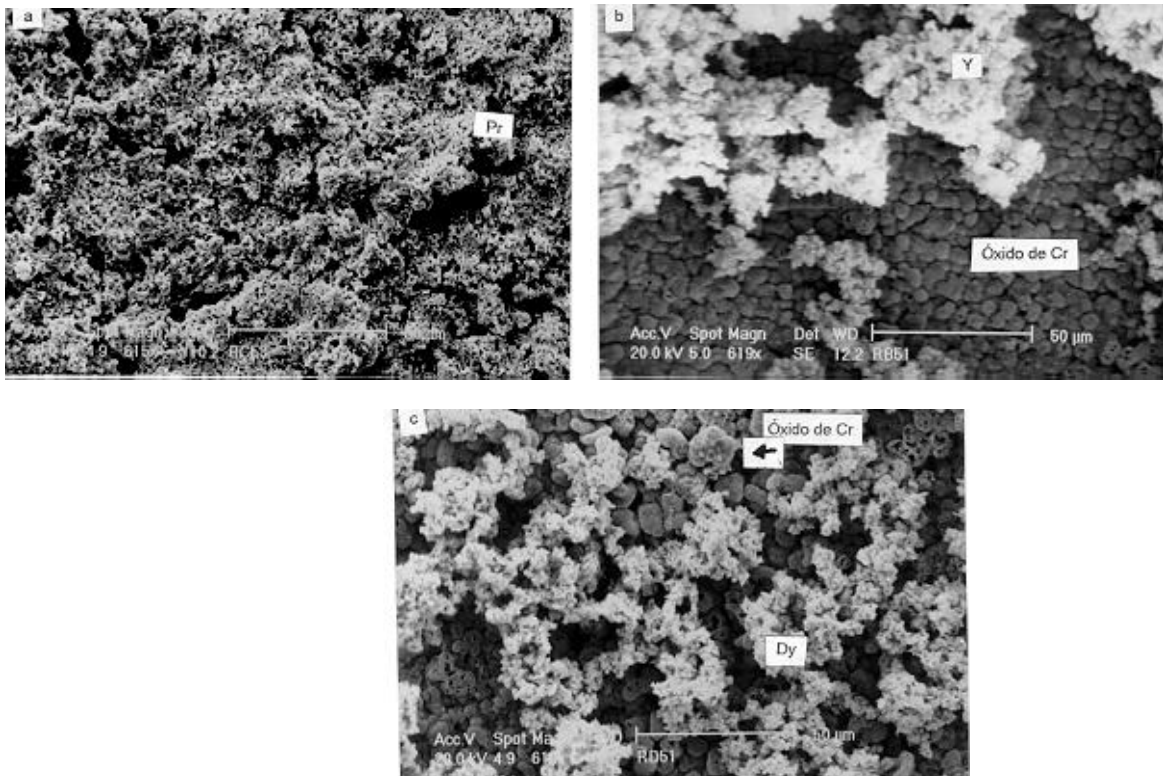


Figura 4: Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras oxidada a 1000°C por 40 horas (a) recoberta com Pr, (b) recoberta com Y e (c) recoberta com Dy.

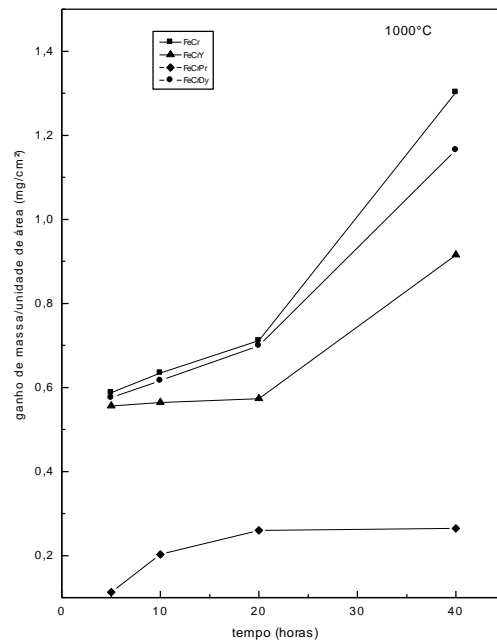


Figura 5: Gráfico de ensaio isotérmico à 1000°C de ganho de massa por unidade de área em função do tempo da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras.

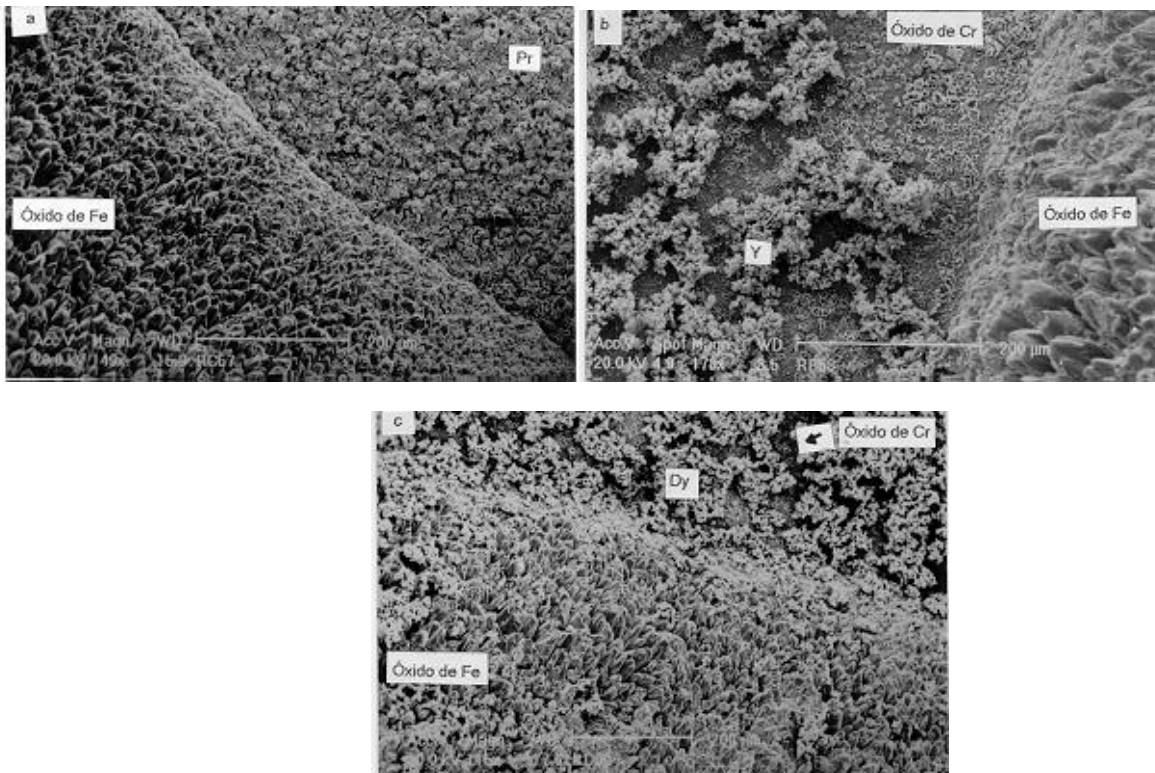


Figura 6 : Micrografia eletrônica de varredura da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras oxidada a 1100°C por 40 horas (a) recoberta com Pr, (b) recoberta com Y e (c) recoberta com Dy.

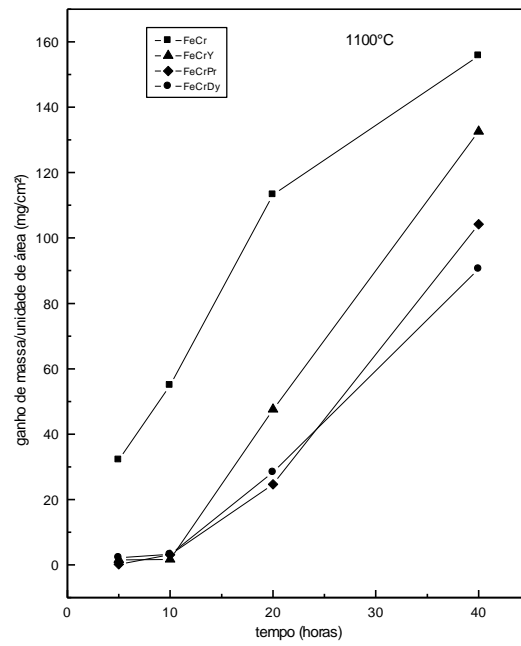


Figura 7: Gráfico de ensaio isotérmico à 1100°C de ganho de massa por unidade de área em função do tempo da liga Fe-20Cr recoberta com óxidos de terras raras.