

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

Lygia Figueiredo

São Paulo
2009

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Y_2O_3 NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL AISI 316L**

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de graduação em
Engenharia

Lygia Figueiredo

Orientador: Prof. Dr. Roberto Martins de Souza

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Figueiredo, Lygia

Influência da adição de Y203 na resistência à oxidação do aço inoxidável 316L / L. Figueiredo—São Paulo, 2009. p. 73

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica

1. Oxidação 2. Aço inoxidável 3. Terras-raras I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II. t.

*Aos meus pais,
Maria José e José*

AGRADECIMENTO

A Deus por me dar forças para nunca desistir.

Ao Prof. Dr. Roberto Martins de Souza pela orientação e incentivo.

À Dra. Maria Cristina Moré Farias pela sugestão do tema, pela orientação no trabalho e auxílio nos ensaios de dureza instrumentada.

A todos os funcionários e professores do Laboratório de Fenômenos de Superfície pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Em especial a Leandro Justino de Paula, Raquel Camponucci Proiete e Francisco dos Reis Faustino por todo auxílio técnico, indispensável para o trabalho, e pela descontraídas conversas.

Ao Dr. Daniel Rodrigues e a Israel Cruz do Instituto de Pesquisas Tecnológicas pelas amostras gentilmente cedidas.

A Vinicius Freire Elias e Rafael Maia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelo auxílio com a Microscopia.

Aos meus pais, Maria José Maia Telo Figueiredo e José Aparecido Figueiredo por todo suporte na minha educação, e aos irmãos, Augusto José Telo Figueiredo e Lydia Figueiredo, pela paciência e incentivo.

Aos meus amigos por tornarem situações difíceis em momentos mais agradáveis. Em especial a Guilherme Caio Salgueiro pelo companheirismo durante esses meses.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para execução deste projeto e para minha formação acadêmica.

RESUMO

As ligas utilizadas em altas temperaturas necessitam da formação de uma camada protetora de óxido sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. Esse óxido protetor pode ser Cr_2O_3 , Al_2O_3 e, às vezes, SiO_2 . A adição de elementos de terras-raras a essas ligas pode melhorar algumas das propriedades dos óxidos e assim o nível de proteção atribuído à liga.

Com o objetivo de entender o efeito da adição de elementos de terras-raras na resistência à oxidação de ligas metálicas, foi estudada a influência da adição de 1% em massa de óxido de ítrio (íttria) ao aço inoxidável AISI 316L. As amostras foram confeccionadas por metalurgia do pó. Foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação a 900°C e a 1000°C por até cerca de 50 h. O comportamento de oxidação foi analisado por meio do ganho de massa por área em função do tempo de ensaio. As amostras após oxidação também foram analisadas em microscópio óptico e eletrônico de varredura e foi feita análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para determinar a composição química dos substratos e dos óxidos formados nas ligas. Para avaliar o efeito nas propriedades mecânicas foram realizados ensaios de dureza instrumentada nos óxidos formados nas ligas.

Foi observado que a adição de óxido de ítrio aumenta a resistência à escamação para o ensaio a 1000°C e pode ter diminuído a formação de CrO_3 volátil na liga. Além disso, as propriedades mecânicas da camada óxida formada nas superfícies após ensaio de 1000°C por 44 horas foram superiores na liga AISI 316L com adição de ítria.

Palavras-chaves: Elementos de terras-raras, camada óxida, aço inoxidável AISI 316L

ABSTRACT

Alloys used at high temperature need the protection of an oxide scale to resist oxidation. Normally these protective oxides are alumina, Al_2O_3 , chromia, Cr_2O_3 and silica, SiO_2 . The addition of rare earth elements to these alloys can improve some of the oxidation properties as well the level of protection provided by the alloy.

In this work, the influence of the addition of 1% Wt of yttrium oxide to the alloy AISI 316L was studied. The samples were fabricated by powder metallurgy. Isothermal oxidation tests at 900 and 1000°C were conducted for almost 50 hours. Samples after oxidation were analyzed by optical and scanning electron microscopes and an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis was conducted to identify the chemical composition of the substrate and the oxides formed in the alloys. To evaluate the effect on the mechanical properties, instrumented indentation tests were performed on the oxides formed in the alloys.

It was observed that the addition of yttrium oxide increased the resistance to scaling for the test at 1000 ° C and may have decreased the formation of volatile CrO_3 in the alloy. Moreover, the mechanical properties of the oxidized layer formed on the surfaces after testing at 1000 ° C for 44 hours were higher in the alloy AISI 316L + Y_2O_3 .

Keywords: rare-earth elements, oxide layer, alloy AISI 316L.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática do óxido formado (Adaptado de Birks e Meier, 1983)	2
Figura 2.2 - Curva de aplicada da carga em função da profundidade da penetração. Adaptado de Dao et al (2001).....	9
Figura 2.3- Esquema representativo de seção transversal de uma indentação (Pharr, 2000)...	11
Figura 2.4 - Curvas de oxidação de AISI 304 com e sem óxidos e/ou elementos de terras-raras (Ramanathan, 1993)	13
Figura 2.5 - Curvas de oxidação da liga Fe-20Cr a 1000°C (Ramanathan, 1993).....	14
Figura 2.6 - Curvas de oxidação da liga Ni-20Cr a 1000°C (Ramanathan, 1993).....	14
Figura 2.7 - Ensaios cíclico de oxidação para a liga Fe-30Cr com e sem recobrimentos de óxidos de terras-raras a 950°C (Chevalier e Larpin, 2003)	17
Figura 2.8 - Perda de massa por área em função do tempo em condições de oxidação cíclica a 1273K (Riffard et al, 2003)	18
Figura 2.9 - Perda de massa por área em função do tempo de oxidação durante ensaio de oxidação a 800°C (Martinez-Villafañe et al, 2003).....	19
Figura 2.10 - Curvas de oxidação do ensaio isotérmico (Ramanathan et al, 2004).....	20
Figura 2.11 - Curvas de oxidação em balança termogravimétrica (Ramanathan et al, 2004).....	20
Figura 2.12 - Resultado das medições de dureza (HRB)	22
Figura 2.13 - Curvas Carga versus deslocamento, (a) 304 (0 a 50µN), (b) 304 com ítrio (0 a 50µN), (c) 304 (0 a 100µN), (d) 304 com ítrio (0 a 100µN) (Wang e Li, 2001)	23
Figura 2.14 - Curva carga-profundidade de penetração para cargas de 1000, 5000 e 10000µN, (a) aço 1045, (b) com filme passivo de alumínio, (c) com filme passivo de alumínio e adição de ítrio (Wang e Li, 2002)	25
Figura 2.15 - Curva carga-profundidade de penetração para carga de 50 µN para o filme passivo das amostras exposto em solução 5% H2SO4 por 30s, (a) com adição de ítrio, (b) sem adição de ítrio (Wang e Li, 2002)	26
Figura 2.16 - Curva carga-profundidade de penetração para carga de 50 µN para o filme passivo das amostras exposto em solução 0,1M NaCl por 16h, (a) com adição de ítrio, (b) sem adição de ítrio (Wang e Li, 2002)	26
Figura 2.17 - Curvas carga versus deslocamento no filme de óxido das amostras de Stellite 6, (a) sem ítrio, (b) com 1% de ítrio, (c) com 2% de ítrio, (d) com 5% de ítrio (Wang e Li, 2003).....	27
Figura 3.1 - Etapas de preparação das amostras antes do ensaio de oxidação.....	31
Figura 4.1 - Estrutura da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃	34
Figura 4.2 - Estrutura da liga AISI 316L	34
Figura 4.3 - Ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para o ensaio a 900°C.....	36
Figura 4.4 - Ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para o ensaio a 1000°C.....	36
Figura 4.5 - Seção transversal da liga AISI 316L após ensaios de oxidação a 900°C. a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio....	38

Figura 4.6 - Seção transversal da liga AISI 316L após ensaios de oxidação a 1000°C. a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.....	39
Figura 4.7 - Seção transversal da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaios de oxidação a 900°C. a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio.	40
Figura 4.8 - Seção transversal da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaios de oxidação a 1000°C. a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.	40
Figura 4.9 - Micrografia eletrônica de varredura da liga oxidada 900°C por 48 horas. a) liga AISI 316L; b) liga AISI 316L+Y ₂ O ₃	41
Figura 4.10 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 16 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	42
Figura 4.11 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 25 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	43
Figura 4.12 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 40 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	44
Figura 4.13 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 48 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	45
Figura 4.14 - Espectro obtido após análise EDS dos substratos da ligas AISI 316L após oxidação a 900°C; a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h d ensaio; d) após 48h de ensaio.	46
Figura 4.15 - Espectro obtido após análise EDS das substratos da ligas AISI 316L+Y ₂ O ₃ após oxidação a 900°C; a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h d ensaio; d) após 48h de ensaio.....	47
Figura 4.16 - Espectro obtido após análise EDS dos óxidos formados nos poros da ligas AISI 316L após oxidação a 900°C; a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio.	49
Figura 4.17 - Espectro obtido após análise EDS dos óxidos formados nos poros da ligas AISI 316L+Y ₂ O ₃ após oxidação a 900°C; a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio.....	49
Figura 4.18 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 19 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	51
Figura 4.19 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 28 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	52
Figura 4.20 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 44 horas de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	53
Figura 4.21 - Espectro obtido após análise EDS dos substratos das ligas AISI 316L após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.	54
Figura 4.22 - Espectro obtido após análise EDS dos substratos da ligas AISI 316L +Y ₂ O ₃ após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.	54
Figura 4.23 - Espectro obtido após análise EDS da camada óxida formada na da liga AISI 316L após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.....	56

Figura 4.24 - Espectro obtido após análise EDS da camada óxida formada na da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.	57
Figura 4.25 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 16h de oxidação a 900°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	59
Figura 4.26 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 48h de oxidação a 900°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	60
Figura 4.27 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado sobre a liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após oxidação a 900°C. a) após 16 horas de ensaio; b) após 48h de ensaio.	61
Figura 4.28 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 44h de oxidação a 1000°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	63
Figura 4.29 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado sobre as superfícies das amostras após 44h de oxidação a 1000°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y ₂ O ₃	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Influência do Y na microdureza do Stellite 6 (Wang e Li, 2003).....	27
Tabela 3.1 - Composição química do pó de aço 316L.....	29
Tabela 3.2 - Parâmetros para os ensaios de dureza instrumentada	33
Tabela 4.1 - Dureza Vickers das amostras antes da oxidação.....	35
Tabela 4.2 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 900°C	47
Tabela 4.3 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaio de oxidação a 900°C.....	48
Tabela 4.4 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico do óxido formado nos poros da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 900°C	50
Tabela 4.5 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico do óxido formado nos poros da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaio de oxidação a 900°C	50
Tabela 4.6 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 1000°C	55
Tabela 4.7 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaio de oxidação a 1000°C	55
Tabela 4.8 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da camada óxida formada na liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 1000°C	57
Tabela 4.9 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da camada óxida formada na liga AISI 316L+Y ₂ O ₃ após ensaio de oxidação a 1000°C.....	58
Tabela 4.10 - Propriedades Mecânicas obtidas a partir do ensaio instrumentado de dureza para amostras oxidadas a 900°C.....	62
Tabela 4.11 - Propriedades Mecânicas obtidas a partir do ensaio instrumentado de dureza para amostras oxidadas a 1000°C.....	65

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1.	Oxidação.....	2
2.1.1.	Oxidação de metais e ligas a altas temperaturas	2
2.1.2.	Cinética de oxidação	3
2.1.4.	Oxidação de aço inoxidável	8
2.2.	Técnica de Indentação Instrumentada	8
2.3.	Terras-Raras	12
2.3.1.	Efeito das terras-raras sobre a oxidação	12
2.3.1.1.	Efeitos das terras-raras sobre as propriedades mecânicas	22
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1.	Preparação das ligas	29
3.2.	Caracterização das amostras não oxidadas.....	29
3.3.	Ensaio de oxidação	30
3.3.1.	Preparação das amostras.....	30
3.3.2.	Parâmetros dos ensaios de oxidação	31
3.3.3.	Métodos de caracterização mecânica	32
3.4.	Ensaio de indentação instrumentada.....	32
4.	RESULTADOS	34
4.1.	Amostras não oxidadas.....	34
4.2.	Ganho de massa.....	35
4.3.	Microscopia óptica	37
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.5.	Ensaio de indentação instrumentada.....	59
5.	DISCUSSÃO	66
6.	CONCLUSÕES	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

As ligas metálicas utilizadas em altas temperaturas podem reagir com o ambiente a que estão expostas e dessa forma sofrerem degradação química. Para resistir a essa degradação, os óxidos formados a altas temperaturas nessas ligas devem possuir propriedades mecânicas adequadas. Para aumentar a resistência à oxidação essas ligas contêm outros elementos em quantidades suficientes para promover a formação de óxidos mais protetores como Cr_2O_3 , Al_2O_3 e, às vezes, SiO (Hou e Stringer, 1987).

Para ligas Fe-Cr, foi descoberto que pequenas adições de elementos de terras-raras podem melhorar a resistência a oxidação das mesmas (Pfeil, 1937). A adição de elementos de terras-raras a ligas Fe-Cr pode: (a) melhorar a oxidação seletiva do cromo, pela diminuição da quantidade de Cr requerida para formar a camada protetora de Cr_2O_3 ou pela redução da formação de metal base contendo óxidos na camada externa; (b) reduzir a taxa de crescimento da camada de óxido de cromo, principalmente em temperaturas acima de 900°C ; (c) mudar o mecanismo de transporte através da camada de preferencialmente do metal para o exterior para preferencialmente do oxigênio para o interior; (d) aumentar a resistência da camada óxida à escamação (Whittle e Stringer, 1993).

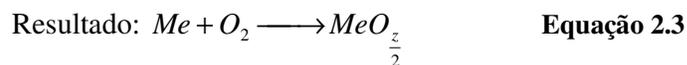
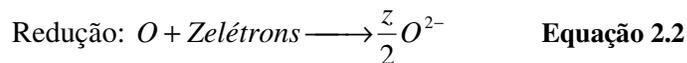
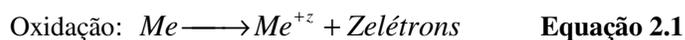
O objetivo deste trabalho é entender melhor o efeito da adição de óxido de ítrio (íttria) ao aço inoxidável austenítico AISI 316L no comportamento de resistência à oxidação. Para isso foram realizados ensaios de oxidação e de indentação instrumentada com esta liga sem e com adição de ítria.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Oxidação

2.1.1. Oxidação de metais e ligas a altas temperaturas

Quando um metal se combina com um átomo ou com um grupo de moléculas e perde elétrons ocorre uma reação de oxidação. A oxidação de metais pode ocorrer quando estes reagem com o oxigênio, formando uma camada de óxido. As reações que ocorrem na oxidação estão representadas pela Equação 2.1, Equação 2.2 e Equação 2.3 (Scully, 1966).



onde Z é a valência do metal e Me representa o metal.

O óxido formado de acordo com a Equação 2.3 separa o metal e o oxigênio, formando uma barreira protetora, conforme mostra a Figura 2.1. O óxido pode ser uniforme ou também penetrar localmente. Para que a reação de oxidação tenha continuidade um ou ambos os reagentes devem se difundir na camada formada, ou seja, o metal deve ser transportado para a interface óxido/gás e reagir, ou o oxigênio deve ser transportado para a interface óxido/metal e também reagir (Birks e Meier, 1983)

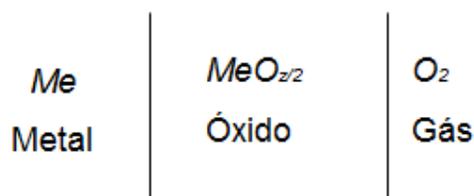


Figura 2.1 – Representação esquemática do óxido formado (Adaptado de Birks e Meier, 1983)

Quando expostos a ambientes com elevadas temperaturas, a maioria dos metais, com exceção dos metais preciosos, tem condições favoráveis de oxidação, pois a pressão parcial do oxigênio é muito baixa (Pettit e Goward, 1981).

Durante a oxidação de uma liga se formarão óxidos de diversos componentes. Nos estágios iniciais de oxidação, há uma competição pelo oxigênio entre todos os elementos da liga, considerando que uns elementos formam óxidos mais estáveis que outros. Assim, os óxidos formados sobre ligas são geralmente constituídos por camadas e o óxido termodinamicamente mais estável está mais perto da fase metálica. Normalmente a oxidação de ligas consiste de dois estágios: o primeiro é transiente, onde se formam óxidos de diversos tipos e o segundo é estacionário, onde somente os óxidos mais estáveis continuam a crescer. (Pettit e Goward, 1981; Giggins e Pettit, 1971). A oxidação transiente é importante para definir a natureza final do óxido e assim diferenciar entre o comportamento protetor e não protetor da camada de óxido. Tanto íons como elétrons podem migrar para que ocorra a reação. Quando ocorre a migração de cátions o óxido é formado na interface óxido/gás, enquanto que com a migração de ânions, o óxido forma-se na interface metal/óxido (Birks e Meier, 1983).

O óxido formado sobre a liga pode se degradar devido a tensões térmicas induzidas, formando-se trincas e escamações (destacamento do óxido). Com a oxidação subsequente ocorrerá novamente a formação de óxido termodinamicamente mais estável. Com isso, a concentração de elementos que são seletivamente oxidados na liga diminuirá e em cada nova etapa de oxidação o estágio transiente se torna mais longo. Dessa forma, a camada de óxido formada não será contínua e o óxido formado será menos estável (Giggins e Pettit, 1971).

2.1.2. Cinética de oxidação

Quando um metal reage com o oxigênio, forma-se um óxido que, se este não for volátil, fica retido na superfície do metal. A cinética ou velocidade de oxidação é um parâmetro que pode ser descrito como ganho de peso por área oxidada por tempo de oxidação. Ela pode ser representada por leis de oxidação (Ramanathan, 1988).

A lei de oxidação linear é a mais simples de todas e ocorre quando a espessura da camada oxida não influencia a entrada do oxigênio no metal. O ganho de peso por área é proporcional ao tempo de oxidação. Quando o óxido é não protetor, ou seja, não forma uma barreira entre o metal e o oxigênio geralmente ocorre esse tipo de oxidação. Óxidos quebradiços e porosos normalmente são

formados em metais que apresentam essa tendência de oxidação. A lei de velocidade de crescimento pode ser representada pela Equação 2.4:

$$dx/dt = K \quad \text{Equação 2.4}$$

onde K é a constante de oxidação, t é o tempo de oxidação e x é a espessura do óxido formado.

A lei de velocidade logarítmica ocorre normalmente na formação de camadas finas de óxidos a baixas temperaturas. O mecanismo de formação ainda não é bem compreendido, mas sabe-se que a oxidação segundo essa lei decorre dos efeitos de campos elétricos em camadas muito finas, auxiliando o transporte iônico por meio do óxido. A equação que descreve esta lei está representada pela Equação 2.5 (Ramanathan, 1988):

$$W = Ke \cdot \log(Ct + A) \quad \text{Equação 2.5}$$

onde Ke , C e A são constantes, W é o ganho de peso por área e t o tempo de oxidação.

A oxidação que segue a lei cúbica de velocidades é controlada por difusão, dissolução do oxigênio no metal, características morfológicas e difusão iônica através da camada de óxido. A lei de velocidade cúbica é dada pela Equação 2.6 (Ramanathan, 1988):

$$W^3 = K_c t + C \quad \text{Equação 2.6}$$

onde K_c , e C são constantes, W é o ganho de peso por área e t o tempo de oxidação

A lei de velocidade parabólica ocorre quando é formado um óxido contínuo e aderente sob a superfície metálica que evita o contato do metal com o meio gasoso. Assim, o óxido oferece proteção ao metal, e essa proteção aumenta com o aumento da espessura do óxido. Muitos metais que oxidam a altas temperaturas seguem essa lei. A velocidade de oxidação é controlada tanto pela difusão de íons metálicos em direção a interface óxido/gás quanto pela difusão de íons gasosos em direção à interface metal/óxido. Como a velocidade de oxidação é inversamente proporcional a

espessura da camada de oxido, ela decresce como passar do tempo. A Equação 2.7 descreve a lei parabólica de velocidades.

$$W^2 = K_p t + C \quad \text{Equação 2.7}$$

onde K_p e C são constantes, W é o ganho de peso por área e t o tempo de oxidação

A velocidade de oxidação das ligas segue uma dada lei, em determinadas condições. Dessa forma, existe uma combinação de equações de velocidades para descrever a cinética da reação, considerando uma dada condição. Muitos fatores devem ser considerados para avaliar a cinética da oxidação, como: 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. Estes fatores podem variar em função da temperatura e da pressão (Ramanathan, 1988).

2.1.3. Tensões nos óxidos

Os óxidos podem atuar como barreiras protetoras, separando o substrato metálico do ambiente gasoso. A conservação dessa barreira é uma característica importante para dar continuidade à resistência a oxidação. O rompimento dessa barreira se origina de tensões que atuam nos óxidos. Os principais tipos de tensão são as tensões de crescimento, causadas durante a formação da camada óxida, e as tensões térmicas, devido a diferença dos coeficientes de dilatação ou contração entre o substrato e o óxido (Birks e Meier, 1983).

2.1.3.1. Tensões de crescimento

Essas tensões podem ser devidas a diversas causas, como descrito abaixo.

- Diferença volumétrica entre o óxido e o metal que o originou

O volume específico do óxido geralmente é diferente do volume específico do metal que o originou, por isso ocorre esse tipo de tensão. A razão de Pilling-Bedworth descrita pela Equação 2.8 determina o sinal da tensão no óxido.

$$RPB = \frac{V_{ox}}{V_m} \quad \text{Equação 2.8}$$

onde V_{ox} representa o volume por íon de metal no óxido e V_m o volume por átomo de metal no metal.

Normalmente ocorrem tensões de compressão quando $RPB > 1$. Esse mecanismo ocorre somente quando o crescimento do óxido ocorre na interface óxido/metal, devido à migração de íons de oxigênio. Quando o óxido se forma na interface óxido/gás não ocorre esse tipo de tensão. As tensões de tração ocorrem se $RPB < 1$. Normalmente nesse caso não há formação de óxidos protetores (Birks e Meier, 1983).

- Tensões epitaxiais

O primeiro óxido a se formar tem uma relação epitaxial com seu substrato. São geradas tensões devido a diferenças entre os parâmetros da rede do metal e do óxido. Conforme a camada de óxido cresce, essas tensões são diminuídas, por isso pode-se considerar que esse mecanismo tem influência mais acentuada por um curto período de tempo ou em baixas temperaturas (Birks e Meier, 1983).

- Variação de composição na liga ou no óxido

Existem vários fatores que são responsáveis por gerar tensões de crescimento quando há variações na composição. Quando um ou mais elementos são removidos por oxidação seletiva ocorre alterações no parâmetro de rede da liga e com isso tensões podem ser geradas e a composição do óxido também pode ser modificada. Em algumas ligas, variações volumétricas devidas à oxidação interna ou à formação de carbeto também podem resultar em tensões (Birks e Meier, 1983).

- Defeitos pontuais

As tensões devidas a defeitos pontuais podem ser geradas nas camadas de óxidos que possuem grandes desvios estequiométricos. Os metais que se oxidam pela migração de cátions também podem desenvolver um gradiente de lacunas através do substrato. Estas lacunas também podem funcionar como um alívio de tensão.

Segundo Hancock e Hurst, apud Birks e Méier, 1983 as lacunas se precipitam como vazios na interface metal/óxido e nos contornos de grão do substrato, assim elas diminuem a área de contato entre o óxido e o metal.

- Formação de um óxido dentro do óxido pré-existente

Quando há a formação de um óxido dentro do óxido pré-existente, tensões de compressão podem ser geradas no interior do óxido devido ao deslocamento de íons em direção à interface metal/óxido ao longo de contornos de grão do óxido e através de microfissuras (Birks e Meier, 1983).

- Tensões de recristalização

A recristalização na camada de óxido pode provocar o aparecimento de tensões. Entretanto, este fenômeno pode aliviar as tensões ao invés de gerá-las. Foi observado que durante a oxidação de ligas Fe-Cr com tamanho de grão fino, eram geradas tensões porque o crescimento de grão da liga rompia a camada de Cr_2O_3 e produzia nódulos espessos de óxidos ricos em Fe. Já a oxidação de ligas com tamanho grosseiro de grão produzia uma camada contínua de Cr_2O_3 sem nódulos (Birks e Meier, 1983).

- Geometria da amostra

Conforme a oxidação prossegue, a parte metálica diminui e a área da interface metal/óxido se torna menor e de forma irregular. Por isso pode haver erros quando a velocidade de oxidação é representada por ganho de massa por área e o valor da área superficial é considerado constante. As trincas na camada de óxido também se iniciam em cantos vivos dos componentes metálicos. Esses dois fatores citados demonstram a importância da geometria nos projetos (Birks e Meier, 1983).

2.1.3.2. Tensões térmicas

As tensões térmicas podem ocorrer até quando não existem tensões à temperatura de oxidação, pois elas podem ser geradas durante o resfriamento, devido aos coeficientes de expansão do metal e do óxido serem diferentes. O coeficiente de expansão térmica do óxido geralmente é menor que o do metal. Com isso, durante o resfriamento são geradas tensões de compressão no óxido. A intensidade dessas

tensões é proporcional à diferença dos coeficientes de expansão térmica (Birks e Meier, 1983).

2.1.4. Oxidação de aço inoxidável

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis é devida a formação de uma camada protetora de compostos ricos em cromo que agem como uma barreira. Os aços inoxidáveis são aquecidos em altas temperaturas em um meio oxidante, ocorrendo oxidação seletiva do cromo que produz uma fina camada de óxido de cromo, Cr_2O_3 . Este pode conter Fe ou Fe e Ni, dependendo da composição da liga base. A difusão de cátions através desse óxido é lenta, por isso a oxidação ocorre em velocidades baixas.

A camada de Cr_2O_3 é protetora até temperaturas de aproximadamente 900°C . Em temperaturas superiores, o óxido reage com o oxigênio formando CrO_3 , que é volátil. Com a volatilização a espessura da camada de Cr_2O_3 diminui e aumenta o transporte por difusão por meio da mesma. Assim, a espessura da camada pode variar por dois motivos: diminuição da espessura devido à volatilização do cromo e aumento da espessura devido à difusão (Giggins e Pettit, 1971).

A espessura da camada de óxido é função da temperatura e se limita quando as velocidades de volatilização e de difusão se assemelham. Isso ocorre quando a camada torna-se mais espessa. Quando a camada é fina, a difusão é rápida e a volatilização do cromo não é significativa (Giggins e Pettit, 1971).

2.2. Técnica de Indentação Instrumentada

Para se obter a dureza de camadas superficiais pode-se utilizar a técnica de indentação instrumentada. O equipamento utilizado nesta técnica é comumente denominado de nanoindentador. Apesar do nome usual, alguns desses equipamentos operam com aplicação e alívio de cargas de até 1N e permitem o controle das taxas de carregamento e descarregamento, bem como a manutenção na carga máxima por um intervalo de tempo determinado. Durante o carregamento, o penetrador deixa uma pequena impressão na amostra ensaiada e, na fase de descarregamento, ele é recuado. A área dessa impressão é de difícil medição, e, portanto, é necessária a utilização de equações matemáticas para se determinar o valor da dureza. Essas

equações são obtidas com o auxílio de gráfico de carga aplicada em função da profundidade de penetração, mostrado na Figura 2.2. Na figura, W_e é o trabalho elástico, W_p é trabalho plástico, W_t o trabalho total, dP/dh a rigidez de contato, $h_{m\acute{a}x}$ é a profundidade de penetração máxima e h_f a profundidade de penetração residual.

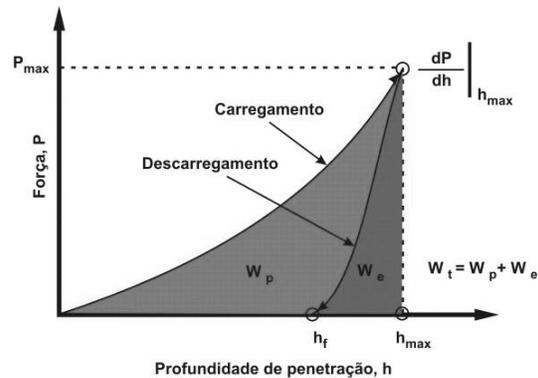


Figura 2.2 - Curva de aplicada da carga em função da profundidade da penetração. Adaptado de Dao et al (2001)

A porção superior da curva de descarregamento pode se descrita pela Equação 2.9, proposta por Oliver and Pharr (1992).

$$P = A_p (h - h_f)^m \quad \text{Equação 2.9}$$

onde :

P : carga aplicada no ensaio de dureza instrumentada;

m e A_p : constantes empíricas obtidas após ajuste da curva de descarregamento;

h : deslocamento total do penetrador durante o carregamento ou profundidade elástica;

h_f : profundidade de impressão residual.

A dureza pode ser determinada calculando-se, nesta ordem: a rigidez de contato (S), a profundidade de contato (h_c), a área de contato projetada (A_c), o

módulo reduzido (E_r) e a área projetada da impressão residual (A_c). Detalhes deste procedimento serão fornecidos a seguir.

Do gráfico obtemos alguns parâmetros, como a rigidez de contato ($S = dP/dh_{máx}$). Substituindo $h = h_{máx}$ temos:

$$S = \frac{dP}{dh} = mAp(h_{máx} - h_f)^{m-1} \quad \text{Equação 2.10}$$

A profundidade de contato está relacionada à geometria do penetrador e ao comportamento da deformação do material. Para a carga máxima, ela é dada por

$$h_c = h_{máx} - h_s \quad \text{Equação 2.11}$$

onde h_s é o deslocamento da superfície ao redor do perímetro de contato.

Sneddon (1965) define h_s como:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{máx}}{S} \quad \text{Equação 2.12}$$

onde ε depende da geometria do penetrador e vale 0,075 para penetradores com geometria Vickers.

Assim, podemos obter h_c como:

$$h_c = h_{máx} - \varepsilon \frac{P_{máx}}{S} \quad \text{Equação 2.13}$$

A área de contato projetada para a carga máxima é descrita por uma função polinomial do tipo:

$$A_c(h_c) = B_0 h_c^2 + B_1 h_c + B_2 h_c^{1/2} + \dots \quad \text{Equação 2.14}$$

Onde B_0, B_1, \dots, B_n são determinados pelo ajuste dos valores de A_c em função de h_c , sendo possível $n = 8$, com $B_0 = 24,5$.

O módulo reduzido é dado por:

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Equação 2.15}$$

Onde $\beta = 1,0124$ para penetradores Vickers (King, 1987)

Ou seja, E_r é função da área de contato e da rigidez de contato.

A área de projetada da impressão residual pode ser descrita por:

$$A_v = \frac{d_m^2}{2\text{sen}(\theta/2)} \quad \text{Equação 2.16}$$

Onde d_m é o comprimento médio da diagonal da impressão e θ é o ângulo da ponta do penetrador ($\theta = 136^\circ$ para penetradores Vickers).

Substituindo $A_c = \frac{1}{2}d_m^2$ na equação do módulo reduzido, segundo Loubet *et al* (1984) obtemos:

$$d_m = \beta \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad \text{Equação 2.17}$$

Deve-se considerar como válida essa expressão apenas quando não houver recuperação das diagonais após o carregamento e recuperação somente da profundidade da indentação e quando não houver a formação de pile-up na borda da indentação.

Na Figura 2.3 há a representação esquemática da impressão, onde são mostradas algumas dessas medidas.

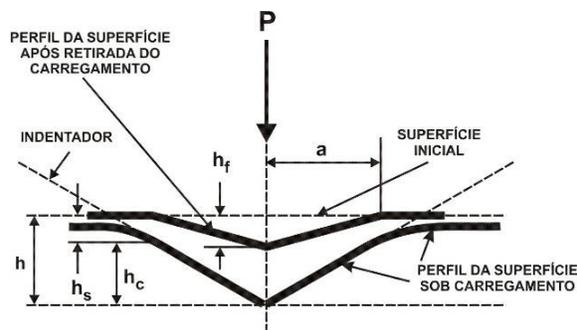


Figura 2.3- Esquema representativo de seção transversal de uma indentação (Pharr, 2000)

Nesta técnica, o valor da dureza é definido como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima. Ela é expressa pela Equação 2.18:

$$HV_i = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_v}$$

Equação 2.18

O módulo de elasticidade também pode ser obtido com o ensaio de indentação instrumentada e com os cálculos anteriores. Ele é dado pela Equação 2.19.

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} - \frac{1}{E_r}$$

Equação 2.19

onde:

ν : coeficiente de Poisson do material ensaiado;

E_i : módulo de elasticidade do penetrador;

ν_i : coeficiente de Poisson do material do penetrador.

Outro parâmetro que pode ser obtido com ensaios de dureza instrumentada é a razão η que mede o comportamento elástico do material. A Equação 2.20 mostra como esse parâmetro é determinado:

$$\eta = \frac{W_e}{W_t}$$

Equação 2.20

Os ensaios de indentação instrumentada também fornecem o valor da dureza plástica, que é obtida pela carga máxima dividida pela área de contato.

2.3. Terras-Raras

2.3.1. Efeito das terras-raras sobre a oxidação

Muitos estudos foram realizados para mostrar o efeito da adição de terras-raras na oxidação de ligas metálicas. Os elementos de terras-raras são adicionados às ligas na sua forma elementar, na forma de uma dispersão de seus óxidos ou aplicados superficialmente sobre o substrato metálico. Os óxidos de terras-raras são muito

estáveis termodinamicamente, por isso podem agir como uma camada protetora em altas temperaturas (Hou e Stringer, 1987). A seguir apresenta-se uma revisão de estudos feitos sobre o efeito da adição de terras-raras a ligas.

Park (1989) estudou a influência da adição de ítrio e ítria na adesão interfacial de pares de ligas Cr/Cr₂O₃, Cr/Cr₂O₃-0,09% em massa de Y₂O₃, Cr-0,1Y/Cr₂O₃ e Cr-0,1Y/Cr₂O₃-0,09Y₂O₃ a 1300°C. Como resultado, conclui-se que somente a adição de ítrio inicialmente no cromo aumenta a adesão entre a camada de óxido e a liga base durante a oxidação em alta temperatura.

Ramanathan (1993) avaliou a influência de elementos de terras-raras no comportamento de oxidação de ligas Fe-Cr-Ni e Ni-Cr. Para isso, foram realizados os seguintes ensaios isotérmicos de oxidação a 900 e a 1000°C de ligas AISI 304 e AISI 310 recobertas com óxidos de cério (Ce), lantânio (La), gadolínio (Gd), samário (Sm) e ítrio (Y) e concentrados de Ce e Y. A Figura 2.4 mostra o ganho de massa por área em função do tempo de ensaio para a liga AISI 304 com e sem adição dos elementos de terras-raras.

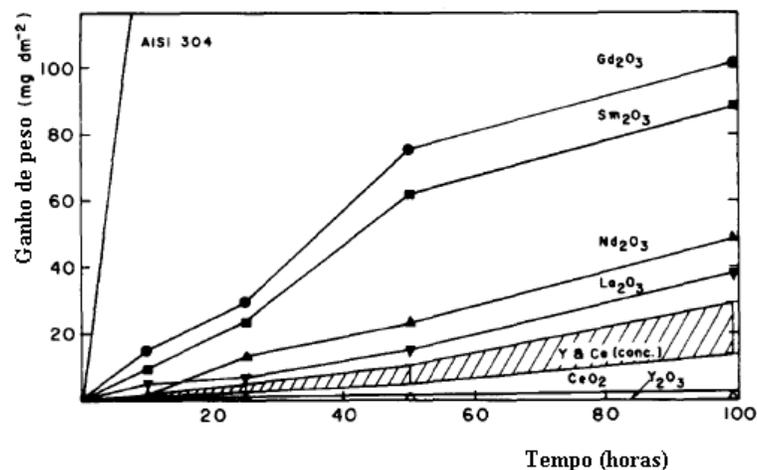


Figura 2.4 - Curvas de oxidação de AISI 304 com e sem óxidos e/ou elementos de terras-raras (Ramanathan, 1993)

Também foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação a 1000°C por 20 horas de ligas Fe-20Cr, Ni-20Cr e Ni-20Cr-2Al com adição de 0,1% de Y e de Ce e 1% de Y₂O₃ e Ce₂O₃. A Figura 2.5 e a Figura 2.6 mostram o resultado para as ligas Fe-20Cr e Ni-20Cr respectivamente.

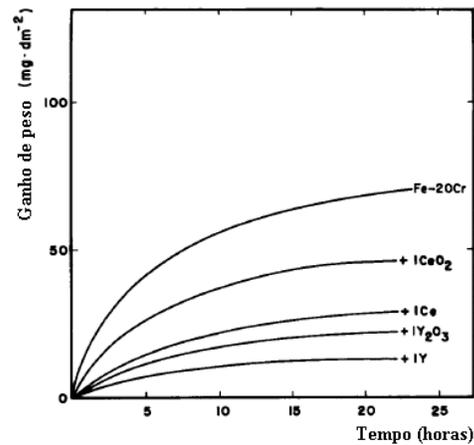


Figura 2.5 - Curvas de oxidação da liga Fe-20Cr a 1000°C (Ramanathan, 1993)

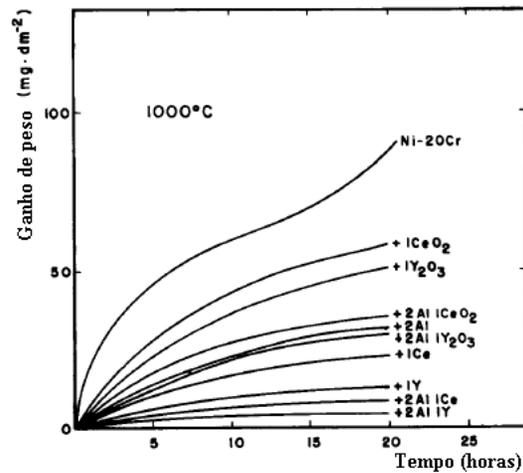


Figura 2.6 - Curvas de oxidação da liga Ni-20Cr a 1000°C (Ramanathan, 1993)

Todos os ensaios demonstraram que a adição dos elementos de terras-raras bem como de seus óxidos diminuíram o ganho de massa por área. Isso pode ter ocorrido devido a segregação dos elementos de terras-raras para os contornos de grão e conseqüente redução na difusão do íon de cromo junto ao defeitos catiônicos dos contornos de grão (Ramanathan, 1993).

Clemendot et al (1993) avaliaram a influência da adição de ítrio à ligas Fe-Cr-Al e do método de fabricação das mesmas ligas na resistência à oxidação. Eles utilizaram três tipos de ligas: a primeira fabricada por fundição sem ítrio; a segunda fabricada por metalurgia do pó e a terceira fabricada por fundição com adição de 0,3% em massa de ítrio. Foram realizados ensaios isotérmicos a 1200°C, 1300°C e 1350°C com duração entre 100 e 1000 h. Como resultado, observou-se que o método

de fabricação não influencia a resistência à oxidação. O efeito do ítrio só se demonstrou benéfico na oxidação a 1200°C em menor tempo de oxidação. Para temperaturas e tempos de ensaios maiores a liga com ítrio foi menos resistente à oxidação. Como explicação os autores propõem o seguinte: Durante o ensaio de oxidação, o ítrio se difunde através da superfície e se oxida. Essa difusão, provavelmente intergranular, favorece a formação de “estacas” de $YAlO_3$. Essas “estacas” não trouxeram efeitos benéficos em temperaturas maiores. As tensões induzidas podem ter aumentado conforme a temperatura aumentou e isso pode ter contra-atracado o efeito do ítrio. Além disso, nessas ligas também foram formadas lacunas entre a superfície e o centro do produto. Essas lacunas se condensam e formam vazios. A afinidade das superfícies desses vazios por oxigênio induz a difusão intergranular desse elemento através do centro do produto. Essa oxidação interna aumenta o consumo de alumínio e assim o início da destruição por oxidação dessa liga.

Pillis (1995) estudou a resistência à oxidação das seguintes ligas: AISI316+Ce, AISI 316+Y, Ni-20Cr, Ni-20Cr-2Al-1Ce confeccionadas via fusão; AISI 316L, AISI 316L+CeO₂ e AISI 316L+Y₂O₃ confeccionadas por metalurgia do pó; e AISI 316, AISI 316L e Ni-20Cr recobertas com óxidos de terras raras obtidos a partir da conversão de seus respectivos nitratos em altas temperaturas. Para isso realizou ensaios isotérmicos conduzidos na faixa de 900°C-1100°C por até 20 h e ensaios cíclicos que consistiam de 6 ciclos de 2 h cada a 900°C, com resfriamento até a temperatura ambiente entre os ciclos. Como resultado, verificou-se que a adição de terras raras, de maneira geral, aumenta a resistência à oxidação das ligas, diminui sua velocidade de oxidação e aumenta a aderência da camada oxidada. Segundo a autora, a diminuição da velocidade de oxidação da liga AIS 316 com adição de elementos de terras-raras via fusão foi devida a formação de uma camada rica em cromo, junto à interface metal/óxido, num curto período de tempo. Também foi observado que a adição de CeO₂ ao AISI316L, via metalurgia do pó, tornou-se mais eficaz a partir de 10 h a 1100°C. A adição desse elemento pode ser responsável pela inibição (parcial ou não) da formação de CrO₃, que é volátil, por isso o ganho de massa nessa liga foi maior que nas outras ligas confeccionadas por metalurgia do pó. Também segundo a

autora, os ensaios de oxidação a 900°C da liga Ni-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras pareceram demonstrar que o transporte aniônico tornou-se predominante.

Fernandes (1999) avaliou o comportamento de oxidação das ligas Fe-20Cr, Fe-20Cr-1Y, Fe-20Cr-0,5Pr e Fe-20Cr-0,5Dy e também da liga FE-20Cr recoberta com óxidos de terras-raras (Y, Pr e Dy) a partir da técnica de sol-gel. Para isso foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação ao ar na faixa de 900 a 1100°C por até 40 horas, e ensaios cíclicos de oxidação com duração de 2 horas e resfriamento até temperatura ambiente. Também realizaram-se ensaios de oxidação em balança termogravimétrica na faixa de 900 a 1100°C por 7 h. Foi observado que a adição de terras-raras aumentou 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. O elemento que teve maior influência na resistência à oxidação de ligas Fe-20Cr foi o praseodímio (Pr).

Chevalier e Larpin (2003) estudaram o efeito da aplicação de camadas de óxidos de elementos de terras-raras em ligas formadoras de cromia na resistência à oxidação cíclica. Para isso, eles utilizaram ligas Fe-30Cr recobertas por óxidos de ítrio (Y_2O_3), neodímio (Nd_2O_3) e itérbio (Yb_2O_3). As camadas de óxidos dos elementos de terras-raras foram aplicadas via “Metal organic chemical vapour deposition”. As amostras foram oxidadas a 950°C em ciclos de 100 h de aquecimento seguidos por resfriamento a temperatura ambiente. As amostras sem o recobrimento começaram a escamar, ou seja, pedaços do óxidos se desprenderam da superfície, após o segundo ciclo, devido à baixa aderência do filme de óxido, enquanto que não foi observada nenhuma escamação nas amostras com os recobrimentos de óxidos, mesmo após 1000 h de ensaios cíclicos. Como explicação para esse efeito, os autores sugeriram a segregação dos elementos de terras-raras para os contornos de grão de cromia. Esse efeito impede o transporte de íons de cromo. Como consequência, a formação de lacunas de cátions e sua coalescência em vazios da interface da camada de óxido do metal são impedidas e assim a aderência da camada aumenta. As camadas de elementos de terras-raras também levam à formação de uma estrutura de grãos finos que possui propriedades de deformação melhores, permitindo que a

camada se deforme plasticamente sem a ocorrência de trincas e escamação. A Figura 2.7 mostra a perda de massa por área em função do tempo e dos ciclos de oxidação. Nota-se que a amostra sem o recobrimento exibiu perda de peso após 2 ciclos e as amostras com recobrimento demonstraram uma maior aderência da camada óxida já que não houve perda de massa mesmo após 1000 horas de ensaio.

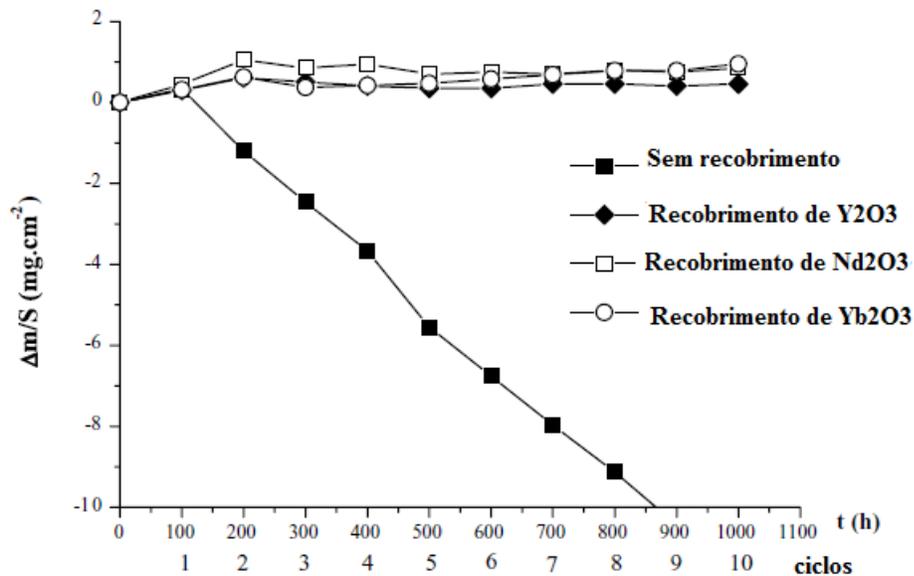


Figura 2.7 - Ensaio cíclico de oxidação para a liga Fe-30Cr com e sem recobrimentos de óxidos de terras-raras a 950°C (Chevalier e Larpin, 2003)

Riffard et al (2003) estudaram o efeito da aplicação de camadas de ítrio pela técnica de sol-gel em aço inoxidável 304 na resistência à oxidação. Para isso, foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação a 1273K por 100 h e também ensaios cíclicos de oxidação composto por 20 h de aquecimento a 1273K e 4 h de resfriamento em ar. Como resultado, foi observado que a camada de ítrio contribui para uma menor taxa de oxidação e na ausência de crescimento de óxido de ferro, que é um óxido não-protetor, durante a oxidação isotérmica. Além disso, na oxidação cíclica, a camada de ítrio aumenta o período em que o óxido continua aderente sobre o substrato, conforme mostra Figura 2.8. Entretanto, o ítrio também conduz a oxidação desastrosa quando começou a escamação.

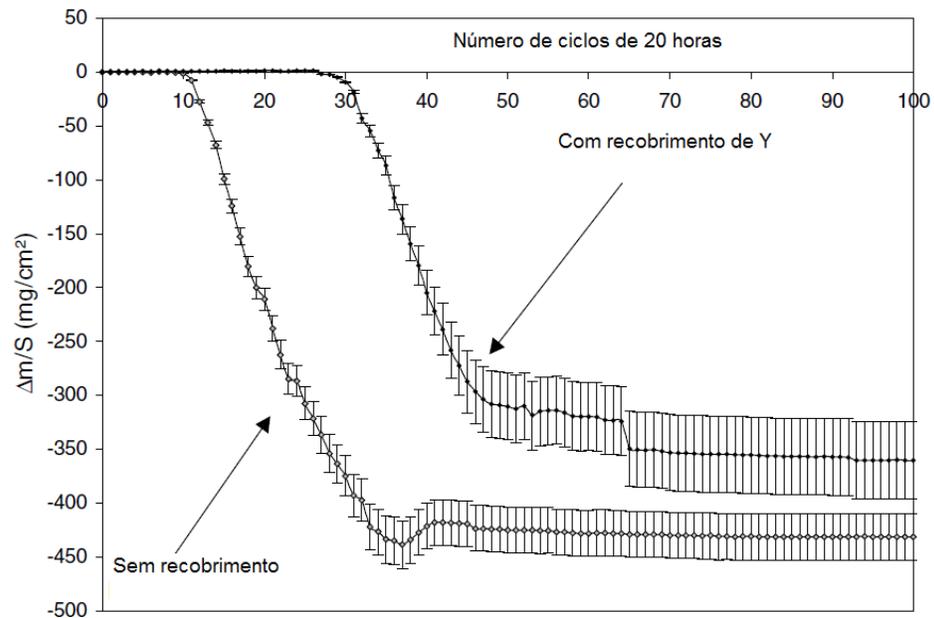


Figura 2.8 - Perda de massa por área em função do tempo em condições de oxidação cíclica a 1273K (Riffard et al, 2003)

Martinez-Villafañe et al (2003) estudaram a influência da adição de Neodímio (Nd) e Praseodímio (Pr) à liga Fe-13Cr na resistência a oxidação. Foram utilizados três tipos de ligas: com adição de 0,03% em massa de Nd, adição de 0,03% em massa de Pr e com adição de 0,01% em massa de ambos elementos. As amostras foram oxidadas por 24 horas a 800°C. A adição tanto de 0,03% em massa de Nd como de 0,03% de massa de Pr diminuiu a taxa de oxidação. Esse efeito foi ainda mais acentuado quando foram adicionados ambos os elementos à liga. A Figura 2.9 mostra esses resultados. Os ensaios também demonstraram uma diferença na morfologia das amostras. Os autores justificam essa diferença na morfologia pela oxidação seletiva do óxido protetor, enquanto que o cromo é oxidado somente nos estágios iniciais. Isso reduz a porção de óxido do metal base formada no início e intensifica a formação de óxidos protetores, permitindo assim que uma camada contínua se desenvolva com uma baixa concentração de cromo na liga.

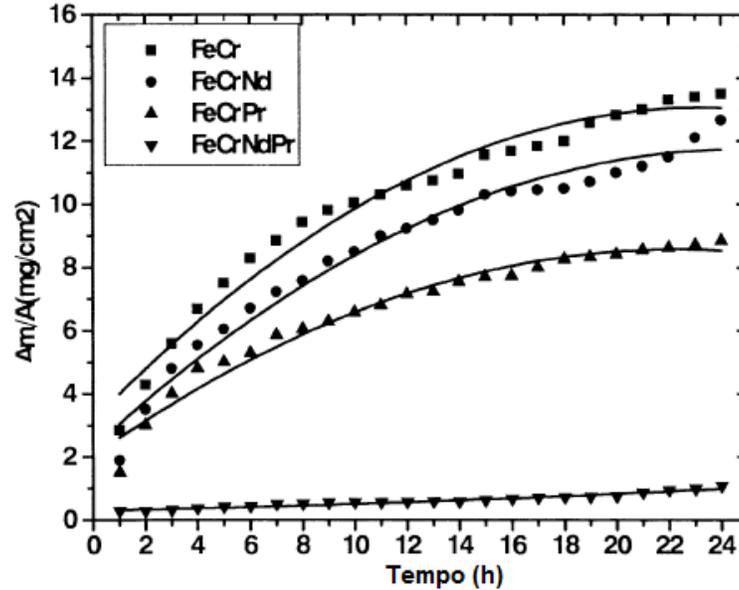


Figura 2.9 - Perda de massa por área em função do tempo de oxidação durante ensaio de oxidação a 800°C (Martinez-Villafañe et al, 2003)

Ramanathan et al (2004) estudaram o comportamento da oxidação do aço AISI 304L com adição dos óxidos de terras-raras. Para isso foram confeccionadas ligas via metalurgia do pó, contendo uma dispersão de 2% em volume dos óxidos de lantânio (La) e ítrio (Y) de alta pureza e de seus concentrados. Depois foram realizados ensaios isotérmicos de oxidação em forno tipo mufla a 900°C por até 200 horas e em balança termogravimétrica. Com isso, levantaram-se curvas do ganho de massa por área em função do tempo.

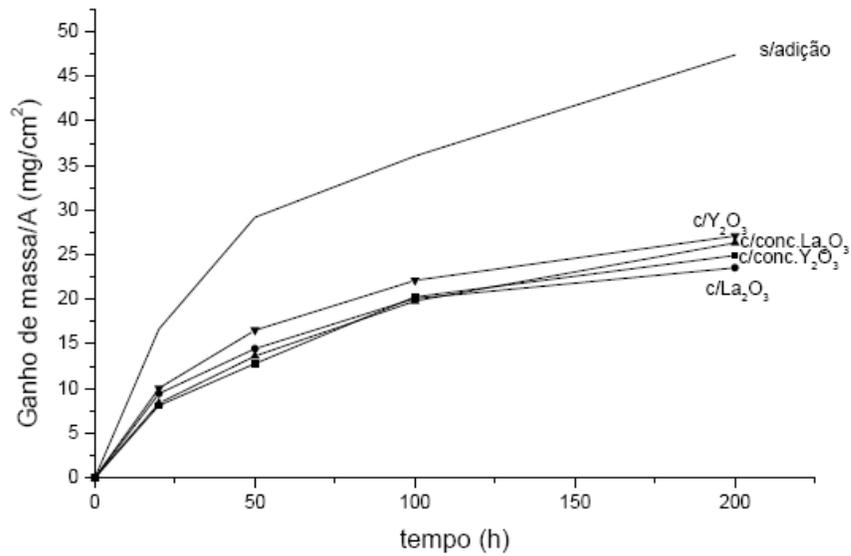


Figura 2.10 - Curvas de oxidação do ensaio isotérmico (Ramanathan et al, 2004)

Como mostra o gráfico, tanto a adição de óxidos de La e Y quanto dos concentrados de óxidos diminuiu o ganho de massa em relação ao AISI304L sem adições desse elementos.

A Figura 2.11 mostra o ganho de massa por área em função do tempo para os ensaios em balança termogravimétrica.

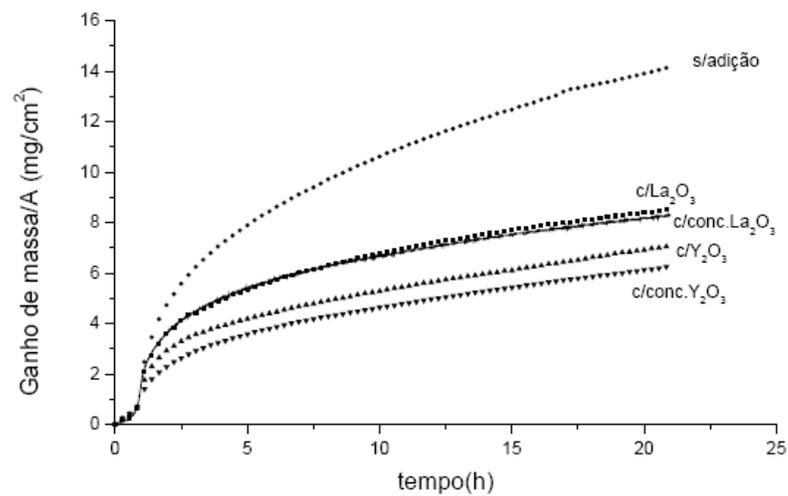


Figura 2.11 - Curvas de oxidação em balança termogravimétrica (Ramanathan et al, 2004)

Com esses resultados, foram calculadas as constantes de velocidade parabólica. Notou-se que a adição dos óxidos diminuiu a velocidade de oxidação. Além disso, também foi concluído que a adição de óxidos de La e Y e de concentrados de óxidos apresentaram resistência a oxidação similar.

Para explicar o efeito benéfico da adição de elementos de terras-raras na resistência à oxidação de ligas metálicas foram propostos vários mecanismos, alguns já descritos anteriormente. Em resumo, as terras-raras podem: (1) agir como sítios preferenciais (Moon, 1989); (2) alterar a microestrutura do óxido podendo, também alterar as velocidades de difusão e as tensões na camada de óxido (Huntz, 1987; Moon, 1989; Cotell et al, 1990) (3) diminuir o acúmulo de vazios na interface metal/óxido (Tien e Pettitt, 1972; Giggins et al, 1974); (4) formar uma camada intermediária de óxido, contendo os elementos reativos, a qual atua como uma barreira à difusão (Rhys-Jones e Grabke, 1988); (5) alterar as propriedades mecânicas do óxido (Moon, 1989); (6) promover efeito de enchavetamento mecânico (Giggins et al, 1974; Whittle e Stringer, 1980; Rhys-Jones e Grabke, 1988) e (7) modificar o mecanismo de crescimento do óxido que passa de difusão predominantemente catiônica para predominantemente aniônica (Hou e Stringer, 1987; Pieraggi e Rapp, 1993; Hussey et al, 1989). O último mecanismo é o mais aceito atualmente (Ramanathan et al, 2004).

Em ligas FeCr sem os elementos reativos a camada de óxido é mais espessa e o Cr_2O_3 cresce tanto pela difusão do oxigênio como do Cr via contornos do grão (Golightly et al., 1976) e as tensões devidas ao crescimento do óxido são responsáveis pela escamação. Já em ligas com os elementos reativos o Cr_2O_3 cresce pela difusão predominantemente do oxigênio (Cotell et al. 1990; Yurek et al. 1987) e a camada de óxido é mais fina e a aderência da camada oxidada é maior. Os íons de terras-raras são segregados nos contornos de grão do metal (Pint et al., 1995) e do óxido, junto à interface metal/óxido ou nos contornos de grão do óxido. A difusão catiônica é dificultada porque esses íons possuem um grande raio iônico quando comparados aos íons de Fe e Cr. Assim o transporte aniônico é o principal mecanismo de crescimento da camada de óxido.

2.3.1.1. Efeitos das terras-raras sobre as propriedades mecânicas

Diversos estudos já demonstraram a influência nas propriedades mecânicas de metais e ligas da adição de elementos de terras-raras ou seus correspondentes óxidos, por exemplo, o Ítrio e a Ítria. Esses elementos podem aumentar a resistência à oxidação de ligas em altas temperaturas através do aumento da adesão do filme de óxido. A seguir há uma revisão bibliográfica sobre a influência nas propriedades mecânicas.

Vardavoulias et al (1996) analisaram o comportamento das ligas AISI 304L e 316L no desgaste a seco quando foram adicionados dois tipos diferentes de óxidos, Al_2O_3 e Y_2O_3 , e dois tipos de ativadores de sinterização, BN e B_2Cr . As ligas foram preparadas por metalurgia do pó. A Figura 2.12 mostra o resultado das medições de dureza.

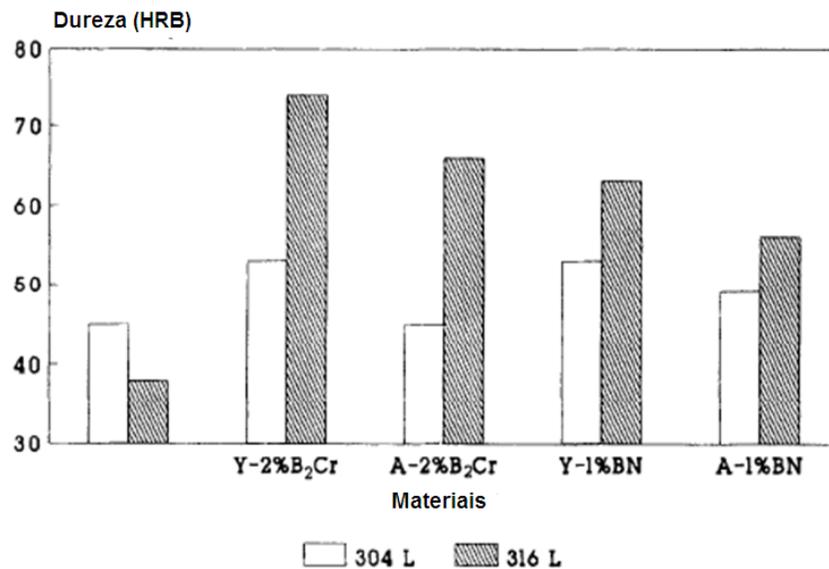


Figura 2.12 - Resultado das medições de dureza (HRB)

A dureza das ligas com adição dos ativadores e dos óxidos foi maior. A liga com adição de Y_2O_3 e B_2Cr apresentou o maior valor de dureza. Em relação ao comportamento do desgaste, a adição dos óxidos e dos ativadores aumentou significativamente a resistência ao desgaste. A adição de óxidos limitou a

deformação plástica enquanto os ativadores de sinterização diminuiram a porosidade final das ligas.

Wang e Li (2001) estudaram a quebra do filme passivo do aço AISI 304 durante indentação instrumentada e ensaio de riscamento. Também foram testados os filmes passivos de AISI 304 formados ao ar e em uma solução 35% de ácido nítrico. Foi demonstrado que o filme da amostra com ítrio possui maior resistência à quebra que o filme da amostra sem o ítrio. A Figura 2.13 mostra curvas da carga versus deslocamento para duas cargas, 50 μ N e 100 μ N para os ensaios de nanoindentação.

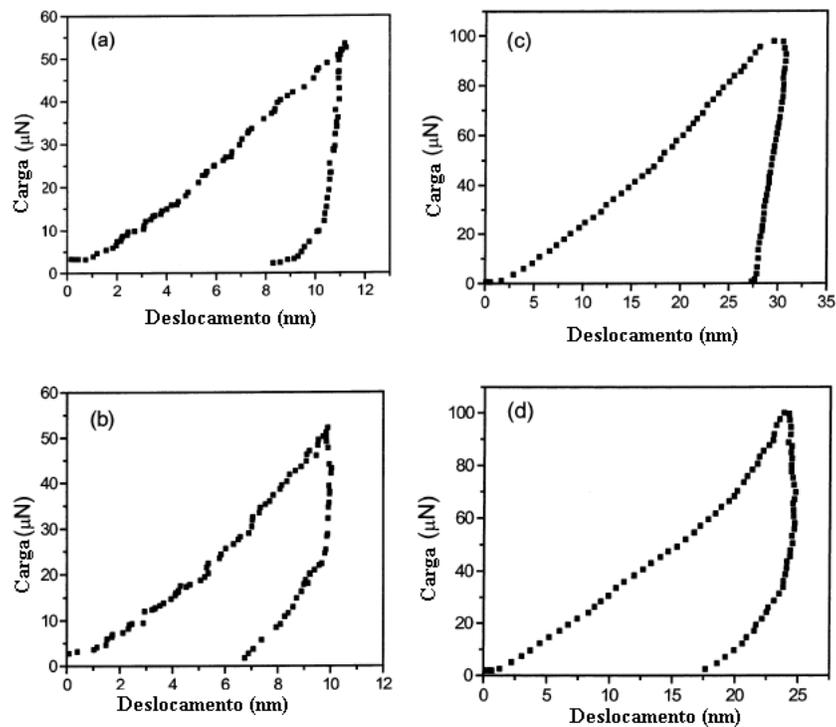


Figura 2.13 - Curvas Carga versus deslocamento, (a) 304 (0 a 50 μ N), (b) 304 com ítrio (0 a 50 μ N), (c) 304 (0 a 100 μ N), (d) 304 com ítrio (0 a 100 μ N) (Wang e Li, 2001)

O filme passivo da amostra com ítrio teve menor profundidade de penetração. Isso indicou que a superfície do aço com ítrio é mais dura que a superfície do aço sem o elemento.

Zhang e Li (2001) avaliaram o efeito do ítrio no comportamento a corrosão-erosão do aço inoxidável austenítico AISI 304 utilizando diferentes técnicas

experimentais, como testes de corrosão-erosão, riscamento eletroquímico e riscamento e indentação instrumentada mecânicos. Como resultado verificou-se que: a corrosão-erosão do aço AISI 304 é relacionada à capacidade de quebra e auto recuperação do filme passivo; a adição de ítrio melhorou a resistência à corrosão-erosão deste aço, entretanto o ítrio não mostrou nenhuma influência quando a velocidade de erosão excedia certo nível; o ítrio aumentou a resistência do filme passivo ao riscamento sob meio corrosivo em solução diluída de H_2SO_4 ; o ítrio melhora as propriedades mecânicas do filme passivo, resultando em uma maior resistência ao riscamento e à penetração mecânica e o ítrio também estabilizou o filme passivo e o tornou mais inerte ao ataque eletroquímico

Wang e Li (2002) estudaram os efeitos do ítrio nas propriedades mecânicas e estabilidade química de um filme passivo de uma camada de alumínio depositada sobre amostras de aço AISI 1045. A resistência ao riscamento do filme passivo de amostras com e sem ítrio foi ensaiada utilizando um micro-tribômetro. As propriedades mecânicas do filme passivo, assim como do revestimento, foram ensaiadas utilizando um nanoindentador. Todos os testes mostraram que as propriedades mecânicas e a estabilidade química do filme passivo da camada de alumínio foram melhoradas com o ítrio. A Figura 2.14 mostra os resultados dos ensaios de indentação instrumentada em amostras de aço AISI 1045 recobertas com alumínio com ítrio e sem ítrio e sem o filme passivo de alumínio.

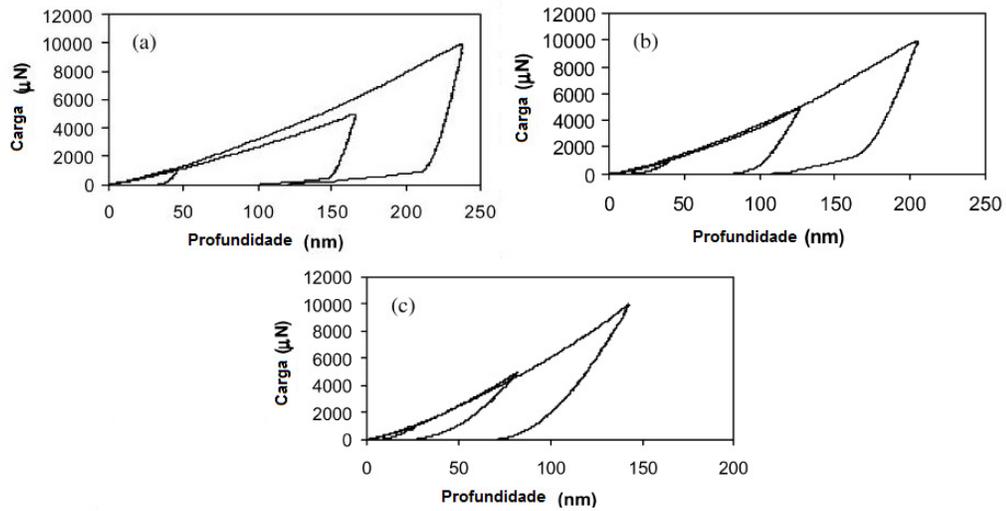


Figura 2.14 - Curva carga-profundidade de penetração para cargas de 1000 μN , 5000 μN e 10000 μN , (a) aço 1045, (b) com filme passivo de alumínio, (c) com filme passivo de alumínio e adição de ítrio (Wang e Li, 2002)

Em geral, para uma mesma carga máxima, quanto menor a profundidade de penetração, maior a dureza. A amostra com filme passivo e ítrio apresentou maior dureza e a amostra sem o filme apresentou a menor dureza. Também foi estudada a influência do ítrio em um meio corrosivo, as amostras foram tratadas por imersão em uma solução de 5% H_2SO_4 por 30 s e em uma solução 0,1M NaCl por 16 h. Em todos os casos, o ítrio aumentou a dureza do filme passivo, conforme mostrado na Figura 2.15 e Figura 2.16.

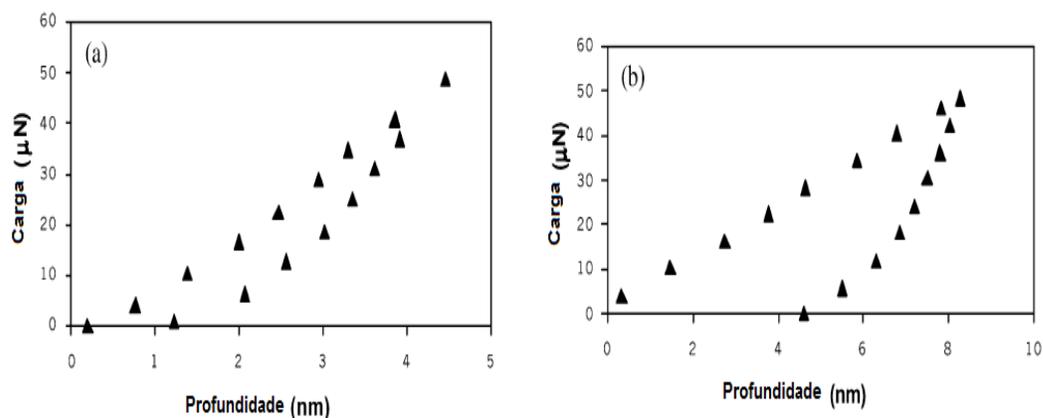


Figura 2.15 - Curvas de carga-profundidade de penetração para a carga de 50 μN e para o filme passivo das amostras exposto em solução de 5% H_2SO_4 por 30s, (a) com adição de ítrio e (b) sem adição de ítrio (Wang e Li, 2002)

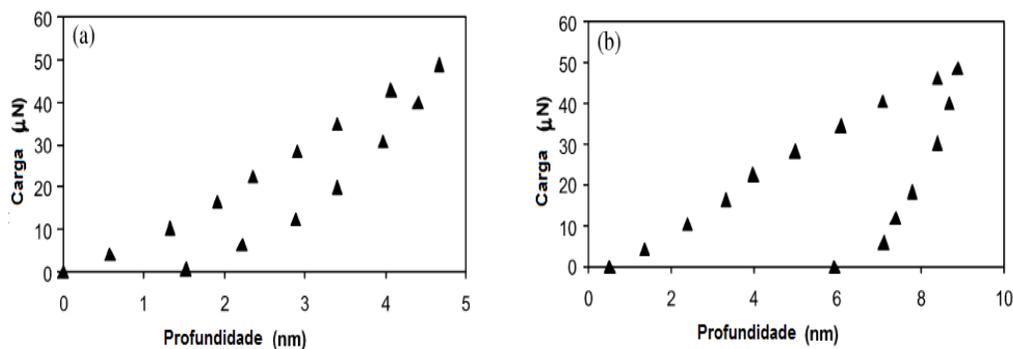


Figura 2.16 - Curvas de carga-profundidade de penetração para a carga de 50 μN e para o filme passivo das amostras exposto em solução 0,1M NaCl por 16h, (a) com adição de ítrio e (b) sem adição de ítrio (Wang e Li, 2002)

Wang e Li (2003) estudaram o efeito da adição de ítrio nas propriedades mecânicas e na resistência ao desgaste do óxido formado a 650°C na liga Stellite 6. Para isso, realizaram ensaios de desgaste a temperatura ambiente até 650°C, ensaios de nanoindentação e de riscamento. As amostras continham 0, 1, 2 e 5% de ítrio. As cargas utilizadas no ensaio de indentação foram de 100 μN e 200 μN . A Tabela 2.1 mostra os resultados da nanodureza para as ligas utilizadas e a Figura 2.17 mostra o resultado dos ensaios de indentação para o filme de óxido.

Tabela 2.1 - Influência do Y na dureza do Stellite 6 (Wang e Li, 2003)

Amostras de Stellite 6	H_V
Sem Y	319
1% de Y	487
com 2% de Y	543
com 5% de Y	448

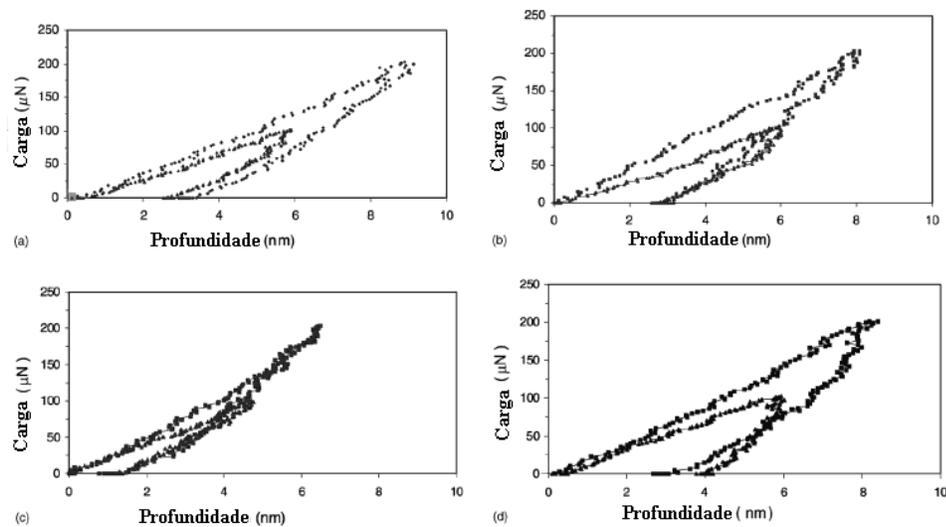


Figura 2.17 - Curvas carga versus deslocamento no filme de óxido das amostras de Stellite 6, (a) sem ítrio, (b) com 1% de ítrio, (c) com 2% de ítrio, (d) com 5% de ítrio (Wang e Li, 2003)

Os resultados mostraram que o ítrio aumentou a dureza e a resistência ao desgaste. Esse aumento foi atribuído ao fato da microestrutura da liga resultante ser mais fina e à formação de uma fase de Co_2Y . Entretanto maiores quantidades de ítrio diminuíram esse efeito benéfico na dureza e na resistência ao desgaste, que foi atribuído à formação de um componente intermetálico, Co_{17}Y_2 . O óxido formado no Stellite 6 consistia principalmente de óxidos de cobalto e de cromo. Quando foi adicionado o ítrio, o óxido passou a conter uma fase de Y_2O_3 . O óxido formado na liga com o ítrio exibiu melhor comportamento mecânico e maior resistência a quebra por riscamento. Entretanto, excesso ítrio não beneficiou o filme de óxido também

devido à formação de Co_{17}Y_2 . Uma explicação para esse efeito é que os precipitados frágeis de Co_{17}Y_2 que estão na vizinhança da interface entre a camada de óxido e o substrato podem influenciar negativamente a força de ligação interfacial.

Zhang e Li (2003) avaliaram o efeito da ação de sais de Y e La, YCl_3 e LaCl_3 , como inibidores de desgaste corrosivo nos aços AISI 1045 e AISI 304. Eles realizaram ensaios de desgaste corrosivo e de riscamento utilizando um tribômetro universal. Os resultados obtidos foram: a taxa de corrosão diminuiu com os elementos de terras-raras; a perda por desgaste corrosivo foi maior nos materiais que não continham os elementos de terras-raras e o coeficiente de atrito do aço AISI 304 é menor que o do aço AISI 1045 e em ambos o coeficiente de atrito diminuiu com a adição de elementos de terras-raras. Os efeitos benéficos do Y^{3+} e do La^{3+} podem ser atribuídos ao seu papel na inibição à corrosão, fortalecendo o filme catiônico de óxido formado no aço e aumentando a estabilidade química. Esses efeitos podem diminuir o efeito sinérgico da corrosão e do desgaste e assim reduzir o desgaste corrosivo dos aços.

Zhang et al (2007) estudaram o efeito da adição de óxidos de elementos de terras-raras na microestrutura e na resistência ao desgaste de revestimentos a base de níquel. Para isso, utilizaram como substrato o aço inoxidável 2Cr13 e depositaram um revestimento de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ com diferentes concentrações de La_2O_3 e Ce_2O_3 isolados ou em conjunto. Foram utilizados um tribômetro multifuncional e um microdurômetro para analisar a microestrutura e o desempenho dos revestimentos em relação ao atrito e desgaste. Foi concluído que: os elementos de terras-raras podem deixar a microestrutura refinada e a distribuição de elementos uniforme, os elementos de terras-raras aumentaram a dureza média e diminuíram a faixa de variação dos valores de dureza porque formam uma estrutura mais compacta, menos porosa e mais densa, e os revestimentos com Ce e La exibiram coeficiente de atrito baixo e ao desgaste quando comparados aos revestimentos sem os elementos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento utilizado para preparação das ligas e das amostras está descrito a seguir, assim como os ensaios de oxidação e de indentação instrumentada e os métodos utilizados para a caracterização dos materiais.

3.1.Preparação das ligas

Realizou-se a preparação de amostras de AISI 316L com e sem adição de óxido de ítrio. Para a confecção das amostras com óxido de ítrio foi realizada a mistura de pó de aço AISI 316L, cuja composição é mostrada na Tabela 3.1, com o óxido de ítrio em forma de pó, cuja pureza é de 99,99%. A quantidade de óxido de ítrio adicionada foi de 1% em massa. A seguir os pós foram compactados em uma prensa uniaxial sob pressão de 400MPa. Com isso, foram obtidas pastilhas de diâmetros 47 mm e espessura de 8 mm aproximadamente. Em seguida, as amostras foram sinterizadas de acordo com o seguinte ciclo: aquecimento até 1280°C por duas horas, com patamar de 30 minutos, em atmosfera dinâmica de argônio e resfriamento dentro do forno. Todo esse procedimento foi realizado no Laboratório de Metalurgia do Pó do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Tabela 3.1 - Composição química do pó de aço AISI 316L

Elemento	C	Cr	Ni	Mo	Si	S	P	Mn	Fe
% em massa	0,03 máx	16-18	10-14	2-3	1 máx	0,03 máx	0,045 máx	2 máx	balanço

As amostras a serem oxidadas foram cortadas em cortadeira de precisão da marca Buehler, modelo ISOMET 4000 do laboratório de fenômenos de superfície (LFS).

3.2.Caracterização das amostras não oxidadas

Para caracterizar as amostras não-oxidadas realizou-se uma preparação metalográfica inicial por meio de lixamento e polimento, utilizando a politriz Tegraforce 5 da Struers do LFS, utilizou-se uma lixa de SiC de granas #220, #600 e #1200 por 2 minutos com força de 25 N e velocidade de 300 rpm, e duas etapas de polimento com as amostras. A primeira etapa do polimento foi feita com solução

diamantada de 3 μm por 10 minutos com força de 20 N e velocidade de 150 rpm e a segunda com sílica coloidal de $\frac{1}{4}$ de μm por 2 minutos com força de 1 5N e velocidade de 150 rpm.

A seguir as amostras foram atacadas quimicamente, utilizando 10 g de ácido oxálico e 100 mL de água pelo procedimento eletrolítico, utilizando-se 4,5 Vcc por período de 60 s para a amostra com o óxido de ítrio e de 70 s para a amostra sem o óxido. Em seguida, as amostras foram observadas em microscópio óptico, da marca Olympus, modelo BX60MF. Também foi medida a dureza Vickers em escala macro utilizando uma carga de 20 Kgf com o durômetro da marca Buehler, e a dureza Vickers em escala micro utilizando uma carga de 5g com o durômetro da marca Buehler, ambos equipamentos pertencentes ao LFS. Foram realizadas 6 medidas de macrodureza e 20 de microdureza para cada amostra (AISI 316L e AISI 316L+Y₂O₃).

3.3. Ensaio de oxidação

3.3.1. Preparação das amostras

As amostras a serem oxidadas foram cortadas em cortadeira de precisão da marca Buehler, modelo ISOMET 4000 do laboratório de fenômenos de superfície (LFS). Antes dos ensaios de oxidação foi feito o acabamento superficial das amostras. Para isso foram realizadas etapas de lixamento em lixa de SiC de granas #220, #600 e #1200, velocidade de 150 rpm utilizando lixadeira/politriz manual do LFS. Após a preparação superficial, as amostras foram limpas em ultrassom com álcool etílico por 5 min e então foram secadas em fluxo de ar quente e pesadas em balança de precisão 0,0001g do LFS.

A Figura 2.1 mostra um fluxograma de como foram preparadas as amostras antes do ensaio de oxidação desde a etapa de preparação das ligas.

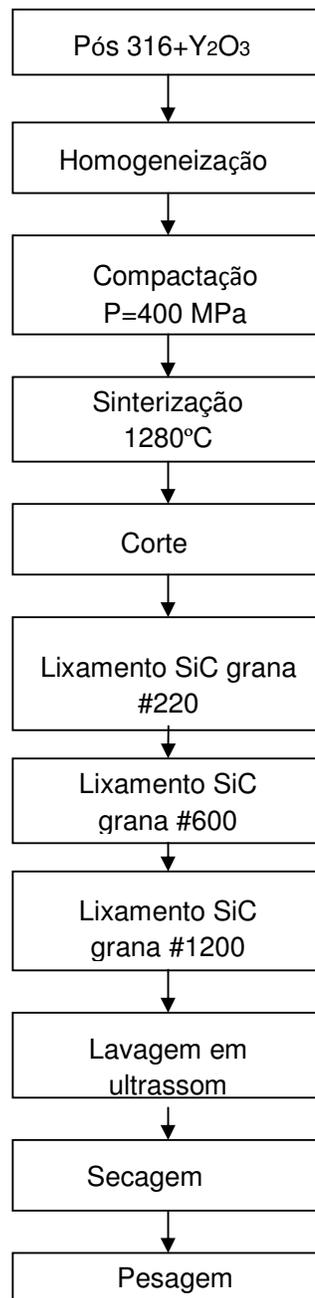


Figura 3.1 - Etapas de preparação das amostras antes do ensaio de oxidação

3.3.2. Parâmetros dos ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tipo mufla sem controle de atmosfera a 900 e a 1000°C. O tempo de permanência foi de 16, 25, 40 e 48 h para o ensaio a 900°C e de 19, 28 e 44 para o ensaio a 1000°C. As amostras foram resfriadas ao ar.

3.3.3. Métodos de caracterização mecânica

Após os ensaios de oxidação realizou-se a limpeza das amostras com álcool em ultrassom por 3 minutos. A seguir as amostras foram secadas em fluxo de ar quente e pesadas em balança de precisão 0,0001g. Com isso foi possível observar o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação das amostras de forma a caracterizar o comportamento da oxidação.

Após a pesagem, as amostras foram cortadas em cortadeira de precisão marca Buehler, modelo ISOMET 4000 para que se pudesse observar a seção transversal das mesmas. Todas as amostras foram embutidas em resina de cura a frio e foram preparadas superficialmente. A preparação superficial consistiu em uma etapa de lixamento com lixa de SiC de grana #1200 por 2 min com força de 25 N e velocidade de 300 rpm, uma etapa de polimento com solução diamantada de 3 μ m por 10 min com força de 20 N e velocidade de 150 rpm e uma última etapa de polimento com sílica coloidal de 0,25 μ m por 2 min com força de 15 N e velocidade de 150rpm. Em seguida, as amostras foram observadas em microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60 MF.

Paralelamente, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de marca Philips modelo XL 30 do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise, PMT, acoplado a um equipamento de análises de micro-regiões por energia dispersiva de raio-X (EDS) para identificação dos constituintes e dos gradientes de composição química encontrados nos óxidos e nos substratos das amostras. Foram analisados os óxidos formados nas superfícies para os ensaios realizados a 1000°C e os óxidos formados nos poros dos ensaios realizados a 900°C. Não se analisou os óxidos formados sobre a superfície das amostras oxidadas a 900°C porque a espessura do óxido era muito pequena, de forma a não ser possível encontrar regiões onde a análise da composição pudesse ser realizada.

3.4. Ensaios de indentação instrumentada

A dureza dos óxidos formados nos poros de ambas ligas e na camada óxida da amostra com óxido de ítrio oxidadas por 16 e 48h a 900°C e na camada óxida das ligas oxidadas por 44h a 1000°C foi determinada por meio de ensaios de indentação instrumentada. Foi utilizado o equipamento Fischerscope H100V com penetrador de diamante Vickers do LFS. O equipamento opera com aplicação e alívio de cargas

(carregamento e descarregamento) na faixa de 1 mN a 1000 mN e permite o controle das taxas de carregamento e descarregamento, a manutenção na carga máxima por um tempo determinado e a definição do número e da posição de cada medição para a realização de ensaios sequenciais.

Os parâmetros utilizados para os ensaios estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros para os ensaios de dureza instrumentada

Número de medições	de 8 a 22
Carga máxima (mN)	50
Tempo de carregamento (s)	6
Tempo de manutenção a carga máxima (por ciclo)(s)	60
Tempo de descarregamento (s)	10

Para a determinação de valores de dureza e das propriedades mecânicas foi utilizado um algoritmo em *Matlab*, elaborado por Meza et al (2008).

4. RESULTADOS

4.1. Amostras não oxidadas

A Figura 4.1 e a Figura 4.2 mostram a microestrutura da amostra do aço AISI 316L sinterizado com e sem o óxido de ítrio, respectivamente, após o ataque químico.

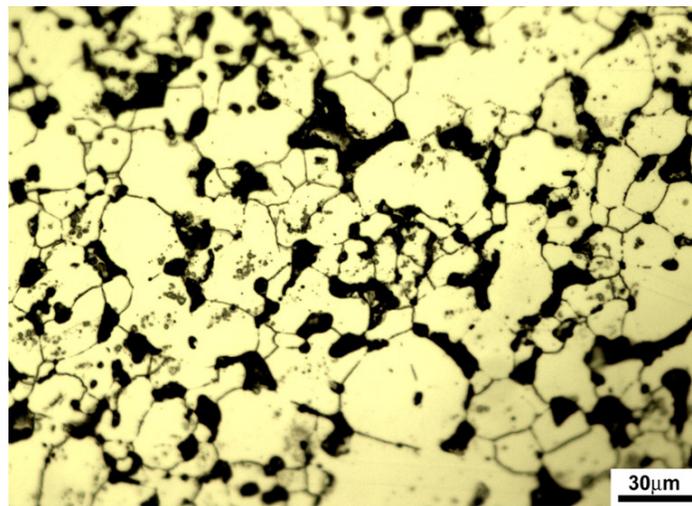


Figura 4.1 - Estrutura da liga AISI 316L+Y₂O₃

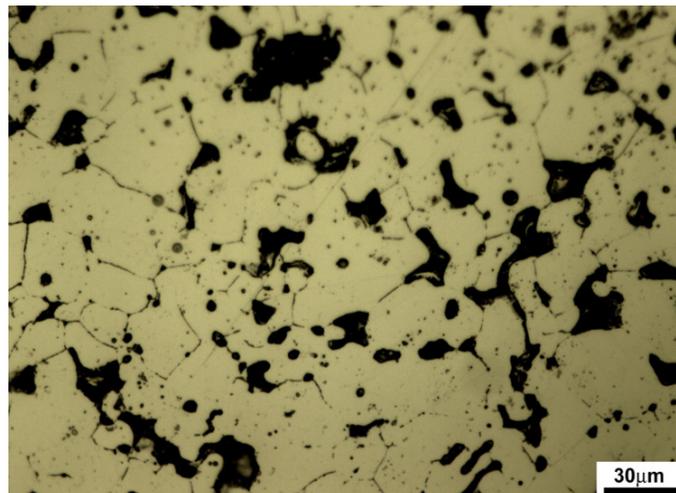


Figura 4.2 - Estrutura da liga AISI 316L

Os grãos estão mais visíveis na amostra com o óxido de ítrio, o ataque químico pode ter sido mais intenso nessa amostra. Na Figura 4.2, as regiões mais escuras são os poros, típicos em aços inoxidáveis confeccionados por metalurgia do pó. Os aglomerados de Y_2O_3 podem estar localizados entre os grãos austeníticos, como afirmou Pillis (1999) e Vardavoulias *et al* (1996).

A Tabela 4.1 mostra o resultado das medições de micro e macro dureza para as duas ligas. A adição do óxido de ítrio aumentou a macrodureza da liga. Entretanto, os valores de microdureza são próximos para as duas ligas. Esse fato pode ter ocorrido porque durante a macrodureza foram medidos pontos onde havia poros, o mesmo não ocorreu para a medição de microdureza.

Tabela 4.1 - Dureza Vickers das amostras antes da oxidação

	Macrodureza (HV)		Microdureza (HV)	
	316L	316L+Y ₂ O ₃	316L	316L+Y ₂ O ₃
Média	80,54	87,77	157,85	162,59
Desvio	1,99	3,80	11,26	11,36

4.2. Ganho de massa

A Figura 4.3 e a Figura 4.4 mostram o resultado do ganho de massa por área em função do tempo de oxidação para os ensaios a 900 e a 1000°C, respectivamente.

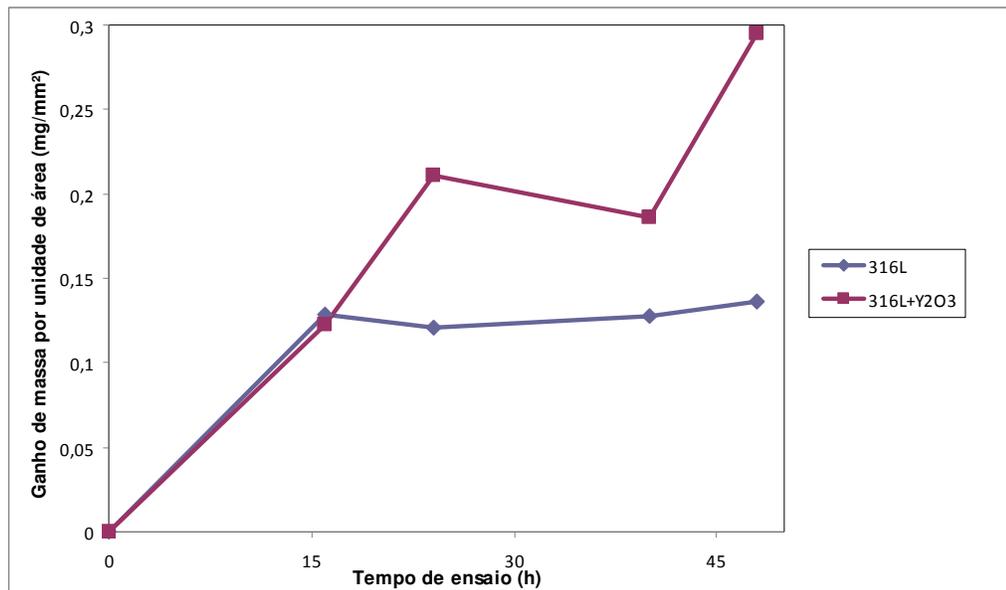


Figura 4.3 - Ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para o ensaio a 900°C

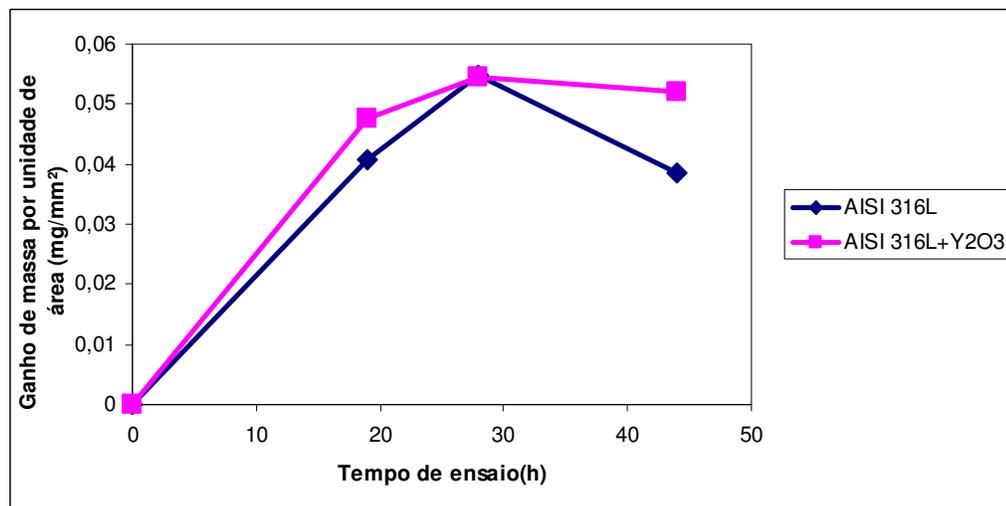


Figura 4.4 - Ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação para o ensaio a 1000°C

Para o ensaio a 900°C o ganho de massa/área diminuiu para 40 h de ensaio na amostra com o óxido de ítrio e para 25 h de ensaio na amostra sem o óxido. Isto pode ter ocorrido devido à formação de produtos de oxidação voláteis. Nenhum dos óxidos formados apresentou escamação, ou seja, não houve desprendimento do óxido formado. Pela Figura 4.3 observa-se que a taxa de oxidação nas ligas com adição do

óxido de ítrio só foi inferior à liga sem adição para 15 horas de ensaio. Com esse resultado pode-se supor que ocorre formação de CrO_3 volátil na liga AISI 316L em uma velocidade superior a da liga AISI316L+ Y_2O_3 e com isso a primeira estaria perdendo maior quantidade de cromo. Dessa forma, a liga AISI 316L+ Y_2O_3 não teria um maior ganho de massa/área, mas sim uma menor perda de massa/área. Esse resultado se assemelha ao resultado obtido por Pillis (1999), no qual o ganho de massa para a liga AISI 316L foi superior ao da liga AISI 316L+ Y_2O_3 até tempo de oxidação de 20 horas.

Nos ensaios a 1000°C , todas as ligas apresentaram escamação, sendo esta mais intensa para a liga AISI 316L. O óxido escamado resultante da oxidação da liga AISI 316L era em forma de grandes lascas, já o óxido escamado resultante da liga com adição do óxido de ítrio era mais fino, em forma de pó grosso. O resultado de ganho de massa por área apresentado na Figura 4.4 não considerou a massa do óxido escamado, devido à dificuldade em obter um valor preciso para isso. Por isso o valor de ganho de massa por área obtido com esse ensaio foi inferior ao obtido no ensaio a 900°C . As amostras oxidadas por 44 horas apresentaram maior quantidade de óxido escamado, o que pode ser uma possível explicação para o ganho de massa ter diminuído com esse tempo de oxidação.

Com as curvas obtidas dos ensaios não foi possível definir qual a lei de oxidação que os dois tipos de materiais apresentaram. Pillis (1999) também estudou a oxidação desses materiais a 900 e 1000°C para até 20h e obteve curvas com comportamento parabólico.

4.3. Microscopia óptica

A Figura 4.5 e a Figura 4.6 mostram a seção transversal das amostras AISI 316L após os ensaios de oxidação a 900 e a 1000°C , respectivamente. Observa-se que há a presença de poros interconectados oxidados. Em alguns trechos da superfície não há óxido e na liga AISI 316L oxidada a 40 h (Figura 4.5c)) não foi possível observar a camada de óxido. Uma explicação para esse fato é que o óxido tenha se destacado durante o procedimento de corte e/ou lixamento/polimento.

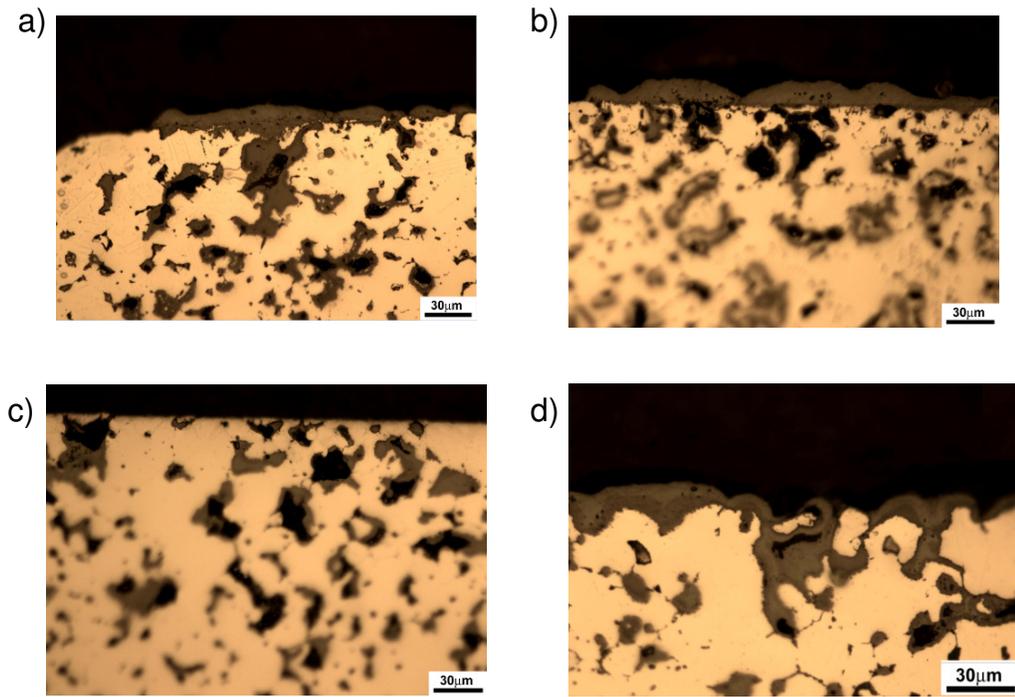


Figura 4.5 - Seção transversal da liga AISI 316L após ensaios de oxidação a 900°C. a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio.

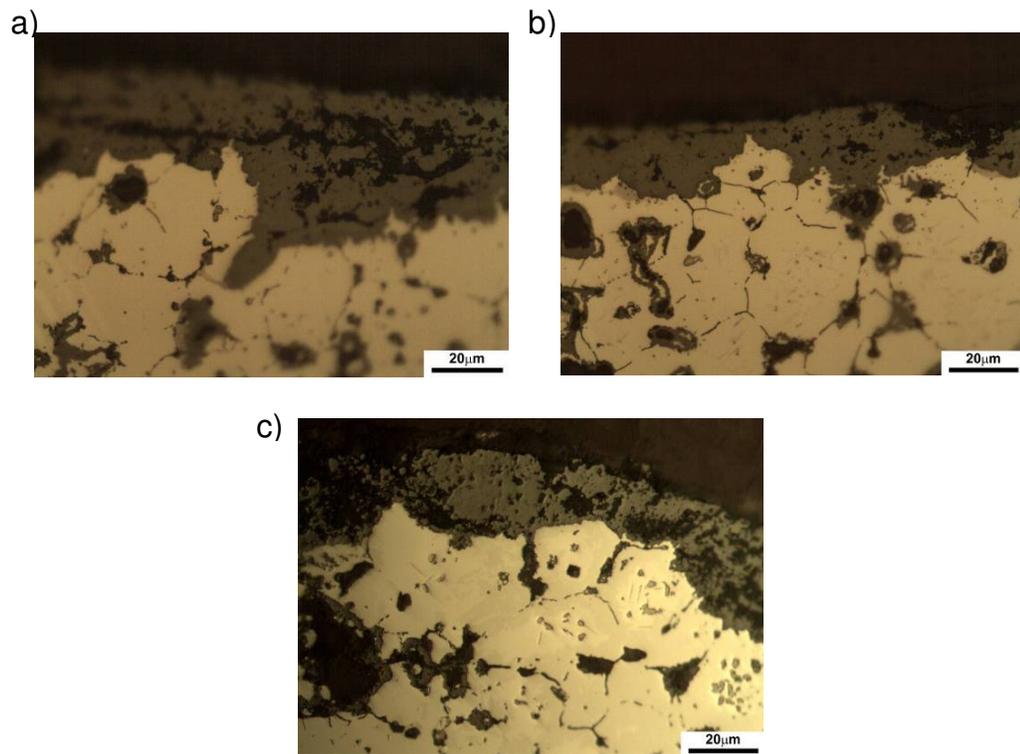


Figura 4.6 - Seção transversal da liga AISI 316L após ensaios de oxidação a 1000°C. a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.

A Figura 4.7 e a Figura 4.8 mostram a seção transversal da liga AISI 316L+Y₂O₃ após o ensaio de oxidação a 900°C e a 1000°C, respectivamente. Essa liga também apresentou poros oxidados interconectados e regiões na superfície sem camada de óxido. Também pode ter ocorrido destacamento da camada durante o processo de corte e/ou lixamento/polimento das amostras.

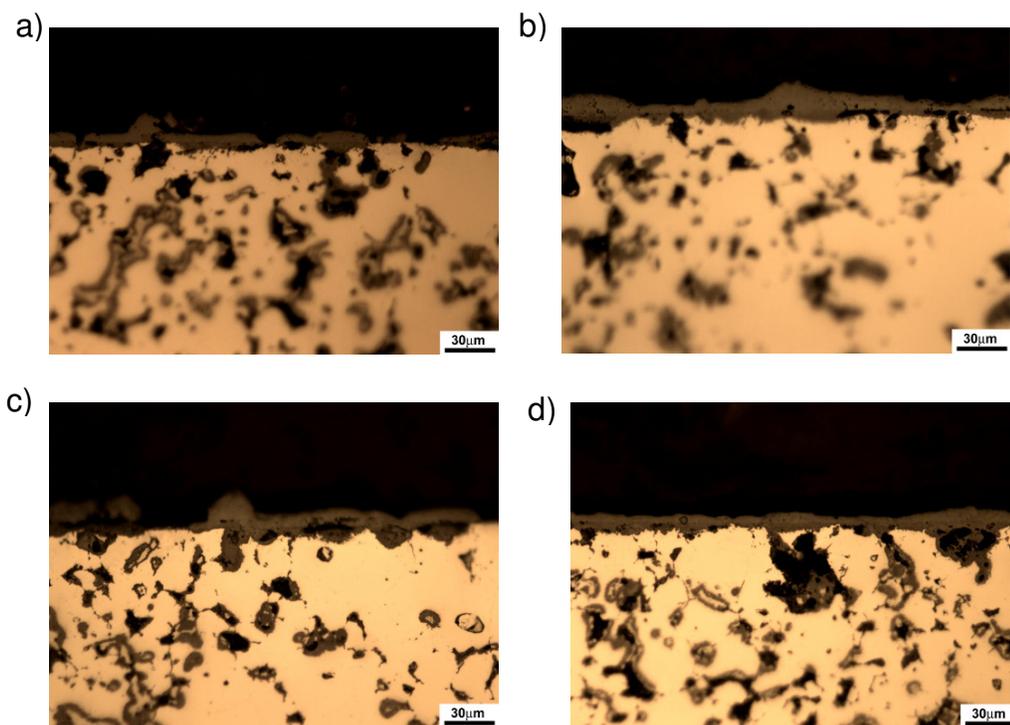


Figura 4.7 - Seção transversal da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaios de oxidação a 900°C. a) após 16h de ensaio; b) após 25h de ensaio; c) após 40h de ensaio; d) após 48h de ensaio.

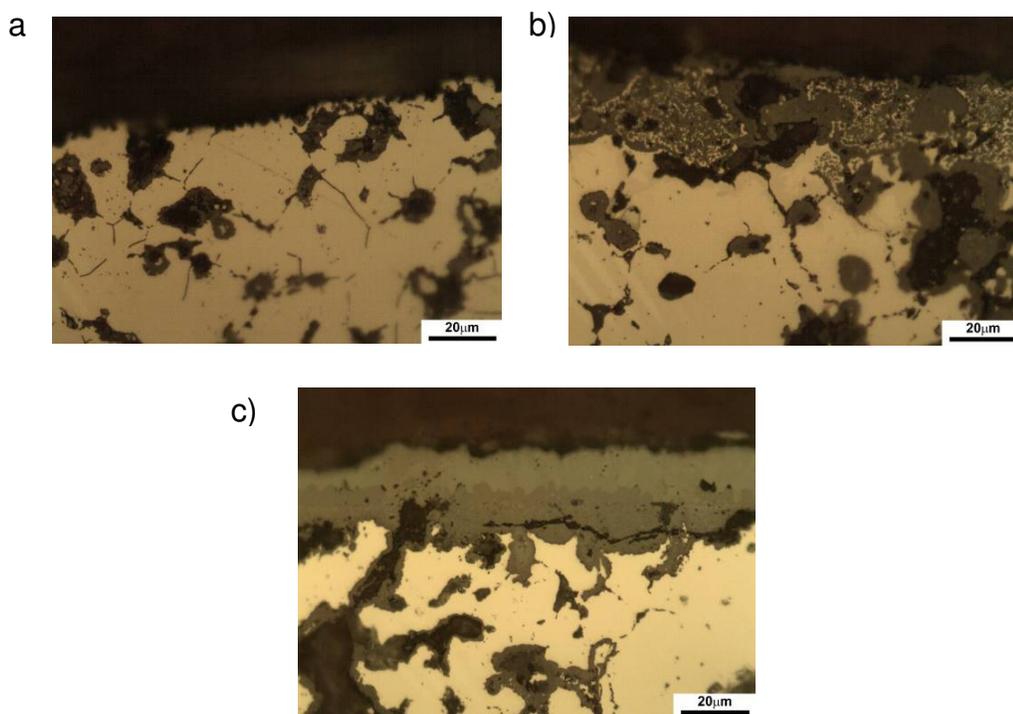


Figura 4.8 - Seção transversal da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaios de oxidação a 1000°C. a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.

Na Figura 4.8c observa-se que o óxido apresentou duas colorações distintas. Provavelmente houve a formação de dois tipos de óxidos. Também são observados pontos mais claros na camada óxida na Figura 4.8b. Esses pontos podem demonstrar que a composição química do óxido formado não foi uniforme.

As espessuras dos óxidos não foram consideradas nesse relatório como forma de caracterizar a resistência das ligas à oxidação porque ela não foi constante por toda superfície.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4.9 (a) e a Figura 4.9 (b) mostram as micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das ligas AISI 316L e AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente, oxidadas por 48 h a 900°C.

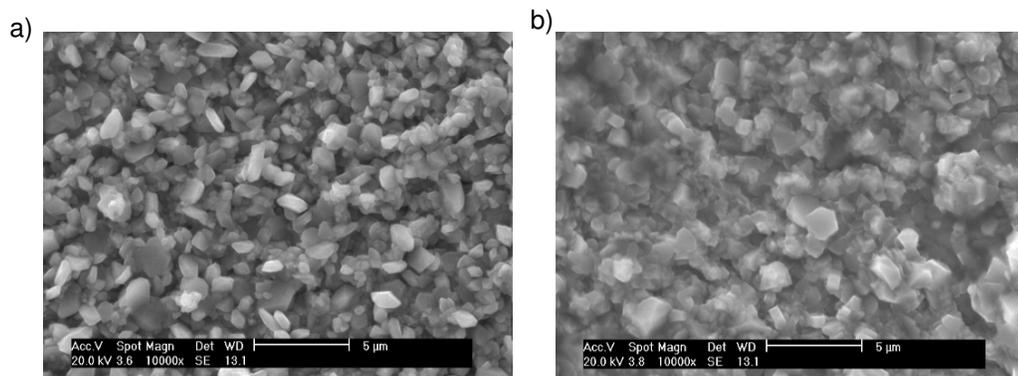


Figura 4.9 - Micrografia eletrônica de varredura da liga oxidada 900°C por 48 h. a) liga AISI 316L; b) liga AISI 316L+Y₂O₃.

As Figura 4.10 até Figura 4.13 mostram as micrografias eletrônicas de varredura das seções transversais das amostras oxidadas a 900°C. Observam-se poros oxidados em todas as amostras. Os óxidos formados sobre as superfícies são muito finos, com exceção das amostras oxidadas por 25 h. Como já observado no item 4.3, algumas regiões da superfície não apresentaram camada de óxido ou esta era muito fina, há pontos mais claros nos óxidos formados e o óxido apresentou colorações distintas.

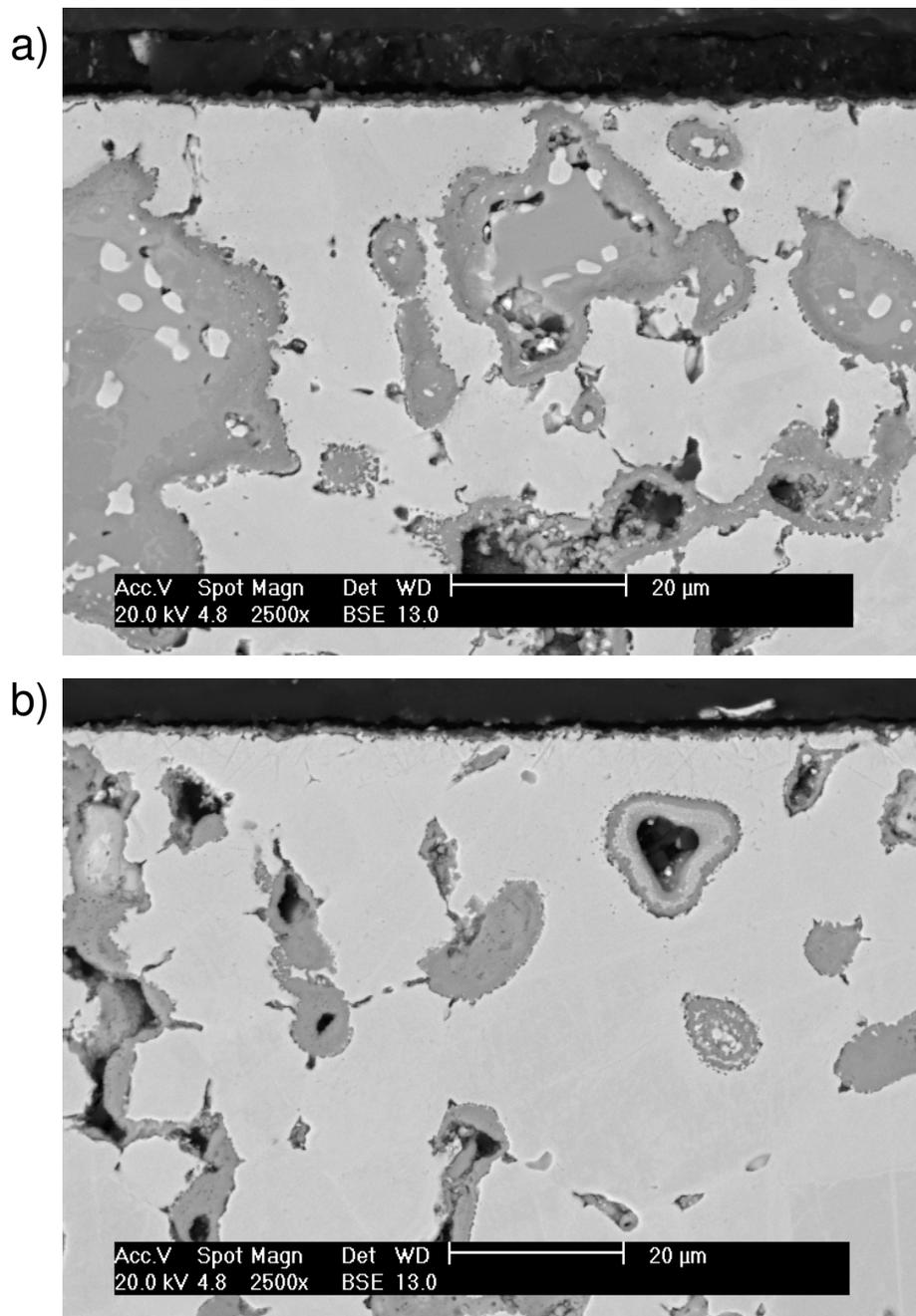


Figura 4.10 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 16 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

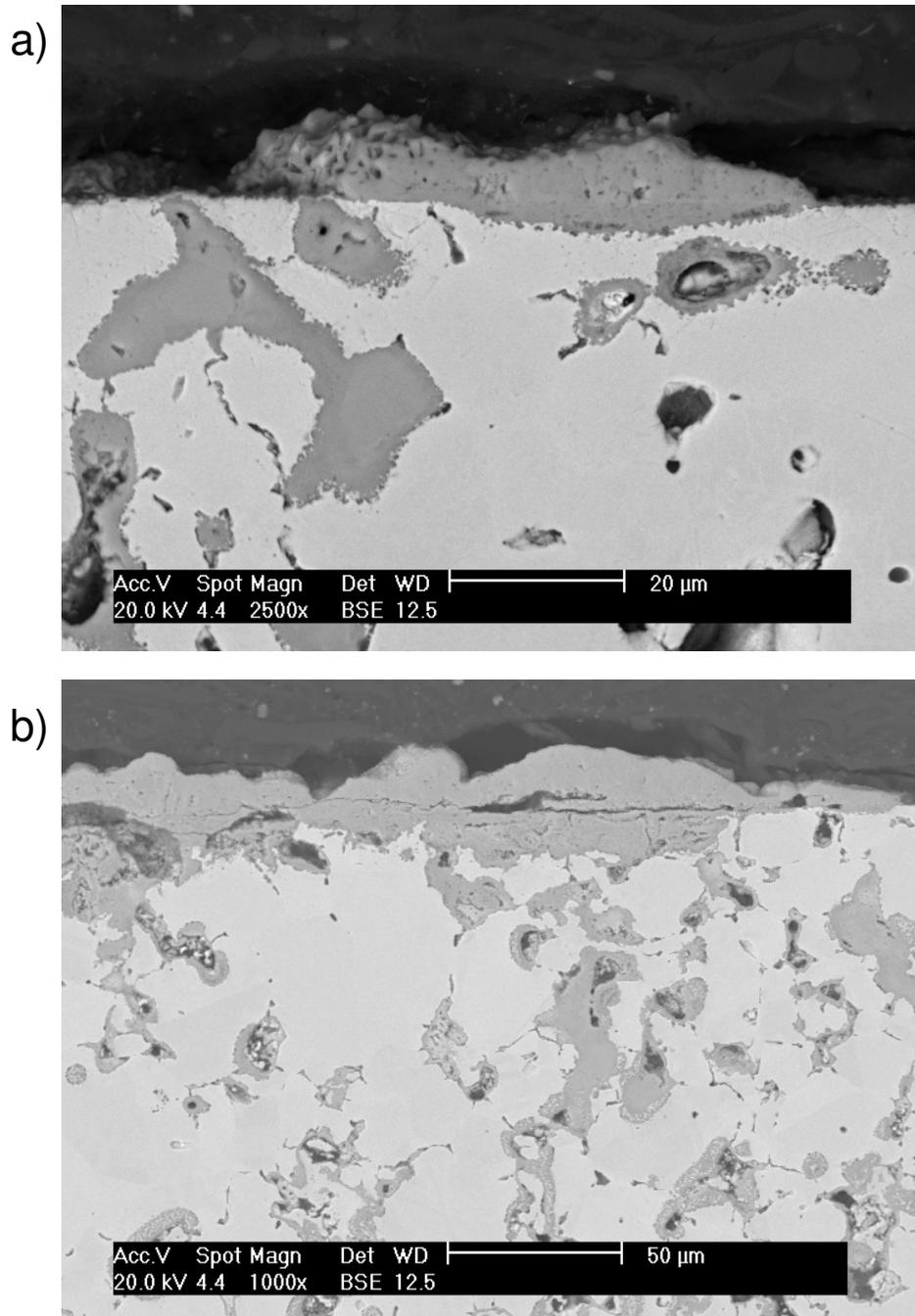


Figura 4.11 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 25 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

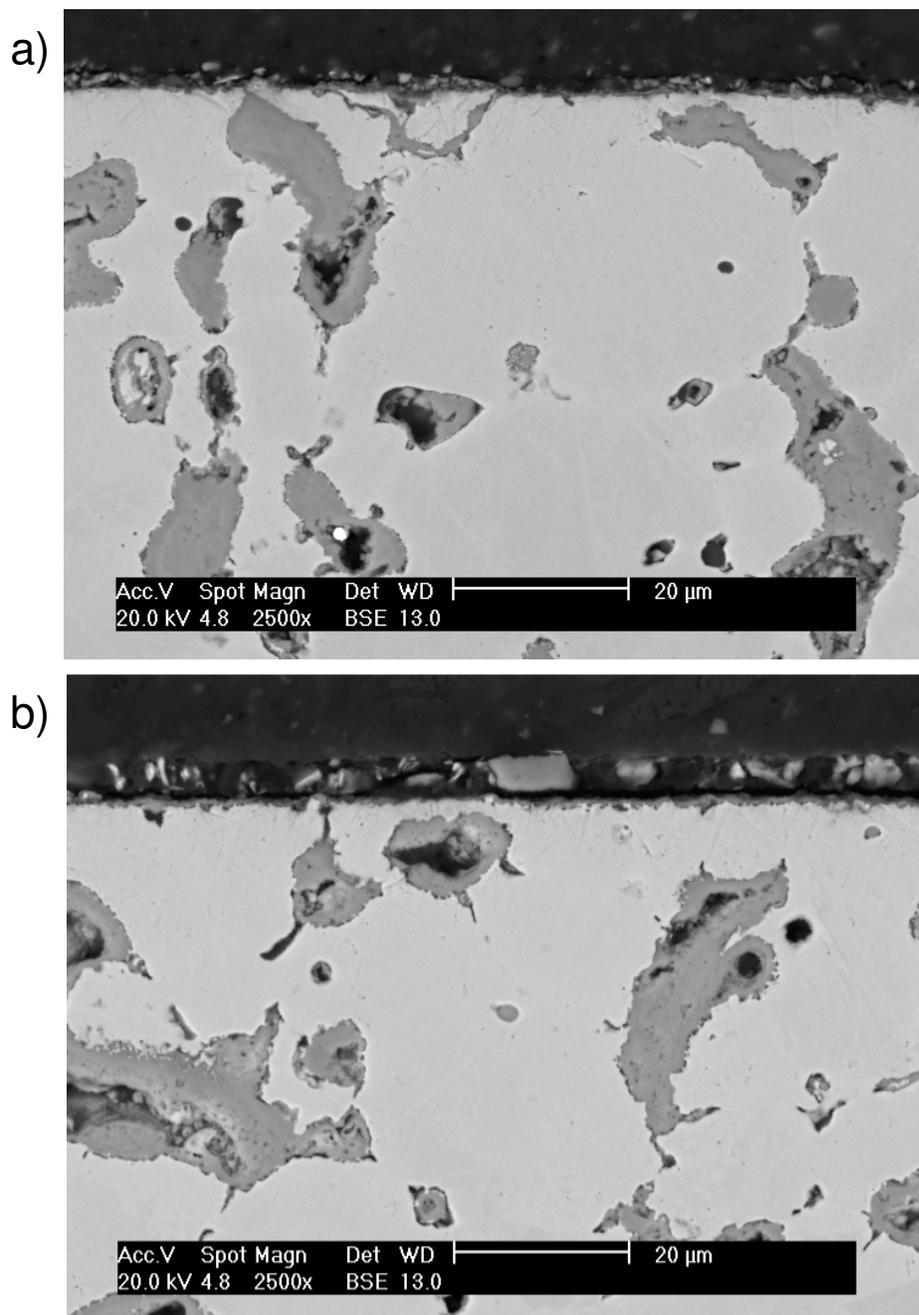


Figura 4.12 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 40 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

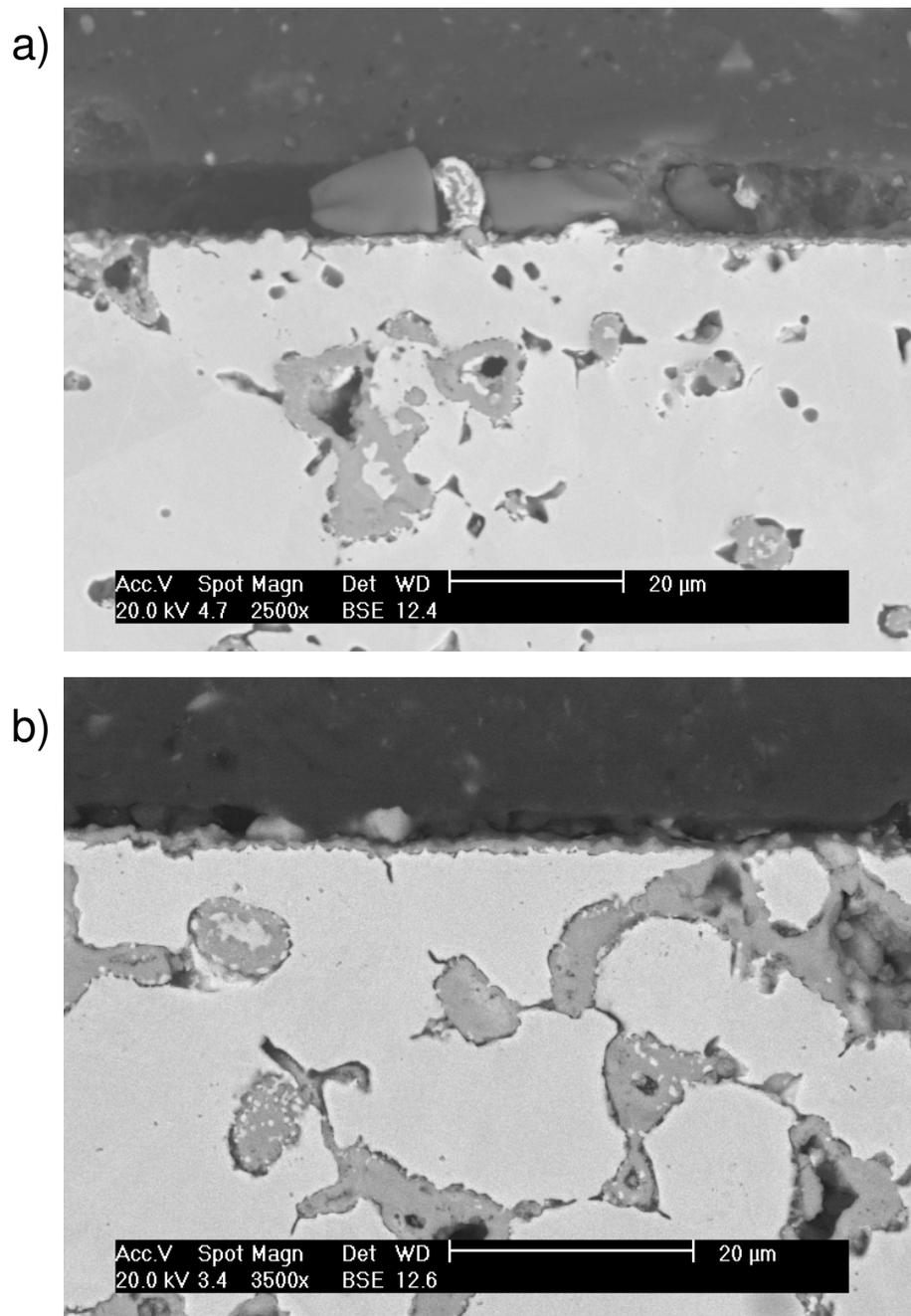


Figura 4.13 - Micrografia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 900°C após 48 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

Os resultados obtidos com a análise por EDS da composição química de pequenas áreas dos substratos da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 900°C são mostrados na Figura 4.14 e na Figura 4.15, respectivamente.

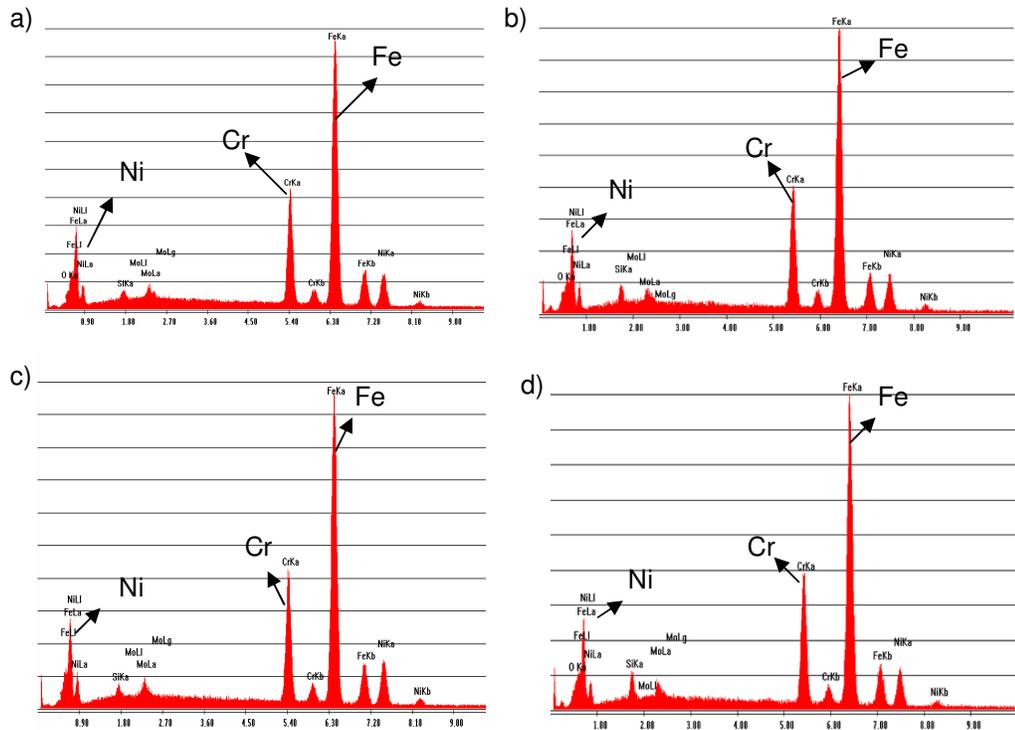


Figura 4.14 - Espectro obtido após análise EDS dos substratos da ligas AISI 316L após oxidação a 900°C; a) após 16 h de ensaio; b) após 25 h de ensaio; c) após 40 h de ensaio; d) após 48 h de ensaio.

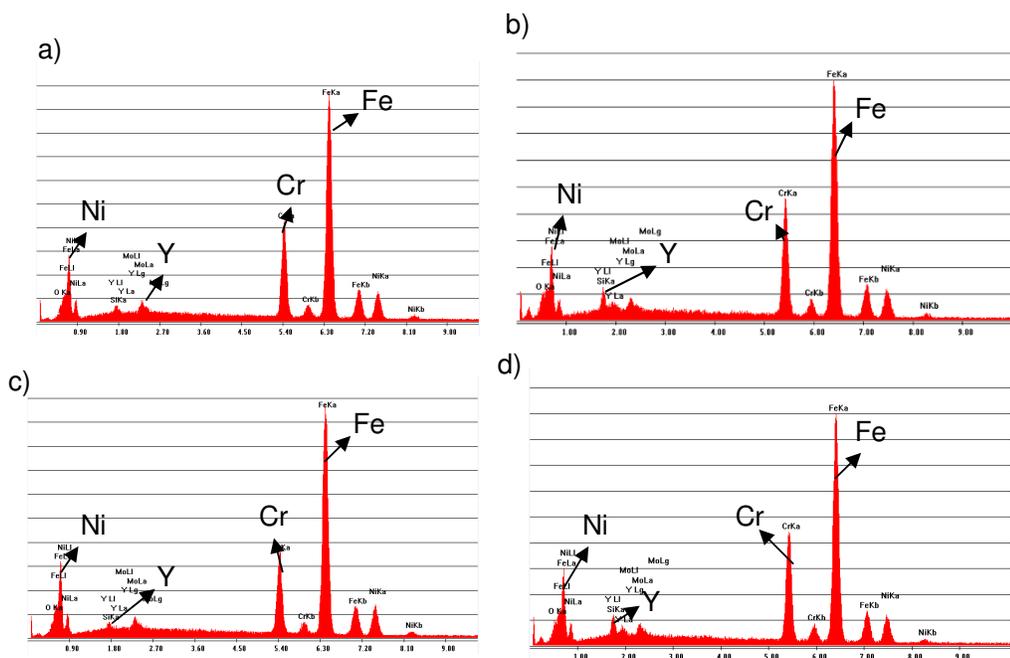


Figura 4.15 - Espectro obtido após análise EDS das substratos da ligas AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação a 900°C; a) após 16 h de ensaio; b) após 25 h de ensaio; c) após 40 h de ensaio; d) após 48 h de ensaio.

A Tabela 4.2 e a Tabela 4.3 mostram com a porcentagem em massa e atômica dos principais elementos obtida por EDS do substrato da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente, após oxidação a 900°C.

Tabela 4.2 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 900°C

	16 h		25 h		40 h		48 h	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Fe	66,53	63,9	64,62	64,62	65,63	65,23	66,15	64,16
Cr	16,62	17,14	15,78	16,46	16,58	17,7	16,13	16,8
Ni	12,66	11,57	14,47	13,37	14,86	14,05	14,31	13,21

Tabela 4.3 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 900°C

	16 h		25 h		40h		48 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	65,69	62,56	65,21	62,95	67,45	63,79	64,58	62,50
Cr	16,74	17,12	17,12	17,75	14,01	14,23	17,76	18,46
Ni	12,35	11,19	13,49	12,38	13,22	11,89	13,40	12,33
Y	0,32	0,19	0,87	0,53	0,34	0,20	0,93	0,56

A composição química dos substratos de ambas as ligas são semelhantes, com exceção do elemento químico ítrio que foi adicionado na segunda liga, e não se alteram muito conforme aumenta a duração do ensaio de oxidação. A quantidade de ítrio não foi constante, isso pode ter ocorrido porque o óxido de ítrio não foi uniformemente distribuído por toda a amostra.

Os resultados obtidos com a análise por EDS da composição química dos óxidos formados nos poros da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 900°C, são mostrados na Figura 4.16 e na Figura 4.17, respectivamente.

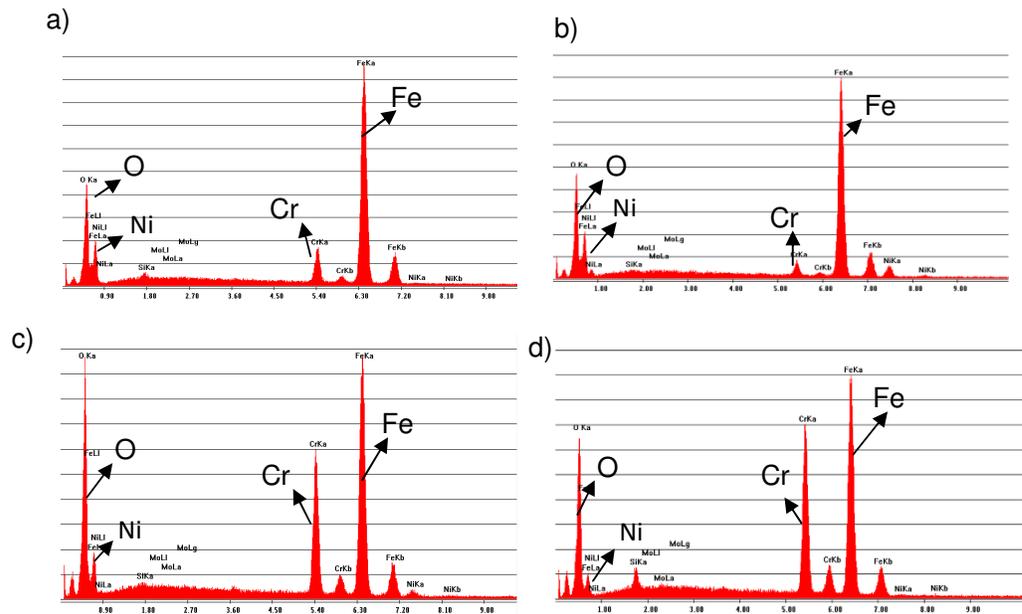


Figura 4.16 - Espectro obtido após análise por EDS dos óxidos formados nos poros da liga AISI 316L após oxidação a 900°C; a) após 16 h de ensaio; b) após 25 h de ensaio; c) após 40 h de ensaio; d) após 48 h de ensaio.

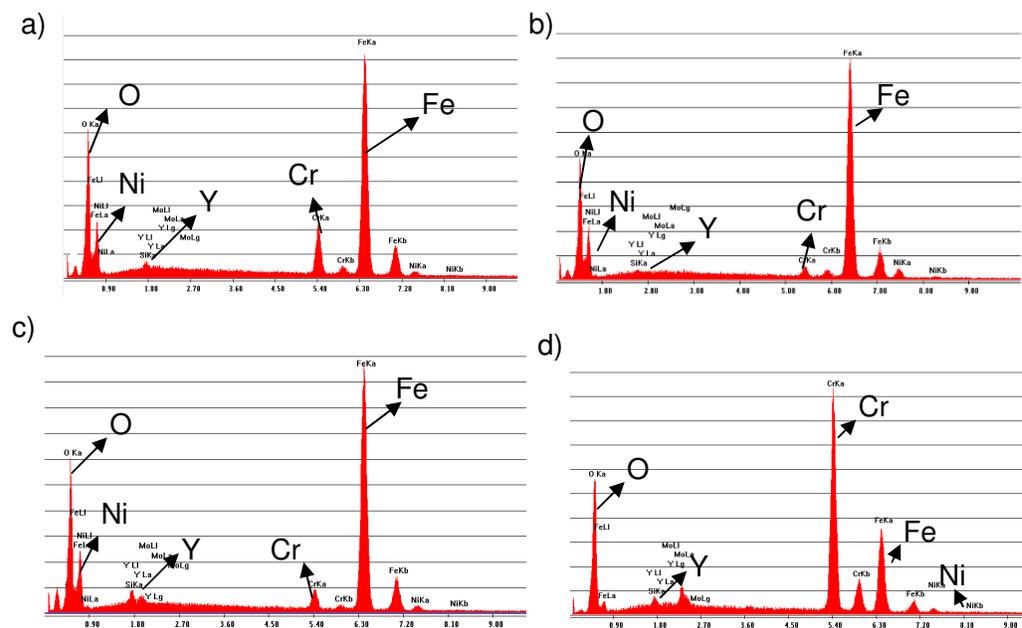


Figura 4.17 - Espectro obtido após análise por EDS dos óxidos formados nos poros da liga AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação a 900°C; a) após 16 h de ensaio; b) após 25 h de ensaio; c) após 40 h de ensaio; d) após 48 h de ensaio.

Os resultados obtidos com EDS da porcentagem em massa e atômico dos principais elementos contidos no óxido formado nos poros da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação a 900°C estão mostrados na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5, respectivamente.

Tabela 4.4 - Porcentagem em massa e atômico do óxido dos principais elementos formado nos poros da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 900°C

	16 h		25 h		40 h		48 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	77,17	54,79	82,04	70,75	55,75	33,88	64,54	54,09
Cr	6,65	5,07	2,95	2,74	19,11	12,48	27,18	24,47
Ni	0,58	0,39	8,21	6,74	1,98	1,14	0,21	0,17
O	11,78	29,19	6,47	19,46	16,86	35,77	6,58	19,26

Tabela 4.5 - Porcentagem dos principais elementos em massa e atômico do óxido formado nos poros da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 900°C

	16 h		25 h		40 h		48 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	68,56	45,13	84,30	72,17	68,42	40,50	30,03	21,27
Cr	8,65	6,12	2,01	1,85	3,23	2,06	47,60	36,21
Ni	2,07	1,30	6,37	5,19	2,20	1,24	1,70	1,15
O	14,79	33,98	6,79	20,28	15,22	31,45	15,48	38,27
Y	0,82	0,34	0,14	0,08	1,40	0,52	0,33	0,14

As composições químicas dos óxidos formados nos poros das duas ligas se assemelham até 25 h de ensaio. Para 40 h de ensaio, a composição do óxido formado na liga AISI 316L apresentou grande quantidade de cromo, o mesmo acontece para a liga AISI 316L+Y₂O₃ oxidada por 48 h. A presença do elemento ítrio foi observada para todos os tempos de duração dos ensaios, porém a quantidade variou para cada tempo de oxidação.

As Figura 4.18 até Figura 4.20 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das ligas AISI 316L e AISI 316L+Y₂O₃ oxidadas por 1000°C. Novamente, alguns trechos da superfície não apresentaram camada de óxido ou esta era muito fina. Também se observou que os óxidos formados na liga AISI 316L apresentam regiões com maior profundidade de

penetração no substrato em comparação com a liga AISI 316L+Y₂O₃. Também há pontos mais claros nos óxidos formados e o óxido apresentou colorações distintas, como observado no item 4.3.

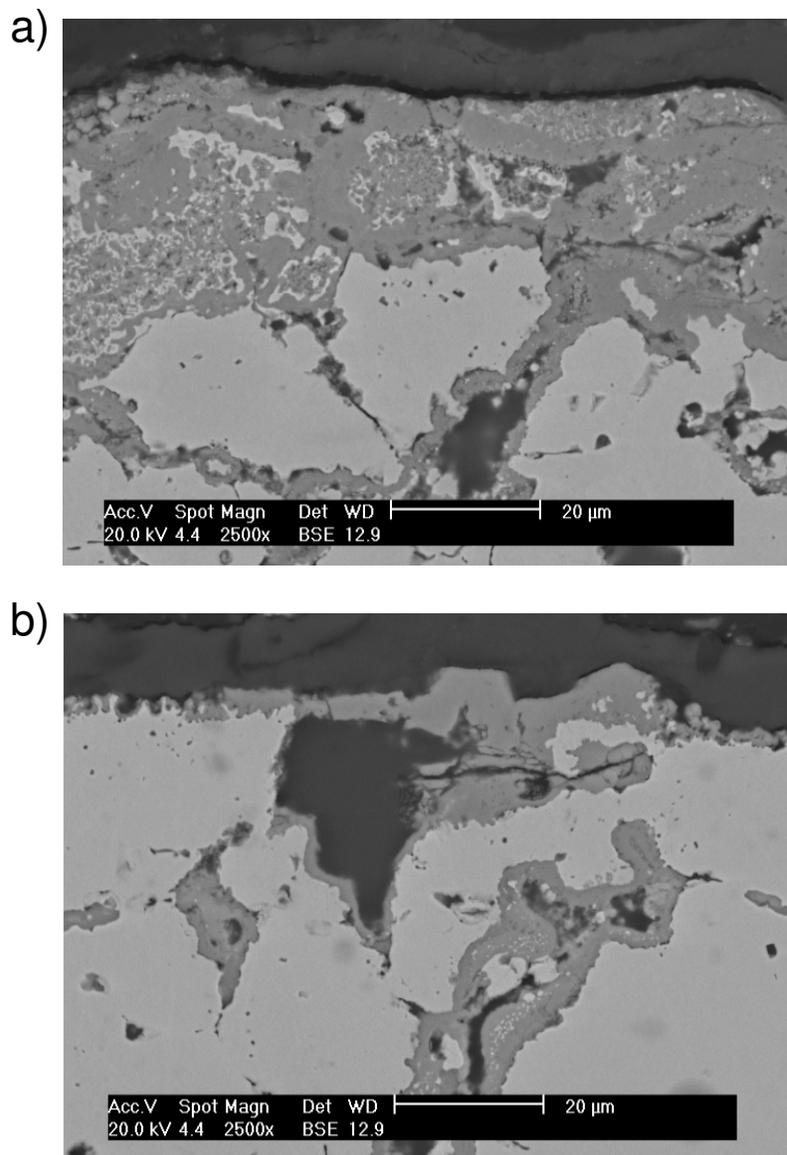


Figura 4.18 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 19 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

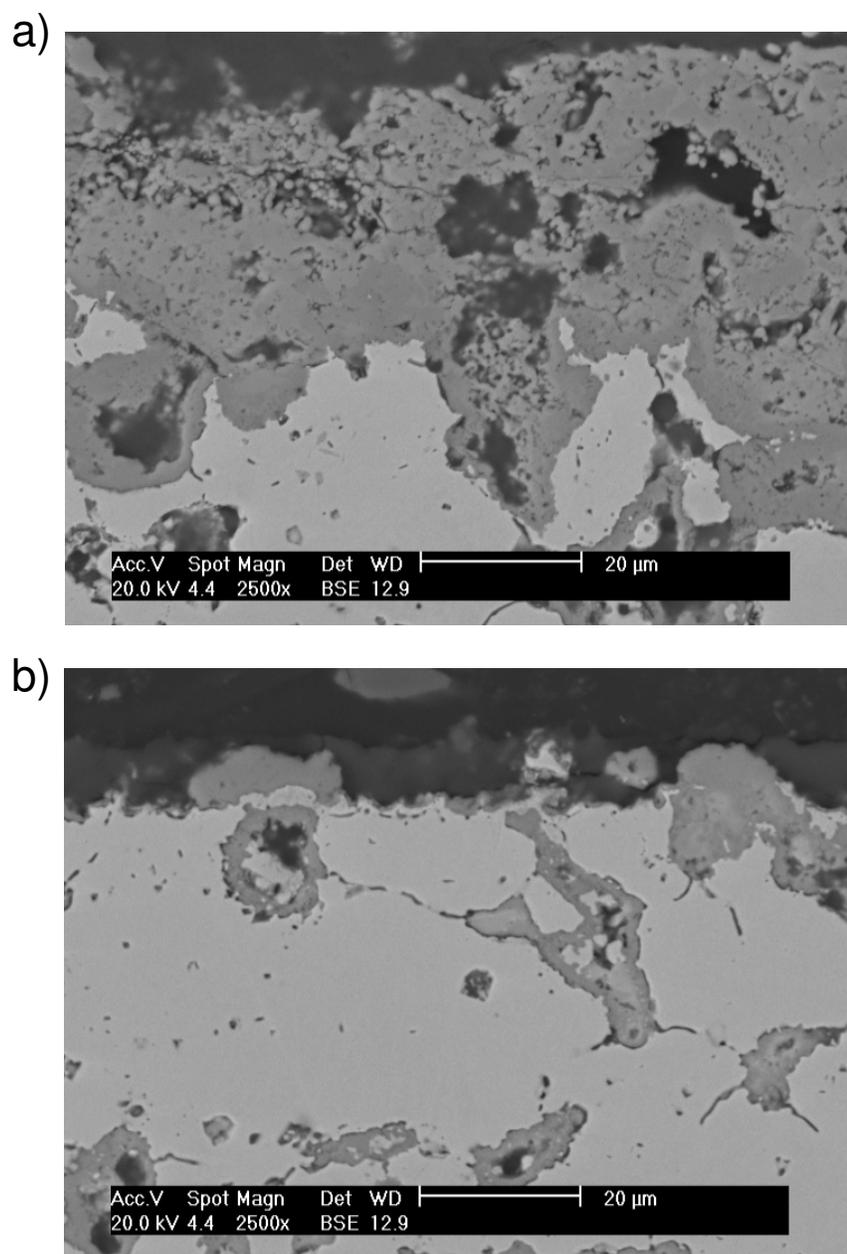


Figura 4.19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 28 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

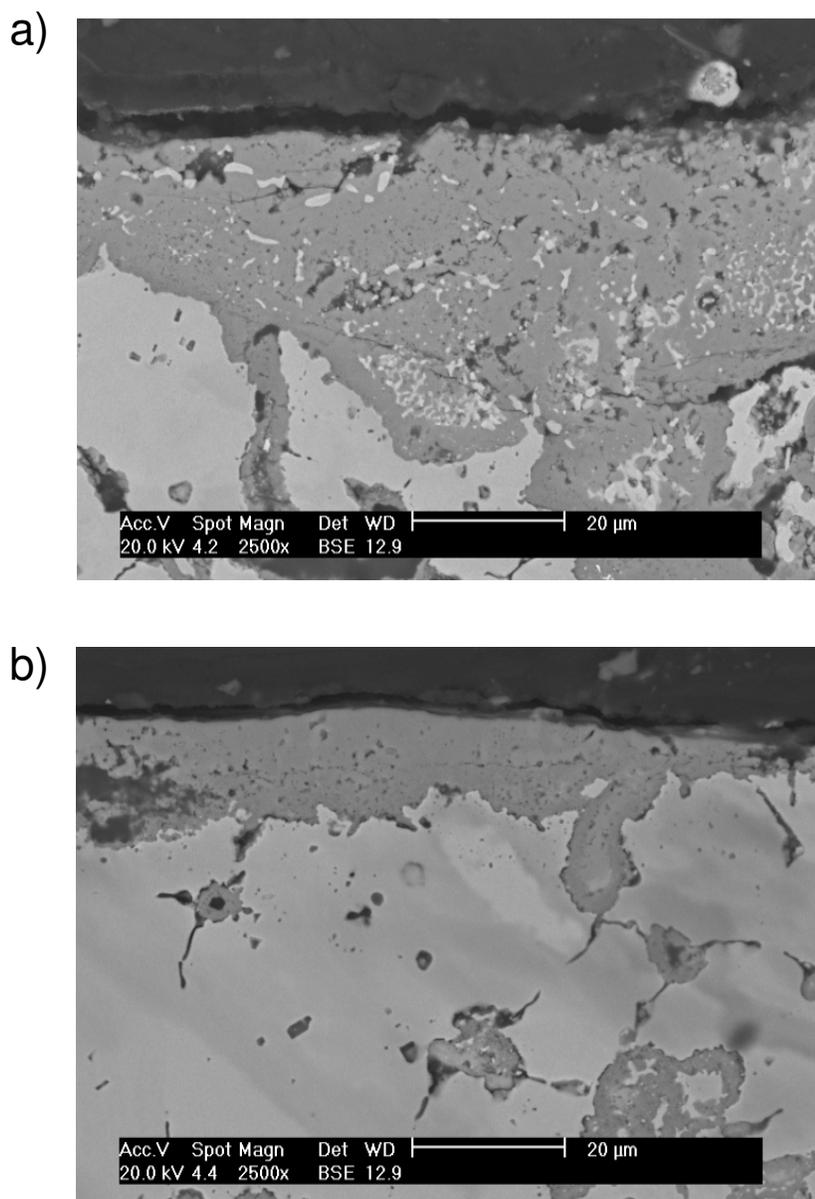


Figura 4.20 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para amostras oxidadas a 1000°C após 44 h de ensaio, a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃

Os resultados obtidos com a análise por EDS da composição química dos substratos da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 1000°C são mostrados na Figura 4.21 e na Figura 4.22, respectivamente.

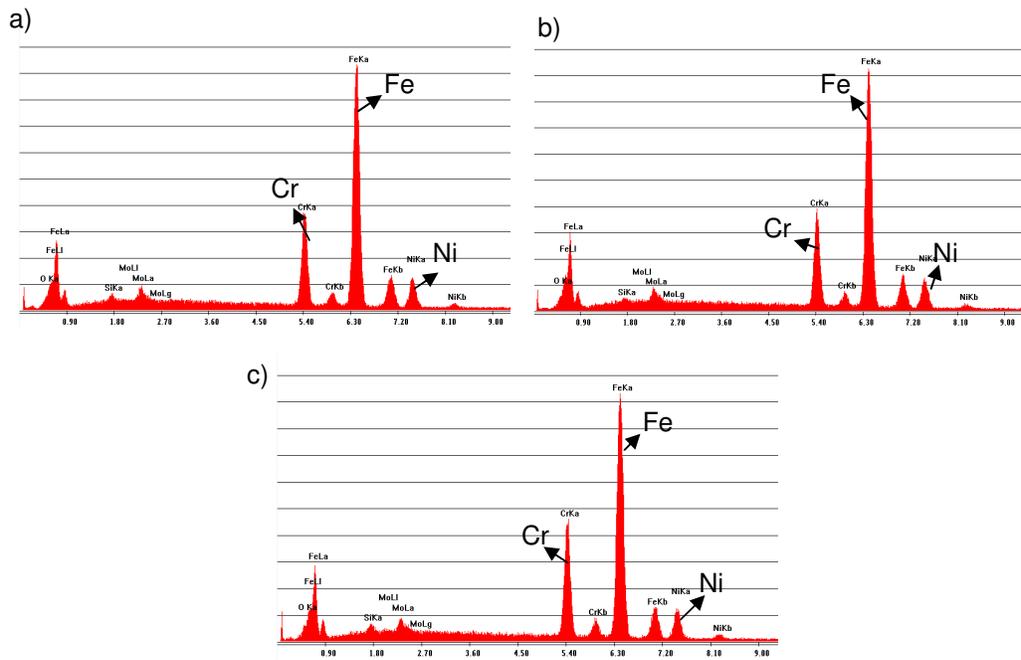


Figura 4.21 - Espectro obtido após análise por EDS dos substratos das ligas AISI 316L após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.

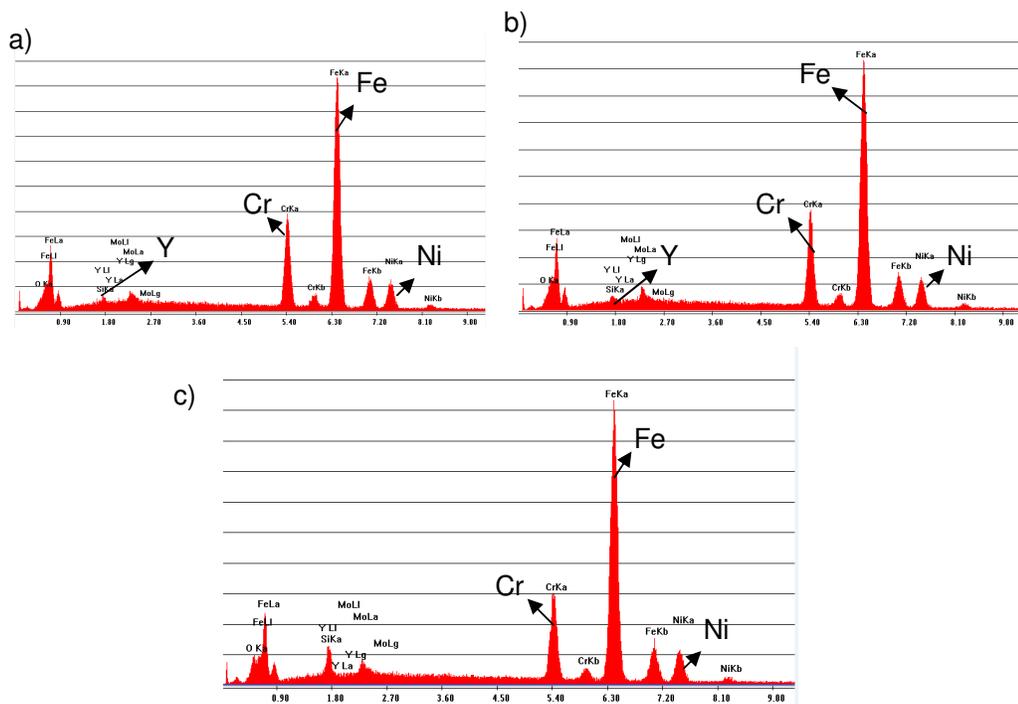


Figura 4.22 - Espectro obtido após análise por EDS dos substratos da ligas AISI 316L + Y₂O₃ após oxidação a 1000°C; a) após 19h de ensaio; b) após 28h de ensaio; c) após 44h de ensaio.

A Tabela 4.6 e a Tabela 4.7 mostram com mais detalhes a porcentagem em massa e atômico de alguns dos elementos contidos obtida por EDS do substrato da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente, após oxidação a 1000°C.

Tabela 4.6 - Porcentagem em massa e atômico dos principais elementos da liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 1000°C

	19 h		28 h		44 h	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Fe	67,22	64,89	66,92	64,5	64,88	62,32
Cr	15,64	16,22	15,74	16,29	18,4	18,99
Ni	12,54	11,51	12,9	11,83	12,23	11,18

Tabela 4.7 - Porcentagem em massa e atômico dos principais elementos da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 1000°C

	19 h		28 h		44 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	67,33	64,67	67,20	64,77	67,15	61,81
Cr	15,95	16,45	15,11	15,64	13,06	12,91
Ni	12,42	11,34	13,49	12,71	12,28	10,75
Y	0,24	0,15	0,18	0,11	0,00	0,00

A composição química dos substratos de ambas as ligas foram semelhantes e não se alteraram muito conforme aumentou a duração do ensaio de oxidação. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos para as ligas ensaiadas a 900°C (Tabela 4.2 e Tabela 4.3). Não se observou a presença do elemento ítrio para o ensaio com duração de 44 horas e nos outros ensaios a quantidade do elemento é baixa. O óxido de ítrio pode não ter sido distribuído uniformemente por toda a liga.

Os resultados obtidos com a análise por EDS da composição química da camada de óxido formada sobre a superfície da liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 1000°C são mostrados na Figura 4.23 e na Figura 4.24, respectivamente.

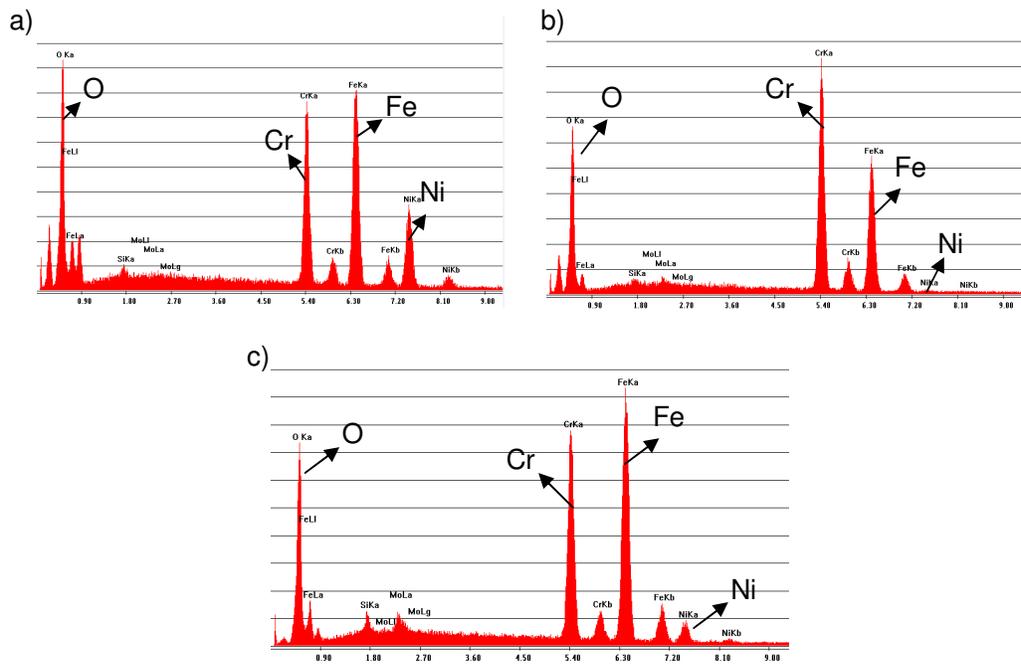


Figura 4.23 - Espectro obtido após análise por EDS da camada óxida formada na da liga AISI 316L após oxidação a 1000°C; a) após 19 h de ensaio; b) após 28 h de ensaio; c) após 44 h de ensaio.

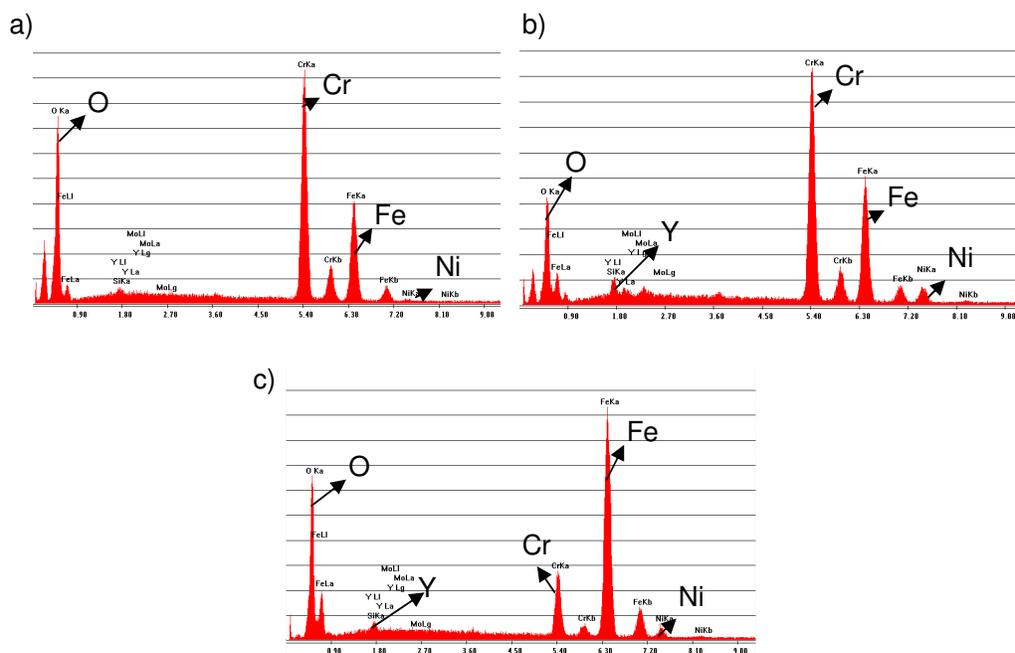


Figura 4.24 - Espectro obtido após análise por EDS da camada óxida formada na da liga AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação a 1000°C; a) após 19 h de ensaio; b) após 28 h de ensaio; c) após 44 h de ensaio.

A Tabela 4.8 e a Tabela 4.9 mostram com mais detalhes a porcentagem em massa e atômica dos principais elementos da camada óxida formada na liga AISI 316L e da liga AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente, após oxidação a 1000°C.

Tabela 4.8 - Porcentagem em massa e atômico dos principais elementos da camada óxida formada na liga AISI 316L após ensaio de oxidação a 1000°C

	19 h		28 h		44 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	39,24	28,67	40,78	29,15	50,82	37,69
Cr	21,51	16,87	41,73	32,03	26,21	20,87
Ni	24,07	16,73	0,93	0,63	6,29	4,44
O	14,40	36,71	14,74	36,76	13,21	34,20

Tabela 4.9 - Porcentagem em massa e atômico dos principais elementos da camada óxida formada na liga AISI 316L+Y₂O₃ após ensaio de oxidação a 1000°C

	19 h		28 h		44 h	
	%Wt	%At	%Wt	%At	%Wt	%At
Fe	33,90	23,23	35,60	27,65	67,32	48,16
Cr	47,63	35,06	42,80	35,70	11,14	8,56
Ni	0,77	0,50	6,70	4,95	4,70	3,20
O	16,83	40,26	10,17	27,57	15,42	38,50
Y	0,00	0,00	1,43	0,70	0,21	0,09

Os resultados obtidos indicam forte alteração na composição química da camada de óxido formada sobre a liga AISI 316L. O níquel foi observado em grande quantidade para o ensaio com duração de 19 h. A quantidade de cromo aumentou em 28 h de ensaio, mas diminuiu novamente para 44 horas de ensaio. Para a liga AISI 316L+Y₂O₃, a quantidade de cromo foi alta para 19 e 28 h de ensaio, porém também diminuiu com 44 h de oxidação. Para 19 h de ensaio não foi observada a presença de ítrio e com 28 h de ensaio a quantidade de ítrio foi alta, o óxido de ítrio pode não ter sido distribuído uniformemente por toda a liga.

4.5. Ensaio de indentação instrumentada

A Figura 4.25 e a Figura 4.26 mostram a curva carga por profundidade de penetração para o óxido formado nos poros das amostras oxidadas a 900°C após 16 h e 48 h de ensaio respectivamente.

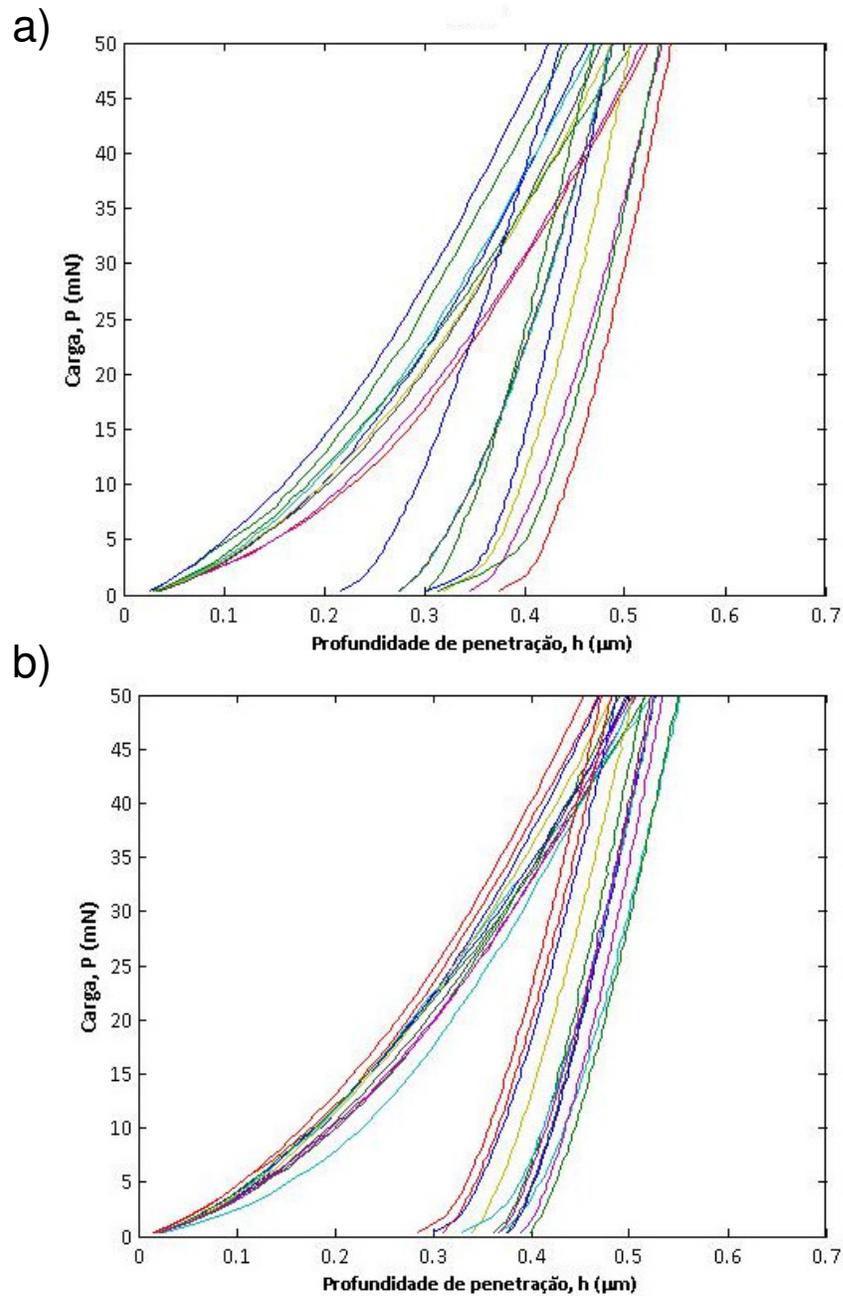


Figura 4.25 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 16 h de oxidação a 900°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃.

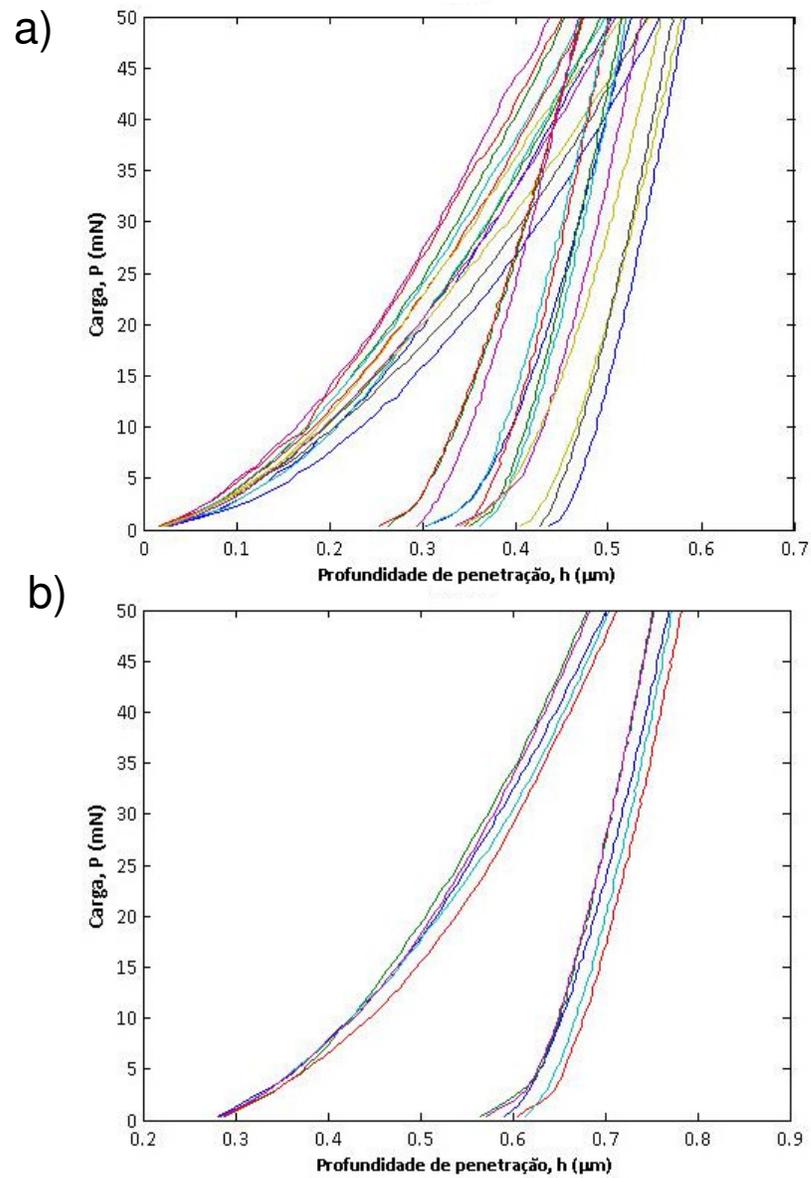


Figura 4.26 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 48 h de oxidação a 900°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃.

A Figura 4.27 mostra a curva carga versus profundidade de penetração para a camada de óxido formada sobre a liga AISI 316+Y₂O₃ após oxidação a 900°C.

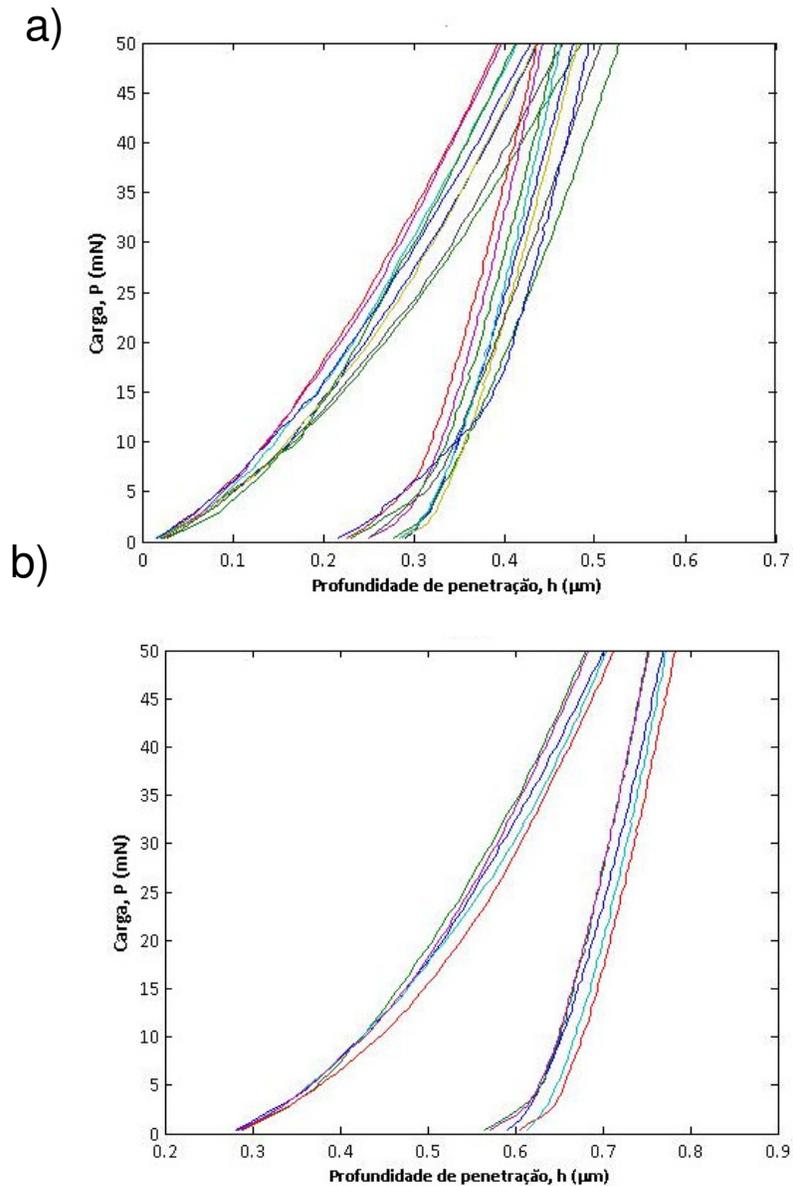


Figura 4.27 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para a camada óxida formada sobre a liga AISI 316L+Y₂O₃ após oxidação a 900°C. a) após 16 horas de ensaio; b) após 48h de ensaio.

A Tabela 4.10 mostra o resultado das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de indentação instrumentada.

Tabela 4.10 - Propriedades Mecânicas obtidas a partir do ensaio instrumentado de dureza para amostras oxidadas a 900°C

Liga	Tempo de ensaio (h)	E (GPa)		HV (GPa)		HP (GPa)		η	
		Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão
AISI 316L (poros)	16	184,7	19,2	10,4	2,6	11,8	3,0	43	7
	48	179,6	18,4	9,0	2,1	10,2	2,3	39	6
AISI 316L+Y ₂ O ₃ (poros)	16	185,8	12,7	8,9	1,3	10,0	1,5	36	4
	48	224	25,2	12,2	1,4	13,8	1,5	43	2
AISI 316L+Y ₂ O ₃ (camada)	16	185,4	37,6	12,1	1,2	13,7	1,4	50	4
	48	113,7	5,9	3,5	0,1	4,0	0,1	48	2

Quando comparados os óxidos formados nos poros de ambas as ligas, observa-se que o módulo de elasticidade da liga AISI 316L+Y₂O₃ é igual ao da liga AISI 316L para 16 h de ensaio e muito superior para 48 h de ensaio. A dureza Vickers da liga AISI 316L é superior para 16 h de ensaio e inferior para 48 h de ensaio em comparação a liga AISI 316L+Y₂O₃. O mesmo comportamento é observado para a dureza plástica e para o η . Observa-se que as propriedades mecânicas da liga AISI 316L+Y₂O₃ melhoraram com o aumento da duração do ensaio, o oposto ocorre para a liga AISI 316L. A camada óxida formado sobre a superfície da liga AISI 316L+Y₂O₃ apresentou dureza e η maiores para menor duração de ensaio.

A Figura 4.28 mostra as curvas de carga versus profundidade de penetração para os óxidos formados nos poros das ligas AISI 316L e AISI 316L+Y₂O₃, respectivamente, após ensaio de oxidação a 1000°C por 44 horas. As curvas obtidas não foram satisfatórias, dada a forma apresentada. Uma explicação é que foram medidos dois tipos de materiais com uma mesma indentação. Por isso esses resultados foram desconsiderados.

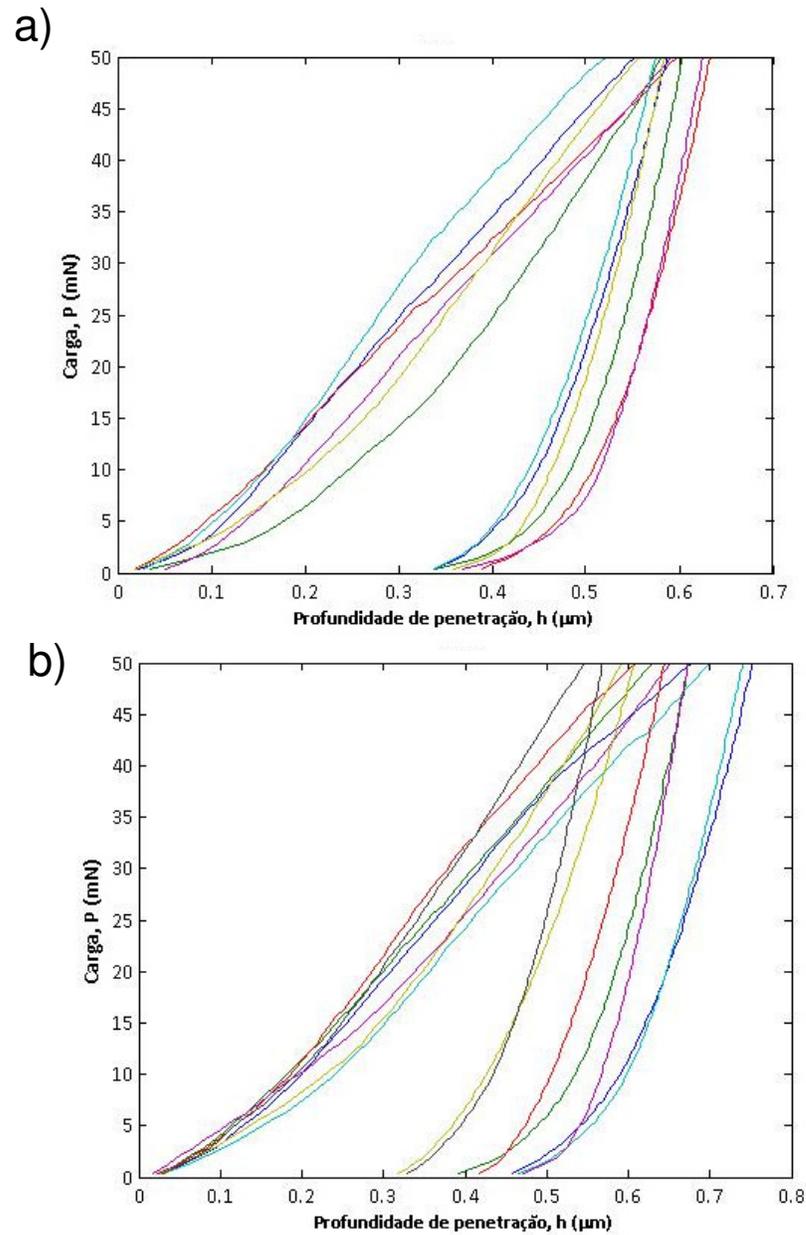


Figura 4.28 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado nos poros das amostras após 44 h de oxidação a 1000°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃.

A Figura 4.29 mostra as curvas de carga máxima “versus” profundidade de penetração para a camada óxida formada nas ligas AISI 316L e AISI 316L+Y₂O₃ após 44 h de oxidação a 1000°C.

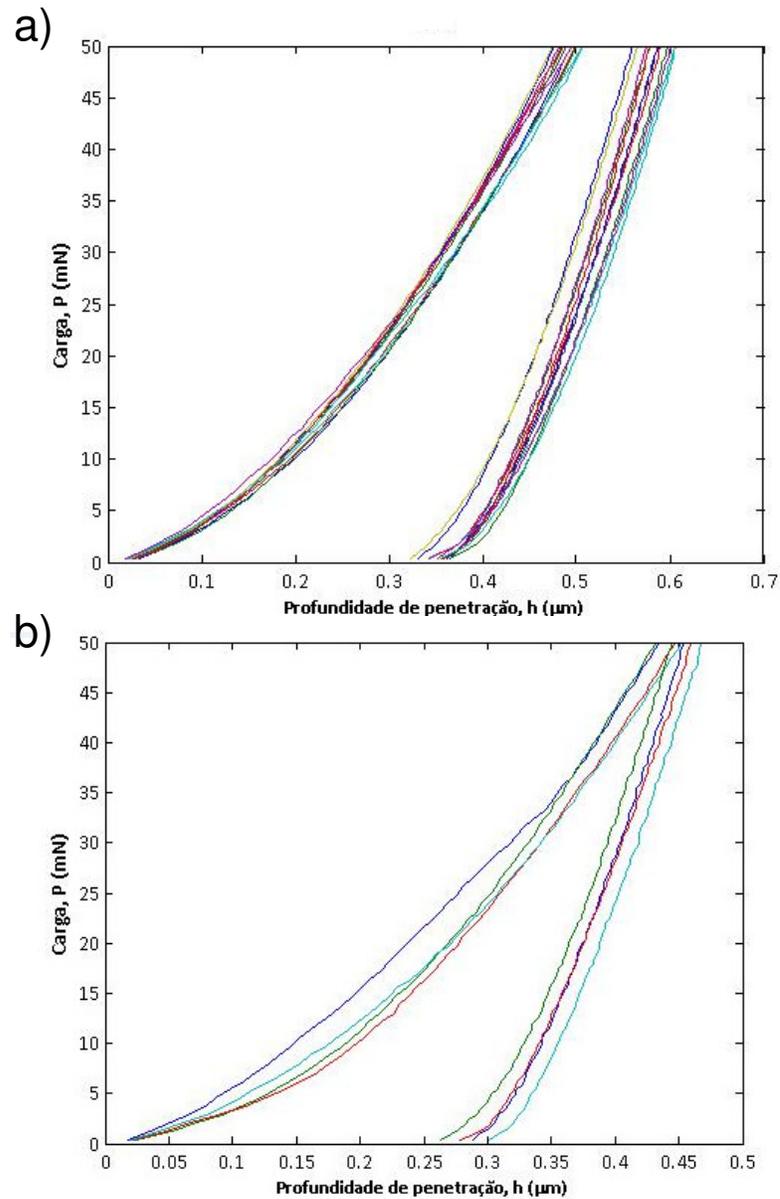


Figura 4.29 - Curva Carga x Profundidade de Penetração para o óxido formado sobre as superfícies das amostras após 44 h de oxidação a 1000°C. a) AISI 316L; b) AISI 316L+Y₂O₃.

A Tabela 4.11 mostra o resultado das propriedades mecânicas obtidas com os ensaios de indentação instrumentada para a oxidação a 1000°C.

Tabela 4.11 - Propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de indentação para amostras oxidadas a 1000°C

Liga	Tempo de ensaio (h)	E (GPa)		HV (GPa)		HP (GPa)		η	
		Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão	Médio	Desvio padrão
AISI 316L (camada)	44	118,0	6,4	7,4	0,5	8,4	0,5	54	1
AISI 316L+Y ₂ O ₃ (camada)	44	213,0	12,2	12,5	0,7	14,1	0,8	44	3

O óxido formado na superfície da liga AISI 316L+Y₂O₃ apresenta propriedades mecânicas superiores ao óxido formado na superfície da liga AISI 316L.

5. DISCUSSÃO

Ambas as ligas apresentam muitos poros em suas microestruturas. Esse efeito é observado em geral em ligas confeccionadas por metalurgia do pó.

Como efeito da adição de óxido de ítrio na liga AISI 316L na resistência a oxidação pode-se citar a possibilidade de diminuição da formação de compostos voláteis, como o CrO_3 , e o aumento da resistência à escamação. O primeiro efeito se observou nos ensaios de oxidação a 900°C e o segundo efeito em ensaios a 1000°C (Figura 4.3 e Figura 4.4).

A camada de óxido formada nas duas ligas não foi contínua, apresentando regiões de maior e menor espessura e também regiões onde não havia óxido. Uma explicação é que a camada de óxido tenha se destacado durante o processo de corte e/ou lixamento/polimento das amostras.

As duas ligas não apresentaram escamação para o ensaio a 900°C . Uma explicação para esse efeito é que o óxido apresentou espessura fina e as ligas tinham muitos poros na sua superfície, os quais acomodaram o óxido, reduzindo o nível de tensão na camada oxidada. Além disso, esses poros permitiram a formação de “pegs” na interface metal/óxido, que possibilitaram provavelmente que a camada oxidada ficasse mais aderida ao substrato metálico por um efeito de enchavetamento mecânico (Pillis, 1999).

A composição química obtida por análise EDS do substrato de ambas as ligas após os ensaios de oxidação não variou muito em função da temperatura e tempo de ensaio. Já as composições químicas dos óxidos formadas nos poros das ligas não foram semelhantes para o ensaio a 900°C . A liga AISI 316L apresentou maior quantidade de cromo para o ensaio de 40 h e a liga AISI 316L+ Y_2O_3 apresentou maior quantidade de cromo para o ensaio de 48 h. A composição da camada óxida formada nas ligas oxidadas a 1000°C também não se assemelharam. A quantidade de cromo nessas condições foi maior para o ensaio de 44 horas. A porcentagem de ítrio variou muito para todas as condições de oxidação. As regiões de análise

podem ter influenciado o resultado da composição química obtida com a análise EDS de todas as amostras.

Os resultados obtidos sugerem que a adição de óxido de ítrio aumentou em geral as propriedades mecânicas da camada óxida formada no ensaio a 1000°C com duração de 44 h. Em relação ao óxido formado nos poros da liga, o óxido de ítrio elevou as propriedades mecânicas para a condição de 48 h de ensaio a 900°C. Nas outras condições analisadas, os resultados indicaram que a adição de óxido de ítrio diminuiu em geral a dureza e módulo de elasticidade dos óxidos formados.

6. CONCLUSÕES

1. A adição de óxido de ítrio pode ter diminuído a formação de CrO_3 , que é volátil, durante a oxidação das ligas. Por isso, o ganho de massa por área em função do tempo de oxidação foi maior para a liga AISI 316L+ Y_2O_3 .
2. A adição de óxido de ítrio aumentou a resistência à escamação da liga AISI 316L para os ensaios a 1000°C. O óxido formado na liga sem o óxido de ítrio apresentou-se em forma de lascas e o óxido formado na outra liga era em forma de pó.
3. A espessura da camada óxida em ambas as ligas não foi constante, apresentando regiões onde não havia óxido.
4. A composição química dos substratos de ambas as ligas após os ensaios de oxidação foi semelhante.
5. Os resultados sugerem que a adição de óxido de ítrio aumentou em geral a dureza e o módulo de elasticidade da camada óxida formada no ensaio a 1000°C com duração de 44 horas.
6. Os resultados indicaram que o óxido de ítrio pode ter elevado as a dureza e o módulo de elasticidade do óxido formado nos poros para a condição de 48 h de ensaio a 900°C e diminuído em geral estas propriedades mecânicas dos óxidos formados nos poros para as amostras oxidadas a 900°C por 16 h.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Birks, N ; Meier, G. H (1983) - Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, London: Edward Arnold
- Buscail, H., Stroosnijder, M. F., Jacob, Y. P., Sciora, E. (1999). 'Influence of yttrium implantation on growth stresses developed in FeO scales formed on pure iron at 800°C'. **Materials Science and Engineering A262**, 184-191.
- Chevalier, S. e Larpin, J.P. (2003). 'Influence of reactive element oxide coatings on the high temperature cyclic oxidation of chromia-forming steels', **Materials Science and Engineering A363**, 116-125.
- Clemendot, F., Gras, J. M., Van Duysen, J. C. e Zacharie, G. (1993). 'Influence of yttrium and method of fabrication on the oxidation behaviour of Fe-Cr-Al alloys at high temperature in air'. **Corrosion Science**, Vol. 35, 901-908.
- Cotell, C.M.; Yurek, G.J.; Hussey, R.J.; Mitchell, D.F.; Graham, M. J. (1990). 'The influence of grain-boundary segregation of Y in Cr₂O₃ on the oxidation of Cr-metal'. **Oxidation of Metals**, v.34, n. 3/4, 173-200.
- Dao, M., N. Chollacoop, K. J. Van Vliet, T. A. Venkatesh and S. Suresh (2001). Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. **Acta Materialia** 49, 3899-3918.
- Farias, Maria Cristina Moré (2004). Influência da velocidade de deslizamento, da carga normal e da transformação martensítica induzida por deformação plástica na resistência ao desgaste por deslizamento de aços inoxidáveis austeníticos. **Tese (doutorado)**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Fernandes, S. M. C., 'Influência das terras-raras sobre ligas formadoras de cromia' **Tese (Doutorado)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- Giggins, C.S.; Pettit, F.S. (1971) 'Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C'. **J. Electrochemical Society**, v.118, n. 11,1782-1790.

Giggins, C.S.; Kear, B.H.; Pettit, F.S.; Tien, J.K. (1974). 'Factors affecting adhesion of oxide scales on alloys'. **Metall. Trans.**, v.5, 1685-1689.

Hou, P. Y. ; Stringer, J. (1987), 'The effect of surface-applied reactive metal oxides on the high temperature oxidation of alloys', **Materials Science and Engineering**, 87, 295-302

Huntz, A.M. (1987) 'Influence of active elements on the oxidation mechanism of M-Cr-Al alloys'. **Materials Science and Engineering**, v.87, 251-260.

Hussey, R.J.; Papaiacovou, P.; Shen, J.; Mitchell, D.F.; Graham, M.J. (1989). 'The effect of ceria coatings on the high-temperature oxidation of iron chromium alloys'. **Materials Science and Engineering**, A120, p.147-151, 1989.

King, R. B. (1987). 'Elastic analysis of some punch problems for a layered medium' **International Journal of Solids Structures** 23(12), 1657-1664.

Loubet, J. L., J. M. Georges, O. Marchesini e G. Meillee (1984). 'Vickers indentation curves of magnesium oxide (mgo)'. **Journal of Tribology** 106, 43-48

Martinez-Villafañe, A., Chacon-Nava, J.G., Gaona Tiburcio, C., Almeraya-Calderon, F., Dominguez-Patiño, Gonzalez-Rodríguez, J. G. (2003). 'Oxidation performance of a Fe-13Cr alloy with additions of rare earth elements'. **Materials Science and Engineering** A363, 15-19.

Meza, J. M. ; Franco, E. E. ; Farias, M. C. M. ; Buiochi, F. ; Souza, R. M. ; Cruz, J. (2008). 'Using the ultrasound and instrumented indentation techniques to measure the elastic modulus of engineering materials'. **Revista de Metalurgia**, v. 44, 52-65.

Moon, D.P. (1989) 'Role of reactive elements in alloy protection'. **Materials Science and Technology**, v.5, p.754-764, 1989

Oliver, W. C. and G. M. Pharr (1992). A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research** 7(6), 1564-1583.

Park, J. (1989). 'Role of yttrium in enhanced adhesion of chromia scale to chromium', **Materials Letters**, Vol.8, 405-408.

Pettit, F.S.; Coward, G. W. (1981) - High Temperature Corrosion and Use of Coatings for Protection - The Metallurgical Society of AIME, 170-186.

Pfeil, L.B., (1937) UK Patent no. 459848.

Pieraggi, B.; Rapp, R.A. (1993). 'Chromia scale growth in alloy oxidation and the reactive element effect'. **J. Electrochemical Society**, v.140, n. 10, 2844-2850.

Pillis, M. F. (1995). 'Influência da adição de terras raras sobre a Resistência à oxidação de ligas formadoras de cromia' **Tese (mestrado)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

Pillis, M. F., de Araújo, E.G., Ramanathan, L.V. (2004). 'Efeito da adição de concentrados de óxidos de terras-raras sobre o comportamento de oxidação do aço inoxidável AISI 304'. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto Alegre.

Pint B. A. ; Garratt-Reed A. J. ; Hobbs L. W.(1995). 'The reactive element effect in commercial ODS FeCrAl alloys'. **Materials at High Temperature**, Vol. 13, 3-16.

Ramanathan, L. V. (1988), **Corrosão e seu Controle**, São Paulo: Hemus.

Ramanathan, L.V.,(1993) 'Role of rare-earth elements on high temperature oxidation behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al alloys', **Corrosion Science**, Vol. 35, 5-8, 871-878.

Rhys-Jones, T.N.; Grabke, H.J. (1988). 'Use of cerium and cerium oxide additions to improve high temperature oxidation behaviour of Fe-Cr alloys'. **Materials Science and Technology**, v.4, p.446-454.

Riffard, F., Buscail, H., Caudron, E. e Cueff, R. (2003). 'Yttrium sol-gel effects on the cyclic oxidation behaviour of 304 stainless steel'. **Corrosion Science** 45, 2867-2880.

- Scully, J. C. (1966), **Fundamentals of Corrosion**, New York: Pergamon Press, 1-42.
- Stachowiak, G. W. e Batchelor, A. W. (2000), **Engineering Tribology**, 1 ed, Butterworth Heinemann S&T.
- Sneddon, I. N. (1965). 'The relationship between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile'. **International Journal of Science Engineering** 3 (1), 47-57
- Tien, J.K.(1972); Pettit, F.S. 'Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) alloys'. **Metall. Trans.**, v.3,1587-1599.
- Vardavoulias, M., Jeandin, M., Velasco, F. e Torralba, J.M. (1996). 'Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steel and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles'. **Tribology International**, Vol. 29, No.6, 499-506.
- Wang, X. Y., Li, D. Y. (2001). 'Beneficial effects of yttrium on the mechanical failure and chemical stability of the passive film of 304 stainless steel'. **Materials Science and Engineering**, A315, 158–165.
- Wang, X. e Li, D. (2002), 'Effects of yttrium on mechanical properties and chemical stability of passive film of aluminide coating on 1045 steel', **Surface and Coatings Technology** 160, 20 – 28.
- Wang, L., Li, D. Y. (2003). 'Effects of yttrium on microstructure, mechanical properties and high-temperature wear behavior of cast Stellite 6 alloy'. **Wear** 255, 535–544.
- Whittle, D.P.; Stringer, J. (1980) 'Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions'. **J. Philos. Trans. R. Soc. London**, Ser.A, 295, p. 309-329.

Yurek, G.J.; Przybylski, K.; Garratt-Reed, A.J. (1987). 'Segregation of Y to grain boundaries in Cr₂O₃ and NiO Scales formed on an ODS alloy'. **J.Electrochemical Society**, 2643.

Zhang, T. e Li, D. (2001), 'Improvement in the corrosion-erosion resistance of 304 stainless steel with alloyed yttrium', **Journal of Materials Science** 36(14), 3479 – 3486.

Zhang, T. e Li, D. (2003), 'The effect of YCl₃ and LaCl₃ additives on wear of 1045 and 304 steels in dilute chloride solution', **Material Science and Engineering A** 345, 179-189.

Zhang, Z., Lu, X, Han, B., Luo, J. (2007). 'Rare earth effect on the microstructure and wear resistance of Ni-based coatings'. **Materials Science and Engineering A** 454–455,194–202.