

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS CAMADAS PROTETIVAS DE ÓXIDOS FORMADOS NAS SUPERFÍCIES DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO LAMINADO (253 MA®) OXIDADO A ALTAS TEMPERATURAS AO AR*

*André de Albuquerque Vicente¹
Débora Arruda Cabral²
Igor Jordão Marques³
Tiago Felipe de Abreu Santos⁴
Denise Croce Romano Espinosa⁵
Jorge Alberto Soares Tenório⁶*

Resumo

Foram estudadas as camadas de óxidos formadas nas superfícies de um aço inoxidável austenítico laminado do tipo 22.12, após oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100 °C, dentro de um projeto que visava uma melhor compreensão da oxidação a altas temperaturas ao ar de aços inoxidáveis resistentes a altas temperaturas. Utilizou-se o aço inoxidável austenítico microaligado ao cério (253 MA®), que é um aço projetado para trabalhos a altas temperaturas. Várias técnicas complementares de análise microestrutural foram utilizadas, tais como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado. Observou-se a formação de uma camada não protetora de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) e posterior formação de uma camada protetora mais espessa de crômia (Cr_2O_3). Mais internamente observou-se a formação de SiO_2 .

Palavras-chave: Aço Inoxidável; 253 MA®; Oxidação a Altas Temperaturas; Óxidos.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PROTECTIVE OXIDES LAYERS FORMED ON THE SURFACES OF A ROLLED AUSTENITIC STAINLESS (253 MA®) AT HIGH TEMPERATURES IN AIR

Abstract

The oxide layers formed on the surfaces of an austenitic stainless steel type 22.12, after oxidation in air at 800, 900, 1000 and 1100 °C, within a project that aimed at a better understanding of the oxidation at high temperatures in the air of stainless steels resistant to high temperatures. The austenitic stainless steel microalloyed to cerium (253 MA®), that is a steel designed for works at high temperatures, was used. Several complementary techniques of microstructural analysis were used, such as X-ray diffraction and scanning electron microscopy with coupled EDS. A formation of a non-protective layer of iron oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO) and subsequent formation of a thicker protective layer of chromia (Cr_2O_3) was observed. More internally, SiO_2 formation was observed.

Keywords: Stainless Steel; 253 MA®; High Temperatures Oxidation; Oxides.

¹ Doutorando do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

² Engenheiranda do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

³ Engenheirando do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

⁴ Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

⁵ Professora Associada do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

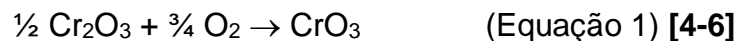
⁶ Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando submetidos a oxidação ao ar a altas temperaturas, podem formar uma camada externa de espinélio e uma camada interna de crômia (Cr_2O_3). Para que estes aços apresentem boa resistência à corrosão a altas temperaturas, esta camada de crômia deve crescer rapidamente e não deve conter óxidos de ferro, uma vez que uma camada de óxido rica em ferro não é protetora. Se não houver cromo disponível na superfície, suficiente para formar uma camada de Cr_2O_3 , o ferro presente no aço será oxidado e ocorrerá rápido crescimento de óxidos de ferro e óxidos mistos de ferro e cromo serão formados [1, 2].

Uma consequência da oxidação preferencial do cromo em relação ao ferro, que leva ao desenvolvimento de uma camada de crômia protetora sobre uma liga, é o surgimento de micro regiões pobres em cromo próximas à superfície da liga apresentando menor resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas. Estas micro regiões são particularmente vulneráveis quando uma camada de óxido de cromo apresenta trincas ou se desprende [3].

Kofstad [4] ressalta que a reoxidação da crômia a altas temperaturas é de suma importância na resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas. Nos estágios iniciais de oxidação a alta temperatura a volatilização da crômia é aparentemente insignificante, entretanto, para longos tempos ela pode tornar-se muito importante conforme mostra a equação 1.



As taxas de crescimento de camadas de óxidos protetoras não são controladas por suas propriedades termodinâmicas, mas sim pelos gradientes de concentração e pela mobilidade dos elementos envolvidos na reação [7].

Os coeficientes de difusão para o oxigênio e para os íons metálicos através dos óxidos protetores, SiO_2 e Cr_2O_3 , são limitadores da velocidade de crescimento dos óxidos.

A adição de silício e de cério contribui para a boa resistência à oxidação a altas temperaturas ao ar do aço inoxidável austenítico microligado ao cério (253 MA®) que é um aço projetado para trabalhos a altas temperaturas. O cério reduz a taxa de crescimento das camadas de óxido promovendo o crescimento de uma “subcamada” contínua de sílica (SiO_2) sob a camada de crômia (Cr_2O_3) [8]. As adições de silício como elemento de liga melhoram, portanto, a cinética de oxidação formando uma camada de óxido de silício (SiO_2) que retarda a difusão de cátions de ferro através da camada de óxido [9]. No entanto, o silício mostrou aumentar a tendência ao desprendimento da camada de óxidos durante a oxidação cíclica. Tal efeito deletério do silício é compensado pela adição de cério [9, 10].

As camadas de óxido têm uma estrutura cristalina ou não cristalina. Os materiais não cristalinos podem ser amorfos ou vítreos. O termo amorfo refere-se a uma estrutura não cristalina onde não há ordem de curta nem de longa distância. O termo vítreo denota materiais cuja estrutura atômica apresenta ordem de curta distância, mas sem ordem de longa distância [4].

As camadas de óxido vítreo não são restringidas por efeitos epitaxiais, podendo assim formar-se em vários tipos de substratos, incluindo substratos policristalinos. (69) Embora vários óxidos tenham uma estrutura vítrea a baixas temperaturas, o único óxido a ter uma estrutura vítrea a alta temperatura é a sílica (SiO_2), de modo

que a formação de camadas de óxidos policristalinas é um aspecto muito importante na corrosão a alta temperatura [4, 11].

Epitaxia refere-se ao crescimento de um óxido que alinha sua estrutura cristalina para ser compatível com a estrutura do substrato de metal, e encontra o melhor ajuste ao invés de um ajuste perfeito [11]. As tensões na camada de óxido epitaxial aumentam à medida que a camada de óxido cresce devido a um desajuste entre o óxido e os cristais metálicos. Caso a camada de óxido torne-se policristalina a epitaxia é perdida, o que raramente ocorre em uma espessura acima de 100 nm [11].

Inclusões criadas durante o processo de produção dos aços inoxidáveis podem ser esperadas mesmo nas melhores aciarias. As inclusões originam-se durante parte do processo de fabricação de aço e são usadas para remover elementos não metálicos, como oxigênio do aço na solidificação. Não só a quantidade de inclusões é importante para as propriedades do aço, mas também o seu tamanho, forma, composição e distribuição. O tipo de inclusão mais prejudicial para propriedades mecânicas é o sulfeto de manganês (MnS), seguido por inclusões de Al_2O_3 e aluminatos de cálcio [12, 13]. A presença de inclusões não metálicas nos aços inoxidáveis pode resultar em propriedades anisotrópicas. A adição de elementos terras raras, como é o caso do Cério, pode ser usada para eliminar as inclusões, particularmente sulfeto de manganês e alumina. Elementos como o cério têm uma maior afinidade com o enxofre do que o manganês e os sulfetos de terras raras resultantes têm morfologia e características diferentes das inclusões usuais. Os sulfetos de terras raras são sólidos no momento da solidificação e são pequenos e dispersos dentro na matriz de ferro. Eles são mais duros e, portanto, menos deformáveis do que os sulfetos de manganês, o que reduz a anisotropia das propriedades mecânicas [12].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação dos corpos de prova para os ensaios de oxidação ao ar a altas temperaturas utilizando-se equipamento de corte da marca Isomet, modelo Precision Saw 1000, e disco de diamante foi possível obter corpos de prova de 10 mm de largura, 10 mm de comprimento e espessura de 1mm.

As amostras foram furadas utilizando-se uma furadeira de bancada de marca Dremel, modelo 395 tipo 5, e brocas de 1mm de diâmetro, para poder fixá-las à haste da balança termogravimétrica.

Empregou-se o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh) com o objetivo de se padronizar o acabamento superficial das amostras.

As espessuras e dimensões das amostras foram determinadas com o auxílio de um micrômetro. As áreas de todas as amostras foram medidas antes do respectivo ensaio de oxidação para determinar o ganho de massa por unidade de área. Antes do início dos ensaios de oxidação, todas as amostras foram limpas com álcool e, posteriormente, com acetona em aparelho de ultrassom.

Esta etapa da preparação é muito importante pois é uma forma de padronizar-se o acabamento superficial das amostras retirando resíduos de fluido de corte e/ou das lixas.

Os ensaios de oxidação foram realizados utilizando-se balança termogravimétrica da marca Setaram do LAT-LAREX USP. Foram realizados ensaios isotérmicos ao ar

nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C. Os resultados das cinéticas de oxidação são apresentados e discutidos em outro trabalho.

Todos os ensaios foram realizados ao ar sintético (mistura O₂ 20% + N₂ 80%) com pureza mínima 99,9990 (% volume), devido à grande influência da umidade do ar nos resultados dos ensaios em altas temperaturas. As impurezas, conforme certificado de qualidade do fabricante, são: CO < 1, C_nH_m < 0,1, H₂O < 3 e CO₂ < 1 (ppm/volume). O tempo de duração dos ensaios é de 24 horas.

As amostras oxidadas foram estudadas utilizando-se difração de raios X.

Para isto utilizou um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo MiniFlex, do LAREX no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As amostras retiradas das termo balanças após o ensaio de oxidação foram acondicionadas em saquinhos plásticos e levadas para a análise no difratômetro.

Isto permitiu a identificação das fases presentes nas camadas oxidadas para as diferentes amostras ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação (800, 900, 1000 e 1100 °C).

Deve-se mencionar que as fases presentes em frações volumétricas menores que 5% dificilmente são detectadas por esta técnica.

Após a análise no difratômetro as amostras foram embutidas em resina de cura a frio. Isto permitiu a caracterização microestrutural das amostras através de microscopia óptica, bem como uma melhor observação no MEV das fases presentes nas camadas oxidadas para as diferentes amostras ensaiadas nas diversas temperaturas de oxidação (800, 900, 1000 e 1100 °C).

Empregou-se o polimento manual convencional utilizando-se lixas d'água (180, 220, 320, 400 e 600 mesh).

As amostras foram atacadas através de ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

As imagens foram obtidas operando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter-se uma melhor distinção das camadas de óxidos formadas.

A técnica permite avaliar a composição dos óxidos formados durante os ensaios de oxidação utilizando-se análise por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS), além de análise metalográfica das camadas de óxidos formadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a composição química do aço inoxidável estudado.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®),

	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Ce	Creq	Nieq	Creq/Nieq	Ceq
253 MA	0,072	1,58	0,62	20,92	10,84	0,16	0,05	23,29	18,11	1,29	0,176

Realizaram-se as análises das amostras retiradas dos ensaios de oxidação ao ar através de difração de raios X de forma a identificar as fases presentes nas camadas oxidadas nas temperaturas 800, 900, 1000 e 1100 °C.

A figura 1 apresenta o difratograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

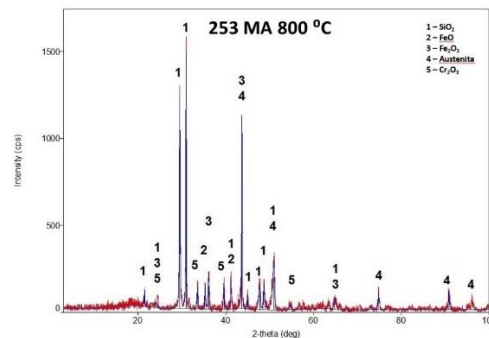


Figura 1 - Difratoograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetivos SiO₂ e Cr₂O₃ bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe₂O₃.

A figura 2 apresenta o difratograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

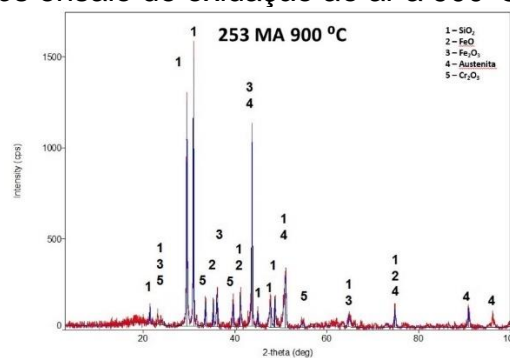


Figura 2 - Difratoograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 900°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetivos SiO₂ e Cr₂O₃ bem como dos óxidos de ferro FeO e Fe₂O₃.

A figura 3 apresenta o difratograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

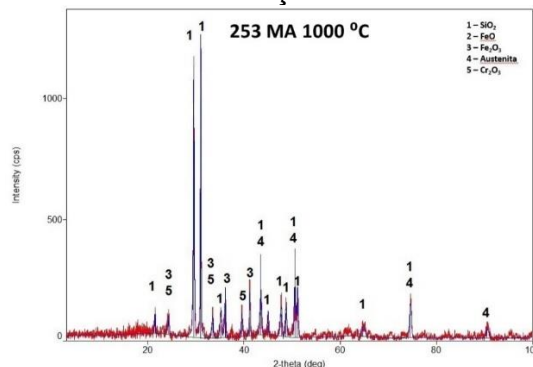


Figura 3 - Difratoograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1000°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetivos SiO₂ e Cr₂O₃ bem como do óxido de ferro Fe₂O₃.

A figura 4 apresenta o difratograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

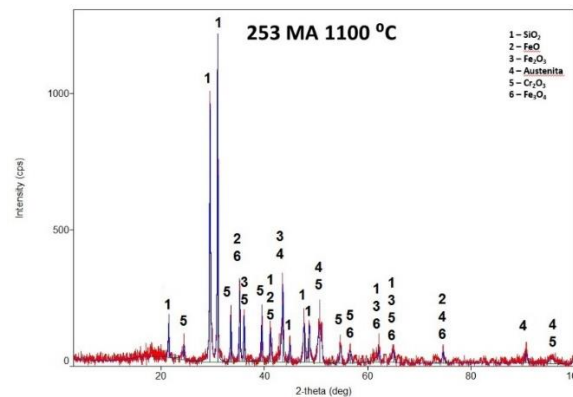


Figura 4 - Difratoograma da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas.

Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetivos SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

A difração de raios-X é uma técnica bastante útil para análise de depósitos em superfícies metálicas, como no caso de camadas de óxido formadas a altas temperaturas [14].

Se a camada de óxido formada for muito fina, a sua remoção pode não gerar material suficiente para análise. Devido à baixa penetração dos raios-X, a análise do depósito in situ é a técnica ideal. Depósitos bastante finos podem gerar linhas de difração bem definidas, resultando em uma identificação qualitativa positiva das fases presentes mesmo quando houver orientação pronunciada nestas fases [14].

É importante ressaltar que análise por difração de raios-X terá maior eficiência quando combinada com análise química [14].

Para as temperaturas de ensaio de oxidação ao ar 800, 900, 1000 e 1100°C de todas as amostras estudadas, não foram identificados picos bem definidos de ferrita. Foram identificadas apenas as fases γ , que corresponde à matriz cúbica de faces centradas dos aços inoxidáveis austeníticos, e óxidos de silício (SiO_2), cromo (Cr_2O_3) e ferro (FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3).

Não foram encontradas carbonetos. Isto se justifica uma vez que tais fase encontram-se dispersas na matriz e pelos contornos de grãos em frações volumétricas bastante inferiores a 5% não sendo, portanto, detectáveis pela técnica de difração de raios-X.

A tabela 2 apresenta o número das ficha JCPDS [15] usadas na análise dos difratogramas:

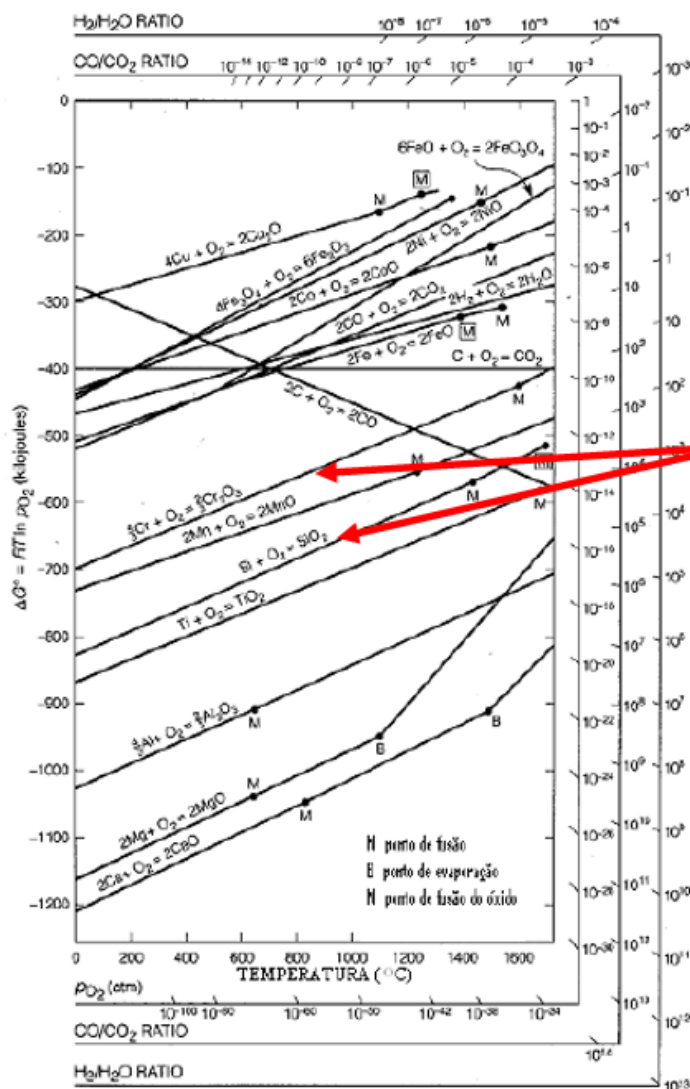
Tabela 2 – Fichas JCPDS utilizadas na análise dos difratogramas [15]

Composto	Ficha JCPDS
SiO_2	01-086-2331
SiO_2	01-081-0069
Cr_2O_3	00-038-1479
FeO	01-079-1967
FeO	01-079-2178
Fe_3O_4	01-075-1372
Fe_2O_3	00-039-1088
Austenita γ	00-033-0397
Austenita γ	00-023-0298

Os difratogramas mostram que todos os corpos de prova apresentaram picos bem definidos de SiO_2 nos óxidos formados.

Tal fenômeno pode ser explicado pela maior tendência à formação de óxidos que apresentem variação de energia livre de Gibbs mais negativas.

A figura 5 apresenta o Diagrama de Ellingham para formação de óxidos. Observa-se que o silício é oxidado preferencialmente ao cromo e ao ferro devido ao fato da energia livre de Gibbs de formação da sílica (SiO_2) ser mais negativa que as energias livres de Gibbs de formação da crômia (Cr_2O_3) e dos óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO).



Energia livre de Gibbs de formação do SiO_2 mais negativa que a energia livre de Gibbs de formação do Cr_2O_3 .

Figura 5 – Diagrama de Ellingham de formação de óxidos. [16]

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®). As análises químicas qualitativas realizadas através de MEV com EDS acoplado, sugerem que os óxidos superficiais sejam óxidos de cromo. Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas. A figura 6 apresenta as micrografias e respectivas análises químicas qualitativas realizadas através de MEV com EDS acoplado por ponto, dos óxidos formados nas superfícies dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico

laminado (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100 °C.

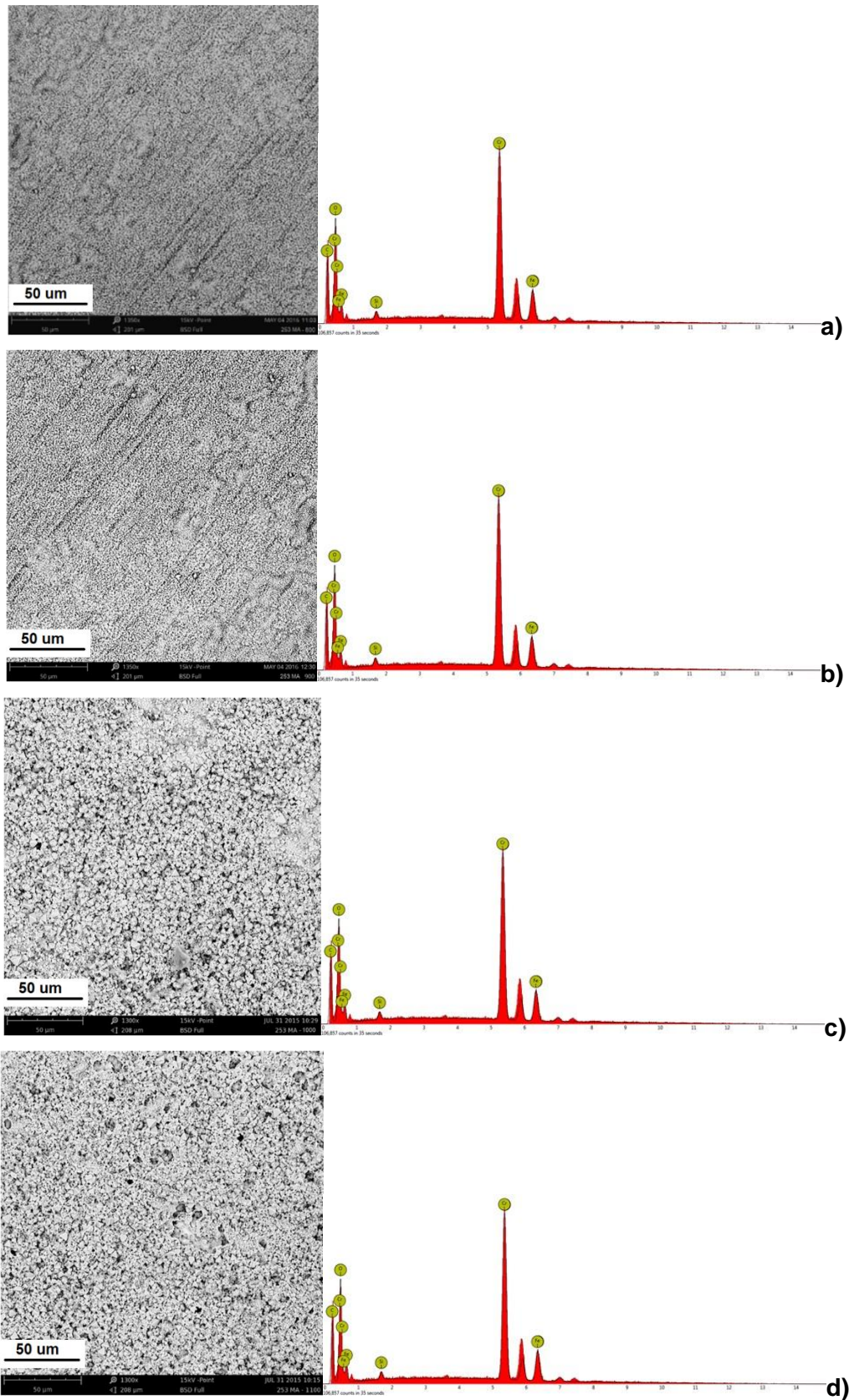


Figura 6 – Micrografias de topo das amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar por 24 horas. a) 800°C; b) 900°C; c) 1000°C e d) 1100°C. MEV BSE. Observa-se o aumento dos cristais com o aumento da temperatura.

A figura 7 apresenta as micrografias dos cortes dos corpos de prova do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar nas diversas temperaturas estudadas.

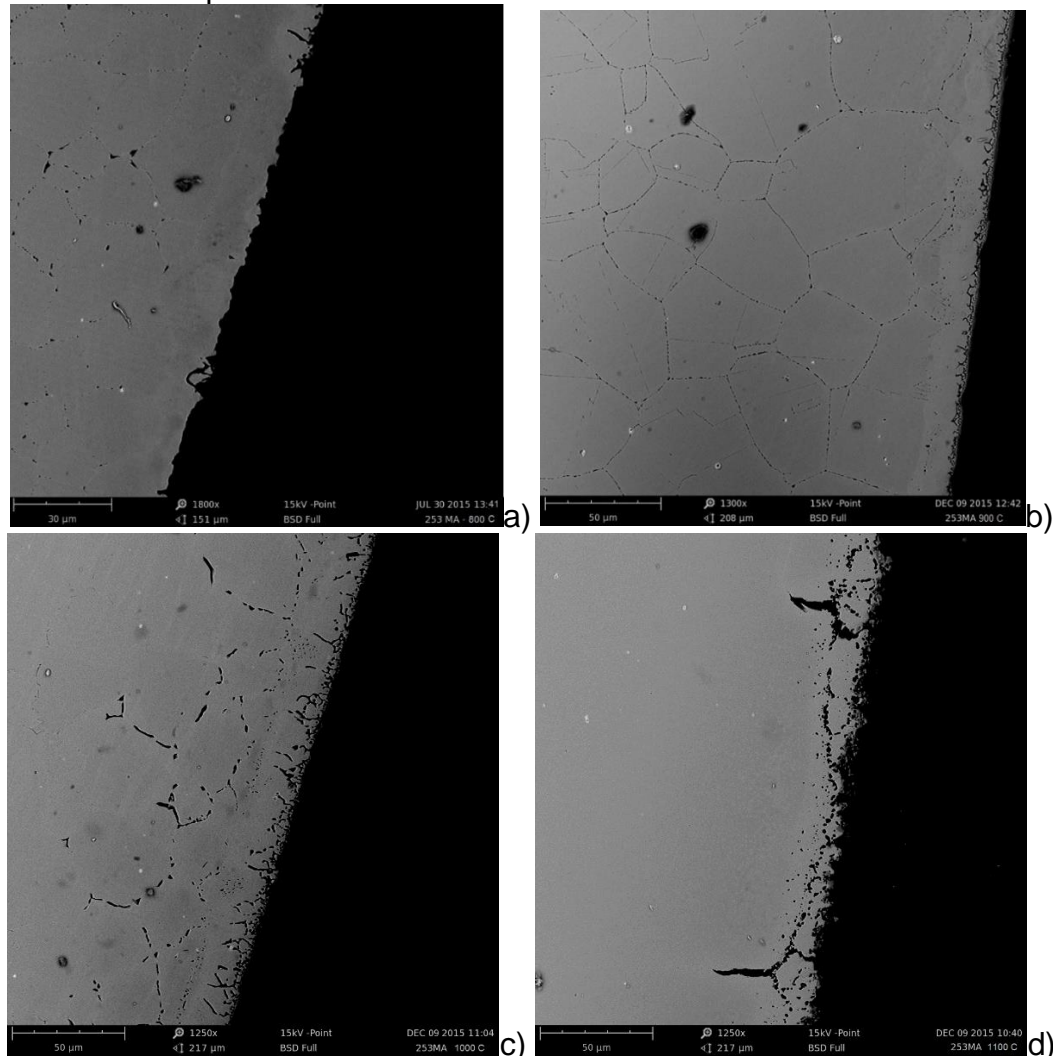


Figura 7 – Seções transversais das amostras do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaios de oxidação ao ar por 24 horas. a) 800°C; b) 900°C; c) 1000°C e d) 1100°C. MEV BSE. Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

A figura 8 apresenta a micrografia, a análise por EDS e a caracterização dos óxidos formados na superfície do corpo de prova do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaios isotérmicos de oxidação ao ar a 1100 °C.

Nas figura 1, 2, 3 e 4 apresentam-se os difratogramas das amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar por 24 horas a 800, 900, 1000 e 1100°C, respectivamente. Observam-se picos bem definidos de austenita e a presença dos óxidos protetivos SiO_2 e Cr_2O_3 bem como dos óxidos de ferro FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 .

A Figura 8 mostra que, durante o processo de oxidação a altas temperaturas ao ar do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®), ocorre a formação de uma camada de óxido não protetora de óxidos de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e FeO) e posterior

formação de uma camada protetora mais espessa de crômio Cr_2O_3 . Mais internamente observa-se a formação de SiO_2 . Esta sequência de oxidação em todas as ligas estudadas pode ser verificada através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado, e utilizando-se os dados anteriores obtidos através da interpretação dos difratogramas.

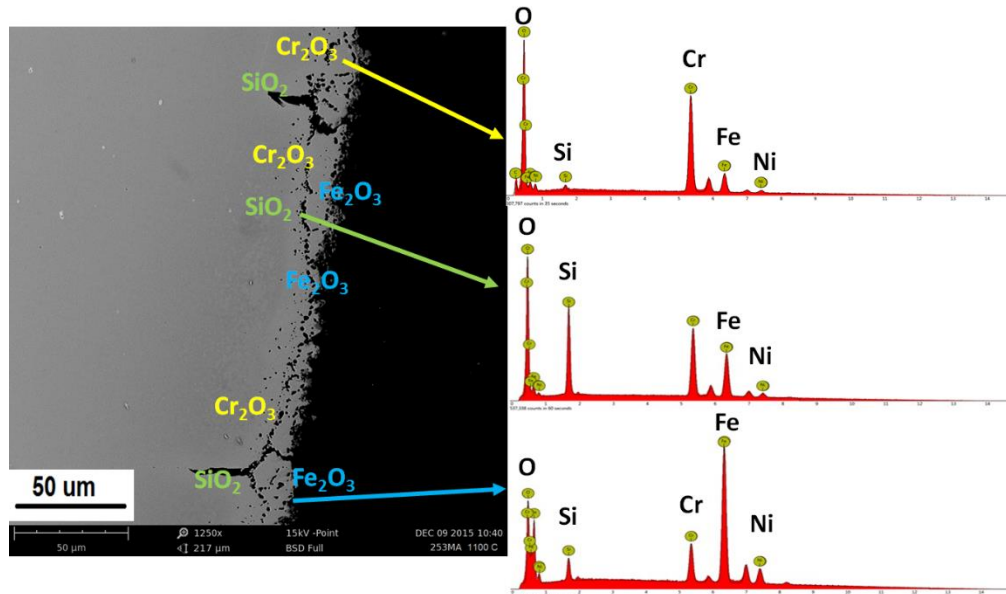


Figura 8 – Micrografia e EDSs da seção transversal da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas. MEV BSE. Ataque eletrolítico com NaOH 20% com 6,5 V por 2,5 minutos.

Utilizando-se as informações obtidas nos difratogramas e as análises quantitativas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado, foi possível compreender a distribuição de óxidos na superfície dos corpos de prova oxidados ao ar a altas temperaturas.

O modelo apresentado na figura 8 repetiu-se para todos os corpos de prova das amostras do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 800, 900, 1000 e 1100°C por 24 horas.

A figura 9 apresenta o mapeamento de raios X da amostra do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) mostrada na figura 8. Nesta figura destacam-se os elementos químicos silício e cromo, confirmando o modelo de crescimento de camadas de óxidos sugerido neste trabalho.

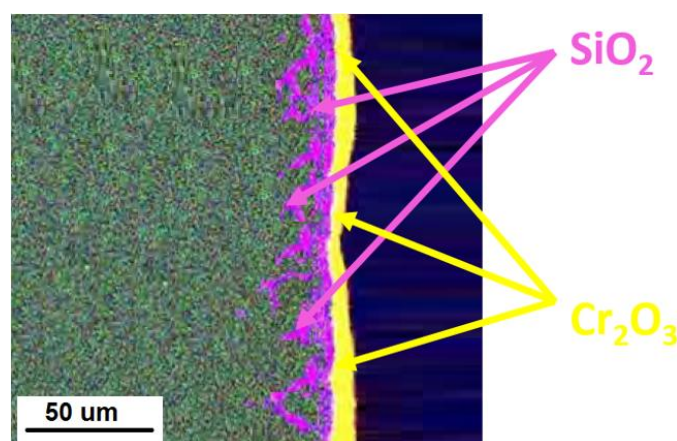


Figura 9 – Mapeamento de raios X do corte da amostra do tubo (253 MA®) após ensaio de oxidação ao ar a 1100°C por 24 horas, destacando-se os elementos químicos silício e cromo.

4 CONCLUSÃO

Para todas as temperaturas de ensaio 800, 900, 1000 e 1100°C, observou-se formação de óxidos na superfícies das amostras oxidadas ao ar por 24 horas.

Observa-se aumento do tamanho dos cristais de óxidos para temperaturas mais altas.

Os difratogramas de todos os corpos de prova apresentaram picos bem definidos de austenita.

Os difratogramas de todos os corpos de prova apresentaram picos bem definidos de SiO₂.

Durante o processo de oxidação a altas temperaturas ao ar do aço inoxidável austenítico laminado (253 MA®) ocorre a formação de uma camada não protetora de óxidos de ferro (Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeO) e posterior formação de uma camada protetora mais espessa de crômia (Cr₂O₃). Mais internamente observa-se a formação de SiO₂. A camada de sílica (SiO₂) servir como uma barreira difusional, diminuindo a taxa de formação de crômia (Cr₂O₃), é uma hipótese bastante razoável.

Agradecimentos

À SMT – Sandvik Materials Technology, representada pelo caro colega politécnico Fausto Camargo e pelo caro amigo Luiz Gobbis, por acreditar neste projeto e pela doação do metal base e do consumível de soldagem bem como por sempre apoiar a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo quando existe o interesse em realizar-se estudos envolvendo ligas resistentes à corrosão.

À Prax Air representada pelos caros colegas Marcos Lobato e Jeferson Costa, por acreditar neste projeto e pela doação dos gases de proteção para a soldagem e do ar sintético para os ensaios de oxidação bem como por sempre apoiar a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo quando existe o interesse em realizar-se estudos envolvendo gases especiais.

REFERÊNCIAS

- 1) OSTWALD, C.; GRABKE, H.J. - Initial Oxidation and Chromium Diffusion. I. Effects of Surface Working on 9–20% Cr Steels. *Corrosion Science*. 2004; 46(5):1113-1127
- 2) TRINDADE, V. B.; KRUPP, U.; CHRIST, H.; MONTEIRO, M. J.; RIZZO, F. C. - Experimental Characterization and Computer-Based Simulation of Thermodynamics and Kinetics of Corrosion of Steels at High Temperatures. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 2005, 36, 471.
- 3) EVANS, H.E.; LOBB, R.C. - Conditions for The Initiation of Oxide-Scale Cracking and Spallation. *Corrosion Science*, 1984. 24(3): p. 209-222
- 4) KOFSTAD, P. - High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1988.
- 5) MCKEE, D. W.; FLEISCHER, R. L. Oxidation Behavior of Advanced Intermetallic Compounds, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV, Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 213, 1990, p. 969-974.

- 6) WHITNEY, E.; SIMKOVICH, G.; FINK, J. High Temperature Oxidation of a Modified Alloy 625, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives, Proceedings of The International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives sponsored by The Minerals, Metals & Materials Society, p. 695-704, 1997.
- 7) WASIELEWSKI, G. E. ; RAPP, R. A. High-Temperature Oxidation, The Superalloys, Vital High Temperature Gas Turbine Materials for Aerospace and Industrial Power, p. 287-316, 1972.
- 8) ANDERSSON, T., ODELSTAM T. – Sandvik 253MA (UNS S30815) – The Problem Solver for High Temperature Applications, A Sandvik Publication, Oct. 1984.
- 9) VANGELI, P., IVARSSON, B. - "Investigation of a new methodology in high temperature oxidation application to commercial austenitic steels", Materials Science Forum, vol. 369-372, 2001, pag. 785-792.
- 10) BASU, S. N., NATH, D., TEBBETS, J., "Microstructural evolution of multilayered oxide scales on stainless steels", in MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS; 280; 541-544; Evolution of surface and thin film microstructure by Materials Research Society, Pittsburgh, PA; 1993.
- 11) DAVIS, J. R. - ASM International. Handbook Committee. Heat-resistant materials, ASM International, Materials Park, Ohio 1997.
- 12) OLETTE, M., GATELLIER, C. - "Effect of Additions of Calcium, Magnesium or Rare Earth Elements on the Cleanness of Steels", presented at Clean Steel, Balatonfured, Hungary, 1981.
- 13) LESLIE, W.C. Inclusions and mechanical properties. Transactions of the Iron and Steel Society, v.2, p.1-24, 1983.
- 14) CULLITY, B. D. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Elements of X-Ray Diffraction, 2ª Ed., p. 397-420, 1978.
- 15) SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA SEARCH MANUAL – Metals & Alloys. 1ª Ed., Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International
- 16) JONES, D. A.. Atmospheric Corrosion and Elevated Temperature Oxidation, Principles and Prevention of Corrosion, 2a Ed., Macmillan Ed., 1992, p.398-436