

OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 5601 - GRAU 409 EM ALTAS TEMPERATURAS EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO

Ediomar Costa Serra¹Ayrton de Sá Brandim²Diego Machado dos Santos¹Olandir Vercino Correa³Laugudi Venkataraman Ramanathan³Maria de Fátima Salgado^{1,2}

Resumo

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas resistentes à corrosão, devido seu alto teor de cromo. São utilizadas em ambientes com gases agressivos em altas temperaturas especialmente na indústria e aplicações tecnológicas. O objetivo desta pesquisa é investigar a cinética de crescimento e a composição de filmes do óxido formados sobre o aço ABNT 5601 - grau 409 entre as temperaturas 850 °C e 950 °C, na atmosfera de argônio, contendo 1 ppm de O₂. As amostras foram oxidadas em uma termobalança, com sensibilidade de ± 1 µg, por 43,4 horas de exposição. A cinética de crescimento dos filmes de óxidos foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área versus tempo de oxidação seguindo uma lei parabólica. A microestrutura e a composição química dos óxidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de energia. Análises químicas descrevem que os filmes formados sobre o aço ABNT 5601 - grau 409 nas diferentes temperaturas em argônio contêm o cromo como elemento majoritário além do Mn, Fe, Ti. Ao se comparar as taxas de oxidação, nas diferentes temperaturas, entre 850 e 950 °C observa-se que o aço apresenta maior taxa de oxidação a 850 °C e menor a 950 °C.

Palavras-chave: ABNT 5601 - grau 409; Oxidação em argônio; Oxidação em altas temperaturas.

OXIDATION ABNT 5601 DEGREE 409 FERRITIC STAINLESS STEEL AT HIGH TEMPERATURE IN ARGON ATMOSPHERE

Abstract

Stainless steels are resistant to corrosion due to its high chromium content and are therefore often used in environments containing aggressive gases at high temperatures, especially in industry and technological applications. The objective of this research is to investigate the growth kinetics and composition of oxide films formed on stainless steel degree 409 temperatures between 850 °C and 950 °C in argon atmosphere containing 1 ppm O₂. The samples were oxidized in a thermobalance with a sensitivity of ± 1 µg for 43.4 h. The kinetics of oxide film growth was determined by measuring the mass gain per unit area as a function of time and found to be parabolic. The microstructure and chemical composition of the oxides formed were studied or determined using a scanning electron microscope coupled to an energy dispersive spectrometer. Chemical analysis of the films formed in argon on stainless steel ABNT 5601 degree 409 revealed mainly Cr besides Mn, Fe and Ti. Comparison of the rates of oxidation between 850 and 950 °C showed that the steel oxidized at a higher rate at 850 °C than at 950 °C.

Keywords: ABNT 5601 - degree 409; Oxidation in argon; Oxidation at high temperature.

¹Laboratório de Materiais e Divulgação Científica, Departamento de Matemática e Física, Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, Caxias, MA, Brasil. E-mail: fatima.salgado@pq.cnpq.br

²Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – PPGEM, Laboratório de Metalografia, Instituto Federal do Piauí – IFPI, Teresina, PI, Brasil.

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP, Brasil.



I INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) em sua composição básica além de outros elementos de liga como titânio, níquel, alumínio etc, cada um com funções específicas, conforme norma [1], que estabelece as designações e classifica os diferentes tipos de aços inoxidáveis em função da composição química.

São de grande importância e utilidade para diversos setores industriais e tecnológicos, devido a suas propriedades físicas e químicas, especialmente a anticorrosiva [2]. Os aços inoxidáveis sob pressão e temperatura normais levam muito tempo para sofrer corrosão, mas quando submetidos a altas temperaturas mesmo sob baixa pressão o processo de oxidação é acelerado [3]. Isso pode acontecer ao se utilizar esses aços em aplicações industriais como em sistemas de exaustores de veículos automotores, células de interconectores, trocadores de calor, refino de petróleo, caldeiras, gaseificação, usinas termelétricas, processos carboquímicos, tubos que operam a temperaturas e pressões elevadas por períodos longos [4].

Uma atmosfera específica pode afetar não somente a cinética de oxidação, mas também a composição e propriedades físico-químicas dos filmes de óxidos formados sobre a superfície do aço [5]. Em todos os meios onde há presença de oxigênio o aço está sujeito a oxidação, mesmo em atmosfera protetora como é o caso do gás argônio contendo 1 ppm de O_2 , suficiente para causar oxidação no aço [6].

Os aços inoxidáveis austeníticos são em geral mais utilizados, mas os mesmos têm sido de forma crescente e gradual substituídos por aços inoxidáveis ferríticos de menor custo, por apresentarem baixo teor de níquel em sua composição química [7]. Dependendo do meio, os austeníticos não estão totalmente protegidos, são suscetíveis a corrosão intergranular, causado pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos [8]. Os inoxidáveis ferríticos sofrem do mesmo fenômeno, como exemplo cita-se o aço ferrítico ABNT 5601 - grau 409 que se torna frágil a 475 °C e o fenômeno da oxidação aumenta com a elevação da temperatura [9]. Por razões como essas as pesquisas sobre aços inoxidáveis são fundamentais. Conhecer o comportamento de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos em altas temperaturas, em diferentes pressões parciais de oxigênio podem esclarecer as principais alterações nas propriedades físicas e químicas do material em análise.

Um dos aços inoxidável de grande utilidade nos meios acima citados é o ABNT 5601 - grau 409, muito usado em conversores catalíticos e escapamentos automotivos. Possui boa resistência a corrosão, preço moderado, boa resistência a sensitização durante ciclos térmicos, podendo assim substituir o aço carbono aluminizado [10]. Este artigo apresenta o comportamento de oxidação do aço inoxidável acima citado nas temperaturas 850 °C, 900 °C e 950 °C em atmosfera de argônio, contendo 1 ppm de O_2 , tendo como proposta, verificar a influência da temperatura e da pressão

de oxigênio sobre a cinética de oxidação, composição química e microestrutura do óxido formado sobre o aço.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do aço inoxidável ferrítico ABNT 5601 - grau 409, usados nesta pesquisa foram cortadas nas dimensões (5 × 5 × 0,6) mm³, lixadas nas duas superfícies com lixas de carvão de silício de granas 1000, 1200 e 2400 e polidas com pastas de diamante de granulometrias de 3 e 1 μm. A composição química de norma do mesmo está descrita na Tabela 1.

Após lixamento, polimento e limpeza com acetona em ultrassom, as amostras, foram submetidas ao tratamento de oxidação isotérmico em uma termobalança TGA-SOH SHIMADZU com sensibilidade de ± 1 μg, com temperaturas variando de 850 °C a 950 °C, em atmosfera de argônio durante 43,4 horas, sob baixa pressão.

A cinética de crescimento dos filmes de óxidos formados sobre o aço foi determinada pela medida do ganho de massa por unidade de área ($\Delta m/S$) em função do tempo de oxidação. A caracterização da microestrutura dos filmes de óxidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise da composição química dos filmes de óxidos se fez por espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de Oxidação

A cinética de oxidação para o aço ferrítico ABNT 5601 - grau, 409 estabilizado com titânio, na atmosfera de argônio durante 43,4 horas, entre as temperaturas propostas é mostrada nas Figuras 1, 2 e 3. A 850 °C, Figura 1, observa-se um ganho de massa por unidade de área crescente até um determinado tempo, e posteriormente tende a ser constante, o que significa que todo o oxigênio da atmosfera foi consumido nas reações químicas com o metal atingindo a estabilidade termodinâmica do processo.

A formação do filme de óxido tende a obedecer a uma relação matemática parabólica, de forma que a cinética de oxidação ocorre por meio da difusão de oxigênio e/ou cátions através do filme. Nos ensaios em que ocorreu ganho de massa por unidade de área, a cinética de crescimento do filme foi controlada por meio da difusão de cátions/anions através do óxido [3,4,7]. A equação matemática que gera a curva da cinética de oxidação é descrita pela equação 1,

Tabela 1. Composição química do aço ABNT 5601 grau 409 (% em massa)

C	Mn	Si	Cr	P	S	Ti
0,03	1,00	1,00	11,7	0,04	0,02	Ti=6x(C+N) Min ou 0,70 Max

em que $(\Delta m/s)^2$ é o ganho de massa por unidade de área em função do tempo, e k_p é chamada de constante parabólica de oxidação e K_0 é uma constante a se definir [7,8,11].

$$(\Delta m/s)^2 = K_p t + K_0 \quad (1)$$

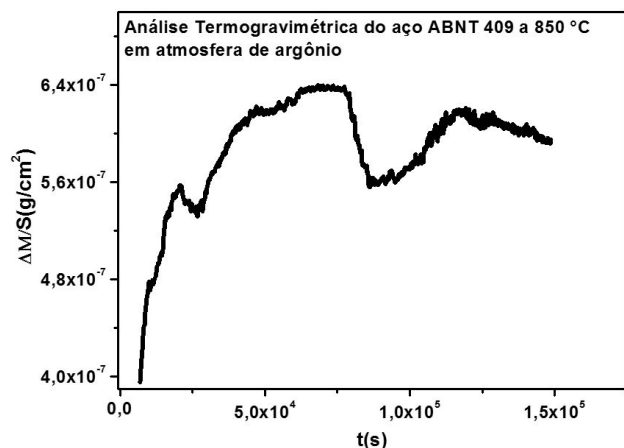


Figura 1. Análise termogravimétrica do aço ABNT 5601 - grau 409_ temperatura 850 °C Atmosfera de argônio.

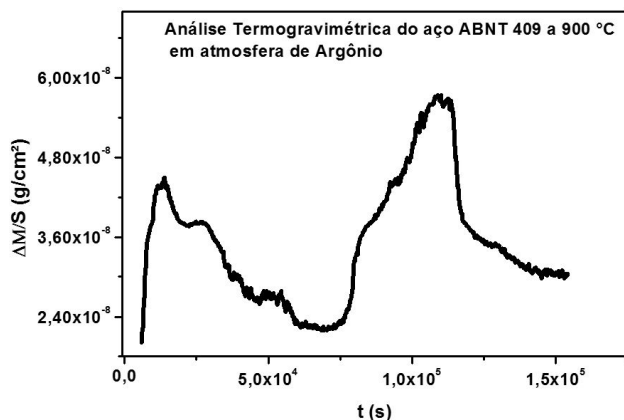


Figura 2. Análise termogravimétrica do aço ABNT 5601 - grau 409_ temperatura 900 °C Atmosfera de argônio.

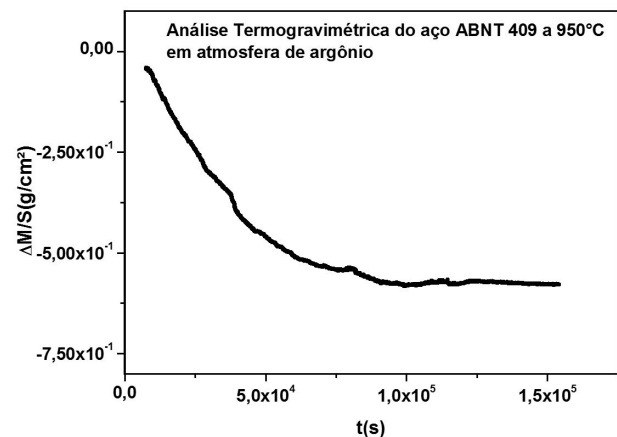


Figura 3. Análise termogravimétrica do aço ABNT 5601 - grau 409_ temperatura 950 °C Atmosfera de argônio.

Na Figura 2 para 900 °C observa-se quatro estágios, significando que a taxa de oxidação é crescente inicialmente, decrescente no segundo estágio e crescente e decrescente posteriormente.

A Figura 3 apresenta o gráfico de variação de massa por unidade de área versus tempo de oxidação para a temperatura de 950 °C. A justificativa para esse fenômeno pode ser a formação de e sua volatilização, que pode ter contribuído para diminuir a massa da amostra. Analisando e comparando as taxas de oxidação nas diferentes temperaturas, percebe-se que o aço ferrítico ABNT 5601 - grau 409, apresenta maior taxa de oxidação a 850 °C e menor a 950 °C.

Para atmosfera de argônio os valores da constante K_p em cada temperatura foi definida pelo ajuste da equação $I ((\Delta m/S) = (K_0 + K_p)^{1/2})$ aos dados experimentais. Para o tema em estudo foi calculado o valor de K_p para cada estágio de oxidação em todas as temperaturas, permitindo se medir um valor médio para a constante parabólica. Seus valores estão descritos na Tabela 2, para o aço abnt 5601 - grau 409, oxidado em atmosfera de argônio.

As constantes de oxidação apresentaram pequena variação com a elevação da temperatura, de forma que a difusão catiônica é mais acentuada na estrutura ferrítica observada a 850 °C, que na estrutura bifásica, que ocorre neste caso a 900°C, onde se observa menor valor da constante de oxidação. Apesar do fluxo de Cr na estrutura ferrítica ser maior que na estrutura austenítica, as variações são muito pequenas quando se trata da estrutura bifásica ferrita-austenita, de modo que os valores das constantes de oxidação são muito próximos.

3.2 Análise Microestrutural e Composicional dos Óxidos Formados

A micrografia do óxido gerado sobre o aço ABNT 5601 - grau 409 entre 850 °C e 950 °C na atmosfera de argônio por 43,4 horas é descrita na Figura 4. A 850 °C a superfície do aço revela microestrutura homogênea, mostrando que ocorreu oxidação preferencial em contornos de grãos. Um fenômeno que pode influenciar nesse resultado é a precipitação de carbonetos de cromo nas regiões de contornos de grãos. Essa precipitação é resultado da combinação entre o cromo e o carbono que formam o $C_{23}C_6 CrO_3$. Existe a possibilidade da formação de um filme óxido misto $(Fe,Cr)_2O_3$. Este comportamento pode significar o efeito da sensitização nas regiões de contornos de grãos [8]. Dessa forma uma grande quantidade de cromo é removida de uma faixa relativamente estreita, deixando regiões dos contornos de grãos (empobrecidas) que podem

Tabela 2. Resultados obtidos para K_p do aço ferrítico ABNT 5601 - grau 409

Temperatura (°C)	$K_p (g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$
850 °C	$1,12 \times 10^{-13}$
900 °C	$5,6 \times 10^{-14}$
950 °C	$1,9 \times 10^{-13}$

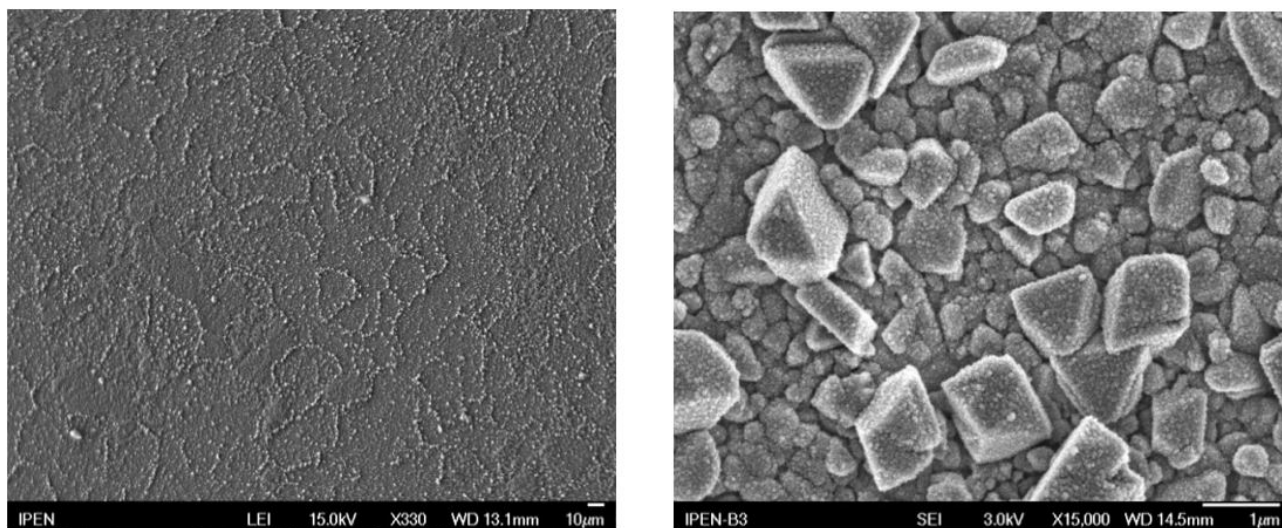


Figura 4. Micrografia do filme de óxido formado sobre o aço ABNT409 a 850 °C e 950 °C.

ficar com até 2% de cromo a menos [7]. Tal fenômeno foi observado por Salgado [6], ao afirmar que a microestrutura dos filmes formados sobre o aço AISI 430A, oxidado em atmosfera de argônio, por 50 h, também apresentou o mesmo comportamento, para temperatura de 850 °C. Já a 950 °C a microestrutura apresenta partículas contendo cromo, ou seja, mesmo a 950 °C houve formação de filme aderente de óxido de cromo sobre o aço, apesar da ocorrência de perda de massa por unidade de área.

Nas Figuras 5a, 5b e 5c, acompanhadas das análises de EDS, visualiza-se partículas de tamanhos variados características do óxido de cromo, distribuídas de forma aleatória sobre a superfície do aço, de modo mais concentrado em uma região do que em outras. Observa-se também uma quantidade maior de grãos na amostra oxidada a 850 °C do que nas outras amostras a 900 °C e 950 °C, especificamente a 950 °C. Essa afirmação sustenta a veracidade dos resultados apresentados nos gráficos analisados para a cinética de oxidação. Os picos de EDS descrevem o elemento químico cromo como principal componente dos filmes de óxidos formados sobre o aço ferrítico ABNT 5601 - grau 409, nas três temperaturas citadas, mas com diminuição do mesmo com o aumento da temperatura. Outros elementos, como o Mn e Fe foram encontrados em quantidades menores.

Nas condições de temperatura e pressão em que foram realizados os ensaios, o óxido de cromo é termodinamicamente estável, enquanto o óxido de ferro é instável, de modo que o óxido de cromo deve ser o principal filme de óxido formado sobre o aço ABNT 5601 - grau 409, com função protetora [3]. A análise de EDS permite visualizar esses resultados. Segundo estudo prévio realizado por Sabioni et al, considerando a difusão de manganês no Cr_2O_3 , esses autores mostram que a presença de manganês na superfície externa do óxido é resultado da oxidação inicial do manganês que tem maior afinidade com oxigênio do que com o cromo, e difunde-se através do filme de Cr_2O_3 em direção a superfície externa [4,7]. Resultados semelhantes são observados na

oxidação em atmosfera de argônio neste trabalho para o aço ABNT 5601 - grau 409, conforme os picos EDS. Além do mais o óxido de cromo não funciona como um obstáculo à difusão do ferro do substrato, de forma que o aumento da temperatura favorece a oxidação do aço.

3.3 Análise da Formação do Filme de Óxido

A reação entre o cromo do aço e o oxigênio da atmosfera oxidante, forma o óxido Cr_2O_3 na superfície do aço. Sua formação depende essencialmente da pressão parcial de oxigênio sobre a superfície do aço, e uma atmosfera de argônio que contem o mínimo de oxigênio 1 ppm de O_2 , gera uma pressão mínima do oxigênio sobre o aço, de forma a causar oxidação. Nos primeiros instantes do processo de oxidação ocorreu reação entre este mínimo oxigênio com o cromo da liga, formando o filme de óxido sobre o aço, justificando assim o ganho de massa do aço a 850 °C.

Este processo que envolve o transporte de íons e de elétrons através da camada, depende da condução iônica e eletrônica. A condução iônica pode ocorrer da seguinte maneira: pela difusão do ânion (O_2^-) para dentro; pela difusão do cátion metálico (Cr^+) para fora; pela difusão simultânea do ânion e do cátion. A difusão catiônica ocorre mais frequentemente que a aniônica porque o íon metálico geralmente é menor que o íon oxigênio (O_2^-) [11]. Se o crescimento do filme de óxidos sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através do filme), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo. A oxidação parabólica é característica de metais nos quais se forma uma película protetora, pouco porosa e aderente à superfície do metal, sua espessura não aumenta significativamente com o passar do tempo, pois a presença do óxido dificulta a difusão iônica e eletrônica.

Para temperaturas elevadas e/ou tempos de oxidação suficientemente longos há empobrecimento de cromo

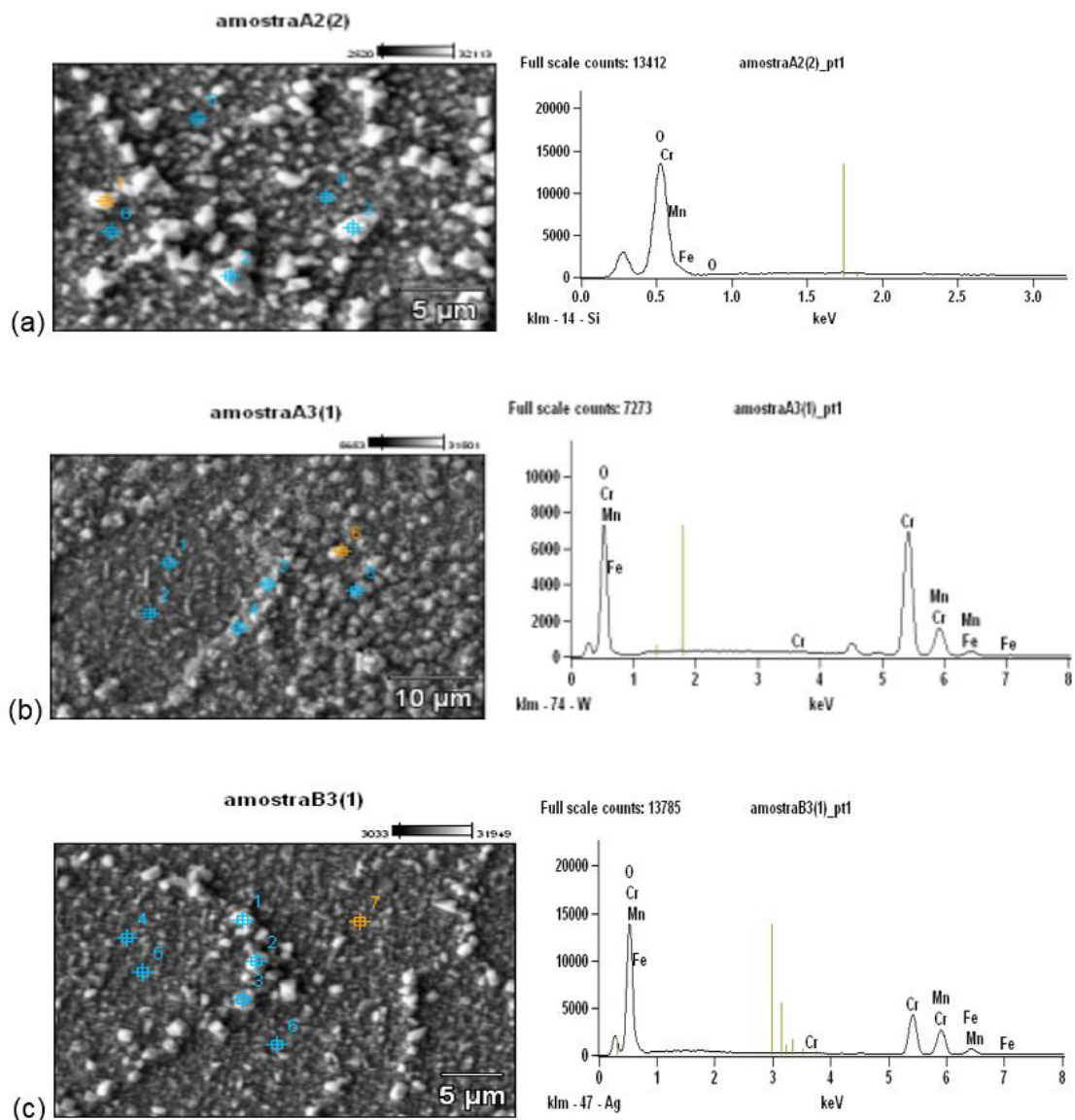


Figura 5. Microestrutura e análises EDS do aço ABNT 5601 - grau 409 (a) 850 °C; (b) 900 °C; e (c) 950 °C.

na interface metal/óxido o que favorece o progressivo aumento da difusão do ferro através do filme que implica no comprometimento das características protetoras dos filmes de óxidos. Este comportamento é observado nas Figuras 1 e 3 que a espessura do filme decresce enquanto a temperatura de oxidação cresce de 850 para 950 °C.

4 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos descrevem as cinéticas de oxidação para o aço ABNT 5601 - grau 409, entre as temperaturas 850 °C e 950 °C. Para as temperaturas de 850 °C e 900 °C a cinética de oxidação, é crescente. No entanto é decrescente a 950 °C quando o aço sofre perda de massa por unidade de área. As microestruturas nas temperaturas testadas apresentam traços de oxidação

preferencial nos contornos de grãos sobre a superfície do aço e de forma mais acentuada a 850 °C. Esse argumento é visto através das análises EDS que mostram o cromo como sendo o elemento químico predominante na superfície do aço, além de outros elementos (Mn e Fe). De forma surpreendente o aço grau 409 sofreu maior oxidação a 850 °C do que nas outras temperaturas, um resultado não esperado. Isso significa que a atmosfera em estudo mesmo de alta pureza com apenas traços de oxigênio e com baixa pressão deste não tem função totalmente protetora contra a oxidação.

Agradecimentos

Ao IFPI, UEMA, FAPEMA / APP-UNIVERSAL-01066/09, CNPQ (bolsa IC). ArcelorMittal Inox Brasil e IPEN.

REFERÊNCIAS

- 1 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5601: aços inoxidáveis: classificação por composição química. Rio de Janeiro: ABNT; 2011.
- 2 Pardini ACP. Estudo da oxidação em altas temperaturas dos aços inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E [dissertação]. Ouro Preto: REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto; 2008.
- 3 Sabioni ACS, Huntz AM, Salgado MF, Pardini A, Rossi EH, Paniago RM, et al. Atmosphere dependence of oxidation kinetics of unstabilized and Nb-stabilized AISI 430 ferritic stainless steels in the temperature range 850-950°C. *Materials at High Temperatures*. 2010;27(2):89-96. <http://dx.doi.org/10.3184/096034010X12710805379897>.
- 4 Acchar W, Barreto LS, Paes HR Jr, Cruz CR, Feistauer EE. LaCrO₃ Composite coatings for AISI 444 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects. *Materials Research*. 2012;15(6):1064-1069. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000140>.
- 5 Laverde D, Gómez-Acebo T, Castro F. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. *Corrosion Science*. 2004;46(3):613-631. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00173-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00173-2).
- 6 Salgado MF, Sabioni ACS, Huntz A-M, Rossi ÉH. High temperature oxidation behavior of the AISI 430A and AISI 430E stainless steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere. *Materials Research*. 2008;11(2):227-232. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392008000200020>.
- 7 Van Niekerk CJ, Toit M. Sensitization behaviour of 11-12%Cr AISI 409 Stainless Steel during Low heat input. *Welding The Journal of the Southern Africa*. 2011;111:243-255.
- 8 Gordon W, Van Bennekom A. Review of stabilization of ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*. 1996;12(2):126-131. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1996.12.2.126>.
- 9 Vazquez A, Varma SK. High-temperature oxidation behavior of Nb-Si-Cr alloys with Hf additions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509(25):7027-7033. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.174>.
- 10 Ebrahimifar H, Zandrahimi M. Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications. *Surface and Coatings Technology*. 2011;206(1):75-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.046>.
- 11 Huntz AM, Reckmann A, Haut C, Sévéric C, Herbst M, Resende FCT, et al. Oxidation of AISI 304 e AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering*. 2007;447(1-2):266-276. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.10.022>.

Recebido em: 28 Maio 2016

Aceito em: 9 Abr. 2017