



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**

**Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação da difusão do cromo e do oxigênio com o crescimento do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**



**Autor: Fernando César Teixeira Resende**

**Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni**

**Co-Orientadora: Profa. Dra. Anne Marie Huntz – Université Paris-Süd**



**Setembro de 2006**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Fernando César Teixeira Resende

Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação da difusão do cromo e do oxigênio com o crescimento do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Co-Orientadora: Profa. Dra. Anne Marie Huntz – Université Paris-Süd

Ouro Preto, setembro de 2006

"Quando feito com amor, o trabalho permanece, modifica, transforma. E embora passe o homem e o tempo o seu trabalho fica".

Dedico este trabalho à minha esposa Sergiana, à minha filha Vanessa, aos meus pais José Silvestre e Nair e aos meus irmãos Maria da Conceição, José Luís e Adriana.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – O Aço Inoxidável	4
3.2 – Oxidação de aços inoxidáveis	7
3.3 – Cinéticas de oxidação	10
3.4 – Propriedades do Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
3.4.1 – Estrutura	11
3.4.2 – Evaporação a altas temperaturas	12
3.4.3 – Defeitos pontuais no Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
3.5 – Difusão	17
3.5.1 – Primeira Lei de Fick	17
3.5.2 – Segunda Lei de Fick	18
3.5.3 – Mecanismos de Difusão	18
3.5.4 – Relação entre Defeitos Pontuais e Difusão	20
3.5.5 – Influência de T e $p_{O_2}$ sobre o Coeficiente de Difusão	21
3.5.6 – Autodifusão no Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23
3.6 – Teoria de Wagner da oxidação de metais	27
3.7 – Estudos recentes da oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439	28
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 – Materiais	30
4.2 – Preparação das amostras	30
4.3 – Experiências de Oxidação	32
4.4 – Caracterização microestrutural das películas de óxidos	33
4.5 – Caracterização química das películas de óxidos	35

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 – Microestrutura dos aços inoxidáveis	38
5.2 – Oxidação dos aços 304 e 439	40
5.2.1 – Oxidação em atmosfera de ar seco	40
5.2.1.1 – Determinação das constantes parabólicas em atmosferas de ar seco	44
5.2.2 – Oxidação em atmosfera de ar úmido	49
5.2.2.1 – Determinação das constantes parabólicas em atmosferas de ar úmido	52
5.3 – Determinação da espessura dos filmes de óxidos	57
5.4 – Análises química e microestrutural dos óxidos superficiais	57
5.5 – Influência da atmosfera sobre a oxidação dos aços 304 e 439	65
5.6 – Análise comparativa do comportamento dos aços AISI e 439	69
5.7 – Autodifusão do oxigênio e do cromo no $\text{Cr}_2\text{O}_3$ e sua relação com a taxa de oxidação dos aços 304 e 439	73
5.7.1 – Determinação das constantes parabólicas de oxidação dos aços 304 e 439 através da Teoria de Wagner	73
5.7.2 – Comparação dos dados da oxidação: Experimentais, calculados e da literatura	77
6 – CONCLUSÕES	80
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter-me proporcionado a oportunidade de realizar este trabalho e me guiar até a sua conclusão.

À minha esposa, à minha filha, aos meus pais e meus irmãos, pela compreensão por não ter-lhes dedicado a atenção merecida durante este período de muito trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Claret Sabioni, pelo esforço e dedicação a mim prestada e que mesmo sabendo da escassez do meu tempo disponível para a realização deste trabalho, aceitou orientar-me.

À Profa. Dra. Anne-Marie Huntz, da Université Paris – XI, pela execução dos ensaios de oxidação, e pela co-orientação.

À Prof. Maria da Glória Santos Laia, em nome do CEFET/OP, por ter tido a iniciativa de firmar o convênio com a REDEMAT, o que está permitindo a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Difusão em Materiais pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos Professores e funcionários da REDEMAT pela competência profissional e carinho com que nos tratam.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 3.1 – Diagrama de Ellingham	9
Fig. 3.2 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O estabelecido a 1223°C	12
Fig. 3.3 – Mecanismos de difusão	19
Fig. 3.4 – Difusão em volume do Cr e do O <sub>2</sub> em Policristal e Filme de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26
Fig. 3.5 – Difusão intergranular do Cr e do O <sub>2</sub> em Policristal e Filme de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27
Fig. 4.1 – Fotografia da amostra com dimensões 10 mm x 10 mm	31
Fig. 4.2 – Foto da amostra embutida	31
Fig. 4.3 – Politriz Phoenix utilizada no polimento	32
Fig. 4.4 – Termobalança Setaram TGDTA92 utilizada nos ensaios de oxidação	33
Fig. 4.5 – Foto do MEV com EDS	34
Fig. 4.6 – Esquema ilustrativo da análise dos elétrons fotoemitidos	37
Fig. 4.7 – Princípio de instrumento moderno de ESCA (HP 5950 A) usando uma fonte de raios X monocromática e um espectrômetro de campo hemisférico	37
Fig. 5.1(a) – Microestrutura do aço inoxidável austenítico, AISI 304, atacado com água régia. Aumento 500X – microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
Fig. 5.1(b) – Microestrutura do aço inoxidável ferrítico, AISI 439, atacado com villeda. Aumento 500X – microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
Fig. 5.2 – Análise EDS dos aços inoxidáveis	
(a) AISI 304	39
(b) AISI 439	39
Fig. 5.3 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco a 850°C	41
Fig. 5.4 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco a 900°C	41
Fig. 5.5 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco a 950°C	42
Fig. 5.6 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco a 850°C	42
Fig. 5.7 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco a 900°C	43
Fig. 5.8 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco a 950°C	43
Fig. 5.9 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 850°C, em atmosfera de ar seco	45
Fig. 5.10 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 900°C, em atmosfera de ar seco	46

Fig. 5.11 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 950°C, em atmosfera de ar seco	46
Fig. 5.12 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 850°C, em atmosfera de ar seco	47
Fig. 5.13 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 900°C, em atmosfera de ar seco	47
Fig. 5.14 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 950°C, em atmosfera de ar seco	48
Fig. 5.15 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aços 439 e 304 (para $t < 5 \cdot 10^4$ s) em atmosfera de ar seco nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.	48
Fig. 5.16 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 850°C	49
Fig. 5.17 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 900°C	50
Fig. 5.18 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 950°C	50
Fig. 5.19 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 850°C	51
Fig. 5.20 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 900°C	51
Fig. 5.21 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 950°C	52
Fig. 5.22 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 850°C, em atmosfera de ar úmido	53
Fig. 5.23 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 900°C, em atmosfera de ar úmido	54
Fig. 5.24 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 439, a 950°C, em atmosfera de ar úmido	54
Fig. 5.25 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 850°C, em atmosfera de ar úmido	55
Fig. 5.26 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 900°C, em atmosfera de ar úmido	55



Fig. 5.27 – Gráfico de $(\Delta M/S)^2$ versus t do aço AISI 304, a 950°C, em atmosfera de ar úmido	56
Fig. 5.28 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aço 439 e 304 (para $t < 5.10^4$ s) atmosfera de ar úmido nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.	56
Fig. 5.29 – Microestrutura do filme de $Cr_2O_3$ formado sobre o aço 304 a 850°C, em atmosfera de ar + $H_2O$ , durante $1,8.10^5$ s.	59
Fig. 5.30 – Corte transversal do aço 304, oxidado a 900°C, em ar + $H_2O$ , mostrando a oxidação de silício.	60
Fig. 5.31 – Microestrutura do filme de $Cr_2O_3$ formado sobre o aço 304 a 950°C, em atmosfera de ar + $H_2O$ , durante $1,8.10^5$ s, mostrando o óxido de ferro.	60
Fig. 5.32 – Oxidação preferencial sobre os contornos de grãos do substrato metálico do aço 439, a 850°C, em ar seco.	61
Fig. 5.33 – Espectros XPS para análise do Cr nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950° C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).	61
Fig. 5.34 – Espectros XPS para análise do Mn nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950° C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).	62
Fig. 5.35 – Espectros XPS para análise do Ti nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950° C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).	62
Fig. 5.36 – Espectros XPS para análise do Fe nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950° C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).	63
Fig. 5.37 – Óxido misto de titânio (“sand rose”) formado sobre a película de $Cr_2O_3$ após oxidação do aço 439, a 850°C em ar + $H_2O$ .	63
Fig. 5.38 (a) – Micrografias do MEV mostrando ondulações sobre a superfície do aço 439, após a oxidação a 950°C, em ar	64
Fig. 5.38 (b) – Micrografias do MEV mostrando ondulações (“buckling”) sobre a superfície do aço 439, após a oxidação a 950°C, em ar + $H_2O$	64
Fig. 5.39 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aço 439 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.	67
Fig. 5.40 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aço 304 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.	
a) Para $t < 7,5.10^4$ s	68
b) Para $t > 1,25.10^5$	68

Fig. 5.41 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica dos aços 439 e 304 (para tempos de oxidação curtos) nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C	70
Fig. 5.42 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica dos aços 304 e 439 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C	
a) Para $t < 7,5 \cdot 10^4$ s	71
b) Para $t > 1,25 \cdot 10^5$ s	71
Fig. 5.43 – Comparação dos valores de $k_p$ determinados neste trabalho com os determinados em trabalhos anteriores para a oxidação do cromo	72
Fig. 5.44 – Comparação dos valores de $K_p$ experimental, calculado e da literatura para os aços 304 e 439.	
a) em $O_2$	78
b) em ar seco	78
c) em ar úmido	79
d) em $Ar/H_2/H_2O$	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores de $n$ possíveis, para o $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para diferentes condições de eletroneutralidade	16
Tabela 4.1 – Composição química dos cAISI 304 e AISI 439	30
Tabela 5.1 – Espessuras ( $\mu\text{m}$ ) dos filmes de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , após 50h de oxidação	56
Tabela 5.2 – Constantes de oxidação: Valores de $k_p(\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$ para o Aço AISI 304, em diferentes atmosferas e temperaturas.	66
Tabela 5.3 – Constantes de oxidação: Valores de $k_p(\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$ para o Aço AISI 439, em diferentes atmosferas e temperaturas.	66
Tabela 5.4 – Pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás (Pa)	75
Tabela 5.5 – Pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido (Pa)	75
Tabela 5.6 – Valores de $k_p(\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1})$ calculados com as equações 37 e 5	76

## RESUMO

Um estudo comparativo do comportamento da oxidação em elevada temperatura em aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439 foi realizado entre 850°C e 950°C, em atmosferas de ar ou de ar úmido. As amostras de 10mm x 10mm x 0,6mm foram polidas com pasta de diamante, e submetidas à oxidação em uma termobalança com sensibilidade de  $\pm 1\mu\text{g}$ . Os tratamentos isotérmicos foram executados por 50h. A caracterização química e microestrutural da superfície oxidada foram realizadas por SEM (scanning electronic microscopy), por EDS (energy dispersive spectroscopy) e por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). A taxa de oxidação do aço AISI 304 é menor em ar úmido, a 850°C, mas, acima desta temperatura, sua taxa de oxidação em ar úmido é maior do que no ar seco. Nesta temperatura, em ambas atmosferas, foi formado no aço AISI 304 um filme protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cuja cinética de crescimento seguiu uma lei parabólica. Entretanto, a 900°C e a 950°C, em ar ou em ar úmido, a oxidação parabólica do AISI 304 ocorre em duas etapas: a primeira corresponde à formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e a segunda etapa é relacionada à formação de uma película externa de óxido de ferro, que aumenta consideravelmente a taxa de oxidação do aço. A transição da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi observada também em um estudo precedente da oxidação deste aço na atmosfera de oxigênio. Em todas as temperaturas, em ar ou em ar úmido, foi formado no aço AISI 439 um filme protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cuja cinética de crescimento seguiu uma lei parabólica. As taxas de oxidação foram similares em ambas atmosferas e corroborado pelo trabalho precedente, que sugere que a oxidação do aço AISI 439 não depende da atmosfera. Os resultados do trabalho atual, e aqueles do trabalho precedente mostram que, na faixa de temperatura estudada, a taxa de crescimento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no aço AISI 439 é maior do que no AISI 304, não somente no ar ou no ar úmido, mas também em outras atmosferas com maior ou menor pressão parcial de oxigênio. Entretanto, a variação dos valores da taxa de oxidação para o aço AISI 439 ocorre em uma pequena escala, quase insignificante, enquanto os valores para o AISI 304 variaram em uma escala grande. Além disso, para as atmosferas de oxidação de ar, ar úmido e oxigênio, a taxa de oxidação do aço AISI 304 pode tornar-se até três ordens de magnitude maior do que a taxa de oxidação do aço AISI 439, dependendo da temperatura e do tempo de oxidação, devido à formação de uma camada externa do óxido do ferro. Conseqüentemente, pode-se concluir que o aço AISI 439 é mais adequado para ser usado nos ambientes de oxidação, pois sua resistência à oxidação não depende da pressão parcial do

oxigênio. Apesar dos filmes de óxidos formados nos aços AISI 304 e AISI 439 serem complexos em relação a sua composição química ou microestrutura, os valores teóricos das constantes parabólicas da oxidação associada ao crescimento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram calculadas por meio da teoria de Wagner mostram um acordo razoável com os valores experimentais. Isto confirma o papel da difusão do oxigênio ou do cromo no crescimento do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nos aços inoxidáveis, e mostra que a teoria de Wagner pode ser aplicada às ligas complexas.

## ABSTRACT

A comparative study of high-temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels was performed between 850° C and 950° C, in air or wet air atmospheres. Samples of 10mm x 10mm x 0.6mm were polished with diamond paste, and submitted to oxidation in a thermobalance with sensibility of  $\pm 1\mu\text{g}$ . The isothermal treatments were performed for 50h. The chemical and microstructural characterizations of the oxidized surface were performed by scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). The oxidation rate of the AISI 304 steel is smaller in wet air, at 850°C, but, above this temperature, its oxidation rate in wet air is greater than in dry air. At this temperature, in both atmospheres, it was formed on the AISI 304 steel a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protective scale, whose growth kinetics follows a parabolic law. However, at 900°C and 950°C, in air or wet air, the parabolic oxidation of the AISI 304 takes place in two steps: the first corresponds to the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and the second step is related to the formation of an iron oxide external film, which dramatically increases the oxidation rate of the steel. The  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  layer transition was also observed in a previous study of the oxidation of this steel in oxygen atmosphere. At all temperatures, in air or in wet air, it was formed on the AISI 439 steel a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protective scale, whose growth kinetics follows a parabolic law. The oxidation rates were similar in both atmospheres and corroborate previous work, which suggests that the oxidation of the AISI 439 steel does not depend on the atmosphere. The results of the present work, and those of previous works, show that, in the temperature range investigated, the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  growth rate on the AISI 439 steel is greater than in AISI 304, not only in air or in wet air, but also in other atmospheres with higher or lower oxygen partial pressures. However, the variation of the oxidation rate values for the AISI 439 steel occurs in a small range, almost negligible, while the values for the AISI 304 varies in a large range. Moreover, for oxidizing atmospheres such air, wet air and oxygen, the oxidation rate of the AISI 304 steel may become until three orders of magnitude greater than the oxidation rate of the AISI 439 steel, depending on the temperature and oxidation time, due to the formation of an iron oxide external layer. Therefore, it may be concluded that the AISI 439 steel is more adequate to be used in oxidizing environments, taking into account that its oxidation resistance does not depend on the oxygen partial pressure. In spite of the oxides formed on the AISI 304 and AISI 439 steels to be complexes concerning its chemical

composition or microstructure, theoretical values of the parabolic oxidation constants associated to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  growth were calculated by means of Wagner's theory show reasonable agreement with the experimental values. It confirms the role of the oxygen or chromium diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  grown on the stainless steels, and shows that Wagner's theory can be applied to complex alloys.

# 1 – INTRODUÇÃO

Aço inox é o termo empregado para identificar uma família de aços contendo no mínimo 11% de cromo, elemento químico que garante ao material elevada resistência à corrosão. (www.nucleoinox, 2005)

Esta resistência à corrosão está associada basicamente à formação, na superfície do material, de uma camada de óxido de cromo. O cromo contido nos aços inoxidáveis reage com oxigênio do ar formando uma fina camada superficial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Apesar de muito fina, esta camada não é porosa e age como uma barreira física entre a superfície do aço e o meio em que este se encontra, bloqueando-se assim a ação do meio agressivo. Isto previne a corrosão do aço provocada pelo meio ambiente. Mesmo quando o aço inox sofre algum tipo de dano, sejam arranhões, deformações ou cortes, imediatamente o oxigênio do ar combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor, recompondo a resistência à corrosão.

A efetividade da camada de óxido de cromo na proteção contra a corrosão do aço inoxidável é função da espessura da camada, de sua continuidade, aderência à superfície metálica, assim como da difusibilidade do oxigênio e dos elementos metálicos através da camada.

Em 2000, foi introduzida na UFOP a linha de pesquisa “Oxidação e Corrosão à Alta Temperatura”, onde se realizou um estudo comparativo da cinética de oxidação à alta temperatura de dois importantes tipos de aços inoxidáveis fabricados pela empresa Acesita: os aços AISI 304 e AISI 439. Esses dois aços, que se diferem com relação à estrutura e à composição química, são amplamente utilizados nas indústrias naval, aeronáutica, petroquímica, automobilística, nuclear, química, dentre outras. O aço AISI 304 é um aço austenítico, enquanto que o aço 439 é um aço ferrítico estabilizado com Ti e Nb, que conserva a sua estrutura ferrítica em qualquer temperatura. O aço 304 é o tradicionalmente utilizado à alta temperatura, mas está sendo substituído pelos aços ferríticos (AISI 439), que oferecem vantagens como menor custo do que os austeníticos devido ao reduzido conteúdo de níquel (8,11% no aço 304 e 0,23% no aço 439). Além disso, seu coeficiente de expansão térmica menor do que o dos aços austeníticos o torna mais resistente em aplicações envolvendo ciclos térmicos (Sabioni *et al.*, 2003).

No estudo comparativo dos aços 304 e 439, foi analisado o comportamento desses aços em diferentes condições ambientais (diferentes temperaturas e pressões parciais de oxigênio). Foi feita a descrição macroscópica da oxidação, determinando-se as taxas de



crescimento dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e, conseqüentemente, as constantes de oxidação dos aços nas diferentes condições experimentais. Os principais resultados desse trabalho foram publicado na revista *Materials Research* (Sabioni *et al.*, 2003) e gerou uma dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais, pela REDEMAT (Luz, 2002).

No presente trabalho, é dada seqüência a este estudo, determinando-se o comportamento dos aços AISI 304 (austenítico) e AISI 439 (ferrítico) sob oxidação em altas temperaturas, em duas novas atmosferas oxidantes, ar seco e ar úmido, enquanto que no trabalho anterior foram utilizadas atmosferas de oxigênio e a mistura  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

Utilizando os resultados obtidos neste trabalho e os resultados anteriores foi feita uma análise comparativa dos comportamentos dos aços AISI 304 e AISI 439 sob oxidação em diversas atmosferas, e temperaturas entre 850°C e 950°C.

É feita também, pela primeira vez, a avaliação do efeito da difusão do oxigênio e do cromo sobre a cinética de crescimento de filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  utilizando-se a teoria de Wagner para a oxidação de metais.

Este trabalho foi desenvolvido através da parceria da Universidade Federal de Ouro Preto (Departamento de Física e REDEMAT) com a Université Paris-Süd (Laboratoire d'Etude de Matériaux Hors-Equilibre, Université Paris XI).

## 2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Estudar a oxidação, em altas temperaturas, dos aços AISI 304 e AISI 439 em atmosferas de ar seco e em ar úmido.
- Fazer a análise comparativa da oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439, em O<sub>2</sub>, Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, ar seco e ar úmido.
- Analisar o efeito da difusão do cromo e do oxigênio sobre a taxa de crescimento de filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados pela oxidação dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439.

## 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 - O Aço Inoxidável

O aço inoxidável foi descoberto por acaso por Harry Brearley (1871-1948), quando trabalhava numa empresa produtora de aço na sua terra natal Sheffield (Inglaterra). Em 1912, Harry começou a investigar, a pedido dos fabricantes de armas, uma liga metálica que apresentasse uma maior resistência ao desgaste que ocorria no interior dos canos das armas de fogo como resultado do calor liberado pelos gases. De início, a sua pesquisa consistia em investigar uma liga que apresentasse uma maior resistência ao desgaste, porém ao realizar o ataque químico para revelar a microestrutura desses novos aços com altos teores de cromo que estava pesquisando, Brearley notou que o ácido nítrico - um reativo comum para os aços - não provocou efeito algum.

Brearley não obteve uma liga metálica que resistisse ao desgaste, porém obteve uma liga metálica resistente à corrosão (www.wikipedia, 2005).

Em 1913, na Alemanha, Eduard Maurer, estudando uma liga Fe-Cr que continha, além dos elementos da liga de Brearly, cerca de 8% de Ni, percebeu que esta liga resistiu, vários meses, a vapores agressivos do laboratório no qual trabalhava. Hoje, sabemos que os materiais descobertos por estes pesquisadores são os aços conhecidos como AISI 420 (martensítico) e o AISI 302 (austenítico) respectivamente (www.pipesystem, 2005).

Os aços inoxidáveis são algumas vezes denominados de aços resistentes à corrosão, pois o termo inoxidável pode sugerir que estes aços não sofram nenhum tipo de corrosão. Entretanto, os aços inoxidáveis não são absolutamente imunes à corrosão em todos os ambientes, mas são menos corrosíveis e mais resistentes a ataques corrosivos do que os aços comuns (www.nucleoinox, 2005).

Aço inox é o termo empregado para identificar famílias de aços contendo, no mínimo, 11% de cromo, que lhes garantem elevada resistência à oxidação - conhecida popularmente como “ferrugem” (www.nucleoinox, 2005). O cromo disperso no aço de forma homogênea, em contato com o oxigênio do ar forma uma fina camada, contínua e resistente em toda a sua superfície, que o protege contra ataques corrosivos do meio ambiente. De uma maneira geral, esta resistência aumenta à medida que mais cromo é adicionado ao aço. Apesar de invisível, estável e finíssima, esta película (chamada de camada passiva) é altamente aderente ao aço inox, protegendo-o contra a ação de meios agressivos. Além do cromo, outros elementos

podem ser adicionados ao aço inox (níquel, molibdênio, titânio, nióbio, etc.) com o objetivo de elevar sua resistência à corrosão e melhorar suas propriedades físicas e mecânicas (Mesquita, 1997).

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado. As cinco famílias são: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex (austenítico e ferrítico) e endurecíveis por precipitação.

Aços inoxidáveis martensíticos são fundamentalmente ligas Fe-Cr, contendo de 11% a 18% de Cr e 0,1 a 0,5% de carbono. Estas ligas designam-se por martensíticas, porque têm a capacidade de desenvolver uma estrutura martensítica quando sofrem um tratamento térmico de austenitização e têmpera. Quanto mais alta a temperatura da têmpera, melhor a resistência à corrosão, porque mais supersaturada fica a martensita e mais difícil a posterior precipitação de carbonetos ou carbetos de cromo (Gentil, 2003).

Entre as suas aplicações estão turbinas a vapor, motores a jato, turbinas a gás, reaquecedores de geradores a vapor e tubulações superaquecidas utilizadas em refinarias de combustíveis fósseis, cutelaria, peças de válvulas, engrenagens, eixos, cilindros laminadores, instrumentos cirúrgicos e odontológicos, molas e esferas de rolamentos.

Aços inoxidáveis ferríticos são essencialmente ligas binárias ferro-cromo, contendo cerca de 11 a 17% de Cr e o teor de carbono de 0,2%, no máximo (www.nucleinox, 2005). São denominados ferríticos, porque a sua estrutura mantém-se essencialmente ferrítica CCC, após os tratamentos térmicos normais. Carbono e nitrogênio intersticiais têm baixa solubilidade na ferrita, e por isso essas ligas têm aplicação limitada, por causa da sensitização. A sensitização é um fenômeno que ocorre devido à precipitação de carboneto de cromo nos contornos de grão, tornando-os suscetíveis à corrosão intergranular e, logo fragilizando-os (Jones, 1992). Possuem uma maior resistência à corrosão que os aços martensíticos devido ao maior teor de cromo. Possuem boas propriedades físicas e mecânicas e são efetivamente resistentes à corrosão atmosférica e a soluções fortemente oxidantes. São ferromagnéticos.

As aplicações principais são aquelas que exigem boa resistência à corrosão, ótima aparência superficial e requisitos mecânicos moderados, como em sistemas de exaustão de automóveis, em recipientes de alimentos, em trocadores de calor e em tubulações em contato com soluções com cloretos e água do mar.

Os aços austeníticos possuem em sua composição, no máximo 0,25% de carbono, de 17 a 25% de cromo e altos níveis de níquel (7 a 20%), como elementos principais (www.nucleinox, 2005). Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma boa resistência à

corrosão, porém, em alguns casos outras características além da resistência à corrosão são necessárias, para a utilização dos mesmos em determinadas aplicações; são acrescentados então outros elementos de liga para que o aço inoxidável adquira essas características.

Uma grande melhoria nas suas propriedades é conseguida com a introdução de Ni como elemento de liga. Consegue-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas (estrutura de alta resistência e tenacidade).

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela sua excelente resistência à corrosão em muitos meios agressivos. Outros elementos como molibdênio, titânio e nióbio, se adicionados podem melhorar a resistência à corrosão e minimizar a corrosão intergranular por estabilização dos carbonetos presentes. Comparados aos aços ferríticos e martensíticos são os aços produzidos em maiores quantidades, não são magnéticos, e devido aos elevados teores de cromo e as adições de níquel eles são frequentemente considerados os mais resistentes à corrosão (Callister, 2002).

Por combinar boa resistência à oxidação com facilidade de fabricação essa classe de aços é muito usada. Aplicações típicas são como partes de fornos, superaquecedores de vapor de água e encanamentos, dentre outras (Luz, 2002). São utilizados também para fins estruturais, equipamentos para indústria alimentícia, aeronáutica, ferroviária, petrolífera, química e petroquímica, papel e celulose, construção civil, etc. O aço típico desta família é o AISI 304 (Mesquita, 1997).

Sabendo então que os aços austeníticos apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparados aos aços ferríticos, que por sua vez apresentam excelente resistência à corrosão sob tensão, característica essa não verificada nos austeníticos, fica clara a necessidade da combinação das melhores propriedades mecânicas, e da melhor resistência à corrosão, dos dois aços anteriormente citados, gerando o conceito de aço inoxidável duplex, descrito a seguir:

Aços inoxidáveis duplex combinam características dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, apresentando uma estrutura mista de ferrita (CCC) e austenita (CFC).

Estes aços ampliam a utilização dos aços inoxidáveis em aplicações cujas exigências em termos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são muito maiores do que aquelas das três classes anteriores. A desvantagem desses aços é o seu elevado custo em comparação com os outros aços inoxidáveis. Graças a sua elevada resistência mecânica, os aços inox duplex podem ser utilizados em menores espessuras. Sua desvantagem é que não pode ser utilizado em temperaturas acima de 300°C, sob pena de perder algumas de suas características mecânicas, sobretudo a tenacidade. É bastante utilizado nas indústrias de gás,

petróleo, petroquímica, polpa e papel, principalmente na presença de meios contendo aquosos contendo cloretos (www.infomet, 2005).

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas cromo-níquel que podem ser endurecidas por tratamento de envelhecimento. Podem ser austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos, sendo que a classificação é feita de acordo com a sua microestrutura na condição recozida. Para viabilizar a reação de envelhecimento, muitas vezes se utiliza o trabalho a frio, e a adição de elementos de liga como alumínio, titânio, nióbio e cobre. Conforme a necessidade da fabricação de peças, apresenta combinações extremamente favoráveis de propriedades mecânicas, resistência à corrosão, soldabilidade e usinabilidade, reunindo, assim, as vantagens dos austeníticos e martensíticos convencionais (www.infomet, 2005). Estes aços foram desenvolvidos na década de 40, para atender às exigências da indústria aeronáutica e foram rapidamente selecionados para outras aplicações como componentes de aeronaves, naves espaciais, componentes de usinas nucleares, instrumentos cirúrgicos, equipamentos fotográficos, molas, conexões para fluidos agressivos, etc. Suas características lhe garantem aplicação nas indústrias aeroespacial e de alta-tecnologia (Matsumoto *et al.*, 2005).

### **3.2 – Oxidação de aços inoxidáveis**

A maioria dos metais e ligas utilizados industrialmente está sujeita a sofrer corrosão e oxidação quando exposto em ambiente onde se encontram agentes oxidantes, como, por exemplo, oxigênio, enxofre, dióxido de enxofre, dentre outros. Como as reações entre os metais e os oxidantes são exotérmicas, este comportamento é termodinamicamente possível em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da energia livre é menor, a reação é mais favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é maior (Gentil, 2003).

A tendência para um metal reagir com oxigênio na formação de um óxido é definida pelo decréscimo no valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta^{\circ}G$ ), caracterizando um processo espontâneo. Este valor de energia é normalmente negativo para a maioria dos metais. Quanto mais negativo o valor desta energia livre, maior é a preferência deste metal em oxidar.

A maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio normalmente provoca uma oxidação seletiva, de modo que o elemento mais oxidável é o único que passa à película oxidada ou é aquele que forma a maior parte desta película (Luz, 2002).

Em relação aos aços inoxidáveis, o cromo, em função da sua energia livre mais negativa para a formação do óxido, oxida-se preferencialmente ao ferro, formando um filme fino de óxido superficial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o qual protege o aço contra corrosão adicional.

A variação da energia livre, em função da temperatura para a oxidação de diversos metais é mostrada no diagrama de Ellingham da Figura 3.1.

No processo de oxidação forma-se um filme ou uma película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Segundo Atkinson (1985), o termo filme significa uma camada de óxido que tem uma espessura da ordem de nanômetros. Já os filmes com espessuras superiores a cerca de  $10\mu\text{m}$  referem-se a “películas”, podendo também, neste caso, ser chamado de filme.

Normalmente, a composição do óxido depende da temperatura, do potencial de oxigênio, da difusividade no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dos elementos que constituem a liga metálica e do tempo de exposição nas condições de oxidação (Iordanova, 1998). O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é o único óxido sólido que se forma por oxidação térmica do cromo (Atkinson, 1985).

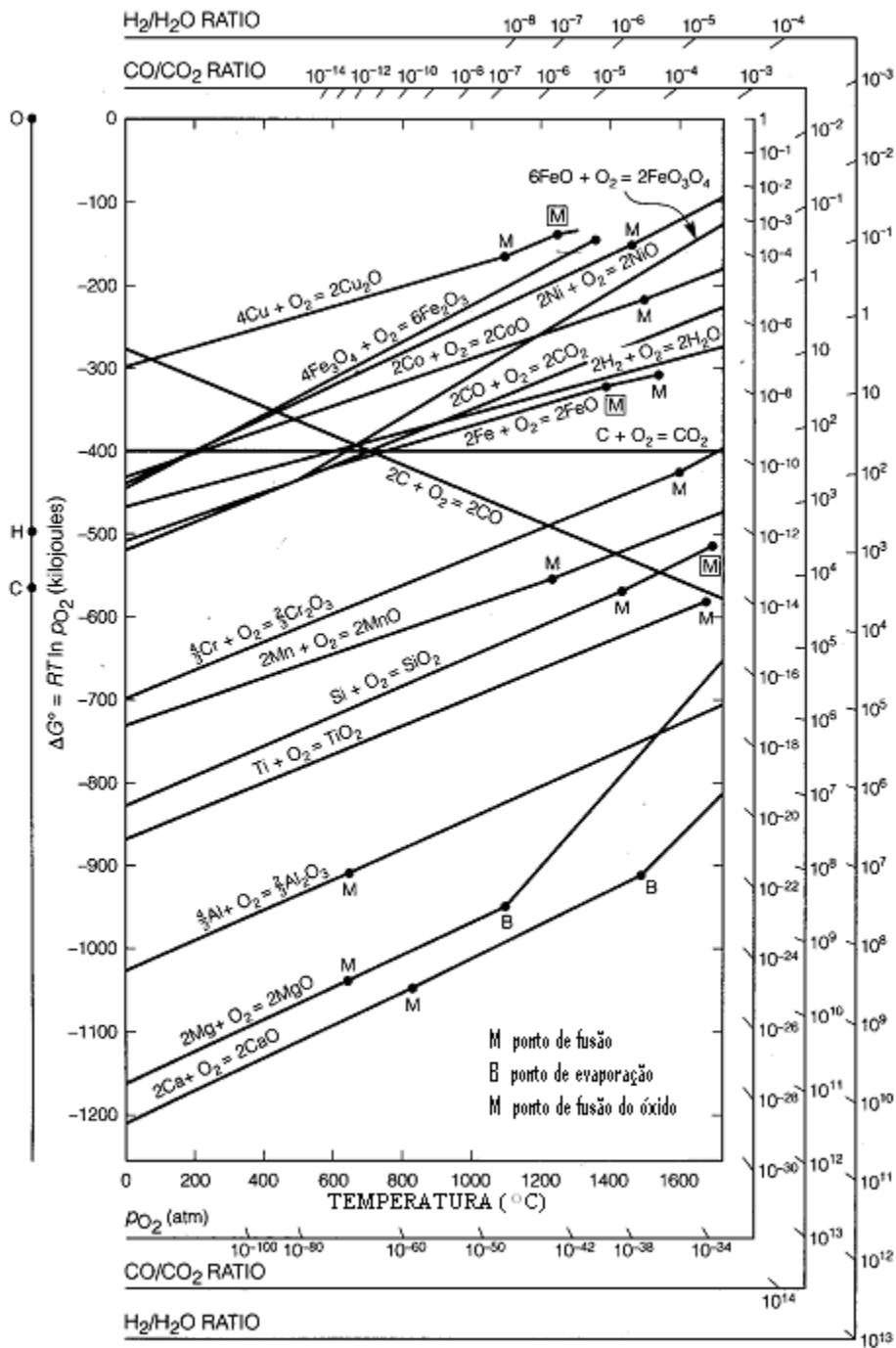


Figura 3.1 – Diagrama de Ellingham (Jones, 1992).



### 3.3 – Cinéticas de oxidação

As equações que fornecem a velocidade (cinética) de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxido e da temperatura. Existem três cinéticas principais que exprimem a espessura da película formada em qualquer metal em função do tempo de oxidação, dependendo do grau de proteção oferecido pelo óxido formado: linear, parabólica e logarítmica (Gentil, 2003).

No caso da cinética linear, o crescimento da película de óxido superficial é controlado por uma reação química e segue uma relação do tipo (Huntz, 1996):

$$(\Delta M / S) = k_L t \quad (1)$$

onde  $(\Delta M / S)$  é o ganho de massa por unidade de área;  $t$  é o tempo de oxidação e  $k_L$  é a constante linear. Oxidação linear é característica de metais nos quais se forma uma película porosa ou trincada, que não impede que a reação de oxidação continue.

No caso da cinética de oxidação que obedece à lei logarítmica, as camadas de óxido são formadas principalmente em temperaturas relativamente baixas e, portanto, raramente são aplicáveis aos problemas de engenharia à alta temperatura. Essa lei é representada através da seguinte relação (www.Corrosionsource, 2005):

$$(\Delta M / S) = k_e \log(ct + b) \quad (2)$$

onde  $k_e$  é a constante logarítmica;  $c$  e  $b$  são constantes.

Se o crescimento do filme de óxido sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (penetração de íons metálicos e oxigênio através do filme), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo.

Wagner em 1933 (Smeltzer, 1971), propôs uma teoria para explicar o crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos, que pode ser descrita pela equação (Huntz, 1996):

$$(\Delta M / S)^2 = cte + k_p t \quad (3)$$

onde  $k_p$  é a constante parabólica de oxidação, expressa em  $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$  e  $t$  é o tempo de oxidação.

Esta lei também pode ser expressa em função da espessura do filme ao invés do ganho de massa, através da relação (Huntz, 1996):

$$x^2 = cte + k_c t \quad (4)$$

onde  $x$  é a espessura,  $k_c$  é a constante parabólica de oxidação, expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$  e  $t$  é o tempo de oxidação.

Pelas equações (3) e (4), verificamos que os gráficos de  $(\Delta M / S)^2$  ou  $x^2$  em função do tempo fornecem uma relação linear de coeficiente angular igual a  $k_p$  e  $k_c$ , respectivamente.

Ainda segundo Huntz (1996), a relação entre  $k_p$  e  $k_c$ , para um óxido  $M_aO_b$  é dada através da seguinte relação:

$$k_c = \left( \frac{M_{Ox}}{b\rho_{Ox}M_O} \right)^2 \cdot k_p \quad (5)$$

onde  $M_{Ox}$  é a massa molar do óxido,  $\rho_{Ox}$  é a massa específica do óxido, e  $M_O$  é a massa de um mol de oxigênio.

A cinética de oxidação de muitas ligas industriais segue uma lei parabólica, na qual a velocidade de crescimento do filme decresce com o tempo. Isso mostra que o filme proporciona proteção ao substrato metálico. Para essa cinética de oxidação, o crescimento do filme é controlado por difusão atômica através do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , conforme será visto no item 3.5.

## 3.4 – Propriedades do $\text{Cr}_2\text{O}_3$

### 3.4.1 – Estrutura

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é um óxido muito importante tecnologicamente, pois é o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem sobre os aços inoxidáveis e em muitas outras ligas resistentes à oxidação a alta temperatura. Apresenta uma estrutura cristalina isoestrutural como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou seja, tem a estrutura do coríndon. Nessa estrutura os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons trivalentes, ocupando 2/3

dos sítios intersticiais octaédricos (Hoshino *et al.*, 1983). O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tem uma densidade  $5,21\text{g/cm}^3$  e sua temperatura de fusão é igual a  $2266^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 – Evaporação a altas temperaturas

Acima de  $1000^\circ\text{C}$  a camada de cromo tende a volatilizar (Sabioni *et al.*, 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

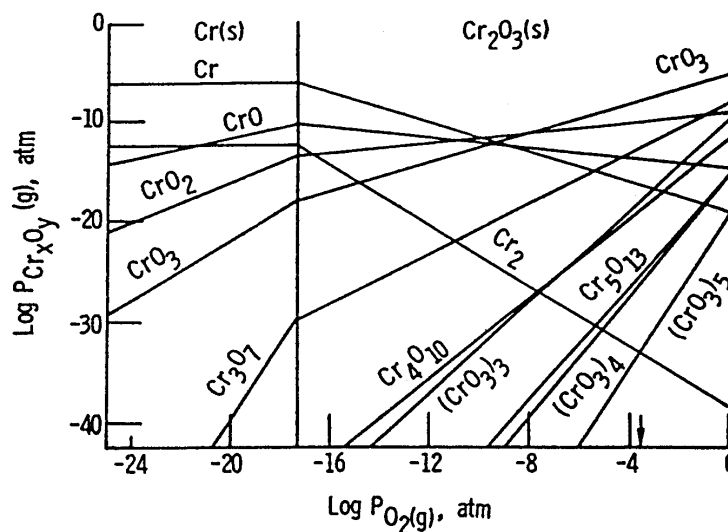
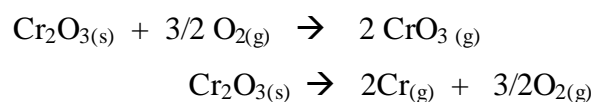
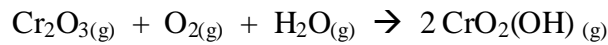


Fig. 3.2 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O estabelecido a  $1223^\circ\text{C}$  (Stearns *et al.*, 1974)

A fig. 3.2 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O construído por Stearns *et al.* (1974), onde estão indicadas as fases voláteis presentes à  $1223^\circ\text{C}$  sob pressão de oxigênio variável ( $p_{\text{O}_2}$ ). Podemos ver que à elevada pressão de oxigênio, a fase volátil predominante é  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , enquanto que à baixa pressão de oxigênio a fase predominante é Cr metálico. Essa volatilização pode ser descrita pelas equações:



Uma fase importante que não está representada na fig. 3.2, é  $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(g)}$  que se forma em presença de umidade, através da reação:



### 3.4.3 – Defeitos pontuais no $\text{Cr}_2\text{O}_3$

O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode ser um semicondutor tanto do tipo p quanto do tipo n, dependendo da pressão parcial de oxigênio.

Em geral, considera-se que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é um semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio (Atkinson, 1986; Sabioni *et al.*, 1992), tendo como defeito atômico majoritário lacunas de cromo com carga efetiva  $-3$ . Utilizando-se a notação de Kröger e Vink, a formação desse defeito é descrita pela equação (Sabioni *et al.*, 1992):



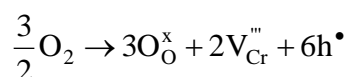
onde o  $\text{O}_o^x$  é o íon de oxigênio em um sítio regular,  $V_{Cr}'''$  é a lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente e  $h^\bullet$  representa o buraco eletrônico. Nesse caso a condição de eletroneutralidade é dada por  $3[V_{Cr}'''] = [h^\bullet]$ .

A baixas pressões parciais de oxigênio, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é considerado um semicondutor do tipo n, tendo como defeito atômico majoritário o  $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$  formado pela equação:



com a condição de eletroneutralidade  $3[\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}] = [e']$ , onde  $e'$  representa o elétron.

Tomando como exemplo a eq. (6), vamos escrever a equação do defeito para o  $[V_{Cr}''']$ .



Aplicando-se a lei de ação das massas, vem:  $k = \frac{[V_{Cr}''']^2 \cdot [h^\bullet]^6}{p_{O_2}^{3/2}}$

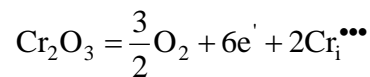
utilizando-se a condição de eletroneutralidade:  $[h^\bullet] = 3[V_{Cr}''']$

e sabendo-se que:  $k = \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{Cr}'''} }{RT}\right)$

podemos demonstrar que:

$$[V_{Cr}'''] = 3^{-3/4} \cdot p_{O_2}^{3/16} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{Cr}'''} }{8RT}\right) \quad (8)$$

A baixa pressão de oxigênio o defeito catiônico majoritário no  $Cr_2O_3$  é o  $Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}$ . A formação desse defeito pode ser descrita através da equação (7):



Pela lei da ação das massas obtemos:  $k = p_{O_2}^{3/2} \cdot [e']^6 \cdot [Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]^2$

Sabendo-se que:  $k = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}}}{RT}\right)$ ,

e que a condição de eletroneutralidade é dada por:  $[e'] = 3[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}]$

podemos demonstrar que:

$$[Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}] = 3^{-3/4} \cdot p_{O_2}^{-3/16} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Cr_i^{\bullet\bullet\bullet}}}{8RT}\right) \quad (9)$$

Para um óxido do tipo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , outros defeitos podem ser considerados como os de Frenkel, Schottky, defeitos eletrônicos intrínsecos e impurezas. Conseqüentemente, há diversas possibilidades de condições de eletroneutralidade para esse material.

Todos os casos possíveis das concentrações dos defeitos pontuais – atômicos e eletrônicos – podem ser representados por uma equação geral do tipo:

$$[d] = A \cdot p_{\text{o}_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}}{RT}\right) \quad (10)$$

onde  $n$  é uma constante que depende do tipo de defeito, da sua carga e da condição de eletroneutralidade e  $\Delta\tilde{G}$  é a variação de energia livre aparente.  $\Delta\tilde{G}$  é menor a energia livre real por um fator que depende do tipo do defeito e de sua carga. Por exemplo, para  $V_{\text{Cr}}'''$  tem-se  $\Delta\tilde{G}_{V_{\text{Cr}}'''} = \Delta G_{V_{\text{Cr}}'''} / 8$ . Exemplos de valores de  $n$  são mostrados na tabela 3.1, para várias condições possíveis de eletroneutralidade, considerando-se defeitos atômicos, eletrônicos e a presença de impurezas.

Tabela 3.1- Valores de n possíveis, para o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para diferentes condições de eletroneutralidade (Sabioni *et al.*,1999).

Neutralidade Elétrica	Defeitos pontuais em subrede de Cr		Defeitos pontuais em subrede de Oxigênio				Defeitos Eletrônicos		Comportamento elétrico esperado
	(V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> )	(Cr <sub>i</sub> <sup>'''</sup> )	(O <sub>i</sub> <sup>'</sup> )	(O <sub>i</sub> <sup>''</sup> )	(V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	(V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	(e')	(h <sup>•</sup> )	
(1) (V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> ) = (Cr <sub>i</sub> <sup>'''</sup> )	0	0	1/4	0	1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(2) 3(V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> ) = 2(V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(2') 3(V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> ) = (V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	-3/16	3/16	3/16	-1/8	-3/16	1/8	-5/16	5/16	iônico intrínseco
(3) (O <sub>i</sub> <sup>''</sup> ) = (V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico intrínseco
(3') (O <sub>i</sub> <sup>'</sup> ) = (V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico intrínseco
(3'') 2(O <sub>i</sub> <sup>''</sup> ) = (V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	-1/4	1/4	1/6	1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	iônico intrínseco
(3'') (O <sub>i</sub> <sup>'</sup> ) = 2(V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	-1/4	1/4	1/6	-1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	iônico intrínseco
(4) (e') = (h <sup>•</sup> )	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor intrínseco
(5) (h <sup>•</sup> ) = 3(V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> )	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo p
(6) (e') = 3(Cr <sub>i</sub> <sup>'''</sup> )	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo n
(7) (e') = (V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	semicondutor tipo n
(7') (e') = 2(V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo n
(8) (h <sup>•</sup> ) = (O <sub>i</sub> <sup>'</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	semicondutor tipo p
(8') (h <sup>•</sup> ) = 2(O <sub>i</sub> <sup>''</sup> )	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo p
(9) α(F <sub>Cr</sub> <sup>α'</sup> ) = (e')	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(10) β(F <sub>Cr</sub> <sup>β'</sup> ) = (h <sup>•</sup> )	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(11) α(F <sub>Cr</sub> <sup>α'</sup> ) = 3(V <sub>Cr</sub> <sup>'''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(12) β(F <sub>Cr</sub> <sup>β'</sup> ) = 3(Cr <sub>i</sub> <sup>'''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13) α(F <sub>Cr</sub> <sup>α'</sup> ) = 2(O <sub>i</sub> <sup>''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13') α(F <sub>Cr</sub> <sup>α'</sup> ) = (O <sub>i</sub> <sup>'</sup> )	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico extrínseco
(14) β(F <sub>Cr</sub> <sup>β'</sup> ) = 2(V <sub>o</sub> <sup>''</sup> )	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(14') β(F <sub>Cr</sub> <sup>β'</sup> ) = (V <sub>o</sub> <sup>•</sup> )	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico extrínseco

## 3.5 – Difusão

O processo pelo qual a matéria é transportada, de uma parte de um sistema para outra, como resultado de movimentos atômicos ou moleculares recebe o nome de difusão. Nos sólidos cristalinos, a difusão ocorre quando íons ou átomos migram através dos defeitos presentes na rede cristalina.

A cinética de alguns fenômenos de caráter físico-químicos tais como, sinterização, corrosão, fluência, condutividade iônica, transformações de fases, corrosão de metais por oxidação a alta temperatura, são fortemente dependentes de processos difusionais (Sabioni, 1996).

O termo autodifusão é aplicado à difusão dos átomos que constituem o sólido, tal como a difusão de átomos de A ou M num sólido AM, como por exemplo, a difusão do Cr do substrato e do O da atmosfera no filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em um aço inoxidável. O termo heterodifusão é utilizado para designar a difusão de um átomo de impureza, como, por exemplo, a difusão de átomos de B num sólido AM, como no caso da difusão do Fe, Mn, Ni no filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 3.5.1 – Primeira Lei de Fick

A primeira lei de Fick estabelece que a quantidade de material que passa por unidade de tempo através de uma área normal à direção de difusão é proporcional ao seu gradiente de concentração e é dada por:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (11)$$

onde D, é o coeficiente de difusão ou difusividade dado em  $\text{cm}^2/\text{s}$  ou  $\text{m}^2/\text{s}$ . J é o fluxo de partículas que atravessam um plano de área unitária por unidade de tempo, C é a concentração do elemento que se difunde, e  $(\partial C/\partial x)$  é a componente do gradiente de concentração na direção normal ao plano. O sinal negativo significa que o fluxo de partículas ocorre da região de mais alta concentração para a de mais baixa concentração



### 3.5.2 – Segunda Lei de Fick

A primeira lei de Fick descreve a difusão em sistemas no estado estacionário. Mas, na maioria dos processos de difusão a concentração da espécie que se difunde varia com o tempo, sendo necessário a utilização da 2ª lei de Fick, dada por (Philibert, 1990):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (12)$$

Se o coeficiente de difusão D for independente da concentração, a equação (12) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (13)$$

A solução desta equação corresponde ao perfil de difusão teórico e é estabelecida definindo-se as condições de contorno do sistema em estudo.

### 3.5.3 – Mecanismos de Difusão

A difusão em escala atômica pode ocorrer através de diversos mecanismos (Philibert, 1990). Alguns desses mecanismos estão esquematizados na Figura 3.3 e têm as seguintes denominações:

- 1) Troca direta
- 2) Mecanismo de anel
- 3) Lacunar
- 4) Intersticial direto
- 5) Intersticial indireto
- 6) Cordão

Dos mecanismos acima citados os mais importantes, para difusão em sólidos, são os mecanismos de difusão lacunar e intersticiais direto e indireto.

O mecanismo de difusão intersticial envolve átomos que migram de uma posição intersticial para uma outra posição intersticial vizinha que esteja vazia. Esse mecanismo é encontrado para a difusão de impurezas tais como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que possuem átomos pequenos o suficiente para ocuparem posições intersticiais (Callister, 2002).

Outro tipo de mecanismo é o que envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago do retículo, ou lacuna, que recebe o nome de difusão por lacuna. Uma vez que os átomos em difusão e as lacunas trocam de posições, a difusão dos átomos em uma direção corresponde ao movimento das lacunas na direção oposta (Callister, 2002).

Na maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que a difusão por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores, e dessa forma são também mais móveis.

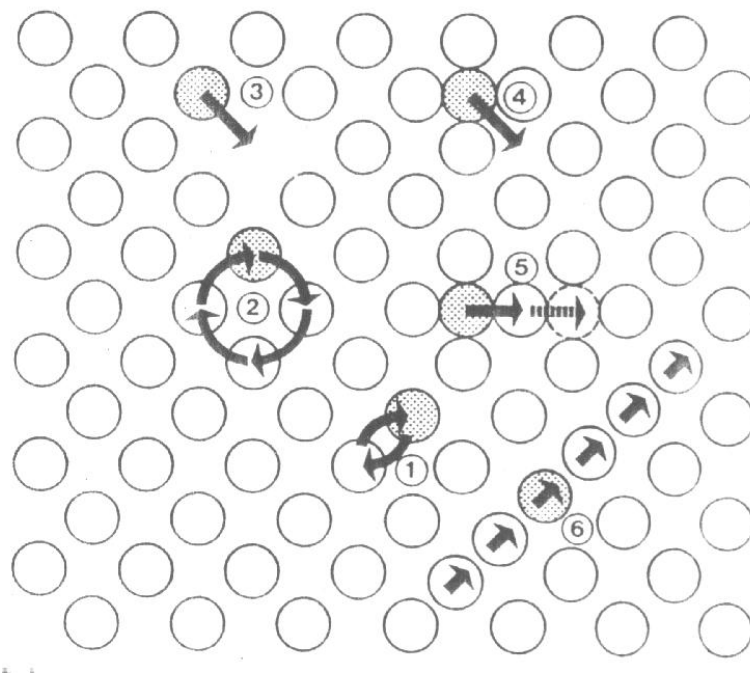


Figura 3.3 - Mecanismos de difusão: 1 – troca direta; 2 - Mecanismo de anel; 3 – Lacunar; 4 - Intersticial direto; 5 - Intersticial indireto; 6 – Cordão (Philibert, 1990).

O mecanismo intersticial indireto é uma variante do mecanismo intersticial e pode ocorrer quando o átomo de um sítio na posição normal troca a sua posição com a posição intersticial.

O mecanismo de anel ocorre através do intercâmbio entre os átomos, através da rotação de três ou mais átomos. Cada átomo é empurrado pelo seu vizinho durante uma troca de sítios circulares. Esta troca é favorecida pelas forças repulsivas entre os átomos. A dificuldade deste mecanismo é que se exige a coordenação de vários saltos atômicos, o que o torna menos provável de ocorrer.

No mecanismo de troca direta um átomo simplesmente muda sua posição inicial no sítio do reticulado com um vizinho imediato. Entretanto, segundo Philibert (1990), este mecanismo é muito improvável, principalmente em estruturas de empacotamento fechado, onde a repulsão atômica é muito forte devido à pequena distância entre os átomos.

Finalmente o último é o mecanismo de cordão ou intersticial estendido, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando assim vários átomos de suas posições de equilíbrio.

### 3.5.4 – Relação entre Defeitos Pontuais e Difusão

Iremos considerar o caso de difusão por um mecanismo lacunar para evidenciar o papel dos defeitos pontuais sobre a difusão. Neste mecanismo, a cada salto atômico corresponde o salto de uma lacuna.

Considerando o movimento de lacunas como aleatório, o seu coeficiente de difusão será dado pela equação (Philibert, 1990):

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (14)$$

onde:

$D_v$  = coeficiente de difusão lacunar;

$\gamma$  = fator geométrico que depende da estrutura cristalina;

$\lambda$  = distância do salto;

$\Gamma_v$  = frequência de salto da lacuna;

A frequência de salto de um átomo pode se relacionada com a frequência de salto de uma lacuna através da expressão:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (15)$$

onde:

$[V]$  é a concentração de lacunas;

$\Gamma$  é a frequência de salto do átomo;

A concentração de lacunas na Equação (15) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna em sua vizinhança.

Definindo-se o coeficiente de difusão do átomo pela Equação (14), temos:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma_v [V] \quad \text{ou:} \quad D = D_v [V] \quad (16)$$

A Equação (16) mostra que o coeficiente de difusão atômica é proporcional à concentração do defeito responsável pela difusão, ou seja, lacuna no presente caso.

### 3.5.5 – Influência de T e $p_{O_2}$ sobre o Coeficiente de Difusão

Utilizaremos a difusão por um mecanismo lacunar, para demonstrar a influência da temperatura,  $T$ , e da pressão de oxigênio,  $p_{O_2}$ .

O salto de um átomo para um sítio vazio (lacuna) consome uma certa quantidade de energia que está relacionada com a barreira de energia potencial oriunda dos átomos. Somente uma certa quantidade de átomos da rede possui energia suficiente para vencer esta barreira.

A probabilidade ( $P$ ) de um átomo possuir esta energia é dada por (Chiang, *et al.* 1997):

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (17)$$

onde  $\Delta G_m$  é a energia de migração.

Se  $\nu$  é a frequência de vibração de um átomo em torno de sua posição de equilíbrio, vizinha a uma lacuna, a frequência de salto de uma lacuna é dada por:

$$\Gamma_v = \nu P \quad \text{ou:} \quad \Gamma_v = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (18)$$

Substituindo a equação (18) na equação (14), temos:

$$D_v = \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (19)$$

Levando a equação (19) na equação (16), temos:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [V] \quad (20)$$

Mas a concentração de defeitos é, em geral uma função de  $T$  e  $p_{O_2}$ , ou seja, para lacunas teremos:

$$[V] = A (p_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (21)$$

Substituindo a equação (21) na equação (20), teremos:

$$D = A (p_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (22)$$

$$D = A \gamma \lambda^2 \nu (p_{O_2})^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f + \Delta G_m}{RT}\right) \quad (23)$$

Sabendo-se que  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$  e que  $\Delta \tilde{G}_f = \Delta \tilde{H}_f - T\Delta \tilde{S}_f$  vem:

$$D = (p_{O_2})^n A \gamma \lambda^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{H}_f + \Delta H_m}{RT}\right)$$

Fazendo:  $D_0 = A v \gamma \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta \tilde{S}_f}{R}\right)$  e  $Q = \Delta H_m + \Delta \tilde{H}_f$ , vem:

$$D = D_0 (p_{O_2})^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (24)$$

onde:

$D_0$  = fator pré-exponencial;

$Q$  = energia de ativação responsável pela difusão;

$n$  = caracteriza o tipo e carga do defeito.

A equação (24) é denominada de equação de Arrhenius e mostra a dependência da difusão com a temperatura e a pressão de oxigênio.

Normalmente, as experiências de difusão são realizadas a uma dada pressão de oxigênio, variando a temperatura. Nesse caso, a equação (24) é utilizada na forma usual:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (25)$$

### 3.5.6 – Autodifusão no $\text{Cr}_2\text{O}_3$

A difusão do cromo e a difusão do oxigênio no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  têm sido estudadas por diferentes autores. Nesses estudos têm sido utilizados amostras monocristalinas, policristalinas e filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formados por oxidação.

Consideraremos neste trabalho apenas os dados obtidos por Tsai (1996) por terem sido medidos em uma faixa de temperatura similar à utilizada para os ensaios de oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439.

Tsai determinou os valores de  $D_0$  e  $Q$ , da equação (25), para a difusão do Cromo e do oxigênio, para policristais de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintéticos e para filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , em uma pressão de  $\text{O}_2$  de 0,1 atm. Os valores encontrados estão representados nas equações a seguir:

A) Autodifusão em Policristais de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A.1) Difusão do oxigênio: T = 800 a 950°C

$$\text{- Difusão em volume: } D = 2,2 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{1}{R} \frac{k \cdot 9 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (26)$$

$$\text{- Difusão intergranular: } D' = 2,1 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{1}{R} \frac{k \cdot 2 \cdot 10^5}{T}\right) \quad (27)$$

A.2) Difusão do cromo: T = 700 a 900°C

$$\text{- Difusão volume: } D = 4,6 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{1}{R} \frac{k \cdot 8 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (28)$$

$$\text{- Difusão intergranular: } D' = 2,0 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{8}{R} \frac{k \cdot 8 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (29)$$

B) Autodifusão em filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

B.1) Difusão do oxigênio: T = 800 a 950°C

$$\text{- Difusão em volume: } D = 1,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{2}{R} \frac{k \cdot 4 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (30)$$

$$\text{- Difusão intergranular: } D' = 0,1 \cdot e^5 \exp\left(-\frac{2}{R} \frac{k \cdot 3 \cdot 10^4}{T}\right) \quad (31)$$

B.2) Difusão do cromo: T = 700 a 900°C

$$\text{- Difusão e volume: } D = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{91000}{RT}\right) \quad (32)$$

$$\text{- Difusão intergranular: } D' = 7,4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{135000}{RT}\right) \quad (33)$$

Os coeficientes de difusão dados pelas equações (26) a (33) estão representados nos diagramas de Arrhenius das Figuras 3.4 e 3.5, onde verificamos que, em geral, os coeficientes de difusão medidos em filmes são maiores do que os medidos nos policristais. Isso se deve ao fato da difusão ser acelerada nos filmes pela presença de defeitos como poros e trincas, ou seja, os valores medidos para os coeficientes de difusão são valores aparentes. Verifica-se também que a difusão do Cr é maior do que a difusão do oxigênio, nas mesmas condições experimentais, tanto no policristal quanto no filme, tornando-o, assim, o elemento mais importante no crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



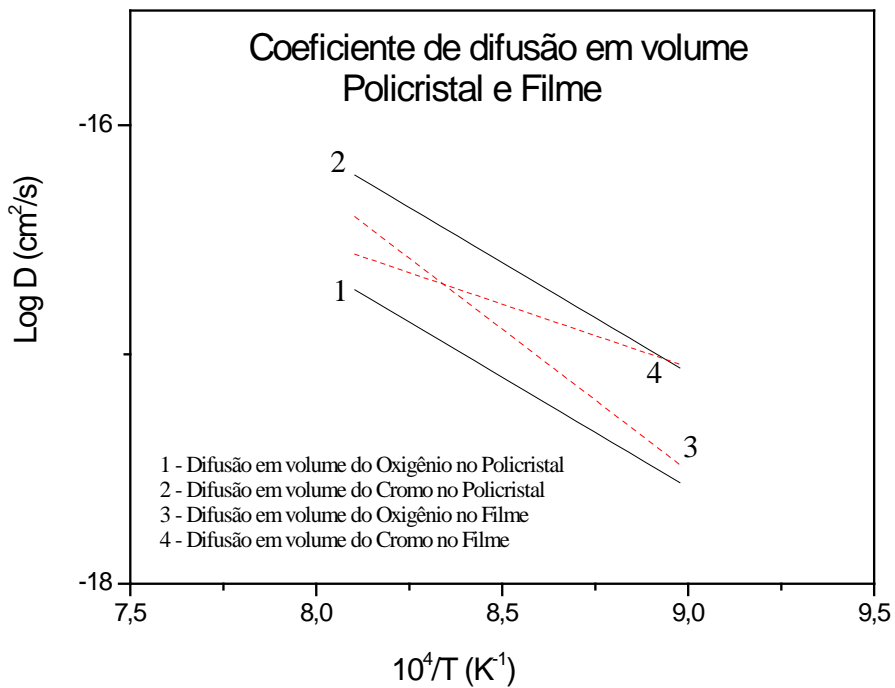


Fig. 3.4 – Difusão em volume do Cr e do O<sub>2</sub> em Policristal e Filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando-se os valores de D<sub>0</sub> e Q obtidos por Tsai, 1996.

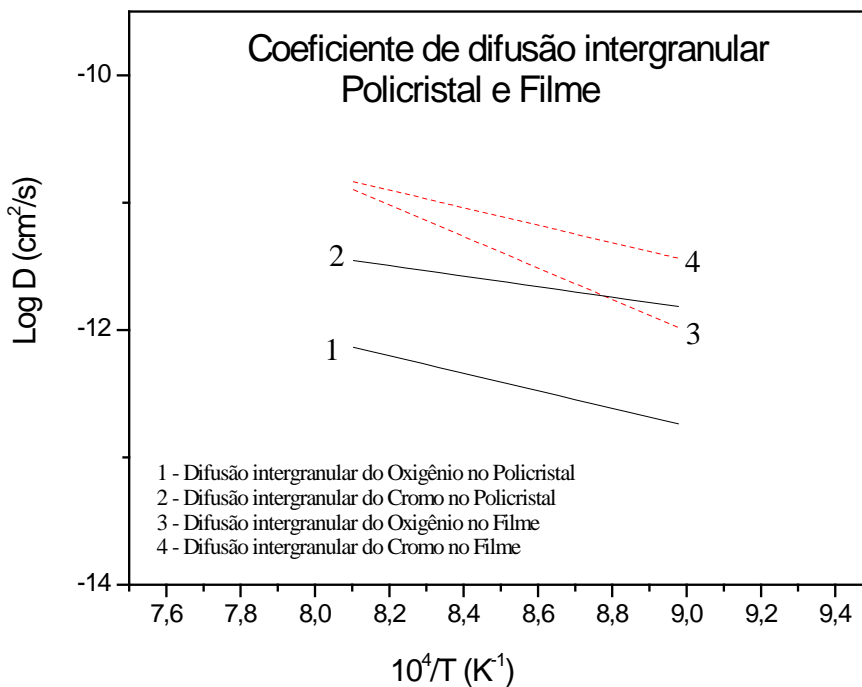


Fig. 3.5 – Difusão intergranular do Cr e do O<sub>2</sub> em Policristal e Filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando-se os valores de D<sub>0</sub> e Q obtidos por Tsai, 1996.

### 3.6 – Teoria de Wagner da oxidação de metais

Na oxidação dos aços inoxidáveis, considera-se que o crescimento do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ocorre pela difusão do cromo do substrato metálico em direção ao exterior e pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato através do filme de óxido.

Pela teoria da oxidação de Wagner, podemos relacionar a constante parabólica de oxidação,  $k_c$ , aos coeficientes de difusão das espécies atômicas que asseguram o crescimento de um filme de óxido (Huntz, 1996), através da equação:

$$k_c = \int_{p_{\text{O}_2(i)}}^{p_{\text{O}_2(e)}} (1,5D_{\text{Cr}}^{ef} + D_{\text{O}}^{ef}) d \ln p_{\text{O}_2} \quad (34)$$

onde  $p_{\text{O}_2(e)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás,  $p_{\text{O}_2(i)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido,  $D_{\text{Cr}}^{ef}$  e  $D_{\text{O}}^{ef}$  são os coeficientes de difusão efetivos do cromo e do oxigênio, respectivamente.

O coeficiente de difusão efetivo  $D^{ef}$  é dado pela expressão (Hart,1957):

$$D^{ef} = (1 - f)D + fD' \quad (35)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão em volume,  $D'$  é o coeficiente de difusão intergranular e  $f$  é a fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão. O valor de  $f$  é dado em função da largura do contorno de grão ( $\delta$ ) e do tamanho de grão médio ( $\phi$ ), ou seja,  $f = 3\delta/\phi$  (Hart, 1957).

Pode-se mostrar que a constante parabólica de oxidação,  $k_c$  (ou  $k_p$ ), varia com a temperatura segundo uma lei de Arrhenius dada por (Kofstad, 1988):

$$k_p = A \exp (- Q / RT) \quad (36)$$

onde  $A$  é uma constante,  $Q$  é a energia de ativação da oxidação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

### 3.7 – Estudos recentes da oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439

O aço 439 é um aço novo no mercado, portanto não encontramos nenhum trabalho na literatura a seu respeito, exceto o realizado por Sabioni *et al.* (2003). Com relação ao aço 304, vários trabalhos já foram publicados sobre a oxidação em elevada temperatura, Saeki *et al.* (1998), Iordanova *et al.* (1998), Sabioni *et al.* (2003), entre outros.

Limitaremos a revisão aos resultados mais recentes do trabalho de Sabioni *et al.* (2003), ao qual está sendo dada continuidade no presente trabalho.

Sabioni *et al.* (2003) fizeram um estudo comparativo da oxidação dos aços 304 e 439, entre 850 e 950°C, em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de Ar/H<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O.

Verificou-se que, o aço AISI 439 não apresenta mudança relevante do seu comportamento de resistência à oxidação em quaisquer das atmosferas estudadas, para as temperaturas de 850, 900 e 950°C, o que é uma vantagem, visto que se ocorrer uma mudança na composição da atmosfera com baixa pressão parcial de oxigênio, não haverá risco de se ter uma aceleração da oxidação superficial do material, o que implicaria em corrosão.

Aumentando-se a temperatura de trabalho, não se verifica um grande aumento na velocidade da cinética de oxidação do aço AISI 439, pois o filme de óxido formado foi composto, em sua maioria, pelo óxido de cromo, que tem características protetoras, tornando-se assim este aço bem resistente à oxidação.

O aço AISI 304 apresentou comportamento diferente para cada atmosfera experimental. A 850°C, ele apresentou boa resistência à oxidação em comparação com o aço 439, tanto na atmosfera de O<sub>2</sub> quanto na atmosfera de Ar/H<sub>2</sub>, pois houve apenas a formação de óxido de cromo. Entretanto, acima de 900°C, em atmosfera de O<sub>2</sub>, houve a formação do filme superficial com a presença do óxido de ferro, acarretando-se assim a aceleração da oxidação, pois o óxido de ferro é poroso e pouco aderente, não impedindo-se assim que a superfície do aço continue a reagir com o gás oxigênio. A formação do óxido de ferro na camada externa do filme ocorreu devido às condições de temperatura e pressão de oxigênio serem propícias à formação do óxido de ferro e também ao fluxo de cromo ter-se tornado insuficiente.

Como o aço AISI 304 a 850°C, em atmosfera oxidante, apresenta resistência à oxidação maior do que aquela do aço AISI 439, ele é mais indicado para aplicação nessa atmosfera.

No entanto, acima de 850°C, o aço AISI 439 é o mais indicado para aplicação em atmosfera oxidante, porque o comportamento de oxidação dos dois aços experimentados se inverte a partir desta temperatura, sendo que o aço inoxidável 439 passa a ter melhor resistência à oxidação em alta temperatura que o aço inoxidável 304.

Em atmosfera de Ar-H<sub>2</sub>, sob baixa pressão de oxigênio, em qualquer temperatura estudada, o aço inoxidável 304 apresenta melhor resistência à oxidação que o aço inoxidável 439, pois a película superficial formada no aço austenítico, foi composto apenas de óxido de cromo.

Tanto para o aço AISI 304 quanto para o aço AISI 439, em atmosfera de Ar-H<sub>2</sub>, sob baixa pressão de oxigênio, nas temperaturas de 850°C e 900°C, foram observados monocristais micrométricos, denominados de whiskers, nas camadas de óxidos superficiais.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Materiais

Este trabalho foi realizado com os aços inoxidáveis AISI 304 (aço austenítico, contendo tipicamente 18% Cr e 8% Ni) e o aço AISI 439 (aço ferrítico, contendo cerca de 18% Cr). As amostras são do mesmo lote das utilizadas nos trabalhos prévios (Sabioni *et al.*, 2003 e Luz, 2002), e foram fornecidas pela Acesita (Timóteo/ MG).

As composições químicas desses aços são dadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química dos aços AISI 304 e AISI 439

Aço	Espessura mm	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Nb %	Ti %	N ppm
304	0,6	0,0466	1,37	0,46	0,028	0,0006	18,07	8,11	-	-	322
439	0,6	0,006	0,18	0,42	0,033	0,001	17,01	0,23	0,17	0,15	122

Fonte: Acesita

### 4.2 – Preparação das amostras

As amostras foram cortadas com geometrias adequadas para as experiências de oxidação. As amostras foram utilizadas na forma de placas, com as dimensões de 10mm x 10mm x 0,6mm (Figura 4.1).

Próximo ao meio de uma das arestas da amostra, foi feito um furo de 0,8mm de diâmetro para suspensão da amostra na termobalança por meio de um fio de platina.

As duas faces dessas amostras foram polidas com pastas de diamante. Para realizar o polimento automático dessas amostras foi necessário embutí-las (Figura 4.2) em uma resina acrílica, o que significa que cada amostra teve de ser embutida duas vezes para o polimento de cada uma das duas faces.

Após lixamento com lixas de carbetto de silício de granas 800 e 1000, as amostras foram polidas em uma politriz automática do tipo Phoenix-4000-Buehler (Figura 4.3), utilizando-se suspensões de diamantes de granulometrias 3 e 1 $\mu$ m, para se obter superfícies planas e com acabamento especular. Após cada polimento, o embutimento foi removido por dissolução em acetona e a amostra foi cuidadosamente limpa com acetona em ultra-som.

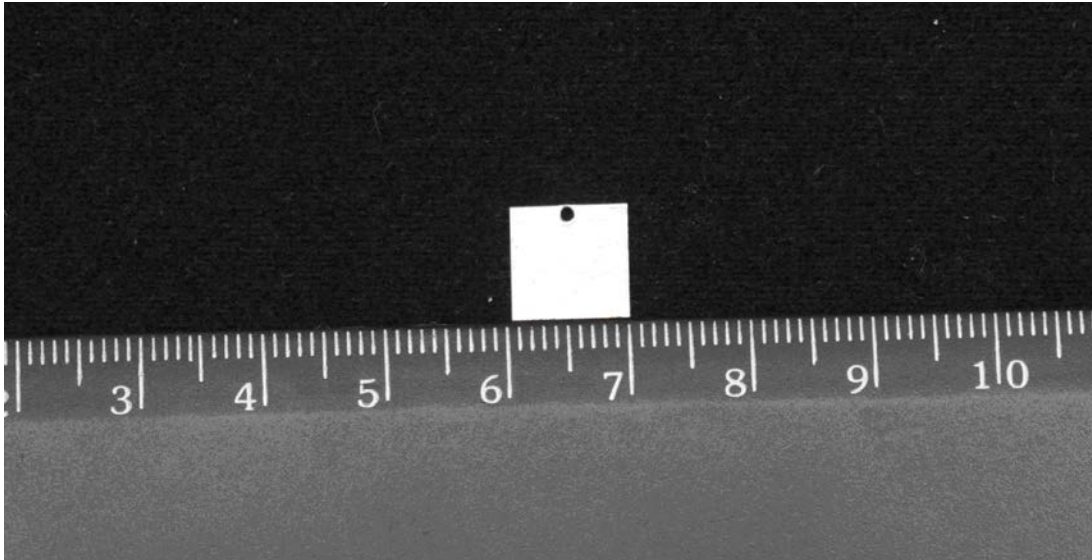


Figura 4.1 – Fotografia da amostra com dimensões 10 mm x 10 mm

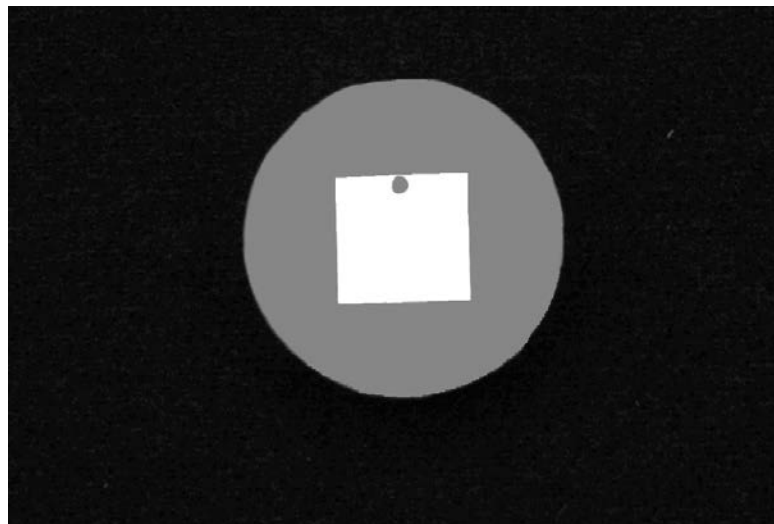


Figura 4.2 – Foto da amostra embutida



Figura 4.3 - Politriz Phoenix utilizada no polimento

### 4.3. Experiências de Oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados com uma termobalança Setaram TGDTA92 (precisão de  $\pm 1\mu\text{g}$ ), Figura 4.4, nas temperaturas de 850, 900 e 950°C, em ar seco e em ar úmido. Para isso, a amostra foi suspensa no interior da termobalança por meio de um fio de platina, conforme já explicado anteriormente. Fez-se circular o gás e iniciou-se o aquecimento da termobalança com uma taxa de aquecimento de 50°C/min. Após atingir o valor desejado para a temperatura (850, 900 ou 950°C) a amostra foi mantida à essa temperatura por 50h. A atmosfera de ar úmido foi obtida pela passagem do ar sintético em um recipiente contendo água à temperatura de 15°C, na qual  $p_{\text{O}_2} = 1,68 \cdot 10^3 \text{Pa}$ .

Nessas condições, o ganho de massa da amostra foi medido continuamente. A cinética de crescimento da película de óxido foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta M/S$ ), em função do tempo de oxidação. Os valores medidos para  $\Delta M/S$  em função do tempo permitiram definir a cinética de oxidação dos aços 304 e 439, nas condições estudadas.

A temperatura máxima dos ensaios de oxidação foi mantida abaixo de 1000°C, porque acima deste valor a camada de óxido de cromo tende a volatilizar (Sabioni *et al.*, 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 4.4 - Termobalança Setaram TGD92 utilizada nos ensaios de oxidação

#### 4.4 – Caracterização microestrutural das películas de óxidos

A caracterização microestrutural dos filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi feita com microscopia eletrônica de varredura. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Fig. 4.5) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo.



A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O fino feixe de elétrons varre através da amostra em sincronismo com o feixe de um osciloscópio; o brilho do osciloscópio é modulado por alguns dos sinais emitidos pela amostra (raios X característicos, elétrons primários e secundários, cátodo de luminescência, corrente de amostra, etc). As imagens de varredura são construídas ponto a ponto e não integralmente, como no microscópio ótico (Ferrán, 1973).

A varredura da amostra pode ser realizada por vários métodos, sendo que o mais comum é a deflexão de feixe de elétrons por um campo magnético. Para pequenos aumentos (150 vezes) ao observar uma amostra, os ângulos de deflexão do feixe eletrônico são relativamente grandes e se introduzem, portanto, aberrações importantes. Além do mais, se estão sendo detectados raios X característicos, o feixe emitido em pontos distintos sai das condições de focalização (Ferrán, 1973).

As caracterizações microestruturais foram realizadas no Laboratório do DEGEO/UFOP e do Laboratoire de Matériaux Hors-équilibre - Université Paris XI.



Figura 4.5 – Foto do MEV com EDS – DEGEO/UFOP

## 4.5 – Caracterização química das películas de óxidos

A determinação da composição química e da distribuição de impurezas metálicas ao longo dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é importante, pois a presença de impurezas pode afetar a estrutura de defeitos pontuais do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  significativamente, influenciando na difusividade atômica através deste óxido.

A caracterização química do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi realizada pelas técnicas EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) e XPS (x-ray photoelectron spectroscopy ) em parceria com a Université Paris XI.

### Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS)

O EDS é uma técnica essencial para a microanálise de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5\mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual.

### Espectroscopia fotoelétrica de raios X

A composição da superfície do filme foi analisada também por XPS (x-ray photoelectron spectroscopy ) ou ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) que é uma técnica que fornece a composição química da superfície externa de materiais sólidos. Submetida a um feixe de raios X a superfície da amostra emite elétrons chamado de fotoelétrons (Figura 4.6). Medindo a energia cinética dos elétrons emitidos permite determinar a energia de ligação dos fotoelétrons detectados. A análise química é possível pelo conhecimento da energia de ligação associada com os vários átomos. Além disso, o sputtering associado ao argônio, o XPS permite diferenciar a natureza dos óxidos da superfície externa para uma dada profundidade do filme.

O espectro de XPS é obtido como um gráfico do número de elétrons detectados por intervalo de tempo versus a energia de ligação. A técnica de XPS reproduz diretamente as estruturas eletrônicas desde as camadas mais internas até a camada mais superficial, revelando os elementos presentes na superfície de uma amostra.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligações dos picos dos fotoelétrons de caroço (mais próximos do núcleo). A intensidade (área integrada da linha de emissão fotoelétrica) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informação sobre a composição da superfície (Nascente, 1998). Para evitar perdas de energia, é necessário executar a análise em sistemas de alto vácuo, *UHV*.

A energia do elétron ejetado é afetada pelo estado de valência do elemento, o qual também pode ser medido. Este é conhecido como o efeito do deslocamento químico e é uma das maiores potencialidades da técnica de *XPS*.

Instrumentos de XPS (Figura 4.7) consistem em uma fonte de raios-x, um analisador de energia para os fotoelétrons, e um detector de elétron. A análise para identificação de fotoelétrons requer que a amostra seja colocada em uma câmara de alto vácuo. Considerando que a energia de fotoelétron depende de energia dos raios-x, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é analisada por um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétron ou um detector multicanal.

Neste trabalho a análise de XPS foi realizada em um aparelho Leybold LHSD10, operando sob uma pressão de vácuo de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  Pa. Utilizou-se uma radiação de uma fonte de raios x de anticatodo de Mg de 1253eV. O sputtering da superfície foi realizado com feixe de íon de argônio. As medidas foram realizadas no LEMHE/ Université Paris XI

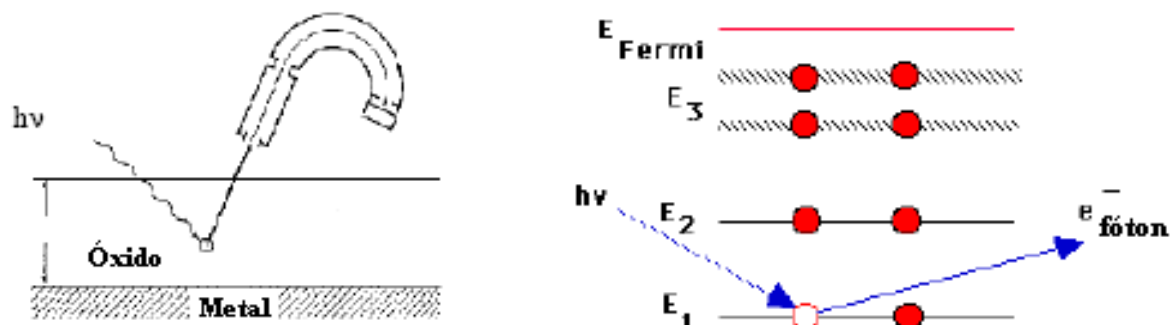


Figura 4.6 – Esquema ilustrativo da análise dos elétrons fotoemitidos (Auger, 1923).

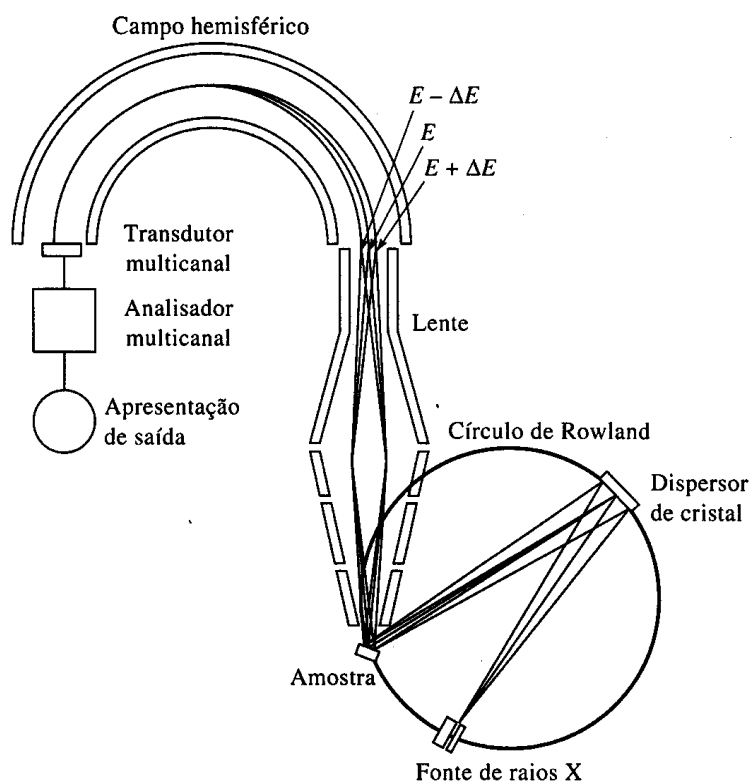


Figura 4.7 – Princípio de instrumento moderno de ESCA (HP 5950 A) usando uma fonte de raios X monocromática e um espectrômetro de campo hemisférico (Skoog, 2002).

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Microestrutura dos aços inoxidáveis

Com a utilização de microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi feita a caracterização microestrutural das amostras dos aços AISI 304 e AISI 439.

O aço AISI 304 foi atacado com água régia, com a seguinte composição por litro de solução: 462ml H<sub>2</sub>O; 308ml ácido clorídrico e 230ml ácido nítrico. O aço 439, foi atacado com vilvela, com a seguinte composição por litro de solução: 950ml; 10g ácido pícrico; 50ml HCl. As composições desses reagentes foram fornecidas pela ACESITA.

Verificamos pela Figura 5.1(a) as maclas de laminação e os grãos poligonais, característicos da estrutura do aço inoxidável AISI 304 austenítico. Estes grãos apresentam um tamanho de aproximadamente 10 $\mu$ m. Na Figura 5.1(b), é mostrada a microestrutura característica do aço AISI 439, ferrítico, cujo tamanho de grão é de aproximadamente 23 $\mu$ m.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram o resultado de análise EDS para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439, respectivamente, onde podemos verificar os elementos químicos mais abundantes encontrados em cada aço.

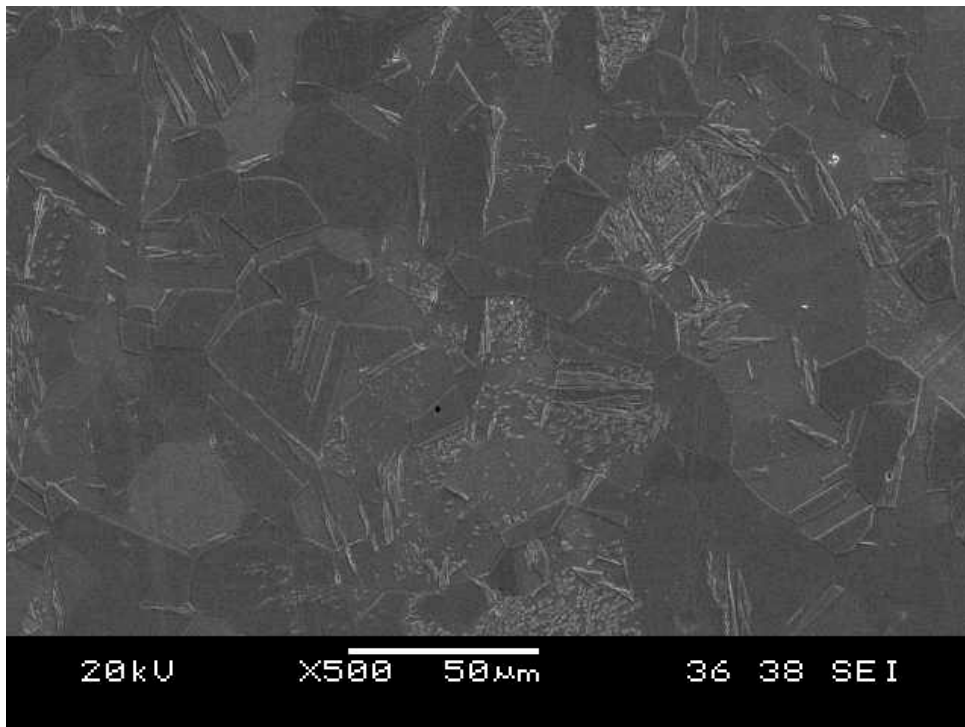


Figura 5.1(a) – Microestrutura do aço inoxidável austenítico, AISI 304, atacado com água régia. Aumento 500X – microscopia eletrônica de varredura MEV

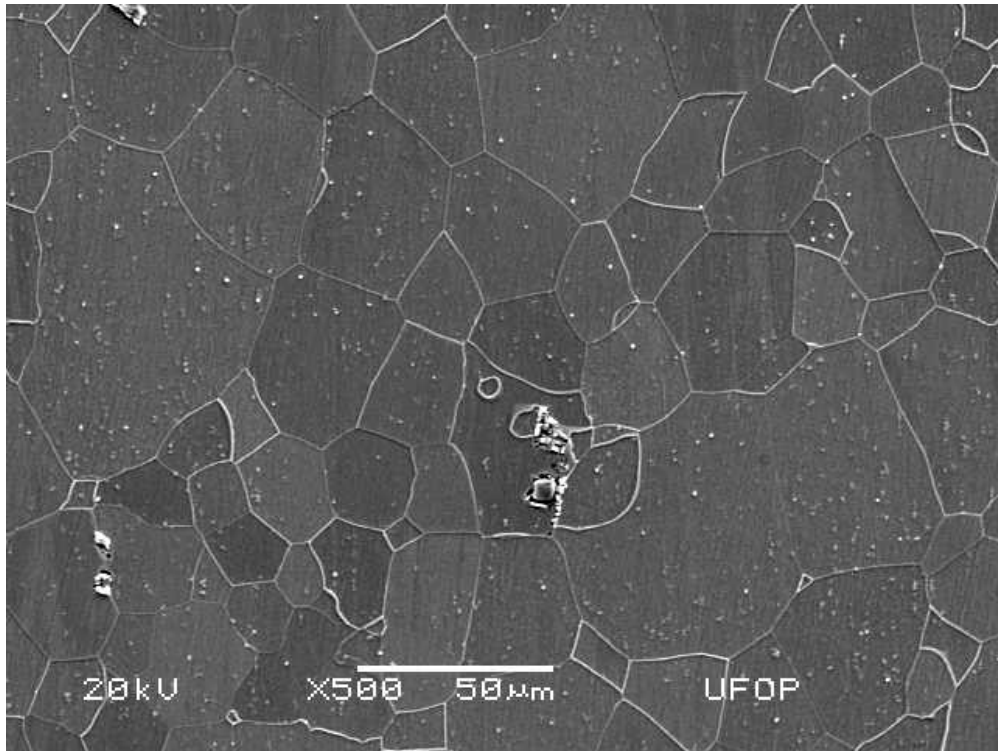


Figura 5.1(b) – Microestrutura do aço inoxidável ferrítico, AISI 439, atacado com viliela. Aumento 500X – microscopia eletrônica de varredura (MEV)

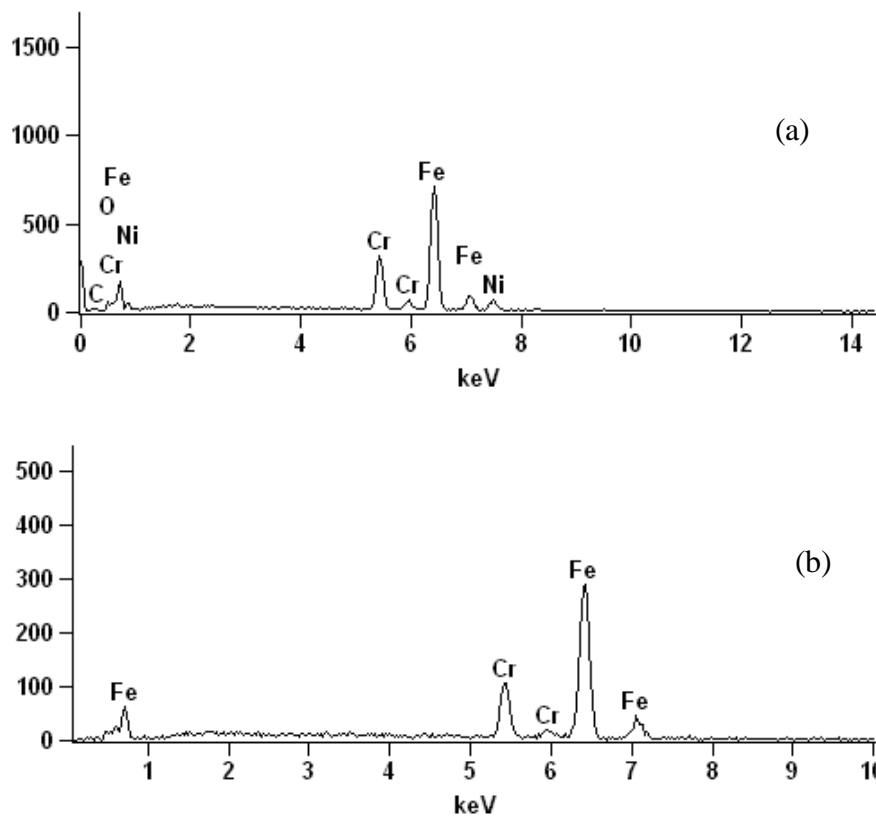


Figura 5.2 – Análise EDS do aço inoxidável (a) AISI 304, (b) AISI 439

## 5.2 – Oxidação dos aços 304 e 439

### 5.2.1 – Oxidação em atmosfera de ar seco

Os resultados dos ensaios termogravimétricos foram obtidos na forma de curvas de “ganho de massa por unidade de área ( $\Delta M/S$ )” versus o “tempo de oxidação (t)”.

As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 mostram os resultados das análises termogravimétricas dos aços AISI 439 durante a oxidação a 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, em atmosfera de ar seco, por 50 horas. Estas curvas mostram que o aço 439 apresenta um comportamento parabólico da oxidação para todas as temperaturas estudadas.

As figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram o resultado da análise termogravimétrica do aço 304 durante a oxidação nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, em atmosfera de ar seco, por 50 horas.

Pela fig. 5.6, verificamos que para 850°C a curva do ganho de massa por unidade de área ( $\Delta M/S$ ) versus tempo de oxidação (t), em atmosfera de ar seco, apresenta um comportamento parabólico para a oxidação, durante todo o tempo estudado.

Nas Figuras 5.7 e 5.8, verifica-se que o aço 304 a 900°C e a 950°C, respectivamente, não possui uma única lei parabólica durante todo o tempo de oxidação. Percebe-se claramente que o comportamento da oxidação inicial é bem mais lento, do que comportamento da oxidação final. Na parte onde a cinética de crescimento é mais lenta, a função protetora do aço é exercida pela película de  $Cr_2O_3$ , enquanto que na parte onde há aumento brusco da taxa de oxidação a película externa formada sobre o aço é de óxido de ferro, que tem menor capacidade de proteção do substrato metálico.

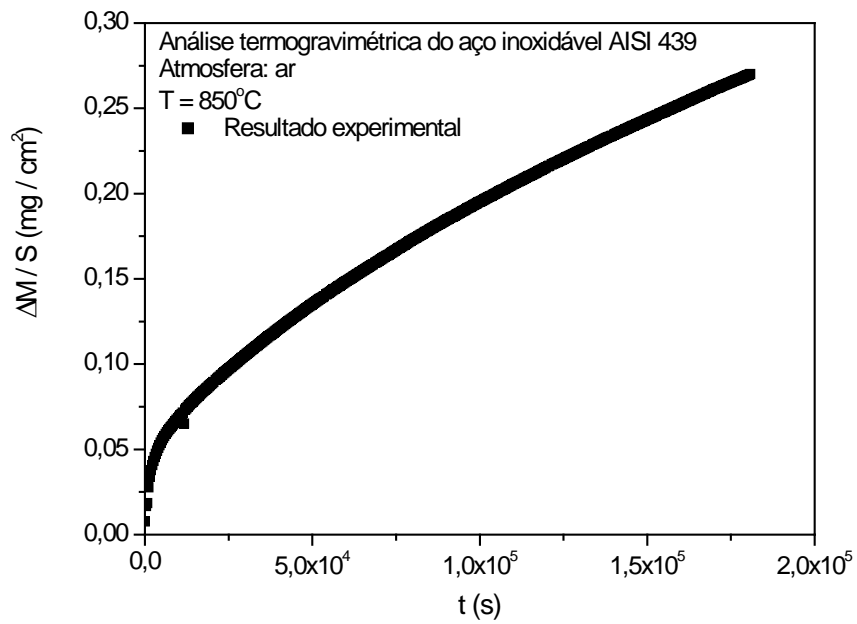


Figura 5.3 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco, a 850°C

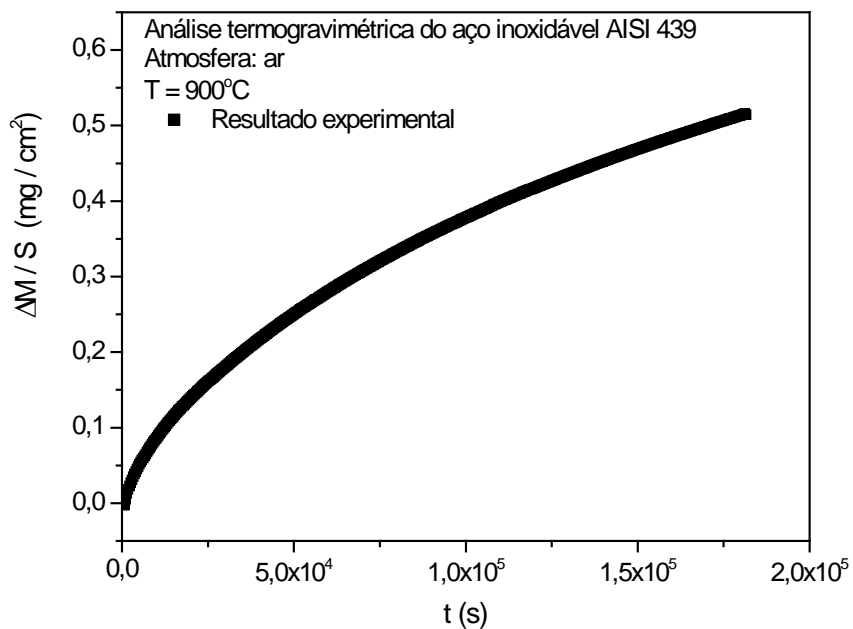


Figura 5.4 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco, a 900°C



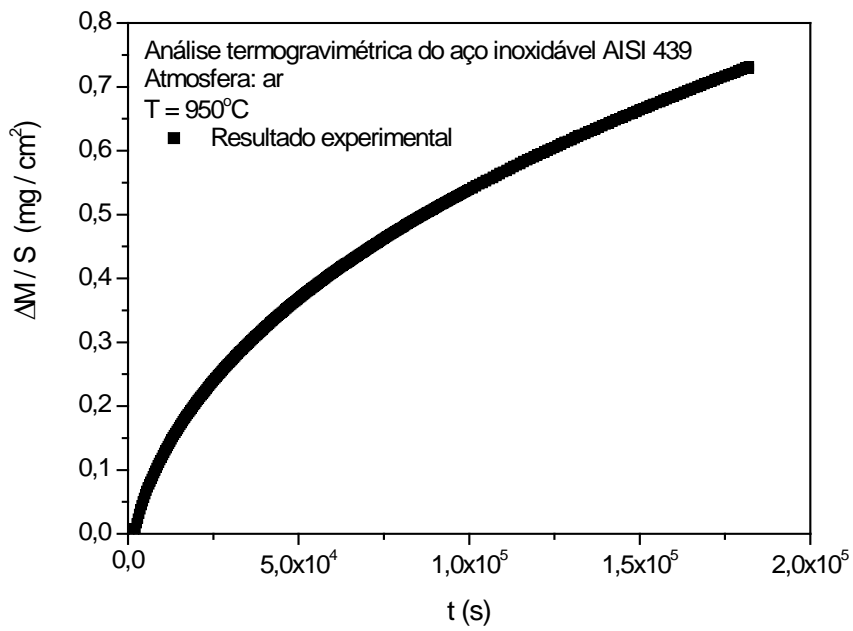


Figura 5.5 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar seco, a 950°C

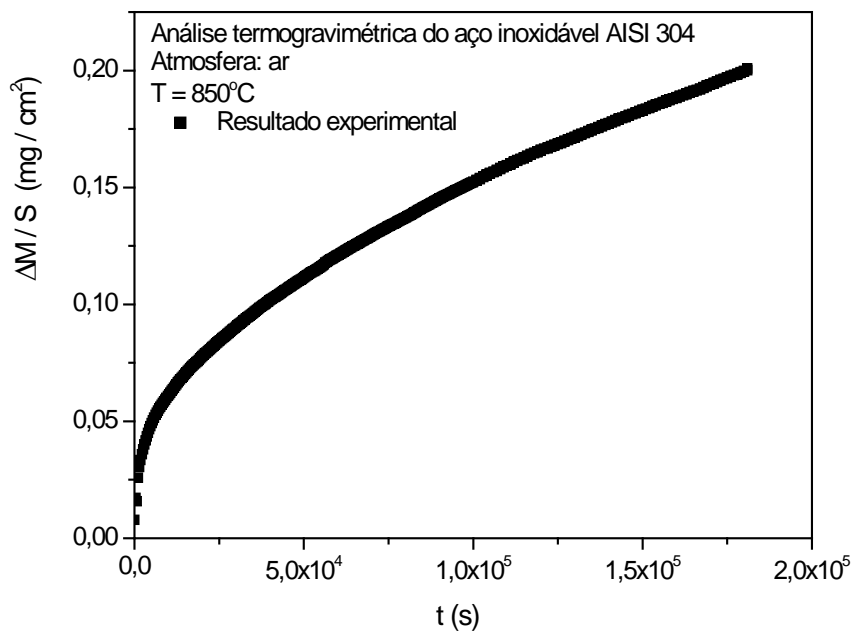


Figura 5.6 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco, a 850°C

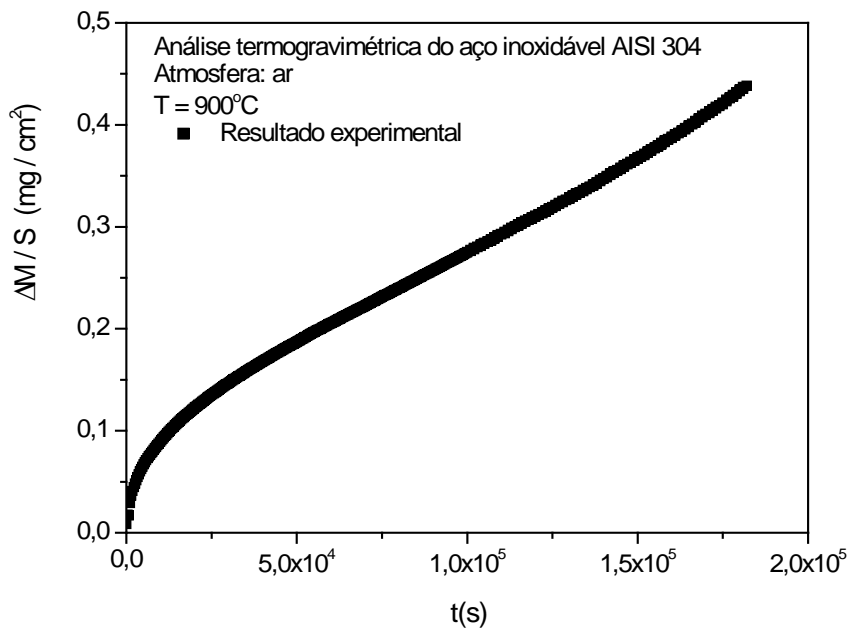


Figura 5.7 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco, a 900°C

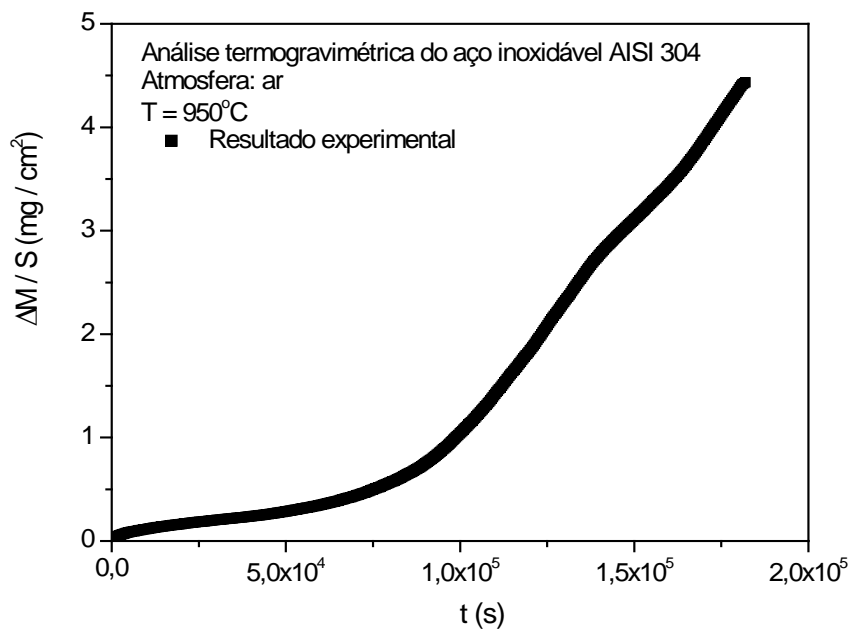


Figura 5.8 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar seco, a 950°C

### 5.2.1.1 – Determinação das constantes parabólicas em atmosferas de ar seco

Quando a cinética de oxidação segue uma lei parabólica, o gráfico  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) fornece uma reta, cujo coeficiente angular será o valor da constante de oxidação parabólica ( $k_p$ ), conforme a equação (3).

Com base nisso, traçamos os gráficos de  $(\Delta M/S)^2$  versus (t), para confirmar que a oxidação dos aços 304 e 439, em atmosfera de ar seco, obedece a lei parabólica.

As figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram as curvas de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) correspondentes aos dados termogravimétricos para o aço 439 oxidado em ar seco nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente.

Verificamos que para o aço 439 a cinética de oxidação segue uma lei parabólica para todas as temperaturas estudadas, o que sugere que a cinética de oxidação desse aço deve ser controlada por difusão (Huntz, 1996).

As figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram as curvas de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) correspondentes à oxidação dos aços 304, em ar seco, nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente.

Para a temperatura de 850°C, conforme mostra a Fig.5.12, obtivemos uma relação linear entre  $(\Delta M/S)^2$  e t, o que nos permite concluir que a cinética de oxidação também segue a lei parabólica.

No entanto, para as temperaturas de 900°C (fig. 5.13) e 950°C (fig 5.14), verificamos um desvio das linearidades nas curvas de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t). Nesses casos, inicialmente, há formação do filme de  $Cr_2O_3$  seguida pela formação de filme de óxido de ferro, que é pouco aderente, resultando em elevada taxa de oxidação do aço inoxidável.

Para a temperatura de 900°C, encontramos  $k_{p1}=6,91 \cdot 10^{-13} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , para  $t < 7,5 \cdot 10^4 s$ , e  $k_{p2}=1,56 \cdot 10^{-12} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , para  $t > 1,25 \cdot 10^5 s$ .

Para o ensaio a 950°C, encontramos  $k_{p1} = 1,31 \cdot 10^{-12} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , para  $t < 5,0 \cdot 10^4 s$ , e  $k_{p2}=2,24 \cdot 10^{-10} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ , para  $t > 1,5 \cdot 10^5 s$ .

Vimos que  $k_p$  varia com a temperatura segundo uma lei de Arrhenius dada pela equação (36):

A partir da Figura 5.15, podemos escrever a equação de  $k_p$  ( $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) em função da temperatura, para a oxidação dos aços AISI 439 e AISI 304 (para tempos curtos de oxidação) em atmosfera de ar seco:

a)  $k_p = 2,41 \cdot 10^{-2} \exp [-232 \text{ (kJ/mol)/RT}]$ , para o aço 439.

b)  $k_p = 1,19 \cdot 10^{-3} \exp [-209 \text{ (kJ/mol)/RT}]$ , para o aço 304.

A expressão de  $k_p$  versus  $T$ , para o aço 304, foi determinada considerando-se apenas os valores de  $k_p$  para tempos de oxidação inferiores a  $5,0 \cdot 10^4$  s.

A Figura 5.15 compara os valores de  $k_p$  para a oxidação dos aços 439 e 304 em ar seco, entre  $850^\circ \text{C}$  e  $950^\circ \text{C}$ .

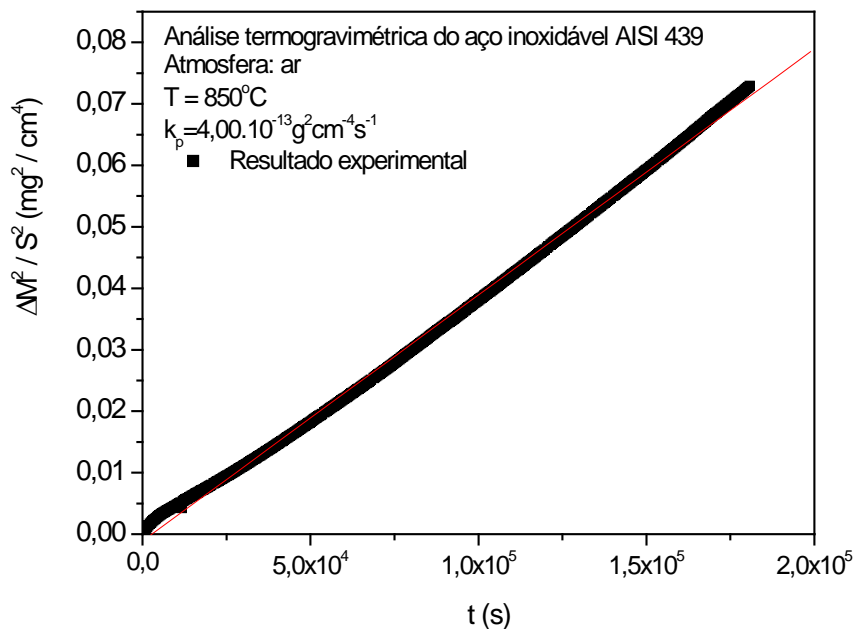


Figura 5.9 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus  $t$  do aço AISI 439, a  $850^\circ \text{C}$ , em atmosfera de ar seco

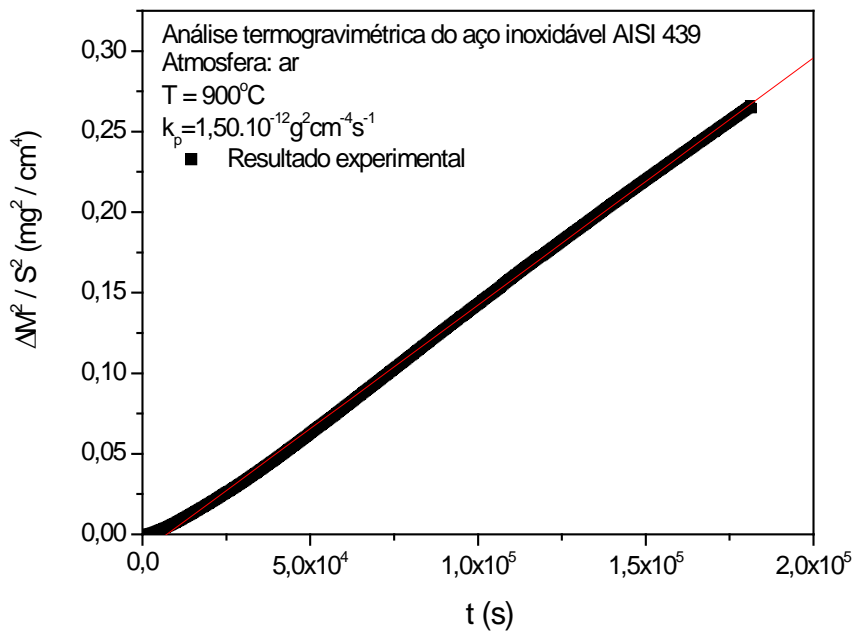


Figura 5.10 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 439, a 900°C, em atmosfera de ar seco

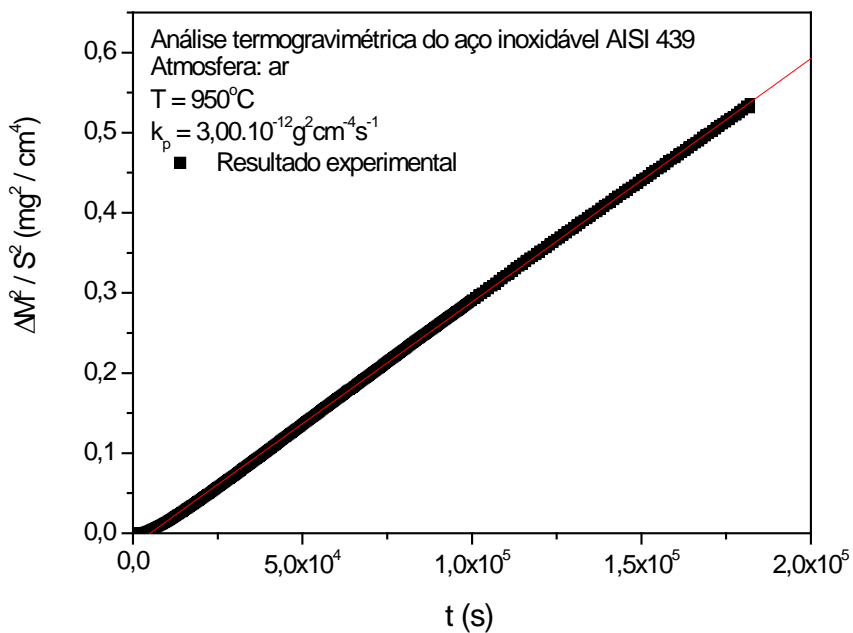


Figura 5.11 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 439, a 950°C, em atmosfera de ar seco

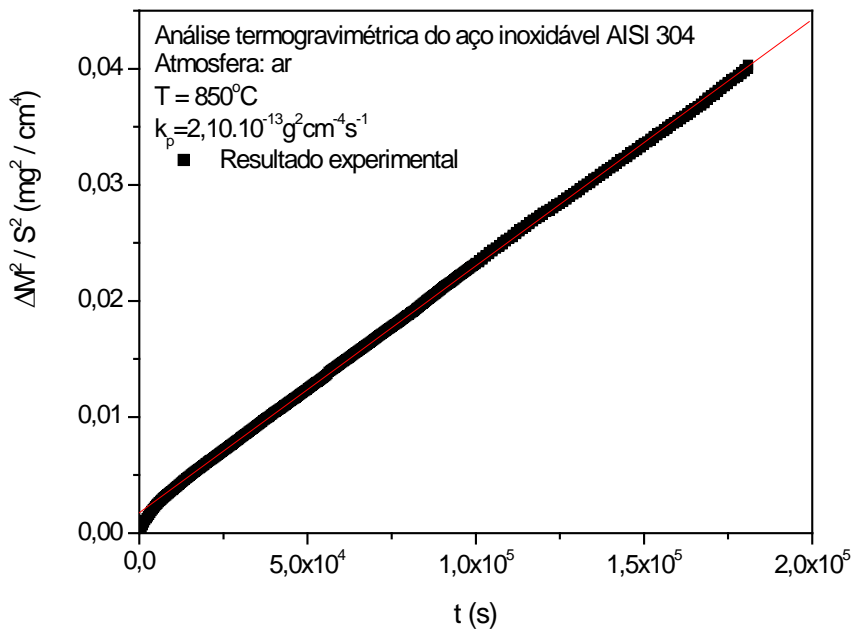


Figura 5.12 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 304, a 850°C, em atmosfera de ar seco

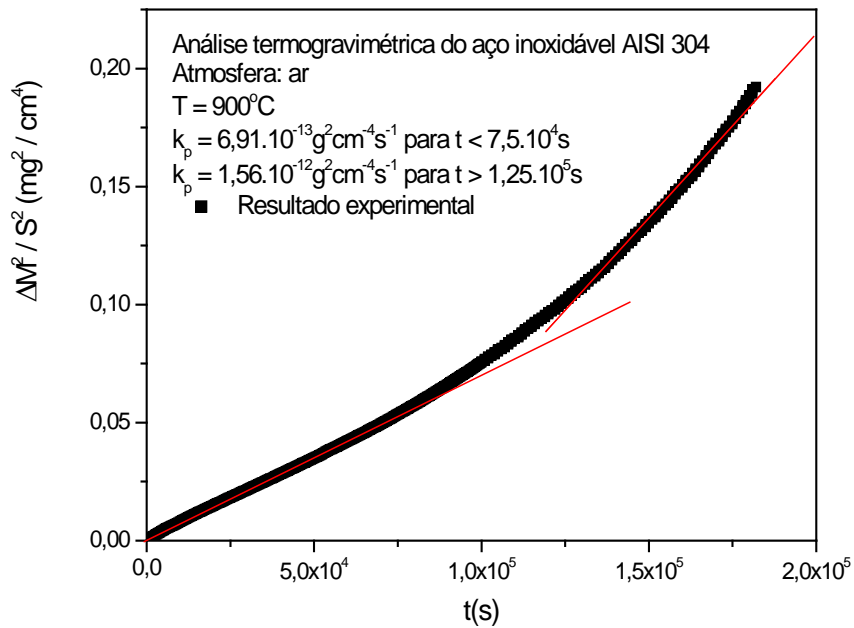


Figura 5.13 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 304, a 900°C, em atmosfera de ar seco

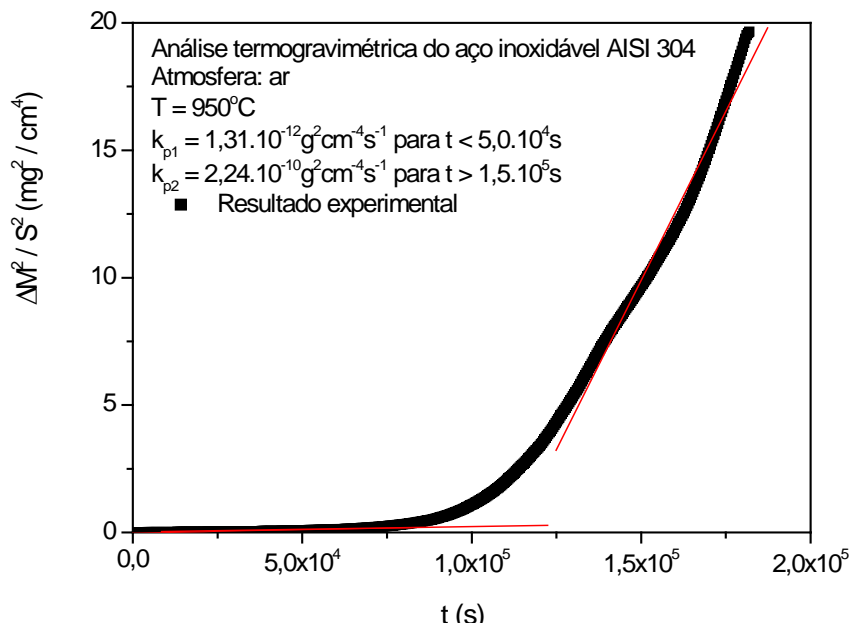


Figura 5.14 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus  $t$  do aço AISI 304, a  $950^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar seco

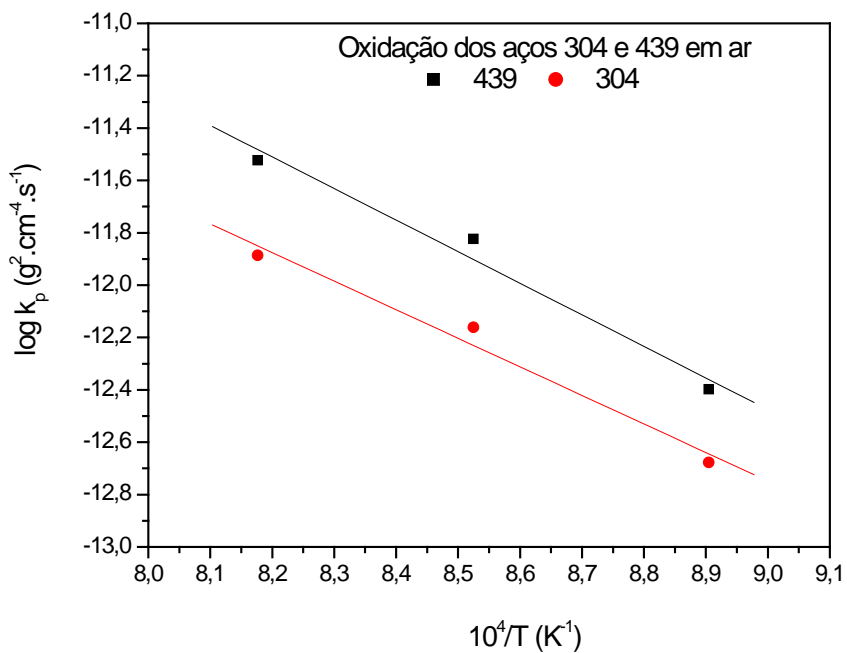


Figura 5.15 – Gráfico de Arrhenius da constante parábola do aços 439 e 304 (para  $t < 5.10^4\text{s}$ ) em atmosfera de ar seco nas temperaturas de 850, 900 e  $950^\circ\text{C}$ .

## 5.2.2 – Oxidação em atmosfera de ar úmido

As figuras 5.16, 5.17 e 5.18 mostram o resultado da análise termogravimétrica do aço 439 durante a oxidação nas temperaturas 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, em atmosfera de ar úmido, por 50 horas. Verificamos que, o comportamento de oxidação do aço 439, em atmosfera de ar úmido, foi análogo ao seu comportamento no ar seco, ou seja, apresentou um comportamento parabólico para todas as temperaturas.

As figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram o resultado da análise termogravimétrica do aço 304 durante a oxidação nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, em atmosfera de ar seco, por 50 horas.

O aço 304 também apresentou um comportamento semelhante ao comportamento apresentado para a atmosfera de ar seco. Verificamos pela fig. 5.19 que para 850°C a curva de  $\Delta M/S$  versus  $t$ , em atmosfera de ar seco, apresenta um comportamento parabólico para a oxidação, durante todo o tempo estudado. Nas Figuras 5.20 e 5.21, verificamos que o aço 304 a 900°C e a 950°C, respectivamente, apresentou um comportamento da oxidação inicial mais lento, do que comportamento da oxidação final.

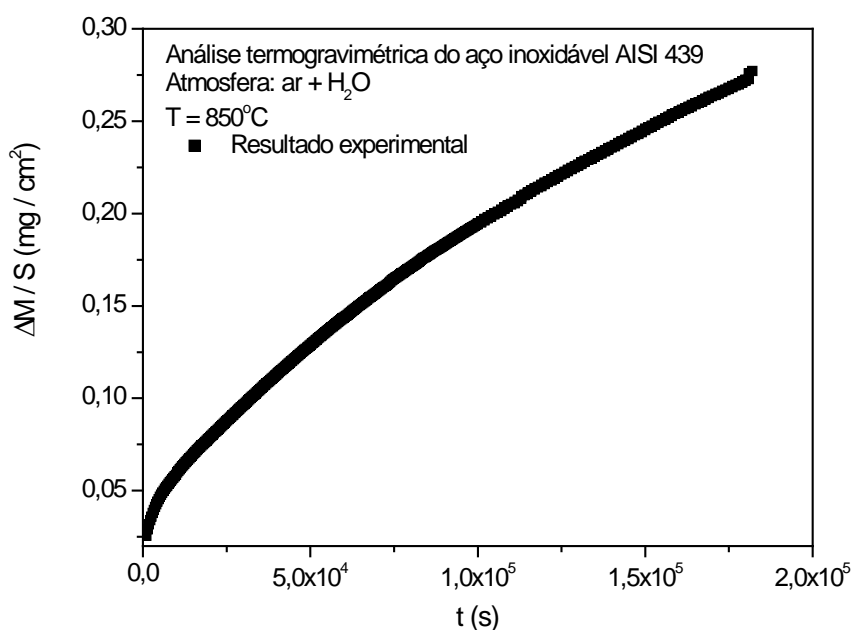


Figura 5.16 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 850°C



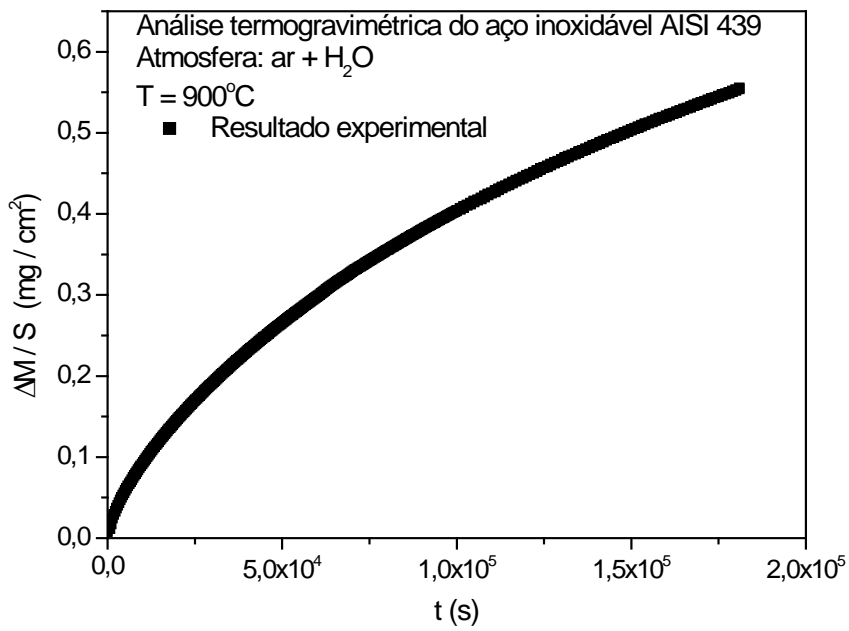


Figura 5.17 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 900°C

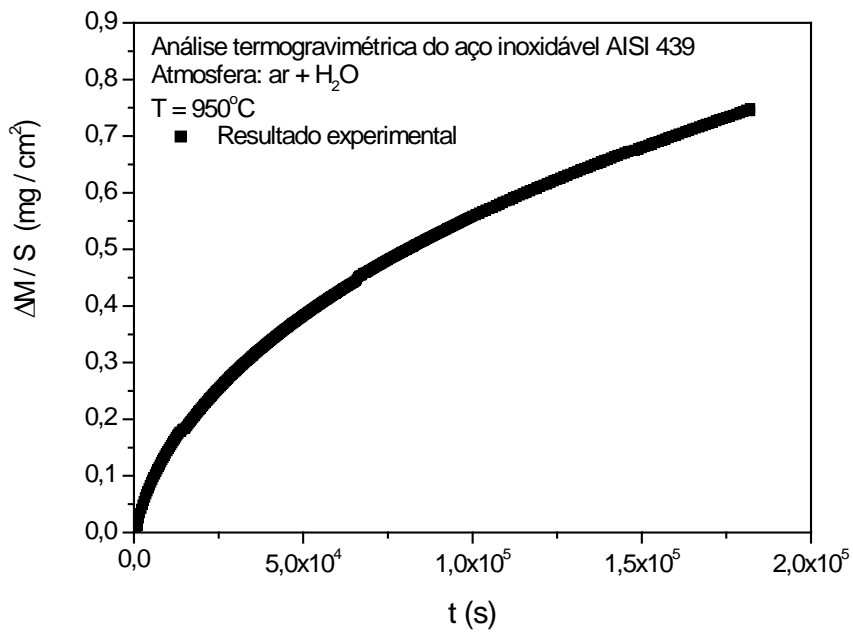


Figura 5.18 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 439 em atmosfera de ar úmido, a 950°C

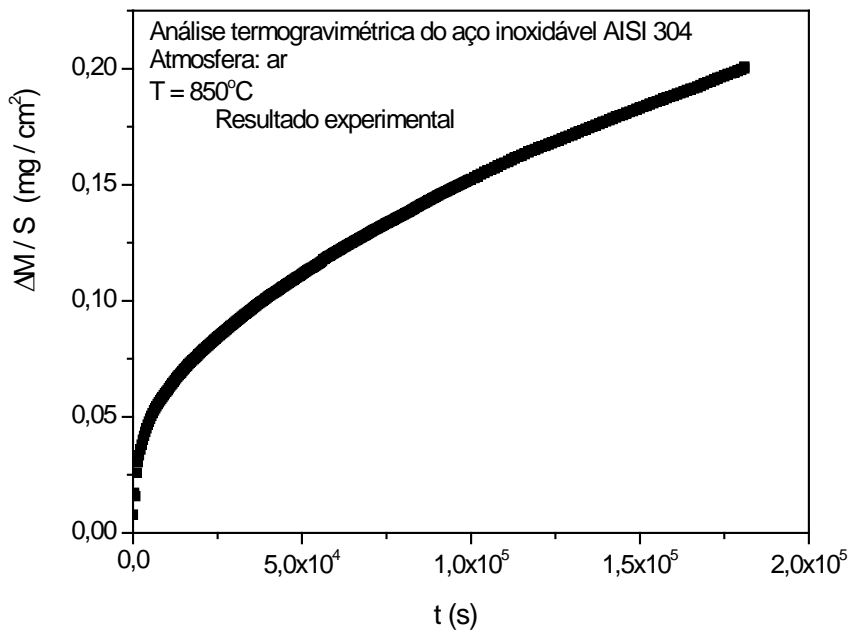


Figura 5.19 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 850°C

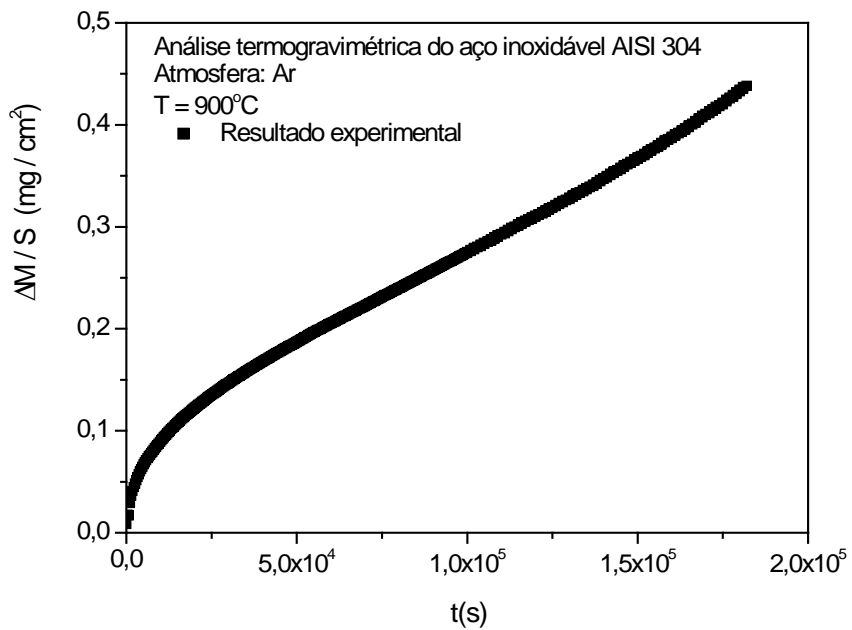


Figura 5.20 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 900°C

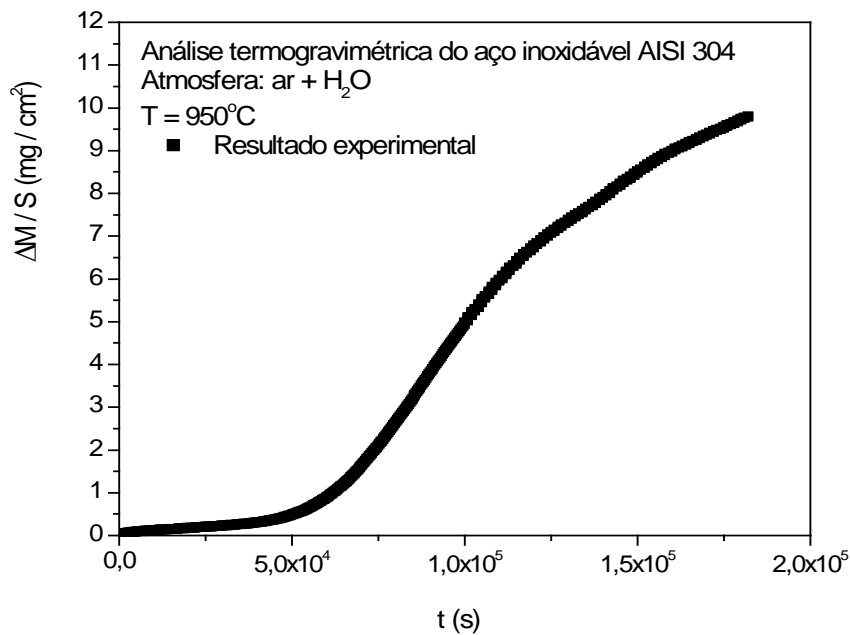


Figura 5.21 – Comportamento de oxidação do Aço AISI 304 em atmosfera de ar úmido, a 950°C

### 5.2.2.1 – Determinação das constantes parabólicas em atmosferas de ar úmido

Novamente traçamos os gráficos  $(\Delta M/S)^2 \times (t)$ , para verificar se a oxidação dos aços 304 e 439 obedece a lei parabólica, agora em atmosfera de ar úmido.

As figuras 5.22, 5.23 e 5.24, mostram as curvas de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) correspondente à análise termogravimétrica para o aço 439 oxidado em ar úmido nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente. Verificamos que este aço manteve cinética de oxidação como uma lei parabólica para todas as três temperaturas estudadas, como havia ocorrido com a atmosfera de ar seco.

As figuras 5.25, 5.26 e 5.27 mostram as curvas de  $(\Delta M/S)^2$  versus tempo (t) correspondente à análise termogravimétrica para o aço AISI 304, a 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, em atmosfera de ar úmido.

O aço 304 oxidado em ar úmido nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, respectivamente, apresentou o comportamento semelhante ao apresentado para a atmosfera de ar seco, apresentando para a temperatura de 850°C uma linearidade da curva entre  $(\Delta M/S)^2$  versus t, e a 900°C e 950°C apresentando um desvio nesta linearidade.

Para atmosfera de ar úmido, foram obtidos, a partir da Figura 5.28, os seguintes valores para a constante de oxidação dos aços 439 e 304:

c)  $k_p = 4,41 \cdot 10^{-2} \exp [-235 \text{ (kJ/mol)/RT}]$ , para o aço 439, e

d)  $k_p = 1,11 \cdot 10^{-2} \exp [-322 \text{ (kJ/mol)/RT}]$ , para o aço 304.

A Figura 5.28 compara os valores de  $k_p$  para a oxidação dos aços 439 e 304 (para tempos curtos de oxidação) em ar úmido.

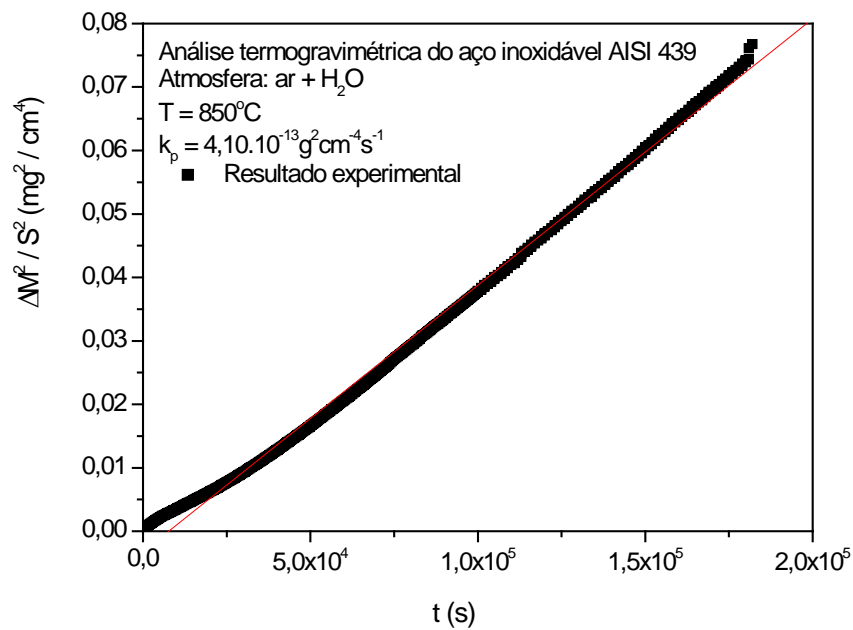


Figura 5.22 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 439, a 850°C, em atmosfera de ar úmido

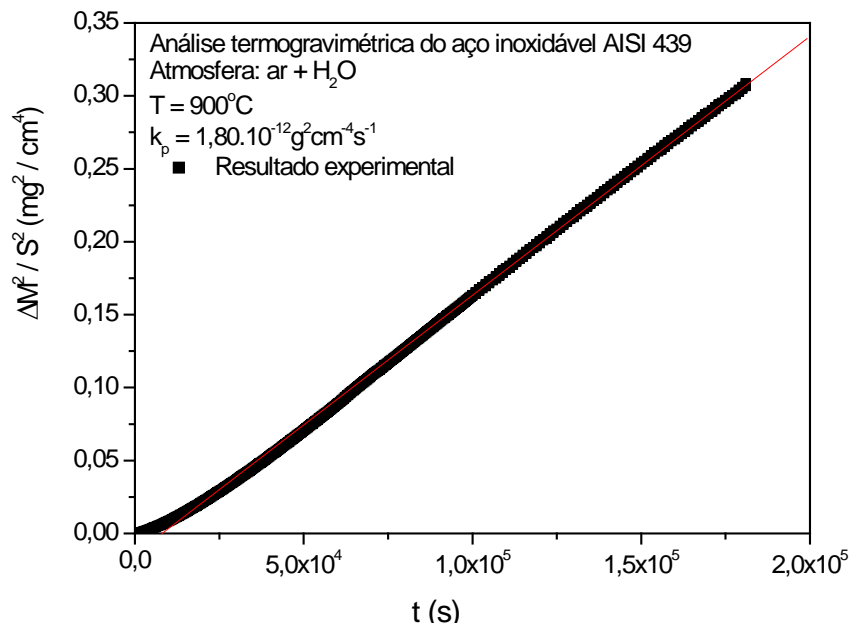


Figura 5.23 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 439, a 900°C, em atmosfera de ar úmido

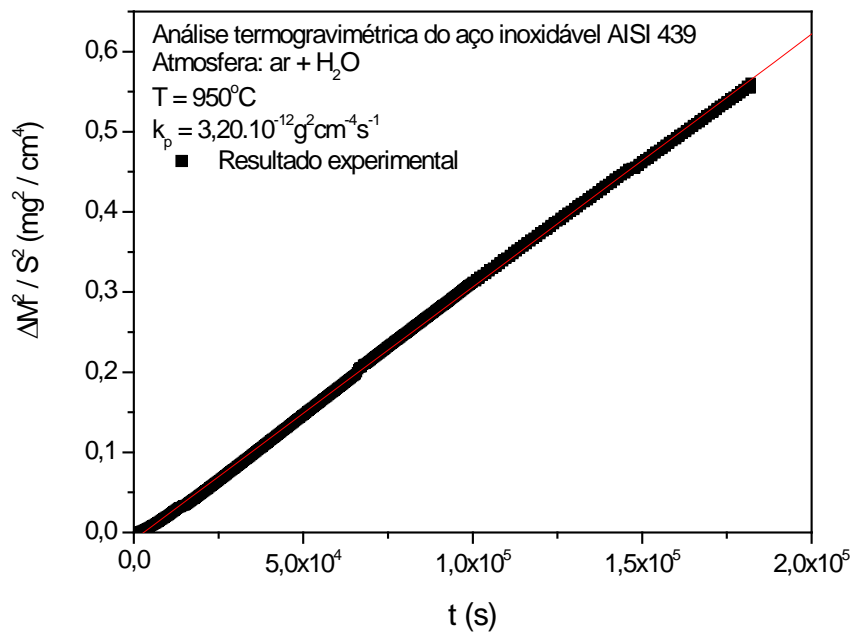


Figura 5.24 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 439, a 950°C, em atmosfera de ar úmido

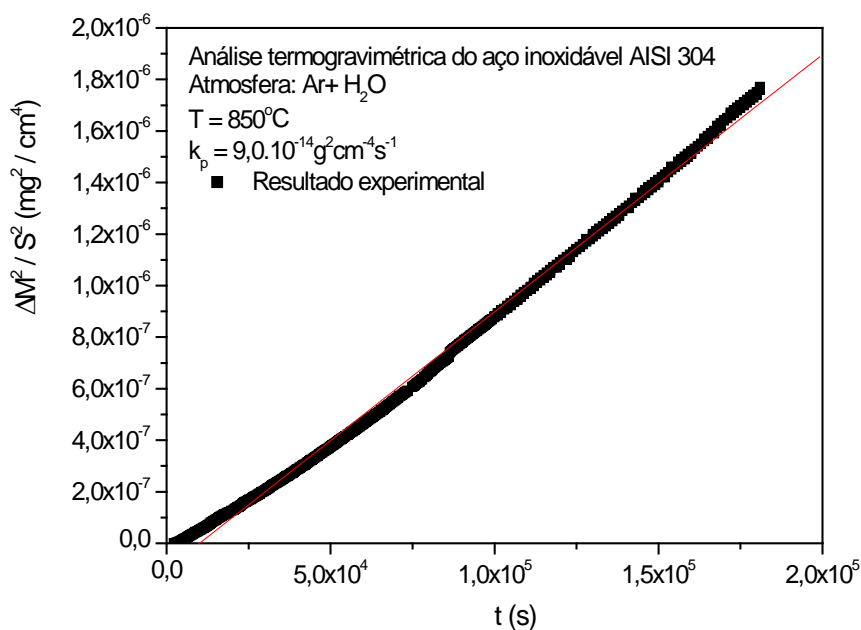


Figura 5.25 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 304, a 850°C, em atmosfera de ar úmido

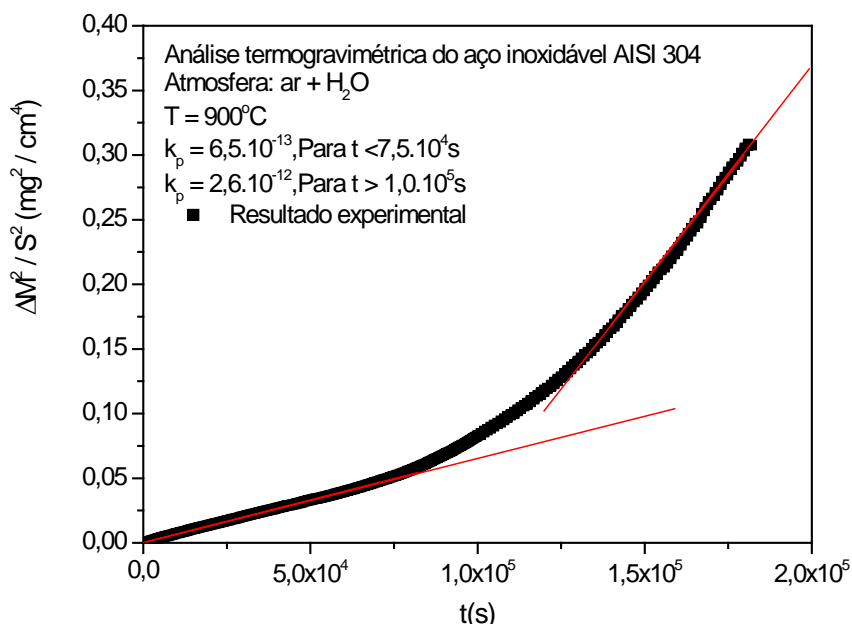


Figura 5.26 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 304, a 900°C, em atmosfera de ar úmido

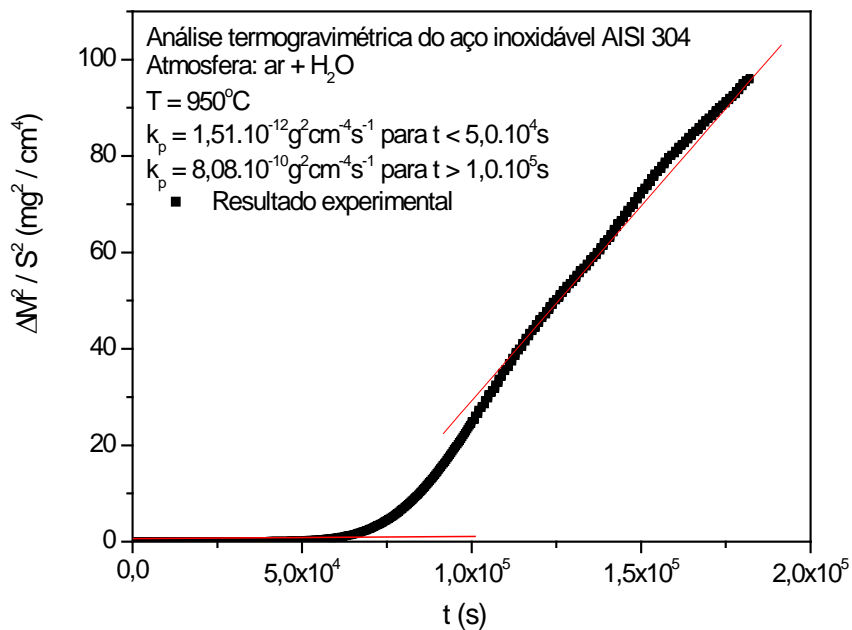


Figura 5.27 – Gráfico de  $(\Delta M/S)^2$  versus t do aço AISI 304, a 950°C, em atmosfera de ar úmido

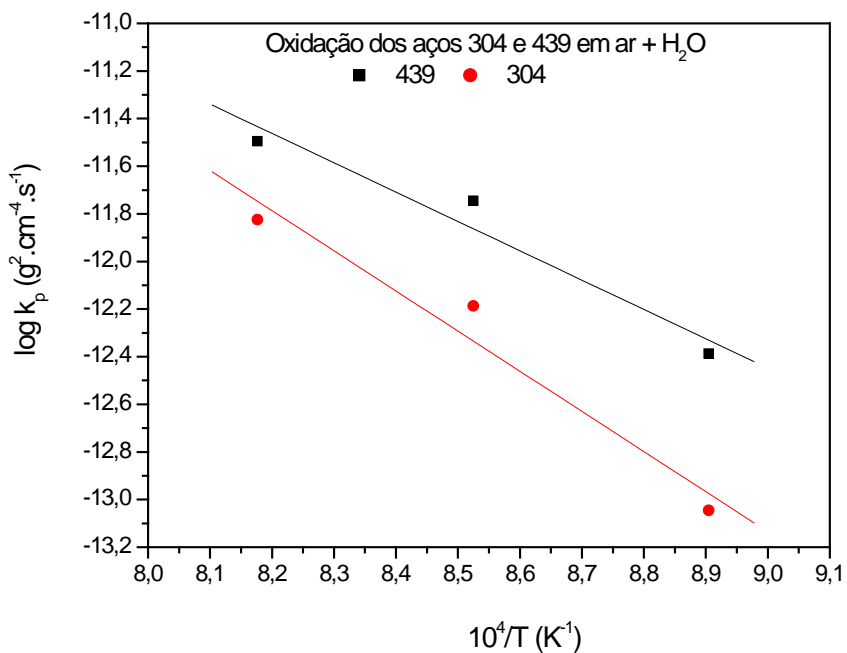


Figura 5.28 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aços 439 e 304 (para  $t < 5 \cdot 10^4 \text{ s}$ ) em atmosfera de ar úmido nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.

### 5.3 – Determinação da espessura dos filmes de óxidos

A partir das equações (4) e (5) é possível determinar a espessura do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado no processo de oxidação dos aços por meio da expressão (Huntz, 1996) :

$$x = \frac{M_{ox}}{b\rho_{ox}M_o} \cdot \left( \frac{\Delta m}{S} \right) \quad (37)$$

Nas condições experimentais utilizadas, as espessuras dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são mostradas na Tabela 5.1. No caso do aço 304, foi calculada a espessura do filme, apenas para a temperatura de 850°C, visto que para 900°C e 950°C há formação de outros óxidos além do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Tabela 5.1 – Espessuras ( $\mu\text{m}$ ) dos filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , após 50h de oxidação

	AISI304		AISI439	
T (°C)	ar seco	ar úmido	ar seco	ar úmido
850	1,22	0,81	1,67	1,68
900	----	----	3,14	3,38
950	----	----	4,45	4,55

### 5.4 – Análises química e microestrutural dos óxidos superficiais

A análise química e microestrutural dos óxidos superficiais do filme de óxido formado sobre os aços AISI 304 e AISI 439, após a oxidação durante 50 horas, foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS) e x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

A microanálise dos filmes de óxidos formados mostram que para a oxidação do aço 304, a 850°C, e para o aço 439, em ar seco e em ar úmido, entre 850°C e 950°C, há formação majoritariamente de óxido de cromo. Para o aço 304, acima de 900°C, há formação de óxido de ferro para tempos de oxidação maiores, e a presença desse óxido reduz a função protetora da película de óxido.



A Figura 5.29 mostra a microestrutura característica do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o aço 304, após oxidação  $850^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar +  $\text{H}_2\text{O}$ , que é similar à microestrutura observada no mesmo aço após oxidação em ar seco.

A partir de  $900^\circ\text{C}$ , em ar seco e em ar úmido, e tal como previamente observado para a oxidação em oxigênio, ocorre a oxidação interna do silício na interface óxido/metal, durante a oxidação do aço 304, conforme mostra a micrografia de uma seção transversal da amostra na Figura 5.30.

Acima de  $900^\circ\text{C}$ , há formação de óxido de ferro na superfície externa do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o aço, o que reduz drasticamente a função protetora do filme de óxido. A micrografia da Figura 5.31 mostra a presença de óxido de ferro no filme de óxido após oxidação, em ar úmido, a  $950^\circ\text{C}$ .

Tanto para o aço 304 quanto para o aço 439 foi observada uma oxidação preferencial nos contornos de grãos, tal como mostra a micrografia da Figura 5.32, na qual é mostrada o espessamento do filme ao longo dos contornos de grãos, após oxidação do aço 439, a  $850^\circ\text{C}$ , em ar seco. Essa oxidação preferencial é devida à maior difusividade do cromo nos contornos de grãos.

Na faixa de temperaturas de  $850$  a  $950^\circ\text{C}$ , e para todas as atmosferas utilizadas, as microanálises mostram que no filme de óxido de cromo formado sobre o aço 439 há presença de impurezas como ferro, manganês e titânio. Essas impurezas são observadas também no filme formado sobre o aço 304, exceto o titânio que não entra na composição desse aço.

Os espectros XPS da Figura 5.33 foram obtidos sobre o filme formado pela oxidação, em ar, dos aços 439 ( $950^\circ\text{C}$ ), 304 ( $950^\circ\text{C}$ ) e 304 ( $850^\circ\text{C}$ ). Para cada espectro, podem ser observados os picos para a energia de  $576,7\text{eV}$ , que é característico do Cr no  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , confirmando a formação desse óxido, nas condições experimentais utilizadas.

Os espectros XPS da Figura 5.34 foram obtidos sobre o filme formado pela oxidação, em ar, dos aços 439 ( $950^\circ\text{C}$ ), 304 ( $950^\circ\text{C}$ ) e 304 ( $850^\circ\text{C}$ ). Para cada espectro, podem ser observados os picos característicos do manganês, confirmando a formação desse elemento no filme de óxido, nas condições experimentais descritas. Deve ser ressaltado que cada pico indicado na Figura 5.34 compõe-se, na verdade de uma superposição de picos, com diferentes energias e correspondentes a Mn em diferentes situações como no  $\text{MnO}$ , como componente de óxidos mistos, etc.

Os espectros XPS da Figura 5.35 mostram a análise do titânio sobre o filme formado pela oxidação, em ar, dos aços 439 ( $950^\circ\text{C}$ ), 304 ( $950^\circ\text{C}$ ) e 304 ( $850^\circ\text{C}$ ). Conforme pode ser

observado na Figura 5.35, há presença do titânio apenas no filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o aço 439.

Os espectros XPS da Figura 5.36 mostram a análise do ferro sobre o filme formado pela oxidação, em ar, dos aços 439 ( $950^\circ\text{C}$ ), 304 ( $950^\circ\text{C}$ ) e 304 ( $850^\circ\text{C}$ ). Conforme mostram os espectros, há significativa quantidade de ferro apenas sobre o filme formado pela oxidação do aço 304, à temperatura de  $950^\circ\text{C}$ . O pico do ferro ocorre para a energia de  $712\text{eV}$ , que corresponde ao ferro na hematita.

O níquel, importante componente do aço 304, e com baixo teor no aço 439, não foi observado nos filmes formados sobre esses aços.

Algumas dessas impurezas como o titânio e o manganês podem formar com o cromo óxidos mistos precipitados na estrutura como mostra a Figura 5.37, na qual está ilustrada a microestrutura do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o aço 439, após oxidação em ar úmido a  $850^\circ\text{C}$ .

Após a oxidação do aço 439, a  $950^\circ\text{C}$ , para as duas atmosferas utilizadas, há formação de ondulações (buckling) sobre o filme, que ocorrem devido ao descolamento da película de óxido do substrato metálico (Figuras 5.38 a e b).

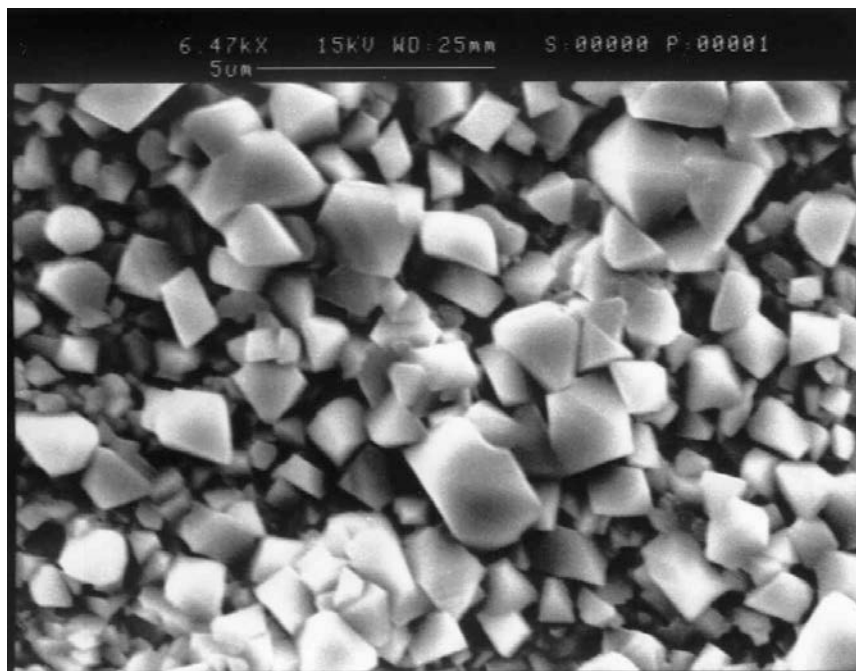


Figura 5.29 – Microestrutura característica do filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado sobre o aço 304 a  $850^\circ\text{C}$ , em atmosfera de ar +  $\text{H}_2\text{O}$ , durante  $1,8 \cdot 10^5\text{s}$ .

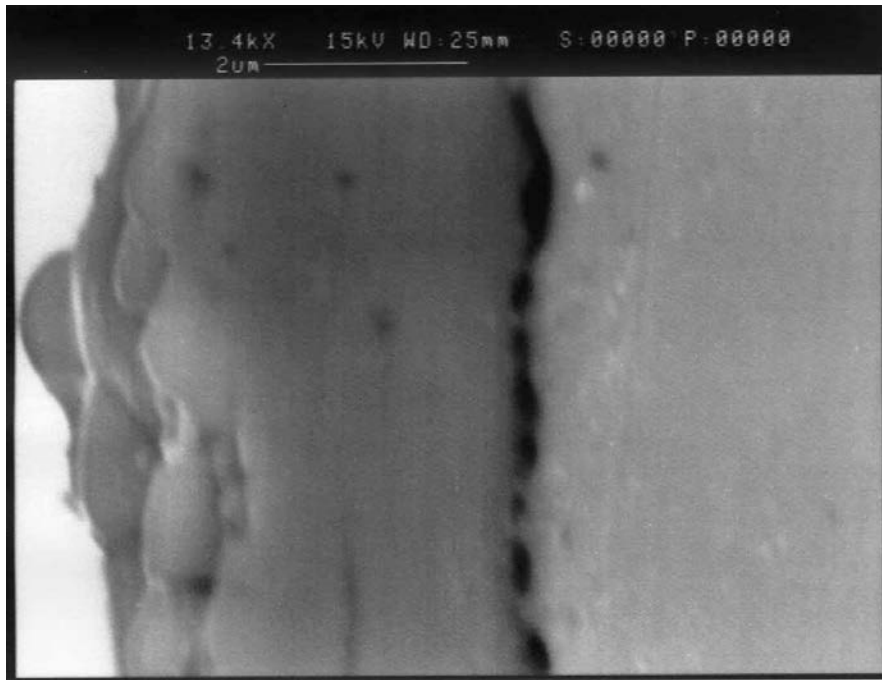


Figura 5.30 – Corte transversal do aço 304, oxidado a 900°C, em ar + H<sub>2</sub>O, mostrando a oxidação de silício.

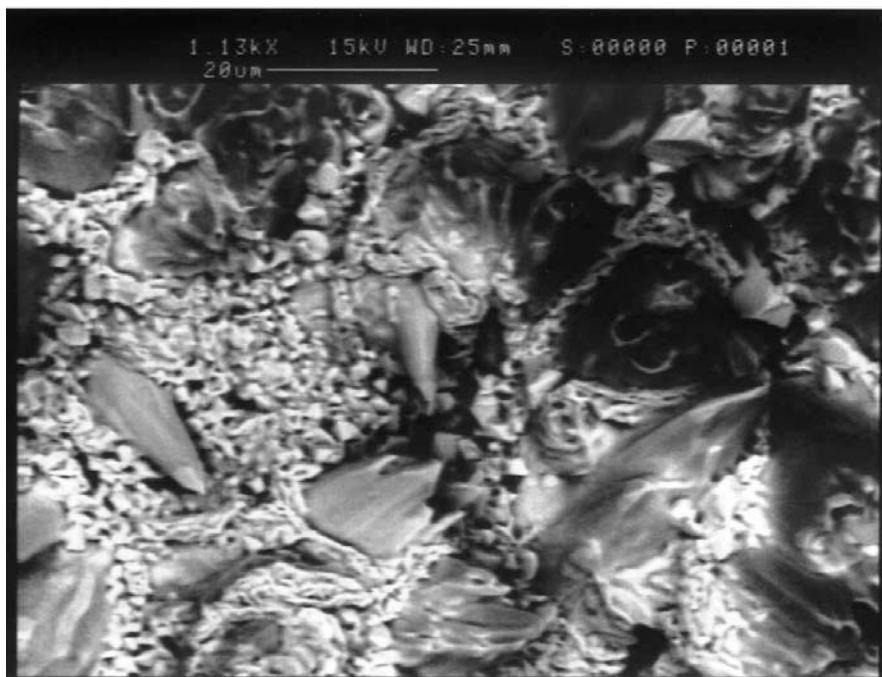


Figura 5.31 – Microestrutura do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado sobre o aço 304 a 950°C, em atmosfera de ar + H<sub>2</sub>O, durante 1,8.10<sup>5</sup> s, mostrando o óxido de ferro.

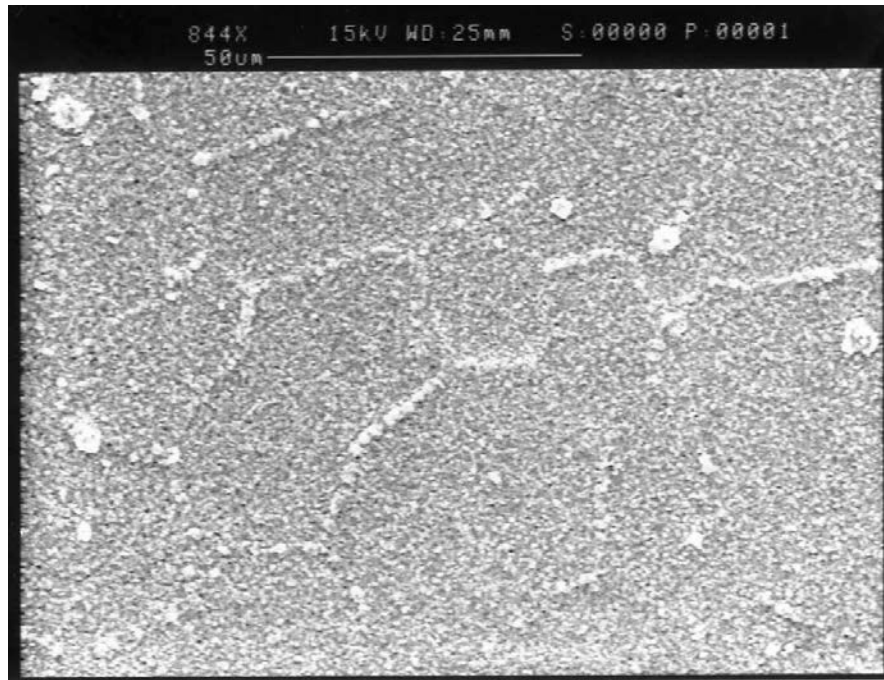


Figura 5.32 – Oxidação preferencial sobre os contornos de grãos do substrato metálico do aço 439, a 850°C, em ar seco.

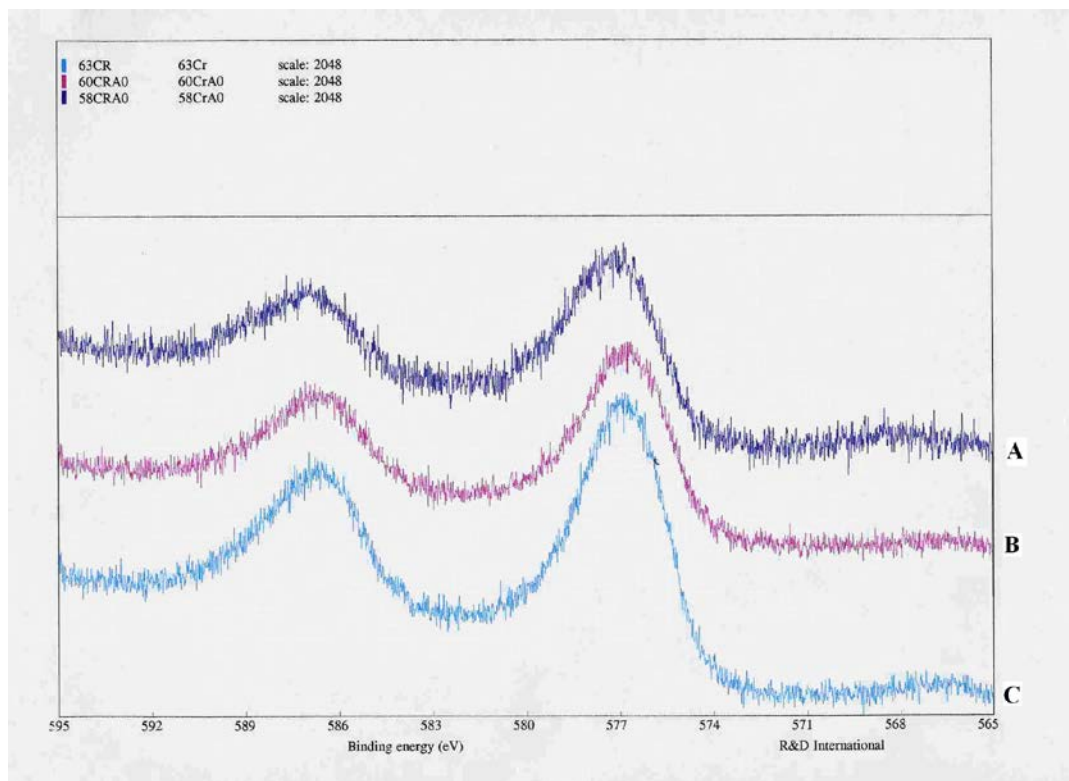


Figura 5.33 – Espectros XPS para análise do Cr nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).

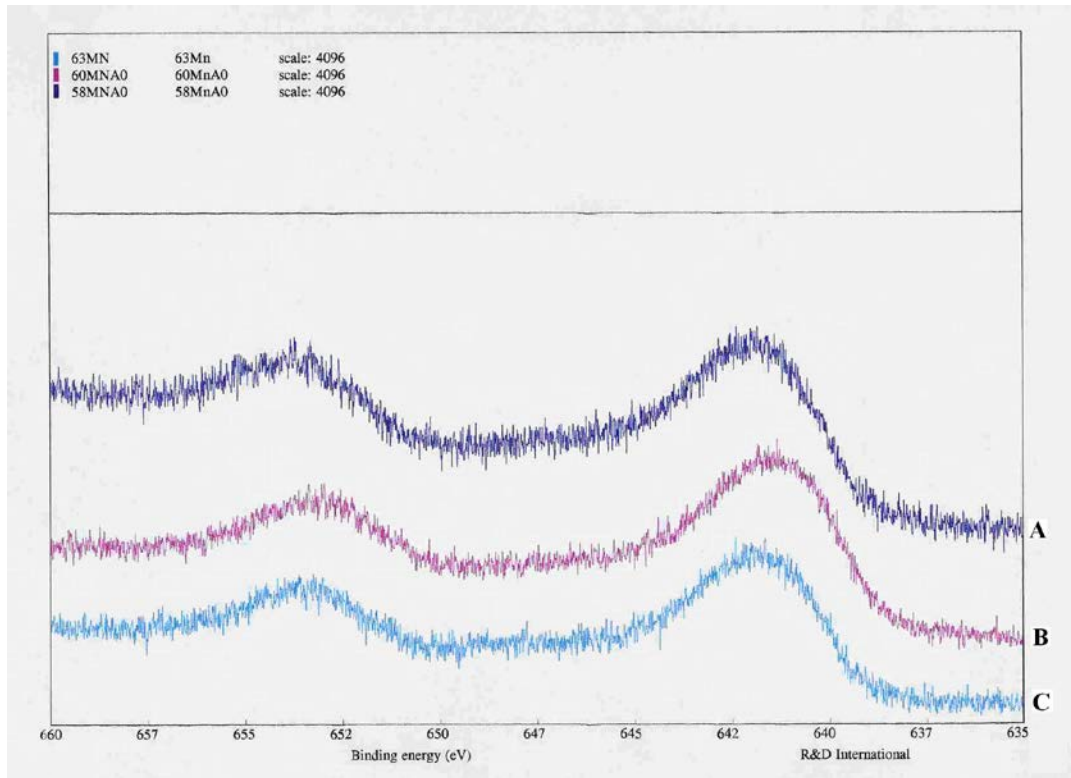


Figura 5.34 – Espectros XPS para análise do Mn nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).

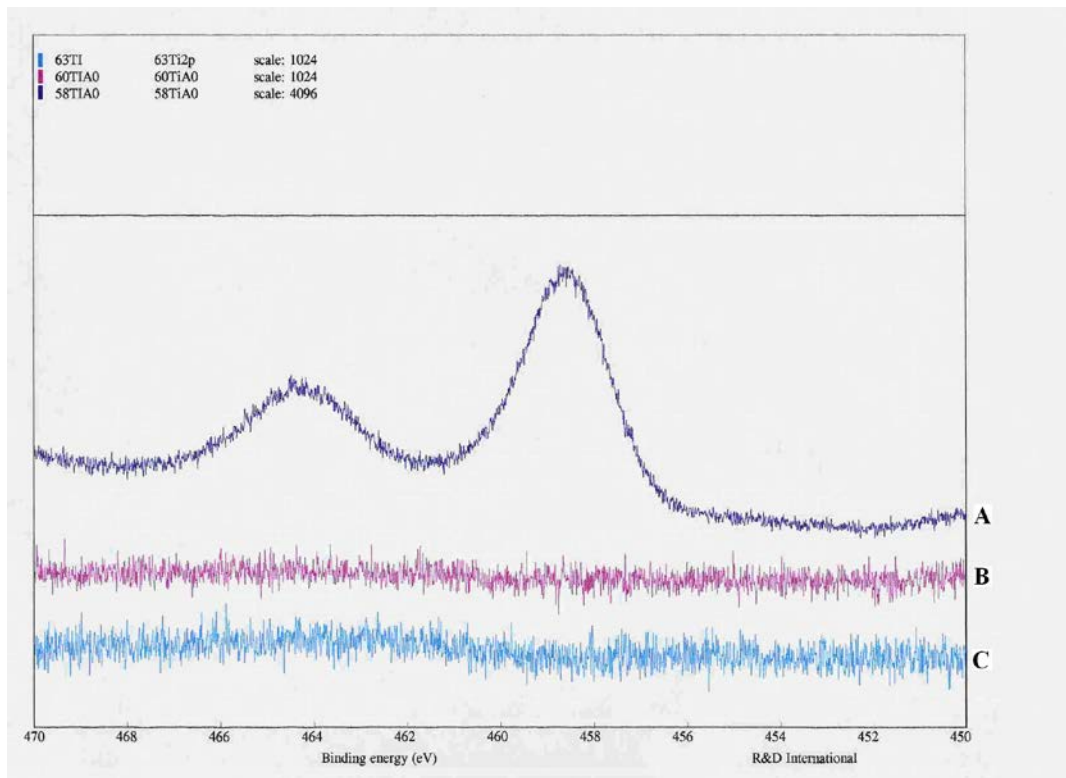


Figura 5.35 – Espectros XPS para análise do Ti nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).

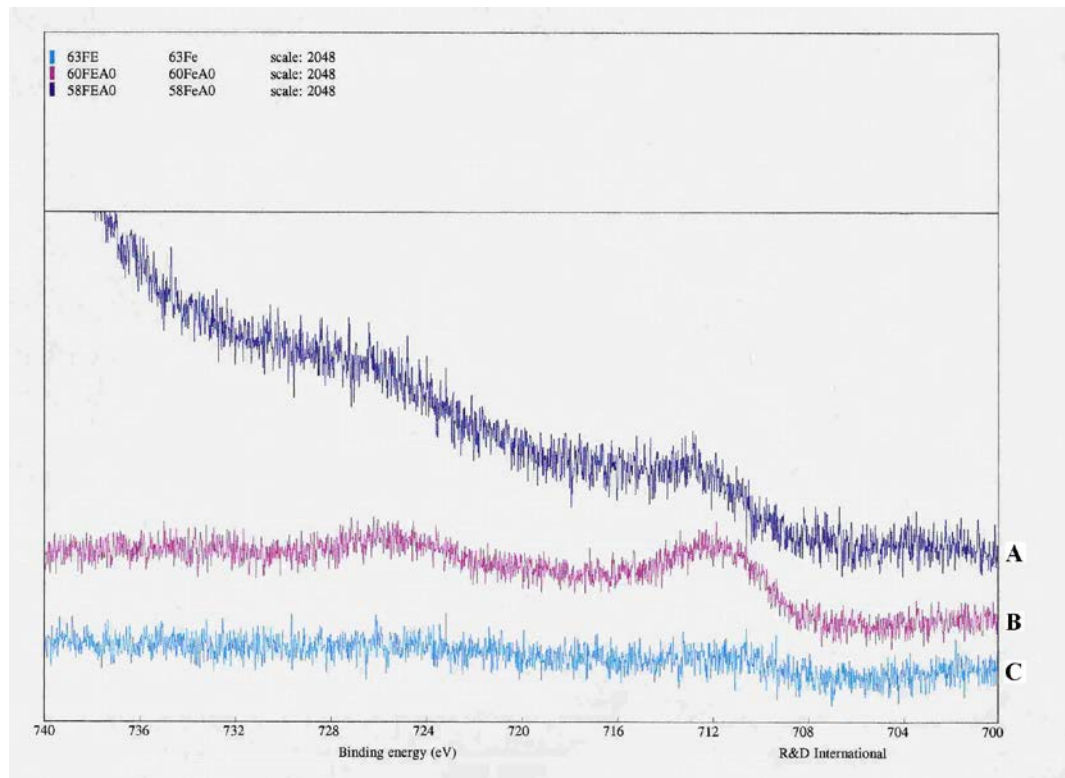


Figura 5.36 – Espectros XPS para análise do Fe nos filmes de óxidos formados sobre os aços (A) 439 (950°C, ar), (B) 304 (950°C, ar) e (C) 304 (850°C, ar).



Figura 5.37 – Óxido misto de titânio (“sand rose”) formado sobre a película de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  após oxidação do aço 439, a 850°C em ar +  $\text{H}_2\text{O}$ .





Figura 5.38 (a) – Micrografias do MEV mostrando ondulações (“buckling”) sobre a superfície do aço 439, após a oxidação a 950°C, em ar.



Figura 5.38 (b) – Micrografias do MEV mostrando ondulações (“buckling”) sobre a superfície do aço 439, após a oxidação a 950°C, em ar + H<sub>2</sub>O.

## 5.5 – Influência da atmosfera sobre a oxidação dos aços 304 e 439

Com os resultados do presente trabalho e os do trabalho prévio de Sabioni *et al.* (2003) discutiremos o efeito da atmosfera sobre a oxidação dos aços 304 e 439.

No trabalho prévio de Sabioni *et al.* (2003) foi feita uma comparação das oxidações dos aços 304 e 439 em uma atmosfera oxidante (oxigênio puro) e a baixa pressão de oxigênio (Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). No presente trabalho foi feita a oxidação em ar, atmosfera que apresenta interesse prático, e em ar úmido, visto que em muitos processos industriais a oxidação ocorre em presença de umidade.

Nas tabelas 5.2 e 5.3 comparamos os valores de  $k_p$  encontrados para os aços 304 e 439, respectivamente, após a oxidação nas atmosferas O<sub>2</sub>, Ar-H<sub>2</sub>, ar sintético seco e ar úmido.

Utilizando os dados das tabelas 5.2 e 5.3 foram construídos os gráficos de  $\log k_p$  versus inverso da temperatura ( $1/T$ ), para compararmos as cinéticas de oxidação dos aços 304 e 439 nas quatro atmosferas.

A fig. 5.39 mostra que para o aço 439 as taxas de oxidação nas quatro atmosferas investigadas, ar, ar/H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, tem um comportamento muito similar, não mostrando nenhuma diferença significativa.

A energia de ativação é aproximadamente a mesma para a oxidação nas quatro atmosferas, ou seja, ar (232kJ/mol), ar/H<sub>2</sub>O (235kJ/mol), O<sub>2</sub> (234kJ/mol) e Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (250kJ/mol), o que indica um mesmo mecanismo de oxidação nas 4 diferentes atmosferas. Estes valores da energia de ativação são similares ao encontrado na literatura (Atkinson, 1985; Kofstad, 1990; Tsai, 1995)

As figuras 5.40 mostram a cinética de oxidação nas 4 atmosferas, para diferentes tempos de oxidação. A Figura 5.40(a) mostra que o aço 304 para um tempo de oxidação menor que  $7,5 \cdot 10^4$ s apresenta um comportamento muito similar nas quatro atmosferas estudadas.

A Figura 5.40(b) mostra a elevada oxidação do aço 304, nas atmosferas oxidantes, O<sub>2</sub>, ar e ar úmido, para um tempo  $t > 1,25 \cdot 10^5$ s, nas temperaturas de 900°C e 950°C, devido à formação de uma camada de óxido de ferro, que tem menor poder de proteção do que o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Tabela 5.2: Constantes de oxidação: Valores de  $k_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$  para o Aço AISI 304, em diferentes atmosferas e temperaturas.

Atmosfera	850°C	900°C	950°C	Referência
O <sub>2</sub>	$1,3.10^{-13}$	$4,6.10^{-13}$	$t < 10^4s: k_{p1} = 1,1.10^{-12}$ $t > 7.10^4s: k_{p2} = 1,2.10^{-9}$	(Sabioni, 2003)
Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	$1,6.10^{-13}$	$3,0.10^{-13}$	$6,4.10^{-13}$	(Sabioni, 2003)
ar	$2,1.10^{-13}$	$t < 7,5.10^4s: k_{p1} = 6,9.10^{-13}$ $t > 1,25.10^5s: k_{p2} = 1,6.10^{-12}$	$t < 5.10^4s: k_{p1} = 1,3.10^{-12}$ $t > 1,5.10^5s: k_{p2} = 2,2.10^{-10}$	Este Trabalho
ar + H <sub>2</sub> O	$9,0.10^{-14}$	$t < 7,5.10^4s: k_{p1} = 6,5.10^{-13}$ $t > 1.10^5s: k_{p2} = 2,6.10^{-12}$	$t < 5.10^4s: k_{p1} = 1,5.10^{-12}$ $t > 1.10^5s: k_{p2} = 8,1.10^{-10}$	Este Trabalho

Tabela 5.3: Constantes de oxidação: Valores de  $k_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$  para o Aço AISI 439, em diferentes atmosferas e temperaturas.

Atmosfera	850°C	900°C	950°C	Referência
O <sub>2</sub>	$3,2.10^{-13}$	$1,4.10^{-12}$	$2,5.10^{-12}$	(Sabioni, 2003)
Ar-H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$2,9.10^{-13}$	$1,5.10^{-12}$	$2,6.10^{-12}$	(Sabioni, 2003)
ar	$4,0.10^{-13}$	$1,5.10^{-12}$	$3,0.10^{-12}$	Este Trabalho
ar + H <sub>2</sub> O	$4,1.10^{-13}$	$1,8.10^{-12}$	$3,2.10^{-12}$	Este Trabalho

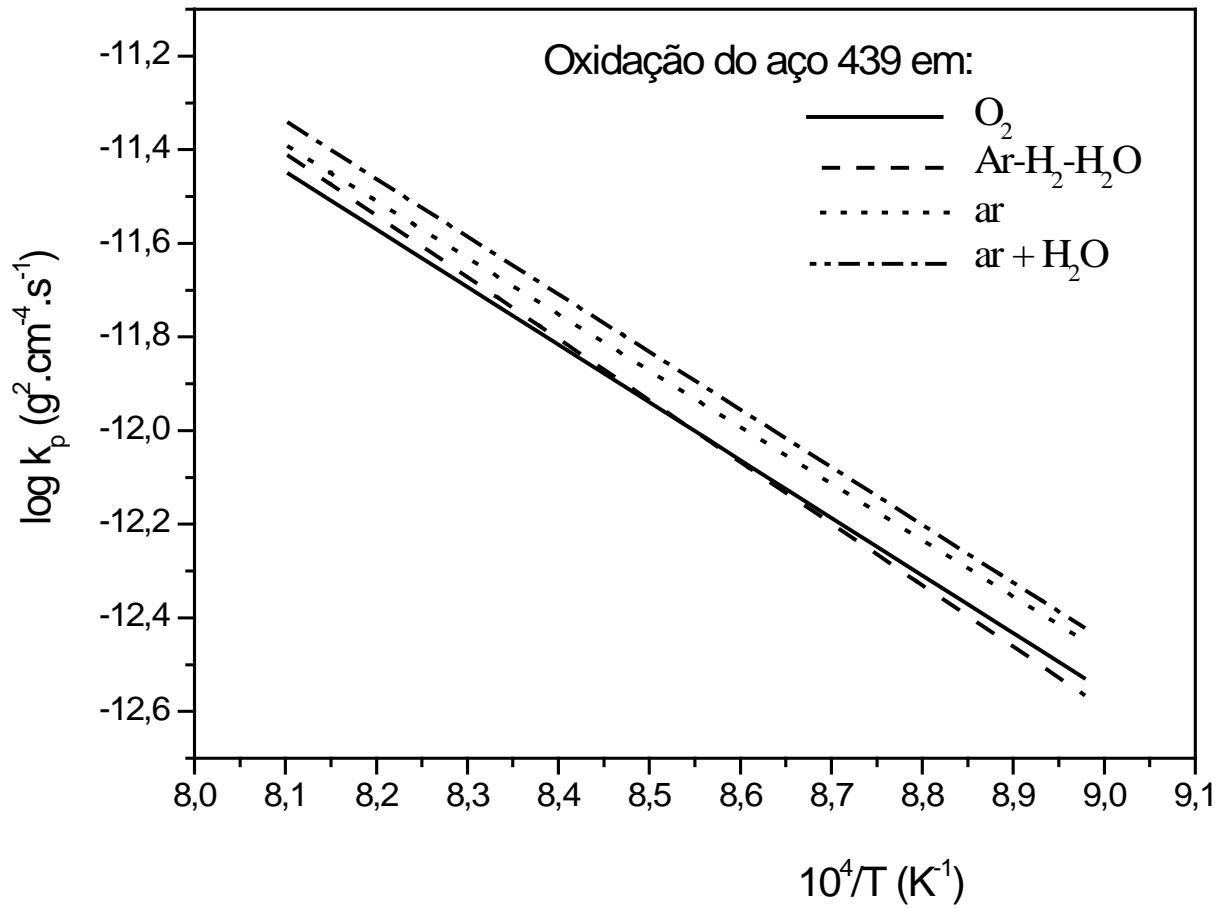
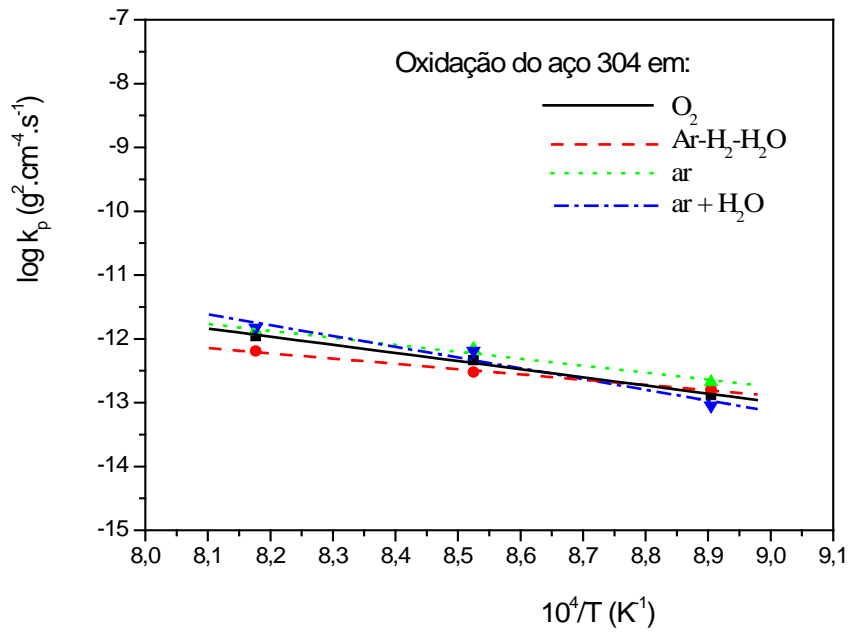
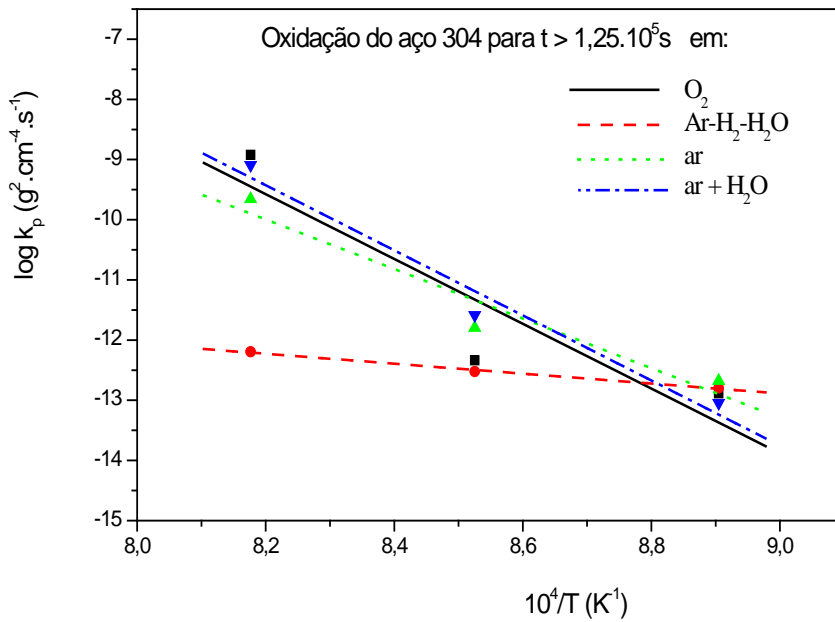


Figura 5.39 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aço 439 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.



a) Para  $t < 7,5 \cdot 10^4$  s.



b)  $t > 1,25 \cdot 10^5$  s.

Figura 5.40 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica do aço 304 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.

## 5.6 – Análise comparativa do comportamento dos aços 304 e 439

Mostramos no item anterior, o efeito da atmosfera sobre a oxidação dos aços 304 e 439. Faremos agora uma análise comparativa do desempenho desses dois aços nas quatro atmosferas: O<sub>2</sub>, ar, ar/H<sub>2</sub>O e Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Na Figura 5.41 estão representados os valores de  $k_p$ , em função da temperatura, para os aços 304 e 439 nas 4 atmosferas. No caso do aço 304 foram representados apenas os valores de  $k_p$ , para baixo tempo de oxidação, durante o qual é observado apenas o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Conforme mostra a Fig. 5.41, entre 850°C e 950°C, o aço 439 apresenta maior taxa de oxidação do que o aço 304 em todas as atmosferas consideradas. Entretanto, o efeito da atmosfera sobre a cinética de oxidação do aço 439 é limitado, podendo, sob o ponto de vista prático ser considerado que não há dependência da oxidação com a atmosfera, nas condições estudadas. Isso é corroborado pelas energias de ativação muito próximas nos quatro casos.

Entretanto, isso não é observado para a oxidação do aço 304. Acima de 900°C, a oxidação do aço 304 em atmosferas oxidantes é maior do que a baixa pressão de oxigênio. A 850°C não é possível estabelecer uma relação entre a oxidação e a atmosfera, e as energias de ativação para a oxidação nas diferentes atmosferas varia dentro de uma faixa ampla, quando comparado com o aço 439. Além disso, para o aço 304, a taxa de oxidação cresce fortemente acima de 900°C, para tempos de oxidação maiores, o que amplia a dispersão dos valores obtidos para a oxidação do aço 304.

As faixas de valores de  $k_p$  para os aços 304 e 439 podem ser melhor visualizadas nos gráficos das Figuras 5.42(a), para tempos de oxidação curtos, e 5.42(b), para tempos de oxidação maiores.

O fato do aço 439 ter, em geral, maior taxa de oxidação que o 304 pode ser interpretado em função das diferentes difusividades do cromo nesses aços. O cromo difunde-se mais rapidamente no aço 439, ferrítico, do que no aço 304, austenítico. Isso significa que o suprimento de Cr na interface metal/óxido é maior no aço 439. Por outro lado, contribui para a menor taxa de oxidação do aço 304 a oxidação interna do silício, com a formação de uma barreira contra a difusão na interface metal/óxido.

Portanto, podemos concluir que o aço inoxidável AISI 439, embora tenha na média uma taxa de oxidação maior do que a do aço 304, ele é o mais indicado para ser usado em

ambientes com atmosferas oxidantes, formando sempre um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protetor em todas as pressões parciais de oxigênio.

As duas áreas hachuradas na Figura 5.43 representam os valores de  $k_p$  determinados neste trabalho, e a área maior representa valores experimentais de  $k_p$  encontrados na literatura, para a oxidação de cromo metálico com a formação de um filme de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Podemos verificar que os valores das constantes de oxidação dos aços 439 e 304 mostram baixa dispersão quando comparados com dados da literatura e caem dentro da faixa de valores de constantes de oxidação parabólicas correspondentes à oxidação do cromo em diversas condições experimentais.

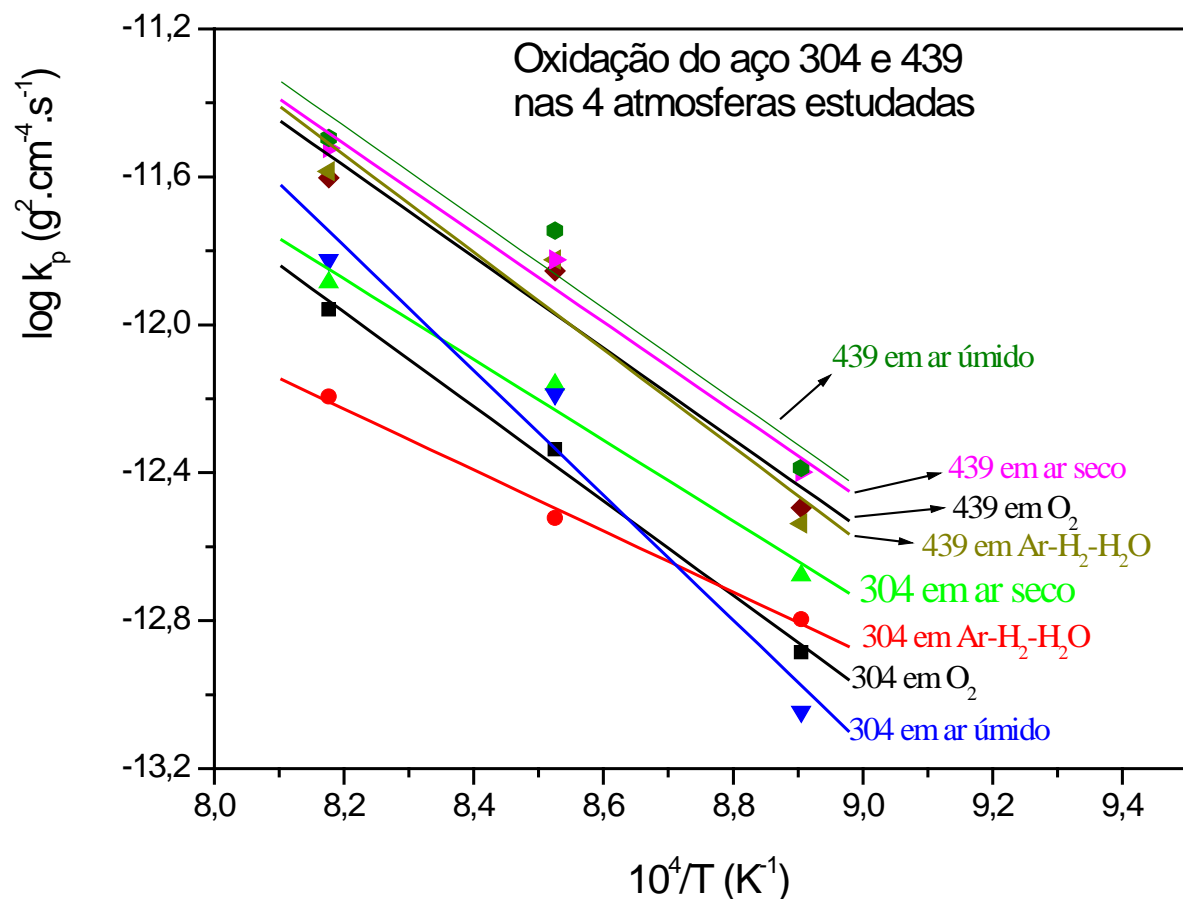
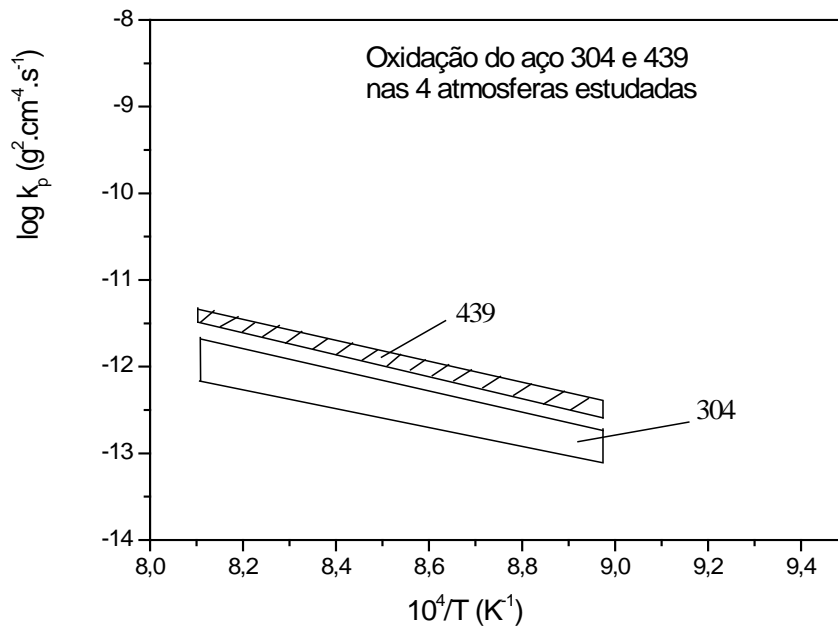
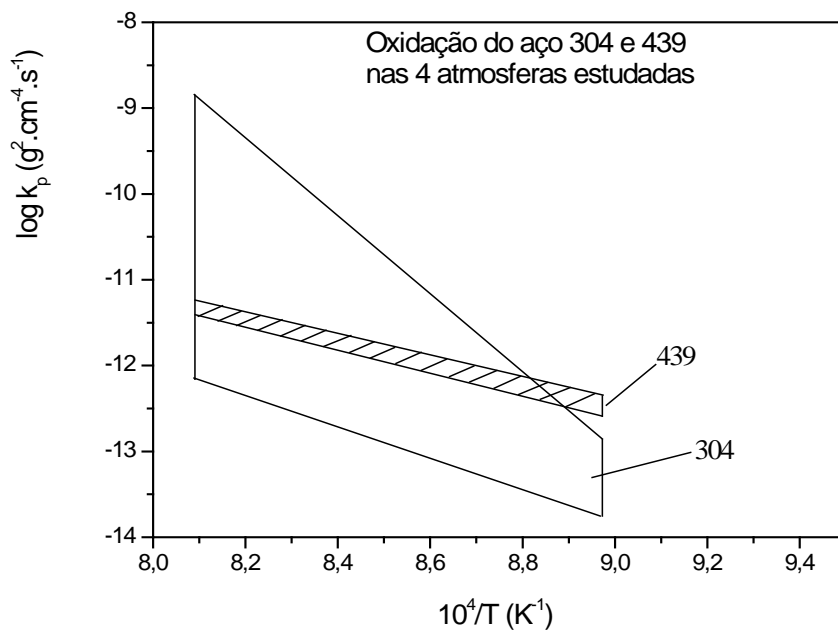


Figura 5.41 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica dos aços 439 e 304(para tempos de oxidação curtos) nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C.



a) Para  $t < 7,5 \cdot 10^4 \text{ s}$ .



b) Para  $t > 1,25 \cdot 10^5 \text{ s}$ .

Figura 5.42 – Gráfico de Arrhenius da constante parabólica dos aços 304 e 439 nas quatro atmosferas estudadas nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C.

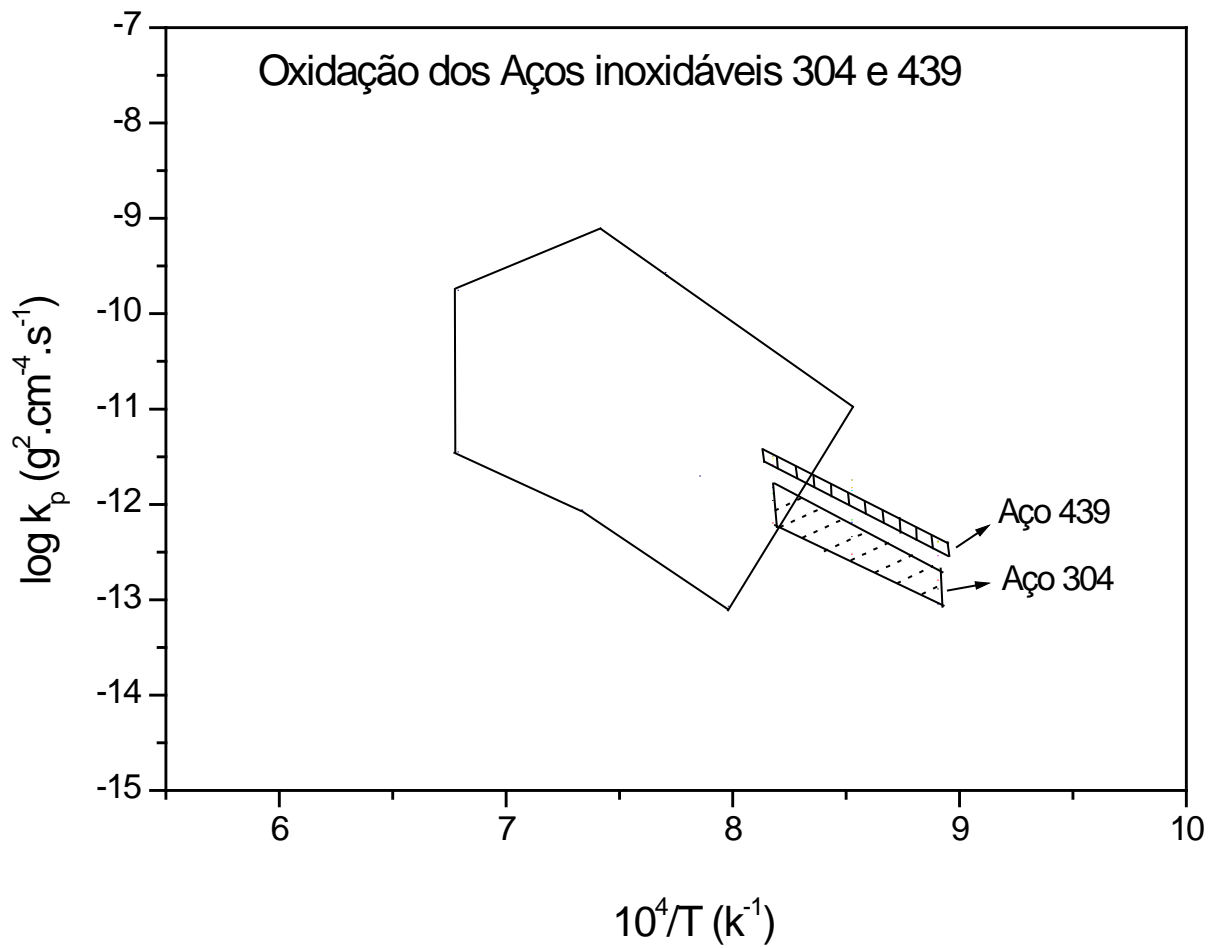


Figura 5.43 – Comparação dos valores de  $k_p$  determinados neste trabalho com os determinados em trabalhos anteriores para a oxidação do cromo (Park, 1987)

## 5.7 – Autodifusão do oxigênio e do cromo no Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sua relação com a taxa de oxidação dos aços 304 e 439

### 5.7.1 – Determinação das constantes parabólicas de oxidação dos aços 304 e 439 através da teoria de Wagner

Considerando que os aços 304 e, principalmente, o 439 formam películas protetoras de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segundo uma lei de oxidação parabólica, e considerando que nesse caso a oxidação é controlada por processos difusionais, torna-se atrativa a possibilidade de investigar a correlação entre o crescimento de filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos aços 304 e 439 e a difusão do cromo e do oxigênio através do filme.

Para avaliar o papel da difusão do oxigênio e do cromo sobre a cinética de crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinaremos, através da Teoria de Wagner, os valores de  $k_c$  teóricos pela equação (34) e, a seguir, os compararemos com os valores experimentais.

É oportuno lembrar que a teoria de Wagner tem sido utilizada para ligas simples que formam, essencialmente, o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nessas condições, o filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é essencialmente puro, e as difusividades envolvidas no crescimento do filme dependem apenas da temperatura e da pressão parcial de oxigênio.

Portanto, a aplicação dessa teoria ao crescimento de filmes sobre aços está sendo feita pela primeira vez para verificar o efeito das difusões do oxigênio e do cromo no processo de crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acordo com a Teoria de Wagner, o crescimento de um filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por meio da cinética de oxidação parabólica, é controlada pela difusão do cromo e do oxigênio através do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A difusão do cromo ocorre do substrato metálico para o exterior, enquanto que a difusão do oxigênio ocorre da atmosfera em direção ao substrato metálico. A relação entre a constante parabólica ( $k_c$ ) e as difusividades do cromo e do oxigênio é dada pela Equação 34, a qual é re-escrita abaixo:

$$k_c = \int_{p_{O_2(i)}}^{p_{O_2(e)}} (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) d \ln p_{O_2}$$

onde  $p_{O_2(e)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gás,  $p_{O_2(i)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido,  $D_{Cr}^{ef}$  e  $D_O^{ef}$  são os coeficientes de difusão efetivos do



romo e do oxigênio. O significado e o procedimento para o cálculo dos coeficientes de difusão efetivos foram mostrados no item 3.6.

Para a determinação do efeito das difusividades do cromo e do oxigênio sobre a oxidação dos aços, não foi considerada uma possível variação dos valores dos coeficientes de difusão efetivos ( $D^{ef}$ ) com  $p_{O_2}$ . Consideramos pouco provável esta variação, porque as camadas de óxidos formadas sobre os aços não são de  $Cr_2O_3$  puro. Há nessas camadas de  $Cr_2O_3$  impurezas metálicas. Assim, segundo Sabioni *et al.* (1999), a difusão do cromo por mecanismos lacunar ( $V_{Cr}''''$ ) ou intersticial ( $Cr_i^{''}$ ), bem como a difusão do oxigênio por mecanismos lacunar ( $V_O^{''}$ ) ou intersticial ( $O_i^{''}$ ), no  $Cr_2O_3$ , contendo impurezas metálicas não deveria variar com a  $p_{O_2}$ , conforme mostram as condições de neutralidade elétrica dadas pelas Equações 11, 12, 13, e 14, na Tabela 3.1.

A consideração das difusividades com variação com  $p_{O_2}$  seria indispensável, por exemplo, no estudo da oxidação do Cr metálico, onde há apenas a formação de uma camada de  $Cr_2O_3$  puro.

Portanto, desprezando o efeito da pressão de oxigênio sobre as difusividades do oxigênio e do cromo, a integração da Eq. (34) conduz à seguinte expressão:

$$k_c = (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \ln \frac{p_{O_2(e)}}{p_{O_2(i)}} \quad (37)$$

A pressão parcial na interface  $Cr_2O_3/gás$ ,  $p_{O_2(e)}$ , corresponde às pressões parciais de oxigênio nos gases: ar seco, ar úmido,  $O_2$  e  $Ar/H_2/H_2O$ . Os valores obtidos para 850°C, 900°C e 950°C são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás (Pa)

T(°C)	850	900	950
Atmosfera			
O <sub>2</sub>	1,00.10 <sup>5</sup>	1,00.10 <sup>5</sup>	1,00. 10 <sup>5</sup>
Ar-H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1,46.10 <sup>-15</sup>	1,38.10 <sup>-14</sup>	1,15.10 <sup>-13</sup>
ar	2,10.10 <sup>4</sup>	2,10.10 <sup>4</sup>	2,10.10 <sup>4</sup>
ar + H <sub>2</sub> O	2,07.10 <sup>4</sup>	2,07.10 <sup>4</sup>	2,07.10 <sup>4</sup>

A pressão  $p_{O_2(i)}$  é a pressão parcial de oxigênio na interface interna metal/óxido, ou seja, corresponde ao equilíbrio Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à 850°C, 900°C e 950°C, e foi calculada utilizando-se o diagrama de Ellingham da Figura 3.1. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido (Pa)

T(°C)	850	900	950
P <sub>O<sub>2</sub>(i)</sub>	1,00.10 <sup>-19</sup>	5,00.10 <sup>-18</sup>	6,00.10 <sup>-17</sup>

O valor de  $f$ , para ser utilizado na Equação 37, foi determinado, conforme visto no item 3.6, através da expressão  $f = 3\delta/\phi$ . Considerando-se a largura do contorno de grão ( $\delta$ ) igual a 10<sup>-7</sup> cm e o tamanho médio dos grãos ( $\phi$ ) do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 1µm, encontra-se  $f=0,003$ .

Os valores dos coeficientes de difusão efetivos foram calculados utilizando-se os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos, para o oxigênio e cromo, descritos no item 3.5.6. Considerando que a difusão no filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em geral, não é a

mesma observada em óxidos sintéticos, devido a efeitos microestruturais, foram utilizados coeficientes de difusão determinados em amostras policristalinas e em filmes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Portanto, procuramos estabelecer uma faixa de valores teóricos da constante parabólica para comparar com as constantes de oxidação parabólicas obtidas experimentalmente. A partir dos valores de  $k_c$ , determinados através da Equação (37), os valores de  $k_p$  foram calculados através da Equação (5).

Os valores teóricos obtidos para a constante  $k_p$ , para as diferentes temperaturas e atmosferas, são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores de  $k_p$  ( $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ ) calculados com as equações 37 e 5.

	850 °C		900 °C		950 °C	
Atmosfera	Policristais	Filmes	Policristais	Filmes	Policristais	Filmes
O <sub>2</sub>	$1,18 \cdot 10^{-12}$	$3,17 \cdot 10^{-12}$	$1,66 \cdot 10^{-12}$	$6,04 \cdot 10^{-12}$	$2,34 \cdot 10^{-12}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$
Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	$2,04 \cdot 10^{-13}$	$5,50 \cdot 10^{-13}$	$2,57 \cdot 10^{-13}$	$9,31 \cdot 10^{-13}$	$3,61 \cdot 10^{-13}$	$1,78 \cdot 10^{-12}$
Ar	$1,14 \cdot 10^{-12}$	$3,08 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-12}$	$5,85 \cdot 10^{-12}$	$2,26 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$
ar + H <sub>2</sub> O	$1,14 \cdot 10^{-12}$	$3,08 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-12}$	$5,85 \cdot 10^{-12}$	$2,26 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$

### ***5.7.2 – Comparação dos dados da oxidação: Experimentais, calculados e da literatura***

As figuras 5.44(a-d) mostram comparações entre os valores experimentais, teóricos e dados da literatura de constantes de oxidação ( $k_p$ ) para a oxidação do cromo metálico, com a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A área maior nestes gráficos representa os valores de  $k_p$  encontrados na literatura para a oxidação do cromo (Park, 1987). A área hachurada correspondente aos valores teóricos de  $k_p$ , delimitada abaixo pelos  $k_p$  calculados com coeficientes de difusão medidos em policristais e delimitada acima pelos valores de  $k_p$  calculados mediante o uso de coeficientes de difusão medidos em filmes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Os valores de  $k_p$  experimentais para o aço 304, nas atmosferas oxidantes  $\text{O}_2$ , ar, ar/ $\text{H}_2\text{O}$ , foram representados para tempos de oxidação curtos e para tempos de oxidação maiores.

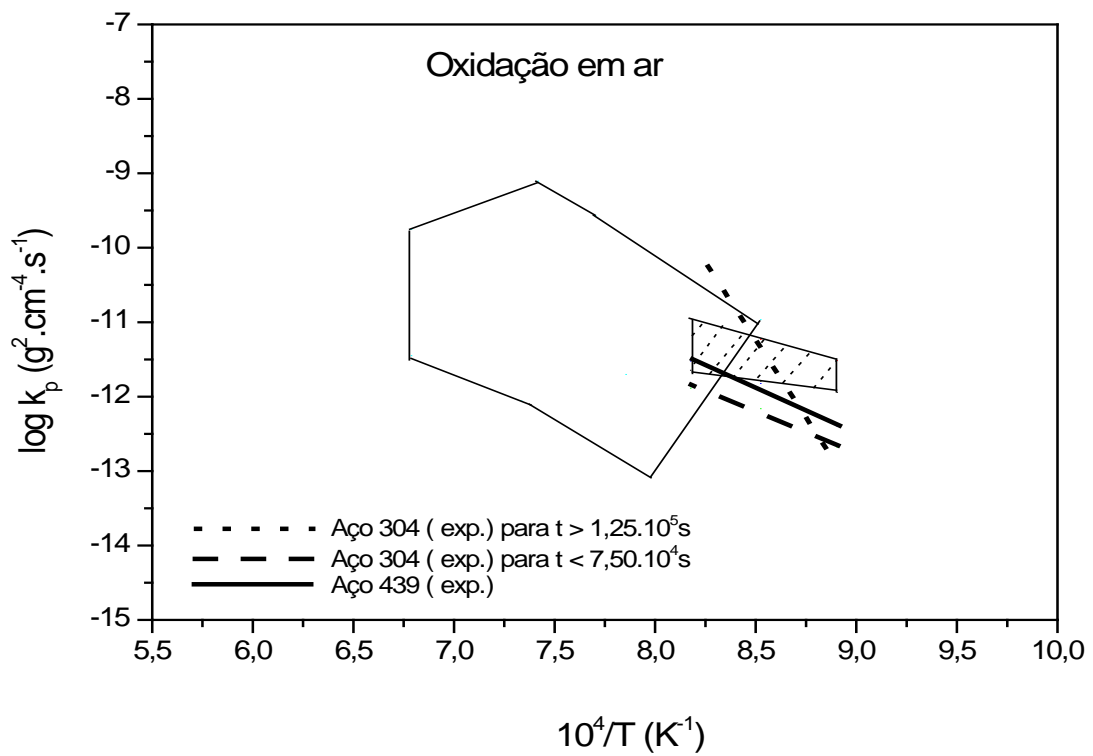
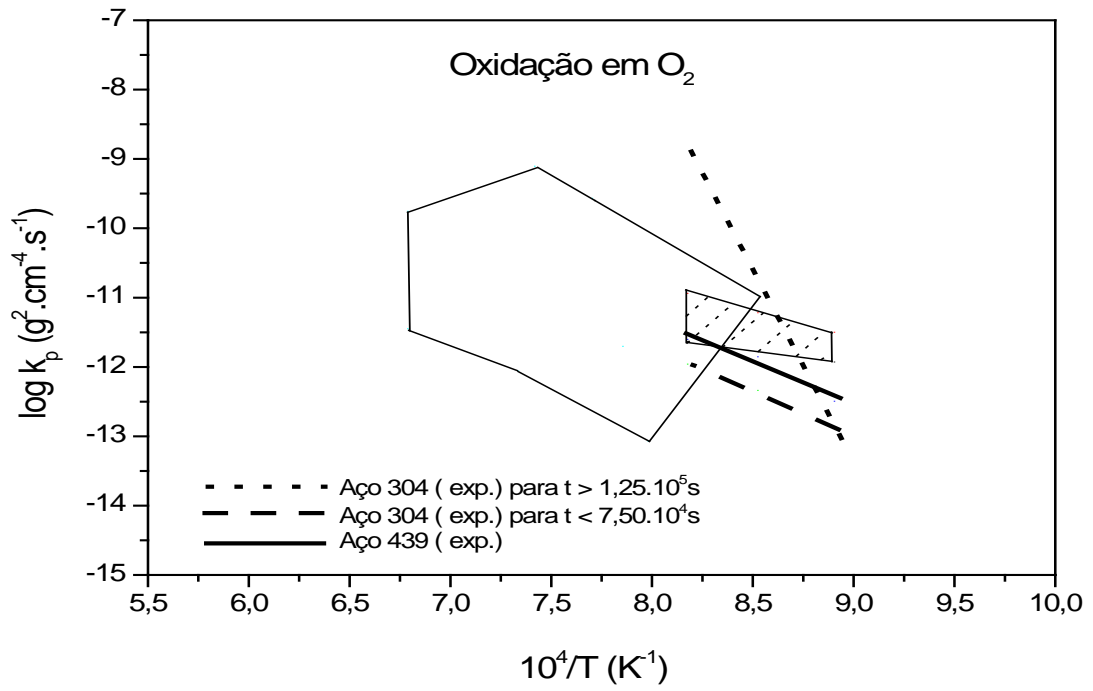
Conforme pode ser observado nessas figuras, os valores experimentais são próximos da faixa de valores teóricos.

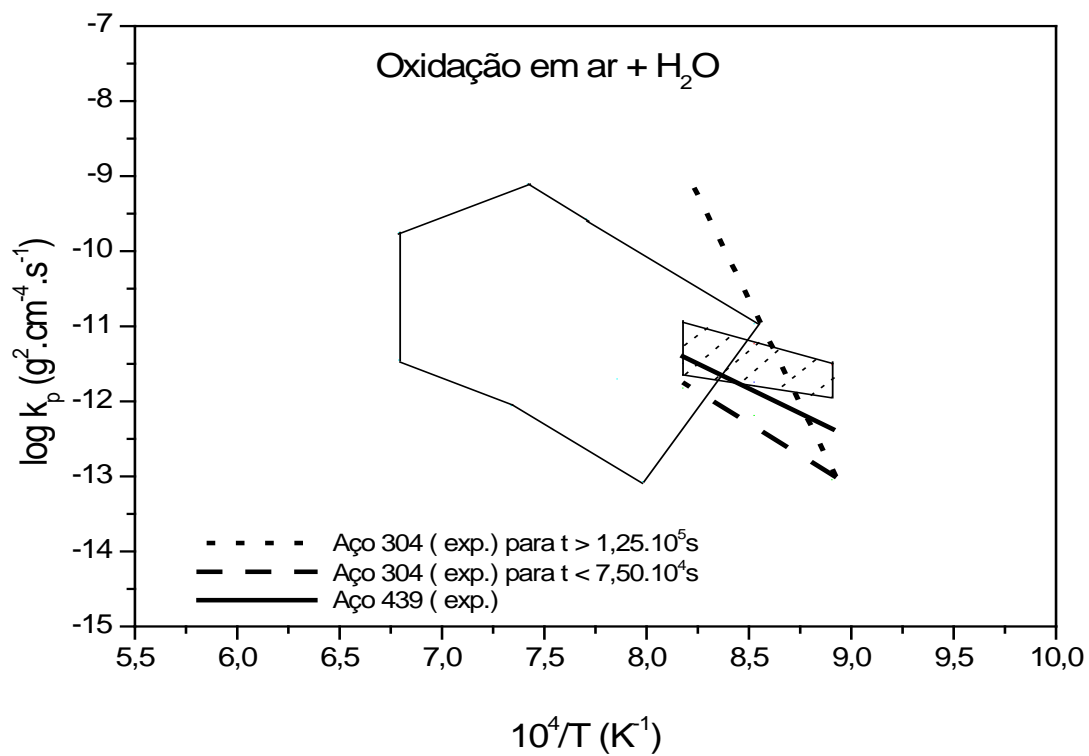
Os valores de  $k_p$  para o aço 304, em atmosferas oxidantes, localizam-se abaixo da faixa. Para a oxidação em baixa pressão de oxigênio, as taxas de oxidação dos aços 304 e 439 localizam-se dentro da faixa de valores teóricos. Em todos os casos, os valores de  $k_p$  para o aço 439 são maiores do que os do aço 304 pelos motivos expostos no item 5.6.

Podemos perceber nessas figuras que tanto os valores teóricos quanto os experimentais de  $k_p$  estão compreendidos na faixa de valores de  $K_p$  fornecidos pela literatura para a oxidação do cromo, com exceção dos valores experimentais para o aço 304, em atmosferas oxidantes, acima de  $900^\circ\text{C}$ , para maiores tempos de oxidação.

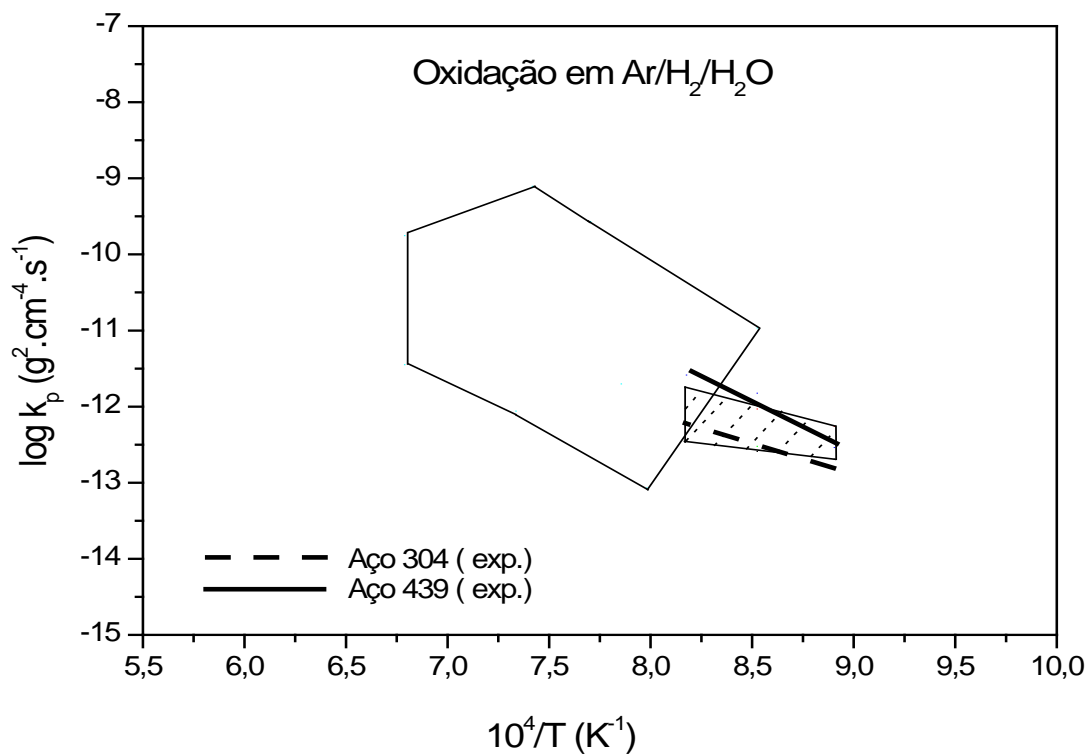
Comparando-se o conjunto de resultados, inclusive os dados compilados para a oxidação de cromo, pode-se concluir que é bastante razoável, e mesmo surpreendente, a proximidade dos valores teóricos e experimentais, visto que os filmes de óxidos formados sobre os aços são complexos, tanto sob o ponto de vista microestrutural quanto composição química. Além disso, os coeficientes de difusão utilizados para os cálculos das constantes de oxidação também têm suas incertezas.

Portanto, apesar de tantas variáveis e incertezas, a Teoria de Wagner confirma o papel da difusão do cromo e do oxigênio sobre a oxidação dos aços inoxidáveis 304 e 439.





c) em ar úmido



d) em Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Fig. 5.44 – Comparação dos valores de  $K_p$  experimental, calculado e da literatura para os aços 304 e 439.

## 6 – CONCLUSÕES

- As oxidações dos aços inoxidáveis AISI 304 e 439 foram estudadas em ar e em ar úmido, nas temperaturas de 850° C, 900°C e 950°C, durante 50h.

- A taxa de oxidação do aço 304 é menor em ar úmido, a 850°C. Porém, acima dessa temperatura, a taxa de oxidação em ar torna-se maior do que em ar úmido. A 850°C, o aço 304 forma um filme protetor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nas duas atmosferas utilizadas, com a cinética de crescimento do tipo parabólica. Entretanto, acima de 850°C, para as atmosferas de ar seco e ar úmido, o aço 304 apresentou um desvio do comportamento parabólico, com dois estágios de oxidação; uma oxidação lenta no início, devido à formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguido pelo crescimento de óxido de ferro. Essa mudança no comportamento de oxidação do aço 304, acima de 850°C, favorece uma maior taxa de oxidação e está de acordo com estudo anterior da oxidação desse aço em oxigênio.

- O aço 439 formou um filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em todas as condições experimentais utilizadas, com a taxa de crescimento seguindo uma cinética parabólica. As taxas de oxidação nas duas atmosferas foram próximas e confirmam estudo prévio que sugere que a oxidação do aço 439 independe da pressão parcial de oxigênio na atmosfera.

- De um modo geral, com base no presente trabalho e em estudos prévios, observa-se que o aço 439 apresenta uma maior taxa de oxidação do que o aço 304, na faixa de temperatura de 850°C a 950°C, e em atmosferas com altas e/ou baixas pressões parciais de oxigênio. Entretanto, a variação da taxa de oxidação para o aço 439 ocorre em uma faixa estreita, quase desprezível sob o ponto de vista prático, enquanto que a taxa de oxidação do aço 304 varia em uma faixa mais larga, ou muito mais larga dependendo da pressão de oxigênio, da temperatura e do tempo de oxidação. Portanto, podemos concluir que o aço inoxidável AISI 439 é o mais indicado para ser usado em ambientes com atmosferas oxidantes, visto que sua resistência à oxidação é pouco afetada pela pressão parcial de oxigênio. Nas condições utilizadas neste trabalho, não chegou a ficar claro o efeito da umidade sobre a taxa de oxidação dos aços estudados.

- Apesar dos filmes de óxidos formados sobre os aços serem complexos, os valores das constantes de oxidação teóricos e experimentais apresentaram valores muito próximos. Portanto, a Teoria de Wagner confirma o papel da difusão do cromo e do oxigênio sobre a oxidação parabólica de aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 439.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Atkinson, A. Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. *Reviews of Modern Physics*, v. 57, n 2, p. 437 – 470, 1985.

Atkinson, A. Diffusion in oxides of the First Transition Series Metals. *Material Development Division*. P. 1 – 7, 1986.

Auger, P; *Comp. Rend. (Paris)* vol.177, p.169, 1923.

Callister, W. D. Oxidação. In: *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Ed. LTC. 5ª ed.. p. 406 – 408, 2002.

Chiang, Y. M. *et al.* *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons Inc, 1997.

Ferrán, G. Análise por Microsonda Eletrônica. *Revista Brasileira de Tecnologia*, v. 4, p. 41 – 67, 1973.

Gentil, V. Oxidação e corrosão em temperaturas elevadas. In: *Corrosão*. Rio de Janeiro. Ed. LTC. 4ª ed. 2003, p. 119 – 135, 330, 2003.

Hart, E. W. On the Role of Dislocatios in Bulk Diffusion . *Acta Metall.*, 5, 597, 1957

Hoshino, K. and Peterson, N. L. Self Diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *J. Americam. Ceramic. Society*, v. 66 p. 202 – 203, 1983.

Huntz, A. M. Diffusion dans les Couches d'Oxides. *Difusão em materiais*. Philipert, J.; Sabioni, A. C. S.; Dymont, F. Ed. REM, Ouro Preto, p. 315 – 338, 1996.

Iordanova, I; Forcey, K. S; Harizanova, R; Gerogiev, Y; Surtchev, M. Investigation of structure and composition of Surface in a High Chromium Martensitic steel. *Journal of Nuclear Materials*, v. 257, p. 126 – 133, 1998.

Jones, D. A. Atmosferic Corrosion and Elevated Temperature Oxidation. In: *Principles and Prevention of corrosion*. Ed. Macmillan, p. 398 – 436, 1992.

Kofstad, P. *High Temperature Corrosion*”, Elsevier Applied Science Pub. LTD. 1988.



Kröger, F. A. and Vink, H. J. The Chemistry of Imperfect Crystals, Ed. By F. Seitz And D. Turnbull, Academic Press, New York. p. 307, 1956.

Luz, E. C. Estudo comparativo do comportamento dos aços inoxidáveis AISI 304 Sob oxidação a Altas Temperaturas. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). REDEMAT – UFOP, 2002.

Matsumoto, H; MINATOGAWA, J; GALLEGO, J. Influência da Microestrutura na Usinabilidade dos Aços Inoxidáveis AISI 630 com e sem Adição de Cálcio. Revista Matéria, v. 10, n. 2, p. 213 – 221, 2005.

Mesquita, A. L. E; Rugani, L. L. Conformação dos aços inoxidáveis. Apostila ACESITA. 39 páginas. 1997.

Nascente, Pedro A. P, Análise de Superfície por Espectroscopia de Elétrons. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, vol.17, p.17 – 22, 1998.

Park, J. H ; King, W. E and Rothman, S. J. Cation Tracer Diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3.0.09 \text{ wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ . J. Am. Ceram. Soc., 70[12], p.880 – 885, 1987.

Philibert, J. Diffusion et Transport. In: Diffusion et Transport et Diffusion de Matière dans les Solides. Les Ulis Cedex: Les Éditions de Physique, p.1 – 28, 1990.

Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Luz, E. C. Comparative Study of High Temperature Behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. Materials Research, V 6, N<sup>o</sup>2, p.179 – 185, 2003

Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M; Philibert, J; Lesage, B. Relation between the Oxidation Grow Rate of Chromia Scales and Self-Diffusion in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Journal of Materials Science, v 27, p. 4782 – 4790, 1992.

Sabioni, A.C.S. Medidas de Coeficientes de Difusão a partir de Curvas Concentração-Distância. In : Difusão em Materiais. Eds. Philibert, J.; Sabioni, A.C.S.; Dymont, F. Editora REM, Ouro Preto, p 77 – 96, 1996.

Saeki, I; Konno, Furuichi, R; Nakamura, T; Mabuchi, K. Itoh, M. Growth Process of protective Oxides Formed on type 304 and 430 Stainless Steels at 1273K. Corrosion Science, v. 40, n.8, p. 1295 – 1302, 1998.

Skoog, Douglas A, Holler, F. J, Nieman, T. A; trad. Caracelli, I. Princípios de análise instrumental; 5 ed.. Porto Alegre; p. 479 – 487, 2002

Smeltzer, W. W. Transport Properties and Defects Structures of Oxide Scales. In: Oxidation of Metals and Alloys. Ohio, p. 115-136, 1971.

Stearns, C. A; Khol, F. J; Fryburg, G. C. Journal Electrochemical Soc. Solid State Science and Tecnology, 121. p. 945 – 951, 1974.

Tsai, S. C. Doctor Thesis. University Paris-XI. Orsay, France, 1996.

Tsai S. C; Huntz, A.M; Dolin, C. Mat. Science and Engineering. Growth mechanism of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. A212, p. 6 – 13, 1996.

[www.Corrosionsource.com.br](http://www.Corrosionsource.com.br) . Acesso em 18 de junho 2005.

[www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br). Acesso em 05 de novembro, 2005.

[www.pipesystem.com.br](http://www.pipesystem.com.br) . Aços inoxidáveis. Acesso em 18 de junho 2005.

[www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm](http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm). Acesso em 12 de março 2005.

[www.wikipedia.org.br](http://www.wikipedia.org.br). Acesso em 12 de março 2006.

[www.infomet.com.br](http://www.infomet.com.br). Acesso em 18 de junho 2005.