



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP – CETEC – UEMG

**Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais**

Dissertação de Mestrado

**Cinética de oxidação e caracterização
da carepa de aços inox SAE 304 e
SAE 430**

Mestrando: Carlos Eduardo Reis de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa

Co-orientadores: Prof. Dr. André Barros Cota

M. Sc. Edson Hugo Rossi

Ouro Preto, 13 de maio de 2004





C284c Carvalho, Carlos Eduardo Reis de.
Cinética de oxidação e caracterização da carepa de aços inox SAE 304 e SAE 430. / Carlos Eduardo Reis de Carvalho. – Ouro Preto: UFOP, 2004.
64p. : il. : graf. . tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

1. Engenharia de Materiais - Teses. 2. Cinética química. – Teses. 3. Oxidação Metais. - Teses. 4. Aços Especiais – SAE 304 - Teses. 5. Óxido de Ferro – Teses. 6. Aços Especiais – SAE 430 - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais. II. Título.

CDU: 669.05+54

Catálogo: Sisbin@sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - CETEC - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

***“Cinética da Oxidação e Caracterização da Carepa de Aços Inox
SAE 304 e SAE 430”***

Autor: Carlos Eduardo Reis de Carvalho

Dissertação defendida e aprovada, em 13 de maio de 2004, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Geraldo Magela da Costa

Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa - Orientador
REDEMAT/Univ. Federal de Ouro Preto

Jarcísio Reis de Oliveira

Dr. Tarcísio Reis de Oliveira
ACESITA-Aços Especiais Itabira

Edson Hugo Rossi

M.Sc. Edson/Hugo Rossi
ACESITA-Aços Especiais Itabira

André Barros Cota

Prof. Dr. André Barros Cota
REDEMAT/Univ. Federal de Ouro Preto

Agradecimentos

- Agradeço a Deus e meus pais pela vida.
- A REDEMAT, ao CNPq e à ACESITA pela oportunidade e apoio.
- Ao Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa, ao Prof. Dr. André Barros Cota e ao Eng. M. Sc. Edson Hugo Rossi pela orientação neste trabalho.
- A Valdirene e ao Leandro pelo inestimável auxílio na execução e interpretação dos resultados
- A Ana Paula pela compreensão e apoio.
- E a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração deste trabalho.

Índice

Agradecimentos.....	2
Resumo.....	5
Abstract.....	6
Capítulo 1. Introdução.....	7
Capítulo 2. Objetivos.....	8
Capítulo 3. Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Definição de aço inoxidável.....	9
3.1.1 Aços inoxidáveis SAE 304 e SAE 430.....	9
3.2 Definição de corrosão.....	10
3.3 Corrosão em temperaturas elevadas.....	11
3.3.1 Ar e gases oxidantes em geral.....	11
3.3.2 Gases redutores em geral	11
3.4 Efeitos dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão.....	12
3.5 Efeito dos constituintes sobre a resistência à corrosão.....	14
3.6 Oxidação do ferro e das ligas de ferro.....	16
3.6.1 Aspecto micrográfico das películas.....	16
3.7 Corrosão em aços inoxidáveis.....	18
3.8 Oxidação do aço a elevadas temperaturas.....	18
3.8.1 Características da oxidação.....	19
3.9 Efeitos do meio ambiente	20
3.10 Mecanismo e cinética de oxidação.....	21
3.10.1 Temperatura e tempo, fatores de base da oxidação dos aços	26
3.10.2 Influência da temperatura sobre a velocidade de oxidação	26
3.10.3 Lei de crescimento isotérmico das camadas.....	27
3.11 Métodos de análise.....	28
3.11.1 Lei de oxidação em função da temperatura.....	28
3.11.2 Método gravimétrico.....	29
3.12 Laminação Steckel.....	30
Capítulo 4. Procedimento Experimental.....	32
Capítulo 5. Resultados e Discussões.....	34

5.1 Análise termogravimétrica.....	34
5.2 Oxidação no forno tubular.....	35
5.3 Difração de raios X.....	42
5.4 Espectroscopia Mössbauer.....	53
5.5 Comparação entre a oxidação industrial e no laboratório.....	58
Capítulo 6. Conclusões.....	61
Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros.....	62
Capítulo 8. Referências Bibliográficas.....	63

Resumo

A formação de carepa durante processos industriais a elevadas temperaturas gera perdas que levam a um aumento dos custos de produção. A caracterização da carepa formada industrialmente e o estudo da cinética desta reação podem levar a um melhor conhecimento do processo de formação dessa carepa, otimizando o processo de laminação a quente e de decapagem da ACESITA. Com esse objetivo amostras de dois tipos de aço inoxidável foram oxidadas em um forno tubular na faixa de temperaturas entre 600 - 1200°C, para avaliar a variação de massa com relação ao tempo e com relação à temperatura de ensaio. Ensaio de difração de raios X e de espectroscopia Mössbauer caracterizaram quais tipos de óxidos foram formados durante a oxidação e quais as proporções desses óxidos na carepa. Diversos parâmetros, como a energia de ativação para o processo de oxidação, foram avaliados. A variação de massa ocorrida durante a oxidação mostrou-se fortemente dependente com relação à temperatura e ao tempo, aumentando consideravelmente com o aumento desses dois fatores. O aço SAE 304 mostrou-se mais resistente à oxidação em relação ao SAE 430.

As fases cristalinas encontradas foram principalmente a hematita e a magnetita, ou mais precisamente um espinélio no caso do SAE 304, sendo encontradas outras fases nos ensaios com tempos e temperaturas menores. A hematita parece formar-se antes da magnetita durante a oxidação e à medida que a temperatura aumenta a hematita se transforma em magnetita, lembrando que devemos sempre considerar a redução da temperatura no processo de laminação a quente. A explicação provável para a ausência de óxidos de cromo na maioria das amostras ensaiadas seria a de que tais óxidos volatilizariam a elevadas temperaturas.

Abstract

The formation of scaling during industrial processes at high temperatures generates losses that lead to an increase of the production costs. The characterization of the scaling formed industrially and the study of the kinetics of this reaction can result in a better knowledge of the process of formation of this scaling, optimizing the hot lamination process of the ACESITA. Thus, samples of two types of stainless steels were oxidized in a tubular furnace in the range of temperatures between 600 and 1200°C to evaluate the gain of mass with relation to the time and temperature of assay. Experiments of X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy had learned which types of oxides had been formed during the oxidation and the ratios of these oxides in the scaling as well. Several parameters such as the activation energy for the oxidation process, were evaluated. The gain of mass during the oxidation depends both on the temperature and the time, increasing strongly with the increase of these two factors. Steel SAE 304 revealed to be more resistant to the oxidation in comparison with the SAE 430.

The major crystalline phases were hematite and magnetite, or more precisely a spinel in the case of SAE 304. Minor constituents were found depending on the times and temperatures of the experiments. Hematite seems to be formed before magnetite during the oxidation, but as the temperature increases the hematite transforms into magnetite. The probable explanation for the absence of chromium oxide in the majority of the assayed samples is that such oxides are volatilized at high temperatures.

Capítulo 1. Introdução

O conhecimento do comportamento da oxidação do aço possui grande importância industrial em razão da possibilidade de se minimizar perdas durante os processos em altas temperaturas, como a laminação a quente dos aços e principalmente reduzir os custos ou aumentar a produtividade na decapagem química para remoção da carepa. A oxidação durante o processo de laminação a quente dos aços carbono vem sendo investigada há vários anos. Sabe-se que na faixa de temperatura entre 700°C e 1200°C a constante de oxidação "k", varia exponencialmente com a temperatura e que em condições isotérmicas e de crescimento em regime permanente a espessura da carepa varia segundo a raiz quadrada do tempo vezes a constante de oxidação "k".

Este modelo de oxidação reproduz com relativa eficiência a situação da laminação a quente de aços carbono. No entanto não existem estudos aprofundados referentes às leis que regem a perda por oxidação de aços inoxidáveis, cujo óxido tem característica adversa com relação ao óxido dos aços carbono, devido à presença de Ni e Cr. Desta forma, um melhor entendimento dos processos que ocorrem durante a oxidação, das características do óxido formado, bem como da magnitude das perdas decorrentes desta oxidação durante o processo de laminação STECKEL, poderá resultar numa otimização do processo de laminação a quente, com reflexos na qualidade do produto e redução de custos de produção e decapagem.

Capítulo 2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o estudo do comportamento da oxidação dos aços inoxidáveis SAE 304 e SAE 430 em função das temperaturas e tempos envolvidos no processo de laminação a quente da ACESITA. Além disso, pretende-se estabelecer modelos apropriados para o cálculo da perda por oxidação a quente durante a laminação e também identificar e quantificar as fases formadas durante a oxidação dos referidos aços.

Capítulo 3. Revisão bibliográfica

3.1. Definição de aço inoxidável

Aço inoxidável é uma classe de aços contendo cromo, largamente usado devido à sua resistência à corrosão em meios aquosos e para serviços a elevadas temperaturas. Os aços inoxidáveis podem ser distinguidos dos outros aços pela elevada resistência à corrosão e oxidação criada pela adição de cromo. O cromo protege superficialmente as ligas de ferro quando presente em teores acima de 11%, particularmente se as condições são fortemente oxidantes. Conseqüentemente, os aços com mais que 10 ou 12% de cromo são definidos como aços inoxidáveis [1].

Ao entrar em contato com o oxigênio o cromo forma uma película fina, contínua e resistente sobre a superfície do aço, protegendo-o contra ataques corrosivos do meio ambiente. Apesar de invisível, é estável e muito aderente ao inox e tem sua resistência aumentada à medida que se adiciona mais cromo à mistura. Mesmo quando o aço sofre algum tipo de dano como arranhões, amassamentos ou cortes, o oxigênio do ar imediatamente combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor.

Outros metais atuam como elementos de liga nos aços inoxidáveis. Não é correto chamá-los de inoxidáveis, porque na realidade os próprios aços ditos inoxidáveis são passíveis de oxidação em determinadas circunstâncias.

Para apresentarem suas características de resistência à corrosão, os aços inoxidáveis devem manter-se sempre em presença de oxigênio ou de uma substância oxidante [2].

3.1.1. Aços inoxidáveis SAE 304 e SAE 430

A classificação mais simples dos aços inoxidáveis é baseada na microestrutura apresentada à temperatura ambiente. Nessas condições existem três grupos: martensíticos, ferríticos e austeníticos. Os aços duplex também podem ser incluídos.

Os aços da série SAE 304 pertencem ao grupo dos aços austeníticos [3], são mais susceptíveis à corrosão intercrystalina e são empregados principalmente em equipamentos para processamento de alimentos e recipientes criogênicos [3].

Os aços da série SAE 430 pertencem ao grupo dos aços ferríticos [3] e são utilizados devido à sua grande resistência à ação de ácidos, sobretudo o nítrico e ácidos orgânicos e à ação da água do mar. Sua utilização é abrangente e inclui a indústria automobilística, indústria

de aparelhos eletrodomésticos e indústria química, além de decorações arquitetônicas de interiores, equipamentos de restaurantes e cozinhas, peças de fornos, etc [3.]. A Tabela 3.1 mostra a composição típica dos aços SAE 304 e SAE 430.

Tabela 3.1 Composição dos aços SAE 304 e SAE 430 (% em peso) [3].

Aço	C (máx)	Mn (máx)	P (máx)	S (máx)	Si (máx)	Cr	Ni
SAE 304	0,08	2,00	0,045	0,030	1,00	18,00/20,00	8,00/10,5
SAE 430	0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,00/18,00	-

3.2. Definição de corrosão

Corrosão é o ataque destrutivo de um material por reação química ou eletroquímica com o meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. Materiais não metálicos, como concreto, borracha, polímeros e madeira, podem se deteriorar devido à ação do meio ambiente, podendo ser considerada também como corrosão. O termo ferrugem aplica-se à corrosão do ferro e de suas ligas com formação de produto de corrosão consistindo de óxidos e/ ou hidróxidos de ferro. Metais não ferrosos corroem mas não enferrujam [4, 5].

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão:

- Corrosão Eletroquímica
- Corrosão Química.

Os processos de corrosão eletroquímica são mais freqüentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- necessidade da presença de água no estado líquido;
- temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Os processos de corrosão química são processos menos freqüentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas. Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por:

- ausência da água líquida;
- temperaturas em geral elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água;

- interação direta entre o metal e o meio corrosivo [6].

Os processos de corrosão química podem ser classificados de acordo com as condições do meio em sulfetação, carbonetação, nitretação, ataque por gases halogênicos e oxidação.

A oxidação é a mais freqüente causa de corrosão dos aços inoxidáveis, podendo ocorrer em oxigênio, ar, dióxido de carbono, vapor d'água ou em atmosferas industriais mais complexas contendo significativas quantidades destes gases. A alta resistência à oxidação dos aços inoxidáveis é associada à formação de óxido crômico, Cr_2O_3 [7].

3.3. Corrosão em temperaturas elevadas

Nos aços inoxidáveis a resistência à corrosão em temperaturas elevadas é condicionada por uma série de fatores, como o meio circundante, o processo de fabricação da peça ou equipamento, o ciclo de operação, etc. São mostrados a seguir alguns agentes agressivos sobre os metais em geral e, mais especificamente, sobre os aços inoxidáveis em altas temperaturas.

3.3.1. Ar e gases oxidantes em geral

O ataque por gases oxidantes é provavelmente a causa mais freqüente de corrosão dos aços inoxidáveis em temperaturas elevadas. O ataque provoca, a partir de certa temperatura, a formação de uma espessa crosta de óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) [2]. Essa temperatura de formação da crosta é fortemente afetada pela composição dos gases presentes [2].

3.3.2. Gases redutores em geral

Os gases sulfurados levam à formação de películas de sulfeto na superfície do metal, não tendo estas películas a mesma característica protetora das películas de óxidos correspondentes.

Os gases sulfurados oxidantes são geralmente menos nocivos que os redutores. Entretanto, sua presença produz um abaixamento de 100 a 200°C, ou eventualmente mais, na temperatura de oxidação dos aços inoxidáveis isentos de níquel ou com baixo teor desse elemento.

Os gases sulfurados redutores são altamente corrosivos, sobretudo para os aços que contêm níquel. Por este motivo os aços inoxidáveis austeníticos não são recomendados para aplicações que envolvem a presença de gases sulfurados redutores [2].

Banhos de sais fundidos que consistem em misturas de nitratos, carbonatos, cianetos ou halogenetos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, geralmente solubilizam os óxidos dos metais dos recipientes onde se encontram, não havendo portanto, proteção dos metais em ataque. Os metais fundidos geralmente atacam os aços inoxidáveis. Para cada caso é necessário consultar tabelas de corrosão e/ ou realizar testes práticos [4, 2].

3.4. Efeitos dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão

O objetivo primordial da adição de elementos de ligas no aço é tornar lento o crescimento de wustita e prevenir a diminuição dos agentes ligantes que podem permitir o surgimento, mais cedo ou mais tarde, de uma falha mecânica ou quebra da carepa. Elementos tais como Ni, Cr, Al e Mo dissolvem na fase de liga e no óxido espinélio, mas não dissolvem apreciavelmente no FeO [8].

O efeito da composição química na taxa de corrosão de ligas metálicas vem sendo investigado através de ensaios em condições padronizadas. Assim, ligas temperadas e recozidas de diversos teores de níquel, cromo, silício, carbono e manganês, têm taxas de corrosão diretamente relacionadas a esses teores [1].

Nos aços inoxidáveis, o cromo é o mais importante dos elementos usados para aumentar a resistência à corrosão. A formação da película protetora de Cr_2O_3 envolve a oxidação seletiva do cromo na superfície do metal, resultando no esgotamento do cromo na interface metal/óxido. Para manter ou estabilizar a película de Cr_2O_3 , como já citado, é importante que se mantenha o teor do cromo acima de 11% [7].

Devido ao esgotamento do cromo na interface metal/óxido da liga durante a oxidação, o FeO pode se formar e o óxido se quebrar, não protegendo mais o metal. A prevenção da formação da wustita pela adição de elementos como níquel, cromo e/ ou alumínio deve produzir uma menor ordem de decréscimo da magnitude na taxa de oxidação sobre o ferro puro devido a wustita corresponder a mais de 90% do produto de corrosão quando ferro puro oxida, como será mostrado mais adiante. Algumas vezes os benefícios reais são grandes, devido à largura do campo de estabilidade do espinélio diminuir com o aumento no teor de níquel e provavelmente com o aumento no teor de outros cátions substitucionais. Além do mais, alguns dos cátions que substituem os de ferro na magnetita diminuem a mobilidade do íon ferro drasticamente por um fator de vinte vezes [8].

A adição de níquel promove uma mudança na estrutura do aço inoxidável que apresenta melhores características de ductilidade, resistência mecânica a quente, soldabilidade e aumenta a resistência à corrosão de uma maneira geral. Acredita-se que o níquel influencia a adesão e as propriedades mecânicas da película, reduz a taxa de difusão dos cátions na película de Cr_2O_3 e retarda o avanço da transformação do Cr_2O_3 em $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, constituindo junto do cromo num dos elementos primordiais dos aços inoxidáveis [2, 7].

O teor de carbono influencia as características dos aços inoxidáveis em diferentes sentidos. Aços com composição química diferindo apenas no teor de carbono podem ser temperáveis, apenas adicionando-se carbono (martensíticos), ou não temperáveis com baixo teor de carbono (ferríticos).

Um exemplo, é o caso dos aços-cromo com 13% a 18% de Cr. Quanto às características de resistência à corrosão, o carbono tem uma influência desfavorável nos aços austeníticos: os de teores mais elevados de carbono são normalmente mais propensos a sofrer corrosão intercrystalina do que os de teores mais baixos.

O molibdênio aumenta a resistência à corrosão pela água do mar e aumenta também a resistência a muitos meios contendo cloretos. O aumento do teor de molibdênio leva a um aumento na resistência à corrosão em meios com haletos e ácidos redutores, particularmente soluções de H_2SO_3 e H_2SO_4 [1]. Os aços contendo molibdênio geralmente não são tão resistentes em meios altamente oxidantes (particularmente HNO_3 fervente), mas para meios fracamente oxidantes, as ligas contendo molibdênio são geralmente mais resistentes [1].

O cobre também tem a finalidade de aumentar a resistência à corrosão por via úmida [1].

O alumínio melhora a resistência à corrosão de aços inoxidáveis sob condições de exposição contínua (isotérmica) e melhora também a resistência à oxidação a altas temperaturas [2, 7].

O efeito do silício é considerado benéfico. Há uma boa evidência de que o silício aumenta a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis. A ação do silício só é encontrada na presença de manganês. Enquanto o mecanismo pelo qual o silício aumenta a resistência à oxidação não é estabelecido, supõe-se que o silício ajuda no desenvolvimento de uma película rica em cromo [7].

O titânio e o nióbio são elementos "estabilizadores" nos aços austeníticos e são especialmente adicionados nos aços ferríticos, uma vez que os aços ferríticos contêm quantidade significativa de martensita se resfriado rápido, ou no estado recozido apresenta ferrita e carbonetos, impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação em forma de

carbonetos durante aquecimento e / ou resfriamento lento em torno de 700°C, que provocaria uma diminuição da resistência local à corrosão.

Outros elementos que modificam e melhoram as características básicas dos aços inoxidáveis, como o manganês e o nitrogênio, o cobalto, o boro e as terras raras, têm suas aplicações muito específicas [2].

3.5. Efeito dos constituintes sobre a resistência à corrosão

Os aços inoxidáveis são geralmente classificados com base na composição química, podendo também ser feitas distinções microestruturais. A classe dos aços cromo e de alta liga é martensítica ou ferrítica, já a classe dos cromo-níquel é duplex ou austenítica e os aços-cromo-níquel são completamente austeníticos [1].

Supondo-se os aços inoxidáveis primários como sendo ligas de ferro e cromo, com carbono e nitrogênio, ao aumentar-se ainda mais o teor de carbono atinge-se o campo dos aços inoxidáveis martensíticos, enquanto sua diminuição a níveis baixos ($< 0,08\% \text{ C}$) leva ao campo dos ferríticos. A estes, ao se adicionar molibdênio, gera-se os aços inoxidáveis superferríticos.

Por outro lado, se na liga primária adiciona-se teores de níquel suficientes para alterar a estrutura de ferrítica para austenítica, tem-se os aços inoxidáveis austeníticos, e adicionando-se molibdênio geram-se os aços superausteníticos.

Se forem adicionados teores balanceados de níquel, molibdênio e cobre, obtêm-se os aços inoxidáveis chamados duplex, porque a estrutura no estado recozido é constituída de uma combinação de fases ferrita e austenita. Geralmente um aço duplex tem aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita em sua estrutura.

Os aços inoxidáveis martensíticos são resistentes à corrosão somente na condição temperada ou temperada e revenida, uma vez que a martensita é saturada em carbono, não haverá carbono suficiente, nem condições cinéticas, para a precipitação de carbonetos de cromo, o que empobreceria a matriz em cromo, reduzindo sua capacidade de resistência à corrosão, caso ocorresse.

Outro fator importante para maximizar a resistência à corrosão é o controle da morfologia da precipitação. A condição recozida ideal é aquela na qual ocorra uma distribuição uniforme de carbonetos finos em toda a matriz. Carbonetos maiores geram

maiores reduções de cromo nas regiões próximas, reduzindo localmente a resistência à corrosão geral ou localizada.

Considera-se que estes aços são endurecíveis por tratamento térmico. Sob deformação a frio estes aços apresentam encruamento, com aumento de dureza, mas não tão intensamente como nos aços inoxidáveis austeníticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos na condição recozida são paramagnéticos. Submetidos à conformação a frio, e em função da severidade desta conformação e da temperatura, apresentam em sua estrutura a ocorrência de martensita. Devido a estas deformações, a martensita induzida pela deformação a frio faz com que o aço torne-se ferromagnético.

Esta classe de aços é passível de aplicação em temperaturas abaixo de 0°C, com manutenção de suas propriedades mecânicas. Por exemplo, pode-se citar o uso de aços austeníticos no armazenamento de nitrogênio líquido, à temperatura de -196°C [9].

Os aços inoxidáveis ferríticos não são endurecíveis por tratamento térmico. O balanceamento dos teores dos elementos de liga na sua composição resulta em uma estrutura completamente ferrítica, que se caracteriza pela relativa alta resistência à corrosão localizada (pit) em vários meios [1].

Devido a resistência à oxidação ser uma função da composição química, a estrutura primária reflete os efeitos dos teores de cromo e níquel. As temperaturas máximas de trabalho em ar para os aços inoxidáveis são identificadas para serviço contínuo ou para serviço intermitente.

Em relação à microestrutura dos aços inoxidáveis para aplicações em altas temperaturas em meios oxidantes, uma boa resistência à corrosão é de grande importância. Porém, outras variáveis importantes são as propriedades mecânicas intrínsecas a altas temperaturas desses aços. Não adianta selecionar um aço inoxidável com alta resistência à corrosão para uma aplicação na qual a resistência mecânica não pode ser esquecida. Em geral aços inoxidáveis austeníticos são mais resistentes que os aços inoxidáveis ferríticos a altas temperaturas, quando comparadas à tensão de ruptura e propriedades de fluência [7].

3.6. Oxidação do ferro e das ligas de ferro

3.6.1. Aspecto micrográfico das películas

A oxidação do ferro forma três óxidos: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita) e α -Fe₂O₃ (hematita). Todos os três tipos podem ser encontrados juntos, sob certas condições, quando o ferro é aquecido em ar ou oxigênio. A partir da face externa até a face interna em contato com o substrato de ferro, pode-se ver sucessivamente a camada de Fe₂O₃, a camada de Fe₃O₄ e a camada de FeO (Figura 3.1). No caso de películas formadas em temperaturas superiores a 800°C, pode-se observar na zona externa da camada de FeO uma precipitação fina de Fe₃O₄ [10]. Sobre o ferro puro aquecido na faixa de temperatura de 400 a 1200°C, em oxigênio a 1 atmosfera, a camada de óxido que se forma a temperaturas superiores a 625°C é essencialmente de FeO (98%). A wustita não se forma abaixo de 575°C e o principal óxido que se forma a temperaturas inferiores a 400°C é o Fe₃O₄. A baixas temperaturas, o Fe₂O₃ também é formado [11]. Com relação às espessuras de camadas, em temperaturas elevadas (acima de 800°C), a camada de FeO ocupa 95% da espessura, a de Fe₃O₄ 4,5% e a de Fe₂O₃ 0,5% da espessura total da camada de produto de corrosão [8].

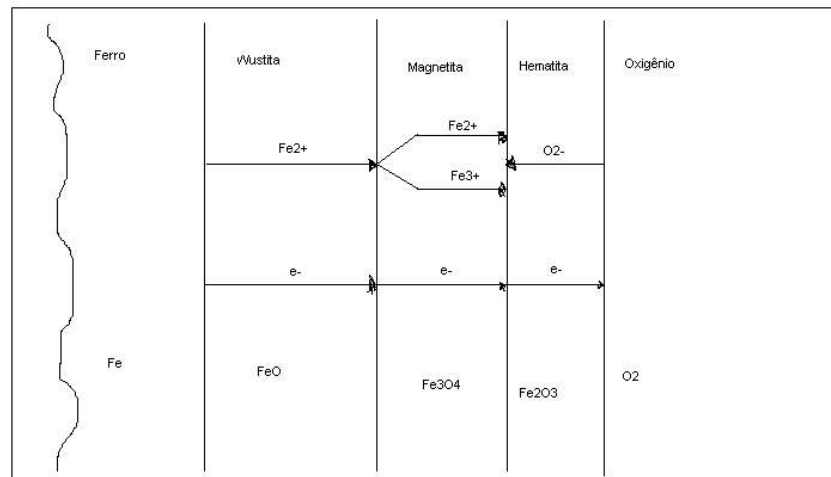


Figura 3.1. Representação esquemática da oxidação do ferro em oxigênio [11].

Ocorrem diferenças entre os mecanismos de oxidação a altas e a baixas temperaturas. Abaixo de 570°C, a velocidade de oxidação total é dada pela velocidade de crescimento do

Fe_3O_4 , enquanto uma camada de FeO é formada somente como uma película muito fina na interface camada/ferro.

A rápida formação do FeO quando ferro puro é oxidado pode ser retardada, ligando-se o ferro com um elemento que oxide preferencialmente sobre a superfície da liga, e impede o contato entre o óxido de ferro e o ferro [11]. Ligas de ferro com cromo são propensas à formação de espinélio ($(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$). Em aços contendo cromo há também a formação predominante de Cr_2O_3 , se a temperatura de oxidação for alta (acima de 700°C). O mecanismo de oxidação dos aços contendo cromo é bem complicado pelo fato de que além dos três óxidos de ferro, FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , também aparece Cr_2O_3 no produto de corrosão. “Ilhas” de FeCr_2O_4 foram observadas na fase FeO , e espinélio misto na camada de Fe_3O_4 , que atinge uma alta concentração na interface $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, e diminui com a distância da interface $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [11].

A adesão mecânica na interface liga/óxido é dependente da morfologia superficial. Como um exemplo, ligas de ferro com baixo teor de níquel, na faixa de 2 a 10%, desenvolvem interfaces onduladas. Ao mesmo tempo subescamas ocorrem preferencialmente ao longo dos contornos de grão, formando uma região com envelopes ricos em níquel penetrando a camada ocupada pela wustita relativamente dúctil e com partículas de óxidos misturadas à liga. A presença dessa interface intermediária, especialmente quando as fases metálicas e cerâmicas são relativamente dúcteis à temperatura de reação, podem assegurar uma boa adesão da carepa e poucas fraturas ao longo das rotas de penetração. Entretanto, estas interfaces são também resistentes ao processo de descarepação mecânica que precede a conformação na manufatura [8].

Quando as ligas são sujeitas à oxidação e descarepação, ou oxidação e redução, ou uma outra seqüência de operações químicas e mecânicas, mudanças na composição superficial e na sua uniformidade são inevitáveis. Revestimentos químicos podem ser aplicados para aumentar os benefícios ou para reduzir características adversas [8].

3.7. Corrosão em aços inoxidáveis

Para melhor compreensão da resistência dos aços inoxidáveis à corrosão é importante conhecer o que acontece quando os aços carbono comuns enferrujam. O ar que respiramos contém cerca de 21% de oxigênio, 78% de nitrogênio e o restante uma mistura de vapor de água e dióxido de carbono. Todos os metais reagem com o oxigênio e a água do ar formando uma camada superficial de óxidos. Esta camada, no caso dos aços carbono, é porosa e permite posteriores penetrações de oxigênio e água.

O cromo contido nos aços inoxidáveis reage com oxigênio do ar formando uma fina camada superficial. Apesar de muito fina, esta camada de óxido de cromo não é porosa o que impede que a superfície do aço entre em contato com a atmosfera. Isto previne a corrosão do aço provocada pelo meio ambiente.

Esta camada aderente e resistente é invisível a olho nu e permite que o brilho natural do metal possa ser visto. Se danificada, é capaz de se auto-regenerar quase instantaneamente mantendo a proteção do aço [2].

3.8. Oxidação do aço a elevadas temperaturas

Oxidação se refere a uma reação que produz elétrons, mas o termo oxidação é também freqüentemente usado para designar uma reação entre um metal ou liga e o ar, oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou atmosferas industriais mais complexas contendo quantidades significativas destes gases, produzindo óxidos. A oxidação pode ocorrer sob uma variedade de condições e pode também variar em intensidade desde leve, como no caso de reações com o ar à temperatura ambiente, até severa, como no caso dos escapamentos de gás, motores de foguetes, fornos e processos petroquímicos a altas temperaturas. Em sistemas reais, o comportamento dos metais em meios gasosos a temperaturas elevadas é altamente dependente da solubilidade da fase gasosa no metal e de outras propriedades dos produtos de corrosão tais como resistência mecânica, estrutura, espessura e adesão. Já que a resistência mecânica da camada do produto de oxidação ou óxido é normalmente desprezível, a oxidação tem o efeito de reduzir as áreas das seções dos componentes metálicos. O óxido ou produto de oxidação pode ser uniforme ou penetrar localmente até profundidades relativamente grandes. A importância do óxido sobre a oxidação posterior origina-se do fato de que ele forma uma barreira entre o metal e o ar (Figura 3.2) [11].

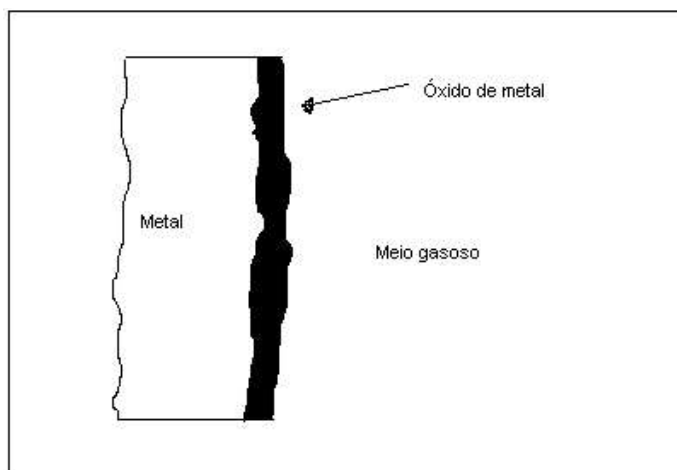


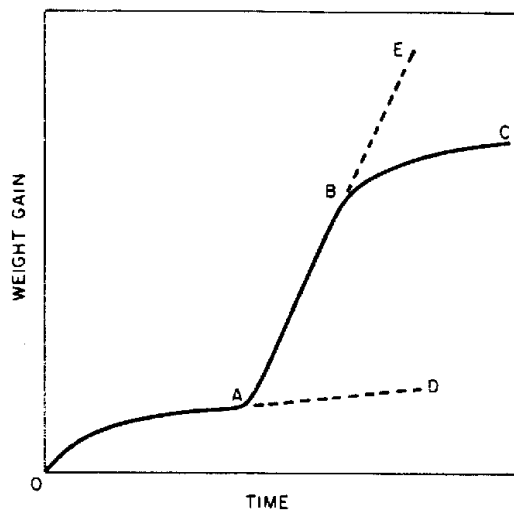
Figura 3.2 Ilustração esquemática do produto de oxidação sobre a superfície metálica [11]

3.8.1. Características da oxidação

Conforme mencionado anteriormente, a alta resistência à oxidação dos aços inoxidáveis é geralmente associada à formação do óxido crômico Cr_2O_3 . Este óxido não é usualmente puro e pode conter pequenos teores de ferro e níquel. Ele é formado na maioria dos aços inoxidáveis sob condições oxidantes brandas e nos aços inoxidáveis ao cromo sob condições oxidantes mais severas. Este óxido é formado a uma taxa muito lenta, uma vez que a difusão do cátion através dele, que se pensa ser o processo controlador deste crescimento, é muito lenta. Aços inoxidáveis baixo cromo podem formar o espinélio FeCr_2O_4 (que também pode ser descrito pela equação $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ com o valor de x próximo de 2), e sob certas condições o espinélio pode ser relativamente protetor. Entretanto, a formação e manutenção de Cr_2O_3 permite uma melhor situação de proteção.

A presença inicial de películas de Cr_2O_3 não garante alta resistência à oxidação como uma função do tempo sob condições brandas de oxidação. Um número de mudanças possíveis pode ter lugar no comportamento da oxidação com o tempo (Figura 3.3). Sob condições brandas de oxidação a película protetora de Cr_2O_3 é mantida, com sua cinética de crescimento aproximando-se de uma relação parabólica curva (OAD) (Figura 3.3). Já sob condições mais severas de oxidação, o crescimento do óxido pode inicialmente seguir a curva OA, mas em algum ponto um súbito aumento na taxa de crescimento pode ocorrer, como indicado pela curva AB. Isto é conhecido como “irrupção”, e sua ocorrência é dependente da composição da liga, meio ambiente e tempo. Esta irrupção corresponde à formação de uma película dupla consistindo de uma camada interna de um espinélio (FeCr_2O_4) e uma camada externa de óxido férrico (Fe_2O_3).

Figura 3.3 Curvas típica de crescimento de óxido para aços inoxidáveis [7].



Dependendo da composição da liga e das condições do ambiente, a rápida oxidação pode continuar, como indica a curva ABE, ou a taxa de oxidação pode novamente decrescer, como mostra a curva BC. Como o óxido fica mais espesso ao longo da curva BC, trincas da película podem originar o surgimento de rápida oxidação, particularmente quando a película ultrapassa 10 μ m. Em temperaturas muito altas ($\approx 1200^{\circ}\text{C}$) o Cr_2O_3 pode começar a volatilizar.

A situação mais desejável é aquela definida pela curva OAD, a formação e manutenção de um crescimento muito lento da película de Cr_2O_3 nos aços inoxidáveis [7].

3.9. Efeitos do meio ambiente

A resistência à oxidação de aços inoxidáveis no ar é sensivelmente reduzida na presença de vapor d'água. A taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico SAE 304 no ar a 900°C é aumentada por um fator de sete pela introdução de 5 % de água. O efeito prejudicial do vapor d'água é atribuído à redução da plasticidade da película protetora. Devido aos efeitos prejudiciais do vapor d'água sobre a resistência à corrosão, o limite de temperatura para serviço em ar úmido pode ser ajustado reduzindo 38 a 65°C na temperatura limite usada para o ar seco [7].

3.10. Mecanismo e cinética de oxidação

A formação das camadas de óxidos compactos por oxidação a altas temperaturas de ligas metálicas emprega os processos complexos de difusão e de reações químicas e é controlado pelos processos mais lentos dominantes [12].

Pilling e Bedworth [13] propuseram que a resistência à corrosão deve estar relacionada com a razão entre o volume do óxido e do metal. Matematicamente, esta razão pode ser expressa como:

$$R = V_{ox}/V_m = Wd/wD \quad (2)$$

onde: V_{ox} e V_m são o volume do óxido e o volume do metal usado na formação do óxido, W é a massa molar do óxido, w é a massa atômica do metal, D é a densidade do óxido e d a densidade do metal. De acordo com estes autores, a razão de volume menor que um não produz óxido suficiente para cobrir o metal, não sendo assim protetor. Da mesma maneira, para R maior que um, tende-se a introduzir tensões de compressão no óxido, que também causam baixa resistência à oxidação devido à formação de trincas no óxido (Tabela 3.1).

A razão de volume não prediz precisamente a resistência à oxidação, embora alguma concordância quantitativa possa ser notada. Esta ausência de concordância total é devida a certas propriedades do óxido tais como aderência, pressão de vapor, plasticidade, condutividade elétrica e outras que determinam a resistência à oxidação.

O processo de oxidação de um metal tem início através da reação do metal com o meio resultando num produto de reação sobre a superfície do metal. A continuação da oxidação é determinada não somente pela afinidade dos dois reagentes, um pelo outro, mas pelos processos de difusão de um ou ambos os reagentes através da camada de produto de reação, ou outras reações na interface das fases. O mecanismo total de oxidação pode envolver vários processos parciais (Figura 3.4), entre os quais o mais lento é sempre o determinante da velocidade. Os vários processos parciais podem ser:

- *A.* Reações na interface de fases, tais como:
 1. Adsorção química de moléculas não metálicas, seguida por ruptura das moléculas na interface gás/óxido.
 2. Transferência do metal da fase metálica na forma de íons e elétrons para a interface metal/óxido.

Tabela 3.1 Razões de volume de alguns metais [11].

Metal	Razão de volume V_{ox}/V_m
Óxidos protetores	
Al	1,28
Co	1,99
Cr	1,99
Cu	1,68
Fe	1,77
Ni	1,52
Pb	1,4
Si	2,27
Óxidos não protetores	
Ag	1,59
Cd	1,21
Mo	3,4
Na	0,57
Nb	2,61
Ta	2,33
Ti	1,95
U	3,05

3. Nucleação de óxido.
 4. Crescimento do óxido cristalino.
- **B.** Difusão ou transporte de cátions, ânions e elétrons através da camada espessa de óxido (ou escama).
 - **C.** Transporte das espécies reagentes através das películas finas em que existe um campo elétrico.

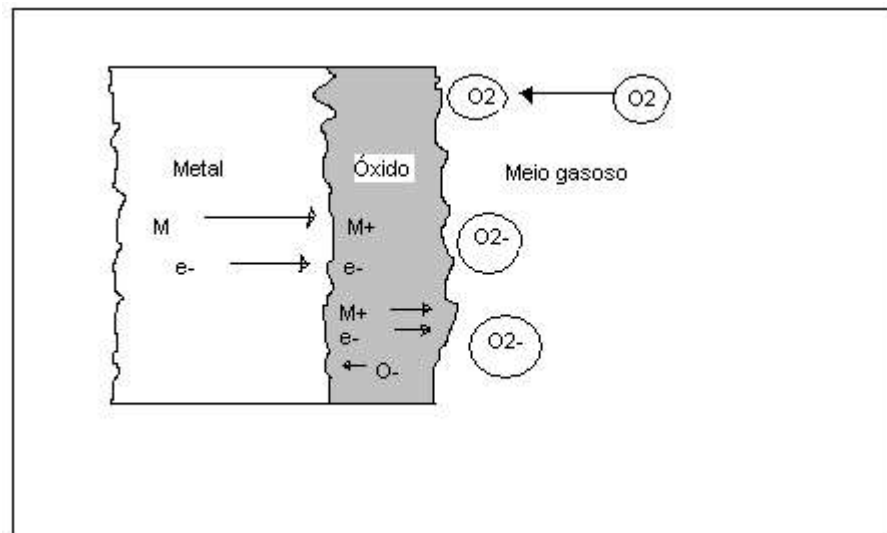
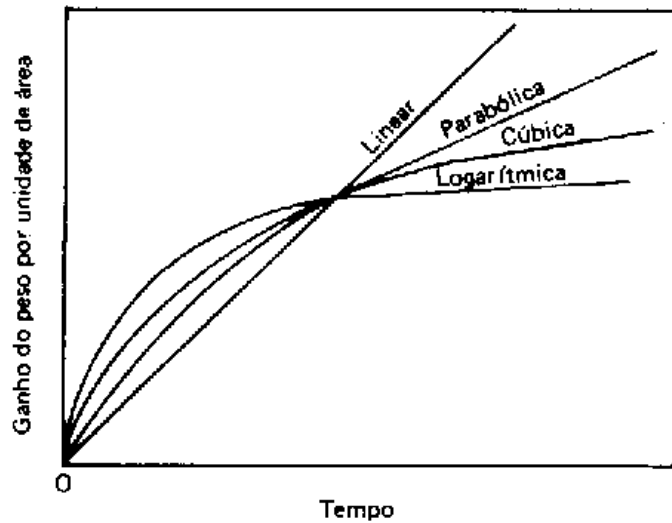


Figura 3.4 Ilustração esquemática dos vários processos parciais possíveis durante a oxidação de um metal [11].

Sob o ponto de vista da engenharia, a velocidade de reação (cinética de oxidação) é o parâmetro mais importante na oxidação de metais. A velocidade de reação é geralmente medida e expressa como ganho de massa por unidade de área. Várias leis empíricas de velocidade têm sido observadas durante a oxidação de diferentes metais sob condições variadas, como é ilustrado na Figura 3.5, em que o ganho de massa por unidade de área é mostrado como uma função do tempo.

Figura 3.5 Leis de velocidade de oxidação [11].



Lei de velocidade linear- Se o óxido formado sobre o metal não for protetor, ele não previne o contato oxigênio/metal. Em tais casos, a velocidade de crescimento do óxido é independente da espessura do óxido (x). A lei de velocidade de crescimento do óxido pode ser então expressa como:

$$dx/dt = k_l \quad (3)$$

em que k_l é a constante da velocidade linear e t é o tempo. A constante da velocidade linear representa a velocidade na qual alguma dissociação molecular ou alguma outra etapa de reação na interface, controla a velocidade de reação total [11].

A oxidação linear é característica de metais para os quais um produto de corrosão poroso e quebradiço é formado, não representando, então, uma barreira à difusão entre os dois reagentes (metal e meio) [13].

Lei de velocidade parabólica- A oxidação dos metais puros segue uma lei de velocidade parabólica

$$W^2 = k_p t + C \quad (4)$$

em que W é o ganho de massa por unidade de área, t é tempo, k_p a constante de velocidade parabólica e C uma constante. Vários metais que oxidam a altas temperaturas obedecem a esta lei de velocidade e produzem uma linha reta no gráfico que relaciona W^2 com o tempo. Uma vez que o óxido inicialmente formado sobre a superfície metálica separa fisicamente o metal e o oxigênio, a oxidação posterior envolve duas etapas:

1. Reações nas interfaces metal/óxido e óxido/oxigênio.
2. Transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, através do óxido. O mais lento dos dois processos controla a velocidade de crescimento do óxido. Nos estágios iniciais de oxidação, a etapa 1 controla o processo e quando o óxido aumenta em espessura, a etapa 2 torna-se a controladora da velocidade [11].

A forma da equação de oxidação parabólica é típica de reações controladas pela difusão no estado não permanente [13].

Lei de velocidade cúbica- Sob condições específicas, alguns metais oxidam de acordo com a lei de velocidade cúbica:

$$W^3 = k_c t + C \quad (5)$$

em que W é o ganho de massa por unidade de área, k_c é a constante da velocidade cúbica e C uma constante. Neste caso, a oxidação é explicada como sendo controlada por difusão, dissolução de oxigênio no metal, características morfológicas e difusão iônica através do produto de corrosão.

Lei de velocidade logarítmica- A lei de velocidade logarítmica é dada pela expressão:

$$W = k_e \log (Ct + A) \quad (6)$$

em que k_e , C_e e A são constantes. A oxidação logarítmica é geralmente observada em camadas finas de óxido, a baixas temperaturas. O mecanismo exato não é completamente compreendido, mas sabe-se que a oxidação logarítmica origina-se de efeitos de campos elétricos em camadas de óxidos muito finas, auxiliando o transporte iônico através do óxido.

Alguns metais que obedecem à lei de velocidade logarítmica, sob condições específicas, seguem a lei de oxidação inversa do logaritmo, como dada pela equação:

$$1/W = C + k_i \log t \quad (7)$$

em que k_i e C são constantes.

Diversos metais obedecem a diferentes leis de velocidade em diferentes estágios de oxidação, dependendo do tempo, temperatura ou espessura do óxido [11].

Analisando a figura 3.5 e as equações (3), (4), (5), (6) e (7), temos que uma taxa de oxidação linear é a menos desejável. As taxas de oxidação logarítmicas e parabólicas são as mais desejáveis para ligas usadas em meios oxidantes em altas temperaturas. Materiais que oxidam logaritmicamente (ou de acordo com o inverso da relação logarítmica) alcançam um aparente limite na espessura do filme [13].

3.10.1. Temperatura e tempo: fatores de base da oxidação dos aços

Nas condições de temperatura e de atmosfera habituais do reaquecimento, a oxidação do aço é controlada pela difusão de átomos do ferro através do óxido e o fenômeno é então regido por uma lei da forma [10]:

$$y = y_0 e^{-E/T} \sqrt{t} \quad (1)$$

onde y é a espessura do metal oxidado, T é a temperatura e t é o tempo. As constantes y_0 e E resultam de ensaios de oxidação dos aços em laboratório.

Conhecendo a história térmica de uma placa durante o seu reaquecimento, pode-se calcular a perda de metal aplicando esta lei ao aumento da temperatura da superfície do produto.

Este modelo de oxidação supõe, contudo que as duas condições seguintes sejam atendidas:

– O aporte de oxigênio na superfície das placas é sempre suficiente para que a oxidação fique bem controlada pela difusão dos átomos de ferro.

– O óxido formado adere ao metal.

Em geral, quanto menor a espessura de um produto de corrosão maior será a aderência desse produto [10].

3.10.2. Influência da temperatura sobre a velocidade de oxidação

Para se chegar a algumas conclusões sobre a velocidade de oxidação, é indispensável fazer algumas hipóteses simplificadoras. São necessárias as seguintes condições nas películas de oxidação superficial do ferro: [14]

- a) A variação da concentração em função da distância ser linear em cada camada da película.
- b) As concentrações nas interfaces são dadas pelas concentrações de equilíbrio das fases correspondentes em contato.
- c) O coeficiente de difusão D é constante sobre toda a espessura de cada uma das camadas da película.

Neste caso, a curva a que se chega é uma reta. Tem-se então:

1ª) O processo de difusão na camada de FeO é regido por uma energia de ativação igual à 169kJ/mol.

2ª) Os teores em oxigênio do óxido de ferro nas interfaces FeO-Fe e FeO-Fe₃O₄ da película, são sensivelmente independentes da temperatura.

Entre 700-1250°C, a energia de ativação de 169kJ/mol traduz indiferentemente o processo de crescimento de qualquer uma das três camadas da película (wustita, hematita e magnetita) [14].

Assim o crescimento e a constituição das películas aderentes não apresentam nenhuma anomalia próxima a 910°C, que corresponde à transformação $\alpha \leftrightarrow \gamma$ do ferro (transformação Curie, para o ferro puro).

3.10.3. Lei de crescimento isotérmico das camadas

No caso do ferro a espessura da película e de cada uma das três camadas que a constituem cresce em função do tempo, seguindo uma lei parabólica segundo a equação:

$$e_i = k_i \sqrt{t} \quad (i = 1 \text{ a } 3) \quad (8)$$

onde e_i é a espessura da camada considerada, k_i uma constante e t o tempo (para o FeO se escreveria: $e_3 = k_3 \sqrt{t}$ e a película inteira $e = k \sqrt{t}$).

O fato de que as espessuras das três camadas crescem em função do tempo, segundo uma lei parabólica, indica que o processo de oxidação superficial é regido pela difusão dos diversos íons que estão participando. Ou seja, as reações que se produzem nas interfaces das diferentes camadas da película não têm nenhuma ação limitante sobre a velocidade de crescimento delas. O crescimento isotérmico da espessura da camada de FeO segue uma lei parabólica. Entretanto, a determinação, a partir de dados experimentais, da lei de crescimento dos óxidos superiores, é mais delicada e deve ser discutida.

É natural de se pensar que a oxidação, antes de alcançar um regime permanente, apresente um período de perturbação que corresponde aos tempos de oxidação curtos ou muito curtos. Para determinar a lei que rege o crescimento das espessuras das camadas de Fe₂O₃ e de Fe₃O₄, é indispensável determinar previamente o tempo mínimo t_0 , a partir do qual o regime permanente de oxidação pode ser considerado como estável às diversas temperaturas.

No estudo, em função da duração da oxidação, as espessuras relativas e_1/e e e_2/e das camadas de Fe₂O₃ e de Fe₃O₄ na espessura total da película formada (e) a uma temperatura T_0 , Paidassi [14] constatou que estas espessuras relativas decrescem quando a duração da oxidação t aumenta a partir de valores baixos, pois eles se estabilizam a partir de $t = t_0$ até os valores constantes. Paidassi [14] verificou também que a espessura e_3 da camada de FeO, após

um curto período de perturbação de crescimento de duração $t_1 < t_0$, aumenta, conforme a lei parabólica de crescimento que corresponde aos valores médios da duração da oxidação.

O regime permanente na oxidação superficial do ferro se estabelece muito rapidamente a temperaturas superiores a 700°C após uma ou duas horas a 700°C, e após poucos minutos a 1000°C [14].

3.11. Métodos de análise

3.11.1. Lei de oxidação em função da temperatura

Observa-se em função da temperatura absoluta uma lei simples que permite exprimir a velocidade da oxidação das ligas ferrosas, sob a forma:

$$R = T^n \quad n = \text{constante} \quad (9)$$

onde R é a espessura da camada e T temperatura.

A mesma fórmula empírica é aplicável ao caso onde a oxidação é controlada pela difusão através do óxido. O coeficiente constante da parábola oxidação-tempo (k) é expresso em função da temperatura absoluta por uma fórmula do tipo:

$$k = 2W(dW/dt) = AT^n \quad \text{ou} \quad \log k = n \log T + \log A \quad (10)$$

onde A e n são constantes sem significado físico e W é o ganho de massa.

Resultados obtidos no caso do cobre e de latões confirmam estas observações. Foram dadas a essas curvas uma interpretação analítica:

$$d \log k / dT = Q/RT^2 \quad \text{ou} \quad k = A e^{-Q/RT} \quad (11)$$

susceptível de receber uma interpretação física.

De fato, fazendo a hipótese de que a difusão de uma molécula de oxigênio não se pode operar através de um elemento estrutural de óxido (íon ou molécula), que se a energia desta ultrapassa um valor crítico e ligando por um mecanismo cinético desta energia à temperatura absoluta, um cálculo estatístico permite calcular pela constante de oxidação k uma fórmula do tipo precedente.

No caso do ferro há uma variação linear da oxidação em função da temperatura até próximo de 1320°C [15]:

$$W = AT+B \quad (12)$$

tendo acima desta temperatura uma aceleração extremamente rápida.

Esse comportamento “explosivo” de oxidação, quando se ultrapassa uma temperatura desse valor, foi explicado como um aumento de temperatura da amostra devido a reação exotérmica de formação do óxido Fe_3O_4 (combustão viva) e para a ausência de ação protetora da escória formada acima de seu ponto de fusão.

A temperaturas mais baixas ($550^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$), as anomalias no comportamento da oxidação para o caso do oxigênio e do ar não são encontradas nem para o vapor d’água, nem para o gás carbônico.

As curvas de cinética de oxidação têm em geral um comportamento exponencial; todavia, no caso do ar e do oxigênio, numa região perturbada ($985^\circ\text{C} - 1095^\circ\text{C}$), surge uma anomalia que corresponde a uma diminuição da oxidação em função da temperatura. Isto é atribuído ao fato de aparecer sobre as amostras aumentos de volume localizados correspondentes a descolamentos da camada de óxido. Elas levam a um atraso da oxidação posterior nestas regiões que aparecem em baixo relevo após decapagem. O estudo da camada de óxido mostra que o ferro no estado ferroso diminui em importância relativa, de acordo com o fato que o aumento de volume dará origem às zonas onde se observam os óxidos superiores do ferro.

Estes fenômenos já tinham sido observados por Pilling e Bedworth (14), que tinham obtido no caso do ferro de maneira variável, irregularidades devidas ao descolamento das camadas de óxido e à presença de zonas superoxidadas especialmente quando a espessura do óxido se tornava notável [15].

3.11.2. Método gravimétrico

A cinética de oxidação superficial do ferro é freqüentemente determinada a partir de curvas dando o aumento de massa da amostra nas diferentes temperaturas. As curvas nos intervalos de temperaturas estudados são geralmente de comportamento parabólico e podem ser representadas em primeira aproximação por uma equação do tipo:

$$\Delta_{\text{me}} = k_{\text{me}} \sqrt{t} \quad (13)$$

onde Δ_{me} é o aumento de massa medido por centímetro quadrado de superfície inicial da amostra, t é o tempo e k_{me} é a constante gravimétrica correspondente.

A constante gravimétrica pode ser calculada com uma precisão suficiente a partir das medidas das espessuras das camadas. No intervalo entre $700-1300^\circ\text{C}$, onde as espessuras relativas das camadas são invariáveis e a composição e o peso específico médio da camada de FeO são sensivelmente constantes, tem-se:

$$k_{me} = \alpha k \quad (14)$$

onde k_{me} a constante gravimétrica calculada, α é uma constante e k é a constante gravimétrica do ferro puro.

Por causa desta proporcionalidade, a equivalência entre k e k_{me} é perfeita no intervalo 700-1250° C.

A equivalência dos métodos gravimétrico e micrográfico no estudo da influência da temperatura sobre a velocidade de oxidação do ferro, desaparece então, desde que os defeitos de crescimento afetam a película de forma apreciável. Para determinar as condições desta equivalência, tem-se de precisar as condições nas quais os defeitos de crescimento se tornam importantes na película.

No intervalo entre 700-1250°C, os únicos defeitos que nas condições operatórias podem afetar gravemente a película são os aumentos de volume localizados e os deslocamentos [14].

3.12. Laminação Steckel

Uma “Laminação Steckel” a quente compreende um desbastador reversível e o laminador acabador Steckel. A cadeira reversível Steckel não difere de um reversível comum; é um laminador quadro reversível de cilindros de encosto trabalhando em mancais de rolamento ou autolubrificantes e com cilindros de trabalho acionados. De cada lado dessa cadeira (Figura 3.6) encontram-se cilindros propulsores e fornos providos de bobinadeiras chamadas de dromos, contidos em fornos e que mantém a bobina de aço aquecida [16].

É usado como laminador de acabamento, através de deformação com bobinamento entre passes, reduzindo a espessura do esboço para uma tira na espessura requerida [9]. Para o processo de acabamento as placas chegam ao laminador Steckel a aproximadamente 1070°C para o aço SAE 304 e 995°C para o aço SAE 430.

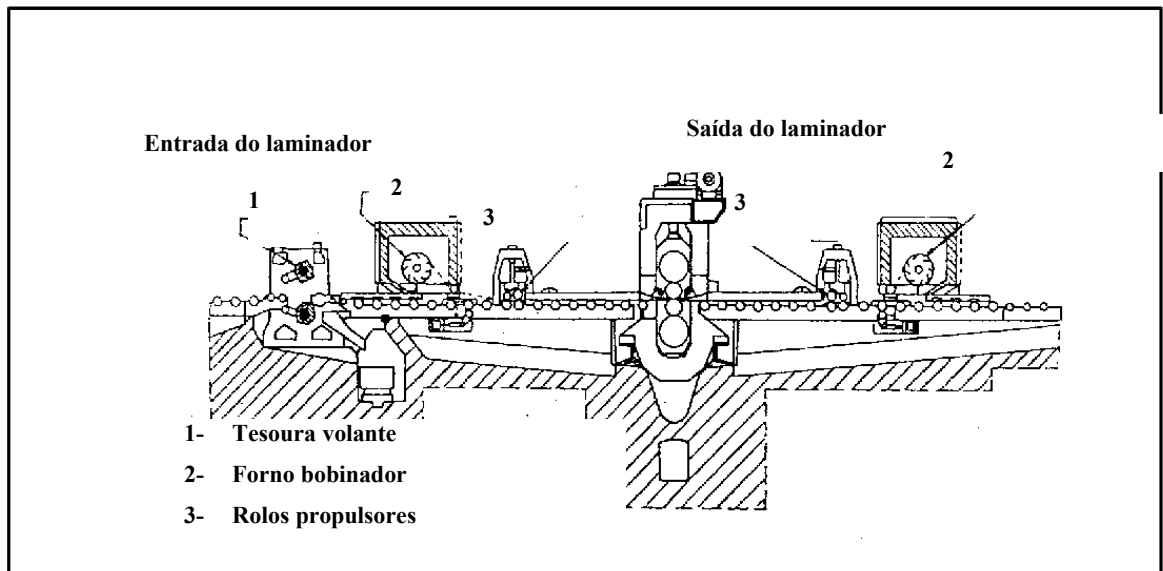


Figura 3.6 Laminador Steckel a quente [16].

Capítulo 4. Procedimento Experimental

As amostras utilizadas são de aços inoxidáveis SAE 304 e SAE 430 laminados a quente e foram fornecidas pela ACESITA. As dimensões foram de aproximadamente 1,0 x 2,0 x 0,3 cm (largura, comprimento e espessura, respectivamente) e tanto amostras com a carepa industrial e com esta carepa já removida foram utilizadas. A Tabela 4.1 mostra as composições químicas dos aços SAE 304 e SAE 430. A preparação de amostras não oxidadas em dimensões apropriadas para as análises termogravimétricas foi feita através de corte mecânico, devido a impedimentos operacionais para a execução do corte por eletroerosão. Para se evitar a geração de calor utilizou-se um sistema de resfriamento com água durante todo o processo de corte. As tensões eventualmente geradas nas amostras durante o seu corte devem ser minimizadas em parte pelo aquecimento para a oxidação a que foram submetidas as amostras.

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento SDT2960 da TA Instruments entre a temperatura ambiente e 1200°C a uma taxa de aquecimento de 20°C /min e com fluxo de ar sintético de 100mL/min. Posteriormente foram realizados experimentos em condições isotérmicas a partir de 600°C, com incrementos da ordem de 100°C, até 1200°C. O tempo de cada experimento isotérmico foi de uma hora. Entretanto, estes ensaios não se mostraram confiáveis devido às pequenas dimensões das amostras, com massas da ordem de 100mg, de modo que não existia uma boa reprodutibilidade dos resultados. Sendo assim, os resultados obtidos nestes ensaios foram descartados.

Os experimentos de oxidação foram então realizados em um forno tubular utilizando-se navículas de alumina e atmosfera dinâmica de ar sintético com 3ppm de umidade. As amostras com as dimensões mencionadas anteriormente foram lixadas com lixa d'água até a lixa 150. Os ensaios tiveram duração de 10, 20 e 30 minutos (aquecimento e isotérmico) nas temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1125, 1150, 1175 e 1200°C, sendo que para algumas amostras também foram feitos ensaios a 1140°C. Estes tempos foram escolhidos tendo em vista a duração do processo de laminação industrial.

O ganho de massa das amostras foi medido através de pesagens antes e após os ensaios, onde eram verificadas as diferenças entre as massas final e inicial em balança digital com 0,0001.

A identificação das fases presentes na carepa industrial e no material oxidado de alguns experimentos foi feita por meio da combinação de ensaios de difração de raios-X e de espectroscopia Mössbauer. Os difratogramas foram obtidos entre 20° e 65° (2 θ , 2°/min) em

um difratômetro marca Shimadzu modelo XRD6000 equipado com tubo de cobalto e filtro de ferro. A identificação das fases presentes foi realizada com o programa JADE após a subtração do background e do $K_{\alpha 2}$.

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro convencional operando no modo de aceleração constante. Os absorvedores foram preparados misturando-se aproximadamente 25mg do pó da camada de óxido com sacarose de modo a se obter uma espessura de cerca de 10mg Fe/cm². Os espectros foram ajustados computacionalmente utilizando-se sextetos e/ou dubletos na forma de Lorentzianas.

Tabela 4.1 Composições químicas dos aços SAE 304 e SAE 430

Aço	% C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%P	%S	N2 ppm
SAE 430	0,04/	0,18/	0,20/	16,00/	-	0/	0/	250/
	0,060	0,60	0,50	16,50		0,040	0,010	600
SAE 304	0,04/	0,85/	0,30/	18,00/	8,00/	0/	0/	350/
	0,07	1,15	0,70	18,80	8,35	0,040	0,010	650

Capítulo 5. Resultados e discussões

5.1. Análise termogravimétrica

Como mencionado anteriormente, os resultados obtidos por este método não foram representativos devido ao fato das amostras possuírem dimensões muito reduzidas, o que não permitiu a obtenção de amostras padronizadas que garantissem a reprodutibilidade destes resultados.

A Figura 5.1 mostra uma comparação de resultados para o aço SAE 430, onde se pode notar que não há coerência entre o aumento de temperatura e a variação de massa das amostras, pois a variação para 1200°C ficou abaixo das variações para 1175°C e 1150°C.

Esta discrepância de resultados foi observada para inúmeros ensaios, mostrando a inviabilidade de se utilizar o equipamento SDT 2960 para este tipo de estudo. Portanto, todos os experimentos referentes a este equipamento foram descartados e não serão novamente mencionados neste trabalho.

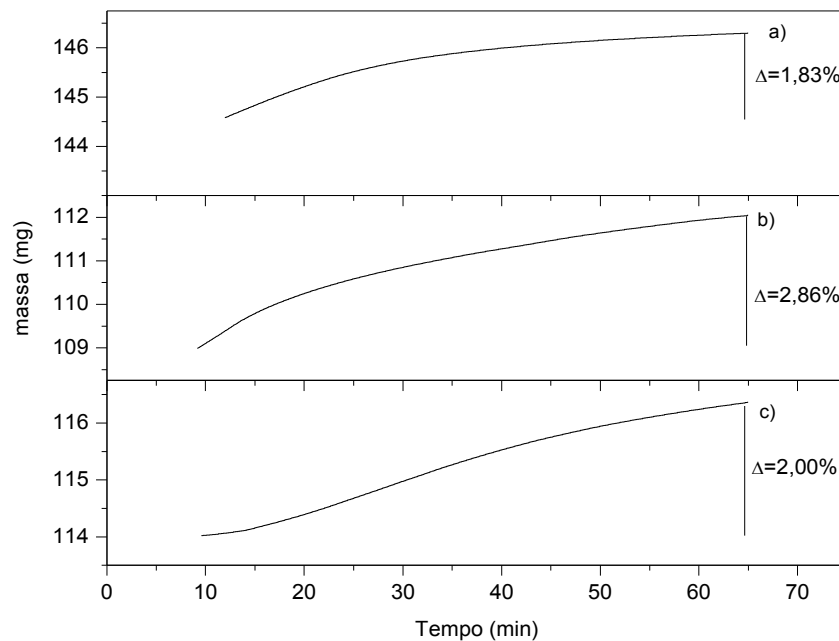


Figura 5.1 Comparação entre variação de massa com relação ao tempo para amostras do aço SAE 430: a) 1200°C, b) 1175°C e c) 1150°C.

5.2. Oxidação no forno tubular

A resistência mecânica e a aderência da camada de óxido das amostras oxidadas mostraram dependência com a temperatura, o tempo de duração do ensaio e o tipo de aço. No caso do aço SAE 430 o óxido é mais aderente nas temperaturas mais baixas de ensaio (900°C, 1000°C, 1050°C) e para tempos menores (10 e 20 minutos) do que para 30 minutos, e curiosamente bastante aderente também a 1200°C. Já o aço SAE 304 apresentou uma camada menos resistente e que se estilhaçava facilmente durante o resfriamento, o que se justifica pelo fato do coeficiente de dilatação térmica da carepa ser diferente do coeficiente do aço, tendo também maior resistência os óxidos formados em temperaturas mais baixas e tempos menores de oxidação.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as carepas típicas dos aços SAE 304 e 430.

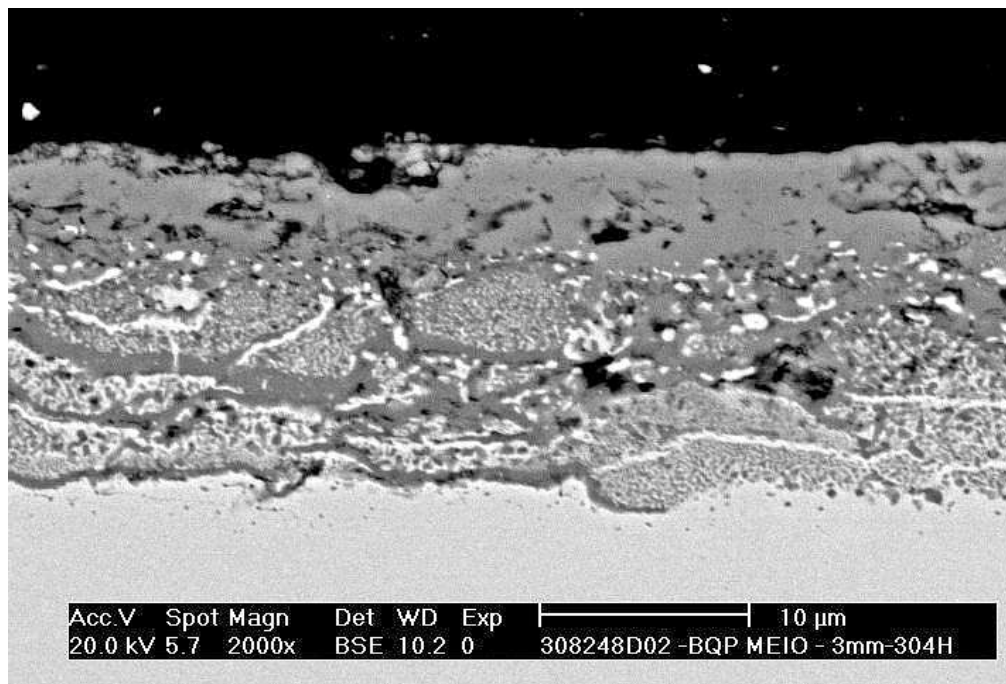


Figura 5.2 Carepa típica SAE 304 [micrografia gentilmente cedidas pela Acesita S.A.].

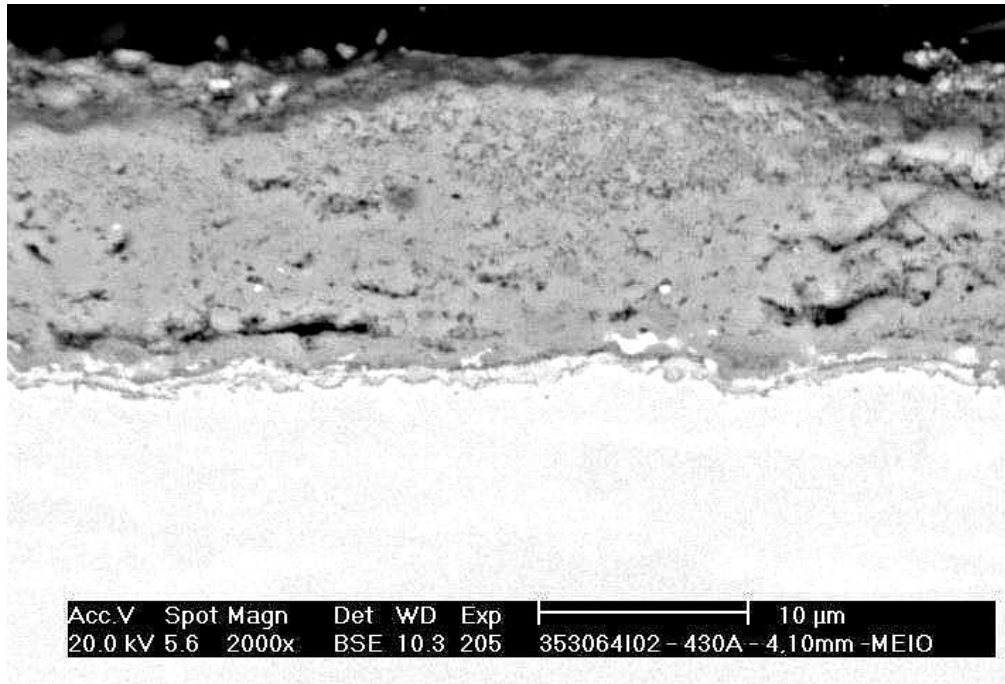


Figura 5.3 Carepa típica SAE 430 [micrografia gentilmente cedidas pela Acesita S.A.].

As amostras oxidadas em temperaturas inferiores a 900°C não sofreram oxidação relevante tanto para o aço SAE 430 quanto para o aço SAE 304.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 são mostradas comparações entre a variação de massa por área superficial como uma função do tempo a diferentes temperaturas para os aços SAE 430 e SAE 304, respectivamente. Todas as curvas apresentam o mesmo comportamento, tendo como característica um significativo aumento da oxidação com o aumento do tempo, de forma linear, que difere do comportamento parabólico esperado [11, 13]. Este comportamento aparentemente linear pode ser explicado pelo tempo reduzido dos ensaios de modo que a região estudada está localizada no início da parábola, que por aproximação pode ser considerada uma reta.

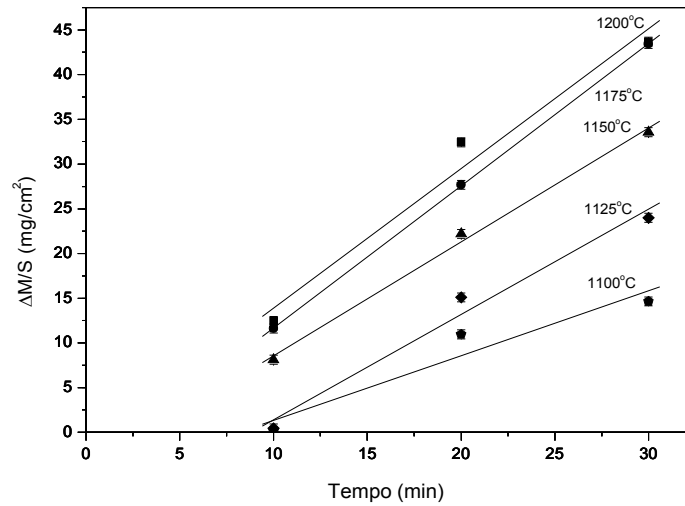


Figura 5.4. Variação de massa por área superficial em relação ao tempo para o aço SAE 430. As linhas sólidas são os melhores ajustes lineares aos dados experimentais.

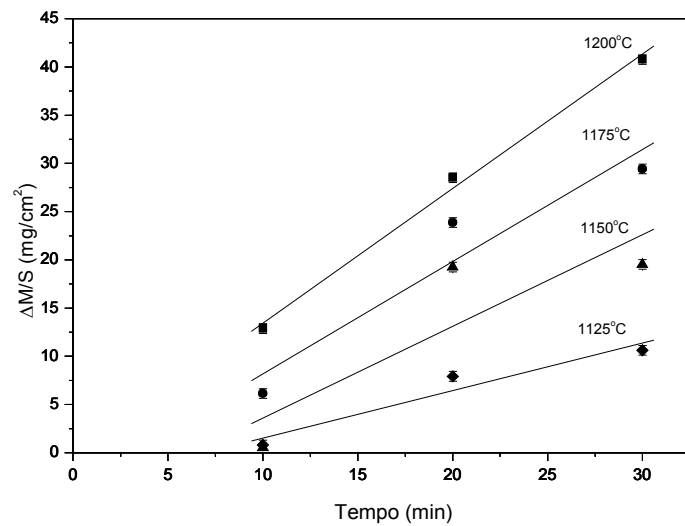


Figura 5.5. Variação de massa por área superficial em relação ao tempo para o aço SAE 304. As linhas sólidas são os melhores ajustes lineares aos dados experimentais.

Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são mostrados os valores dos parâmetros encontrados experimentalmente para os aços SAE 430 e SAE 304 de acordo com a equação linear $\Delta M/S = a + kt$ que descreve de maneira apropriada o comportamento da oxidação de acordo com as temperaturas dos ensaios, onde ΔM é a variação de massa por área superficial, t o tempo e k correspondendo à velocidade de oxidação.

Tabela 5.1 Valores experimentais dos parâmetros a e k da equação $\Delta M/S = a + kt$ do aço SAE 430.

Temperatura (°C)	a (mg/cm ²)	k (mg/cm ² xmin)
1200	-1,72	1,56
1175	-4,24	1,59
1150	-4,14	1,27
1125	-10,37	1,18
1100	-5,91	0,72

Tabela 5.2. Valores experimentais dos parâmetros a e k da equação $\Delta M/S = a + kt$ do aço SAE 304.

Temperatura (°C)	a (mg/cm ²)	k (mg/cm ² xmin)
1200	-0,51	1,40
1175	-3,46	1,16
1150	-5,90	0,95
1125	-3,39	0,49

Em um trabalho similar a este estudo, Sabioni et al. [17] encontraram um comportamento parabólico de oxidação para os aços SAE 304 e SAE 439, porém os ensaios foram realizados com tempos de oxidação de até 50 horas a 950 °C. Portanto, a diferença no comportamento da oxidação quando comparada ao presente estudo parece estar relacionada à duração dos experimentos. Saeki et al. [18] também encontraram um comportamento parabólico para o aço SAE 304 porém a 1000°C e com tempos de aquecimento de uma hora, mas no intervalo de tempo utilizado neste trabalho (10 a 30 minutos) também se verifica um comportamento linear. Estes autores também afirmam que o modelo parabólico de oxidação precisa ser revisto para tempos muito pequenos de oxidação. Saeki et al. [19] encontraram para os estágios iniciais de oxidação (menos de 10 minutos) um comportamento linear e não um comportamento parabólico como esperado, pois se acredita que no estágio inicial de

oxidação o filme de óxido não é compacto e que a taxa de oxidação não é controlada pela migração do cátion através do filme de óxido.

Na Tabela 5.3 são mostradas as perdas por oxidação para as condições dos ensaios de oxidação estudadas onde se observa, para ambos os aços, que a oxidação tende a aumentar rapidamente à medida que o tempo e a temperatura do ensaio aumentam, passando de uma perda desprezível a 1100°C passando para valores acima de 40 mg/cm², com melhor desempenho para o aço SAE 304 em relação ao aço SAE 430.

Tabela 5.3 Comparação do ganho por oxidação em mg/cm² dos aços SAE 430 e SAE 304.

Temperatura (°C)	10 minutos		30 minutos	
	430	304	430	304
1200	12,44	12,82	43,67	40,98
1175	11,61	6,16	43,43	29,44
1150	8,13	0,53	33,56	19,52
1125	0,45	0,79	23,99	10,63
1100	0,15	0,00	14,645	1,51

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram o comportamento da oxidação como uma função da temperatura para os aços SAE 430 e SAE 304, respectivamente. Estas figuras mostram claramente os efeitos da temperatura e dos tempos de aquecimento nas velocidades de oxidação de ambos os aços. Por exemplo, pode-se observar na Figura 5.4 que para o aço SAE 430 a oxidação começa a ser relevante a partir de 1050°C para 30 minutos de ensaio, tendo cerca de 5mg/cm² de ganho de massa e alcançando aproximadamente 45mg/cm² a 1200°C. Na Figura 5.5 referente ao aço SAE 304 a oxidação só começa a ser considerável acima de 1125°C e para 30 minutos de ensaio, com aproximadamente 10mg/cm² de ganho de massa e alcançando cerca de 40mg/cm² a 1200°C.

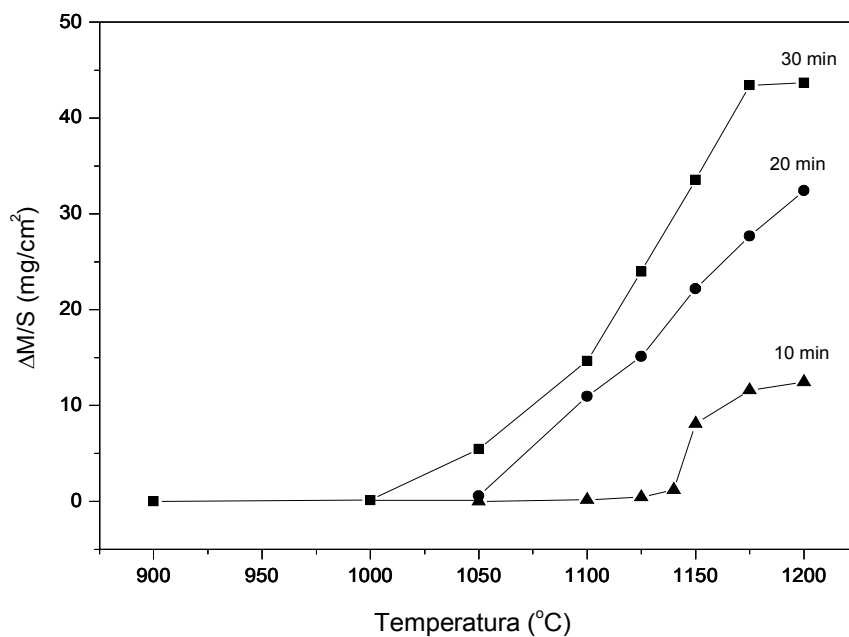


Figura 5.6. Variação de massa por área superficial em relação à temperatura para o aço SAE 430. As linhas sólidas são apenas uma guia para os olhos.

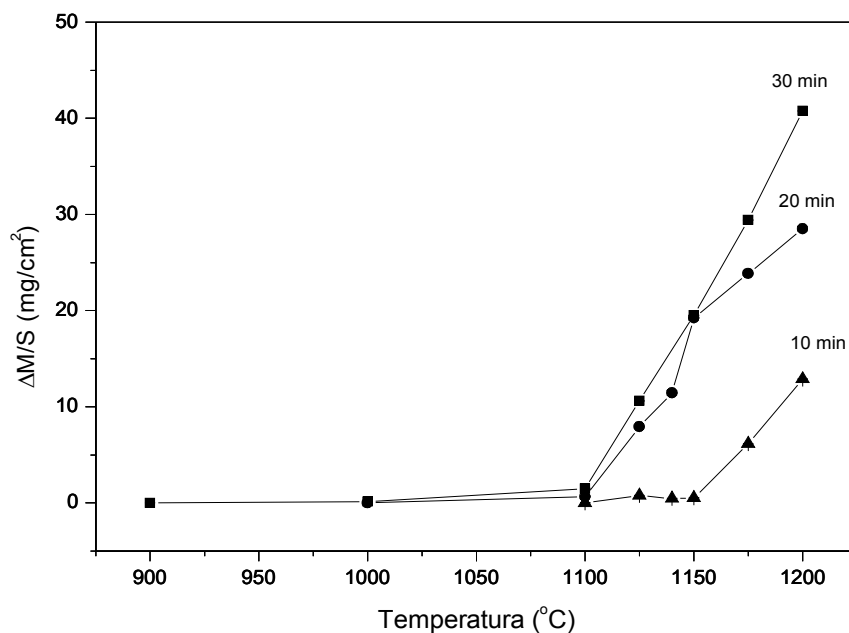


Figura 5.7. Variação de massa por área superficial em relação à temperatura para o aço SAE 304. As linhas sólidas são apenas uma guia para os olhos.

A partir da equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

onde k é a constante de velocidade da reação, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta, podemos chegar à relação:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{ou} \quad \log k = (- E_a/2,303R)(1/T) + \log A$$

A Figura 5.8 mostra os valores experimentais encontrados para os aços SAE 430 e SAE 304 a partir dos quais é possível se calcular os valores para energia de ativação E_a para cada aço (Tabela 5.4). Como se pode notar o valor de E_a para o SAE 430 é menor do que para o SAE 304 em todo o intervalo de temperaturas estudadas, e portanto o aço SAE 430 é menos resistente à oxidação do que o SAE 304. Sabioni et al. [17] obtiveram como resultado que um aço semelhante ao SAE 430, o SAE 439, é mais resistente que o SAE 304 na faixa entre 850 e 950°C; porém em temperaturas inferiores a 850 °C o SAE 304 é mais resistente, frisando porém o fato de o aço SAE 439 ser totalmente ferrítico enquanto o aço SAE 430 possui austenita na sua estrutura. No presente trabalho esse tipo de inversão só parece acontecer em temperaturas superiores a 1200°C.

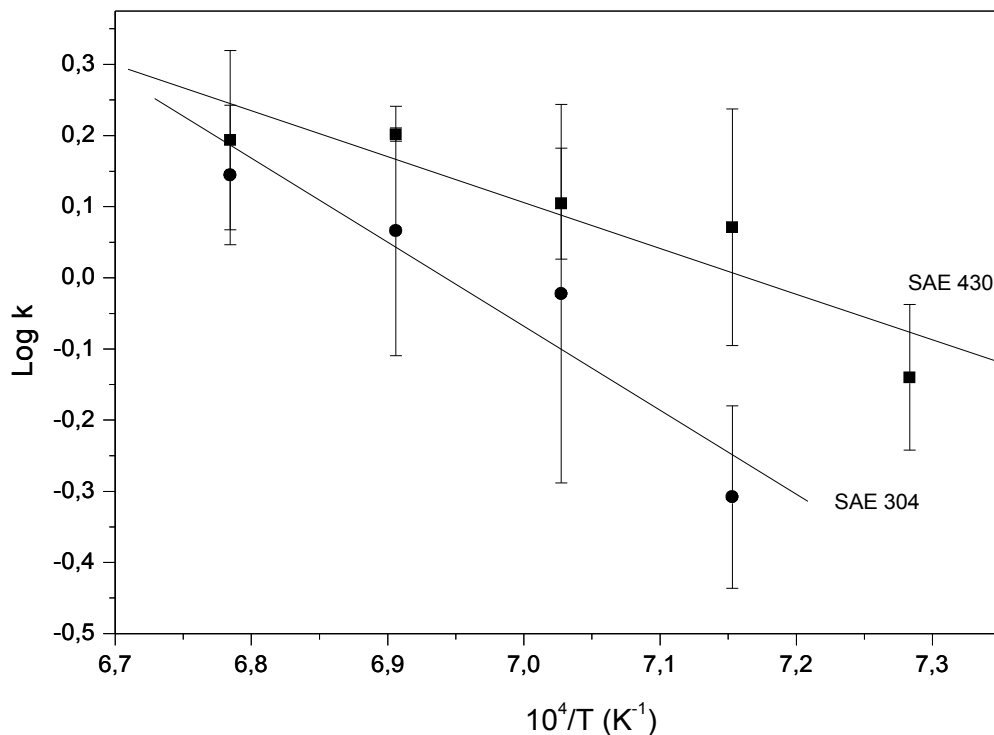


Figura 5.8. Comparação entre a relação de Arrhenius dos aços SAE 430 e SAE 304.

Tabela 5.4. Valores experimentais para os fatores pré-exponenciais e energias de ativação.

Aço	log A	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)*
SAE 304	8,20	226	156
SAE 430	4,61	123	251 ⁺

* Dados de Sabioni et al. (17) em atmosfera de Ar-H₂-H₂O. ⁺ O valor listado é para o aço SAE 439.

5.3. Difração de raios X

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram os difratogramas das amostras dos aços SAE 430 e SAE 304 com a camada de óxido gerada no processo de laminação e também com esta camada removida na fábrica. Observa-se que a carepa consiste essencialmente de magnetita e hematita, estando a fase espinélio presente em maior proporção no aço SAE 430 (Figura 5.9a), enquanto que no 304 aparentemente a hematita é mais abundante (Figura 5.10a). As amostras cujas carepas industriais foram removidas apresentam apenas as fases metálicas correspondentes à Fe-Cr e Fe-Ni-Cr (Figuras 5.9b e 5.10b).

Os difratogramas de algumas amostras oxidadas no laboratório foram obtidos diretamente das placas com sua camada de óxido e também do pó depois de removido por abrasão cuidadosa através de raspagem das amostras com espátula.

Para o aço SAE 430 (Figuras 5.9 e 5.11) ocorre a formação de hematita e magnetita com a mesma característica do SAE 304 (vide abaixo): a proporção de hematita diminui e a de magnetita aumenta com o aumento da temperatura no intervalo entre 1050°C e 1200°C para o tempo de 30 minutos. O mesmo comportamento ocorre entre 1125°C e 1200°C para 20 minutos e entre 1150°C e 1200°C para 10 minutos de oxidação. As outras fases encontradas foram óxido de Cr-Fe a 1050°C para 20 minutos e óxido de Cr-Fe, hematita, eskolaíta (Cr₂O₃) a 1125°C e eskolaíta a 1100°C para 10 minutos de oxidação.

Para o aço SAE 304 (Figuras 5.10 e 5.12) entre 1100°C e 1200°C oxidado por 30 minutos nota-se apenas a presença de magnetita e hematita, sendo que à medida que a temperatura aumenta a proporção de hematita diminui e a de magnetita aumenta. Para 1000°C ocorre a presença de óxido de Fe-Cr (Fe_{0,6}Cr_{0,4})₂O₃ e a 900°C nota-se que o metal praticamente não se oxidou apresentando um difratograma bastante semelhante ao da placa sem carepa. Para o tempo de 20 minutos e entre 1125°C e 1200°C ocorre o mesmo comportamento para hematita e magnetita, porém a 1100°C ocorre a formação de magnetita, hematita e eskolaíta (Cr₂O₃). Entretanto, para o tempo de 10 minutos as amostras apresentam apenas a formação de

hematita e de magnetita com o mesmo comportamento do intervalo de tempo de 30 minutos, e somente a 1140°C ocorre a presença do óxido de Cr-Fe ($\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$).

Os resultados acima descritos foram derivados dos difratogramas obtidos diretamente das placas, e por isso algumas amostras, especialmente aquelas preparadas em temperaturas inferiores a 900°C, apresentam os picos relativos à fase metálica original. O aparecimento destes picos revela que a espessura da camada oxidada é pequena o suficiente para permitir a saída dos raios-X difratados pelo substrato.

Os difratogramas dos pós de algumas amostras dos aços 430 e 304 (Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente) também apresentaram basicamente apenas hematita e magnetita, seguindo o mesmo comportamento das placas: o aumento na proporção de magnetita e diminuição na de hematita com o aumento da temperatura. Uma diferença notável entre os difratogramas das placas e dos pós se refere à largura dos picos de difração. Os difratogramas dos pós mostram linhas bastante estreitas, em contraste com os obtidos das placas. Um exemplo típico se refere à amostra do aço 430 oxidado a 1200°C (Figuras 5.9 e 5.11). Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada a algum efeito de orientação preferencial, conforme será discutido a seguir.

Comparando-se as Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 pode-se concluir que as fases cristalinas hematita e magnetita predominam nas temperaturas mais altas e tempos maiores, enquanto que as outras fases encontradas aparecem em sua maioria nos tempos menores e temperaturas mais baixas de oxidação. É importante também mencionar que os difratogramas das amostras aquecidas a 1200°C de ambos os aços são similares aos difratogramas das amostras originais com carepa, ou seja, as composições das carepas formadas em laboratório são similares às carepas industriais.

Os resultados apresentados acima estão em acordo com as observações de Saeki et al. [18] que também encontraram a presença de hematita e magnetita para o SAE 304 sendo a hematita encontrada em maior proporção nos tempos menores de oxidação, enquanto a proporção de magnetita aumenta à medida que o tempo de oxidação aumenta. Para o aço SAE 430, Saeki et al. [19] encontraram no intervalo de oxidação de 3 minutos em atmosfera de O_2 - H_2O - N_2 a presença de hematita apenas.

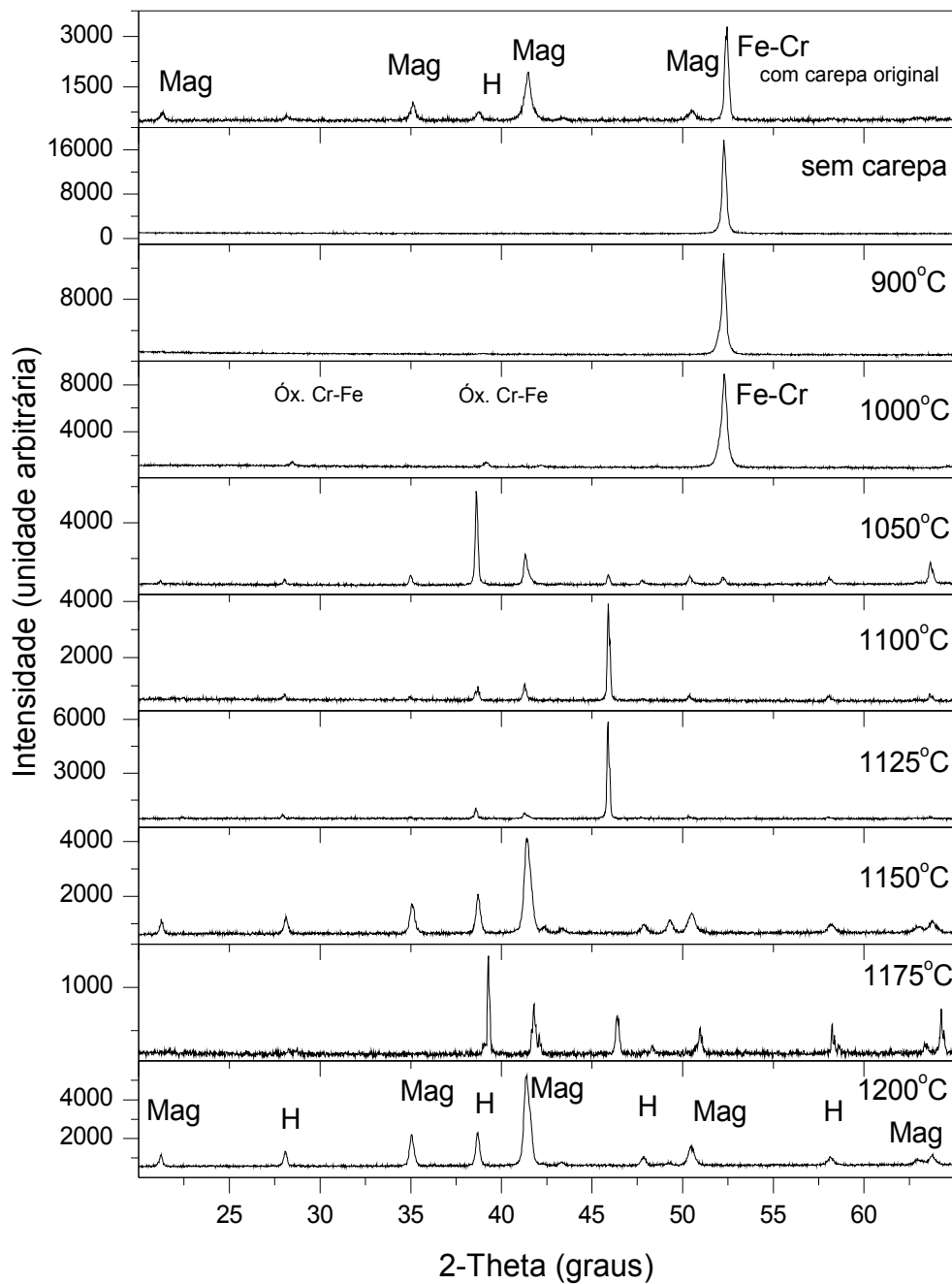


Figura 5.9. Difratomogramas das placas das amostras originais e oxidadas em laboratório durante 30 minutos do aço SAE 430.

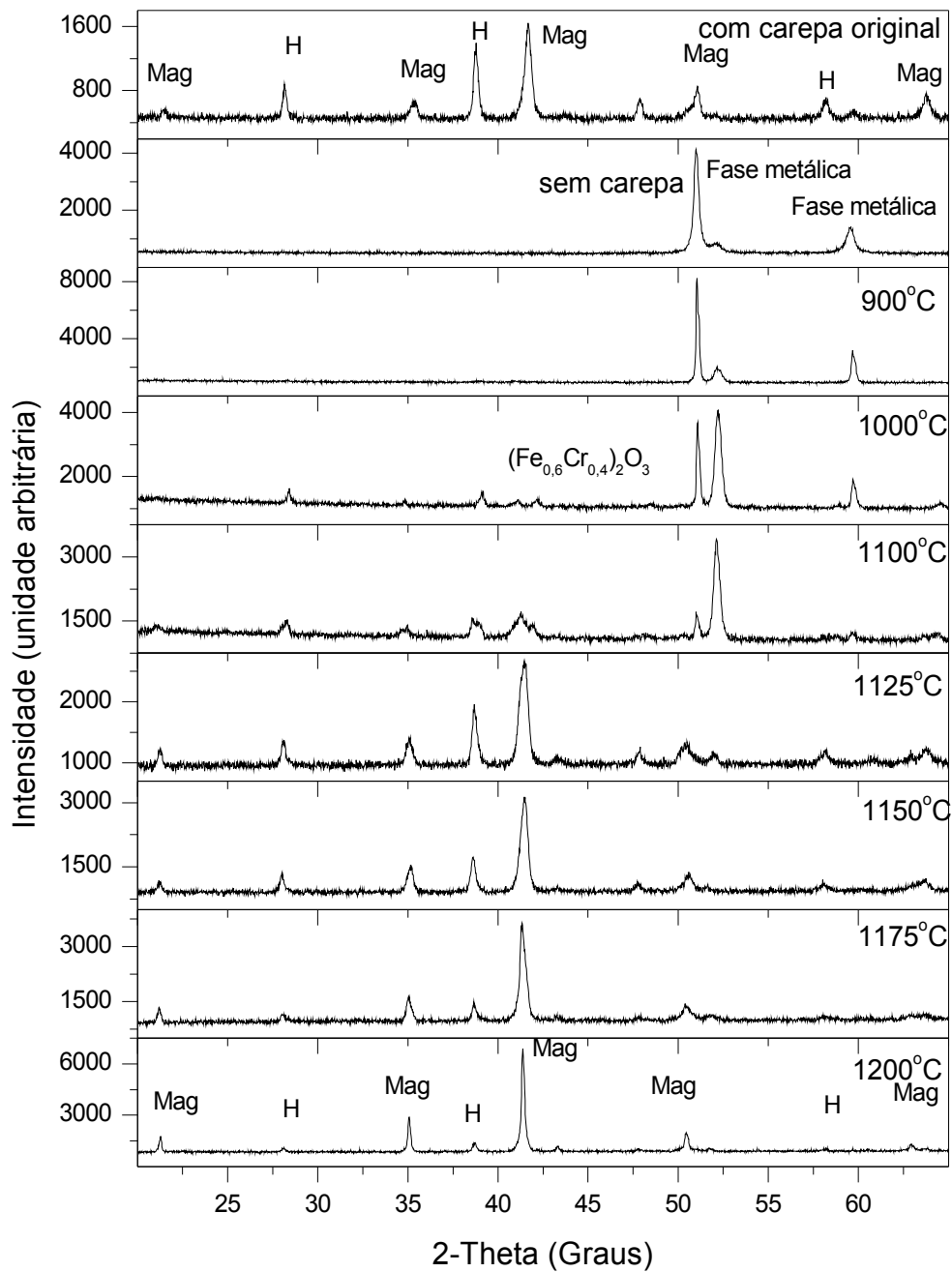


Figura 5.10. Difratogramas das placas das amostras originais e oxidadas em laboratório durante 30 minutos do aço SAE 304.

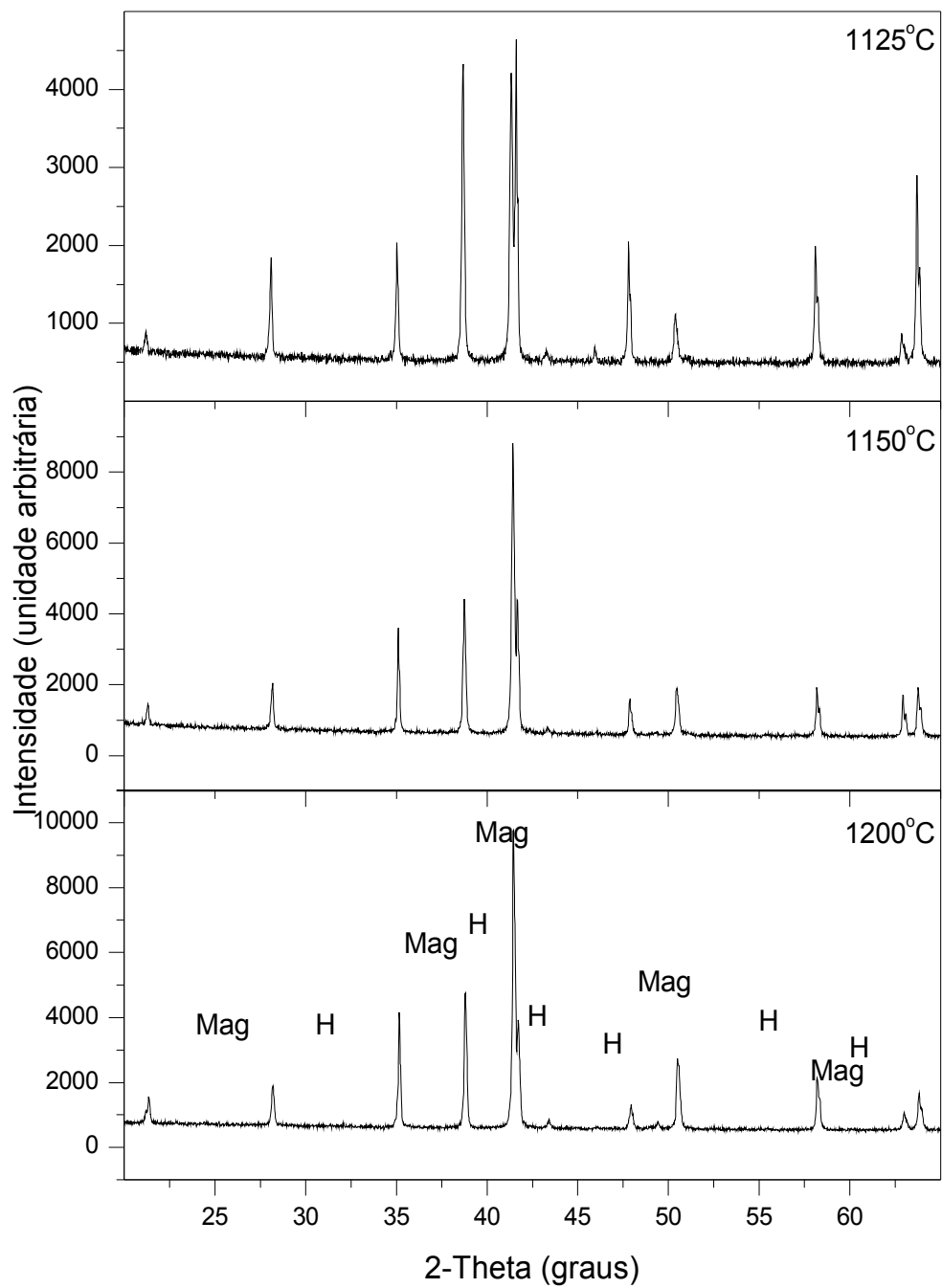


Figura 5.11. Difratogramas dos pós das placas oxidadas em laboratório (30 minutos) do aço SAE 430.

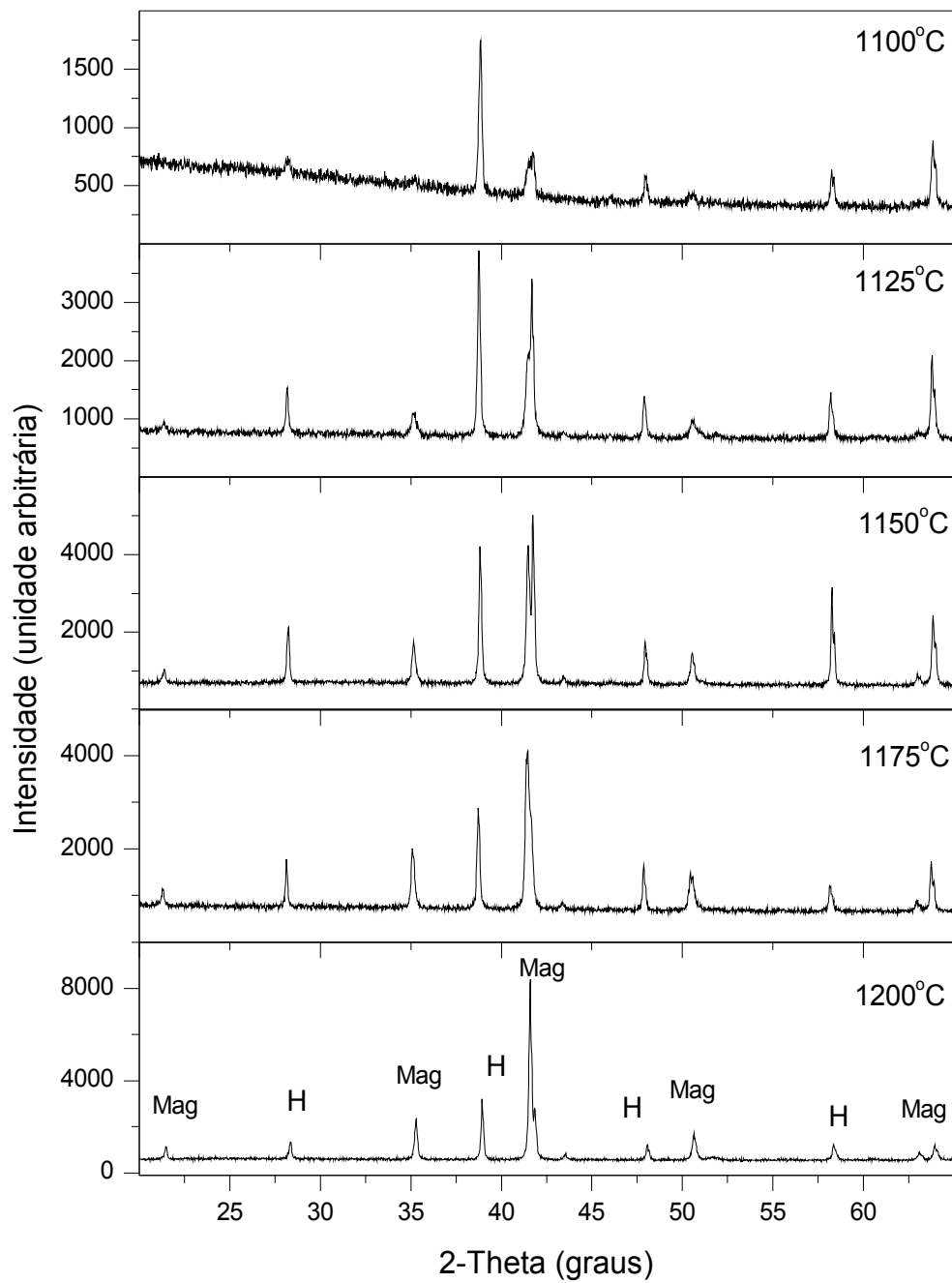


Figura 5.12. Difratomogramas dos pós das placas oxidadas em laboratório durante 30 minutos do aço SAE 304.

O aço SAE 430 apresentou nos difratogramas obtidos diretamente das placas das amostras oxidadas a 1100°C e 1125°C (Figura 5.9) um pico intenso e bastante estreito próximo a 46° (2 theta) que não pode ser associado a nenhuma outra fase cristalina, sugerindo portanto um efeito de orientação preferencial. A Figura 5.13 mostra claramente esse efeito marcante para a temperatura de 1100°C. A verificação da possível existência deste efeito de textura foi realizada de duas maneiras diferentes: a mesma placa foi girada de 90° e o difratograma foi novamente obtido, e a carepa foi retirada da placa e moída. Estes resultados também estão mostrados na Figura 5.13, de onde se pode concluir que a rotação no plano xy não causou nenhuma mudança aparente nas intensidades. Por outro lado, a amostra na forma de pó mostrou um difratograma completamente diferente dos anteriores, tendo o pico acima referido uma intensidade desprezível. Das fases previamente identificadas, apenas a hematita possui um pico exatamente nesta posição com hkl correspondendo aos planos (006), mas cuja intensidade é de apenas 1%. Portanto, pode-se afirmar que a hematita formada nas temperaturas acima mencionadas apresenta um efeito pronunciado de orientação preferencial que desaparece com posterior aquecimento, provavelmente devido ao crescimento de grãos.

Finalmente é relevante mencionar que não se observou a presença de óxido de cromo nas placas e nos pós para ambos os aços aquecidos durante 30 minutos acima de 1050°C, ou seja, a partir destas temperaturas o cromo começa a ser volatilizado [7]. Esta ausência de cromo nas amostras tratadas em temperaturas elevadas também foi observada por Sabioni et al. [17] e Saeki et al. [18].

Saeki et al. [18] afirmam que o níquel não entra na estrutura do óxido formado na oxidação e neste trabalho também não foram encontradas evidências da presença de níquel nos óxidos do aço SAE 304. Para este aço os autores acima mencionados encontraram um óxido do tipo coríndon ((Fe,Cr)₂O₃) rico em ferro. Em um último estágio o óxido encontrado também era do tipo coríndon, porém rico em cromo, e uma camada externa mista dos óxidos do tipo coríndon e do tipo espinélio ((Fe,Cr)₃O₄) também foi identificada. Para o SAE 430 foram encontrados pelos autores acima coríndon com precipitações de ferro, sendo encontrado com as mesmas características do SAE 304. No presente trabalho, são encontrados óxidos com a estrutura do coríndon no aço SAE 430 (Cr₂O₃) e SAE 304 (Fe_{0,6}Cr_{0,4})₂O₃, para 1000°C.

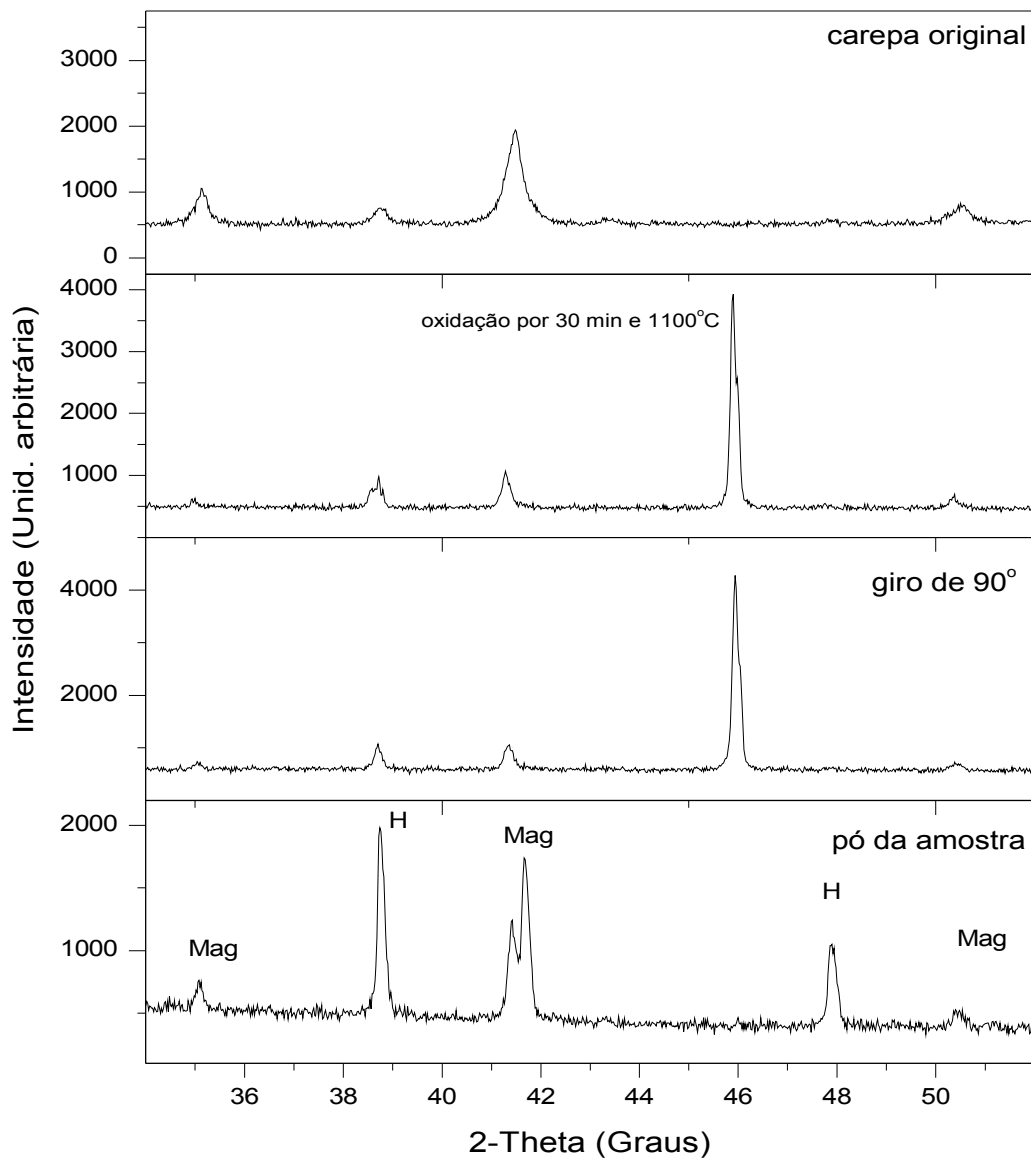


Figura 5.13. Efeito de orientação preferencial ocorrido na amostra do aço SAE 430.

A distinção por difração de raios-X entre alguns destes compostos cujas estruturas são similares não é um problema trivial. Por exemplo, os parâmetros de rede a da hematita (α - Fe_2O_3) e do composto misto $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ são $5,039\text{\AA}$ e $5,015\text{\AA}$, respectivamente, o que torna extremamente difícil definir com certeza qual destes compostos está presente. O mesmo problema ocorre com a magnetita (Fe_3O_4) e a cromita (FeCr_2O_4), que possuem parâmetros de rede de $8,396\text{\AA}$ e $8,379\text{\AA}$ respectivamente. Uma complicação adicional é que não se pode excluir a existência de uma mistura destas fases. Em resumo, a distinção por difração de raios-X entre estes pares de compostos somente pode ser conseguida através da obtenção cuidadosa dos difratogramas dos pós. No presente caso, estes experimentos não puderam ser realizados

porquê utilizou-se as placas oriundas dos ensaios de oxidação, de modo que a geometria dos experimentos pode ter causado algum desvio instrumental que não pôde ser corretamente avaliado. Apesar desta limitação optou-se por calcular os parâmetros de rede das fases identificadas nas diversas amostras na tentativa de se conseguir pelo menos alguma indicação da fase predominante. Para algumas amostras onde a carepa formada não estava firmemente aderida ao substrato obtiveram-se também os difratogramas dos pós, porém sem a adição de um padrão interno para correção dos possíveis desvios instrumentais. Uma estimativa dos erros foi feita considerando-se um desvio instrumental típico de $0,2^\circ$ (2θ), o que resulta em um erro de aproximadamente $0,03\text{\AA}$ nos parâmetros de rede. Os cálculos foram realizados após subtração do background e da contribuição do $K\alpha_2$ utilizando-se os picos mais intensos de cada fase. Estes parâmetros são mostrados nas Figuras 5.14 a 5.17 para as fases cristalinas encontradas nas amostras aquecidas entre 900 a 1200°C e para os tempos de 10, 20 e 30 minutos.

Os resultados mostrados nas Figuras 5.14 e 5.15 são relativos ao aço SAE 430 e além dos valores experimentais estas figuras mostram linhas horizontais relativas aos parâmetros de rede das substâncias puras. Considerando-se o erro acima mencionado, pode-se concluir que de fato a maioria das amostras não apresenta eskolaita, mas não se pode excluir a existência do composto misto $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$. Com relação à magnetita e cromita, os erros envolvidos não permitem uma definição sobre a existência de apenas uma destas fases ou mesmo se alguma é predominante.

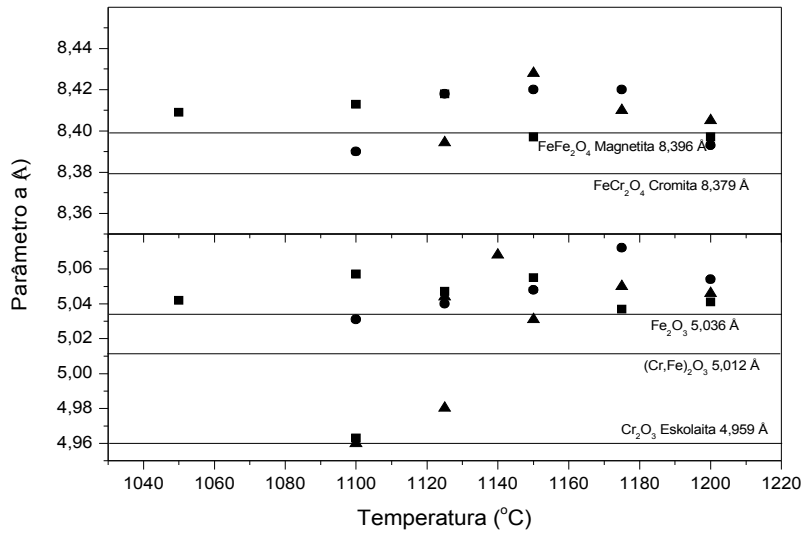


Figura 5.14. Variação das constantes de rede em função da temperatura de ensaio para as fases encontradas nas placas do aço SAE 430: ■ 30 minutos; ● 20 minutos; ▲ 10 minutos.

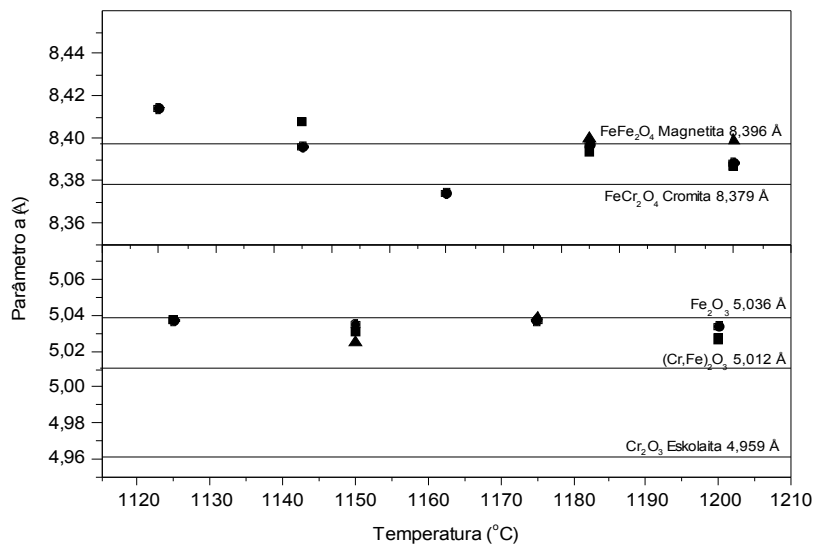


Figura 5.15. Variação das constantes de rede em função da temperatura de ensaio para as fases encontradas nos pós do aço SAE 430: ■ 30 minutos; ● 20 minutos; ▲ 10 minutos.

Saeki et al. [18] observaram um decréscimo da constante a com o tempo de aquecimento, passando de uma fase cristalina inicial (Fe_2O_3 ou MnFe_2O_4) para uma outra fase (Cr_2O_3 ou MnCr_2O_4), porém este comportamento não foi encontrado no presente trabalho.

Os resultados mostrados nas Figuras 5.16 e 5.17 são relativos ao aço SAE 304 e essencialmente, as mesmas conclusões obtidas para o aço 430 são válidas. Entretanto, pode-se observar nestas figuras que várias amostras apresentam o parâmetro de rede mais próximo da região da cromita, sugerindo a existência desta fase ou a sua coexistência com a magnetita.

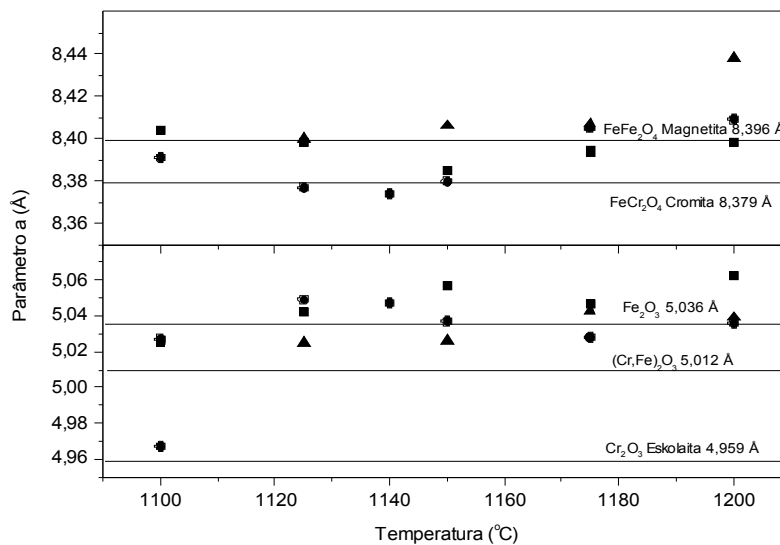


Figura 5.16. Variação das constantes de rede em função da temperatura de ensaio para as fases encontradas nas placas do aço SAE 304: ■ 30 minutos; ● 20 minutos; ▲ 10 minutos.

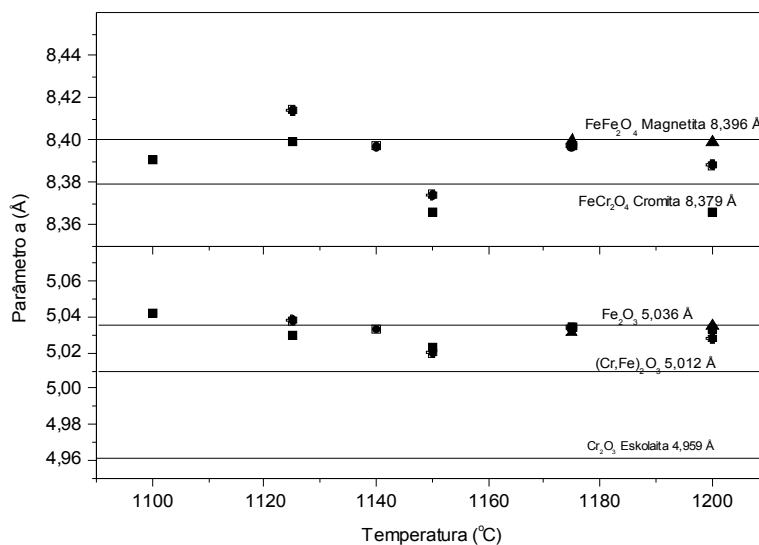


Figura 5.17. Variação das constantes de rede em função da temperatura de ensaio para as fases encontradas nos pós do aço SAE 304: ■ 30 minutos; ● 20 minutos; ▲ 10 minutos.

5.4 Espectroscopia Mössbauer

Conforme discutido anteriormente, a distinção por difração de raios-X entre algumas fases cujas estruturas são similares nem sempre é possível, mas uma técnica que a princípio pode auxiliar na solução deste problema e ainda fornecer outras informações importantes tais como a proporção destas fases e até mesmo a existência de outras não detectadas na difração, é a espectroscopia Mössbauer. Esta técnica é bastante sensível e permite o estudo das fases portadoras de ferro, e pequenas modificações na vizinhança atômica e/ou eletrônica destes átomos resulta na modificação dos parâmetros hiperfinos. Desta forma, informações a respeito do estado de oxidação, coordenação e da proporção entre as fases podem ser facilmente obtidos a partir dos espectros (20).

A Figura 5.18 mostra os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente de algumas amostras selecionadas dos aços SAE 304 e 430 provenientes dos ensaios de oxidação, e os resultados numéricos obtidos dos ajustes destes espectros estão listados nas tabelas 5.5 e 5.6

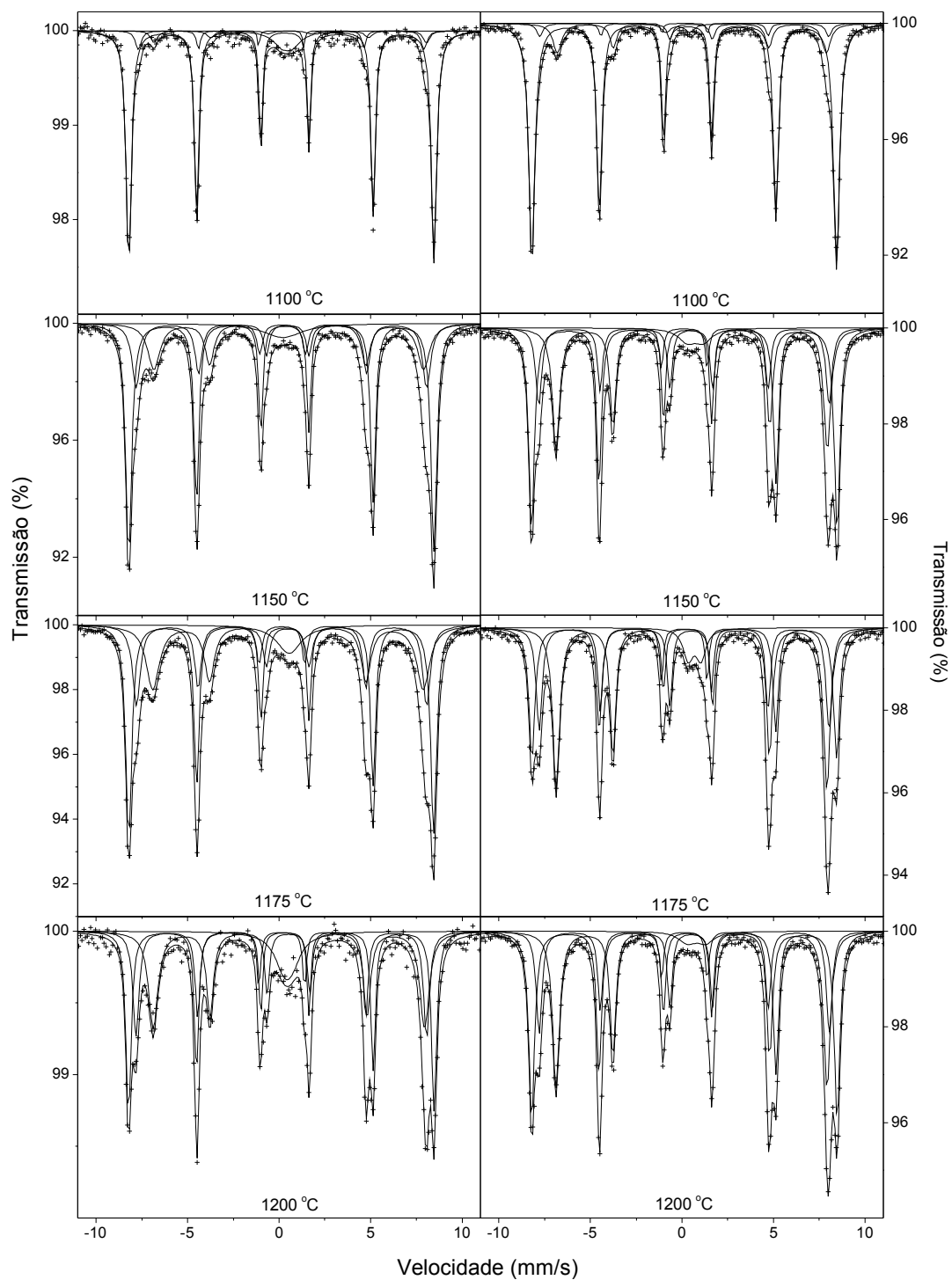


Figura 5.18. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente dos aços SAE 304 (esquerda) e SAE 430 (direita) aquecidos nas temperaturas indicadas. As linhas sólidas representam os subespectros e o espectro total ajustados.

Tabela 5.5. Parâmetros experimentais resultantes dos espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente de amostras do aço SAE 304 aquecidas nas temperaturas indicadas. H_{hf} = campo magnético hiperfino (kOe); δ = desvio isomérico (mm/s); $2\varepsilon_Q$ = deslocamento quadrupolar (mm/s); S = área relativa (%). Os desvios isoméricos são relativos ao α -Fe.

T (°C)	Hematita				Magnetita							
	H_{hf}	δ	$2\varepsilon_Q$	S	H_{hf1}	δ_1	$2\varepsilon_{Q1}$	S ₁	H_{hf2}	δ_2	$2\varepsilon_{Q2}$	S ₂
1100	517	0,33	-0,19	80	492	0,22	0,01	8	463	0,65	0,00	4
1150	517	0,33	-0,19	53	492	0,27	-0,05	20	457	0,61	0,06	21
1175	516	0,33	-0,19	45	491	0,25	0,00	21	458	0,60	0,00	28
1200	518	0,33	-0,19	34	492	0,24	-0,02	23	459	0,64	0,02	33

Tabela 5.6. Parâmetros experimentais resultantes dos espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente de amostras do aço SAE 430 aquecidas nas temperaturas indicadas. Os parâmetros têm o mesmo significado mostrado na Tabela 6.4.

T (°C)	Hematita				Magnetita							
	H_{hf}	δ	$2\varepsilon_Q$	S	H_{hf1}	δ_1	$2\varepsilon_{Q1}$	S ₁	H_{hf2}	δ_2	$2\varepsilon_{Q2}$	S ₂
1050	517	0,33	-0,21	85	493	0,25	0,00	3	453	0,57	0,00	6
1100	517	0,33	-0,19	81	492	0,27	0,00	6	456	0,63	0,00	13
1125	517	0,33	-0,19	66	493	0,25	-0,01	13	457	0,61	0,02	21
1150	517	0,33	-0,18	44	492	0,23	-0,02	18	459	0,63	0,02	33
1175	517	0,33	-0,18	30	492	0,23	-0,01	23	459	0,63	0,02	41
1200	517	0,33	-0,17	38	491	0,24	-0,01	21	459	0,63	0,02	38

Os resultados listados nas Tabelas 5.5 e 5.6 permitem a obtenção de importantes conclusões a respeito da composição das fases existentes no material oxidado. O valor do campo magnético hiperfino da hematita presente em ambos os aços (517 kOe), bem como a largura do sexteto ($\sim 0,26$ mm/s), são característicos de uma fase estequiométrica e portanto o

composto $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ não existe nestas amostras (21). A outra fase magnética identificada em todos os espectros Mössbauer possui os parâmetros característicos da magnetita, e nenhuma variação nos valores dos campos magnéticos foi observada. Entretanto, as amostras do aço SAE 304 apresentam os dois sextetos relativos aos sítios tetraédricos e octaédricos em uma proporção de aproximadamente 1:1, em contraste com as amostras do aço SAE 430 para as quais esta proporção está próxima da relação 1:1,8. Para uma magnetita estequiométrica $[(\text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4]$ a proporção de átomos de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos é de 1:2, mas a proporção das áreas relativas nos espectros Mössbauer é de aproximadamente 1:1,88 devido à diferença nos valores das frações de recuo (22). Portanto, pode-se concluir que as amostras do aço SAE 430 aquecidas entre 1050°C e 1200°C apresentam em sua composição, além da hematita, uma magnetita estequiométrica. Em contraste, o comportamento do aço SAE 304 frente à oxidação é diferente e resulta na formação de uma ou mais fases com a estrutura de espinélio contendo provavelmente níquel e/ou cromo. Para efeito da discussão a seguir, esta(s) fase(s) serão tratadas genericamente como uma fase espinélio. Um outro resultado importante está relacionado às proporções de hematita e de magnetita (SAE 430) ou de espinélio (SAE 304), conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.19 e 5.20. Observa-se para ambos os aços um decréscimo aproximadamente linear na quantidade de hematita formada à medida que a temperatura é aumentada, com um conseqüente aumento também linear da quantidade de magnetita (ou espinélio no caso do aço 304). Esta correlação entre o decréscimo da quantidade de hematita e o aumento da magnetita, e o não aparecimento de nenhuma outra fase portadora de ferro, indica que a magnetita formada é proveniente da hematita, ou seja, aparentemente a oxidação destes aços se inicia com a formação de hematita.

Os espectros Mössbauer de algumas amostras, especialmente aquelas aquecidas em temperaturas mais elevadas, exibem também um dubleto central (Figura 5.18). A pequena intensidade (< 5 %) deste dubleto não permitiu a obtenção apropriada dos parâmetros Mössbauer, mas existe uma boa indicação que este componente é devido à presença de wustita (Fe_{1-x}O).

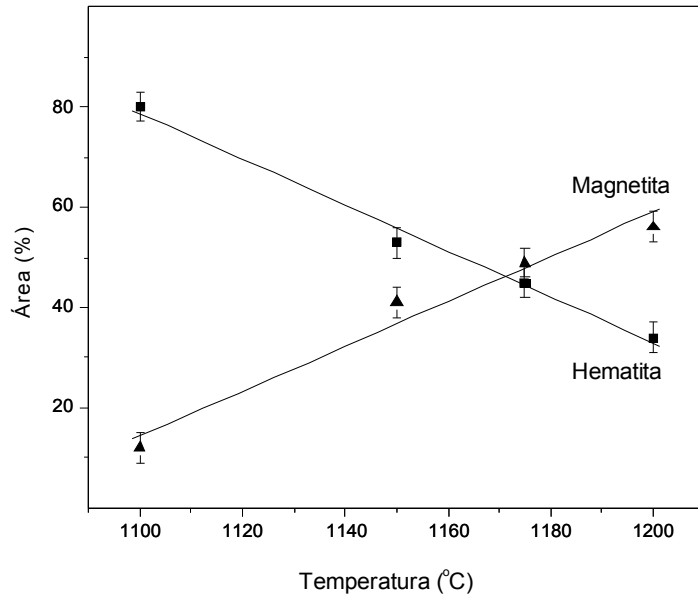


Figura 5.19. Variação das frações de hematita e magnetita em função da temperatura de aquecimento do aço SAE 304.

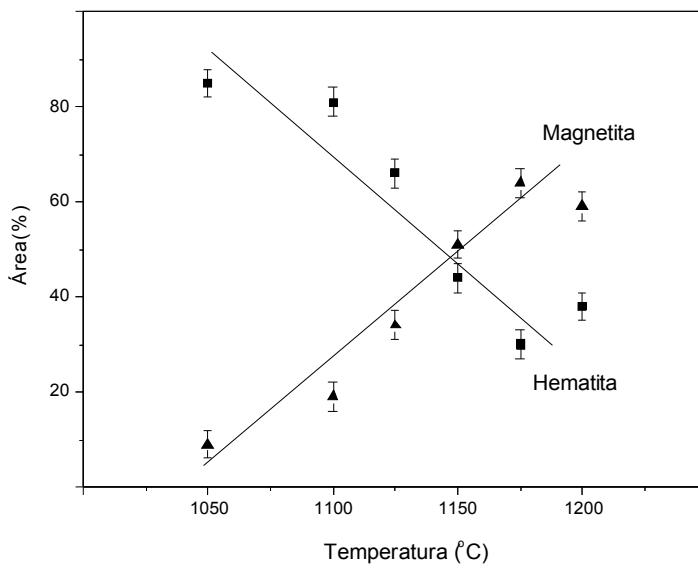


Figura 5.20. Variação das frações de hematita e magnetita em função da temperatura de aquecimento do aço SAE 430.

Os dados constantes nas Figuras 5.19 e 5.20 foram ajustados com as seguintes equações lineares:

- Aço SAE 304: $H (\%) = 581,6 - 0,46T$,

$$M (\%) = -475,9 + 0,45T$$

- Aço SAE 430: $H (\%) = 509,4 - 0,40T$,

$$M (\%) = -410,1 + 0,40T$$

onde H significa hematita, M significa magnetita e T é a temperatura em °C.

Portanto a 1200°C as proporções de hematita e magnetita são de 0,46 e de 0,42 para os aços SAE 304 e 430 respectivamente, enquanto que a 1100°C estas razões são de 4,0 e 2,3, respectivamente.

5.5 Comparação entre a oxidação industrial e no laboratório

O processo de laminação Steckel na Acesita é realizado com placas cujas dimensões iniciais típicas são de 13000mm (comprimento) x 1300mm (largura) x 200mm (espessura). Estas placas são aquecidas até cerca de 1200°C e o tempo total de processamento, incluindo o desbaste e a laminação de acabamento, é de aproximadamente 10 minutos. Após a laminação as dimensões típicas da bobina são de 700000mm (comprimento) x 1300mm (largura) x 3,0mm (espessura). A formação de carepa industrial é de aproximadamente 1,0% em massa.

As equações de Arrhenius derivadas para os aços SAE 304 e 430 permitem que se faça o cálculo das quantidades de carepa formadas nestes aços desde que se conheça a temperatura, o tempo de oxidação e a área superficial. Entretanto, é óbvio que todos estes parâmetros variam durante todo o processo de laminação, de modo que se pode apenas estimar as quantidades de carepa formadas. Estes cálculos foram realizados considerando-se as áreas superficiais da placa e da bobina, temperaturas entre 1100°C e 1200°C, densidades de 8,0g/cm² e 7,8g/cm² para os aços SAE 304 e SAE 430, respectivamente, e tempos de processamento de 30 minutos. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram as variações percentuais de massa para a placa e a bobina de ambos os aços. É importante ressaltar que os valores mostrados nestas figuras devem ser considerados como os limites máximo e mínimo de formação de carepa. Se considerarmos um tempo total de processamento de 10 minutos, as perdas para o aço SAE 304 se situam entre 0,02% e 1,3%, enquanto que para o aço SAE 430 estes valores estão entre 0,03 % e 1,8 %. Portanto, os valores calculados estão em razoável acordo com as perdas obtidas industrialmente e as equações derivadas neste trabalho podem ser utilizadas para se estimar a

formação de carepa em função do tempo e da temperatura de laminação. No caso específico do tempo de 30 minutos, as seguintes equações são válidas:

- Aço 304 (bobina): $\Delta M (\%) = 188,1 - 0,35.T + 1,66 \times 10^{-4}.T^2$
- Aço 304 (placa): $\Delta M (\%) = 2,51 - 4,8 \times 10^{-3}.T + 2,29 \times 10^{-6}.T^2$
- Aço 430 (bobina): $\Delta M (\%) = 66,8 - 0,13.T + 6,9 \times 10^{-5}.T^2$
- Aço 430 (placa): $\Delta M (\%) = -0,4 + 4 \times 10^{-4}.T$

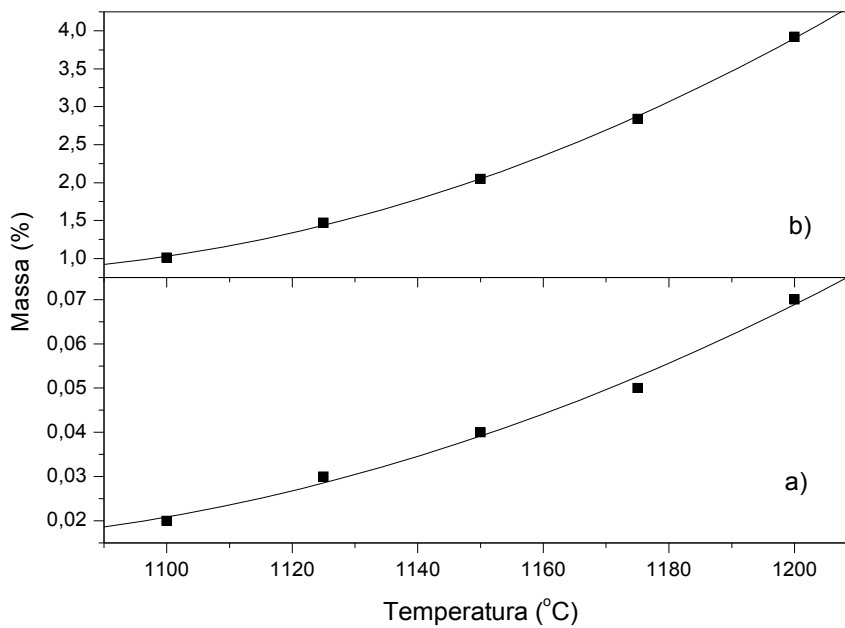


Figura 5.21. Variação calculada de massa em função da temperatura para placas (a) e bobinas (b) do aço SAE 304 laminado durante 30 minutos.

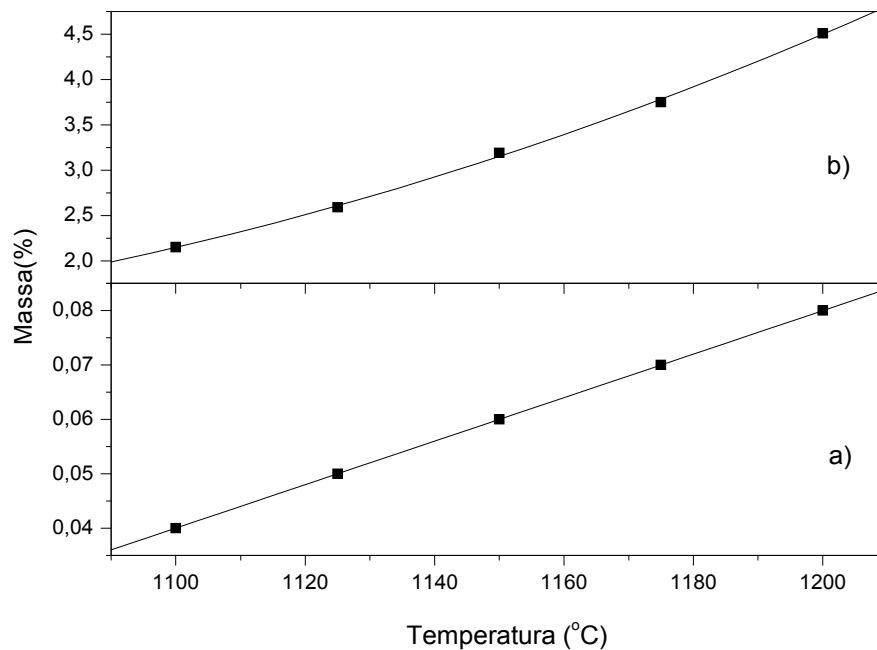


Figura 5.22. Variação calculada de massa em função da temperatura para placas (a) e bobinas (b) do aço SAE 430 laminado durante 30 minutos.

A combinação dos cálculos anteriores com os dados da espectroscopia Mössbauer relativos às proporções de hematita e de magnetita permitem realizar uma estimativa das quantidades formadas destas fases em uma placa ou bobina, conforme mostrado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Massas (kg) previstas para hematita e magnetita formadas na laminação a 1200°C e 1100°C durante 30 minutos.

Aço	Condição	1200 °C		1100 °C	
		Hematita	Magnetita	Hematita	Magnetita
304	Placa	6	13	4	1
	Bobina	264	573	173	44
430	Placa	6	15	7	3
	Bobina	285	677	321	138

Os valores listados na tabela acima podem ser convertidos em termos de perdas metálicas multiplicando-se os valores por 0,699 para a hematita e 0,723 para a magnetita.

Capítulo 6. Conclusões

- A taxa de oxidação é fortemente afetada pela temperatura e pelo tempo, em especial acima de 1100°C para ambos os aços;
- O comportamento aparentemente linear encontrado para a oxidação pode ser explicado pelo fato de que os intervalos de tempos dos ensaios foram curtos;
- As principais fases cristalinas encontradas no material oxidado a temperaturas superiores a 1100°C foram a hematita e a magnetita para o aço SAE 430 e hematita e um espinélio próximo a magnetita para o aço SAE 304.
- Fases contendo óxidos de cromo não foram encontradas para $T > 1110^\circ\text{C}$, mostrando que a ação protetora do Cr_2O_3 não se estende por toda faixa de temperaturas estudada, restringindo-se às temperaturas abaixo de 1100°C.
- A hematita se forma preferencialmente em temperaturas inferiores a 1100°C, enquanto que a magnetita se forma preferencialmente em temperaturas superiores a 1200°C.
- À medida que o tempo e/ou a temperatura se tornam maiores, maior é a formação de magnetita a partir da hematita já formada em temperaturas e/ou tempos menores.
- As energias de ativação da oxidação, calculadas a partir da equação de Arrhenius, são menores para o aço SAE 430 em relação ao aço SAE 304 na faixa de temperaturas estudada, sendo portanto o aço SAE 430 menos resistente à oxidação em relação ao aço SAE 304.
- As quantidades de carepa formadas durante 30 minutos de oxidação podem ser estimadas através das seguintes equações:
 - Aço 304 (bobina): $\Delta M (\%) = 188,13 - 0,35.T + 1,66 \times 10^{-4}.T^2$
 - Aço 304 (placa): $\Delta M (\%) = 2,51 - 4,8 \times 10^{-3}.T + 2,29 \times 10^{-6}.T^2$
 - Aço 430 (bobina): $\Delta M (\%) = 66,79 - 0,13.T + 6,9 \times 10^{-5}.T^2$
 - Aço 430 (placa): $\Delta M (\%) = -0,4 + 4 \times 10^{-4}.T$

Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros

- Continuação deste trabalho com os mesmos aços com a finalidade de se avaliar a influência sobre a oxidação de outros fatores como pequenas variações de umidade e presença de gases não oxidantes que levem a outros tipos de corrosão (sulfetação, carbonetação, etc.).
- Levantar o perfil térmico do processo de oxidação durante a laminação para melhor entendimento deste.
- Avaliar a possível ocorrência de transformação de fase durante a laminação que possa provocar algum tipo de alteração no comportamento mecânico da carepa.
- Avaliar a influência do processamento termomecânico sobre as características da carepa formada e seu efeito sobre a oxidação.

Capítulo 8. Referências Bibliográficas

- 1- Metals Handbook. Properties and selection: irons, steels, and high performance alloys. 10^a Edição. SAM International, 1990.
- 2- Tebescherani, C. T. P., Aços Inoxidáveis. Disponível em: <www.pipesystem.com.br/Artigos_Técnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html>. Acesso em: 03/02/2003.
- 3- Chiaverini, V., Aços e ferros fundidos. 6^a edição, São Paulo:ABM, 1990, 600p.
- 4- Gentil, Vicente. Corrosão. 3^a Edição. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.,1996, 345 p.
- 5- Uhlig, H. H.; Revie, R. W., Corrosion and Corrosion Control . 3^a Edição, Princeton: John Wiley & Sons. 1985, 441p.
- 6- Pimenta, G. S., Corrosão. Disponível em: <www.iope.com.br>. Acesso em 07/12/03.
- 7- Sedriks, J.A., Corrosion of Stainless Steels. Princeton: John Wiley & Sons, 1979, 282p.
- 8- Birchenall, C. E., Oxidation of alloys. In Oxidation of Metals and Alloys. Douglass, D. L. (Coord) Ohio: American Society for Metals, 1971, p190-196.
- 9- Mantel, M. J. (Coord), 1^o Seminário Inox, Timóteo, 150p, 2000.
- 10- Chabanier, J, E Roth, J. L. (1982), Reflexions Theoriques et Efforts Pratiques en vue de Diminuer la Perte de Métal par Oxidation au Réchauffage dans le cas du Laminage de Brame, Revue de Métallurgie, p917-923, novembro, 1982.
- 11- Ramanathan, L.V., Corrosão e seu controle. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1988, 341p.
- 12- Huntz, A. M., Diffusion dans les couches d'óxides. In: difusão em Materiais. Philibert, J.; Sabioni, A. C. S.; Dymont, F. (Coord). Ouro Preto: Editora REM - Revista Escola de Minas, 1996, p 315 – 320.
- 13- Fontana, M. G.; Greene, N. D., Corrosion Engineering. 2^a Edição, Singapura: McGraw-Hill Inc.,1984, 465p.
- 14- Paidassi, J., Contribution à l'étude de l'oxydation du fer dans l'air dans l'intervale 700-1250°C, Revue de Métallurgie, vol 4, n^o 8, p 570-585,1957.
- 15- Portevin, M.M.A.; Prétet, E; Jolivet, H., Méthodes d'études de la corrosion des métaux et alliages par les gaz, Revue de Métallurgie, vol 31, n^o 3, p 101-115, 186-194, 219-235, 1934.
- 16- Blain, P., Laminação e Forjamento dos Aços. São Paulo: ABM, 1964.
- 17- Sabioni, A.C.S., Huntz, A.M., da Luz, E.C., Mantel, M., Haut, C., Comparative Study of High Temperature Oxidation Behaviour in AISI 304 and SISI 439 Stainless Steels, Materials Research, vol. 6, n^o6, p 179-185, 2003.

- 18- Saeki, I., Saito, T., Furuichi, R., Konno, H., Nakamura, T., Mabuchi, K., Itoh, M., Growth Process of Protective Oxides Formed on Type 304 and 430 Stainless Steels at 1273 K, Corrosion Science, vol. 40, n°8, p 1295-1302, 1998.
- 19- Saeki, I., Konno, H., Furuichi, R., The Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steel in O₂-H₂O-N₂ Atmospheres at 1273 K. Corrosion Science, vol. 38, n° 1, p 19-31, 1996.
- 20- Bancroft, G.M., Mössbauer Spectroscopy, An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. John Wiley & Sons, New York. 252 p, 1973.
- 21- De Grave E., Bowen L.H. e Weed S.B., Mössbauer study of aluminum-substituted hematites. J. Mag. Magn. Materials, 27, 98-108, 1982.
- 22- Da Costa G.M., De Grave E, de Bakker P.M.A. e R.E Vanderberghe., Influence of nonstoichiometry and presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite. Clays and Clay Minerals 43, 656-668, 1995.