

OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 409 EM ALTAS TEMPERATURAS EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO

Serra, E.C_{1,2}; A.S Brandim₂, O. V. Correa₃, L. V. Ramanathan₃, Santos, D.M(IC)₁,
Salgado, M.F_{1,2}.

Universidade Estadual do Maranhão – UEMA₁

Instituto Federal do Piauí – IFPI₂

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares₃

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

Palavras-chave: Aço AISI 409, oxidação em argônio; oxidação em Ar+1 ppm O₂.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr) em sua composição básica além de outros elementos de liga como titânio, níquel, alumínio etc, cada um com funções específicas [1,3]. São de grande importância e utilidade para diversos setores industriais e tecnológicos, devido a suas propriedades físicas e químicas, especialmente a ante corrosiva. Os aços inoxidáveis sob pressão e temperatura normais levam muito tempo para sofrer corrosão, mas quando submetidos a altas temperaturas mesmo sob baixa pressão o processo de oxidação é acelerado [2]. Isso pode acontecer ao se utilizar esses aços em aplicações industriais como em sistemas de exaustores de veículos automotores, células de interconectores, trocadores de calor, refino de petróleo, caldeiras, gaseificação, usinas termelétricas, processos carboquímicos, tubos que operam a temperaturas e pressões elevadas por períodos longos [3,4,5].

Os aços inoxidáveis austeníticos são em geral mais utilizados, mas os mesmos têm sido de forma crescente e gradual substituídos por aços inoxidáveis ferríticos de menor custo, por apresentarem baixo teor de níquel em sua composição química [6,7]. Dependendo do meio, os austeníticos não estão totalmente protegidos, são suscetíveis a corrosão Intergranular, causado pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos, esse fato ocorre quando o aço atinge a temperatura de sensitização. Semelhantemente os inoxidáveis ferríticos sofrem do mesmo fenômeno, como exemplo cita-se o aço AISI 409 que se torna frágil a 475 °C e o fenômeno da corrosão aumenta com a elevação da temperatura [8,9]. Por razões como essas as pesquisas sobre aços inoxidáveis são fundamentais. Conhecer o comportamento de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos em altas temperaturas, em diferentes pressões constantes ou variáveis de oxigênio podem esclarecer as principais alterações nas propriedades físicas e químicas do material em análise.

Uma atmosfera específica pode afetar não somente a cinética de oxidação, mas também a composição e propriedades físico – químicas dos filmes de óxidos formados sobre a superfície do aço em uso. A atmosfera ambiente (1atm) é oxidante, mas de baixa temperatura, nos escapamentos automotivos em funcionamento a temperatura é elevada mas a quantidade de oxigênio é pequena, já nos interconectores em células de combustível de óxido sólido as pressões parciais de oxigênio podem ser extremas [4,6]. Em todos os meios onde há presença de oxigênio o aço está sujeito a oxidação, mesmo

em atmosfera protetora como é o caso do gás argônio contendo 1ppm de O₂, suficiente para causar corrosão no aço [5].

Um dos aços inoxidável de grande utilidade nos meios acima citados é o ferrítico AISI 409, muito usado em conversores catalíticos e escapamentos automotivos. Possui boa resistência a corrosão, preço moderado, boa resistência a sensitização durante ciclos térmicos, podendo assim substituir o aço carbono aluminado [8].

Este artigo apresenta o comportamento de oxidação do aço inoxidável acima citado nas temperaturas 850 °C, 900 °C e 950 °C em atmosfera de argônio, contendo 1ppm de O₂, tendo como proposta, verificar a influência da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a cinética de oxidação, composição química e microestrutura do óxido formado sobre o aço. O referido aço na atmosfera em estudo sob pressão de 1atm apresentou resultados, não esperados, isto é, o material descreveu maior oxidação a 850 °C que nas outras temperaturas.

2 MÉTODOS E MATERIAIS

As amostras do aço ferrítico inoxidável AISI 409, usados nesta pesquisa foram cortadas nas dimensões 0,5 mm x 0,5 mm x 0,6 mm, lixadas nas duas superfícies com lixas de carvão de silício de granas 1000, 1200 e 2400 e polidas com pastas de diamante de granulometrias de 3 e 1 µm. A composição química do mesmo está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 409.

AISI	%C	%Mn	%SI	%Cr	%P	%S	%Ti
409	0,03	1,00	1,00	11,7	0,04	0,02	Ti=6x(C+N)Min ou 0,70 Max

Após lixamento, polimento e limpeza com acetona em ultrassom, as amostras, foram submetidas ao tratamento de oxidação isotérmico em uma termobalança SETARAM TGDTA92 com sensibilidade de ±1µg, com temperaturas variando de 850 °C a 950 °C, em atmosfera de argônio durante 43,4 horas, sob baixa pressão.

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de Oxidação

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

Na Figura 2 para 900 °C observa-se quatro estágios, significando que a taxa de oxidação é crescente inicialmente, decrescente no segundo estágio e crescente e decrescente posteriormente. Esse comportamento dificulta a interpretação real e prática do ensaio, mas pode supor-se que esse fato ocorre devido a mudanças de fase da ferrita para austenita, que ocorrem nessa faixa de temperatura. Outro fenômeno que pode influenciar nesse resultado é a precipitação de carbeto de cromo nas regiões de contornos de grãos, que ocorre em temperaturas acima de 900 °C [8,9]. A Figura 3 apresenta perda de massa por unidade de área para a temperatura de 950 °C. A justificativa para esse fato pode estar também na precipitação de carbeto de cromo nas regiões de contornos de grãos. Esse carboneto é resultado da combinação entre o cromo e o carbono que formam o $C_{23}C_6$. Este comportamento pode significar o efeito da sensitização nas regiões de contornos de grãos [9]. Dessa forma uma grande quantidade de cromo é removida de uma faixa relativamente estreita, deixando regiões dos contornos de grãos fragilizadas que pode ficar com até 2% de cromo a menos [8].

Analisando e comparando as taxas de oxidação nas diferentes temperaturas, percebe-se que o aço AISI 409, apresenta maior taxa de oxidação a 850 °C e menor a 950 °C.

A formação do filme de óxido tende a obedecer a uma relação matemática parabólica, de forma que a cinética de oxidação ocorre por meio da difusão de oxigênio e/ou cátions através do filme, também conhecida como difusão iônica. A cinética de crescimento do filme sobre o aço é controlada pelo oxigênio através da difusão de

cátions/anions através do óxido, que cresce com o aumento da temperatura [2,3,6]. A equação matemática que gera a curva da cinética de oxidação é descrita por: $(\Delta m/s)^2 = K_p t + K_0$, ganho de massa por unidade de área em função do tempo, onde k_p é chamada de constante parabólica de oxidação e K_0 é uma constante a se definir [6,7,12].

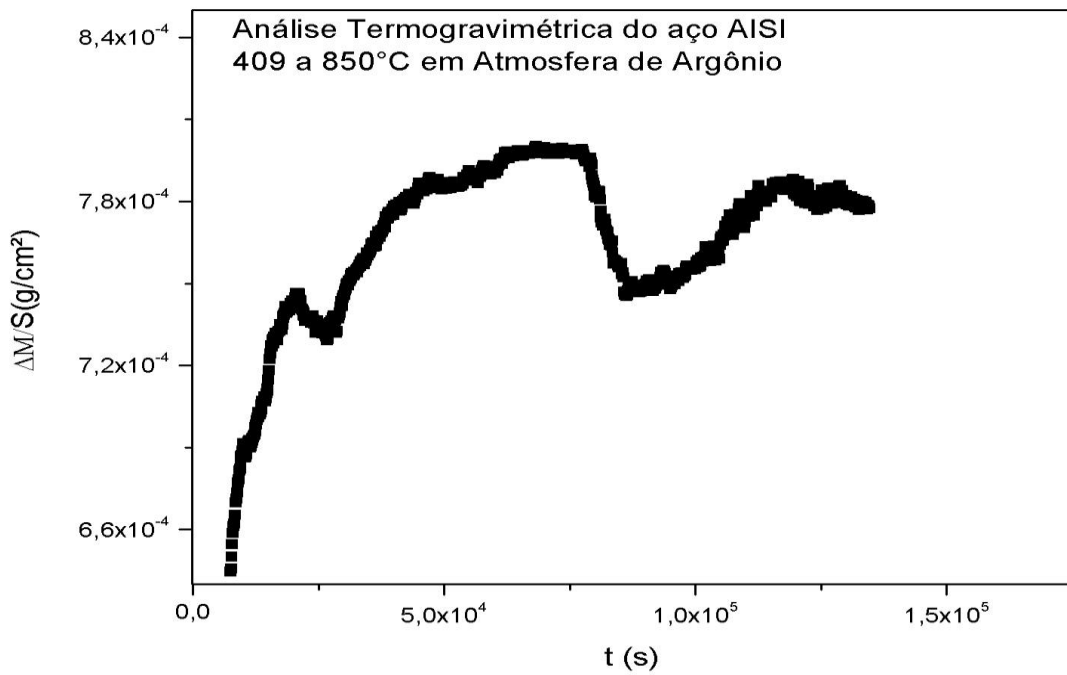


Figura 1 Análise termogravimétrica do aço AISI 409 a) 850 °C em atmosfera de argônio

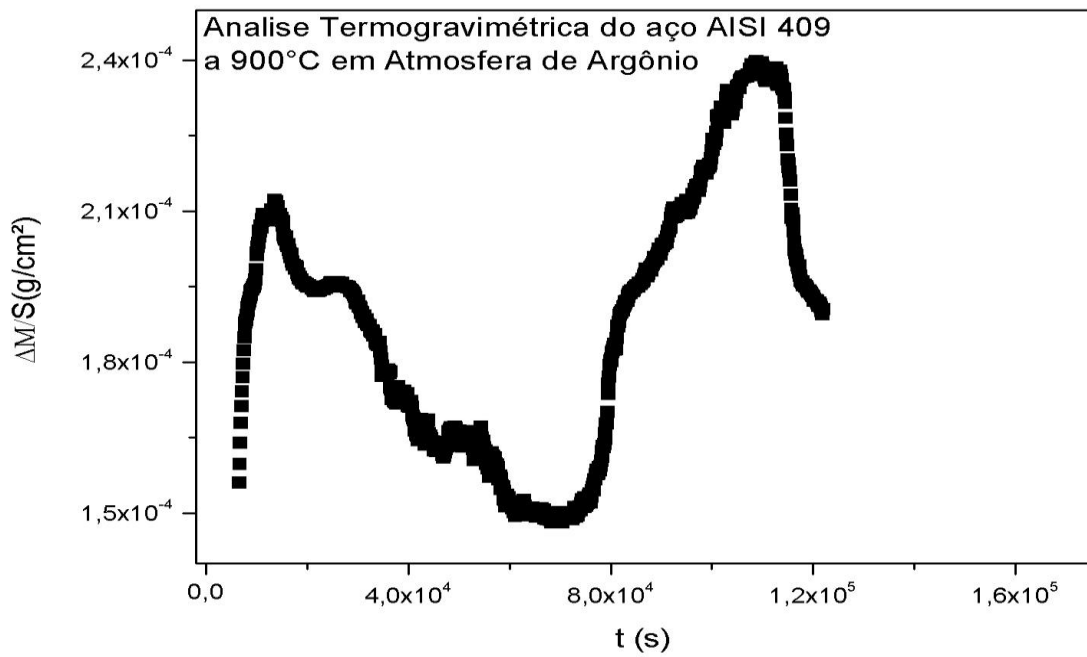


Figura 2 Análise termogravimétrica do aço AISI 409 a 900 °C em atmosfera de argônio

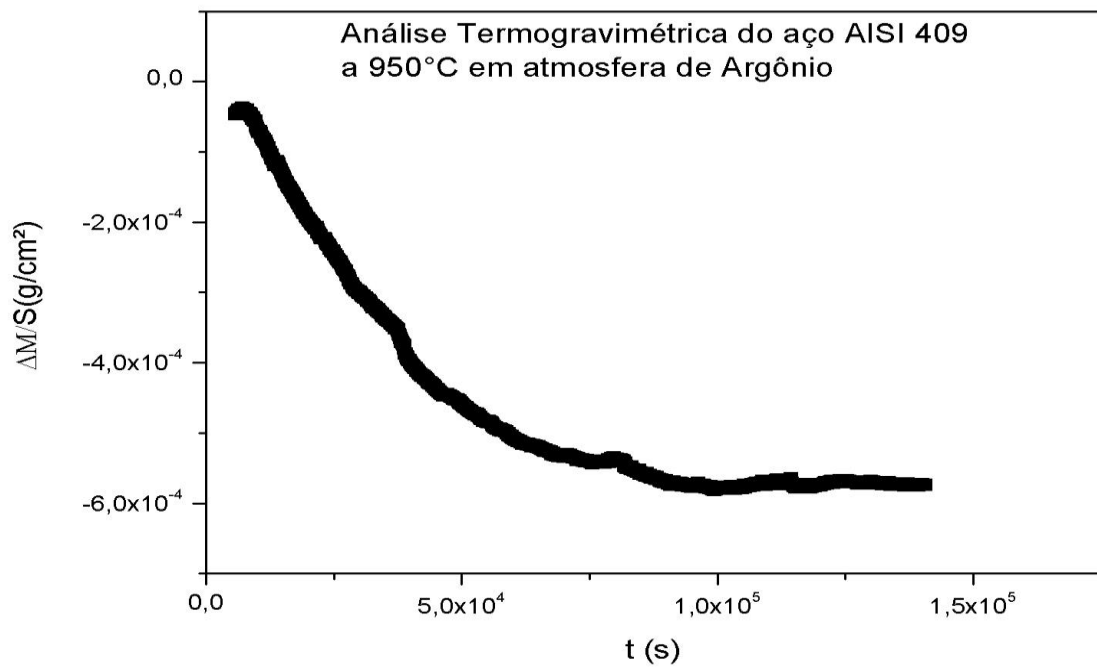


Figura 3 Análise termogravimétrica do aço AISI 409 a 950 °C em atmosfera de argônio

Para atmosfera de argônio os valores da constante K_p em cada temperatura foi definida pelo ajuste da relação $(\Delta m/S) = (K_0 + K_p)^{1/2}$ aos dados experimentais. Para o tema em estudo foi calculado o valor de K_p para cada estágio de oxidação em todas as temperaturas, permitindo se medir um valor médio para a constante parabólica. Seus valores estão descritos na Tabela 2, para o aço AISI 409, oxidado em atmosfera de Argônio por aproximadamente 50h.

A Tabela 2 - Resultados obtidos para K_p do aço AISI 409.

	AISI 409
Temperatura (°C)	$K_p(g^2.cm^{-4}.s^{-1})$
850°C	$1,12 \times 10^{-13}$
900°C	$5,6 \times 10^{-14}$
950°C	$1,9 \times 10^{-13}$

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

3.2 Microestrutura e composição química do óxido formado sobre o aço AISI 409

A micrografia do óxido gerado sobre o aço 409 entre 850 °C e 950 °C na atmosfera de argônio por 43,4 horas é descrita na Figura 4. A 850 °C a superfície do aço revela microestrutura homogênea e íntegra, mostrando que ocorreu oxidação preferencial em contornos de grãos, tal fenômeno foi observado por Salgado (2009), ao afirmar que a microestrutura dos filmes formados sobre o aço AISI 430A, oxidado em atmosfera de argônio, por 50h, também apresentou o mesmo comportamento, para temperatura de 850 °C. Já 950 °C a microestrutura apresenta partículas características do elemento cromo, ou seja, mesmo a 950 °C houve formação de escama aderente de

óxido de cromo sobre o aço, apesar da ocorrência de perda de massa por unidade de área.

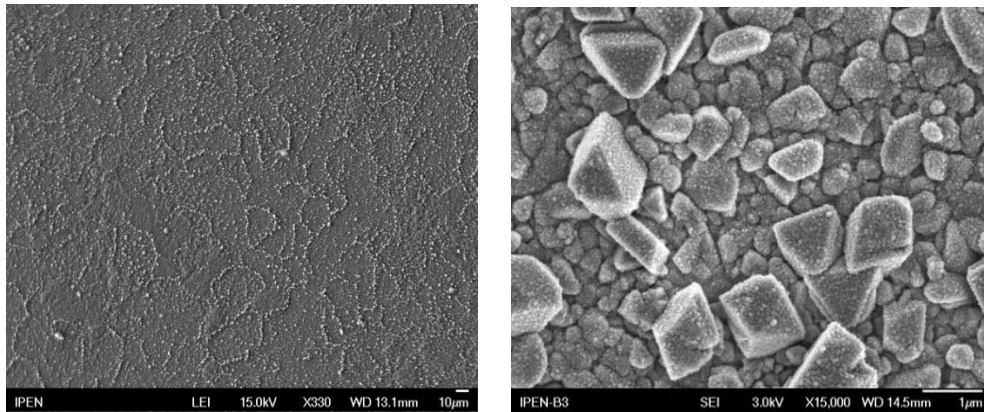


Figura 4- Micrografia do filme de óxido formado sobre o aço AISI 409 a 850 °C e 950 °C

Visualiza-se, nas Figuras (5a, 5b e 5c) acompanhadas das análises de EDS, com clareza partículas de tamanhos variados características do óxido de cromo, distribuídas de forma aleatória sobre a superfície do aço, de modo mais concentrado em uma região do que em outras para cada temperatura. Mas observa-se uma quantidade maior de grãos na amostra oxidada a 850 °C do que nas outras amostras a 900 °C e 950 °C, especificamente a 950 °C. Essa afirmação sustenta a veracidade dos resultados apresentados nos gráficos analisados para a cinética de oxidação. Os picos de EDS descreve o elemento químico cromo como principal componente dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 409, nas três temperaturas citadas, mas com diminuição do mesmo com o aumento da temperatura. O oxigênio também é visto inicialmente nas análises EDS, nos três ensaios, mas com o aumento da energia o mesmo desaparece. Isso significa que o referido oxigênio foi inicialmente consumido na formação do filme óxido sobre o aço. Outro elemento com presença acentuada nos picos de EDS, mas em quantidades menores que o cromo nas três temperaturas é o manganês (Mn), assim como ferro (Fe), sendo este proveniente do substrato do aço.

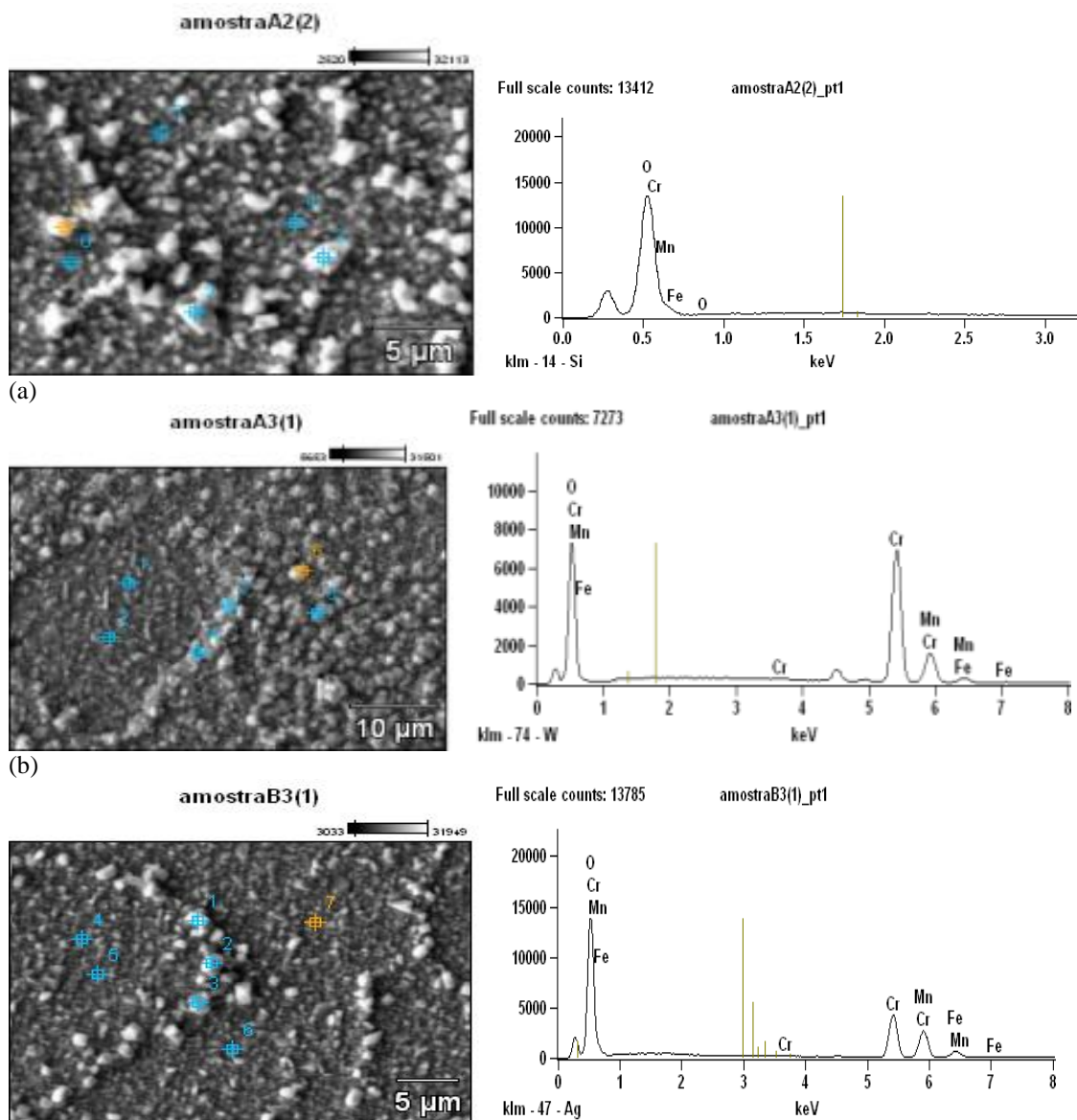


Figura 5 Microestrutura e análises EDS do aço AISI 409 (a) 850 °C, (b) 900 °C e (c) 950 °C.

Nas condições de temperatura e pressão em que foram realizados os ensaios, o óxido de cromo é termodinamicamente estável, enquanto o óxido de ferro é instável, de modo que o óxido de cromo deve ser o elemento principal do filme de óxido formado sobre o aço AISI 409, com a função anticorrosivo [2,12]. A análise de EDS permite visualizar esses resultados. Segundo estudo prévio realizado por Sabioni et al, considerando a difusão de Mn no Cr_2O_3 , esses autores mostram que a presença de Mn na superfície externa do óxido é resultado da oxidação inicial do manganês que tem maior afinidade com oxigênio do que com o cromo, e difunde-se através do filme de Cr_2O_3 em direção a superfície externa [3,6]. Resultados semelhantes são observados na oxidação em atmosfera de argônio neste trabalho para o aço AISI 409, conforme os picos EDS.

Além do mais o óxido de cromo não funciona como um obstáculo à difusão do ferro do substrato, de forma que o aumento da temperatura favorece processo corrosivo do aço.

3.3 Análise da formação do Filme de óxido em atmosfera de argônio

O aço AISI 409 apresentou uma tendência decrescente a perda de massa por unidade de área, entre as temperaturas 850 °C e 950 °C, esse fato não era esperado, isso porquê o gás argônio é inerte, e não reage com outros elementos químicos. Durante a exposição de um aço inoxidável ferrítico contendo cromo, em temperaturas elevadas, ocorre à interação entre os elementos de liga e o oxigênio do meio circundante, conduzindo o material a uma corrosão, um dos maiores insucessos de materiais e estruturas [8]. Portanto, a reação entre o cromo da liga e o oxigênio do meio, forma um óxido Cr_2O_3 que protege o aço. Entretanto, a formação do referido óxido depende da pressão de oxigênio sobre a superfície do aço, e uma atmosfera de argônio não deve conter oxigênio, mas como não é possível eliminá-lo totalmente da referida atmosfera, fica sempre uma porcentagem mínima de oxigênio presente. No caso em estudo, a atmosfera de argônio contém 1ppm de O_2 (99,999% de pureza) o que gera uma pressão mínima de oxigênio sobre o aço. Mas, supõe-se que nos primeiros instantes do processo de oxidação pode ter ocorrido a reação entre este mínimo oxigênio com o cromo da liga, formando a escama de óxido sobre o aço, justificando assim o ganho de massa do aço 409 a 850 °C. Se o filme de óxido formado sobre o aço for de boa espessura pode ser protetor, mas se for muito fina permitirá a difusão iônica de ferro, conduzindo o aço à corrosão. Observa-se nas figuras 1, 2 e 3 que o ganho de massa por unidade de área decresce de 850 a 950 °C, esse fato é estranho, isso porquê o aço está em uma atmosfera de argônio com temperaturas muito abaixo do ponto de vapor dos elementos de liga.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos descrevem cinéticas de oxidação variável para o aço AISI 409, entre as temperaturas 850 °C e 950 °C. A 850 °C a cinética é de ganho de massa por unidade de área, a 900 °C a cinética de oxidação, é crescente e decrescente e a 950 °C o aço sofre perda de massa por unidade de área. As microestruturas nas temperaturas testadas apresentam traços de oxidação preferencial nos contornos de grãos sobre a superfície do aço especificamente de forma mais

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

AGRADECIMENTOS

Ao IFPI, UEMA, FAPEMA, AcellorMittal Inox Brasil e IPEN.

REFERÊNCIAS

- [1] CALLISTER, W. D. J. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 2002. 589 p.
- [2] GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.
- [3] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, M.F.Salgado, A. Pardini, E.H. Rossi, R.M. Paniago and V. J. **Atmosphere dependence of oxidation kinetics of unstabilized and Nb-stabilized AISI 430 ferritic stainless steels in the temperature range 850–950 °C**. *Materials at high Temperatures* 2010; 27(2): 89-96.
- [4] Wilson Acchar, Ledjane Silva Barreto, Herval Ramos Paes Junior, Cláudio Rogério Cruz, Eduardo Etzberger Feistauer. **LaCrO₃ Composite Coatings for AISI 444 Stainless Steel Solid Oxide Fuel Cell Interconnects**. *Materials Research* 2012; 15(6): 1064-1069.
- [5] Dionisio Laverde, Tomás Gómez-Acebo, Francisco Castro. **Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam**. *Corrosion science* 46 (2004) 613-631
- [6] Maria de Fátima Salgado, Antônio Claret Soares Sabioni, Anne-Marie Huntz, Édson Hugo Rossi. **High Temperature Oxidation Behavior of the AISI 430A and AISI 430E Stainless Steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere**. *Materials Research* 2008; 11(2): 227-232.
- [7] PARDINI, Andreia Cristina Pereira. **Estudo da oxidação em altas temperaturas dos aços inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E**. Dissertação de Mestrado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

[8] By C.J Van Niekerk and M. du Toit. **Sensitization behaviour of 11-12%Cr AISI 409 Stainless Steel during Low heat input Welding.**The journal of the Southern Africa 2011; VI 111.

[9] GORDON, W., VAN BENNEKOM, A. **Review of stabilization of ferritic stainless steels.** Materials science and Technology, v. 12, n. 2, p. 126-131, 1996.

[10] Alma Vazquez, S.K. Varma. **High-temperature oxidation behavior of Nb–Si–Cr alloys with Hf additions.** Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 7027-7033.

[11] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi. **Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications.** Surface & Coatings Technology 206 (2011) 75–81.

[12] Neil B.; Gerald H.M.; Fred S.P. **Introduction to the high-temperature oxidation of metals.** 2.ed. New York: CAMBRIDGE, 2006.