

## EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 441 EM ALTAS TEMPERATURAS

*M. F. Salgado*<sup>1</sup>

I.S.Carvalho - Bolsista PIBIC /FAPEMA/UEMA<sup>1</sup>

R.S.Santos - Bolsista PIBIC /CNPQ/UEMA<sup>1</sup>

O. V. Correa<sup>2</sup>

L. V. Ramanathan<sup>2</sup>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO - UEMA<sup>1</sup>

INSTITUTO DE PESQUISA ENERGETICAS E NUCLEARES - IPEN<sup>2</sup>

CAIXA POSTAL N° 52 - Caxias – MA – CEP: 65.600-970\*

[fatima.salgado@pq.cnpq.br](mailto:fatima.salgado@pq.cnpq.br)

### Resumo

Aços inoxidáveis podem ser expostos a gases agressivos em altas temperaturas. Para conhecer o comportamento de oxidação do aço AISI 441 foi realizada oxidação em temperaturas entre 850°C e 950°C, em duas atmosferas diferentes: ar sintético, utilizando-se forno tubular e Argônio, contendo 1ppm de O<sub>2</sub>, em termobalança. A cinética de oxidação dos filmes foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área, versus tempo de oxidação. A microestrutura e a composição química dos óxidos foram analisadas por MEV, EDS e DRX. As análises químicas mostraram que filmes formados sobre o aço AISI 441 apresentaram majoritariamente óxido de cromo e os seguintes elementos: Cr, Mn, Fe, Ti e Si. Em relação à cinética de oxidação, foi observado que em ar sintético, a oxidação do aço aumentou gradativamente com o aumento da temperatura, mas, em atmosfera de argônio, apresentou maior oxidação a 900°C e menor oxidação a 950°C.

**Palavras-chave:** Aço AISI 441; ar sintético, Oxidação; Argônio.

### 1 INTRODUÇÃO

Gases inertes de alta pureza são comumente utilizados como atmosfera protetora em ensaios de tratamentos térmicos ou termomecânicos. Constatam-se algumas vezes, após o ensaio, que o metal apresenta alguma oxidação indesejável e não esperada. Isso pode ser devido a traços de oxigênio no gás que, em princípio, deveriam ser insuficientes para promoverem uma oxidação significativa do metal.

O objetivo do presente estudo é investigar o efeito da presença de traços de oxigênio no gás inerte sobre a oxidação do aço inoxidável AISI 441. Este aço é ferrítico em todas as temperaturas, não apresentando mudança de fase como ocorre para outros aços desta mesma série<sup>(3)</sup>. Para avaliar a oxidação devida a traços de oxigênio, foi selecionada uma atmosfera de gás argônio de alta pureza contendo 1 ppm de oxigênio, composição comumente utilizada na indústria. A atmosfera de argônio foi mantida a uma pressão total de 1 atm, e a pressão parcial de oxigênio foi considerada como sendo  $10^{-6}$  atm. É usual na literatura estudos de oxidação de aços em altas e baixas pressões de oxigênio,<sup>(2-6)</sup> porém valores intermediários como o utilizado no presente estudo é menos comum.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço AISI 441 foi obtido junto à ArcelorMittal Inox do Brasil. Na Tabela 1, é apresentada a análise química desse aço.

**Tabela 1.** Composição química do aço inoxidável AISI 441.

Aço	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Nb (%)	Ti (%)
AISI 441	0,03	1,00	1,00	17,5 a 18,5	0,50	0,04	0,015	0,03	3C+0,30 a 1,00	0,10 a 0,60

As amostras com dimensões de (10x10x0,6)mm foram lixadas com SiC (granos 1.000 e 1.200) e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 mm. Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tubular com termopar acoplado para inspeção de temperatura e termobalança SETARAM TGDTA 92, com sensibilidade de  $\pm 1$  mm, entre 850°C e 950°C, por 50 h, respectivamente para as atmosferas dinâmicas de ar sintético e Ar+1 ppm de O<sub>2</sub> mantidas sob uma pressão total de 1 atm. A pressão parcial de oxigênio no Ar + 1ppm O<sub>2</sub> foi considerada igual a  $10^{-6}$  atm e no ar igual a 0,21 atm.

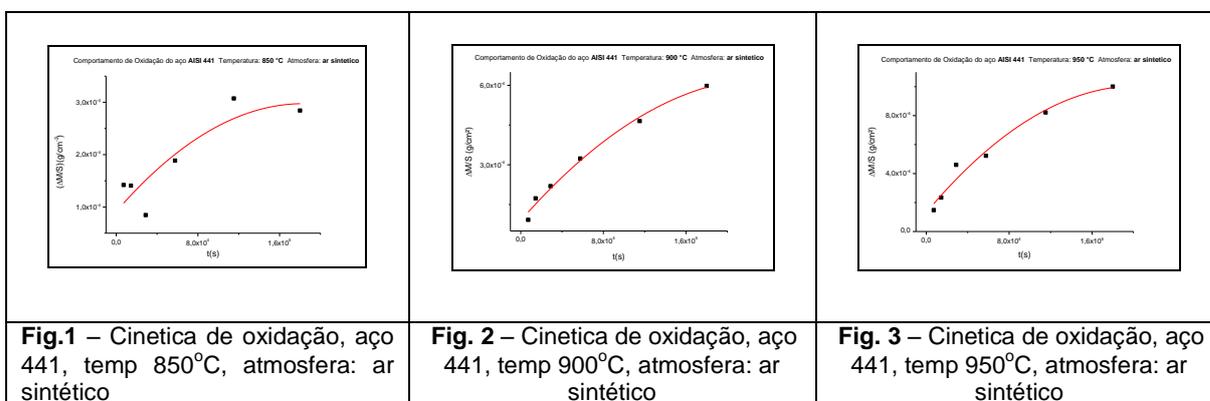
As cinéticas de oxidação foram estabelecidas medindo-se o ganho de massa por unidade de área ( $\Delta M/S$ ) em função do tempo de oxidação (t). As microestruturas dos filmes de óxidos foram examinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as composições químicas dos filmes foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios

X (EDS), as fases presentes foram analisadas por difração de raios X com ângulo de incidência rasante (DRX).

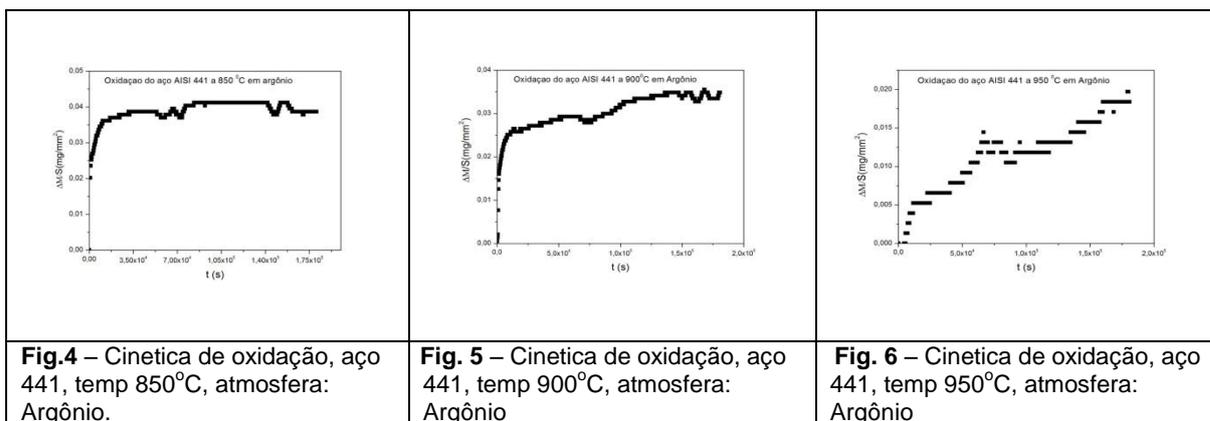
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Cinéticas de Oxidação do Aço AISI 441

As curvas de ganho de massa em função do tempo de oxidação obtidas nos ensaios realizados em forno tubular do aço AISI 441, em ar sintético, entre 850°C e 950°C, são mostradas nas Figuras 1,2,e,3.



As oxidações realizadas em termobalança geraram informações relativas ao ganho de massa e tempo de oxidação para o aço 441, temperaturas de 850°C a 950°C, cujas curvas são apresentadas nas figuras 4, 5 e 6. Para atmosfera de argônio,

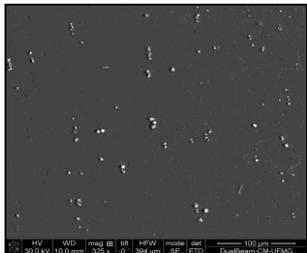
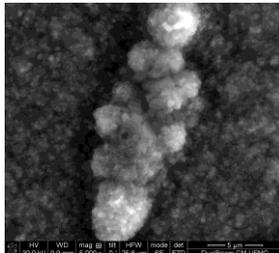
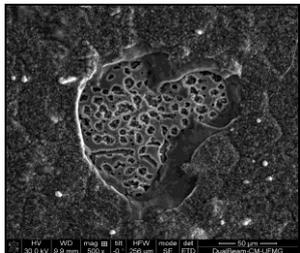


Ambos os aços se oxidam segundo cinéticas parabólicas, o que indica que as cinéticas de oxidação são controladas pela difusão de cátion e/ou de oxigênio através do filme de óxido.<sup>(7)</sup> O aço 441, em todas as condições

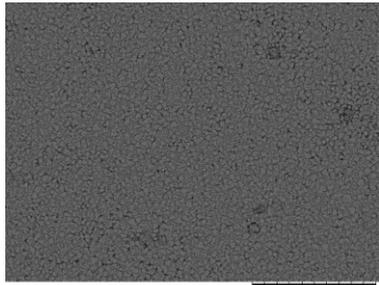
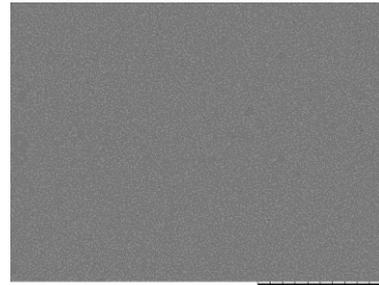
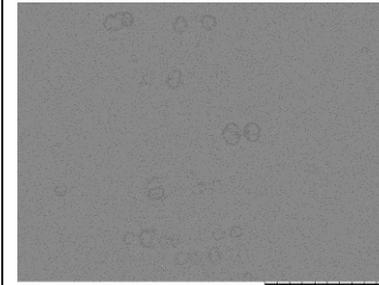
experimentais utilizadas apresenta um único estágio de oxidação, porém, em Ar+1 ppm O<sub>2</sub>, ocorre um pequeno ganho de massa ao passar da temperatura 850°C para 900 °C, no entanto ao elevar a temperatura para 950 °C observa-se uma perda de massa, ou seja, pode ser observado que a cinética de oxidação em Ar+1ppm O<sub>2</sub>, à 900°C, ocorre à uma taxa maior do que a 950°C. A cinética de oxidação parabólica é descrita pela relação:  $(M/S)^2 = k_p t + k_o$ , onde  $k_p$  é a constante parabólica de oxidação e  $k_o$  é uma constante. A constante  $k_p$  foi determinada em gráficos de  $(M/S)^2$  em função do tempo.

### 3.2 Microestrutura dos Filmes de Óxidos

No caso do aço AISI 441, oxidado em ar sintético, para as temperaturas de 850 e 900 °C observa-se o crescimento de um filme óxido contínuo, apresentando partículas dispersas, sendo mais espaçadas para temperatura mais baixa, indicado na figura 7. Em destaque, na figura 8, é mostrada uma das partículas para a temperatura de 900oC. Verificou-se a formação de um a espécie de cratera na amostra para a temperatura de 950 °C, figura 9.

		
<p><b>Fig.7</b> – Micrografia, aço 441, Oxidado por 50h, 850°C atmosfera: ar sintético</p>	<p><b>Fig. 8</b> – Partícula dispersa , Aço 441 Oxidado por 50h 900°C, atmosfera: ar sintético</p>	<p><b>Fig. 9</b> – Descamação no aço 441, Oxidado por 50h, 950°C, atmosfera: ar sintético</p>

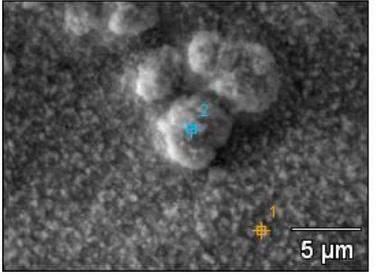
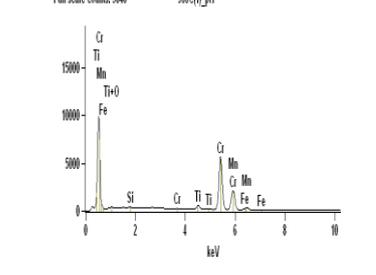
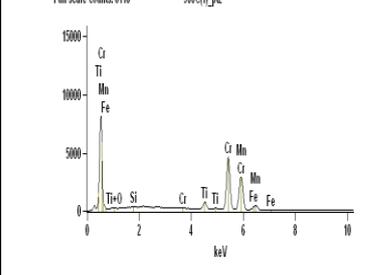
No caso do aço AISI 441, oxidado em Argônio, foram observadas manchas no filme formado para todas temperaturas trabalhadas, estas manchas aumentaram em quantidade ao longo da superfície do filme, quando a temperatura aumenta, como mostrado figuras 10, 11 e 12.

 <p>441-850C0016 A x1.5k 50 µm</p>	 <p>441-900C0015 N x1.5k 50 µm</p>	 <p>441-950C0004 N x1.5k 50 µm</p>
<p><b>Fig.10</b> – Micrografia, aço 441, Oxidado por 50h 850°C. atmosfera: Argônio</p>	<p><b>Fig. 11</b> – Micrografia, aço 441, Oxidado por 50h. 900°C. atmosfera Argônio</p>	<p><b>Fig. 12</b> – Micrografia, aço 441, Oxidado por 50h 950°C,atmosfera: Argônio</p>

### 3.3 Composição Química dos Filmes de Óxidos

#### 3.3.1 Analise EDS dos filmes de oxido formado sobre o aço 441

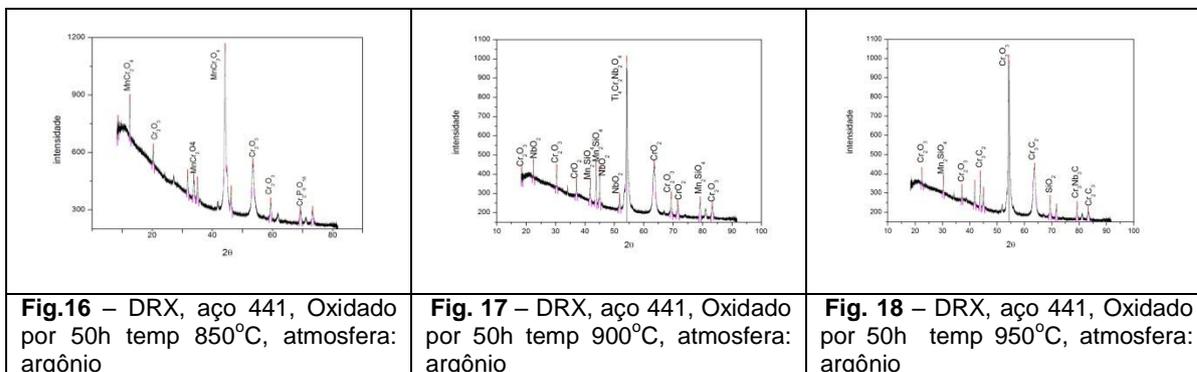
Os Espectros apresentados nas figuras.13, 14 e 15, correspondentes a dois pontos distintos da micrografia figura 13, para a temperatura 900°C, e similar aos resultados obtidos para as temperaturas de 850°C e 950°C. análises EDS mostram o Cr como elemento metálico majoritário nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 441. Mn, Ti e Fe em menores quantidades foram observados também nos filmes de óxido.

 <p>900C(1) 11344 27547 5 µm</p>	 <p>Full scale counts: 948 900C(1)_pt1 keV</p>	 <p>Full scale counts: 818 900C(1)_p2 keV</p>
<p><b>Fig.13</b> – Cinetica de oxidação, aço 441, temp 850°C, atmosfera: ar sintético</p>	<p><b>Fig. 14</b> – Cinetica de oxidação, aço 441, temp 900°C, atmosfera: ar sintético</p>	<p><b>Fig. 15</b> – Cinetica de oxidação, aço 441, temp 950°C, atmosfera: ar sintético</p>

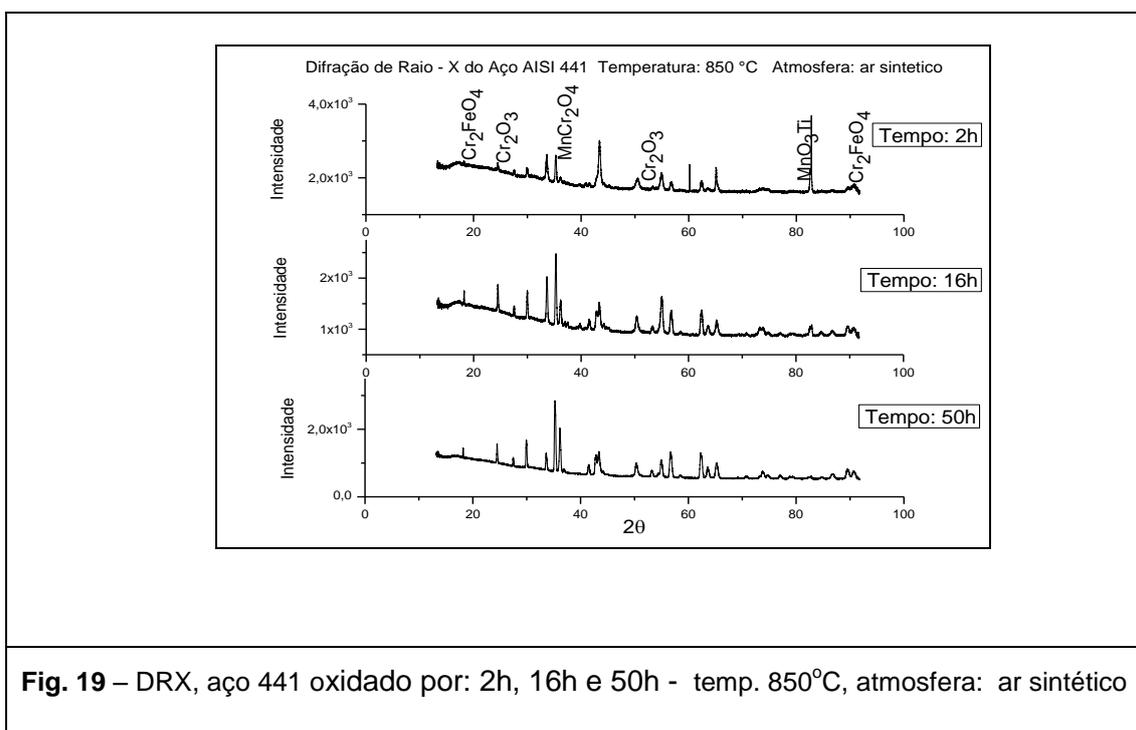
#### 3.3.1 Analise DRX de fases dos filmes de oxido formado sobre o aço 441

Os espectros obtidos por difração de raios X com ângulo de Incidência rasante foram caracterizados o modelo padrão, conforme CAPES, 2013, Durante o processo de identificação dos compostos, o critério estabelecido foi

de que as posições de, pelo menos, três picos coincidisse, para indicarmos a existência do óxido. Nas (Figura 16, 17 e 18), encontram-se os difratogramas do filme óxido formado sob o aço 441, quando oxidado em atmosfera de argônio.



Em virtude da pequena espessura dos filmes formados sobre o aço 441 oxidados em atmosfera de ar sintético, também foi utilizada a técnica de difração de raios x com ângulo de incidência rasante. Na Figura 19, estão ilustrados difratogramas dos filmes de óxidos, para temperatura de 850°C, correspondentes a tempos de oxidação de 2h, 16h e 50h.



As fases presentes nos filmes de óxidos formados sobre o aço 441, em ar, na faixa de 850°C a 950°C, são espinélios formados por Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe) e predominantemente óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Em atmosfera de Ar+1ppm  $\text{O}_2$ , entre 850°C e 950°C, as fases presentes nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 441 são  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , e  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . Os elementos estabilizadores do aço formam óxidos complexos.

## 5 CONCLUSÕES

Para todas as condições experimentais, os filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 441 crescem segundo uma lei parabólica

Em atmosfera de Ar + 1 ppm  $\text{O}_2$ , a taxa de oxidação a 850° C é maior do que a taxa observada a 950°C. Esta aparente anomalia deve-se provavelmente à formação do  $\text{CrO}_3$

Para ambas atmosferas análises de difração de raios X confirmam o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como a principal fase no filme de óxido, Os elementos estabilizadores que compõem o aço em menores proporções, tais como: Nb, Ni, P, S e Ti formando óxidos complexos, foram observados nos filmes formados sobre o aço AISI 441, para as duas atmosferas analisadas por meio das técnicas de análises utilizadas.

## Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq, à FAPEMA, ao laboratório de microscopia da UFMG pelas análises em ar sintético, ao IPEN pelas microanálises em Argônio e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Brasil) pelas análises de difração de raios X.

## REFERÊNCIAS

- 1 SALGADO, M.F; A.C.S SABIONI; A.M HUNTZ; E.H ROSSI; R.PANIAGO. Estudo da oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos aisi 430a e aisi 430e à altas temperaturas em atmosfera de Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. In. 18° CBECIMAT Hotel Summerville Resort - Porto de Galinhas – PE. 24 a 28 de Novembro 2008.
- 2 SALGADO, M.F., SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A.M., ROSSI, E.H. High temperature oxidation behaviour of the AISI 430A and AISI 430E stainless steels in Ar/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere. Materials Research,11(2), 227-232(2008).
- 3 SALGADO, M. F. SABIONI, A.C.S., Estudo do efeito da pressão de oxigênio sobre a oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A, AISI 430E e AISI 444 em altas

temperaturas. Tese de doutorado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, (2009).

- 4 CHANDRA-AMBHORN, S., WOUTERS, Y., ANTONI, L., TOSCAN, F., GALERIE, A. Adhesion of oxide scales grown on ferritic stainless steels in solid oxide fuel cells temperature and atmosphere conditions. *J Power Sources* 171 (2), 688-695(2007).
- 5 ZUREK, J., MICHALIK, M., SINGHEISER L., QUADAKKERS W.J. The effect of gas flow rate on the oxide scale morphology of a 10%Cr-ferritic steels in Ar-H<sub>2</sub>O and Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures. *High temperature Oxidation and Corrosion*, 522-523, 155-162(2005).
- 6 HUNTZ, A.M.H., RECKMANN, A.,HAUT, C., SÉVÉRAC,C., HERBST, M., RESENDE, F.C.T., SABIONI, A.C.S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels. *Material Science and Engineering A*, 447(1-2), 266-276 (2007).
- 8 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., BORGES, L.C.AND JOMARD , F. First study of manganese diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal and thin films. *Philosophical Magazine A* 87(12), 1921-1937(2007).
- 9 ATKINSON, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Rev. Modern Phys*, 57(2) 437- 470 (1985).
- 10 BEN ABDERRAZIK, G., MOULIN, G. AND HUNTZ, A.M. Relation between impurities and oxide-scales growth mechanisms on Ni-34Cr and Ni-20Cr alloys. Influence of C, Mn and Si. *Oxidation of Metals* 33(3/4) 191-235(1990).

## TITLE

### EFFECT OF THE OXYGEN PARTIAL PRESSURE ON FERRITIC STAINLESS STEEL AISI 441 AT HIGH TEMPERATURES

#### Abstract

Stainless steels can be exposed to aggressive gases at high temperatures. To understand the behavior of oxidation of the steel AISI 441 was made oxidation at temperatures between 850 ° C and 950 ° C, at two different atmospheres: synthetic air, using tubular furnace and Argon, containing 1ppm O<sub>2</sub>, in thermobalance. The kinetics of oxidation of the films was established by measuring the mass gain per unit of area as a function of the oxidation time. The microstructure and chemical composition of the oxides were analyzed by SEM, EDS and XRD. Chemical analysis showed that films formed on steel AISI 441 had mostly chromium oxide and the following elements: Cr, Mn, Fe, Ti and Si. Regarding the kinetics of oxidation, it was observed that in synthetic air, the steel oxidation increased gradually with the temperature, but in argon, it showed the highest oxidation at 900 ° C and the lowest oxidation at 950 ° C.

**Key words:** AISI 441 steel; Oxidation; Synthetic air; Argon.