

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE SULFETAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 316 RECOBERTO POR UM FILME À BASE DE NIÓBIO

G. A. Geríbola<sup>1</sup>, O. P. V. da Silva Junior<sup>2</sup>, E. G. de Araújo<sup>3</sup>, M. F. Pillis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IPEN/CNEN-SP. Av. Prof. Lineu Prestes, 2242. CEP 05508-000 São Paulo – SP

<sup>2</sup>Prest Vácuo Ltda. R. Santa Mônica, 1383 – CEP 06715-865 Cotia - SP

<sup>3</sup> UFPE, Depto. Engenharia Mecânica, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – CEP 50670-901 Recife - PE  
email para contato: mfpillis@ipen.br

### RESUMO

*Este trabalho teve por objetivo avaliar a microestrutura das amostras do aço AISI 316 revestidas ou não por um filme à base de nióbio após ensaio de sulfetação. Os filmes foram obtidos utilizando-se a técnica de pulverização catódica. A deposição foi feita por 60 minutos à temperatura ambiente e o filme obtido foi identificado como NbO<sub>2</sub>. Os testes de sulfetação foram efetuados em forno tubular em atmosfera H<sub>2</sub>-2%vol. H<sub>2</sub>S por 2 h a 700°C. O revestimento de nióbio atuou como uma barreira à difusão das espécies químicas, diminuindo a espessura da camada de sulfetos do metal-base formada. Funcionou ainda como um marcador, sugerindo que a camada de sulfetos cresce na interface metal/filme para o período estudado.*

Palavras-chave: sulfetação, pulverização catódica, nióbio, filmes finos.

### INTRODUÇÃO

Na área industrial há muitos processos onde os metais estão expostos a meios gasosos a alta temperatura. Estes meios gasosos podem ser formados por um único gás, como oxigênio, ou por misturas complexas de gases oxidantes como, por exemplo, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>. Esses processos incluem refino de óleos, gaseificação de carvão e conversão de combustíveis fósseis. O estudo da resistência à sulfetação destas ligas e/ou de novas ligas e revestimentos para resistir a esta variedade de micro-meios existentes é importante, principalmente para estender a vida útil dos componentes metálicos utilizados.

As ligas utilizadas em altas temperaturas, quando expostas a atmosferas oxidantes, dependem da formação de uma camada protetora sobre suas superfícies, para conter o avanço da oxidação. A escolha de ligas que permitam a formação de sulfetos com baixa velocidade de crescimento tem estimulado trabalhos nessa área, particularmente reações envolvendo metais refratários como nióbio e molibdênio, e ligas contendo Al<sup>(1)</sup>. Com o objetivo de avaliar o comportamento de sulfetação isotérmica e os efeitos proporcionados pelo nióbio na resistência à sulfetação do aço AISI 316 foram realizados ensaios de sulfetação a 700°C em amostras revestidas ou não por um filme fino à base de nióbio, depositado por pulverização catódica. Os resultados preliminares estão apresentados a seguir. A escolha do nióbio, dentre outros metais refratários, como revestimento para melhorar a resistência à sulfetação, deve-se a uma alternativa técnica, já que algumas pesquisas têm reportado sua melhor resistência à sulfetação<sup>(2-4)</sup>, bem como ao fato de o Brasil possuir grandes reservas desse elemento.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Obtenção dos filmes à base de nióbio

Os filmes à base de nióbio foram depositados por pulverização catódica, utilizando-se um equipamento convencional, um alvo de nióbio (99,99% de pureza) e atmosfera de argônio. A pressão do sistema foi mantida em  $7,70 \times 10^{-4}$  mbar e a distância entre o alvo e o substrato foi de 15 cm. A potência do magnetron sputtering DC foi fixada em 400 W. A vazão de argônio foi de 100 sccm. Os filmes foram depositados à temperatura ambiente durante 60 minutos. A deposição ocorreu simultaneamente em substratos de silício (100), que foram utilizados para medição da espessura do filme como depositado, e sobre amostras de aço inoxidável AISI 316 de 19 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, com acabamento superficial em lixa 220, que foram utilizadas nos testes de sulfetação e na posterior caracterização dos produtos de reação.

## Testes de sulfetação

Os testes isotérmicos de sulfetação foram executados em forno tubular a 700°C por 2h. O aquecimento desde a temperatura ambiente foi feito em atmosfera de argônio e ao atingir a temperatura de 700°C a mistura H<sub>2</sub>/2%vol. H<sub>2</sub>S foi admitida no sistema. Simultaneamente o argônio foi suprimido. A vazão utilizada foi de 3 NL/h para a mistura sulfetante. O resfriamento ocorreu em argônio até a temperatura ambiente.

## Caracterização das amostras

A espessura e a morfologia do filme de nióbio como depositado foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) num equipamento FEI Quanta 600. Análises de difração de raios-X (DRX) foram executadas para determinação da fase formada. Foi utilizado um equipamento Philips X'Pert utilizando radiação Cu K $\alpha$ . Essas medidas foram feitas na configuração de Bragg, com passo de 0,02°.

Análises da superfície e da secção transversal das amostras com e sem revestimento de nióbio, após os testes de sulfetação, foram executadas em MEV-FEG acoplado a análise química de micro-regiões por energia dispersiva (EDS). Além da morfologia dos filmes foi possível avaliar a composição química na camada de produto de reação.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### Caracterização do filme de nióbio

Na Fig.1 estão apresentadas as micrografias do filme de nióbio obtido por pulverização catódica. A Fig.1a mostra a superfície do filme depositado sobre o aço AISI 316. Observam-se partículas pequenas de formato alongado, distribuídas por toda a superfície. Em algumas regiões estão presentes partículas maiores, de formato arredondado. A Fig. 1b é a secção transversal do filme depositado sobre Si(100). O filme tem aspecto compacto e espessura regular. A espessura média do filme é de 297 nm. Na Fig. 1c está apresentado o espectro de EDS obtido na

superfície da amostra, onde se verifica a presença de nióbio. O espectro de difração do filme está apresentado na Fig. 1d. Observa-se a formação da fase  $\text{NbO}_2$ . A formação de tal fase deve-se, provavelmente, a impurezas presentes na câmara de deposição.

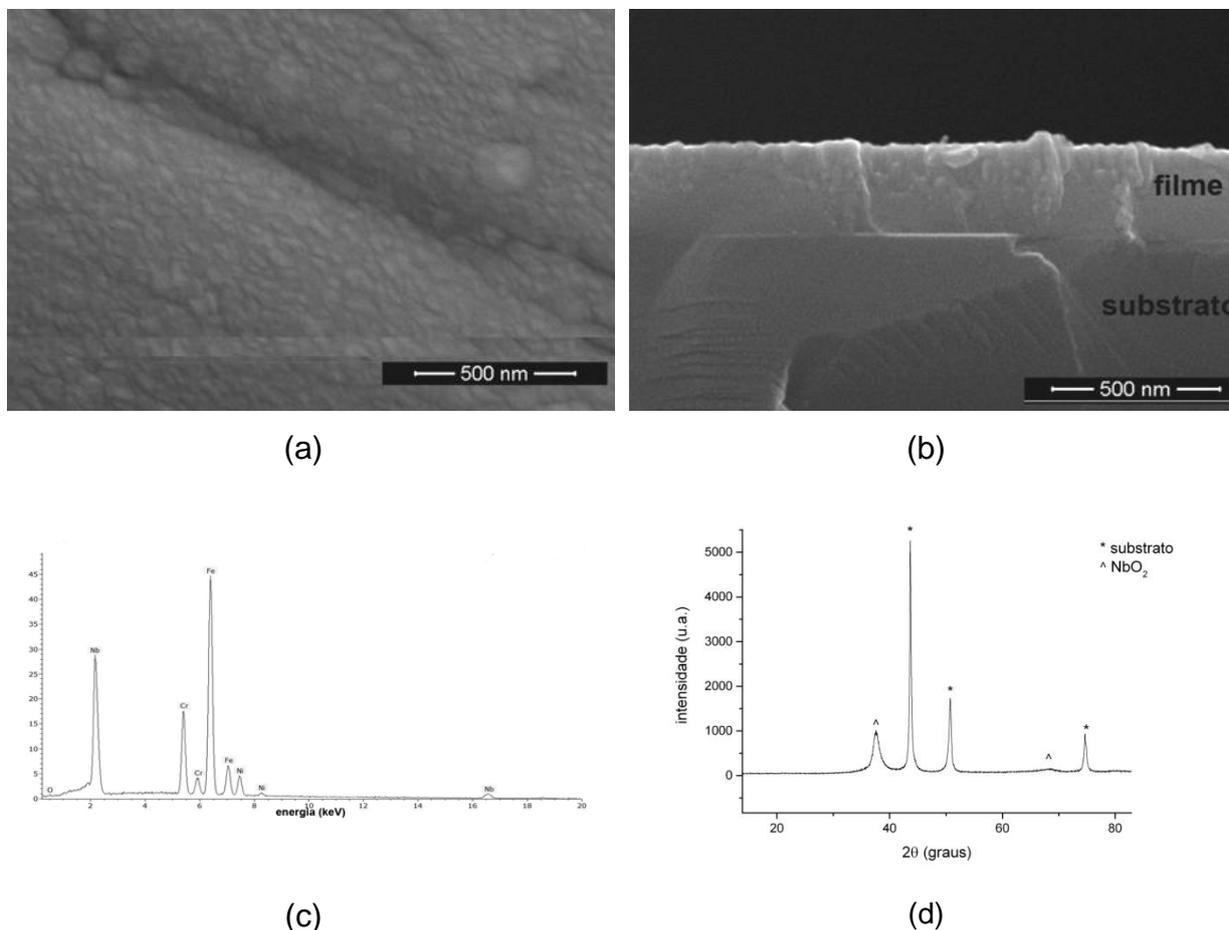


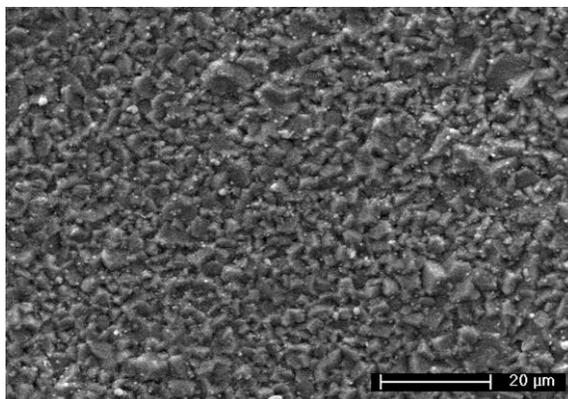
Fig.1: Filme à base de nióbio. (a) superfície; (b) secção transversal sobre Si; (c) EDS da superfície da amostra; (d) espectro de difração.

### Caracterização das amostras após teste de sulfetação

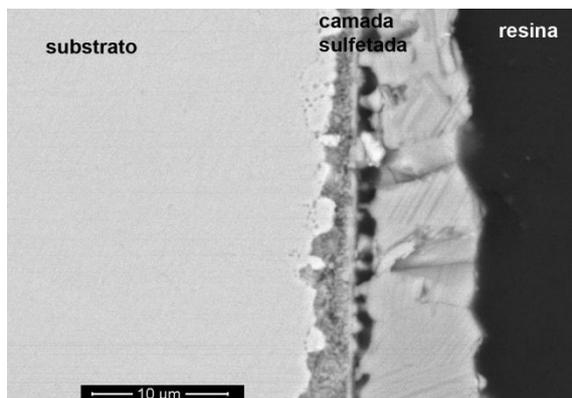
A Fig.4a mostra a superfície do aço sem revestimento, sulfetado por 2h a 700°C em  $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$ . Observam-se grãos de morfologia facetada. A amostra não sofreu escamação.

A Fig.4b é a secção transversal da mesma amostra. Observam-se claramente duas regiões de morfologia bastante distinta compondo a camada de sulfeto, e vazios presentes entre as duas regiões. A região mais escura, adjacente ao metal, é mais rica em cromo que a camada mais externa e apresenta morfologia compatível com um mecanismo de oxidação interna. A parte mais externa da camada, melhor

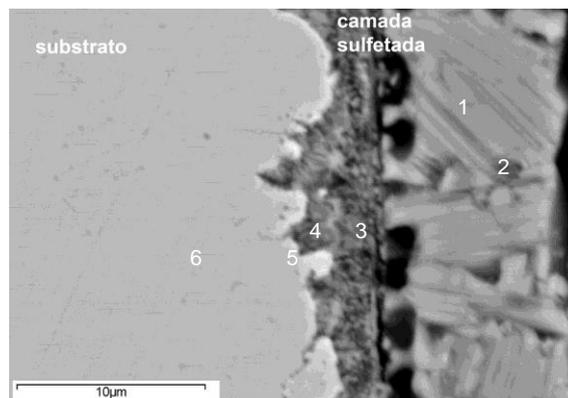
observada na Fig.4c, contém lamelas mais escuras, ricas em cromo, e lamelas mais claras, que apresentam teores mais elevados em ferro, como mostra a Tab.1. A espessura média da parte mais externa é de aproximadamente 9  $\mu\text{m}$  e a da região mais interna é de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 4: Amostra de AISI 316 sem revestimento sulfetada por 2h a 700°C em  $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$ . (a) superfície; (b) seção transversal; (c) aumento em região de (b).

Tabela 1: Composição química semi-quantitativa da camada de produto de reação formada sobre o aço não recoberto (%em peso), relativa à Fig.4c.

| região          | elementos |      |      |      |
|-----------------|-----------|------|------|------|
|                 | S         | Cr   | Fe   | Ni   |
| 1 lamela clara  | 39,3      | 10,5 | 49,1 | 1,1  |
| 2 lamela escura | 42,1      | 24,1 | 33,6 | 0,2  |
| 3               | 31,2      | 24,4 | 42,6 | 1,8  |
| 4               | 38,1      | 16,4 | 42,5 | 3,0  |
| 5               | 0,9       | 17,7 | 71,2 | 10,2 |
| 6               | -         | 18,9 | 70,5 | 10,6 |

Na Fig.5a observa-se a superfície do aço recoberto por nióbio sulfetado por 2h a 700°C em  $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$ . A amostra não sofreu escamação. O espectro de EDS

apresentado na Fig.5c apresenta a análise qualitativa dessa superfície. Observa-se a presença de nióbio e enxofre. A Fig.5b é a secção transversal da mesma amostra. Observa-se grande contraste em relação à amostra sem filme, Fig. 4b. A espessura média da camada de produto de reação é de aproximadamente 1,2  $\mu\text{m}$ . Na Tab.2 está mostrada a composição química em vários pontos da amostra.

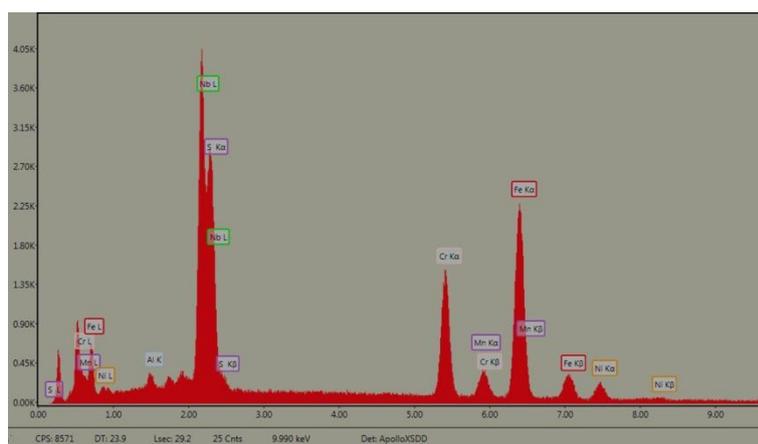
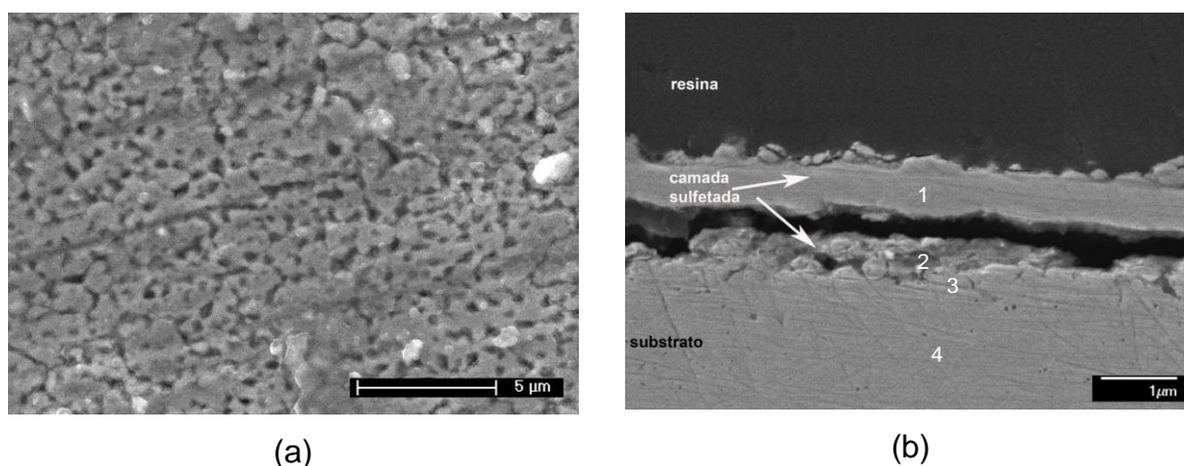


Figura 5: Amostra de AISI 316 com revestimento sulfetada por 2h a 700°C em  $\text{H}_2/2\%\text{H}_2\text{S}$ . (a) superfície; (b) secção transversal; (c) EDS da superfície.

Tabela 2: Composição química semi-quantitativa da camada de produto de reação formada sobre o aço recoberto (%em peso), relativa à Fig.5b.

| elementos |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|
| regiões   | Cr   | Fe   | Ni   | Nb   |
| 1         | 11,2 | 11,3 | -    | 77,5 |
| 2         | 18,5 | 80,0 | 18,1 | 1,5  |
| 3         | 6,9  | 71,2 | 21,9 | -    |
| 4         | 16,2 | 68,1 | 15,7 | -    |

Pela observação dos teores de cada elemento na camada de produtos de reação, nota-se que o maior teor de nióbio é encontrado na parte mais externa da camada. O filme de nióbio atua como um marcador, indicando o sentido de crescimento da camada de sulfeto. Os sulfetos de metais presentes no substrato se formaram entre o filme de nióbio e o substrato, sugerindo que o mecanismo de crescimento da camada ocorra, preferencialmente, por difusão aniônica do enxofre através do filme de nióbio, como descrito por Du et al.<sup>(5)</sup>. Em seu trabalho está apresentado o comportamento de sulfetação de ligas de titânio revestidas com nióbio. Os resultados apontam o efeito de barreira à difusão conferido pelo revestimento. Após ensaios prolongados, todo o nióbio reage e ocorre a formação de produtos de reação na superfície do revestimento de nióbio. No presente trabalho não foi observada esta última etapa devido ao menor tempo de exposição das ligas revestidas ao meio sulfetante, em relação ao trabalho citado.

## **CONCLUSÕES**

Foi utilizada a técnica de pulverização catódica para a deposição de filmes finos à base de nióbio sobre o AISI 316. O filme depositado consiste de NbO<sub>2</sub> e apresentou espessura de 297 nm. Para efeito de comparação foram realizados testes isotérmicos de sulfetação a 700°C em atmosfera H<sub>2</sub>/2%vol. H<sub>2</sub>S por 2h tanto na amostra recoberta quanto na não recoberta. Nenhuma das amostras sofreu escamação. Na amostra recoberta verificou-se que o revestimento atuou como uma barreira à difusão das espécies químicas, diminuindo a espessura da camada de sulfetos do metal-base formada. Funcionou, ainda, como um marcador, sugerindo que o crescimento de sulfetos ocorra junto à interface metal/filme no período estudado.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem às empresas CBMM e Prest Vácuo Ltda. pelas facilidades oferecidas para a deposição dos filmes de nióbio, e à CAPES pela bolsa de fomento concedida a um dos autores.

## REFERÊNCIAS

- 1 - MROWEC, S.; PRZYBYLSKI, K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys. *Oxidation of Metals*, v.23, n.3/4, p.107-139, 1985.
- 2 – GRZESIK, Z. On the mechanism of high temperature sulphide corrosion of niobium and transport properties of niobium sulphide. *Solid State Ionics*, v.154-155, p.387-392, 2002.
- 3 – GESMUNDO, F.; VIANI, F.; NIU, Y. The defect structure of  $2s \text{ Nb}_{1+x}\text{S}_2$  and the high-temperature sulfidation of niobium. *Oxidation of Metals*, v.38, p.465-482, 1992.
- 4 – GRZESIK, Z.; MROWEC, S. On the sulphidation mechanism of niobium and some of Nb-alloys at high temperatures. *Corrosion Science*, v.50, p. 605-613, 2008.
- 5 – DU, H. L.; DATTA, P. K.; BURNELL-GRAY, J. S. – Effect of Nb coating on the sulphidation/oxidation behaviour of Ti and Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 2640-2647, 1995.

## SULFIDATION BEHAVIOR OF AISI 316 STAINLESS STEEL COATED BY A NIOBIUM BASED FILM

### ABSTRACT

This work aimed to evaluate the microstructure of samples of AISI 316 coated or not coated by a niobium based thin film after sulfidation test. The films were obtained using the magnetron sputtering technique. The deposition was done for 60 minutes at room temperature and the film obtained was identified as  $\text{NbO}_2$ . Sulfidation test was performed in a tubular furnace in  $\text{H}_2$ -2% vol.  $\text{H}_2$  atmosphere for 2 h at  $700^\circ\text{C}$ . The niobium based coating acted as a barrier to diffusion of chemical species, reducing the thickness of the layer of metal base sulfides. Also it has functioned as a marker, suggesting that the sulfide layer grows at the interface metal/film in the studied period.

Keywords: sulfidation, magnetron sputtering, niobium, thin films