

ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA DOS FILMES FORMADOS A ALTAS TEMPERATURAS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.

Celso Antonio Teodoro (1)

João M. D. de Almeida Rollo(2)

RESUMO

Analisou-se a influência dos elementos químicos Mn, Ni, Cr, Mo, Nb e Fe no filme de óxido formado por oxidação ao ar à temperatura de 1050°C por 15 horas, em cinco composições de aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 316-L, sendo que em quatro delas, o molibdênio foi substituído parcial ou totalmente pelo Nióbio.

A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido foi usada para determinar os elementos químicos que compunham o filme de óxido.

Com respeito aos elementos analisados semi-quantitativamente foram dectados em ordem decrescente de migração do metal para filme de óxido os elementos: Mn, Fe, Cr, Ni, Nb e Mo.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Oxidação e Formação dos Filmes.

Oxidação é o termo usualmente empregado para designar o tipo de corrosão, onde em um ambiente seco ou de baixa umidade, desenvolve-se a reação entre o oxigênio e a superfície do metal ou liga, cujo comportamento em relação à oxidação está intrinsecamente ligado às características do filme de óxido formado (1).

Vários fatores podem estar envolvidos nas reações de oxidação tais como: tempo, temperatura, condições de serviço, composições, constituição do metal etc (2).

(1) Engenheiro de Materiais, MSc., Engenheiro da COPESP I - (CNEN)

(2) Professor Associado da EESC-USP

A influência do filme na corrosão é fortemente afetada pelas propriedades físicas do filme tais como: permeabilidade, aderência, estratificação e homogeneidade. As superfícies resistentes a corrosão, caracterizam-se por filmes de óxidos de propriedades composicionais e estruturais únicas. Os filmes formados, associados com a passividade dos aços inoxidáveis não são necessariamente ricos em cromo e níquel, embora estes elementos sejam importantes constituintes na formação do filme passivo (3).

1.2 - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES).

Sabe-se que a matéria aparece em três estados: sólido, líquido e gasoso. Recentemente, mais atenção tem sido dirigida para as propriedades da matéria num quarto e único estado, conhecido por plasma.

O plasma é um gás constituído de partículas carregadas positiva e negativamente, numa proporção tal que a carga total é igual a zero. Elétrons movendo-se livremente podem transportar corrente elétrica; em outras palavras, um plasma é um gás condutor (4).

Na figura 1, é mostrado o esquema de um sistema ótico utilizado nos espectrômetros de plasma.

O aparelho utilizado em nossas experiências foi um espectrômetro de emissão atômica de marca ARL, modelo 35000ICP. O gerador de radiofrequência trabalha com frequência de 27MHZ.

1.3 - Efeito dos Elementos de Liga na Resistência à Oxidação dos Aços Inoxidáveis.

Os efeitos dos vários elementos de liga na resistên

cia a oxidação dos aços inoxidáveis estão sumarizados pela figura 2.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Elaboração das Ligas e Tratamento Térmico

Os aços inoxidáveis austeníticos, tabela I foram fundidos sob vácuo em forno de indução. As ligas produzidas tiveram as denominações "B", "C", "D" e "E" (as quais contêm nióbio) enquanto que a liga sem nióbio e que é o aço do tipo AISI 316-L, foi denominada de liga A.

As amostras no estado bruto de fusão e que contêm nióbio foram aquecidas por 3 horas em forno elétrico à temperatura de 1200°C, e o aço do tipo 316-L por uma hora, posteriormente foram encaminhadas para o forjamento, mantendo-se a mesma temperatura. Após forjamento as ligas foram solubilizadas por mais uma hora a 1200°C.

2.2 - Análise Química das Ligas

A análise de carbono, enxofre, oxigênio e nitrogênio foram feitas por combustão direta enquanto que do manganês, silício, fósforo, níquel, cromo, molibdênio e nióbio por espectrofotometria de absorção atômica.

2.3 - Confeção e Oxidação das Amostras

As amostras das cinco composições segundo tabela I foram colocadas em cadinhos individuais de porcelana. Os cinco cadinhos com as respectivas amostras foram aquecidas a uma temperatura de 1050°C em um forno tipo poço, por 15 horas.

O óxido formado de cada composição foi coletado em frascos individuais de vidro e encaminhados para a análise através do espectrômetro de plasma.

2.4 - Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES).

2.4.1 - Sumário

Fundiu-se amostras em cadinho de platina com mistura de fundentes ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), desagregou-se em ácido clorídrico e transferiu-se para balão volumétrico.

2.4.2 - Tomada da Amostra

0,2 gramas

2.4.3 - Análise Química do Filme Formado Através do Espectrômetro de Plasma Induzido.

As amostras de óxido com as composições "A", "B", "C", "D" e "E", tabela II, foram analisadas através do espectrômetro de plasma. Preparou-se uma solução aquosa de sais dos elementos de óxido. Em seguida, o argônio comprimido leva a solução de sais dos elementos do óxido para a região quente ($T \approx 10\ 000^\circ\text{C}$) em forma de uma névoa fina (figura 1).

Na região quente, os sais são decompostos rapidamente e os íons metálicos são excitados violentamente. Os elétrons da camada periférica são colocados num estado energético suficiente para arrancá-los de suas órbitas.

Ao retornarem ao estado primitivo ou normal, os íons metálicos emitem um feixe policromático de frequência características de cada estado energético.

O feixe luminoso tem após sua passagem pelo prisma uma separação entre suas frequências formando um espectro característico. Estas frequências são medidas em suas intensidades pelo analisador de espectro, fornecendo a relação da composição do óxido nos seus elementos.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando o efeito dos elementos na constituição do filme formado, temos efeitos nocivos, benéficos ou variáveis, que são constatados pela tabela III e figura 2.

3.1 - Influência dos Elementos Mn, Ni, Cr, Mo, Nb e Fe na resistência à oxidação ao ar à temperatura de 1050°C

3.1.1 - Influência do Mn

O manganês faz parte do filme formado, com uma faixa de variação de 83 e porcentagem da média aritmética da migração de 105. Possui um efeito nocivo na resistência à oxidação⁽⁵⁾, (figura 2) com a formação de um óxido do tipo espinélio ($MnCr_2O_4$) sendo formado no lugar da película protetora de Cr_2O_3 ⁽⁷⁾.

3.1.2 - Influência do Ni

O níquel faz parte do filme formado, com uma faixa de variação de 41 e porcentagem de média aritmética da migração de 49. Possui um efeito benéfico na resistência à oxidação⁽⁵⁾, (figura 2). O níquel é acrescido para melhorar a resistência à corrosão, à plasticidade, à tenacidade⁽⁵⁾, aumenta a resistência à oxidação⁽⁸⁾.

3.1.3 - Influência do Cr

O cromo também participa do filme formado, com uma faixa de variação de 70 e porcentagem da média aritmética da migração de 64. Possui um efeito benéfico na resistência à oxidação⁽⁵⁾, (figura 2). O cromo é o elemento mais importante para aumentar a resistência à oxidação.

3.1.4 - Influência do Mo

O molibdênio faz parte do filme formado, com

uma faixa de variação de 53 e porcentagem da média aritmética da migração de 23. Possui um efeito variável na resistência à oxidação⁽⁵⁾, (figura 2). O molibdênio enriquece os filmes passivos a temperaturas ambiente^(3, 9). Quantidades pequenas deste elemento podem ser toleradas em aços inoxidáveis a altas temperaturas, mas largas quantidades (> 5%) podem conduzir à destruição catastrófica do óxido, devido à formação de óxidos voláteis de molibdênio^(10, 11).

3.1.5 - Influência do Nb

O nióbio compõe o filme formado, com uma faixa de variação de 93 e porcentagem da média aritmética da migração de 47. Possui um efeito variável na resistência à oxidação⁽⁵⁾, (figura 2).

Em aços inoxidáveis ferríticos com 17% de Cr (com resultados baseados no ensaio a temperatura de 1000°C) uma pequena quantidade de Nb (< 0,5%) causa um abaixamento na resistência à oxidação e quantia maior de Nb (> 0,6%) melhora ligeiramente a resistência à oxidação⁽¹²⁾.

3.1.6 - Influência do Fe

O ferro sendo um elemento base, faz parte do filme formado, com uma faixa de variação de 31 e porcentagem da média aritmética da migração de 75. Quando aquecido a diferentes temperaturas, ele surge como Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (espinélio magnetita) e FeO (wustita)⁽¹³⁾; pode formar espinélio com mais um elemento químico, como FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 etc, nos aços inoxidáveis.

4 - CONCLUSÕES

Dentro da metodologia exposta e considerando os resultados

obtidos nas condições de ensaios deste trabalho, é lícito concluir que:

1 - É possível determinar semi-quantitativamente a composição dos filmes de óxidos formados por oxidação ao ar pela técnica espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES);

2 - Caso utilizarmos estes materiais (tabela I) no estado refundido pelo processo de cera perdida, certamente tais elementos migrarão para o filme de óxido, onde teremos mudanças bruscas na composição do material;

3 - Em ordem decrescente de migração do metal para o filme de óxido teve-se: Mn, Fe, Cr, Ni, Nb e Mo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas da USIMINAS, pelas análises dos metais nos óxidos.

* Ao observarmos a tabela I para as ligas A e D (a porcentagem em peso dos elementos Nb e Mo é zero); mas houve migração desses elementos da liga para o filme de óxido conforme pode ser constatado pela tabela II. Essa migração é explicada, devido a presença de traços de nióbio e molibdênio que se encontravam nos cadinhos durante a fundição.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SHREIR, L. L. Corrosion: metal/environment reaction. London, Newness-Butterworths, 1976.
- (2) BENAZZI JUNIOR, I. & ROLLO, J. M. D. A. Estudo do uso do nióbio como substituto do molibdênio em aços de alta resistência à oxidação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 6, Rio de Janeiro, dez. 1984. Anais. Rio de Janeiro, PUC/RJ, 1984. p. 35-39.
- (3) RHODIN, T. N. Oxide films on stainless steels. Corrosion, 12(3):123-135, 1956.
- (4) FRANK-KAMENETSKI, D. A. Plasma: the fourth state of matter. Translated by Joseph Norwood, New York, Plenum, 1972.
- (5) SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. New York, John Wiley, c1979. 282p.
- (6) GINÊ, M. F. & OLIVEIRA, E. Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido. Piracicaba, CENA-IQ-USP. sd 15fl. (trabalho datilografado).
- (7) FRANCIS, J. M. Influence of minor alloying elements on structure of surface oxides formed during high-temperature oxidation of an austenitic steel. Journal of the Iron and Steel Institute, 204 (pt.9):910-913, 1966.
- (8) WOOD, G. C. The oxidation of iron-chromium alloys and stainless steels at high temperatures. Corrosion Science, 2:173-196, 1962.
- (9) BRASUNAS, A. S. Alloy behavior at high temperature. In: NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. Basic corrosion course. Houston, Texas, NACE, 1975. cap.13, pag. irregular.
- (10) BRENNER, S. A. Catastrophic oxidation of some molybdenum containing alloys. Journal of the Electrochemical Society, 102(1):16-21, 1955.
- (11) BRASUNAS, A. S. & GRANT, N. J. Accelerated oxidation of metals at high temperature. Transactions American Society for Metals, 44:1117, 1952.
- (12) MOROISHI, T.; FUJIKAWA, H.; MAKIURA, H. The effect of carbon, zirconium, niobium and titanium on the oxidation of stainless steels. Journal of the Electrochemical Society, 126 (12): 2173-2182, 1979.
- (13) GENTIL, V. Corrosão. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982. 453p.

Tabela I - Composição química (% em peso) das ligas estudadas.

Ligas	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	O	N	Fe
A	0,017	1,55	0,62	0,016	0,009	12,30	16,00	2,55	----	0,0147	0,0333	66,9
B	0,023	1,53	0,52	0,016	0,007	12,80	16,40	0,95	0,34	0,0087	0,0197	67,4
C	0,012	1,62	0,73	0,015	0,009	12,60	16,00	1,00	0,84	0,0044	0,0101	67,2
D	0,019	1,32	0,37	0,020	0,018	12,47	17,40	----	2,03	NI	0,0124	66,3
E	0,014	1,31	0,56	0,015	0,013	12,98	18,57	1,00	2,28	NI	0,0135	63,2

(NI) - não identificado

(----)- não adicionado

Tabela II - Composição química (% em peso) do filme de óxido formado nas ligas estudadas.

LIGAS	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
A	1,18	8,6	11,5	0,67	0,012	50,9
B	1,33	5,3	5,6	0,2	0,12	50,0
C	1,31	7,2	9,7	0,55	0,43	51,1
D	1,59	6,1	8,3	0,02	1,11	38,3
E	2,08	3,8	19,3	0,09	2,15	56,4

Tabela III - Análise semi-quantitativa em porcentagem dos elementos que migraram da liga para o filme de óxido formado e faixa de variação*.

LIGAS	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
A	76	70	72	26	1	76
B	87	41	34	23	35	74
C	81	57	61	55	51	76
D	120	49	48	2	55	58
E	159	29	104	9	94	89
Variação	83	41	70	53	93	31
M**	105	49	64	23	47	75

(*) - diferença entre a maior e menor porcentagem do elemento que migrou da liga para o filme de óxido formado.

(**) - porcentagem da média aritmética da migração.

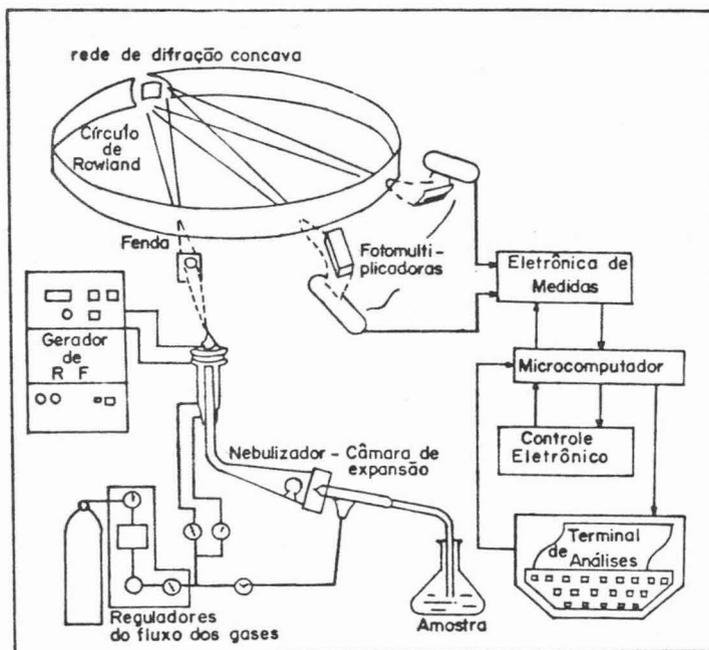


FIGURA 1 - Esquema do ICP-AES⁽⁶⁾

										IIA IV A VA		
										B	C	N
										●	—	■
										Al	Si	P
										■	■	—
IV B V B VI B VII B				VII			IB II B					
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
▽	—	■	●	BASE	—	■	—	—	—	—	—	
Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
—	▽	▽	—	—	—	—	—	—	—	—	□	
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	●	—	

■	▽	□
●	—	

■ = Benéfico ▽ = Variável □ = Sem efeito
 ● = Destrutiva — = Não Investigado

Th	Ce
■	■

FIGURA 2 - Efeito dos elementos na resistência à oxidação dos aços inoxidáveis (5)

ABSTRACT

The influence of Mn, Ni, Cr, Mo, Nb on the oxide layer of five types of austenitic stainless steels AISI 316-L oxidized in air was analysed in 1050°C for 15 hours. In four samples the Mo was partial or totally substituted by Nb.

The technique employed to determine the chemical elements in the oxide layer was inductively - coupled argon plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

With respect to the analysed elements, they were semiquantitatively detected in the oxide layer and the decrescent order of migration from alloy to the oxide film was: Mn, Fe, Cr, Ni, Nb and Mo.