

AVALIAÇÃO DA CAMADA DE ÓXIDOS FORMADA NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 347 A ALTAS TEMPERATURAS¹

Bárbara Ferreira de Oliveira²
Luis Augusto Hernandez Terrones³

Resumo

Os aços inoxidáveis oferecem uma excelente combinação de resistência à corrosão e resistência mecânica em altas temperaturas. Algumas aplicações requerem um bom comportamento em altas temperaturas, onde ocorrerá oxidação e degradação da estrutura. O principal objetivo do presente trabalho é estudar e caracterizar a camada de óxidos formada num aço inoxidável austenítico AISI 347, após ser submetido a tratamentos de oxidação em temperaturas de 600°C, 800°C e 1.050°C em diferentes tempos. Nesta avaliação, busca-se investigar a morfologia, a composição, a microestrutura das camadas de óxidos formadas em cada um destes tratamentos a fim de posteriormente poder compará-las. Mediante MEV, foi possível verificar a presença de camadas de óxidos com diferentes morfologia e características. A 600°C, foi encontrada uma camada de óxidos constituída de contínuos nódulos com presença de partículas. Quando submetido aos tratamentos de oxidação a maiores temperaturas, ocorreu desprendimento da subcamada externa de óxidos. As análises de EDS e difração de raios X determinaram que neste intervalo de temperaturas a camada é constituída principalmente por óxidos de ferro, cromo e manganês.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico; Camada de óxidos.

INFLUENCE OF DELTA FERRITE IN MECHANICAL PROPERTIES OF WELDED STAINLESS STEEL

Abstract

The stainless steels provide excellent combination of high-temperature corrosion resistance and high-temperature mechanical strength. Some applications require a good performance in high temperature, when inevitably occur oxidation and degradation of its structure. The main purpose of this work is to study and characterize the oxide layer formed on austenitic stainless steel AISI 347, after being subjected to oxidation treatments at temperatures of 600°C, 800°C and 1,050°C at different times. It is intended to investigate the morphology, composition and the microstructure of the scales formed in each of these treatments in order to later compare them. By SEM, it was possible to verify the presence of scales with different characteristics and morphology. At 600°C, the scale founded consists of continuous nodules *with particulate matter*. When subjected to oxidation treatment at higher temperatures the external sub-scale was spalled. The EDS and X-ray diffraction analysis determined that at this temperature range the scale is mainly formed of iron oxides, chrome and manganese.

Key words: Austenitic stainless steel; Scale.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Graduanda, Eng. Metalúrgica e Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), RJ, Brasil.

³ Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); Professor da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos primeiros aços inoxidáveis ocorreu no início do século XX, quando houve a necessidade de se obter um material que tivesse razoável resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Atualmente, o uso dos aços inoxidáveis é muito amplo. Eles são encontrados em muitas indústrias, tais como química, alimentícia, têxtil, petroquímica, onde são necessários o emprego de aços com as características relatadas anteriormente.^(1,2)

A princípio, durante seu desenvolvimento, notou-se que a adição de cromo a liga de ferro-carbono melhorava a resistência à corrosão dos aços. Posteriormente, determinou-se um valor mínimo de cromo, principal elemento de liga destes aços, para que este aço fosse considerado inoxidável, ou seja, para que houvesse a formação de uma camada de óxidos contínua, aderente e protetora sobre a superfície do material.

Aços inoxidáveis são divididos em 4 classes com base na microestrutura: austeníticos, martensíticos, ferríticos e duplex constituídos das fases austenita, martensita, ferrita, e ferrita e austenita, respectivamente. Dentre eles, os aços inoxidáveis austeníticos são os mais amplamente utilizados; por apresentar boas propriedades mecânicas combinadas com excelente resistência à corrosão o que os torna muito versáteis em sua aplicabilidade inclusive em temperaturas criogênicas. No desenvolvimento das pilhas combustíveis de óxido sólido (PaCOS) como energia alternativa, alguns aços ferríticos e austeníticos vem sendo utilizados em substituição de interconectores que trabalham a altas temperaturas e são atualmente fabricados de materiais cerâmicos.^(3,4)

Quando sujeitos a altas temperaturas, a maioria dos metais irremissivelmente oxida em uma ampla gama de condições; podem ocorrer mudanças na microestrutura com relação à morfologia e ao tamanho de grãos, formação novas fases e compostos intermetálicos nos diferentes tipos de aços inoxidáveis.

Neste trabalho, investigou-se a formação da camada de óxidos no aço inoxidável austenítico AISI 347 a altas temperatura e foi realizada a caracterização destes óxidos realçando sua morfologia, composição e a microestrutura da camada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Nesta pesquisa foram utilizadas amostras do aço inoxidável austenítico AISI 347, cuja composição química é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável AISI 347 ⁽²⁾

Elemento (% Peso)								
C	Si	Cr	Mn	P	S	Ni	N	Mo
0,04-0,10	1,00	17,0-19,0	2,00	0,045	0,03	9,0-13,0	-	-

2.2 Preparação Metalográfica

Para obtenção de amostras com dimensões de 2x2cm, foram realizados cortes através do equipamento Mesotom. Posteriormente, elas foram lixadas e polidas com pastas abrasivas de 1 µm e 0,3 µm. Para observação da seção transversal da camada de óxidos formada no aço AISI 347 tratado a 1.050°C, foi realizado

cuidadosamente o lixamento manual com uma lixa de 1500# desta área após o tratamento térmico, observando sempre com microscópio ótico Olympus BH se não houve desprendimento da camada que se deseja caracterizar.

Para revelar a microestrutura do aço estudado, bem como a morfologia das fases presentes e as impurezas, foi feito ataque eletrolítico. A solução utilizada foi preparada num béquer de acordo com a norma ASTM A-262, que consiste em dissolver 10g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) em 100ml de água destilada. Os ataques foram realizados uma corrente de 0,18A e uma voltagem de 0,02V durante 2 minutos.

2.3 Tratamentos de Oxidação

Após o polimento, amostras que não haviam sido atacadas foram submetidas a tratamentos de oxidação ao ar no forno tipo mufla a 600°C e 800°C por 6 horas e 1.050°C durante 3 horas.

2.4 Análise Microestrutural

A caracterização morfológica e microestrutural das amostras foi realizada no MEV de marca Shimadzu, modelo SSX-550 e no microscópio ótico Nephot-32. Nas amostras tratadas, foi feita a observação da superfície do material para verificar a formação da camada de óxidos na superfície

Foi realizada análise da seção transversal da amostra do aço AISI 347 tratado a 1.050°C com uso do MEV. As análises da composição química da camada e das partículas presentes nela foram feitas mediante EDS acoplado no MEV.

O difratômetro de marca Shimadzu, modelo XRD 7000, foi utilizado para caracterização estrutural da camada de óxidos através da difração de raios X. A varredura foi realizada entre 10 e 120° e passo de 0,05° usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$).

3 RESULTADOS

3.1 Material Como Recebido

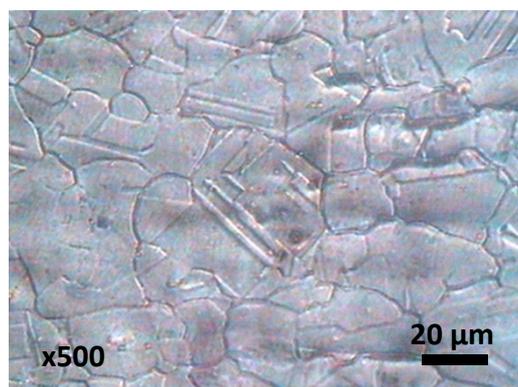


Figura 1. Micrografia do aço AISI 347 na condição como recebido obtida por microscopia ótica.

Na micrografia da Figura 1 é apresentada a microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 347 na condição como recebido. Pode ser verificada a presença de grãos austeníticos, os quais são equiaxiais com diferentes tamanhos. Estes grãos apresentam maclas no seu interior e pequenas partículas de carbetos.

3.2 Material Tratado a 600°C

O primeiro tratamento de oxidação foi realizado a 600°C durante 6 horas. Como pode ser visto na Figuras 2a e 2b, foi formada uma camada de óxido constituída de nódulos.

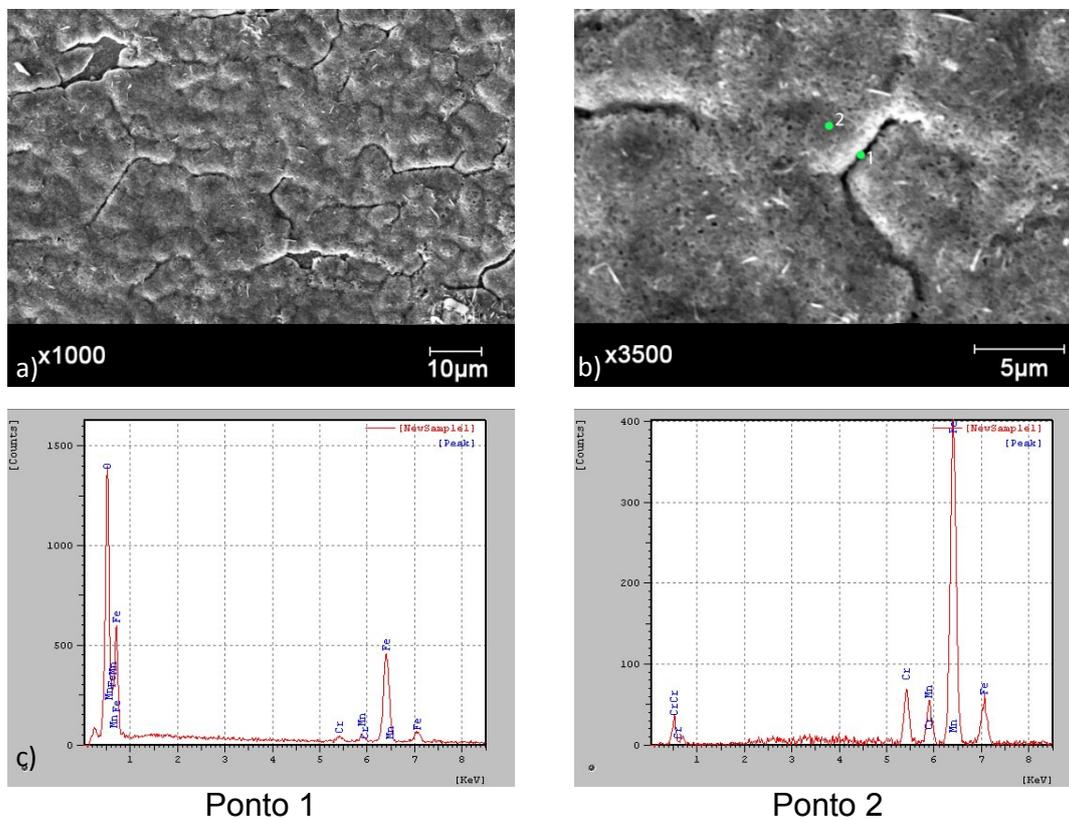


Figura 2. Micrografia da camada de óxidos formada a 600°C no aço AISI 304 com aumento sequencial e aspectos da microanálise EDS dos pontos da micrografia 2b.

3.3 Material Tratado a 800°C

Para avaliar e caracterizar a formação da camada de óxidos a uma temperatura maior, outra amostra foi submetida a um tratamento de oxidação a 800°C durante 6 horas. Na Figura 3 são apresentadas micrografias da camada de óxidos formada neste aço a 800°C.

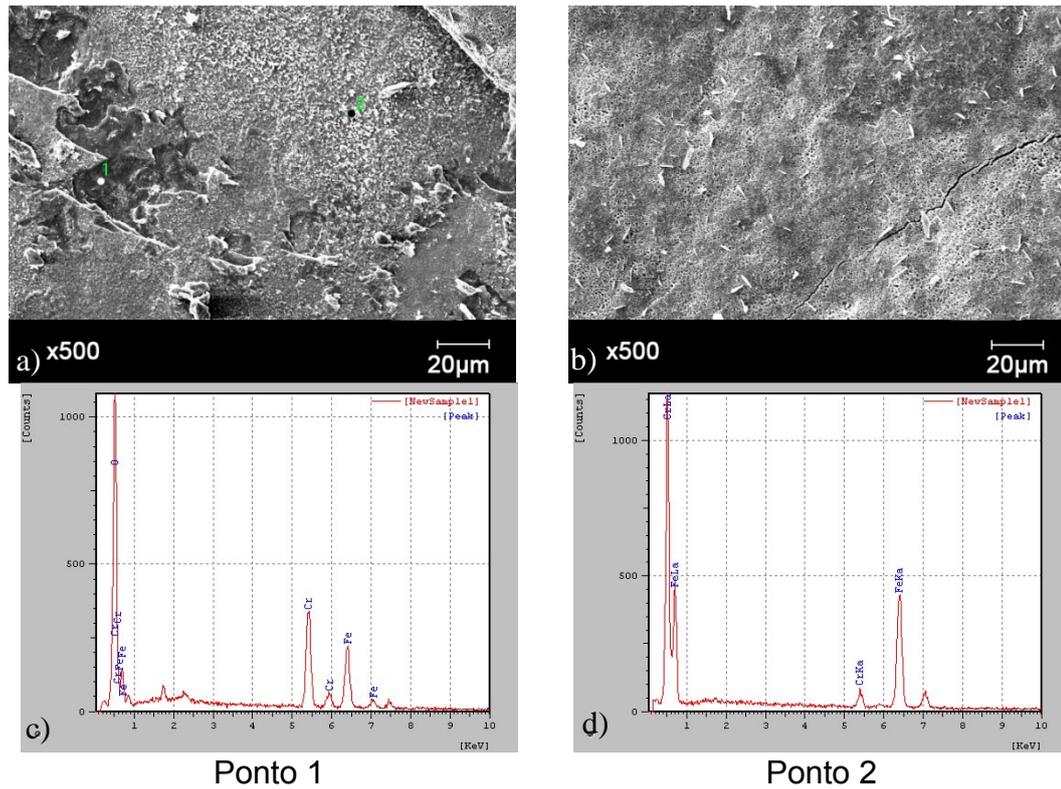


Figura 3. Micrografias da camada de óxidos formada na superfície do AISI 347 tratado a 800°C obtidas por MEV e os espectros da microanálise EDS pontual.

3.4 Material Tratado a 1.050°C

Foi realizado outro tratamento de oxidação a uma temperatura ainda maior, 1.050°C durante 3 horas. O aspecto da camada encontrada após este tratamento é ilustrado na Figura 4.

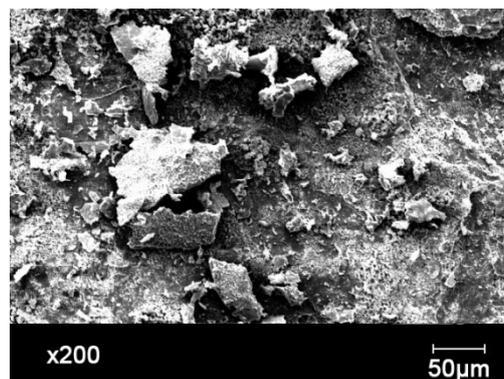


Figura 4. Micrografia da camada de óxidos formada sobre o aço AISI 347 tratado a 1.050°C.

Para avaliar a constituição da camada de óxidos estuda-se a seção transversal. Uma micrografia da seção transversal é mostrada na Figura 5, junto aos espectros da microanálise EDS pontual obtidos em pontos da micrografia da Figura 5a.

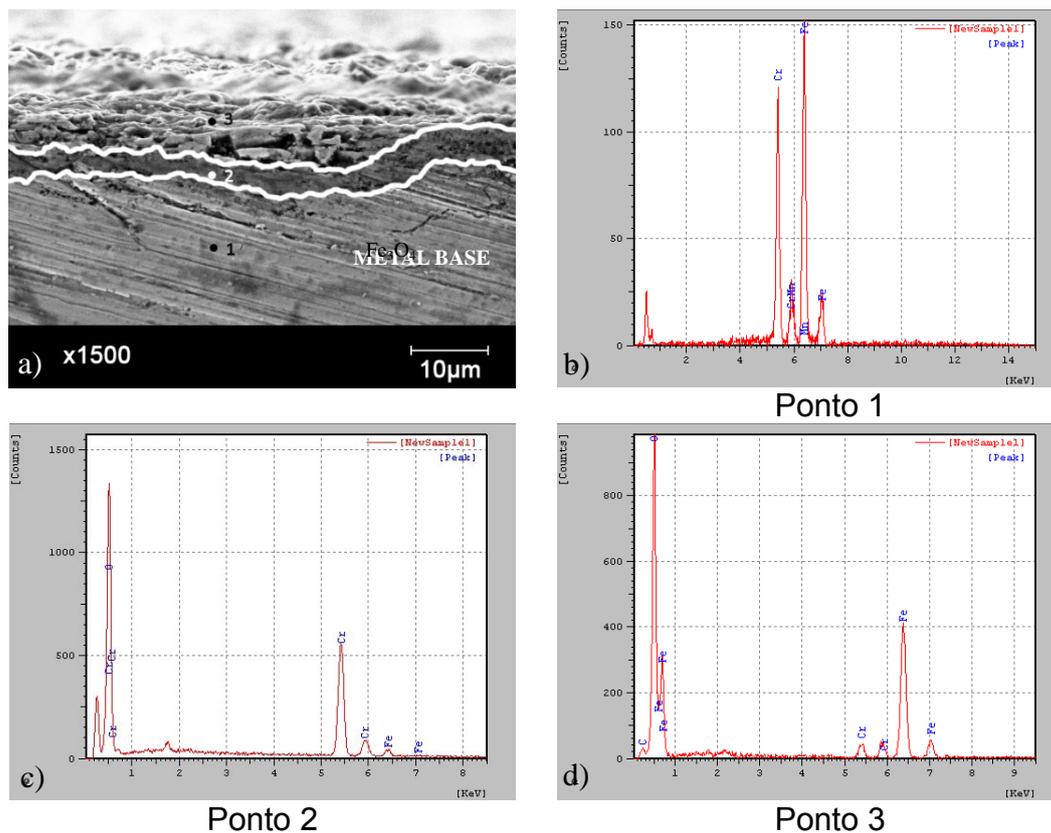


Figura 5. a) Micrografia da seção transversal do material tratado a 1050°C durante 3 horas com os pontos da microanálise EDS pontual identificados com seus respectivos espectros mostrados nas figuras b, c e d.

3.5 Análise por Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras tratadas a 800°C e 1.050°C são apresentadas na Figura 6.

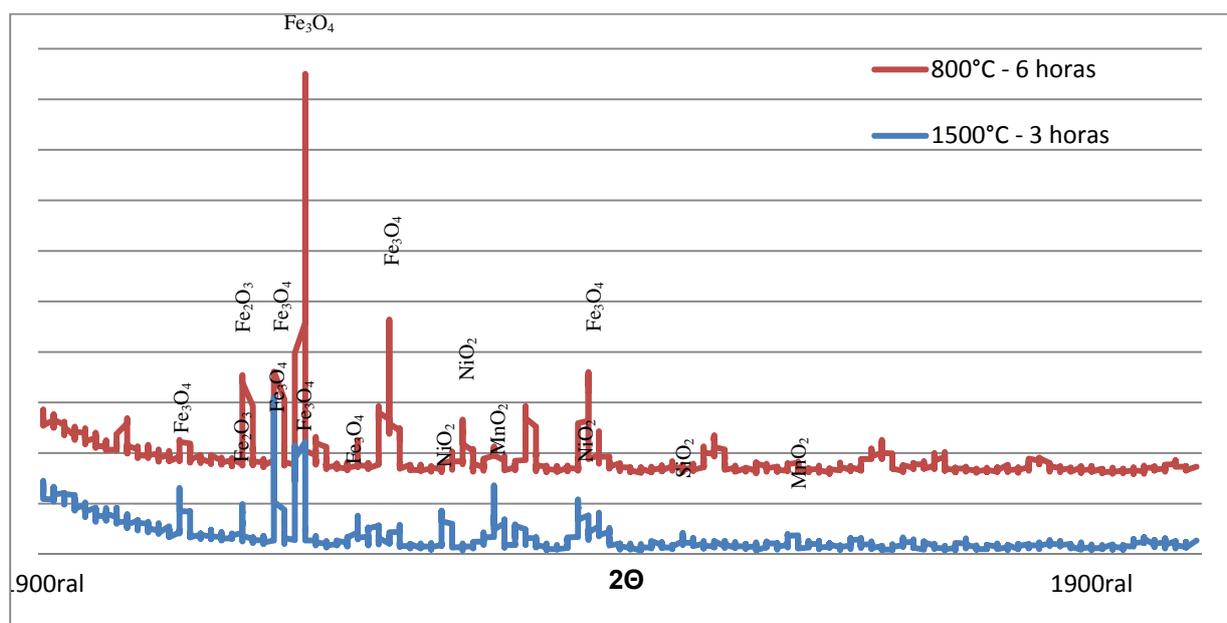


Figura 6. Difratogramas de raios X do aço AISI 304 oxidado a 800°C – 6 horas e a 1050°C – 3 horas.

4 DISCUSSÃO

A microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 347 mostrada na Figura 2 consiste de grãos austeníticos, os quais são equiaxiais com diferentes tamanhos. Estes grãos apresentam maclas no seu interior e pequenas partículas de carbeto. Esta microestrutura típica da família de aços inoxidáveis austeníticos também foi apresentada por outros autores, por exemplo, Vach. et al⁽⁵⁾ num trabalho sobre a evolução das fases em altas temperaturas de três aços austeníticos com variações na composição de Cr e Ni. O aço austenítico em estudo, AISI 347, apresenta na sua composição Nb. O que significa que ele foi estabilizado por este elemento formador de carbeto, melhorando a resistência à corrosão.⁽⁶⁾

Este aço foi submetido a 3 tratamentos de oxidação em três temperaturas: 600 e 800°C durante 6 horas e 1.050°C por 3 horas, onde puderam ser encontradas camadas com diferentes morfologias.

Como pode ser visto nas Figuras 2a e 2b, após o tratamento a 600°C, formou-se uma camada de óxidos constituída de nódulos com morfologia parecida com os grãos do material. As linhas de menor espessura limitando os nódulos da camada de óxidos são uma espécie de “contornos de grãos”, contudo, isto não é verdade, uma vez que estas regiões são áreas da camada com menor espessura. Foi realizada a microanálise pontual EDS em pontos sobre os “nódulos” e “contornos de grãos” da micrografia da Figura 2b. Constatou-se a partir dos picos do espectro que os “nódulos”, identificado como ponto 2, e os “contornos de grãos”, marcado com um ponto 1, são constituídos especialmente de Fe, Cr, Mn e O, como mostra a Figuras 2c e 2d.

No material que foi submetido a 800°C, foi observada uma camada diferente da formada a 600°C, uma vez que ela não é completamente contínua e os nódulos já não se encontram bem definidos como mostrado da Figuras 3a e 3b. Foi notada, através da Figura 3b, a existência de certa continuidade em algumas regiões da camada e de trincas. Em outras regiões da superfície da amostra analisada, conforme mostra a Figura 3a, fica evidente o desprendimento da parte mais superficial da camada, dando aparência de que esta está constituída por subcamadas. A microanálise EDS em diversos pontos da micrografia da Figura 3.a indicam que as áreas internas (escuras) desta camada são ricas em cromo com presença de Fe e O (ponto 1), e áreas externas (mais claras) são ricas em Fe, mas com presença de Cr e O (ponto 2). O que nos sugere que a camada é constituída de 2 subcamadas, uma externa rica em óxidos de ferro, e outra interna rica em óxidos de cromo.

A micrografia da camada formada a 1.050°C mostrada na Figura 4 mostra claramente o desprendimento em várias partes da camada de óxidos deixando evidente a existência de subcamadas. Para comprovar a existência de subcamadas de óxidos e melhorar caracterizar esta camada de óxidos, foi feita a observação da seção transversal, microanálise pontual EDS e determinação da sua espessura. A micrografia da seção transversal é mostrada na Figura 5a, onde fica incontestável que a camada de óxidos está subdivida em duas subcamadas, uma mais clara na parte exterior de 17,76 microns que em certas partes desprende-se e outra que ficou mais aderida ao metal base e pode ser vista com contraste mais escuro e menor espessura (3,45 microns). Os resultados da microanálise por EDS dos pontos 1, 2, 3 da Figura 5.a são mostrados nas Figuras 5b e 5d, respectivamente. Através dos picos dos espectros desses pontos, verificou-se que a parte inferior, identificada com ponto 1 e que apresenta riscos do lixamento, é o metal base, composto

principalmente de Fe, Cr e Mn. A subcamada interna e mais fina com contraste escuro, que se encontra logo acima do metal base, está marcada com um Ponto 2, apresentou um espectro com picos de maior intensidade de Cr, O e evidências de pequenas quantidades de Fe. De acordo com a microanálise do Ponto 3, a subcamada externa com contraste claro na micrografia, cujas partes foram desprendidas, é rica em Fe e O com pequenas quantidades de Cr.

A oxidação a 1.050°C durante 3 horas resultou num comportamento diferente dos outros tratamentos de oxidação, visto que a presença de nódulos e regiões com continuidade da camada, as quais foram observadas após o tratamento deste aço em temperaturas inferiores, não foram encontradas.

A análise por difração de raios X para caracterização estrutural, que deve por finalidade confirmar os resultados dos elementos presentes na composição química das camadas dos óxidos encontrados na microanálise EDS e também determinar os tipos de óxidos destes elementos que formaram na superfície do material, foi realizada nas amostras tratadas a 800°C e 1.050°C. Na amostra tratada durante 6 horas a 800°C, foram encontrados no difratograma ilustrado na Figura 6 principalmente picos de Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Nesta mesma figura está sendo mostrado o difratograma deste aço tratado a 1.050°C durante 3 horas, que mostrou mais picos que o citado anteriormente, porém com picos principais iguais, isto é, de Fe₃O₄ e Fe₂O₃. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na microanálise EDS feita nestas mesmas amostras, que mostrou em vários pontos a presença de Fe e O, e pequenas quantidades de Cr, Mn e Ni.

5 CONCLUSÃO

A partir do estudo da camada de óxidos formada entre as temperaturas de 600 e 1.050°C num aço austenítico AISI 347, pode-se concluir que:

- Com o tratamento a 600°C durante 6 horas formou-se uma camada contínua constituída nódulos com algumas partículas dispersas.
- Após o tratamento de 800°C durante 6 horas a camada deixou de ser contínua e despreendeu-se, possibilitando a observação da presença de subcamadas.
- A 1.050°C, a camada de óxidos formada despreendeu-se mais ainda. A análise da seção transversal foi muito importante para confirmar o desprendimento da subcamada e a existência de duas subcamadas de óxidos, uma interna, aderida ao aço, rica em óxido de Cr; e outra externa rica em óxido de Fe.
- A microanálise EDS e por difração de raios X confirmam que os óxidos presentes nas camadas formadas são principalmente de óxidos de ferro, cromo e manganês.
- A formação desta camada de óxido deve ser considerada quando o aço AISI 347 for utilizado entre os intervalos de 600 e 1.050°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UENF e ao Laboratório de Filmes Finos do LAMAV/UENF pelo apoio nesta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Modenesi, P. J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. Osasco - SP. Acesita, 2001. p. 7, 21-31, 14-64.
- 2 Handbook ASM Properties and Selections: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. Materials Park - OH, 1990, p. 31-66; 841-907.
- 3 Molin, S. et al. Evaluation of 316L porous stainless steel for SOFC support. Gdansk Poland. Science Direct. Elsevier, 2009. p 757-762. Vol. 29.
- 4 Shaigam, N., Ivey D. G. Co/LaCrO₃ composite coatings for AISI 430 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects. Alberta – Canada. Journal of Power Sources. Elsevier, 2008. p. 331–337.
- 5 Vach, M., et. al Evolution of secondary phases in austenitic stainless steels during long-term exposures at 600, 650 and 800 °C. Považská Bystrica. Elsevier, 2008 Vol. 59. p. 1792–1798
- 6 Guan, K. et al. Effect of aging at 700 °C on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds. Shangai. Elsevier, 2005. Vol. 235. p. 2485–2494.