



DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILME DE ÓXIDO DE CROMO FORMADO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 439¹

Antônio Claret Soares Sabion²
 Emiliane Advíncula Malheiros³
 Vincent Jf⁴
 François Jomard⁵

Resumo

Aços inoxidáveis apresentam boa resistência à corrosão por oxidação à altas temperaturas devido a formação de um filme superficial de óxido de cromo. Com o objetivo de investigar o papel da difusão do oxigênio no processo de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439, coeficientes de difusão do oxigênio foram medidos, pela primeira vez, em filmes de óxidos formados pela oxidação desse aço. Amostras do aço, fornecidas pela ArcelorMittal, foram polidas com suspensões de diamante de 3 e 1 μm e, a seguir, oxidadas entre 750 e 900° C, por tempos variáveis, visando a formação de filmes de óxidos constituídos majoritariamente de óxido de cromo. As experiências de difusão do oxigênio nos filmes foram realizadas utilizando-se o isótopo ¹⁸O como traçador do oxigênio. A introdução do oxigênio no filme de óxido foi realizada pelo método da troca isotópica [2], na faixa de temperaturas de 750-900° C, em atmosfera de Ar+21%¹⁸O₂. Após os tratamentos térmicos de difusão, os perfis de difusão do isótopo ¹⁸O foram determinados por espectrometria de massa de ions secundários. Entre 750 e 900° C, as difusividades efetivas do oxigênio variam de 3,0x10⁻¹⁶ cm²/s a 3,9x10⁻¹⁴ cm²/s. Constantes de oxidação parabólicas calculadas por meio da teoria de Wagner, utilizando-se os coeficientes de difusão medidos neste trabalho, são maiores dos que as constantes de oxidação determinadas experimentalmente, à 850 e 900° C, em ar, o que indica que a difusividade do oxigênio é suficiente para assegurar a taxa de crescimento do filme de óxido formado sobre o aço AISI 439 nestas temperaturas.

Palavras-chave: Aço inoxidável; AISI 439; oxidação, difusão do oxigênio.

OXYGEN DIFFUSION IN CHROMIA OXIDE FILM GROWN ON AISI 439 FERRITIC STAINLESS STEEL

Abstract

Stainless steels show good resistance to corrosion by oxidation at high temperatures due to the formation of an oxide film. In order to investigate the role of oxygen diffusion in the oxidation process of the AISI 439 ferritic stainless steel, oxygen diffusion coefficients were measured, for the first time, in oxide films formed by the oxidation of this steel. Samples of the steel, supplied by ArcelorMittal, were polished using diamond suspensions of 3 and 1 μm, and then oxidized from 750° C to 900° C in order to grow oxide films mainly made up of chrome oxide. The oxygen diffusion experiments in the oxide films were performed using the isotope ¹⁸O as oxygen tracer. The introduction of the ¹⁸O in the film was performed by means of the gas-solid isotopic exchange method, in the temperature range of 750-900° C, in Ar+21%¹⁸O₂ atmosphere. After the diffusion annealings, the diffusion profiles of ¹⁸O were established by secondary ion mass spectrometry. Between 750 and 900° C, the oxygen effective diffusivities ranged from 3.0x10⁻¹⁶ cm²/s to 3.9x10⁻¹⁴ cm²/s. Parabolic oxidation constants calculated by means of Wagner's theory, using the oxygen diffusivities measured in this work, are greater than oxidation constants previously determined in oxidation experiments at 850 and 900° C, in air, which indicates that the oxygen diffusion is enough to assure the growth rate of the oxide film formed on the AISI 439 steel in these temperatures.

Keywords: Stainless steel, AISI 439, oxidation, oxygen diffusion.

¹ 66° Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, MG, Brasil.

² Professor Doutor – Universidade Federal de Ouro Preto

³ Doutoranda – REDEMAT - UFOP

⁴ Professor Doutor – Université de Paris-Süd 11, Orsay, França

⁵ Pesquisador – CNRS – Université de Versailles – Saint Quentin – França



1 INTRODUÇÃO

Estudos recentes⁽¹⁾ mostram que a cinética de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439, em ar, na faixa de temperaturas de 850-950° C, segue uma lei parabólica.⁽²⁾ Isso significa que a taxa de crescimento do filme de óxido na superfície do aço é controlada por difusão iônica através do filme de óxido. Essa difusão iônica pode ser a difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato metálico, ou a difusão de cátions do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera ou, ainda, a difusão simultânea do oxigênio e de cátions.⁽³⁾

O filme de óxido formado na superfície do aço AISI 439 é constituído majoritariamente de óxido de cromo que exerce função protetora contra a corrosão do aço por oxidação em temperaturas elevadas.^(1,4-6)

O mecanismo de crescimento desses filmes de óxidos pode ser investigado por meio de experiências de difusão do oxigênio, utilizando-se a metodologia da oxidação em dois estágios.⁽⁷⁾ Nessa metodologia, a amostra de aço é oxidada inicialmente em uma atmosfera contendo ¹⁶O₂ e, a seguir, por um tempo menor, em uma atmosfera contendo ¹⁸O₂. Ao final do segundo estágio, é obtido no filme de óxido um perfil de difusão do isótopo ¹⁸O que é, usualmente, estabelecido por espectrometria de massa de íons secundários.⁽⁸⁾

O presente trabalho tem como objetivo verificar o papel da difusão do oxigênio no processo de oxidação do aço AISI 439. Para isso, pela primeira vez, foram determinados coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço AISI 439, utilizando-se metodologia mencionada anteriormente.

Os coeficientes de difusão do oxigênio foram determinados na faixa de temperaturas de 750°C a 900° C, em atmosfera de ar. Esses coeficientes de difusão foram utilizados para calcular a constante de oxidação parabólica do aço por meio da Teoria de Wagner.⁽³⁾ A comparação da constante de oxidação parabólica calculada com a constante de oxidação experimental, determinada previamente por Huntz et al.,⁽¹⁾ permitiu avaliar a importância da difusividade do oxigênio no processo de crescimento do filme de óxido formado pela oxidação do aço AISI 439.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material e Preparação das Amostras

As amostras do aço inoxidável ferrítico AISI 439 foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Inox do Brasil. Além do ferro, a composição química desse aço apresenta os seguintes componentes (% em peso): C (0,0060), Mn (0,18), Si (0,42), P (0,033), S (0,0010), Cr (17,01), Ni (0,23), Nb(0,17), Ti(0,15) e N (122 ppm). As amostras do aço foram preparadas com as dimensões de 5mm x 5mm x 0,6mm. Uma das superfícies de 5mm x 5mm foi polida com acabamento especular. Para isso, as amostras embutidas em resina acrílica foram lixadas com carvão de silício, granas 1000 e 1200, e polidas com suspensões de diamante de 3 e 1µm em uma politriz automática Phoenix da Buhler. Após o polimento, o embutimento foi removido e a limpeza das amostras foi realizada com acetona em ultrassom.

2.2 Experiências de Difusão

Utilizando o método da oxidação em dois estágios, as amostras foram inicialmente oxidadas em ar sintético, nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, por tempos variáveis entre 2 h e 120 h, visando obter um filme de óxido superficial para o estudo da difusão do oxigênio. A seguir, a oxidação teve continuidade em uma atmosfera contendo o gás $^{18}\text{O}_2$. A atmosfera utilizada foi uma mistura gasosa constituída de 79%Ar e 21% $^{18}\text{O}_2$. Os ensaios de difusão foram realizados nas mesmas temperaturas de 750, 800, 850 e 900° C, porém por tempos menores entre 2 h e 11h45. Esse tipo de experiência de difusão é denominado de método da troca isotópica⁽⁸⁾ gás-sólido, no qual se utiliza o isótopo ^{18}O como traçador do oxigênio.

2.3 Determinação dos Perfis de Difusão do Traçador ^{18}O

Os perfis de difusão do oxigênio foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (*secondary ion mass spectrometry* – SIMS) utilizando-se um equipamento CAMECA 5F em colaboração com o Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC)/CNRS/França. Esta técnica é de análise isotópica e permite a investigação dos isótopos de todos os elementos da tabela periódica. As análises SIMS dos isótopos do oxigênio e dos demais elementos presentes no filme de óxido foram realizadas utilizando-se uma fonte de íons primários de Cs^+ com energia de 10 keV. A área superficial analisada foi de 200 μm x 200 μm e os sinais iônicos foram coletados de uma zona com 62 μm de diâmetro. Os perfis de difusão do oxigênio em profundidade foram determinados em função das intensidades dos sinais dos íons secundários negativos $^{16}\text{O}^-$ e $^{18}\text{O}^-$ por meio da relação:⁽⁸⁾

$$C(t) = \frac{I(^{18}\text{O}^-)}{I(^{18}\text{O}^-) + I(^{16}\text{O}^-)} \quad (1)$$

onde $C(t)$ é a concentração de ^{18}O em função do tempo de análise. Os perfis de difusão em profundidade, $C(x)$, são obtidos multiplicando-se $C(t)$ pela taxa de *sputtering*. A taxa de *sputtering* foi determinada medindo-se a cratera resultante da análise com um perfilômetro.

3 RESULTADOS

Os filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439, constituídos majoritariamente de óxido de cromo, já foram caracterizados química e microestruturalmente em um trabalho prévio.⁽¹⁾

A Figura 1 mostra uma análise SIMS típica de um filme de óxido formado pela oxidação do aço 439, à 800°C, durante 96 h, em ar, seguido de difusão do ^{18}O por 8h30min em atmosfera de Ar+21% ^{18}O . Por motivo de clareza, são mostrados apenas os sinais iônicos dos elementos metálicos Cr (^{52}Cr) e Fe (^{56}Fe) e dos isótopos do oxigênio ^{16}O e ^{18}O .

Pode-se observar na Figura 1 a predominância do cromo em relação ao ferro no filme de óxido. A Figura 1 mostra também com clareza o perfil de difusão do ^{18}O no interior do filme. A concentração do ^{18}O em profundidade, ou seja o perfil de difusão, foi estabelecido em função das intensidades dos sinais dos isótopos ^{16}O e ^{18}O utilizando-se a Equação (1).

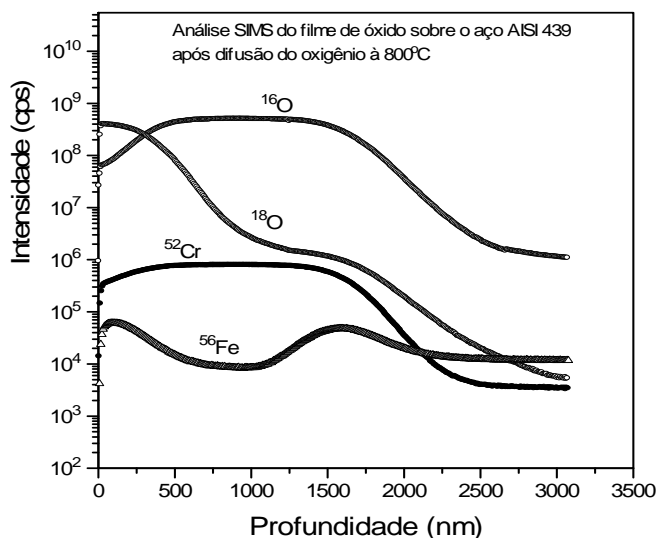


Figura 1. Análise SIMS do filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após tratamento térmico de difusão à 800°C, durante 8h30.

Para todas as condições experimentais utilizadas neste trabalho, os perfis de difusão do oxigênio apresentam duas diferentes regiões correspondentes a diferentes mecanismos de difusão, conforme mostra a Figura 2 para o perfil de difusão do oxigênio no filme de óxido formado sobre o aço AISI 439, à 900°C, por 2 h.

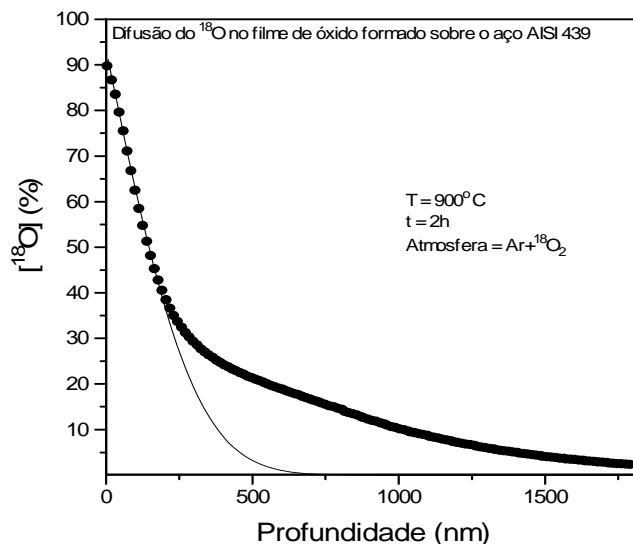


Figura 2. Perfil de concentração em profundidade do ^{18}O em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à 900°C, durante 2h.

A primeira parte do perfil de difusão, próxima à superfície, com alto gradiente de concentração, corresponde à difusão em volume ou à difusão efetiva. No presente trabalho, esta região é considerada como sendo correspondente à difusão efetiva que é uma combinação das difusões em volume e em contornos de grãos. Essa combinação ocorre neste estudo devido ao pequeno tamanho dos grãos do

filme de óxido, cerca de 1 μm , o que favorece a influência da difusão em contornos de grãos na parte inicial do perfil. A segunda parte do perfil, com baixo gradiente de concentração, corresponde à difusão em contornos de grãos.

A Figura 3 mostra outro exemplo de perfil de difusão do oxigênio no filme de óxido após difusão a 850°C, por 6 h. Neste perfil, as duas regiões com alto e baixo gradiente de concentração podem ser observadas também.

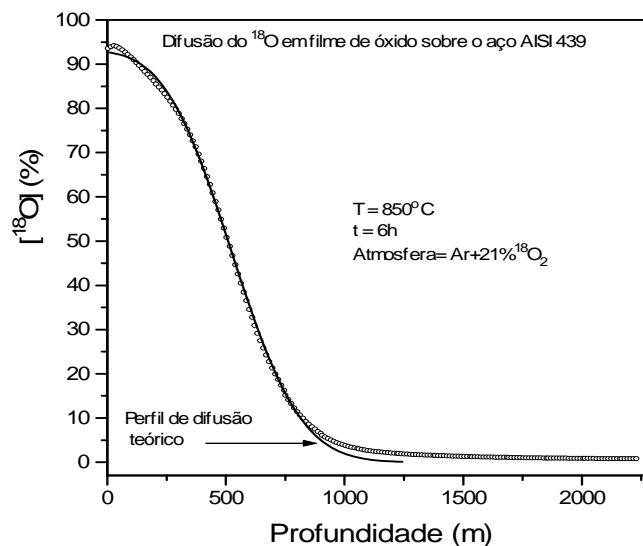


Figura 3 . Perfil de concentração em profundidade do ^{18}O em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 439, após difusão à 850°C, durante 6.

As análises de perfis de difusão, tais como os ilustrados nas Figuras 2 e 3, permitem as determinações de coeficientes de difusão em volume, em contornos de grãos e efetivos. Entretanto, neste trabalho é feita a determinação apenas do coeficiente de difusão relativo à difusão efetiva do oxigênio (D_{ef}), correspondente à primeira parte do perfil, que é a difusividade utilizada para calcular a constante de oxidação parabólica utilizando-se a teoria de Wagner.

O coeficiente de difusão efetivo (ou difusividade efetiva) é definido em função dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos por meio da expressão de Hart dada por:⁽⁹⁾

$$D_{\text{ef}} = fD_{\text{gb}} + (1-f)D_{\text{b}} \quad (2)$$

onde D_{b} é o coeficiente de difusão em volume, D_{gb} é o coeficiente de difusão em contornos de grãos e f é a fração de sítios atômicos associados aos contornos de grãos. O valor de f é determinado em função do tamanho médio dos grãos (Φ) e da largura dos contornos de grãos (δ) por meio da relação $f = 3\delta/\Phi$.

Os coeficientes de difusão efetivos foram determinados utilizando-se uma solução da segunda lei de Fick para difusão em meio semi-infinito a partir de uma concentração superficial constante dada por:⁽¹⁰⁾

$$\frac{C(x) - C_s}{C_o - C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{ef}}t}} \right) \quad (3)$$

onde C_s é a concentração superficial constante do traçador na superfície do filme de óxido, $C(x)$ é a concentração do traçador em função da profundidade x , C_o é a abundância natural do isótopo ^{18}O (0,204%), D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo, t é o tempo de difusão, e erf é a função erro.

Em alguns casos, o tempo de difusão foi suficientemente longo para que o efeito do crescimento do filme fosse observado nos perfis de difusão. É o caso do perfil de difusão do oxigênio no filme de óxido, à 850°C, por 6h, mostrado na Figura 3. Para esse caso, foi observado que a expressão (1) não se aplica, tendo sido necessária a utilização de uma solução da equação da difusão para difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante, mas para uma superfície móvel como ocorre com a interface óxido/atmosfera quando o filme de óxido cresce devido à difusão de cátions do substrato metálico para a superfície externa do óxido. Essa expressão é dada por: ⁽¹⁰⁾

$$C(x,t) = \frac{C_s}{2} \left(\operatorname{erfc} \frac{x+vt}{2\sqrt{D_{ef}t}} + \exp \frac{-xv}{D} \operatorname{erfc} \frac{x-vt}{2\sqrt{D_{ef}t}} \right) \quad (4)$$

onde C_s é a concentração superficial constante, v é a velocidade de deslocamento da superfície e t é o tempo de difusão.

Os coeficientes de difusão efetivos foram determinados pelo ajustamento da Equação 3, ou da Equação 4, à primeira parte do perfil de difusão, por regressão não-linear, como mostrado nas Figuras 2 e 3.

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão efetivos, na faixa de temperaturas de 750°C a 900°C, estão representados no diagrama de Arrhenius da Figura 4.

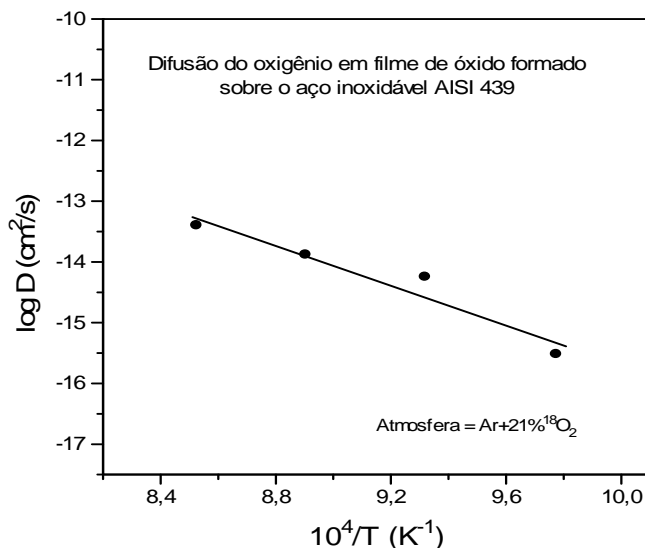


Figura 4 .Diagrama de Arrhenius para a difusão efetiva do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável AISI 439.

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão efetivos relativos à difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 439 são inéditos e, portanto, não é possível uma comparação com resultados de outros autores.

Huntz et al.⁽¹⁾ mostraram que a cinética de oxidação do aço AISI 439, nas temperaturas de 850°C e 900°C, em ar, segue uma lei parabólica o que significa que a taxa de oxidação é controlada pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato metálico, ou pela difusão de cátions do substrato metálico em direção à interface óxido/atmosfera ou ainda pela difusão simultânea do oxigênio e de cátions.⁽³⁾

A cinética de oxidação parabólica pode ser descrita pela variação da espessura do filme em função do tempo através da expressão:⁽²⁾ $x^2 = k_0 + k_c t$, onde x é a espessura do filme, k_c (cm^2/s) é a constante de oxidação parabólica, k_0 é uma constante e t é o tempo de oxidação. A cinética de oxidação parabólica pode ser descrita também a partir de medidas de ganhos de massa, por unidade de área, em função do tempo por meio da relação: $(\Delta M/S)^2 = k_0 + k_p t$, onde k_p é a constante de oxidação expressa em $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$. Entre os valores de k_p e k_c há uma relação dada por:⁽¹⁾

$$k_c = \left(\frac{M_{\text{óxido}}}{3M_o \rho_{\text{óxido}}} \right)^2 k_p \quad (5)$$

onde $M_{\text{óxido}}$ é a massa de um mol de Cr_2O_3 , M_o é a massa de um mol de oxigênio e $\rho_{\text{óxido}}$ é a densidade do óxido.

A teoria da oxidação de Wagner para a oxidação de metais permite definir a constante de oxidação parabólica em função das difusividades catiônica e aniônica por meio da expressão:⁽³⁾

$$k_c \text{ (cm}^2/\text{s)} = \int_{P_{O_2}(i)}^{P_{O_2}(e)} (1,5D_O^{ef} + D_{Cr}^{ef}) \ln P_{O_2} \quad (6)$$

onde k_c é a constante parabólica da oxidação, expressa em cm^2/s , D_O^{ef} é coeficiente de difusão efetivo do oxigênio e D_{Cr}^{ef} é o coeficiente de difusão efetivo do cromo, $P_{O_2}(i)$ é a pressão de oxigênio na interface metal/óxido e $P_{O_2}(e)$ é a pressão de oxigênio na interface óxido/atmosfera.

Considerando que a concentração de defeitos responsáveis pela difusão nos filmes de óxido de óxido formado sobre o aço não depende da pressão de oxigênio,⁽¹⁾ é possível escrever a expressão (5) na forma:

$$k_c \text{ (cm}^2/\text{s)} = (1,5D_{\text{cat}}^{ef} + D_o^{ef}) \ln \frac{P_{O_2}(e)}{P_{O_2}(i)} \quad (7)$$

Para avaliar o efeito apenas da difusão do oxigênio no processo de crescimento do filme, foi ignorada a contribuição da difusão catiônica na expressão (7). Nas condições utilizadas neste trabalho, na interface metal/óxido $P_{O_2}(i)$ é igual a $2,1 \times 10^{-21} \text{ Pa}$ e $1,7 \times 10^{-18} \text{ Pa}$, à 850°C e 900°C, respectivamente, enquanto que na interface óxido/ar $P_{O_2}(e) = 2,1 \times 10^4 \text{ Pa}$.

Na Tabela 1 são mostrados os valores experimentais da constante de oxidação parabólica do aço (k_p) obtidos por Huntz et al.,⁽¹⁾ à 850°C e 900°C, em ar, assim como os valores correspondentes de k_c determinados por meio da expressão (5). Na Tabela 1, os valores encontrados para a constante parabólica de oxidação (k_c), calculados por meio da teoria de Wagner, utilizando-se os coeficientes de difusão medidos neste trabalho, são comparados aos valores experimentais das constantes de oxidação determinados previamente à 850 e 900° C, em ar.⁽¹⁾

Tabela 1. Constantes de oxidação experimental⁽¹⁾ e calculada para o aço AISI 439

T (°C)	k_p ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$) (Exp)	k_c (cm^2/s) (Exp)	k_c (cm^2/s) (Calc)
850	$4,0 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-13}$	$7,5 \times 10^{-13}$
900	$1,6 \times 10^{-12}$	$5,9 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$

Conforme pode ser observado na Tabela 1, as constantes de oxidação k_c calculadas, utilizando-se as difusividades do oxigênio medidas neste trabalho, são maiores do que as constantes de oxidação obtidas experimentalmente. Isso significa que a difusividade do oxigênio através do filme de óxido desempenha um papel importante no processo de oxidação e é, teoricamente, suficientemente grande para assegurar a taxa de crescimento do filme.

Apesar dos resultados mostrarem que a difusão efetiva do oxigênio é suficiente para assegurar a taxa de oxidação do aço 439, o presente estudo mostra que há crescimento do filme de óxido também pela difusão de cátions através do filme em direção à interface óxido/ar. Por este motivo, e para algumas condições experimentais utilizadas, foi necessário considerar este deslocamento da interface óxido/ar no cálculo do coeficiente de difusão efetivo, como mostrado na Figura 3. Portanto, os resultados obtidos sugerem que no caso da oxidação do aço AISI 439 o crescimento do filme ocorre pela difusão simultânea de cátions e do oxigênio. Medidas de coeficientes de difusão de cátions (cromo e ferro), em filmes de óxidos, encontram-se em andamento para a verificação do papel da difusão catiônica no processo de oxidação do aço AISI 439.

5 CONCLUSÕES

Pela primeira vez, foi determinada a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439.

Os resultados mostram que, de acordo com a teoria de Wagner para a oxidação de metais, a difusão efetiva do oxigênio é suficiente para assegurar a taxa de crescimento dos filmes de óxido de cromo durante o processo de oxidação do aço inoxidável AISI 439 nas temperaturas de 850 e 900° C, em ar.

Dependendo das condições experimentais utilizadas, foi necessário utilizar uma solução da equação da difusão para determinar os coeficientes de difusão do oxigênio que prevê o deslocamento da interface atmosfera/óxido, o que permitiu identificar a difusão de cátions do substrato metálico para a interface óxido/ar como mecanismo adicional de crescimento do filme. Portanto, o conjunto dos resultados obtidos indica que o filme de óxido cresce pela difusão simultânea de cátions e do oxigênio.



Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq e CNRS/França pelo suporte financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 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).
- 2 KOFSTAD, P. High Temperature Corrosion. 1st ed. London: Elsevier Applied Science, 558 p., 1988.
- 3 WAGNER, C. Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals. *Atom Movements*. Cleveland: ASM Seminar, p. 153-173 (1951).
- 4 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A.M., SILVA , F. AND JOMARD , F. Diffusion of iron in Cr₂O₃: polycrystals and thin films. *Material Science and Engineering A* 392(1-2) 254-261(2005).
- 5 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., BORGES, L.C.AND JOMARD , F. First study of manganese diffusion in Cr₂O₃polycrystal and thin films. *Philosophical Magazine A* 87(12), 1921-1937(2007).
- 6 SABIONI, A.M. HUNTZ, J. NEPOMUCENO, F. JOMARD. Diffusion of nickel in Cr₂O₃: single crystals and polycrystals. *Philosophical Magazine A*, 88, 391-405 (2008).
- 7 CHEVALIER, S. Diffusion of oxygen in thermally grown oxide scales. *Defectand Diffusion Forum* 289-292, 405-412(2009).
- 8 SABIONI, A.C.S. Artigo revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos, *Cerâmica* 45(296)172-180(1999).
- 9 HART, E.W. On the role of dislocation in bulk diffusion. *Acta Metall.*, 5 ,597(1957).
- 10 PHILIBERT, J. *Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Editions de Physique. Les Ulis, France, 1991.