

OXIDAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS AISI 430A E AISI 430E À ALTAS TEMPERATURAS EM ATMOSFERAS DE AR SECO E DE Ar-1PPM O₂¹

Antônio Claret Soares Sabioni²

Maria de Fátima Salgado³

Andréa Pardini⁴

Anne-Marie Huntz⁵

Vincent Ji⁶

Rogério Paniago⁶

Edson Hugo Rossi⁷

Resumo

Neste trabalho é feita uma comparação dos comportamentos das oxidações dos aços AISI 430A (não estabilizado) e AISI 430E (estabilizado com Nb), em atmosferas de ar seco e Ar+1 ppm O₂, à altas temperaturas, com o objetivo de verificar o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre as taxas de oxidação desses aços. Amostras dos aços foram oxidadas em uma termobalança, entre 850°C e 950°C, por 50h. A cinética de oxidação foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área em função do tempo. A microestrutura e a composição química dos óxidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, espectrometria de massa de íons secundários e difração de raios X com ângulo de incidência rasante. Entre 850°C e 950°C, em ar seco e em Ar+1ppm O₂, as cinéticas de oxidação dos aços AISI 430A e AISI 430E seguem uma lei parabólica e os filmes de óxidos são constituídos de óxido de cromo contendo algum Mn e Fe. Os resultados mostram que a taxa de oxidação do aço AISI 430E é praticamente a mesma em ar e em Ar+1ppm O₂. À 850°C, a resistência à oxidação do aço AISI 430A em ar é maior do que em Ar+1ppm O₂, mas acima desta temperatura, em ar, ele se oxida em dois estágios, o que não é observado na atmosfera de Ar+1ppm O₂. Para todas as condições experimentais utilizadas o aço AISI 430E apresenta maior resistência à oxidação do que o aço AISI 430^a, particularmente em ar.

Palavras-chave: Aço AISI 430^a; Aço AISI 430E; Oxidação; Argônio.

OXIDATION OF THE AISI 430A AND AISI 430E FERRITIC STAINLESS STEELS AT HIGH TEMPERATURES IN DRY AR OR Ar +1PPM O₂ ATMOSPHERES

Abstract

This work deals with a comparison of high temperature oxidation behaviors of steels AISI 430A (unstabilized) and AISI 430E (Nb stabilized), in atmospheres of dry air or Ar+1ppm O₂, at high temperatures, in order to verify the effect of the oxygen partial pressure on the oxidation rates of these steels. Samples of the steels were oxidized in a thermobalance, between 850 and 950° C, for 50h. The oxidation kinetics were established by measuring the mass gain per unit area as a function of the time. The microstructure and the chemical composition of the oxide films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), secondary ion mass spectrometry (SIMS) and grazing incidence X-ray diffraction (GIXD). Between 850 and 950° C, in dry air or in Ar+1ppm O₂, the oxidation kinetics of the steels AISI 430A and AISI 430E follow a parabolic law and the oxide films are constituted of chromium oxide containing some Mn and Fe. The results show that the oxidation rates of the steel AISI 430E is practically the same in air and in Ar+1ppm O₂. At 850° C, the oxidation resistance of the steel AISI 430A in air is greater than in Ar+1ppm O₂ atmosphere, but above this temperature, in air, this steel presents two step oxidation kinetics, which is not observed in Ar+1ppm O₂. For all the experimental conditions, the steel AISI 430E presents greater resistance to the oxidation than the steel AISI 430A, particularly in air.

Key words: AISI 430A steel; AISI 430E steel; Oxidation; Argon.

¹ Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Professor Doutor – Universidade Federal de Ouro Preto

³ Professora MSc.-Universidade do Estado do Maranhão

⁴ Mestranda -REDEMAT - UFOP

⁵ Professor Doutor – Université de Paris-Süd 11

⁶ Professor Doutor – Universidade Federal de Minas Gerais

⁷ Engenheiro, MSc.-Arcelor Mittal Inox do Brasil

1 INTRODUÇÃO

Gases inertes de alta pureza são comumente utilizados como atmosfera protetora em ensaios de tratamentos térmicos ou termomecânicos. Constata-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 dos aços inoxidáveis AISI 430A (não estabilizado) e AISI 430E (estabilizado com Nb). O aço AISI 430A é ferrítico até 860°C, porém acima desta temperatura ele passa por uma transformação de fase e torna-se bifásico com estrutura ferrítica-austenítica.⁽¹⁾ Por outro lado o aço AISI 430E é ferrítico em todas as temperaturas.⁽¹⁾ 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,⁽²⁻⁶⁾ porém valores intermediários como o utilizado no presente estudo é menos comum.

A avaliação do grau de oxidação dos aços AISI 430A e AISI 430E por traços de oxigênio em argônio foi feita comparando-se as cinéticas de oxidação e as características químicas e microestruturais dos filmes de óxidos formados em argônio e em ar seco nas mesmas condições experimentais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras dos aços AISI 430A e AISI 430E foram fornecidas pela ArcelorMittal Inox do Brasil. As análises químicas desses aços são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E.

| Aço | C (%) | Mn (%) | Si (%) | Cr (%) | Nb (%) | N (ppm) |
|-----------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|
| AISI 430A | 0,05 | 0,40 | 0,35 | 16,10 | - | 510 |
| AISI 430E | 0,02 | 0,18 | 0,30 | 16,20 | 0,40 | 220 |

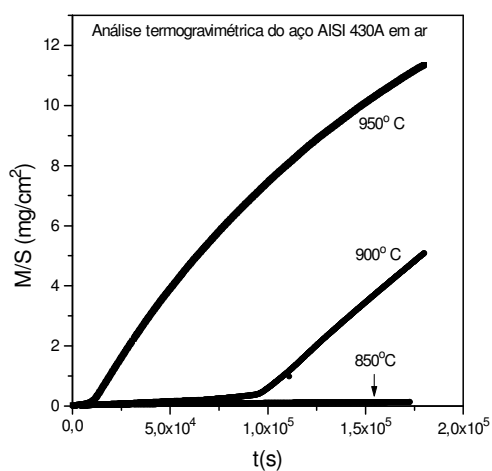
As amostras foram preparadas na forma de placas com as dimensões de 10 mm x 10 mm x 0,6 mm. As duas faces das amostras foram lixadas com SiC (granos 1.000 e 1.200) e polidas com pasta de diamante de 3 μ m e 1 μ m visando obter um acabamento especular. Os ensaios de oxidação foram realizados em uma termobalança SETARAM TGDTA 92, com sensibilidade de ± 1 μ m, entre 850°C e 950°C, por 50 h, em atmosferas dinâmicas de ar seco e Ar+1 ppm de O₂ mantidas sob uma pressão total de 1 atm. A pressão parcial de oxigênio no Ar + 1ppm O₂ 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 (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) e espectrometria de massa de íons secundários (SIMS), enquanto que as fases presentes foram analisadas por difração de raios X com ângulo de incidência rasante.

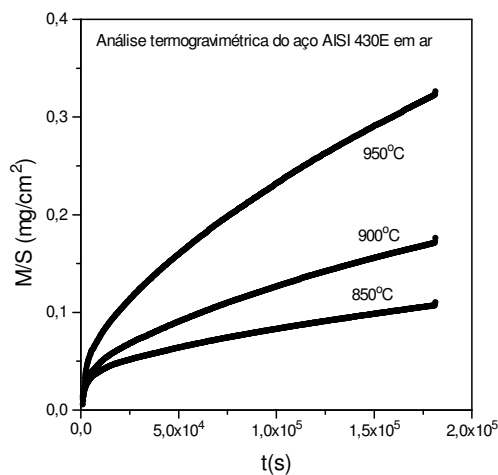
3 RESULTADOS

3.1 Cinéticas de Oxidação dos Aços AISI 430A e AISI 430E

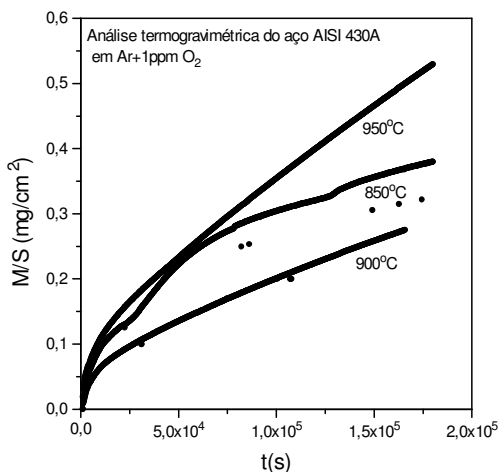
As curvas de ganho de massa em função do tempo obtidas nos ensaios termogravimétricos dos aços AISI 430A e AISI 430E, em ar seco e em Ar+1 ppm O₂, entre 850°C e 950°C, são mostradas nas Figuras 1a-d.



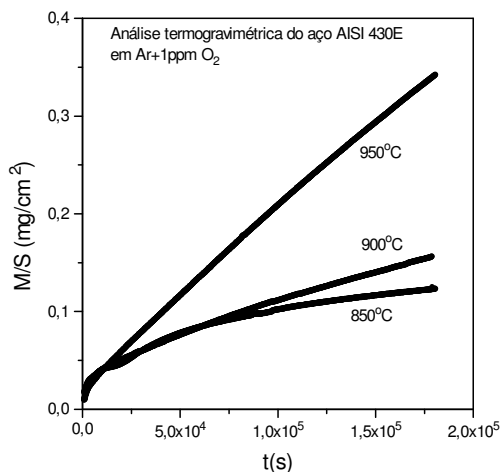
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1. Cinéticas de oxidação dos aços inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E em ar e em Ar+1 ppm O₂.

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.⁽⁷⁾

Para todas as condições experimentais utilizadas o aço AISI 430E apresenta um único estágio de oxidação (Figuras 1b e 1d). O mesmo ocorre com o aço AISI

430A em Ar+1 ppm O₂ (Figura 1c), porém, em ar, acima de 850°C, a oxidação desse aço ocorre em duas etapas (Figura 1a). Outra anomalia observada no aço AISI 430A é mostrada na Figura 1c, onde pode ser observado que a cinética de oxidação em Ar+1ppm O₂, à 850°C, ocorre à uma taxa maior do que a 900°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.

A Figura 2a mostra o gráfico $(M/S)^2$ versus t para o aço AISI 430A, à 900°C, em ar, onde foram determinados dois valores para k_p correspondentes ao primeiro e segundo estágios da oxidação. Para as mesmas condições experimentais, é mostrada na Figura 2b a determinação de k_p para o aço AISI 430E que apresenta apenas um estágio de oxidação. Os valores obtidos para as constantes parabólicas de oxidação dos aços AISI 430A e AISI 430E, em ar e em Ar+1 ppm O₂, são mostrados na Tabela 2.

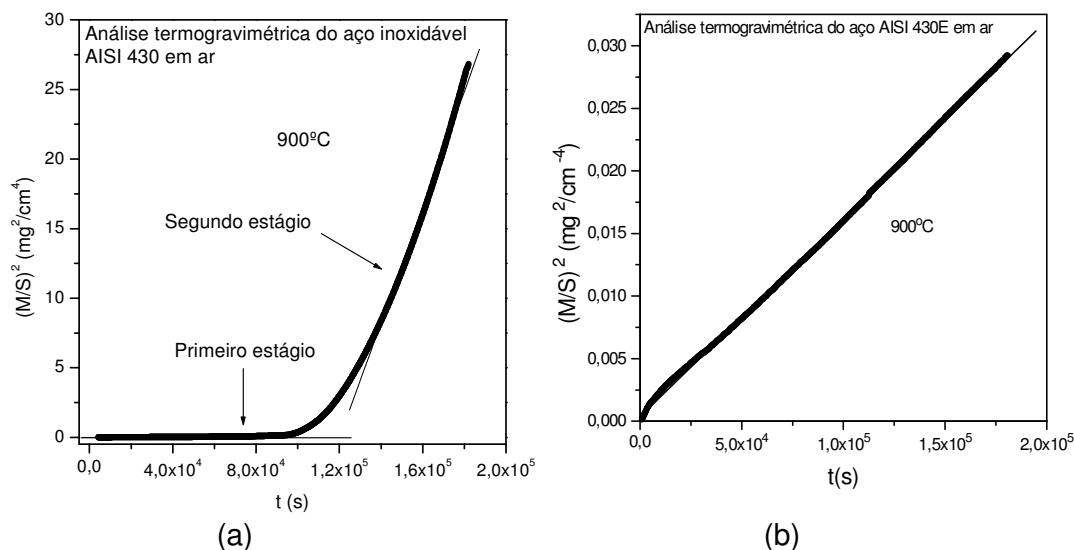


Figura 2. Gráfico de $(M/S)^2$ versus t após oxidação em ar, à 900°C, 50h, para os aços AISI 430A e (b) AISI 430E.

Tabela 2. Valores obtidos para as constantes parabólicas k_p (g^2/cm^4s) após oxidação isotérmica dos aços AISI 430A e AISI 430E por 50h.

| Aço | Atmosfera | 850° C | 900° C | 950° C |
|-----------|------------------------|-----------------------|--|---|
| AISI 430A | ar | $9,9 \times 10^{-14}$ | $8,6 \times 10^{-13}$ (t < 14h) $4,1 \times 10^{-10}$ (t > 36h) | $8,8 \times 10^{-13}$ (t < 6h) $8,6 \times 10^{-10}$ (t > 17h) |
| | Ar+1ppm O ₂ | $8,1 \times 10^{-13}$ | $4,6 \times 10^{-13}$ | $1,6 \times 10^{-12}$ |
| AISI 430E | ar | $5,7 \times 10^{-14}$ | $1,6 \times 10^{-13}$ | $5,7 \times 10^{-13}$ |
| | Ar+1ppm O ₂ | $8,1 \times 10^{-14}$ | $1,3 \times 10^{-13}$ | $6,7 \times 10^{-13}$ |

3.2 Microestrutura e Composição Química dos Filmes de Óxidos

Análises EDS mostram o Cr como elemento metálico majoritário nos filmes de óxidos formados sobre os aços AISI 430A e AISI 430E em todas as condições experimentais. Mn e Fe em menores quantidades foram observados também no filme de óxido.

No caso do aço AISI 430A, em ar, o filme de óxido formado sobre esse aço é contínuo com microestrutura constituída de grãos equiaxiais, porém apresentando grãos isolados na forma de plaquetas (Figura 3). A composição química dos grãos na forma de plaquetas é a mesma dos grãos equiaxiais. Os filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430A, em atmosferas de Ar+1ppm O₂, são contínuos, porém apresentam uma microestrutura com grãos equiaxiais menores do que em ar.

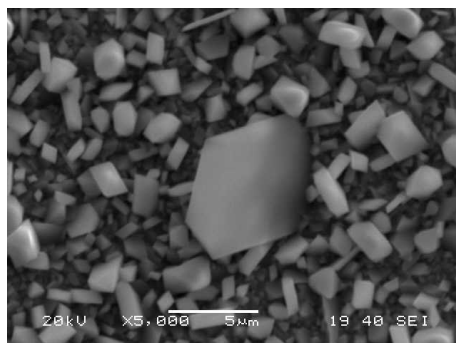


Figura 3. Microestrutura do filme de óxido formado sobre o aço AISI 430A após oxidação em ar, à 850°C, 50h.

No caso do aço AISI 430E, em ar, os grãos da microestrutura são equiaxiais à 850°C, e quando a temperatura aumenta a microestrutura passa a apresentar uma mistura de grãos equiaxiais e grãos alongados como mostrado na Figura 4.

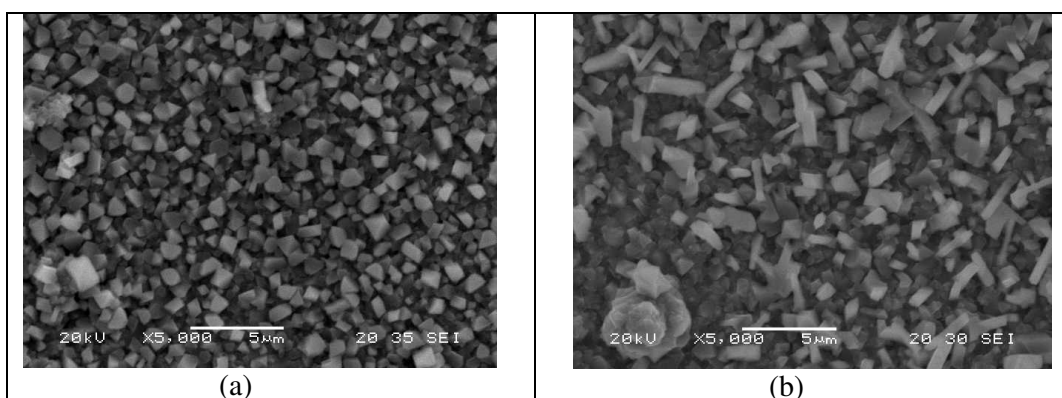


Figura 4. Microestruturas dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430E após oxidação em ar, 50h. (a) 850°C, (b) 900°C.

Análises EDS mostram que os grãos alongados consistem principalmente de Cr e Mn. Em atmosfera de Ar+1ppm O₂, o filme de óxido formado sobre o aço AISI 430E é contínuo com a presença de partículas dispersas (Figura 5). A composição química dessas partículas não difere da composição do filme.

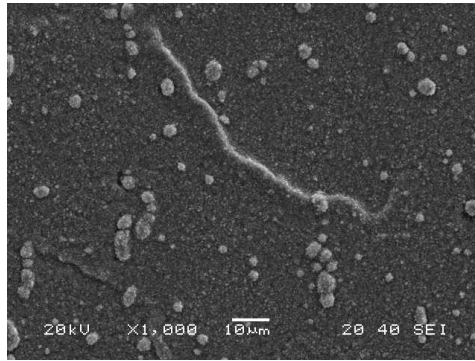


Figura 5 - Microestrutura do filme de óxido formado sobre o aço AISI 430E após oxidação à 900°C, em Ar+1 ppm O₂, 50h.

As análises por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS) forneceram as distribuições dos elementos oxigênio, cromo, ferro e silício através de seções transversais de filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430E. O elemento Mn presente nos filmes de óxidos não foi detectado por SIMS devido à sua baixa afinidade eletrônica.⁽⁸⁾

Análises por difração de raios X com ângulo de incidência rasante mostram que as fases presentes nos filmes de óxidos formados sobre os aços 430A e 430E, em ar, na faixa de 850°C a 950°C, são Cr₂O₃, Fe₂O₃ e Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄. Em atmosfera de Ar+1ppm O₂, entre 850°C e 950°C, as fases presentes nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430A são Cr₂O₃, FeFe_{2-x}Cr_xO₄ e MnCr₂O₄, enquanto que no aço AISI 430E foram observados Cr₂O₃ e MnCr₂O₄. O elemento Nb não foi observado nos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430E por meio das técnicas de análises utilizadas.

4 DISCUSSÃO

4.1 Comparação das Cinéticas de Oxidação dos Aços AISI 430A e AISI 430E

A Figura 6 mostra os comportamentos das oxidações dos aços AISI 430A e AISI 430E em ar e em Ar+1ppm O₂, entre 850 e 950° C.

À 850° C, o aço AISI 430A apresenta maior resistência à oxidação em ar do que em Ar+1ppm O₂ (Figura 6). À partir de 900°C, a cinética de oxidação desse aço ocorre em dois estágios (Figura 1a), sendo que a taxa de oxidação do segundo estágio é cerca de três ordens de grandeza maior do que a taxa de oxidação do primeiro estágio conforme mostra a Figura 6. Na atmosfera de Ar+1 ppm O₂, na faixa de 850°C a 950°C, as cinéticas de oxidação do aço AISI 430A apresentam apenas um estágio. Entretanto, conforme mostra a Figura 1c, em Ar+1 ppm O₂, a taxa de oxidação à 850°C é superior à taxa de oxidação observada à 900°C, após 50 h de oxidação. Este mesmo comportamento anômalo já foi observado na oxidação do aço AISI 430A em baixa pressão parcial de oxigênio em atmosfera de Ar-H₂-H₂O.⁽³⁾ Esta aparente anomalia pode ser atribuída à transformação de fase ferrita → ferrita + austenita do aço AISI 430A acima de 860°C.

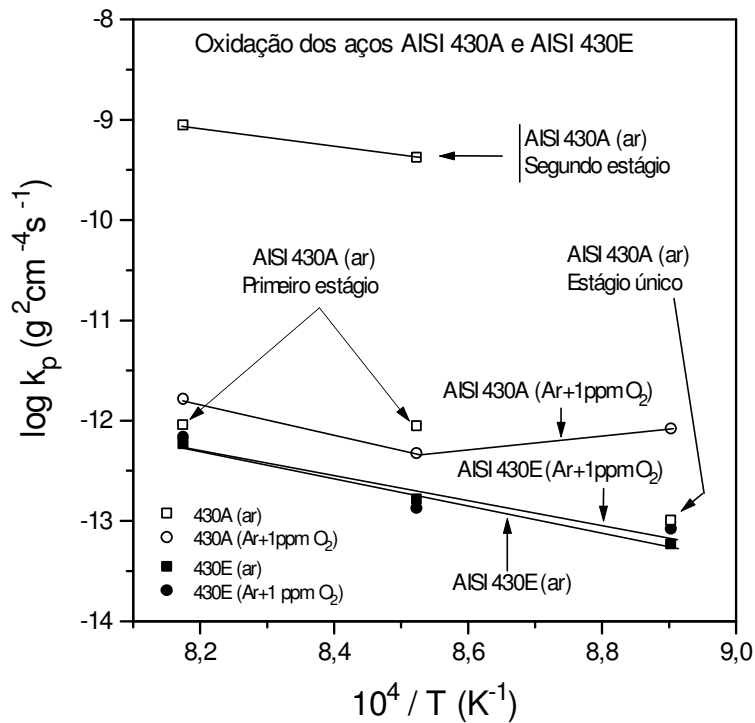


Figura 6. Constantes parabólicas das oxidações dos aços AISI 430A e AISI 430E em ar e em Ar+1 ppm O₂.

Por outro lado, a cinética de oxidação do aço AISI 430E apresenta um único estágio de oxidação em todas as temperaturas e atmosferas utilizadas. Conforme mostra a Fig. 6, as curvas de $\log k_p$ em função de $1/T$ seguem uma lei de Arrhenius e quase se superpõem. As energias de ativação de 262 e 239 kJ/mol, para a oxidação do aço AISI 430E em ar e em Ar+1ppm O₂, respectivamente, correspondem à formação de um filme protetor de Cr₂O₃.⁽⁹⁻¹³⁾ Não foram determinadas energias de ativação para a oxidação do aço AISI 430A, em ar, ou em Ar+1ppm O₂, entre 850 °C e 950 °C, devido à transformação de fase ou à oxidação anômala neste intervalo de temperaturas.

Comparando-se os comportamentos das oxidações dos aços AISI 430A e AISI 430E na Figura 6, pode-se concluir que o aço AISI 430E é mais resistente à oxidação do que o aço AISI 430A em todas as condições experimentais utilizadas neste estudo.

A Figura 6 mostra ainda que a cinética de oxidação do aço AISI 430A depende da atmosfera, enquanto que a cinética de oxidação do aço AISI 430E mostra pouca dependência com a natureza da atmosfera. Entretanto, para ambos os aços, a oxidação devida a traços de oxigênio no argônio é significativa.

No caso do aço AISI 430A, a oxidação em argônio é superior à observada em ar na temperatura de 850 °C. Acima desta temperatura, em ar, a cinética de oxidação do aço AISI 430A apresenta dois estágios, sendo que a taxa de oxidação do segundo estágio é cerca de três ordens de grandeza maior do que a do primeiro estágio. Em atmosfera de Ar+1ppm O₂, a oxidação do aço AISI 430A ocorre em apenas um estágio entre 850 °C e 950 °C. As taxas de oxidação do aço AISI 430A em

Ar+1ppm O₂, acima de 850°C, são comparáveis às taxas de oxidação do primeiro estágio de oxidação em ar, porém são muito menores do que as taxas de oxidação do segundo estágio da oxidação no ar. No caso do aço AISI 430E, as taxas de oxidação em ar e em argônio são comparáveis, embora ligeiramente maior em argônio.

Portanto, considerando-se o conjunto dos resultados, verifica-se que o gás argônio contendo traços de oxigênio, como o utilizado neste estudo, e nas condições experimentais utilizadas, não tem função protetora contra a oxidação visto que as taxas de oxidação em Ar+1ppm O₂ e em ar são comparáveis.

4.2 Morfologia e Composição Química dos Filmes de Óxidos

Em atmosfera de ar seco, à 850°C, os filmes de óxidos formados sobre os aços AISI 430A e AISI 430E são contínuos com grãos equiaxiais, porém à temperaturas mais altas as microestruturas passam a apresentar também grãos dispersos alongados, no caso do aço 430E, ou na forma de placas no caso do aço AISI 430A. Enquanto a composição dos grãos na forma de placas não apresentam diferença significativa em relação à composição dos grãos equiaxiais, os grãos na forma de agulhas são constituídos principalmente de Cr e Mn, correspondendo a espinélios de MnCr₂O₄.

Cr é o elemento metálico majoritário nos filmes de óxidos que apresentam ainda Mn e Fe em menores quantidades. Esses três elementos metálicos são os componentes das fases detectadas nos filmes de óxidos por difração de raios X, conforme mostrado no item 3.2.

A análise SIMS da Figura 7a mostra que no início da oxidação o filme de óxido contém não apenas o metal Cr, mas também elementos como o Fe, Si e outros não detectados pelo SIMS como o Mn.

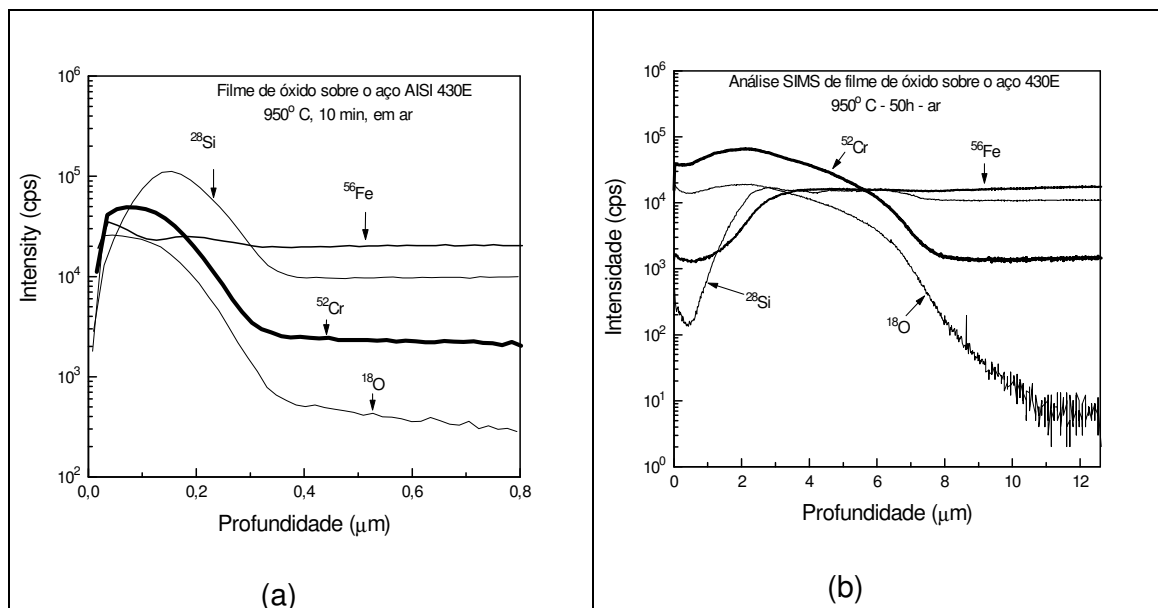


Figura 7. Análises SIMS dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 430E após oxidação em ar, à 950°C, durante (a) 10min, (b) 50h.

Considerando que o óxido de cromo não age como uma barreira à difusão do manganês e do ferro,^(8,14) íons manganês e ferro, dos óxidos de manganês e de ferro formados no início da oxidação, podem difundir-se através do filme de óxido de cromo favorecendo a formação de fases contendo manganês ou ferro como as observadas por difração de raios X.

Outra informação relevante mostrada pela análise SIMS é o pico da concentração do Si na interface óxido/metalo que resulta da alta taxa de oxidação do silício nos instantes iniciais (Figura 7a). Análises SIMS dos filmes de óxidos, após 50 h de oxidação, mostram que persiste na interface óxido metal um aumento da concentração do Si (Figura 7b). Portanto, esse silício na interface óxido/metalo, freqüentemente atribuído à uma oxidação interna pode também ser resultante da oxidação inicial.

5 CONCLUSÕES

Foi feito um estudo comparativo da oxidação dos inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E em argônio contendo 1ppm de oxigênio e em ar seco, na faixa de 850°C-950°C, durante 50h.

Para todas as condições experimentais, os filmes de óxidos formados sobre os aços AISI 430A e AISI 430E crescem segundo uma lei parabólica e apresentam como principal componente metálico o Cr.

À 850°C, o aço AISI 430A apresenta resistência à oxidação em ar seco maior do que em Ar+1 ppm O₂. Acima desta temperatura, em ar, sua oxidação ocorre em dois estágios, sendo a taxa de oxidação no segundo estágio cerca de três ordens de grandeza maior do que no primeiro estágio. Em atmosfera de Ar + 1 ppm O₂, a cinética de oxidação do aço AISI 430A ocorre apenas em um estágio entre 850°C e 950°C. Entretanto a sua taxa de oxidação a 850°C é maior do que a taxa observada a 900°C. Esta aparente anomalia deve-se provavelmente à transformação de fase desse aço acima de 860°C.

Por outro lado, o aço AISI 430E apresenta apenas um estágio de oxidação em todas as condições experimentais utilizadas. As taxas de oxidação desse aço em ar seco e em Ar+1ppm O₂ são similares mostrando que independem da atmosfera.

O aço AISI 430E é mais resistente à oxidação do que o aço AISI 430A em todas as condições experimentais utilizadas

Para ambos os aços, análises de difração de raios X confirmam o Cr₂O₃ como a principal fase no filme de óxido, porém soluções sólidas como o FeFe_{2-x}Cr_xO₄ e MnCr₂O₄ são observadas no óxido formado em Ar + 1vpmO₂, e as fases Fe₂O₃ e Mn_{1,5}Cr_{1,5}O₄, são também observadas nos filmes de óxidos formados em ar.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao CNPq, à FAPEMIG e ao CNRS (França), pelo apoio financeiro, a F. Jomard (CNRS / França) pelas análises SIMS, ao MICROLAB/DEGEO/UFOP pelas microanálises e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Brasil) pelas análises de difração de raios X. A co-autora M.F. Salgado é grata à UEMA/Brasil pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

- 1 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A.M., LUZ, E.C., MANTEL, M., HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behaviour in AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels, *Materials Research*, 6(2), 179-185 (2003).
- 2 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A.M., LUZ, E.C., MANTEL, M., HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behaviour in AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels, *Materials Research*, 6(2), 179-185 (2003).
- 3 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/H₂/H₂O atmosphere. *Materials Research*, 11(2), 227-232(2008).
- 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-H₂O and Ar-H₂-H₂O 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).
- 7 WAGNER, C. Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals. *Atom Movements*. Cleveland: ASM Seminar, p. 153-173 (1951).
- 8 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., BORGES, L.C. AND JOMARD , F. First study of manganese diffusion in Cr₂O₃ 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 KOFSTAD, P. *High Temperature Corrosion*. 1st ed. London: Elsevier Applied Science, 558 p., 1988.
- 11 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).
- 12 HINDAM, H. AND WHITTLE, D.P. Microstructure, adhesion and growth-kinetics of protective scales on metals and alloys. *Oxidation of Metals* 18(5/6), 245-284 (1982).
- 13 MOULIN, P., HUNTZ, A.M., LACOMBE, P. Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. *Acta Metall.* 28 (1980) 745.
- 14 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).