

ESTUDO DA CINÉTICA DE OXIDAÇÃO A QUENTE NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ABNT 430¹

*Geovane Martins Castro*²

*Edson Hugo Rossi*²

*Luiz Fernando Andrade de Castro*³

*Dagoberto Brandão Santos*³

*Vicente Tadeu Lopes Buono*³

Resumo

Este trabalho mostra o comportamento durante a oxidação em alta temperatura de dois aços inoxidáveis ferríticos ABNT 430. O experimento foi realizado entre as temperaturas de 910°C e 1260°C. A carepa, produto da oxidação, é uma camada de óxidos que ocorre na superfície do aço inoxidável ferrítico durante o processo de fabricação a quente e através de uma reação com o meio externo. A reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. A constante de oxidação “K” é menor para o aço 430E em comparação ao 430A até a temperatura de 1050°C. A cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear, para os tempos e temperaturas envolvidos na laminação a quente. Provavelmente, o comportamento tende a cinética parabólica com o aumento do tempo em valores bem acima deste trabalho. Em mais alta temperatura, a taxa de oxidação aumenta muito com o incremento de oxigênio na atmosfera.

Palavras-chave: Cinética; Oxidação a quente; Inoxidável; Ferrítico.

STUDY OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION KINETICS IN THE FERRITIC STAINLESS STEEL ABNT 430

Abstract

This work deals with a comparison of high temperature oxidation behaviour in two ABNT 430 ferritic stainless steels. The scale in hot rolled, product of the oxidation, is a layer of oxides that is formed on ferritic stainless steels surface during hot rolling processing due to the reaction with the environment. The oxidation reaction consists of electrons transfer from the element reducer to the free electronic levels of the element oxidized. Concerning to steels performance under oxidation, the type 430E has more oxidation resistance than the type 430A until the temperature of 1050°C. The oxidation constant “K” is smaller to the 430E than to the 430A. The kinetics of scale growth is almost linear, for the times and temperatures involved in the hot strip mill. Perhaps, this tends to a parabolic behavior with so much time that used in this work. At higher temperatures, its oxidation rate strongly increases in oxygen atmosphere.

Key words: Kinetics; High temperature oxidation; Stainless steel; Ferritic steel.

¹ Trabalho a ser apresentado no 43º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos – Curitiba – PR – 17 a 20 de outubro de 2006.

² Membro da ABM, M.Sc. Pesquisador do Centro de Pesquisa da ACESITA.

³ Membro da ABM, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas de ferro e cromo, com teor de cromo de 11% a 27%, e baixo conteúdo de carbono e nitrogênio, podendo ter pequenas adições de nióbio, titânio, níquel e molibdênio. O cromo é o elemento que garante ao material uma elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta de oxidar-se em diferentes meios. Devido à ausência de adição de níquel, os aços inoxidáveis ferríticos apresentam competitividade de custo frente aos austeníticos. Em alguns casos estes aços superam os austeníticos, como, por exemplo, nas aplicações que envolvem resistência à corrosão sob tensão. Também são mais resistentes à fadiga térmica devido a seu baixo coeficiente de expansão. Uma limitação dos aços ferríticos acontece nas aplicações criogênicas, devido à existência de transição dúctil-frágil. Na condição de estabilizado, pela adição de nióbio, titânio ou pela associação dos dois elementos, não há formação de martensita e as propriedades de resistência à corrosão, soldabilidade e formabilidade são melhoradas. Um aço está estabilizado quando todo o carbono e o nitrogênio encontram-se na forma de carbonitreto de nióbio ou titânio.

Na ACESITA, conforme normalização interna, o aço 430E corresponde ao aço ABNT 430 estabilizado, cuja estrutura é completamente ferrítica. Já o aço 430A, que corresponde ao aço ABNT 430 padrão, transforma-se parcialmente em austenita a altas temperaturas, gerando uma estrutura bifásica constituída de ferrita e martensita à temperatura ambiente, isto após a laminação a quente.

A oxidação é uma alteração dos metais e ligas devido à sua interação com o meio ambiente. A reação de oxidação consiste na transferência de elétrons desde o elemento redutor para os níveis eletrônicos livres do elemento oxidante. Envolve ganho de oxigênio, perda de elétrons e aumento algébrico do número de oxidação. A formação de óxido segue os processos distintos de adsorção, nucleação e crescimento da película. A carepa, produto da oxidação, é uma camada de óxidos que ocorre na superfície do aço inoxidável ferrítico durante o processo de fabricação a quente e através de uma reação com o meio externo.

A temperatura e atmosfera fornecem por considerações termodinâmicas, a natureza dos óxidos que podem se formar. O aspecto cinético é considerado no estudo da evolução do óxido em função do tempo de exposição.

A cinética de oxidação é explicada pela difusão em não metais, onde o transporte elétrico ocorre pelo movimento de íons, e a conservação de carga dita que os desvios da estequiometria são acompanhados por grande incremento na concentração de defeitos (lacunas e intersticiais) que ajudam na difusão.

A cinética de oxidação segue a uma equação do tipo $\Delta m/S = k \cdot t^n$, com diferentes valores de n , sendo que o termo " $\Delta m/S$ " significa o ganho de massa por área (crescimento da camada de carepa), " t " o tempo, " k " uma constante de oxidação e " n " um coeficiente. Esta equação de oxidação exprime a espessura da camada em função do tempo, podendo ser uma "lei" linear, parabólica, cúbica ou logarítmica.

As reações interfaciais são rápidas e obedecem as leis lineares, onde t é igual a 1. Geralmente, os óxidos são porosos e quebradiços, o que favorece a difusão.

A difusão de íons através da camada de óxido conduz a uma lei parabólica onde a espessura do óxido se desenvolve em função da raiz quadrada do tempo. Neste caso n é igual a $\frac{1}{2}$ e é o caso mais freqüente de óxidos protetores. A constante parabólica k_p segue a uma lei de Arrhenius ($k_p = k^0 \cdot e^{-Q/RT}$) e permite uma comparação simples e rápida da taxa de oxidação para diferentes óxidos. Quanto

mais baixo o valor de k_p mais protetivo é o óxido. K° é uma constante de oxidação que depende de cada material.

Em geral, no início da oxidação de metais é observado comportamento linear, seguido por uma lei parabólica, com crescimento de uma camada de óxido protetora. Com o aumento da espessura, a camada pode fraturar e o crescimento tende a retornar ao comportamento linear. Posteriormente, é formado óxido protetor descrito pelo comportamento parabólico. No caso dos aços inoxidáveis ferríticos, inicialmente é formado o óxido Cr_2O_3 , juntamente com uma pequena quantidade de óxidos de ferro. O Cr_2O_3 cresce a uma taxa lenta, uma vez que a difusão do cátion através deste óxido é a controladora deste crescimento. Os óxidos FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 seguem a cinética parabólica, e o Cr_2O_3 logarítmica. Todos possuem a razão entre o volume do óxido e do metal próximo a 2. Estes óxidos possuem, individualmente, densidades variando de $5,08 \text{ g/cm}^3$ a $5,74 \text{ g/cm}^3$.

O presente trabalho teve como objetivo identificar as variáveis utilizadas em modelos de oxidação para dois tipos de aço inoxidável ferrítico ABNT 430.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A simulação da oxidação foi realizada em um forno elétrico Combustol, com controle da atmosfera, em 27 amostras de aço 430A e 27 do aço 430E conforme a Tabela 1:

Tabela 1. Composição química das corridas de aço ABNT 430

Corrida	C (%)	Mn (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Mo (%)	Al (%)	N (ppm)	Fe	Tipo de aço ACESITA
405534I	0,05	0,4	0,2	16,3	0,2	0,01	0,01	0,007	0,003	532	Balanço	430A padrão
405026F	0,03	0,1	0,3	16,3	0,2	0,54	0,01	0,003	0,005	282		430E estabilizado

Inicialmente as amostras de bobinas laminadas a quente, preparadas na dimensão $4,1 \times 40 \times 100 \text{ mm}$, foram decapadas em laboratório, utilizando 15% de HNO_3 e 3% de HF. Em cada amostra foi soldado um termopar que estava conectado a uma interface A/D instalada no computador. Os padrões utilizados de temperatura e tempo de encharque, além da atmosfera, estão descritos na Tabela 2. A condição de excesso de oxigênio de 2% a 4% objetivou simular o processo de reaquecimento. Já a condição de máximo oxigênio possível no experimento, onde o valor real variou entre 9% e 14%, objetivou simular o processo de laminação (contato com o ar).

Tabela 2. Padrões de encharque utilizados na simulação da oxidação.

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Tempo (minutos)	Tempo (minutos)	Excesso de oxigênio
1260	10	30	50	2% a 4%
1190	10	30	50	2% a 4%
1190	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
1120	10	30	50	2% a 4%
1120	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
1050	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
980	10	30	50	9% a 14% (Máximo)
910	10	30	50	9% a 14% (Máximo)

As amostras foram resfriadas imediatamente após serem retiradas do forno, até a temperatura ambiente, utilizando névoa cujo objetivo foi de preservar a carepa. A velocidade média de resfriamento obtida foi de $5,2^\circ\text{C/s}$. Após o resfriamento as

amostras foram decapadas com KMnO_4 e NaOH . As amostras foram pesadas antes e após as etapas de decapagem. Foi utilizada uma balança analítica eletrônica e digital, tipo Sartorius RC 210S, com tolerância de aplicação de 0,12 mg.

A caracterização da carepa e da superfície das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV/BSE – Philips XL30), análise das fases presentes através de difração de raios X (Philips X'pert PRO MPD) e avaliação da rugosidade superficial através de rugosímetro portátil (Surtronic 3+ Taylor-Hobson) e perfilômetro (Hommelwerke).

3 RESULTADOS

3.1 Perda de Massa

A relação entre a perda de massa e o tempo do experimento, para cada temperatura, está demonstrada nos gráficos das Figuras 1 a 3. Foi acrescentado no tempo de encharque estabelecido no experimento, o tempo real que foi utilizado para que a temperatura aumentasse de 160°C e atingisse o especificado em cada condição. Abaixo de 160°C não ocorre oxidação a quente.

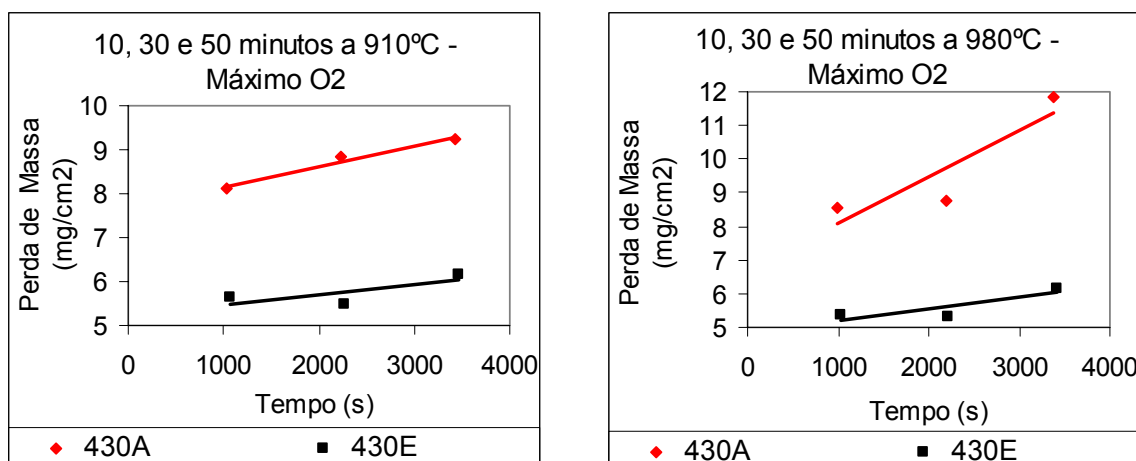


Figura 1. Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 910°C (à esquerda) e 980°C (à direita).

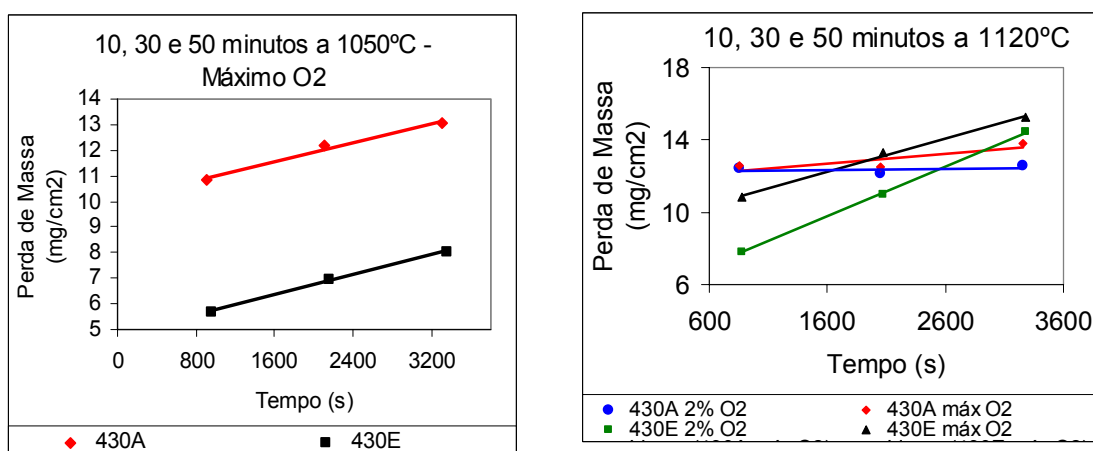


Figura 2. Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1050°C (à esquerda) e 1120°C (à direita).

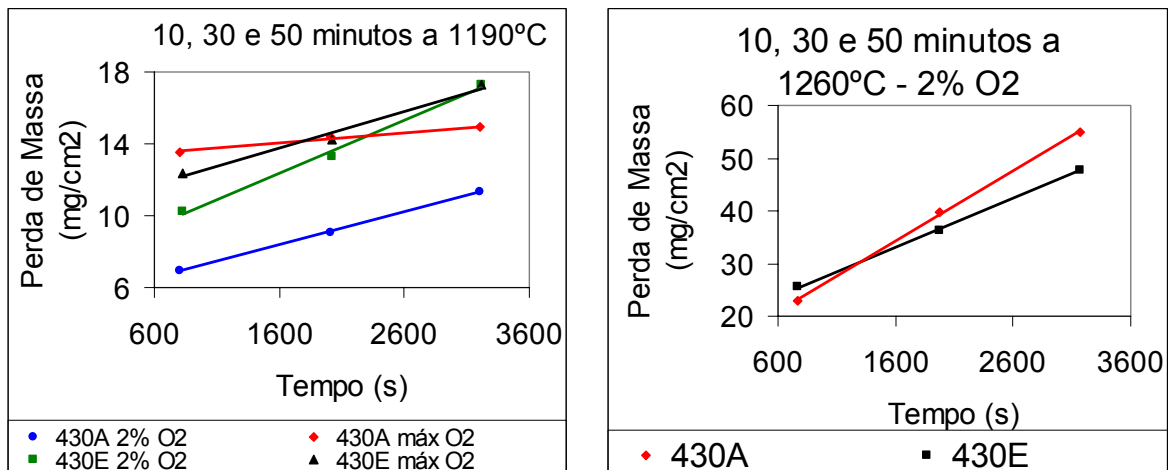


Figura 3. Variação de massa por área superficial em relação ao tempo, para as temperaturas 1190°C (à esquerda) e 1260°C (à direita).

As linhas sólidas são os melhores ajustes para os dados obtidos. Todas as curvas apresentam o mesmo comportamento, tendo como característica um significativo aumento da oxidação com o aumento do tempo, de forma linear, que difere do comportamento parabólico dos óxidos de ferro. Inicialmente, este comportamento aparentemente linear pode ser explicado pelo tempo reduzido dos ensaios de modo que a região estudada está localizada no início da parábola, que, por aproximação, pode ser considerada uma reta.

3.2 Caracterização da Carepa

Através da difração de raios X, foi identificada a presença da fase FeCr_2O_4 na camada de óxido. Foi realizado o cálculo da razão entre os volumes, e obtido o valor 5,98. Trata-se de uma razão muito maior que 1. Conseqüentemente são geradas altas tensões de compressão, que provocam fraturas na carepa e a penetração de oxigênio. Sendo assim, este óxido tende a seguir a cinética linear. Para o caso da temperatura de 1260°C foi observado que a carepa estilhaça, o que favorece o contato do oxigênio com o metal base. Para esta temperatura a cinética é aproximadamente linear.

A densidade da carepa do aço 430A, obtida no experimento foi de $4,70 \text{ g/cm}^3$, com desvio padrão de $0,11 \text{ g/cm}^3$. Para o 430E a densidade obtida foi de $4,78 \text{ g/cm}^3$, com desvio padrão de $0,06 \text{ g/cm}^3$. A densidade da carepa é menor do que a densidade dos óxidos de ferro e cromo individualmente. A Figura 4, obtida no MEV, evidencia a presença de trincas e porosidades, que favorece a taxa de oxidação e reduz a densidade da carepa.

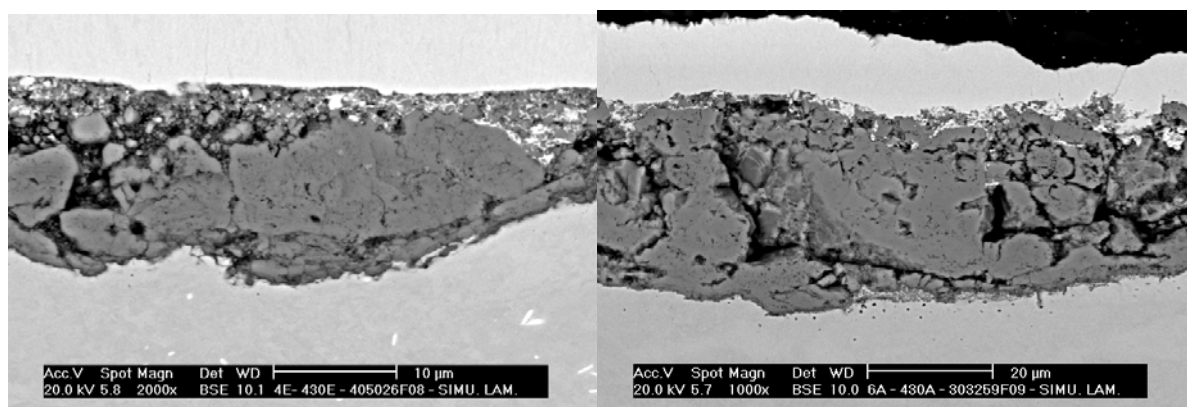


Figura 4. Fotomicrografia da carepa obtida na simulação de oxidação, sendo à esquerda o aço 430E e à direita o aço 430A.

4 DISCUSSÃO

Os dados experimentais mostram que a cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear, para os tempos e temperaturas envolvidas na laminação a quente. Provavelmente a cinética tende a parabólica com o aumento do tempo, em valores bem acima deste trabalho, e principalmente, para temperaturas abaixo de 1000°C. Sabioni e cols.⁽¹⁾ mostraram que a cinética de crescimento da carepa do aço AISI 439 é parabólica, para o intervalo de temperatura de 850°C a 950°C e tempo total do ensaio de 50 h. Carvalho⁽²⁾ mostrou que a cinética de crescimento da carepa do aço AISI 430 é aproximadamente linear, para o intervalo de temperatura de 1000°C a 1200°C e tempo de ensaio 10 a 30 minutos. Saeki, Konno e Furuichi⁽³⁾ mostraram um comportamento linear e não parabólico, como esperado, para os estágios iniciais de oxidação (~ 10 minutos) porque o filme de óxido não era compacto nesta condição.

Na Tabela 3 são mostrados os valores dos parâmetros encontrados experimentalmente para os aços 430A e 430E, de acordo com a equação linear $Y = a + bt$. Nesta equação, que descreve o comportamento da oxidação de acordo com as temperaturas dos ensaios, Y é a variação de massa por área superficial (mg.cm^{-2}) e t o tempo (s). Corresponde à equação $\Delta m/S = k.t^n$, sendo $n = 1$ em função da cinética linear.

Tabela 3. Valores experimentais dos parâmetros a e b da equação $Y = a + bt$.

AÇO 430A					AÇO 430E				
Oxigênio	T (°C)	Y = a + bt			Oxigênio	T (°C)	Y = a + bt		
		a	b	R ²			a	b	R ²
Máximo	910	7,6941	0,0005	0,97	Máximo	910	5,2654	0,0002	0,52
	980	6,7232	0,0014	0,80		980	4,8571	0,0003	0,71
	1050	10,053	0,0009	0,98		1050	4,763	0,001	1,00
	1120	11,863	0,0005	0,70		1120	9,3295	0,0018	1,00
	1190	13,106	0,0006	0,99		1190	10,521	0,002	0,98
2% a 4%	1120	12,342	0,00008	0,70	2% a 4%	1120	5,3783	0,0028	1,00
	1190	5,4678	0,0018	1,00		1190	7,6763	0,0029	0,99
	1260	12,069	0,014	1,00		1260	18,2	0,0093	1,00

As Figuras 5 e 6 mostram a variação da constante de oxidação (k , dados em $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) em cada condição experimentada. O eixo "x" corresponde ao tempo de

encharque no ensaio (10, 30 e 50 minutos). As linhas sólidas são as temperaturas analisadas no experimento (dados em °C).

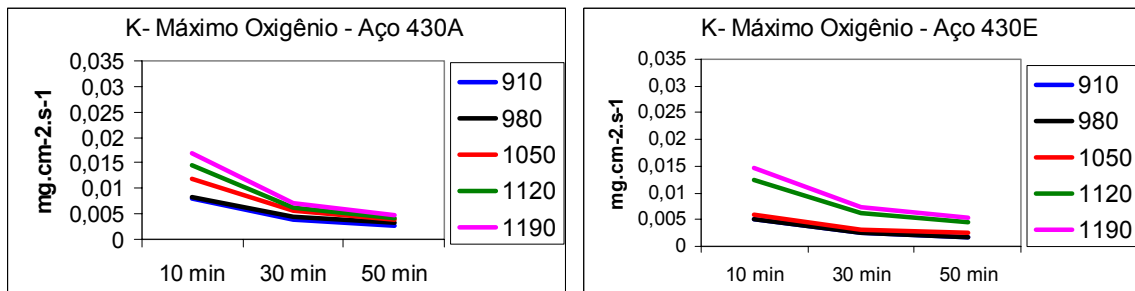


Figura 5. Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com o máximo de oxigênio.

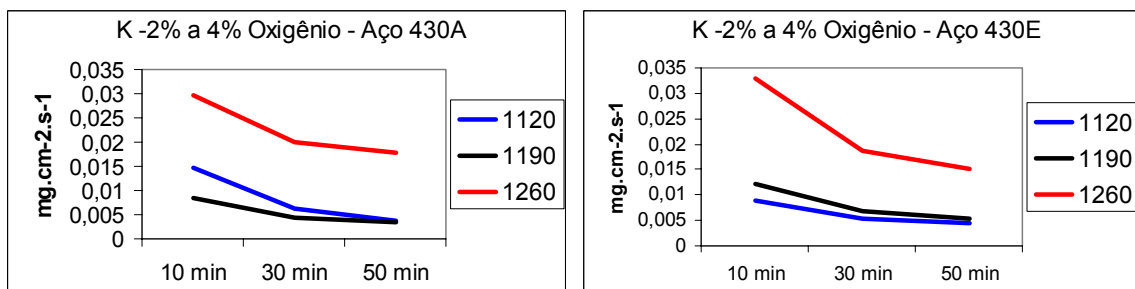


Figura 6. Constante de oxidação k para o aço 430A (à esquerda) e 430E (à direita), na condição de atmosfera com 2% a 4% de oxigênio.

A constante de oxidação “k” é menor para o aço 430E em comparação ao 430A nas temperaturas 910°C, 980°C e 1050°C. Nestas temperaturas, a carepa do aço 430E tem característica mais protetiva, em função deste aço não sofrer transformação de fase. Acima de 1050°C a constante de oxidação “k” dos dois aços é similar. O aço 430E tem a vantagem da menor microrrugosidade no metal base, em função da menor intensidade das frentes de oxidação e por ser um aço estabilizado. Esta constante de oxidação k segue a uma lei de Arrhenius ($k = k^0 e^{-Q/RT}$). k^0 é uma constante de oxidação que depende de cada material. Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Foram gerados os dados de ganho de massa ao quadrado (mg^2/cm^4) pelo tempo de ensaio. k^0 corresponde aos dados iniciais (para $t = 0$ s, interseção do eixo y). Q foi calculado em função da inclinação da reta, sendo: $\log k = (-Q/2,303R)(1/T) + \log k^0$. Os dados obtidos neste trabalho estão citados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores obtidos para Q e k^0 .

Informações obtidas neste trabalho					
Temperatura (°C)	Atmosfera (%O ₂)	430A		430E	
		K ⁰ (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Q (kJ/mol)	K ⁰ (mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)	Q (kJ/mol)
910 a 1190	9 a 14	4,01	111	3,91	120
1120 a 1260	2 a 4	3,07	114	2,93	112

Sabioni e cols.⁽¹⁾ mostraram que a energia de ativação (Q) para o aço SAE 439 é de 237 kJ/mol. Carvalho⁽²⁾ mostrou que 123 kJ/mol é a energia de ativação para o aço SAE 430. Fontana e Greene⁽⁴⁾ mostraram uma referência de 240 kJ/mol para a energia de ativação do óxido Cr₂O₃.

O gráfico da Figura 7 mostra a constante de oxidação k obtida neste trabalho através da lei de Arrhenius, denominada K_r , pois retrata a velocidade da reação da oxidação.

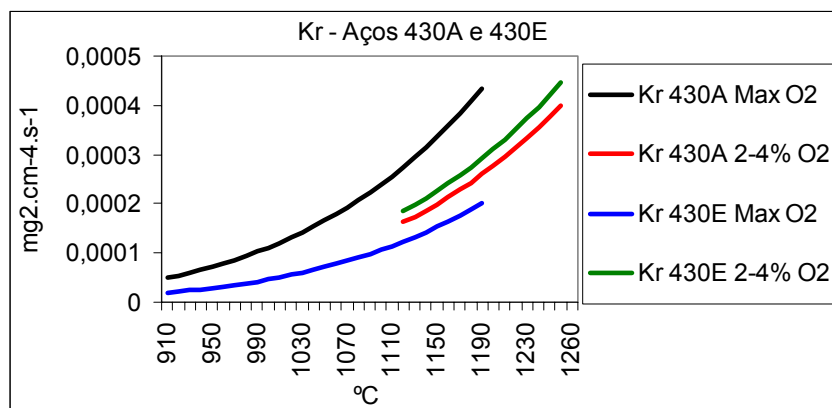


Figura 7. Constante de oxidação k_r obtida neste trabalho através da lei de Arrhenius.

As condições de menor Q e maior k_r indicam menor resistência à oxidação. Quanto mais baixo o valor de k_p (que equivale ao termo k_r em função da cinética linear evidenciada) mais protetivo é o óxido e conseqüentemente mais difícil de ser removido no processo de decapagem.

5 CONCLUSÃO

O estudo comparativo da oxidação a quente nos aços inoxidáveis ABNT 430 padrão e estabilizado, foi realizado na temperatura de 910°C a 1260°C, tempo de 10, 30 e 50 minutos e atmosfera com 2% a 14% de excesso de oxigênio.

A respeito do aço ABNT 430 padrão (430A), a taxa de oxidação aumenta muito com o aumento do oxigênio na atmosfera em mais alta temperatura, o que afeta a espessura da carepa, mas não afeta a microrrugosidade do metal base. Acima de 1190°C a carepa estilhaça na superfície em função do acréscimo da tensão de compressão. As rupturas que ocorrem facilitam a penetração do oxigênio. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ danifica a camada de carepa, favorece a penetração do oxigênio e aumenta a espessura desta camada.

A respeito do aço ABNT 430 estabilizado (430E), a adição de nióbio aumenta a resistência à corrosão intergranular, e conseqüentemente reduz a intensidade das frentes de oxidação interna. A ausência da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ evita que a camada de carepa seja danificada. Da mesma forma que o 430A, acima de 1190°C há grande incremento na espessura da carepa.

A constante de oxidação " K " é menor para o aço 430E em comparação ao 430A nas temperaturas de 910°C, 980°C e 1050°C. Nestas temperaturas a energia de ativação " Q " é maior. Por isto a carepa do aço 430E tem característica mais protetiva.

Acima de 1050°C a constante de oxidação " K " dos dois aços é similar. O aço 430E tem a vantagem da menor microrrugosidade no metal base, em função da menor intensidade das frentes de oxidação por ser um aço estabilizado.

A cinética de crescimento da carepa é aproximadamente linear para os tempos e temperaturas envolvidas na laminação a quente.

REFERÊNCIAS

- 1 SABIONI, A. C. S.; HUNTZ, A. M.; LUZ, E. C.; MANTEL, M., HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behavior in ABNT 304 and ABNT 439 Stainless Steels. **Materials Research**. Vol. 6, 2003, p. 179-185.
- 2 CARVALHO, C. E. R. **Cinética de Oxidação e Caracterização da Carepa de Aços Inox SAE304 e SAE430**. 2004. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, UFOP, Ouro Preto.
- 3 SAEKI, I.; KONNO, H.; FURUICHI, R. Initial Oxidation of Type 430 Stainless Steels with 0.09-0.9 Mn in O₂-N₂ Atmosphere at 1273 K. **Corrosion Science**. Vol. 38, 1996, p. 1595-1612.
- 4 FONTANA, M.G; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.

BIBLIOGRAFIA

- 1 CASTRO, G. M. **Estudo da Oxidação a Quente no Aço Inoxidável Ferrítico ABNT 430**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Física) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte.