

ESTUDO DA OXIDAÇÃO A QUENTE NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO ABNT 430 UTILIZANDO O ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA POR CENTELHAMENTO (GDLS) ⁽¹⁾

Geovane Martins Castro ⁽²⁾

Edson Hugo Rossi ⁽²⁾

Luiz Fernando Andrade de Castro ⁽³⁾

Dagoberto Brandão Santos ⁽³⁾

Resumo

A espectrometria de emissão óptica por centelhamento é uma técnica apropriada e precisa para uma rápida análise na superfície dos materiais sólidos. É utilizada para determinar quantitativamente a concentração de elementos em diferentes profundidades. A aplicação desta técnica para a análise química de revestimentos superficiais é relativamente recente. O enfoque principal deste trabalho foi na aplicação desta técnica, de forma inédita, na análise da carepa de produtos laminados a quente de aço inoxidável ferrítico. Foi avaliada a concentração dos elementos ferro, cromo, silício, manganês, nióbio e oxigênio nas amostras. Exceto o nióbio, quando presente na carepa como uma partícula de carbonitreto, os demais elementos reagem com o oxigênio adsorvido formando os óxidos. A intensidade média do cromo na carepa tem relação direta com a temperatura de laminação. Já a intensidade máxima deste elemento tem relação com o teor de nióbio dos aços. O perfil de concentração do silício na carepa é decrescente entre a superfície e a região de interface com o metal. Por sua vez, o manganês necessita de tempo para difundir e formar picos de concentração.

Palavras-chave: GDLS; Carepa; Inoxidável; Ferrítico; Espectroscopia de emissão óptica.

¹ Trabalho a ser apresentado no 42º Seminário de Laminação - Processos e Produtos Laminados e Revestidos – Santos – SP – 25 a 28 de outubro de 2005.

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 tensões. 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 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 espectrometria de emissão óptica por centelhamento é uma técnica apropriada para a análise do comportamento das variações de concentrações em diferentes profundidades de revestimentos superficiais, como no caso da carepa neste trabalho. Utilizando uma fonte de rádio frequência (RF), o instrumento possibilita não somente a análise de amostras condutoras, mas também, de amostras isolantes. Em um ambiente com pressão reduzida, atmosfera inerte e condutor gasoso (argônio), uma diferença de potencial de 250-2000 V é aplicada a um eletrodo em contato com o gás inerte. É gerado um fluxo de elétrons do catodo para o anodo e assim colisões entre os elétrons e os átomos de argônio. Os átomos de argônio são ionizados em Ar^+ e Ar^- . As colisões entre o íon Ar^+ e a amostra (cátodo) lançam átomos, íons e elétrons secundários. São gerados fótons com comprimento de onda específico e que são analisados por um espectrômetro, King (1995).

O presente trabalho teve como objetivo estudar a evolução da composição química ao longo da espessura da camada da carepa em dois tipos de aço inoxidável ferrítico ABNT 430. Neste estudo foi utilizada a técnica (GDLS) que permite avaliar quantitativamente os elementos químicos presentes.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O espectrômetro utilizado, mostrado na Figura 1, foi o Shimadzu GDLS-9950, do laboratório de raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE UFMG.



Figura 1. Foto ilustrativa do equipamento GDLS-9950.

Foram realizadas análises quantitativa da concentração dos elementos químicos nas camadas de carepa de amostras das bobinas laminadas a quente nas dimensões de 50x50 mm, partindo da superfície e atingindo o metal base, numa profundidade de até 30000 nm, a uma taxa de desintegração catódica de 16,5 nm/s.

As dimensões nominais dos produtos laminados a quente (esboço e bobinas) que foram amostrados ao longo do processo produtivo são:

- Esboço, produto do laminador desbastador: 28,0x1240 mm,
- Bobina laminada a quente (BQ preta), produto da laminação de tiras a quente e do recozimento em caixa: 4,10x1240 mm.

A Tabela 1 mostra a composição química das corridas analisadas.

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

Apenas as bobinas de aço 430A são recozidas em caixa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliados os óxidos de Fe, Cr, Si, Mn e Nb, no GDLS iniciando pela análise da carepa no esboço. Nos gráficos de resultados, o eixo das ordenadas corresponde ao percentual da concentração dos elementos (peso atômico, normalizado a 100%) e o eixo das abscissas corresponde à profundidade da análise em nm, partindo da superfície e atingindo o metal base. Os gráficos da esquerda referem-se aos elementos Fe, Cr e O. Os gráficos da direita referem-se aos elementos Si, Mn e Nb.

3.1 Composição Química da Carepa de Aço 430A

Os gráficos das Figuras 2 a 5 mostram a evolução da composição química na camada de carepa.

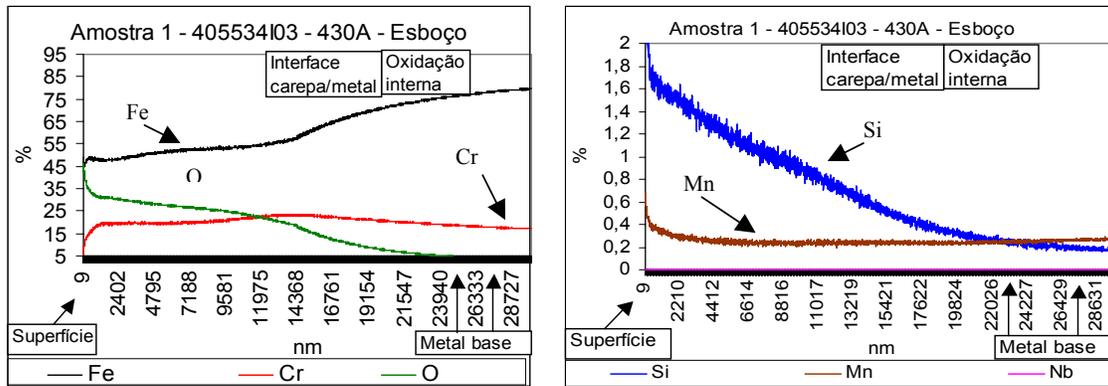


Figura 2. Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 24 μm , na posição central em relação à largura e ausência de Nb.

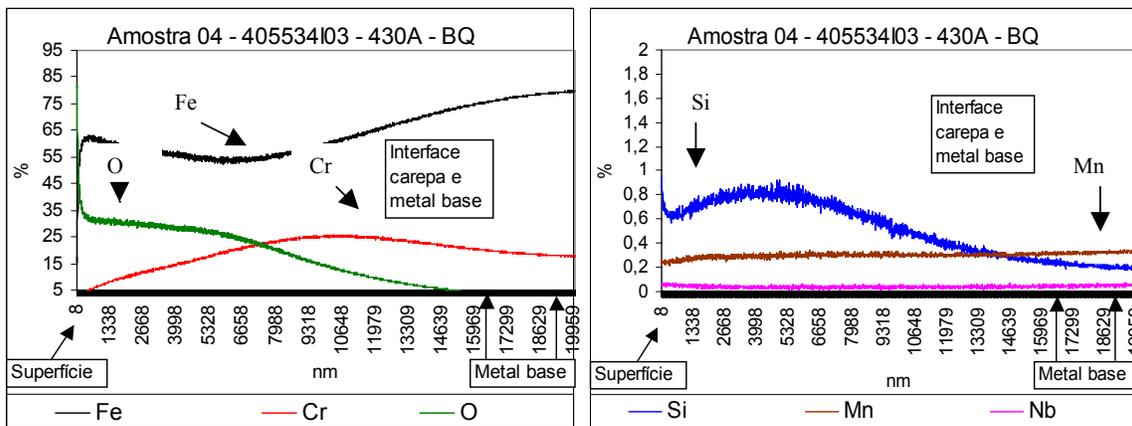


Figura 3. Composição química da carepa da bobina após a laminação a quente, com espessura média de 16 μm , na posição central em relação ao comprimento e largura. A concentração de Nb é estável e praticamente nula.

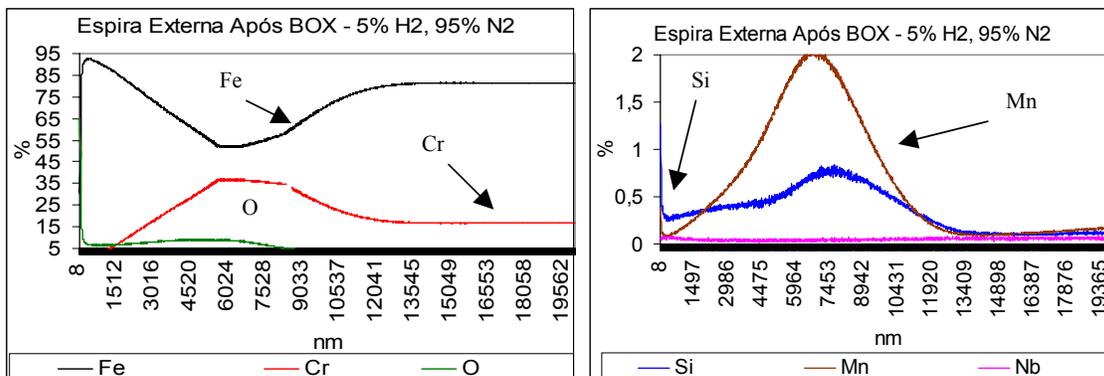


Figura 4. Composição química da carepa da bobina após o recozimento em caixa com atmosfera de 5% de H_2 e 95% de N_2 , espessura média de 10 μm , na espira externa. A concentração de Nb é estável e praticamente nula.

A concentração de oxigênio é decrescente, partindo da superfície da carepa e atingindo valores próximos a zero no metal base. Quanto ao silício, que forma óxido com baixo potencial de oxigênio, há formação de pico na região da oxidação seletiva. A concentração do nióbio no metal base e na carepa é constante e próximo a zero.

O pico na concentração de cromo situa-se na região próxima a interface com o metal base, em função da oxidação seletiva, sendo mais intenso na carepa após o recozimento em caixa. Não houve alteração na concentração de manganês entre a carepa e o metal base para o esboço e bobina após a laminação de tiras a quente. Porém, nas amostras de carepa retiradas após a etapa de recozimento em caixa, houve um acréscimo significativo tanto na quantidade deste elemento como a formação de pico de concentração. Este pico situa-se na região próxima a interface com o metal base em função da oxidação seletiva e necessita de maior tempo para ocorrer. O raio iônico do Mn^{2+} é maior que o Fe^{2+} , Fe^{3+} e do Cr^{3+} . É um fator que dificulta a difusão. No recozimento a bobina é mantida em altas temperaturas por um longo tempo, sendo este muito maior que no processo de laminação a quente. Saeki (1996) mostrou que o óxido de Mn cresce em partículas granulares, de forma desigual e a taxa de oxidação decresce com o tempo no intervalo analisado de 30 a 1800 s na temperatura de 1000°C. O aumento na concentração do ferro após o recozimento é devido à redução do óxido de ferro, e conseqüentemente a redução na concentração de oxigênio na carepa.

3.2 Composição Química da Carepa de Aço 430E

No aço 430E, a concentração do nióbio ao longo da camada da carepa é crescente entre a superfície e a interface com o metal base, e difere de um perfil de oxidação. Para os demais elementos analisados, a evolução da composição é similar ao aço 430A, conforme as Figuras 6 e 7. As bobinas de aço 430E não necessitam da etapa de recozimento em caixa.

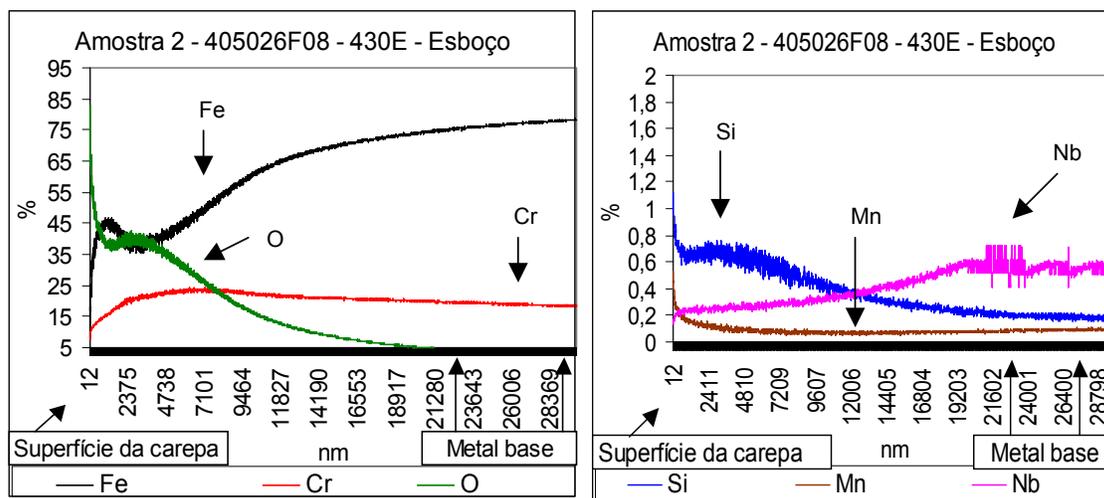


Figura 6. Composição química da carepa da ponta do esboço, com espessura média de 21 µm, na posição central em relação à largura.

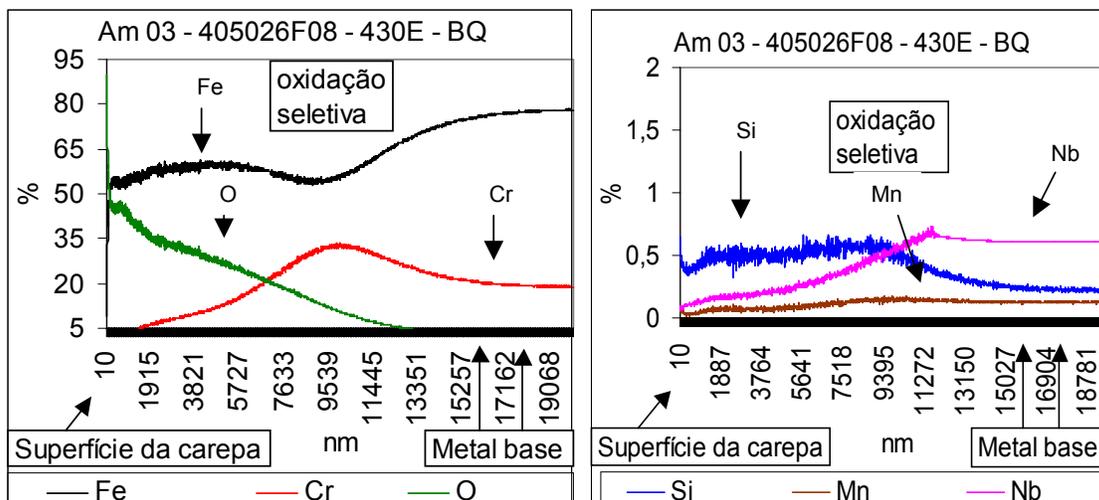


Figura 7. Composição química da carepa da bobina após a laminação de Tiras a Quente, com espessura média de 13 μm , na posição central em relação ao comprimento e largura.

3.3 Comparação da Carepa entre os Aços 430A e 430E

Na interface entre a carepa e a atmosfera dos dois tipos de aços estudados, a maior concentração de oxigênio é devida aos processos de adsorção, dissolução do oxigênio e difusão do íon O^{2-} . Em geral, a partir de 100 nm a concentração de oxigênio na carepa reduz para valores abaixo de 40%, conforme a Figura 8.

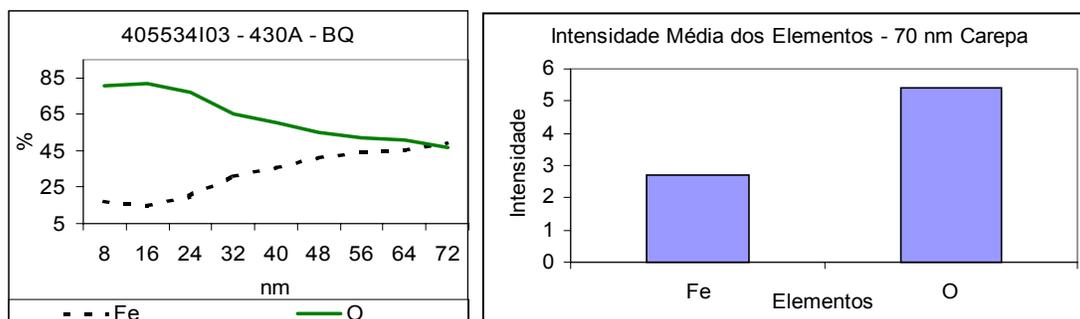


Figura 8. Comparação do Fe e O nos primeiros 70 nm da carepa da bobina de aço 430A após a laminação de Tiras a Quente (superfície externa). À esquerda dados em concentração (%) e à direita intensidade média.

Nos dois aços analisados, a concentração do ferro reduz entre a região de maior concentração e a região de interface carepa e metal, que acompanha a redução no oxigênio e o aumento de cromo, principalmente, em função da oxidação seletiva. Abaixo da região de interface da carepa e o metal, que corresponde à região de oxidação interna, a concentração de ferro aumenta até estabilizar no metal base. Isto gera um perfil decrescente na relação Fe/Cr entre a superfície da carepa e a região próxima à interface com o metal base, e um perfil crescente até atingir o metal base, conforme a figura 9. Pesquisas no IRSID (1983) mostraram que a relação Fe/Cr é de até 115 na camada externa da carepa, 2 na camada interna e 7 no metal base.

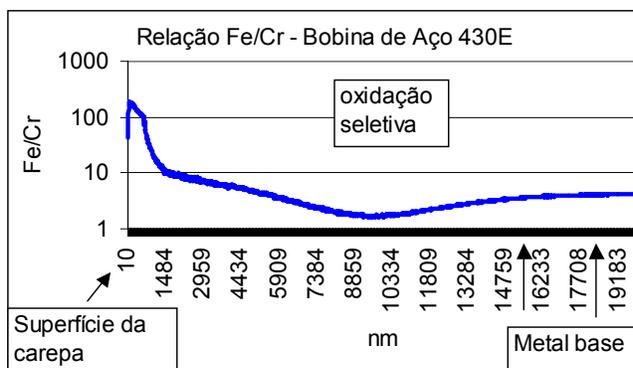


Figura 9. Evolução da relação Fe/Cr ao longo da camada de carepa de uma bobina de aço 430E após a laminação de Tiras a Quente, numa escala logarítmica.

A temperatura no processo de laminação tem relação direta com a concentração de cromo na carepa, conforme a Figura 10. Reduzir a temperatura de laminação significa reduzir a concentração média de cromo na carepa e isto pode facilitar a remoção da mesma tanto na descarepação como na decapagem. Quanto maior a temperatura maior é o aumento na difusão de cromo comparada à difusão do ferro, no ferro α . Significa aumento na quantidade de cromo disponível para formar óxidos na região próxima a interface entre a carepa e o metal. Nesta região há baixo potencial de oxigênio, que é a condição necessária para formação do óxido de cromo.

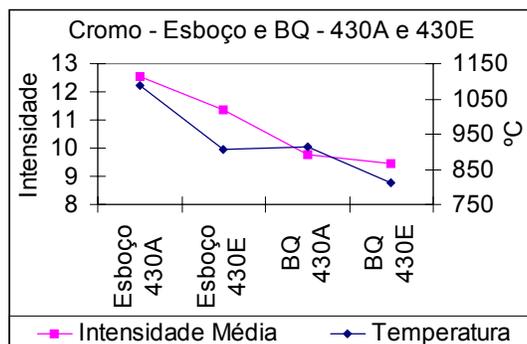


Figura 10. Relação entre a intensidade média de cromo da carepa (contagens – ensaio GDLS) e a temperatura média do quarto central da superfície dos esboços e das bobinas, nos últimos passes de laminação de desbaste e acabamento.

Os dados experimentais mostram uma relação entre a intensidade máxima do Cr na carepa, que é localizado na região da oxidação seletiva, com o teor de Nb no aço, que pode ser melhor visualizado na Figura 11. Ramanathan (1995) mostrou que o aumento no teor de nióbio no aço aumentou a formação do Cr_2O_3 na interface entre o metal e a carepa. Este aumento foi devido à formação de $(\text{Nb,Cr})\text{O}_2$ que age como uma barreira na difusão de íons de ferro. O nióbio também reduziu a taxa de oxidação nos contornos de grão. A taxa de oxidação isotérmica decresceu com o aumento do nióbio contido no aço. Sendo assim, a carepa do aço 430E tem características mais protetiva do que a carepa do aço 430A.

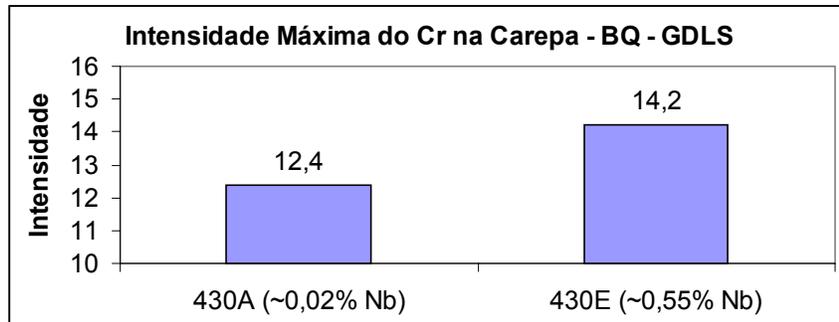


Figura 11. Intensidade máxima do Cr na carepa das bobinas de aço 430A e 430E após a laminação a quente.

Os dados experimentais mostram que a intensidade média do silício na carepa varia exponencialmente com a temperatura de laminação no último passe de laminação de desbaste e acabamento, conforme as seguintes equações:

- 430A: Intensidade média do Si na carepa = $0,1622 \cdot e^{0,0011 \cdot T}$, $R^2 = 0,96$;
- 430E: Intensidade média do Si na carepa = $0,1863 \cdot e^{0,0006 \cdot T}$, $R^2 = 0,98$.
- T é a temperatura média no quarto central no último passe de laminação, em °C;
- Referência: Intensidade média do Si na carepa da região central em relação à largura do esboço e BQ na laminação a quente. Para comparação, a intensidade média de 0,18 correspondeu a um teor de Si (peso atômico) de 0,2% no aço 430A. Para o 430E, a intensidade média de 0,19 correspondeu a um teor de Si (peso atômico) de 0,3%.

Inserir o cátion de maior valência na carepa aumenta a concentração de lacunas e a taxa de oxidação. Para cada Si^{4+} que substituir o Fe^{2+} na carepa, será criado uma lacuna de cátion para a manutenção da neutralidade de carga. Aumentando a quantidade de lacunas, aumenta-se a formação de óxidos em baixos potenciais de oxigênio, como o próprio SiO_2 e o Cr_2O_3 . GIOISA (2003) mostrou que o silício ajuda no desenvolvimento de uma película rica em cromo aumentando a proteção ao metal base.

4 CONCLUSÕES

O estudo comparativo da composição química da camada de carepa em dois aços inoxidáveis ferríticos ABNT 430, sendo o aço 430E estabilizado e o 430A padrão, foi realizado com a utilização do instrumento GDLS. Este estudo foi realizado em amostras de esboço, bobina laminada a quente e bobina laminada a quente e recozida em caixa (apenas para o aço 430A). Pode-se verificar que o GDLS é uma excelente ferramenta pelos seguintes motivos:

- A espectrometria de emissão óptica por centelhamento é uma técnica precisa e rápida para a análise de carepa na superfície de produtos laminados a quente;
- É apropriada para identificar as variações de concentrações de vários elementos químicos em diferentes profundidades de revestimentos superficiais;
- A facilidade na preparação do corpo de prova (apenas corte do mesmo na dimensão adequada) é uma característica importante nesta análise.

A análise das amostras de carepa no GDLS permitiu identificar os seguintes pontos:

- O Mn necessita de tempo ou de um incremento na temperatura de laminação para difundir e formar os picos de concentração;

- Os óxidos de ferro são termodinamicamente instáveis no recozimento em caixa. A redução dos óxidos de ferro provoca a formação de água e a oxidação do cromo, gerando um incremento deste elemento na carepa;
- A intensidade média do cromo na carepa tem relação com a temperatura de laminação, principalmente acima de 1000°C. A intensidade máxima deste elemento tem relação com o teor de nióbio nos aços;
- O aço 430E possui maior resistência à oxidação a quente. Por apresentar teor mais elevado de cromo, a carepa deste aço é mais protetiva que a carepa do aço 430A.

Agradecimentos

Os autores agradecem à equipe do laboratório de Raios X da Escola de Engenharia da UFMG e ao Professor Dr. Vicente Tadeu Lopes Buono pelas valiosas contribuições ao trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 GIOSA, J. A. **Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430**. 2003. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte.
- 2 IRSID Le Décapage des Produits Plats. **Oxydation du Fer et Caracteristiques de la Calamine**. Textes des conférences données au cessed lors du séminaire d'octobre, Paris, 1983.
- 3 KING, F. L.; TENG, J.; STEINER, R. E. Glow Discharge Mass Spectrometry: Trace Element Determinations in Solid Samples, **Journal of Mass Spectrometry**. Vol. 30, Virginia, USA, 1995, p. 1061-1075.
- 4 RAMANATHAN, L. V.; POHL, M.; PADILHA, A. F. The Effect of Niobium on the Oxidation Behavior of Fully Austenitic Fe-15% Cr-15% Ni Stainless Steels. **Materials and Corrosion**. Vol. 46, 1995, p. 71-75.
- 5 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.
- 6 SHEWMON, P. **Diffusion in Solids**, Second Edition, TMS, Ohio, 1989.
- 7 CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical Metallurgy**. Fourth edition, Elsevier Science BV, 1996, pg 1292-1307.

HOT OXIDATION STUDY OF FERRITIC STAINLESS STEEL ABNT 430 USING GLOW DISCHARGE LAMP SPECTROMETER ¹

*Geovane Martins Castro
Edson Hugo Rossi
Luiz Fernando Andrade de Castro
Dagoberto Brandão Santos*

Abstract

Glow Discharge Lamp Spectrometry is an appropriate technique for fast analysis surfaces of solids and it is used to determine the concentration of elements in different depths. The application of this technique for the chemical analysis of superficial coatings is relatively recent. The main focus of this work was the application of this technique to analysis of hot rolled ferritics stainless steel scale. The concentration evolution of iron, chrome, silicon, manganese and oxygen was evaluated in the samples. Except for Nb when present in the scale as a carbonitride particles, the other elements react with the oxygen absorbed leading to the formation of oxides. The average chrome intensity in the scale has relationship with the rolling temperature. The maximum intensity of this element has relationship with concentration of Nb in the steels. The concentration profile of the silicon in the scale is decreasing from the surface to the interface area with the metal. The manganese takes time to diffuse and to form concentration peaks.

Key words: GDLS; Scale; Stainless steel; Ferritic steel.

¹ 42st Rolling Seminar, Process, Rolled and Coated Products – 25 to 28 October 2005, Santos, SP, Brazil