

# MEDIDA DA DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS PELA OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304<sup>1</sup>

Antônio Claret Soares Sabion<sup>2</sup>

Roberto Paulo Barbosa Ramos<sup>3</sup>

Vincent Jf<sup>4</sup>

François Jomard<sup>5</sup>

## Resumo

Filmes de óxidos de cromo formados pela oxidação de aços inoxidáveis são de grande importância para assegurar a proteção do aço contra a corrosão por oxidação à altas temperaturas. O conhecimento da difusão do oxigênio através desses filmes é indispensável para a compreensão do mecanismo de oxidação. Neste trabalho é feita, pela primeira vez, a determinação experimental de coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304. Amostras do aço, fornecidas pela ArcelorMittal, foram polidas e, a seguir, oxidadas em ar, nas temperaturas de 800 e 900°C, para a formação do filme de óxido. As experiências de difusão do oxigênio nos filmes, constituídos majoritariamente de óxido de cromo, foram realizadas utilizando-se o isótopo <sup>18</sup>O como traçador do oxigênio. Os ensaios de difusão foram realizados a 800 e 900° C, em atmosfera de Ar +21%<sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Os perfis de difusão do oxigênio foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários. A partir dos perfis de difusão do oxigênio foram determinadas as difusividades em volume, efetiva e em contornos de grãos. Utilizando a teoria de Wagner, é demonstrado que, nas condições experimentais utilizadas, a difusão do oxigênio é suficientemente grande para assegurar a taxa de crescimento do filme de óxido de cromo formado pela oxidação do aço AISI 304.

**Palavras-chave** Aço inoxidável; AISI 304; Oxidação; Difusão do oxigênio.

## MEASUREMENTS OF OXYGEN DIFFUSION IN OXIDE FILMS GROWN BY THE OXIDATION OF THE AISI 304 AUSTENITIC STAINLESS STEEL

### Abstract

Chromia films grown by the oxidation of stainless steels are of great importance to protect the steel against the corrosion by high temperature oxidation. Knowledge of the oxygen diffusion through these films is necessary for understanding the oxidation mechanism. In this work, it was performed, for the first time, the experimental determination of oxygen diffusion in oxide films grown by the oxidation of the AISI 304 austenitic stainless steel. Samples of the steel, supplied by ArcelorMittal, were polished and then oxidized in air, at the temperatures of 800 and 900°C in order to grow the oxide film. The oxygen diffusion experiments in the films, mainly made up of chrome oxide, were performed using the isotope <sup>18</sup>O as oxygen tracer. The diffusion annealings were performed at 800 and 900° C, in Ar +21%<sup>18</sup>O<sub>2</sub> atmosphere. The oxygen diffusion profiles were established by secondary ion mass spectrometry. From the diffusion profiles, volume, effective and grain boundary diffusivities were determined. Using Wagner's theory, it is shown that, in the experimental conditions used, the oxygen diffusion is enough to assure the growth rate of the chrome oxide films formed by the oxidation of the AISI 304 steel.

**Keywords:** Stainless steel, AISI 304, oxidation, oxygen diffusion.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Professor Doutor – Universidade Federal de Ouro Preto*

<sup>3</sup> *Doutorando – REDEMAT - UFOP*

<sup>4</sup> *Professor Doutor – Université de Paris-Sud 11, Orsay, França*

<sup>5</sup> *Pesquisador – CNRS – Université de Versailles – Saint Quentin – França*

## 1 INTRODUÇÃO

Filmes de óxidos de cromo formados pela oxidação de aços inoxidáveis são de grande importância para assegurar a proteção do aço contra a corrosão por oxidação à altas temperaturas.<sup>(1)</sup> O conhecimento da difusão do oxigênio através desses filmes é indispensável para a compreensão do mecanismo de oxidação.<sup>(2-7)</sup>

O papel da difusão do oxigênio no processo de oxidação de um aço inoxidável pode ser determinado por meio de experiências de oxidação realizadas em dois estágios.<sup>(8)</sup> Nessas experiências, a amostra de aço é oxidada inicialmente em uma atmosfera contendo  $^{16}\text{O}_2$ . A seguir, em um segundo estágio, a atmosfera contendo  $^{16}\text{O}_2$  é substituída por uma atmosfera contendo  $^{18}\text{O}_2$ . Portanto, a oxidação iniciada na atmosfera de  $^{16}\text{O}_2$  tem sequência na atmosfera de  $^{18}\text{O}_2$  por um tempo menor do que o da oxidação em  $^{16}\text{O}_2$ . Esse tipo de experiência proporciona a formação de um perfil de difusão do isótopo  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido que pode ser determinado por espectrometria de massa de íons secundários ou por meio da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .<sup>(9)</sup>

A partir do perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$ , e utilizando soluções apropriadas da equação da difusão, é possível determinar as difusividades em volume, efetiva e em contornos de grãos para a difusão do oxigênio no filme.

A análise da forma do perfil de difusão do oxigênio permite, às vezes, identificar o mecanismo de crescimento do filme, isto é, se o crescimento é controlado pela difusão do oxigênio ou pela difusão catiônica, ou por ambos os tipos de difusividades. Outra forma de avaliar o papel da difusão do oxigênio no processo de crescimento do filme é por meio da teoria de Wagner<sup>(10)</sup> para a oxidação de metais que relaciona a constante de oxidação parabólica com as difusividades efetivas do oxigênio e de cátions. A constante de oxidação calculada pela teoria de Wagner pode ser comparada com a constante de oxidação determinada experimentalmente, o que permite determinar o efeito da difusão no processo de crescimento do filme de óxido.

Neste trabalho é feita pela primeira vez a determinação de coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304. Difusividades do oxigênio, efetiva, em volume e em contornos de grãos, foram determinadas a 800°C e 900°C, em ar. Com os resultados obtidos para a difusão do oxigênio e utilizando a Teoria de Wagner é discutido o papel da difusão do oxigênio no crescimento do filme de óxido formado pela oxidação desse aço.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Material e Preparação das Amostras

As amostras do aço inoxidável austenítico AISI 304 foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Inox do Brasil. A análise química desse aço mostra, além do ferro, os seguintes componentes (% em peso): C (0,0466), Mn (1,37), Si (0,46), P (0,028), S (0,0006), Cr (18,07), Ni (8,11) e N (322 ppm).

As amostras do aço foram preparadas com as dimensões de 5 mm x 5 mm x 0,6 mm. Uma das superfícies de 5 mm x 5 mm foi lixada com carbetto de silício grana 1000 e polida com suspensões de diamante de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  em uma politriz automática Phoenix da Buhler. Após limpeza com acetona em ultrasom, as

amostras foram oxidadas em ar sintético, nas temperaturas de 800°C e 900°C, visando obter um filme de óxido superficial para o estudo de difusão.

## 2.2 Experiências de Difusão

As experiências de difusão foram realizadas por meio do método da troca isotópica gás-sólido, utilizando-se o isótopo  $^{18}\text{O}$  como traçador do oxigênio. Os ensaios de difusão foram realizados nas temperaturas de 800°C e 900°C, por tempos de 8h30 e 2h, respectivamente. A atmosfera utilizada foi uma mistura gasosa constituída de 79%Ar e 21% $^{18}\text{O}_2$ .

A oxidação realizada no item 2.1 e a difusão no item 2.2 correspondem á uma oxidação em dois estágios, inicialmente em  $^{16}\text{O}$  e, posteriormente, em  $^{18}\text{O}_2$ .

## 2.3 Análise dos Perfis de Difusão do Traçador $^{18}\text{O}$ por Espectrometria de Massa de Íons Secundários

Após os tratamentos térmicos de difusão, 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. As análises SIMS dos isótopos do oxigênio foram estabelecidos utilizando-se um a fonte de íons primários de  $\text{Cs}^+$  com energia de 10 keV. A área analisada durante as análises SIMS foi de 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$  e os sinais iônicos foram coletados de uma zona com 62  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Os perfis de difusão do oxigênio foram determinados a partir das intensidades dos sinais dos íons secundários negativos  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$  por meio da relação:<sup>(9)</sup>

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

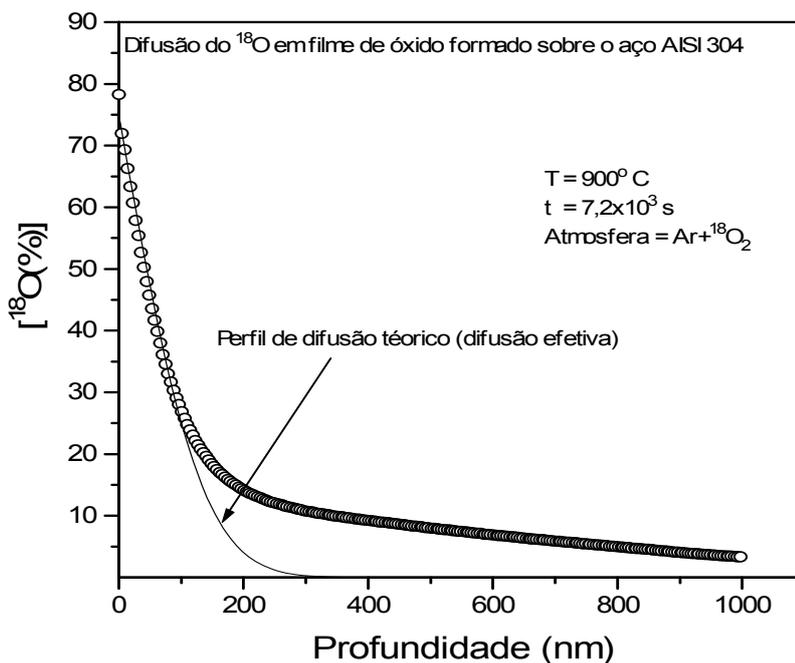
onde  $C(t)$  é a concentração de  $^{18}\text{O}$  em função do tempo de sputtering. Os perfis de difusão em profundidade,  $C(x)$ , foram obtidos multiplicando-se  $C(t)$  pela taxa de *sputtering*.

## 3 RESULTADOS

Os filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável AISI 304 já foram caracterizados em um trabalho prévio.<sup>(1)</sup> Os filmes de óxidos são constituídos majoritariamente de óxido de cromo e apresentam uma microestrutura constituída de grãos de cerca de 1 $\mu\text{m}$ .

A Figura 1 mostra o perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no filme de óxido formado sobre o aço AISI 304, à 900°C, obtido por espectrometria de massa de íons secundários.

Tanto à 800°C quanto à 900°C, os perfis de difusão do oxigênio apresentam duas diferentes regiões correspondentes a diferentes mecanismos de difusão. A primeira parte do perfil de difusão, com alto gradiente de concentração, corresponde à difusão efetiva que inclui os efeitos da difusão em volume e da difusão em contornos de grãos. A segunda parte do perfil, ou seja, a cauda, de baixo gradiente de concentração, corresponde à difusão em contornos de grãos.



**Figura 1.** Perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 304, após tratamento térmico de difusão à  $900^\circ\text{C}$ , durante 2h.

A difusividade efetiva do oxigênio, correspondente à primeira parte do perfil, é a informação necessária para a avaliação do papel da difusão no processo de oxidação, quando se utiliza a teoria de Wagner. A difusividade efetiva ( $D_{\text{ef}}$ ) é definida em função das difusividades em volume e em contornos de grãos, conforme a expressão de Hart dada por:<sup>(11)</sup>

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

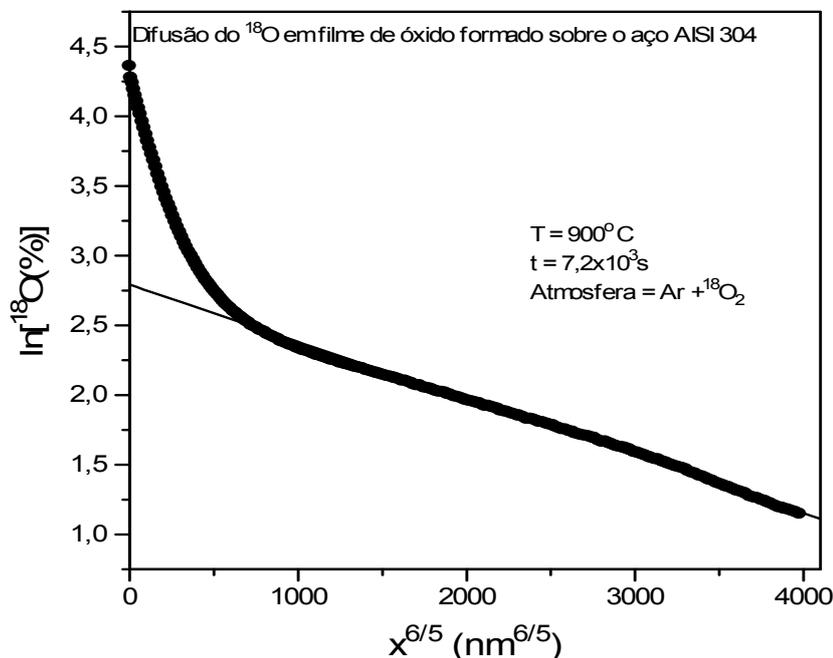
onde  $D_{\text{b}}$  é a difusividade em volume,  $D_{\text{gb}}$  é a difusividade em contornos de grãos e  $f$  a fração de sítios atômicos localizados nos contornos de grãos. O valor de  $f$  é dado por  $f = 3\delta/\Phi$ , onde  $\Phi$  é o tamanho médio dos grãos e  $\delta$  é a largura dos contornos de grãos.

A difusividade efetiva foi determinada utilizando-se uma solução da segunda lei de Fick para difusão em meio semi-infinito a partir de uma concentração superficial constante dada por:<sup>(12)</sup>

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

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  $^{18}\text{O}$  (0,204%),  $D_{\text{ef}}$  é o coeficiente de difusão efetivo,  $t$  é o tempo de difusão, e erf é a função erro.

Os valores das difusividades efetivas foram determinadas pelo ajustamento da Equação (1) à primeira parte do perfil de difusão por regressão não-linear como mostrado na Figura 1.



**Figura 2.** Gráfico de  $\ln [^{18}\text{O}(\%)]$  versus  $x^{6/5}$  para difusão do  $^{18}\text{O}$  em filme de óxido formado pela oxidação do aço inoxidável AISI 304, após tratamento térmico de difusão à  $900^\circ\text{C}$ , durante 2h

A cinética de difusão observada neste trabalho corresponde ao regime B, que conforme definição de Harrison<sup>(13)</sup> deve satisfazer a relação  $\delta \ll (D_b t)^{1/2} < \Phi/2$ . Para esse regime, pode-se calcular o produto  $\delta D_{gb}$  por meio da relação de Le Claire dada por:<sup>(14)</sup>

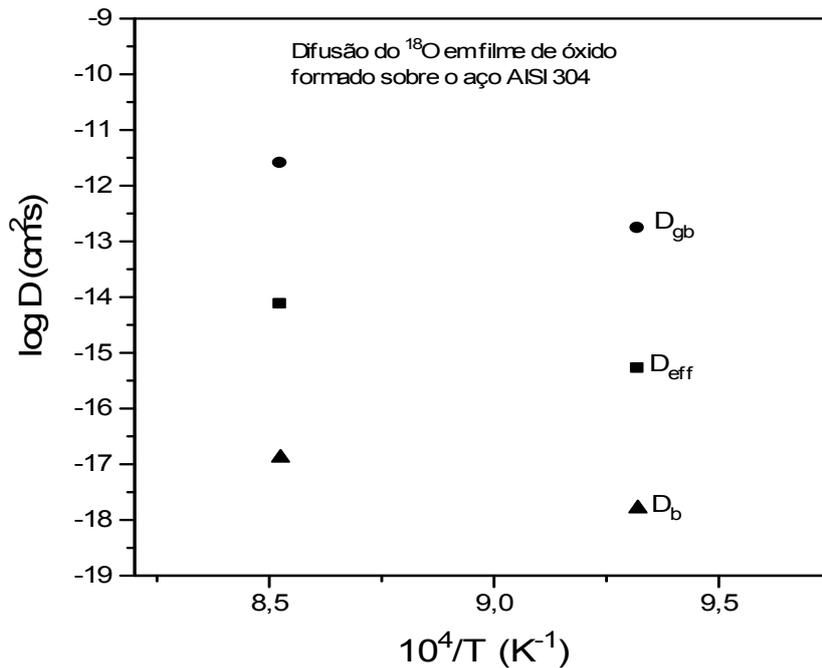
$$\delta D_{gb} = 1,32 \left( \frac{D_b}{t} \right)^{1/2} \left( \frac{d \ln C}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (4)$$

onde o gradiente  $d \ln C / dx^{6/5}$  é determinado no gráfico de  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$ , como o da Figura 2. Usualmente, considera-se para  $\delta$  o valor de 1nm.<sup>(15)</sup>

A resolução do sistema de equações formado pelas equações (2) e (4) permite determinar  $D_b$  e  $D_{gb}$ .

Os valores obtidos para as difusividades efetiva ( $D_{ef}$ ), em volume ( $D_b$ ) e em contornos de grãos ( $D_{gb}$ ), à  $800^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , estão representados no diagrama de Arrhenius da Figura 3.

Conforme pode ser observado na Figura 3, a difusão em contornos de grãos é cerca de cinco ordens de grandeza maior do que a difusão em volume.



**Figura 3.** Diagrama de Arrhenius para a difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados pela oxidação do aço inoxidável AISI 304. ( $\blacktriangle$ ) Difusividade em volume,  $D_b$ , ( $\bullet$ ) difusividade em contornos de grãos,  $D_{gb}$ , e ( $\blacksquare$ ) difusividade efetiva,  $D_{eff}$ .

#### 4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão do oxigênio em filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável AISI 304 são inéditos e, portanto, não é possível uma comparação com resultados de outros autores.

Estudos recentes<sup>(1)</sup> mostram que a cinética de oxidação do aço AISI 304, nas temperaturas de 850°C e 900°C, em ar, segue uma lei parabólica o que significa que a taxa de crescimento do filme de óxido é controlada pela difusão iônica através do filme.<sup>(10)</sup> Essa difusão 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, pode ser devida à difusão simultânea do oxigênio e de cátions.

A cinética de oxidação parabólica é descrita por:<sup>(10)</sup>  $x^2 = k_0 + k_c t$ , 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 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:<sup>(10)</sup>

$$k_c \text{ (cm}^2/\text{s)} = \int_{P_{O_2}(\ell)}^{P_{O_2}(\theta)} (5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \gamma \ln P_{O_2} \quad (5)$$

onde  $k_c$  é a constante parabólica da oxidação,  $D_o^{ef}$  é a difusividade efetiva do oxigênio e  $D_{Cr}^{ef}$  é a difusividade efetiva 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 do oxigênio e de cátions nos filmes de óxido de cromo independe da pressão de oxigênio, como considerado por trabalhos prévios,<sup>(1,5)</sup> é possível escrever a expressão (5) na forma:

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

Em geral, a constante de oxidação parabólica é determinada a partir de medidas de ganhos de massa, por unidade de área, em função do tempo. Nesse caso, a constante de oxidação ( $k_p$ ), expressa em  $g^2/cm^4s$ , é definida pela relação:  $(\Delta M/S)^2 = k_o + k_p t$ . A partir do valor de  $k_p$  pode-se determinar o valor de  $k_c$  por meio da relação:<sup>(1)</sup>

$$k_c = \left( \frac{M_{\text{óxido}}}{3M_o \rho_{\text{óxido}}} \right)^2 \quad (7)$$

Utilizando-se valores experimentais de  $k_p$  para o aço AISI 304, determinados previamente por Huntz et al.<sup>(1)</sup>, à 850°C e 900°C, em ar, foram calculados os valores correspondentes de  $k_c$  por meio da expressão (1).

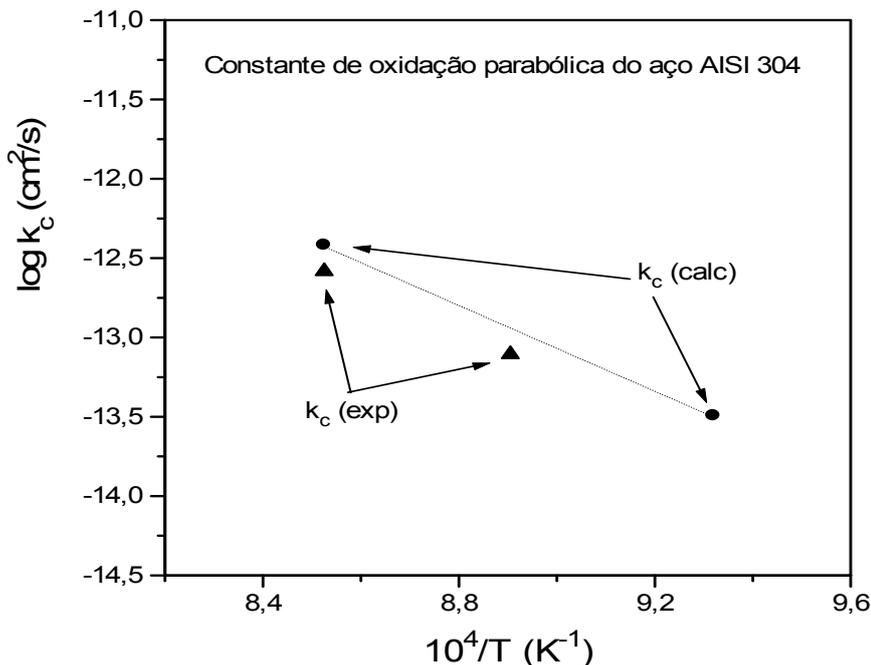
Por outro lado, utilizando-se a difusividade efetiva do oxigênio obtida neste trabalho foram calculados, por meio da teoria de Wagner, os valores teóricos de  $k_c$ . Neste cálculo de  $k_c$ , foi considerado o efeito exclusivo do oxigênio no processo de crescimento do filme, tendo sido desprezada a contribuição da difusão catiônica.

Os valores encontrados para a constante de oxidação parabólica, calculados por meio da teoria de Wagner, são comparados na Figura 4 aos valores experimentais das constantes de oxidação determinados previamente por Huntz et al., à 850°C e 900°C, em ar.<sup>(1)</sup>

Conforme pode ser observado na Figura 4, as constantes de oxidação ( $k_c$ ) calculadas, utilizando-se as difusividades do oxigênio medidas neste trabalho, são da mesma ordem de grandeza, porém um pouco maiores do que as constantes de oxidação obtidas experimentalmente.

Isso significa que a difusão do oxigênio através do filme de óxido desempenha um papel importante no processo de oxidação e é suficiente para assegurar a taxa de crescimento do filme.

A fim de determinar o papel da difusão catiônica no processo de crescimento do filme, estão sendo feitas medidas de difusividades do cromo e do ferro nos filmes de óxidos que serão abordadas em outra publicação.



**Figura 4** . Diagrama de Arrhenius para a constante de oxidação parabólica do aço inoxidável AISI 304. (▲) Valores experimentais da constante de oxidação, à 850 e 900° C,<sup>(1)</sup> (●) valores teóricos da constante de oxidação determinados por meio da Teoria de Wagner() utilizando-se os coeficientes de difusão obtidos neste trabalho.

## 5 CONCLUSÕES

Pela primeira vez, as difusividades do oxigênio em volume, efetiva e em contornos de grãos foram determinadas em filmes de óxido de cromo formados pela oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304, nas temperaturas de 800°C e 900°C, em ar.

Os resultados mostram, de acordo com a teoria de Wagner, que a difusão efetiva do oxigênio é suficiente para assegurar a taxa de crescimento do filme de óxido de cromo durante o processo de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304, nas temperaturas de 850°C e 900°C, em ar.

## Agradecimentos

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

## REFERÊNCIAS

- 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).
- SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A.M., SILVA, F. AND JOMARD, F. Diffusion of iron in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: polycrystals and thin films. Material Science and Engineering A 392(1-2) 254-261(2005).



- 3 SABIONI, A.C.S., HUNTZ, A. M., BORGES, L.C.AND JOMARD , F. First study of manganese diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystal and thin films. Philosophical Magazine A 87(12), 1921-1937(2007).
- 4 SABIONI, A.M. HUNTZ, J. NEPOMUCENO, F. JOMARD. Diffusion of nickel in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: single crystals and polycrystals. Philosophical Magazine A, 88, 391-405 (2008).
- 5 SABIONI, A.C.S.; LESAGE,B.; HUNTZ, A.M.; PIVIN, J.C.; MONTY, C. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part I: Chromium diffusion in single crystals. Philosophical Magazine, A 66, 333(1992).
- 6 SABIONI, A.C.S.;HUNTZ, A.M.; MILLOT, F.;MONTY,C. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part II: oxygen diffusion in single crystals. Philosophical Magazine, A66, 351(1992).
- 7 SABIONI, A.C.S.; HUNTZ, A.M.; MILLOT, F.; MONTY,C. Self-diffusion in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part III: Chromium and oxygen diffusion in polycrystals.Philosophical Magazine, A66, 361 (1992).
- 8 CHEVALIER, S. Diffusion of oxygen in thermally grown oxide scales. Defect andDiffusionForum, 289-292, 405-412(2009).
- 9 SABIONI, A.C.S. Artigo revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos, Cerâmica 45(296)172-180( 1999).
- 10 WAGNER, C. Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals. Atom Movements. Cleveland: ASM Seminar, p. 153-173 (1951).
- 11 HART, E.W. On the role of dislocation in bulk diffusion. *Acta Metall.*, **5** ,597(1957).
- 12 PHILIBERT, J. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les Editions de Physique. Les Ulis, France, 1991.
- 13 HARRISON, L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. Transactions of Faraday Society,57, 1191-1199(1961).
- 14 LE CLAIRE, A.D. The analysis of grain boundary diffusion measurements, Brit. J. Appl. Phys.,14, 351-366 (1963).
- 15 ATKINSON P. and TAYLOR, R.I. The diffusion of Ni-63 along grain-boundaries in nickel oxide. Phil. Mag. A, 43, 999-1015(1981).