

OXIDAÇÃO CÍCLICA DE AÇOS RÁPIDOS

*Maurício de Jesus Monteiro*¹
*Fernando Cosme Rizzo Assunção*²

Resumo

O efeito da variação dos teores de cromo e de molibdênio nas características de oxidação cíclica de três composições químicas de aços rápidos foram investigadas. As amostras foram ensaiadas em um forno tubular horizontal a 765 °C. Foram realizados sessenta ciclos compostos por cinco minutos de aquecimento e trinta segundos de resfriamento à água. As amostras oxidadas foram analisadas por difração de Raios – X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia. Os resultados permitiram concluir que a variação do teor de cromo utilizada foi suficiente para influenciar as características de oxidação, que as condições de ciclagem térmicas utilizadas geraram dependimento da camada de óxido e que a variação do teor de molibdênio utilizada não influenciou as características de oxidação;

Palavras-chave: Aços rápidos; Oxidação cíclica; Cromo; Molibdênio.

1 INTRODUÇÃO

Os aços rápidos compreendem uma família de ligas que é utilizada principalmente como matéria prima para a fabricação de ferramentas de corte. Estas ligas pertencem ao sistema multicomponente Fe – C – X, onde X representa um grupo de elementos de liga no qual vanádio, cromo, tungstênio ou molibdênio e cobalto são os principais elementos [1, 2].

A capacidade de reter um alto nível de dureza e resistência ao desgaste mesmo quando submetidos a elevadas temperaturas é a principal característica dos aços rápidos. Esta capacidade fez com que os aços rápidos fossem utilizados, a partir da década de 90, como matéria prima na fabricação de cilindros de laminação a quente. A introdução deste material melhorou, significativamente a resistência ao desgaste do cilindro, a qualidade da tira laminada e a duração da campanha de laminação. Entretanto, foi observado que os cilindros de aços rápidos possuem características de oxidação diferentes das observadas nos cilindros convencionais [1 – 3].

As características de oxidação de materiais metálicos dependem da composição química e da microestrutura. A adição de cromo, por exemplo, aumenta a resistência à oxidação devido ao aumento da concentração deste elemento na matriz. Porém, caso haja segregação, o teor de cromo na matriz é reduzido e conseqüentemente a resistência à oxidação é afetada. Este efeito é relevante no caso dos aços rápidos devido à apreciável fração volumétrica de carbonetos existente na sua microestrutura, desta forma, a variação do teor de outros elementos de ligas formadores de carbonetos pode ter influência no processo oxidativo [4, 5].

O fenômeno de oxidação de cilindros de laminação a quente está diretamente relacionado com a qualidade final da tira laminada e com a duração da campanha de laminação [4]. Durante a laminação, o contato com a tira quente e depois com o ar e com o sistema de refrigeração à água gera ciclos térmicos e resulta na formação de uma camada de óxido fina e aderente na superfície do cilindro [6]. Trabalhos investigaram as características de oxidação isotérmica de diferentes composições químicas de aços rápidos [7 - 10].

A grande maioria da literatura especializada em oxidação de materiais utilizados a altas temperaturas está concentrada em condições isotérmicas de oxidação. Em contraste a este fato, a maioria destes materiais é utilizada em aplicações industriais nas quais a ciclagem térmica é um dos principais fatores que determinam a vida útil dos equipamentos. Na verdade, as cinéticas de oxidação isotérmica, tão minuciosamente estudadas e modeladas, são raramente o fator limitante da vida útil destes equipamentos [11]. Os ciclos podem ter duração de algumas horas, como nas turbinas de avião, ou de centenas ou até mesmo milhares de horas, como no caso de turbinas de força. Independente da duração, é a natureza cíclica da aplicação que geralmente causa a primeira perda de material devido ao desprendimento da camada de óxido.

Desta forma, estudos que enfoquem oxidação cíclica de materiais resistentes a altas temperaturas, identificando morfologias e composição da camada de óxido formada e apontando o mecanismo de oxidação, são importantes tanto para cobrir uma lacuna existente na literatura quanto para pesquisa de novos materiais que tenham potencial para serem utilizados industrialmente [11].

O presente trabalho investiga o efeito da variação dos teores de cromo e de molibdênio nas características de oxidação cíclica de três composições químicas de aços rápidos.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A composição química (elementos importantes para oxidação) dos aços rápidos utilizados neste estudo é apresentada na Tabela 1. Todos os aços rápidos foram fundidos por centrifugação.

Amostras com espessura de aproximadamente 1mm foram cortadas a partir de tarugos cilíndricos com diâmetros de aproximadamente 9,2 mm em uma máquina de eletro-erosão. Após o corte, as amostras foram lixadas em papel de SiC até 600 mesh e polidas com pasta de diamante até 3 μm . Para evitar qualquer contaminação, as amostras foram limpas com acetona em um agitador ultra-sônico por 10 minutos antes dos ensaios de oxidação. As amostras possuíam área em torno de 1,6 cm^2 .

Tabela 1. Composição química dos aços rápidos (porcentagem em peso).

Amostras	C	Cr	Mo	W	V
A1	1,5 – 2,5	3,5	2,0	2,0	5,1
A2	1,5 – 2,5	7,5	2,0	2,0	4,8
A3	1,5 – 2,5	4,2	5,0	1,7	4,8

As amostras foram ensaiadas em um forno tubular horizontal equipado com controlador programável de processo a 765 $^{\circ}\text{C}$. Foram realizados 60 ciclos compostos por 5 minutos de aquecimento (dentro do forno) e 30 segundos de resfriamento (jato d'água). A cada cinco ciclos as amostras eram secas ao ar quente e suas massas medidas em uma balança analítica com precisão de centésimo de miligrama para a construção das curvas de ganho de massa.

Um mecanismo de ciclagem térmica foi projetado e construído para realização destes estudos [12]. Este mecanismo é composto por dois sistemas:

O primeiro, cujo objetivo é posicionar a amostra no centro do forno e no ponto para resfriamento por jato d'água, é constituído por duas roldanas que movimentam um tubo de quartzo nos sentidos de entrada e de saída do forno tubular;

O segundo, cujo objetivo é resfriar a amostra, é constituído de um sistema de bombas que acionam um jato d'água destilada quando a amostra se encontra na posição fora do forno.

Os dois sistemas foram conectados a um computador através de uma interface eletrônica. Um programa de computador especialmente desenvolvido para este fim gerenciava o mecanismo.

Para monitorar a temperatura durante a experiência, um termopar foi posicionado ao lado da amostra. As amostras foram penduradas na extremidade do tubo de quartzo por um gancho de uma liga Ni-Cr preso ao termopar.

O programa permitia que o operador escolhesse o número de ciclos e os tempos de permanência da amostra dentro do forno e fora do forno (resfriamento com jato d'água). Além disso, o monitoramento da temperatura da amostra durante os ciclos era efetuado pelo programa. Os dados deste monitoramento (temperatura da amostra e tempo do ensaio) eram armazenados em um banco de dados. Desta maneira, foi possível traçar gráficos temperatura da amostra versus tempo de ensaios para todos os experimentos.

Após os ensaios de oxidação, as superfícies e as seções transversais das amostras foram analisadas por difração de Raios – X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de Raios – X (EDX) para identificação, estudo da composição e caracterização das morfologias das fases óxidas formadas.

3 RESULTADOS

Curvas de ganho de massa

Uma comparação entre as curvas de ganho de massa para a oxidação cíclica das amostras A1, A2 e A3 é apresentada na Figura 1. Todas as amostras apresentaram variação de massa positiva.

Após sessenta ciclos, a amostra A1, que possui o menor teor de cromo, apresentou o maior ganho de massa ($7,40 \text{ mg/cm}^2$), enquanto que a amostra A2, que possui o maior teor de cromo, apresentou o menor ganho de massa ($1,24 \text{ mg/cm}^2$). A amostra A3 (maior teos de molibdênio) apresentou um ganho de massa final de $2,94 \text{ mg/cm}^2$.

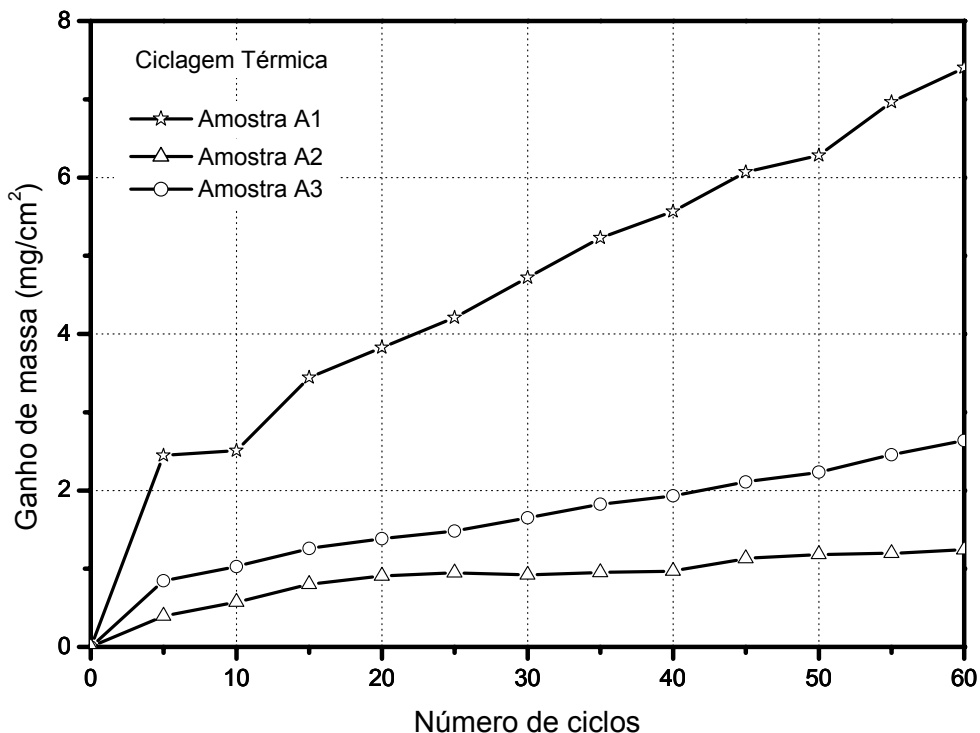


Figura 1. Comparação entre as curvas de ganho de massa durante a oxidação cíclica das amostras A1, A2 e A3.

As Figuras 2 – 4 apresentam, respectivamente, as curvas de ganho de massa em função do número de ciclos das amostras A1, A2 e A3.

A amostra A1 não apresenta ganho de massa significativo entre o quinto e o décimo ciclos e entre quadragésimo quinto e quinquagésimo ciclos (Figura 2). Após estes trechos há ganho de massa, sugerindo assim a ocorrência de desprendimento da camada de óxido. A amostra A2 possui esta mesma característica entre o vigésimo e o quadragésimo ciclos (Figura 3).

A amostra A3 apresentou ganho de massa durante todo o tempo da experiência. Esta característica sugere o não desprendimento da camada de óxido ou, então, um menor desprendimento se comparado com as amostras A1 e A2. A existência ou não do desprendimento da camada de óxido será melhor avaliada com a análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

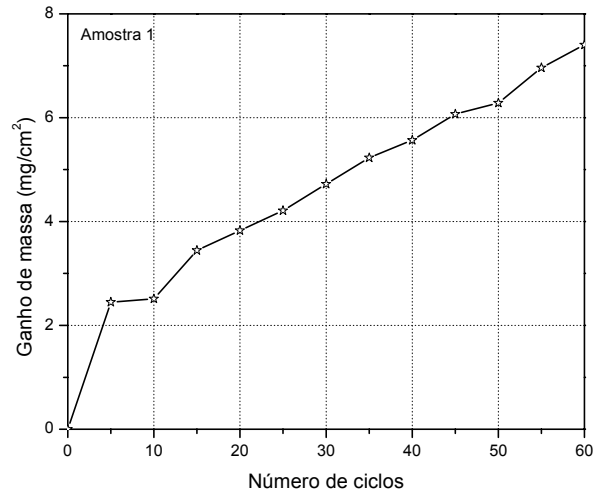


Figura 2. Curvas de ganho de massa de oxidação cíclica para a amostra A1.

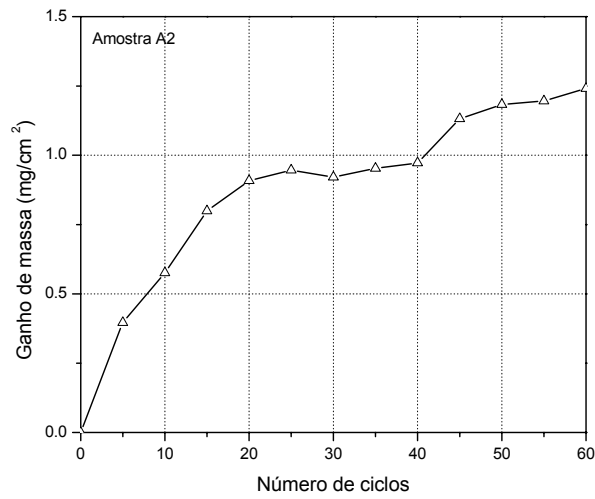


Figura 3. Curvas de ganho de massa de oxidação cíclica para a amostra A2.

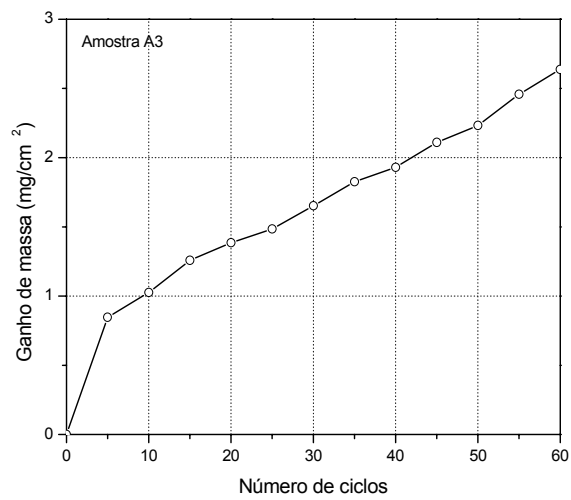


Figura 4. Curvas de ganho de massa de oxidação cíclica para a amostra A3.

Caracterização da camada de óxido

A camada de óxido formada na superfície das amostras, depois do tratamento de ciclagem térmica, caracterizou-se pela formação de vários degraus (Figura 1 A-C). Esta característica evidencia a ocorrência de desprendimento da camada de óxido durante a realização dos ensaios. As análises qualitativas de EDS, realizadas na superfície da amostra, mostram que a região externa (degrau mais alto) é formada por óxido rico em vanádio (pontos 1). Enquanto que, a região interna (degrau baixo) é formada por óxido rico em ferro (pontos 2). A camada de óxido formada na superfície da amostra A3 caracterizou-se pela formação de degraus, porém, em escala menor do que as outras amostras.

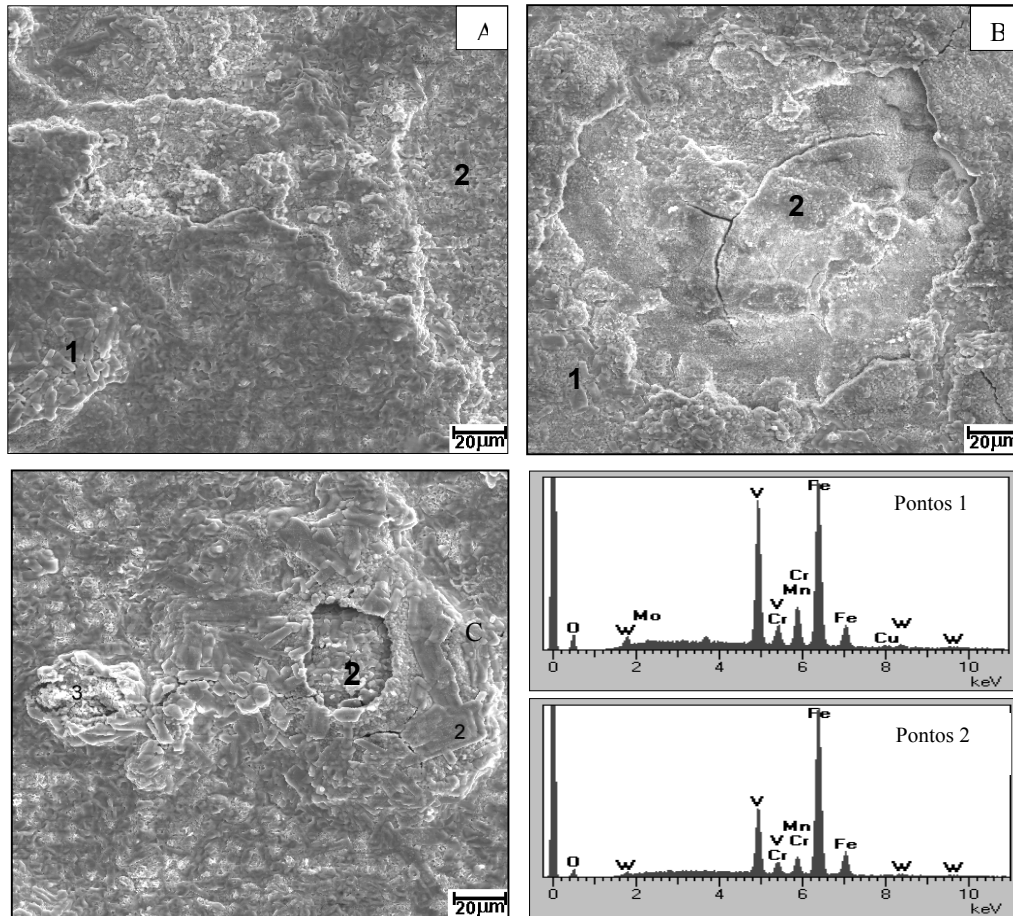


Figura 5. Imagens de MEV e resultado de análise qualitativa de EDX das superfícies das amostras após tratamento de ciclagem térmica. (A) Amostra A1, (B) Amostra A2 e (C) Amostra A3.

As Figuras 6 - 8 apresentam as seções transversais das amostras oxidadas em condição de ciclagem térmica, e o mapeamento de Raios - X dos principais elementos.

As camadas de óxidos formadas nas superfícies das amostras são compostas, basicamente, por óxido de ferro. Na região externa da camada de óxido de ferro da amostra A1 e A3 houve a formação de uma fina camada de óxido rico em vanádio. Enquanto que na interface óxido / matriz da amostra A2 houve a formação de uma fina camada de óxido rico em cromo. Existem carbonetos não oxidados nas camadas de óxidos.

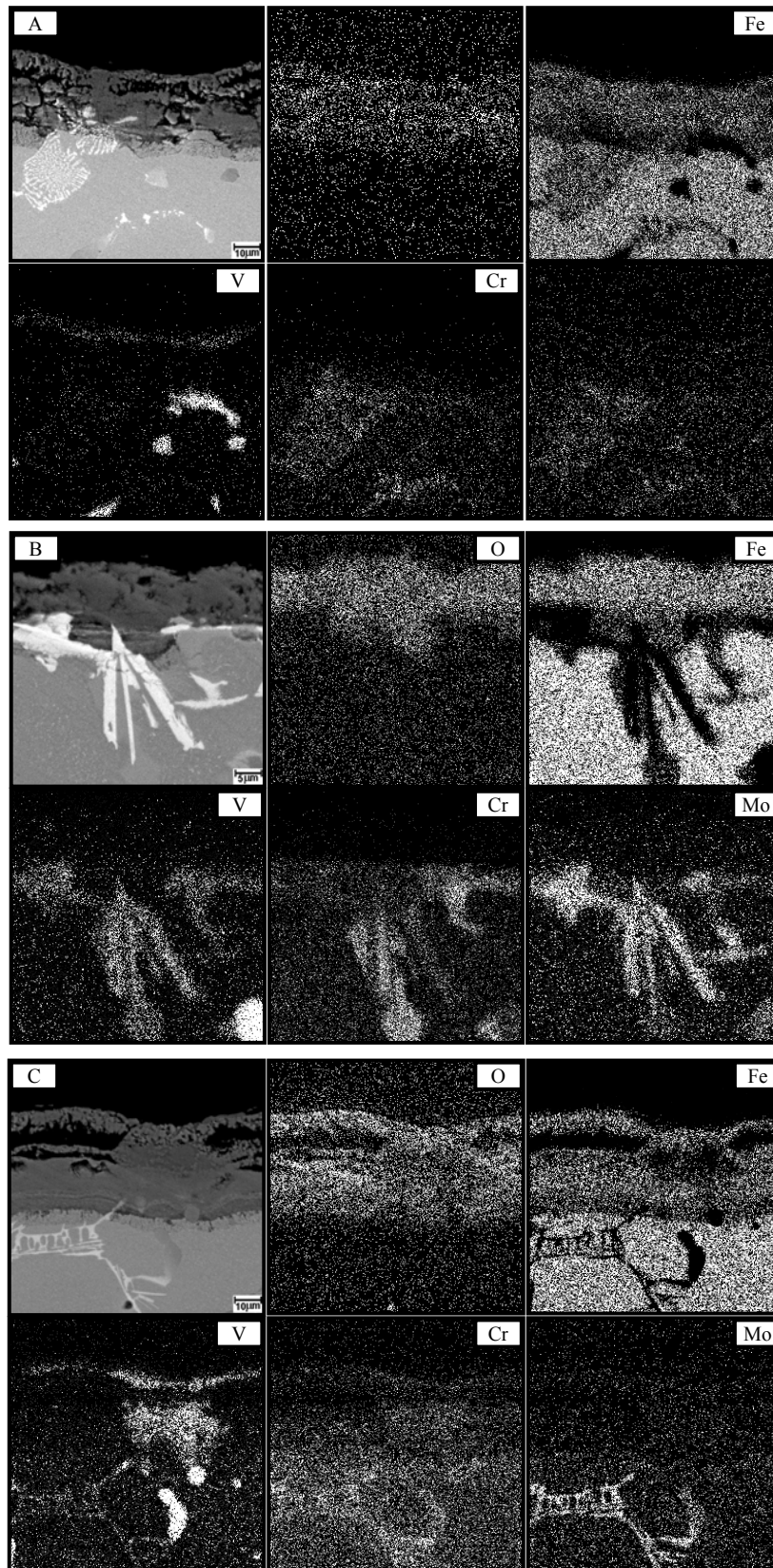


Figura 6. Imagem de MEV da seção transversal da amostra A3. Mapeamento de Raios-X. (A) amostra A1, (B) amostra A2 e (C) Amostra A3.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base nos resultados de ganho de massa é possível constatar que a amostra A2 foi a que apresentou o menor ganho de massa, seguida pelas amostras A3 e A1 (Figura 1). Desta forma, o ganho de massa está em conformidade com a ordem de diminuição do teor de cromo nas amostras (Tabela 1).

A importância do cromo no processo de oxidação das amostras estudadas pode ser constatada pelos mapeamentos de Raios - X realizados nas seções transversais após os tratamentos de oxidação (Figuras 6 A – C). A amostra A2 (mais rica em cromo) parece formar uma camada de óxido rica em cromo entre a liga e a camada externa de óxido de ferro. Deste modo, o crescimento da camada externa de óxido de ferro é reduzido, assim como a penetração da frente de oxidação para o interior da liga.

A formação desta camada contínua de óxido de cromo é decisiva no comportamento da oxidação das ligas Fe-Cr. No início do processo oxidativo destas ligas ambos os componentes são oxidados formando uma fina camada de óxido na superfície da liga. Então, um processo competitivo tem início. O ferro se dissolve na camada de óxido de ferro, difunde em direção à interface óxido / gás e reage com o oxigênio na superfície externa da camada de óxido produzindo o crescimento externo da camada. O cromo da liga difunde em direção à interface óxido / liga e, como o seu óxido é mais estável do que o óxido de ferro, consegue ser oxidado nesta região de menor pressão de oxigênio. Desta forma, o óxido de cromo cresce abaixo da camada de óxido de ferro. Dependendo do teor de cromo, uma camada contínua de óxido de cromo pode, eventualmente, ser formada. Assim, devido à formação de uma camada protetora, a taxa de oxidação é reduzida [13].

Em ligas com baixos teores de cromo, uma camada de óxido composta por óxidos complexos de ferro e cromo mais óxido de ferro pode ser formada no lugar da camada de óxido de cromo. Esta camada também tem característica protetora e diminui a taxa de oxidação [13].

Com relação à influência do molibdênio, parece não haver nenhum efeito marcante na oxidação das amostras na condição estudada. A principal característica do molibdênio relacionada com oxidação é a formação de óxidos de baixo ponto de fusão. Estudos [14, 15] demonstraram que a presença destes óxidos pode contribuir para uma oxidação catastrófica de ligas formadoras de óxido de cromo. A temperatura de fusão do óxido de molibdênio (MoO_3) é $795\text{ }^\circ\text{C}$ [13], temperatura superior a deste estudo. Desta forma, a influência do aumento do teor de tungstênio nas amostras estudadas parece estar restrita ao aumento da fração volumétrica de alguns tipos de carbonetos que não influenciaram as características de oxidação das ligas.

Os perfis das curvas de ganho de massa em condição de ciclagem térmica, as imagens de topo e das seções transversais das amostras oxidadas sugerem que houve desprendimento da camada de óxido. Este aspecto é relevante em oxidação cíclica pois, geralmente, os coeficientes de expansão térmica do óxido e do metal são diferentes gerando tensões na camada de óxido. Um dos mecanismos de alívio destas tensões é a quebra e o posterior desprendimento da camada de óxido [16]. Desta forma, as condições de ciclagem térmica utilizadas no presente trabalho foram suficientes para a geração de tensões nas camadas de óxido formadas nas superfícies das ligas estudadas.

5 CONCLUSÕES

O estudo da oxidação cíclica das três composições químicas de aços rápidos com variação dos teores de cromo e molibdênio por sessenta ciclos compostos por 5 minutos de aquecimento a 765 °C e trinta segundos de resfriamento por jato de água destilada permite concluir que:

A variação do teor de cromo utilizada foi suficiente para influenciar as características de oxidação;

A variação do teor de molibdênio utilizada não influenciou as características de oxidação;

As condições de ciclagem térmicas utilizadas geraram deprendimento da camada de óxido.

Agradecimentos

Aços Villares/Sidenor

Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Roberts, G., Krauss, G. e Kennedy, "Tool steels", 5ª edição, Materials Park, OH, ASM International, 1998.
- 2 Hoyle, G., "High speed steel", Butterworth, Cambridge, 1988.
- 3 Barkalow, R. H., Kraft, R. W. e Goldstein, J. I., Metall. Trans. 3, 4, 919 – 926, 1972.
- 4 Wood, G. C., Stott, F. H., Mater. Sci. Technol., 3, 519, 1987.
- 5 Stott, F. H., Mater. Sci. Technol., 5, 734, 1989.
- 6 Lanteri, V., Thomas, C., Bocquet, J., Yamamoto, H. e Araya, S-I., Proceedings of the 7th international conference on steel rolling (STEEL ROLLING' 98), Chiba, Japan, The iron and steel institute of Japan, 1998.
- 7 Monteiro, M., Bocalini, M., Sinatora, A., Rizzo, F., 57º Congresso Anual da ABM Internacional, 1856, 2002.
- 8 Monteiro, M., Rizzo, F., Corrosion Science in the 21st Century, 202, 2003.
- 9 Monteiro, M., Rizzo, F., 58º Congresso Anual da ABM, 566, 2003
- 10 Monteiro, M., Rizzo, F., 59º Congresso Anual da ABM, 789, 2004.
- 11 Lowell, C. E., Barrett, C. A., Palmer R. W., Auping, J. V. e Probst, H. B., Oxidation of metals, 36, 1 / 2, 81 – 112, 1991.
- 12 Monteiro, M., Tese de Doutorado, DCMM, PUC-Rio, 2002.
- 13 Kofstad, P. "In high temperature corrosion", Elsevier applied science, Londres, p.382, 1988.
- 14 Rathenau, G. W. e Meijering, J. L., Metallurgia, 42, 167, 1950.
- 15 Brenner, S. S., "Catastrophic oxidation of some molybdenum-containing alloys" Journal of the electrochemical society, 102, 7, 16 - 21, 1955.
- 16 Schütze, M., Oxidation of Metals, 44, 29, 1995.

CICLIC OXIDATION OF HIGH SPEED STEELS

Maurício de Jesus Monteiro¹
Fernando Cosme Rizzo Assunção²

Abstract

The chromium and molybdenum content effects on high-speed steels cyclic oxidation of three different chemical compositions of high-speed steels has been studied. Corrosion tests were carried out in a furnace at 765 °C. The corroded samples were examined by X – Ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive micro-analysis. The results allowed the evaluation of the effects of chromium and molybdenum content and humidity on the oxidation behavior of these high-speed steels.

Key-words: Oxidation; High-speed steel; Chromium and molybdenum.