INTERCORR 2008
28º Congresso Brasileiro de Corrosão
2nd International Corrosion Meeting
Mar Hotel, Recife / PE • 12 a 16 de maio de 2008

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Determinação da microestrutura e microtextura das camadas de óxido formadas no aço Fe-Cr-Mo em altas temperaturas.

Luis Flávio Gaspar Herculano[1], Marcelo José Gomes da Silva[2], Hamilton Ferreira Gomes de Abreu[3] e Pedro de Lima Neto[4].

Resumo:

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de *OIM* (*Orientation Imaging*) para a caracterização de filmes de óxidos formados em ligas de Fe-Cr-Mo após oxidação a altas temperaturas (950°C) ao ar. Foram preparadas amostras em secção transversal para caracterização. Após cuidadosa preparação, foram examinadas informações sobre uma de Fe-9Cr-5Mo exposta a uma temperatura de 950°C por um período de 3 horas. A análise comprovou a capacidade da técnica em obter informações sobre microtextura, análise de fases e morfologia dos grãos dos materiais analisados. Foram detectadas 3 fases: Magnetita (Fe_3O_4), Hematita (Fe_2O_3) e Wustita (FeO) além do substrato metálico. Foram também identificadas as orientações individuais dos grãos nas diferentes fases do óxido, bem como a morfologia dos seus grãos. Tal conjunto de informações obtidas demonstra de maneira inequívoca a capacidade e a aplicabilidade da técnica para a caracterização e análise de filmes de óxidos.

Palavras-chave: Fe-Cr-Mo, óxidos, alta temperatura, microtextura**.**

[1]Mestre, Engenharia e Ciência de Materiais - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714.
[2]PhD.Engenheiro Mecânico - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714.
[3]Dr. Engenheiro Naval - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714.
[4]Dr.Engenheiro Químico - Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 714.

Abstract

In this work, OIM (Orientation Imaging) techniques were employed to characterize oxide films formed on Fe-Cr-Mo alloys after high temperature air oxidation (950°C). Cross-sectional samples were carefully prepared from an oxide layer formed on a Fe-9Cr-5Mo alloy exposed to 950°C for 3 hours. The analysis has proved the technique's capacity in obtaining information about microtexture, phase analysis and grain morphology of the examined samples. In the oxide, 3 main phases were detected, Magnetite (Fe_3O_4), Hematite and Wustite (FeO), besides the phases from the metallic substrate. Individual grain orientations were identified in the different oxide phases, as well as the grain morphologies. Such a combination of information obtainable via such technique demonstrates unequivocally the capacity and applicability of the OIM technique to the characterization and analysis of oxide films.

Key-words*: Fe-Cr-Mo, oxides, high temperature, microtexture.*

Introdução

A investigação de formação de óxidos em altas temperaturas tem gerado interesse científico e tecnológico, pois a utilização de materiais metálicos para diversas aplicações a altas temperaturas (t > 500°C) está em expansão. Um exemplo dessas aplicações seriam os novos projetos de reatores nucleares de água supercrítica[1], além de aplicações na indústria petroquímica. Uma detalhada análise desses óxidos pode levar a uma melhor compreensão do processo de formação de óxidos e, conseqüentemente possibilitar projetos de ligas mais resistentes à corrosão a altas temperaturas.

Muitas propriedades dos materiais poli-cristalinos são afetadas fortemente pela microestrutura e pela distribuição de orientação cristalina dos grãos constituintes (Textura Cristalográfica). A formação de óxidos em aços a alta temperatura tem sido estudado já há algum tempo. A caracterização microestrutural pode ser feita por diversas técnicas microscópicas e a macro-textura é normalmente determinada por difração de raios-X (DRX). Para um entendimento completo da evolução microestrutural da camada de óxido, ou seja, da microtextura, a DRX não é uma ferramenta adequada, uma vez que reflete informações de um conjunto de grãos. Desta forma foi utilizada neste trabalho a técnica de identificação dos padrões de difração dos elétrons retro-espalhados (*EBSD*), que permite a observação direta da textura de micro regiões, incluindo a condição de cada grão. A utilização de difração de elétrons retro-espalhados para obtenção de informações sobre microtextura, análise de fases e morfologia de grãos em amostras policristalinas chama-se *OIM* (*Orientation Microscopy*). Desta forma torna-se possível identificar o crescimento, a composição e a morfologia da microtextura das camadas de óxido de ferro em diferentes tempos e temperaturas de exposição de duas ligas de Fe-Cr-Mo.

Este trabalho tem por objetivo utilizar técnicas de *OIM* para determinação de fases, microtextura, identificando possíveis relações de orientação entre as fases de óxido e entre as fases de óxido e o substrato metálico, bem como a determinação da microestrutura das fases formadas durante a oxidação de ligas ferrosas expostas a altas temperaturas.

Procedimentos Experimentais

Para a realização deste trabalho, foram utilizados corpos de prova de três aços inoxidáveis ferríticos contendo diferentes percentuais de cromo em peso, 9, 15 e 17%, e teor de Mo, 5%. Estas ligas foram preparadas no âmbito de um projeto maior que estuda o efeito da composição química na resistência à corrosão naftênica e preparou uma série de ligas modelo de Fe-Cr-Mo.

Lingotes de aproximadamente 5 kg e composição química apresentada na Tabela 1 foram preparados em forno de indução. Os lingotes foram forjados a quente, laminados a quente e a frio até a espessura final de 3 mm. O processo de fabricação dos lingotes foi executado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A laminação foi realizada em empresa de re-laminação localizada em Fortaleza-Ce.

Para este trabalho, foram utilizadas corpos de prova retiradas das ligas A1, B1 e E1, as amostras marcadas em negrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química esperada dos lingotes.

Lingote	*Wt% Cr*	*Wt% Mo*	*Wt% C*
A1	**17**	**5**	**<0,05**
A2	17	7	<0,05
B1	**15**	**5**	**<0,05**
B2	15	7	<0,05
C1	13	5	<0,05
C2	13	7	<0,05
C3	13	9	<0,05
D1	11	5	<0,05
D2	11	7	<0,05
D3	11	9	<0,05
E1	**9**	**5**	**<0,05**
E2	9	7	<0,05
E3	9	9	<0,05

Cupons medindo 20 *x* 30 mm foram cortados dos lingotes A1, B1 e E1 após laminação. Estes cupons foram desengraxados e limpos e em seguida lixados e polidos na seqüência até pasta de diamante 1 μm em ambas as faces, com o objetivo de se garantir superfícies sem riscos e homogêneas. Os cupons foram então submetidos à temperatura de 950°C por 1, 3 e 6 horas em forno de indução elétrica ao ar e em seguida resfriados em água.

Após exposição a 950°C, as amostras foram montadas em secção-transersal e embutidas em baquelite para posterior preparação por lixamento e polimento mecânicos. A Figura 1 mostra um esquema das amostras montadas em baquelite.

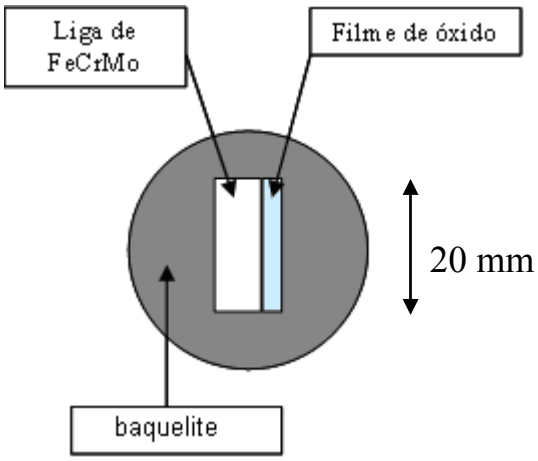


Figura 1 - Esquemático da amostra oxidada montada em baquelite vista de topo.

Para a obtenção de bons padrões de Kikuchi foram necessárias de 6-8 horas de polimento em sílica coloidal. Como a amostra é composta de uma fase metálica e uma fase cerâmica, o polimento necessário para padrões de difração suficientemente bons requer um tempo de polimento longo.

As amostas foram então examinadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva de raios-X (*EDX*) *Link Analytical* QX-2000 e a um sistema de difração de elétrons retro-espalhados (*EBSD*) *Oxford Instruments*.

Resultados e Discussões

As amostras expostas a 950°C por 6 horas apresentaram oxidação acelerada e foram quase que totalmente reduzidas a pó (oxidação catastrófica, onde todo o metal se transforma em óxido). Entre as amostras expostas a 950°C por 3 horas, na amostra Fe-9Cr-5Mo (wt%) (E1) formou-se uma camada de óxido com espessura superior a 100 μm, que foi utilizada para caracterização. Nas demais amostras expostas por 3 horas (A1 e B1), não houve formação um filme de óxido com espessura suficiente para caracterização por *EBSD* (filmes com espessura < 5 μm). A exposição de amostras por 1 hora a 950°C não foi suficiente para formar filmes com espessuras suficientes para caracterização por *EBSD* em nenhuma das 3 amostras utilizadas (A1, B1 e E1).

Em se compilando as informações extraídas dos ensaios de exposição das amostras a 950°C ao ar, podemos concluir que o aumento do teor de cromo foi benéfico para o aumento na resistência à corrosão nas ligas de Fe-Cr-Mo. As amostras contendo o menor teor de cromo, entre as analisadas (E1), apresentaram em todas as temperaturas uma menor resistência à

corrosão e formaram filmes de óxido mais espessos. O teor de molibdênio foi mantido constante (5% wt%) para todas as amostras analisadas nesse trabalho.

A Figura 2 mostra uma micrografia da amostra A1 (Fe-17Cr-5Mo), após exposição por 1 hora a 950°C.

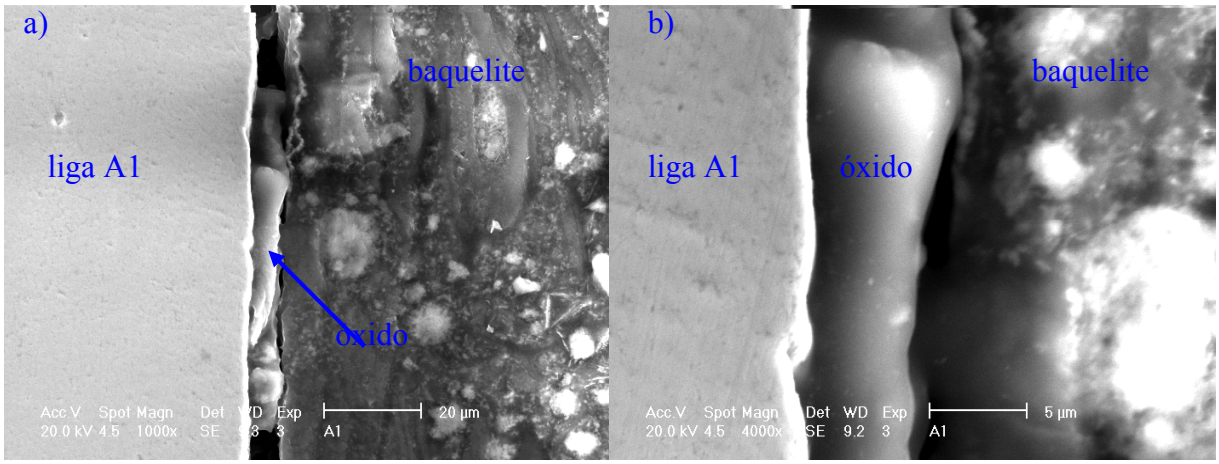


Figura 2 – Micrografias de microscópio eletrônico de varredura mostrando camadas de óxido formadas após exposição por 1 hora a 950°C ao ar de amostra da liga Fe-17Cr-5Mo (wt%): a) 1000x e b) 4000x.

A Figura 3 mostra uma micrografia obtida em uma amostra E1, após exposição por 3 horas a 950°C.

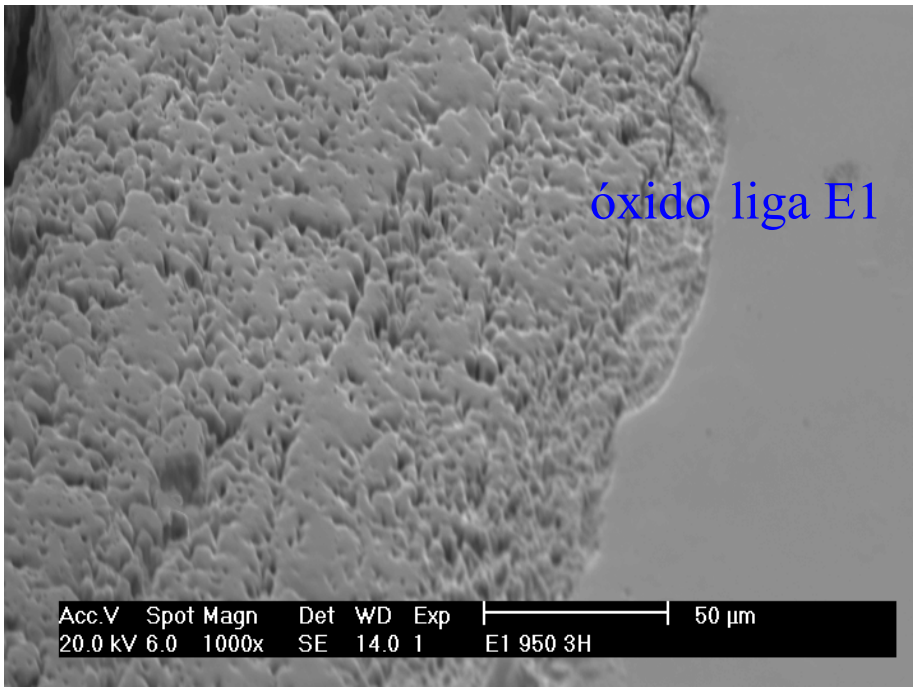


Figura 3 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura mostrando camada de óxido formada após exposição por 3 horas a 950°C ao ar de uma amostra da liga Fe-9Cr-5Mo (wt%) (1000x).

A micrografia apresentada na Figura 3 mostra uma camada de óxido porosa com uma espessura superior a 100 µm, que se mostrou apropriada para análise por *EBSD*. A micrografia mostra claramente a interface metal/óxido como marcado na legenda da figura. Uma observação é que as amostras apresentadas neste trabalho foram embutidas em baquelite após a exposição

das ligas. Como as camadas de óxido formadas não foram protegidas pela deposição de uma outra camada de material resistente à deformação mecânica causada pela preparação, é possível que parte da camada de óxido tenha sido desbastada durante a preparação, nas etapas de lixamento e polimento das amostras. Por esta razão as medidas apresentadas podem não representar a totalidade da espessura das camadas de óxido.

As técnicas de *OIM* (*Orientation Imaging*) associadas à microscopia eletrônica de varredura permitem análise da morfologia dos óxidos e da orientação dos grãos. Com o objetivo de aplicar a técnica de *OIM* para a análise de filmes de óxidos formados em altas temperaturas, a amostra que apresentou a camada de óxido mais espessa foi utilizada para análise de *EBSD*. A Figura 4 mostra uma outra micrografia da amostra E3, após exposição a 950°C por 3 horas. Esta região foi selecionada, pois se apresentou mais adequada ao experimento de *EBSD*, mostrando a camada de óxido menos rugosa e porosa e mais polida, o que favorece a obtenção dos padrões de difração e a visualização das linhas de Kikuchi.

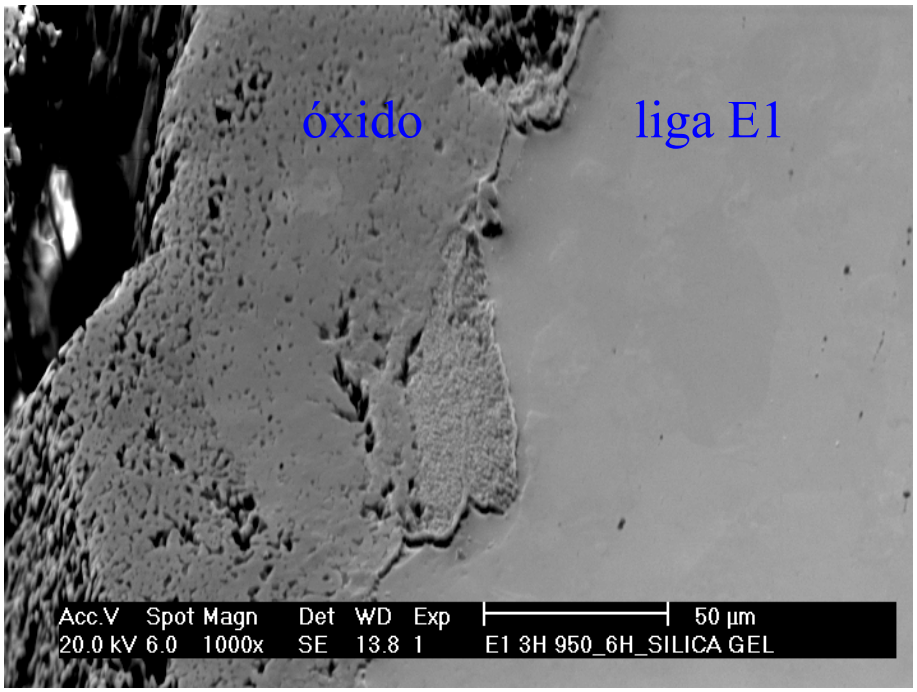
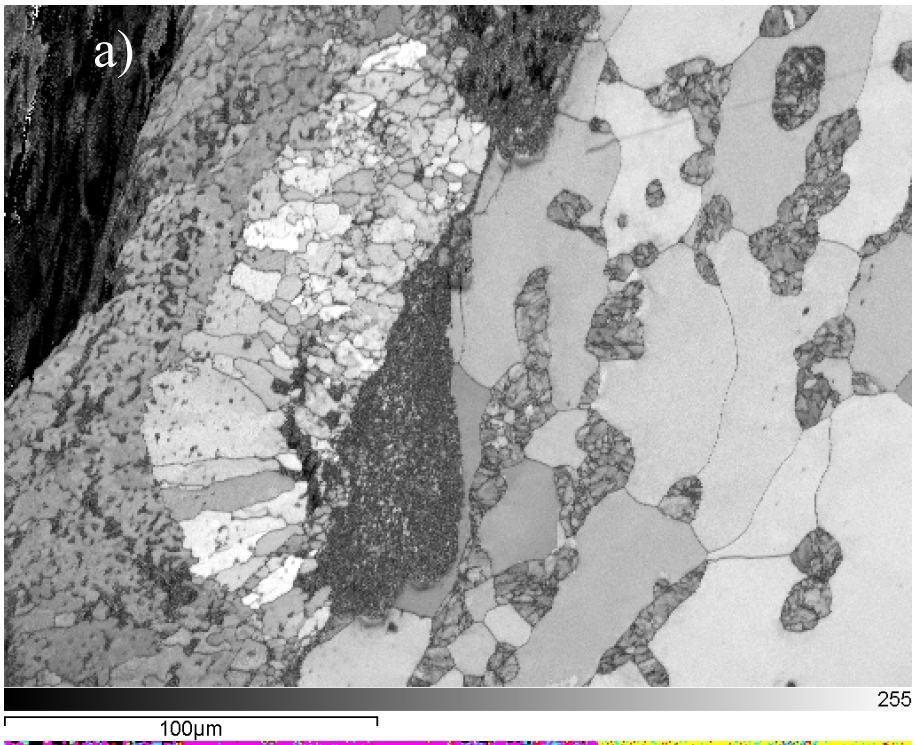
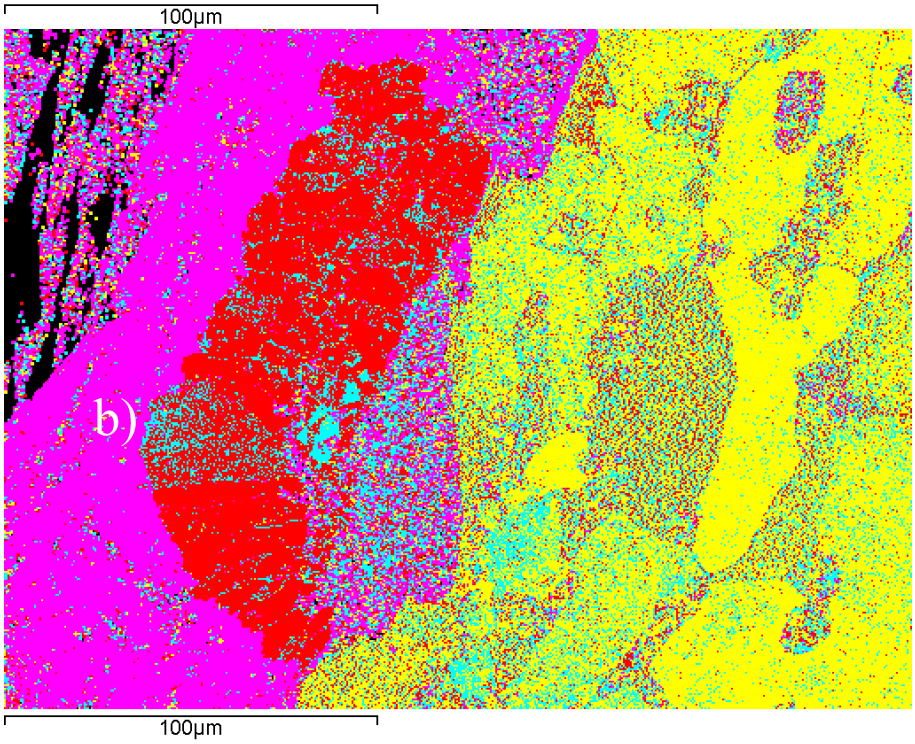


Figura 4 - Micrografia de microscópio eletrônico de varredura mostrando camada de óxido formada após exposição por 3 horas a 950°C ao ar de uma amostra da liga Fe-9Cr-5Mo (wt%) (1000x). A micrografia foi feita em uma região que foi utilizada para varredura de elétrons retro-espalhados (EBSD).

A Figura 5 apresenta lado a lado o mapa de qualidade de imagem (*IQ map*) e o mapa de fases obtido por EBSD para a região mostrada na micrografia da Figura 4. O mapa de qualidade de imagem mostra claramente a microestrutura e os grãos do substrato metálico, com grãos da ordem de até 100 µm, a interface metal/óxido e a camada de óxido formada. A escala apresentada abaixo da Figura 5-a representa o nível de certeza na identificação de determinada fase. Quanto maior for este número, maior a certeza da identificação correta das fases[2]. Regiões

claras são regiões de maior certeza na identificação das fases, ao oposto de regiões escuras, que representam regiões de fases não completamente identificadas. Estas informações também nos permitem a visualização de contornos de grão bem como as interfaces entre metal e óxido.





Hematita Magnetita Wustita Fe-alpha Pontos não resolvidos

Figura 5 – a) Mapa de qualidade de imagem (*IQ Map*) e b) mapa de fases obtido por EBSD para a amostra E1, submetida a 950°C por 3 horas.

Foi revelada uma estrutura clássica para oxidação de ligas ferrosas a altas temperaturas, na qual de três óxidos foram identificados de maneira consistente com prévias publicações na literatura para oxidação a altas temperaturas[3, 4]: Magnetita Fe_3O_4, Hematita Fe_2O_3, Wustita FeO e o substrato metálico, que foi aqui identificado pela fase Fe-alpha. Nota-se a presença de Magnetita e Wustita sobrepostas aos pontos referentes à camada de metal, o que indica que a amostra sofreu oxidação após ou durante a preparação.

Foi identificada uma camada de Wustita junto à interface metal/óxido, seguida por uma camada (esta mais espessa) de magnetita e uma camada de Hematita. Esta Wustita, que é instável à temperatura ambiente, pode ter se transformado em Magnetita, o que explicaria a pequena camada de Wustita revelada pelo mapa de fases da Figura 5-b. Também sobre a Figura 5, vêem-se regiões onde a estrutura não foi totalmente revelada e nestas regiões o índice de certeza sobre a resolução das fases é menor, possibilitando maior incerteza na identificação das fases (regiões mais escuras da Figura 5-a).

Informações sobre orientações de grãos de uma maneira individualizada que podem ser utilizadas para descrever a textura e relações de orientação entre grãos e fases também podem ser obtidas pela técnica de *OIM*[2]. A este tipo de análise dá-se o nome de microtextura[5], quem é possibilitada pela capacidade de se identificar orientações de grãos de uma maneira individualizada, grão a grão.

A figura 6 apresenta mapas com orientações dos diferentes grãos identificados por cores para as fases Magnetita e Hematita, na direção normal à superfície da amostra, onde as diferentes cores dos grãos representam diferentes orientações destes.

Realizando análise das orientações nas fases Magnetita e Hematita, não há uma textura característica ou relação de orientação entre as mesmas que sejam evidentes. Pode-se também inferir deste tipo de informação a direção de crescimento do óxido e a geração de figuras de pólo para uma análise mais detalhada da textura das fases identificadas.

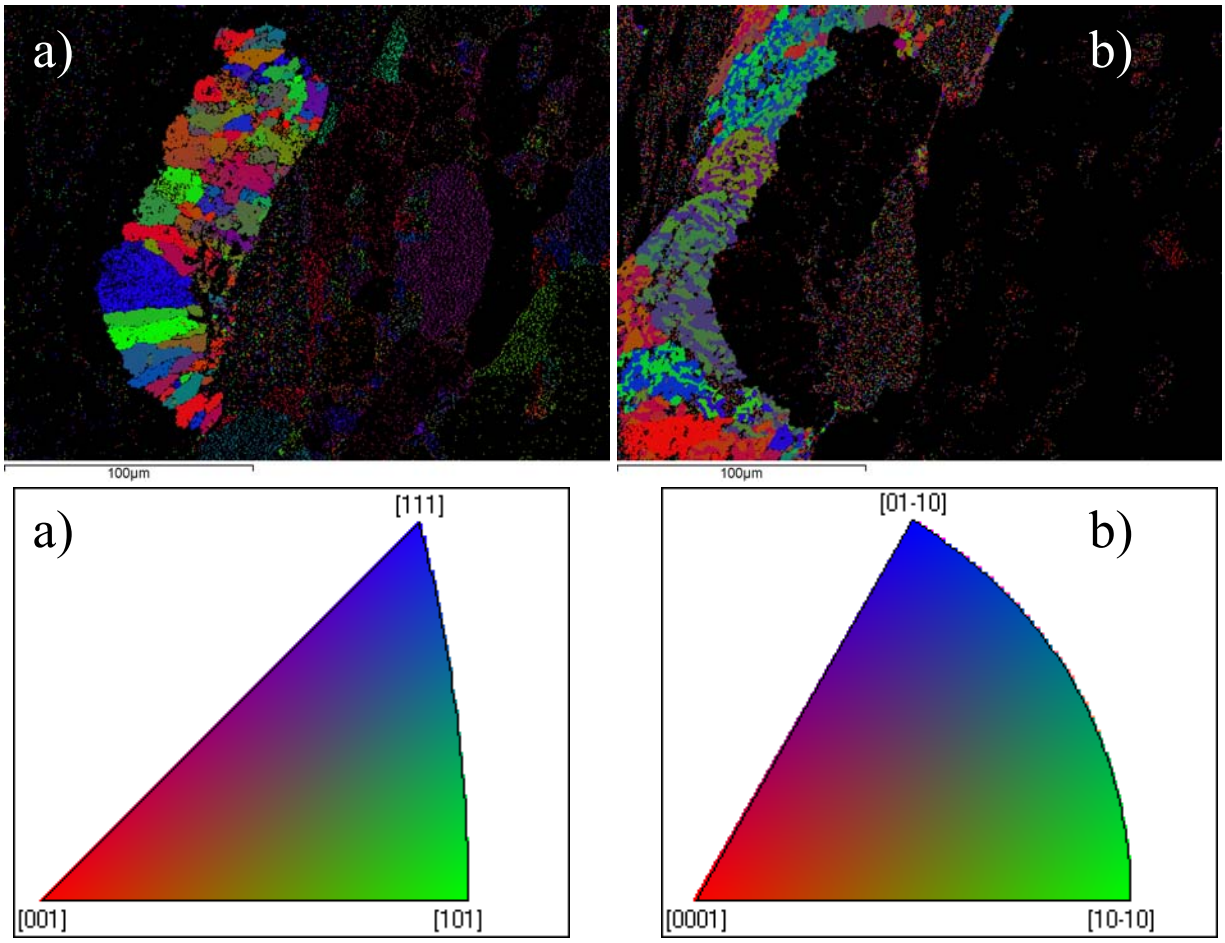


Figura 6 – Mapas com orientações individuais dos grãos para as fases: a) Magnetita e b) Hematita. As Figuras de pólo inversas representam as orientações de acordo com as cores nas figuras geradas pela técnica *OIM* utilizando-se o EBSD.

Conclusões

Este trabalho teve por objetivo ilustrar a capacidade de aplicação de técnicas de *OIM* através da difração de elétrons retro-espalhados (*EBSD*) para caracterização de filmes de óxidos formados em ligas Fe-Cr-Mo a altas temperaturas. Esta ferramenta mostrou-se valiosa para a caracterização de filmes de óxidos em secção-transversal e bastante versátil, possibilitando simultaneamente a análise de fases, morfologia e microtextura de filmes de óxidos.

Uma cuidadosa preparação de amostras em secção-transversal para utilização em EBSD mostrou-se de extrema importância para possibilitar a obtenção de padrões de difração com qualidade suficiente para correta identificação de fases nas amostras. Esta foi a etapa crítica durante o curso deste trabalho e ainda se encontra em vias de evolução e desenvolvimento. Há a necessidade de se proteger a camada de filmes para evitar o desbaste das arestas dos filmes durante as etapas de lixamento e polimento mecânicos.

Este trabalho também mostrou ser positiva a influência do aumento no teor de Cr em ligas de Fe-Cr-Mo quanto a resistência a corrosão a altas temperaturas destas ligas.

Referências Bibliográficas

[1] A. T. Motta, A. Yilmazbayhan, Marcelo J. Gomes da Silva, R. J. Comstock, G. S. Was, J. T. Busby, E. Gartner, Q. Peng, Y. H. Jeong, and J. Y. Park, "Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: Challenges and possibilities," ***Journal of Nuclear Materials***, vol. 371, pp. 61-75, 2007.

[2] B.-K. Kim and J. A. Szpunar, "Orientation Imaging Microscopy for the Study on High Temperature Oxidation," ***Scripta Materialia***, vol. 44, pp. 2605-2610, 2001.

[3] R. L. Higginson and G. D. West, "The Study of Texture Development of High Temperature Oxide Scales on Steel Substrates using Electron BackScatter Diffraction," ***Materials Science Forum*** vol. 495-497 pp. 399-404, 2005.

[4] G. D. West, S. Birosca, and R. L. Higginson, "Phase Determination and Microstructure of Oxide Scales Formed on Steel at High Temperature," ***Journal of Microscopy***, vol. 217, pp. 122-129, 2004.

[5] V. Randle and O. Engler, ***Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture & Orientation Mapping***. London: Taylor and Francis Ltd., 2000.