

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO FORMADOS EM ALTA TEMPERATURA EM AÇO FERRAMENTA H13 PRODUZIDO POR MANUFATURA ADITIVA

Characterization of Oxide Films Formed at High Temperature on H13 Tool Steel Produced by Additive Manufacturing

Yuri W. M. Evangelista ^{1*}, Fábio E. Mariani ², Reginaldo T. Coelho ² e Artur M. de S. Malafaia ¹

¹ Universidade Federal de São João del-rei

² Universidade de São Paulo/Escola de Engenharia de São Carlos

*Autor correspondente: MirandaEvangelista@hotmail.com.br

RESUMO

A oxidação cíclica é um desafio significativo para as indústrias, especialmente nos setores de manufatura que exigem operações em altas temperaturas. Avanços recentes na ciência dos materiais introduziram novos materiais, como aqueles produzidos por manufatura aditiva, que ainda são pouco explorados em termos de seu comportamento durante a oxidação cíclica. Este estudo busca preencher essa lacuna avaliando os filmes de óxidos formados no aço ferramenta H13, fabricado pelo processo de manufatura aditiva de Deposição Direta de Energia (DED). A composição aproximada da liga é Fe-4,8Cr-1,25Mo-1,11V-0,91Si-0,37C. Ensaios de oxidação cíclica foram realizados a 650, 700 e 750 °C por 100 ciclos de 70 minutos, sendo 60 minutos em alta temperatura e 10 minutos em resfriamento. Os filmes de óxido foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX). Predominantemente, observou-se a formação de óxidos contendo ferro, cromo e manganês. O DRX revelou as fases principais de hematita (Fe₂O₃) a 700 °C e MnCr₂O₄ a 750°C. Esses resultados fornecem uma compreensão do comportamento do aço H13 estudado em condições de alta temperatura, contribuindo para a seleção e o desenvolvimento de materiais mais resistentes à oxidação, melhorando o desempenho em aplicações industriais críticas.

Palavras-chave: Oxidação, Manufatura aditiva, aço ferramenta para trabalho a quente.

ABSTRACT

Cyclic oxidation presents a significant challenge for industries, especially in manufacturing sectors requiring high-temperature operations. Recent advances in materials science have introduced new materials, such as those produced by additive manufacturing, which are still underexplored in terms of their behavior during cyclic oxidation. This study aims to address this gap by evaluating the oxide films formed on H13 tool steel, fabricated using the Direct Energy Deposition (DED) additive manufacturing process. The alloy's approximate composition is Fe-4.8Cr-1.25Mo-1.11V-0.91Si-0.37C. Cyclic oxidation tests were conducted at 650, 700, and 750 °C over 100 cycles of 70 minutes, with 60 minutes at high temperature followed by 10 minutes of cooling. The oxide films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Predominantly chromium, iron and manganese oxides were observed. XRD revealed hematite (Fe₂O₃) at 700 °C and MnCr₂O₄ at 750 °C as the main phases. These results provide an understanding of the behavior of the studied H13 steel under high-temperature conditions, contributing to the selection and development of materials more resistant to oxidation, thereby improving performance in critical industrial applications.

Keywords: oxidation, additive manufacture, hot work steel.

1. Introdução

A tecnologia de manufatura aditiva (MA) é um conjunto relativamente recente de processos de fabricação que tem sido amplamente aplicado em áreas como a biomédica, a indústria aeroespacial e a prototipagem rápida [1]. Essa tecnologia permite a exploração de novas aplicações para ligas metálicas já conhecidas, simplesmente alterando o método de produção. No entanto, ainda é necessário compreender detalhadamente os efeitos benéficos e prejudiciais da manufatura aditiva nas propriedades dos metais.

O aço ferramenta para trabalho a quente AISI H13 é amplamente utilizado em aplicações que demandam alta dureza a quente, resistência à fadiga térmica e resistência a trincas a quente, tais como moldes de extrusão de alumínio ou polímeros, matrizes de forjamento e estampagem a quente [2]. Como a maioria das falhas em aços ferramenta ocorre devido a esses fatores [3], a manufatura aditiva pode oferecer uma solução promissora para aprimorar essas propriedades, ampliando as possíveis aplicações e aumentando a vida útil dessas ferramentas.

Os metais, de forma geral, são termodinamicamente instáveis, o que os leva a oxidar para retornar ao seu estado mais estável. A oxidação é um processo de troca eletrônica, no qual os metais, por serem eletropositivos, apresentam maior tendência a perder elétrons e se oxidar, enquanto os não-metais, sendo eletronegativos, têm uma tendência a ganhar elétrons e se reduzir [4]. Em condições ambientais normais, a oxidação ocorre principalmente devido ao contato com o oxigênio atmosférico.

No entanto, em ambientes industriais de alta temperatura, outros gases oxidantes como o vapor d'água, dióxido de carbono, enxofre, cloro e hidrogênio também podem contribuir para tal. Dependendo da atmosfera envolvida, diferentes produtos de corrosão são formados, cada um com níveis distintos de estabilidade, sendo fundamental consultar tabelas de corrosão para avaliar a capacidade protetiva das camadas de óxido formadas [4].

Inicialmente, a formação da camada de óxido ocorre através da adsorção de oxigênio atômico na superfície metálica devido a colisões. Posteriormente, ocorre a adsorção de oxigênio molecular, seguido pela dispersão dos íons de oxigênio sobre a superfície, resultando na nucleação de óxidos, ou seja, o início de sua formação. Em seguida, há o crescimento lateral do filme de óxido até recobrir toda a superfície do metal. O

último estágio envolve o crescimento do filme em espessura, perpendicularmente ao metal.

Em temperaturas elevadas, esses processos são intensificados, particularmente o crescimento em espessura. Após a formação de uma camada contínua de óxido, o mecanismo de crescimento muda, passando a ocorrer a difusão de elétrons através da camada de óxido até a interface com o gás. A partir desse ponto, pode haver a difusão predominante de cátions metálicos, levando ao crescimento da camada de óxido na interface óxido/gás, ou a difusão predominante de ânions de oxigênio, resultando no crescimento da camada na interface óxido/metal. Em alguns casos, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, conforme evidenciado em [4],[5].

Esse processo de crescimento e a formação de diferentes óxidos em função das condições ambientais e da natureza do metal têm implicações diretas nas propriedades de proteção oferecidas pelas camadas formadas, o que é crucial na avaliação do comportamento de resistência à corrosão de materiais em ambientes industriais

Estudos anteriores já avaliaram a oxidação em alta temperatura de do aço ferramenta H13 produzido por rota convencional para estudar seu comportamento, sendo evidenciada a formação predominante dos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 a 650°C [6].

Embora a literatura já tenha examinado a influência de parâmetros de produção na microestrutura do H13 fabricado por manufatura aditiva [7], há uma carência de investigações que abordem especificamente o impacto desse processo na resistência à oxidação desses materiais. O presente estudo teve como principal objetivo avaliar as camadas de óxidos formadas em ligas de H13 produzidas pela tecnologia de manufatura aditiva Direct Energy Deposition (DED).

Os ensaios de oxidação foram conduzidos a 650, 700 e 750°C , utilizando um forno de oxidação cíclica vertical, de modo a reproduzir as condições típicas de uso do H13. Durante os testes, as amostras foram pesadas em intervalos regulares e, posteriormente, analisadas quanto às suas morfologias superficiais e transversais por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X (DRX)

2. Metodologia

As amostras de aço H13 fabricadas por

manufatura aditiva via DED foram fornecidas pela Universidade de São Paulo (USP) – campus São Carlos. A Tabela 1 apresenta a composição química, a qual foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e está de acordo com a literatura [3],[6],[7].

Tabela 1. Composição química das amostras de H13 em porcentagem por massa.

Fonte: Autores

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
0,37	0,91	0,42	4,80	1,25	1,11	Bal

As amostras foram recebidas com dimensões de aproximadamente 11,5 mm x 10,2 mm x 4 mm, com área superficial aproximada de 4 cm². Para a preparação superficial, as amostras foram lixadas até a granulometria 600, a fim de uniformizar as superfícies para os ensaios de oxidação, mas sem comprometer a aderência do óxido. Subsequentemente, suas dimensões foram medidas e, imediatamente depois, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com acetona. A partir desse ponto, o manuseio foi realizado exclusivamente com pinças envolvidas em algodão e a massa inicial das amostras foi medida.

Os ensaios de oxidação cíclica foram realizados em forno vertical com tubo de quartzo, em atmosfera não controlada. Esse método foi escolhido pela disponibilidade limitada de amostras de MA e por sua capacidade de simular condições reais de trabalho do aço ferramenta. Os ensaios de oxidação cíclica consistiram em 100 ciclos, sendo cada ciclo composto por 60 minutos em alta temperatura (rápido aquecimento e manutenção) e 10 minutos de resfriamento. Foram realizados ensaios nas temperaturas de 650, 700 e 750 °C para avaliar o comportamento da liga em condições superiores às temperaturas de trabalho típicas do H13, como as encontradas em processos de moldagem por injeção, forjamento, corte a quente e extrusão. Duas amostras de MA foram utilizadas para cada ensaio. As amostras foram pesadas após os ciclos de número 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100. Após a conclusão de cada ensaio, as amostras foram armazenadas em dessecador para preservar as condições finais até a caracterização dos óxidos formados.

A caracterização dos produtos de oxidação foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS),

utilizando os modelos Hitachi TM-3000 e Quantax-70, respectivamente, disponíveis no Departamento de Engenharia Mecânica e Produção. A difração de raios-X (DRX) foi realizada com o equipamento XRD-6000 SHIMADZU, localizado no Departamento de Ciências Naturais.

A morfologia superficial de todas as amostras foi analisada por MEV/EDS para verificar a formação de camadas uniformes de óxidos. Uma amostra de cada temperatura foi selecionada para análise por DRX, seguida de análise da seção transversal por MEV/EDS, a fim de determinar a espessura da camada de óxido e os produtos de oxidação formados. Para tal, as amostras foram cortadas ao meio e subsequentemente embutidas em resina de baquelite, lixadas e polidas.

3. Resultados

A variação de massa ao longo do tempo (ciclos) é mostrada na Figura 1, sendo que apenas para o ensaio a 650 °C o par de amostras apresentou comportamento suficientemente próximo para ser calculada a média e o respectivo desvio padrão. Os ensaios a 700 e 750 °C estão sendo representados apenas pela amostra com menor variação de massa para a melhor visualização dos dados. Notou-se a 750°C a liga apresentou uma menor variação de massa do que a 700°C, comportamento incomum devido a não ocorrência de descamação durante os ensaios.

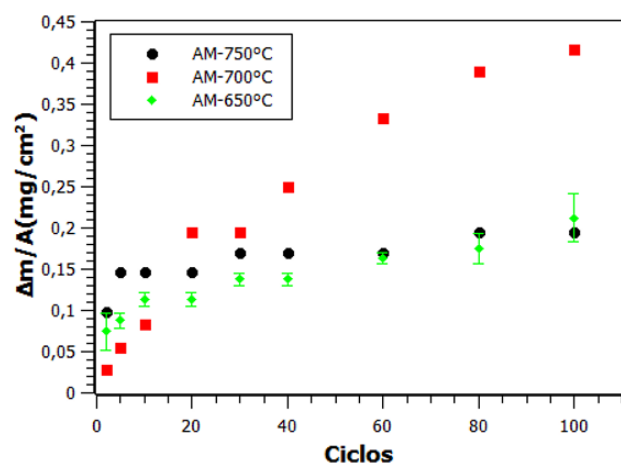


Figura 1. Variação de massa ao longo do tempo de ensaio. Fonte: Autores

A Figura 2 mostra a análise da seção transversal por meio de MEV e EDS, de uma amostra oxidada a 650°C. Essa amostra demonstrou um baixo ganho de massa e, consequentemente, a formação de

uma camada de óxido não uniforme ao longo de sua seção transversal. A Figura 2 demonstra uma região específica, onde se observou maior oxidação, gerando uma maior espessura da camada de óxido, medindo aproximadamente 61 μm . Pelos mapas de EDS foi possível notar a concentração principalmente de ferro, cromo e manganês na camada de óxido.

Utilizando as mesmas técnicas, foi possível obter as micrografias para a amostra oxidada a 700 °C, demonstrada na Figura 3, aonde tem-se um comportamento bem diferente da amostra anterior. Foi

observado que a 700 °C, o H13 formou duas camadas distintas de óxidos: uma camada interna, e outra externa, com diferentes concentrações de elementos e respectivas espessuras de aproximadamente 12,76 μm e 10,63 μm . O EDS indicou que a camada mais interna possuía maior concentração de óxidos de cromo e manganês, ao passo que a camada externa apresentou maior concentração de produtos de oxidação a base de ferro. Indicando a formação de um filme interno protetor e um filme externo poroso, incapaz de conter a difusão do oxigênio para o interior da amostra, gerando a oxidação interna.

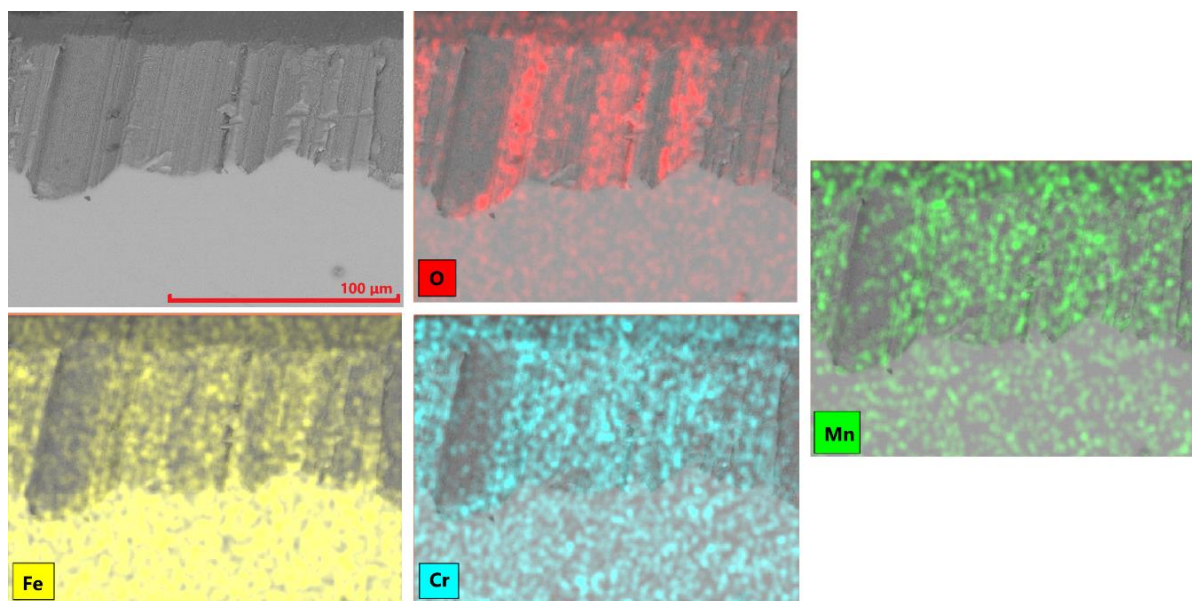


Figura 2. Micrografia observada por MEV e mapas de EDS de seção transversal oxidada a 650 °C. Fonte: Autores

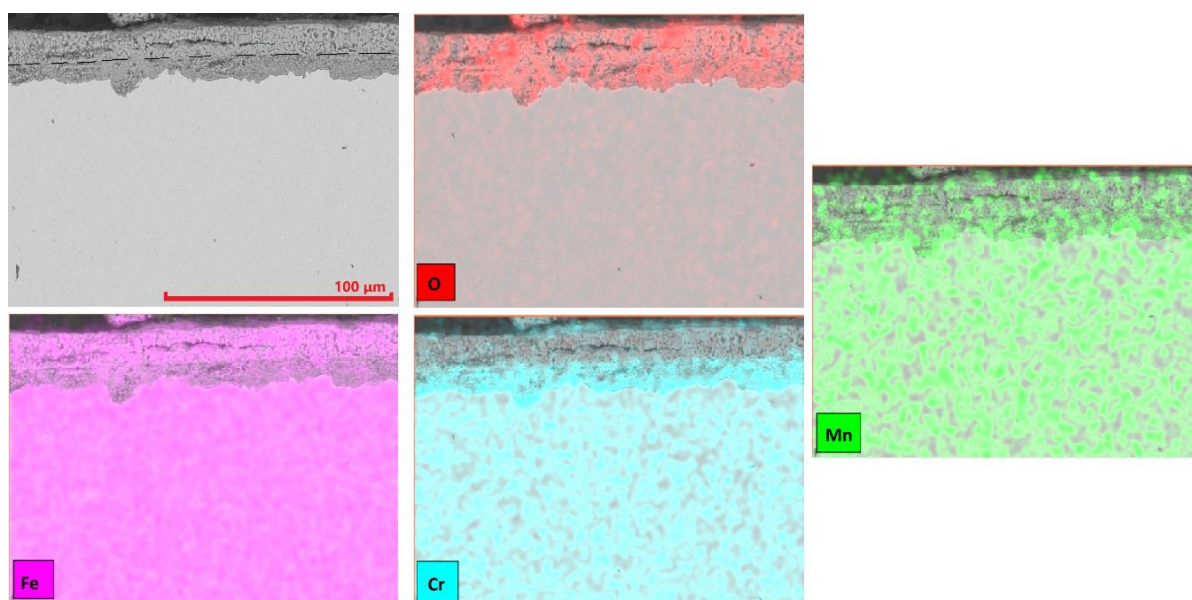


Figura 3. Micrografia MEV e mapas de EDS de seção transversal oxidada a 700 °C. Fonte: Autores

Na Figura 4, têm-se os mapas de EDS da última condição estudada. Em 750 °C, notou-se claramente uma camada de óxido mais uniforme e mais fina do que nas condições anteriores, com espessura aproximada de 4,61 µm. Os mapas de EDS demonstram claramente maiores concentrações

de cromo e manganês no filme formado além da baixa concentração de ferro, indicando a formação de óxidos protetores. Notou-se também a alta concentração de poros no interior do material, consequência direta das condições usadas na fabricação das amostras.

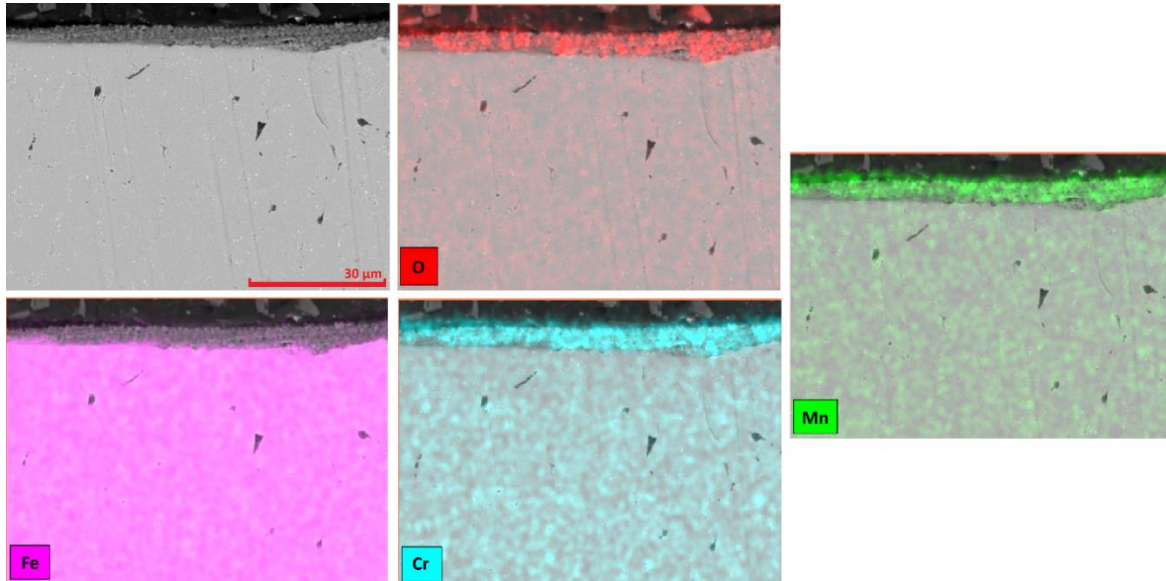


Figura 4. Micrografia MEV e mapas de EDS de seção transversal oxidada a 750 °C. Fonte: Autores

As Difrações de Raios-X (DRX) foram realizadas a fim de identificar fases cristalinas presentes nos difractogramas das amostras ensaiadas, e se usou como base o conhecimento dos principais elementos presentes nos produtos de oxidação, obtido por meio dos mapas de Espectroscopia de Energia Dispersiva. A Figura 5 mostra os dados obtidos e já tratados para as três condições de estudo.

Não foi possível identificar os óxidos formados na temperatura mais baixa de 650 °C, devido à presença concentrada de óxidos em apenas algumas regiões específicas das amostras, como ilustrado na Figura 2.

Em 700 °C, observa-se a identificação principalmente dos óxidos de ferro do tipo hematita (Fe_2O_3). A presença do óxido de ferro estava prevista na literatura, conforme mencionado durante a introdução. Entretanto, esperava-se que fossem identificadas também nas temperaturas menores, o que não foi observado. Também era esperado detectar óxidos contendo cromo e manganês, como indicado pelos mapas de EDS da Figura 3, uma possibilidade seria a formação de camadas de MnCr_2O_4 , conforme ocorrido a 750°C. Entretanto, devido à espessura da camada externa de hematita, o DRX foi incapaz de detectar a camada interna de óxido.

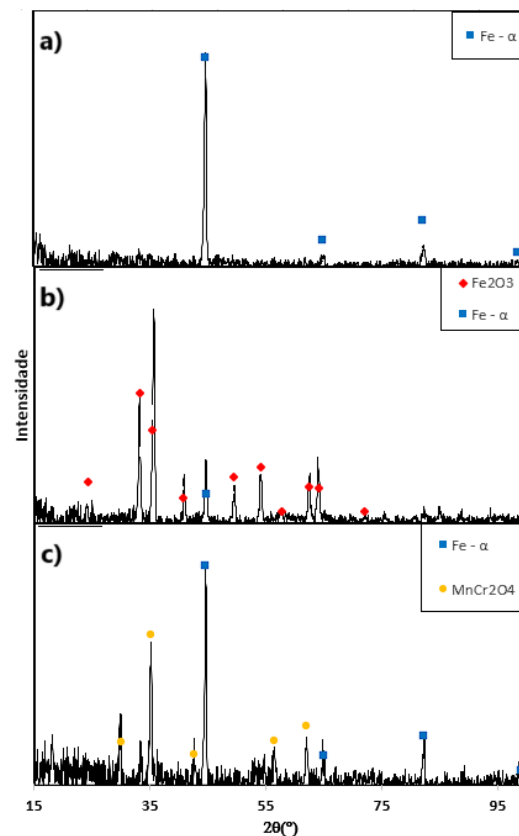


Figura 5. DRX das amostras após oxidação a 650°C (a), 700 °C (b) e 750 °C (c). Fonte: Autores

Como a oxidação é um processo baseado na taxa de difusão dos elementos, a camada de hematita formada a 700°C se provou incapaz de limitar suficientemente a difusão do oxigênio para o interior da matriz metálica. Isso foi evidenciado pelos mapas de EDS apresentados na Figura 2 e pelo gráfico de variação de massa na Figura 1.

A formação de $MnCr_2O_4$ a 750°C indica que a formação deste óxido resultou em um filme que limitou a difusão dos elementos, minimizando a oxidação. Conforme pode ser observado pela menor variação de massa, mesmo em uma temperatura maior de ensaio, e pela menor espessura da camada de óxido quando comparada aos ensaios a menores temperaturas.

4. Conclusões

O método DED de fabricação gerou amostras que, ao serem oxidadas na faixa de temperatura de 650 a 750 °C, formam filmes de óxido com altas concentrações de cromo, manganês e ferro.

Na temperatura de 650 °C, as camadas de óxido formadas foram não uniformes, com alta variação de sua espessura ao longo da seção transversal. Por sua vez, a 700 °C ocorre formação de camadas de óxido internas e externas, sendo a externa composta de fases de hematita não protetoras. Na temperatura de ensaio subsequente, de 750°C, ocorre a formação de um filme uniforme de $MnCr_2O_4$ com características protetoras.

Os achados deste estudo indicam que o H13 fabricado por DED apresenta uma resistência à oxidação superior à de suas contrapartes produzidas por processos convencionais de manufatura, evidenciada pela formação de camadas de óxido mais protetoras e uniformes, especialmente em temperaturas elevadas. Essa vantagem permite a produção de moldes de injeção por meio da manufatura aditiva, beneficiando-se da facilidade em criar perfis complexos e da rapidez do processo.

Financiamento: Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq)

5. Agradecimentos

Agradecimentos à USP-São Carlos pelo fornecimento do material e apoio. Ressalta-se que esta pesquisa não teria sido possível sem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) e da

infraestrutura da Universidade Federal de São João Del-Rei.

Referências

- [1] HERZOG, D.; SEYDA, V.; WYCISK, E.; EMMELMANN C. *Additive manufacturing of metals*. Acta Materialia, v. 117, p. 371–392, 2016
- [2] SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais* 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- [3] ZHANG, X., JIE, X., ZHANG, L., LUO, S., & ZHENG, Q. *Improving the high-temperature oxidation resistance of H13 steel by laser cladding with a WC/Co-Cr alloy coating*. Anti-Corrosion Methods and Materials, v. 63, n. 3, p. 171–176, 2016.
- [4] GEMELLI, E. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- [5] GENTIL, V. *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [6] WANG, F.; CUI, X. H.; YANG, Z. R.; WEI, M. X.; WANG, S. Q. *Oxidation and tribo-oxidation of an alloy steel H13 at elevated temperature*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, v. 223, n. 6, p. 881–885, 2009.
- [7] OLIVEIRA, A. P.; LIMA, L. H. Q. R.; FELIPE, B. C. A.; BOLFARINI, C.; COELHO, R. T.; GARGARELLA, P. *Effect of microstructure and defect formation on the bending properties of additive manufactured H13 tool steel*. Journal of Materials Research and Technology, v. 15, p. 3598–3609, 2021.