

# Breakaway oxidation su acciai inossidabili

D. Lussana, L. Miranti, A. Castellero, P. Rizzi, L. Battezzati, E. Balducci, M. Massazza, M. Baricco

*In questo lavoro sono stati eseguiti trattamenti di ossidazione ad alta temperatura su un acciaio AISI 304L in condizioni controllate per studiare il fenomeno della breakaway oxidation. Esso consiste nella rottura localizzata dello strato di ossido dovuta a shock termici o meccanici, con conseguente esposizione di metallo non ossidato all'atmosfera ossidante. Data la sua natura, si tratta di un fenomeno difficile da prevedere e da monitorare. Sono stati messi a punto metodi per la sua identificazione attraverso tecniche di analisi termica e di microscopia elettronica. E' stata valutata l'influenza di temperatura, atmosfera ossidante e umidità sulla occorrenza del fenomeno, con riferimento al processo produttivo degli acciai. La possibilità di prevedere nel dettaglio i tempi di trattamento termico ai quali si osserva il fenomeno di breakaway oxidation si conferma limitata.*

Parole chiave:

Acciaio inox, ossidazione, trattamenti termici, metallografia (SEM), calorimetria (DTA/TGA)

## INTRODUZIONE

L'ossidazione a caldo di acciai inossidabili è stata oggetto di studi approfonditi viste le sue ricadute economiche sul processo produttivo [1-6]. Si tratta di un fenomeno complesso e difficile da modellizzare, poiché lo strato di ossido superficiale si trasforma con continuità durante il trattamento termico variando struttura, microstruttura e composizione chimica. Un modello semplificato [4-6] prevede l'iniziale formazione di un sottile strato di cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) che ricopre uniformemente la superficie. Esso svolge un ruolo fondamentale in quanto protegge il materiale dal procedere dell'ossidazione. Tuttavia, per trattamenti ad alte temperature (maggiori di 1000 °C) e tempi lunghi (maggiori di un'ora), questo strato accresce e si arricchisce in ferro, portando alla formazione di un ossido misto di tipo spinello ( $\text{Fe}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}=[\text{Fe},\text{Cr}]$ ), e, successivamente, di un ossido con struttura halite (l'ematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Un ostacolo significativo alla descrizione dell'ossidazione è il fenomeno della breakaway oxidation [7-12]. Con l'avanzare dell'ossidazione, l'aumento di difetti strutturali e microstrutturali rendono lo strato di ossido protettivo più fragile e meno aderente al substrato metallico. In seguito a stress meccanici e termici, questo strato può rompersi localmente, allontanando l'ossido e portando a contatto con l'atmosfera ossidante il metallo sottostante. Questo, a sua volta, si ossida rapidamente, sovrapponendo all'ossidazione iniziale un nuovo processo ossidativo. Macroscopicamente, la breakaway oxidation è quindi rilevabile come un drastico aumento nella velocità di ossidazione. Tuttavia, la sua insorgenza sul campione non è prevedibile, potendo avvenire in zone e in

tempi diversi a parità di condizioni di ossidazione.

In questo lavoro si intende studiare il fenomeno della breakaway oxidation combinando varie tecniche analitiche che permettano di identificarla e di valutare quali parametri la influenzino. Da una parte queste osservazioni possono fornire informazioni utili a migliorare i modelli che descrivono l'ossidazione a caldo di acciai austenitici. Dall'altra, una maggiore conoscenza della natura dello strato di ossido può aiutare ad ottimizzare il processo produttivo degli acciai inossidabili, in particolare ottimizzando la fase di rimozione dello strato di ossido (decapaggio).

## MATERIALI E METODI

Lo studio è stato condotto utilizzando un acciaio austenitico AISI 304L fornito da Cogne Acciai Speciali Spa. La composizione in peso è riportata in tabella 1 [13].

I campioni sono stati ricavati da porzioni di vergella prodotta con un processo di colata continua e successiva laminazione a caldo. Sono stati tagliati in parallelepipedi di dimensioni  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ , e la rugosità superficiale è stata uniformata lucidandoli con carta abrasiva fino alla grana 1200. Le ossidazioni sono state svolte in condizioni isoterme in un TA Q600, uno strumento combinato che registra la crescita di peso (Thermogravimetry Analysis, TGA) e il segnale calorimetrico (Differential Thermal Analysis, DTA) in funzione del tempo. Le atmosfere ossidanti sono state regolate per mezzo di flussimetri che miscelano aria e azoto da bombola. Nel caso delle misure con umidità, il flusso della miscela di gas è stato fatto passare in un gorgogliatore in acqua posto a monte dello strumento, producendo un'umidità assoluta di circa 60%. I campioni ossidati sono stati inglobati in resina e lucidati fino ad  $1 \mu\text{m}$ . E' da notare che durante la preparazione metallografica si sono persi piccoli frammenti di ossido in alcune zone, e quindi le osservazioni sono state fatte dove l'ossido appariva integro. I campioni così preparati sono stati analizzati mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM) Leica Stereoscan 410, accoppiato con microanalisi.

**D. Lussana, L. Miranti, A. Castellero, P. Rizzi, L. Battezzati, M. Baricco**

Dipartimento di Chimica e NIS, Università di Torino, Italia

**E. Balducci, M. Massazza**

Cogne Acciai Speciali Spa, Aosta, Italia

C	Cr	Ni	S	Si	Mn	P	N	Cu	Fe
0.02	18	8	0.025	0.40	1.8	0.030	0.085	0.50	Bal.

**Tabella 1 – Composizione nominale dell'acciaio AISI 304L, percentuali in peso**

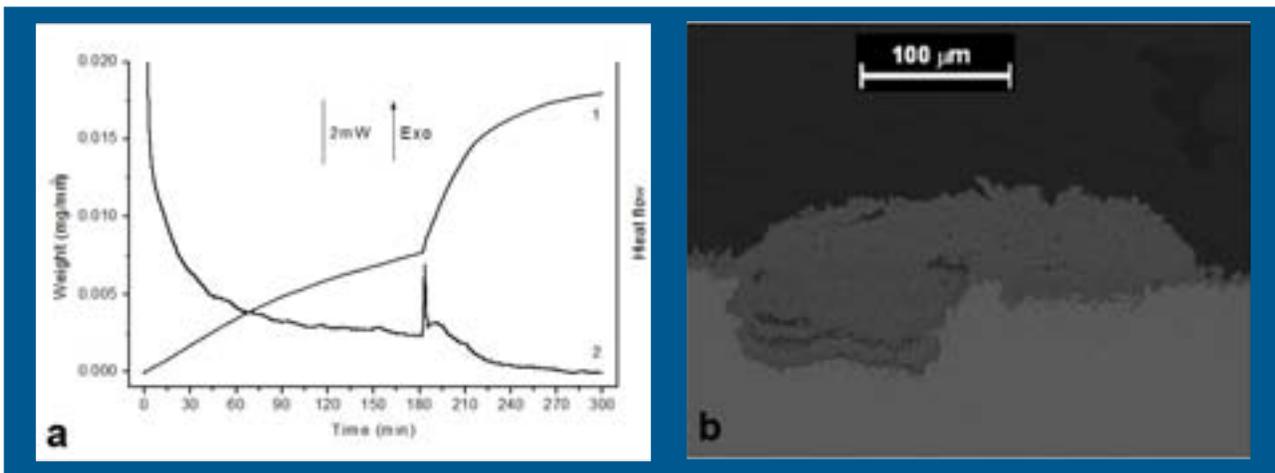
*Table 1 – Nominal composition of AISI 304L stainless steel, wt%*

## RISULTATI

In figura 1a è riportato il risultato di un'analisi TGA di un campione ossidato a 1050 °C in atmosfera di 100% di aria per 300 minuti. La crescita di peso in funzione del tempo procede inizialmente in modo parabolico, come previsto dalla letteratura [4]. Infatti, fittando il dato sperimentale relativo ai primi 180 minuti della curva TGA con una funzione  $P = k\sqrt{t}$  (dove  $P$  è l'aumento di peso normalizzato sulla superficie,  $t$  il tempo e  $k$  una costante) si ottiene un coefficiente di correlazione pari a 0.999, e una costante parabolica  $k_p$  (dove  $k_p = k^2$ ) pari a  $1.59 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Dopo circa 190 minuti, si ha un rapido incremento del peso che interrompe l'andamento parabolico: questa netta variazione è associata ad una breakaway oxidation. L'analisi DTA accoppiata alla termogravimetria mostra uno spike, seguito da un segnale esotermico in corrispondenza della breakaway oxidation. L'analisi SEM (figura 1b) di questo campione dopo 300 minuti di trattamento mostra la presenza di un nodulo di ossido di circa 100  $\mu\text{m}$  di spessore e 200  $\mu\text{m}$  di lunghezza, dovuto ad una ossidazione che procede sia internamente che esternamente rispetto alla superficie dell'acciaio. La microanalisi ha mostrato come la composizione dell'ossido sia molto variabile da punto a punto e la stima di un valore di composizione medio nelle varie zone è poco attendibile. Si è scelto di riportare allora il rapporto medio della percentuale in peso di Fe/Cr nell'ossido, che risulta sufficientemente riproducibile: l'ossido cresciuto internamente all'acciaio è relativamente ricco di cromo (Fe/Cr è circa 1/2), mentre quello esterno è più ricco di ferro (Fe/Cr circa 8/1). Per verificare l'effetto della temperatura sulla formazione

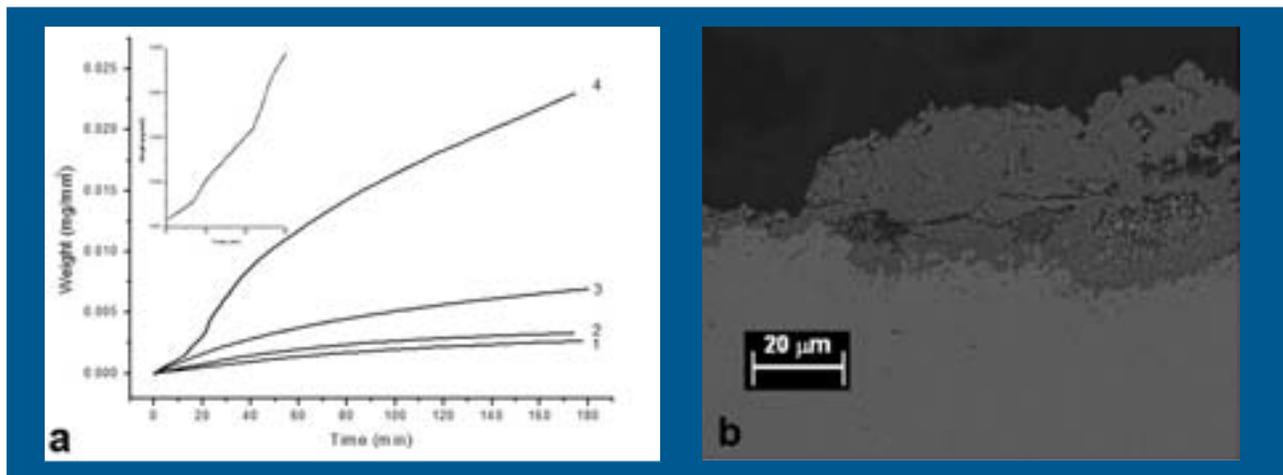
di breakaway oxidation si sono eseguite misure nell'intervallo tra 800 °C e 1100 °C, mantenendo costante l'atmosfera ossidante (100% aria). Le curve di crescita di peso per ossidazioni condotte a 800, 900 e 1000 °C (figura 2a) presentano un andamento parabolico privo di discontinuità. Più la temperatura è elevata, più rapido è il guadagno di peso a parità di tempo di trattamento. L'analisi DTA (non mostrata) accoppiata alla termogravimetria non presenta picchi esotermici, a conferma dell'assenza di breakaway oxidation su questi campioni. Anche le analisi SEM non hanno mostrato noduli di ossido analoghi a quello mostrato in figura 1a. La curva di crescita di peso relativa al campione trattato a 1100 °C presenta 2 discontinuità prima di mezz'ora di trattamento termico (ingrandimento in figura 2a); la misura DTA accoppiata (non mostrata) presenta picchi esotermici agli stessi tempi, confermando la presenza di breakaway oxidation. L'analisi SEM (figura 2b) del campione trattato a 1100 °C mostra, dopo 180 minuti, un nodulo di ossido di circa 100  $\mu\text{m}$  di lunghezza e 40  $\mu\text{m}$  di spessore presente sulla superficie del campione. La sua composizione risulta relativamente più ricca in cromo nella parte interna rispetto a quella esterna (rispettivamente Fe/Cr=1/1 e Fe/Cr=45/1).

In figura 3a sono riportate le analisi TGA di campioni ossidati a 1050 °C in atmosfere con diverso contenuto di ossigeno. Le curve ottenute con un'atmosfera al 36% di aria e 64% di azoto (curva 1 e 2) non mostrano evidenti breakaway oxidation nell'intervallo di tempo considerato. Al contrario, in un'atmosfera di sola aria e quindi più ricca di ossigeno (curve 3 e 4) si notano breakaway oxidation già dopo 30 minuti. A sottolineare la scarsa prevedibilità



**Figura 1 – Campione ossidato a 1050 °C in atmosfera di sola aria: sinistra, traccia TGA (a) e DTA (b), destra immagine SEM dopo la misura calorimetrica**

*Figure 1 – Sample annealed at 1050 °C in 100% air atmosphere: a) TGA (curve 1) and DTA (curve 2) signals, b) SEM image after measurement (300 minutes)*



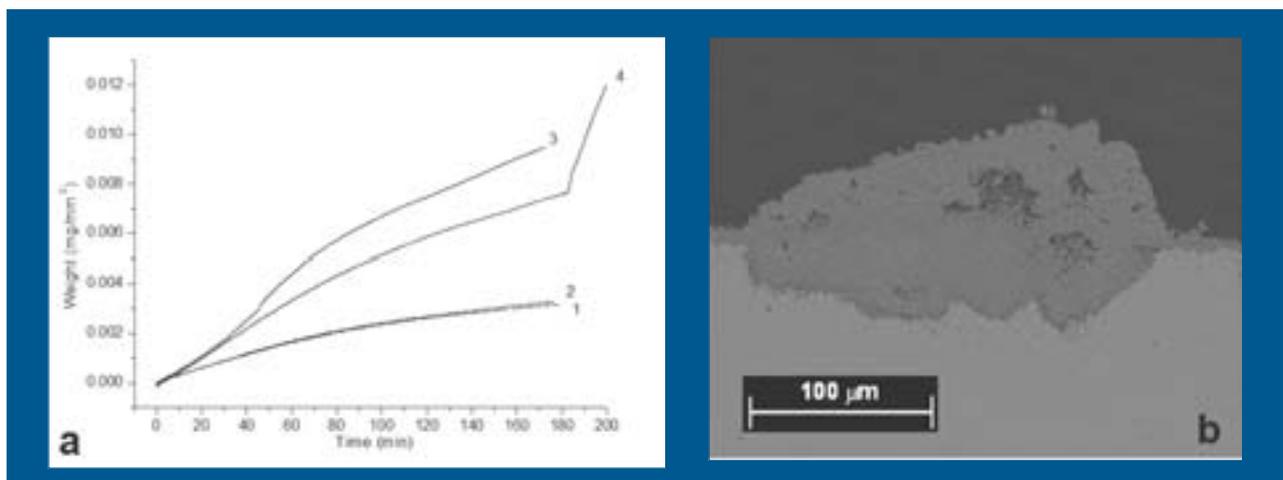
**Figura 2 – a) tracce TGA di campioni ossidati in atmosfera di 100% aria a temperature di 800 °C (1), 900 °C (2), 1000 °C (3), 1100 °C (4); b) immagine SEM di un campione trattato a 1100 °C per 180 minuti**

Figure 2 – a) TGA signals of samples annealed in 100% air atmosphere at 800 °C (1), 900 °C (2), 1000 °C (3), 1100 °C (4); b) SEM image of a sample annealed 180 minutes at 1100 °C

del fenomeno si nota come, a parità di condizioni (100% aria, 1050 °C), in un primo campione si sono verificate almeno due breakaway oxidation dopo 30 minuti, mentre in un secondo campione è presente un'unica breakaway oxidation dopo circa 190 minuti, ma che porta ad un più rapido aumento di peso. Anche in questi casi le evidenze di breakaway oxidation sono state riscontrate con misure SEM/EDS (figura 3b) sotto forma di noduli di ossido ricchi in ferro nella parte esterna e in cromo in quella interna. E' noto dalla letteratura [9, 14, 15] che l'umidità presente nell'atmosfera di trattamento termico è in grado di influenzare fortemente l'ossidazione a caldo degli acciai. Sono stati proposti diversi meccanismi per spiegare il ruolo dell'umidità sulla ossidazione degli acciai inossidabili, che spesso coesistono durante il processo. Molto importanti per l'insorgenza della breakaway oxidation risultano l'aumentata disponibili-

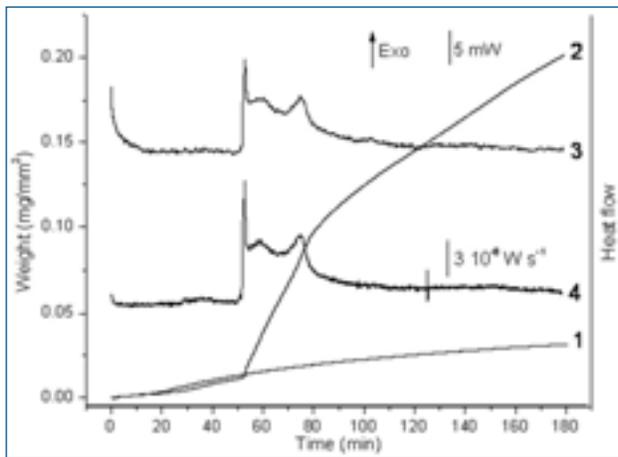
tà di ossigeno e la formazione di ossidi con microstrutture porose, meno resistenti agli stress meccanici.

Per valutare in particolare l'influenza dell'umidità sulla comparsa delle breakaway oxidation, sono state eseguite ossidazioni a 1050 °C in atmosfera di sola aria (figura 4) aggiungendo umidità tramite un gorgogliatore in acqua. Nei 180 minuti di trattamento a 1050 °C, la misura effettuata senza umidità (curva 1) non ha mostrato segni evidenti di breakaway oxidation. L'ossidazione in presenza di umidità (curva 2) mostra invece una forte accelerazione della crescita di peso dopo circa 50 minuti di misura, seguita da altre di minore entità. La presenza, per tempi analoghi, di segnali esotermici (curva 3) conferma che si tratta di breakaway oxidation. Per mettere in evidenza le discontinuità nell'andamento parabolico della curva di crescita di peso (curva 1), si è riportata anche la sua derivata rispetto a tem-



**Figura 3 – a) tracce TGA di campioni ossidati a 1050 °C in atmosfera 36% aria (curve 1 e 2), 100% aria (3 e 4); b) immagine SEM di un campione trattato a 1050 °C per 180 minuti in atmosfera di 100% aria**

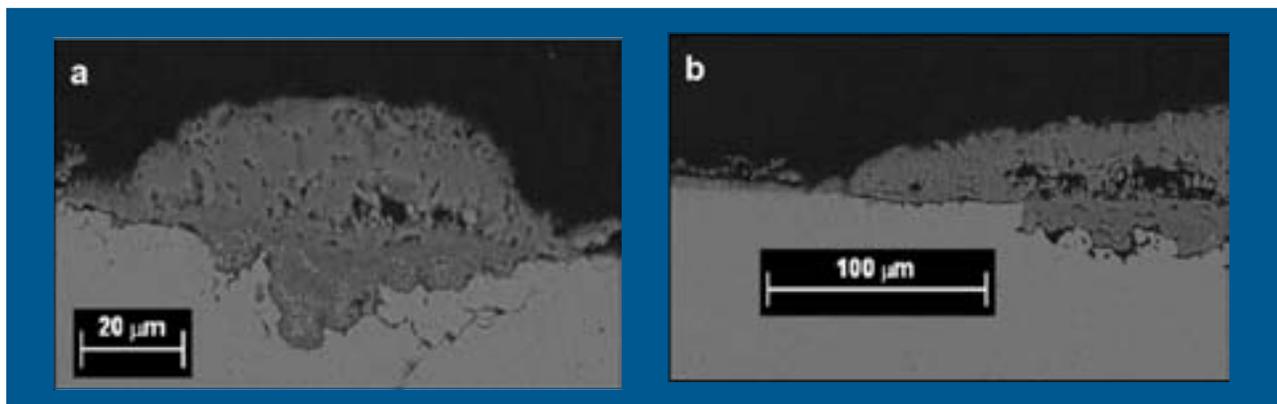
Figure 3 – a) TGA signals of samples annealed at 1050 °C in atmosphere of 36% air (1 and 2) and 100% air (3 and 4); b) SEM image of a sample annealed 180 minutes at 1050 °C in 100% air atmosphere



**Figura 4 – Campioni ossidati a 1050 °C in atmosfera di aria senza umidità (1: segnale TGA) e con umidità (2: segnale TGA, 3: segnale DTA, e 4: derivata della curva 2)**

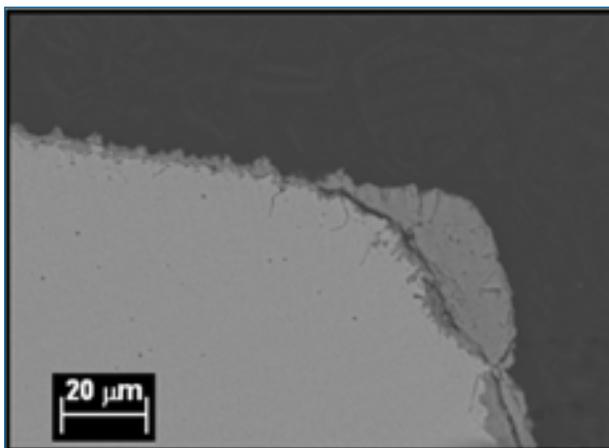
Figure 4 – Samples annealed at 1050 °C in 100% air atmosphere without moisture (1: TGA signal) and with moisture (2: TGA signal, 3: DTA signal, and 4: derivative of curve 2)

po (curva 4). E' da notare come quest'ultima risulti molto simile al segnale calorimetrico (curva 3), confermando che TGA e DTA rilevano gli stessi fenomeni di breakaway oxidation pur analizzando due grandezze fisiche diverse. Anche in questo caso le immagini SEM (non riportate) hanno mostrato la presenza di noduli di ossido di forma e composizione del tutto simili a quelle descritte precedentemente. Tra i passi del processo produttivo, la tempra in acqua può avere particolare influenza sulla crescita e sulla rottura dello strato di ossido. Si sono quindi preparati campioni di dimensioni maggiori (circa 30 x 20 x 5 mm), che sono stati trattati termicamente in un forno tubolare per due ore a 1050 °C in atmosfera al 36% di aria, così da simulare il trattamento industriale di solubilizzazione degli acciai inossidabili austenitici. Parte di questi sono stati temprati in acqua, parte sono stati lasciati raffreddare in aria. Sulla superficie dei campioni raffreddati in aria sono visibili, con microscopia SEM, noduli di ossido di dimensioni medio-piccole (circa 40 µm di spessore e 60 µm di lunghezza, figura 5a); essi presentano un rapporto Fe/Cr di circa 1/6 nelle zone cresciute internamente all'acciaio e sono formati quasi to-



**Figura 5 – Campioni trattati a 1000 °C e temprati in a) aria e b) acqua.**

Figure 5 – Samples annealed at 1000 °C and quenched in a) air b) water



**Figura 6 – Immagine SEM che evidenzia una breakaway oxidation sullo spigolo di un campione ossidato a 1050 °C in atmosfera di sola aria**

Figure 6 – SEM image showing a breakaway oxidation on the edge of a sample annealed at 1050 °C in 100% air atmosphere

talmente da ossido di ferro all'esterno dell'acciaio stesso. Nel campione raffreddato in acqua invece, sono presenti molti noduli di ossido simili a quelli del campione precedente. Inoltre, quasi tutta la superficie inferiore (quella che per prima è venuta a contatto con l'acqua) è ricoperta da un grande nodule di ossido (figura 5b). Il rapporto ferro/cromo nell'ossido più interno è circa di 1/3, mentre l'ossido esterno è costituito per la quasi totalità da ossido di ferro. In tutte le misure interessate da breakeaway oxidation si è notato come il fenomeno si sviluppi prevalente in zone spigolose del campione o in corrispondenza di evidenti difetti superficiali. Nella figura 6 è riportata l'immagine SEM di un nodule di ossido su un campione ossidato in TGA a 1050 °C in sola aria per 3 ore. Anche in questo caso, l'ossido cresciuto internamente all'acciaio è più ricco di cromo (Fe/Cr=3/2) rispetto a quello cresciuto esternamente (Fe/Cr=14/1).

## DISCUSSIONE

Attraverso ossidazioni controllate in uno strumento TGA/DTA è stato possibile rilevare la formazione di fenomeni di

breakaway oxidation, posto che queste interessino una superficie di ossido sufficientemente ampia. Esse corrispondono ad una discontinuità nell'andamento della crescita di peso nel caso del segnale TGA, e ad un picco esotermico, per lo più introdotto da uno spike, nel caso del segnale DTA. L'effetto della breakaway oxidation è direttamente osservabile tramite microscopia SEM: sullo strato di ossido si formano noduli che procedono sia verso l'interno che verso l'esterno del materiale. Dalle analisi EDS, l'ossido interno risulta più ricco di cromo, mentre quello esterno più ricco di ferro. Questi risultati sono in accordo con i modelli proposti in letteratura [7]. Quando avviene la rottura di una porzione dello strato di ossido protettivo superficiale, si ha una forte ossidazione dovuta al contatto diretto tra l'atmosfera ossidante e la zona di acciaio libero esposta alla superficie, che risulta impoverita di cromo (figura 7). L'ossidazione procede verso l'esterno a causa della diffusione di ioni ferro dalla superficie, con formazione di un ossido ricco di questo elemento; inoltre l'ossidazione procede verso l'interno dell'acciaio in cui si ha la formazione di ossidi ricchi in cromo proveniente dalle zone più interne dell'acciaio stesso. Le analisi mostrano come la breakaway oxidation risulti influenzata dagli stessi parametri che agiscono sull'intero processo ossidativo. Una temperatura elevata favorisce una più rapida insorgenza di breakaway oxidation, come evidenziato in figura 2a. Aumentando la diffusività delle specie ioniche, aumenta la cinetica dell'ossidazione. In particolare, aumenta la velocità di crescita dello strato di ossido e la velocità con cui la superficie dell'acciaio si impoverisce di cromo. Superficialmente si forma così un ossido misto Cr/Fe, termodinamicamente meno stabile della cromia ( $Cr_2O_3$ ) e con maggiore probabilità di crescere con difetti macroscopici, quali porosità. Nel complesso si ha quindi uno strato di ossido che tende più facilmente a rompersi.

Considerazioni analoghe possono essere fatte per la pressione parziale di ossigeno presente nell'atmosfera ossidante (figura 3a). Una maggiore quantità di ossigeno disponibile favorisce la sua diffusione nell'acciaio, aumentando la cinetica di ossidazione e quindi favorendo l'insorgenza di breakaway oxidation.

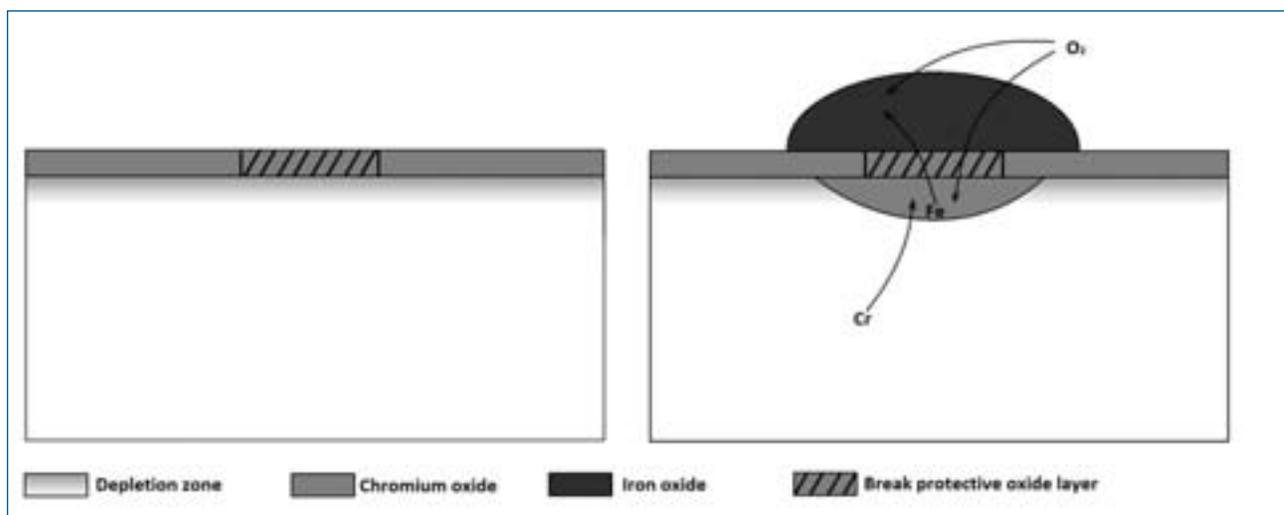
L'umidità nell'atmosfera ossidante è un altro parametro molto importante nello studio dell'ossidazione, con risvolti significativi nei processi industriali dove spesso è difficile da controllare. Nelle prove effettuate in laboratorio, con umidità introdotta appositamente, si è sempre riscontrata la presenza di breakaway oxidation, anche per temperature relativamente basse (1050 °C). La presenza di umidità favorisce l'apporto di ossigeno e la perdita di cromo anche sotto forma di idrossido di cromo volatile [16] che può portare alla formazione di un ossido estremamente poroso e poco aderente all'acciaio, e quindi facilmente soggetto a rottura. Questo aspetto risulta evidente anche a livello macroscopico: polveri e scaglie di ossido si trovano in notevole quantità all'interno dei portacampioni alla fine delle misure TGA/DTA eseguite in presenza di umidità.

Le prove di tempra in acqua di un acciaio hanno mostrato un significativo aumento della frequenza di breakaway oxidation e della superficie di ossido interessata. Breakaway oxidation sono presenti anche nei campioni trattati termicamente e non temprati, poiché il trattamento termico è stato svolto in atmosfera non controllata, e quindi in presenza di debole umidità. Nei campioni temprati, l'aumento di breakaway oxidation è da ascrivere a shock termici e meccanici che lo strato di ossido subisce a contatto con l'acqua, e che ne facilitano la rottura.

La presenza dei noduli conseguenti alle breakaway oxidation è stata spesso osservata sui vertici e sugli spigoli dei campioni. Queste zone mostrano un'ampia superficie all'atmosfera ossidante, favorendo la diffusione dell'ossigeno e il conseguente impoverimento di cromo. Inoltre, spigoli e vertici comportano l'assenza di un'unica superficie piana, ostacolando una crescita uniforme dell'ossido e quindi limitandone l'aderenza.

## CONCLUSIONI

L'ossidazione a caldo di acciai inossidabili è un fenomeno complesso in cui interagiscono più parametri. Essa porta alla formazione di uno strato di ossido su cui, a sua volta, può innestarsi la breakaway oxidation. Quest'ultima risulta



**Figura 7 - Modello di breakaway oxidation - Figure 7 - Modelling of breakaway oxidation**

molto difficile da individuare, prevedere e modellizzare. In questo lavoro è stato possibile individuare l'insorgenza di breakaway oxidation attraverso tecniche di analisi termica. Ossidazioni condotte in uno strumento TGA/DTA hanno permesso di collegare inequivocabilmente segnali gravimetrici e di flusso di calore alla rottura dello strato di ossido che ricopre l'acciaio. Le analisi SEM hanno permesso di identificare a posteriori le zone interessate dal fenomeno, e, insieme alle microanalisi EDS, hanno confermato i modelli di letteratura per la sua formazione. Nelle ossidazioni a caldo di acciai inossidabili, alte temperature, elevate pressioni parziali di ossigeno e la presenza di umidità nell'atmosfera ossidante favoriscono la formazione di breakaway oxidation: da una parte ne aumentano la frequenza, dall'altra ne anticipano l'insorgenza. Particolarmente significativo risulta il ruolo dell'umidità che favorisce la formazione di ossidi molto porosi e poco aderenti, e quindi più soggetti a rottura. Altri aspetti legati al processo produttivo dell'acciaio favoriscono le breakaway oxidation. In particolare, la tempra in acqua ne aumenta sensibilmente la frequenza. La forma dei campioni favorisce invece la formazione di breakaway oxidation in quelle zone, come spigoli e vertici, che ostacolano una crescita omogenea dell'ossido. Si sono infine avute conferme quantitative della difficoltà nel prevedere il fenomeno. A parità di condizioni, l'insorgenza della prima breakaway oxidation può variare da poche decine di minuti a oltre due ore. Analogamente, si possono verificare più fenomeni che interessano aree limitate, o pochi fenomeni che interessano aree più estese.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. GUILLAMET, J. LOPITAUX, B. HANNOYER, M. LENGLET, Oxidation of stainless steels (AISI 304 and 316) at high temperature. Influence on the metallic substratum, *J. Phys. IV*, 3, (1993), p349
- [2] C. E. R. DE CARVALHO, G. M. DA COSTA, A. B. COTA, E. H. ROSSI, High Temperature Oxidation Behavior of AISI 304 and AISI 430 Stainless Steels, *Mater. Res. Bull.*, 9, (2006), p393
- [3] D. LUSSANA, M. MASSAZZA, D. BALDISSIN, L. BATEZZATI, A. CASTELLERO, L. MIRANTI, D. LOMBARDO, P. RIZZI, F. SCAGLIONE, M. FAVERO, A. FRANCONO, S. ROLLET, E. BALDUCCI, M. BARICCO, High temperature oxidation during production process of an AISI 304L stainless steel, *Proceedings of 7th European Stainless Steel Conference*, Como, Italy, 2011
- [4] A. M. HUNTZ, A. RECKMANN, C. HAUT, C. SEVERAC, M. HERBST, F.C.T. RESENDE, A.C.S. SABIONI, Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels, *Mat. Sci. Eng. A*, 447, (2007), p266
- [5] M. JEPSON, Oxidation of austenitic and duplex stainless steels during primary processing, PhD thesis, Loughborough University (UK), 2008
- [6] N. KARIMI, F. RIFFARD, F. RABASTE, S. PERRIER, R. CUEFF, C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 304 stainless steel by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, *App. Surf. Sci.*, 254, (2008), p2292
- [7] M. HALVARSSON, J. TANG, H. ASTEMAN, J. SVENSSON, L. JOHANSSON, Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 °C, *Corros. Sci.*, (2006), 48, p2014
- [8] I. SAEKI, Y. SUGIYAMA, S. HAYASHI, A. YAMAUCHI, T. DOI, Y. NISHIYAMA, S. KYO, S. SUZUKI, M. SATO, S. FUJIMOTO, In situ X-ray diffraction of surface oxide on type 430 stainless steel in breakaway condition using synchrotron radiation, *Corros. Sci.* 55 (2012) p219
- [9] E. ESSUMAN, G. H. MEIER, J. ZUREK, M. HANSEL, L. SINGHEISER, W. J. QUADAKKERS, Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe-Cr alloys in gases containing water vapor, *Scripta Mater.* 57 (2007) p 845
- [10] T. GHENO, D. MONCEAU, D. J. YOUNG, Mechanism of breakaway oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys in dry and wet carbon dioxide, *Corros. Sci.* 64 (2012) p222
- [11] X. PENG, J. YAN, Y. ZHOU, F. WANG, Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air, *Acta Mater.* 53 (2005) p5079
- [12] J. H. BAEK, Y. H. JEONG, Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation, *J. of Nuclear Materials* 372 (2008) p 152
- [13] Technical datasheet IMCO304L/1, [www.cogne.com/schedeprodotti/bars/grade/IMCO304L1.pdf](http://www.cogne.com/schedeprodotti/bars/grade/IMCO304L1.pdf)
- [14] S. R. J. SAUNDERS, M. MONTEIRO, F. RIZZO, The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: a review, *Prog. Mater. Sci.*, 53, (2008), p775
- [15] S.-Y. CHENG, S.-L. KUAN, W.-T. TSAI, Effect of water vapor on annealing scale formation on 316 SS, *Corros. Sci.*, 48, (2006), p634
- [16] N. OTSUKA, Y. NISHIYAMA, T. KUDO, Breakaway Oxidation of TP310S Stainless-Steel Foil Initiated by Cr Depletion of the Entire Specimen in a Simulated Flue-Gas Atmosphere, *Oxid. Met.*, 62, (2004), p121

## Breakaway oxidation on stainless steels

Keywords:

Stainless steel, breakaway oxidation, heat treatments, electron microscopy (SEM), calorimetry (DTA/TGA)

In this study, high temperature oxidation treatments were performed on an AISI 304L steel under controlled conditions, in order to investigate the breakaway oxidation phenomenon. It consists on the local fracture of the oxide layer due to thermal or mechanical shocks, and the consequent exposition of non-oxidized metal to the oxidizing atmosphere. Due to its nature, it is a phenomenon difficult to foresee and monitor. Thermal analysis and electronic microscopy techniques were optimized in order to characterize the breakaway oxidation. The influence of temperature, oxidizing atmosphere and moisture were evaluated, especially from the point of view of the industrial production process of stainless steels. The possibility of accurately predicting the times at which the breakaway oxidation appears, turned out to be limited.