



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS A ALTAS TEMPERATURAS
EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO**

VALNEY MOURA DA SILVA

**Orientadora: Dra. Maria de Fátima Salgado
Co-Orientadora: Dra. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana**

TERESINA

2021

VALNEY MOURA DA SILVA

**OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS A ALTAS TEMPERATURAS
EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

Orientadora: Dra. Maria de Fátima Salgado
Co-Orientadora: Dra. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana

TERESINA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Silva, Valney Moura da

S586o Oxidação de aços inoxidáveis ferríticos a altas temperaturas em atmosfera
de Argônio / Valney Moura da Silva. - 2021.
76 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do
Piauí, Campus Teresina Central, 2021.

Orientadora : Profa. Dra. Maria de Fátima Salgado.

Coorientadora : Profa. Dra. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana.

1. Argônio. 2. Forno tubular. 3. Oxidação. I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Sindya Santos Melo CRB 3/1085

VALNEY MOURA DA SILVA

OXIDAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS A ALTAS TEMPERATURAS EM
ATMOSFERA DE ARGÔNIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 23 / 03 / 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria de Fátima Salgado. (Orientadora)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Dra. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana. (Co-Orientadora)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Prof. Dr. Ediomar Costa Serra
Universidade Estadual do Maranhão – (CESC/UEMA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar pois sem ele nada poderia ser feito.

À Dra. Maria de Fátima Salgado, pelo apoio, paciência e disposição durante toda a realização deste trabalho.

À Dra. Deuzuíta dos Santos Freitas Viana pelo apoio, amizade e paciência na coorientação.

Ao Pedro Henrique, Gabriel, Jailson, Fernando e Nadson, bolsistas da iniciação científica do Laboratório de Materiais e Divulgação Científica do CESC/UEMA.

A Arcellor Mittal pelo fornecimento das amostras.

A todos os professores da PPGEM do Instituto Federal do Piauí pelas disciplinas ministradas.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM/UFMG) por realizar análise de MEV e EDS.

Aos meus filhos Kayky Castro da Silva e Kayo Castro da Silva e também a minha noiva Rosane Gavão.

Aos meus pais Valdi Lopes da Silva e Maria Lúcia Moura da Silva, minhas irmãs Valéria e Vanessa e ao meu cunhado Otto e minha sobrinha Maria Gabriela.

Aos colegas de sala de aula PPGEM e todos aqueles que contribuíram com a execução deste trabalho: Brito, Anderson, João Paulo, Juan, Mariana, Vanessa, Edilson, Ronildo, Lucas, Breno, Sdynei, Janiel, Daniel, Ivan, Webert e Carlos Henrique.

Aos professores Francisco Portela, Paulo Afonso, Juliermes Carvalho, Ediomar Costa e João Alberto em nome do departamento de Matemática e Física do CESC-UEMA

“O senhor é meu pastor, e nada me faltará. Ele me faz repousar em pastos verdejantes”.

Salmo 23

RESUMO

Os aços inoxidáveis progrediram significativamente, sobretudo para atender necessidades das indústrias petrolífera, aeronáutica, automobilística e muitas outras. A família dos ferríticos vêm substituindo gradualmente a dos austeníticos, para aplicações em altas temperaturas, oferecendo custo benefício mais vantajoso devido a quase ausência de níquel. O objetivo dessa pesquisa foi investigar o comportamento de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 409, AISI 439 e AISI 441, em forno tubular em atmosfera de argônio, estabelecendo assim uma relação entre os elementos estabilizantes. As amostras foram polidas, nas duas superfícies, com pastas de diamante de 3 e 1 μ m e oxidadas em forno tubular por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h, a faixa de temperatura utilizada foi entre 850°C e 950°C, na atmosfera de argônio, contendo 1ppm de O₂. A cinética de oxidação foi estabelecida, medindo-se o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação. A microestrutura dos filmes de óxido foi realizada utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização química dos filmes de óxidos foi feita por espectroscopia dispersiva de energia (EDS). Na análise das taxas de oxidação, observa-se o ganho de massa por unidade de área de forma crescente com a temperatura, sendo que a lei parabólica foi verificada em quase todos os aços e temperaturas mencionadas, a qual foi formado um filme de caráter protetor, crescido por processo difusional obedecendo a teoria de Wagner.

Palavras-chave: Argônio. Forno Tubular. Oxidação.

ABSTRACT

Stainless steels have progressed significantly, especially to meet the needs of the oil, aeronautics, automobile and many other industries. The ferritic family has been gradually replacing the austenitic family, for high temperature applications, offering more advantageous cost benefit due to the almost absence of nickel. The objective of this research was to investigate the oxidation behavior of ferritic stainless steels AISI 409, AISI 439 and AISI 441, in a tubular oven in an argon atmosphere, thus establishing a relationship between the stabilizing elements. The samples were polished, on both surfaces, with diamond pastes of 3 and 1 μ m and oxidized in a tubular oven for 2h, 4h, 8h, 16h, 32h and 50h, the temperature range used was between 850°C and 950°C, in the argon atmosphere, containing 1ppm of O₂. The oxidation kinetics was established, measuring the mass gain per unit area as a function of the oxidation time. The microstructure of the oxide films was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The chemical characterization of the oxide films was done by energy dispersive spectroscopy (EDS). In the analysis of oxidation rates, mass gain per unit area is observed in an increasing way with temperature, and the parabolic law was verified in almost all the steels and temperatures mentioned, which formed a protective film, grown by diffusional process obeying Wagner's theory.

Keywords: Argon. Tubular Oven. Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Processo de formação da camada passiva	18
Figura 2	Aços inoxidáveis ferríticos	21
Figura 3	Diagrama de Ellingham-Richardson	25
Figura 4	Curvas de oxidação	29
Figura 5	Estrutura cristalina do Fe_2O_3	32
Figura 6	Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O	34
Figura 7	(a) Amostra bruta. (b) Amostra polida	42
Figura 8	Amostra fixa em fita adesiva	43
Figura 9	Politriz usada no processo de lixamento	43
Figura 10	Ultrassom do Laboratório de Materiais do CESC/UEMA	44
Figura 11	Paquímetro analógico para medição	45
Figura 12	Balança de Precisão para medição da massa das amostras	45
Figura 13	(a) Forno tubular JUNG. (b) Suporte feito para a identificação da pressão dentro do tubo de sílica. (c) Fluxômetros. (d) Cilindros com gás localizados fora do laboratório	46
Figura 14	Interação entre um feixe de elétrons com a superfície de uma amostra	49
Figura 15	Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV	50
Figura 16	Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 850°C	52
Figura 17	Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 900°C	52
Figura 18	Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 950°C	53
Figura 19	Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 850°C	54
Figura 20	Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 900°C	54
Figura 21	Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 950°C	55
Figura 22	Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 850°C	56
Figura 23	Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 900°C	56
Figura 24	Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 950°C	57
Figura 25	Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 409 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C	59
Figura 26	Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 439 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C	61
Figura 27	Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C	63
Figura 28	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 850°C	65

Figura 29	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 900°C	65
Figura 30	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 950°C	65
Figura 31	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 850°C	67
Figura 32	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 900°C	67
Figura 33	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 950°C	67
Figura 34	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 850°C	68
Figura 35	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 900°C	69
Figura 36	Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 950°C	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados estruturais e constantes físicas do Cr_2O_3	33
Tabela 2	Valores de n possíveis para o Cr_2O_3 , para diferentes condições de eletro neutralidade (SABIONI et al.,1999)	37
Tabela 3	Composição química do aço AISI 409 (% em massa).....	40
Tabela 4	Composição química do aço AISI 439 (% em massa).....	41
Tabela 5	Composição química do aço AISI 441 (% em massa).....	42
Tabela 6	Constante parabólica de oxidação ($(\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$) do aço AISI 409 oxidado em argônio, por 2h, 16h, 32h e 50h.	60
Tabela 7	Constante parabólica de oxidação ($(\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$) do aço AISI 439 oxidado em argônio, por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h.	62
Tabela 8	Constante parabólica de oxidação ($(\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$) do aço AISI 441 oxidado em argônio, por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
(δ)	Largura do contorno de grão
(ϕ)	Tamanho de grão médio
$h^{\cdot}$	Buraco eletrônico
μ	micro
Cr_i^{+++}	Íon de cromo num sítio intersticial com carga efetiva +3
D^{ef}	Coeficiente de difusão
V_{Cr}'''	Lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente
°C	Graus Celsius
AIISI	American Iron and Steel Institute
C	Carbono
CCC	Cubica de Corpo centrado
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
Cu	Cobre
D	Coeficiente de difusão em volume
d	Representação de defeito pontual
D'	Coeficiente de difusão intergranular
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
f -	Fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
K	Constante de equilíbrio da reação
k _c	Constante parabólica de oxidação
k _e	Constante logarítmica de oxidação
k _L	Constante linear de oxidação
k _p	Constante parabólica de oxidação
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

M _O	Massa de um mol de oxigênio
Mo	Molibdênio
M _{ox}	Massa molar do óxido
MPa	Mega Pascal
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
$P_{O_2(e)}$	Pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás
$P_{O_2(i)}$	Pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K)
T	Temperatura absoluta (K)
Ti	Titânio
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔG°	Energia livre padrão
ΔM/S	Ganho de massa por unidade de área
ρ _{ox}	Massa específica do óxido
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	GERAL	16
2.2	ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	17
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	19
3.3	OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	22
3.4	PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO E A ENERGIA LIVRE DE GIBBS	22
3.5	DIFUSÃO EM MATERIAIS	26
3.5.1	Processos termicamente ativados	26
3.5.2	Taxa de difusão (Primeira lei de Fick)	27
3.5.3	Difusão em regime não-estacionário	27
3.6	CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURA	28
3.6.1	Lei linear	29
3.6.2	Lei parabólica	30
3.6.3	Lei logarítmica	31
3.7	CARACTERÍSTICAS DA PELÍCULA PROTETORA DE Cr_2O_3	32
3.7.1	Estrutura e propriedades	32
3.7.2	Evaporação em altas temperaturas	33
3.7.3	Defeitos pontuais no Cr_2O_3	34
3.8	TEORIA DE WAGNER PARA A OXIDAÇÃO EM METAIS	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	MATERIAIS	40
4.1.1	Aço AISI 409	40
4.1.2	Aço AISI 439	41
4.1.3	Aço AISI 441	41
4.1.4	Metalografia	42

4.1.5	Medição de massa e comprimento das amostras	45
4.2	OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	47
4.3.1	Microscopia óptica	47
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	47
4.3.3	Caracterização química das películas de óxido	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO DOS AÇOS AISI 409, AISI 439 E AISI 441 EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO	51
5.1.1	Cinética de oxidação do aço AISI 409	51
5.1.2	Cinética de oxidação do aço AISI 439	53
5.1.3	Cinética de oxidação do aço AISI 441	55
5.2	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES PARABÓLICAS DE OXIDAÇÃO	57
5.3	ANÁLISE MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS SOBRE OS AÇOS AISI 409, AISI 439 E AISI 441 EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO, ENTRE 850 E 950°C.....	64
5.3.1	Análise microestrutural do aço 409	64
5.3.2	Análise microestrutural do aço 439	66
5.3.3	Análise microestrutural do aço 441	68
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis evoluíram expressivamente, sobretudo para atender necessidades das indústrias petrolífera, aeronáutica, automobilística e muitas outras. A família dos ferríticos substituíram progressivamente a dos austeníticos por aplicações a altas temperaturas devido aos seus custos mais baixos, como consequência da quase ausência de níquel (SABIONI **et al.**, 2012).

Podem ser resistentes à corrosão a alta temperatura devido à formação de uma camada protetora de cromia cultivada termicamente (Cr_2O_3). No entanto, apesar da importância tecnológica dos aços inoxidáveis, estudo atomístico dos mecanismos de crescimento e difusão da camada de óxido nos aços inoxidáveis são raros (SABIONI **et al.**, 2013).

Gases inertes de alta pureza são comumente usados como atmosferas protetoras no tratamento térmico ou termomecânico de aços. A atmosfera é inerte, então a superfície do aço surgirá brilhante e não é necessária a decapagem subsequente. No entanto, algumas vezes oxidação indesejável e inesperada do aço são observadas. Isto é devido a traços de oxigênio no gás que normalmente deve ser insuficiente para causar uma oxidação apreciável (SALGADO **et al.**, 2019).

Em muitas aplicações industriais a altas temperaturas, os aços inoxidáveis podem ficar sujeitos a gases quentes agressivos. Quando um aço inoxidável é exposto a uma atmosfera oxidante, forma-se, sobre a superfície do aço, uma fina camada de óxido de cromo, Cr_2O_3 . Este sesquióxido, isoestrutural com o Fe_2O_3 , é o único óxido sólido formado pela oxidação térmica do Cr (ATKINSON, 1985).

A pressão parcial de oxigênio da atmosfera pode afetar não só a cinética de oxidação, mas também as propriedades físicas e químicas dos filmes de óxidos formados sobre os aços. Por essa razão fez-se necessário o conhecimento do comportamento de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos a altas temperaturas e submetidos em atmosfera de argônio.

Salgado (2009), no seu trabalho de doutorado investigou o comportamento de oxidação de vários aços inoxidáveis ferríticos, porém os mesmos tinham percentual de cromo muito elevado e bastante elementos estabilizadores. Entretanto existe um aço inoxidável ferrítico muito desprovido de pesquisa e pouco se conhece sobre ele, que é o aço AISI 409.

Os aços AISI 439 e AISI 441, apresentam alguns elementos em comum ao

aço AISI 409, por exemplo em sua composição química o aço 409 tem os elementos: C, Mn, Si, Cr, P, S e Ti, sendo estabilizado com Ti. Já o aço 439 em sua estruturação apresenta os elementos: C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Nb e Ti, estabilizando com Nb. E o aço 441, tem em seu arranjo químico os seguintes elementos: C, Mn, Si, P, Nb, S, Cr, Ni e Ti, tornando-se estabilizado com Nb e Ti (ARCELORMITTAL, 2008).

Devido a essas observações é interessante investigar através do comportamento desses aços, como esses elementos estabilizantes podem interferir no desempenho dos mesmos. Os procedimentos de investigação ocorreram da seguinte forma, as amostras foram polidas, nas duas superfícies, com pastas de diamante de 3 e 1 μ m e oxidadas em forno tubular por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h, a faixa de temperatura utilizada foi entre 850°C e 950°C, na atmosfera de argônio, contendo 1ppm de O₂. A cinética de oxidação foi estabelecida, medindo-se o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação. A microestrutura dos filmes de óxido foi realizada utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização química dos filmes de óxidos foi feita por espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Investigar o comportamento de oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 409, AISI 439 e AISI 441, em forno tubular em atmosfera de Argônio, estabelecendo assim uma relação entre os elementos estabilizantes.

2.2 ESPECÍFICOS

- Estabelecer a relação entre os elementos estabilizantes dos aços AISI 409, AISI 439 e AISI 441;
- Determinar e Comparar a cinética de oxidação medida para os aços AISI 409, AISI 439 e AISI 441, entre 850 e 950°C, a altas temperaturas, em atmosfera de Argônio, contendo 1ppm de oxigênio;
- Caracterizar quimicamente e microestruturalmente os filmes de óxidos formados, na atmosfera e temperaturas acima citadas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, mas a descoberta ocorreu por diversos pesquisadores que desenvolveram trabalhos paralelos em vários países, especialmente a partir de 1820, na (Inglaterra, Alemanha, Polônia, EUA e Suécia). Mas a consolidação dessa descoberta se dá a partir de 1913, com Harry Brearley (1871-1948) que criou um aço com 12,8% de cromo e 0,24% de carbono, e alegou ser a primeira liga de aço inoxidável. No mesmo ano na Alemanha Eduardo Maurer, estudando uma liga Fe-Cr, que continha além dos elementos de liga de Brearley, cerca de 8% de Níquel (Ni), percebeu que esta liga resistiu muitos meses a vapores oxidantes em testes realizados no laboratório que trabalhava (INOXCENTER, 2013).

Aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr), com teores de cromo acima de 10,50% (ARCELORMITTAL, 2008). Este tipo de aço é de grande importância e utilidade para diversos setores industriais e tecnológicos, devido a suas propriedades físicas e químicas, especialmente a anticorrosiva (SERRA *et al.*, 2018). Caracterizam-se, fundamentalmente, por resistirem à corrosão atmosférica, embora possam igualmente resistir à ação de outros meios gasosos ou líquidos. Adquirem passividade quando ligados com alguns outros elementos metálicos, entre os quais os mais importantes são o cromo apresentando composição química no mínimo de 10%, atingindo a passividade completa com 20 a 30% e o níquel que em teores acima de 6 a 7%, não só melhora a resistência à corrosão pelo ataque de soluções neutras de cloretos, como igualmente as propriedades mecânicas (CHIAVERINI, 1986).

A oxidação foi observada como o fenômeno de corrosão predominante de aços 9% -12% Cr expostos a ambientes como vapor / vapor de alta temperatura. Em geral, os aços com alto teor de Cr apresentam resistência à oxidação superior em comparação com aqueles com baixo teor de Cr (SHI, 2020).

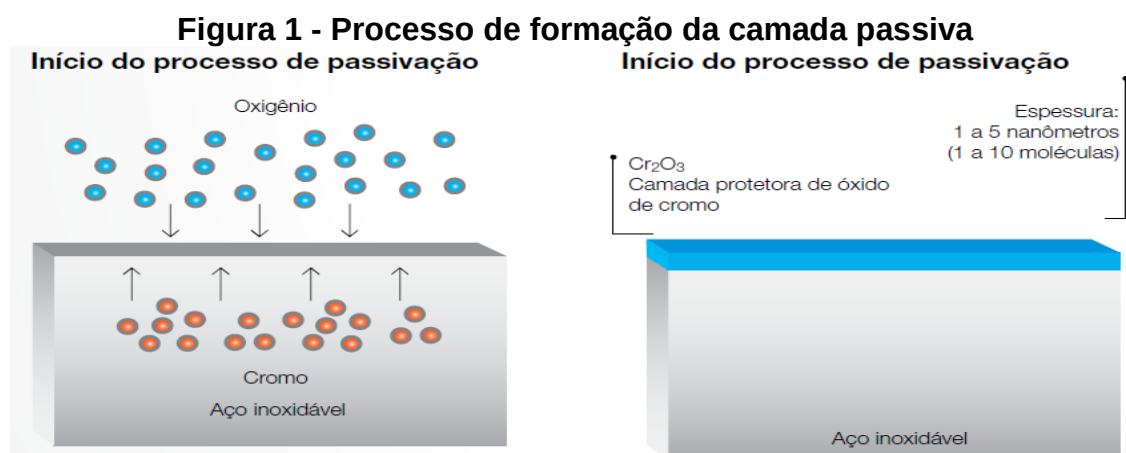
Alguns aços inoxidáveis são empregados com frequência em temperaturas elevadas e em ambientes severos, uma vez que resistem à oxidação e mantêm sua integridade mecânica sob tais condições; o limite superior de temperatura em atmosferas oxidantes é de aproximadamente 1000°C. Os equipamentos que

empregam esses aços incluem turbinas a gás, caldeiras de vapor para altas temperaturas, fornos para tratamento térmico, aeronaves, mísseis e unidades geradoras de energia nuclear (CALLISTER, 2016).

São resistentes à corrosão a alta temperatura devido à formação de uma camada protetora de cromia produzida termicamente (Cr_2O_3) (SABIONI, 2013). A expansão de tal camada obedece a teoria de oxidação de Wagner que se baseia no crescimento de óxidos monocamadas e protetores respeitando à lei de crescimento parabólica. Considera-se que o equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás é atingido e que a solubilidade do oxigênio no metal é desprezível (GEMELLI, 2001).

Ligas à base de aço inoxidável ferrítico (Fe-Cr) são consideradas materiais de interconexão metálico adequado, onde a oxidação preferencial de óxido de cromo configuraria uma proteção contínua. No entanto, durante a exposição de longo prazo à alta temperatura oxidante e redutor da atmosfera na célula a combustível de óxido sólido (SOFC), o cromo contido no aço experimenta crescimento contínuo de uma camada de óxido no substrato do aço (MEHRAN, 2019).

A formação deste fino e resistente filme formando uma película de óxido de cromo, chamada de camada passiva, é praticamente instantânea e espontânea. Sua formação, como esquematizada na figura 1, acontece quando há presença de cromo e oxigênio, sempre que formada, esta película apresenta alta estabilidade e aderência e não se desprende com facilidade estando presente em toda a superfície do aço, por ser compacta, bloqueia a ação do meio agressivo e representa a reação de oxirredução entre o oxigênio do meio e os elementos de liga gerando sobre a barra de aço inoxidável o filme passivo (FILHO, 2008).



Fonte: PORTO (2017).

Para que estes aços apresentem boa resistência à corrosão a altas temperaturas, esta camada de crômia deve crescer rapidamente e não deve conter óxidos de ferro, uma vez que uma camada de óxido rica em ferro não é protetora. Se não houver cromo disponível na superfície, suficiente para formar uma camada de Cr_2O_3 , o ferro presente no aço será oxidado e ocorrerá rápido crescimento de óxidos de ferro e óxidos mistos de ferro e cromo serão formados (VICENTE **et al.**, 2017).

Os principais elementos estabilizantes utilizados para controlar a corrosão em aços inoxidáveis ferríticos são o titânio (Ti) e o nióbio (Nb). A adição de Ti eleva a temperatura de sensitização, porém o acréscimo em excesso desse elemento reduz a ductilidade e a tenacidade do aço. Embora os precipitados de Nb sejam menos estáveis que os de Ti, a adição desse elemento também proporciona a formação de carbonetos e carbonitreto que dificultaram a sensitização. Entretanto o nióbio é um elemento de liga mais caro que o titânio (GONÇALVES, 2019).

Uma atmosfera específica pode afetar não somente a cinética de oxidação, mas também a composição e propriedades físico-químicas dos filmes de óxidos formados sobre a superfície do aço. Em todos os meios onde há presença de oxigênio o aço está sujeito a oxidação, mesmo em atmosfera protetora como é o caso do gás argônio contendo 1ppm de O_2 , suficiente para causar oxidação no aço (SERRA **et al.**, 2018).

De acordo com a denominação do “American Iron and Steel Institute” (AISI), os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado, a qual essas famílias são: Os aços inoxidáveis martensíticos (série 400), com 12-17% Cr e 0,1-1,0% C; Aços inoxidáveis ferríticos (série 400), com 10,5-27% Cr e baixo C; Aços inoxidáveis austeníticos (séries 200 e 300), com 17-25% Cr e 6-20% Ni; Aços inoxidáveis duplex, com 23-30% Cr, 2,5-7% Ni e adições de Ti ou Mo; Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (série 600), que podem ter uma base austenítica ou martensítica, com adições de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Dentre os diversos materiais existentes no mercado, os aços inoxidáveis vêm ganhando cada vez mais espaço dentro de setores específicos da indústria, notadamente nos de equipamentos eletrônicos e metrológicos. Neste cenário, estão

aços inoxidáveis ferríticos, especialmente por possuir baixo teor de níquel proporcionam um menor custo e quando estabilizados por Ti e Nb, induz a uma atratividade por estes materiais (BALDIM **et al.**, 2018).

A família de aços inoxidáveis ferríticos são ligas compostas, basicamente, de Ferro-Cromo, da série 400 com teores variando de 10,5 a 27% de cromo e no máximo 0,1% de carbono, com estrutura CCC (Cúbica de corpo centrado) em temperatura ambiente. Como característica, os mesmos são menos dúcteis que os austeníticos e não são endurecíveis por tratamento térmico. Possuem propriedades magnéticas acentuadas, alto coeficiente de dilatação, por isso possuem baixa expansão térmica, resistentes à oxidação, alta condutividade térmica, resistentes a fluência e não são suscetíveis a corrosão sob tensão (SERRA, 2014).

Evoluíram expressivamente, sobretudo para atender necessidades das indústrias petrolífera, aeronáutica, automobilística e muitas outras. A família dos ferríticos substituíram progressivamente a dos austeníticos por aplicações a altas temperaturas devido aos seus custos mais baixos, como consequência da quase ausência de níquel (SABIONI **et al.**, 2012).

Devido à explosão nos custos da matéria-prima, o aço inoxidável ferrítico surge como uma solução útil em muitas aplicações onde a substituição por um material mais econômico se tornou imperativa. Os aços inoxidáveis ferríticos - com preço baixo e estável, mas com características técnicas de alta qualidade - estão prontos para provar que são uma excelente alternativa de material para aplicações que supostamente são exclusivamente dos austeníticos (RICHARD, 2007).

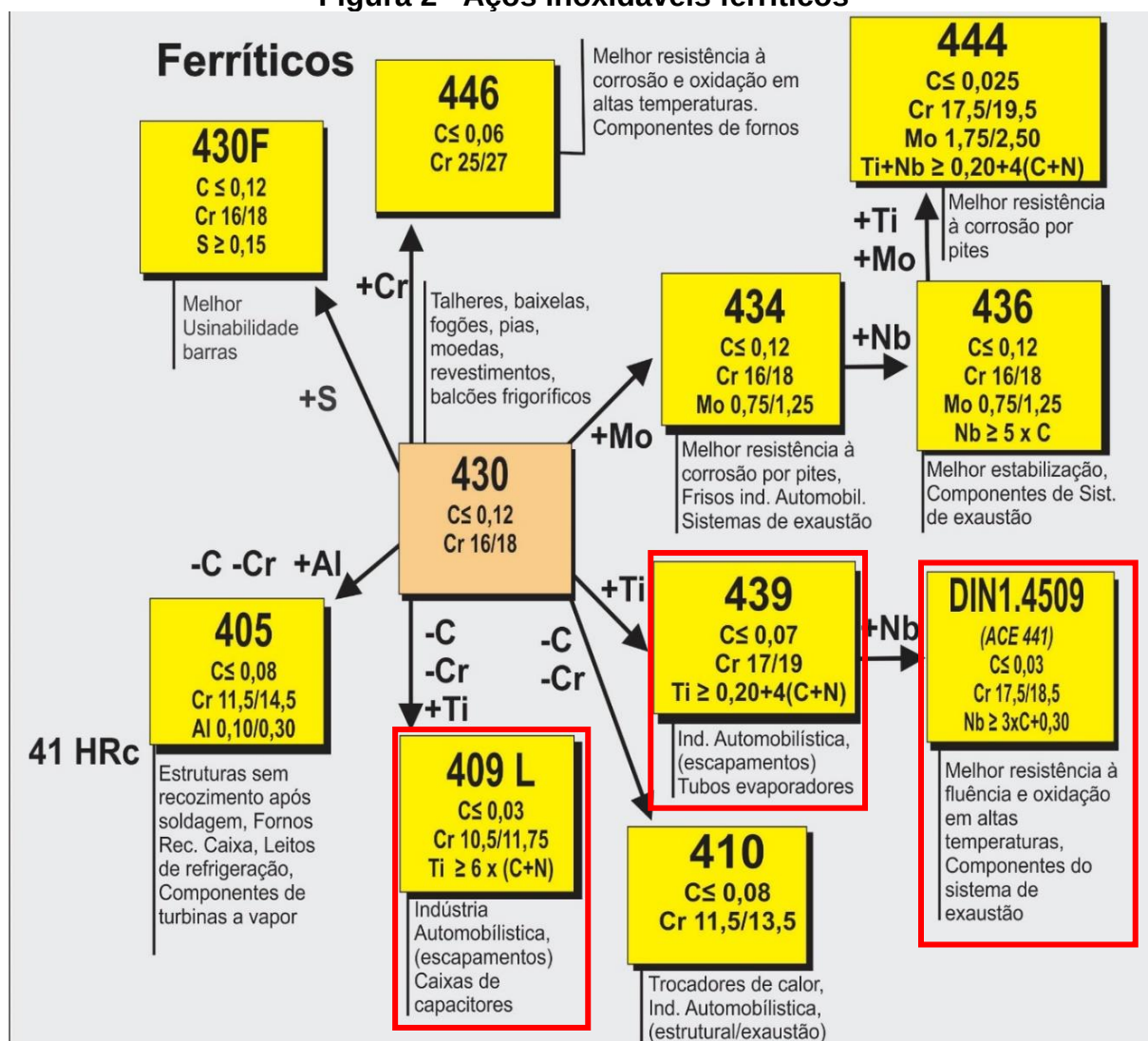
Os ferríticos são significativamente menos suscetíveis à recuperação elástica que os austeníticos durante a conformação a frio com isso apresentam um maior limite de escoamento (SABIONI **et al.**, 2012). Nos aços ferríticos, a microsegregação de elementos predominantes como o cromo e o níquel ou outros elementos tais como nitrogênio, manganês, cobre e carbono, se expandem para o campo austenítico, tendo como decorrência, no resfriamento rápido, a formação da fase martensítica, dura e frágil, localizada principalmente nos contornos de grão (GESFRAM, 2007). O endurecimento ocorrido e, conseqüentemente, o aumento da resistência mecânica não compensam a fragilidade causada pela martensita, requerendo assim que se trate o aço termicamente, com recozimento, para eliminar a presença da martensita e garantir a estrutura ferrítica (RICHARD, 2007).

O níquel e o manganês são fortes estabilizadores de austenita. O carbono e

o nitrogênio também são elementos gamagêneos, porém atuam com menor intensidade em relação aos outros. O níquel tem importante papel de estabilizador da fase austenita, mas seu elevado custo de produção do aço inoxidável é uma questão nos dias de hoje muito relevante para a busca de alternativas de novos aços (BIRKS *et al.*, 2006).

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentados na figura 2 contêm, em geral, uma quantidade de cromo superior à dos martensíticos. Isso melhora a resistência à corrosão, mas em parte sacrifica outras propriedades, como a resistência ao impacto. Entre os aços inoxidáveis ferríticos estabilizados, podemos mencionar o 439 com aproximadamente 17% de cromo, o 441 semelhante em cromo ao anterior, mas com um excesso de nióbio e o 409 com 11% de cromo (CARBÓ, 2008).

Figura 2 - Aços inoxidáveis ferríticos



Fonte: ARCELORMITTAL (2008).

3.3 OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

A corrosão é definida como o ataque destrutivo e não intencional de um metal; esse ataque é eletroquímico e começa normalmente na superfície. Para os materiais metálicos, o processo de corrosão consiste em uma reação química na qual há uma transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os átomos dos metais caracterizam-se por perder ou ceder elétrons, em uma reação chamada de oxidação (CALLISTER, 2016).

A corrosão por um gás em alta temperatura corresponde a uma reação química heterogênea, pois se dá entre duas fases distintas: uma fase sólida (metal ou liga) e uma fase gasosa corrosiva. A reação se dá na interface das duas fases (HUNTZ **et al.**, 2007). Esse processo é exotérmico e seu comportamento é termodinamicamente possível em temperaturas elevadas, onde o decréscimo da energia livre é menor, a reação é favorecida cineticamente e a velocidade de oxidação é maior (GENTIL, 2003).

Os produtos de corrosão formados a temperaturas elevadas dependem da afinidade dos metais pelos gases oxidantes presentes e de suas pressões parciais. Eles são de grande utilidade, visto que certos compostos formados não protegem os metais em altas temperaturas. Os gases oxidantes mais comuns encontrados na corrosão a elevadas temperaturas são: oxigênio, vapor de água, gás carbônico, enxofre, cloro e hidrogênio. As regras naturais da corrosão são bem claras e determinadas pela termodinâmica e pela cinética das reações. No caso da oxidação a formação dos óxidos, segundo Gemelli (2001), depende da atividade (concentração) dos elementos de liga; da pressão parcial de oxigênio; da estabilidade termodinâmica dos óxidos; da temperatura e do tempo de oxidação.

3.4 PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO E A ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Em um metal a reação com o oxigênio para formar um óxido é definida termodinamicamente pela variação na energia livre de Gibbs (ΔG), sendo caracterizada por um processo espontâneo, a maior parte dos metais a variação da energia livre de Gibbs é normalmente negativa, de modo que quanto mais negativo for o valor da referida energia, maior é a preferência do metal em oxidar-se. Quando estes aços são submetidos a temperaturas maiores que 1000 °C, a camada de óxido

de cromo tende a volatilizar (SABIONI **et al.**, 1992), reduzindo assim a função protetora do filme, logo, para maior eficiência, estes aços devem ser aplicados em temperaturas abaixo de 1000 °C.

Segundo Gentil (2003), a formação de óxidos através da variação da energia livre Gibbs é da mesma ordem que a variação da entalpia, que corresponde ao calor de reação sob pressão constante. A equação 1 permite calcular a variação da energia livre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \quad (\text{Eq: 1})$$

Onde:

ΔG : Variação da energia livre de Gibbs;

ΔG° : A energia livre padrão;

R: constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

T: temperatura (K);

K: constante de equilíbrio da reação.

A condição para que uma reação possa ocorrer espontaneamente é que a energia livre de Gibbs do sistema seja menor ou igual a zero ($\Delta G \leq 0$) e no equilíbrio químico ($\Delta G = 0$). Contudo relaciona-se a energia livre padrão de Gibbs ΔG° com a constante de equilíbrio K dada pela equação 2.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (\text{Eq: 2})$$

Como a atividade do gás oxigênio é igual à sua pressão parcial e a atividade de sólidos puros, na forma estável, é unitária, a constante de equilíbrio assume a forma da equação 3.

$$K = 1/P_{O_2} \quad (\text{Eq: 3})$$

A energia livre padrão de formação do óxido depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(1/P_{O_2})$$

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln P_{O_2} \quad (\text{Eq: 4})$$

De acordo com a equação 4, descrita percebe-se que a energia livre padrão de formação de óxidos sobre metais, depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. No caso dos aços inoxidáveis, o Cromo devido à sua energia livre de Gibbs mais negativa para a formação de óxido, oxida-se preferencialmente ao Oxigênio, formando um filme de óxido superficial de Cromo (Cr_2O_3), o qual protege o aço contra corrosão adicional. Nas ligas inoxidáveis o Cr_2O_3 é o único óxido sólido que se forma por oxidação térmica do Cromo com características anticorrosivas (BIRKS *et al.*, 2006).

A camada passiva sobre um aço inoxidável é realizada em três estágios: O primeiro é conhecido como estágio da nucleação, no qual todos os átomos sobre a superfície oxidam-se formando predominantemente óxido de ferro, essa camada dá sustentação a camada secundária. O segundo é chamado de estágio transiente que ocorre quando a oxidação preferencial do cromo leva à formação de uma densa camada principalmente de cromo para a interface metal-óxido. E, o terceiro é conhecida como estágio final. Nesta etapa ocorre a formação do filme passivo. Quanto mais longa a oxidação ocorre, mais lentamente ocorrerá a difusão de cátions através desta camada (GEMELLI, 2001).

Quando o substrato é oxidado em elevadas temperaturas esta camada passiva transparente e pré-existente tem sua espessura aumentada passando a ter uma coloração mais escura até formar uma camada de óxido de cor cinza (CHEN *et al.*, 2014).

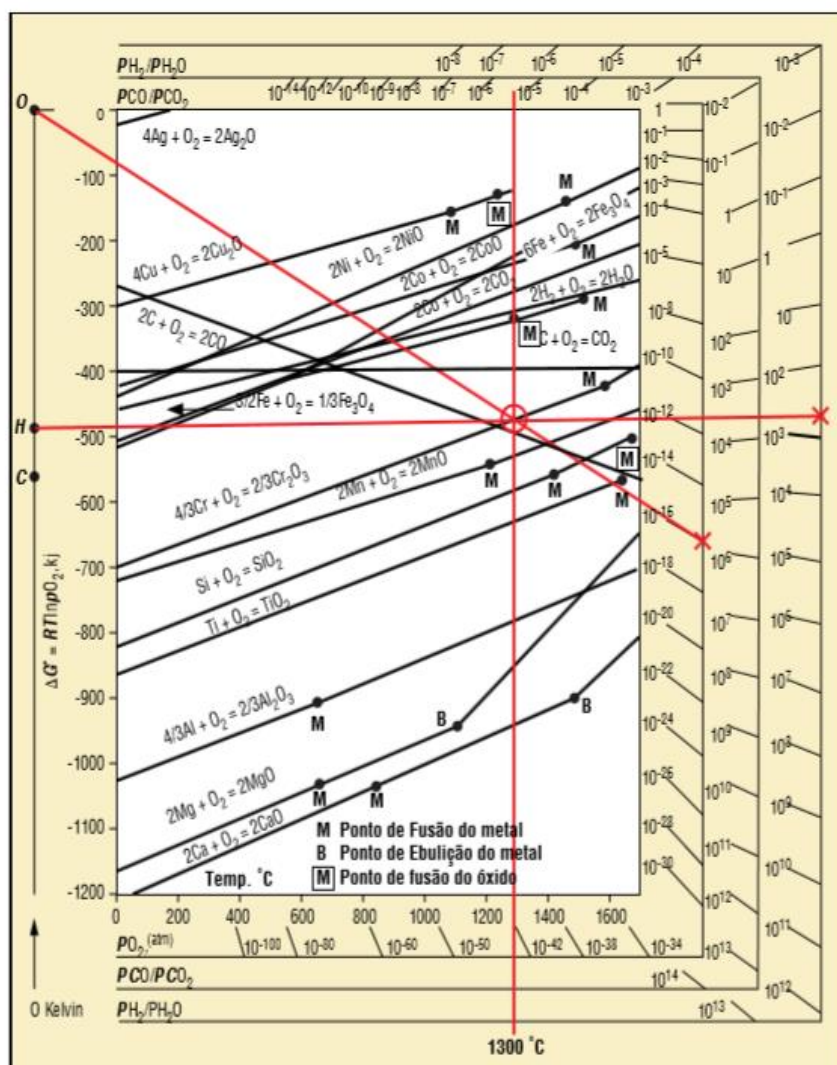
Através de um gráfico de fácil entendimento Harold Ellingham tornou mais simples os conceitos da energia livre padrão em relação à temperatura para reações como a formação de sulfetos, cloretos e óxidos. Normatizando as funções termodinâmicas e utilizando para as reações um mol de oxigênio, Ellingham comparou a estabilidade da temperatura de vários óxidos distintos no mesmo diagrama. Ele teve como resultado um diagrama relativamente fácil de se usar sem a necessidade de recorrer à cálculos com base em energia livre de todos os sistemas metálicos começando do zero. Ele também concluiu que, se a pressão parcial de oxigênio for superior ao valor de equilíbrio à uma certa temperatura, o metal será oxidado, porém, se a pressão parcial de oxigênio for menor, o metal será reduzido (STEMPO, 2011).

As temperaturas onde o óxido de metal se funde (M) ou vaporiza (B) estão marcados no diagrama como mostra a figura 3. Devido ao fato de que tanto o metal

quando o óxido existirem em fases condensadas, sólidas ou líquidas, a maioria das curvas para os metais têm inclinação para cima. A pressão parcial do oxigênio é tomada como 1 atm e todas as reações são normalizadas e em seguida localizadas para representarem o consumo de um mol de O_2 .

Utilizando o diagrama de Ellingham é possível determinar a pressão parcial de equilíbrio do oxigênio, basta colocar um lado da régua no canto esquerdo superior do diagrama, cujo o mesmo está rotulado de "O". Posteriormente, coloque a régua deste ponto formando uma reta até onde acontece o cruzamento entre o metal em análise e o valor de temperatura que se está trabalhando. Enfim, continue a reta até o valor na escala P_{O_2} . Esse será o valor da pressão parcial de equilíbrio do oxigênio.

Figura 3 - Diagrama de Ellingham-Richardson



Fonte: STEMPO (2011).

3.5 DIFUSÃO EM MATERIAIS

Muitas reações e processos importantes no tratamento de materiais dependem da transferência de massa tanto no interior de um sólido específico quanto a partir de um líquido, um gás ou outra fase sólida. Isso é alcançado obrigatoriamente por difusão, que é o fenômeno de transporte de matéria por movimento atômico (CALLISTER, 2016).

O processo de difusão faz referência ao fluxo de espécies químicas variadas, como íons, átomos, elétrons, lacunas e moléculas. A difusão é fundamental em muitas tecnologias modernas, e nessas aplicações o controle sobre a difusão de átomos, íons, moléculas e outras espécies exerce papel essencial. Centenas de tecnologias dependem da taxa de difusão, e um descontrole pode inviabilizar o sucesso de uma tecnologia (ASKELAND, 2011).

O fluxo dessas espécies químicas nos materiais da engenharia ocorre pela movimentação dos defeitos pontuais e, como resultado, a velocidade do processo de difusão no estado sólido é diretamente proporcional a temperatura. O estudo matemático da difusão permite uma descrição precisa da variação da composição química dentro dos materiais, como resultado de diversos processos de difusão (SHACKELFORD, 2008).

3.5.1 Processos termicamente ativados

Dentre os fatores que exercem maior influência na difusão, a temperatura é um dos mais significativos deles. Conforme se eleva a temperatura, ou seja, a energia térmica contida nos átomos, a capacidade de difusão também aumenta. Essa relação entre a temperatura e a taxa de difusão é dada pela equação 5, denominada equação de Arrhenius (ASKELAND, 2011):

$$Taxa = C \cdot e^{(-Q/RT)} \quad (\text{Eq: 5})$$

A equação 5 também pode ser escrita aplicando o logaritmo natural em ambos os membros, obtendo a equação 6.

$$\ln \ln (taxa) = \ln \ln (C) - (Q/RT) \quad (\text{Eq: 6})$$

Onde: C é uma constante; Q é a energia de ativação (cal/mol); R é a constante universal dos gases; T é a temperatura em Kelvin (K).

3.5.2 Taxa de difusão (Primeira lei de Fick)

Em um regime estacionário, ou seja, onde as características indispensáveis para a difusão se mantêm inalteradas durante o decorrer do tempo, a taxa com que as partículas se difundem no interior de um material são medidas em função do fluxo, que corresponde ao número de átomos que atravessam uma determinada área durante um intervalo de tempo. A fluência desses átomos ou partícula em regime estacionário é dada pela equação 7, chamada de Primeira Lei de Fick (SHACKELFORD, 2008):

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Eq: 7})$$

Onde: J é o fluxo; D é o coeficiente de difusão ou difusibilidade (cm²/s); dc/dx é o gradiente de concentração (átomos/cm³.cm).

Quando a concentração (Δc) é plotada em função da distância (Δx), a curva resultante é chamada de perfil de concentração, e a tangente em um ponto particular da curva é denominado gradiente de concentração. O gradiente de concentração é elemento termodinâmico que proporciona a difusão, em escala microscópica, e mostra como a composição de um dado material é alterada de acordo com a distância.

3.5.3 Difusão em regime não-estacionário

Na maioria dos casos que envolve a difusão, as condições de contorno são dadas em função de um regime não-estacionário, ou seja, as condições são transientes e mudam no decorrer do tempo. Nesses casos, o gradiente de concentração e o fluxo de difusão em um ponto específico variam com o decorrer do tempo. Com isso, a equação 7, não é mais suficiente, mas sim a equação 8, diferencial parcial seguinte denominada Segunda Lei de Fick (CALLISTER, 2016):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{Eq: 8})$$

Se considerarmos que o coeficiente de difusão (D) for independente da composição, a equação 8 pode ser simplificada para seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Eq: 9})$$

A solução para a equação 9 depende das condições de contorno aplicada em cada situação específica. Uma dessas soluções é mostrada na equação 10, abaixo:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: c_s é a concentração dos átomos na superfície do material; c_0 é a concentração uniforme inicial dos átomos em difusão no material; c_x é a concentração dos átomos no local x ; $\text{erf} (x/2\sqrt{Dt})$ é a função de erro de Gauss.

3.6 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURA

Uma vez que o produto da oxidação de metais permanece sobre o substrato, a taxa em que a reação se processa pode ser determinada medindo-se o ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação (CALLISTER, 2012).

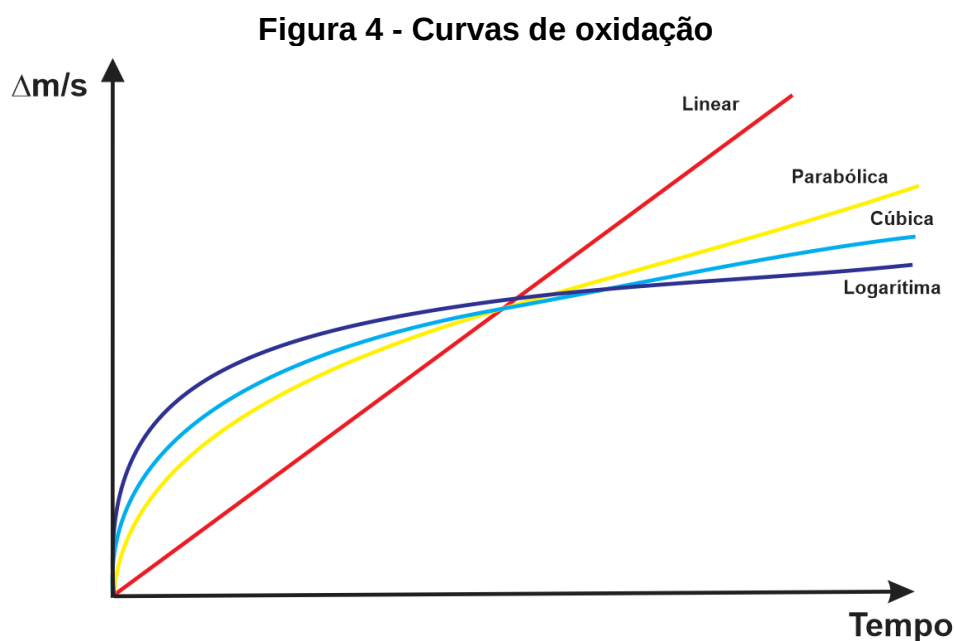
A taxa de formação de um óxido na superfície de um metal **M** pode ser descrita pela equação 11, a qual concorda com uma reação estequiométrica do tipo:



Onde **M** representa o metal e **O** representa o Oxigênio de reação. Esta pode ser investigada por diversos métodos, sendo que a quantificação da reação da mesma deve ser realizada por: quantidade de metal consumido; quantidade de Oxigênio consumido; quantidade de óxido produzido.

O crescimento da camada formada sobre a superfície de um aço inoxidável quando submetido a uma atmosfera oxidante, está relacionada com o transporte de íons e de elétrons através da película de óxido. O processo difusional catiônico ocorre com mais frequência que o aniônico, em decorrência dos íons metálicos geralmente serem maiores que os íons de Oxigênio (GENTIL, 2003).

As equações que representam a velocidade de oxidação de um dado metal com o tempo são funções da espessura da camada de óxidos e da temperatura. Existem três equações principais que exprimem a espessura da película formada em qualquer metal em função do tempo de oxidação. A Figura 4 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação: linear, parabólica, cúbica e logarítmica (CALLISTER, 2012).



Fonte: CALLISTER (2012).

3.6.1 Lei linear

A oxidação linear é característica de metais nos quais se forma uma película porosa ou trincada, sob essas circunstâncias, o oxigênio está sempre disponível para a reação com a superfície metálica, pois o óxido não atua como barreira à reação. No caso da cinética linear, o crescimento da película de óxido é controlado por uma reação química interfaciais rápidas e obedecem às leis lineares (HUNTZ, 1996):

O crescimento do óxido é independente da espessura do mesmo, que pode ser expresso pela equação 12 (CALLISTER, 2012):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right) = k_l t \quad (\text{Eq: 12})$$

Onde: $(\Delta m/S)$ é o ganho de massa por unidade de área; t é o tempo de oxidação e k_l é a constante linear de oxidação, expressa em $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

3.6.2 Lei parabólica

A difusão de íons através da camada de óxido da maioria dos metais conduz a uma lei parabólica na qual a velocidade de crescimento do filme decresce com o tempo. Isso significa que o filme proporciona total proteção ao substrato. Se o crescimento do filme de óxidos sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através do filme), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo. Assim, após a formação do óxido inicial, a "oxidação posterior" pode ser separada em duas etapas: Reações nas interfaces metal/óxido e óxido/oxigênio, que controla a velocidade inicial e transporte de material na forma de cátions metálicos, ânions de oxigênio e elétrons, através do óxido. Isso significa que a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo (CALLISTER, 2012).

O crescimento parabólico de óxidos, sulfetos e outros compostos podem ser descritos na equação 13:

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_{p_0} + k_p t \quad (\text{Eq: 13})$$

Onde: t é o tempo de oxidação dado em segundos; $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2$ é o ganho de massa por unidade de área; k_{p_0} é uma constante de oxidação que depende de cada material e k_p é a constante parabólica de oxidação. Sendo, k_p com dimensões: $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$.

Esta constante permite uma comparação simples e rápida da taxa de oxidação para diferentes óxidos. A lei parabólica pode também ser escrita em função

da espessura do filme, ao invés do ganho de massa, através da equação 14, (HUNTZ **et al.**, 2007).

$$X^2 = k_0 + k_c t \quad (\text{Eq: 14})$$

Onde: x^2 é o quadrado da espessura do filme formado e k_c é a constante parabólica de oxidação e t é o tempo de oxidação.

Normalmente os metais que durante processo de oxidação formam filmes protetores, muito finos, pouco porosos e aderentes à superfície do metal apresentam oxidação parabólica obedecendo à lei de Wagner, de modo que a espessura da camada gerada não tem aumento significativo com o passar do tempo, devido a presença do óxido que dificulta a difusão iônica e eletrônica (SABIONI, 2013).

3.6.3 Lei logarítmica

Ocorre, geralmente, na oxidação inicial de muitos metais, que se oxidam rapidamente no início e depois lentamente, tornando a espessura da película praticamente constante com o tempo (GENTIL, 2003).

No caso da cinética de oxidação que obedece à lei logarítmica, as camadas de óxido são formadas principalmente em temperaturas relativamente baixas e, portanto, raramente é aplicável aos problemas de engenharia a alta temperatura. Essa lei é representada através da equação 15.

$$\frac{\Delta M}{s} = k_e \cdot \log(a \cdot t + b) \quad (\text{Eq: 15})$$

Onde, o k é a constante logarítmica, b e c são constantes e k_e é a constante logarítmica.

A cinética logarítmica é observada em camadas finas de óxido a baixas temperaturas, como no caso do alumínio, ferro, cromo e cobre à temperatura ambiente, (PHILIBERT, 1991). Os filmes extrafinos (espessura menor que 3nm), geralmente formados à temperatura ambiente, crescem de acordo com a lei logarítmica (GEMELLI, 2001).

Em geral na oxidação de metais, observa-se inicialmente um comportamento linear, conduzido posteriormente, por uma lei parabólica, durante crescimento da

camada protetora. A expansão da espessura leva a película a fraturar-se o que permite o reinício do processo de formação da camada (CASTRO, 2005; BIRKS *et al.*, 2006).

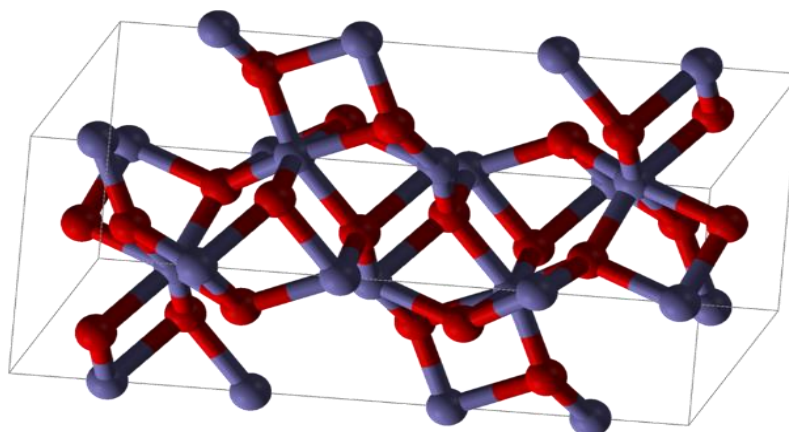
3.7 CARACTERÍSTICAS DA PELÍCULA PROTETORA DE Cr_2O_3

3.7.1 Estrutura e propriedades

No processo de oxidação a formação do filme de óxido sobre um aço inoxidável ocorre quando este é utilizado em ambientes oxidantes, sua função protetora ou não, o torna tecnologicamente importante, especialmente quando os aços são utilizados em altas temperaturas.

O óxido de ferro representado pela fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\left(\frac{2}{3}\right)$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 5).

Figura 5 - Estrutura cristalina do Fe_2O_3



Fonte: PORTO (2017).

A densidade do Cr_2O_3 é $5,20,92\text{g/cm}^3$ e a temperatura de fusão $2265,6\text{ }^\circ\text{C}$, dados obtidos através de cálculos de estruturas foram fornecidos pelo banco de dados capes e processados pelo software Diamond (Tabela 1).

Tabela 1 - Dados estruturais e constantes físicas do Cr₂O₃

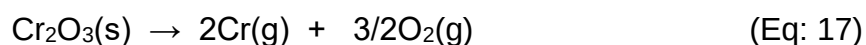
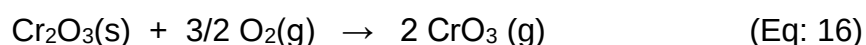
Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Tipo de Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)	Volume Atômico	Peso Molecular	Densidade	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Hexagonal compacta	R $\bar{3}c$	Coríndon	a=4,962 c=13,598	289,823 x 10 ⁻²⁴	151,998	5,21-5,22	2265,6 ±25	3999,8

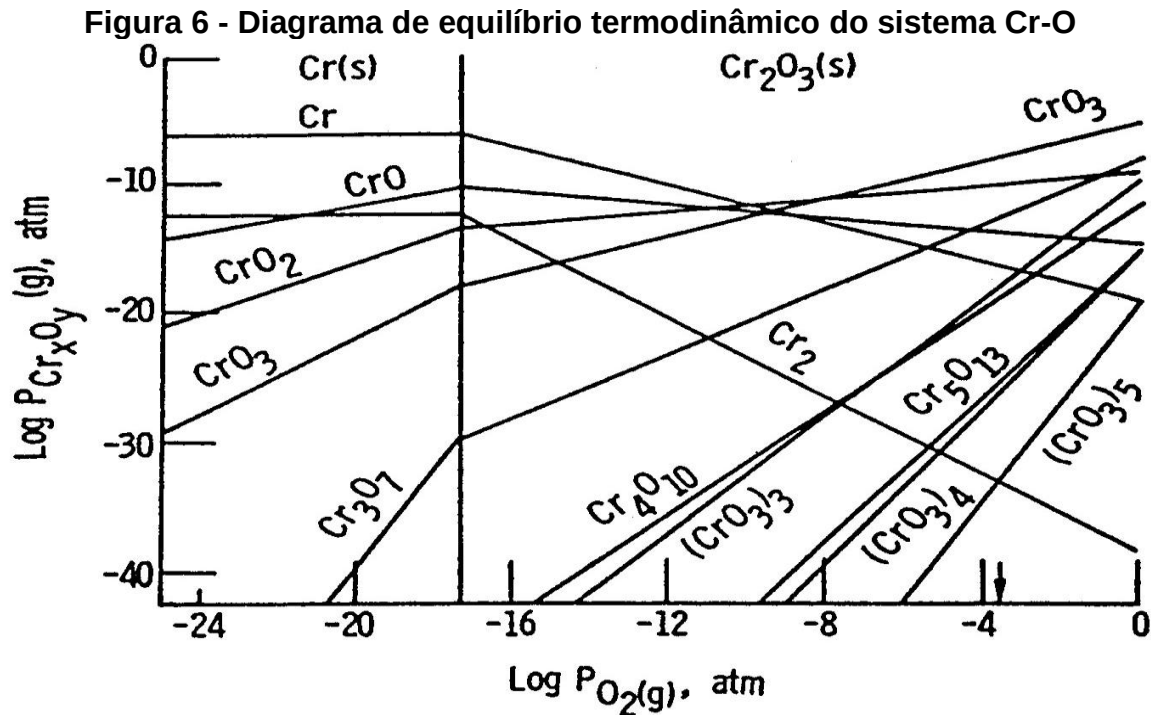
Fonte: PORTO (2017).

3.7.2 Evaporação em altas temperaturas

Quando oxidado em atmosfera oxidante a camada de óxido de cromo formada sobre um aço inoxidável tende a volatilizar acima de 1000 °C (SABIONI *et al.*, 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de Cr₂O₃.

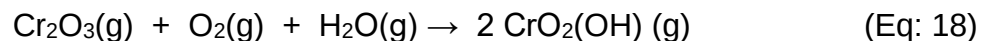
A figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O construído por Stearns *et al.*, (1974), onde estão indicadas as fases voláteis presentes à 1223°C sob pressão de oxigênio variável (pO₂), verifica-se que à elevada pressão de oxigênio, a fase volátil predominante é CrO₃, enquanto que à baixa pressão de oxigênio a fase predominante é Cr metálico. A densidade do óxido de cromo é 5,21 g/cm³ e sua temperatura de fusão é de 2266°C. A volatilização desse óxido pode ser descrita pelas equações 16 e 17.





Fonte: BIRKS et al. (2006).

Uma fase importante que não está representada na figura 6 é $\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{g})$, que se forma em presença de umidade, através da equação 18.



3.7.3 Defeitos pontuais no Cr_2O_3

Dependendo da pressão parcial de oxigênio, o óxido de cromo (Cr_2O_3) pode se comportar como um semicondutor do tipo “n” ou semicondutor do tipo “p”. Na condição de óxido do tipo “n”, com metal em excesso, a introdução de íons metálicos de baixa valência dentro da rede cristalina aumenta a concentração de íons metálicos intersticiais e reduz o número de elétrons em excesso, aumentando a taxa de oxidação. Na condição de óxido do tipo “p”, com deficiência em metal, a incorporação de cátions de baixa valência diminui a concentração das lacunas de cátions e aumenta o número de vazios de elétrons, reduzindo a taxa de oxidação.

Em geral, considera-se que o Cr_2O_3 é um semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio, tendo como defeito atômico majoritário lacunas de cromo com carga efetiva -3 . Utilizando-se a notação de Kröger e Vink, a formação desse defeito é descrita pela equação 19 (ATKINSON, 1985):



Onde: O_O^x é o íon de oxigênio em um sítio regular, V_{Cr}''' é a lacuna de cromo ionizada três vezes negativamente, e $h^\cdot$ representa o buraco eletrônico. Nesse caso, a condição de eletro neutralidade é dada por $3[V_{Cr}'''] = [h^\cdot]$.

O Cr_2O_3 , à baixas pressões parciais de oxigênio, é considerado um semicondutor do tipo “n”, tendo como defeito atômico majoritário Cr_i''' o formado pela equação 20.



Onde: Cr_i''' representa o íon de cromo num sítio intersticial com carga efetiva de +3.

Com a condição de eletro neutralidade $3[Cr_i'''] = [e']$, onde e' representa o elétron. Aplicando-se a lei de ação das massas, vem: $k = \frac{[V_{Cr}''']^2 \cdot [h^\cdot]^6}{p_{O_2}^{3/2}}$.

Utilizando-se a condição de eletro neutralidade: $[h^\cdot] = 3[V_{Cr}''']$ e sabendo-se que: $k = \exp\left(-\frac{\Delta G'_{Cr}}{RT}\right)$, pode-se demonstrar que a equação 21, do defeito para o V_{Cr}''' é:

$$[V_{Cr}'''] = 3^{\frac{3}{4}} P_{O_2}^{\frac{3}{16}} \exp\left(\frac{\Delta G'_{Cr}}{8RT}\right) \quad (\text{Eq: 21})$$

À baixa pressão de oxigênio, o defeito catiônico majoritário no Cr_2O_3 é o Cr_i''' .

A formação desse defeito pode ser descrita através da equação 22:



Pela lei da ação das massas tem-se a equação 23.

$$k = P_{O_2}^{\frac{3}{2}} \cdot [e']^6 \cdot [Cr_i''']^2 \quad (\text{Eq: 23})$$

Sabendo-se que: $k = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Cr_i^{''''}}}{RT}\right)$ e que a condição de eletro neutralidade é dada por: $[e'] = 3[Cr_i^{''''}]$, que pode-se demonstrar através da equação 24.

$$[Cr_i^{''''}] = 3^{-3/4} \cdot p_{O_2}^{-3/16} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Cr_i^{''''}}}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 24})$$

Para um óxido do tipo Cr_2O_3 , outros defeitos podem ser considerados como os de Frenkel, Schottky, defeitos eletrônicos intrínsecos e impurezas. Consequentemente, há diversas possibilidades de condições de eletro neutralidade para esse material (SABIONI, 2012).

As concentrações dos defeitos pontuais – atômicos ou eletrônicos – podem ser representadas pela equação 25, geral do tipo:

$$[d] = A \cdot p_{O_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 25})$$

Onde: n é uma constante que depende do tipo de defeito, da sua carga e da condição de eletro neutralidade; e $\Delta \tilde{G}$ é a variação de energia livre aparente.

$\Delta \tilde{G}$ é diferente da energia livre verdadeira por um fator que depende do tipo do defeito e de sua carga. Por exemplo, para $V_{Cr}^{''''}$ tem-se: $\Delta \tilde{G}_{V_{Cr}^{''''}} = \frac{\Delta G_{V_{Cr}^{''''}}}{8}$.

Na tabela 2, observa-se valores possíveis para n relativos a diversos defeitos pontuais atômicos e eletrônicos para as sub-redes do oxigênio e do cromo no Cr_2O_3 (SABIONI **et al.**,1999). Os defeitos mais importantes para a interpretação de filmes de óxidos formados por oxidação de metais são $V_{Cr}^{''''}$ e $Cr_i^{''''}$, para a sub-rede do cromo e, $V_O^{''}$ e $O_i^{''}$ para a sub-rede do oxigênio (SABIONI, 1999).

Tabela 2 - Valores de n possíveis para o Cr_2O_3 , para diferentes condições de eletro neutralidade (SABIONI et al.,1999)

Neutralidade Elétrica	Defeitos pontuais em sub-redes de Cr		Defeitos pontuais em sub-redes de O				Defeitos eletrônicos		Comportamento Elétrico esperado
	$(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}})$	$(\text{Cr}_i^{\text{'''}})$	$(O_i^{\cdot})$	$(O^{\cdot})$	$(V_o^{\cdot})$	$(V_o^{\cdot\cdot})$	$(e^{\cdot})$	$(h^{\cdot})$	
(1) $(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}}) = (\text{Cr}_i^{\text{'''}})$	0	0	1/4	0	1/4	0	-1/4	1/4	lônico intrínseco
(2) $3(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}}) = 2(V_o^{\cdot\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	lônico intrínseco
(2') $3(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}}) = (V_o^{\cdot})$	-3/16	3/16	3/16	-1/8	-3/16	1/8	-5/16	5/16	lônico intrínseco
(3) $(O_i^{\cdot}) = (V_o^{\cdot\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	lônico intrínseco
(3') $(O_i^{\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	lônico intrínseco
(3'') $2(O_i^{\cdot\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	-1/4	1/4	1/6	1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	lônico intrínseco
(3'') $(O_i^{\cdot}) = 2(V_o^{\cdot\cdot})$	-1/4	1/4	1/6	-1/6	-1/6	1/6	-1/3	1/3	lônico intrínseco
(4) $(e^{\cdot}) = (h^{\cdot})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor intrínseco
(5) $(h^{\cdot}) = 3(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}})$	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo p
(6) $(e^{\cdot}) = 3(\text{Cr}_i^{\text{'''}})$	3/16	-3/16	5/16	1/8	-5/16	-1/8	-3/16	3/16	semicondutor tipo n
(7) $(e^{\cdot}) = (V_o^{\cdot})$	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo n
(8) $(h^{\cdot}) = (O_i^{\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	semicondutor tipo p
(8') $(h^{\cdot}) = 2(O_i^{\cdot\cdot})$	1/4	-1/4	1/3	1/6	-1/3	-1/6	-1/6	1/6	semicondutor tipo p
(9) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = (e^{\cdot})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(10) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = (h^{\cdot})$	3/4	-3/4	1/2	1/2	-1/2	-1/2	0	0	semicondutor extrínseco
(11) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = 3(V_{\text{Cr}}^{\text{'''}})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(12) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = 3(\text{Cr}_i^{\text{'''}})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13) $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = 2(O_i^{\cdot\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	iônico extrínseco
(13') $\alpha(F_{\text{Cr}}^{\alpha}) = (O_i^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	iônico extrínseco
(14) $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = 2(V_o^{\cdot\cdot})$	0	0	1/4	0	-1/4	0	-1/4	1/4	lônico extrínseco
(14') $\beta(F_{\text{Cr}}^{\beta}) = (V_o^{\cdot})$	-3/4	3/4	0	-1/2	0	1/2	-1/2	1/2	lônico extrínseco

Fonte: PORTO (2017).

3.8 TEORIA DE WAGNER PARA A OXIDAÇÃO EM METAIS

Considerando a equação 25 é possível mostrar que a difusão catiônica ou aniônica (D) é proporcional a concentração dos defeitos atômicos (d), isto é, $D \propto [d]$. Nos aços inoxidáveis o crescimento do filme de Cr_2O_3 ocorre pela difusão de cromo do substrato metálico em direção ao exterior e pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato através do filme de óxido. Estes dois elementos controlam a difusão, que depende especificamente dos defeitos pontuais atômicos presentes no filme.

A teoria de oxidação de Wagner baseia-se no crescimento de óxidos monocamadas e protetores que obedecem à lei de crescimento parabólica. Considera-se que o equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás é atingido e que a solubilidade do oxigênio no metal é desprezível (GEMELLI, 2001).

Para óxidos puros e não-estequiométricos, a concentração de defeitos, e consequentemente a difusão, pode depender não só da temperatura, mas também da pressão de oxigênio. Como no caso geral $[d] \propto p_{\text{O}_2}^n$, vem $D \propto p_{\text{O}_2}^n$. Entretanto, em óxidos formados sobre aços, o Cr_2O_3 não é puro, devido à difusão de elementos como o Mn, Fe e outros e, nesse caso, a concentração dos defeitos responsáveis pela difusão V_{Cr}''' e Cr_i''' para o cromo e V_{O}'' e O_i'' para o oxigênio, não dependem da pressão de oxigênio ($n = 0$). De acordo com Sabioni et al. (1992), a difusão em contorno de grão do oxigênio e do cromo, não dependem da pressão de oxigênio.

Pela teoria da oxidação de Wagner, pode-se relacionar a constante parabólica de oxidação, c e k , aos coeficientes de difusão das espécies atômicas que asseguram o crescimento de um filme de óxido (HUNTZ, 1996; SABIONI, 2013), através da equação 26.

$$k_c = \int_{P_{\text{O}_2(i)}}^{P_{\text{O}_2(e)}} (1,5D_{\text{Cr}}^{ef} + D_{\text{O}}^{ef}) d \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{Eq: 26})$$

Onde O_2 é a pressão parcial de oxigênio na interface óxido/gás, $P_{\text{O}_2(i)}$ é a pressão parcial de oxigênio na interface metal/óxido, D_{Cr}^{ef} e D_{O}^{ef} são os coeficientes de difusão efetivos do cromo e do oxigênio, respectivamente (SABIONI, 2013).

O coeficiente de difusão efetivo D^{ef} é dado pela equação 27.

$$D^{ef} = (1 - f)D + fD' \quad (\text{Eq: 27})$$

Onde D é o coeficiente de difusão em volume, D' é o coeficiente de difusão inter granular e f é a fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão. O valor de f é dado em função da largura do contorno de grão (δ) e do tamanho de grão médio (ϕ), ou seja, $f = \frac{3\delta}{\phi}$.

Considerando que as difusividades do oxigênio e do cromo não dependem da pressão de oxigênio, a equação 27 pode ser escrita na forma da equação 28, (SALGADO, 2009; SABIONI, 2014):

$$k_c = (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \ln \frac{P_{O_2(e)}}{P_{O_2(i)}} \quad (\text{Eq: 28})$$

Pode-se observar que a constante parabólica de oxidação, k_c ou k_p , varia com a temperatura segundo uma lei de Arrhenius dada pela equação 29, (KOFSTAD, 1988):

$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 29})$$

Onde A é uma constante, Q é a energia de ativação da oxidação, R é a constante universal dos gases e seu valor corresponde a 8,31J/mol·K e T é a temperatura absoluta dada em Kelvin.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O trabalho desenvolvido nesta pesquisa é de caráter experimental, na qual foram utilizados os aços AISI 409, AISI 439 e AISI 441. As amostras usadas foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Inox do Brasil na forma de placa com as dimensões 10cm x 1cm x 0,6mm.

4.1.1 Aço AISI 409

Este aço é estabilizado com Titânio e apresenta característica bifásica (Ferrítica/Austenítica) acima de 850 °C. A composição química do referido aço está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química do aço AISI 409 (% em massa)

C	Mn	Si	Cr	P	S	Ti
0,03	1,00	1,00	10,5 – 11,7	0,04	0,02	Ti = 6x(CxN) Min 0,70 Max

Fonte: CARBÓ (2008).

Um dos aços inoxidáveis de grande utilidade é o ferrítico AISI 409, usado em conversores catalíticos e escapamentos automotivos, possui boa resistência à corrosão, preço moderado e boa resistência a sensitização durante ciclos térmicos (VAZQUEZ, 2011).

Os inoxidáveis ferríticos AISI 409 não estão totalmente protegidos, são suscetíveis a corrosão intergranular, causado pelo empobrecimento em cromo das regiões adjacentes aos contornos de grãos, a qual o mesmo se torna frágil a 475°C e o fenômeno da oxidação aumenta com a elevação da temperatura (SERRA **et al.**, 2018).

4.1.2 Aço AISI 439

Os tipos de aços inoxidáveis AISI 439, possuem principalmente em sua liga: Ferro + Cromo e possuem também o titânio. São magnéticos, não endurecíveis por esfriamento rápido de alta temperatura, apresentam uma melhor resistência à corrosão. A composição química do referido aço está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química do aço AISI 439 (% em massa)

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti
439	0,006	0,18	0,42	0,033	0,001	17,01	0,23	0,17	0,15

Fonte: RODRIGUES (2014).

O aço AISI 439 é um aço relativamente novo no mercado e compete com o AISI 304 para aplicações a altas temperaturas. A ausência de níquel nos aços AISI 439, AISI 430A e AISI 430E (ferríticos) faz destes aços um produto de menor custo frente aos aços austeníticos (SABIONI *et al.*, 2010), justificando, assim, sua substituição em aplicações para as quais ambos possam ser usados e a pertinência de investigar o comportamento de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 439 em altas temperaturas e atmosfera de Argônio.

Em aplicações à altas temperaturas, em atmosferas oxidantes, o aço ferrítico AISI 439 é mais resistente à oxidação que o aço austenítico AISI 304. Todavia, os ferríticos são de uso mais restrito que os austeníticos, pois, possuem baixas ductilidade e soldabilidade (SABIONI *et al.*, 2003).

4.1.3 Aço AISI 441

O aço inoxidável ferrítico AISI 441, estabilizado com Ti e Nb, é comumente usado na fabricação de catalisadores na indústria automotiva. O Cr, Nb e Ti adicionados a ligas melhoram a resistência à corrosão sob tensão e propriedades mecânicas por endurecimento por solução sólida (SELLO, 2011). A composição química do referido aço está descrita na Tabela 5.

Muitos estudos relataram o comportamento de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 441. No entanto, dados publicados sobre o crescimento da camada de óxido no mesmo a altas temperaturas é escasso (SALGADO *et al.*, 2017).

Tabela 5 - Composição química do aço AISI 441 (% em massa)

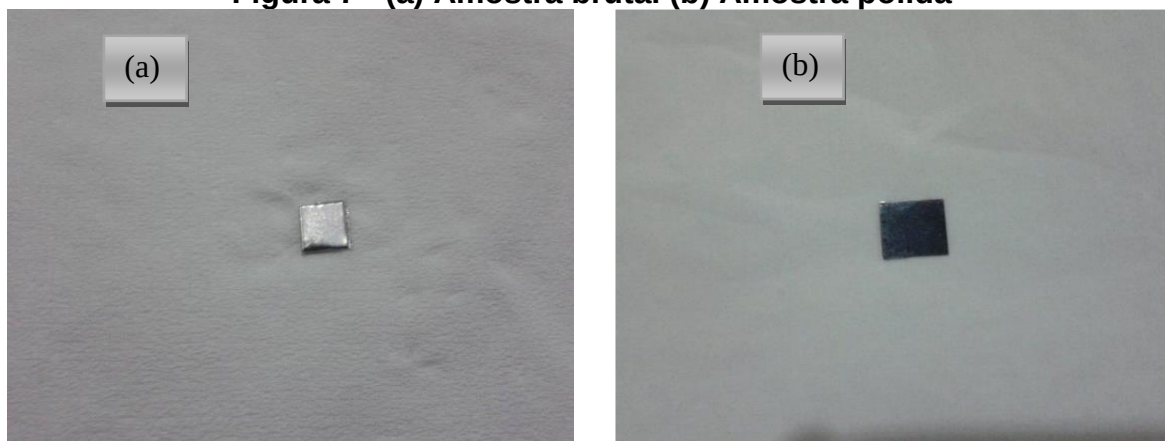
Aço	C	Mn	Si	P	Nb	S	Cr	Ni	Ti
441	0,03	1,00	1,00	0,04	0,3 – 1,00	0,015	17,5- 18,5	0,50	0,10-0,60

FONTE: ARCELORMITTAL (2008).

Com a composição química do material pode-se identificar as fases e os compostos após a oxidação. As etapas de desenvolvimento desta pesquisa foram as seguintes: preparação das amostras, oxidação, caracterização química e microestrutural dos filmes.

4.1.4 Metalografia

As dimensões das amostras dos aços inoxidável ferrítico AISI 409, AISI 439 e AISI 441 usadas nesta pesquisa são de 10 mm x 10 mm x 0,6 mm, oxidadas em atmosfera de argônio, como mostra a figura 7.

Figura 7 - (a) Amostra bruta. (b) Amostra polida

Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Neste ensaio foi usado o protocolo utilizado nos trabalhos de Salgado (2009), Sabioni (1992), Serra (2014) e Porto (2017), normatizado pela ABNT NBR 13284/1995. A presente norma determina as condições exigíveis na preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica em metais e suas ligas.

Para fazer o tratamento metalográfico utilizou-se fita adesiva para fixar as amostras (Figura 8) em seguida as amostras foram lixadas nas duas superfícies com lixas de carbeto de silício de granas 1000, 1200 e 2000.

Figura 8 - Amostra fixa em fita adesiva



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Iniciou-se o lixamento úmido, sendo essencial para o processo de preparação de uma superfície lisa e plana da amostra, com adição de fluxo contínuo e constante de água em lixas de granulações de 1000 e em seguida na de 1200 e 2000 respectivamente, mudando de direção em 90° em cada mudança de lixa até desaparecerem os traços da lixa anterior. O processo de lixamento foi realizado em uma Politriz modelo “PL02 E” de duas velocidades (Figura 9).

Figura 9 - Politriz usada no processo de lixamento



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Na mudança de uma lixa para outra, as amostras foram lavadas com água natural e sabão neutro para que fosse retirada a liga colante da fita adesiva e em

seguida lavada em um ultrassom “Limp Sonic” LS-3DA-2/X. As amostras foram lavadas no ultrassom no tempo mínimo de 9 minutos, sendo que a cada três minutos a água era substituída para com isso evitarmos sua contaminação. A figura 10 ilustra o equipamento de ultrassom, operando no processo de limpeza das amostras.

Figura 10 - Ultrassom do Laboratório de Materiais do CESC/UEMA



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Finalizado o processo de lixamento e limpeza, iniciou-se o polimento das amostras que tem como objetivo deixar a superfície da amostra espelhada e sem nenhuma ranhura provocada no processo de lixamento.

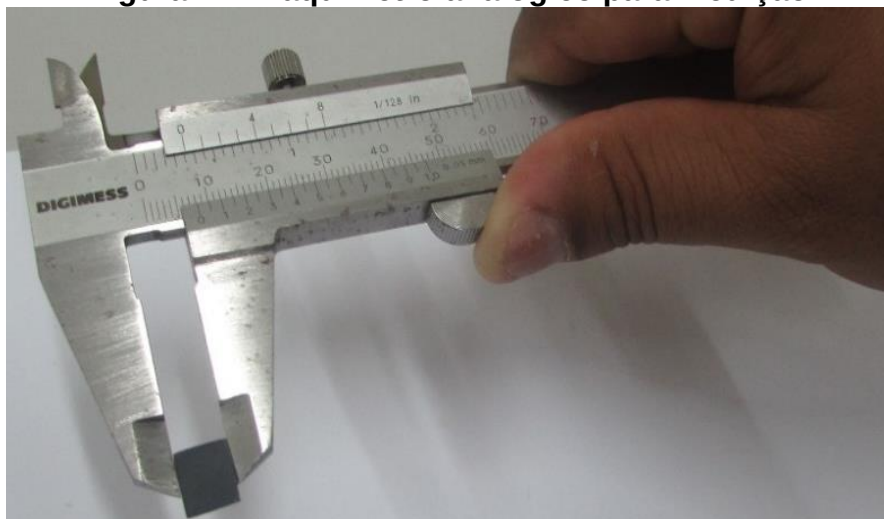
Para este processo, utilizou-se pano de veludo para polimento metalográfico e com abrasivo lubrificante e pastas de diamante de granulometrias de 3 μm e 1 μm respectivamente, sendo que cada pasta tinha seu pano de veludo, para evitar contaminação e assim evitar riscos nas amostras, uma pequena quantidade de lubrificante específico para polimento com pasta de diamante era adicionado ao pano, esse processo de polimento realizado de forma totalmente manual.

Nesta etapa, na mudança de uma pasta para outra as amostras foram lavadas com água destilada no ultrassom seguindo o mesmo processo realizado no lixamento das amostras. Por fim, mergulharam-se as amostras em acetona (tipo PA) para remover os últimos resíduos e impurezas presentes nas superfícies das amostras que em seguida eram secas com o auxílio de um aspirador/jateador de ar (Master sux).

4.1.5 Medição de massa e comprimento das amostras

Logo após a realização do processo metalográfico, limpeza em ultrassom e com acetona, foi realizada a medição de massa e comprimento das amostras. Inicialmente realizou-se as medidas de comprimento nas duas laterais das amostras, com auxílio de um paquímetro “Digimess” (Figura 11). Em seguida foram realizadas medidas de massa utilizando uma balança de precisão “Shimadzu” “AUY220” (Figura 12). Esse procedimento é feito antes e após a oxidação para que seja determinado o ganho/perda de massa do aço.

Figura 11 - Paquímetro analógico para medição



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 12 - Balança de Precisão para medição da massa das amostras



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

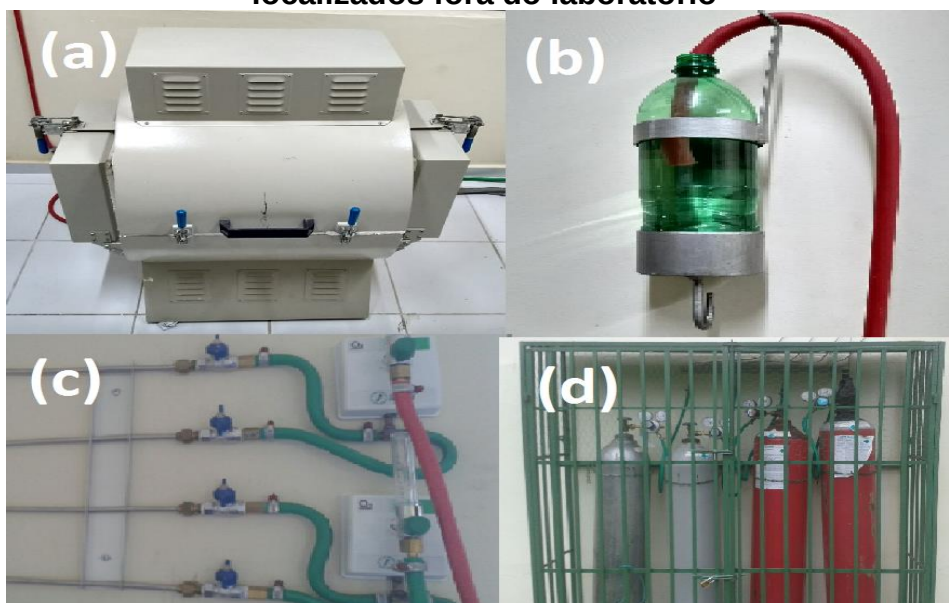
4.2 OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o preparo das amostras, as mesmas foram colocadas em um forno tubular JUNG mostrado na figura 13a por meio de um tubo de sílica ao qual o mesmo é totalmente preenchido por gás argônio após ser instalado no forno por uma mangueira em uma das extremidades do tubo, na outra extremidade a pressão do gás argônio é controlada usando uma adaptação, em que consiste em uma garrafa PET com uma mangueira em seu interior como mostra a figura 13b, o fluxo do gás é controlado contando as bolhas de gás que saem pela boca da mangueira.

Durante os primeiros 5 minutos de oxidação o fluxo é ajustado para 150 bolhas por minuto para que a quantidade de gás no interior do tubo possa ser totalmente homogênea, após os 5 minutos nessa pressão ajustamos o fluxo de gás para 100 bolhas por minutos onde esse ajuste permanece até o término da oxidação.

O acerto da pressão do gás é feito por um regulador de pressão chamado de fluxômetro como mostrado na figura 13c, instalado na parede do laboratório próximo do forno para o fácil e rápido manuseio do gás, esse fluxômetro regula a pressão do gás vindo de um cilindro que está instalado na parte externo do laboratório como mostra a figura 13d.

Figura 13 - (a) Forno tubular JUNG. (b) Suporte feito para a identificação da pressão dentro do tubo de sílica. (c) Fluxômetros. (d) Cilindros com gás localizados fora do laboratório



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

As amostras foram oxidadas durante 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h em forno tubular nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C em atmosfera de argônio. Após o termino do tempo de oxidação fecha-se o fluxômetro do gás e retira rapidamente a amostra do forno. Depois de retirada a mesma é deixada dentro do tubo esfriando, após o esfriamento é removida do tubo com bastante cuidado, pois se caso a amostra sair de dentro do tubo rapidamente e sofrer algum impacto o filme de óxido complexo formado sobre a superfície do aço pode ser prejudicado, ou até mesmo algumas partes desse filme pode sair da amostra provocando assim uma perda de massa que afetaria drasticamente os resultados do comportamento da cinética de oxidação.

Após a oxidação de cada amostra, a mesma tem sua massa medida novamente através da balança de precisão, com o intuito de mensurar o ganho ou perda de massa por unidade de área durante todo o processo de oxidação, para colher os dados e posteriormente determinar o comportamento da cinética de oxidação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.3.1 Microscopia óptica

Nesta etapa da pesquisa, foram realizadas imagens dos aços AISI 409, AISI 439 e AISI 441 antes e após a oxidação, utilizando-se um microscópio óptico. Dessa maneira, buscou-se verificar se todo o processo de polimento foi realizado com excelência e também, observar de imediato a película formada na superfície do aço, analisando se o mesmo apresentou sinais de corrosão que possa ter ocorrido durante o tratamento isotérmico.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV/SEM - Scanning Electron Microscopy) baseia-se no fenômeno de interação entre um feixe de elétrons e a amostra a ser analisada (DUARTE **et al.**, 2003).

O microscópio eletrônico de varredura, (MEV) é um equipamento versátil

que permite a obtenção de informações estruturais de diversas amostras e imagens de alta ampliação (até 300.000 X) e resolução de até 20 nm (REVISTAIH, 2012).

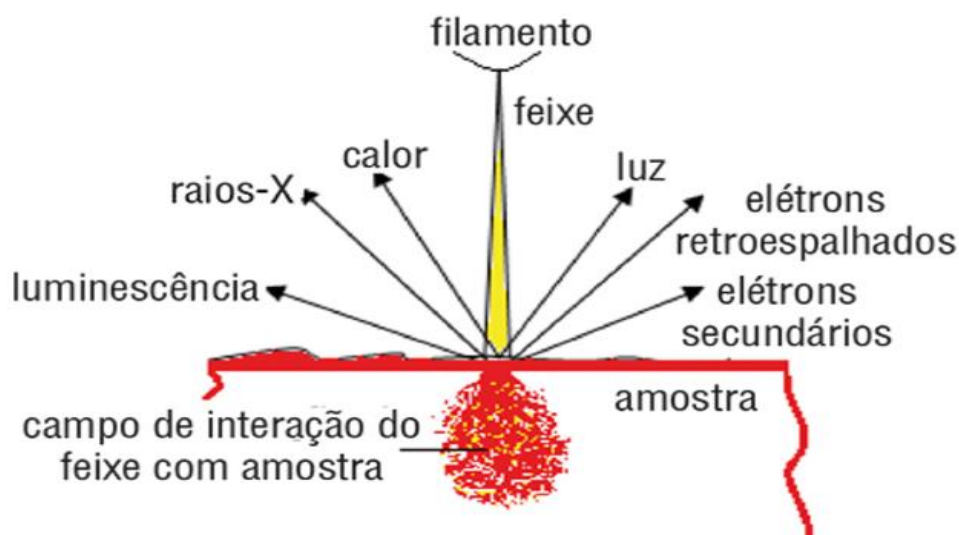
Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons excita certo volume da mesma, sendo que dessa interação elétrons-amostra alguns tipos de elétrons (secundários e retro espalhados), além de raios X característicos e cátodo de luminescência, são emitidos, podendo ser captados por diferentes detectores posicionados em pontos estratégicos dentro da câmara de amostras.

Durante o ensaio um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorre uma interação que pode variar de aproximadamente 1 μm a 6 μm de profundidade, dependendo da natureza da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retro espalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons, produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Os Raios X emitidos pela superfície da amostra fornecem a composição química de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de qualquer elemento presente (GEMELLI, 2001; REVISTAIH, 2012).

Da porção mais profunda do volume de interação são emitidos os raios X característicos, que permitem a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na porção da amostra que está sendo excitada, com base em espectrômetros de raios X por EDS ou WDS. Cada elemento químico presente no volume de amostra analisado gera um conjunto de picos característicos, sendo possível a determinação qualitativa e quantitativa de todos os elementos nele constituintes (GOLDSTEIN **et al.**, 2003).

A figura 14 representa a interação entre o feixe de elétrons emitido e a superfície de uma amostra, tendo-se como resultado o que foi descrito acima.

Figura 14 - Interação entre um feixe de elétrons com a superfície de uma amostra



FONTE: REVISTAIH (2012).

A Micrografia dos filmes óxidos foi realizada utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através desta técnica é possível a observar alguns elementos microestruturais que se formam sob a superfície do aço como, por exemplo, poros, grãos e as fases presentes no filme. Estas micrografias foram realizadas nas dependências do Centro Microscopia da UFMG.

As imagens tiveram como calibração do equipamento uma tensão de aceleração igual a 15 kV e ampliações nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C iguais a 10000, 5000, 2000 e 350 vezes respectivamente.

4.3.3 Caracterização química das películas de óxido

A técnica de Espectroscopia Dispersiva de Energia - EDS é uma técnica amplamente utilizada para a microanálise de materiais, um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. Consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra, provocando a mudança dos elétrons mais externos do material para níveis mais energéticos. Ao retornarem às suas posições iniciais, estes elétrons liberam energia, que possui comprimento de onda característico dos Raios X. A detecção dos Raios

X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS).

Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10s e cerca de 100s para avaliar um elemento na ordem de 1%. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada aos elétrons. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local.

Na caracterização química dos filmes realizada, para identificar os elementos químicos do óxido formado sobre o aço, foi utilizado o Espectrômetro de Energia Dispersiva - (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV - pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFGM) ilustrado na figura 15.

Figura 15 - Microscópio Eletrônico de Varredura - JEOL JSM - 6360LV



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

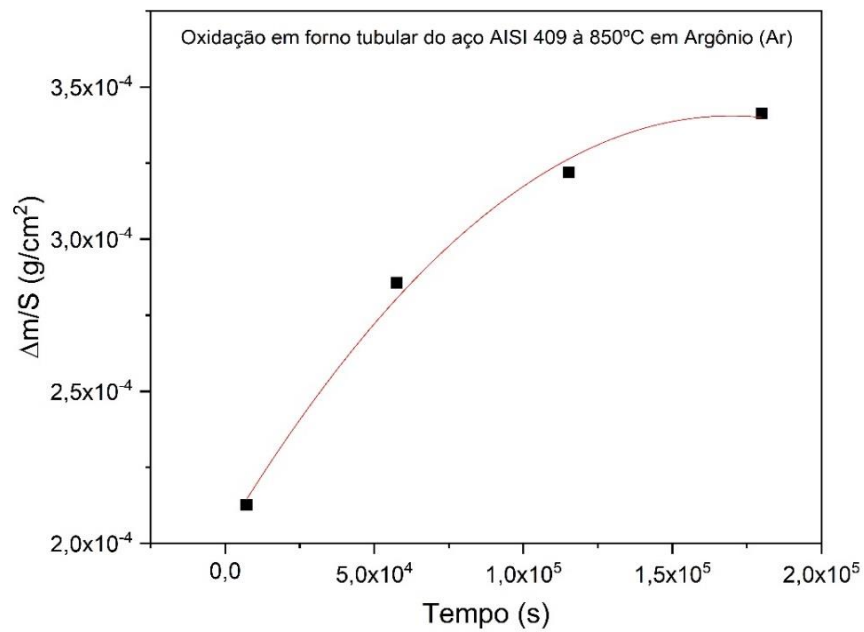
As informações seguintes destacam os resultados obtidos referentes a cinética de oxidação, análises microestruturais e análises químicas da película formada sobre os aços RESULTADOS E DISCUSSÃO AISI 409, AISI 439 e AISI 441 oxidados em atmosfera de argônio durante 2, 4, 8, 16, 32 e 50 horas em forno tubular.

5.1 COMPORTAMENTO DA OXIDAÇÃO DOS AÇOS AISI 409, AISI 439 E AISI 441 EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO

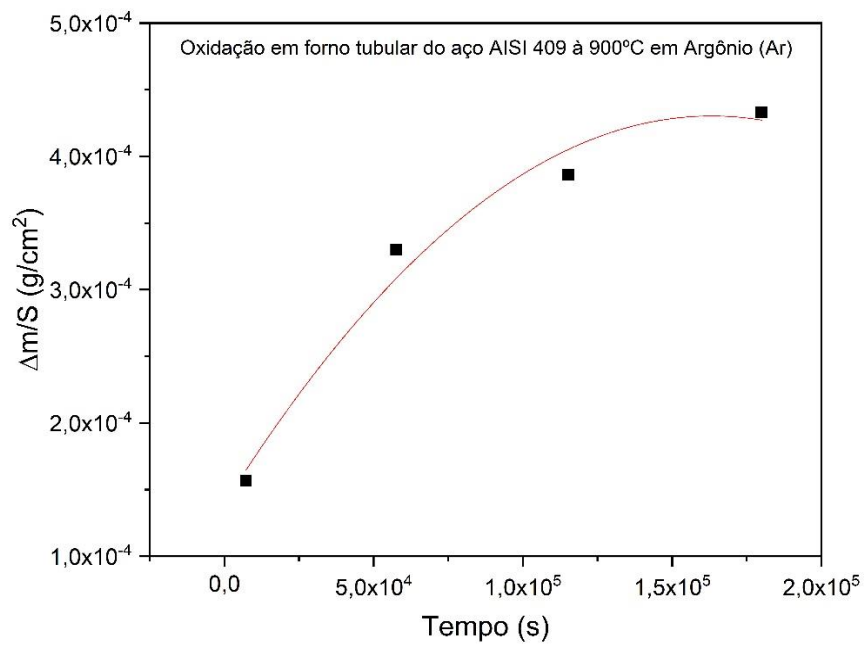
5.1.1 Cinética de oxidação do aço AISI 409

A cinética de oxidação do aço AISI 409 na atmosfera de argônio durante 2h, 16h, 32h e 50h entre as temperaturas propostas estão especificadas nas figuras 16, 17 e 18.

A cinética de crescimento da película de óxido formada sobre o aço AISI 409 nas temperaturas de 850°C e 900°C obedece a uma relação matemática parabólica, de forma que a cinética de oxidação ocorre por meio da difusão de oxigênio e/ou cátions através da película. Resultado semelhante encontrado nas análises realizadas por Serra & Salgado (2018), a qual o aço acima citado foi submetido a oxidação em termobalança a altas temperaturas em atmosfera de argônio. Esta técnica usada, em relação ao Forno Tubular é bem mais precisa pois é toda computadorizada.

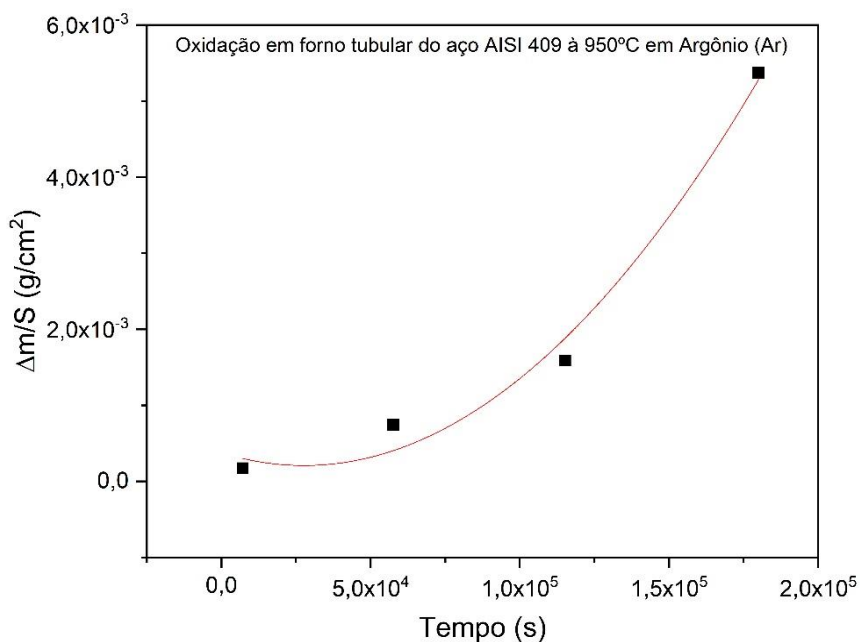
Figura 16 - Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 850°C

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 17 - Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 900°C

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 18 - Cinética de oxidação do aço AISI 409 a 950°C

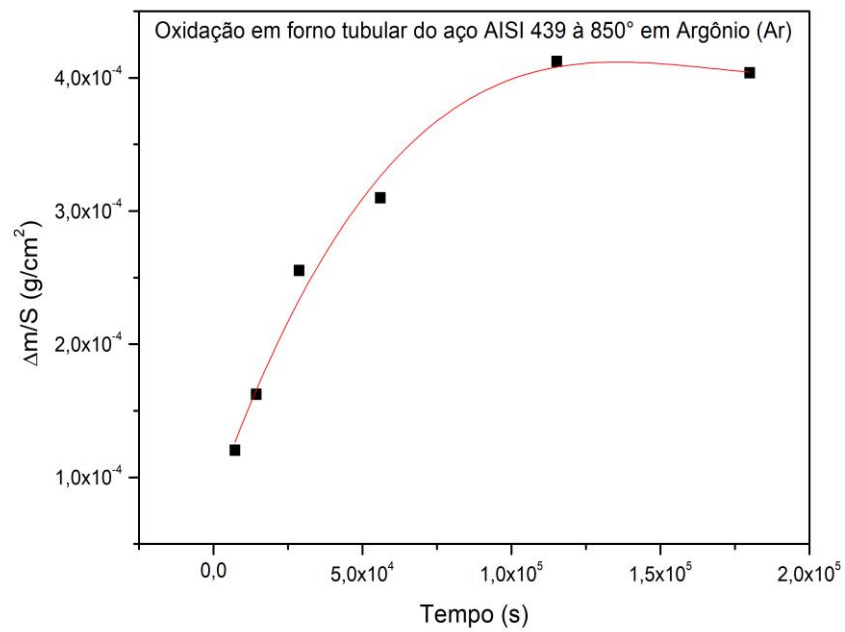


Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

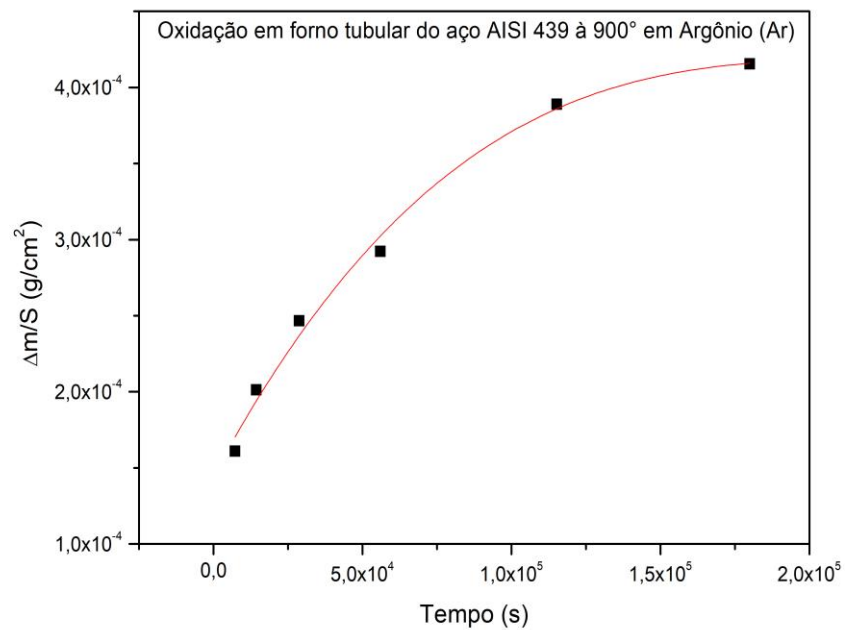
Verifica-se que a 850°C e 900°C o ganho de massa por unidade de área foi crescente até um determinado tempo, e subsequentemente tende a ser constante, caracterizando que o equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás é atingido, pois o oxigênio da atmosfera foi consumido nas reações com o metal, formando assim um filme de óxido que a princípio pode ser protetor. Em 950°C observa-se uma menor resistência a oxidação em relação as outras temperaturas mencionadas. Pois a curva apresentada na figura 18, é uma parábola de concavidade para cima acentuada evidenciando um ganho de massa acentuado, indicando assim a formação de uma película não protetora.

5.1.2 Cinética de oxidação do aço AISI 439

Após a oxidação de todas as amostras para o aço AISI 439, foram determinadas a cinética de oxidação para as três temperaturas em atmosfera de argônio, medindo-se o ganho de massa por unidade de área versus tempo de oxidação. As figuras 19, 20 e 21 mostram o comportamento das oxidações para as temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, nos tempos de 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h.

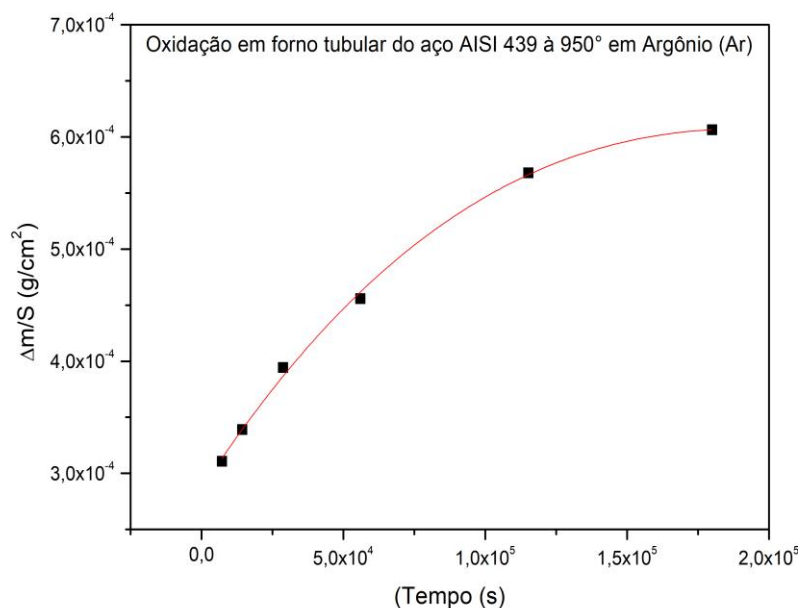
Figura 19 - Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 850°C

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 20 - Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 900°C

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 21 - Cinética de oxidação do aço AISI 439 a 950°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

O comportamento de oxidação do aço AISI 439 entre as temperaturas 850° C e 950° C descreve uma cinética de oxidação crescente com a temperatura. Sendo que o mesmo ofereceu maior resistência à oxidação a 850°C e menor a 950°C. Pode-se descrever que as camadas de óxidos geradas sobre o aço AISI 439 em todas as condições experimentais apresentam uma cinética de oxidação parabólica formando um filme protetor, cujo o crescimento ocorre por meio da difusão de ânions e/ou cátions, indicando uma obediência à teoria de Wagner.

A formação desta camada de óxido complexa e protetora se assemelha ao trabalho de Santos **et al.** (2015) no estudo do aço AISI 439, e também aos estudos de Salgado **et al.** (2009) para os aços AISI 430A, AISI 430E e AISI 444.

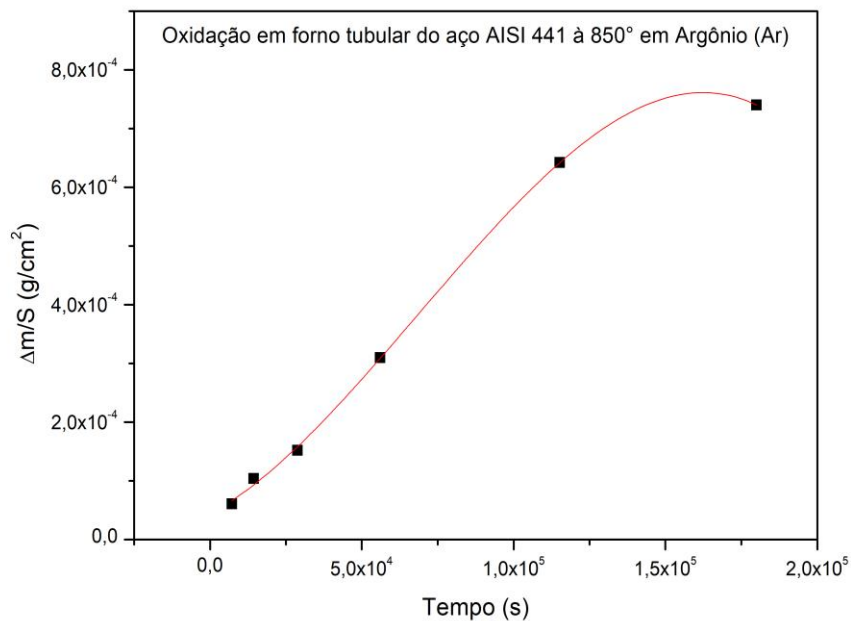
5.1.3 Cinética de oxidação do aço AISI 441

A cinética de oxidação do aço AISI 441 na atmosfera de argônio durante 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h, entre as temperaturas de 850°C a 950°C estão especificadas nas figuras 22, 23 e 24.

A velocidade de crescimento do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 nas temperaturas de 850°, 900° e 950° é, de início, elevada e em seguida, no patamar de passivação, o equilíbrio entre a velocidade de formação e a velocidade

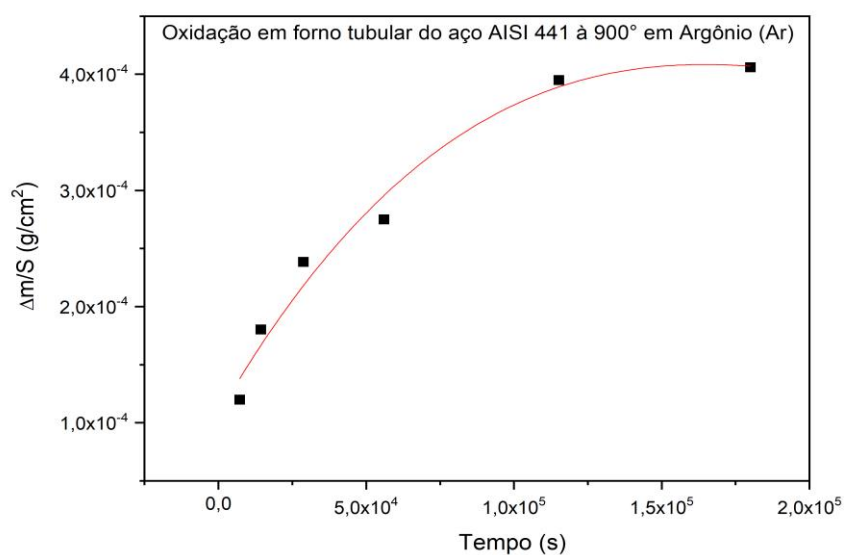
de dissolução do óxido faz com que a espessura do filme se mantenha constante, obedecendo assim a uma relação matemática parabólica, de forma que a cinética de oxidação ocorre por meio da difusão de oxigênio e/ou cátions através da película.

Figura 22 - Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 850°C



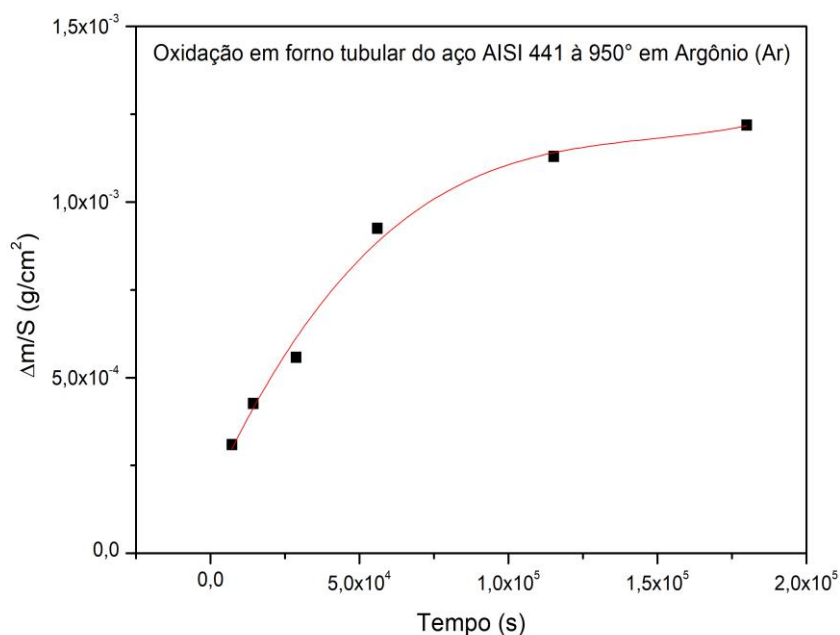
Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 23 - Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 900°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Figura 24 - Cinética de oxidação do aço AISI 441 a 950°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Observa-se que nas três temperaturas mencionadas o ganho de massa por unidade de área foi crescente até um determinado tempo, e subsequentemente tende a ser constante, indicando que o equilíbrio termodinâmico nas interfaces metal/óxido e óxido/gás é atingido, e que a solubilidade do oxigênio no aço é desprezível, caracterizando assim a formação de um filme de óxido que a princípio pode ser protetor. Resultado semelhante encontrado nas análises realizadas por (SALGADO *et al.*, 2014), a qual o aço acima citado foi submetido a oxidação em Forno Tubular na atmosfera de ar sintético e Termobalança na atmosfera de argônio.

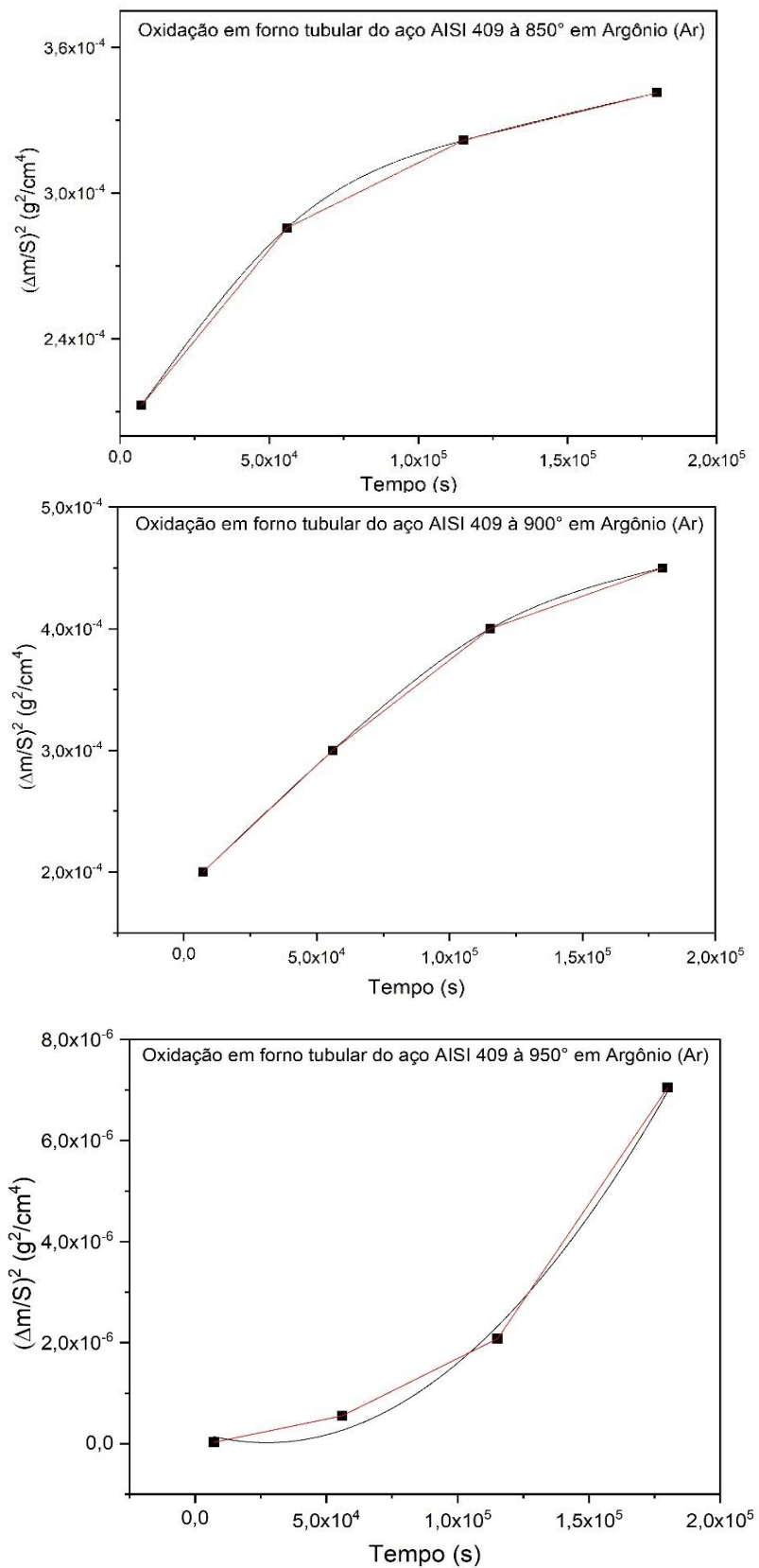
5.2 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES PARABÓLICAS DE OXIDAÇÃO

Os ganhos de massa por unidade de área caracterizados nas figuras precedentes seguem uma lei parabólica em sua maioria. Os gráfico de $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo (t) figuras 25 a 27 fornece uma reta, cujo coeficiente angular é o valor da constante parabólica de oxidação. Tais valores, foram determinados para cada temperatura fazendo-se o ajuste linear da equação $(\Delta m/S)^2 = K_0 + K_p t$, onde: K_p representa a constante de oxidação parabólica. O valor de K_p foi calculado por

regiões gráficas de uma curva escolhida como, por exemplo, a 850°C (Figura 25) de modo que foi possível medir um valor médio ao longo da curva. Tal processo se repetiu para as outras temperaturas (900°C e 950°C).

Os gráficos da figura 25 expõem a linearização da variação do ganho de massa por área em função do tempo para o aço AISI 409 e concordam que o aço possui comportamento de oxidação parabólico nas temperaturas de 850°C e 900°C, significando que a cinética de oxidação deve ser controlada pelo fenômeno da difusão (HUNTZ, 1996).

Figura 25 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 409 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

O uso de K_p , é uma forma conveniente de comparar taxas de crescimento de películas de óxidos com comportamento aproximadamente parabólico. O crescimento a alta temperatura das películas de óxidos tem apresentado comportamentos parabólicos em diversos trabalhos anteriores (VICENTE, 2017).

Serra (2018), desenvolveu uma pesquisa em que as amostras foram oxidadas em termobalança, com sensibilidade de $\pm 1\mu\text{m}$, por 43,4 horas de exposição, na atmosfera de argônio, onde os resultados das constantes parabólicas são ligeiramente inferiores para as temperaturas de 850°C e 900°C, quando equiparados aos valores da Tabela 6.

Tabela 6 - Constante parabólica de oxidação ($(\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$) do aço AISI 409 oxidado em argônio, por 2h, 16h, 32h e 50h.

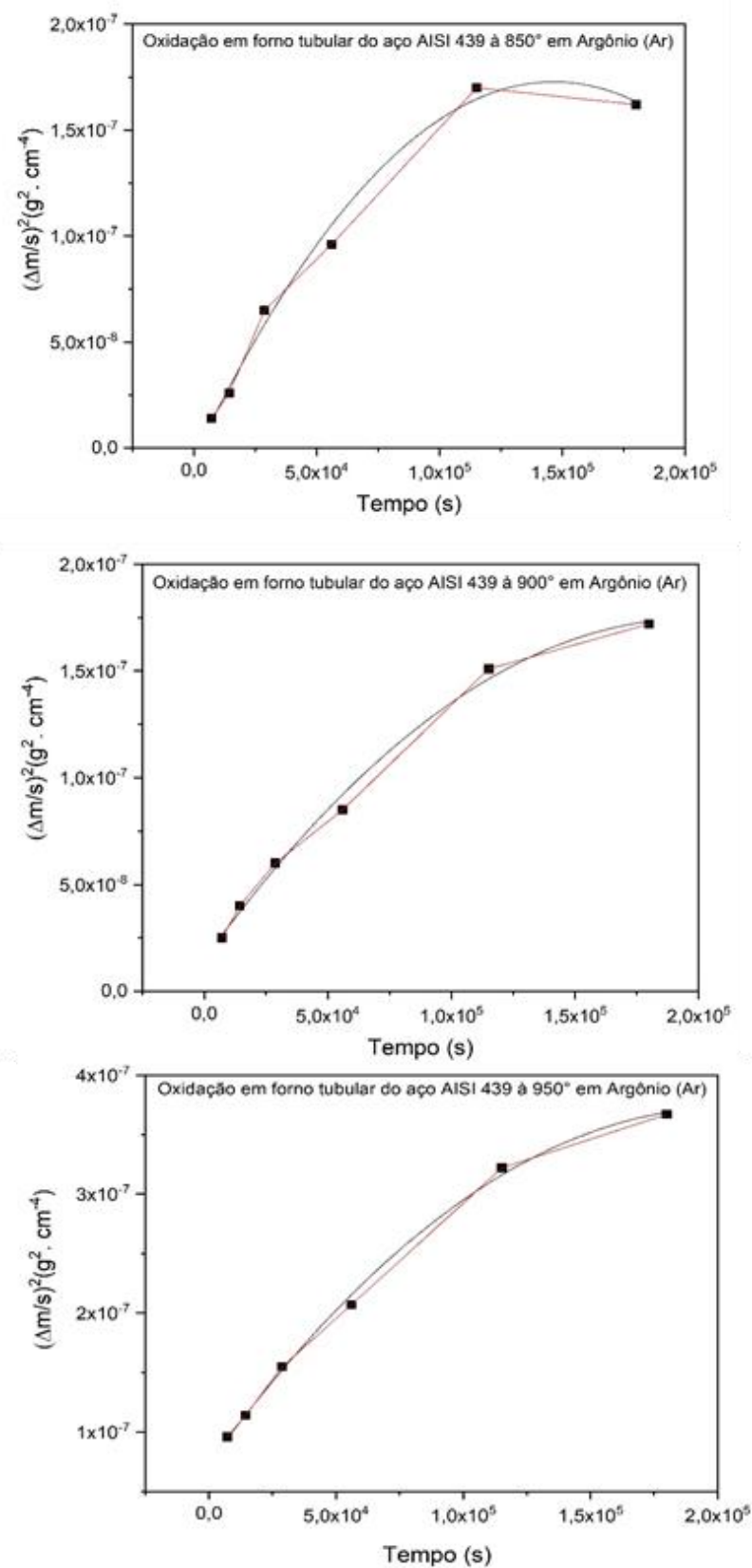
T (°C)	AISI 409
850	$5,20 \times 10^{-11}$
900	$9,03 \times 10^{-10}$
950	$2,27 \times 10^{-7}$

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

A constante parabólica de oxidação cresce com a elevação da temperatura, favorecendo a difusão catiônica. Na tabela 6, observa-se que o aço apresenta menor valor para K_p a 850°C, significando assim uma menor taxa de oxidação em relação as outras temperaturas. Em 900°C a constante apresenta valor menor em relação a 950°C, justificando que a difusividade catiônica é maior quanto mais elevada for a temperatura.

Os gráficos da figura 26 mostram a linearização da variação do ganho de massa por unidade de área em função do tempo para o aço AISI 439. Através dos ajustes lineares, foi possível obter os valores das constantes parabólicas de oxidação para as temperaturas 850°C, 900°C e 950°C. Observa-se que o aço possui comportamento de oxidação parabólico em todas as temperaturas mencionadas acima.

Figura 26 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 439 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Comparando os valores da tabela 7 com os resultados obtidos por Santos *et al.* (2015), a qual a mesma realizou um estudo sobre o aço AISI 439 em ar sintético, observou-se que os valores de K_p do aço oxidado são maiores que os valores encontrados para o mesmo aço oxidado em atmosfera de argônio nas mesmas temperaturas, isso mostra que a taxa de oxidação desse aço é maior quando oxidado em atmosfera de ar sintético em relação a atmosfera de argônio. Fenômeno este comprovado pelo fato de que a quantidade de oxigênio, em ar sintético ser maior que em gás argônio.

Tabela 7 - Constante parabólica de oxidação ($(g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$) do aço AISI 439 oxidado em argônio, por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h.

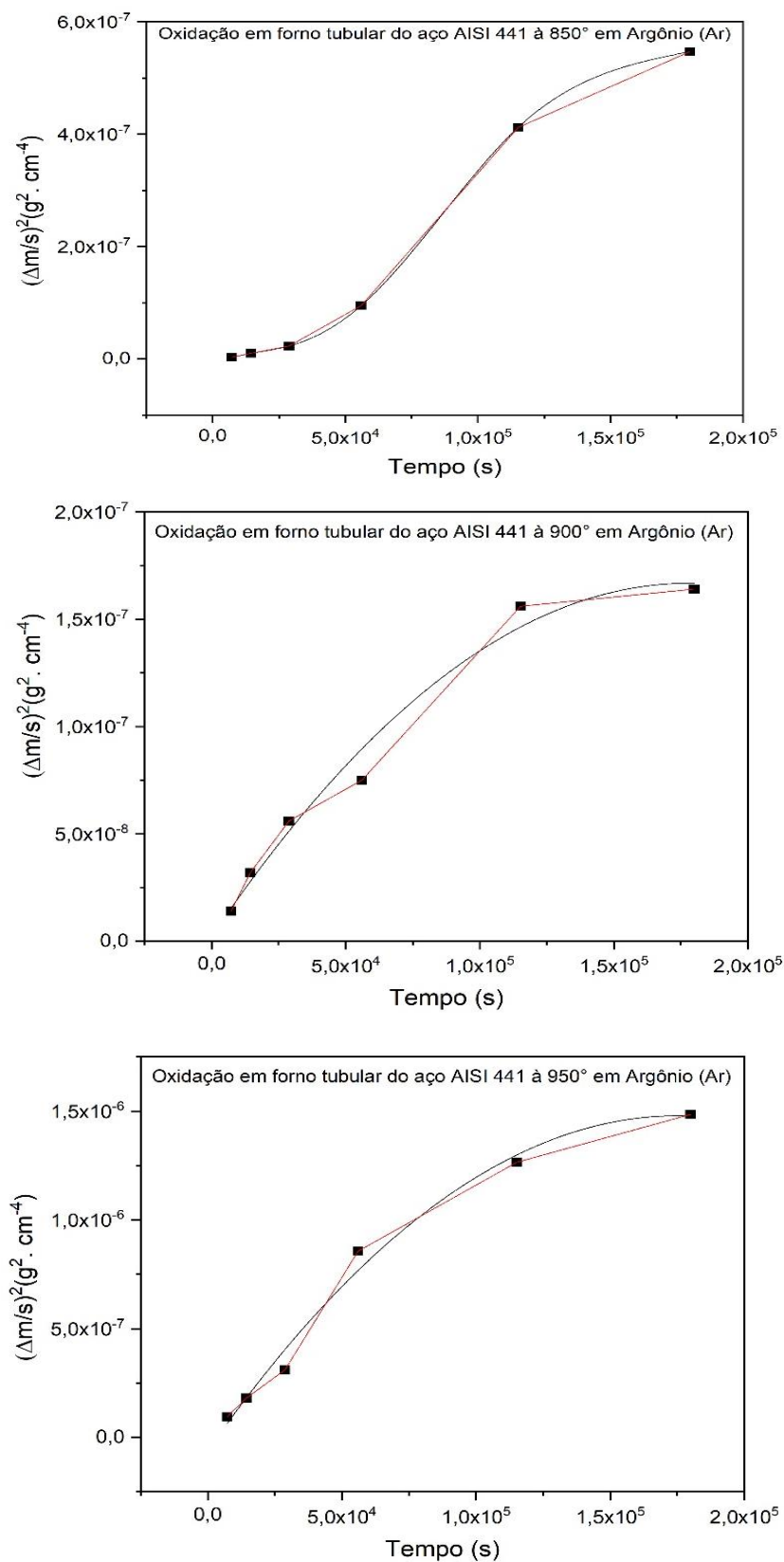
T (°C)	AISI 439
850	$7,84 \times 10^{-13}$
900	$9,04 \times 10^{-13}$
950	$2,06 \times 10^{-12}$

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Na tabela 7, observa-se que o aço apresenta valor para K_p aproximadamente equivalente para as temperaturas de 850°C e 900°C, sugerindo que a difusividade catiônica é praticamente a mesma. Na temperatura de 950°C o valor da constante é maior em relação as outras temperaturas, o que significa maior taxa de oxidação.

Por meio dos ajustes lineares, figura 27, obteve-se os valores das constantes parabólicas de oxidação para as temperaturas 850°C, 900°C e 950°C. Os gráficos mostram o ajuste linear das curvas de oxidação, os resultados da variação do ganho de massa por unidade de área em função do tempo para o aço AISI 441, após a análise em cada temperatura observa-se que os dados obtidos na oxidação determinam que o aço possui comportamento de oxidação parabólico nas temperaturas citadas, caracterizando assim que a cinética de oxidação deve ser controlada pelo fenômeno da difusão.

Figura 27 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de argônio a 850°C, 900°C e 950°C



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Ao observar os valores descrito na tabela 8, a constante parabólica K_p em 950°, na atmosfera de argônio em forno tubular apresentou a escala de 10^{-11} , resultado este encontrado quando o aço em estudo foi analisado em termobalança por Salgado (2019). Técnica está usada, que em relação ao Forno Tubular é bem mais precisa pois é toda computadorizada.

Tabela 8 - Constante parabólica de oxidação ($(g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$) do aço AISI 441 oxidado em argônio, por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h.

T (°C)	AISI 441
850	$2,75 \times 10^{-12}$
900	$1,27 \times 10^{-12}$
950	$1,05 \times 10^{-11}$

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2019).

Observa-se que na tabela 8, o aço apresenta valor para K_p a 850°C superior em relação a temperatura de 900°C, consequentemente sua difusividade catiônica foi maior. Na temperatura de 950°C o valor da constante é maior em relação as outras temperaturas, o que significa maior taxa de oxidação.

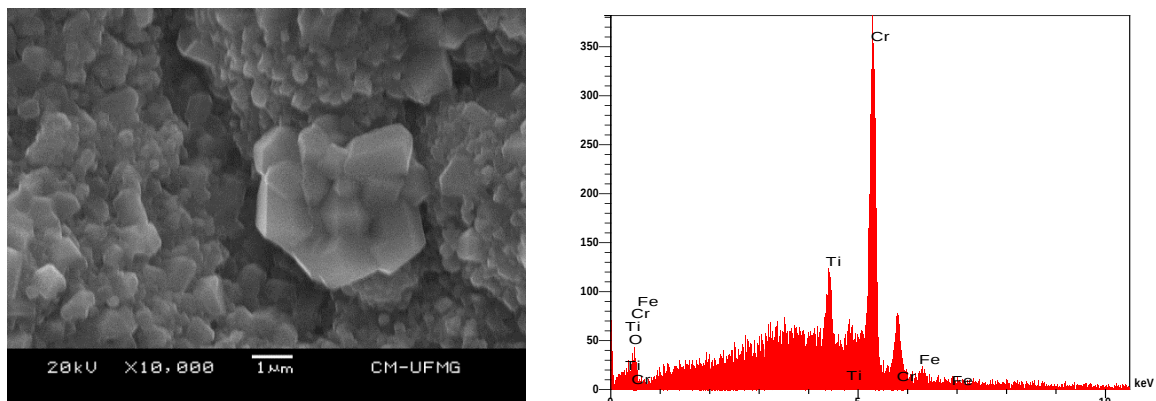
5.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL E QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS

FORMADOS SOBRE OS AÇOS AISI 409, AISI 439 E AISI 441 EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO, ENTRE 850 E 950°C

5.3.1 Análise microestrutural do aço 409

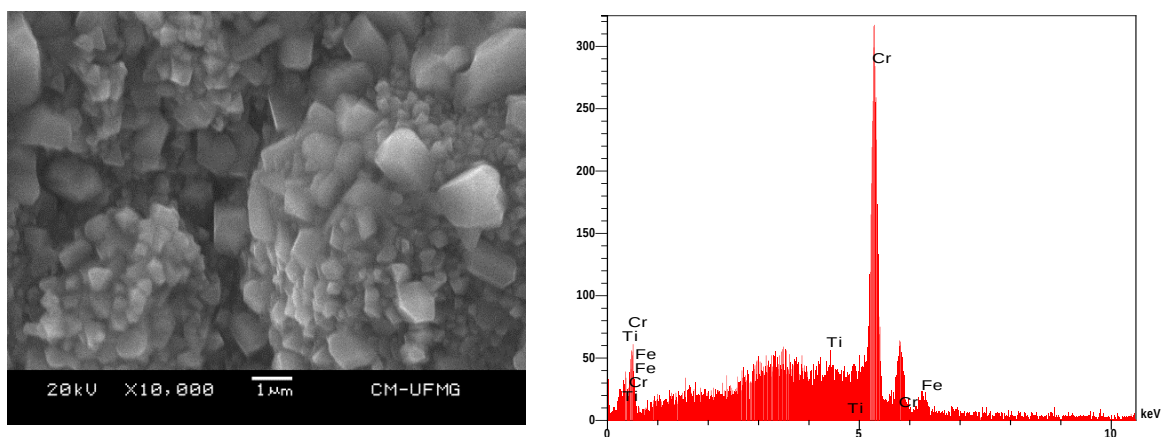
O comportamento microestrutural e análise química da película de óxido formada sobre o aço AISI 409 entre as temperaturas de 850°C e 950°C estão caracterizados nas figuras 28 a 30. Em 850°C, como mostra a figura 28, o cromo é o elemento predominante no óxido formado, observa-se que a microestrutura apresenta próxima ao centro um arranjo semelhante ao conhecido como rosas de areia, fenômeno este observado por Salgado *et al.* (2018) nos estudos feitos com o aço AISI 439, temperatura de 850°C em termobalança na atmosfera de ar sintético.

Figura 28 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 850°C



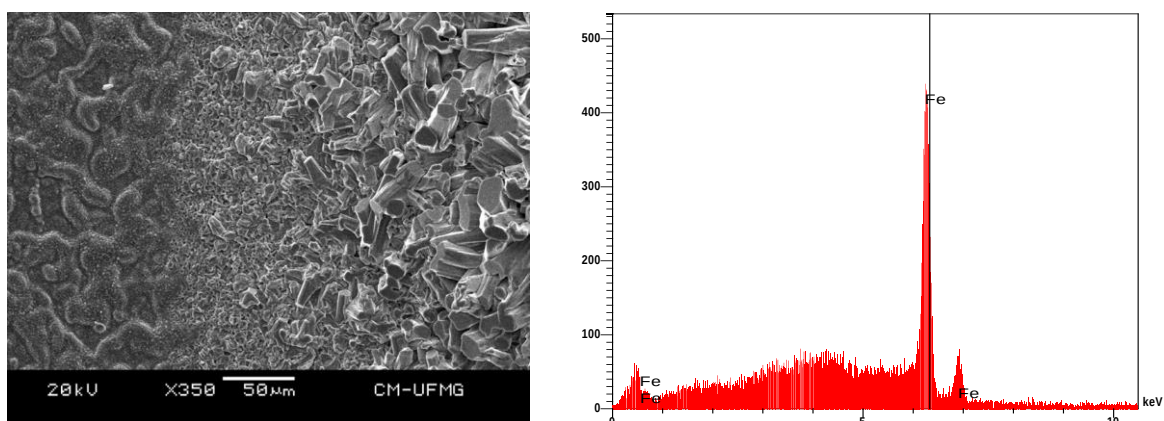
Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 29 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 900°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 30 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 409 a 950°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

A figura 29, mostra que em 900°C a análise em EDS, aponta o cromo como

elemento predominante na película formada sobre o aço, podendo assim considerar a mesma com características protetora do tipo Cr_2O_3 . Em regiões escuras da microestrutura um dos elementos predominantes é o Ti, pois é mais leve em relação ao Cr e este é característico de áreas mais claras por ter número atômico maior.

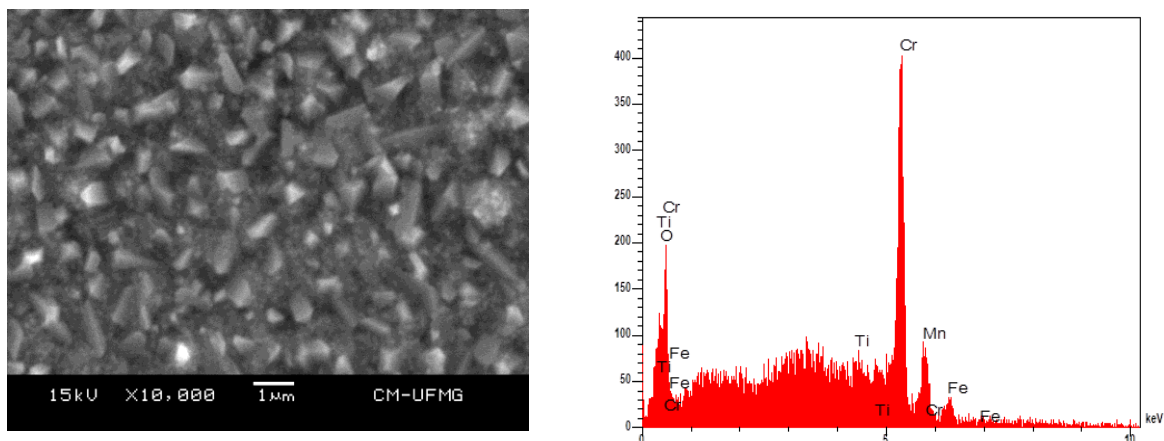
Na temperatura de 950°C , como mostra a figura 30, a estrutura apresenta interface entre as camadas de óxido próximo a borda ocasionando assim mais oxidação. Foi observado uma quantidade de ferro bastante significativa, podendo ser resultante do substrato do metal base, por causa da fina camada de óxido formada sobre o aço AISI 409. O filme formado apresenta aspectos evidentes de óxido de ferro que não é uma camada protetora. Resultado este também encontrado por Serra & Salgado (2015), a qual a microestrutura do filme formado sobre o aço AISI 409 a 950°C em forno tubular na atmosfera de ar sintético, apresenta características explícitas de óxidos de ferro que é uma camada não protetora.

5.3.2 Análise microestrutural do aço 439

Através das análises microestruturais do aço AISI 439 realizadas pelo MEV, observou-se um aumentando regular de grãos homogêneos, de forma proporcional a temperatura, isso pode ser observado em diferentes temperaturas ao analisar as figuras 31, 32 e 33. As imagens mostram que os filmes de óxido tiveram um crescimento contínuo, apresentando também algumas partículas dispersas, sendo mais espaçadas para temperaturas mais elevadas.

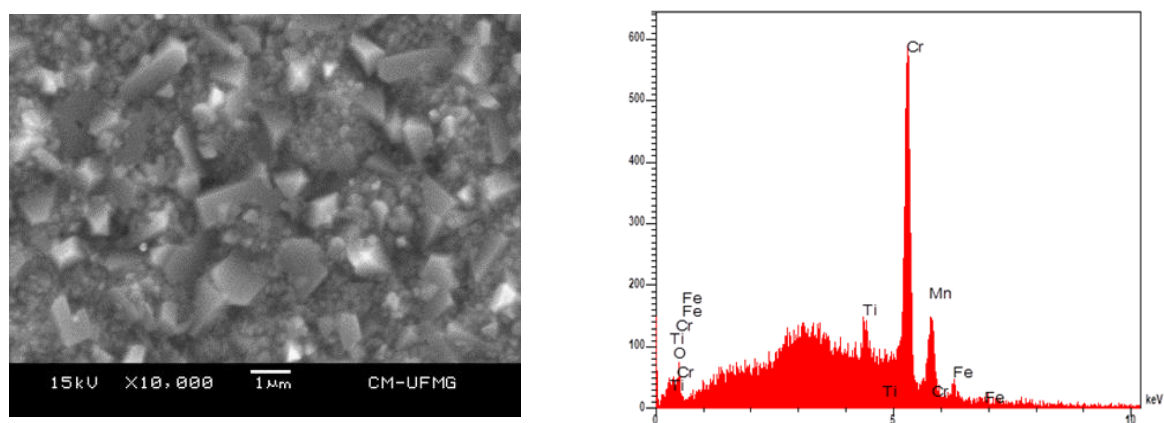
Na figura 33 verifica-se que a amostra apresenta oxidação preferencial nos contornos de grão. Este fenômeno se dá pelo fato da difusão do oxigênio no aço ser facilitada em regiões de alta energia. Na oxidação do aço AISI 439 em ar sintético para a temperatura de 850°C no estudo de Santos **et al.** (2015), foi observado uma Sand Rose, entretanto para a oxidação desse aço em argônio na mesma temperatura, tal fenômeno não foi observado.

Figura 31 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 850°C



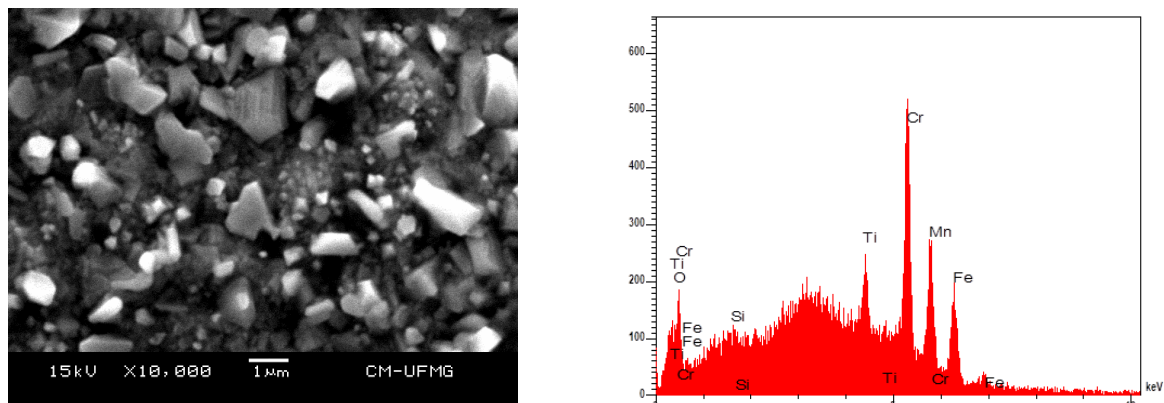
Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 32 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 900°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 33 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 439 a 950°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

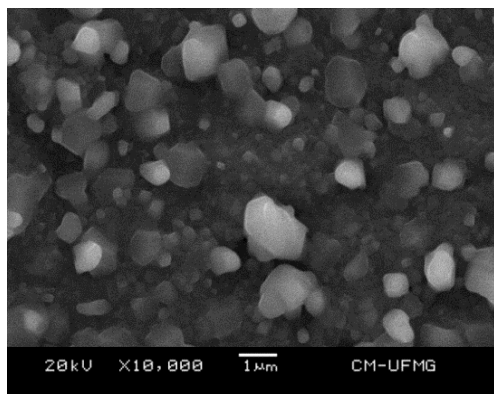
As análises químicas por EDS para o aço AISI 439, nas temperaturas de

850°C, 900°C e 950°C, descrevem que os filmes formados sobre o aço são compostos pelos seguintes elementos: Cr, Mn, Fe, Ti e Si. Verificou-se a redução na massa percentual do cromo com o aumento da temperatura, como exposto na figura 33. Resultado este semelhante ao de Serra **et al.** (2018), no estudo do aço AISI 409 oxidado em atmosfera de Argônio. Para todas as condições experimentais, formou-se um fino filme de óxido complexo sobre o aço, cujo o componente principal é supostamente o óxido de cromo.

5.3.3 Análise microestrutural do aço 441

A microestrutura e análise química da película de óxido formada sobre o aço AISI 441 entre as temperaturas de 850°C e 950°C estão caracterizados nas figuras 34 a 36. As regras naturais da corrosão são bem definidas pela termodinâmica e pela velocidade das reações. No caso da oxidação, a formação dos óxidos depende: da concentração dos elementos de liga, da pressão parcial de oxigênio, da estabilidade termodinâmica dos gases, da temperatura e do tempo de oxidação.

Figura 34 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 850°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

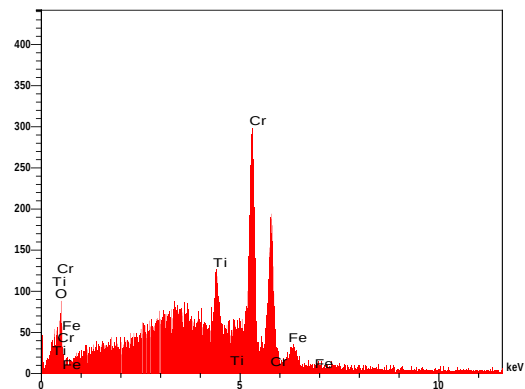
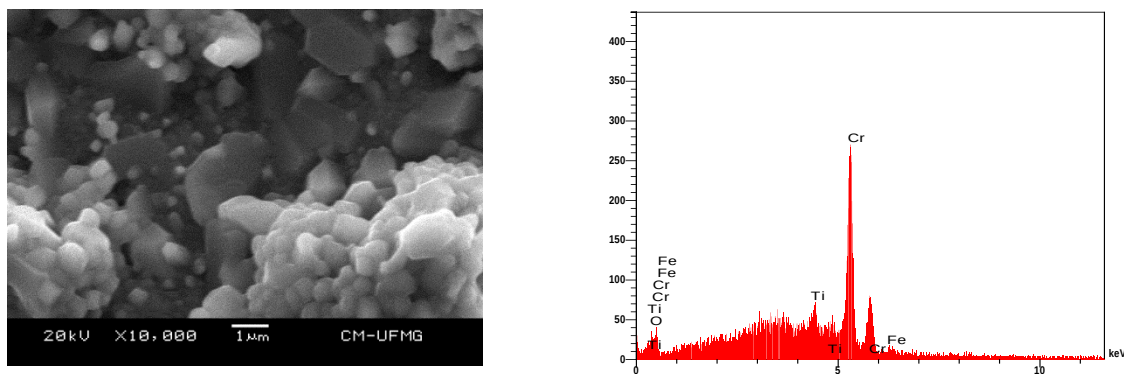
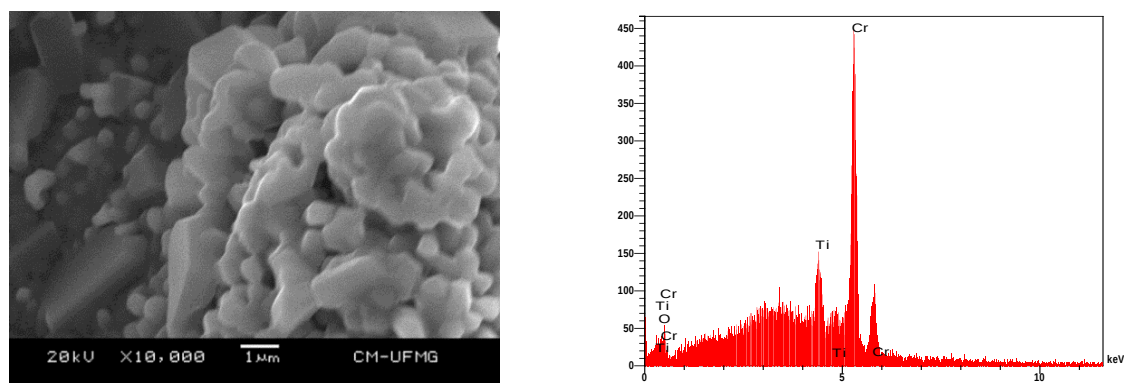


Figura 35 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 900°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Figura 36 - Microestrutura e EDS do filme do óxido formado sobre o aço AISI 441 a 950°C



Fonte: DADOS DE PESQUISA (2019).

Em todas as temperaturas mencionadas a análise em EDS, aponta o cromo como elemento predominante na película formada sobre o aço, podendo assim considerar a mesma com características protetora do tipo Cr_2O_3 . Resultado este também encontrado por Salgado (2014), a qual a microestrutura do filme formado sobre o aço AISI 441 em forno tubular na atmosfera de ar sintético, apresenta o cromo como elemento majoritário.

Nas condições de temperatura e pressão em que foram efetuados os ensaios, o composto formado é termodinamicamente estável, de modo que se pode indicar o óxido de cromo como o composto principal do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441, com a função anticorrosivo. As análises de EDS, como mostram as figuras 34, 35 e 36 permitem visualizar os picos do elemento cromo (Cr).

6 CONCLUSÃO

Em atmosfera de argônio, os resultados obtidos retratam as cinéticas de oxidação para o aço AISI 409, entre 850°C e 950°C. Nas temperaturas citadas a cinética de oxidação é crescente, apresentando resistência superior em 850°C e menor a 950°C. As observações feitas em EDS apresentam o cromo como o elemento químico prevalecente na superfície do aço, nas temperaturas de 850°C e 900°C outros elementos de ligas também foram identificados. Em 950°C a predominância de ferro, caracterizando assim nesta temperatura uma camada de óxido não protetora.

O comportamento de oxidação do aço Inoxidável Ferrítico AISI 439 revelado nos testes entre as temperaturas 850° C e 950° C descreve uma cinética de oxidação crescente com a temperatura. Sendo que o aço ofereceu maior resistência à oxidação a 850° C e menor a 950° C. As análises químicas por EDS mostraram que os filmes formados sobre o aço eram compostos pelos seguintes elementos: Cr, Mn, Fe, Ti e Si.

Ao se comparar as taxas de oxidação, verificou-se que o Aço Inoxidável AISI 439 ganhou massa de acordo com o aumento da temperatura, observando também que a oxidação desse aço segue um comportamento parabólico, produzindo uma menor taxa de oxidação a 850° C e uma maior taxa de oxidação a 950° C. Dessa forma, pode-se descrever que as camadas de óxidos geradas sobre o aço AISI 439 nas três temperaturas apresentam uma cinética de oxidação parabólica, indicando uma obediência à teoria de Wagner que pode ser interpretado como a formação de uma camada de óxido complexo protetora.

Entretanto, as análises realizadas para o aço AISI 441, em forno tubular na atmosfera de argônio, para as temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C, apresentou uma cinética de oxidação, obedecendo uma relação matemática parabólica, de forma que a mesma ocorre por processo difusional, obedecendo a teoria de Wagner, formando um filme de caráter protetor. As observações feitas em EDS apresentam o cromo como o elemento químico predominante na superfície do aço, para as temperaturas mencionadas acima, outros elementos, tais como titânio (Ti) e ferro (Fe) de ligas também foram identificados.

REFERÊNCIAS

- ARCELORMITTAL INÓX BRASIL. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações**. 2008. Disponível em: <http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/.../ArcelorMittal_Aco_Inox_2008.p>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. Tradução de Vertice Translate e All Tasks. Revisão técnica de Gloria Dulce de Almeida Soares. 1. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 594 p.
- ATKINSON, A. Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 2, p. 437-470, 1985.
- BALDIM, A. C.; COSTA, S. C.; SILVA, M. R.; MENDONÇA, C. S. P.; SANTOS, M.C.; SILVA, G. et al. Influência da energia de soldagem do processo rsw sobre as propriedades magnéticas e tensões residuais no aço AISI 444. **Soldagem & Inspeção**, v. 23, p. 43-51, 2018.
- BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the high-temperature oxidation of metals**. 2. ed. New York: Cambridge, 2006.
- CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução**. 8. ed. Ltc, 2012.
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução**. 9. ed. Ltc, 2016.
- CAPEs. Periódicos. **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**. Disponível em: <www.capes.com.br>. Acesso em: 20 jul. 2019.
- CARBÓ, Héctor Mario. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. ArcelorMittal Inox Brasil. 2008.
- CASTRO, G. M. **Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Escola de Engenharia, 2005.
- CHEN, Zhiyuan. et al. The effects of temperature and oxygen pressure on the initial oxidation of stainless steel 441. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 39, n. 19, p.10303-10312, jun. 2014. Elsevier BV.
- CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia mecânicas**. 2ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.
- DUARTE, Lauren da Cunha. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, dez. 2003. ISSN 1807-9806. Disponível em: <<https://www.seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19585>>. Acesso em: 17 jan. 2020. doi:<https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>.
- FILHO, A. de M. **Processo de difusão com agregação e reorganização**

espontânea em uma rede 2D. 2008. 85 f. Dissertações (Mestrado em Física) – Centro de Ciência Exata e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte. 2008.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2003.

GONÇALVES, C. N.; MODENESI, P. J.; ESTEVES, L.; CAMPOS, W. R. C. Avaliação da adição de Ti, Nb e (Ti+Nb) na microestrutura e susceptibilidade à sensitização de aços inoxidáveis ferríticos submetidos à soldagem TIG. **Soldagem & Inspeção**, v. 24, e 2410, 2019.

GRUPO DE ESTUDOS SOBRE FRATURAS DE MATERIAIS - GESFRAM. EMOP/UFOP. **Caracterização de Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 439**, 2007.

HUNTZ, A. M. Diffusion dans les Couches d'Oxides. In: PHILIBERT, J.; SABIONI, A.C.S.; DYMENT, F. R. E. M. (eds). **Difusão em materiais**, Ouro Preto, p. 315-338, 1996.

_____.; HAUT, C.; SÉVÉRAC, C.; HERBST, M.; RESENDE, F. C.T.; SABIONI, A. C. S. Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 447, n. 1-2, feb. p. 266-276, 2007.

INOXCENTER. **História do aço inox**. São Bernardo do Campo, 2013. Disponível em: <<http://www.inoxcenter.com.br/historia-do-aco-inox/>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

KOFSTAD, P. **High temperature corrosion**. London: Elsevier Applied Science, 1988.

MEHRAN, M. T.; KIM, T. H.; KHAN, M. Z.; LEE, S. B.; LIM, T. H.; SONG, R. H. Highly durable nano-oxide dispersed ferritic stainless steel interconnects for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal Of Power Sources**, v. 439, p. 01-11, 2019.

PHILIBERT, J. **Atom movements, diffusion and mass transport in solids**. Lês Editions de Phisique, 1991.

PORTO, J. A. S. **Estudo da oxidação em altas temperaturas do aço inoxidável ferrítico AISI 441, em atmosferas de argônio e ar sintético**. 2017. Dissertação (Mestrado) – PPGEM, Instituto Federal do Piauí, 2017.

REVISTAIH. **Metalografia e microscopia eletrônica - Parte 2**, 2012. Disponível em: <<http://www.revistaih.com.br/coluna/metalografia-metalografia-e-microscopia-eletronica-parte-2/?conteudo=3>>. Acesso em: 10 set. 2019.

RICHARD, Philippe. Arcelor Mittal Stainless, França. **The FerriticSolution**, abr. 2007. Disponível em: <www.worldstainless.org/publications/>. Acesso em: 1 jan. 2019.

RODRIGUES, S. C. S. **Estudo da oxidação cíclica dos aços inoxidáveis**

ferríticos AISI 439 e AISI 441. 2014. - Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais). PPGEM – IFPI, 2014.

_____. et al. Cyclic oxidation of ferritic stainless steel aisi 409. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 12, n. 3, p. 237-243, 2015. Editora Cubo Multimidia.

SABIONI, A. C. S. Artigo revisão: Métodos experimentais para o estudo da autodifusão do oxigênio em óxidos metálicos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 45. n. 296. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131999000600002&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 23 jan. 2019.

_____. et al. Atmosphere dependence of oxidation kinetics of unstabilized and Nb-stabilized AISI 430 ferritic stainless steels in the temperature range 850–950°C. **Materials At High Temperatures**, [s.l.], v. 27, n. 2, p. 89-96, jun. 2010. Informa UK Limited.

_____. et al. **Comparative study of oxidation behavior at high temperatures in stainless steels AISI 304 and AISI 439.** ACESITA S.A. Timóteo - MG, 2003.

_____. et al. Determination of oxygen diffusion coefficient in oxidation films of the AISI 439 ferritic stainless steel. **Defect And Diffusion Forum**, [s.l.], v. 323-325, p. 339-344, abr. 2012. Trans Tech Publications.

_____. et al. Ion Diffusion Study in the oxide layers due to oxidation of AISI 439 ferritic stainless steel. **Oxidation Of Metals**, [s.l.], v. 81, n. 3-4, p. 407-419, 8 out. 2013. Springer Science and Business Media LLC.

_____.; HUNTZ, A. M.; PHILIBERT, J.; LESAGE, B. Relation between the Oxidation Grow Rate of Chromia Scales and Self-Diffusion in Cr₂O₃. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 4782-4790, 1992.

SALGADO, M. F. **Estudo do efeito da pressão de oxigênio sobre a oxidação dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A, AISI 430E e AISI 444 em altas temperaturas.** 2009. - Tese de doutorado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

_____. et al. Cyclic oxidation resistance of ferritic stainless steels used in mufflers of automobiles. **Engineering Failure Analysis**, [s.l.], v. 79, p.89-97, set. 2017. Elsevier BV.

_____. et al. Effect of oxygen partial pressure on oxidation behavior of ferritic stainless steel AISI 441 at high temperatures. **Engineering Failure Analysis**, [s.l.], v. 105, p.215-226, nov. 2019. Elsevier BV.

_____. et al. High Temperature Oxidation of AISI 439 Ferritic Stainless Steel in Synthetic Air Atmosphere. **Jurnal Teknologi**, [s.l.], v. 80, n. 5, p.103-111, 4 jun. 2018. Penerbit UTM Press.

_____.; CARVALHO, I. S.; SANTOS, R. S.; CORREA, O. V.; RAMANATHAN, L. V. **Efeito da pressão parcial de oxigênio sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 441 em altas temperaturas.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos

Materiais, 09-13 novembro 2014, Cuiabá, Brasil. 21º CBECIMAT, 2014. p. 5071-5078.

SANTOS, J. M. S.; BRANDIM, A. S.; SALGADO, M. F. Oxidação do aço inoxidável ferrítico, AISI 439, em atmosfera de ar sintético e altas temperaturas. 55º Congresso Brasileiro de Química - CBQ. **Recursos renováveis: inovação e tecnologia**. 2015.

SELLO, M. P.; STUMPF, W. E. Laves phase precipitation and its transformation kinetics in the ferritic stainless steel type AISI 441. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 528, n. 3, p.1840-1847, jan. 2011. Elsevier BV.

SERRA, E. C. **Estudo do comportamento de oxidação em altas temperaturas do aço inoxidável ferrítico AISI 409, em atmosfera de argônio e ar sintético**. 2014. - Dissertação (Mestrado), PPGEM - Instituto Federal do Piauí, 2014.

_____. et al. Oxidação do Aço Inoxidável ABNT 5601 - grau 409 em Altas Temperaturas em Atmosfera de Argônio. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.2-7, 2018. Editora Cubo Multimídia.

_____. et al. Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 409 em Altas Temperaturas em Tmosfera de Ar Sintético. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.14-23, 3 fev. 2015. SBV Sociedade Brasileira de Vacuo.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. Tradução de Daniel Vieira. Revisão técnica de Nilson C. Cruz. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 546 p.

SHI, Q.; YAN, W.; LI, Y.; ZHANG, N.; SHAN, Y.; YANG, K.; ABE, H. Oxidation behavior of ferritic/martensitic steels in flowing supercritical water. **Journal Of Materials Science & Technology**, p. 01-12, 2020.

STEARNS, Carl A. et al. Oxidative Vaporization Kinetics of Cr₂O₃ in Oxygen from 1000° to 1300°C. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.l.], v. 121, n. 7, p. 945-951, 1974. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2401958>.

STEMPO, M. J. Gases comerciais/combustão. Utilizando o Diagrama de Ellingham na Solução de Problemas de Atmosferas em Tratamento Térmico. **Industrial Heating**. n. 11, p. 37-41, 2011.

UNIVERSIDADE POLITÉCNICA DE VALÊNCIA - UPV. **Materiais cerâmicos para engenheiros**. Disponível em: <http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_2.html>. Acesso em: 28 jan. 2019.

VAZQUEZ, A.; VARMA, S. K. High-temperature oxidation behavior of Nb-Si-Cr alloys with Hf additions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, March, p.7027-7033, 2011.

VICENTE, A. A.; CABRAL, D. A.; MARQUES, I. J.; SANTOS, T. F. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Cinéticas de oxidação e cálculo da energia de ativação aparente para formação dos óxidos em aço inoxidável austeníticos laminado 253 ma a altas temperaturas ao ar. In: 72nd ABM Annual Congress; 2-6 outubro 2017; São Paulo, Brasil. São Paulo: ABM; 2017. p. 44-53.