



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

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 409 SUBMETIDO À OXIDAÇÃO CÍCLICA E ISOTÉRMICA

JOANNE BRUNA DA SILVA SANTOS

TERESINA
2023

JOANNE BRUNA DA SILVA SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 409 SUBMETIDO À OXIDAÇÃO CÍCLICA E ISOTÉRMICA**

Dissertação de mestrado apresentado 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: Prof. Dra. Maria de Fátima Salgado
Coorientador: Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim

TERESINA

2023

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

Santos, Joanne Bruna da Silva

S237c Caracterização microestrutural e mecânica do aço inoxidável ferrítico AISI 409 submetido à oxidação cíclica e isotérmica / Joanne Bruna da Silva Santos. - 2023.

57 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, 2023.

Orientadora : Profa Dra. Maria de Fátima Salgado.

1. Oxidação cíclica. 2. Oxidação isotérmica. 3. Aço inoxidável ferrítico. I. Título.

CDD - 620.1

Elaborado por Maria Rosismar Farias CRB 3/631

JOANNE BRUNA DA SILVA SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 409 SUBMETIDO À OXIDAÇÃO CÍCLICA E ISOTÉRMICA**

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: 13/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Samara Clotildes Saraiva Rodrigues
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

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

“Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas”.

Romanos, 11:36

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter dado a força necessária para concluir esse objetivo.

A minha orientadora Dra. Maria de Fátima Salgado, pelo suporte, paciência e dedicação.

Ao Dr. Ayrton de Sá Brandim, pela ajuda na coorientação.

Ao técnico do laboratório do PPGEM/IFPI, André Loiola, pela ajuda nas análises de micrografia, DRX e microdureza.

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

Aos meus pais Luiz Cláudio e Maria Cristina, por todo amor, dedicação e apoio.

Ao meu marido João Vitor e minha filha, Olívia, que são minha maior fonte de incentivo.

Aos colegas de sala de aula PPGEM e todos aqueles que contribuíram com a execução deste trabalho.

RESUMO

O aço inoxidável ferrítico AISI 409 é o material líder na fabricação de componentes da parte fria do sistema de exaustão veicular, locais onde ocorrem a condensação de gases provenientes da combustão do motor. Nos processos de soldagem dos aços inoxidáveis, o gás argônio é habitualmente utilizado como gás de proteção, protegendo a poça de fusão (metal líquido) e o cordão de solda da oxidação causada pelo ar atmosférico. O objetivo desta pesquisa é avaliar a estabilidade microestrutural e o comportamento mecânico do material ao sofrer oxidação isotérmica em atmosfera de argônio e cíclica, como continuação das pesquisas de Silva (2021) e Rodrigues (2014). A oxidação isotérmica ocorreu em forno tubular por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50h, entre 850°C e 950°C, na atmosfera de argônio, contendo 1ppm de O₂. Já as amostras submetidas à oxidação cíclica, passaram por teste de oxidação com imersão em condensado (TOC) a 70 °C e por teste de oxidação puro (TOP) a 300°C, sem imersão em condensado. As amostras oxidadas foram lixadas manualmente com lixas de carbetos de silício e polidas com Alumina, a fim de retirar a camada passiva formada durante os ensaios de oxidação. A microestrutura do substrato metálico foi observada utilizando o Microscópio Óptico. A análise qualitativa de fases foi realizada por Difração de raios X (DRX). Para caracterização mecânica, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers (HV), e, a partir da microdureza determinou-se o limite de resistência a tração correspondente. Na micrografia obtida do ensaio de oxidação cíclica observou-se a presença de poros e fissuras. Na micrografia obtida do ensaio de oxidação isotérmica, não foi observado mudança na microestrutura ferrítica. Por meio da difração de raios X, a presença de MnO, Cr₂O₃ e Fe₂O₃(na amostra submetida à oxidação cíclica) foi observada. Não há presença de carbetos de cromo nos difratogramas. Por meio do ensaio de microdureza, verificou-se o aumento substancial da resistência mecânica e da microdureza, com o acréscimo da temperatura de oxidação de 850°C para 900°C e sua redução a 950°C.

Palavras-chave: Oxidação cíclica. Oxidação Isotérmica. Aço Inoxidável Ferrítico.

ABSTRACT

Ferritic stainless steel AISI 409 is the leading material in the manufacture of components of the cold part of the vehicle exhaust system, such as the muffler and the exhaust tube, places where condensation of gases from the combustion of the engine occurs. Such service conditions result in microstructural and mechanical damage to AISI 409 steel. The point of this research is to evaluate the microstructural stability and the mechanical comportment of material to suffer isothermal and cyclic oxidation, as a continuation of the research of Silva (2021) e Rodrigues (2014), respectively. Isothermal oxidation occurred in a tubular furnace for 2h, 4h, 8h, 16h, 32h and 50h, between 850°C and 950°C, in an argon atmosphere, containing 1ppm of O₂. The samples subjected to cyclic oxidation underwent an oxidation test with immersion in condensate (TOC) at 70 °C and a pure oxidation test (TOP) at 300 °C, without immersion in condensate. The oxidized samples were manually sanded with silicon carbide sandpaper of particle sizes 240, 400, 800, 1000, 1200 and polished with 3 and 1µm Alumina, to remove the passive layer formed during the oxidation tests. The microstructure of the metallic substrate was observed using the Optical Microscope. Qualitative phase analysis was performed using X-ray diffraction (XRD). For mechanical characterization, the Vickers microhardness test (HV) was performed, and from the microhardness the corresponding tensile strength limit was determined. According to the micrograph obtained, there was no change in the ferritic microstructure. Through X-ray diffraction, was observed the presence of MnO, Cr₂O₃ e Fe₂O₃ (in sample subjected to cyclic oxidation). There is no presence of chromium carbides in the diffractograms. There was a substantial increase in mechanical resistance and microhardness, with the increase in the oxidation temperature from 850°C to 900°C and its reduction at 950°C.

Keywords: Isothermal Oxidation. Cyclic Oxidation. Ferritic Stainless Steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Microestrutura do aço inoxidável	17
Figura 2	– Diagrama de equilíbrio Fe-Cr	20
Figura 3	– Configuração padrão de um sistema de exaustão veicular	22
Figura 4	– Ação do ânion cloreto na camada passiva	24
Figura 5	– Fenômenos difusionais da oxidação	27
Figura 6	– Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 409	28
Figura 7	– Variação da massa em função do tempo de oxidação	30
Figura 8	– Forno tubular Jung	32
Figura 9	– Difratoograma da camada passiva do aço AISI 409	34
Figura 10	– Mudança da superfície metálica após oxidação isotérmica	37
Figura 11	– Microscópio Óptico Olympus CX-31	38
Figura 12	– Aparelho XPert Pro MPD Panalytical	38
Figura 13	– Microdurômetro Shimadzu	39
Figura 14	– Micrografia das amostras submetidas à oxidação cíclica.....	40
Figura 15	– Difratoograma do substrato metálico submetido à etapa TOP ...	41
Figura 16	– Difratoograma do substrato metálico submetido à etapa TOC ..	42
Figura 17	– Micrografia do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 850°C	43
Figura 18	– Micrografia do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica.....	44
Figura 19	– Difratoogramas do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 850°C	46
Figura 20	– Difratoogramas do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 900°C	48
Figura 21	– Difratoogramas do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 950 °C.....	49
Gráfico 1	– Perfil de microdureza do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Componentes do sistema de exaustão veicular	23
Tabela 2	– Coeficiente de dilatação térmica do Cr_2O_3 e do aço AISI 409.	30
Tabela 3	– Procedimentos utilizados nos testes de oxidação cíclica	31
Tabela 4	– Propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 409 à temperatura ambiente	35
Tabela 5	– Composição química (% em massa) do aço AISI 409	36
Tabela 6	– Microdureza Vickers das amostras oxidadas a 850°C.....	50
Tabela 7	– Microdureza das amostras oxidadas a 900°C	50
Tabela 8	– Microdureza das amostras oxidadas a 950°C	51
Tabela 9	– Variação da dureza média com a temperatura de oxidação ..	51
Tabela 10	– Limite de resistência à tração do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica	53

LISTA DE SIGLAS

CFC	– Estrutura cristalina cúbica de face centrada
CCC	– Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
LRT	– Limite de resistência à tração
HB	– Dureza Brinell
DRX	– Difração de raios X
EDS	– Espectroscopia de Energia Dispersiva
MEV	– Microscópio Eletrônico de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe	–	Ferro
Cr	–	Cromo
C	–	Carbono
Cl ⁻	–	Cloreto
SO ₄ ²⁻	–	Sulfeto
Ni	–	Níquel
Mo	–	Molibdênio
Si	–	Silício
Ti	–	Titânio
Mn	–	Manganês
P	–	Fósforo
S	–	Enxofre
σ	–	Fase sigma
α	–	Fase ferrita
α'	–	CrFe
CrO	–	Óxido de cromo
Cr ₂₃ C ₆	–	Carbeto de cromo
TiN	–	Nitreto de Titânio
TiC	–	Carbeto de Titânio
Ti (C, N)	–	Carbonitreto de Titânio
Δ Ti	–	Titânio livre em solução sólida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	AÇOS INOXIDÁVEIS	16
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS.....	18
3.1.1	Estabilização dos aços inoxidáveis ferríticos.....	20
3.1.1.1	Estabilização com Titânio (Ti)	20
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS NO SISTEMA DE EXAUSTÃO.....	21
3.2.1	Composição do sistema de exaustão veicular.....	21
3.2.2	O efeito do condensado no aço inoxidável	23
3.3	OXIDAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	24
3.3.1	Mecanismos de oxidação	25
4	A OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 409	27
4.1	ENSAIO DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA	28
4.2	ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA	29
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI 409	32
5	METODOLOGIA	34
5.1	MICROSCÓPIA ÓPTICA	35
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	36
5.3	MICRODUREZA	37
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

6.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	37
6.1.1	Análise microestrutural do substrato metálico submetido à oxidação cíclica	38
6.1.1.1	Fases presentes no substrato submetido à etapa TOP do ensaio cíclico	40
6.1.1.2	Fases presentes no substrato submetido à etapa TOC do ensaio cíclico	41
6.1.2	Análise microestrutural do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica	41
6.2	MICRODUREZA VICKERS	47
6.2.1	Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 850°C	47
6.2.2	Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 900°C	48
6.2.3	Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 950°C	49
6.3	LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	51
7	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, os sistemas de exaustão veicular passaram por uma evolução gradual de design e materiais. Atualmente, o sistema de escapamento automotivo dispõe de alta tecnologia: isolamento acústico, remoção de poluição, conversores catalíticos, silenciadores, ressonadores e juntas flexíveis, todos fabricados em aço inoxidável (ASM INTERNATIONAL, 2006).

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr), com composição mínima de 11 % de Cr. O aço inoxidável com microestrutura ferrítica é imune ao fenômeno da corrosão por tensão, causada pela presença de cloretos, altas temperaturas e aplicação de tensões ou tensões residuais do processo de fabricação (CARBÓ, 2008). Além disso, possuem baixo coeficiente de expansão térmica, isto é, deformam-se menos em altas temperaturas. Portanto, são indicados para aplicações onde há ciclagem térmica (SCALISE *et al.*, 2014).

O aço inoxidável ferrítico AISI 409 é líder de mercado na fabricação de escapamento veicular, constituindo, aproximadamente, 85% dos componentes desse sistema, como o silenciador e o tubo de escape – elementos responsáveis pela redução dos ruídos gerados pelos gases de exaustão (LI *et al.*, 2012). No silencioso, ocorre a condensação dos gases de escape, e, com o uso ininterrupto do veículo, o condensado torna-se mais agressivo, devido à oxidação térmica, ao acúmulo de íons Cl^- , SO_4^{2-} e ao baixo pH (SALGADO *et al.*, 2014). Esta classe de aço oferece baixo custo, devido à ausência de níquel (Ni) em sua composição, aliada à baixa condutividade e boa resistência à oxidação em altas temperaturas (SCALISE *et al.*, 2014).

A corrosão por pites é a maior dificuldade enfrentada pelos aços inoxidáveis ferríticos, uma vez que a corrosão localizada cria pontos de concentração de tensões que danificam o escapamento por fadiga (LI *et al.*, 2012). Com a perfuração de peças, podem ocorrer vazamentos dos gases de exaustão e alterações na acústica do silenciador, ocasionando danos severos ao meio ambiente. As condições cíclicas de temperatura resultam em danos microestruturais e mecânicos no aço inoxidável ferrítico AISI 409. Dessa forma, o ensaio de oxidação cíclica permite avaliar o comportamento de oxidação durante a alternância de ciclos térmicos.

Nos processos de soldagem dos aços inoxidáveis, o gás argônio é habitualmente utilizado como gás de proteção. Esse gás inerte protege a poça de fusão (metal líquido) e o cordão de solda da oxidação causada pelo ar atmosférico, promovendo a passivação do cordão de solda e da zona termicamente afetada, após a soldagem. Também pode ser usado como gás de arraste na soldagem de aços inoxidáveis para evitar o uso de ácidos para limpeza. Assim, o ensaio de oxidação isotérmica em atmosfera de argônio pode prever o comportamento de oxidação durante a soldagem de aços inoxidáveis que utilizam o argônio como gás de proteção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Realizar a caracterização microestrutural e mecânica do substrato metálico do aço inoxidável ferrítico AISI 409, após oxidação cíclica e isotérmica em atmosfera de argônio, como continuação das pesquisas de Rodrigues (2014) e Silva (2021).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a microestrutura do substrato metálico;
- Calcular a microdureza do substrato metálico e o limite de resistência tração;
- Determinar as fases presentes na microestrutura do substrato metálico;
- Relacionar a microestrutura e as fases com as propriedades mecânicas;

3 AÇOS INOXIDÁVEIS

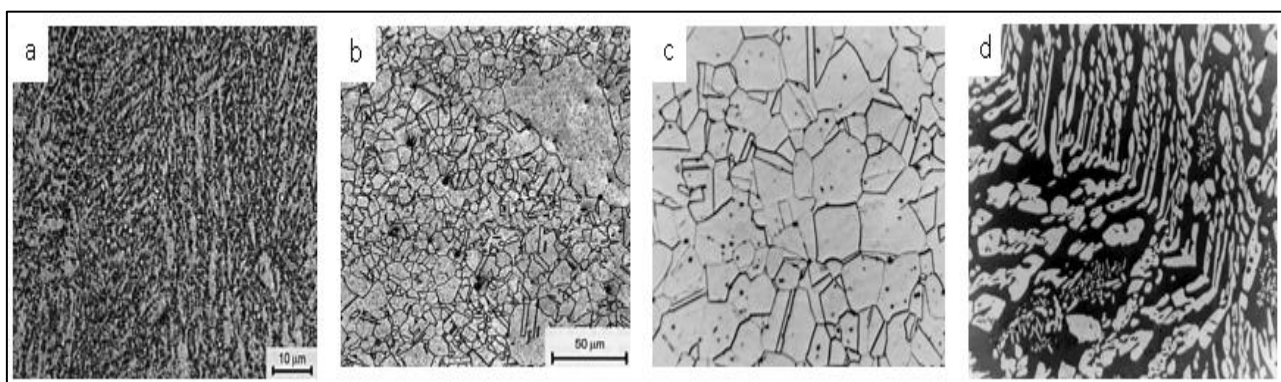
Os aços inoxidáveis possuem elevada resistência à corrosão, quando submetidos a um meio ou agente agressivo e maior resistência à oxidação a altas temperaturas, em relação a outras classes de aço. Tais propriedades decorrem, principalmente, da presença de Cr, em concentração mínima de 11%, que reage com o oxigênio do meio e forma uma fina película de óxido de cromo sobre a superfície do aço, a qual protege essas ligas de ataques subsequentes. Esse fenômeno é chamado de passividade (CARBÓ, 2008).

A camada de óxido formada sob a superfície metálica também é conhecida por filme passivo e age como uma barreira invisível, contínua, aderente, impermeável e insolúvel (MODENESI, 2001). A cada rompimento, a camada se recompõe, desde que haja oxigênio e cromo disponíveis para sua formação.

Nos aços inoxidáveis, os dois elementos que mais se destacam são o cromo, com um importante papel na resistência à corrosão e o níquel que contribui na melhoria das propriedades mecânicas. A adição desses e outros elementos como molibdênio (Mo), silício (Si), titânio (Ti), manganês (Mn), fósforo (P) enxofre (S) também contribuem em outras propriedades (RODRIGUES, 2014).

A partir de diferentes classificações, os aços inoxidáveis podem ser divididos em quatro grupos: martensíticos, austeníticos, ferríticos e duplex. A microestrutura destes aços é mostrada na figura 1.

Figura 1 – Microestrutura do aço inoxidável (a) Martensítico (b) Austenítico (c) Ferrítico (d) Duplex



Fonte: Canale (2022)

A fase martensita é rica em carbono e, conseqüentemente, frágil e muito dura. Os aços martensíticos são fabricados e vendidos no estado recozido, com microestrutura ferrítica, baixa dureza e boa ductilidade. Após o tratamento térmico de têmpera terão estrutura martensítica e possuirão uma elevada resistência à corrosão e ao desgaste (CARBÓ, 2008).

A adição de Ni permite transformar a microestrutura ferrítica em austenítica, modificando as propriedades mecânicas do aço. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma microestrutura cúbica de face centrada (CFC), não são magnéticos e têm excelente resistência à corrosão, soldabilidade e ductilidade, comparada aos ferríticos (CHIAVERINI, 2015)

A maior desvantagem dos aços austeníticos é a suscetibilidade à ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto (Cl^-), ou seja, não apresentam bom desempenho em aplicações que envolvam corrosão por tensão. Por outro lado, com o aumento do teor de Ni, a vulnerabilidade à corrosão sob tensão diminui. Devido à ação desse elemento de liga, os austeníticos possuem melhor resistência à corrosão localizada, que favorece a repassivação do material nas regiões onde o filme foi quebrado por estas formas de corrosão (CUNTO, 2005).

O aço inoxidável duplex possui uma microestrutura bifásica ferrítico-austenítica, o que resulta em maior resistência à corrosão sob tensão (comparado ao austenítico), maior tenacidade e ductilidade, quando comparado ao ferrítico (CUNTO, 2005). De modo geral, é usado em indústrias químicas de alimentos e celulose, em processos que incluem ácidos, cloro e extração de gás/petróleo (MODENESI, 2001).

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

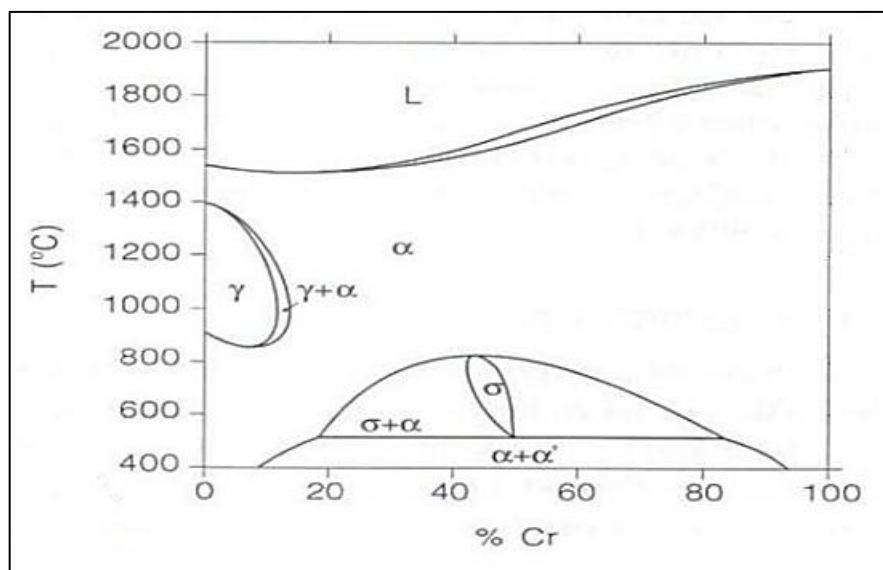
Os aços inoxidáveis ferríticos possuem excelente resistência à corrosão, à oxidação e são imunes à corrosão sob tensão. O uso automotivo do aço inoxidável começou com acabamentos decorativos e similares, mas atualmente é utilizado para muitos componentes funcionais. Com o aumento crescente no preço do níquel, a partir da década de 70, o interesse no estudo dos aços inoxidáveis ferríticos aumentou, resultando no desenvolvimento de ligas com boa soldabilidade e fácil fabricação (MORETO, 2008).

Os aços ferríticos são utilizados em aplicações onde há ciclagem térmica, em razão do baixo coeficiente de expansão térmica. Estima-se que a fabricação de componentes dessa liga reduz o peso veicular em, cerca de 40%, acarretando menos consumo de combustível (CUNTO, 2005). Os aços inoxidáveis ferríticos são ferromagnéticos e possuem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente. Nesses aços, o cromo é o principal elemento de liga, podendo atingir concentrações superiores a 25%, em massa.

A microestrutura final dessas ligas será influenciada pelo balanço entre elementos ferritizantes e austenitizantes. O baixo carbono, por exemplo, em concentração de até 0,03%, em massa, mantém a solidificação somente no campo ferrítico. Dessa forma, como não ocorre transformação de fase no estado sólido, os aços inoxidáveis ferríticos possuem forte tendência ao crescimento de grãos, acarretando perda de tenacidade (PAREDES, 2022).

Considerando o diagrama de equilíbrio da liga Fe-Cr, nota-se a presença da fase sigma (σ), entre 42% e 48% de Cr. À esquerda do campo de fase σ , verifica-se a presença duas fases: ferrita e sigma. Abaixo da temperatura de formação de σ , existe uma estrutura bifásica de ferrita e do precipitado CrFe (conhecido como α'). O precipitado α' não é magnético, possui estrutura CCC e composição entre 61 e 83% de Cr. A precipitação de CrFe ocorre de 350 a 550°C e causa perda da resistência à corrosão, endurecimento, fragilização e fratura por clivagem (PAREDES, 2022).

Figura 2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr



Fonte: Marins *et al.*, (2015)

Os aços inoxidáveis ferríticos com concentração acima de 23% de Cr (como o AISI 446) podem formar a fase σ . A fase sigma é um composto intermetálico com estrutura tetragonal complexa, com um átomo Fe e um de Cr. A formação de σ é acompanhada por um aumento de dureza e redução severa de ductilidade e tenacidade, quando o aço é aquecido a, aproximadamente, 475°C ou resfriado lentamente a partir desta temperatura (MORETO, 2008).

Por outro lado, algumas situações podem favorecer sua precipitação: Conforme Chiaverini (2015), com o aquecimento acima do limite de estabilidade (600°C) em aços com teor de Cr acima de 25%, em massa, a fase σ pode se formar rapidamente. Já em aços com concentração abaixo de 20% de Cr, sua formação é favorecida pela adição de elementos ferritizantes (Cr, Si ou Mo), que deslocam o intervalo de formação de σ para teores mais baixos de Cr. O surgimento da fase sigma ainda é tópico de discussão, pois acredita-se que carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio favorecem sua formação, sobretudo o oxigênio, com a precipitação de óxido de cromo (CrO).

O mecanismo de transformação de fase ferrita em sigma ($\alpha \rightarrow \sigma$) é crucial para a previsão e controle das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, já que σ é uma das principais razões para o aumento de dureza, queda da resistência à corrosão e soldabilidade. (PIMENTA JUNIOR, 2000).

A fase ferrita é rica em Cr, estabilizador ferrítico, tornando-a um local benéfico para a precipitação da fase σ , já que a fase sigma precipita na região de alta concentração de cromo da ferrita. A fase sigma surge, preferencialmente, como uma série de ilhas contínuas nos contornos de grãos ferríticos ou a partir de precipitados, como carbeto de cromo, indicando que a presença da fase é prejudicial para a resistência à corrosão (MORETO, 2008).

3.1.1 Estabilização dos aços inoxidáveis ferríticos

A estabilização dos aços inoxidáveis ferríticos é uma técnica viável de baixo custo que consiste em acrescentar elementos intersticiais à liga, como nióbio e titânio, e promover o aumento da resistência à corrosão, impedindo o fenômeno de sensitização, causada pela precipitação de carbeto de cromo no contorno de grão, em especial o Cr_{23}C_6 (SERRA *et al.*, 2018).

A adição de estabilizadores promove a precipitação do carbono e nitrogênio em solução sólida, formando carbeto e nitreto de cromo, evitando o deslocamento do cromo para regiões próximas aos contornos de grão. Além disso, a estabilização permite que o campo ferrítico aumente, garantindo uma microestrutura ferrítica da temperatura de fusão até a temperatura ambiente e evitando que haja transformação de ferrita em austenita no aquecimento (FARIA, 2006).

3.1.1.1 Estabilização com Titânio (Ti)

O titânio é o elemento estabilizante mais utilizado para evitar a sensitização dos aços inoxidáveis, formando precipitados como TiN , TiC e $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$. Os precipitados de titânio apresentam um tamanho relativamente grande, o que contribui para a redução de ductilidade e tenacidade da liga. Assim, quanto menor a quantidade de titânio livre em solução sólida (ΔTi), maior será a ductilidade da liga, já que o titânio em excesso aumenta a resistência mecânica do endurecimento por solução sólida (FARIA, 2006).

Em relação à oxidação cíclica, segundo Sato e Tanoue (1995), o nível de titânio deve ser controlado para reduzir a oxidação interna e a formação de camadas pobres, pois leva à formação de defeitos (poros) que chegam a danificar ou romper a camada de óxido. A fácil afinidade do titânio com o oxigênio promove um aumento no volume da oxidação e na fragmentação do óxido.

3.2 OS AÇOS INOXIDÁVEIS NO SISTEMA DE EXAUSTÃO VEICULAR

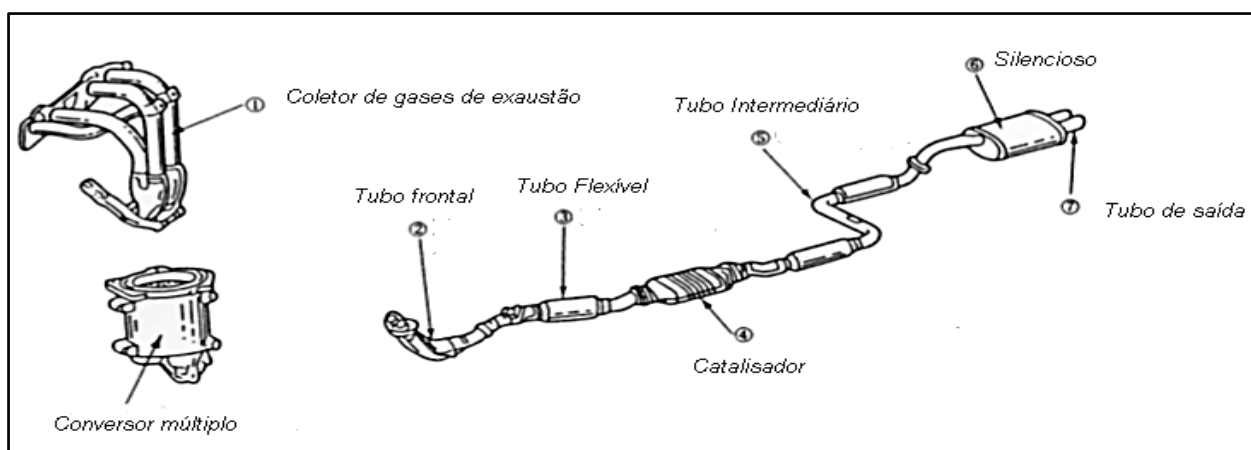
O sistema de exaustão veicular tem por função expelir os gases resultantes da queima do combustível. Esses gases precisam ser rapidamente eliminados, cedendo espaço a nova mistura ar-combustível admitida no motor. Sua eficiência é determinada pelo formato e disposição, relacionada às características específicas de cada motor (RODRIGUES, 2014).

Em 2018, a indústria automobilística brasileira foi desafiada a reduzir os níveis de poluição atmosférica e sonora após a criação de novos padrões de emissões de gases poluentes e de ruídos para veículos automotores, com a vigência da nova fase do PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (BRASIL, 2018). Dessa forma, para prevenir falhas por corrosão e possíveis alterações nos níveis de poluição atmosférica e sonora, é necessário identificar os mecanismos de corrosão e entender o comportamento mecânico de materiais metálicos em tais condições de serviço, por meio de ensaios de corrosão eletroquímicos e testes de ciclagem térmica, que, geralmente, consistem em etapas alternadas de aquecimento e imersão em condensado, simulando o ambiente térmico dentro da tubulação de escape (ASM INTERNATIONAL, 2006; NAZIR *et al.*, 2016)

3.2.1 Composição do sistema de exaustão veicular

Tradicionalmente, o sistema de exaustão é dividido em duas partes: uma extremidade quente e uma extremidade fria (SATO e TANOUE, 1995).

Figura 3 – Configuração padrão de um sistema de exaustão veicular



Fonte: SATO e TANOUE (1995)

- Parte quente ($T > 600^{\circ}\text{C}$) – engloba desde o coletor de gases até o catalisador. As principais propriedades exigidas dos materiais para os componentes na seção de alta temperatura perto do motor (extremidade quente) são: resistência à altas temperaturas, propriedades de fadiga térmica, resistência à oxidação e resistência à corrosão do sal em altas temperaturas.

- Parte fria ($T < 600^{\circ}\text{C}$) – engloba desde o tubo intermediário até o tubo de saída. As principais propriedades exigidas para os componentes longe do motor (extremidade fria) são resistência à corrosão para danos por sal e condensação de gás de escape

A Tabela 1 identifica os materiais usualmente utilizados no sistema de exaustão e sua função, considerando custos e propriedades, e exibe uma estimativa da temperatura máxima de serviço, que pode variar com o tipo de motor, o ciclo de direção, o projeto do componente e o grau de isolamento e proteção térmica (ASM INTERNATIONAL, 2006; SATO e TANOUE, 1995).

Tabela 1 – Componentes do sistema de exaustão veicular

Componente	Função	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Materiais
Coletor	Coleta os gases de exaustão e os direciona para o tubo frontal.	750-950	AISI 441, 409, 304, 321
Tubo Frontal	Conduz os gases de exaustão em direção ao catalisador.		
Tubo Flexível	Evita que a vibração do motor seja transmitida para o sistema.	600-800	AISI 441,409,304,321
Catalisador	Converte os gases poluentes de exaustão em gases inofensivos para o meio ambiente.		AISI 441, 436, 409
Silencioso	Absorve e reduz o ruído dos gases de exaustão	100-400	
Tubo de Saída	Conduz os gases para fora do sistema de exaustão.		AISI 439, 436, 409,304

Fonte: SATO e TANOUE (1995)

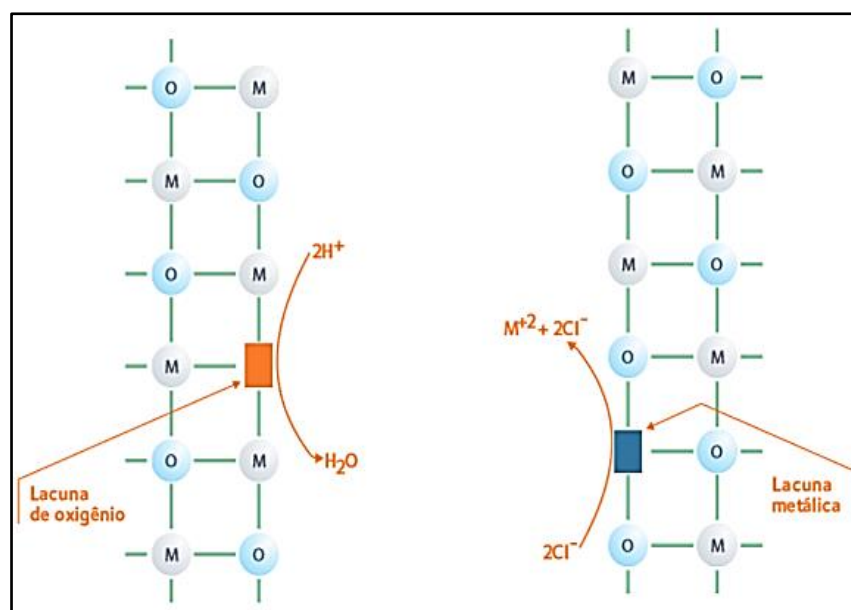
Como verificado, os aços inoxidáveis ferríticos podem ser utilizados em todos os componentes do sistema de exaustão. Em especial, o aço inoxidável ferrítico AISI 409, que possui uma elevada participação de mercado na fabricação dos componentes da parte fria do sistema de exaustão, como o silencioso. No silencioso, acontece a condensação dos gases de escape, provenientes da combustão no motor.

A presença de íons cloretos no condensado do gás de escape é uma das principais causas de falha no silenciador e no abafador, sendo a corrosão por pites o problema mais crítico, responsável pela vida útil limitada destes componentes, criando pontos concentradores de tensão que podem romper o escapamento por fadiga (SCALISE *et al.*, 2014).

3.2.2 O efeito do condensado no aço inoxidável

A presença de íons cloreto pode causar a quebra da película passiva, pois em determinados pontos do aço, os ânions cloreto passam a substituir as moléculas de água (as pontes $\text{H}_2\text{O} - \text{M} - \text{OH}_2$). Tal substituição promove a formação de complexos solúveis de cloreto/metalo e a formação de lacunas metálicas, devido à adsorção de cloretos na camada, a partir disso, inicia-se o processo autocatalítico e localizado de corrosão por pites (SEDRIKS, 1979).

Figura 4 – Ação do ânion cloreto na camada passiva



Fonte: Carbó (2008)

À medida que a concentração de ânion Cl^- aumenta, a velocidade de criação dessas lacunas também aumenta, e assim, o metal base migra passando a ocupá-las (RODRIGUES, 2014). Dessa forma, o filme passivo perde coesão e acaba sofrendo rompimento ou rupturas localizadas.

Tal fato foi comprovado no estudo de Loto (2018), que realizou ensaios eletroquímicos com imersão em soluções de condensado utilizando concentrações diversas do ânion Cl^- e percebeu que, à medida que o teor de ânion cloreto aumentava, aumentava-se a corrosão por pites e a descoloração parcial da superfície.

Além da ação nociva dos íons cloreto, foi relatado por Li *et al.* (2012) que os íons SO_4^{2-} presentes no condensado também são responsáveis por acelerar a oxidação e a formação de defeitos no filme de óxido.

No trabalho de Sato e Tanoue (1995) foi observado que os íons do condensado são quase completamente evaporados, exceto pequenas quantidades de íons de SO_4^{2-} a 300°C, com isso o transporte de enxofre no interior do metal leva a produção de sulfatos junto ao substrato da interface do metal/óxido durante testes cíclicos. Além disso, Loto (2018) comprovou a ação danosa do íon sulfeto. Ao aumentar a concentração de íons SO_4^{2-} , o autor verificou um aumento significativo da taxa de corrosão, causada pelo aumento da corrosão por pites e fissuras intergranulares.

3.3 OXIDAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Na oxidação em altas temperaturas, a degradação química ocorre por meio de uma reação de oxidação, onde o metal é oxidado pela transferência direta de elétrons da superfície metálica para o gás oxidante (RAMOS, 2014). O produto da oxidação é a formação de uma camada de óxido que, conforme suas características, possuirá caráter protetor ou não, uma vez que a camada superficial resultante determinará a natureza da taxa de corrosão no metal (SAMAL, 2016).

Nos aços inoxidáveis, o cromo é oxidado preferencialmente ao ferro, pois sua energia livre de Gibbs é mais negativa para a formação do óxido. Dessa forma, a maior afinidade do cromo com o oxigênio provoca oxidação seletiva, formando uma camada superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3), que funciona como uma barreira de proteção, dificultando o contato entre a superfície metálica e a atmosfera oxidante (RAMOS, 2014).

A formação da camada de óxido nos aços inoxidáveis depende dos seguintes fatores (GEMELLI, 2011):

- da atividade (concentração) dos elementos de liga;
- da pressão parcial de oxigênio;
- da estabilidade termodinâmica dos óxidos;
- da temperatura;
- do tempo de oxidação.

Para Salgado (2009), a resistência à corrosão do aço inoxidável varia em função da concentração de cromo da liga e acontece em três estágios:

1. Primeiro estágio (Nucleação): Etapa em que todos os átomos da interface se oxidam, formando óxido de ferro, dependendo da liga: FeO , Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 .

2. Segundo estágio (Transiente): Processo de oxidação do cromo, formando, óxido de cromo, que irá influenciar a capacidade da liga formar uma camada passiva termicamente estável.

3. Terceiro estágio (Final): Formação da camada passiva, fina e transparente, a qual assegura à sua resistência à corrosão. Dependendo da pressão parcial de oxigênio, os metais formam camadas com diferentes composições.

3.3.1 Mecanismos de oxidação

A formação da camada passiva nos aços inoxidáveis envolve processos difusionais, que se iniciam com a interação entre o metal e o oxigênio, por meio da adsorção do oxigênio na superfície metálica em forma de oxigênio atômico (Figura 5a). Em seguida, ocorre a dissolução do oxigênio e a nucleação de partículas de óxidos, que crescem lateralmente para formar a camada passiva (Figura 5b).

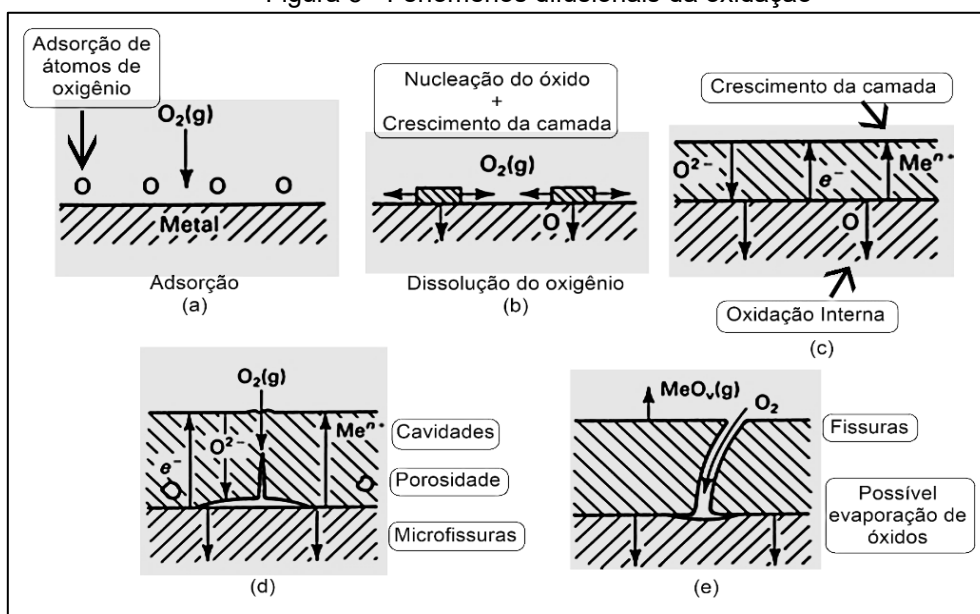
À medida que a camada de óxido se espessa, cria-se uma barreira protetora para proteger o metal. Com o crescimento contínuo do filme, o processo de oxidação assume outra dinâmica, que dependerá das taxas de difusão de íons, elétrons e vacâncias através da camada (Figura 5c). Dessa forma, a taxa de oxidação é controlada pela difusão de cátions e ânions através da camada. A presença de defeitos também pode interferir na taxa de oxidação, uma vez que pode ocorrer o destacamento de camadas, microtrincas, porosidade, entre outros, como mostrado nas Figuras 5d e 5e (ASM INTERNATIONAL, 2003; MALAFAIA, 2013). A presença de poros, trincas e outras imperfeições permite a difusão de outros elementos de liga por

meio da camada de Cr_2O_3 , influenciando em suas propriedades, devido à formação de outras fases.

Esse fenômeno é chamado de heterodifusão. Borges (2004) investigou esse evento com o Manganês (Mn) no óxido de cromo. Na superfície metálica, o autor notou a ocorrência da difusão em volume; causada por defeitos pontuais, decorrentes de átomos substitucionais e institucionais, ocupantes de uma posição atômica no reticulado cristalino. Já no interior do metal, ocorre a difusão intergranular; que, geralmente, é mais alta, pois também contribui com a difusão na superfície, devido ao tamanho dos grãos. Quanto menor o tamanho de grão, maior será a quantidade de contornos de grãos e, por conseguinte, maior será a difusão nos contornos.

Além disso, a difusividade do manganês é mais rápida, tanto em volume como em contornos de grão, quando comparada com as difusividades de outros cátions presentes na composição das ligas inoxidáveis, como o Fe. Esse fato foi constatado por Sabioni et al. (2004).

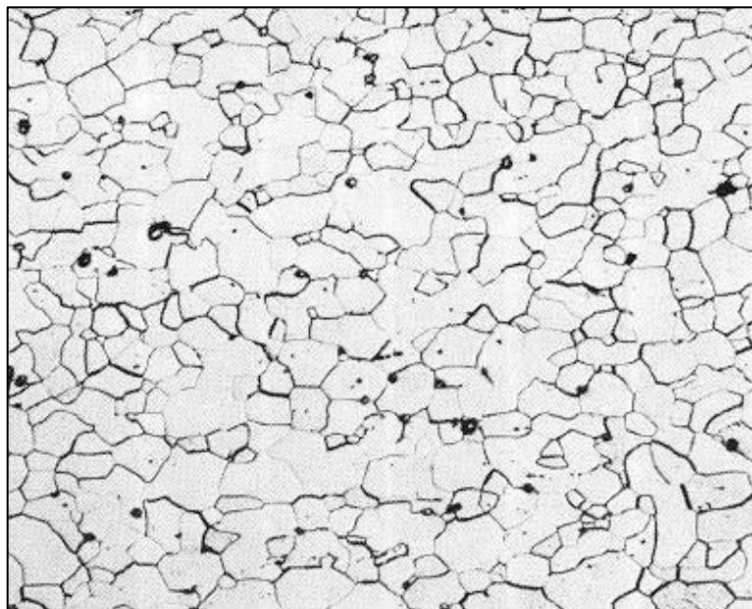
Figura 5 - Fenômenos difusionais da oxidação



Fonte: adaptado de ASM International (2003)

4. A OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 409

Figura 6 – Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico AISI 409



Fonte: PAREDES (2022)

O aço inoxidável ferrítico AISI 409 com 11,5% de Cr, ou seja, com o mínimo necessário para um aço inoxidável, é o ferrítico estabilizado mais popular e o mais empregado no sistema de exaustão veicular na indústria automobilística brasileira (CUNTO, 2005).

Sua maior participação no mercado se deve à ausência de níquel, o que oferece a vantagem de baixo custo, aliada a uma melhor resistência mecânica e melhor resistência à oxidação que os aços carbono revestidos (NAIR *et al.*, 2016). Além disso, a fabricação do aço inoxidável ferrítico AISI 409 com teores de C e N mais baixos, suas excelentes propriedades para soldagem e conformação tem garantido a sua larga aplicação no sistema de exaustão, permitindo a fabricação de componentes variados e complexos (CARBÓ, 2005). O aço inoxidável ferrítico AISI 409 é uma classe com baixo teor de carbono e mono estabilizada com titânio ou duplamente estabilizada com titânio e nióbio.

4.1 ENSAIO DE OXIDAÇÃO ISOTÉRMICA

A avaliação da oxidação de materiais metálicos normalmente é feita pela definição da cinética de formação do óxido e pela caracterização da camada de óxidos formada (MALAFAIA, 2013). Para investigar a cinética de oxidação em temperaturas elevadas, o ensaio mais utilizado é a termogravimetria. Para tal, o corpo de prova é colocado em um forno, sob atmosfera controlada, suspenso em uma microbalança que registra continuamente suas variações de massa. De um modo geral, a cinética de oxidação é estabelecida a partir do ganho de massa por unidade de área superficial da liga, em função do tempo (BIRKS, 2006; SALGADO, 2009).

O uso da atmosfera de argônio permite simular as condições de serviço presentes na soldagem de aços inoxidáveis, que utilizam esse gás inerte como atmosfera de proteção. No presente trabalho serão utilizadas amostras da pesquisa de Silva (2021), oxidadas isotermicamente com controle de temperatura em atmosfera de argônio de alta pureza. O tratamento de oxidação isotérmica foi realizado por 50 horas, com um teor de oxigênio residual de 1 ppm e pressão de 1 atm. Os ensaios foram realizados em forno tubular e durante a oxidação de cada amostra, uma balança de precisão mensurou o ganho ou perda de massa a cada temperatura e tempo de oxidação. A oxidação isotérmica foi realizada com inserção e retirada das amostras utilizando-se um tubo de sílica, nos tempos de 2h, 16h, 32h e 50h, entre 850°C e 950°C, com 1ppm de Argônio.

Em alguns estudos de oxidação isotérmica, o desempenho do aço inoxidável ferrítico AISI 409 monoestabilizado com titânio ($Ti \geq 6xC$) apresentou desempenho insuficiente, comparado às ligas estabilizadas com titânio e nióbio. Serra *et.al* (2018) e Serra *et al.* (2015) observaram, após ensaio de oxidação isotérmica do aço AISI 409 monoestabilizado com titânio a 850°C, que a microestrutura do aço apresentava oxidação preferencial nos contornos de grãos. Tal fenômeno, conhecido como sensitização, é causado pela formação de carbeto de cromo nos contornos de grãos, formando o $C_{23}C_6CrO_3$, além da possibilidade de formação do filme óxido misto $((Fe,Cr)_2O_3)$.

Além disso, os autores notaram o Cromo (Cr) como elemento químico predominante na película formada sobre o aço a 850°C. Dessa forma, acredita-se que a característica protetora do tipo Cr_2O_3 foi mantida a esta temperatura. Entretanto, com o aumento da temperatura, observou-se uma redução na concentração do

elemento. A diminuição de Cr está relacionada ao empobrecimento de cromo nos contornos de grão, devido a precipitação de carbeto ricos em cromo (CHIAVERINI, 2015). Com a insuficiência de Cr para formar a camada de óxido de cromo (Cr_2O_3), com o aumento da temperatura, o ferro presente no aço será oxidado e haverá um rápido crescimento de óxidos de ferro e óxidos mistos de ferro e cromo, resultando no comprometimento das características protetoras do filme passivo (VICENTE *et al.*, 2017).

4.2 ENSAIO DE OXIDAÇÃO CÍCLICA

A característica básica de um ensaio de oxidação cíclica é a visualização das falhas ocorridas, devido ao processo corrosivo, em relação à morfologia e quanto à sua microestrutura (RODRIGUES, 2014). Para investigar a ciclagem térmica e a influência do condensado na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis utilizados no escapamento automotivo, normalmente, realiza-se o ensaio "*Dip-Dry*", que simula a oxidação cíclica em meio de composição típica do condensado formado nos tubos de escape (CUNTO, 2005).

O teste de oxidação cíclica "*Dip-Dry*" simula os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento que ocorrem durante o funcionamento do sistema de exaustão de um automóvel. Durante o ensaio, os corpos de prova alternam-se entre a imersão em solução de condensado sintético, para simular o condensado natural de composição química do combustível, o forno e a etapa de resfriamento, realizada por meio de jatos de ar ou repouso à temperatura ambiente, criando um choque térmico, (CUNTO, 2005; PRATES, 2009). Não existe metodologia única para esse tipo de ensaio, considerando que pode ser estruturado de acordo com as condições de serviço as quais o material será exposto. (TRIPADALLI, 2011).

Para a análise microestrutural e mecânica, no presente trabalho, utilizou-se as amostras do aço AISI 409 submetidas à oxidação cíclica por Rodrigues (2014).

O ensaio de oxidação cíclica foi realizado em atmosfera de ar sintético, durante 1500h a 300°C. As amostras foram sujeitas a tratamentos de oxidação cíclica a partir de dois testes: um com imersão em condensado sintético, amostra TOC, e outro teste realizado sem imersão das amostras no condensado, denominado amostra TOP.

As amostras TOC foram mergulhadas no condensado a cada cinco minutos. Essa imersão, alternando condensado e ar atmosférico, foi realizada à temperatura

de 70°C, durante 10h. O ciclo térmico comum das amostras TOP e TOC foi realizado à temperatura de 300°C, seguido de repouso à temperatura ambiente por 1h. O tempo de cada ciclo foi de 12 horas, com 1500 horas de ensaio, totalizando 125 ciclos para cada corpo de prova.

Tabela 3 – Procedimentos utilizados nos testes de oxidação cíclica

Etapa	Amostra TOC	Amostra TOP
1	Imersão no condensado a 70°C seguidos por períodos de repouso ao ar por 10 h.	Repouso ao ar por 10h
2	Medição da massa.	Medição da massa.
3	Oxidação Isotérmica a 300°C por 1h.	Oxidação Isotérmica a 300°C por 1h.
4	Repouso a temperatura ambiente por 1h.	Repouso a temperatura ambiente por 1h.
5	Medição da massa.	Medição da massa.

Fonte: Rodrigues (2014)

Figura 8 – Forno tubular Jung



Fonte: Rodrigues (2014)

Rodrigues (2014) utilizou uma atmosfera de ar sintético através da zona quente do forno tubular Jung – Lab. Materiais e Divulgação Científica CESC-UEMA.

A composição química da solução sintética utilizada pela autora foi baseada na composição do condensado europeu dos veículos a gasolina, por ser um dos mais agressivos. E assim, foi utilizado: 0,077 g de NH_4NO_3 , 1,017 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,1345 g de KCl, 0,33 ml de NH_4OH e 5,8 ml de HCl (1M), completando com água destilada até o volume de 1 litro.

No ensaio de oxidação cíclica do aço AISI 409 monoestabilizado com titânio, realizado por Rodrigues (2014), após o 16º ciclo de imersão em condensado sintético, observou-se a presença de grande quantidade de óxidos de coloração amarelada sobre a superfície do aço, típicos de ferrugem (Fe_2O_3) e no 20º ciclo de ensaio, o corpo de prova TOC teve seu ensaio finalizado, devido ao rompimento da camada de óxido.

Tais condições foram observadas por Li *et al.* (2012), após dez ciclos de imersão do aço inoxidável ferrítico AISI 409 em condensado sintético, em diferentes temperaturas, os autores observaram o surgimento de alguns defeitos, como poros e rachaduras nos filmes de óxido, indicando a existência de tensões térmicas no filme de óxido, resultantes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o metal e o filme de óxido. Isto é, com o aumento da temperatura, o metal oxidado sofreu expansão térmica, induziu alta tensão compressiva no filme de óxido e tensão elástica correspondente no substrato metálico.

Na etapa TOP, sem imersão em condensado sintético, o aço suportou bem o teste durante 1500 horas de ensaio, sua superfície apresentava aspecto similar à coloração cinza metálica, típica dos aços inoxidáveis. Logo, levanta-se a hipótese de que a imersão em condensado sintético foi crucial para acelerar a oxidação na interface do metal durante os testes cíclicos. Em outros estudos, utilizando-se o aço estabilizado com titânio e nióbio, os resultados foram divergentes do estudo Rodrigues (2014) utilizando aço AISI 409 estabilizado somente com titânio.

Li *et al.* (2012) não constatou rompimento da camada protetora do aço para suas amostras imersas em condensado sintético. De modo similar, Cunto (2005) observou o aumento da presença de óxidos na superfície do aço, sucessivamente, após 500, 1000 e 1500 horas, todavia, apesar do mal desempenho, não houve rompimento prematuro da camada de óxido do aço AISI 409, como aconteceu no ensaio realizado por Rodrigues (2014). Dessa forma, possivelmente, a dupla estabilização (nióbio e titânio) foi determinante para maior resistência à oxidação das amostras usadas por Li *et al.* (2012) e Cunto (2005).

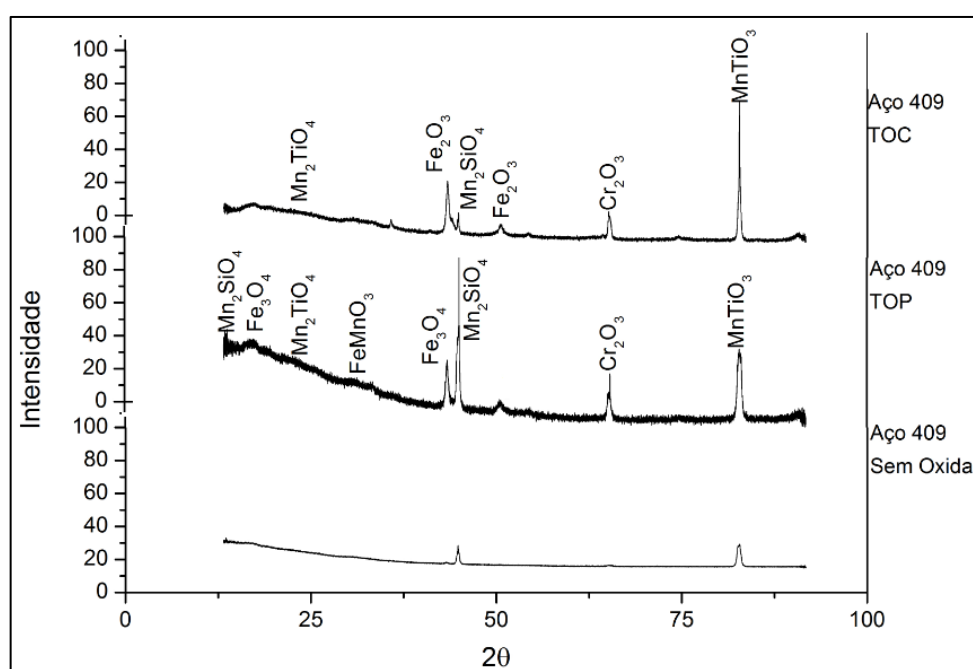
O rompimento da camada de óxido das amostras imersas em condensado sintético (TOC) é uma consequência da formação de lacunas metálicas no filme, devido à adsorção de cloretos. Com a elevada concentração do ânion, a velocidade da criação de lacunas metálicas aumenta, e assim, o metal base migra passando a ocupá-las (CARBÓ, 2008). Dessa forma, o filme passivo perde coesão e acaba

sofrendo rompimento ou rupturas localizadas.

A figura 9 apresenta o comparativo entre as fases presentes antes de sofrer oxidação e após o ensaio cíclico. O difratograma referente à amostra TOP revela a predominância de óxido de cromo (Cr_2O_3) e de quatro compostos a base de manganês: MnTiO_3 , Mn_2SiO_4 , Mn_2TiO_4 e FeMnO_3 . Seus difratogramas também mostraram formação de óxidos de ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3).

Dessa forma, além do meio corrosivo ao qual a amostra TOC foi exposta, pode-se afirmar que outros dois fatores apontados por Gemelli (2001), foram determinantes para o rompimento da camada passiva. O primeiro deve-se à pouca concentração de cromo na liga AISI 409, o segundo se refere à instabilidade termodinâmica do filme, devido à formação de óxidos, espinélio e hidróxidos, ocasionando incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica.

Figura 9 – Difratograma da camada passiva do aço AISI 409



Fonte: Rodrigues (2014)

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO AISI 409

As propriedades mecânicas dos materiais determinam o comportamento do material (resposta) quando sujeito a cargas externas, sua capacidade de resistir ou transmitir esses esforços sem se fraturar ou deformar de forma incontrolada. Um dos

ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é o ensaio de tração, que pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais, dentre elas a tensão de escoamento. Outra propriedade mecânica importante a ser considerada é a dureza, que mensura a resistência de um material a uma deformação plástica localizada (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

O método Brinell é o ensaio de dureza mais aplicado nos materiais metálicos. O teste típico consiste em um penetrador de formato esférico com 10 mm de diâmetro, feito de aço de elevada dureza ou carbeto de tungstênio. Além dos ensaios de dureza, há também o de microdureza. Nesse caso, um indentador de diamante, muito pequeno e com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. O ensaio de microdureza Vickers é muito utilizado para a medição da dureza em regiões pequenas e selecionadas de um corpo de prova. O microdurômetro possui um indentador de diamante em formato de pirâmide reta de base quadrada e ângulo de 136° em faces opostas, o qual a carga utilizada é inferior a 1kgf (SILVA, 2010).

Uma vez que a dureza não é uma propriedade bem definida dos materiais, em razão das diferenças experimentais entre as variadas técnicas, não foi desenvolvido um sistema de conversão abrangente entre os diferentes tipos de ensaio. Os dados de conversão mais confiáveis existentes são para os aços e suas tabelas de conversão detalhadas estão incluídas na Norma ASTM E140.

O limite de resistência à tração e a dureza são indicadores da resistência de um metal à deformação plástica (aquela em que removidos os esforços, não há recuperação da forma original). Assim, espera-se uma proporcionalidade entre elas. O limite de resistência à tração (LRT), é a tensão máxima suportada por um material sob tração, se essa tensão for aplicada e mantida, ocorrerá a fratura. Como regra geral, para a maioria dos aços, a dureza (HB) e o limite de resistência à tração estão relacionados de acordo com a equação 1 (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

$$\text{LRT(MPa)}=3,45\times\text{HB} \quad (1)$$

A Tabela 4 exibe os valores mínimos das propriedades mecânicas do aço inoxidável ferrítico AISI 409 à temperatura ambiente.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 409 à temperatura ambiente

Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HB)
241	448	25	137

Fonte: PAREDES (2020)

Segundo Callister e Rethwisch (2018), uma maior concentração de impurezas resulta no aumento do limite de resistência à tração e limite de escoamento. As ligas metálicas são mais resistentes que os metais puros, porque os átomos de impurezas que estão participando na solução sólida, normalmente, impõem deformações de rede sobre os átomos hospedeiros vizinhos.

Como a dureza e o limite de resistência à tração são proporcionais, também se espera que o valor da dureza também sofra um acréscimo, com o aumento na concentração de impurezas. O aumento da dureza na ferrita está relacionado à precipitação de fases secundárias, devido à fácil dissolubilidade da ferrita em altas temperaturas, como foi constatado no trabalho de Silva (2010).

5 METODOLOGIA

As amostras do aço inoxidável ferrítico AISI 409 possuem (10x11) mm e composição química dada na tabela 5.

Tabela 5 - Composição química (% em massa) do aço AISI 409

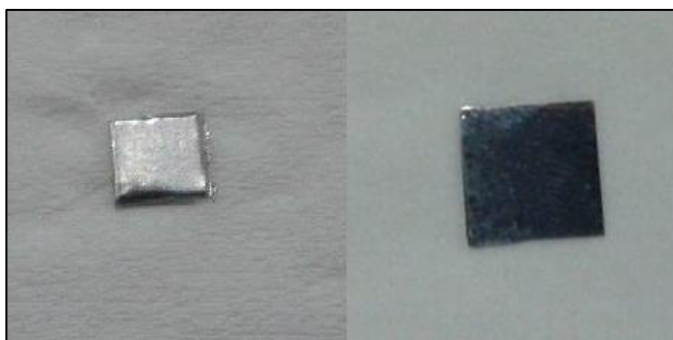
C	Si	Mn	P	S	Cr	Nb	Ni	Ti
0,03	1	1	0,04	0,02	10,5-11,7	-	-	6(C+N) < Ti < 0,75

Fonte: Arcelor Mittal Inox Brasil, 2008

As amostras do aço foram anteriormente submetidas aos ensaios de oxidação cíclica e isotérmica, respectivamente, das pesquisas de Rodrigues (2014) e Silva (2021). Em suas pesquisas, os autores caracterizaram o filme formado sob o substrato. Já no presente trabalho, o foco será a caracterização microestrutural e mecânica do substrato metálico.

Na figura 10, é possível notar a mudança na aparência da superfície metálica após o ensaio de oxidação isotérmica realizado por Silva (2021) à 950°C, em atmosfera de argônio.

Figura 10 – Mudança da superfície metálica após oxidação isotérmica



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

A metalografia das amostras, para retirada do filme passivo, foi realizada segundo a norma ABNT NBR 13284/1995, que determina as condições exigíveis na preparação de corpos de prova para análise metalográfica em metais e suas ligas. Assim, inicialmente, as amostras foram embutidas a frio e lixadas manualmente com lixas de carbeto de silício de granulometrias 240, 400, 800, 1000, 1200, mudando de direção em 90°, a cada mudança de lixa até desaparecerem os traços da lixa anterior. Posteriormente, as amostras foram polidas em politriz automática Polisher, utilizando Alumina de 3 e 1 μ m como abrasivo.

A limpeza das peças foi realizada utilizando álcool e, posteriormente, as foram atacadas quimicamente com uma solução de Nital a 2%, o tempo de ataque para cada amostra foi de 15 segundos.

5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A análise microscópica das amostras oxidadas foi realizada no Laboratório de Metalografia do Instituto Federal do Piauí. As amostras foram submetidas à análise por meio do microscópio ótico quantitativo Olympus CX-31 conectado a um computador e com o auxílio do Software Motic 2.0 para captura e análise das microestruturas.

Figura 11 – Microscópio Óptico Olympus CX-31



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

Para determinar as fases presentes no material, foi realizado o teste de difração de raios-x. O ensaio foi realizado no Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto Federal do Piauí – IFPI, com parâmetros de análise padrão de geometria de Bragg de $\emptyset - 2\emptyset$; varredura de $6-105^\circ$, voltagem de 40 KV; corrente 45 mA e passo de $0,013^\circ/\text{min}$. A análise semiquantitativa das fases cristalinas foi realizada nos softwares *X'Pert HighScore* e *Origin*.

Figura 12- Aparelho XPert Pro MPD Panalytical



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

5.3 MICRODUREZA

O ensaio de microdureza foi realizado no Laboratório de Microscopia Óptica do Instituto Federal do Piauí (IFPI), utilizando o equipamento de modelo HMV da marca Shimadzu.

A escala utilizada foi a microdureza Vickers (HV) com carga de 490,03mN e tempo de aplicação de 15 segundos. Foram obtidas 3 marcações nas diferentes regiões das amostras, cada marcação foi realizada com o espaçamento de 0,5 mm.

Figura 13– Microdurômetro Shimadzu



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

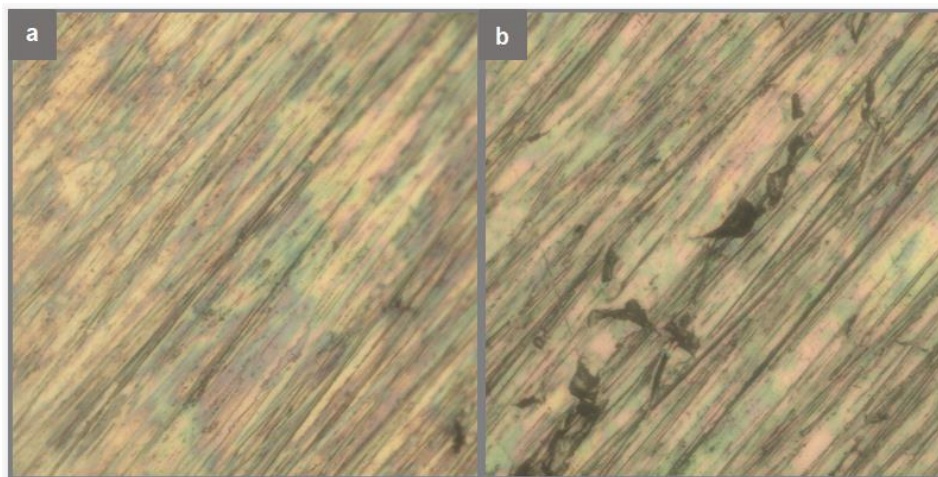
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A análise microestrutural foi realizada no microscópio óptico com aproximação de 100x e 400x. As lentes do microscópio não focalizaram em aproximações maiores, dessa forma, só foi possível realizar as micrografias com as aproximações citadas. Além disso, em algumas amostras não foi possível retirar totalmente o filme passivo do substrato metálico, devido a maior aderência do filme à superfície do aço ao longo do tempo. Entretanto, já era esperado que, com o aumento da temperatura de oxidação, a espessura dos óxidos formados também aumentaria (Pardini *et al.*, 2008).

6.1.1 Análise microestrutural do substrato metálico submetido à oxidação cíclica

Figura 14 – Micrografia das amostras submetidas à oxidação cíclica(a) amostra TOP (b) amostra TOC



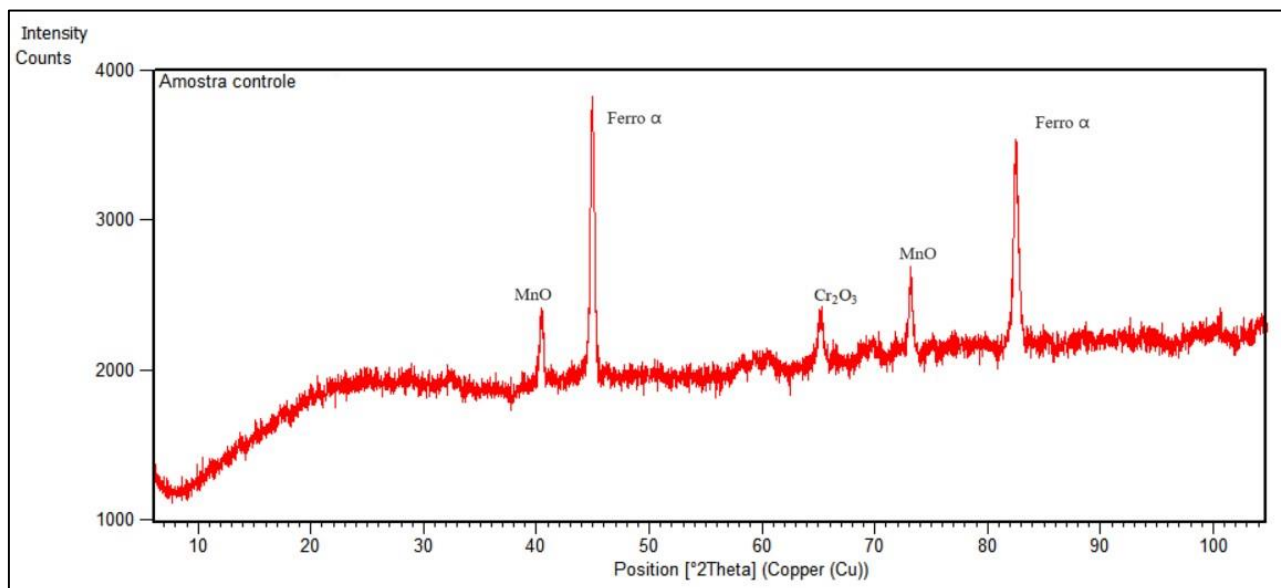
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

A figura 14-a apresenta a micrografia da amostra que não passou por imersão em condensado sintético (TOP) e a 14-b a micrografia da amostra imersa em condensado sintético (TOC), ambas com aproximação de 400x. Na amostra TOC, observou-se o aparecimento de fissuras, resultado esperado com base estudos anteriores citados na presente pesquisa. À medida que ocorre a formação de lacunas metálicas no filme, com a adsorção de cloretos, o metal base migra passando a ocupá-las. Com isso, o filme passivo perdeu coesão e sofreu rupturas localizadas. Possivelmente, a deterioração da película passiva da amostra TOC em três camadas, apontada por Rodrigues (2014) foi determinante para o ataque ocorrer diretamente no substrato metálico, causando assim, as rupturas e fissuras em sua superfície.

Para identificar as fases presentes no substrato metálico, foi realizada a Difração de Raios X (DRX). Com os difratogramas obtidos por Rodrigues (2014), buscou-se os picos em comum do aço AISI 409 antes e depois da oxidação (Figura 9). Como não foi possível remover completamente o filme passivo de algumas amostras, fases do filme foram notadas no difratograma do substrato metálico.

6.1.1.1 Fases presentes no substrato submetido à etapa TOP do ensaio cíclico

Figura 15 - Difratoograma do substrato metálico submetido à etapa TOP



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Para analisar a amostra TOP, comparou-se a Figura 9 e o difratograma da presente pesquisa. Percebe-se que a única fase em comum é o óxido de cromo (Cr_2O_3). Além disso, é possível observar que o substrato metálico possui Ferro α , no lugar dos óxidos de ferro presentes da camada passiva de Rodrigues (2014). Como será apontado adiante, ocorreu a formação de óxido de Manganês (MnO) em todos os ensaios de oxidação: isotérmica e cíclica.

Dessa forma, é perceptível que, com a oxidação houve fácil difusão do manganês presente no aço. Outro fato notável é que não houve formação de MnO nas amostras iniciais de Rodrigues (2014), o que levantou a hipótese de que a formação desse elemento somente ocorreu após todo o consumo do cromo na formação de Cr_2O_3 . Possivelmente, devido à baixa concentração de Cr na liga (11%, em massa), o cromo foi oxidado preferencialmente e, posteriormente, o oxigênio do ar passou a reagir com o manganês. Isso ocorre em aços com baixo teor de Mn, devido à elevada volatilização do cromo, causada pelo manganês (SANGSUEBSRI *et al.*, 2023).

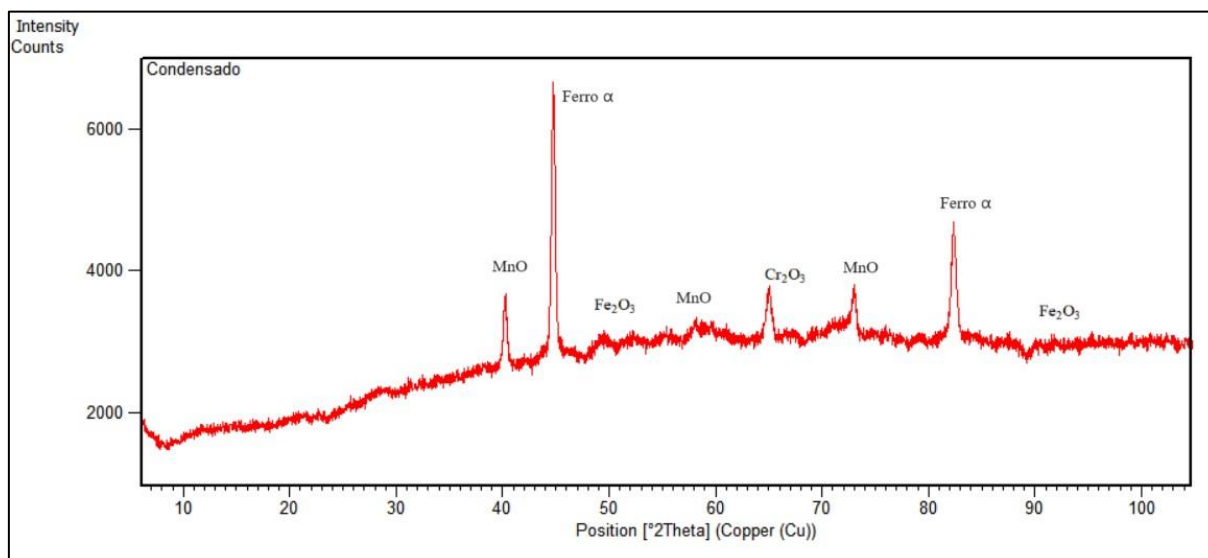
O óxido de manganês se localiza na superfície externa da película de óxido de cromo, ou seja, a camada de Cr_2O_3 se desenvolve abaixo do MnO por difusão do O_2 .

A formação de óxido de manganês ocorre de acordo com o fenômeno difusional responsável pela camada de Cr_2O_3 : o oxigênio do meio interage com o Mn e ocorre a adsorção do oxigênio na superfície metálica, seguida de sua dissolução, e consequente, nucleação de partículas de MnO.

A difusão do Mn ocorre em duas regiões: a região próxima à superfície, que corresponde à contribuição da difusão em volume, enquanto a concentração mais distante da superfície, correspondente à difusão nos contornos de grão. Além disso, a difusão em contornos de grão também ocorre na superfície, devido ao tamanho dos grãos. Assim, ocorre uma difusão simultânea: em volume, partindo da superfície, intergranular e lateral para dentro dos grãos, a partir dos contornos (BORGES, 2004).

6.1.1.2 Fases presentes no substrato submetido à etapa TOC do ensaio cíclico

Figura 16 - Difratoograma do substrato metálico submetido à etapa TOC

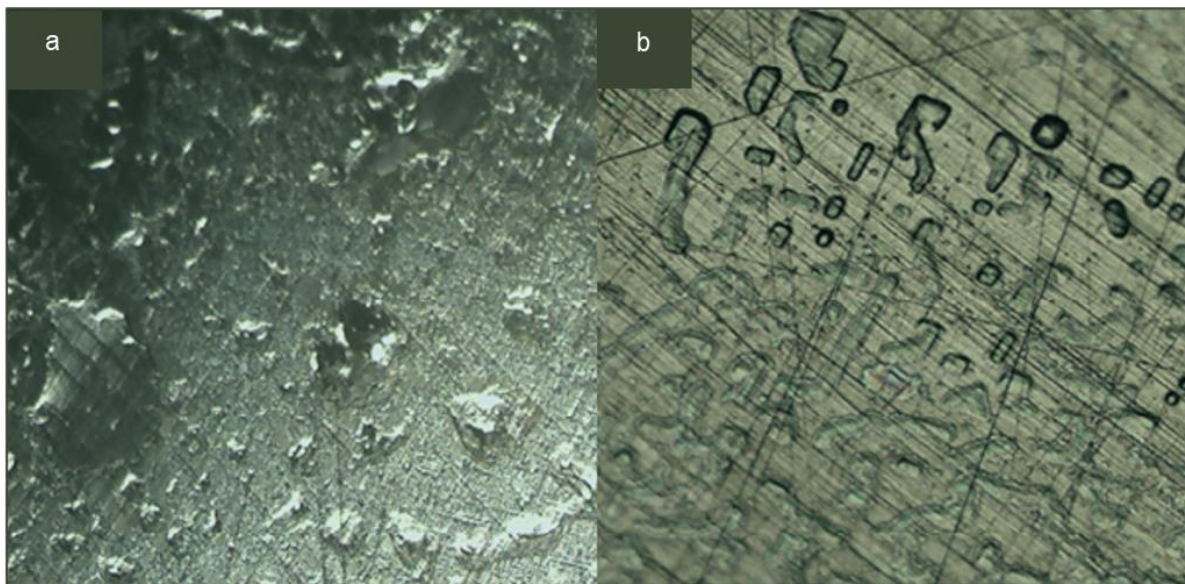


Fonte: Dados da pesquisa (2022)

No difratograma do substrato relativo à etapa TOC, que passou por imersão em condensado sintético, também houve o aparecimento da fase Fe_2O_3 , conforme a Figura 9. Na análise de DRX da presente pesquisa, também se notou a presença do referido elemento, apesar da baixa concentração. Entretanto, é importante ressaltar que a presença dessa fase é, possivelmente, decorrente de resíduos do filme passivo, não retirado completamente durante o lixamento da amostra. Do difratograma da Figura 16, observa-se a formação a predominante de ferrita, de MnO e Cr_2O_3 .

6.1.2 Análise microestrutural do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica

Figura 17 - (a) Micrografia do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 850°C (a) por 2 h, 40x (b) por 50 h, 100x.



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

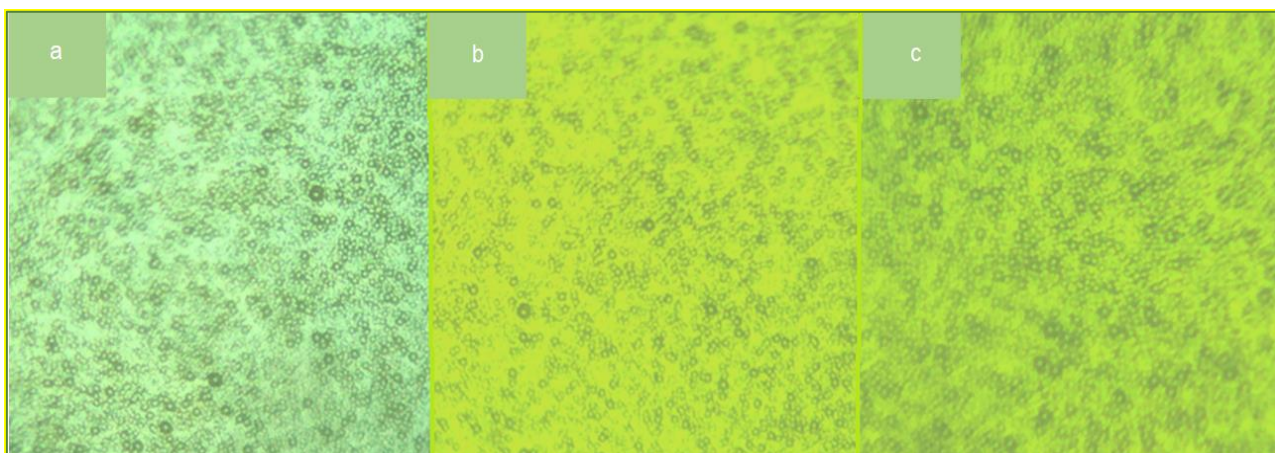
Conforme a Figura 17, observa-se a presença de crateras no substrato. Isso ocorreu em ambas as condições de oxidação (na amostra submetida à 2h de oxidação isotérmica e na amostra submetida à 50h de ensaio a 850°C). Logo, é possível supor que, independentemente do tempo e da temperatura de oxidação a condição superficial do aço permanece equivalente, considerando a presença de pites em todas as temperaturas de oxidação. Também é possível afirmar que a corrosão por pites não se limitou apenas a camada passiva, causando rupturas localizadas no substrato metálico.

Na figura 18 é possível observar a microestrutura do aço em diferentes temperaturas e tempos de oxidação. Inicialmente, o principal questionamento era acerca da formação de austenita, visto que no diagrama de equilíbrio Fe-Cr, para a região rica em Fe e concentração de Cr abaixo de 12% resulta em Ferro γ , nas temperaturas de oxidação tratadas na pesquisa (Figura 2).

Entretanto, o aço inoxidável ferrítico AISI 409 possui composição abaixo de 0,20%, em massa, de carbono (apresenta 0,03%), logo, a faixa austenítica permanece totalmente eliminada, não apresentando microestrutura binária, o que também foi

constatado pela Difração de Raios X, que só apresentou a fase Ferro α . Dessa forma, observa-se que a microestrutura típica nas três temperaturas é similar, mantendo-se similar à microestrutura típica do aço inoxidável AISI 409 apresentada na Figura 6.

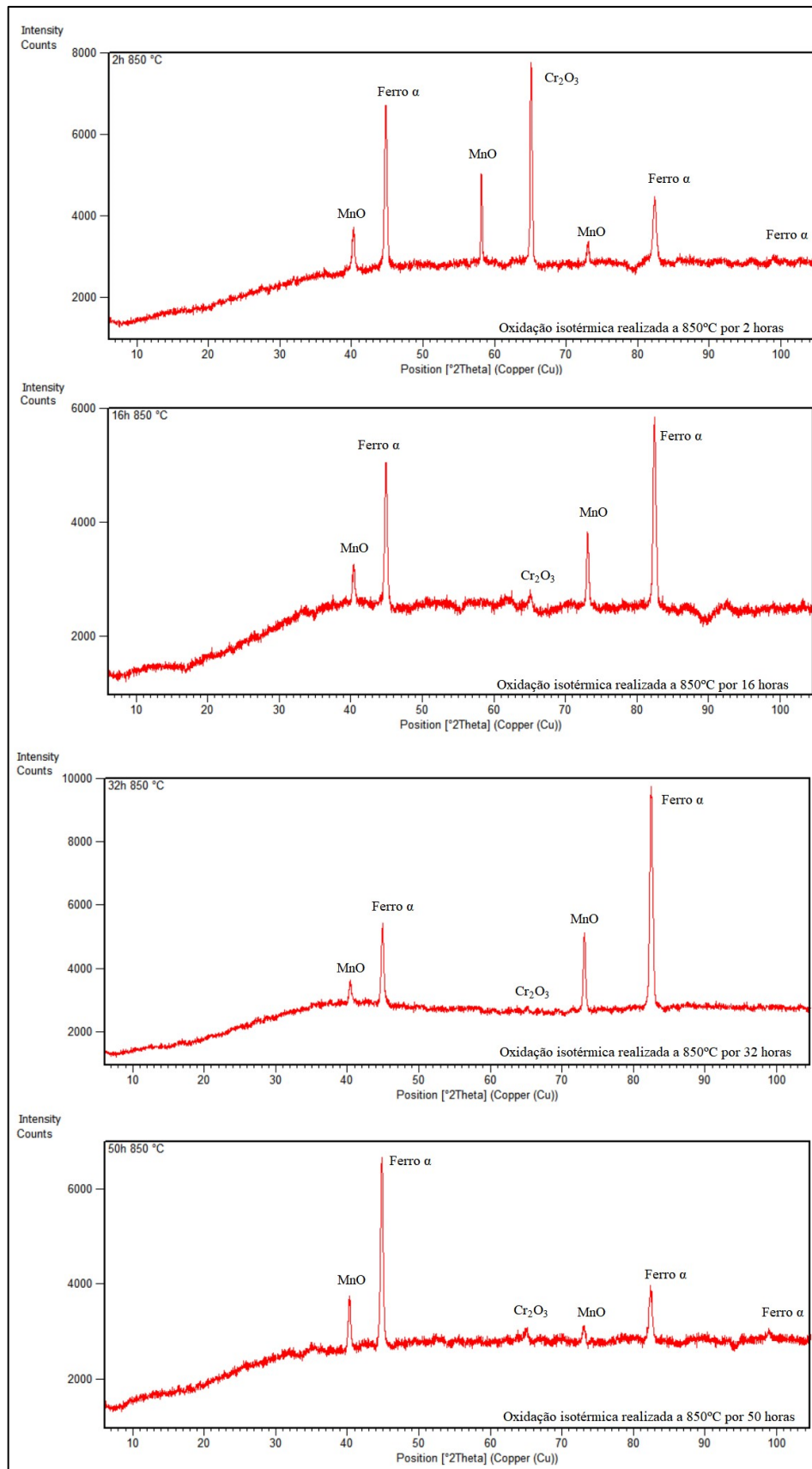
Figura 18- (a) Micrografia do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica (a) a 850°C por 16h, 100x (b) a 900°C por 2 h, 100x. (c) a 950°C por 50h, 100x.



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Outra investigação necessária foi a respeito da formação de carbeto de cromo e do fenômeno da sensitização nos contornos de grão. Nesta hipótese entra novamente o teor de carbono presente no aço inoxidável ferrítico AISI 409, que possui apenas 0,03% deste elemento. Assim, nesta condição, o carbono continua dissolvido sem causar efeitos nocivos à microestrutura do aço. Essa hipótese foi confirmada através dos difratogramas, que não apontaram a formação de carbeto de cromo.

Figura 19 - Difratogramas do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 850 °C



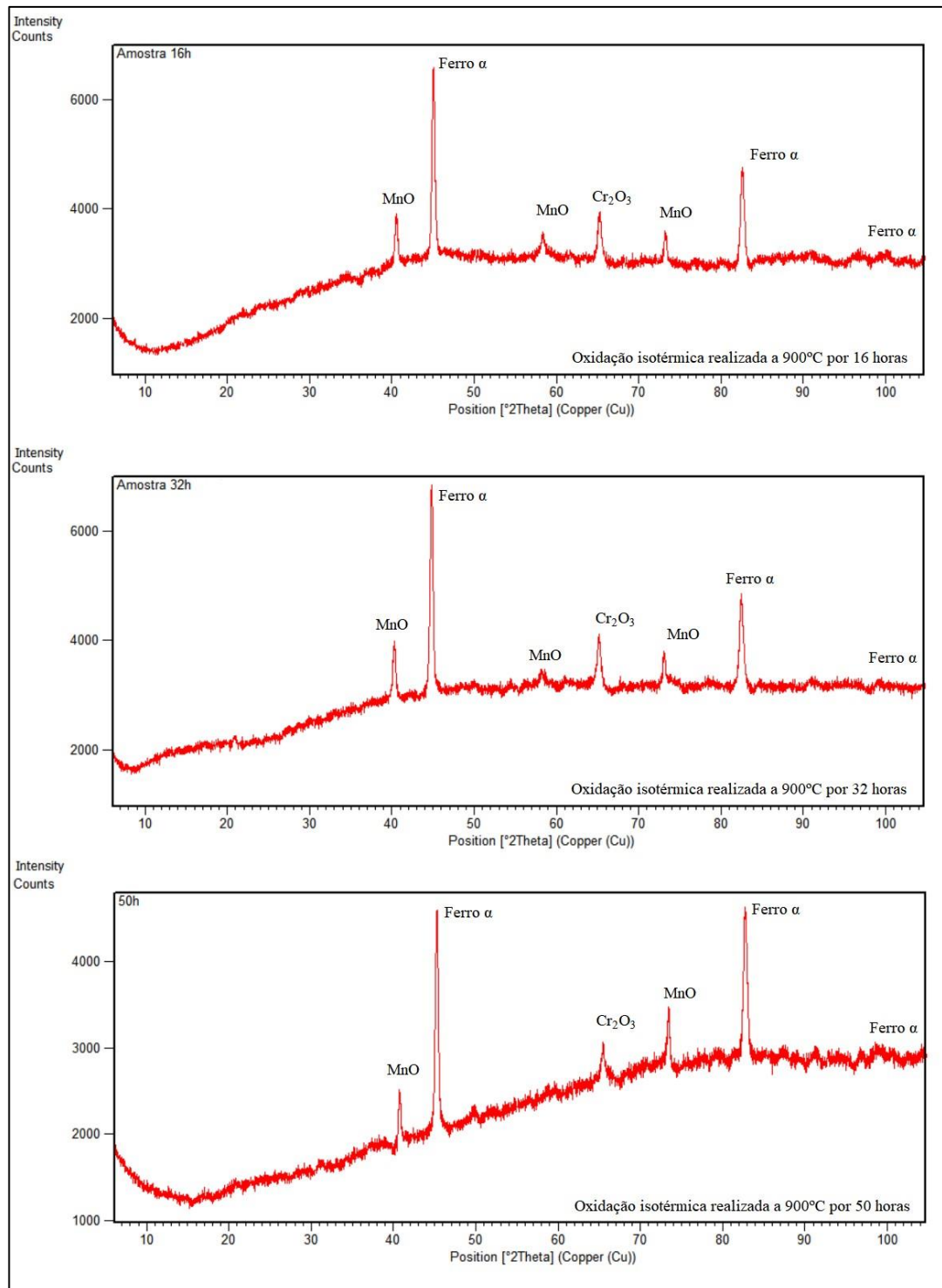
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Partindo dos difratogramas das amostras oxidadas à temperatura de 850°C, é possível observar que há maior predominância de ferrita na amostra oxidada por 16 horas. Observa-se, ainda, uma redução na concentração de MnO e Cr₂O₃, à medida que se aumenta o tempo de oxidação.

Possivelmente, restaram resíduos da camada de óxido na amostra oxidada por 2 horas, considerando que ela possuía quantidade excessiva de Cr₂O₃, em relação aos outros tempos de oxidação. É necessário ressaltar que, durante o lixamento desta amostra, não foi possível retirar toda a película de óxido, dessa forma, supõe-se que o valor elevado de óxido de cromo seja pelo motivo citado, considerando que a presença desta fase em outros tempos de oxidação a mesma temperatura foi acentuadamente menor.

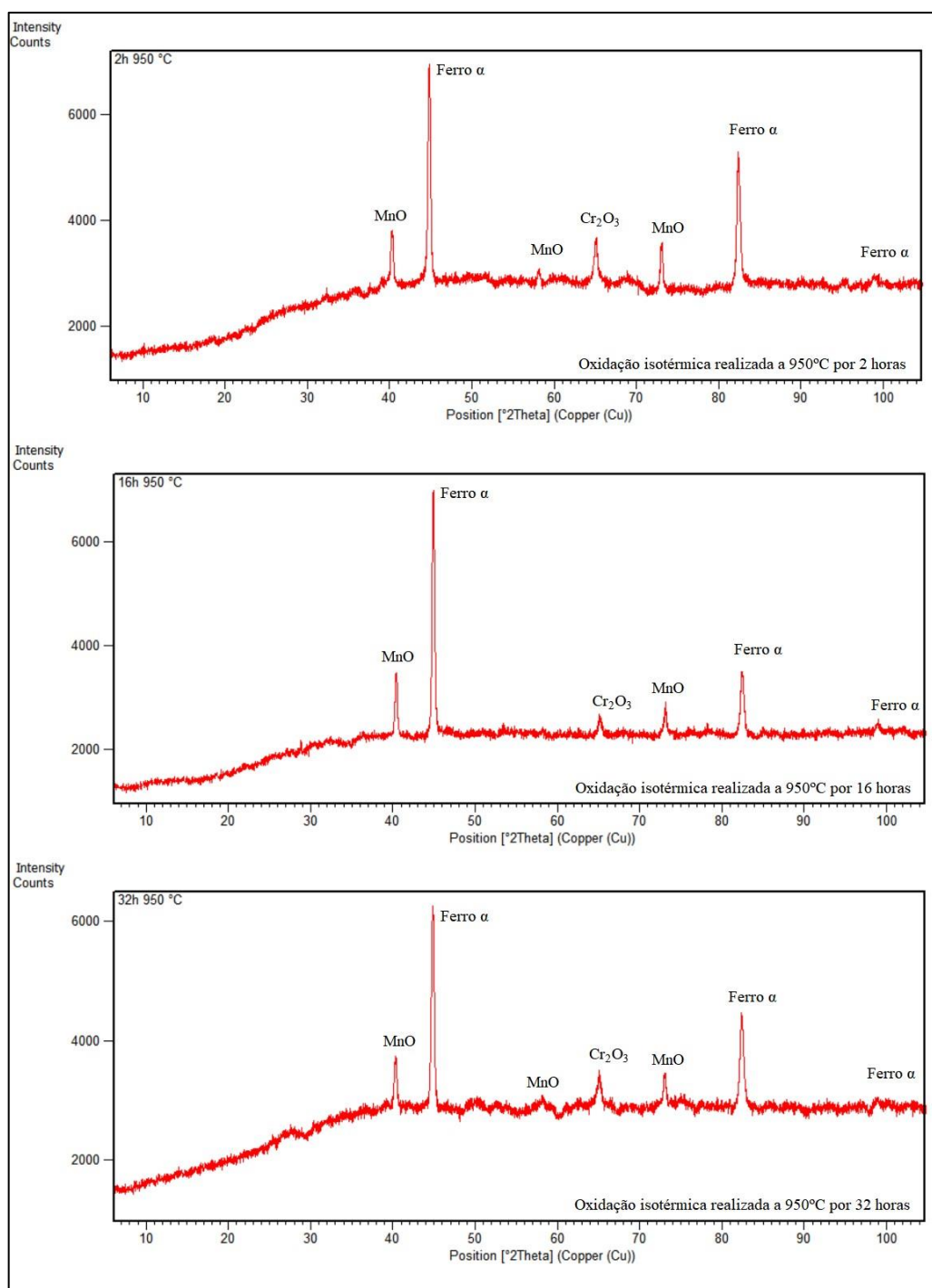
Para a amostra oxidada por 50 horas a 950°C, o difratograma gerado apresentou ruído acentuado, diferente das outras análises, possivelmente devido à vibração do equipamento. Além disso, a amostra oxidada a 900°C por 2 horas apresentou área reduzida após o lixamento, devido ao desgaste, não permitindo a análise das fases presentes.

Figura 20 - Difratoograma do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 900 °C



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 21 - Difratoograma do substrato metálico submetido à oxidação isotérmica a 950 °C



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Observando os difratogramas a diferentes temperaturas e tempos de oxidação, observa-se que, mesmo após as amostras lixadas e polidas, houve grande presença de óxidos de cromo e de manganês no material.

Comparando-se as Figuras 20 e 21, é possível perceber que a concentração de óxidos diminui com o aumento da temperatura. Silva e Salgado (2019) constataram

que a 850°C e 900°C o ganho de massa por unidade de área foi crescente, justificando a maior concentração de óxidos a estas temperaturas. Já a 950°C, os autores observaram uma menor resistência a oxidação em relação as outras temperaturas mencionadas, possivelmente, devido à diminuição do crescimento da camada de óxido de cromo.

Além disso, não foi constatada fase Cr nos difratogramas, logo, supõe-se que todo o cromo do aço existe na forma de Cr_2O_3 . Como apontado anteriormente, não foi observada a presença da fase Austenita (Ferro γ), mantendo-se a microestrutura ferrítica. Também não há a presença de carbeto de cromo nos difratogramas, o que sugere a ausência de corrosão intergranular nos grãos de ferrita.

6.2 MICRODUREZA VICKERS

Para cada amostra do aço, foram realizadas três perfurações, a fim de obter a microdureza média para cada tempo e temperatura de oxidação. Para o ensaio, foi a escala Vickers foi utilizada, entretanto, para determinar o limite de resistência a tração das amostras, foi necessário realizar a conversão para a escala Brinell, por meio das tabelas de conversões da norma ASTM E140.

6.2.1 Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 850 °C

A média de microdureza das amostras oxidadas a 850°C na escala Vickers é 213 HV ou 201HB na escala Brinell. A tabela 6 apresenta a microdureza média obtida para cada tempo de oxidação, a partir das três perfurações realizadas. É possível observar que o valor da microdureza cresce até 32 horas de oxidação, onde atinge o pico de 231,7 HV, e, em seguida, sofre um decréscimo com o aumento do tempo de oxidação para 50 horas.

Tabela 6 – Microdureza Vickers das amostras oxidadas a 850°C

TEMPO DE OXIDAÇÃO	MICRODUREZA	
2h	MICRODUREZA MÉDIA	182 HV
		195 HV
		179 HV
		185,3 HV
16h	MICRODUREZA MÉDIA	225 HV
		200 HV
		225 HV
		216,7 HV
32h	MICRODUREZA MÉDIA	222 HV
		236 HV
		237 HV
		231,7 HV
50h	MICRODUREZA MÉDIA	214 HV
		210 HV
		230 HV
		218 HV

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

6.2.2 Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 900°C

A tabela 7 exibe a microdureza média obtida para cada tempo de oxidação a 900°C, em HV. A média de microdureza das amostras oxidadas a 900°C na escala Vickers é 225,7 HV ou 213,7 HB na escala Brinell.

Tabela 7 – Microdureza das amostras oxidadas a 900°C

TEMPO DE OXIDAÇÃO	MICRODUREZA	
2h	MICRODUREZA MÉDIA	190 HV
		234 HV
		198 HV
		207,3 HV
16h	MICRODUREZA MÉDIA	206 HV
		218 HV
		184 HV
		202,7 HV
32h	MICRODUREZA MÉDIA	269 HV
		224 HV
		244 HV
		246 HV
50h	MICRODUREZA MÉDIA	230 HV
		234 HV
		276 HV
		246,7 HV

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

6.2.3 Microdureza do substrato submetido à oxidação isotérmica a 950°C

A microdureza média das amostras submetidas à oxidação isotérmica a 950°C é 204 HV, o equivalente à 192 HB. A partir dos dados enumerados a 900°C, observa-se uma redução da microdureza média.

Tabela 8 – Microdureza das amostras oxidadas a 950°C

TEMPO DE OXIDAÇÃO	MICRODUREZA	
2h	MICRODUREZA MÉDIA	194 HV 210 HV 198 HV 200,7 HV
16h		217 HV 211 HV 209 HV 212,3 HV
32h		174 HV 220 HV 201 HV 198,3 HV
50h		241 HV 184 HV 190 HV 205 HV

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

A tabela 9 apresenta a variação da microdureza média com a temperatura e com o tempo de oxidação das amostras. A média na escala Brinell será utilizada para o cálculo do limite de resistência à tração a cada temperatura de oxidação. Da tabela, observa-se que a microdureza apresenta pico com 32 horas de oxidação a 850°C e 900°C e o oposto ocorre a 950°C, apresentando decréscimo a este tempo de oxidação.

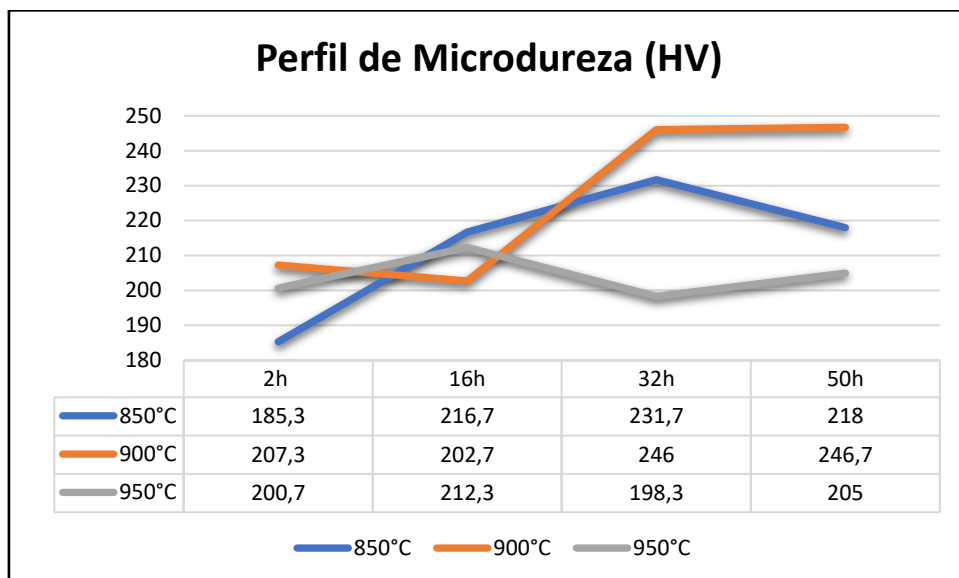
Tabela 9 – Variação da dureza média com a temperatura de oxidação

TEMPERATURA	TEMPO				MÉDIA (HV)	MÉDIA (HB)
	2h	16h	32h	50h		
850°C	185,3	216,7	231,7	218	213	201
900°C	207,3	202,7	246	246,7	225,7	213,7
950°C	200,7	212,3	198,3	205	204	192

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

A partir dos dados apresentados, foi possível traçar um perfil de microdureza para o material a cada temperatura de oxidação.

Gráfico 1 – Perfil de microdureza das amostras submetidas ao ensaio de oxidação isotérmica



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Inicialmente, observa-se um aumento substancial no valor médio de microdureza das amostras oxidadas, em relação ao valor de microdureza do aço inoxidável AISI 409 a temperatura ambiente. Percebe-se que, à medida que a temperatura aumenta de 850°C para 900°C, a microdureza Vickers aumenta, dessa forma, a maior microdureza média ocorre a 900°C. Entretanto, sua redução é observada com o aumento da temperatura de oxidação para 950°C.

O aumento da microdureza está relacionado com a precipitação de fases secundárias, já que essas impurezas normalmente impõem deformações de rede sobre os átomos hospedeiros vizinhos. Silva e Salgado (2019) verificaram que a cinética de crescimento de óxidos é crescente de 850 a 950°C e decrescente a 950°C. Ou seja, com o crescimento da película passiva, o aço AISI 409 torna-se mais duro e resistente, todavia, a 950°C sua microdureza diminui.

Conforme foi observado na pesquisa de Silva (2010), com o aumento da temperatura, a microdureza aumenta proporcionalmente, até o limite de 1000°C, temperatura na qual o autor percebeu que a microdureza passa a reduzir. No presente trabalho, constatou-se que aproximadamente, a partir de 900°C a microdureza passa a diminuir, já que ela aumenta de 850 para 900°C e decresce ao atingir 950°C.

6.3 LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Tabela 10 – Limite de resistência à tração do substrato submetido ao ensaio de oxidação isotérmica

TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO	LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO
850°C	693,5 MPa
900°C	737,3 MPa
950°C	662,4 MPa

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

A partir da equação 1, determinou-se o valor médio do limite de resistência a tração das amostras oxidadas, conforme tabela 10. Como há aumento de dureza, consequentemente, há aumento no limite de resistência a tração, já que ambas são proporcionais. Tanto o limite de resistência à tração como a dureza são indicadores da resistência de um metal à deformação plástica, ou seja, o aço AISI 409 se torna mais resistente com o aumento da temperatura de oxidação de 850°C para 900°C e menos resistente ao atingir a temperatura de 950°C.

7. CONCLUSÃO

1. Por meio da difração de raios X, observou-se a presença de óxidos de MnO, Cr₂O₃ e Fe₂O₃ (na amostra submetida à oxidação cíclica). Apesar do processo de lixamento e polimento das amostras, restaram resíduos das camadas de óxidos resultantes da oxidação do aço AISI 409.

2. Não houve formação de austenita, mantendo-se a microestrutura ferrítica. Com a concentração mínima de carbono, não há faixa austenítica no diagrama Fe-C.

3. Não houve formação de carbeto de cromo nos difratogramas, confirmando que não ocorreu corrosão intergranular. A baixa concentração de carbono também foi determinante para ausência de carbeto de cromo.

4. Com a oxidação e o aumento na precipitação de fases, houve um aumento substancial da resistência mecânica do aço, confirmada pelo aumento de microdureza e do limite de resistência à tração. Houve aumento da resistência mecânica do aço com o acréscimo da temperatura de oxidação de 850°C para 900°C e sua redução ao atingir a temperatura de 950°C.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13284: Preparação de corpos de prova para análise metalográfica**. Rio de Janeiro, p. 3.1995.

AÇOS INOXIDÁVEIS: Tipos, Propriedades, Microestruturas. Edisciplinas, 2021. Disponível em: <<https://bityli.com/Ovb00>>. Acesso em: 03 mai. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E140:** Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness¹. E140 ed. West Conshohocken: Astm, 2013.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Ohio: Materials Park, 2003. 2597 p.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook, Volume 13C, Corrosion:: environments and industries**. Ohio: Materials Park, 2006. 964 p.

ASSDA <https://www.assda.asn.au/stainless-steel/types-of-stainless-steel/ferritic> Mechanical properties of wrought stainless steel, Acesso em: 29 mar. 2021.

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.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals**. 2 ed. Cambridge: Cambridge University, 2006. 338 p.

BORGES, Luís Carlos. **Estudo Experimental da Difusão do Manganês em Óxido de Cromo Sintético e em Óxido de Cromo formado por Oxidação**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Dissertação de Mestrado Apresentada Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Rede Temática de Engenharia de Materiais, UFOP-CETEC-UEMG, Ouro Preto, 2004.

BRASIL. Resolução n. 490, de 16 de nov. de 2018. **Fase PROCONVE P8**, Brasília, DF, nov 2018.

CARBÓ, H. M. **Aços Inoxidáveis:** aplicações e especificações. São Paulo: ArcelorMittal Inox Brasil, 2008.

CANALE, Lauralice. **AÇOS INOXIDÁVEIS:** tipos, propriedades, microestruturas. Tipos, propriedades, microestruturas. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4366975/mod_resource/content/0/aula09-a%C3%A7o_inoxid%C3%A1vel.pdf. Acesso em: 22 out. 2022.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM, 2015.

CUNTO, J. C. D. **Estudo da resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - USP. São Paulo, p. 112. 2005.

FARIA, Ricardo Augusto. **Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores**. 2006. 268f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2006.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 1996. 373 p.

HAN, P.H.; XU, Z.H.; WANG, C.P.; LI, M.C.; BI, H.y.. Condensate Corrosion Behavior of Type 409 Stainless Steel in Simulated Automotive Muffler Environments. **International Journal Electrochemical Science**, Belgrade, v. 9, p. 3784-3794, abr. 2014.

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

LI, Mou Cheng *et al.* Effect of cyclic oxidation on electrochemical corrosion of type 409 stainless steel in the simulated muffler condensates. **Journal Of Solid State Electrochemistry**, [S.L.], v. 16, n. 9, p. 3059-3067, 25 abr. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-012-1746-z>.

KIM, Jeong Kil *et al.* Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11wt% Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 51, n. 11, p. 2716-2723, nov. 2009. Elsevier B. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.008>.

KLOECKNER METALS. **MANUAL TÉCNICO DE AÇO INOXIDÁVEL**. Disponível em: <https://www.kloecknermetals.com.br/pdf/3.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2022.

KRUGER, Dirk; GARBERS-CRAIG, Andrie. Characteristics and Modification of Non-metallic Inclusions in Titanium-Stabilized AISI 409 Ferritic Stainless Steel. **Metallurgical And Materials Transactions B**, [s.l.], v. 48, n. 3, p. 1514-1532, 27 fev. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-017-0945-5>.

LOTO, Roland Tolulope. Effect of SO₄²⁻ and Cl⁻ anionic attack on the localized corrosion resistance and morphology of 409 ferritic stainless steel. **Results In Physics**, [S.L.], v. 12, p. 738-742, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.031>.

MALAFIA, Artur Mariano de Sousa. **Oxidação cíclica em alta temperatura de ligas ferrosas fundidas de baixo custo**. 2013. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Usp, São Carlos, 2013.

MARINS, Fernando Cardoso; SACCARDO, Matheus Colovati; BERTI, Prof. Dr. Lucas Freitas. **Processamento de manufatura de metais I**. 2015. Disponível em: <https://slideplayer.com.br/slide/10277568/>. Acesso em: 07 jun. 2023.

MEI, Paulo Roberto; SILVA, André Luiz da Costa e; **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 2010.

MICHELIC, S. K. et al. Characterization of TiN, TiC and Ti (C,N) in titanium-alloyed ferritic chromium steels focusing on the significance of different particle morphologies. **Materials Characterization**, v. 100, p. 61-67, 2014.

MODENESI, PAULO. J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**. São Paulo: SENAISP, 2001. 100 p.;Il. (Coleção Tecnologia da Soldagem vol 1).

MORETO, Jéferson Aparecido. **Avaliação do desempenho de aços inoxidáveis ferríticos com relação a propriedades mecânicas e oxidação em altas temperaturas**. 2008. 105f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, UFPR, Curitiba, 2005.

NAZIR, M. H. et al. A predictive model for life assessment of automotive exhaust mufflers subject to internal corrosion failure due to exhaust gas condensation. **Engineering Failure Analysis**, v. 63, p. 43-60, 2016.

PARDINI, A. C. P. Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar. 2008. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PAREDES, Ramón S. Cortés. **AÇOS INOXIDÁVEIS METALURGIA E SOLDABILIDADE**. Curitiba: UFPR, 2020.

PAREDES, Ramón S. Cortés. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis**: Introdução e conceitos básicos dos aços inoxidáveis. Introdução e conceitos básicos dos aços inoxidáveis. Disponível em: [http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Arquivos%20da%20disciplina/Introdu%20%C3%A7%C3%A3o%20e%20Conceitos%20B%C3%A1sicos%20dos%20\(1\).pdf](http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Arquivos%20da%20disciplina/Introdu%20%C3%A7%C3%A3o%20e%20Conceitos%20B%C3%A1sicos%20dos%20(1).pdf). Acesso em: 14 ago. 2022.

PIMENTA JR, Fernando Cerqueira; REICK, Wolfgang; PADILHA, Ângelo Fernando. **Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Paulo. p. 29301-29309.

PRATES, Paula Emília de Souza. **Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis utilizados em sistemas de exaustão de veículos**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2009.

RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva. **Estudo da Oxidação Cíclica dos Aços Inoxidáveis Ferríticos AISI 409, AISI 439 e AISI 441**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ifpi, Teresina, 2014.

SAMAL, Sneha. High-Temperature Oxidation of Metals. **High Temperature Corrosion**, [S.L.], p. 101-121, 7 set. 2016. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/63000>. RAMOS, Roberto Paulo Barbosa. **Difusão iônica em filmes de Cr₂O₃ e sua relação com a taxa de oxidação do aço inoxidável austenítico AISI 304**. 2014.

134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2014.

SALGADO, Maria de Fátima. **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. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, REDEMAT, Ouro Preto, 2009.

SALGADO, M. D. F. et al. Cyclic oxidation resistance of ferritic stainless steels used in mufflers of automobiles. **Engineering Failure Analysis**, v. 79, p. 89–97, 2017.

SANGSUEBSRI, Methanan; POKWITIDKUL, Suwijak; WIMAN, Panya; TANAKA, Youhei; THUBLAOR, Thammaporn. Manganese Constituent in Stainless Steels Oxidized in Oxygen Containing Water Vapor at 800 °C: high temperature oxidation and volatilization. **E3S Web Of Conferences**, [S.L.], v. 428, p. 02012, 2023. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/202342802012>.

SANTADREÁ, Rodney. **Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com Teores Variados de Molibdênio**. 1999. 191f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 1999.

SATO, E; TANOUE, T. Present and future trends of materials for automotive exhaust system. **Nippon Steel Tech**. Toquio, p. 13-19. ago. 1995.

SCALISE, T. C. et al. Sensitization Behavior of Type 409 Ferritic Stainless Steel: Confronting DL-EPR Test and Practice W of ASTM A763. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, p. 2164–2173, 2014.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. Princeton: John Wiley & Sons, 1979, 282p

SERRA, Ediomar Costa. **Estudo do comportamento de oxidação em altas temperaturas do aço inoxidável ferrítico AISI 409, em atmosferas de Argônio e Ar sintético**. 2014. 72f. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ifpi, Teresina, 2014.

SERRA, E. C. et al. High temperature oxidation of ferritic stainless steel AISI 409 in atmosphere synthetic air. **Rev. Bras. Apl. Vac., Campinas**, v. 34, n. 1, p. 14-23, jan-abr 2015.

SERRA, E. C. et al. Oxidação do aço inoxidável ABNT 5601 - Grau 409 em altas temperaturas em atmosfera de argônio. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 2-7, jan./mar 2018.

SILVA, Isabela Leão Amaral da. **Efeito da Temperatura na Microestrutura e Oxidação de um Aço Inoxidável Superduplex**. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciência e

Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2010.

SILVA, V. M. D.; SALGADO, M. D. F. Comportamento de oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 409 a altas temperaturas em atmosfera de argônio. **I Mostra Científica do Leste Maranhense**, Caxias, v. 1, 2019.

SILVA, Valney Moura da. **Oxidação de Aços Inoxidáveis Ferríticos a altas temperaturas em atmosfera de Argônio**. 2021. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, IFPI, Teresina, 2021.

SOUZA, J. S. D. et al. Electrochemical Study of the AISI 409 Ferritic Stainless Steel: Passive Film Stability and Pitting Nucleation and Growth. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 20, p. 1669-1680, 2017.

TIBURCIO, C. G. et al. Electrochemical Corrosion of Ferritic 409 and 439 Stainless Steels 409 and 439 in NaCl and H₂SO₄ solutions. **International Journal of Eletrochemical Science**, v. 11, p. 1080-1091, 2016.

VICENTE, André de Albuquerque *et al.* 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: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 72., 2017, São Paulo: Abm, 2017. p. 44-53.

WANG CHAUR-JENG; TIEN-TSUO HE, Morphological Development of Subscale Formation in Fe–Cr–(Ni) Alloys with Chloride and Sulfates Coating **Oxidation of Metals**, 2002, 58, 415-437.