



**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

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 441, EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO E AR SINTÉTICO**

João Alberto Santos Porto

Orientadora: Dra. Maria de Fátima Salgado

Co-Orientador: Dr. Ayrton de Sá Brandim

TERESINA

2017

JOÃO ALBERTO SANTOS PORTO

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 441, EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO E AR SINTÉTICO**

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-Orientador: Dr. Ayrton de Sá Brandim

TERESINA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)

PP83 PORTO, JOAO ALBERTO SANTOS
9e ESTUDO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 441, EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO E AR SINTÉTICO / JOAO
ALBERTO SANTOS PORTO - 2017.
94 p. : il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Mestrado) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Teresina Central, Mestrado em Engenharia de Materiais, 2017.

Orientadora : Profa Pós-Dra. Maria de Fátima Salgado.
Coorientadora : Profa Dra. Ayrton de Sá Brandim.

1. Oxidação em altas temperaturas. 2. Argônio. 3. Ar Sintetico. 4. AISI 441. I.Título.

CDD 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: “ESTUDO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 441, EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO E AR SINTÉTICO”

ALUNA: JOÃO ALBERTO SANTOS PORTO

DATA: 13 de setembro de 2017

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Assinada no original

Prof. Dr. Hudson Chagas dos Santos

Coordenador do PPG-EM/IFPI- Campus Teresina Central

COMISSÃO EXAMINADORA

Assinada no original

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Salgado

Universidade Federal do Maranhão - UEMA

Orientadora

Assinada no original

Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Avaliador Interno

Assinada no original

Prof^a. Dr^a. Deuzuita dos Santos Freitas Viana

Universidade Federal do Maranhão - UEMA

Avaliadora Externa

Assinada no original

Prof. Dr. Sérgio Noieto Turibus

Universidade Federal do Maranhão - UEMA

Avaliador Externo

Teresina-PI, 13 de setembro de 2017.

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de vida e inspiração e sem Ele nada poderia ser feito.

À Dra. Maria de Fátima Salgado, pela paciência, disposição, ajuda e competência durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Ayrton de Sá Brandim pela amizade, disposição e paciência na coorientação.

Ao Dr. Vicente Galber pelas orientações dos softwares utilizados.

Ao Dr. Lalgudi V. Ramanathan professor do IPEN e Olandir V. Correa técnico do IPEN, pela realização dos ensaios em termo balança.

Ao Iure, Rafael e Jackeline, 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 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas realizações das análises de DRX.

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

À minha esposa Gizelia Cunha e ao meu filho Luís Alberto, pela compreensão e dedicação durante a realização de todas as atividades deste mestrado.

Aos meus pais José Saraiva e Maria José, meus irmãos Jussandra e Jefferson, Claudia e Ronaldo e aos meus queridos sobrinhos Jéssica, Júlia, Júnior, Enzo, João, Gabriel e Gabriela.

Aos colegas de sala de aula PPGEM e todos aqueles que contribuíram com a execução deste trabalho: Abraão, Zilverlan, James, Danilo, Eziel, Fátima, Mairana, Uchôa, Luís Fernando, Marco Aurélio, Mário, Nelson, Rayssilane, Rosimery, Thais, Thiara, Jean e Yuri.

Às professoras Maria Marciana, Claudilena e Maria Edna por me colocar nos “trilhos” de forma educacional, pessoal e profissional.

Aos colegas de trabalho Lúcia Zélia, Maria José, Ribamar Melo, Conceição Santiago, Gorete Lima, Raimundinha e Efigênia Castro pela ajuda fundamental nas adequações dos horários de trabalho em função da pós-graduação.

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

O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, e o conhecimento do Santo é entendimento.

Provérbios 9:10

RESUMO

Os aços inoxidáveis possuem um papel importante para a indústria e sociedade, especialmente devido às suas propriedades anticorrosivas que, mesmo em atmosferas oxidantes e altas temperaturas conferem ao aço excelente resistência à oxidação. Isso ocorre devido à presença do cromo como componente na liga que forma um filme de óxido sobre o aço. Sempre que formada, esta película apresenta alta estabilidade e aderência e não se desprende com facilidade estando presente em toda a superfície do aço. Com o propósito de investigar e comparar a cinética de oxidação, microestrutura e composição química dos filmes óxidos formados sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 441, nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C, em atmosferas de Argônio com 1 ppm de O₂, em termobalança por 50 horas e também em atmosfera de Ar Sintético contendo 20% de O₂, em forno tubular, com os tempos de 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h e 50 h. A cinética de oxidação foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área versus tempo de oxidação. A microestrutura e a composição química dos óxidos foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e Difração de Raios X (DRX). A cinética de oxidação apresentou um comportamento parabólico para as atmosferas estudadas. A 850 °C em Argônio o aço apresentou maior taxa de oxidação que a 900 e 950 °C, em relação a oxidação em Ar Sintético o ganho de massa foi maior para a temperatura de 900° C e menor para 950 °C. As análises químicas descrevem que o Cromo é o principal elemento do filme formado sobre o aço em Argonio e Ar Sintetico. As principais fases identificadas em atmosfera de Argônio foram: o óxido de cromo e espinélios de Cr/Ti, Cr/Mn, Mn/Ti entre outros. Para atmosfera de Ar Sintético a 850 °C, 900 °C e 950 °C destacaram-se o óxido de cromo, dióxido de titânio e espinélios de Cr/Mn, Cr/Fe, além de outros compostos de Fe/Ti/Cr.

Palavras-chave: Oxidação em altas temperaturas. Argônio. Ar sintético. AISI 441

ABSTRACT

Stainless steels play an important role in industry and society, especially because of their corrosion properties, which, even in oxidizing atmospheres and high temperatures, give the steel excellent resistance to oxidation. This is due to the presence of chromium as a component in the alloy that forms an oxide film on steel. Whenever formed, this film exhibits high stability and adhesion and does not come off easily being present on the entire surface of the steel. In order to investigate and compare the kinetics of oxidation, microstructure and chemical composition of the oxide films formed on the AISI 441 ferritic stainless steel, at temperatures of 850 °C, 900 °C and 950 °C, in atmospheres of Argon with 1 ppm of O₂, in thermobalance for 50 hours and also in atmosphere of Synthetic Air containing 20% O₂, in a tubular oven, with the times of 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h and 50 h. The oxidation kinetics were established by measuring the mass gain per unit area versus oxidation time. The microstructure and the chemical composition of the oxides were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The oxidation kinetics presented a parabolic behavior for the atmosphere. At 850 °C in Argon the steel presented a higher oxidation rate than at 900 and 950 °C, in relation to oxidation in Synthetic Air the mass gain was greater to the temperature of 900 °C and lower to 950 °C. The chemical analyzes describe that Chromium is the main element of the film formed on steel in Argon and Synthetic Air. The main phases identified in Argon atmosphere were chromium oxide and Cr / Ti, Cr / Mn, Mn / Ti spinels and others. For the atmosphere of Synthetic Air at 850 °C, 900 °C and 950 °C, the most notable were chromium oxide, titanium dioxide and Cr / Mn and Cr / Fe spinel, as well as other Fe / Ti / Cr.

Keywords: Oxidation at high temperatures. Argon. Synthetic air. AISI 441

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de formação da camada passiva.....	21
Figura 2 - Efeito do teor de Carbono + Nitrogênio no deslocamento do campo da austenita no diagrama Ferro - Cromo: (a) efeito do carbono; (b) efeito do nitrogênio	25
Figura 3 - Aços inoxidáveis ferríticos	26
Figura 4 - Diagrama de Ellingham.....	30
Figura 5 - Curvas de oxidação.	32
Figura 6 - Estrutura cristalina do Al_2O_3	35
Figura 7 - Estrutura cristalina do Fe_2O_3	35
Figura 8 - Estrutura cristalina do coríndon	36
Figura 9 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O	37
Figura 10 - Interação entre um feixe de elétrons com a superfície de uma amostra.....	44
Figura 11 - Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron.....	46
Figura 12 - Fotografia do aço AISI 441. (a) amostra com dimensões apropriadas para oxidação em Termobalança; (b) amostra com dimensões apropriadas para ser oxidada em forno Tubular.	49
Figura 13 - Amostra não embutida e embutida.....	49
Figura 14 - Politriz usada no processo de lixamento	50
Figura 15 - Ultrassom do Laboratório de Materiais do CESC/UEMA.....	50
Figura 16 - Paquímetro analógico para medição.	51
Figura 17 - Balança de Precisão para medição da massa das amostras.....	52
Figura 18 - Termobalança - IPEN.	53
Figura 19 - Forno tubular do laboratório de Materiais do CESC/UEMA.	54
Figura 20 - Microscópio Dual de Feixe de Íons e Elétrons com Canhão por Emissão - FIB para realização das análises das amostras de aço	55
Figura 21 - Difratorômetro Huber do XPD - LNLS	56
Figura 22 - Porta amostras do difratorômetro Huber do LNLS	56
Figura 23 - Análise termogravimétrica do aço AISI 441 a 850 °C em atmosfera de argônio.....	58

Figura 24 - Análise termogravimétrica do aço 441 a 900 °C em atmosfera de argônio.....	59
Figura 25 - Análise termogravimétrica do aço AISI 441 a 950 °C em atmosfera de argônio.....	60
Figura 26 - Análise comparativa de oxidação em termobalança em atmosfera de argônio do aço AISI 441.	61
Figura 27 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de argônio (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C por 50 horas.....	62
Figura 28 - Micrografia do filme de óxido formado sobre o aço 441, oxidado por 50h: (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C em atmosfera de argônio.	64
Figura 29 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 850 °C...66	
Figura 30 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 900 °C...67	
Figura 31 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 950 °C...68	
Figura 32 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 850 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.	70
Figura 33 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 900 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.	71
Figura 34 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 950 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.	72
Figura 35 - Ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 850° C, em atmosfera de ar sintético.....	73
Figura 36 - Gráfico de ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 900° C, em atmosfera de ar sintético	73
Figura 37 - Ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 950° C, em atmosfera de ar sintético.....	74
Figura 38 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de Ar Sintético nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C.	75
Figura 39 - Microscopia óptica da superfície plana da amostra do aço 441	76
Figura 40 - Microscopia Eletrônica do Aço AISI 441 oxidado na temperatura de (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C.....	78
Figura 41 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 850 °C.....	80
Figura 42 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 900 °C	81
Figura 43 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 950 °C	82

Figura 44 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 850 °C em atmosfera de Ar sintético	83
Figura 45 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 900 °C em atmosfera de Ar sintético	84
Figura 46 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 950 °C em atmosfera de Ar sintético	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados estruturais e constantes físicas do Cr_2O_3	36
Tabela 2 - Valores de n possíveis para o Cr_2O_3 , para diferentes condições de eletro neutralidade (SABIONI et al.,1999)	40
Tabela 3 - Propriedades mecânicas e física do aço inoxidável AISI 441.	48
Tabela 4 - Composição química do aço AISI 441 (% em massa)	48
Tabela 5 - Resultados obtidos para K_p do filme sobre o aço AISI 441em Atmosfera de Argônio.	63
Tabela 6 - Resultados obtidos para K_p do filme sobre o aço AISI 441 oxidado em forno tubular.....	76

LISTA DE NOTAÇÕES

% - Porcentagem

(δ) - Largura do contorno de grão

(ϕ) - Tamanho de grão médio

h - Buraco eletrônico

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

ISI – American Iron and Steel Institute

C - Carbono

CCC - Cubica de Corpo centrado

CFC - Cúbica de faces centradas

Cr - Cromo

Cr_2O_3 - Óxido de cromo

Cu - Cobre

D - Coeficiente de difusão em volume

d - Representação de defeito pontual

D' - Coeficiente de difusão intergranular

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

f - Fração de sítios atômicos associados aos contornos de grão

Fe_2O_3 - Óxido de Ferro

GIXD - Técnica de difração de raios X específica para os estudos na superfície

HC - Hexagonal Compacta

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

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

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

M_aO_b - Representação genérica de um óxido de um metal M

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

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)

SIMS – Secondary ion mass spectrometry (Espectrometria de Massa de Íons Secundários)

T - Temperatura absoluta (K)

Ta - Tântalo

Ti - Titânio

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔG° - Energia livre padrão

$\Delta M/S$ - Ganho de massa por unidade de área

ρ_{ox} - Massa específica do óxido

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	19
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	21
2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	22
2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	22
2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	23
2.5.1 Vantagens do Aço Inoxidável Ferrítico	24
2.6 OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS	27
2.7.1 Lei linear	32
2.7.2 Lei parabólica	32
2.7.3 Lei logarítmica	33
2.8 CARACTERÍSTICAS DA PELÍCULA PROTETORA	34
2.8.1 Estrutura e propriedades	34
2.8.2 Evaporação em altas temperaturas	36
2.8.3 Defeitos pontuais no Cr_2O_3	37
2.9 TEORIA DE WAGNER PARA OXIDAÇÃO EM METAIS	41
2.10 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS	42
2.10.1 Microscopia eletrônica de varredura - MEV	42
2.10.2 EDS (Espectroscopia Dispersiva de Energia)	44
2.10.3 Difração de Raios X - DRX	45
3 METODOLOGIA	48
3.1 DIMENSÕES DAS AMOSTRAS	48
3.2 METALOGRAFIA	49
3.3 MEDIÇÃO DE MASSA E COMPRIMENTO DAS AMOSTRAS APÓS OXIDAÇÃO	51
3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	54
3.5.1 Microscopia óptica	54
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	54
3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS PELÍCULAS DE ÓXIDOS	55

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO.....	57
4.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE PARABÓLICA DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO OXIDADO EM TERMOBALANÇA	61
4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE ÓXIDO FORMADO SOBRE O AÇO AISI 441 NAS TEMPERATURAS DE 850 °C, 900 °C E 950 °C	63
4.4 ANÁLISE QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO FORMADO SOBRE O AÇO AISI 441.....	65
4.4.1 Análise da composição química por EDS	65
4.4.2 Análise de fases por difração de Raios X.....	69
4.5 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO EM FORNO TUBULAR.....	72
4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA DOS FILMES OXIDADOS EM FORNO TUBULAR COM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.....	76
4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE ÓXIDOS.....	77
4.8 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS	79
4.8.1 Análise de EDS	79
4.8.2 Análise de Difração	82
5 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são algumas vezes denominados de aços resistentes à corrosão, pois o termo inoxidável pode sugerir que estes aços não sofram nenhum tipo de corrosão. Os aços inoxidáveis constituem uma família de aços contendo no mínimo 10,5% em massa de cromo. Este elemento químico confere ao aço elevada resistência à corrosão. Entretanto, estes não são absolutamente imunes à corrosão em todos os ambientes, são menos corrosíveis e mais resistentes a ataques corrosivos que os aços comuns. Essa resistência permite que sejam utilizados numa extensa faixa de temperatura, mantendo sua eficiência (SALGADO et al, 2014).

São constituídos basicamente de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr) sendo o Cr responsável por garantir aos mesmos, elevada resistência à corrosão. De acordo com sua microestrutura e composição química podem ser classificados em três famílias: Austeníticos, Martensíticos e Ferríticos. Estes materiais possuem diversas aplicações na indústria em geral, principalmente por serem resistentes à corrosão (SERRA 2014).

Os aços inoxidáveis por apresentarem a resistência a corrosão são utilizados nas indústrias farmacêuticas de alimentação, nas indústrias químicas, de refino de petróleo entre outros. São constituídos ou tem como principal elemento de ligas o Cromo e Níquel por conferir a resistência a corrosão e promover a formação e estabilização da austenita, que proporciona um aumento considerável na resistência mecânica, compensando a diminuição do teor de carbono na liga, respectivamente.

Ao ser exposto a uma atmosfera potencialmente corrosiva, forma-se sobre sua superfície, uma fina camada de óxido de cromo, resultado da reação entre o cromo presente na liga com o oxigênio presente no meio (SALGADO, 2009).

Este estudo apresenta importância científica, mercadológico, tecnológica e industrial, pois o aço AISI 441 além de possuir um alto percentual de cromo é estabilizado com nióbio, isto representa melhor resistência à fluência e oxidação em altas temperaturas apresentando uma melhor resistência à oxidação quando comparado com outros aços. Caso o aço AISI 441, possa vir a ser indicado para aplicações que poderá ser utilizado com melhor custo benefício em componentes do sistema de exaustão. O presente trabalho temo como objetivos: 1. Medir o ganho de massa por unidade de área sobre a superfície do aço AISI 441 nas temperaturas 850 °C, 900 °C e 950 °C em atmosferas de ar sintético e argônio; 2. Caracterizar química

e microestruturalmente os filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 441 nas temperaturas e pressões parciais de oxigênio utilizados na pesquisa; 3. Calcular a constante parabólica do filme formado sobre o aço AISI 441 nas condições de contorno pesquisadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

O aço inoxidável foi descoberto por Harry Brearley (1871-1948). Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912 mas a sua descoberta ocorreu por diversos pesquisadores que desenvolveram trabalhos paralelos em vários países, especialmente a partir de 1820, na (Inglaterra, Alemanha, Polônia, EUA e Suécia). Porém a consolidação dessa descoberta se dá a partir de 1913, com Harry Brearley que desenvolveu 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, além dos elementos de liga de Brearley (Cr e C) adicionou cerca de 8% de Ni, percebeu que esta liga resistiu muitos meses a vapores oxidantes em testes realizados no laboratório que trabalhava (INOXCENTER, 2013).

Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de formação de liga. Existem milhares de ligas que possuem composições e tratamentos térmicos diferentes. As propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, o qual é normalmente inferior a 1% em massa. Este teor de carbono, de uma forma geral, tem relação com a capacidade do aço em modificar suas propriedades em função do tratamento térmico (CALLISTER, 2012).

O termo aço inoxidável é empregado para identificar uma família de aços que possui como principal elemento de liga o cromo. Este elemento, garante ao material, elevada resistência à corrosão devido à facilidade que apresenta em oxidar-se em diferentes meios. O teor mínimo de 10,5% em massa de cromo garante resistência à corrosão nos aços inoxidáveis (ARCELORMITTAL, 2008; SABIONI, 2014).

Com os desenvolvimentos das pesquisas realizadas por Brearley, Maurer entre outros, resultaram na melhoria das propriedades dos aços inoxidáveis levando-os a uma classificação de excelência entre os materiais da indústria metalúrgica, especialmente devido à sua elevada resistência à corrosão, com o conhecimento dos elementos químicos e suas funções nas ligas metálicas é possível definir suas condições de uso e suas aplicabilidades (INOXCENTER, 2013).

Com o surgimento dos aços inoxidáveis e a evolução em grande escala principalmente em função da necessidade em uso na indústria de petróleo e seus derivados, açúcar, álcool, bebidas, química, farmacêutica, alimentícia, cosméticos,

aeronáutica, ferroviária, naval, de papel e celulose, têxtil, hospitalar, passaram a utilizar este tipo de aço. Como exemplo, podem ser citados alguns casos de aplicações industriais, como: trocadores de calor, refino de petróleo, caldeiras, gaseificação, usinas termelétricas, pás de turbinas de vapor, processos carboquímicos, tubos que operam a temperaturas e pressões elevadas por períodos longos (GENTIL, 2003; FENG, 2010; NIEKERK, 2011).

Com o uso dos aços inoxidáveis em diversas áreas industriais em atmosferas e temperaturas variadas, verificou-se a necessidade de estudos para comprovar que os aços inoxidáveis não são absolutamente imunes à corrosão em todos os ambientes, mas são menos corrosíveis e mais resistentes a ataques corrosivos do que os aços comuns (HUNTZ et al, 2007).

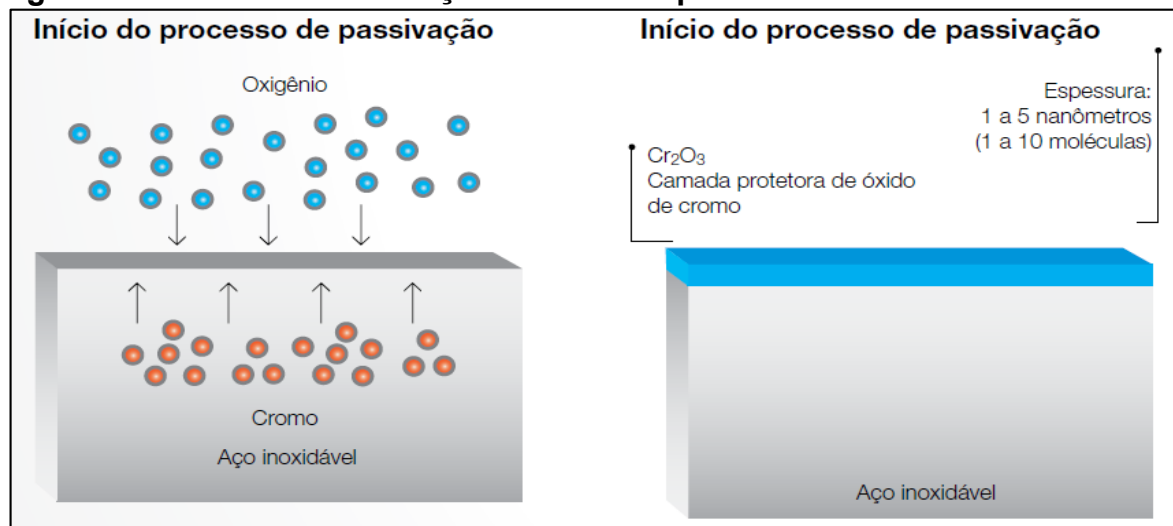
A maioria dos metais em meios comuns, como água e oxigênio entre outros, é instável, ou seja, não estão no seu estado de menor energia livre de Gibbs. Logo, tendem a transformar-se em formas mais estáveis por meio da oxidação (PARDINI, 2008).

Como característica, a camada passiva formada por óxidos explica porque o aço inoxidável não necessita de revestimento ou proteção contra corrosão. Dentre as películas mais resistentes formadas em meios oxidantes, cita-se as que se formam em ácido nítrico usado em banhos de decapagem (GIOSA, 2003).

Os aços inoxidáveis ao entrar em contato com o oxigênio no processo de oxidação, o Cromo e outros elementos como Níquel, Manganês, Ferro e Nióbio formam uma película fina, contínua e resistente sobre a superfície do aço, podendo proteger o aço contra os ataques corrosivos do meio ambiente (SABIONI, 2012).

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).

Figura 1 - Processo de formação da camada passiva.



FONTE: SURFOX, 2016

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em cinco famílias, de acordo com a microestrutura, estrutura cristalina das fases presentes ou tratamento térmico utilizado. De acordo com a denominação do “American Iron and Steel Institute” (AISI), as cinco 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.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Foram os primeiros a serem desenvolvidos comercialmente e tem maior concentração de carbono (entre 0,1% e 0,12%) se comparado com os outros aços inoxidáveis e apresentam estrutura HC (hexagonal compacta). Uma característica desta família é a de poder atingir altas durezas através de tratamento térmico. Este aço inox possui uma concentração de cromo que varia de 12% a 18%. (PRATES, 2009).

As características mais importantes desses aços são as seguintes: São ferromagnéticos, podem ser facilmente trabalhados, tanto a quente como a frio, especialmente quando o teor de carbono é baixo, apresenta boa resistência a corrosão quando expostos ao tempo, à ação da água e de certas substâncias

químicas; o níquel aumenta sua resistência a corrosão e, por fim, os Martensíticos podem ser tratados termicamente (OLIVEIRA, 2009).

A alta dureza do material temperado (estrutura martensítica) faz com que estes materiais sejam muito utilizados na fabricação de facas. A resistência ao desgaste é muito forte (ARCELORMITTAL, 2008).

2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Possui uma estrutura, 50% de ferrita e 50% de austenita, possuem elevados teores de cromo que variam de 18 a 28% e limitado teor de Níquel que varia entre 4,5 a 8%. A maioria dos duplex, contem molibdênio na faixa de 2,5 a 4%. Esse tipo de aço tem suas propriedades mecânica e ante corrosivas superiores em relação às classes dos aços inoxidáveis acima citados. Sua desvantagem é o seu elevado custo quando comparado com os ferríticos e austeníticos e a não utilidade acima de 300 °C, sob pena de perder propriedades como a tenacidade. São utilizados na indústria de gás, petróleo petroquímica, papel (PARDINI, 2008).

Os aços inoxidáveis por precipitação são ligas de cromo-níquel que foram formulados para serem fornecidos na condição de solubilizados, na qual são usináveis, podendo ser endurecíveis após a fabricação, por um processo simples de envelhecimento em baixa temperatura. Podem ser austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos, de forma que essa definição é feita de acordo com sua microestrutura na condição recozida. Foram criados nos anos 40 para atender a indústria aeronáutica, mas são também utilizados em usinas nucleares, naves espaciais etc. O aço mais conhecido desse tipo é o 630 (ARCELORMITTAL, 2008).

2.4 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Representam a maior classe de aços inoxidáveis, baseiam-se no sistema ternário Fe-Cr-Ni e seu comportamento depende de onde sua composição se encontra dentro do sistema. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por sua excelente resistência à corrosão em muitos meios agressivos (PARDINI, 2008).

De acordo com a denominação, a diferença entre os aços inoxidáveis austeníticos da série 200 e da série 300 é que os pertencentes a esta última série, possuem altos teores de Cr e Ni, enquanto que os da série 200 e contêm Mn e N como

substitutos do níquel. Como o cromo é um elemento com grande afinidade por oxigênio, podendo formar uma película muito protetora quando é oxidado a Cr_2O_3 (DAVIS, 1994).

Os Austeníticos da série 300, possuem estrutura CFC (Cúbica de face centrada), contêm em média 17 a 25% de cromo, alto nível de níquel de 7 a 20% e baixo teor de carbono, no máximo 0,25% e não são magnéticos. O que confere a estrutura CFC aos aços inoxidáveis austeníticos é a adição de níquel em uma liga ferrítica, permitindo a transformação ferrita em austenita (PRATES, 2009).

2.5 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

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).

Estas ligas idealmente deveriam ser inteiramente ferríticas até o ponto de fusão, ou seja, não apresentar transformação ferrita-austenita. Porém, os elementos nitrogênio e carbono presentes na composição dos aços inoxidáveis ferríticos, contribuem para estabilização da fase austenita. Para manter a fase ferrita é necessário reduzir o teor desses elementos ou acrescentar cromo e estabilizar o aço com Titânio (Ti), Nióbio (Nb) ou Tântalo (Ta) (VAZQUEZ, 2011).

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).

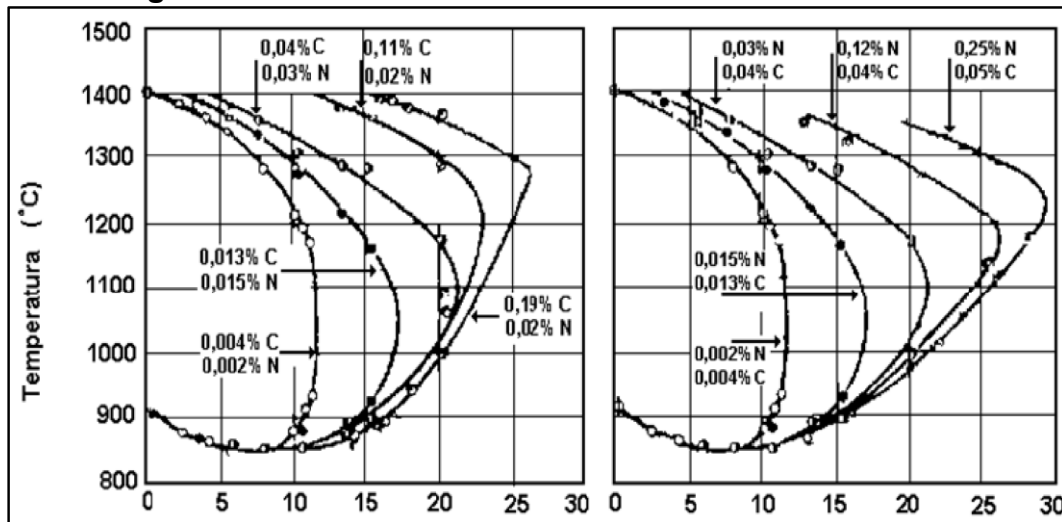
2.5.1 Vantagens do Aço Inoxidável Ferrítico

Os ferríticos apresentam baixa expansão térmica, apresentam excelente resistência à oxidação em alta temperatura, apresentam alta condutividade térmica, são estabilizados com nióbio e apresentam excelente resistência à fluência, são mais fáceis de serem cortados (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, 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. A ação do carbono e do nitrogênio, como elementos gamagêneos. Considerando as condições descritas anteriormente para se estabilizar a fase ferrita e austenita, é importante mencionar que o Carbono, Nitrogênio e Manganês, aumentam o domínio da região de austenita, como é mostrado na Figura 2, onde se observa o crescimento do campo da austenita devido o acréscimo de Carbono (C) e Nitrogênio (N) (BIRKS et al., 2006).

Figura 2 - Efeito do teor de Carbono + Nitrogênio no deslocamento do campo da austenita no diagrama Ferro - Cromo: (a) efeito do carbono; (b) efeito do nitrogênio



FONTE: PECKNER E BERNSTEIN, 1977

Os aços inoxidáveis ferríticos acima de 13% de cromo podem sofrer em altas temperaturas uma mudança de fase entre 900 °C e 1200 °C e apresentar uma estrutura bifásica austenita e ferrita. Esse fenômeno é determinado pela quantidade dos elementos alfa-gêneos e gama-gêneos na composição química do aço. Mas ao serem resfriados rapidamente ao ar, as microestruturas desses aços são constituídas de ferrita+austenita, necessitando de um tratamento térmico, como o recozimento para desfazer a presença da martensita e eliminar carbeto dos contornos de grãos, mantendo assim a estrutura ferrítica (BIRKS et al., 2006).

Os elementos estabilizantes são adicionados ao aço em quantidade suficiente para combinarem com todo o carbono e nitrogênio presente e para uma parte permanecer em solução sólida, quando formam compostos com o carbono e nitrogênio mais estáveis que os carbeto e nitreto de ferro e cromo. O Nióbio e titânio tem sido os principais elementos utilizados. Eles formam carbeto e nitreto de nióbio e/ou titânio (NbC, NbN, TiC, TiN), ou nitreto de nióbio e titânio, do tipo Nb(C,N) e Ti(C,N).

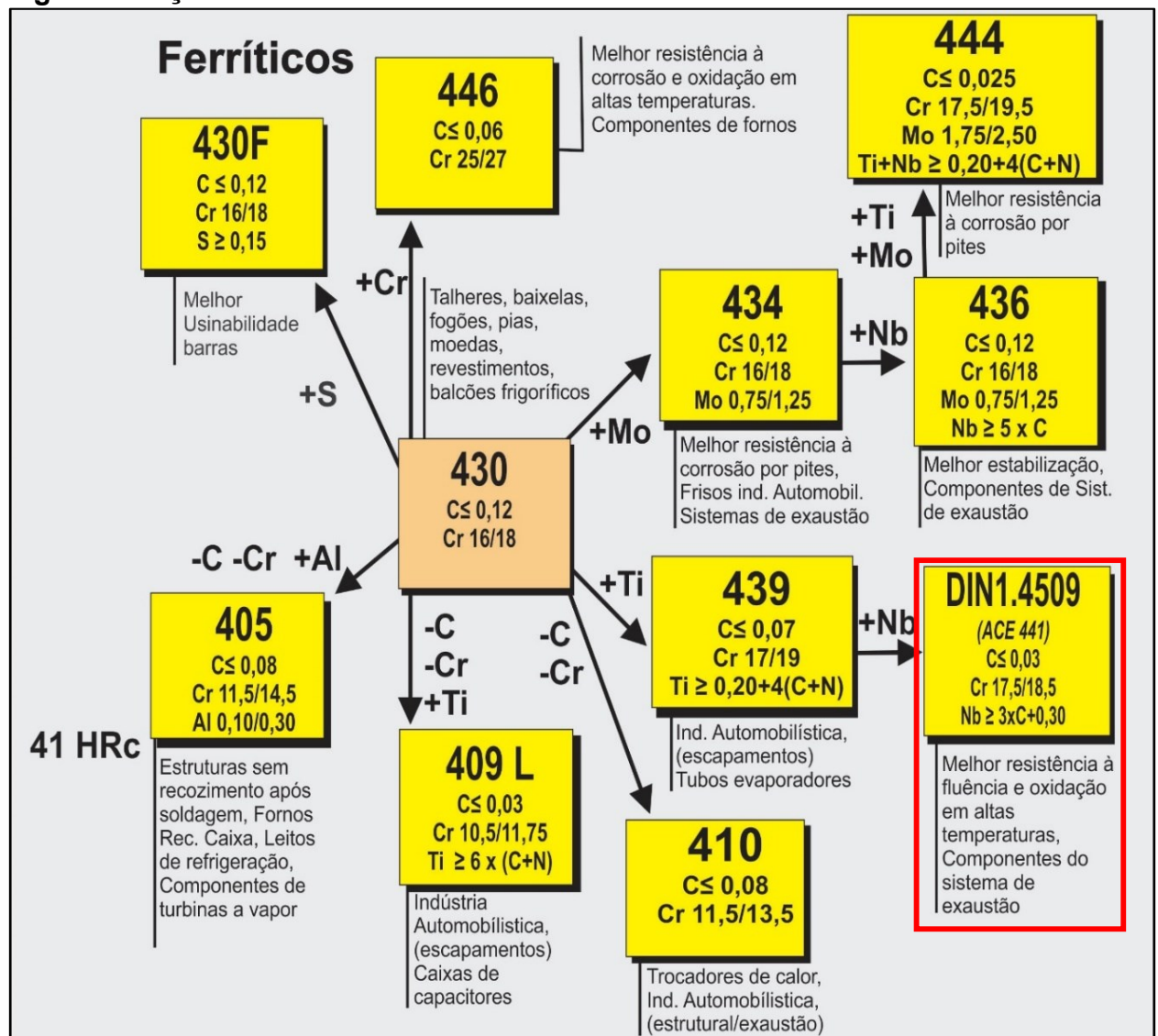
Os elementos estabilizantes são adicionados ao aço em quantidades suficientes para combinarem com todo o carbono e nitrogênio presente de forma que uma parte permaneça na solução sólida.

Os aços inoxidáveis ferríticos sem adição de níquel são menos resistentes à corrosão ao serem comparados com os austeníticos, possuem vantagens econômicas

e são responsáveis pelo aumento da demanda mundial especialmente devido suas aplicações na linha branca de produtos e indústria automobilística.

Há um certo número de padrões de aços inoxidáveis ferríticos, da série AISI 400, os quais contêm uma variedade de adições de elementos de liga. Na Figura 3 são apresentados vários tipos de aços inoxidáveis ferríticos com suas composições químicas e principais utilidades.

Figura 3 - Aços inoxidáveis ferríticos



FONTE: ARCELORMITTAL, 2008.

2.6 OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

Segundo Huntz et al, (2007) o termo oxidação é usado para designar uma reação química heterogênea entre um metal ou liga e o ar, oxigênio, dióxido de carbono, vapor de água ou atmosferas industriais mais complexas contendo quantidades significativas destes gases, produzindo óxidos. Esta reação se dá entre duas fases distintas e na interface destas: uma sólida (Substrato) e outra gasosa e corrosiva. A corrosão é uma degradação química que ocorre através de uma reação química chamada oxidação. A maioria dos metais e das ligas utilizadas industrialmente está sujeita a sofrer oxidação e corrosão quando exposto em ambiente onde se encontram agentes oxidantes (GENTIL, 2003).

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). O elemento químico responsável em tornar uma atmosfera corrosiva é o oxigênio (CASTRO, 2005).

No processo de oxidação em altas temperaturas ocorre a formação de uma camada de óxido sólido (filme) sobre a superfície de um material metálico (substrato), devido à interação do metal com gases oxidantes como o ar sintético e argônio no qual está inserido. Esse filme formado na superfície do substrato dependendo de suas características poderá apresentar função protetora ou não durante o processo de oxidação. Em geral, a composição do óxido depende da temperatura, da pressão parcial de oxigênio, do tempo de exposição e das condições experimentais, da atmosfera que é submetido e o conhecimento de suas propriedades é fundamental para o estudo da oxidação.

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 Cromo (ATKINSON, 1985).

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 que permite calcular a variação da energia livre de Gibbs é descrita pela seguinte expressão:

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

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.

De modo geral a cinética de crescimento desta camada de Cr_2O_3 , que é um óxido semicondutor do tipo p (positivo), é controlada por difusão de cátions Cr^{3+} , através da camada de óxido. Daí a importância do estudo dos mecanismos de difusão neste óxido. A reação química envolvida entre um metal e um gás, neste caso o oxigênio, a atividade do oxigênio é igual a sua pressão parcial e a atividade do sólido puro na forma estável, é unitária, de forma que a constante de equilíbrio (K) assume a forma:

$$K = 1/P_{\text{O}_2} \quad (\text{Eq: 2})$$

De acordo com a teoria de Gibbs, para que uma reação ocorra de forma espontânea, é necessário que a energia livre do sistema seja menor ou igual a zero e no estado de equilíbrio químico ($\Delta G = 0$) de forma que a relação entre G° e K é dada por:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(1/P_{\text{O}_2}) \quad (\text{Eq: 3})$$

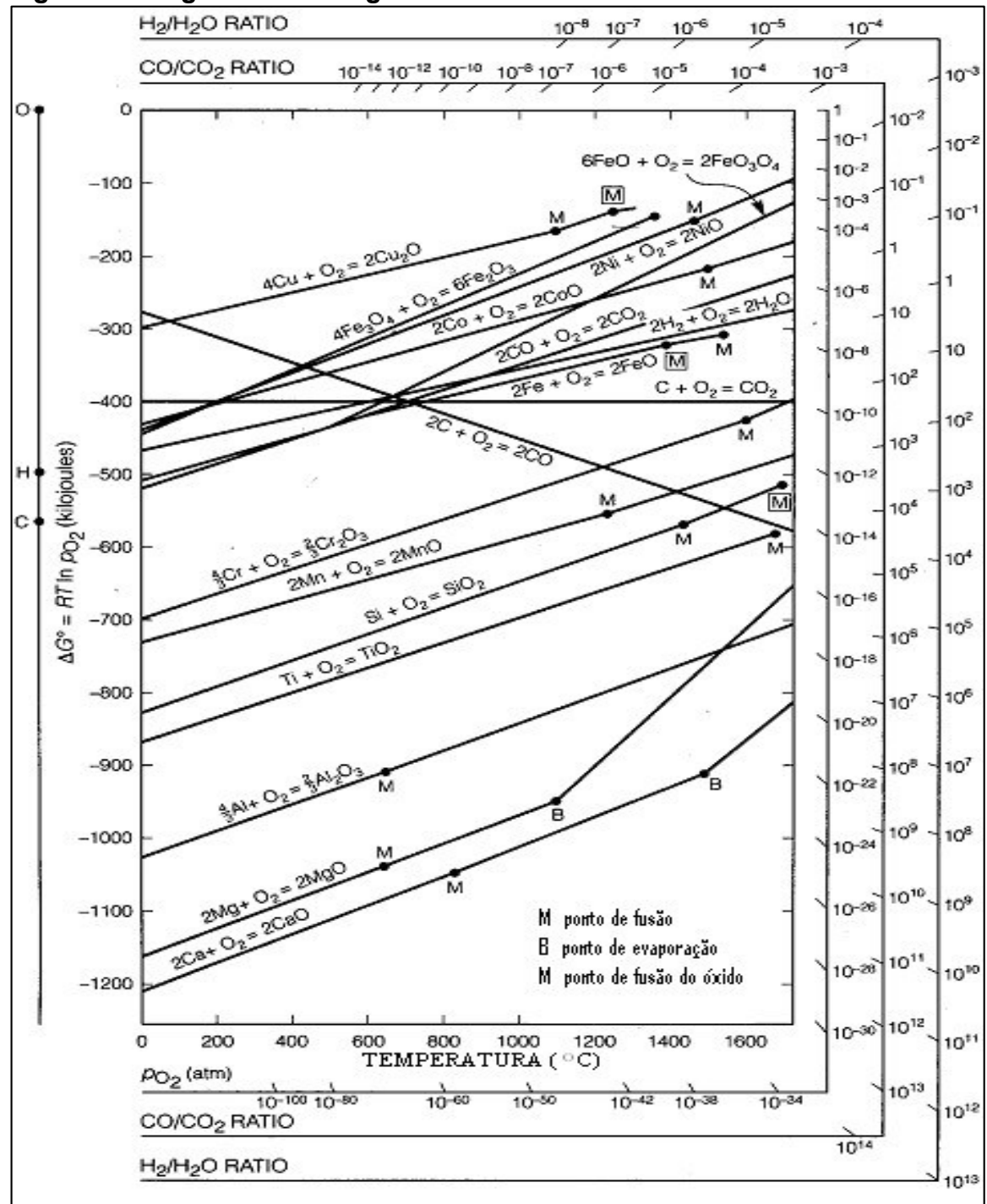
De acordo com a equação descrita percebe-se que a energia livre padrão de formação de óxidos sobre metais depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. No caso dos aços inoxidáveis, o Cromo devido à sua energia livre de Gibbs mais negativa para a formação de óxido, oxida-se preferencialmente 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).

A camada de filme de óxidos formado sobre aços inoxidáveis é geralmente representada no diagrama de Ellingham como ilustra a Figura 4. Onde se apresenta a variação da energia livre em função da temperatura para a oxidação de diversos óxidos incluindo o Cr_2O_3 (SABIONI, 2015)

Figura 4 - Diagrama de Ellingham.



FONTE: JONES, 1992

O gráfico é resultado da equação 3, permite determinar a pressão parcial de dissociação do óxido para uma temperatura conhecida. A pressão mostrada no gráfico é a pressão de dissociação do óxido, ou seja, abaixo desta pressão não há formação de óxido e acima ocorre formação. O diagrama Ellingham, também é utilizado para

análises de óxidos com diferentes estabilidades, de forma que óxidos com energias mais negativas são mais estáveis (GEMELLI, 2001).

2.7 Cinética de oxidação em alta 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 4, a qual concorda com uma reação estequiométrica do tipo:

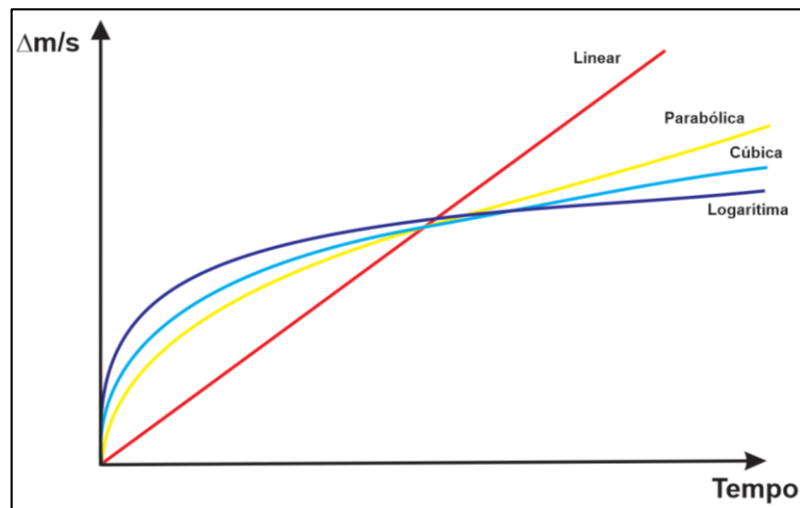


Onde **M** representa o metal e **O** representa o Oxigênio de reação. Esta pode ser investigada por diversos métodos, sendo que a quantificação da reação da mesma deve ser realizada por: quantidade de metal consumido; quantidade de Oxigênio consumido; quantidade de óxido produzido.

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 5 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação: linear, parabólica, cúbica e logarítmica (CALLISTER, 2012).

Figura 5 - Curvas de oxidação.



FONTE: CALLISTER, 2012.

2.7.1 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 (CALLISTER, 2012):

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right) = k_l t \quad (\text{Eq: 5})$$

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 $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

2.7.2 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 6:

$$\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_{p_0} + k_p t \quad (\text{Eq: 6})$$

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 relação (HUNTZ et al., 2007):

$$X^2 = k_0 + k_c t \quad (\text{Eq: 7})$$

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, 2014).

2.7.3 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 relação:

$$\frac{\Delta M}{S} = k_e \cdot \log(a \cdot t + b) \quad (\text{Eq: 8})$$

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).

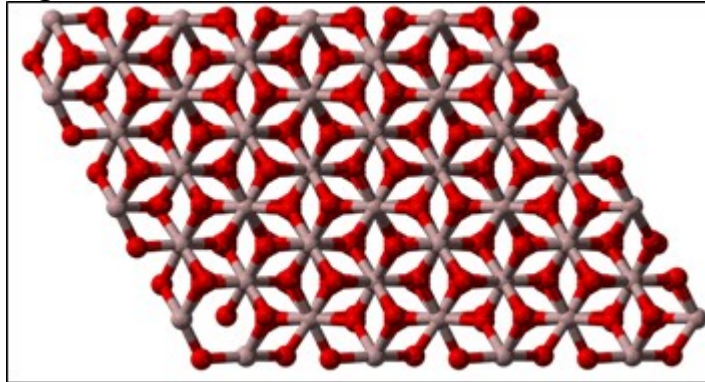
Em geral na oxidação de metais, observa-se inicialmente um comportamento linear, conduzido posteriormente, por uma lei parabólica, durante crescimento da camada protetora. A expansão da espessura leva a película a fraturar-se o que permite o reinício do processo de formação da camada (CASTRO, 2005; BIRKS et al., 2006).

2.8 CARACTERÍSTICAS DA PELÍCULA PROTETORA

2.8.1 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. A estrutura cristalina é isoestrutural como o Al_2O_3 (Figura 6), que é um composto químico de alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, e possui a estrutura do coríndon, o óxido de alumínio possui as seguintes configurações.

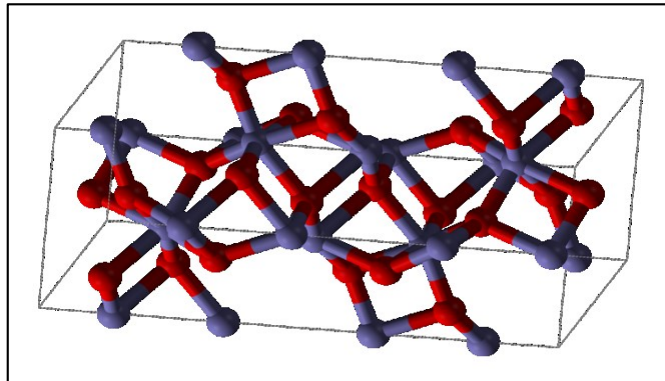
Figura 6 - Estrutura cristalina do Al_2O_3



FONTE: Dados da Pesquisa, 2017

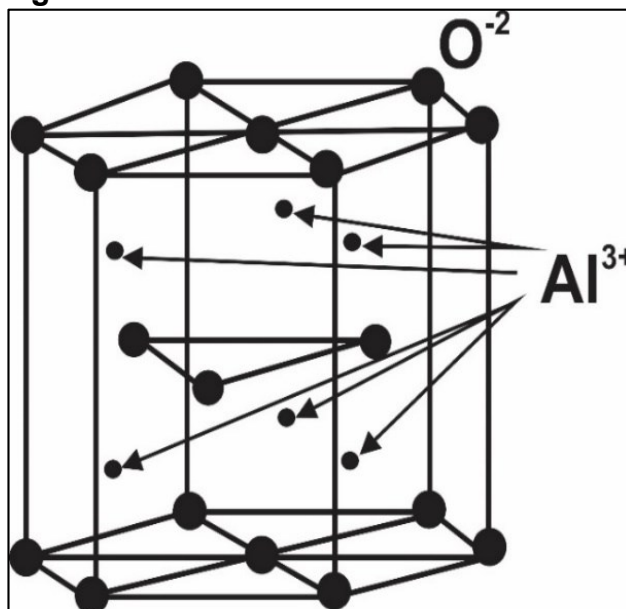
O óxido de ferro representado pela fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com $\left(\frac{2}{3}\right)$ dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 7), isto é, tem a estrutura do coríndon (mineral a base de óxido de alumínio),

Figura 7 - Estrutura cristalina do Fe_2O_3



FONTE: Dados da Pesquisa, 2017

Na Figura 8 demonstra-se a forma geométrica da estrutura cristalina de um coríndon, que é um mineral a base de óxido de alumínio, que representa valor 9 em dureza, na escala de Mohs. Naturalmente transparente, pode ter cores diferentes de acordo com impurezas que estejam incorporadas à sua matriz. (UNESP, 2017).

Figura 8 - Estrutura cristalina do coríndon

FONTE: UPV, 2017

Nesta estrutura cristalina, os íons de oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons trivalentes, ocupando 2/3 dos sítios intersticiais octaédricos (HOSHINO et al., 1983). 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 Cr_2O_3

Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Tipo de Estrutura	Parâmetro de Rede (Å)	Volum e Atômico	Peso Molecular	Densidade	Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Ponto de Ebulição ($^\circ\text{C}$)
Hexagonal compacta	$R\bar{3}c$	Coríndon	$a=4,962$ $c=13,598$	$289,82$ 3×10^{-24}	151,998	5,21- 5,22	2265,6 ± 25	3999,8

FONTE: CAPES, 2016

2.8.2 Evaporação em altas temperaturas

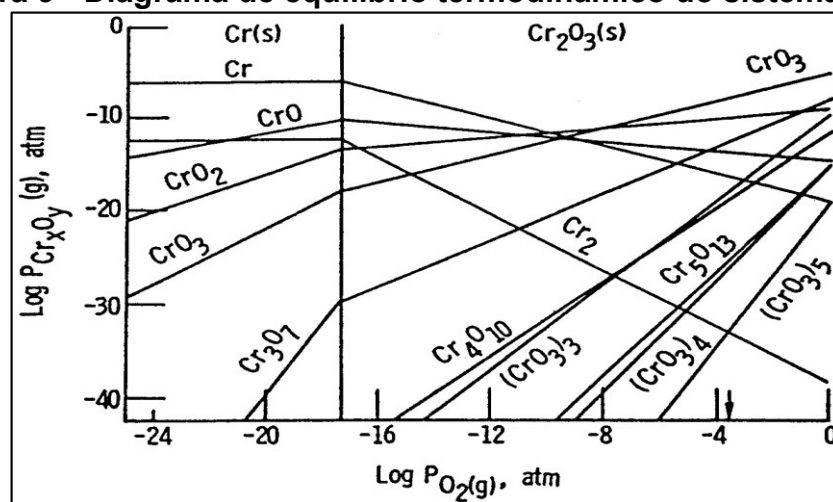
Quando oxidado em atmosfera oxidante a camada de óxido de cromo formada sobre um aço inoxidável tende a volatilizar acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (SABIONI, et al., 1992), reduzindo-se assim a função protetora do filme de Cr_2O_3 .

A Figura 9 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O construído por Stearns et al. (1974), onde estão indicadas as fases voláteis presentes à $1223\text{ }^\circ\text{C}$ sob pressão de oxigênio variável ($p\text{O}_2$), verifica-se que à elevada pressão

de oxigênio, a fase volátil predominante é CrO_3 , enquanto que à baixa pressão de oxigênio a fase predominante é Cr metálico. A densidade do óxido de cromo é $5,21 \text{ g/cm}^3$ e sua temperatura de fusão é de 2266°C . A volatilização desse óxido pode ser descrita pelas equações seguintes:



Figura 9 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico do sistema Cr-O



FONTE: BIRKS *et al.*, 2006.

Uma fase importante que não está representada na figura 9 é $\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{g})$, que se forma em presença de umidade, através da reação:



2.8.3 Defeitos pontuais no Cr_2O_3

Dependendo da pressão parcial de oxigênio, o óxido de cromo (Cr_2O_3) pode se comportar como um semiconductor do tipo “n” ou semiconductor 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 a seguir (ATKINSON, 1985):



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

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:



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

Com a condição de eletro neutralidade $3[\text{Cr}_\text{i}'''] = [\text{e}^\cdot]$, onde $\text{e}^\cdot$ representa o elétron. Aplicando-se a lei de ação das massas, vem: $k = \frac{[\text{V}_{\text{Cr}}''']^2 \cdot [\text{h}^\cdot]^6}{p_{\text{O}_2}^{3/2}}$.

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

$$[\text{V}_{\text{Cr}}'''] = 3^{\frac{3}{4}} p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{16}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{V}_{\text{Cr}}'''}^\circ}{8RT}\right) \quad (\text{Eq: 14})$$

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 (16):



Pela lei da ação das massas tem-se:

$$k = p_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} \cdot [\text{e}^\cdot]^6 \cdot [\text{Cr}_\text{i}''']^2 \quad (\text{Eq: 16})$$

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

$$[Cr_i^{\cdots}] = 3^{-3/4} \cdot p_{O_2}^{-3/16} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Cr_i^{\cdots}}}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 17})$$

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 por uma equação geral do tipo:

$$[d] = A \cdot p_{O_2}^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 18})$$

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 $Cr_i^{\cdots}$, para a sub-rede do cromo e, $V_O^{\cdots}$ 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)

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

2.9 TEORIA DE WAGNER PARA OXIDAÇÃO EM METAIS

A teoria de Wagner permite relacionar a constante parabólica de oxidação aos coeficientes de difusão das espécies atômicas que determinam o crescimento de um filme de óxido. Pode-se demonstrar que a difusão catiônica, ou aniônica, é proporcional à concentração dos defeitos atômicos responsáveis pela difusão, ou seja, $D \propto [d]$, onde $[d]$ representa a concentração do defeito.

Na oxidação dos aços inoxidáveis, considera-se que o crescimento do filme de Cr_2O_3 ocorre pela difusão do cromo do substrato metálico em direção ao exterior e pela difusão do oxigênio da atmosfera em direção ao substrato através do filme de óxidos. Como essa cinética é controlada pela difusão do cromo e do oxigênio, ela depende fundamentalmente dos defeitos pontuais atômicos presentes no filme como o defeito de Frenkel, Schottky, defeitos eletrônicos intrínsecos e impurezas (PARDINI, 2008).

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, 2014), através da equação:

$$k_c = \int_{P_{\text{O}_2(i)}}^{P_{\text{O}_2(e)}} (1,5D_{\text{Cr}}^{ef} + D_{\text{O}}^{ef}) d \ln P_{\text{O}_2} \quad (\text{Eq: 19})$$

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, 2014).

O coeficiente de difusão efetivo D^{ef} é dado pela expressão:

$$D^{ef} = (1 - f)D + fD' \quad (\text{Eq: 20})$$

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 22 pode ser escrita na forma (SALGADO, 2009; SABIONI, 2014):

$$k_c = (1,5D_{Cr}^{ef} + D_O^{ef}) \ln \frac{P_{O_2(e)}}{P_{O_2(i)}} \quad (\text{Eq: 21})$$

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

$$k_p = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq: 22})$$

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.

2.10 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS

2.10.1 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 (GOLDSTEIN 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).

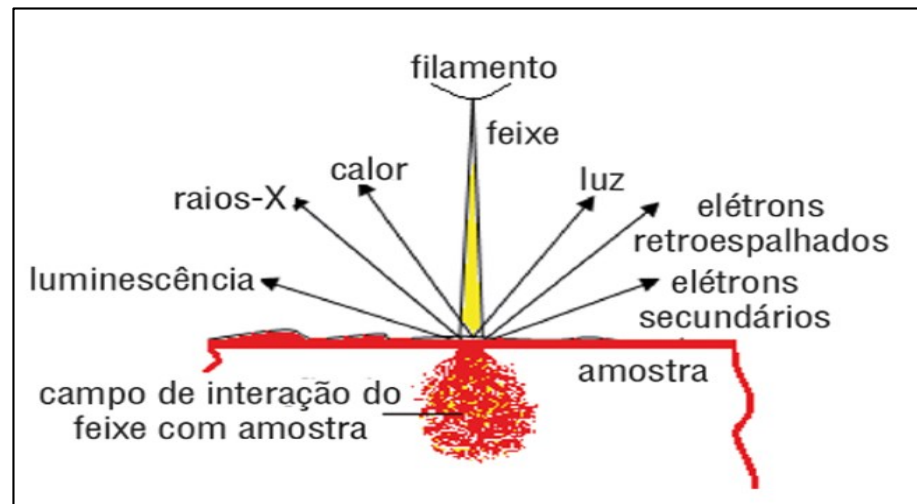
Ao atingir a amostra, o feixe de elétrons excita certo volume da mesma, sendo que dessa interação elétrons-amostra alguns tipos de elétrons (secundários e retro espalhados), além de raios X característicos e cátodo de luminescência, são emitidos, podendo ser captados por diferentes detectores posicionados 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 10 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 10 - Interação entre um feixe de elétrons com a superfície de uma amostra



FONTE: REVISTAIH, 2012.

2.10.2 EDS (Espectroscopia Dispersiva de Energia)

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 10 s e cerca de 100 s 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.

2.10.3 Difração de Raios X - DRX

A técnica de caracterização por Difração de Raios X é uma técnica de investigação não destrutiva, utilizada em análise de estruturas de materiais cristalinos. Estes materiais quando são irradiados por um feixe colimado de Raios X, são gerados padrões de difração (SERRA, 2014).

Os Raios X fazem parte do espectro eletromagnético, da região de comprimento de onda curto. São produzidos pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou ainda pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. As variações no comprimento de ondas ocorrem aproximadamente entre 10^{-5} Å a 10^2 Å. Entretanto, a espectroscopia de Raios X convencional usa Raios X na região de 0,1 Å a 25 Å (CALLISTER, 2012).

Na difração de Raios X a amostra é bombardeada por um feixe monocromático de Raios X, o feixe será difratado por um plano da rede cristalina ocorrendo interferência construtiva e destrutiva entre os raios espalhados, isso se dá por que as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação dos Raios X. Para que a difração ocorra de forma ideal é necessário que a interferência seja construtiva a qual satisfaz à lei de Bragg (CALLISTER, 2012).

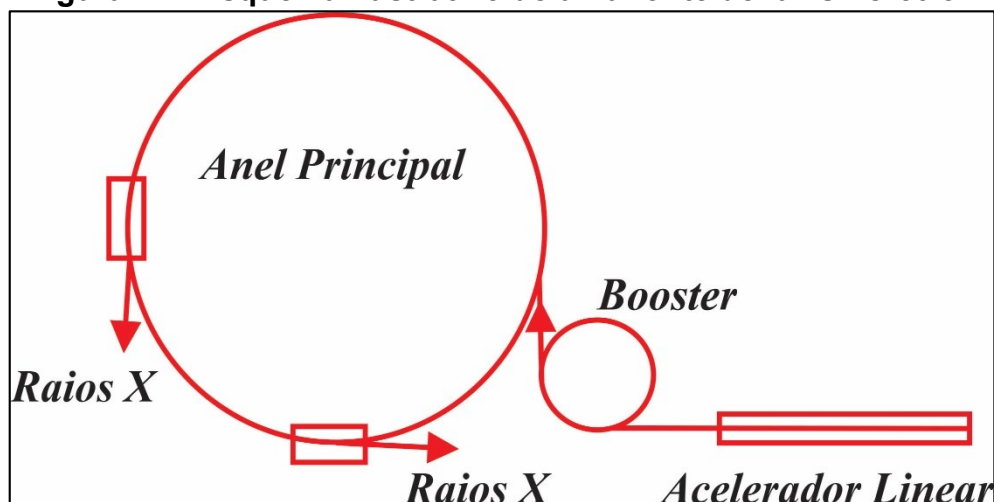
Na América Latina só existe um acelerador do tipo citado, na cidade de Campinas-SP, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foi criado em 1997, como um centro de pesquisa de referência para atender pesquisadores de diversas áreas do Brasil e do exterior. As fontes de luz síncrotron fornecem resoluções instrumentais e estatísticas de contagens superiores às obtidas por fontes convencionais. Isso a torna importante na obtenção de medidas de alta resolução, que muitas vezes não podem ser realizadas em laboratório, assim é possível minimizar a sobreposição de picos de difração, que permite a obtenção de informações estruturais. A alta intensidade apresenta relativamente elevado fluxo de fótons, permite que se obtenham medidas de perfis de difração em curtos intervalos de tempo inferiores que em tubos de Raios X comuns. (LNLS, 2015).

A luz produzida em um acelerador síncrotron é a mesma utilizada por nossos olhos, a diferença é que no acelerador, ela é ampliada para regiões do espectro eletromagnético onde a visão humana não pode perceber. O que torna o síncrotron

de grande importância científica é a sua capacidade de produzir todos os comprimentos de onda do espectro (LNLS, 2015).

As características básicas e estruturais de funcionamento de uma fonte de luz síncrotron do LNLS, consiste em um acelerador linear e outro circular de elétrons e anel de armazenamento. Sendo que o primeiro ejeta elétrons no anel. O círculo possui internamente uma câmara de vácuo e ímãs para manter as partículas circulando, além de cavidades de radiofrequência para acelerar de forma progressiva os elétrons até atingir certos valores de energia. O funcionamento do anel é semelhante ao da fonte de luz síncrotron. A Figura 11 apresenta uma ilustração do funcionamento da fonte de luz síncrotron.

Figura 11 - Esquema ilustrativo de uma fonte de luz síncrotron



FONTE: LNLS, 2013

O LNLS localizado em Campinas apresenta três linhas dedicadas à difração de Raios X: XRD1, XRD2 e XPD. São técnicas de difração de Raios X, úteis para obtenção de informação estrutural de materiais cristalinos. O XPD (Powder Diffraction Beamline) é utilizado principalmente em experimentos com amostras policristalinas, podendo também ser usado para análise de filmes finos, e filmes formados através de multicamadas, entre outros (LNLS, 2013).

O equipamento XPD, possui um difratômetro Huber de 4+2 círculos colocado a 13 m de um monocromador. O ângulo de incidência do feixe de Raios X sobre a amostra pode variar até pequenos ângulos rasantes, permitindo que seja feita análise de películas bastante finas. Por essa razão, esta técnica foi escolhida para realização deste trabalho no LNLS em Campinas.

São várias as estratégias de identificação de fases que podem ser empregadas, sendo que a complexidade aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra. Os procedimentos de identificação manuais mais comuns referem-se à busca por compostos presumivelmente presentes em uma amostra e ao método de Hanawalt, aplicado para situações nas quais se desconhecem os compostos cristalinos presentes (JENKINS; SNYDER, 1996).

3 METODOLOGIA

A referida pesquisa é do tipo experimental, foi utilizado o aço inoxidável AISI 441, este aço é estabilizado com Nióbio, apresentando característica ferrítica. As amostras usadas foram fornecidas pela empresa ArcelorMittal Inox do Brasil na forma de placa com as dimensões (20 x 100 x 0,6) mm. A composição química e características mecânicas e físicas do aço está descrita nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas e física do aço inoxidável AISI 441.

PROPRIEDADES MECÂNICAS		
HB dureza 30 ≤HB	Resistência a tração (N/mm ²)	Modulo de elasticidade (kN/mm ²)
200	420 – 620	220
PROPRIEDADES FÍSICA		
Densidade (g/cm ³)	Capacidade térmica específica (J/kgK)	Condutividade térmica (W/mk)
7,7	460	25

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 seguiram as seguintes etapas: preparação das amostras, oxidação, caracterização química e microestrutural dos filmes.

Tabela 4 - Composição química do aço AISI 441 (% em massa)

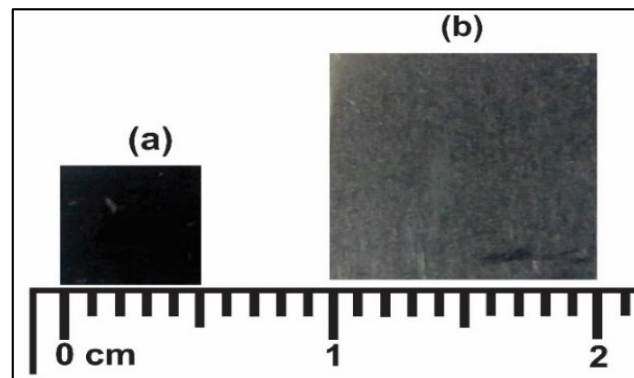
Aço	C	Mn	Si	P	Nb	S	Cr	Ni	Ti
441	0,03	1,00	1,00	0,04	0,3 a 1,00	0,015	17,5 a 18,5	0,50	0,10 a 0,60

FONTE: ARCELORMITTAL (2008)

3.1 DIMENSÕES DAS AMOSTRAS

As dimensões das amostras do aço inoxidável ferrítico AISI 441, usadas nesta pesquisa foram (5,0 x 5,0 x 0,6) mm, para as amostras oxidadas em atmosfera de argônio em termobalança (Figura 12a) e (10,0 x 10,0 x 0,6) mm das amostras oxidadas em ar sintético em forno tubular, mostrada na (Figura 12b).

Figura 12 - Fotografia do aço AISI 441. (a) amostra com dimensões apropriadas para oxidação em Termobalança; (b) amostra com dimensões apropriadas para ser oxidada em forno Tubular.



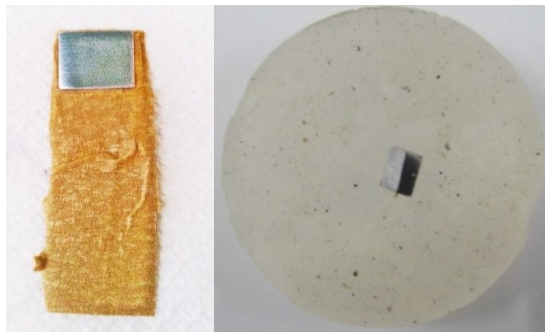
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

3.2 METALOGRAFIA

Neste ensaio foi usado o protocolo utilizado no trabalho de Salgado (2009), Sabioni (1992), Serra (2014), 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 e embutimento para fixar as amostras (Figura 13) em seguida as amostras foram lixadas nas duas superfícies com lixas de carbeto de silício de granas 1000, 1200 e 2000.

Figura 13 - Amostra não embutida e embutida.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

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 2400 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 14).

Figura 14 - Politriz usada no processo de lixamento



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

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 15 ilustra o equipamento de ultrassom, operando no processo de limpeza das amostras.

Figura 15 - Ultrassom do Laboratório de Materiais do CESC/UEMA



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

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.

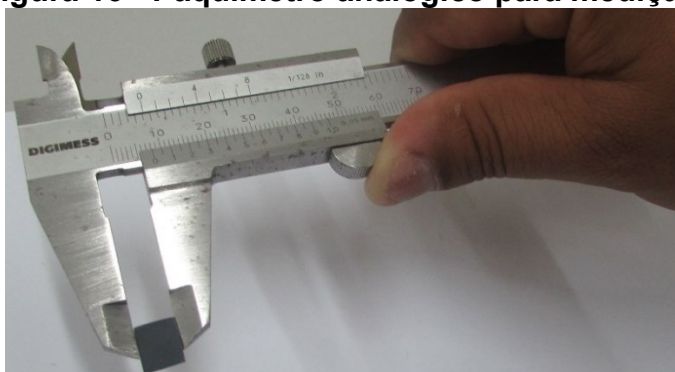
Para este processo, utilizou-se pano de veludo para polimento metalográfico e com abrasivo lubrificante e pastas de diamante de granulometrias de 3 μm e 1 μm respectivamente, sendo que cada pasta tinha seu pano de veludo, para evitar contaminação e assim evitar riscos nas amostras, uma pequena quantidade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

3.3 MEDIÇÃO DE MASSA E COMPRIMENTO DAS AMOSTRAS APÓS OXIDADAÇÃO.

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 16). Em seguida foram realizadas medidas de massa utilizando uma balança de precisão “Shimadzu” “AUY220” (Figura 17). Esse procedimento é feito antes e após a oxidação para que seja determinado o ganho/perda de massa do aço.

Figura 16 - Paquímetro analógico para medição.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 17 - Balança de Precisão para medição da massa das amostras.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

3.4 Oxidação das amostras

Após a preparação das amostras, uma parte foi submetida ao tratamento de oxidação isotérmico por 50 horas em atmosfera de argônio de alta pureza, contendo um teor de oxigênio residual de 1 ppm com pressão de 10^{-5} atm. Os ensaios foram realizados em uma Termobalança TGA-SOH SHIMADZO (Figura 18) com sensibilidade de $\pm 1 \mu\text{g}$. Amostras do mesmo aço também foram submetidas ao tratamento isotérmico em forno tubular, em atmosfera de ar sintético sob pressão de 1 atm, por 2h, 4h, 8h, 16h, 32h e 50 h em forno tubular. As temperaturas utilizadas nos ensaios foram 850 °C, 900 °C e 950 °C e a realização dos experimentos com termobalança ocorreram no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfície do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – SP e a oxidação em forno tubular foi realizado no Laboratório de Materiais e Divulgação Científica do CESC - UEMA.

Figura 18 - Termobalança - IPEN.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Com a utilização da termobalança durante o processo de oxidação com o tempo de 50 horas, mediu-se o ganho de massa continuamente das amostras para cada temperatura. Assim, a cinética de crescimento da película de óxido pode ser estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área ($\Delta M/S$) em função do tempo de oxidação.

O experimento de oxidação em forno tubular foi realizado com os tempos de 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h e 50 horas, passaram pelo mesmo procedimento de preparação das anteriores, tiveram suas massas medidas em uma balança de sensibilidade de 1 μg , em seguida oxidadas isotermicamente em um forno tubular “Jung” modelo 88012/2010, com medidor eletrônico de temperatura.

Inicialmente liga-se o forno tubular e regula a temperatura que será utilizada na oxidação, o forno irá gradualmente atingir a temperatura desejada, após atingir esta temperatura espera-se cerca de 1 hora para ocorrer a estabilização da temperatura e após esse processo podemos começar a oxidação em forno tubular, inicialmente lava – se a amostra com acetona para retirar impurezas, mede-se as dimensões e a massa da amostra antes da oxidação.

A introdução e a retirada da amostra do forno foram realizadas através de um tubo de sílica, do Laboratório de Materiais e Divulgação Científica do CESC/UEMA, conforme expressa a Figura 19. Ao término de todo o procedimento de oxidação em forno tubular, foram realizadas novas medições da massa das amostras, para que

fosse possível determinarmos o ganho de massa por unidade de área do aço durante o processo de oxidação.

Figura 19 - Forno tubular do laboratório de Materiais do CESC/UEMA.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1 Microscopia óptica

Nesta fase da pesquisa, foram realizadas imagens do aço 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.

3.5.2 Microscopia Eletronica de Varredura - MEV

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 de 850 °C, 900 °C e 950 °C iguais a 11000, 4300 e 4000 vezes respectivamente

3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS PELÍCULAS DE ÓXIDOS

A caracterização química dos filmes foi realizada por duas técnicas diferentes, para identificar os elementos químicos do filme óxido foi utilizado o Espectrômetro de Energia Dispersiva - (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV - pertencentes ao IPEN (Análise em Argônio) e Microscópio Dual de Feixe de Íons e Elétrons com Canhão por Emissão de Efeito de Campo Dual-FIB do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG) (análise em ar sintético) ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Microscópio Dual de Feixe de Íons e Elétrons com Canhão por Emissão - FIB para realização das análises das amostras de aço



FONTE: SALGADO, 2015

Na análise da difração, utilizou-se a técnica de Difração de Raios X (DRX) com ângulo de incidência rasante, essa técnica de incidência rasante é para determinar apenas a composição química do filme formado na oxidação e não incidir no substrato, essa técnica experimental foi realizada nas dependências do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS em Campinas - SP.

As análises feitas utilizando o difratômetro Huber com feixe de 8 keV e ângulo de incidência rasante de 6° em relação a horizontal. Pode-se observar na Figura 21 o

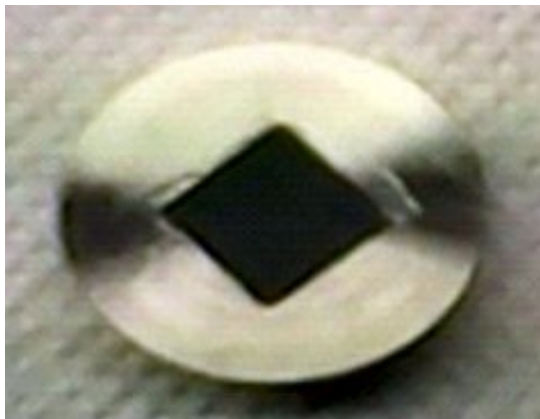
difratômetro Huber do XPD que foi utilizado no LNLS para esta pesquisa e a Figura 22 apresenta um porta amostras do difratômetro com uma amostra do aço AISI 441

Figura 21 - Difratômetro Huber do XPD - LNLS



FONTE: LNLS, 2015.

Figura 22 - Porta amostras do difratômetro Huber do LNLS



FONTE: LNLS, 2015.

A identificação dos picos presentes nas análises da difração, para cada amostra foi estabelecido o critério das posições, onde pelo menos, três picos coincidisse com o modelo padrão, conforme CAPES (2016). Após essa verificação dos picos utilizou-se os programas *X'Pert HighScore Plus* e *Match!*, utilizando-se o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), para verificação e comprovação dos picos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na pesquisa referentes a cinética de oxidação mostram as análises microestruturais e análises químicas do filme formada sobre o aço AISI 441 oxidado em atmosfera de argônio durante 50 horas em termobalança. De forma semelhante será apresentado os resultados para o mesmo aço oxidado em atmosfera de ar sintético por 2, 4, 8, 16, 32 e 50 horas em forno tubular.

4.1 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO

Para o aço AISI 441 estabilizado com nióbio a cinética de oxidação em atmosfera de Argônio oxidado por 50 horas é determinada através dos valores de ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação das amostras. Os dados obtidos foram utilizados para realização dos gráficos $\Delta S \times t$, como é mostrada nas Figuras 23, 24 e 25.

Em temperatura de oxidação a 850 °C como ilustra a Figura 23 mostra o ganho de massa em função do tempo de oxidação do aço AISI 441, nesta temperatura foi observado que o gráfico apresenta um ganho de massa no início da oxidação até o tempo aproximado de $5,0 \times 10^3$ segundos e esse ganho se aproxima de $4,0 \times 10^{-4}$ g/cm², após esse tempo, o ganho de massa permanece constante até o tempo de $6,0 \times 10^3$ segundos.

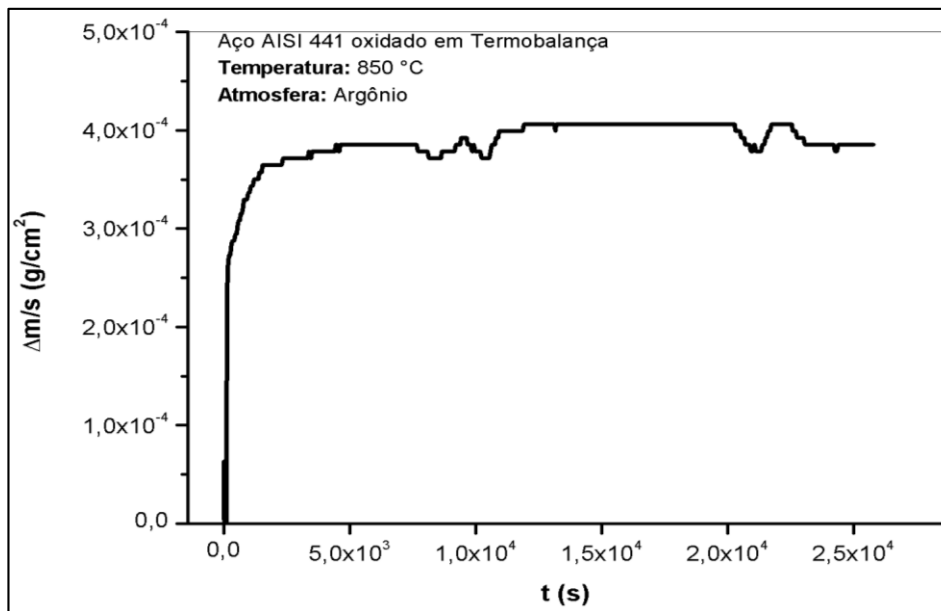
Entre os tempos de $5,0 \times 10^3$ e $1,5 \times 10^4$ segundos ocorre perda e ganho de massa por dois momentos, logo após esses momentos de oscilação de massa o gráfico passa por um período constante atingindo seu maior pico de ganho de massa, esse valor se aproxima de $4,2 \times 10^{-4}$ g/cm² de massa isso ocorre até o tempo de $2,0 \times 10^4$ segundos e logo a amostra começa a perder, ganhar e perder novamente até estabilizar o ganho de massa no fim da oxidação.

Com a oxidação do aço AISI 441 observa-se a formação do filme de óxido sobre o substrato, onde esse filme obedeceu a uma relação matemática parabólica de Wagner, de forma que a cinética de oxidação ocorre por meio da difusão de oxigênio e/ou cátions através do filme (GORDON; NIEKERK; SABIONI, 2010).

Isso corrobora com o trabalho de Serra (2014) que utilizou o aço AISI 409 em atmosfera de argônio observou-se um ganho de massa por unidade de área com

certas irregularidades parabólicas, até próximo do tempo de 7×10^4 segundos, em seguida o aço perde e ganha massa por área.

Figura 23 - Análise termogravimétrica do aço AISI 441 a 850 °C em atmosfera de argônio.



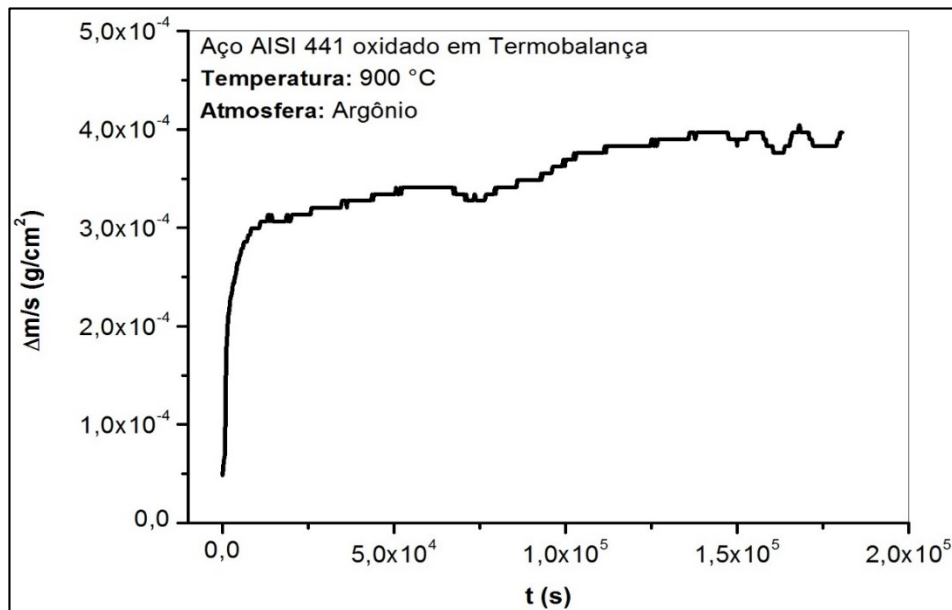
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Na Figura 24, é apresentado o gráfico de ganho de massa em função do tempo de oxidação do aço AISI 441, para temperatura de 900 °C em atmosfera de argônio.

Nesta temperatura, o gráfico demonstra que a oxidação sobre a superfície do aço ocorreu de forma crescente até o tempo de $6,0 \times 10^3$ segundos e após esse tempo até $8,0 \times 10^3$ segundos ficou constante no ganho de massa, houve uma pequena perda de massa e novamente um crescimento de forma progressiva no ganho de massa atingindo maior pico no tempo de $1,8 \times 10^4$ segundo com massa igual a $4,0 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$.

Em relação à oxidação em termobalança a 850 °C houve uma diferença no ganho de massa, pois nessa temperatura de 900 °C pode ocorrer no início a volatilização do trióxido de cromo (CrO_3) e com isso o ganho de massa é menor.

Figura 24 - Análise termogravimétrica do aço 441 a 900 °C em atmosfera de argônio.



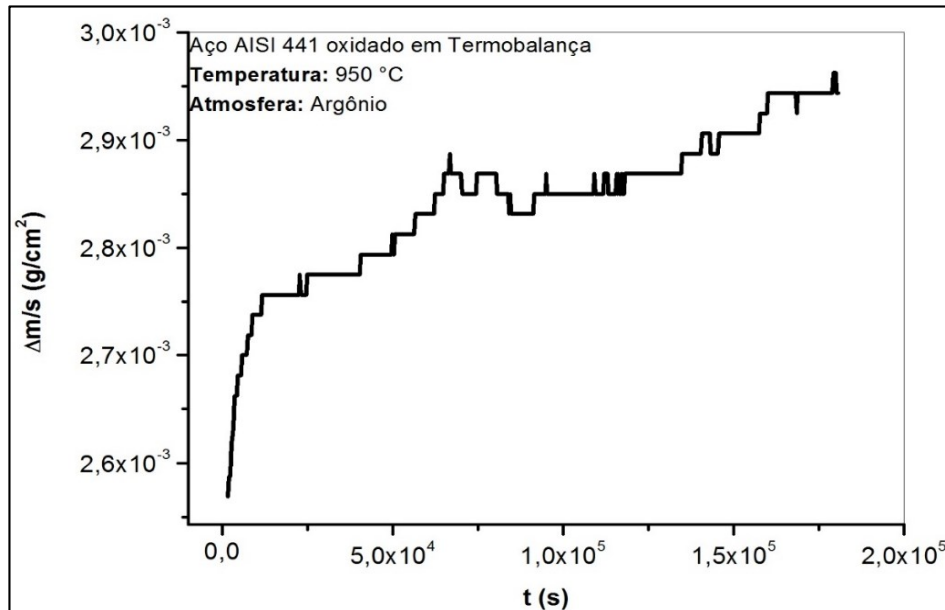
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Dados obtidos por Salgado 2009 que utilizou o aço AISI 430 e 430(Nb) em Ar/H₂/H₂O oxidados em altas temperaturas observou-se um ganho de massa por unidade de área menor que na temperatura de 850 °C, sendo que inicialmente possui ganho de massa semelhante e depois começa a decrescer e em relação ao ganho de massa é maior que na temperatura de 950 °C.

A Figura 25 que o apresenta ganho de massa em função do tempo de oxidação do mesmo aço AISI 441, na temperatura de 950 °C, na atmosfera de argônio, pode-se observa que o gráfico tem um ganho de massa muito pequeno se comparado ao de 850 °C e 950 °C. Inicialmente o ganho de massa é pequeno em relação às temperaturas de 850 °C e 900 °C, a primeira perda de massa ocorre somente com o tempo de $8,0 \times 10^3$ segundo atingindo um ganho de massa de $2,9 \times 10^{-3}$ g/cm² e o maior ganho de massa só ocorreu na parte final da oxidação atingindo seu valor máximo próximo de $3,0 \times 10^{-3}$ g/cm².

A possível justificativa para esse fenômeno foi atribuída à formação de trióxido de cromo (CrO₃) e sua volatilização, que ocorre com mais rapidez a 950 °C que a 900 °C, o que contribui para diminuir a massa da amostra. Outra justificativa para esse fato pode estar também na precipitação de carbeto de cromo nas regiões de contornos de grãos. Esse carbeto é resultado da combinação entre o cromo e o carbono que formam o C₂₃C₆. Este comportamento pode significar o efeito da sensitização nas regiões de contornos de grãos (GORDON, W., VAN BENNEKOM, A, 1996)

Figura 25 - Análise termogravimétrica do aço AISI 441 a 950 °C em atmosfera de argônio.

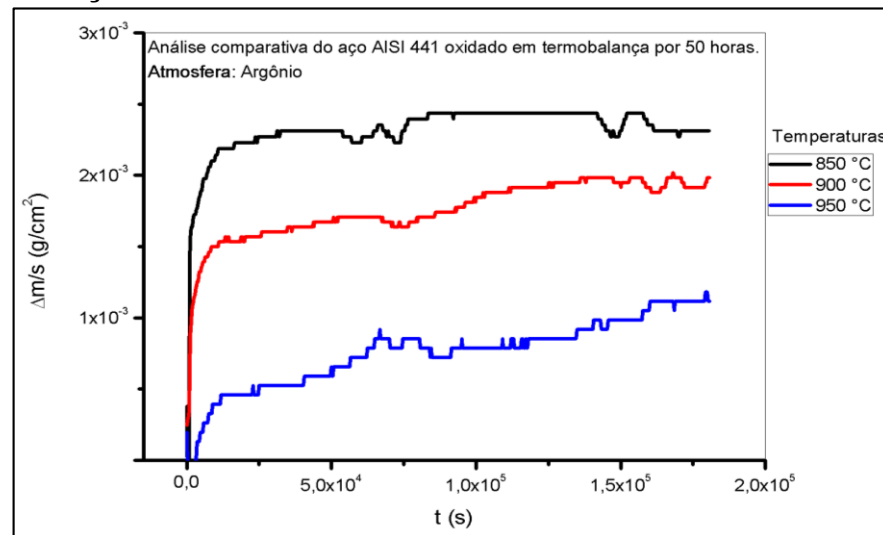


FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

A Figura 26 representa o ganho de massa nas três temperaturas e observa-se que à temperatura de 950 °C apresenta menor ganho de massa e quanto menor a temperatura de oxidação maior é o ganho de massa, com isso acredita-se que o filme formado é mais espesso e mais aderente em relação às demais temperaturas estudadas, um dos fatores que pode explicar este fenômeno é a evaporação do trióxido de cromo (CrO_3) que evapora com a elevada temperatura e reduz o ganho de massa em relação as temperaturas de 850 °C e 900 °C.

Resultado semelhante foi encontrado por Salgado et al. (2014) para o aço AISI 441 ao ser oxidado nas mesmas temperaturas em atmosfera de Argônio obtendo resultado semelhante em relação ao ganho de massa nas três temperaturas com a temperatura de 850 °C destacando-se maior percentual de ganho de massa em função do tempo de oxidação e 950 °C obtendo menor percentual.

Figura 26 - Análise comparativa de oxidação em termobalança em atmosfera de argônio do aço AISI 441.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

4.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE PARABÓLICA DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO OXIDADO EM TERMOBALANÇA

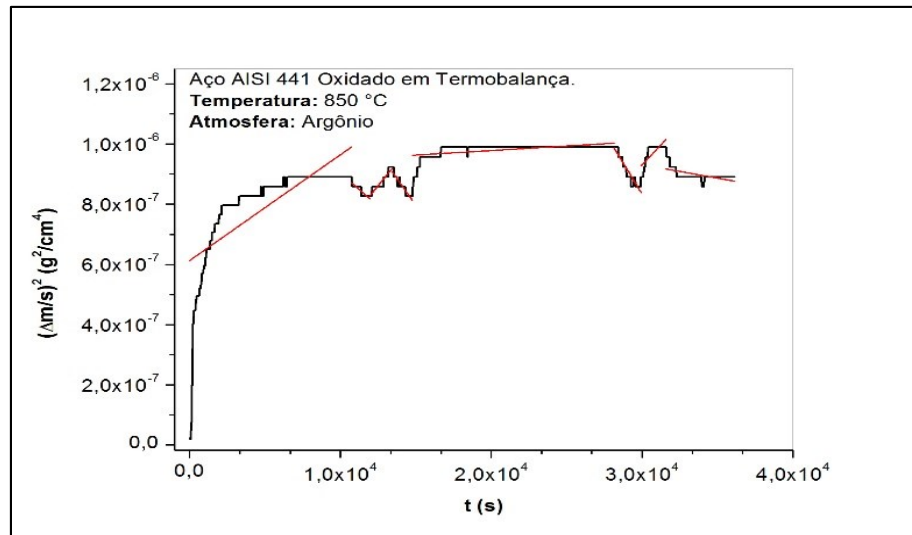
Os ganhos de massa por área descritos nas Figuras 23 a 26 seguem uma lei parabólica descrita por Wagner, após a construção do gráfico de ganho de massa analisando o coeficiente angular nos pontos parabólicos através do gráfico de $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo (t) expressando uma reta, cujo o coeficiente angular é o valor da constante parabólica de oxidação.

Os gráficos da Figura 27 mostram o ajuste linear das curvas de oxidação, o cálculo é resultado da variação do ganho de massa por unidade de área em função do tempo para o aço AISI 441, após a análise dos gráficos em cada temperatura verifica-se que os dados obtidos na oxidação determinam que o aço possui comportamento de oxidação parabólico nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C, significando que a cinética de oxidação deve ser controlada pelo fenômeno da difusão. Este resultado corrobora com o trabalho de Huntz (1996).

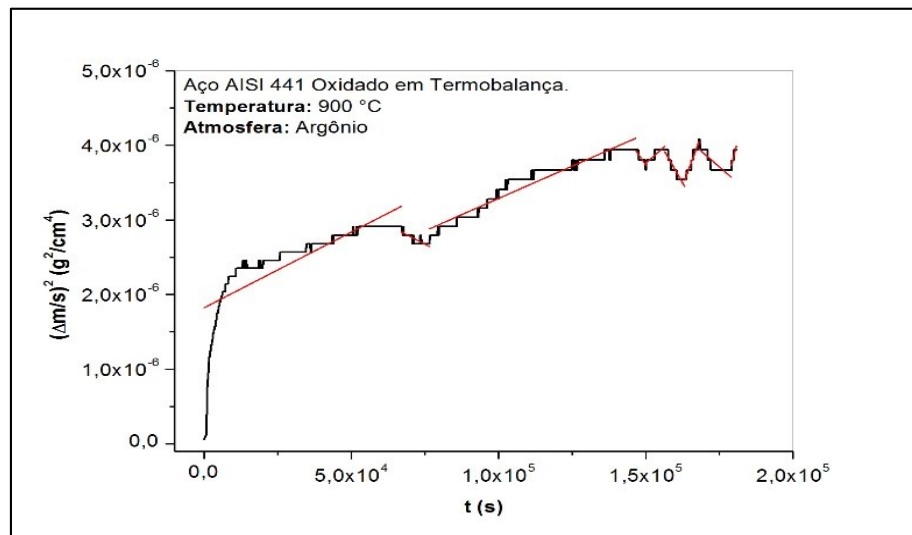
Os valores da constante parabólica de oxidação K_p em cada temperatura foram definidas pelo ajuste linear da função $((\Delta m/S)^2 = (K_0 + K_{pt})^{1/2})$ aos dados experimentais. Foi calculado o valor de K_p por região gráfica das curvas apresentadas no gráfico de modo que foi possível medir um valor médio ao longo da curva. Esse processo foi repetido para as outras temperaturas de estudo. Os trabalhos de oxidação em altas temperaturas de aço ferrítico realizados por Salgado (2009), Tofollo (2008), Serra (2014) corroboram com os obtidos nesta pesquisa.

Figura 27 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de argônio (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C por 50 horas

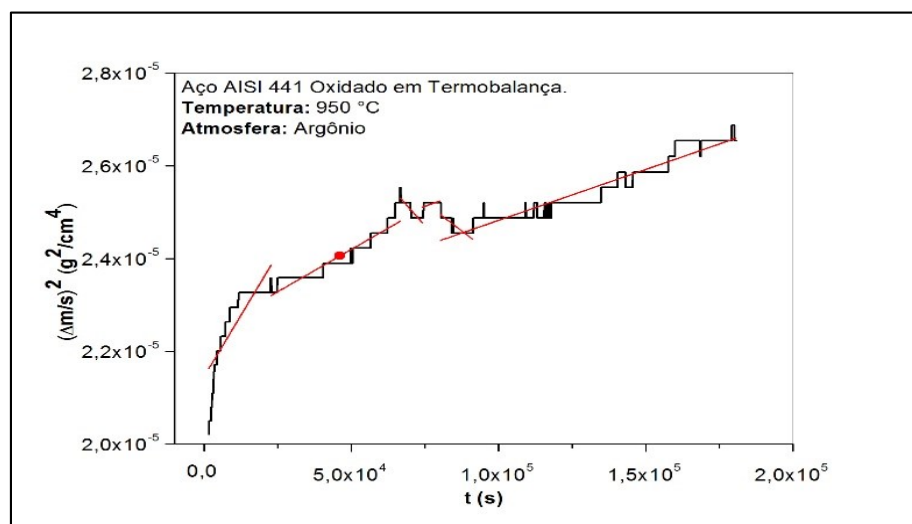
(A)



(B)



(C)



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

O valor médio de K_p calculado em cada temperatura está descrito na Tabela 5, para o aço AISI 441 em atmosfera de argônio.

Tabela 5 - Resultados obtidos para K_p do filme sobre o aço AISI 441 em Atmosfera de Argônio.

Temperatura (°C)	K_p (g ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹)
850 °C	$6,22 \times 10^{-13}$
900 °C	$6,57 \times 10^{-12}$
950 °C	$2,00 \times 10^{-11}$

Analisando os cálculos das constantes parabólicas de oxidação apresentaram pequenas variações nas temperaturas analisadas, de forma que é mais acentuada a 950 °C, observa-se menor valor da constante de parabólica de oxidação com temperatura de 850 °C, que indica uma situação anômala para a oxidação.

Nos estudos realizados por Carneiro, (2011) em ligas de Fe-Cr em altas temperaturas verificou-se que a 850 °C o valor da ordem de grandeza da constante de oxidação parabólica corresponde ao valor encontrado neste estudo.

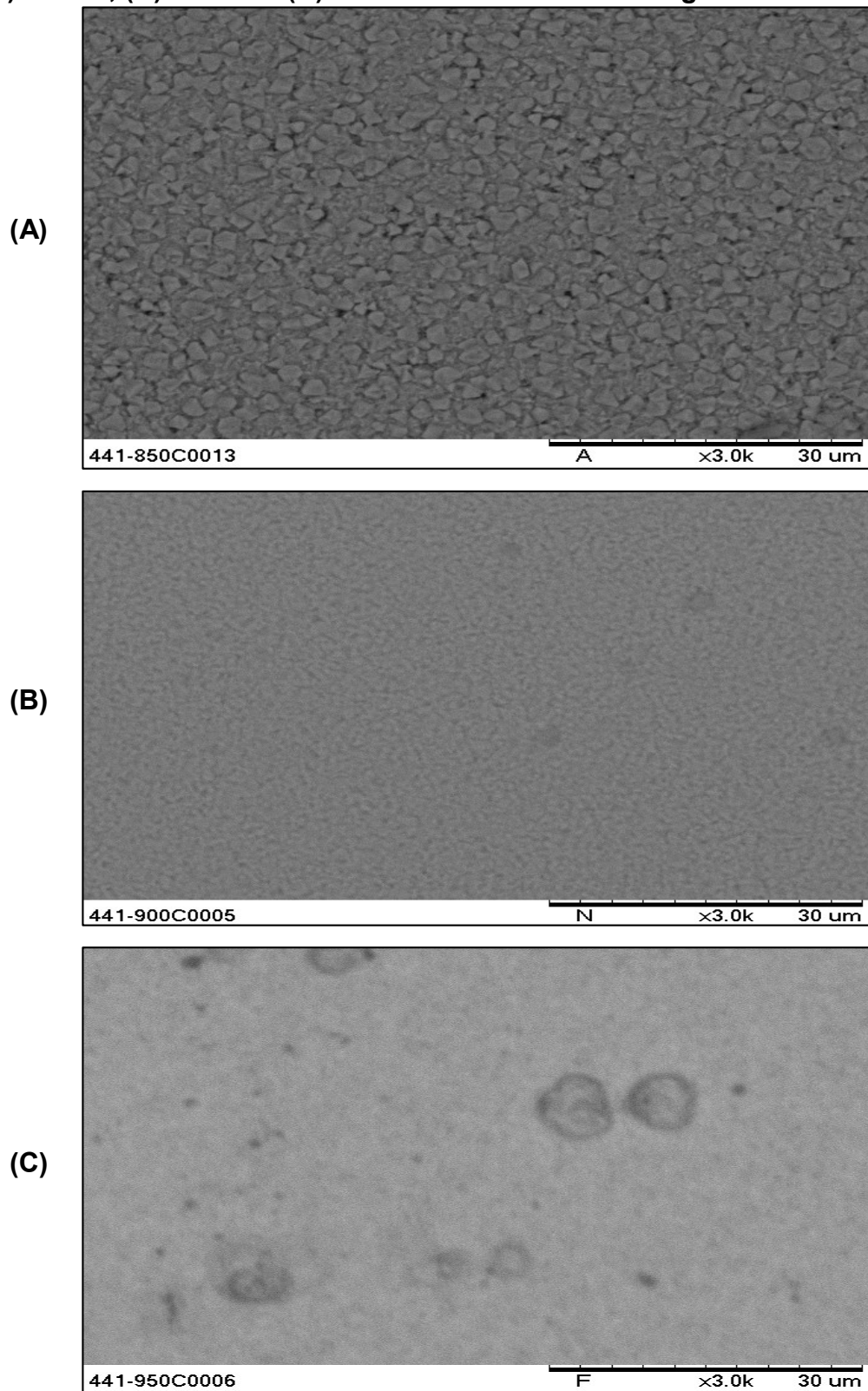
4.3 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE ÓXIDO FORMADO SOBRE O AÇO AISI 441 NAS TEMPERATURAS DE 850 °C, 900 °C E 950 °C

As micrografias do óxido formado sobre o aço AISI 441 oxidado por 50 horas em termobalança em atmosfera de argônio nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C, estão apresentadas nas figuras 28 (A), (B) e (C). Para a temperatura de 850 °C pode-se observar uma microestrutura apresentando partículas características do composto óxido de cromo e houve formação de filme contínuo, sendo aderente.

A imagem representando a oxidação para a temperatura de 850 °C apresenta uma melhor definição na formação e no tamanho dos grãos em relação as outras temperaturas. Em relação a temperatura de 900 °C observa-se uma homogeneidade maior no filme formado com uma redução dos grãos formados.

Na temperatura de 950 °C observa-se a redução do tamanho dos grãos em relação às outras temperaturas estudadas e a formação de pontos de escuros podendo ser ocasionado pela oxidação no material.

Figura 28 - Micrografia do filme de óxido formado sobre o aço 441, oxidado por 50h: (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C em atmosfera de argônio.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

No trabalho realizado por Chen (2014) estudando os efeitos da temperatura e das pressões parciais de O_2 , com variação de 33% até 100% no processo de oxidação do aço inoxidável 441, foi verificado que os resultados divergem com os obtidos neste trabalho pois a formação do filme de óxido foi maior na temperatura de 950 °C ao invés de 850 °C, isso deve ser porque Chen (2014) utilizou diferentes concentrações de oxigênio.

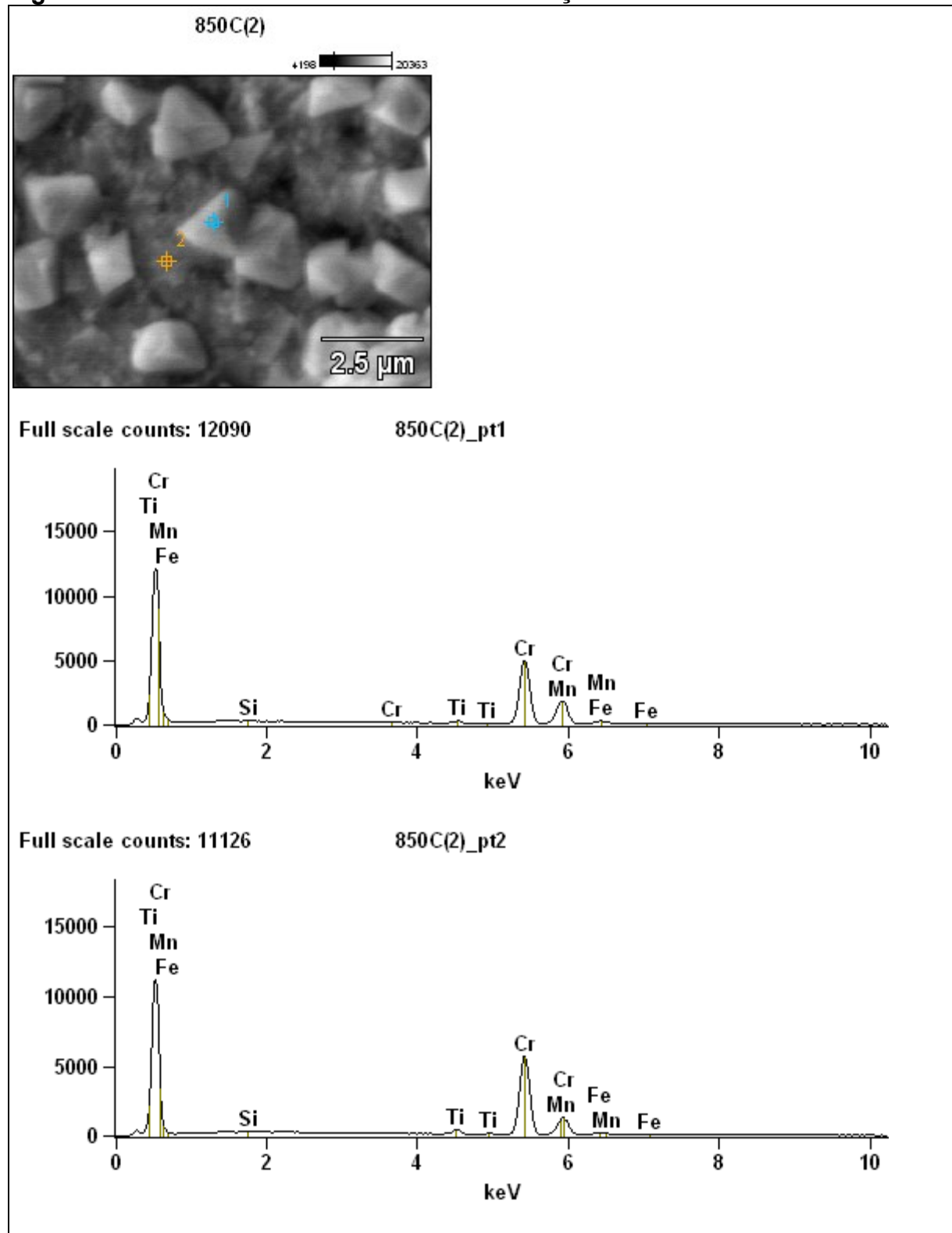
4.4 ANÁLISE QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDO FORMADO SOBRE O AÇO AISI 441

4.4.1 Análise da composição química por EDS

Observando as Figuras 29, 30 e 31 acompanhadas das respectivas análises de EDS, as partículas de tamanhos variados e características do óxido de cromo, estes óxidos estão distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do substrato, com concentração mais abundante em umas regiões do que em outras. Com isso observa-se uma quantidade maior de grãos nas amostras oxidadas a 850 °C e 900 °C em relação a temperatura de 950 °C como apresentado nas Figuras 29 a 31. Essa afirmação confirma os resultados apresentados nos gráficos analisados para a cinética de oxidação em termobalança em atmosfera de argônio.

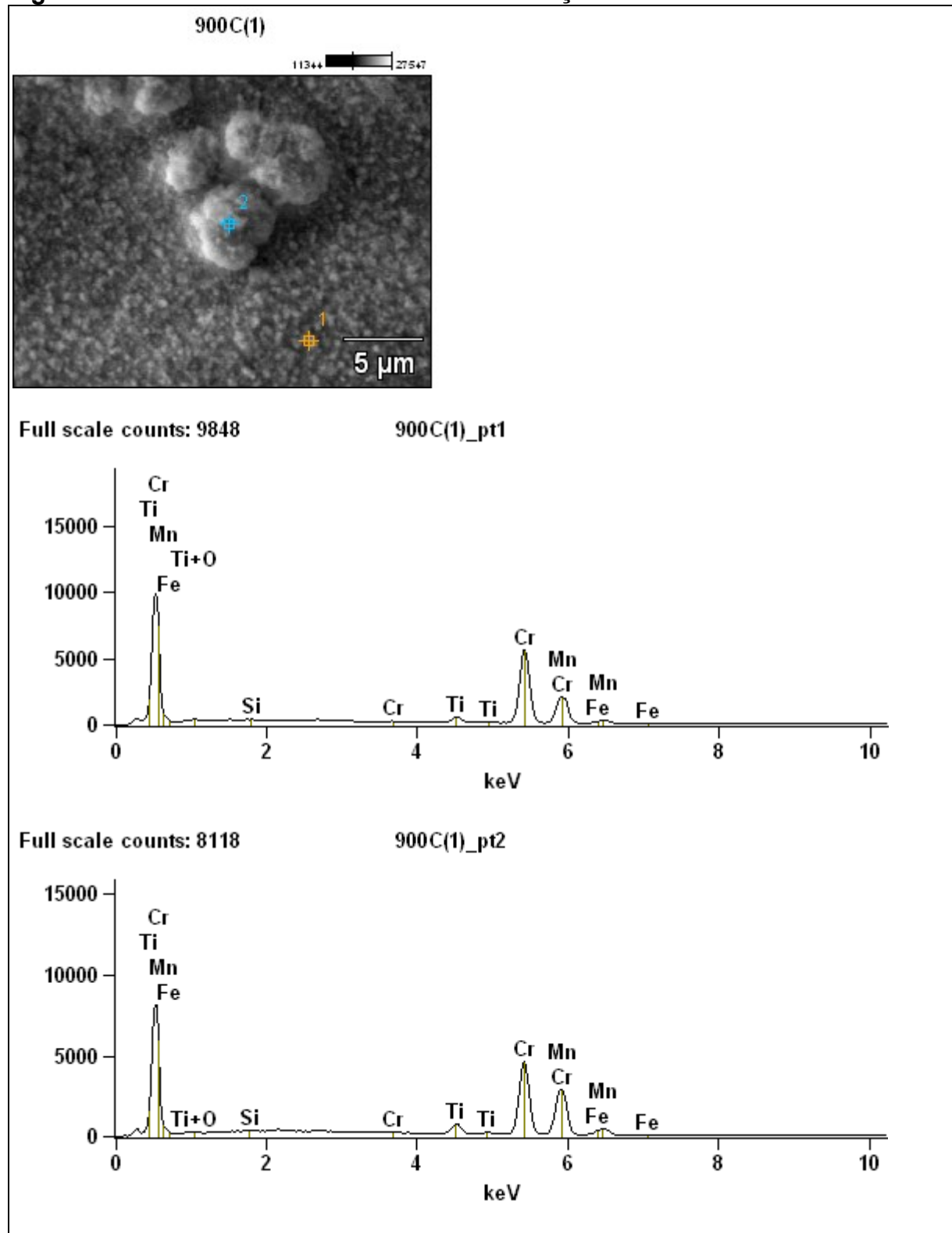
Os picos de EDS descrevem o elemento químico cromo (Cr), como principal componente dos filmes de óxidos formados sobre o aço AISI 441, nas três temperaturas citadas, sendo que a redução deste elemento apresenta uma diminuição em sua quantidade com o aumento da temperatura. Observou-se também a presença de outros elementos, como o Mn, Ti, Si e Fe que foram encontrados em quantidades menores. Apesar de fazer parte da composição química do aço, o Ni, Nb e P não foram identificados nas análises de EDS, mais no processo de oxidação esses elementos se dissolveram na rede cristalina e se ligaram a outros elementos formando óxidos, fosfatos e espinélios identificados nas análises de DRX.

Figura 29 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 850 °C.



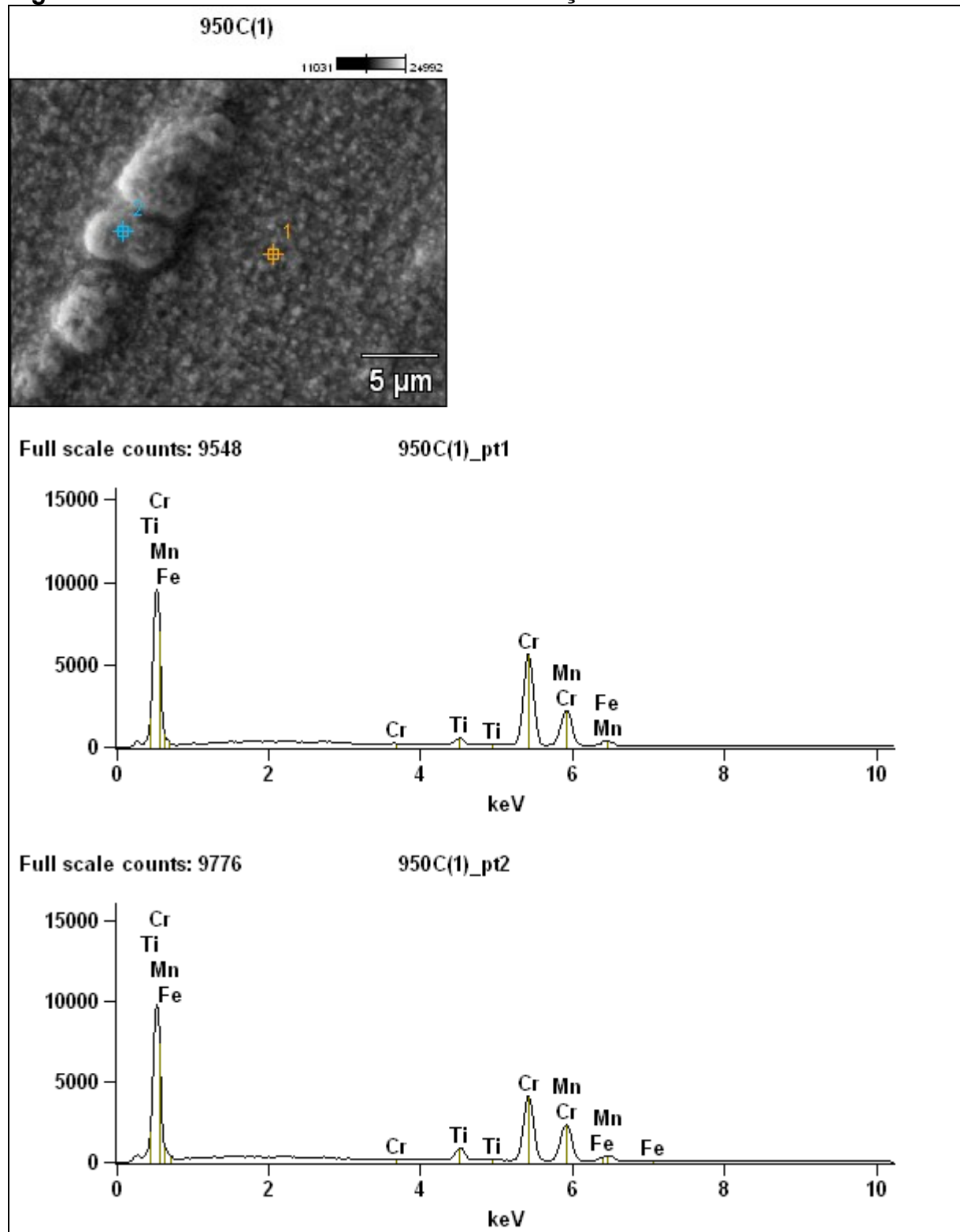
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 30 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 900 °C.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 31 - Microestrutura e análises EDS do aço AISI 441 oxidado a 950 °C.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

4.4.2 Análise de fases por difração de Raios X

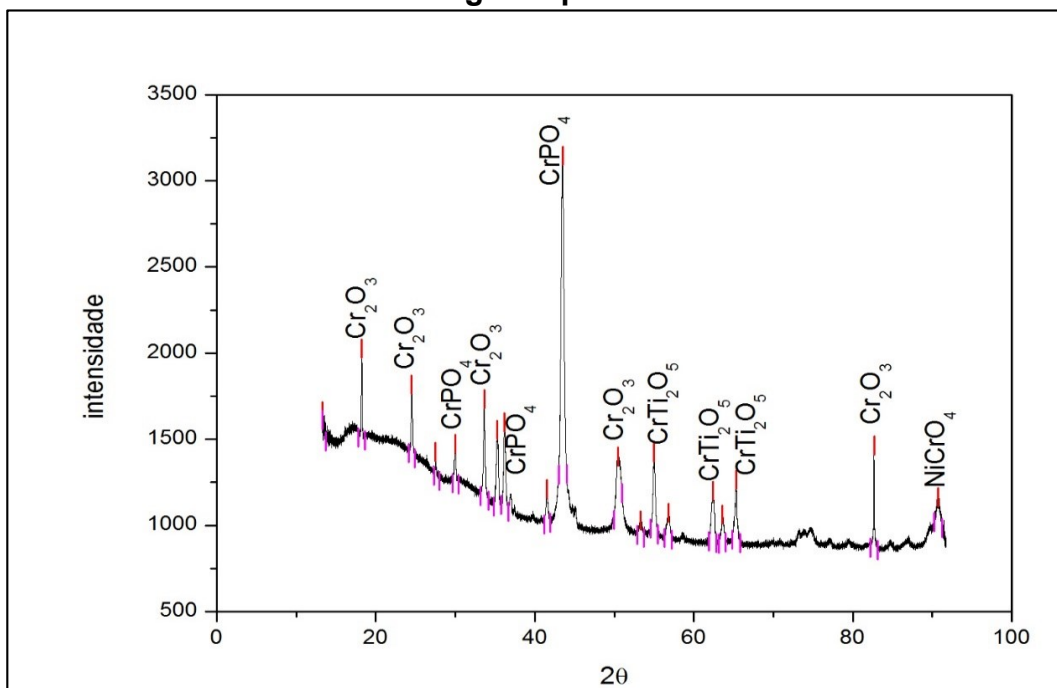
As análises de Raios X com energia de 8 keV emitidos sobre uma amostra, permite obter formações atômicas e estruturais da superfície do filme e de regiões mais profundas da amostra, fornecendo dados suficientes para se conhecer as fases presentes nas regiões definidas para análise. Os resultados a seguir foram obtidos utilizando esta faixa de energia em ângulos rasantes sobre as amostras e seus espectros são apresentados nas Figuras (32, 33 e 34), onde se constata informalmente a presença de diversos compostos químicos. Estes representam as principais fases presentes na camada do filme de óxido gerado sobre o aço AISI 441. Cada fase indicada foi constatada que as posições de pelo menos três picos que coincidiram com a posição do modelo padrão do banco de dados ICCD de óxidos fornecidos no banco de dados da Capes 2016.

Em temperatura de 850 °C (Figura 32), o filme formado sobre o aço 441 apresenta compostos variados, sendo que o óxido de cromo (Cr_2O_3) é o composto predominante e um dos principais constituintes deste filme nessa faixa de temperatura estudada. Foram observados os seguintes espinelos: Cr_2MnO_4 , o Fosfato de Cromo (CrPO_4) que é insolúvel a água mais solúvel em soluções ácidas e o cromato de níquel (NiCrO_4) que é um composto solúvel em ácido pode ser formado no laboratório aquecendo uma mistura de óxido de cromo e óxido de níquel entre 700 °C e 800 °C.

No trabalho realizado por Salgado et al (2014) sobre o efeito da pressão parcial de oxigênio sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 441 em altas temperaturas, verificou-se que os resultados obtidos corroboram com esta pesquisa e a estrutura química na difração de raios X apresenta características semelhantes com predominância Cr_2O_3 .

Estes resultados também correspondem aos obtidos por Serra et al (2014) oxidando o aço AISI 409 em altas temperaturas verifica-se também a presença a predominância de Cr_2O_3 .

Figura 32 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 850 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.

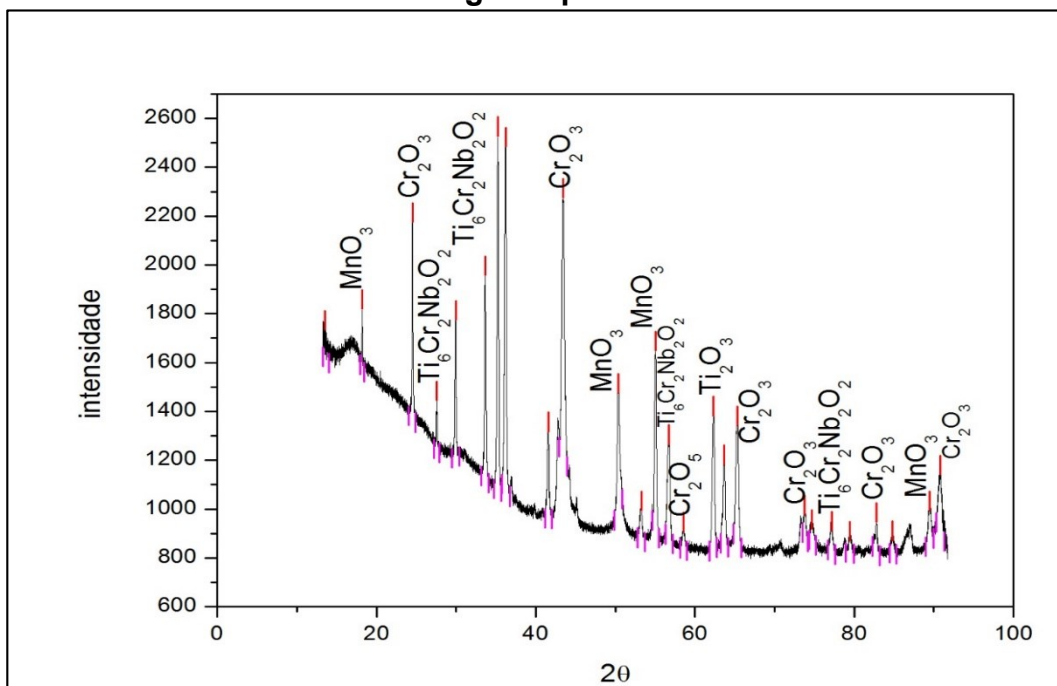


FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

A Figura 33 (900 °C), apresenta fases de MnO_3 , $\text{Ti}_6\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$, Cr_2O_3 e $\text{CrFeO}_2\text{Ti}_2$. Mostrando uma maior predominância óxido de cromo e um percentual expressivo de trióxido de manganês, na formação do filme gerado sobre o aço AISI 441, de modo que garantem de certa forma a proteção do substrato do aço. Estes resultados corroboram com obtidos por Serra et al. (2014) em estudo realizado com aço AISI 409 em Atmosfera de Ar Sintético em temperatura de 900 °C, na qual formou-se óxido de cromo em grande quantidade e pouco ferro.

De acordo com o trabalho de Pardini (2008) não foi observado no difratograma o CrO_3 , onde o mesmo que se forma e volatiliza a partir desta temperatura. É importante destacar que os espinélios formados com manganês, possuem função de retardar a volatilização do óxido de cromo promovendo uma oxidação lenta.

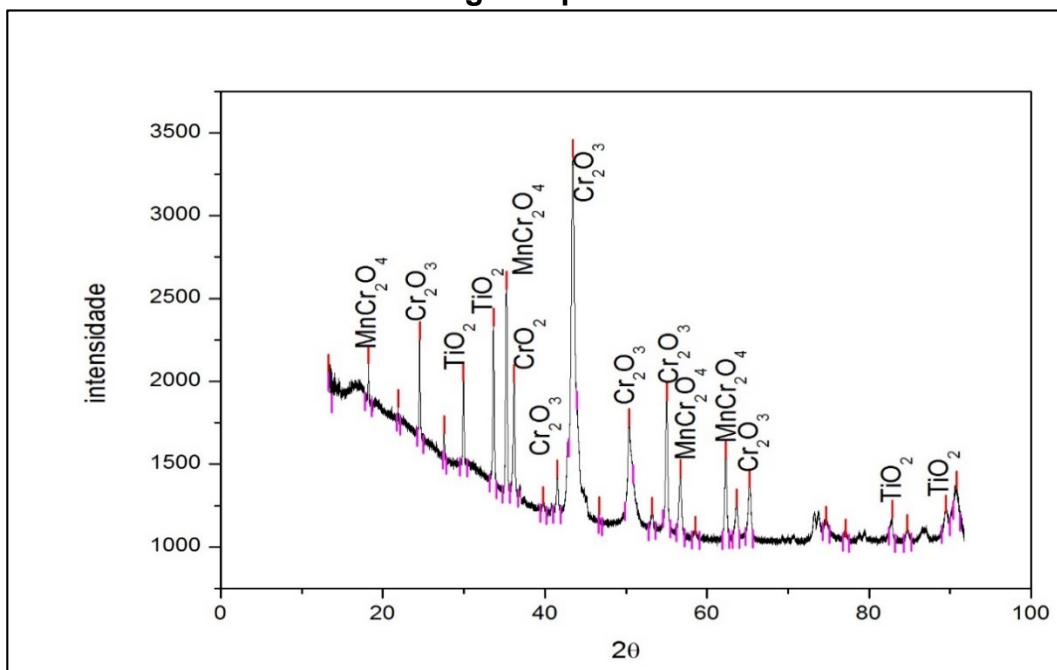
Figura 33 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 900 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

A análise da difração de Raios X do filme formado sobre o aço AISI 441 oxidado a 950 °C (Figura 34) apresenta como composto principal o óxido de cromo Cr_2O_3 . Outras fases estão presentes no filme, dentre eles estão o dióxido de Titânio (TiO_2), dióxido de cromo (CrO_2), espinélio de manganês (MnCr_2O_4). Observa-se no difratograma uma redução das fases que formam o óxido sobre o aço AISI 441. Como ocorreu com a temperatura de 900 °C, o trióxido de cromo (CrO_3) não foi encontrado nos picos de DRX a 950 °C assim ocasionando perda de massa por unidade de área. Resultados semelhantes foram encontrados por Serra et al. (2014), oxidando o aço AISI 409 em atmosfera de ar sintético por 50 horas em termobalança. Bem como Figueiredo (2009) oxidando a liga AISI 316L em temperatura de 1000 °C por 44 horas observou-se que o trióxido de cromo volatilizou e a amostra perdeu massa. Li (2010) observou que a 1050 °C utilizando-se vários períodos de tempo sem adição de umidade, a oxidação do MnCr_2O_4 foi mais estável do que Cr_2O_3 em ambiente carbonoso, foi constatado também perda de massa devido a volatilização do trióxido de cromo.

Figura 34 - Análise de DRX do filme de óxido formado sobre o aço AISI 441 a 950 °C oxidado em atmosfera de argônio por 50 horas.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

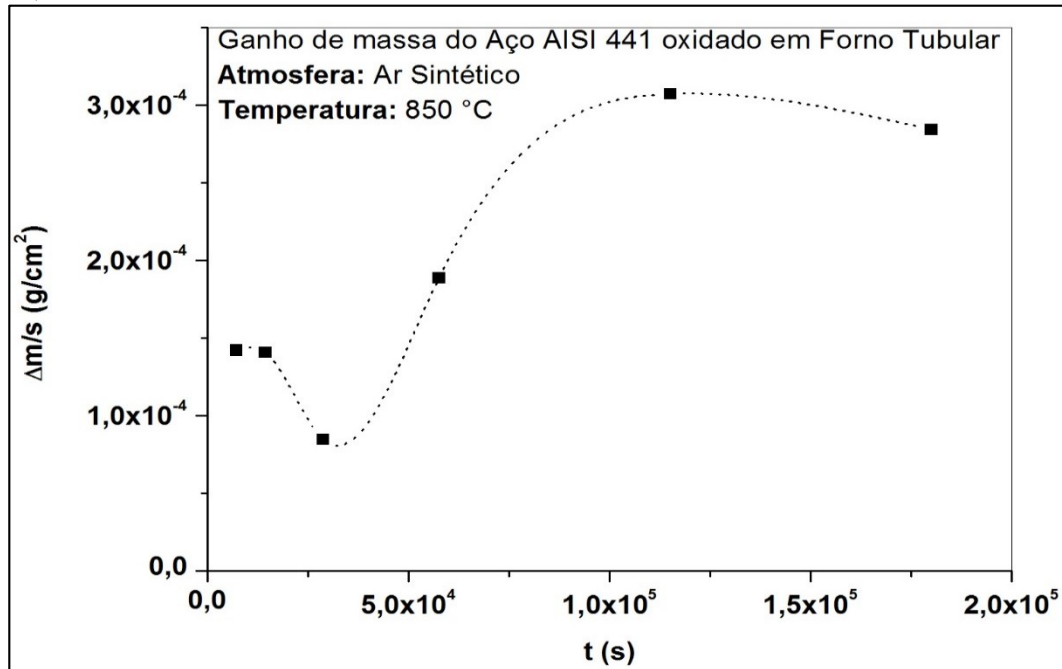
4.5 CINÉTICA DE OXIDAÇÃO EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO EM FORNO TUBULAR

A cinética de oxidação é determinada através dos valores de ganho de massa por unidade de área em função do tempo de oxidação das amostras. Os dados obtidos através das medições de massa antes e depois da oxidação, e tamanho da superfície da amostra foram utilizados para realização dos gráficos, para assim, identificar a lei da cinética correspondente à oxidação realizada nos aços. A Figura 35 ilustra o gráfico do ganho de massa em função do tempo de oxidação para o aço AISI 441, na temperatura de 850 °C em atmosfera de ar sintético. Nesta temperatura foi observado que o gráfico apresenta uma inconstância nos pontos de ganho de massa nos tempos de duas, oito e trinta e duas horas, demonstrando que o mesmo oscilou bastante de acordo com o tempo de oxidação.

Na Figura 36 é mostrado o gráfico de ganho de massa em função do tempo de oxidação do aço AISI 441, para a temperatura de 900 °C em atmosfera de ar sintético. Nesta temperatura, o gráfico demonstra que a formação da película sobre a superfície do aço ocorreu de forma crescente com o decorrer do tempo durante a oxidação. Isso significa que o crescimento do filme aconteceu segundo uma lei

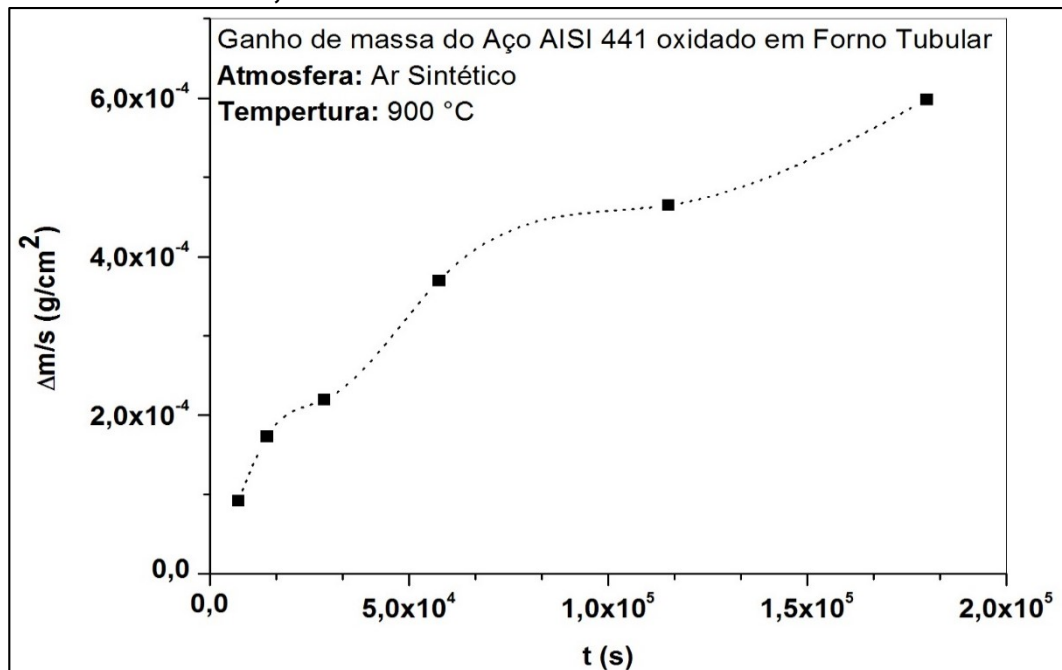
parabólica, e dessa maneira a cinética de oxidação é controlada pela difusão catiônica do oxigênio através do filme.

Figura 35 - Ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 850° C, em atmosfera de ar sintético.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 36 - Gráfico de ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 900° C, em atmosfera de ar sintético

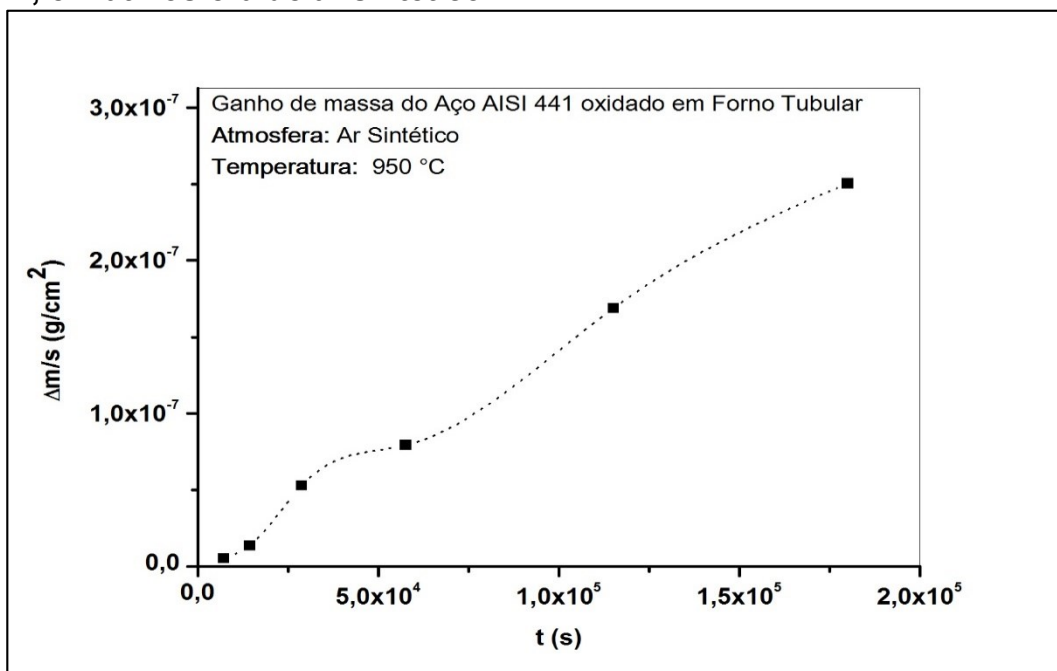


FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Na Figura 37 é apresentado o gráfico de ganho de massa versus o tempo de oxidação do mesmo aço, para a temperatura de 950 °C, na mesma atmosfera citada acima. Pode-se observar que o gráfico demonstra comportamento semelhante ao que foi apresentado na temperatura de 900 °C, indicando que a formação da camada de oxido sobre a superfície do aço também ocorre de forma crescente, com o passar do tempo, obedecendo a lei parabólica de oxidação.

Os resultados obtidos na cinética de oxidação em forno tubular são semelhantes aos trabalhos de Salgado (2009) com o aço AISI 430 A, AISI 430E e AISI 444, Santos; Brandim e Salgado (2015) com o aço AISI 439, Serra et al (2014) com oxidação do Aço AISI 409 em atmosfera de ar sintético e Salgado (2014) com o aço AISI 441 em atmosfera de ar sintético estudando a pressão parcial de oxigênio.

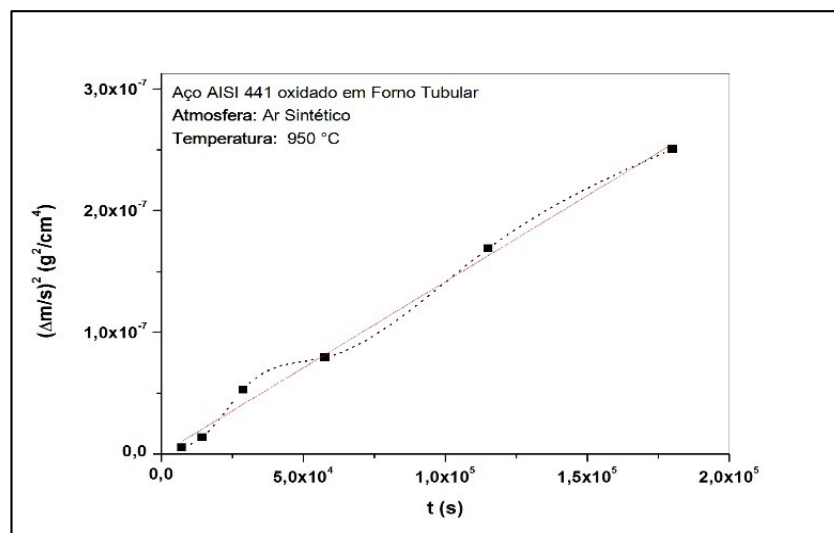
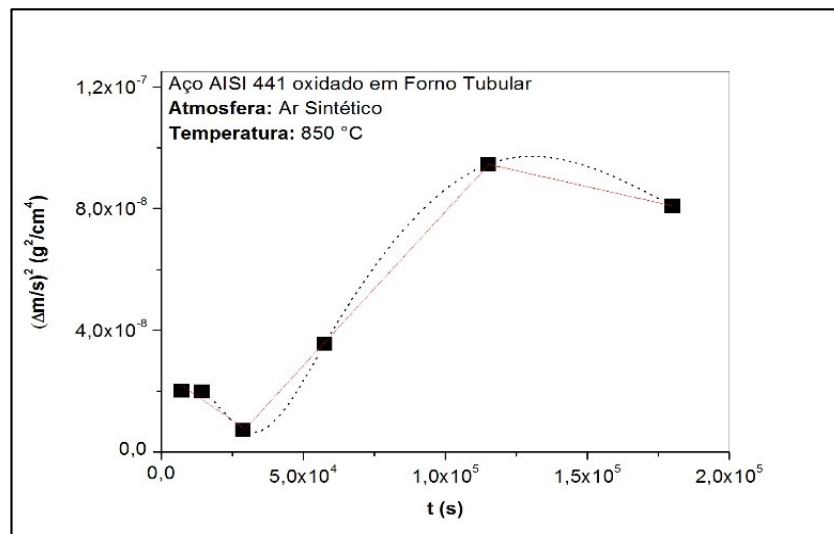
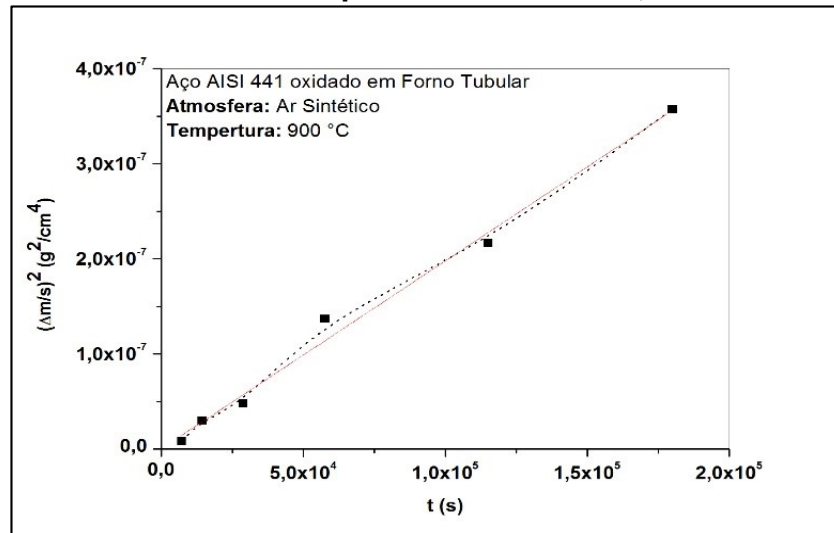
Figura 37 - Ganho de massa versus o tempo de oxidação na temperatura de 950° C, em atmosfera de ar sintético.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Quando a cinética de oxidação obedece a uma lei parabólica, o gráfico de $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo de oxidação (t) fornece uma reta, sendo que o coeficiente angular desta, será o valor da constante parabólica de oxidação denominada “Kp” . Assim, foi plotado os gráficos de $(\Delta M/S)^2$ em função do tempo de oxidação (t) para o aço inoxidável AISI 441 (Figura 38) para determinação dos valores da constante de oxidação, os quais estão ilustrados na tabela 6.

Figura 38 - Ajuste linear das curvas de oxidação do aço AISI 441 oxidado em atmosfera de Ar Sintético nas temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Tabela 6 - Resultados obtidos para Kp do filme sobre o aço AISI 441 oxidado em forno tubular.

Aço AISI 441	
Temperatura (°C)	Kp (g².cm⁻⁴.s⁻¹)
850	9,70 x 10 ⁻¹³
900	1,72 x 10 ⁻¹²
950	6,04 x 10 ⁻¹²

4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA DOS FILMES OXIDADOS EM FORNO TUBULAR COM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO.

Com base nas imagens obtidas através da técnica de microscopia óptica, constatou-se que a camada de óxido formada sob o aço AISI 441 durante o processo de oxidação apresentou-se íntegra e bastante aderente à superfície do mesmo, como se pode observar na Figura 39. Na análise das micrografias foram detectados pontos de oxidação.

No trabalho de Salgado et al (2014) verifica-se sinais de oxidação do aço AISI 441 na temperatura de 950 °C em atmosfera de argônio e no trabalho de Santos; Brandim e Salgado (2015) houve o rompimento do filme formando um ponto acima do filme composto por Titânio e Cromo.

Figura 39 - Microscopia óptica da superfície plana da amostra do aço 441



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

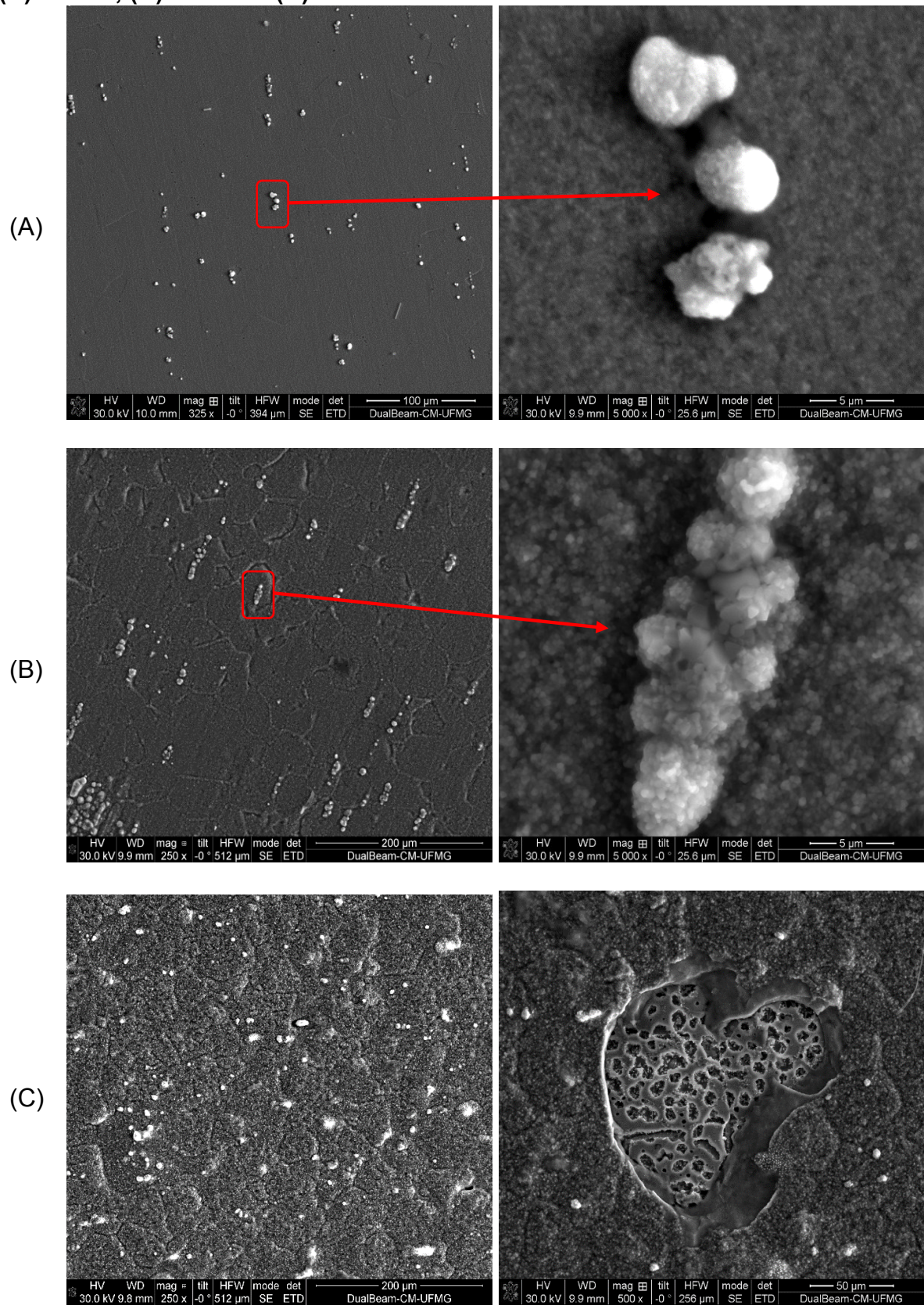
4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS FILMES DE ÓXIDOS

Na Análise das micrografias do aço 441 realizadas através de microscopia eletrônica de varredura, como é normal em ligas metálicas observou-se um crescimento de grãos homogêneos equiaxiais para todas as temperaturas, como pode ser visto na Figura 40 (A), devido ao processo de oxidação ocorre a formação bem acentuada de um misto de óxido titânio e óxido de cromo sobre o filme. Este mesmo resultado foi obtido por Santos; Brandim e Salgado (2015) estudando a oxidação do aço AISI 439 em forno tubular em atmosfera de ar sintético.

Na temperatura de 900 °C observa-se o crescimento de um filme óxido contínuo, apresentando partículas dispersas, sendo mais espaçadas para temperatura mais baixa e ficando mais enfático a demonstração do contorno de grão da amostra como se pode verificar na Figura 40 (B), analisando uma ampliação da imagem verifica-se que pode ocorrer a volatilização do trióxido de cromo formando carbeto. Para a temperatura de 950 °C verifica-se a formação de uma espécie de cratera no meio da amostra, onde acredita-se que em decorrência da oxidação a camada soltou-se da superfície do aço podendo ter sido ocasionado por outra camada de filme ou outros fatores podem ser predominantes com a pressão de oxigênio, dilatação térmica do metal, aderência do filme no substrato entre outros, isso pode ter ocorrido devido à volatilização do trióxido de cromo deixando o filme propenso à oxidação, como é apresentado na Figura 40 (C), mesmo com a formação desta cratera no filme o metal não deixou de ser recoberto por um filme existente com predominância de Ferro neste local.

No trabalho de Salgado et al (2014) verificou-se a formação do filme com a presença de carbeto de cromo e a formação de uma cratera por rompimento da superfície do filme corroborando com dados obtidos nesta pesquisa.

Figura 40 - Microscopia Eletrônica do Aço AISI 441 oxidado na temperatura de (A) 850 °C, (B) 900 °C e (C) 950 °C.



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

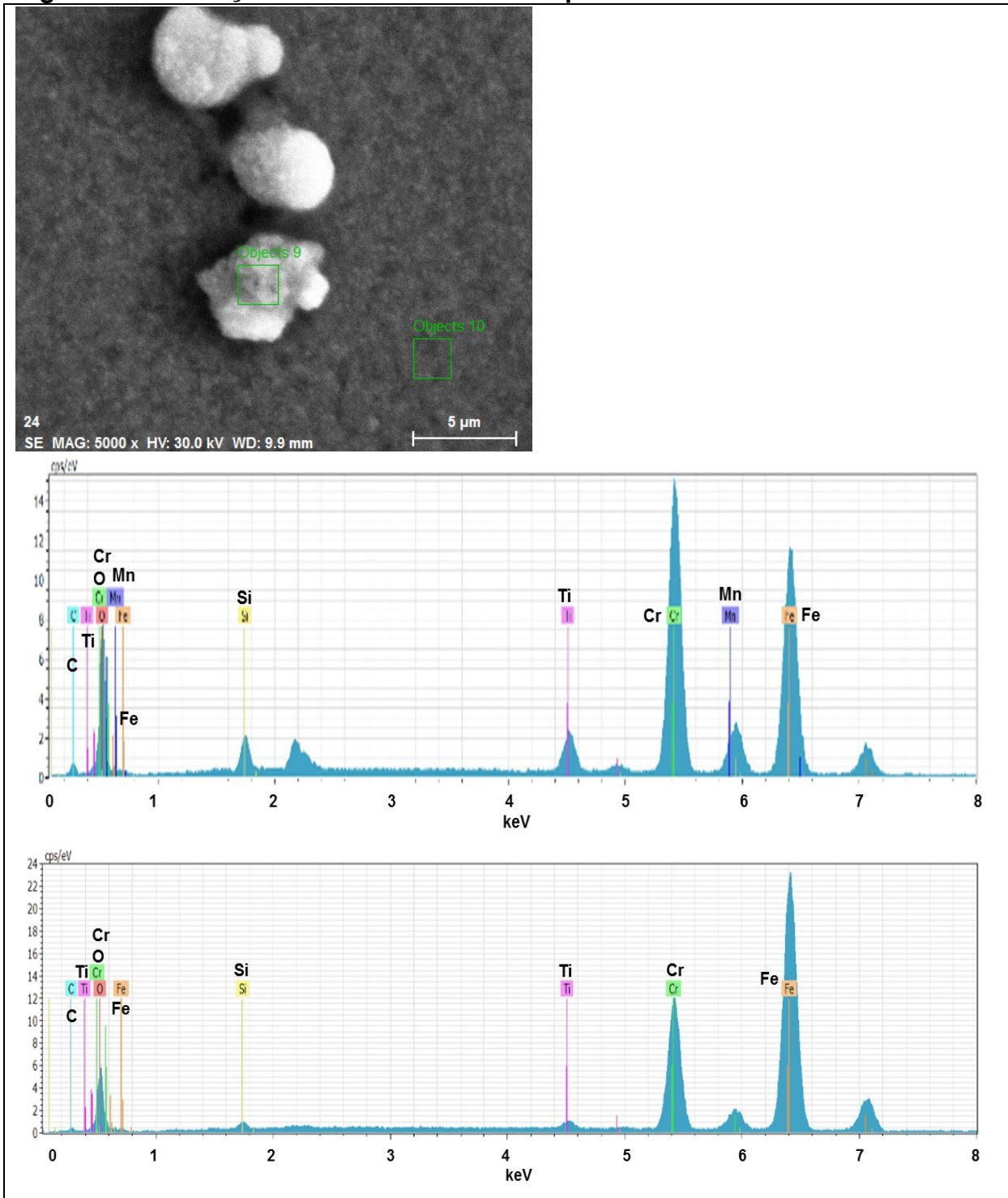
4.8 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS FILMES DE ÓXIDOS

4.8.1 Análise de EDS

A Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS realizada nas amostras do aço AISI 441, confirma a presença de alguns elementos presentes na sua composição química, como ilustram as Figuras 41 a 43 a partir desta técnica foi possível observar a presença dos componentes: Cromo, Ferro, Manganês e Titânio. Dentre estes elementos, destaca-se a presença do cromo em quantidade expressiva para oxidação e composição do substrato.

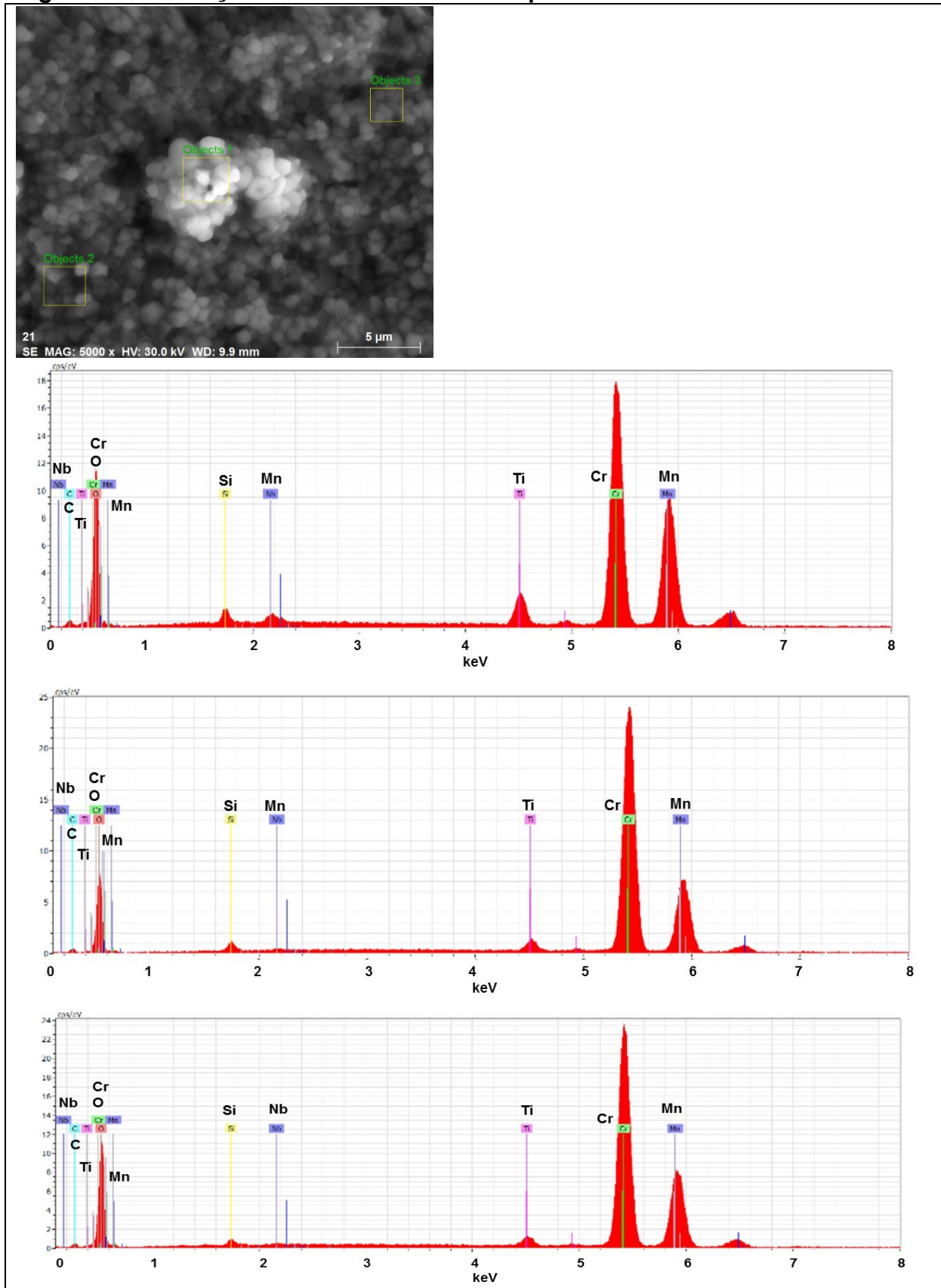
De acordo com as análises de EDS, na pesquisa de Rodrigues et al. (2015) e Salgado et al. (2017) em oxidação cíclica do aço AISI 441 observa-se a composição química do filme formado sobre o substrato semelhante ao resultado encontrado para este trabalho.

Figura 41 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 850 °C.



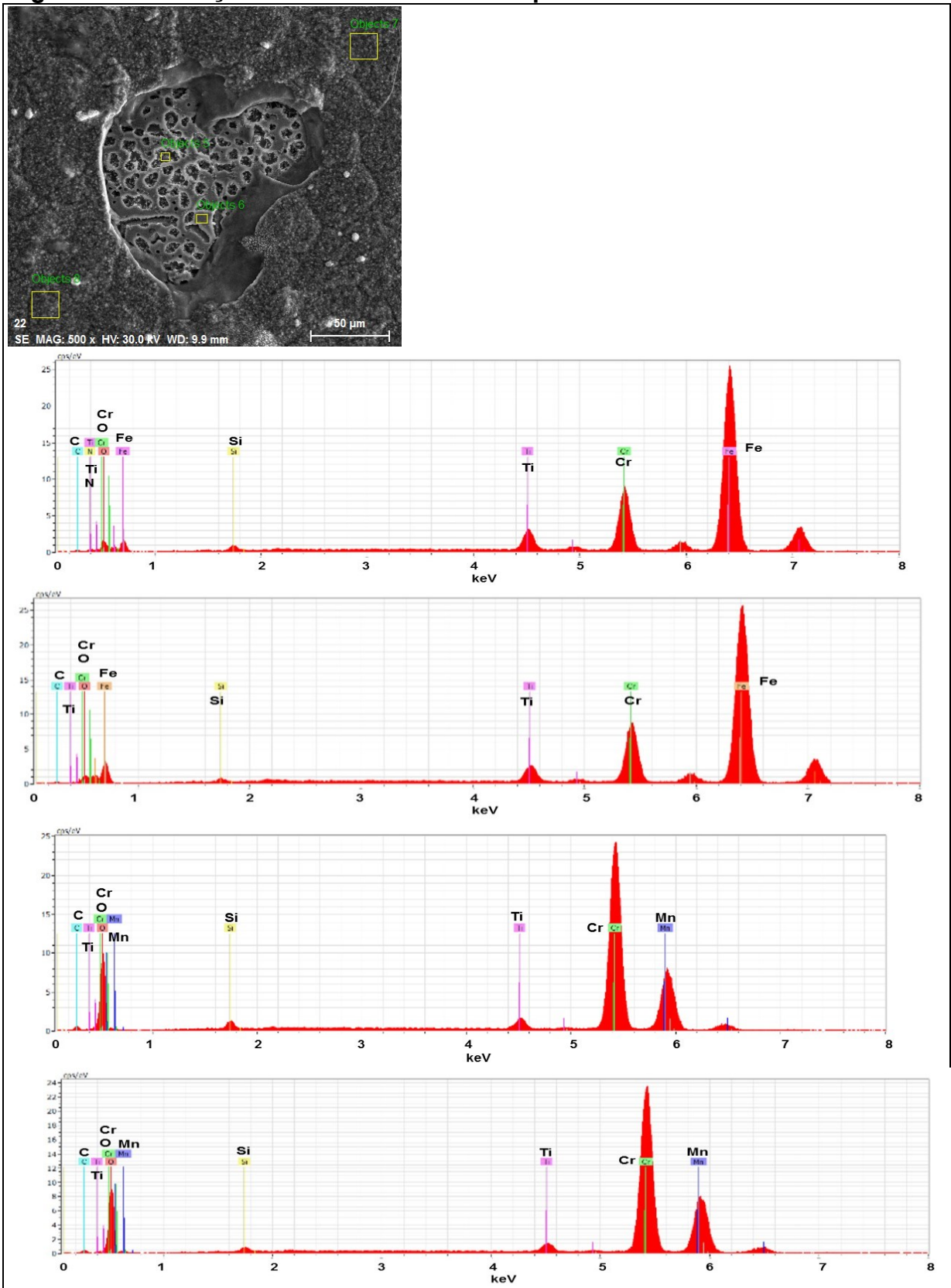
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 42 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 900 °C



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 43 - EDS aço AISI 441 oxidado na temperatura de 950 °C



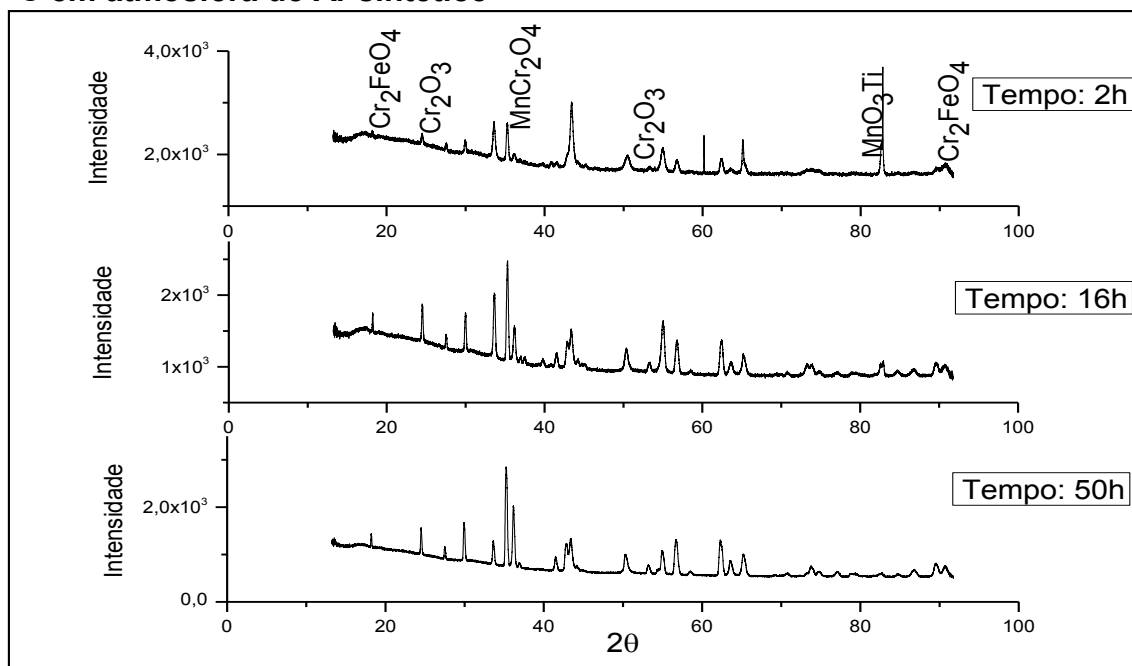
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

4.8.2 Análise de Difração

Para a determinação das fases presentes no filme óxido formado sob o aço AISI 441, utilizou-se a técnica de difração de Raios X com ângulo de incidência rasante, em virtude da pequena espessura do mesmo. Nas Figuras 44, 45 e 56, estão ilustrados os difratogramas dos filmes de óxidos, formados sobre o aço AISI 441.

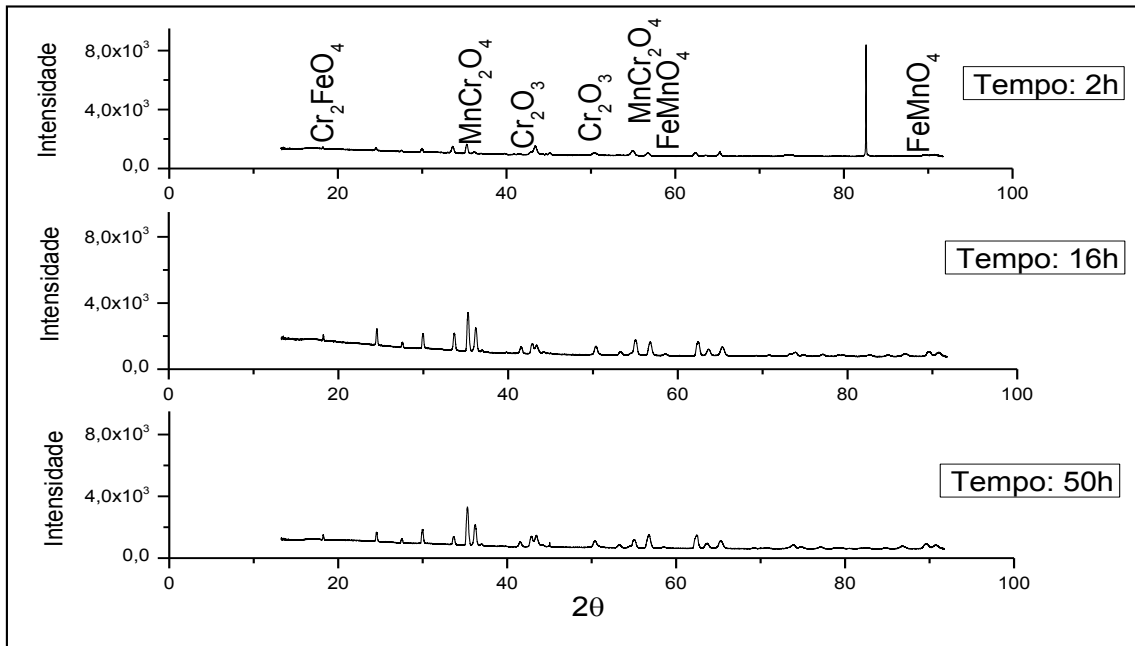
Para as três temperaturas observou-se a presença de forma majoritária de óxido de cromo, devido ao fato deste ser o principal composto do filme óxido. Além disso, constatou-se a presença de alguns espinélio tais como, FeMnO_4 e Cr_2MnO_4 , MnO_3Ti , os quais têm caráter protetor, observando-se que os mesmos variam sua intensidade de acordo com o aumento do tempo de oxidação. Na temperatura de 950 °C, foram detectados também as fases de óxido de ferro e óxido de titânio. Estes resultados corroboram com resultados obtidos por Resende (2006), Santos, Brandim e Salgado (2015) e Serra et al (2014). No trabalho realizado por Promdirek et al. (2013) estudando a Cinética de Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 441 em Temperaturas Elevadas em Atmosfera de CO_2 observa-se a formação de espinélio de MnCr_2O_4 , Fe-Cr.

Figura 44 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 850 °C em atmosfera de Ar sintético



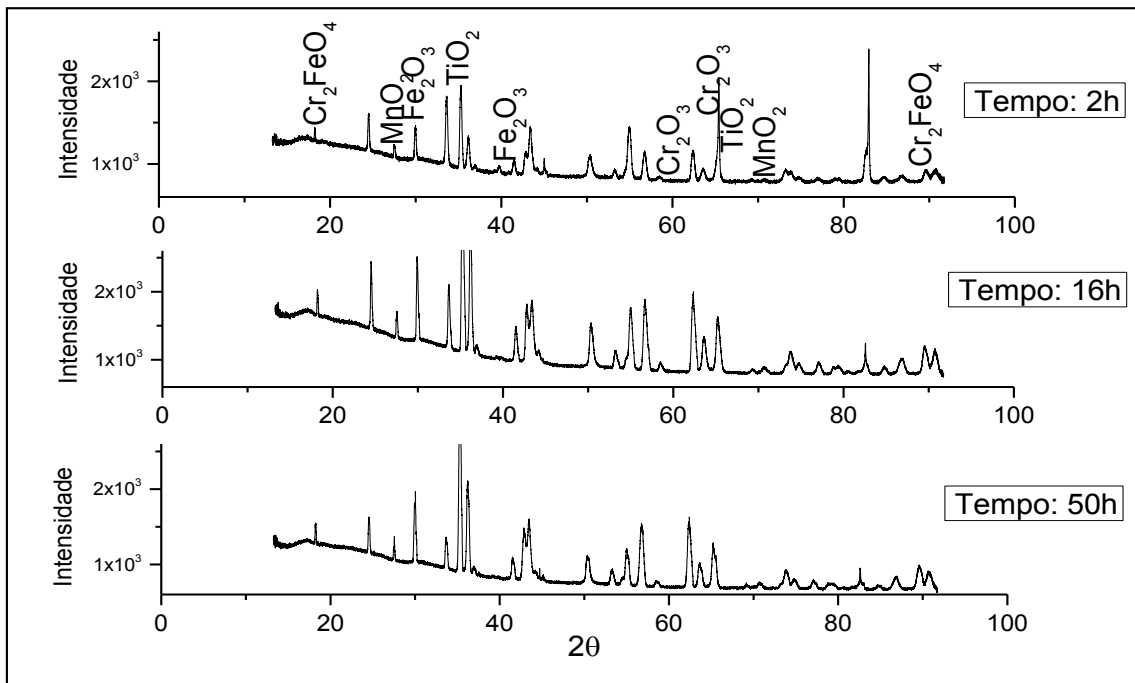
FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 45 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 900 °C em atmosfera de Ar sintético



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

Figura 46 - Difração de Raios X do aço AISI 441 oxidado na temperatura de 950 °C em atmosfera de Ar sintético



FONTE: Dados de Pesquisa, 2017

5 CONCLUSÃO

A aplicação de várias técnicas experimentais nas amostras dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 441, em altas temperaturas e baixa pressão parcial de Oxigênio, oxidado em termobalança utilizando para tal atmosfera de Argônio de alta pureza com traços de Oxigênio, permitiu investigar o comportamento de oxidação desses aços. Os resultados experimentais, mostram que:

- Em todos os casos, os filmes de óxidos foram formados obedecendo uma lei parabólica indicando que seu crescimento é controlado por difusão, em concordância com a teoria de Wagner.
- Nas condições estudadas em atmosfera de argônio, o aço AISI 441 poderá oferecer condições de uso para temperatura de 850 °C e tempos longos. Pois a partir de 900 °C seu uso não é recomendado, pois em decorrência da volatilização poderá ocorrer perda de massa por unidade de área deixando o substrato frágil e podendo criar pontos de oxidação.
- Em relação a constante parabólica de oxidação os cálculos apresentaram pequenas variações de forma mais acentuada a 950 °C, e menor valor em temperatura de 850 °C, que indica uma situação anômala para a oxidação.
- Na análise microestrutural verificou-se que na temperatura de 850 °C os grãos do filme apresentado são maiores que nas temperaturas de 900 °C e 950 °C.
- As análises de EDS apresentaram o Cromo como o elemento químico principal nos filmes gerados sobre o aço a 850 °C, 900 °C, 950 °C em atmosfera de argônio.
- As análises de DRX mostram como principal componente do filme protetor o Cr_2O_3 , seguido dos espinélios: MnFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , Cr_2MnO_4 . E óxidos: MnO_3Ti , Cr_2O_3 , CrTi_2O_5 , CrPO_4 e NiCrO_4 .

Para a oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 441 em atmosfera de Ar Sintético, utilizando forno tubular, são apresentados os seguintes resultados experimentais:

- A cinética de oxidação crescente com as temperaturas estudadas, obedece uma lei parabólica.
- Para temperatura de 850 °C apresentou maior taxa de oxidação em relação as outras temperaturas.

- Em relação a constante parabólica de oxidação, apresentaram pequenas variações de forma mais acentuada a 900 °C e 950 °C respectivamente, e menor valor em temperatura de 850 °C.
- Na análise microestrutural verificou-se que os grãos do filme apresentado estão uniformes e a presença majoritária Cromo nas temperaturas de 850 °C e 900 °C na temperatura de 950 °C. ocorreu rompimento do filme em alguns pontos isolados.
- As análises de EDS apresentaram o Cromo como o elemento químico principal nos filmes gerados sobre o aço a 850 °C, 900 °C, 950 °C em atmosfera de ar sintético, na temperatura de 950 °C ocorreu um ponto de rompimento do filme com predominância de Ferro e Manganês.
- Nas análises de DRX dos filmes formados sobre o aço oxidado em Ar Sintético principais compostos com presença acentuada de Cr_2O_3 , e os espinélios FeMn_2O_4 e Cr_2MnO_4 , MnO_3Ti .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.C. Larson and R.B. Von Dreele, "**General Structure Analysis System (GSAS)**", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000).

ABINOX - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL, São Paulo, 2013. **Decapagem e Passivação**. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/biblioteca-tecnica-artigos-tecnicos-detallhes.php>>. Acesso em: dezembro 2016.

ABNT/CB-028 Siderurgia. **NBR 13284:1995**. Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica – Procedimento. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1995. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=4295> > Acessado em: 16 setembro de 2016.

ACCHAR, Wilson et al. **LaCrO₃ composite coatings for AISI 444 stainless steel solid oxide fuel cell interconnects**. Mat. Res., São Carlos, v. 15, n. 6, p. 1064-1069, dez. 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392012000600034&lng=pt&nrm=iso>. acessos em 08 jan. 2017.

Alnegren P, Sattari M, Svensson J-E, Froitzheim J. **Severe dual atmosphere effect at 600 °C for stainless steel 441**. J Power Sources 2016;301:170–8.

ALNEGREN, Patrik et al. **Severe dual atmosphere effect at 600 °C for stainless steel 441**. Journal Of Power Sources, [s.l.], v. 301, p.170-178, jan. 2016. Elsevier BV.

ARCELORMITTAL INÓX BRASIL. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**, 2008. Disponível em: <http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br/.../Arcelor_Mittal_Aco_Inox_2008.p>. Acesso em: 03 janeiro 2017.

ASSUNÇÃO, F.C.R. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. ISBN - 978-85-60755-25 7-Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 360 p. – 2010.

ATKINSON, A. **Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature**. Reviews of Modern Physics, v. 57, n. 2, apr./jun., p. 437-470, 1985.

B. H. Toby, **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**, J. Appl. Cryst. 34, 210-213 (2001).

BADIN, Valentin et al. **Characterization of Oxide Scales Formed on Ferritic Stainless Steel 441 at 1,100 °C under water vapor**. Oxidation Of Metals, [s.l.], v. 82, n. 5-6, p.347-357, 12 ago. 2014. Springer Nature.

BERVIAN, A. et al. **Phases Obtained from Heat Treatment of Mn-Co-Based Coatings Deposited by Dip Coating**. Materials Science Forum, [s.l.], v. 798-799, p.323-327, jun. 2014. Trans Tech Publications.

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**. 8ed. Ltc, 2012.

CAPES. – Periódicos. **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**. Disponível em: <www.CAPES.com.br>. Acesso em: julho, 2016.

CARBÓ, Héctor Mario. **Aços Inoxidáveis: Aplicações e especificações**. ArcelorMittal Inox Brasil. 2008.

CARDOSO, L de P. **Difração múltiplas de raios-x no estudo de impurezas em cristais**. Tese de doutorado, instituto de física “GLEB WATAGHIN” Universidade Estadual de Campinas, 1983.

CARNEIRO, Jussara Fernandes. **Estudo da oxidação de ligas Fe-Cr a altas temperaturas**. 2011.

CARVALHO, I.S; SAGADO, M.F. **Comportamento de oxidação em altas temperaturas do aço inoxidável ferrítico aisi 441, em atmosfera de ar seco**. Semic. Universidade Estadual do Maranhão, 2013.

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.

COELHO, D. R. **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em solução aquosa de NaCl 3%**. Dissertação (Mestrado), REDEMAT, Universidade Federal de Ouro preto, 2010

FENG, Z.J.; ZENG. C. L. **LaCrO₃-based coatings deposited by high-energy micro-arc alloying process on a ferritic stainless steel interconnect material**. *Journal of Power Sources*, v. 195, jan., p. 4242-4246, 2010.

FIGUEIREDO, L. **Influência da adição de y₂O₃ na resistência à oxidação do aço inoxidável AISI 316L**. USP, 2009. Disponível em: <http://www.sites.poli.usp.br/d/pme2600/2009/Artigos/Art_TCC_014_2009.pdf>. Acesso em Fevereiro de 2017.

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.

FREFER METAL PLUS. **Manual do Aço Inoxidável**. Disponível em: <<http://www.frefermetalplus.com.br/pdf/3.pdf>>. Acesso em março de 2016.

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

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

GILET, Jean-Yves. **The Ferritic Solution**. Disponível em: <www.worldstainless.org/ISSF/.../ISSF/TheFerritic%20Solution>. Acesso em: fevereiro de 2017.

GIOSA, J. A. **Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

GOBBO, L.A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 2009. 251 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GONÇALVES, Sergio. **Trabalhabilidade do Aço Inoxidável Ferrítico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade do Minho, Guimarães, 2010.

GORDON, W., VAN BENNEKOM, A. **Review of stabilisation of ferritic stainless steels**. Materials Science and Technology, v. 12, n. 2, p. 126-131, 1996.

GROLIG, Jan Gustav; FROITZHEIM, Jan; SVENSSON, Jan-Erik. **Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Evolution of electrical properties**. Journal of Power Sources, v. 284, p. 321-327, 2015.

HUNTZ, A.M.; 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: 20 maio de 2016.

ISSARTEL, Christophe et al. **Effects of Titanium on a Ferritic Steel Oxidation at 950°C**. Materials Science Forum, [s.l.], v. 461-464, p.69-76, 2004. Trans Tech Publications.

KOFSTAD, P. **High Temperature Corrosion**. London: Elsevier Applied Science, 1988.

LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Stainless Steels**. Ullis, France, 2000. 1040 p.

LEDOUX, X. et al. **Oxide Growth Characterization During Short-Time Oxidation of a Commercially Available Chromia-Forming Alloy (HR-120) in Air at 1,050 °C**. Oxidation of metals, v. 80, n. 1-2, p. 25-35, 2013.

LEONARD, McLain E. et al. **High-temperature (800 °C) dual atmosphere corrosion of electroless nickel-plated ferritic stainless steel**. International journal of hydrogen energy, v. 39, n. 28, p. 15746-15753, 2014.

LI, Hao; CHEN, Weixing. **Stability of MnCr₂O₄ spinel and Cr₂O₃ in high temperature carbonaceous environments with varied oxygen partial pressures**. Corrosion Science, v. 52, n. 7, p. 2481-2488, 2010.

LNLS, 2013. **Uma História de sucesso, como funciona o Sincrotron e Difração de Raios X**. Disponível em: <<http://www.lnls.br>>. Acesso em: 16 agosto 2016.
LOSINOX. Disponível em: <<http://www.losinox.com.br/faq.php>>. Acesso em janeiro de 2016.

LUDWIG, Gustavo Alberto et al. **Formation of Spinel from Fe-Ni Coating Electrodeposited on AISI 430 Ferritic Stainless Steel**. Materials Science Forum, [s.l.], v. 798-799, p.328-333, jun. 2014. Trans Tech Publications.

MIRANDA, Eurico Fernando de. **Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção do biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP. 2009.

MOUGIN, J et al. **Adhesion of thermal oxide scales grown on ferritic stainless steels measured using the inverted blister test**. Materials Science And Engineering: A, [s.l.], v. 359, n. 1-2, p.44-51, out. 2003. Elsevier BV.

NIEKERK, C.J. V. and DU TOIT. M. **Sensitization behaviour of 11-12%Cr AISI 409 Stainless Steel during Low heat input Welding**. The journal of the Southern Africa, v. 111, apr., p. 243-255, 2011.

OLIVEIRA, G. O; SALGADO, M.F. **Oxidação cíclica dos aços AISI 441 e 439 na temperatura de 300 °C, com tempo entre 500h e 1500h, em atmosfera de ar seco**. Semic – Universidade Estadual do Maranhão, 2013.

OLIVEIRA, Raphael Guimarães. **Produção e Reciclagem de Aços Inoxidáveis**. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

PADILHA, A. F. & GUEDES L.C. **Aços Inoxidáveis austeníticos**. São Paulo: Hemus Editora, 1994.

PARDINI, Andréa Cristina Pereira. **Estudo da oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis AISI 430A e AISI 430E**. Tese de doutorado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

Peckner,D; Bernstein, I.M. **Handbook of Stainless Steels**, New York, MacGraw Hill, 1977, p.5-5 a 5-7.

Philibert, J. Atom Movements, **Diffusion and Mass Transport in Solids**. Lês Editions de Phisique, 1991.

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

PROMDIREK, Piyorose et al. **Oxidation Kinetics of AISI 441 Ferritic Stainless Steel at High Temperatures in CO₂ Atmosphere**. Oxidation Of Metals, [s.l.], v. 81, n. 3-4, p.315-329, 28 ago. 2013. Springer Nature.

RESENDE, F. C. T. **Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação Prevention of corrosion**. Ed. Macmillan, p.398-436, 1992.

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: 8 setembro 2016.

REYNOLDS JR., R.C. **Principles of powder diffraction**. In: BISH, D.L.; POST, J.E. (Ed.). Modern powder diffraction. Washington: Mineralogy Society of America, 1989. p. 1-17. (Reviews in Mineralogy, v. 20).

RICHARD, Philippe. (Arcelor Mittal Stainless, França).The FerriticSolution-Abril, 2007.Disponivel em: <www.worldstainless.org/publications/>. Acesso em: Janeiro de 2016.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography, Copenhagen, v. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUES, Samara Clotildes Saraiva 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.; HUNTZ, A. M.; SALGADO, M. F.; PARDINI, A.; ROSSI, E. H.; PANIAGO, R. M. and V. Ji. **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, v. 27, n. 2, jun., p. 89-96, 2010.

Sabioni, A. C. S; Huntz, A. M.; Philibert, J; Lesage, B. **Relation between the Oxidation Grow Rate of Chromia Scales and Sef-Diffusion in Cr₂O₃**. Journal of Materials Science, v27, 1992, p.4782-4790.

SABIONI, Antônio Claret Soares 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.

SABIONI, Antônio Claret Soares 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 Nature.

SABIONI, Antônio Claret Soares et al. **Study of ion diffusion in oxidation films grown on a model Fe-15%Cr alloy**. Solid State Ionics, [s.l.], v. 276, p.1-8, ago. 2015. Elsevier BV.

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**. Tese de doutorado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

SALGADO, M.F., SABIONI, A. C. S., HUNTZ, A.M.; ROSSI, E. H. **Higt Temperature Oxidation Behavior of the AISI 430A and AISI 430E Stainles Steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere**. Materials Research, v.11, n. 2, p. 227-232, 2008

SALGADO, Maria de Fátima 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.

SALGADO, Maria de Fatima et al. **EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DE OXIGÊNIO SOBRE O AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 441 EM ALTAS TEMPERATURAS**. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21. 2014, Cuiabá. ANAIS 21º CBECIMAT. Metalium, 2014. v. 1, p. 5071 - 578.

SANTOS, D. M; SALGADO, M.F. **Comportamento de oxidação em altas temperaturas do aço inoxidável ferrítico AISI 409 em atmosfera de argônio**. Semic. Universidade Estadual do Maranhão, 2012.

SANTOS, Jackeline Macedo de Sousa; BRANDIM, Ayrton de SÁ; SALGADO, Maria de Fátima. **OXIDAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO, AISI 439, EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E ALTAS TEMPERATURAS**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 55., 2015, Goiânia. Recursos Renováveis: Inovação e Tecnologia. Goiânia: 2015. p. 7180 – 7181

SELLO, M.p.; STUMPF, W.e.. **Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel type AISI 441**. Materials Science And Engineering: A, [s.l.], v. 527, n. 20, p.5194-5202, jul. 2010. Elsevier BV.

SERNA-GIRALDO, Carlos Augusto et al . **Investigação do efeito do teor de intersticiais sobre o grau de sensibilização em aços inoxidáveis ferríticos a 600°C**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 60, n. 1, p. 49-54, Mar. 2007.

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

SERRA, Ediomar C. BRANDIM, Ayrton de S. OLIVEIRA, Givanilson B. de. SALGADO, Maria de F. **Oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 409 em altas temperaturas em atmosfera de ar sintético.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Campinas, v. 34, n. 1, p.14-23, 27 out. 2014. Trimestral.

TOFOLLO, Ronaldo Rebert Bayão. **Estudo experimental da oxidação dos aços inoxidáveis AISI 444 e AISI 439 a altas temperaturas em ar.** Dissertação de mestrado, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

UPV (Universidade Politécnica de Valência). **Materiais Cerâmicos para engenheiros.** Disponível em: <http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_2.html>. Acesso em: 28 janeiro 2017.

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

WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data.** Berlin: Springer, 2006. 224 p.

WONGPROMRAT, W. et al. **Possible connection between nodule development and presence of niobium and/or titanium during short time thermal oxidation of AISI 441 stainless steel in wet atmosphere.** Materials at High Temperatures, v. 32, n. 1-2, p. 22-27, 2015.

ZAPFFE, C. A. **Stainless Steels.** 1959. 28 p.