

# ESTUDO DA OXIDAÇÃO CÍCLICA NO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 409<sup>1</sup>

Samara Clotildes Saraiva Rodrigues<sup>2</sup>

Diego Machado dos Santos<sup>3</sup>

Ayrton de Sá Brandim<sup>4</sup>

Maura Célia Cunha e Silva<sup>5</sup>

Maria de Fátima Salgado<sup>6</sup>

## Resumo

O Objetivo do presente estudo é investigar a cinética de crescimento, microestrutura e composição química dos filmes de óxidos formados sobre o aço inoxidável ferrítico AISI 409 estabilizado com Titânio, após processo de oxidação cíclica a temperatura típica do silenciador (300°C), componente pertencente à parte fria do escapamento de automóveis, em atmosfera de ar sintético, em forno tubular sob duas condições diferentes: Oxidação mergulhando o aço no condensado sintético (TOC) por 10h, e Oxidação sem imersão no condensado (TOP). A cinética de crescimento dos filmes foi estabelecida medindo-se o ganho de massa por unidade de área versus tempo. A microestrutura e a composição química dos óxidos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia Dispersiva de Energia - EDS. Análises de EDS dos filmes formados sobre as amostras mostraram como principais elementos químicos: Fe, Ti, Cr, S e Si. Quanto às micrografias obtidas por MEV, foi constatada a presença de cromo, em proporções, que sugerem a formação de óxidos protetores, como uma película de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra que serviu de controle, ao passo que, o corpo de prova imerso no condensado apresentou ruptura do filme após o 20° ciclo de oxidação.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável ferrítico AISI 409; Corrosão; Condensado; Oxidação cíclica.

## STUDY OF CYCLIC OXIDATION IN STAINLESS STEEL AISI409 FERRITIC

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the kinetics of growth, microstructure and chemical composition of the oxide films formed on AISI 409 ferritic stainless steel stabilized with titanium, after the cyclic oxidation process at a temperature typical muffler (300 ° C), component belonging to the cold exhaust of the automobiles, in synthetic air in a tube furnace under two different conditions: immersing the steel in the oxidation condensed synthetic (TOC) for 10 h and condensed oxidation without immersion (TOP). The kinetics of growth of oxide films was established by measuring the mass gain per unit area versus time. The microstructure and chemical composition of the oxides were characterized by Scanning Electron Microscopy - SEM and Energy Dispersive Spectroscopy - EDS. EDS analysis of the films formed on the samples showed the main chemical elements: Fe, Ti, Cr, S and Si. As for SEM micrographys, showed the presence of chromium in proportions that indication the formation of protective oxides, as a film of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the sample used as control, while the test specimen immersed in a failure of the condensed oxide film after oxidation cycle 20 °.

**Keywords:** Ferritic stainless steel AISI 409; Corrosion; Condensed; Cyclic oxidation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 50° Seminário de Laminação – Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 18 a 21 de novembro de 2013, Ouro Preto, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestranda em Engenharia dos Materiais, Instituto Federal do Piauí –IFPI– Teresina-PI

<sup>3</sup> Acadêmico Licenciatura em Física, Universidade Estadual do Maranhão – UEMA-Caxias-MA

<sup>4</sup> Doutor, professor, Instituto Federal do Piauí – IFPI- Teresina-PI

<sup>5</sup> Doutoranda (Renorbio), professora da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA- Caxias-MA

<sup>6</sup> Doutora, professora da Universidade Estadual do Maranhão– UEMA-Caxias-MA e Colaboradora Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Piauí–IFPI- Teresina-PI.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis surgiram de estudos realizados em 1912, tanto na Inglaterra como na Alemanha, e são ligas de ferro (Fe), carbono (C) e cromo (Cr), com teor de cromo acima de 10,50% conforme Carbó.<sup>(1)</sup> Este tipo de aço é de grande interesse para aplicações em determinados ambientes ou situações, devido à sua capacidade de resistir à corrosão, aliada a algumas propriedades mecânicas. Entre os diversos tipos de aços inox, os ferríticos foram projetados para serem produzidos a um custo relativamente baixo em comparação aos austeníticos, devido à ausência de níquel. Atualmente, aqueles vêm sendo muito utilizados na fabricação de diversos componentes do sistema de exaustão automotivo.

O sistema de exaustão dos automóveis é composto por duas partes: a parte quente (*hot end*) composta principalmente pelo coletor, tubo dianteiro e o catalisador, que trabalham em média a uma temperatura superior a 750°C e a parte fria (*cold end*) composta principalmente pelo silencioso e a ponteira, sendo que estes operam em média a uma temperatura inferior a 750 °C.

O silencioso é o componente por meio do qual ocorre a condensação dos gases provenientes do motor. Após todo processo termodinâmico, o vapor retorna a fase líquida gerando o condensado, líquido arrefecido que controla o calor gerado naturalmente pelo motor, mantendo-o nas melhores condições de temperatura para o funcionamento. O problema dessa parte do escapamento é justamente a consequência da interação do condensado com a parte metálica desse componente. Para cada tipo de combustível forma-se um condensado específico, mas em geral, inicialmente seu pH varia entre 8 e 9. Com as sucessivas paradas do veículo, o condensado tende a torna-se cada vez mais agressivo por causa do acúmulo dos íons de  $\text{Cl}^{-1}$  e do decréscimo do pH, que passa a ser 3, através da evaporação do líquido. Para Li et al.,<sup>(2)</sup> são os  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$  e o baixo ph, os maiores responsáveis pela corrosão no silenciador, justamente com: o teor de enxofre no combustível, os poluentes da atmosfera e a frequência de movimento do veículo.

Cunto<sup>(3)</sup> realizou ensaios de oxidação cíclica no aço 409 biestabilizado com titânio e nióbio, após 500h, percebeu por inspeção visual que o aço já apresentava pontos de corrosão levemente amarelados em sua superfície e à medida que se prosseguia nos experimentos, aumentava-se a presença de óxidos escuros na superfície do corpo de prova.

Também Li et al.<sup>(2)</sup> promoveram ensaios semelhantes com aço 409 SS estabilizado com nióbio e titânio, comparando amostras oxidadas com ou sem imersão em condensado a três temperaturas diferentes. Após dez ciclos, as espécies imersas no condensado tiveram suas superfícies corroídas, este processo se espalhou ao longo da amostra quando a temperatura variou de 250°C a 400°C. Os pontos de corrosão foram fracamente visíveis a 300°C, mas totalmente notados a 400°C.

A falta de estabilização no aço inox provoca a difusão de elementos intersticiais para os contornos de grãos, conseqüentemente se precipitam na forma de carbonetos  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  e nitretos  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Esta formação provoca empobrecimento de cromo no contorno de grão.<sup>(4)</sup> A adição de estabilizadores tais como o Nb e o Ti contribuem para a diminuição de elementos intersticiais em solução sólida.

O comportamento de oxidação cíclica do aço ferrítico AISI 409 imerso no condensado foi avaliado e comparado com o comportamento de oxidação cíclica do mesmo aço sem imersão no condensado durante 20 ciclos a 300°C, em atmosfera de ar sintético em forno tubular.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras do aço AISI 409 foram obtidas junto à ArcelorMittal Aços Inox do Brasil, composição química encontra-se na Tabela 1. O aço inoxidável ferrítico AISI 409, em sua composição, apresenta até 0,08% de carbono, o que garante boa soldabilidade, 10 a 12% de cromo, que oferece uma resistência à corrosão razoável e o titânio, na quantidade mínima de 6 vezes a proporção de carbono, limitado a 0,75%, que o torna estabilizado.<sup>(5)</sup> O aço AISI 409 monoestabilizado com Ti, utilizado neste estudo, pertence à segunda geração dos aços inoxidáveis ferríticos isto é, à categoria das ligas com menores teores de C e Cr.

**Tabela 1.** Composição química (% em massa) do aço utilizado na pesquisa

	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Ti
409	0,03	1	1	0,04	0,02	10,5-11,7	0,03	6(C+N)<Ti<0,75

Os corpos de provas foram utilizados na forma de placas com áreas e descrições indicadas na Tabela 2. Após o lixamento com carbetto de silício, de granas 1000 e 1240, realizou-se o polimento com suspensões de diamante de granulometrias 1 e 3µm, em uma politriz automática Polisher, com o objetivo de obter uma superfície polida plana. A limpeza final das amostras foi realizada com acetona utilizando um aparelho de ultrassom LIMP-SONIC e para remover toda umidade, as amostras foram submetidas a jato de ar.

**Tabela 2.** Identificação das amostras e suas áreas

		Imagem da amostra	Área utilizada
Amostra 1	409 condensado		217,4 mm <sup>2</sup>
Amostra 2	409 controle		218,4 mm <sup>2</sup>

Em seguida, as amostras dos aços inoxidáveis foram submetidas aos tratamentos de oxidação cíclica a partir de dois testes: a amostra 1 foi imersa no condensado sendo aqui denominado Teste de Oxidação Condensado (TOC), e a amostra 2 corresponde ao tipo controle, a qual não foi imersa no condensado foi submetida ao Teste de Oxidação Puro (TOP). Estão descritos, na Tabela 3, os cinco passos sucessivos para realização da oxidação.

A solução de condensado sintético foi preparado no laboratório de Química do Centro de Estudos Superiores de Caxias na Universidade Estadual do Maranhão – UEMA conforme a norma técnica interna<sup>(6)</sup> da Acesita, cuja composição química é: 0,077 g de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; 1,017 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1345 g de KCl; 0,33 ml de NH<sub>4</sub>OH; 5,8 ml de HCl 1M, completando com água destilada até o volume de 1 litro.

A amostra TOC foi mergulhada no condensado em ciclos de cinco em cinco minutos. Essa situação alternada acontecia à temperatura constante de 70°C durante 10h, simulando o ensaio DIP.

**Tabela 3.** Procedimento utilizados nos testes de oxidação cíclica

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

Para todos os ensaios de oxidação, utilizou-se uma atmosfera de ar sintético através da zona quente do forno tubular (JUNG). O ciclo térmico comum às duas amostras foi realizado a temperatura constante de 300°C, seguido de um período de repouso à temperatura ambiente por 1h, simulando o ensaio DRY.

Durante cada ciclo (Dip-Dry), o ganho de massa foi medido continuamente utilizando-se uma balança eletrônica Shimadzu com sensibilidade de 0.0001 g. A cinética de oxidação do filme de óxido foi estabelecida, medindo-se o ganho de massa por unidade de área versus o tempo de oxidação ( $\Delta M/S$  versus  $t$ ). Cada ciclo ocorreu em um tempo total de 12 horas por 20 vezes que resulta em 240h para cada um dos corpos de prova.

A caracterização microestrutural e química dos filmes foi realizada utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura - (MEV) e o Espectrômetro de Energia Dispersiva - (EDS) pertencentes ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG).

### 3 RESULTADOS

A massa e a área dos corpos de prova foram avaliadas durante os ensaios. Na Tabela 4 são apresentados estes valores medidos antes e após o ensaio “Dip-Dry”.

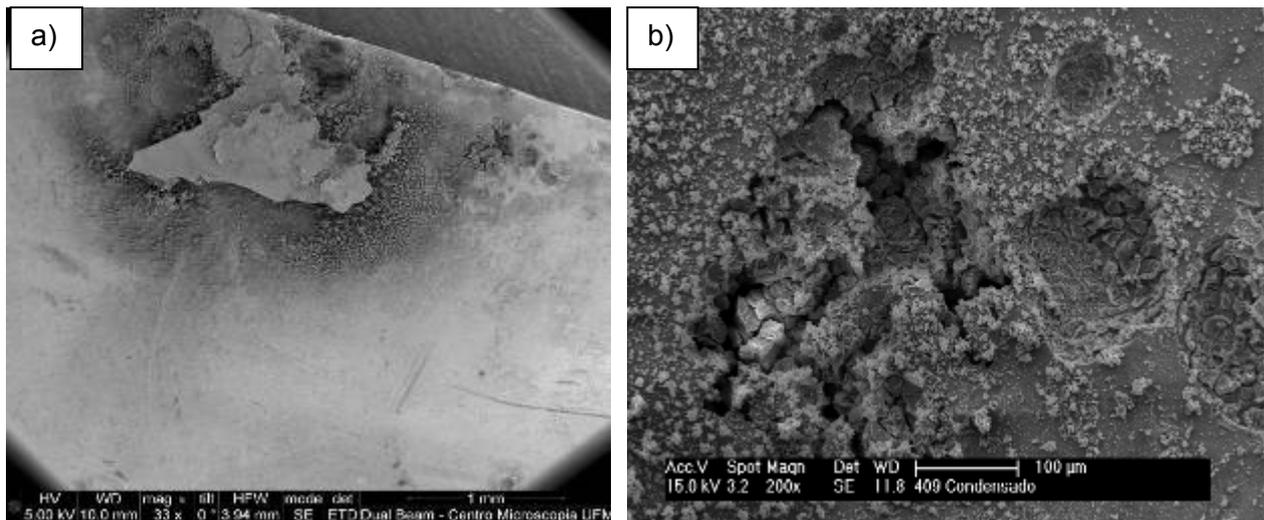
**Tabela 4.** Valores de massa e área iniciais e finais dos aços

	Inicial		Final	
	Massa(g)	Área(mm <sup>2</sup> )	Massa(g)	Área (mm <sup>2</sup> )
409 TOC 240h	0,2143	217,4	0,2191	217,4
409 TOP 240h	0,1508	218,4	0,1509	218,4

Ao analisar as superfícies dos corpos de prova, danos mais graves à superfície foram notados na camada da amostra TOC. Durante todo processo de oxidação, notou-se mudanças de cor, devido à formação de óxido sobre a mesma. Logo após o 16° ciclo já se observava a presença de grande quantidade de óxidos de coloração amarelada, típicos de “ferrugem”.

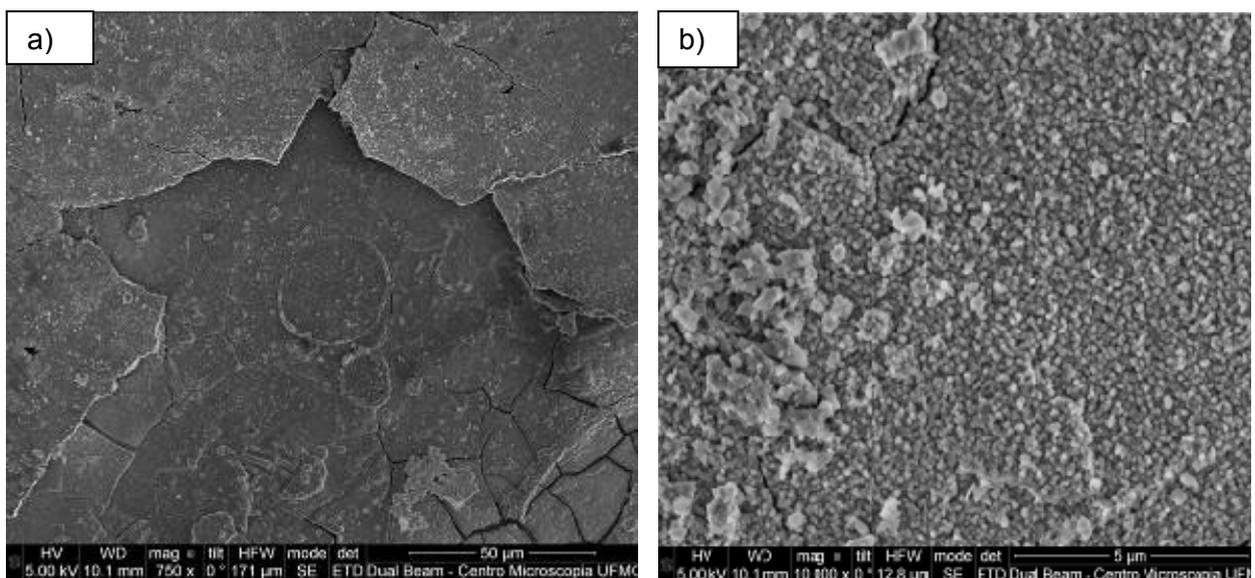
A inspeção visual constatou que no 20° ciclo a parte externa da amostra TOC apresentava-se atacada. Na Figura 1a é mostrado claramente o rompimento de uma parte da superfície do aço.

Para melhor visualização da parte superior à direita da imagem apresentada na Figura 1a foi realizado um aumento de 200x, apresentado na Figura 1b destacando diversas crateras formadas na superfície do aço.



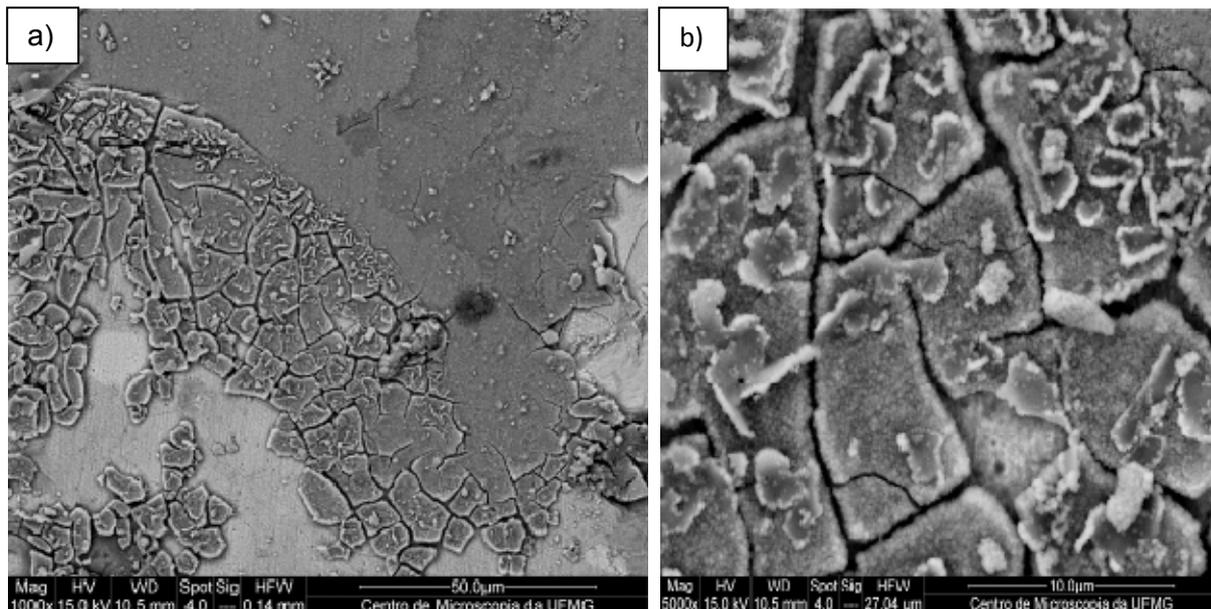
**Figura 1.** (a) Microscopia da superfície após o 20º ciclo, amostra TOC. (b) Destaque detalhe corrosivo.

Detalhadamente a Figura 2a revela a deteriorização da película protetora em três camadas, e a direita na Figura 2b, a partir de uma mag 10.000x, foi possível visualizar rupturas na terceira camada.



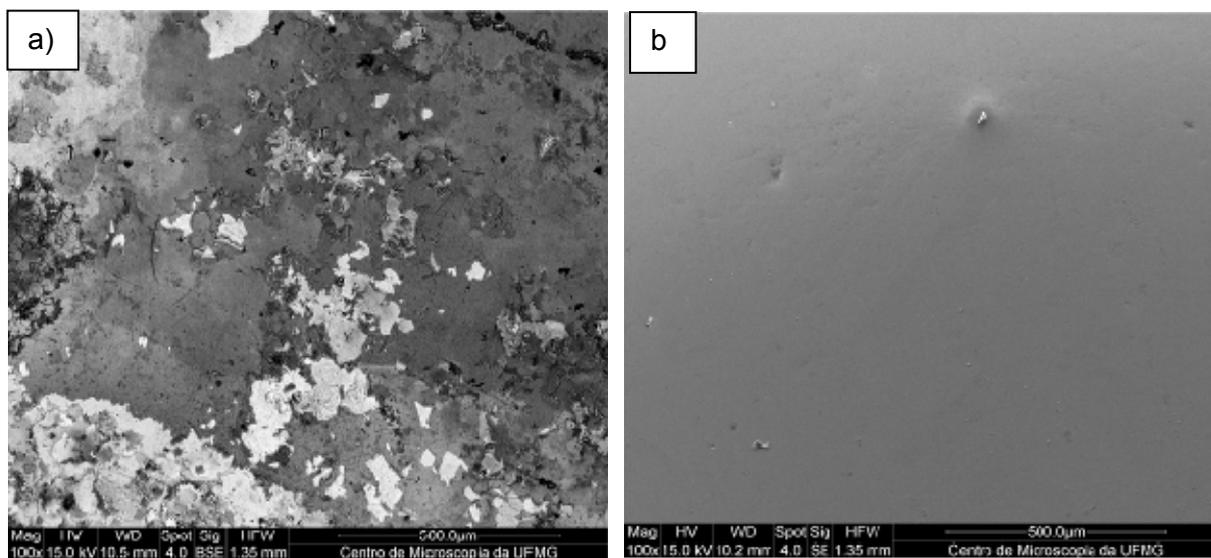
**Figura 2.** (a) Microscopia do rompimento da camada protetora em três camadas. (b) Destaque da fresta na terceira camada.

Observa-se na Figura 3a que o rompimento do filme passivo da amostra TOC se deu preferencialmente na região dos cantos de grão. A partir da Figura 3b nota-se que os grãos vão se destacando à medida que a corrosão se propaga.



**Figura 3.** (a) Microscopia da ruptura do filme passivo em torno do contorno de grão. (b) Destaque dos grãos.

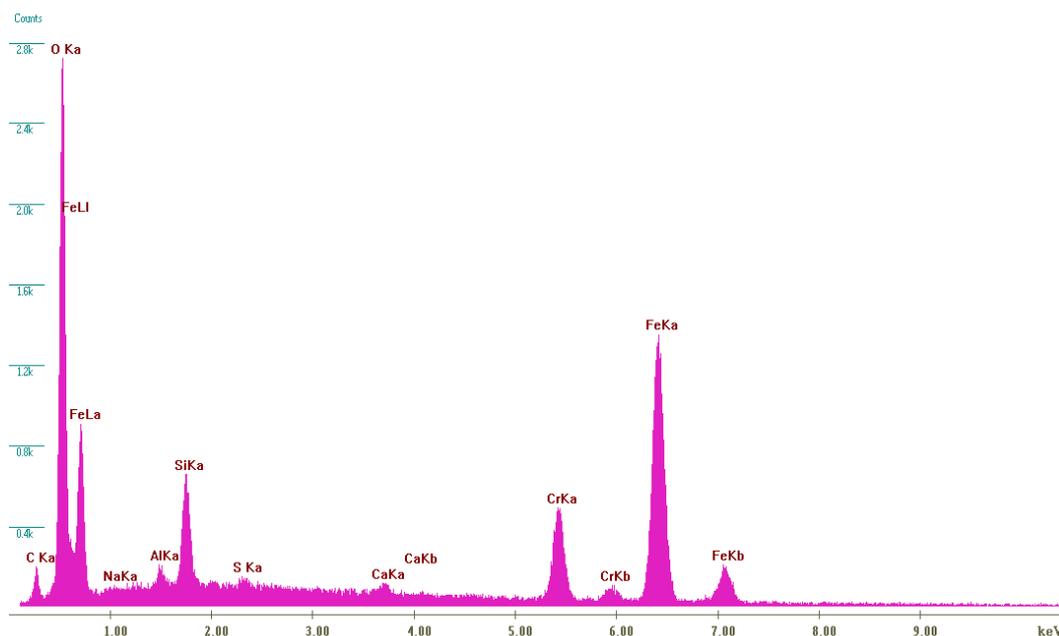
Ao final dos 20 ciclos, ao ser oxidado por 240 h, a amostra que serviu como controle manteve em sua base a coloração cinza metálico, e apresenta filme protetor homogêneo como pode ser visto na Figura 4b, diferentemente do filme heterogêneo formado na parte que não foi rompida da amostra TOC como revela a Figura 4a.



**Figura 4.** (a) Microscopia da superfície amostra TOC. (b) Microscopia da superfície amostra TOP.

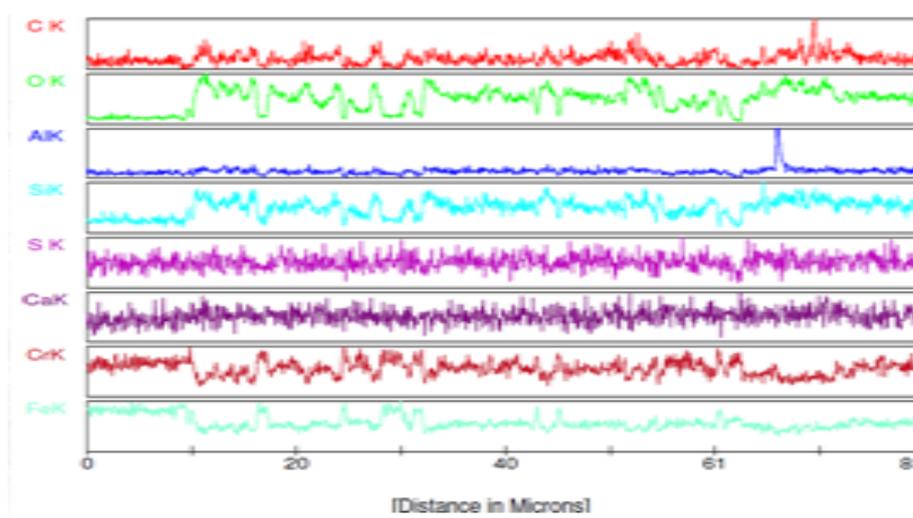
O Espectro de Energia Dispersiva – EDS, pontual mostrado na Figura 5 apresenta alguns elementos da composição da amostra TOC e elementos correspondentes ao condensado utilizado durante a ciclagem. Constata-se a presença dos elementos: ferro, silício, oxigênio enxofre e cromo.

Label A: Eds imagem 1000X a1



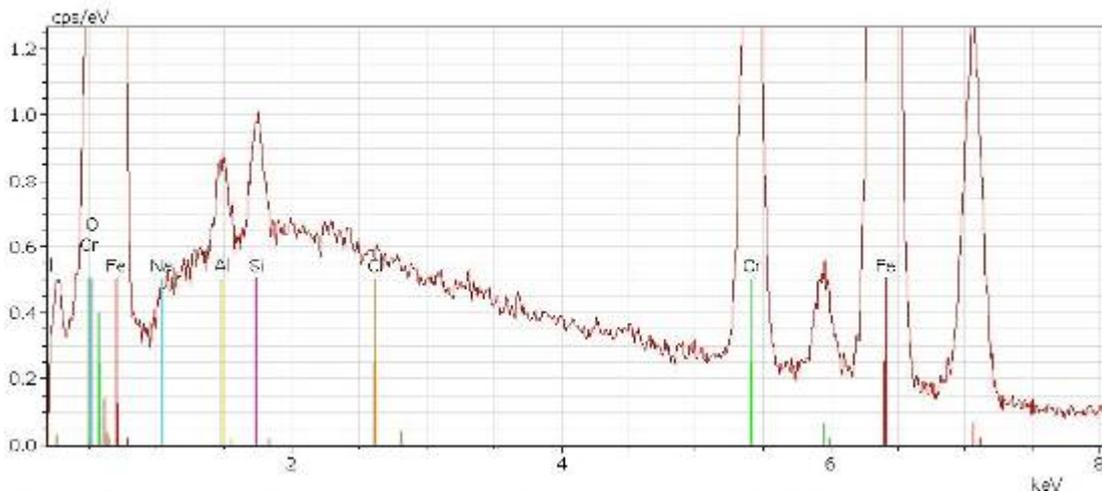
**Figura 5.** Análise EDS do filme de óxidos formado no aço 409 TOC oxidado em ar sintético por 240 h a temperatura de 300°C.

Os espectros EDS obtidos por linha realizados na amostra TOC ao longo da linha indicada na Figura 6 revela uma análise qualitativa dos constituintes do filme passivo rompido, mostrado na Figura 3a. O estudo relativo a essa varredura aponta-se presença de cromo e oxigênio em proporções que sugere a formação de precipitados de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ).



**Figura 6.** Análise qualitativa dos constituintes do filme passivo rompido da amostra TOC.

O Espectro – EDS, mostrado na Figura 7, apresenta elementos da composição do aço referente à amostra TOP, nota-se semelhança entre o espectro relativo à amostra TOC (Figura 5), com o diferencial da presença do enxofre.



**Figura 7.** Análise EDS do filme de óxidos formado no aço 409 TOP oxidado em ar sintético por 240 h a temperatura de 300°C.

#### 4 DISCUSSÃO

Durante todo processo de oxidação não houve grande variação nas massas e nenhuma alteração na área das amostras, resultado semelhante encontrado por Li et al<sup>(2)</sup>, em relação à coloração, tal qual Cunto<sup>(3)</sup>, foi constatado por inspeção visual uma variação significativa na cor das amostras, devido à formação de óxidos sobre as mesmas.

A rapidez do crescimento de óxido entorno da superfície de um aço inoxidável, submetido a ambientes agressivos, observado na amostra TOC, é explicada pelo Núcleo Inox<sup>(7)</sup> como uma consequência da formação de lacunas de oxigênio no filme devido à concentração de cloretos no meio. Quanto maior a proporção de cloretos, maior torna-se a velocidade de criação dessas lacunas. E assim, o metal base migra passando a ocupá-las, eliminando-as. A concentração de lacunas metálicas dependerá da velocidade de criação e de eliminação das mesmas. Se for predominante a velocidade de criação de lacunas, o filme passivo perde coesão e acaba sofrendo rupturas localizadas<sup>(2)</sup>, como aconteceu na superfície da amostra TOC.

Estudo relativo ao EDS da amostra TOC sugere a formação de precipitados de carbonetos de cromo devido ao deslocamento dos átomos de cromo da solução sólida do aço para os contornos de grão, provocando zonas empobrecidas de cromo. O aço 409 monoestabilizado com titânio apresentou ruptura no filme após 240 h, embora haja o entendimento por parte de pesquisadores, que a estabilização com titânio seja importante para o material manter o filme passivo, nas condições às quais o aço AISI 409 foi submetido, tal estabilização não foi suficiente para o aço resistir ao meio corrosivo. Pois diferentemente dos resultados apresentados por Li et al.<sup>(2)</sup> e Cunto,<sup>(3)</sup> em nenhum dos ensaios realizados por eles, houve o rompimento da camada protetora para o AISI 409. Entre outros motivos, acredita-se que a dupla estabilização (nióbio e titânio) foi determinante para maior resistência dos aços usados pelos pesquisadores.

Na comparação simples entre TOP e TOC, este produziu muito mais agressão ao corpo de prova. A oxidação do aço AISI 409, certamente pôde induzir altas tensões de compressão na película de óxido aderente e consequentemente tensão de tração no substrato do metal subjacente. Li et al.<sup>(2)</sup> afirma que essas tensões térmicas são resultado dos diferentes coeficientes de dilatação térmica entre o metal e o filme.

E são justamente elas que conduzem as fissuras e até mesmo a fragmentação do filme de óxido durante o aquecimento cíclico e processo de resfriamento.

Análise do EDS, também mostra para o aço 409 TOC certa quantidade de enxofre no óxido, o que sugere a existência de sulfato ou sulfureto. Para Sato e Tanouse,<sup>(8)</sup> os íons do condensado são quase completamente evaporados, exceto pequenas quantidades de íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  a 300°C. Por isso que além do enxofre pode ter se formado também sulfetos de ferro e cromo no filme de óxido formado no TOC. Pois, o transporte de enxofre no interior do metal leva a produção de sulfetos junto ao substrato da interface do metal/óxido durante testes cíclicos. Acredita-se que a sulfidação de íons de  $\text{SO}_4^{2-}$  é um dos principais responsáveis por acelerar a oxidação do 409.<sup>(9)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados apresentados e discutidos permite as seguintes conclusões sobre o desempenho do aço AISI 409.

- A resistência à oxidação cíclica do aço AISI 409 depende da composição química do condensado.
- Em análises do MEV e EDS foi constatada a formação de um fino filme homogêneo de óxido na superfície da amostra que serviu de controle ao passo que, a amostra imersa no condensado apresentou ruptura do filme de óxido formado após 240 h de oxidação.
- A partir de análises EDS para o aço 409 TOC foi constatada a presença de enxofre no óxido.
- O estudo relativo ao EDS aponta-se presença de cromo e oxigênio em proporções que sugere a formação de precipitados de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ).
- Exposição das amostras de aço inoxidável ferrítico AISI 409 ao processo de oxidação cíclica a 300°C resultou em insignificantes ganhos de massa.

## Agradecimentos

Ao IFPI, a UEMA, Fapema, CNPQ, ao professor Dr. Ayrton de Sá Brandim e ao Bolsista IC Diego Machado dos Santos. Quanto aos experimentos e análises envolvendo microscopia eletrônica foram realizados no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais CM-UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil (<http://www.microscopia.ufmg.br>). "Em particular agradecemos ao Wesller Schmidand e Breno Barbosa Moreira pela assistência técnica".

## REFERÊNCIAS

- 1 CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável - Aplicação e Especificação. São Paulo: ACESITA S.A., 1ª edição, p. 7-17, 2001.
- 2 LI, M. C. et al. Effect of cyclic oxidation on eletrochemical corrosion of type 409 stainless steel in the simulated muffler condensates. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 16, Issue 9, p. 3059-3067, China, September 2012.
- 3 CUNTO, J. C. Estudo da Resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais), 101.f IPEN, São Paulo, 2005.

- 4 HIBINO, A. H. Estudo de Tenacidade da Zona Termicamente afetada dos aços inoxidáveis ferríticos UNS S41001 e UNS S41003. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), UFMG, Belo Horizonte, 2011.
- 5 PASSOS, E.R. Caracterização microestrutural de tubos soldados AISI 409 estabilizado ao titânio: estudo comparativo dos processos TIG e laser, 61.f, USP, Lorena, 2009.
- 6 ACESITA - Prática-Padrão Interna nr. PPA10-0169 v.O - vigente a partir de 12/06/2005.
- 7 NUCLEOINOX. [www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br). **NucleoInox**, 2009. Acesso em: 2009.
- 8 SATO, E; TANOUSE, T. Present and Future Trends of Materials Steel Technical Report. N.64, p.13-19, January, 1995.
- 9 WANG, C-J, HE, T.T. Morphological development of subscale formation in Fe-Cr-(Ni) Alloys with Chlorid and sulfates coating. Oxidation of Metals, v.58, issue 3-4, p. 415-437, October, 2002.