

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**EFEITO DO PROCESSO DE *SHOT PEENING* NA MORFOLOGIA DA  
SUPERFÍCIE, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO  
DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 430**

Jefferson da Silva Peltz

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**EFEITO DO PROCESSO DE *SHOT PEENING* NA MORFOLOGIA DA  
SUPERFÍCIE, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO  
DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 430**

Jefferson da Silva Peltz

Engenheiro Mecânico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider - Universidade Feevale

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

**Dedico este trabalho aos meus pais Orlando Ambos Peltz e Iolanda da Silva Peltz, aos meus irmãos Maikel da Silva Peltz e Vanessa da Silva Peltz, a minha esposa Vanessa Gonçalves Silveira, ao amigo Marcos Martau Poziomicky, ao amigo Marco Antônio Menezes Bandeira, ao amigo Davi Felipe Pessoa e, principalmente, a professora Célia de Fraga Malfatti pela sua dedicação e incentivo para que isto fosse possível.**

## AGRADECIMENTOS

À professora. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela orientação, conhecimento, dedicação, paciência e amizade.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realizar o meu mestrado.

À mestranda Cristiane Brandolt pela ajuda nas pesquisas, ensaios, na revisão da minha dissertação e em todo meu trabalho.

À Msc. Sandra Raquel Kunst, pelo apoio e colaboração em todo meu trabalho.

Ao Msc. Leonardo Antonini, pelo apoio e colaboração em todo meu trabalho.

Ao Msc. Gustavo Ludwig, pelo apoio e colaboração em todo meu trabalho.

Ao Msc. Marcos Poziomicky, pelo apoio e incentivo para realização do mestrado.

Ao Msc. Marco Bandeira, pelo apoio e incentivo para realização do mestrado.

A universidade Feevale, onde foram realizadas algumas das análises de microscopia eletrônica de varredura.

A todos meus amigos e profissionais do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pela amizade, auxílio e contribuição neste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1. Aços Inoxidáveis.....	4
3.1.1. Classificação dos Aços Inoxidáveis .....	4
3.1.1.1. Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	4
3.1.1.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	5
3.1.1.3. Aços Inoxidáveis Austeníticos .....	7
3.1.1.4. Aços Inoxidáveis Duplex.....	7
3.1.1.5. Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação .....	7
3.1.2. Resistência a Altas Temperaturas dos Aços Inoxidáveis .....	8
3.1.3. Influência da Condição Superficial nos Aços Inoxidáveis.....	8
3.2 <i>Shot Peening</i> .....	9
3.2.1. Tensões Residuais Compressivas Geradas pelo Processo de <i>Shot Peening</i> .....	11
3.2.2. Cobertura de Jateamento .....	13
3.2.3. Influência do <i>Shot Peening</i> na Corrosão sob Tensão .....	14
3.2.4. Influência do <i>Shot Peening</i> na Corrosão Fadiga .....	14
3.2.5. Influência do <i>Shot Peening</i> na Corrosão Intergranular .....	15
3.3 Tratamentos Superficiais em Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	15
3.4. Tensões Residuais .....	16
3.5. Corrosão .....	18
3.5.1. Reações Eletroquímicas .....	18
3.5.2. Passivação / Anodização .....	18
3.5.3. Formas de corrosão nos Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	19
3.5.3.1. Corrosão por Pites .....	20
3.5.3.2. Corrosão por Frestas .....	22
3.5.3.3. Corrosão Intergranular.....	24
3.6. Oxidação de Ligas Metálicas em Temperaturas Elevadas.....	25
3.6.1. Formação do Óxido.....	26
3.6.2. Cinética da Oxidação .....	29

3.6.2.1. Lei Linear .....	30
3.6.2.2. Lei Parabólica .....	31
3.6.2.3. Lei Logarítmica e Logarítmica Inversa .....	31
3.7. Oxidação de Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	31
3.8. Características do Óxido de Cromo .....	34
3.8.1. Condutividade Elétrica .....	34
3.8.2. Crescimento do Filme .....	35
3.8.3. Imperfeições .....	37
3.8.4. Volatilização.....	37
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
4.1. Preparação das Amostras .....	38
4.1.1. Material utilizado .....	38
4.1.2. Tratamento Superficial com <i>Shot Peening</i> .....	38
4.1.2.1. Parâmetros de Processo para Realização do <i>Shot Peening</i> .....	38
4.1.3. Limpeza e acondicionamento da Chapa de Aço Após <i>Shot Peening</i> .....	39
4.1.4. Corte, Limpeza e Acondicionamento das Amostras .....	39
4.1.5. Lixamento das Amostras .....	40
4.2. Caracterização Morfológica.....	40
4.3. Ensaio de Perfilometria 3D.....	40
4.4. Ensaio de Molhabilidade .....	41
4.5. Caracterização Eletroquímica .....	42
4.5.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica .....	42
4.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	43
4.6. Ensaio de Oxidação .....	43
4.7. Ensaio de Difração de Raios-X.....	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
5.1. Tratamento Superficial com <i>Shot Peening</i> .....	45
5.1.1. Jateamento da Chapa.....	45
5.1.2. Amostras Cortadas .....	46
5.2. Caracterização Morfológica.....	48
5.3. Ensaio de Perfilometria 3D.....	50
5.4. Ensaio de Molhabilidade .....	54
5.5. Caracterização Eletroquímica e Morfológica .....	55

5.5.1. Potencial de Circuito Aberto .....	55
5.5.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica .....	57
5.5.2.1 Caracterização Morfológica Após Curvas de Polarização.....	58
5.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	61
5.5.3.1. Caracterização Morfológica Após Ensaio Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	63
5.6. Ensaio de Oxidação .....	65
5.6.1. Caracterização Morfológica Após Ensaio de Oxidação.....	66
5.7. Difração de Raio-X.....	68
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Família dos aços inoxidáveis ferríticos .....	6
Figura 2 Processo de aplicação de <i>shot peening</i> .....	10
Figura 3 Microcavidade criada pelo impacto de uma esfera no processo de <i>shot peening</i> 10	
Figura 4 Deformação plástica formada no ponto de impacto de uma esfera no processo de <i>shot peening</i> .....	11
Figura 5. Perfil de tensão residual gerado por um processo de <i>shot peening</i> .....	12
Figura 6 Chapa metálica antes e após o processo de <i>shot peening</i> .....	12
Figura 7 Profundidade da deformação plástica versus a tensão residual de um processo de <i>shot peening</i> .....	13
Figura 8 Superfície com cobertura de jateamento incompleta (A) e com cobertura completa (B) .....	14
Figura 9 Curva de polarização anódica e sobretensão de um aço inoxidável em 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	19
Figura 10 Corrosão por pite no aço inoxidável AISI304 em NaCl .....	21
Figura 11 Corrosão por pite numa chapa de aço inoxidável AISI304.....	22
Figura 12 Mecanismo de corrosão em frestas (fendas) entre duas lâminas metálicas rebitadas.....	23
Figura 13 Formação de corrosão em fresta sobre material passivo.....	23
Figura 14 Corrosão intergranular .....	25
Figura 15 Reação de oxidação metal-oxigênio para superfícies metálicas .....	27
Figura 16 Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos.....	29
Figura 17 Leis de crescimento de filmes de óxidos .....	30
Figura 18 Diagrama de fase ternário calculado de Fe-Cr-O à 800°C.....	33
Figura 19 Diagrama de fase ternário calculado de Fe-Cr-O à 1000°C.....	33
Figura 20 Representação esquemática do crescimento do filme de óxido de cromo .....	36
Figura 21 Crescimento do filme de óxido de cromo num aço ferrítico AISI439 oxidado à 950°C em oxigênio .....	36
Figura 22. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido .....	42
Figura 23. Imagem da chapa de aço inoxidável AISI 430 após o tratamento de <i>shot</i> <i>peening</i> .....	45
Figura 24 Foto da amostra do lado no estado como recebido .....	46
Figura 25 Foto da amostra lixada .....	46

Figura 26 Foto da amostra do lado com shot peening .....	47
Figura 27. Micrografia obtida por MEV da amostra como recebida.....	48
Figura 28. Micrografia obtida por MEV da amostra lixada. ....	48
Figura 29. Micrografias obtidas por MEV para a superfície do sistema com <i>shot peening</i> .....	49
Figura 30 Micrografias por MEV das amostras como recebida (A), lixada (B) e com <i>shot peening</i> (C) .....	49
Figura 31. Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra como recebida .....	50
Figura 32. Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra lixada.....	51
Figura 33 Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra com <i>shot peening</i> .....	52
Figura 34 Resultados de molhabilidade para os três sistemas para determinação do ângulo de contato das amostras (A) como recebida, (B) lixada e (C) <i>shot peening</i> .....	54
Figura 35 Resultados de medição de potencial de circuito aberto para os três sistemas	56
Figura 36 Resultados das curvas de polarização dos três sistemas .....	57
Figura 37 Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra como recebida após o ensaio de polarização potenciodinâmica. ....	59
Figura 38 Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra lixada após o ensaio de polarização potenciodinâmica. ....	59
Figura 39 Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra com <i>shot peening</i> após o ensaio de polarização potenciodinâmica .....	60
Figura 40 Diagramas de Bode dos três sistemas estudados durante 336 horas de imersão .....	61
Figura 41 Micrografia por MEV da superfície da amostra como recebida após o ensaio de EIE.....	63
Figura 42 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra lixada após o ensaio de EIE.....	64
Figura 43 Micrografia obtida por mev da superfície da amostra com <i>shot peening</i> após o ensaio de EIE .....	64
Figura 44 Gráfico do ganho de massa das amostras como recebida, lixada e com <i>shot peening</i> oxidadas à temperatura de 800°C .....	65

Figura 45 Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra como recebida após oxidação em 96 horas a 800 °C .....	67
Figura 46 Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra lixada após oxidação em 96 horas a 800 °C .....	67
Figura 47 Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra com <i>shot peening</i> após oxidação em 96 horas a 800 °C .....	68
Figura 48 Difratoograma da amostra como recebida após ensaio de oxidação.....	69
Figura 49 Difratoograma da amostra lixada após ensaio de oxidação .....	69
Figura 50 Difratoograma da amostra tratada com shot peening após ensaio de oxidação.....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos .....	6
Tabela 2 Resultados de teste de fadiga do aço inoxidável 17-4 endurecido por precipitação exposto a H <sub>2</sub> S com e sem aplicação de shot peening.....	15
Tabela 3 Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 .....	38
Tabela 4 Resultados do ensaio de rugosidade dos três sistemas .....	53
Tabela 5 Ângulos de contato obtidos pelo ensaio de molhabilidade.....	54
Tabela 6 Resultados obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica .....	57
Tabela 7 Valores de ganho de massa do ensaio de oxidação .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CCC	Cúbico de corpo centrado
CFC	Cúbico de face centrada
ECS	Eletrodo Calomelano Saturado
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OCP	<i>Open Circuit Potential</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cells</i>
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS - FÓRMULAS

Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio (alumina)
b	Espessura do óxido
C	Carbono
°C	Graus Celsius
cm <sup>2</sup>	Centímetro quadrado
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cr <sup>3+</sup>	Íon de Cromo trivalente
Cr Fe	Cromo Ferrita
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de cromo
C <sub>smax</sub>	Máxima tensão de compressão
Cu	Cobre
E <sub>o</sub>	Potencial padrão / reversível
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
E <sub>pass</sub>	Potencial de passivação
E <sub>pit</sub>	Potencial de pite
f	Frequência
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita

$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
d	Profundidade da tensão de compressão
g	Gramas
h	Horas
$i_{cr}$	Densidade de corrente crítica
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
$i_p$	Densidade de corrente de passivação
$\text{H}_2$	Gás Hidrogênio
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de hidrogênio
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido Sulfúrico
$\text{HNO}_3$	Ácido Nítrico
M	Metal
Mn	Manganês
$(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$	Espinélio
Mo	Molibdênio
MaOb	Fórmula genérica para óxidos metálicos
MPa	Mega Pascal
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
O	Oxigênio

P	Fósforo
pH	Potencial de hidrogênio
pH <sub>2</sub> O	Potencial da água
pO <sub>2</sub>	Potencial de oxigênio
pCO	Potencial de monóxido de carbono
pCO <sub>2</sub>	Potencial de dióxido de carbono
R	Constante dos gases ideais
S	Enxofre
s <sup>-1</sup>	Segundo na menos um
Si	Silício
SS	Tensão medida na superfície da peça jateada
T	Temperatura
t	Tempo
Ti	Titânio
T <sub>smax</sub>	Máximo valor de tração obtido
ΔG°	Energia Livre de Gibbs
%	Porcentagem
Ti	Titânio
ΔM/A	Variação de massa por área
2-D	Imagem Bidimensional
3-D	Imagem tridimensional



## RESUMO

Aços inoxidáveis são materiais usados em aplicações específicas onde uma boa resistência à corrosão, boa resistência à oxidação e boa resistência mecânica são requeridas. O processo de *shot peening* tem sido utilizado para melhorar as propriedades mecânicas de superfícies metálicas. Além disso, o processo de *shot peening* pode ter influência no comportamento eletroquímico do material, dependendo dos parâmetros de processos utilizados na aplicação do mesmo. *Shot peening* é um processo aplicado para acrescentar tensões residuais compressivas em superfícies metálicas com o objetivo de melhorar a resistência à fadiga, a resistência à corrosão sob tensão, e desgaste abrasivo. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do processo de *shot peening* na morfologia da superfície, na resistência à corrosão e na resistência à oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Na realização deste estudo foi definida a utilização de três condições de amostras, sendo a primeira amostra com a superfície no estado como recebido, a segunda amostra com superfície lixada e a terceira a amostra tratada com o processo de *shot peening*. Para avaliar influência do processo de *shot peening* na morfologia da superfície das amostras, foram realizados os ensaios de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de perfilometria e avaliação da molhabilidade. Para avaliar a influência do *shot peening* no comportamento eletroquímico da superfície das amostras foram realizados, avaliação do potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Ensaio de oxidação por ganho de massa em alta temperatura foi realizado para analisar a influência do *shot peening* na resistência a oxidação e a análise de difração de raio-X foi realizada para avaliar as fases presentes. Os resultados obtidos demonstraram que as amostras de aço inox AISI430 tratadas com *shot peening* apresentaram um comportamento mais hidrofílico comparado com as amostras na condição como recebido e lixada. Além disso, o processo de *shot peening*, com os parâmetros de processo de aplicação usados neste estudo, alterou significativamente a morfologia da superfície reduzindo à resistência a oxidação e a resistência à corrosão das amostras de aço inoxidável AISI 430.

## ABSTRACT

Stainless steels are used in specific applications where corrosion resistance, oxidation resistance and a high mechanical resistance are required. The shot peening process has been used in order to improve the metallic surfaces mechanical properties. Thus, the shot peening process might have influence in the electrochemical behavior of the material, depending of the defined process parameters. Shot peening is a process applied in order to add residual compression stresses in metallic surfaces with the intent of improving the fatigue life, stress corrosion cracking, and galling. The proposal of this study is to evaluate the effect of the shot peening process in the morphology of the surface, corrosion resistance and oxidation resistance of a ferritic stainless steel AISI430. In order to perform this study it was established the use of three samples conditions, being the first one with the surface in the original state condition (as received), the second one with the sanded surface and the third one treated through shot peening. In order to evaluate the influence of the shot peening in the morphology of surface of samples, there were submitted to optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), profilometry test and wettability test. In order to evaluate the effect of the shot peening process in the electrochemical behavior of the surface of samples, the tests such as open circuit potential monitoring (OCP), potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy were carried out. Oxidation test was carried out to analyze the influence of the shot peening in the oxidation resistance and the X-ray diffraction (XRD) was performed to evaluate the presented phases. The obtained results showed that the samples of stainless steel AISI 430 treated with shot peening had a more hydrophilic behavior compared with the samples in the original state condition and sanded surface. Beyond that, the shot peening process with the used process parameters of application in this study changed significantly the morphology of the surface reducing the oxidation resistance and corrosion resistance of the samples of stainless steel AISI430.

## 1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis ferríticos são utilizados em aplicações onde são necessárias propriedades de elevada resistência à corrosão e à oxidação, contendo também uma resistência mecânica considerável. Estes tipos de aços possuem características de fácil processamento como boa usinabilidade e conformabilidade combinado a um baixo custo comparado a outros tipos de aços inoxidáveis [1, 2].

O processo de *shot peening* é um método de tratamento de superfície que aumenta a dureza superficial em materiais metálicos criando uma tensão compressiva acentuada devido ao impacto de esferas na superfície do material, geralmente metálico [3]. Ele é um processo de trabalho a frio, onde pequenas esferas bombardeiam a superfície da peça por meio de um jato de ar comprimido. Durante o processo de *shot peening*, cada esfera que impacta na superfície do material metálico age como uma pequena martelada, encruando a superfície e criando uma pequena indentação ou semiesfera. Para criar estas indentações a superfície do material deve sofrer uma tensão mecânica acima do seu limite de escoamento. Abaixo da superfície metálica deformada a frio, o material tenta retornar ao seu formato original, por meio disso produzindo uma indentação (semi-esfera) com alta resistência mecânica. Devido a sobreposição das indentações do processo de *shot peening* é gerada uma camada uniforme de tensões compressivas na superfície metálica [4]. *Shot peening* é aplicado para se melhorar a vida em fadiga de componentes metálicos. Ele pode aumentar a vida útil, aumentar a resistência a cargas alternadas, melhorar a resistência a corrosão, etc [5]. Porém, em casos como na resistência à corrosão, por exemplo, o tratamento de *shot peening* ainda possui uma dificuldade de evidenciar uma tendência clara [6].

Tensões residuais são geradas por deformação plástica e ou deformação elástica não-homogênea sofrida por um componente, a qual permanecem no componente após a retirada da força externa aplicada [7]. Seus efeitos podem ser benéficos ou prejudiciais ao componente, dependendo do sinal, magnitude e distribuição destas tensões [8]. A classificação mais comum das tensões residuais refere-se quanto à área de abrangência, sendo elas tensões residuais macroscópicas, microscópicas e submicroscópicas [9].

Corrosão é definida como um ataque destrutivo e não intencional de um metal. Este ataque é eletroquímico e, normalmente, inicia na superfície metálica. Para materiais metálicos, este processo de corrosão é normalmente um processo

eletroquímico, isto significa uma reação química onde ocorre a transferência de elétrons de um componente químico para outro. Na maioria dos casos, nas reações eletroquímicas os íons se movem através de um eletrólito, normalmente aquoso [10]. O efeito da deformação plástica no comportamento da corrosão dos aços inoxidáveis tem sido investigado por vários pesquisadores [11].

A oxidação em materiais metálicos ocorre através de uma reação química numa atmosfera oxidante pela transferência direta de elétrons do metal ao oxidante. Este processo de oxidação ocasiona a formação de uma película que poderá ter caráter protetivo ou não à oxidação, principalmente devido à composição das fases de óxidos formados e das suas propriedades [12]. Esta camada de óxido cria uma interface que separa o metal do gás, através do mecanismo de difusão no estado sólido dos reagentes através do filme de óxido formado [13].

Esta dissertação tem como objetivo estudar o efeito da aplicação do processo de *shot peening* na morfologia da superfície, resistência à corrosão e resistência a oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430. A motivação deste estudo é justamente avaliar a resistência a corrosão do aço inoxidável ferrítico após aplicação do *shot peening* por não se ter uma tendência clara dos resultados e convergência de resultados entre

O objetivo desta dissertação e a motivação deste trabalho é estudar o efeito da aplicação do processo de *shot peening* na morfologia da superfície, resistência à corrosão e resistência a oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI 430 por não se ter convergência entre os resultados de outros estudos já realizados por outros autores sobre este assunto.

## **2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do processo de *shot peening*, na resistência à corrosão e à oxidação de um aço inoxidável ferrítico AISI430.

### **OBJETIVO ESPECÍFICO**

- Estudar a influência do *shot peening* na morfologia da superfície do aço inoxidável ferrítico AISI430
- Estudar a influência do *shot peening* na resistência à oxidação do aço inoxidável ferrítico AISI430.
- Estudar a influência do *shot peening* na resistência à corrosão aço inoxidável ferrítico AISI430.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro contendo pelo menos 10,5% de Cr. Alguns aços inoxidáveis contêm mais de 30% de Cr, ou menos de 50% de Fe. A sua resistência à corrosão é obtida através da formação de uma película aderente e insolúvel de óxido de cromo na sua superfície. Este óxido se forma e se reconstitui mesmo na presença de oxigênio. Outros elementos também podem ser adicionados a este tipo de aço para melhorar as suas características, como por exemplo: Níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, azoto, enxofre, e selênio [11, 14, 15]. O teor de carbono está presente em quantidades que variam de menos de 0,03% a mais de 1,0% em certos graus martensíticos [14].

A seleção dos aços inoxidáveis pode ser baseada conforme a sua necessidade de aplicação como: resistência à corrosão, características de fabricação, disponibilidade, custo, desempenho, resistência mecânica, etc. Porém, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas são normalmente os fatores mais considerados na escolha para uma determinada aplicação [14, 15].

##### **3.1.1. Classificação dos Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis são geralmente divididos em cinco grupos: os aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis duplex (ferrítico-austenítico), e aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação [14].

###### **3.1.1.1. Aços Inoxidáveis Martensíticos**

Aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas de cromo e carbono que possuem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado no estado na condição temperada. Eles são ferromagnéticos, endurecíveis por tratamentos térmicos, e são geralmente resistentes à corrosão em ambientes não muito agressivos. O teor de cromo está entre 10,5 % e 18%, e o teor de carbono pode ser superior a 1,2%. As quantidades de cromo e carbono são equilibradas para garantir uma estrutura martensítica após a têmpera. Carbonetos dispersos podem estar presentes para aumentar a resistência ao desgaste ou para manter as bordas cortantes, como no caso das lâminas de faca.

Elementos tais como nióbio, silício, tungstênio, e vanádio podem ser adicionados para modificar a resposta de têmpera para endurecimento. Pequenas quantidades de níquel podem ser adicionados para melhorar a resistência à corrosão em alguns meios e para melhorar a tenacidade. O enxofre ou selênio é adicionado em alguns teores para melhorar a usinabilidade [14].

### **3.1.1.2. Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas compostas basicamente de ferro e cromo, contendo teor de cromo entre 10,5 % e 30%, e com estrutura cristalina de corpo centrado (CCC) à temperatura ambiente [14, 16]. Alguns tipos destes aços podem conter molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio para conferir outras características específicas. O enxofre ou selênio podem ser adicionado, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, para melhorar a usinabilidade. As ligas ferríticas são ferromagnéticas. Os aços inoxidáveis ferríticos possuem boa ductilidade e maleabilidade, mas a resistência a altas temperaturas é relativamente menor em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos [14].

Neste tipo de aço inoxidável os teores de cromo são suficientes para estabilizar completamente a ferrita e o teor de carbono é mantido baixo para garantir a alta tenacidade e ductilidade, bem como para prevenir a formação de austenita [16, 17].

Os aços inoxidáveis ferríticos podem ser divididos em três gerações. A primeira geração marcada pela ausência da redução de carbono, estando nesta geração a liga AISI430. A segunda geração marcada pela adição de Ti e Nb, visando ter maior estabilização. A terceira geração através da técnica de refinamentos mais acentuados, permite menores teores de carbono e nitrogênio e adição de estabilizantes [17]. A Figura 1 demonstra a família dos aços inoxidáveis ferríticos e a Tabela 1 lista a composição química dos aços inoxidáveis ferríticos.

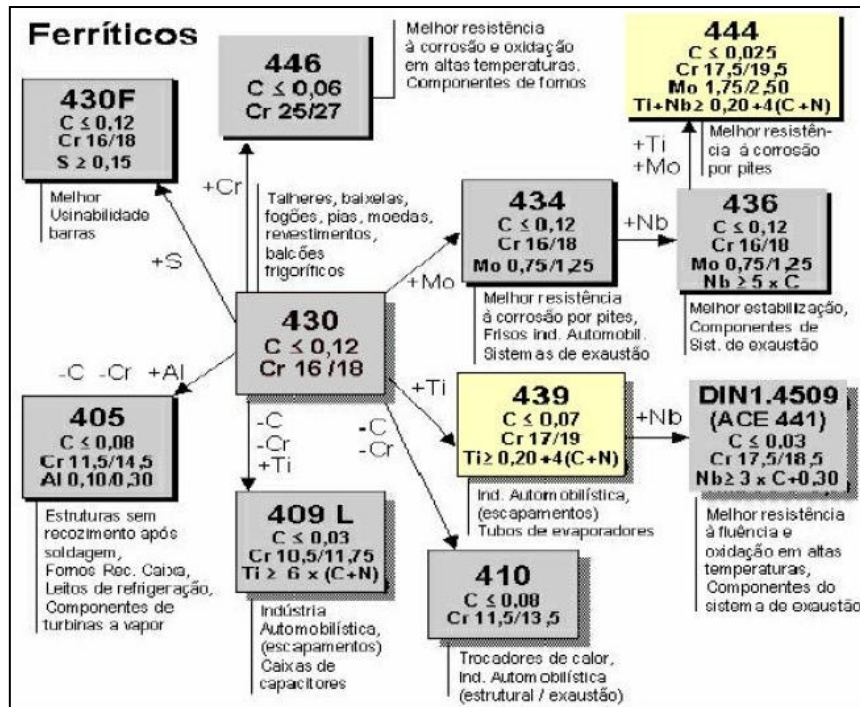


Figura 1. Família dos aços inoxidáveis ferríticos [18].

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos [14].

Designação	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
AISI 405	0,08	1,00	1,00	11,5–14,5	---	0,04	0,03	0,10 – 0,30 Al
AISI 409	0,08	1,00	1,00	10,5–11,75	0,50	0,045	0,045	6 X 96C mín. – 0,75 máx. Ti
AISI 429	0,12	1,00	1,00	14,0–16,0	---	0,04	0,03	---
AISI 430	0,12	1,00	1,00	16,0–18,0	---	0,04	0,03	---
AISI 430F	0,12	1,25	1,00	16,0–18,0	---	0,06	0,15 Mín.	0,6 Mo
AISI 430FSe	0,12	1,25	1,00	16,0–18,0	---	0,06	0,06	0,15 mín. Se
AISI 434	0,12	1,00	1,00	16,0–18,0	---	0,04	0,03	0,75 1,25 Mo
AISI 436	0,12	1,00	1,00	16,0–18,0	---	0,04	0,03	0,75 – 1,25 Mo x 96C mín. – 0,70 máx. Nb
AISI 439	0,07	1,00	1,00	17,0–19,0	0,50	0,04	0,03	0,15 Al; 12 x 96C mín. – 1,10 Ti
AISI 442	0,20	1,00	1,00	18,0–23,0	---	0,04	0,03	---
AISI 444	0,025	1,00	1,00	17,5–19,5	1,00	0,04	0,03	1,75-2,50 Mo; 0,025 N; 0,2 + 4 (96C + 96N) mín. – 0,8 máx. (Ti + Nb)
AISI 446	0,20	1,50	1,00	23,0–27,0	---	0,04	0,03	0,25 N

Valores em percentual de massa.



### **3.1.1.3. Aços Inoxidáveis Austeníticos**

Aços inoxidáveis austeníticos têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Esta estrutura cristalina é obtida através da liberação de elementos de estabilização da austenita, tais como níquel, manganês e de nitrogênio. Estes aços são não ferro magnéticos e podem ser endurecidos por trabalho a frio. Eles geralmente possuem excelentes propriedades criogênicas e boa resistência a alta temperatura. Teor de cromo varia geralmente de 16 % a 26%, o de níquel até cerca de 35%, e manganês de até 15%. Os aços série 2xx contêm nitrogênio, 4% a 15,5%, Mn, e até 7% de Ni. Os tipos 3xx contem grandes quantidades de níquel e de até 2% de Mn. Molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio, e nióbio podem ser adicionados para conferir certas características, tais como a resistência à corrosão por pite ou resistência à oxidação. O enxofre ou selênio podem ser adicionados em certas quantidades para melhorar a sua usinabilidade [14].

### **3.1.1.4. Aços Inoxidáveis Duplex**

Aços inoxidáveis duplex têm uma estrutura mista de ferrita CCC e austenita CFC. A quantidade exata de cada fase é uma função da composição e tratamento térmico. A maioria das ligas são projetadas para conter quase as mesmas quantidades de cada fase no estado recozido. Os principais elementos de liga são cromo e níquel, mas nitrogênio, molibdênio, cobre, silício, e tungstênio podem ser adicionados para controlar o equilíbrio estrutural e para conferir maior resistência à corrosão. A resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex é semelhante à de aços inoxidáveis austeníticos e possui teores de elementos de liga similares. Entretanto, os aços inoxidáveis duplex possuem maior resistência ao escoamento e melhor resistência a corrosão sob tensão fraturante do que os aços inoxidáveis austeníticos. A resistência dos aços inoxidáveis duplex é entre as dos aços inoxidáveis austeníticos e a dos aços inoxidáveis ferríticos. Os aços inoxidáveis duplex também possuem maior resistência à fragilização por hidrogênio do que os aços inoxidáveis ferríticos [14].

### **3.1.1.5. Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação**

Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas ferrosas de cromo-níquel que contêm elementos de endurecimento por precipitação, tais como cobre, alumínio ou titânio. Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação podem ser tanto

austeníticos ou martensíticos. Aqueles que são austeníticos são frequentemente transformáveis em martensíticos através de tratamentos térmicos, e às vezes com um tratamento abaixo de zero. Na maioria dos casos, estes aços inoxidáveis atingem alta dureza por precipitação de intermetálicos a temperaturas menores que 500°C [14].

### **3.1.2. Resistência a Altas Temperaturas dos Aços Inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em temperaturas elevadas pois possuem boa resistência à oxidação, enquanto que os aços carbono e baixa liga não fornecem uma resistência à oxidação suficiente [14].

Resistência à corrosão é muitas vezes o primeiro critério utilizado para selecionar aço inoxidável para uma aplicação particular. No entanto, a resistência à corrosão e mecânica também são um fator importante na maioria das aplicações de elevada temperatura e podem mesmo ser o fator mais importante para a escolha de um aço inoxidável. Os aços utilizados em aplicações de resistência a altas temperaturas são por vezes referidos como aços resistentes ao calor [14].

### **3.1.3. Influência da Condição Superficial nos Aços Inoxidáveis**

Para garantir uma vida útil satisfatória, a condição de superfície do aço inoxidável deve ser levada em consideração recebendo uma atenção especial. Superfícies lisas, bem como livre de imperfeições superficiais, manchas e marcas de processo de fabricação ou outros materiais estranhos, reduzem a probabilidade de corrosão. Em geral, uma superfície lisa e bem polida, tem uma maior resistência à corrosão. Superfícies com maiores rugosidades são mais propensas a armazenar impurezas, sais e umidade, que tendem a iniciar o ataque corrosivo localizado [19].

Óleos e graxas podem ser removidos utilizando solventes hidrocarbonetos ou detergentes alcalinos, mas esses produtos de limpeza precisam ser removidos antes do tratamento térmico. O ácido clorídrico, formado a partir de quantidades residuais de solventes clorados que podem ser utilizados para o desengraxe, tem causado severos ataques em aços inoxidáveis. A contaminação da superfície pode ser causada por processo de usinagem, corte, operações de laminação, etc. Pequenas partículas de metais de ferramentas dos processos de fabricação podem ficar incorporadas na superfície do aço podendo gerar corrosão localizada. O processo de jateamento de areia deve ser evitado, a menos que seja usada sílica livre de ferro; pois o jato irá contaminar

a superfície do aço inoxidável. Se o processo de *shot peening* com granalha de aço é inevitável, as peças devem ser limpas após o processo de *shot peening* através de imersão em uma solução de HNO<sub>3</sub> [19].

### **3.2. Shot Peening**

*Shot Peening* é um método de tratamento superficial a frio que aumenta a dureza superficial de uma peça, geralmente metálica, através da incidência do jato de esferas na superfície da peça formando uma camada uniforme de tensões residuais compressivas através das deformações plásticas geradas na superfície jateada [20, 21, 22, 23, 24]. Cada esfera que impacta a superfície do material age como uma pequena martelada originando na superfície uma pequena indentação, ou microcavidade (*dimple*), por escoamento das camadas (fibras/planos) superficiais em tração. Para que a indentação ou microcavidade seja criada, as camadas da superfície do material devem ser submetidas a uma tensão acima do limite de escoamento do material da superfície. Abaixo da superfície, estas camadas tentam restabelecer a forma original, produzindo abaixo da indentação, uma região com elevadas tensões compressivas, geradas por trabalho a frio. A sobreposição de indentações desenvolve no metal uma camada uniforme de tensões residuais compressivas. Sabe-se que trincas terão maiores dificuldade para se iniciar e se propagar em regiões com tensões compressivas. As falhas de fadiga, corrosão sob tensão, desgaste abrasivo e erosão causadas por cavitação terão menor incidência em peças que sofreram o processo de *shot peening*, e terão uma vida útil aumentada consideravelmente pelas tensões de compressão geradas pelo *shot peening*. Os benefícios devido ao trabalho a frio incluem também o trabalho de endurecimento, resistência a corrosão intergranular, textura da superfície, fechamento de porosidades e testes de adesão de coatings [20, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. A Figura 2 ilustra um processo de aplicação de *shot peening*, e a Figura 3 demonstra a microcavidade (*dimple*) ou indentação criada pelo impacto de uma esfera no processo de *shot peening*.



Figura 2. Processo de aplicação de *shot peening* [28].

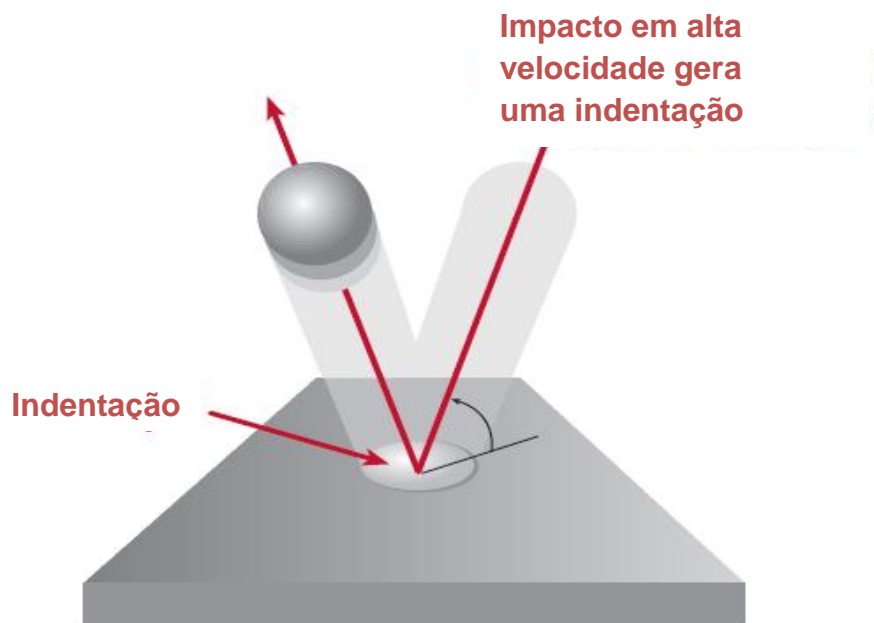


Figura 3. Microcavidade criada pelo impacto de uma esfera no processo de *shot peening* [adaptado de 20].

A máxima tensão residual compressiva produzida na superfície ou abaixo da superfície de uma peça jateada por *shot peening*, tende a ser maior que a metade da força de escoamento do material que esta sendo jateado. Na maior parte dos materiais a dureza da superfície será aumentada devido o efeito do trabalho a frio do *shot peening* [20].

### 3.2.1. Tensões Residuais Compressivas Geradas pelo Processo de *Shot Peening*

Tensões residuais são aquelas tensões que permanecem na peça após todas as operações de manufatura serem finalizadas, e com nenhuma força externa aplicada. Estas tensões residuais podem ser de tração ou compressivas. Em muitas aplicações por *shot peening*, os benefícios obtidos são diretamente ligados a produção de tensão residual de compressão [20, 22, 23, 24].

A Figura 4 demonstra a deformação plástica formada no ponto de impacto de uma esfera no processo de *shot peening*.



Figura 4. Deformação plástica formada no ponto de impacto de uma esfera no processo de *shot peening* [adaptado de 20].

A Figura 5 demonstra o perfil de tensão residual gerada por um processo de *shot peening*, onde “SS” é a tensão medida na superfície da peça jateada, “Csmax” é a máxima tensão de compressão, “d” é a profundidade da tensão de compressão e a passagem pelo eixo neutro e que se tornará tensão de tração e o “Tsmax” é o máximo valor de tensão de tração obtido [22].

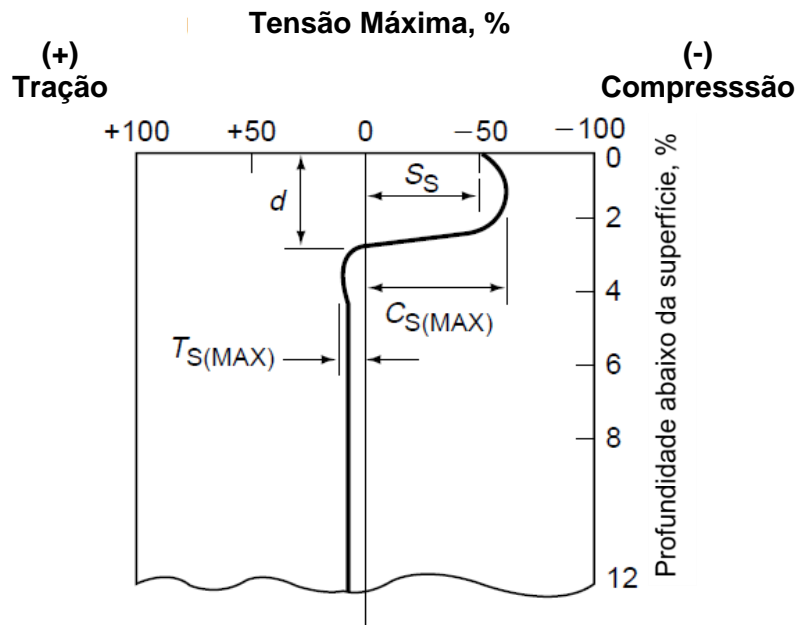


Figura 5. Perfil de tensão residual gerado por um processo de *shot peening* [adaptado de 28].

As tensões residuais de compressão geradas pelo processo de *shot peening* podem gerar empenamento em peças como chapas metálicas ou até em peças com outros tipos de geometria [20].

A Figura 6 ilustra uma chapa metálica antes e após o processo de *shot peening*.

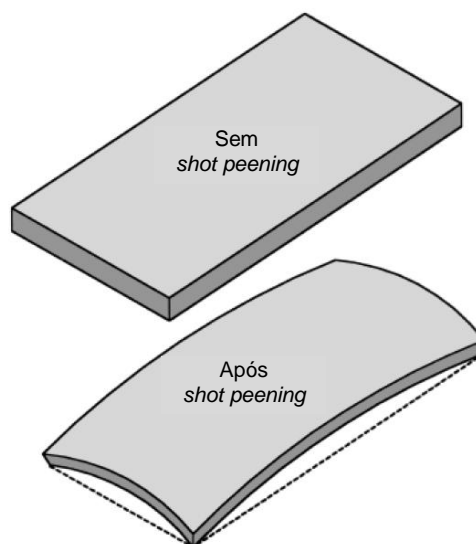


Figura 6. Chapa metálica antes e após o processo de *shot peening* [adaptado de 20].

A Figura 7 ilustra o gráfico da profundidade da deformação plástica versus a tensão residual de um processo de *shot peening*.

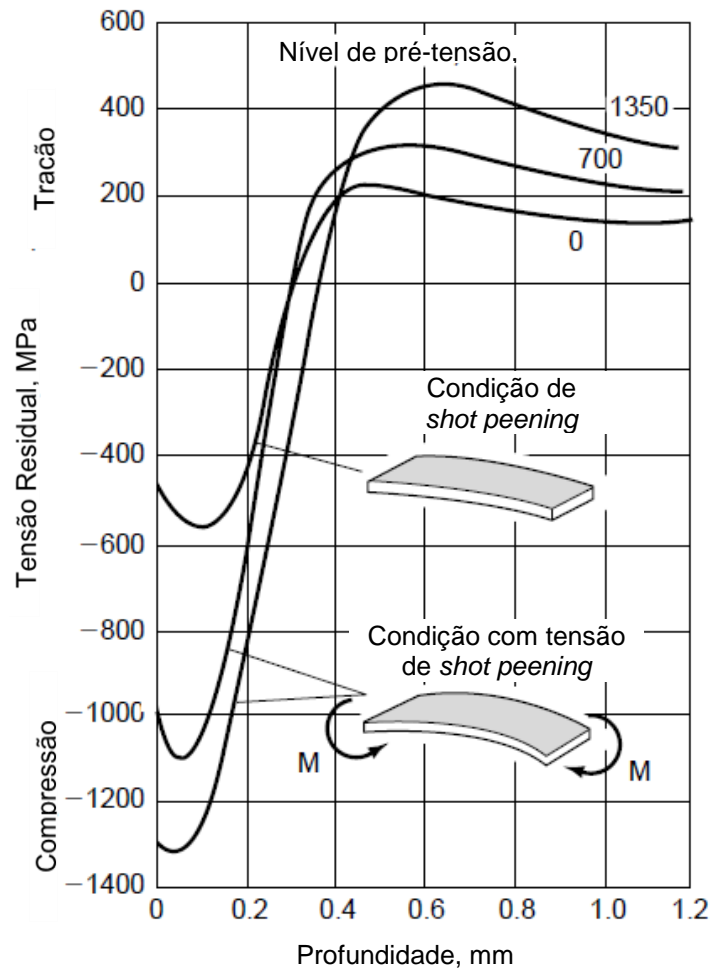


Figura 7. Profundidade da deformação plástica versus a tensão residual de um processo de *shot peening* [adaptado de 28].

### 3.2.2. Cobertura de Jateamento

A cobertura completa de uma superfície jateada por *shot peening* é importante para se obter um bom desempenho e uma boa qualidade de jateamento. A cobertura é a medida da superfície original, que foi deformada pelas indentações ou microcavidades. A cobertura deve ser de 100% da área da superfície para que se garanta que as falhas por fadiga e corrosão não se desenvolvam nestas regiões não cobertas pelo jateamento [20, 29].

A Figura 8 demonstra a foto de uma superfície com cobertura jateada incompleta (Figura 8A) e outra com cobertura completa (Figura 8B).

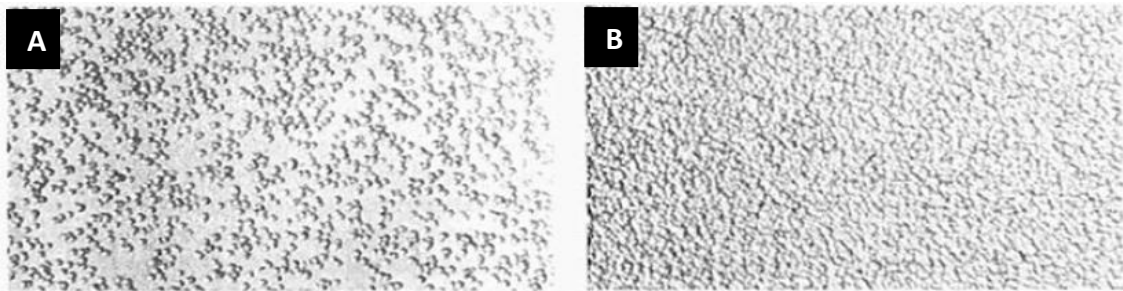


Figura 8. Superfície com cobertura de jateamento incompleta (A) e com cobertura completa (B) [28].

### 3.2.3. Influência do *Shot Peening* na Corrosão sob Tensão

A falha de fragilização por corrosão sob tensão é na maioria das vezes associada a tensões de tração estáticas. A tensão estática pode ser aplicada por tensão externa ou tensão residual de processos de fabricação. Para que a corrosão sob tensão ocorra são necessários três fatores presentes: força de tração, suscetibilidade do material e ambiente corrosivo. O processo de *shot peening* remove as tensões de tração da camada superficial retardando significativamente ou prevenindo da ocorrência da falha [20].

### 3.2.4. Influência do *Shot Peening* na Corrosão Fadiga

A corrosão fadiga é a falha de um componente em um ambiente corrosivo que sofre um carregamento cíclico. A resistência à fadiga pode ser reduzida em até 50% ou mais quando o material é suscetível ao ambiente corrosivo. As tensões compressivas geradas no processo de *shot peening* aumentam a resistência à corrosão fadiga. A Tabela 2 demonstra os resultados de teste de fadiga do aço inoxidável 17-4 endurecido por precipitação exposto a sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) com e sem aplicação de *shot peening* [20].



**Tabela 2. Resultados de teste de fadiga do aço inoxidável 17-4 endurecido por precipitação exposto a H<sub>2</sub>S com e sem aplicação de *shot peening* [20].**

<b>% de tensão de escoamento (escoamento)</b>	<b>Usinado (horas até a falha)</b>	<b>Usinado e com Shot Peening</b>
30	29,8	720 (sem falha)
40	37,9	561
50	15,4	538
60	15,2	219

Teste conforme norma NACE TM-01-77

### **3.2.5. Influência do *Shot Peening* na Corrosão Intergranular**

Durante o processo de recozimento de aços inoxidáveis austeníticos, carbonetos de cromo precipitam nos contornos de grãos existentes, resultando na diminuição da concentração de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grão. A resistência à corrosão é diminuída de tal modo que a liga é suscetível à corrosão intergranular, ou seja, o aço fica sensibilizado [20].

Quando o processo de *shot peening* é realizado antes do processo de sensibilização, os contornos de grãos da superfície são quebrados. Isso proporciona muitos novos sítios de nucleação para a precipitação do carboneto de cromo. A precipitação dos carbonetos de cromo não oferece nenhum caminho contínuo para ocorrer a corrosão [20].

Melhorias significativas na resistência à corrosão intergranular são evidenciadas com a realização do processo de *shot peening* antes do processo de sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos [20].

### **3.3. Tratamentos Superficiais em Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Em muitas aplicações, é necessária a preparação da superfície do material para se obter um ótimo desempenho. Alguns exemplos dessas utilizações incluem: limpeza/preparação da superfície de pintura, a geração de rugosidade (para a ancoragem de revestimentos e melhorar a estabilidade mecânica), a geração de tensão superficial de compressão (residual) para melhorar o comportamento fadiga, etc [30].

Existem várias formas de se realizar tratamentos de modificação superficial em aços inoxidáveis ferríticos como processos mecânicos, térmicos, termo-mecânicos, eletroquímicos e químicos. Estes tipos de tratamento podem afetar de forma significativa a cinética de oxidação e as propriedades dos óxidos formados em alta temperatura nas ligas de aços inoxidáveis ferríticos [31].

A deformação mecânica à frio na superfície aumenta o número de irregularidades e quantidade de discordâncias na região superficial da liga. Estas discordâncias facilitam a difusão do cromo para a superfície do material, auxiliando na formação de um filme de óxido protetivo mais uniforme e espesso [31].

Nas condições de serviço onde a temperatura de trabalho for superior a temperatura de recristalização do aço inoxidável, os grãos deformados plasticamente irão sofrer recristalização resultando num maior número de contorno de grãos, os quais favorecem a formação de óxido e evitam a solubilização de óxido. [2, 31].

### **3.4. Tensões Residuais**

As tensões residuais são tensões do tipo que permanecem em um componente após a retirada de forças externas e/ou gradientes de temperatura. Essas tensões são originadas sempre que o componente sofre deformação plástica ou deformação elástica não-homogênea [7].

A propriedade elástica ou plástica dos grãos individuais em um material policristalino é geralmente anisotrópica ou relacionada com a orientação dos grãos. Quando um determinado material é submetido à deformação plástica, a incompatibilidade entre a deformação nos grãos adjacentes com orientação diferente, pode levar à geração de tensão intergranular que varia com a orientação dos grãos e da amostra. As tensões residuais devido as suas interações de grãos podem ser classificadas como uma tensão residual de primeira ordem (macroscópicas) e de segunda ordem (intergranulares). Diferente das tensões residuais macroscópicas ou de primeira ordem, que são compensadas através da seção transversal do material, tensões residuais intergranulares mantem o equilíbrio elástico sobre orientações de grãos [32].

Assim como a tensão residual macroscópica, a tensão residual intergranular pode afetar o desempenho de um material através da sobreposição de tensões nas tensões aplicadas. Assim, por utilização de um material de engenharia plasticamente deformado,

é importante compreender a causa da tensão intergranular, para identificar subconjuntos de grãos, que podem acumular-se as tensões intergranulares significativas, e para ser capaz de avaliar o nível de tensão intergranular [32].

Em certos casos, grandes deformações podem resultar na evolução de estruturas submicrocristalinas que podem ser caracterizadas por grãos muito finos e de elevadas tensões internas. As microestruturas refinadas desenvolvidas por grandes deformações mostraram ser essencialmente estáveis contra recristalização descontínua, durante o tratamentos térmicos posteriores [33].

As tensões residuais podem ser classificadas como macro ou micro em função da escala na qual se distribuem podendo seus efeitos serem benéficos ou prejudiciais ao componente dependendo do sinal, magnitude e distribuição dessas tensões [8].

A classificação mais comum das tensões residuais refere-se quanto à área de abrangência, sendo elas tensões residuais macroscópicas (se estendem sobre grandes porções volumétricas quando comparadas com o tamanho de grão do material), microscópicas (com uma distribuição uniforme ao longo de um grão) e submicroscópicas (micro tensões localizadas de distâncias interatômicas numa pequena porção de um grão) [9].

As tensões residuais podem atuar de forma benéfica ou maléfica nos componentes mecânicos, em geral tensões residuais compressivas na superfície são favoráveis, pois aumentam a vida em fadiga de um componente mecânico [20, 22, 26, 27, 34]. Mas, tensões residuais trativas tendem a diminuir a vida em fadiga. As tensões residuais presentes em um material sempre estarão em equilíbrio, à soma das tensões totais trativas e compressivas no corpo sempre será nula. Assim, plotando-se uma curva das tensões trativas e compressivas presentes no material a soma das forças e momentos será zero [34]. As tensões residuais compressivas serão benéficas para a vida em fadiga de um material metálico desde que sejam estáveis. No entanto, estas tensões residuais podem sofrer relaxamento durante o tempo de vida e isso pode depender de muitos fatores diferentes: das propriedades e da microestrutura do material; do estado e da temperatura de jateamento; das condições de carga, entre outros [35].

### **3.5. Corrosão**

Corrosão é um processo gerado pela reação entre um material, principalmente em materiais metálicos, e o ambiente (meio) que acaba resultando na degradação do material. Na corrosão de metais e ligas existem duas formas de corrosão sendo a corrosão aquosa e a corrosão seca. Na corrosão aquosa o material, normalmente metálico, é exposto à um eletrólito. A corrosão em meio aquoso é um processo eletroquímico que ocorre na interface da superfície do material, chamado de eletrodo, e o eletrólito. Os produtos desta corrosão podem ser espécies dissolvidas ou produtos sólidos de corrosão. Na corrosão seca o processo acontece em um meio gasoso, normalmente chamado de oxidação [15, 19].

#### **3.5.1. Reações Eletroquímicas**

Nos materiais metálicos, o processo de corrosão é um processo eletroquímico, ou seja, uma reação química onde acontece transferência de elétrons de um componente químico para outro na interface entre o material e uma solução aquosa (no caso em meio aquosos). Uma reação é considerada eletroquímica caso ela esteja associada a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Nesta passagem de corrente elétrica envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos [15, 36].

#### **3.5.2. Passivação / Anodização**

Quando o metal é polarizado com valores acima do seu potencial reversível  $E_0$ , o potencial e a corrente normalmente obedecem a equação de Tafel, resultando em aumento exponencial da densidade de corrente. Entretanto, quando os valores de potencial excederem ao potencial de corrosão  $E_{corr}$ , ocorrerá a formação de um óxido na superfície do metal. Este filme confere proteção e redução da velocidade da dissolução a aquo-íons (íons aquosos), esta condição é chamada de passivação [15, 37, 38]. Quando iniciamos no  $E_{corr}$  e aumentamos o potencial, a corrente aumenta, inicialmente correspondendo a polarização de ativação (com uma estreita curva de sobretensão). Como o potencial é aumentado além da curva de polarização irá reduzir para uma menor corrente que corresponde a pura polarização de concentração. Isto ocorre porque uma grande taxa de corrosão gera uma grande concentração de íons de metal no eletrólito próximo a superfície do metal. Com o aumento do potencial uma densidade de

corrente crítica  $i_{cr}$  (máxima densidade de corrente de corrosão) é atingida no potencial de passivação  $E_{pass}$ , seguido por uma forte diminuição na densidade de corrente, que é causada pela passivação. Com um aumento no potencial passando para  $E_a$ , uma menor e aproximadamente constante densidade de corrente anódica, a densidade de corrente passiva  $i_p$ , é verificada. Com o aumento suficiente de potencial um aumento de corrente é verificado novamente, indicando a transpassividade, evolução de oxigênio e/ou corrosão localizada [15, 37, 38].

A Figura 9 ilustra Curva de polarização anódica e sobretensão de um aço inoxidável em 1 N  $H_2SO_4$ .

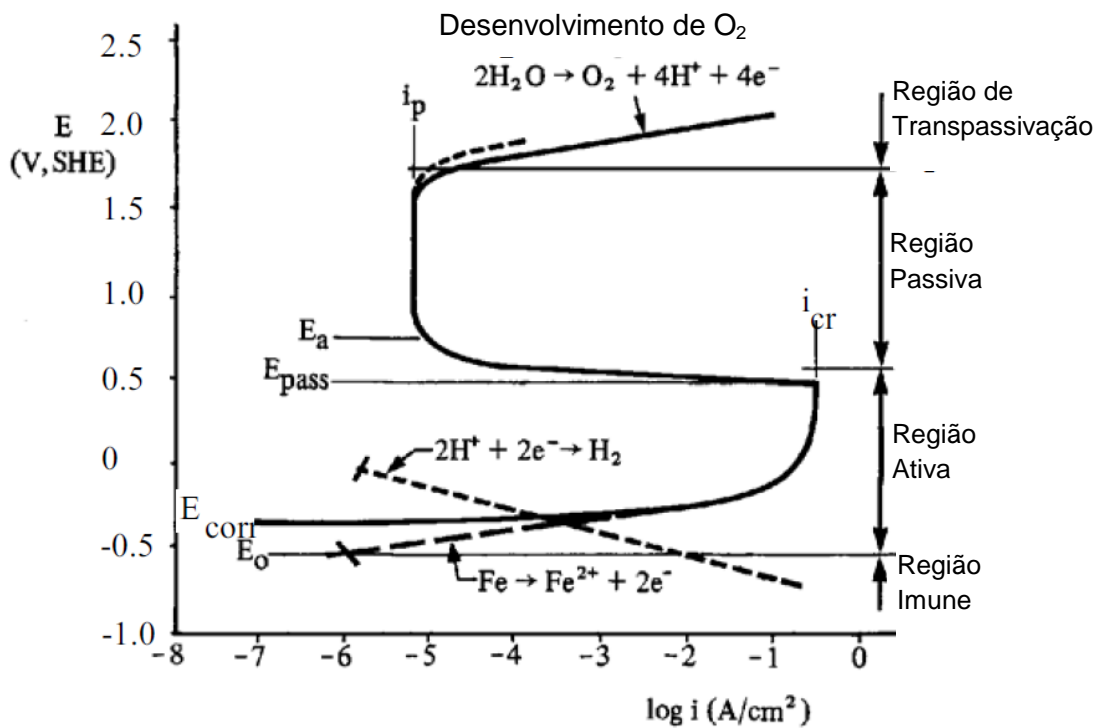


Figura 9. Curva de polarização anódica e sobretensão de um aço inoxidável em 1 N  $H_2SO_4$  [adaptado de 15].

### 3.5.3. Formas de corrosão nos Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas que passivam através da formação de filme de  $Cr_2O_3$  na superfície quando expostos em contato com ar ou água, formando uma barreira protetiva contra corrosão [39, 40]. Neste caso, estes aços estão sujeitos à corrosão localizada como corrosão por pites, corrosão por frestas e corrosão intergranular [39].

### 3.5.3.1. Corrosão por Pites

Corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada que ocorre em matérias que se passivam. É caracterizada por uma perda altamente localizada no metal a partir da formação de uma profunda cavidade minúscula em uma superfície. O início de um pite é associado com o colapso da película protetora sobre a superfície do metal [41]. Estima-se que os ataques por pite pode ser da ordem de trinta mil até cerca de um milhão de vezes mais rápido do que no restante da superfície [15, 19, 42].

Corrosão por pite de aços inoxidáveis resulta da combinação de fatores eletroquímicos e metalúrgicos incluindo efeitos de elementos de liga e distribuição de inclusões não metálicas [43]. Em presença de oxigênio e de íons agressivos, uma pilha de corrosão se forma entre a superfície externa, passiva e catódica, e o interior da cavidade, ativa e anódica. Com a relação de superfície ânodo/cátodo sendo pequena, a velocidade de corrosão localizada pode se tornar elevada e as cavidades se tornam rapidamente profundas, mesmo se a quantidade total de metal que se dissolve for pequena [15, 19, 39].

A profundidade de um pite, eventualmente, leva a uma penetração através da espessura ou à uma perda de espessura de uma peça metálica. A largura do pite pode aumentar com o tempo, mas em proporção muito menor que o aumento de profundidade. Na maioria das vezes, a abertura do pite permanece coberta com o produto de corrosão, o que torna difícil para detectar durante a inspeção. Isto, juntamente com uma perda insignificante em massa ou ausência de diminuição aparente da espessura total da parede, dá pouca evidência quanto à extensão do dano [15, 19, 41].

O pite também pode causar falha estrutural por efeitos de enfraquecimento localizados. Pites podem também auxiliar em falha frágil, falha por fadiga, corrosão sob tensão, corrosão por fadiga e pela formação de concentradores de tensões [15, 19, 41].

O trabalho a frio e o acabamento superficial tem um forte efeito na resistência a corrosão por pite, aumentando o ataque da corrosão por pite, da mesma forma que em superfícies muito rugosas [44].

A Figura 10 ilustra a forma de corrosão por pite no aço AISI304 em NaCl e a Figura 11 demonstra a corrosão por pite numa chapa de aço inoxidável AISI304.

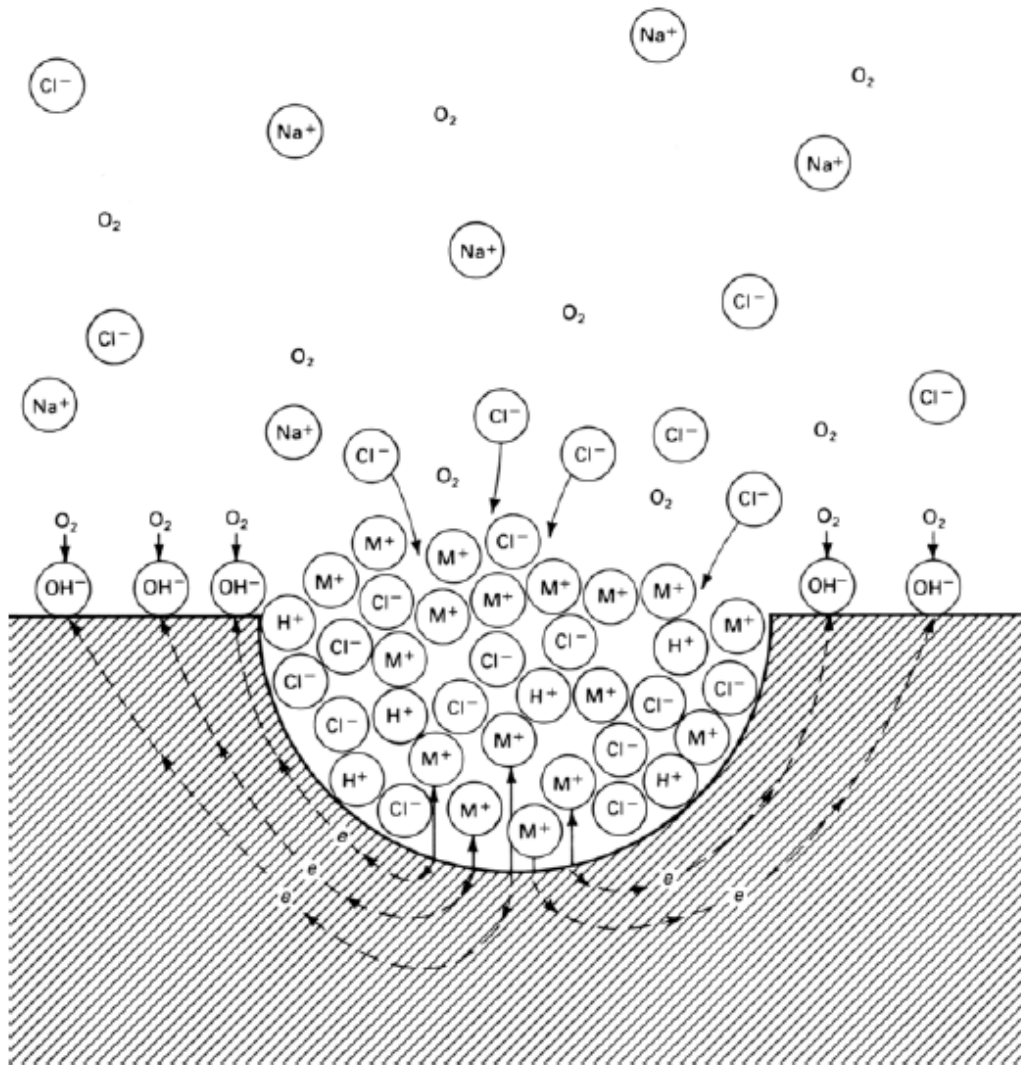


Figura 10. Corrosão por pite no aço inoxidável AISI304 em NaCl [15].

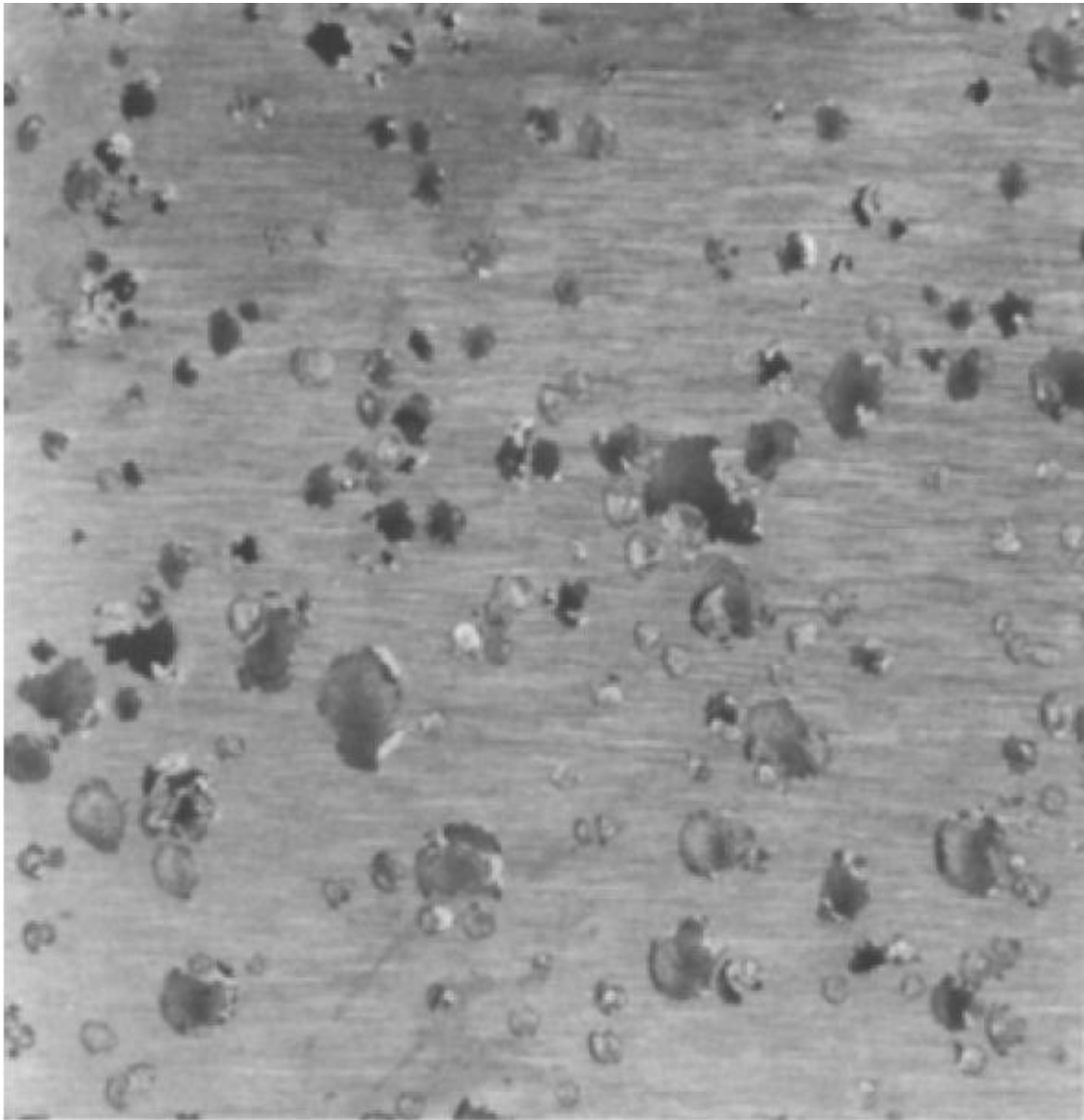


Figura 11. Corrosão por pite numa chapa de aço inoxidável AISI304 [15].

### 3.5.3.2. Corrosão por Frestas

A corrosão por frestas, também conhecida por corrosão por aeração diferencial, ocorre em situações onde existem juntas de peças, fendas, juntas de vedação, incrustações, ou depósitos diversos de outros materiais que tendem a limitar o acesso de oxigênio numa determinada região, aumentando a concentração de íons cloreto, e reduzindo o pH [19]. Devido a esta limitação de acesso do oxigênio é gerada uma diferença de concentração de oxigênio na região da fresta gerando uma pilha de aeração diferencial. Neste local a solução se enriquece em produtos de corrosão e o seu pH é reduzido. Este tipo de corrosão é marcante quando ligas passivas encontram-se em



meios que contenham cloretos e que facilitam a ativação espontânea dos lugares inacessíveis [19, 39].

A corrosão por fresta difere da corrosão por pite no que diz respeito à cinética e morfologia do ataque. A corrosão por fresta avança preferencialmente em largura na superfície do interstício ou sob o depósito, e não em profundidade, como a corrosão por pite [15, 19, 39].

A Figura 12 ilustra o mecanismo de corrosão em frestas (fendas) entre duas lâminas metálicas rebitadas.

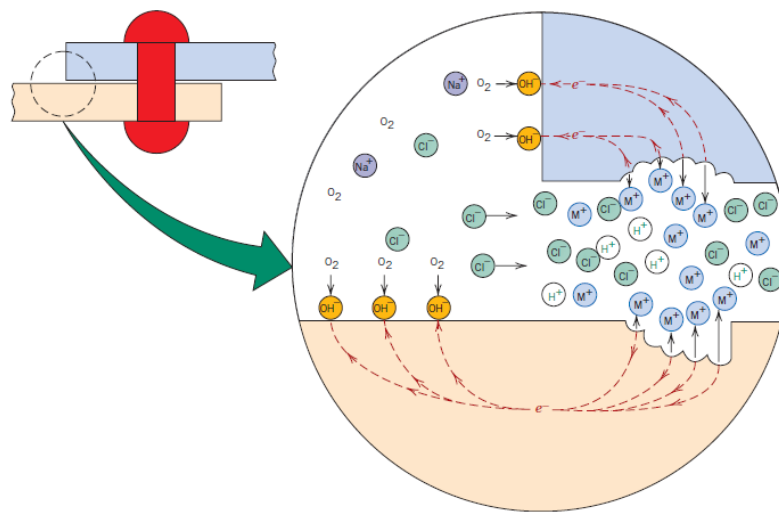


Figura 12. Mecanismo de corrosão em frestas (fendas) entre duas lâminas metálicas rebitadas [36].

Durante o ataque, o interior da fresta se torna a região anódica (reação de oxidação) por causa da menor concentração de oxigênio, enquanto que o resto da superfície se torna a região catódica (reação de redução) [15, 19, 39].

A Figura 13 ilustra a formação de corrosão em fresta sobre material passivo.

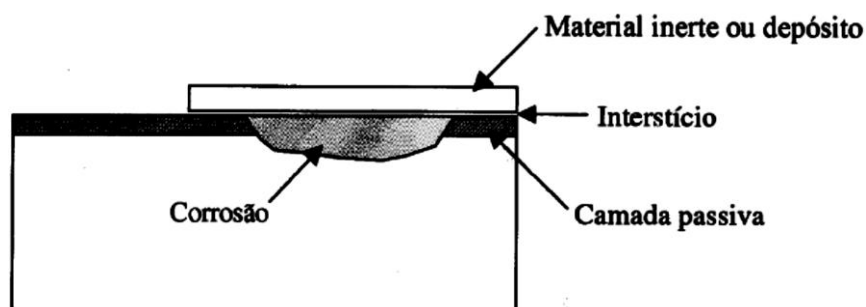


Figura 13. Formação de corrosão em fresta sobre material passivo [39].

### 3.5.3.3. Corrosão Intergranular

Os aços inoxidáveis ferríticos, também estão sujeitos a sensitização e a corrosão intergranular, como resultado de diminuição da concentração de cromo em solução sólida no aço. No entanto, existem diferenças entre a sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos e nos aços inoxidáveis ferríticos. Isto ocorre pois a solubilidade do nitrogênio é baixa em aços inoxidáveis austeníticos e o percentual de nitreto de cromo não constitui um fator principal para a sensitização, no entanto, este é um fator importante para a sensitização em aços inoxidáveis ferríticos. Uma segunda diferença reside no intervalo de temperatura de sensitização, que é acima de 925°C, onde a solubilidade do carbono e do nitrogênio é significativo na ferrita. Como resultado desta diferença na faixa de temperatura de sensitização, a zona de corrosão intergranular é diferente [41].

As ligas metálicas apresentam defeitos cristalinos (lacunas, discordâncias, contornos de grão) e heterogeneidades químicas (impurezas, precipitados, inclusões, micro segregações). Geralmente, as heterogeneidades químicas são encontradas com mais facilidade nos defeitos cristalinos por apresentarem maior energia livre. Em função destes defeitos e heterogeneidades, o material pode ser atacado através do grão ou em seus contornos [15, 19, 39].

O mecanismo da corrosão intergranular pela sensitização do aço inoxidável é devido à precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, deixando uma região pobre em cromo no entorno do contorno. Esta região torna-se preferencialmente anódica em relação ao interior dos grãos, originando assim uma pilha de corrosão, ilustrada pela Figura 14 [15, 19, 39].

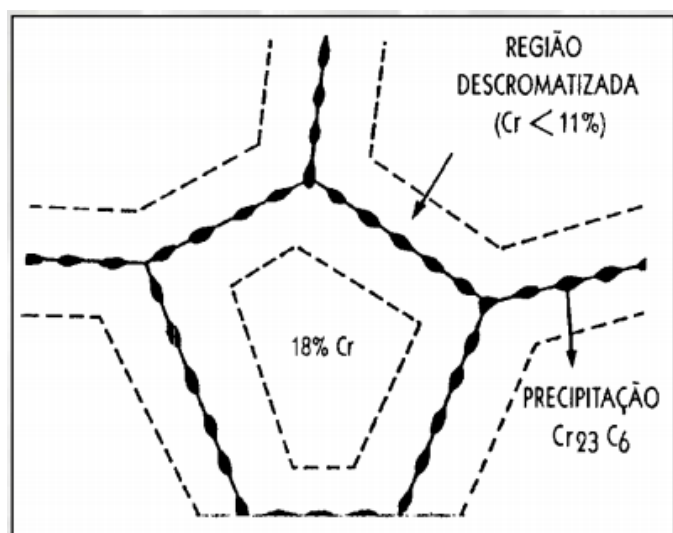


Figura 14. Corrosão intergranular [39].

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam menor tendência a este tipo de corrosão quando expostos a temperaturas elevadas, onde os constituintes destas ligas se dissolvem, evitando a precipitação de carbonetos nos contornos de grão, uma vez que os coeficientes de difusão de carbono e cromo na ferrita são altos [15, 19, 39].

### 3.6. Oxidação de Ligas Metálicas em Temperaturas Elevadas

Os metais e ligas metálicas sofrem oxidação quando expostos a ambientes com temperaturas elevadas contendo ar ou outros tipos de ambientes oxidantes [15, 45].

O processo de oxidação pode ocorrer em ambientes “reduzores” e/ou “oxidantes”, dependendo da quantidade e atividade de oxigênio [12, 45]. No caso da oxidação em um ambiente redutor o ambiente possui baixo teor de oxigênio e a cinética da oxidação tende a ser geralmente lenta [45]. No caso de ambientes oxidantes existe uma quantidade considerável de oxigênio molecular ( $O_2$ ) ou oxigênio livre (O) [12].

A maior afinidade dos elementos de uma liga frente ao oxigênio normalmente provoca oxidação seletiva, de modo que o elemento mais oxidável é o único que passa à película oxidada ou é aquele que forma a maior parte desta película [46].

Um material metálico em uma atmosfera oxidante oxida-se quimicamente pela transferência direta de elétrons do metal ao oxidante. Dessa oxidação resulta o aparecimento de uma película, que terá caráter protetor ou não, principalmente devido à composição das fases de óxidos formadas e suas propriedades [12].

### 3.6.1. Formação do Óxido

A oxidação por um gás em alta temperatura origina uma reação química heterogênea, onde uma reação ocorre na fase sólida (metal ou liga) e outra na fase gasosa [46]. A composição e a estrutura do óxido formado são fatores chaves no comportamento e nas suas aplicações técnicas [15].

Termodinamicamente, um óxido é provável que se forme sobre uma superfície de metal, quando o potencial de oxigênio ( $p_{O_2}$ ) no meio é maior do que a pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o óxido. A pressão parcial do oxigênio em equilíbrio com o óxido pode ser determinado a partir da energia livre padrão de formação do óxido (equação 1 e 2) [45].



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot p_{O_2}} \right) \quad (\text{equação 2})$$

Assumindo que a atividade do metal e do óxido são iguais (equação 3):

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (\text{equação 3})$$

Então (equação 4):

$$p_{O_2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \quad (\text{equação 4})$$

Os mecanismos para a reação de oxidação e do comportamento da superfície metálica durante este processo dependente de vários fatores que normalmente são mais complexos [45]. A Figura 15 demonstra um exemplo esquemático da reação de oxidação metal-oxigênio para superfícies metálicas [13].

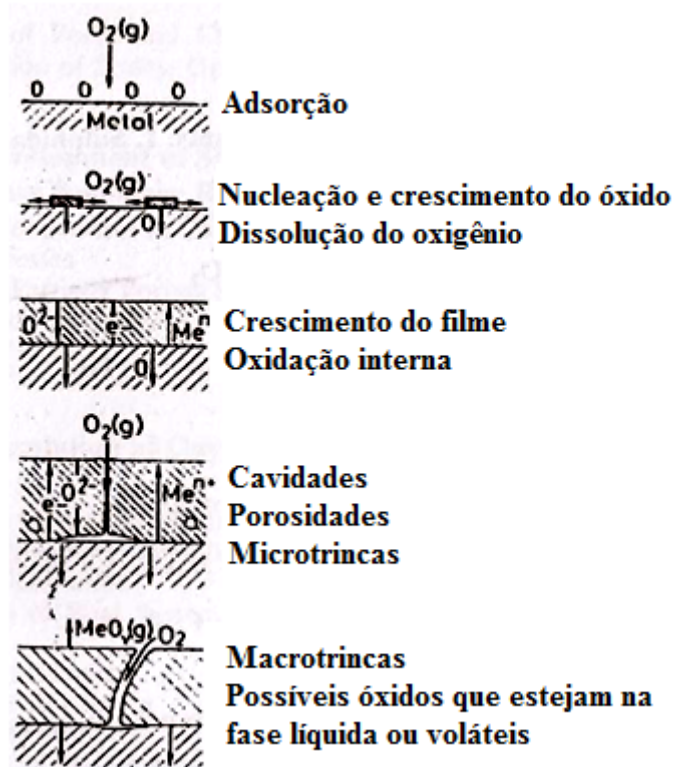
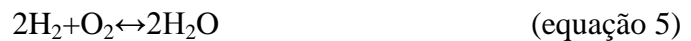


Figura 15. Reação de oxidação metal-oxigênio para superfícies metálicas [13].

No caso de ambientes redutores (como um ambiente gerado por combustão estequiométrica ou subestoequiométrica), o potencial de oxigênio é controlado pelas pressões parciais (taxas) de  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  ou  $p_{CO}/p_{CO_2}$ . Neste caso o potencial de oxigênio pode ser determinado pela equação 5 [45]:



A energia livre padrão da formação desta película de óxido está relacionada com as pressões parciais de hidrogênio, oxigênio e água. Assim, as pressões parciais de oxigênio a diferentes temperaturas pode ser determinada como uma função de valores  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  (equação 6) [45].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left( \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}} \right) \quad (\text{equação 6})$$

Então, temos:

$$p_{O_2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \frac{1}{(p_{H_2} / p_{H_2O})^2} \quad (\text{equação 7})$$

A reação de equilíbrio para um ambiente cujo potencial de oxigênio é controlado pelo  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  é:



O potencial de oxigênio correspondente é:

$$p_{\text{O}_2} = e^{\Delta G^\circ / RT} \frac{1}{(p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2})^2} \quad (\text{equação 9})$$

Para realizar uma previsão da estabilidade dos óxidos formados resultantes da oxidação em altas temperaturas de metais e ligas, foram feitos diagramas que relacionam a energia livre padrão de formação do óxido por mol de oxigênio versus a temperatura (Figura 16) [13, 45].

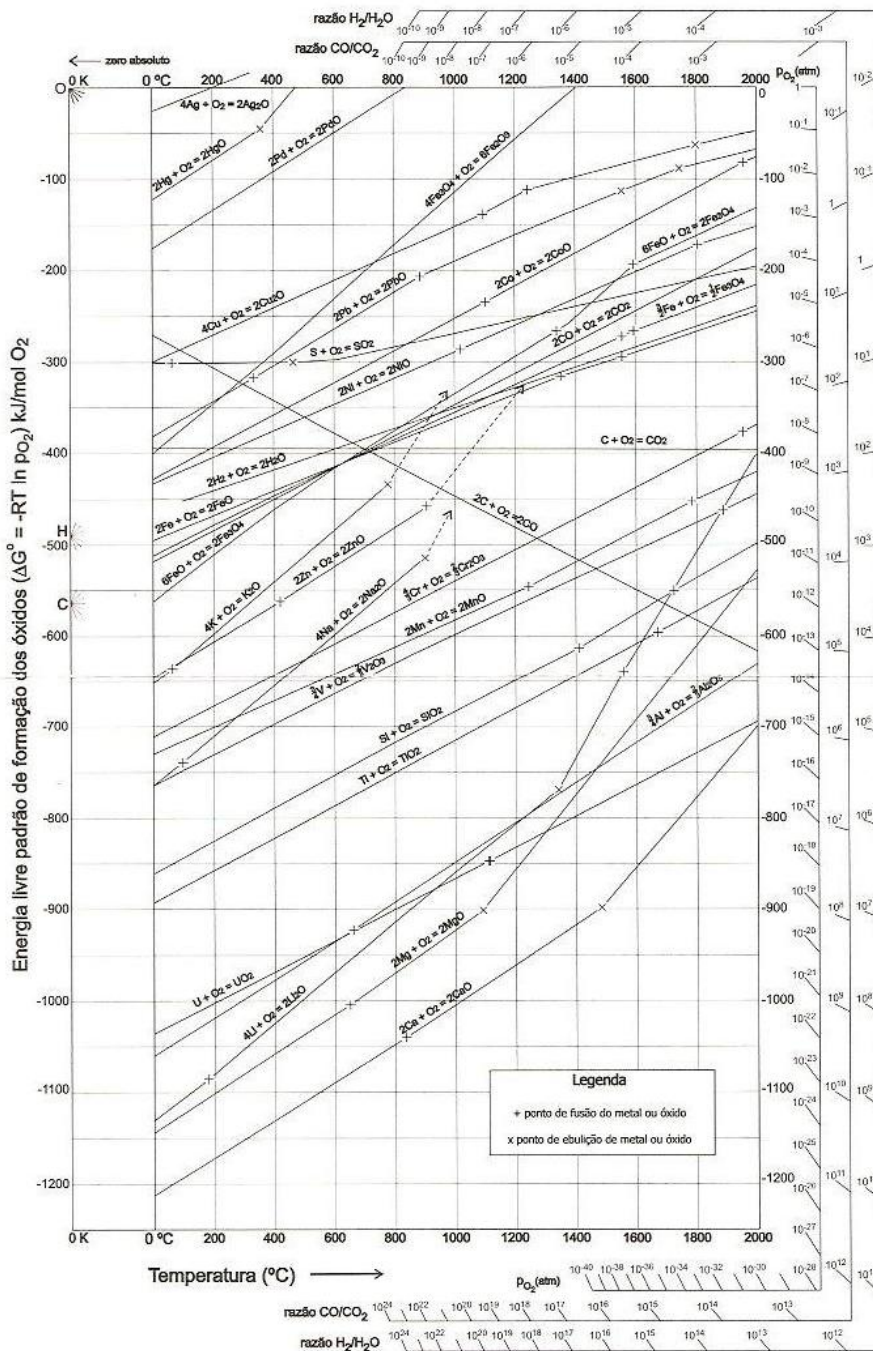


Figura 16. Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos [47].

### 3.6.2. Cinética da Oxidação

Após a formação da camada de óxido sobre a superfície do metal, inicia-se o processo de crescimento da espessura da camada de óxido, tendo uma taxa que se mede através do ganho de massa da espessura da camada de óxido por unidade de área em função do tempo de oxidação. Os comportamentos da cinética de oxidação mais conhecidas para a espessura do óxido são: linear, parabólico, logarítmico e logarítmico inverso [45, 48, 49].

A figura 17 representa, esquematicamente, as várias curvas das equações de oxidação: linear, parabólica e logarítmica [45].

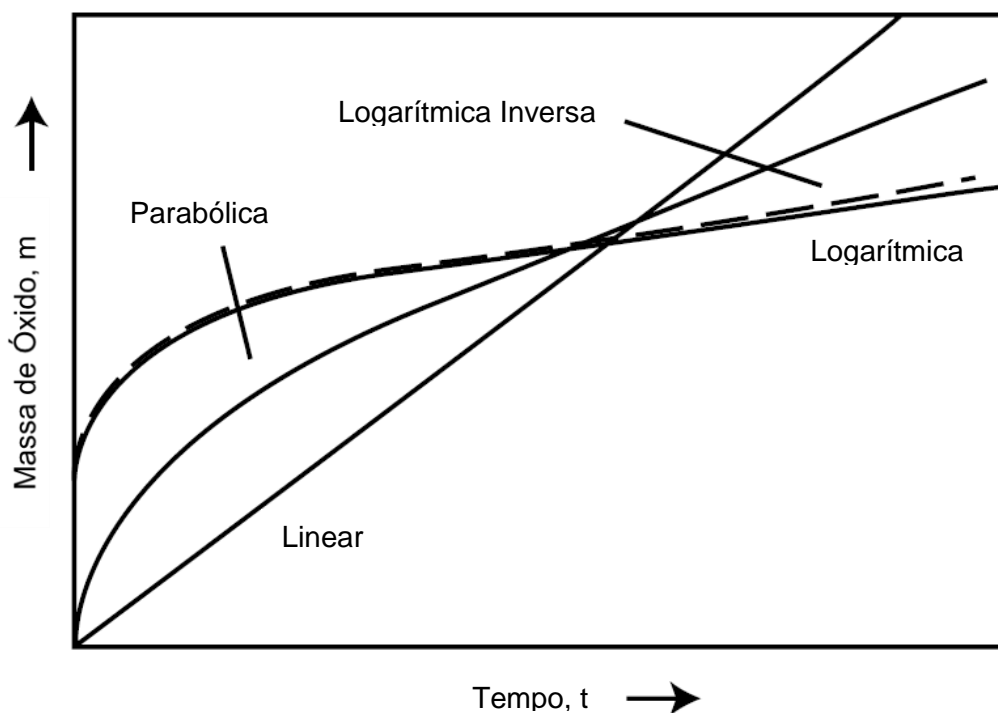


Figura 17. Leis de crescimento de filmes de óxidos [adaptado de 45].

### 3.6.2.1. 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 [48].

Quando a camada de óxido sobre a superfície do metal não atua como barreira protetora, devido ao surgimento de trincas e lascamentos na camada de óxido, ou caso o óxido formado ser volátil. Nestas condições, o oxigênio está sempre presente para a reação com a superfície metálica, e, assim, a taxa de oxidação geralmente permanece constante com o aumento [45, 48].

No caso da cinética linear, o crescimento da película de óxido é controlado por uma reação química e segue uma relação do tipo [45]:

$$X = k_l \cdot t \quad (\text{equação 10})$$

Onde  $X$  é a massa (ou espessura) do óxido,  $t$  é o tempo de exposição, e  $k_l$  é a taxa linear constante; quando  $t=0$ ,  $X=0$ .



### 3.6.2.2. Lei Parabólica

Quando as formas de escala de óxido sobre a superfície do metal, a reação de oxidação é controlada pela difusão de íons através da camada de óxido, o qual por sua vez é controlada pelo gradiente de potencial químico. À medida que a espessura do óxido aumenta, a taxa de oxidação diminui com o aumento do tempo devido ao aumento da distância de difusão para íons [14, 15, 45, 50].

A taxa de oxidação é, por conseguinte, inversamente proporcional à espessura da camada de óxido:

$$X^2 = k' \cdot t \quad (\text{equação 11})$$

onde X é a espessura da camada de óxido, t é o tempo de exposição, e k 'é a constante parabólica, quando t = 0, X = 0.

### 3.6.2.3. Lei Logarítmica e Logarítmica Inversa

Em temperaturas muito baixas, quando a película de óxido se forma sobre a superfície do metal, a taxa de oxidação geralmente segue a uma taxa logarítmica ou logarítmica inversa [45].

A força motriz para a oxidação é o campo elétrico através da película de óxido. A taxa logarítmica pode ser expressa por:

$$X = k_e \cdot \log(at + 1) \quad (\text{equação 12})$$

Onde X é a espessura da camada de óxido, t é o tempo de exposição, k<sub>e</sub> e “a” são constantes.

## 3.7. Oxidação de Aços Inoxidáveis Ferríticos

As películas de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que se formam nos aços inoxidáveis tendem a serem muito eficazes para reduzir o ataque às altas temperaturas. Por isso, estes tipos de aços são largamente utilizados em condições de serviço de temperaturas elevadas, podendo chegar até 1100°C, para aumentar o tempo de vida do produto [46, 51]. Devido aos aços inoxidáveis ferríticos possuírem um menor custo em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, os mesmos tem sido mais frequentemente utilizados em aplicações com temperaturas elevadas, como interconectores de células de combustíveis

do tipo SOFCs (solid oxide fuel cells), tubulações, exaustores, etc [46, 51, 52]. Nos casos de interconectores de células de combustíveis do tipo SOFC, os aços inoxidáveis ferríticos possuem muitas vantagens sobre os interconectores tradicionais cerâmicos, como maior condutividade térmica e elétrica, fácil fabricação e menores custos de fabricação [52].

O crescimento da camada de óxido depende de vários fatores incluindo composição química da liga, pressão parcial de oxigênio, temperatura e tempo de exposição [52]. A composição química da liga metálica possui um grande efeito no comportamento das ligas de engenharia podendo se tornar complexas [52].

Quando expostos a uma atmosfera ao ar ou ao oxigênio na faixa de temperatura de 800 °C até 1000 °C, os aços inoxidáveis ferríticos formam um óxido de cromo,  $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$  - espinélio, óxido de ferro, e/ou combinações de óxidos de ferro e cromo. O espinélio é muito estável termicamente até temperatura de até 1400°C [53]. Nos estágios iniciais da oxidação é formada uma camada de óxido rica em ferro como  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3)$  que evolui para uma camada de óxido rica em cromo [52].

A Figura 18 apresenta um diagrama de fase ternário para o sistema Fe-Cr-O à 800°C. Enquanto, a Figura 19 apresenta um diagrama de fases ternário para o sistema Fe-Cr-O à 1000°C. Pode-se observar que a temperatura influencia na proporção e surgimento das fases em equilíbrio.

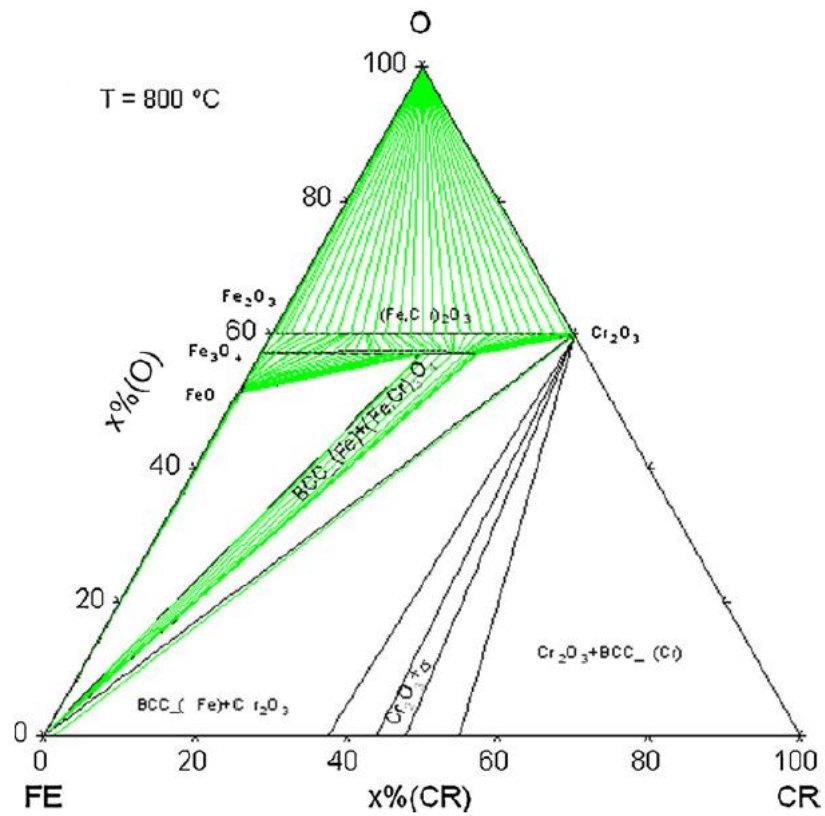


Figura 18. Diagrama de fase ternário calculado de Fe-Cr-O à  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [52].

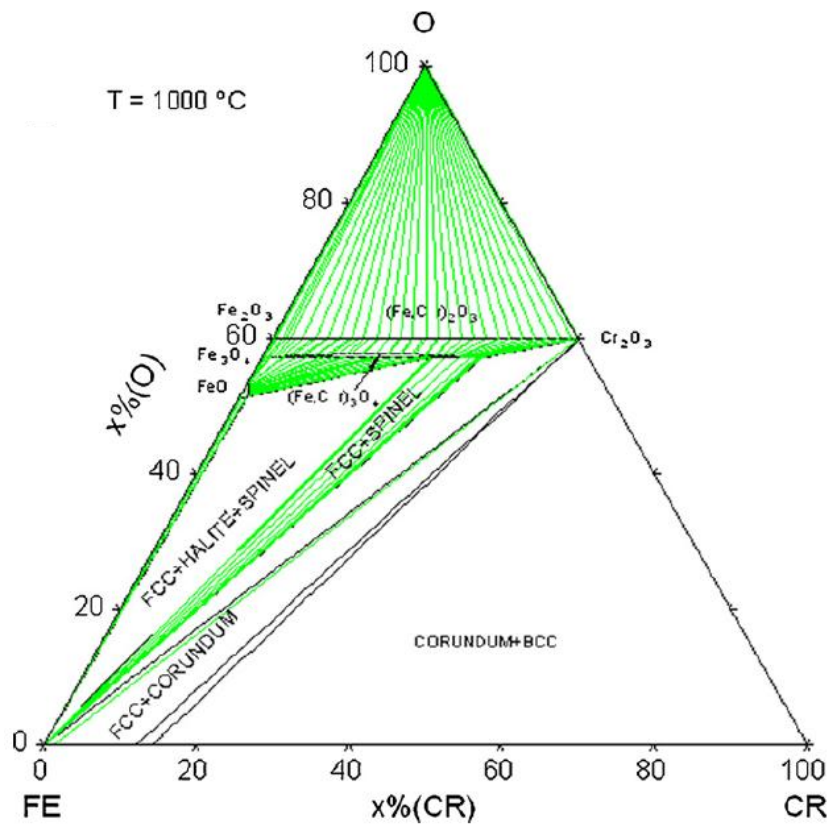


Figura 19. Diagrama de fase ternário calculado de Fe-Cr-O à  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  [52].

Uma forma de modificar o comportamento à oxidação de uma liga é através da utilização de um tratamento de superfície, tais como polimento, moagem, *shot peening*, jateamento, usinagem, laminação a frio, etc. Como resultado do tratamento de superfície, a energia é armazenada na superfície do metal sob a forma de discordâncias. Inicialmente, estas discordâncias atuam como rápidos caminhos de difusão, aumentando a taxa de transporte de elementos formadores de incrustações para a superfície metálica. Levando-se em conta que, nos casos práticos em geral, a temperatura de oxidação é superior à temperatura de recuperação e recristalização, o que resulta na formação de uma microestrutura de superfície de granulação fina. Em estágios mais avançados de oxidação, após a eliminação das discordâncias por recuperação e recristalização, são estes contornos de grão e subcontornos de grão que agem como rápidos caminhos de difusão para elementos que formam incrustações. Portanto, a oxidação ocorre a partir da formação de elementos que formam incrustações, que formam mais facilmente a camada de óxido protetivo na superfície de metal tratado [50].

### **3.8. Características do Óxido de Cromo**

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  é o único óxido de cromo que é estável às altas temperaturas. Possui a estrutura cristalina do coríndon, que é uma estrutura cristalina isoestrutural ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [13].

#### **3.8.1. Condutividade Elétrica**

Conforme a pressão de oxigênio, a temperatura, presença de impurezas e defeitos intrínsecos o óxido de cromo pode ser um semicondutor do tipo “p” ou do tipo “n”, variando com isto a sua condutividade elétrica. 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 [52, 54, 55].

### 3.8.2. Crescimento do Filme

O crescimento do filme de óxido se dá pelas etapas que são descritas a seguir. Em primeiro lugar, a partir do ambiente o oxigênio adsorve na superfície do metal. A adsorção de oxigênio continua até que uma camada de 2-D de oxigênio adsorvido cobre completamente a superfície de metal. Neste ponto, uma película fina de óxido forma-se rapidamente sobre a superfície de metal. Este processo é referido como "oxidação transiente", como a película contém óxidos de cada elemento formador de incrustações no metal numa quantidade proporcional à quantidade de elementos em grandes quantidades do metal. A maioria destes óxidos têm uma estabilidade termodinâmica mais baixa do que o óxido protetivo. Uma vez que uma película contínua é formada, a formação de núcleos 3-D de óxido ocorre em locais de defeitos, tais como contornos de grão, impurezas, discordâncias, entre outros. Estes núcleos de óxido têm a mesma composição do óxido protetivo, que é o óxido de cromo. Então, os núcleos deste óxido começam a crescer lateralmente até cobrir completamente a superfície. O crescimento deste óxido intermediário (transitório) que é termodinamicamente menos estável para crescer. Alguns destes óxidos eventualmente irão se decompor, enquanto outros vão ser incorporados no exterior do óxido protetivo. Uma vez que um filme contínuo de óxido de cromo é formado, o metal que está diretamente abaixo do filme de óxido vai se empobrecendo em Cr. Para a formação de óxido continuar, o cromo deve ser fornecido por difusão a partir da liga. Subsequente o crescimento de óxido protetivo depende do transporte de íons metálicos de metais e íons de oxigênio em toda a escala de acordo com a cinética de oxidação parabólica. Nos aços inoxidáveis, o óxido de cromo cresce predominantemente através da difusão de íons metálicos, ou seja,  $\text{Cr}^{3+}$ . Tipicamente, a formação de íons metálicos ocorre na interface entre o metal e o óxido, enquanto a formação de íons de oxigênio ocorre na interface entre o óxido e o gás [13, 50].

A Figura 20 mostra uma representação esquemática do crescimento do filme de óxido de cromo.



Figura 20. Representação esquemática do crescimento do filme de óxido de cromo [56].

A Figura 21 demonstra o crescimento do filme de óxido de cromo num aço ferrítico AISI439 oxidado à 950°C em oxigênio.

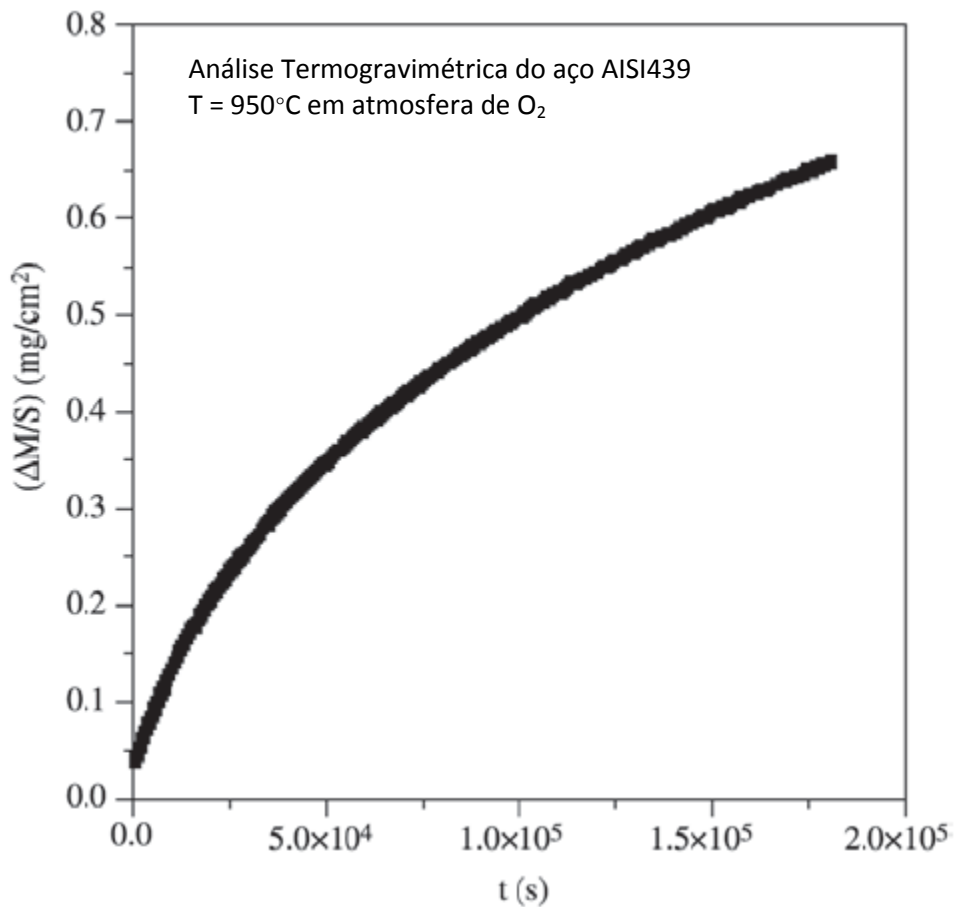


Figura 21. Crescimento do filme de óxido de cromo num aço ferrítico AISI439 oxidado à 950°C em oxigênio [adaptado de 51].

### 3.8.3. Imperfeições

Imperfeições no filme do óxido de cromo foram constatadas a partir de estudos baseados nas seguintes propriedades: condutividade elétrica e difusividade, que seguem:

- Interstícios na película de cromo são predominantes na região de fronteira entre Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nestas condições apresentam defeitos minoritários como vacâncias de oxigênio;
- Defeitos tipo interstícios de oxigênio ou vacâncias de cromo são predominantes a pressões atmosféricas de oxigênio;
- Em uma situação intermediária, defeitos como a não estequiometria no filme podem ser relevantes.

O crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre de forma normal e paralela a superfície do metal, como resultado é desenvolvido no filme deste óxido um perfil de tensões considerável, o que pode provocar o trincamento do óxido [13].

### 3.8.4. Volatilização

Volatilização oxidativa do sistema cromo – oxigênio de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CrO<sub>3</sub> segue a equação 12:



Este fenômeno é importante durante a oxidação a altas temperaturas de ligas de cromo. A volatilização do cromo é proporcional, conforme a equação 12 a  $(p\text{O}_2)^{3/4}$ . Logo este processo é favorecido às altas pressões de oxigênio. A regra geral em que a volatilização de cromo se torna evidente é em temperaturas acima de 1000°C e à pressão de oxigênio de 1atm. Devido à formação simultânea do óxido e a volatilização Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a taxa de formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segue a cinética parabólica que com o tempo em temperaturas elevadas sofre perdas pela volatilização [13, 55].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparação das Amostras

#### 4.1.1. Material utilizado

Para a realização deste trabalho utilizou-se amostras retiradas de uma chapa de aço inoxidável ferrítico AISI430 com dimensões de 260 x 140 x 1,2 mm. A Tabela 3 demonstra a composição química do aço inoxidável AISI430 utilizado neste estudo, de acordo com a especificação do fornecedor.

Tabela 3 Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430.

Elemento	% em massa
C	0,05
Mn	0,40
Si	0,32
P	0,034
S	0,0003
Cr	16,03
Ni	0,26
Mo	0,01
Al	0,001
Cu	0,018
Co	0,018
V	0,044
Nb	0,02
Ti	0,01
Sn	0,004
N (ppm)	164

#### 4.1.2. Tratamento Superficial de *Shot Peening*

No tratamento superficial, um lado da chapa de aço inoxidável AISI430 foi jateada com o processo de *shot peening* na empresa metalúrgica Imer localizada na cidade de Porto Alegre no estado do Rio Grande do Sul.

##### 4.1.2.1. Parâmetros de Processo para Realização do *Shot Peening*

Para a definição de parâmetros de processo de *shot peening*, foram utilizados como base artigos [3, 6] sobre o assunto e o auxílio de um profissional com experiência no



ramo de *shot peening*. Para a aplicação do processo de *shot peening* na chapa de aço, foram utilizados os parâmetros de processo e condições listadas abaixo:

- Amostra: Chapa de aço inoxidável AISI430 com dimensões de 260 x 140 x 1,2mm;
- Máquina de jateamento por *shot peening* marca CMV e modelo P38;
- Jateamento manual pelo operador;
- Fixação da chapa de forma mecânica nas quatro lados da chapa;
- Esferas de material cerâmico ( $S_1O_2$ ) com diâmetro nominal de 0,6 mm para se evitar a formação de par galvânico (entre esfera metálica e a chapa de aço);
- Ângulo de jateamento de aproximadamente  $80^\circ$  em relação a base da chapa;
- Distância de aplicação do jato de aproximadamente 100 mm;
- Pressão de ar nominal de jateamento de 6 bar;
- Tempo de jateamento de 40 minutos. Este tempo foi extrapolado para garantir que fosse ultrapassado o tempo ótimo de jateamento para se obter uma boa cobertura de jateamento e também garantir a introdução das tensões compressivas na superfície do metal;
- Fluxo/vazão mássica de jateamento de 50 Kg/min

#### **4.1.3. Limpeza e acondicionamento da Chapa de Aço Após *Shot Peening***

Após a realização do processo de *shot peening* a chapa de aço inoxidável foi lavada utilizando jato de álcool etílico, após seca com jato de ar quente, envolvida com papel, inserida em uma embalagem VCI (*Volatile Corrosion Inhibiting*) e acondicionada dentro de uma caixa plástica fechada contendo sílica dentro.

#### **4.1.4. Corte, Limpeza e Acondicionamento das Amostras**

Posteriormente a chapa de aço com *shot peening* foi cortada manualmente utilizando uma serra, onde obteve-se amostras com dimensões de 20 x 20 x 1,2mm. Posteriormente ao corte manual, as amostras foram desengraxadas (limpas) através de imersão em detergente com temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, lavadas em álcool etílico, secas com jato de ar, embaladas com papel filtro e armazenadas dentro de um dessecador.

#### **4.1.5. Lixamento das Amostras**

Parte das amostras que estavam no estado como recebido (sem aplicação do *shot peening*) foram lixadas, no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC UFRGS), para retirar impurezas na superfície da camada de passivação do aço inoxidável AISI430. Desta forma, seria possível avaliar o comportamento das amostras na camada passiva propriamente dita. O processo de lixamento foi realizado através do uso de lixas d'água, com granulometria de 180, 320, 600 e 1200 respectivamente. Todo o processo de lixamento das amostras foi realizado sob água corrente (fluxo contínuo de água) para atuar como lubrificante, refrigerante e agente de retirada dos detritos.

Após o processo de lixamento, as mesmas foram lavadas com álcool etílico, secas com jato de ar e acondicionadas em um dessecador.

#### **4.2. Caracterização Morfológica**

O estudo da morfologia da superfície é muito importante, pois através dele pode-se obter maiores informações sobre a energia superficial, hidrofobicidade, rugosidade, entre outros [57, 58, 59].

A análise morfológica das amostras como recebida, lixada e com *shot peening* foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM 6510LV – marca JEOL, com voltagem de aceleração de 20 keV, no Laboratório de Materiais da FEEVALE. Esta análise morfológica consiste na observação da superfície de topo das amostras nas três condições (recebida, lixada e com *shot peening*), nas suas condições iniciais, após ensaio de oxidação e após ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. No caso da análise após o ensaio de polarização potenciodinâmica a morfologia da superfície foi avaliada através de microscopia óptica no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC UFRGS).

#### **4.3. Ensaio de Perfilometria 3D**

A análise da rugosidade superficial das amostras como recebida, lixada e com *shot peening* foi analisada através de perfilômetro de contato CETR- PRO5003D no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC UFRGS). Com o ensaio de perfilometria 3D é possível obter os valores de rugosidade Ra (rugosidade média da superfície), Rms (raiz quadrada da rugosidade média) e Rptp (rugosidade média de pico

a pico). Através destes resultados é possível avaliar e comparar a condição de irregularidades superficiais de cada amostra.

#### **4.4. Ensaio de Molhabilidade**

O teste de molhabilidade tem como finalidade verificar a energia de superfície do material das amostras. Esta propriedade é medida de forma quantitativa através do ângulo de contato  $\theta$ , formado por uma gota sésil para caracterizar a molhabilidade da superfície de um sólido por um líquido, informando seu grau de hidrofobicidade [60]. Se o ângulo formado entre a superfície horizontal da amostra sólida e a linha tangente à superfície do líquido (na interface substrato-líquido-ar) for entre  $90^\circ$  e  $150^\circ$ , a superfície não se deixa molhar, ou seja, a superfície é considerada hidrofóbica, se o ângulo formado ficar abaixo de  $90^\circ$  a superfície se deixa molhar, ou seja, a superfície é considerada hidrofílica, e se o ângulo for acima de  $90^\circ$  a superfície é hidrofóbica e acima de  $150^\circ$  a superfície é considerada super-hidrofóbica [60, 61, 62].

O teste de molhabilidade pelo método da gota sésil, utilizado neste presente estudo, foi realizado através do uso de um equipamento desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC UFRGS) onde uma gota de um líquido purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma seringa. O ângulo de contato formado entre a gota e a superfície sólida do material é medido através do auxílio de uma câmera de filmagem de computador e o auxílio de um software de imagem específico [60]. O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido [60, 61, 63]. Se a gota se esparramar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor do que  $90^\circ$  [64].

É definido como ângulo de contato, o ângulo formado entre uma superfície sólida e a tangente à gota de líquido sobre a superfície na linha de contato entre o líquido, o sólido e a vizinhança da fase (geralmente vapor ou ar) medidas através do

líquido [64]. A Figura 22 mostra a representação esquemática do ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido.

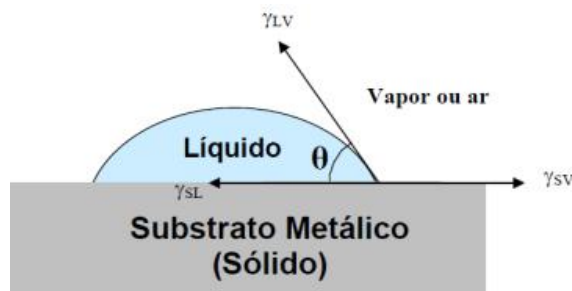


Figura 22. Representação esquemática do ângulo de contato formado por uma gota de um líquido sobre um sólido [65].

## 4.5. Caracterização Eletroquímica

### 4.5.1. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica das amostras no estado como recebido, lixada e com *shot peening* foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC-UFRGS) com um potencistato/galvanostato Omnimetra MOD. PG-05 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS), o contra-eletrodo de platina, e o eletrodo de trabalho (amostra) com uma área de exposição de  $0,626 \text{ cm}^2$ . A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, a concentração do eletrólito NaCl foi de 0,05M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização e antes das análises de impedância eletroquímica. O intervalo de varredura foi de -200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Através das curvas de polarização foram obtidos manualmente, através de retas de Tafel, os valores de potencial de corrosão (a 30mV acima e abaixo do  $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão. Com o uso destas curvas de polarização e dos valores traçados manualmente é possível avaliar e comparar o comportamento eletroquímico das amostras.

#### 4.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica, não destrutiva, para a caracterização de sistemas eletroquímicos e para a determinação de parâmetros do sistema como: capacitância, resistência do filme, dentre outros. Pode ser usada para investigar processos de difusão e transferência de carga nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido [64, 66, 67].

A impedância eletroquímica pode ser representada pelos elementos de circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância [68]. A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que uma corrente elétrica alternada encontra para percorrer este circuito. O princípio da técnica de EIE consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20mV) a um eletrodo inserido num eletrólito. Compara-se, então, a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente [69].

Para as investigação das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255) As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a 10mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,05 M sendo a área exposta de eletrodo de 0,626 cm<sup>2</sup>. As amostras nas três condições foram monitoradas durante 336 horas de imersão.

#### 4.6. Ensaio de Oxidação

O ensaio de oxidação das amostras como recebida, lixada e com *shot peening* foi realizado em forno tipo mufla marca Sanchis, com atmosfera ao ar na temperatura de 800°C durante os tempos de 12, 24, 48 e 96 horas. Ensaio realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da UFRGS (LAPEC - UFRGS). A área superficial das amostras expostas a atmosfera oxidante foi de 8 cm<sup>2</sup>. Foi monitorado o ganho de massa das amostras através de medidas de massa em balança de precisão antes e após os ensaios de oxidação. Através dos resultados obtidos neste ensaio de oxidação foi possível plotar gráficos de ganho de massa em função do tempo para verificar e comparar a oxidação

das amostras nas três condições. Com o auxílio destes gráficos, também foi possível verificar e comparar o comportamento do ganho de massa da camada de óxido.

#### **4.7. Ensaio de Difração de Raios- X**

As fases presentes após o ensaio de oxidação nas amostras como recebida, lixada e com *shot peening* foram identificadas por análise difração de raios-X realizada no equipamento Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 e o tubo de raios-X é o PW3373/00 com ânodo de Cu do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS (LACER – UFRGS).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Tratamento Superficial com *Shot Peening*

#### 5.1.1. Jateamento da Chapa

A Figura 23 mostra a imagem da chapa de aço inoxidável AISI 430 após o tratamento de *shot peening*.



**Figura 23.** Imagem da chapa de aço inoxidável AISI 430 após o tratamento de *shot peening*.

Na figura 23 é possível evidenciar que a chapa metálica apresentou uma superfície com um jateamento de *shot peening* uniforme em 100% da área da superfície metálica o que era esperado pelos parâmetros de processo de aplicação definidos [20]. As áreas brilhosas das laterais da chapa são regiões onde a peça foi fixada e o tratamento de *shot peening* não foi aplicado (estado como recebido). A região que sofreu jateamento por *shot peening* apresentou uma superfície mais rugosa e com menos brilho em relação a superfície que não foi jateada (laterais da chapa).

A chapa metálica apresentou empenamento após a aplicação do processo *shot peening*, isto foi gerado devido ao processo gerar deformações plásticas permanentes através do trabalho à frio e resultarem tensões residuais compressivas na chapa, modificando as condições do estado de tensões da situação inicial de fornecimento da chapa [20]. A maior rugosidade da superfície jateada, observada a olho nu, em relação à superfície não jateada, é causada pelas deformações plásticas permanentes geradas pelo processo de *shot peening* [20, 28].

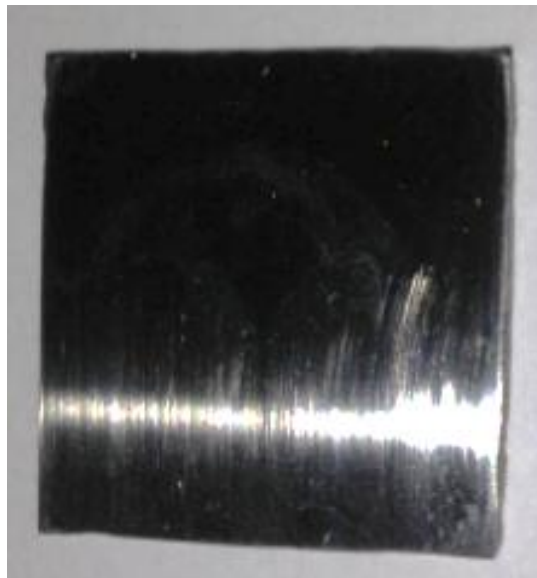
### 5.1.2. Amostras Cortadas

A Figura 24 apresenta a imagem da amostra no estado como recebido.



**A Figura 24. Foto da amostra do lado no estado como recebido.**

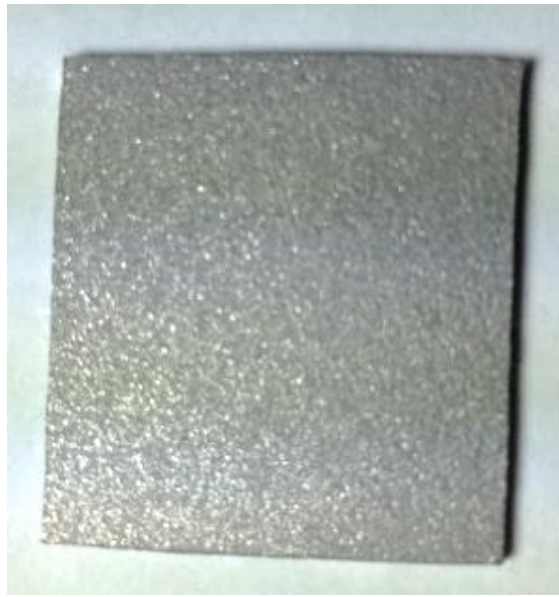
A Figura 25 apresenta a imagem da amostra no estado lixada.



**Figura 25. Foto da amostra lixada.**



A Figura 26 apresenta a imagem da amostra após processo de *shot peening*.



**Figura 26.** Foto da amostra do lado com *shot peening*.

Na Figura 24 é possível observar que a amostra no estado como recebido, apresenta uma superfície brilhante e com poucas marcas e pequenos arranhões provavelmente gerados durante o seu processo de fabricação, manuseio, etc. Na Figura 25 é possível observar que a amostra lixada apresenta uma superfície menos brilhosa (mais opaca) e com marcas superficiais no mesmo sentido geradas pelo processo de lixamento da amostra. A Figura 26 demonstra a superfície da amostra com *shot peening*, a qual, obteve uma maior rugosidade superficial (em relação a amostra como recebido e lixada) devido as imperfeições superficiais causadas pelas deformações plásticas. Também, através da Figura 26, é possível evidenciar visualmente que a amostra com *shot peening* possui um jateamento uniformemente em 100% da área da superfície metálica [20, 28].

## 5.2. Caracterização Morfológica

A Figura 27 mostra micrografia obtida por MEV para as superfícies da amostra do sistema como recebido.

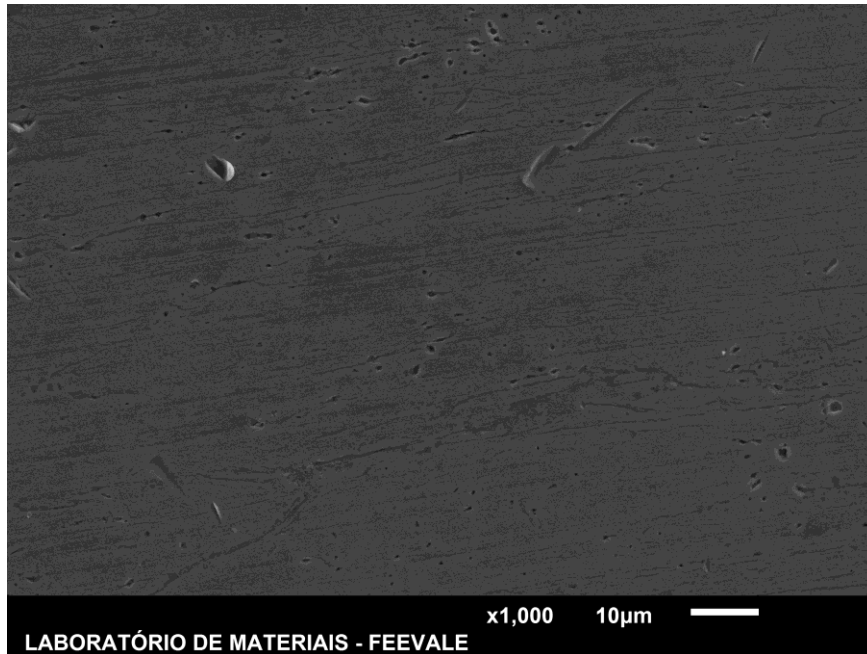


Figura 27. Micrografia obtida por MEV da amostra como recebida

A Figura 28 mostra a micrografia obtida por MEV para a superfície da amostra lixada.

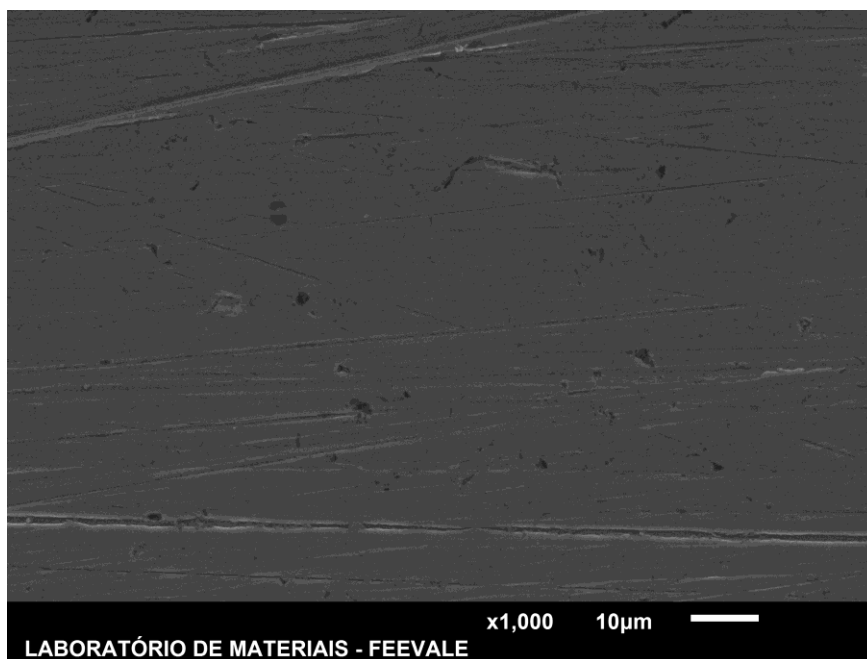


Figura 28. Micrografia obtida por MEV da amostra lixada.

A Figura 29 mostra micrografia obtida por MEV da amostra após processo de *shot peening*.

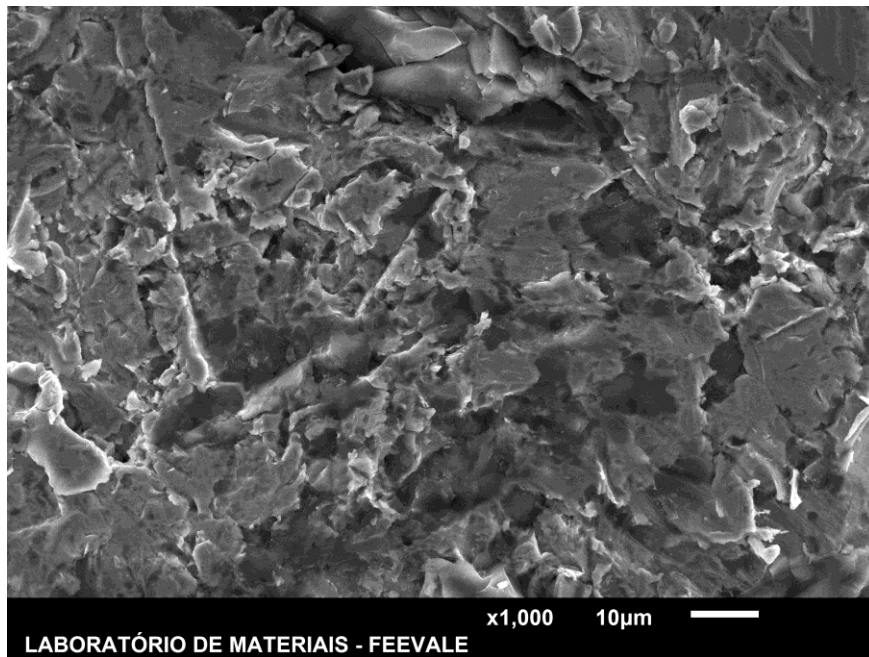


Figura 29. Micrografia obtida por MEV para as superfície do sistema com *shot peening*.

A Figura 30 mostra as micrografias obtidas por MEV para as superfícies dos três sistemas estudados.

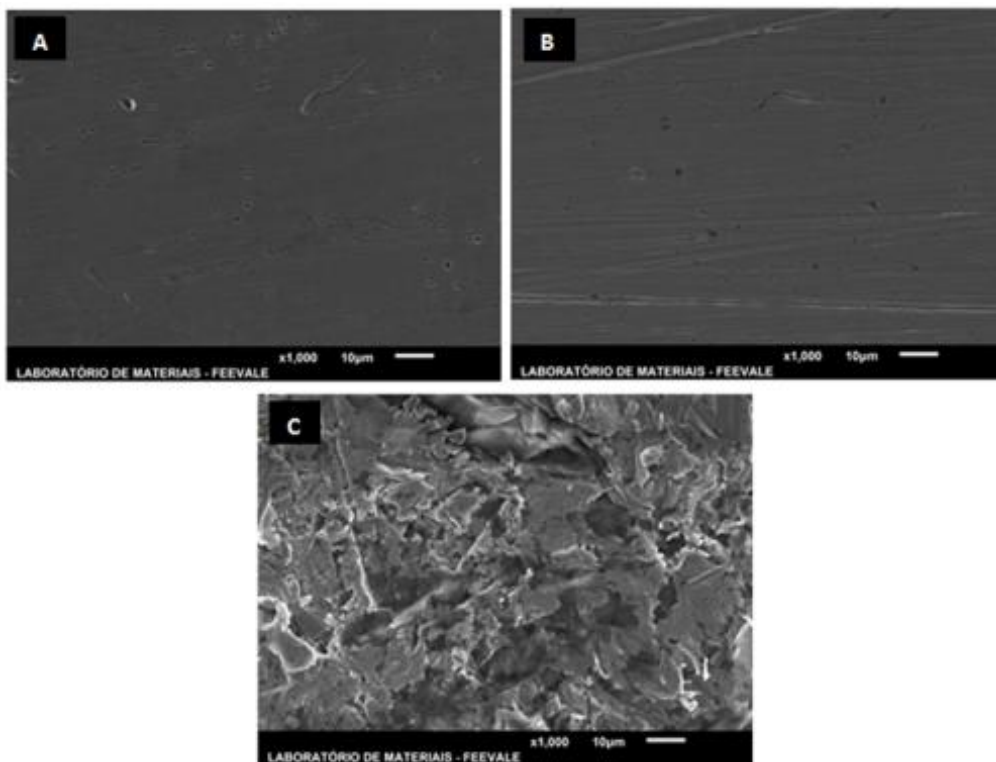


Figura 30. Micrografias por MEV das amostras como recebida (A), lixada (B) e com *shot peening* (C).

A amostra como recebida (Figura 27 e 30-A) apresenta pequenas irregularidades superficiais, provavelmente, geradas no seu processo de fabricação e manuseio. Estas marcas também já haviam sido evidenciadas na Figura 24.

A amostra lixada (Figura 28 e 30-B) apresenta marcas de riscos inerentes ao processo de lixamento que a amostra sofreu, conforme já evidenciado anteriormente na Figura 25.

As amostras que foram submetidas ao tratamento de *shot peening* (Figura 29 e 30-C) apresentam maiores irregularidades superficiais, em comparação as amostras como recebida (Figura 27) e lixada (Figura 28), devido a deformação plástica à frio gerada pela colisão das esferas na superfície metálica.

### 5.3. Ensaio de Perfilometria 3D.

A Figura 31 mostra os resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra como recebida.

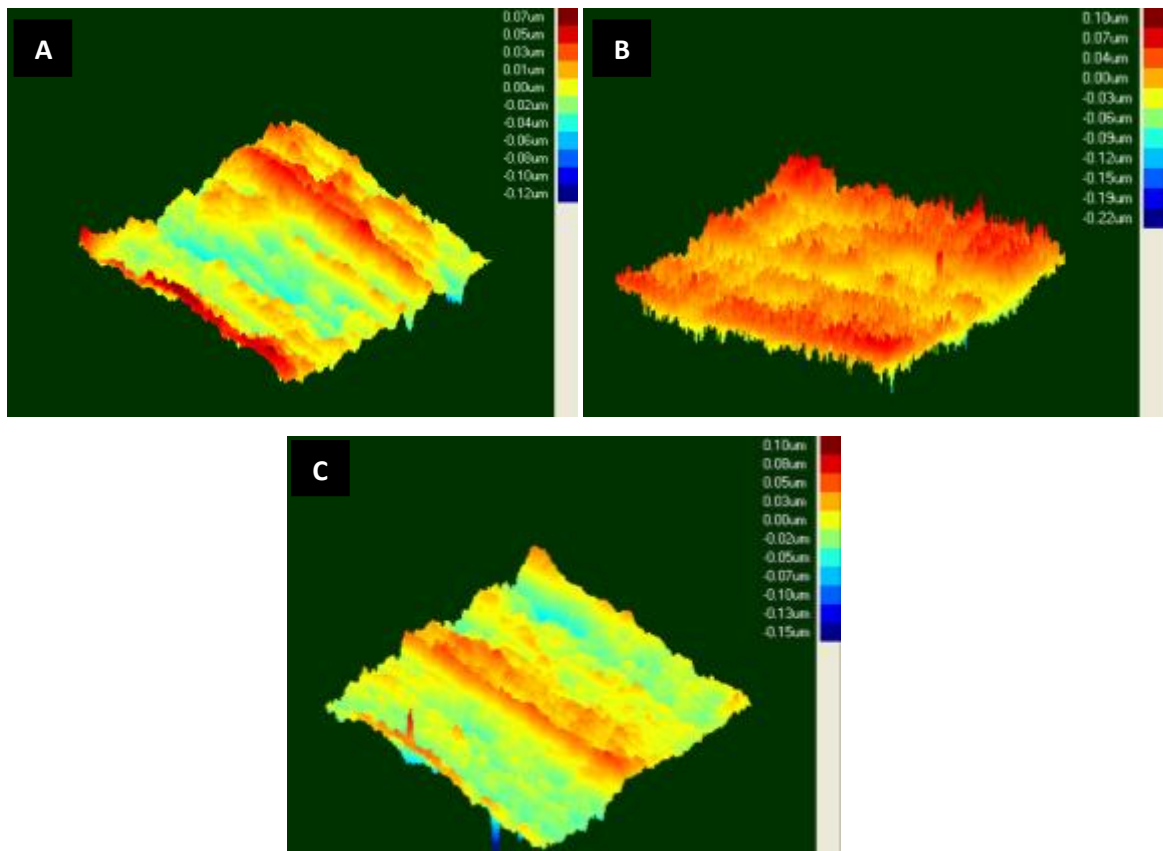


Figura 31. Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra como recebida.

A Figura 32 mostra os resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra lixada.

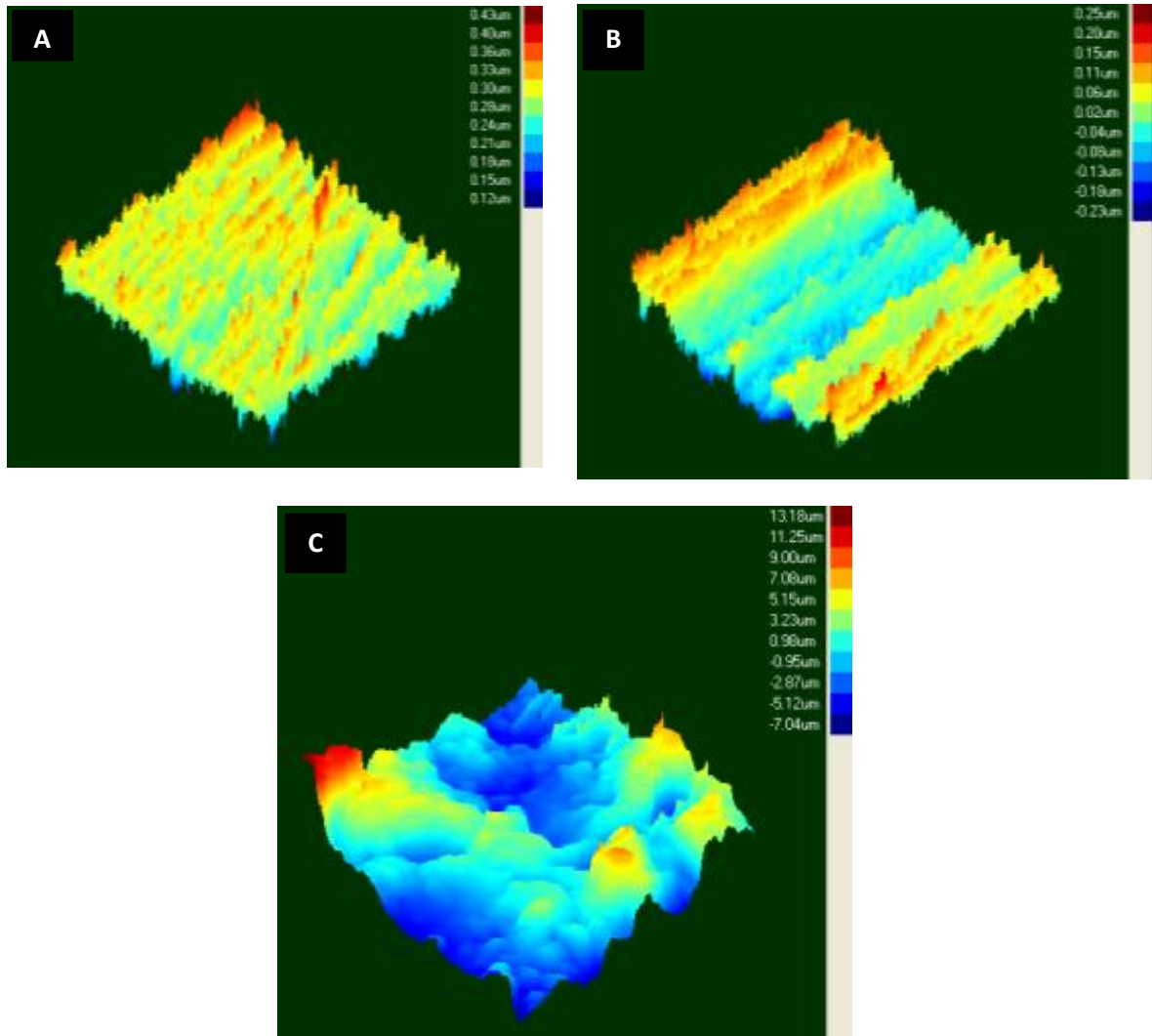


Figura 32. Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra lixada.

A Figura 33 mostra os resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra com *shot peening*.

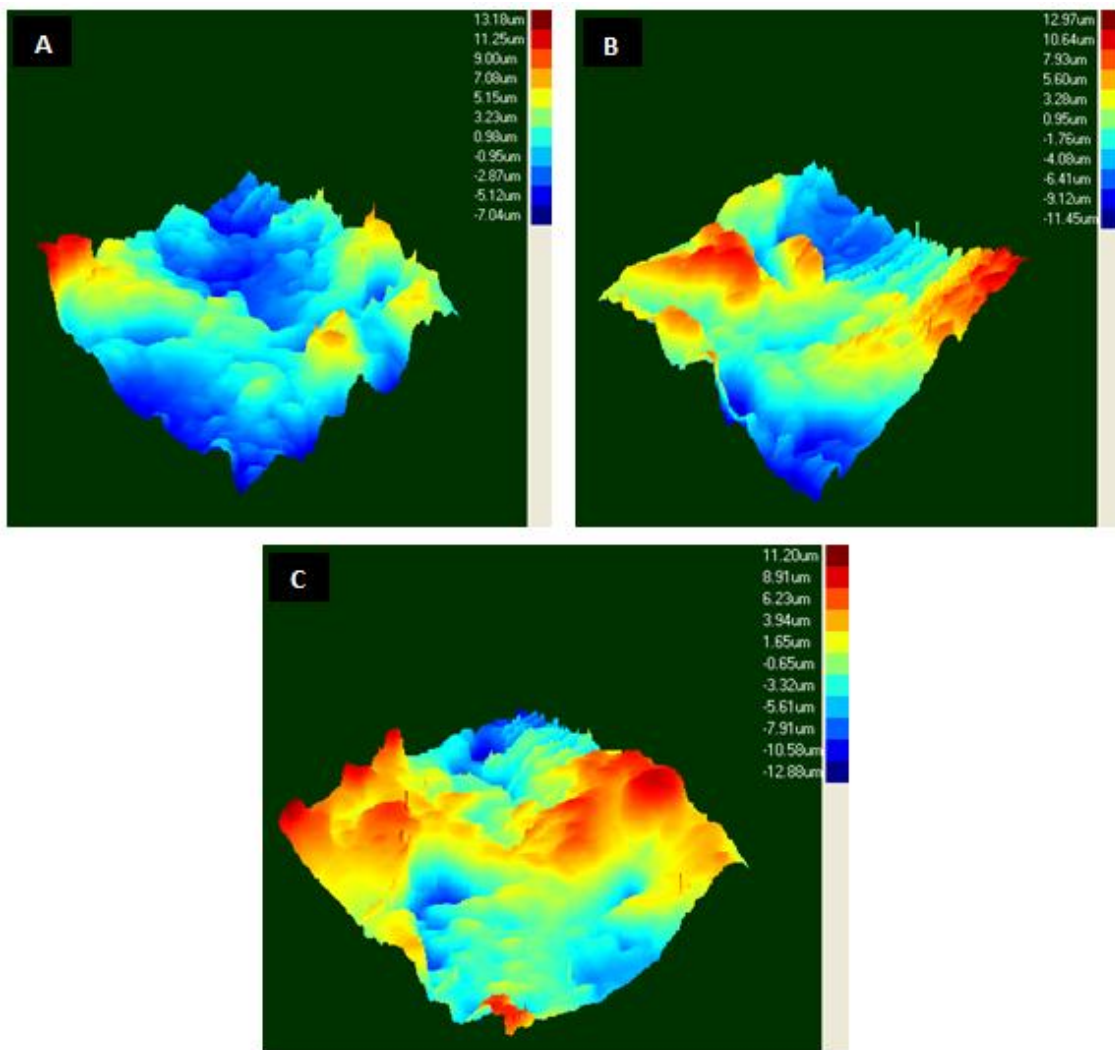


Figura 33. Resultados do ensaio de perfilometria 3D medido em três pontos para a amostra com *shot peening*.

A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade determinados por perfilometria de contato.

**Tabela 4. Resultados do ensaio de rugosidade dos três sistemas.**

Amostra		Rugosidade Média		
Estado	Ponto de Medição	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{ms}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{ptp}$ ( $\mu\text{m}$ )
Como Recebida (Figura 30)	A	0,0172	0,0219	0,172
	B	0,0189	0,0241	0,3173
	C	0,0171	0,0215	0,2542
	Média =	<b>0,0177</b>	<b>0,0225</b>	<b>0,2478</b>
	Desvio Padrão=	<b>0,001012</b>	<b>0,0014</b>	<b>0,073</b>
Lixada (Figura 31)	A	0,0253	0,0324	0,3115
	B	0,0558	0,0665	0,4736
	C	0,0245	0,0318	0,4577
	Média =	<b>0,0352</b>	<b>0,0436</b>	<b>0,4143</b>
	Desvio Padrão=	<b>0,018</b>	<b>0,0199</b>	<b>0,0894</b>
Shot Peening (Figura 32)	A	2,4368	2,4368	20,2197
	B	3,7244	4,5479	24,4183
	C	3,3908	4,0543	23,5916
	Média =	<b>3,1840</b>	<b>3,6797</b>	<b>22,7432</b>
	Desvio Padrão=	<b>0,6682</b>	<b>1,1043</b>	<b>2,2242</b>

Através dos resultados da Tabela 4 e da Figura 33 é possível verificar que a amostra que foi submetida ao tratamento de *shot peening* apresentou valores de rugosidade ( $R_a$ ,  $R_{ms}$  e  $R_{ptp}$ ) muito maiores do que as amostras no estado como recebido e lixada. Esta maior rugosidade da amostra com *shot peening* foi gerada pelas



deformações plásticas da superfície causadas pelo impacto das esferas do processo de jateamento.

Este resultado era esperado e confirma os resultados obtidos por MEV (Figuras 26, 29 e 30-C), indicando que o processo de *shot peening* foi eficiente e provocou deformações plásticas elevadas sobre a superfície [2, 31].

#### 5.4. Ensaio de Molhabilidade

A Figura 34 ilustra os resultados de molhabilidade para os três sistemas para determinação do ângulo de contato das amostras.

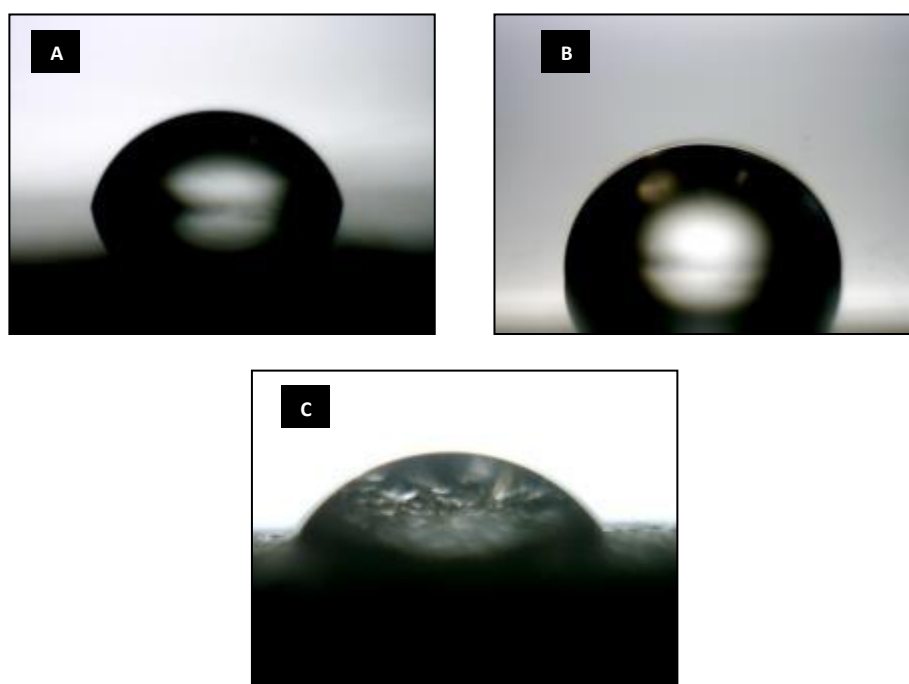


Figura 34. Resultados de molhabilidade para os três sistemas para determinação do ângulo de contato das amostras (A) como recebida, (B) lixada e (C) após *shot peening*.

A Tabela 5 apresenta os resultados dos ângulos de contato medidos no ensaio de molhabilidade dos três sistemas.

Tabela 5. Ângulos de contato obtidos pelo ensaio de molhabilidade.

Amostra	Ângulo de Contato [graus]
Como recebida (A)	$74^{\circ} \pm 0,8^{\circ}$
Lixada (B)	$88^{\circ} \pm 0,7^{\circ}$
<i>Shot Peening</i> (C)	$67^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$



Como ilustrado na Figura 34 e os valores dos resultados dos três sistemas verificados na Tabela 5 pode-se observar que os três sistemas apresentam superfícies hidrofílicas devido aos mesmos possuírem ângulo de contato inferior ao valor que  $90^\circ$ , indicando que as amostras nas três condições possuem uma baixa energia livre de superfície [60, 61]. O sistema como lixado (Figura 34-B e Tabela 5-B) apresenta o maior valor de ângulo de contato  $88^\circ \pm 0,7^\circ$  em relação aos três sistemas e que o sistema como recebida (Figura 34-C e Tabela 5-C) apresentou um valor intermediário de ângulo de contato em relação ao sistema lixada e com *shot peening*. O sistema com *shot peening* (Figura 34-A e Tabela 5-A) apresentou um ângulo de contato 31% menor em relação ao sistema lixado e 10% inferior ao sistema como recebido, demonstrando que a superfície jateada com *shot peening* possui a menor tensão superficial em relação aos três sistemas, e, conseqüentemente, sendo o sistema mais suscetível a reagir quimicamente devido ao aumento da molhabilidade gerado pelo processo de *shot peening*. Este fato do sistema com *shot peening* apresentar uma maior molhabilidade, pode estar ligado as irregularidades, deformações plásticas, geradas pelo *shot peening* aumentando a área superficial (rugosidade superficial) da amostra para reagir quimicamente [61, 70, 71].

## **5.5. Caracterização Eletroquímica e Morfológica**

### **5.5.1. Potencial de Circuito Aberto**

A Figura 35 mostra os resultados de medição de potencial de circuito aberto para os três sistemas.

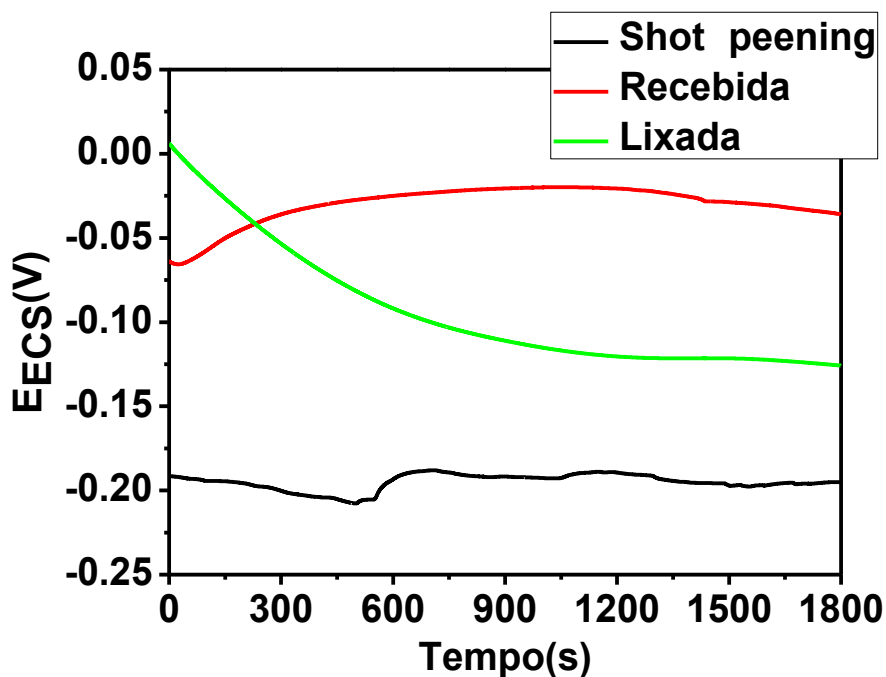


Figura 35. Resultados de medição de potencial de circuito aberto para os três sistemas.

Como ilustrado na Figura 35 o sistema com *shot peening* apresentou valores de potenciais de circuito aberto (OCP) inferiores aos sistemas como recebido e lixada, isso significa que o sistema com *shot peening* é o sistema mais ativo dos três sistemas. Até aproximadamente 500 segundos no teste de OCP o sistema com *shot peening* demonstrou estar ficando mais ativo, após aproximadamente com 600 segundos de teste o sistema com *shot peening* inverteu o seu comportamento reduzindo sua atividade e se mantendo com uma atividade quase constante o final do tempo de teste de 1800 segundos.

O sistema lixada apresentou um aumento da sua atividade durante todo o período de realização do teste. Conforme o resultado do ensaio de OCP a amostra lixada apresenta ter um comportamento de atividade intermediário entre os três sistemas.

O sistema como recebido apresentou a menor atividade dos três sistemas e um comportamento como se estivesse se tornando menos ativo ao longo do teste.

### 5.5.2. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

A Figura 36 mostra os resultados das curvas de polarização dos três sistemas.

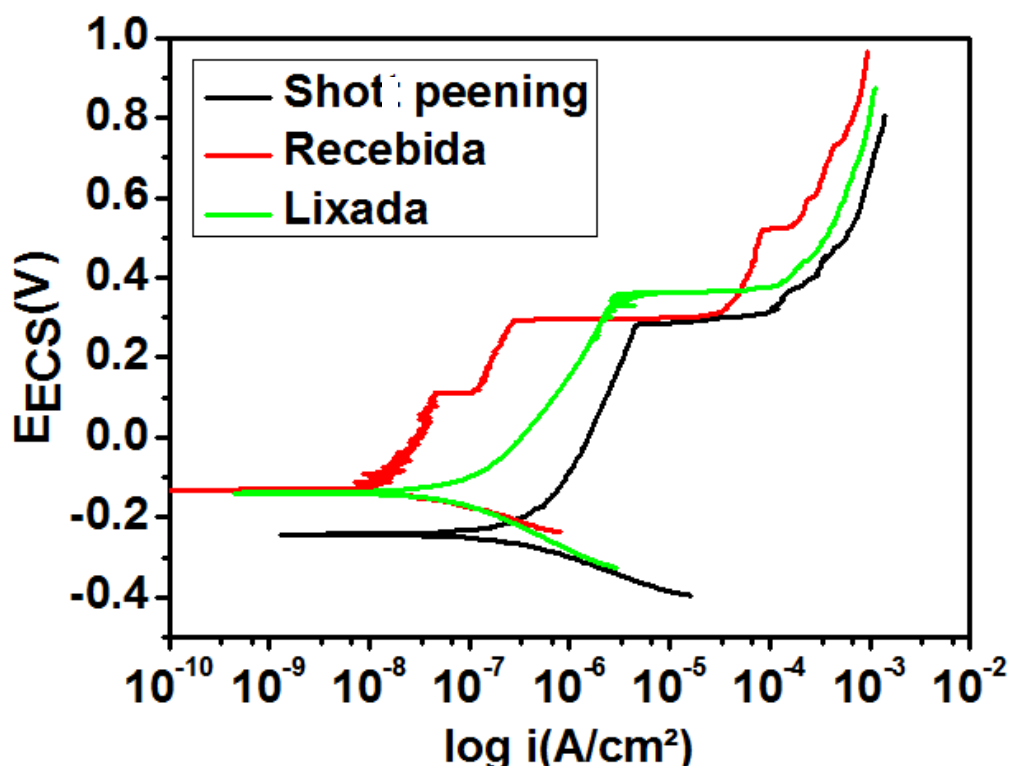


Figura 36. Resultados das curvas de polarização dos três sistemas.

Através dos resultados das curvas de polarização, foram obtidos manualmente os valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e os pontos onde ocorrem os disparos de densidade de corrente sob o mesmo valor de potencial. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica.

Amostra	$i_{\text{corr}}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{\text{corr}}$ [mV]	$E_{\text{pit}}$ [mV]*
Recebida	$2,0 \times 10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>	-140 mV	300 mV
Lixada	$6,5 \times 10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>	-150 mV	350 mV
Shot Peening	$2,5 \times 10^{-7}$ A/cm <sup>2</sup>	-250 mV	290 mV

\* Corrosão por pite ou disparo no valor da densidade de corrente de corrosão sob o mesmo valor de potencial (comportamento similar à corrosão por pite).

Conforme os resultados obtidos nas curvas de polarização (Figura 36 e Tabela 6) observa-se que a tratamento de *shot peening* afetou significativamente a superfície da amostra reduzindo a resistência à corrosão da mesma. É possível observar este comportamento através do aumento dos valores da  $i_{\text{corr}}$  e potencial onde ocorre o disparo da  $i_{\text{corr}}$  sob o mesmo potencial (similar ao comportamento da  $i_{\text{pit}}$ ), e, da

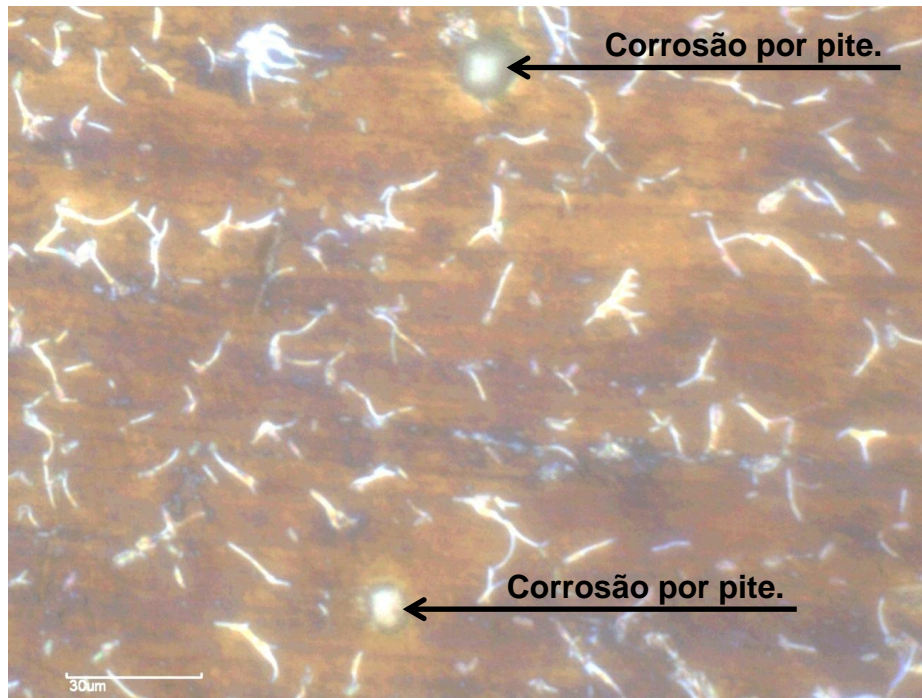
diminuição dos valores de  $E_{\text{corr}}$  e potencial quando ocorre o disparo da densidade de corrente (similar ao comportamento de  $E_{\text{pit}}$ ) [72].

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização (Figura 36 e Tabela 6) observou-se, que a amostra com *shot peening* desenvolveu maiores valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e valores de disparo da corrente de corrosão sob o mesmo potencial em comparação com as amostras como recebida e lixada, indicando que este sistema apresenta comportamento mais ativo. Este resultado é coerente com os resultados obtidos no ensaio de molhabilidade, ou seja, quanto menor o ângulo de contato da superfície, maior molhabilidade (Figura 34 e Tabela 5), e, portanto, maior o contato do meio com a superfície, facilitando dessa forma as reações químicas e eletroquímicas sobre a superfície e diminuindo a resistência à corrosão da mesma [28]. Estes resultados estão associados as irregularidades geradas pelo trabalho à frio do *shot peening* aumentando a área superficial propiciando uma região maior para ocorrer as reações químicas e eletroquímicas [44].

A amostra lixada apresentou um valor intermediário de densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e na densidade de corrente onde ocorre o disparo de corrente sob o mesmo potencial. Também apresenta o maior valor de potencial (onde ocorre o disparo da densidade de corrente) em relação ao sistema com *shot peening* e como recebido.

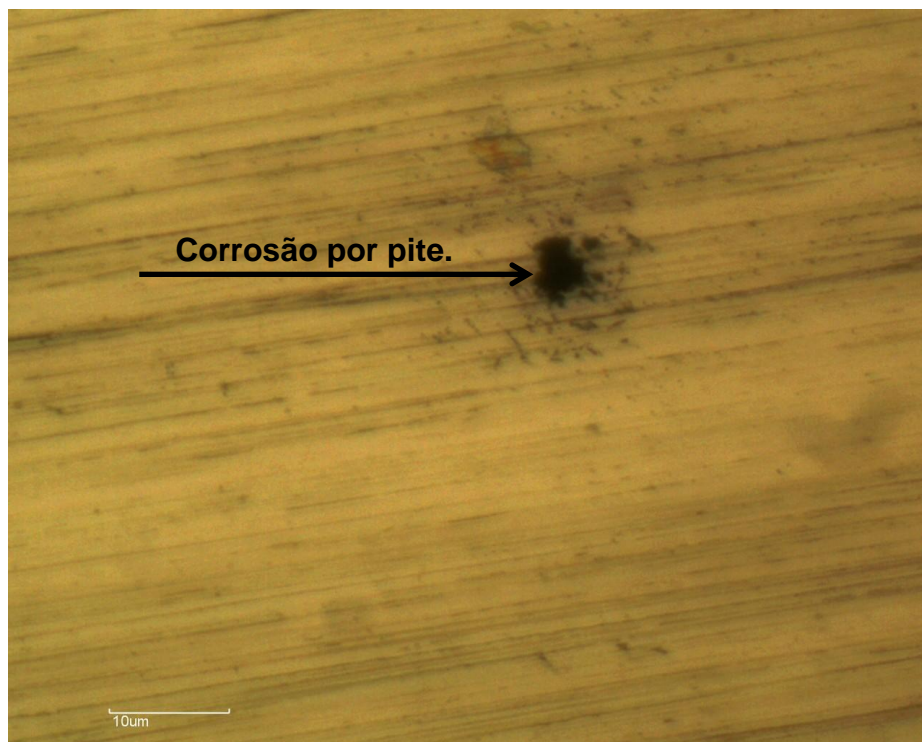
#### **5.5.2.1. Caracterização Morfológica Após Curvas de Polarização**

Após os ensaios de polarização as amostras foram analisadas através do ensaio de microscopia óptica. A Figura 37 mostra a imagem da micrografia obtida através de microscopia óptica da superfície da amostra como recebida após o ensaio de polarização potenciodinâmica.



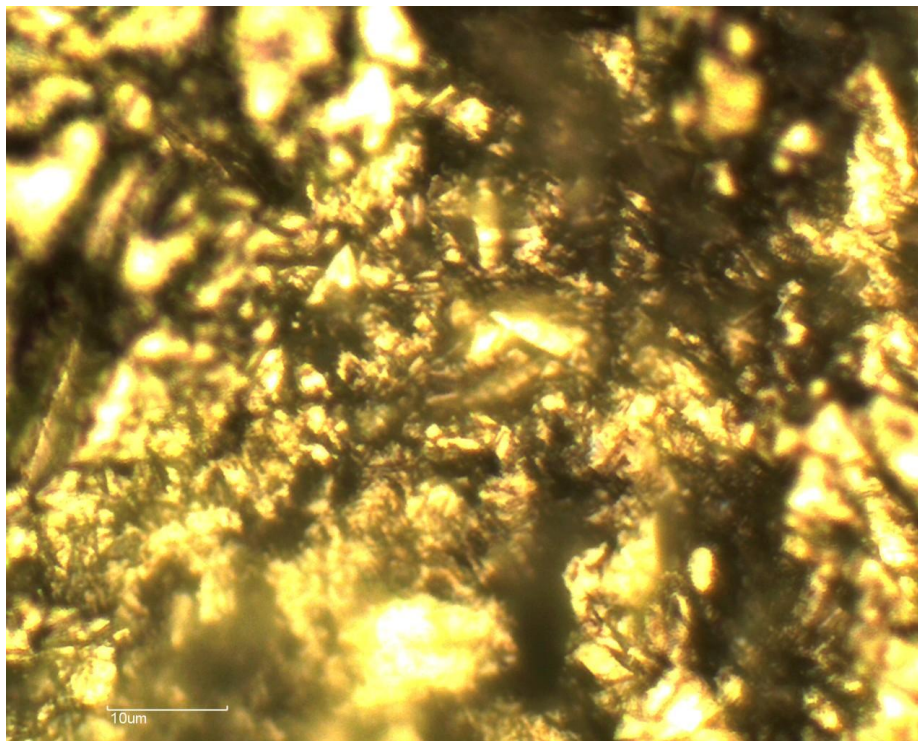
**Figura 37. Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra como recebida após o ensaio de polarização potenciodinâmica.**

A Figura 38 mostra a imagem da micrografia obtida através de microscopia óptica da superfície da amostra lixada após o ensaio de polarização potenciodinâmica.



**Figura 38. Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra lixada após o ensaio de polarização potenciodinâmica.**

A Figura 39 mostra a imagem da micrografia obtida através de microscopia óptica da superfície da amostra com *shot peening* após o ensaio de polarização potenciodinâmica.



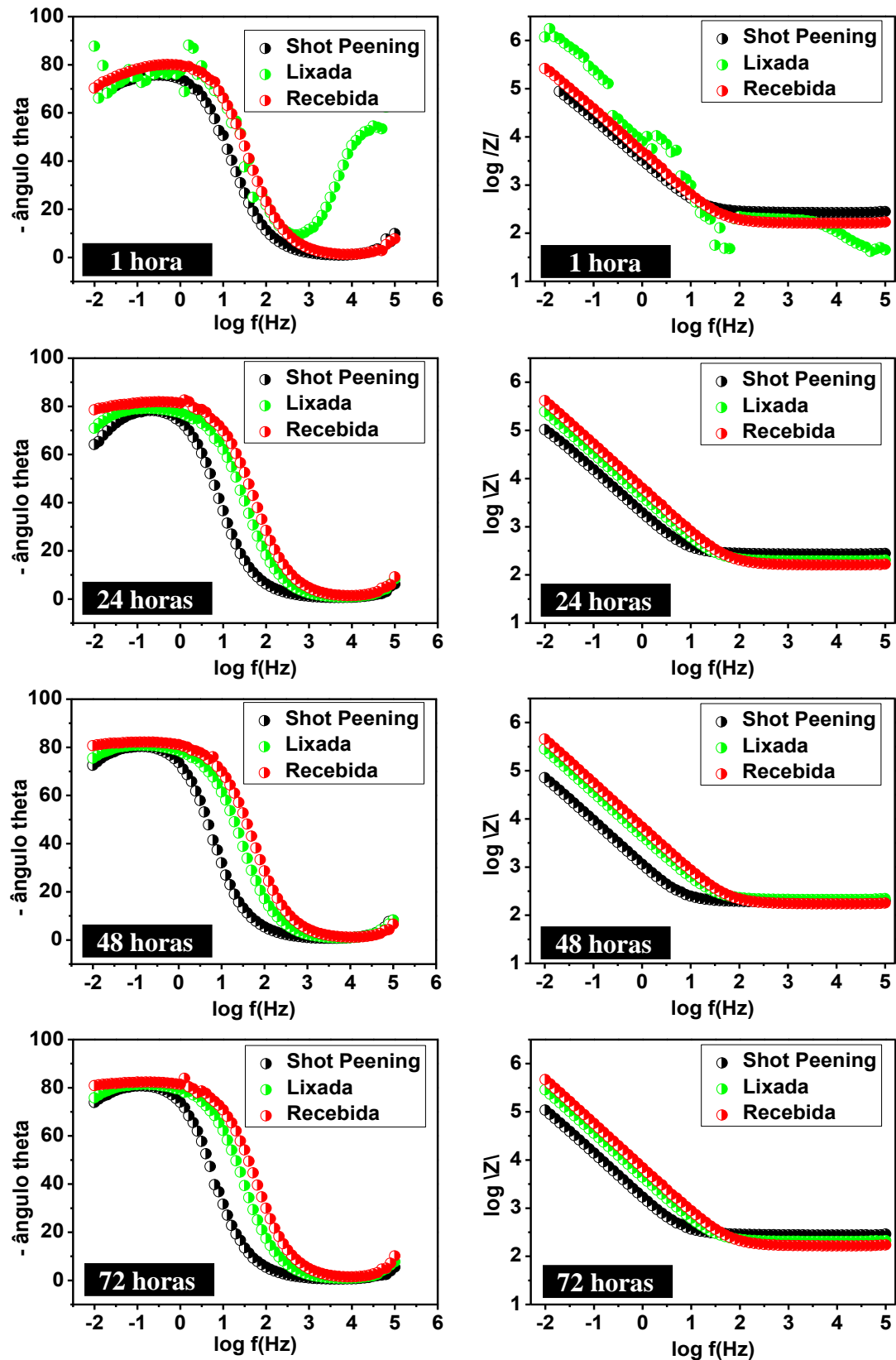
**Figura 39. Micrografia por microscopia óptica da superfície da amostra com *shot peening* após o ensaio de polarização potenciodinâmica.**

Nas amostras como recebida (Figura 37) e lixada (Figura 38) observa-se a presença de pites após o ensaio de polarização potenciodinâmica. Porém, na amostra tratada com *shot peening* (Figura 39) não foi possível observar a presença clara de pites ou de outro tipo de corrosão localizada, como comportamento indicado na curva de polarização (Figura 36 - Shot Peening). Provavelmente, ocorreu corrosão por pite na amostra com o tratamento de *shot peening*, porém não é possível visualizar claramente devido a quantidade de irregularidades da superfície jateada. A amostra lixada apresentou um fenômeno de passividade no início das medidas das curvas de polarização e depois passa a apresentar corrosão localizada na superfície em forma de pites [69].



### 5.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 40 demonstra os diagramas de Bode dos três sistemas estudados durante 336 horas de imersão.



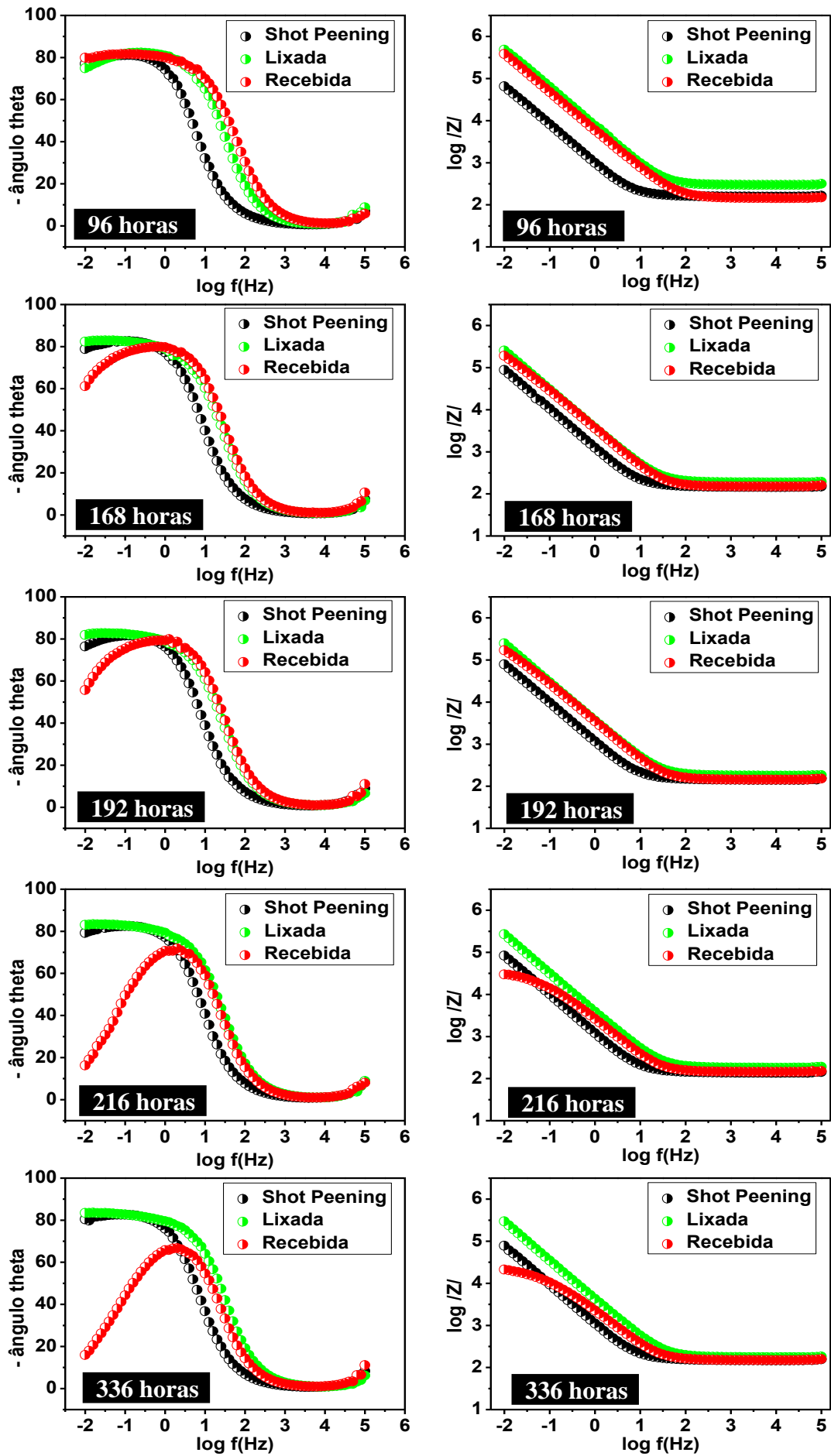


Figura 40. Diagramas de Bode dos três sistemas estudados durante 336 horas de imersão.



Através dos diagramas de Bode (Figura 40) observa-se que a amostra tratada com *shot peening* (Tratada) apresentou a menor resistência à corrosão, em relação aos sistemas como recebida e lixada, ao longo de praticamente todo o ensaio de EIE. Este resultado esta coerente com os resultados encontrados no ensaio de molhabilidade onde o sistema com *shot peening* apresentou a superfície mais reativa (Figura 34-C e Tabela 5-C) e nas curvas de polarização onde o sistema com *shot peening* apresentou os maiores valores de  $i_{corr}$  e  $E_{corr}$  (Figura 36 e Tabela 6) em relação aos sistemas como recebido e lixado.

### 5.5.3.1. Caracterização Morfológica Após Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Após os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) as superfícies das amostras foram analisadas através de análise de MEV. A Figura 41 mostra a imagem da micrografia obtida por MEV da superfície da amostra como recebida após o ensaio de EIE.

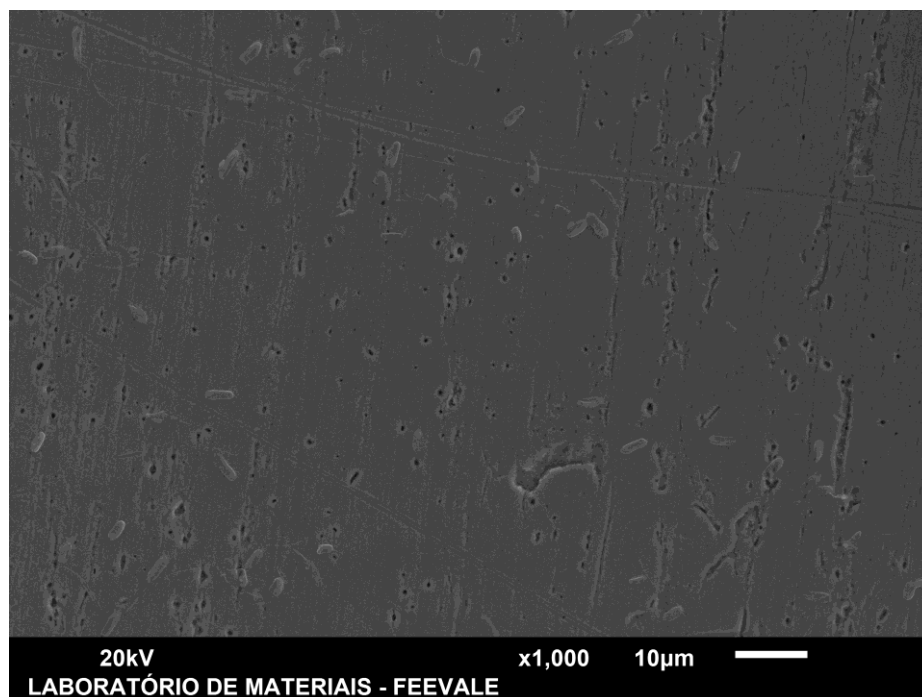


Figura 41. Micrografia por MEV da superfície da amostra como recebida após o ensaio de EIE.

A Figura 42 demonstra a imagem da micrografia obtida por MEV da superfície da amostra lixada após o ensaio de EIE.

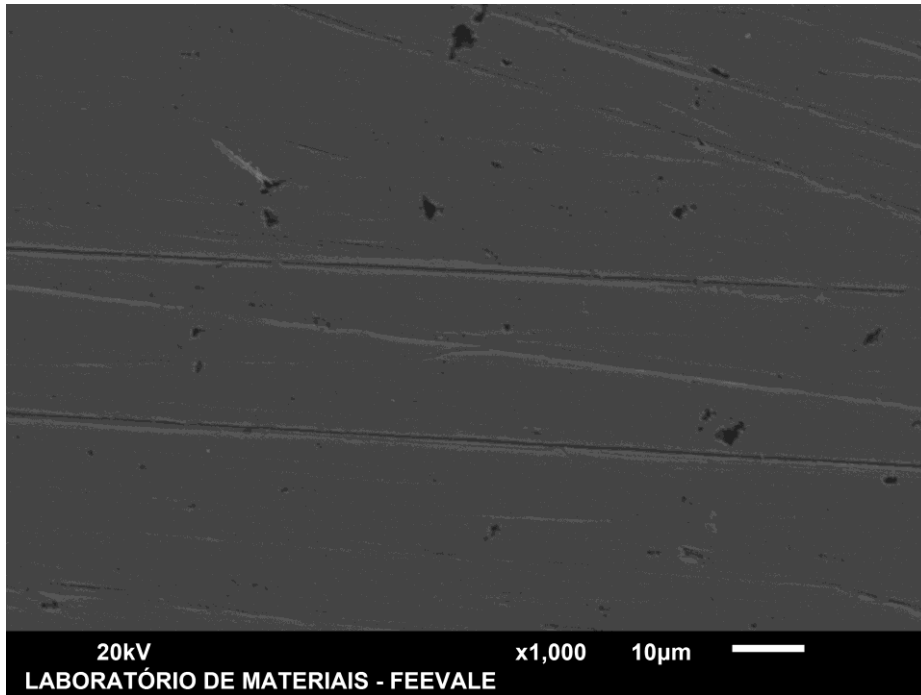


Figura 42. Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra lixada após o ensaio de EIE.

A Figura 43 demonstra a imagem da micrografia obtida por MEV da superfície da amostra com *shot peening* após o ensaio de EIE.

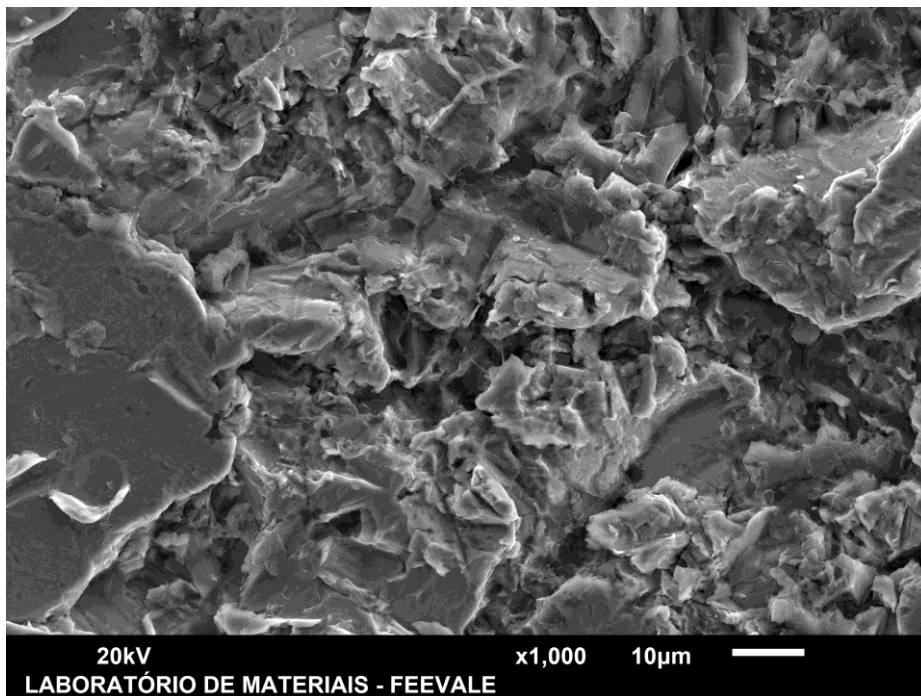


Figura 43. Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra com *shot peening* após o ensaio de EIE.

A amostra no estado como recebido (Figura 41) apresenta maior número de irregularidades em relação a amostra lixada (Figura 42). Na amostra com *shot peening* (Figura 43) é possível visualizar pequenas irregularidades, porém a morfologia (deformações plásticas muito “grandes”) gerada pelo processo de jateamento, dificulta a comparação com relação as amostras como recebido e lixada.

## 5.6. Ensaio de Oxidação

A Figura 44 mostra o gráfico de ganho de massa por tempo de oxidação para os três sistemas estudados.

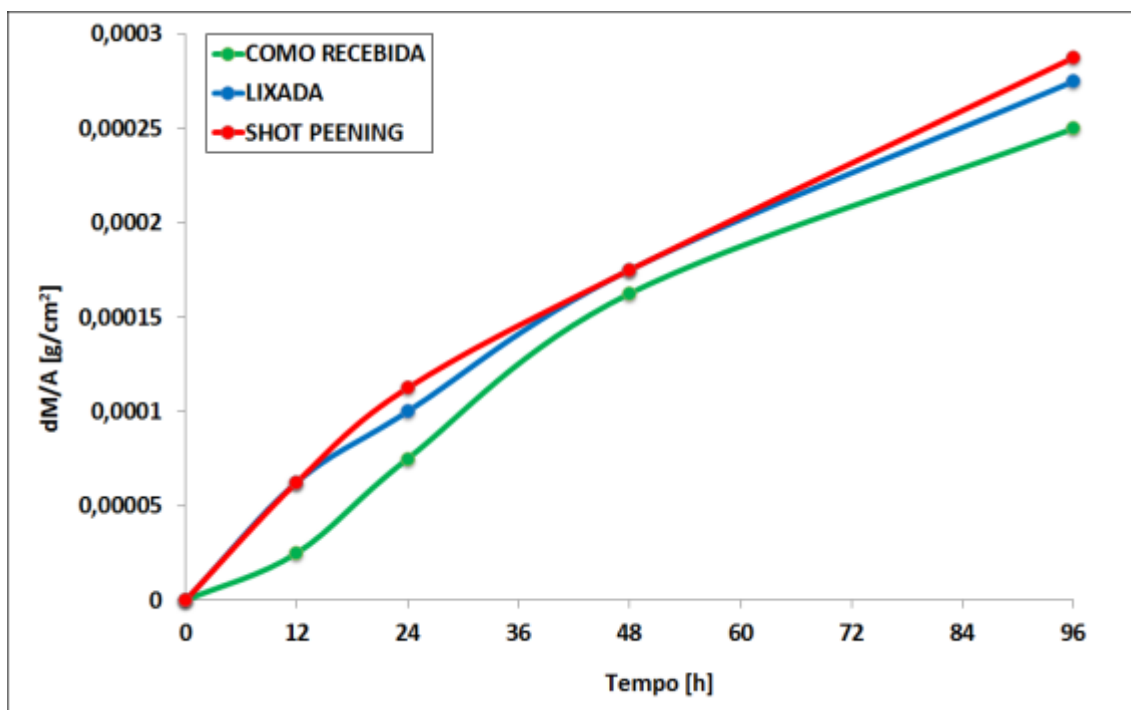


Figura 44. Gráfico do ganho de massa das amostras como recebida, lixada e com *shot peening* oxidadas à temperatura de 800°C.

A Tabela 7 exibe os valores de variação de ganho de massa dos três sistemas estudados no ensaio de oxidação.

**Tabela 7. Valores de ganho de massa do ensaio de oxidação.**

Tempo [hrs]	Ganho de Massa		
	$\Delta M/A$ [g/cm <sup>2</sup> ]		
	Como Recebido	Lixada	Shot Peening
12	0,0000250	0,0000625	0,0000625
24	0,0000750	0,0001000	0,0001125
48	0,0001625	0,0001750	0,0001750
96	0,0002500	0,0002750	0,0002875

A partir dos dados obtidos do gráfico da Figura 44 e da Tabela 7 é possível observar que com o aumento do tempo de exposição à alta temperatura, os três sistemas estudados apresentaram um aumento no seu ganho de massa. Durante toda a realização do ensaio de oxidação a amostra tratada com *shot peening* apresentou os maiores valores de ganho de massa em relação ao sistema como recebido e lixada. A amostra como recebida teve menor ganho de massa dentre os três sistemas para todos os tempos de oxidação. No trabalho de Cooper [2] também foi observado maior taxa de oxidação para uma amostra lixada, devido às deformações induzidas [2].

Os três sistemas apresentaram uma tendência de cinética de oxidação parabólica, a qual é típica de aços inoxidáveis ferríticos [48].

### **5.6.1. Caracterização Morfológica Após Ensaio de Oxidação**

A Figura 45 mostra a imagem da morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra como recebida após oxidação em 96 horas a 800 °C.

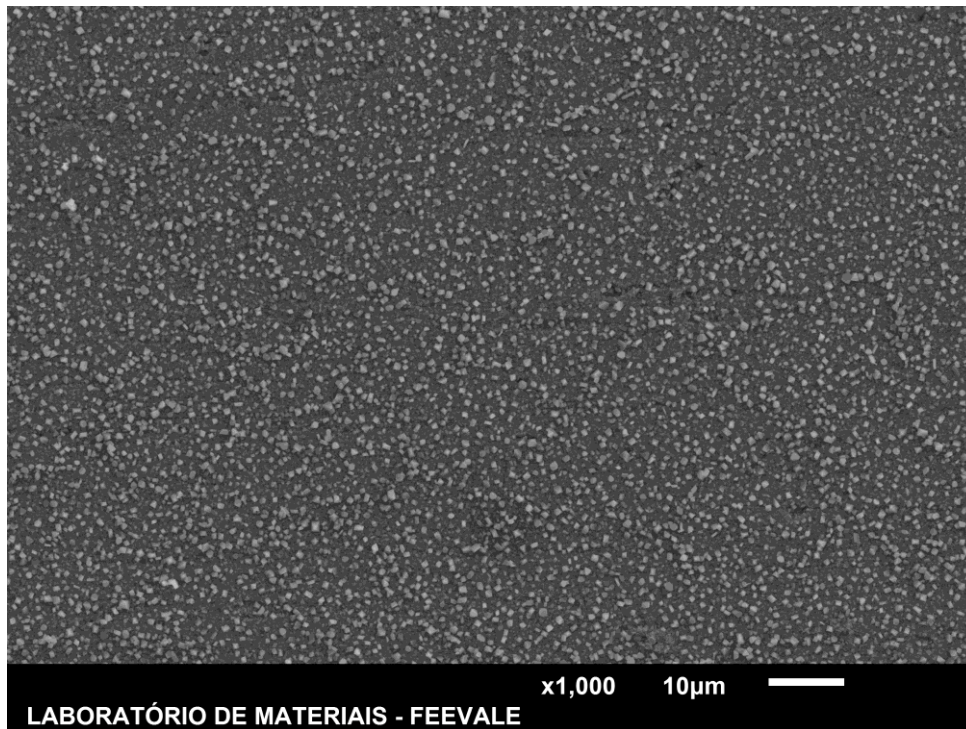


Figura 45. Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra como recebida após oxidação em 96 horas a 800 °C.

A Figura 46 mostra a imagem da morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra lixada após oxidação em 96 horas a 800 °C.

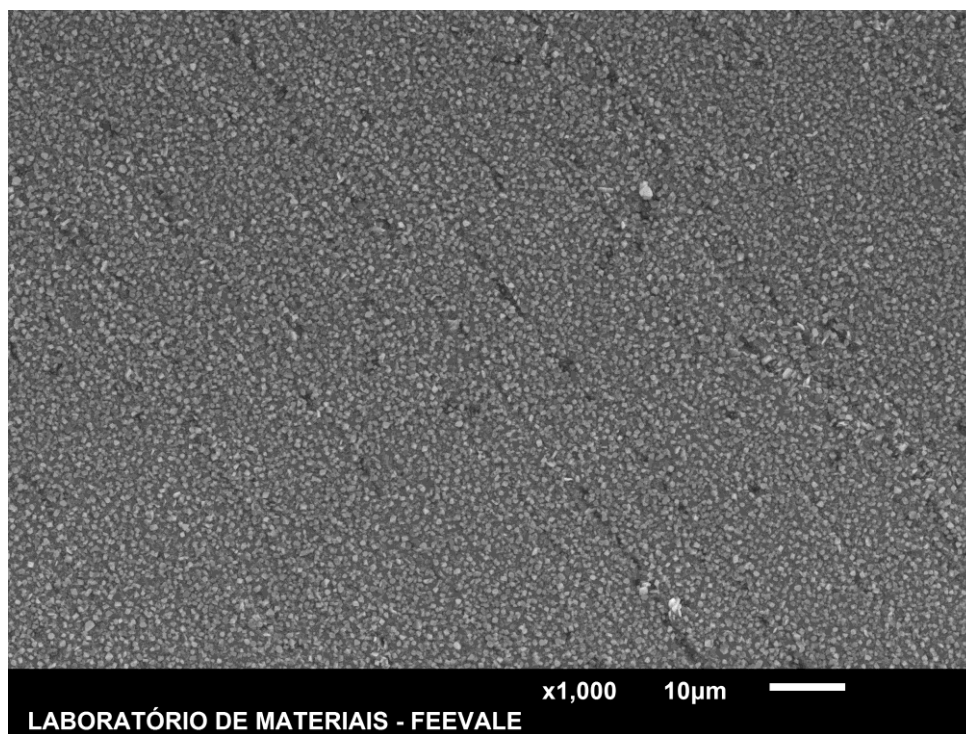


Figura 46. Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra lixada após oxidação em 96 horas a 800 °C.

A Figura 47 mostra a imagem da morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra com *shot peening* após oxidação em 96 horas a 800 °C.

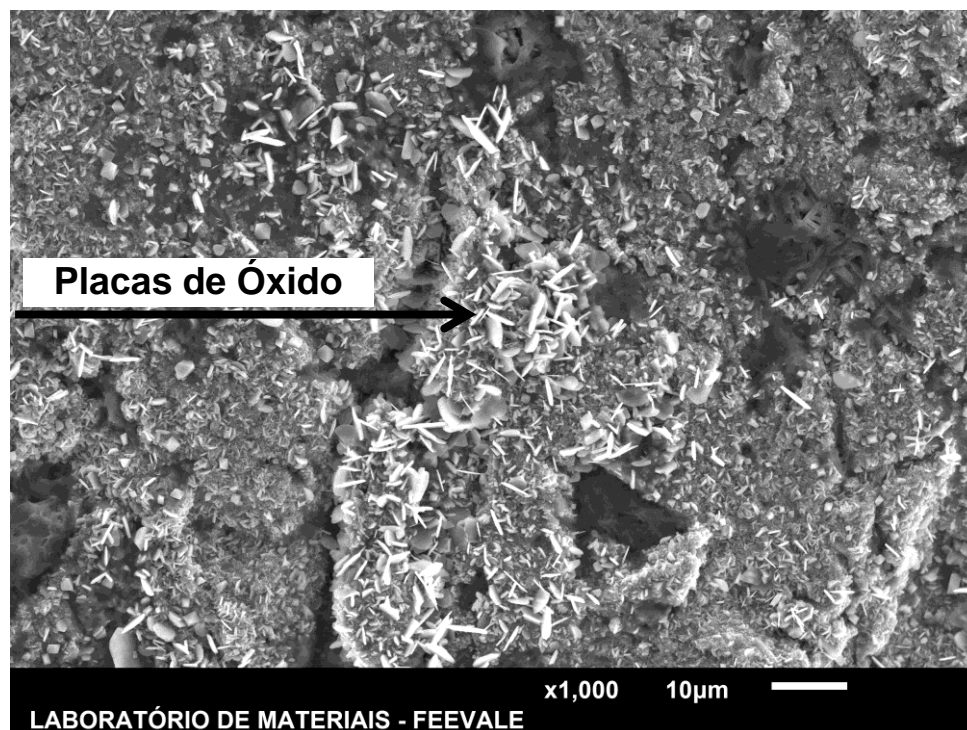


Figura 47. Morfologia da superfície obtida por MEV da superfície da amostra com *shot peening* após oxidação em 96 horas a 800 °C.

É possível observar, após o ensaio de oxidação, que as superfícies das amostras como recebida e lixada apresentaram uma formação de camada de óxido cobrindo toda a superfície (Figuras 45 e 46). Na amostra com *shot peening* (Figura 47) a camada de óxido cobriu toda a superfície e também as demais irregularidades da superfície, sendo que em alguns pontos observa-se a formação de pequenas placas de óxido ao longo da superfície. A presença de placas é observada em situações onde a oxidação é mais intensa, e está relacionada ao maior ganho de massa observado na figura (Figura 44 e 47). Velasco [72], também encontrou placas de óxidos se formando em situações mais agressivas de oxidação em aços inoxidáveis ferríticos [72].

### 5.7. Difração de Raios-X

As Figuras 48, 49 e 50 exibem os difratogramas das amostras como recebida, lixada e com *shot peening*, respectivamente.

Intensidade/u.a.

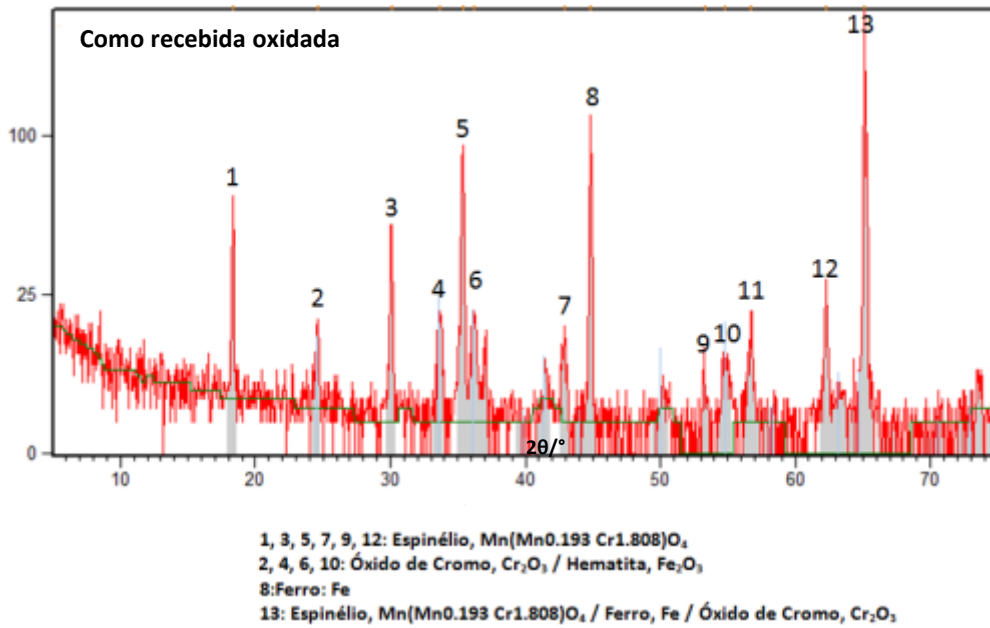


Figura 48. Difratoograma da amostra como recebida após ensaio de oxidação.

Intensidade/u.a.

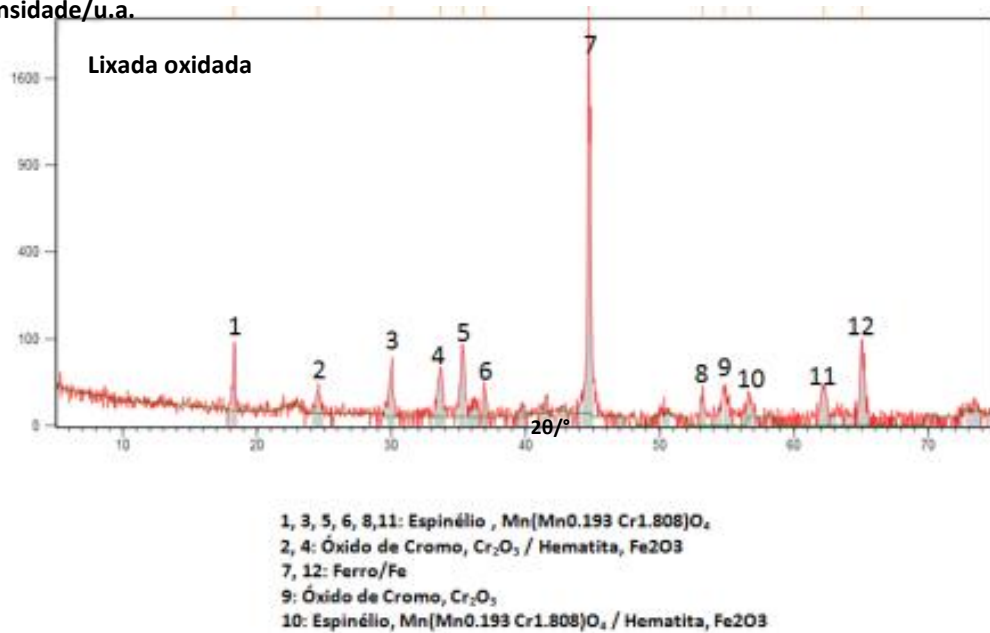


Figura 49. Difratoograma da amostra lixada após ensaio de oxidação.

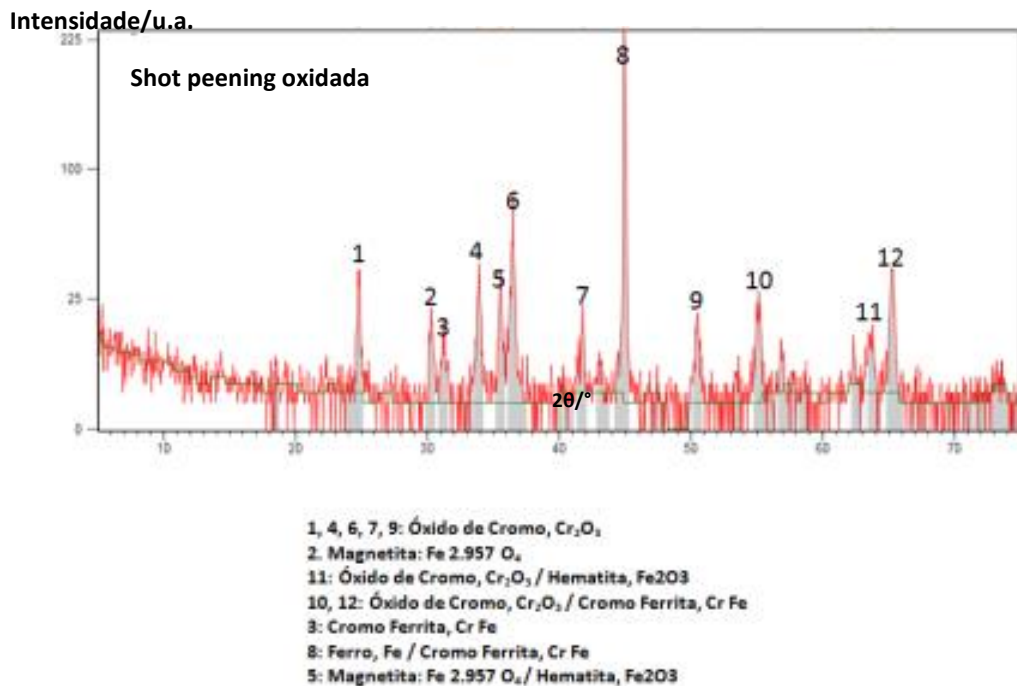


Figura 50. Difratoograma da amostra tratada com *shot peening* após ensaio de oxidação.

A partir da análise dos difratogramas de raios-X pode ser observada a presença de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) nos três sistemas estudados. É comum a presença deste óxido em aços inoxidáveis quando expostos a alta temperatura [12].

Para as amostras como recebida e lixada (Figuras 48 e 49) constatou-se a formação de espinélios, óxidos mistos de manganês e cromo. Huntz [46], também observou a presença destas fases quando o aço inoxidável AISI430 é exposto em alta temperatura [46]. No entanto, para as amostras tratadas com *shot peening* (Figura 50) não foi observada a formação destes óxidos mistos.

Além disso, nas amostras tratadas com *shot peening* observa-se a presença de magnetita, o que não foi observada para os outros dois sistemas.

Na amostra tratada com *shot peening*, observou-se que após o ensaio de oxidação houve a presença de fases mais ricas em cromo, como a cromo ferrita. Também observa-se a maior presença de óxido de cromo que se acredita ser pelo efeito da temperatura do ensaio de oxidação que é superior à temperatura de recristalização. Após a formação do filme de óxido, os grãos deformados na superfície (pelo *shot peening*) começam a sofrer recristalização o que resulta em um maior número de contornos de grãos. Estes contornos de grão favorecem a formação de óxido e evitam a



solubilização do cromo na superfície. Portanto, espera-se que na superfície deformada desta amostra tratada com *shot peening* tenha-se um óxido mais denso e protetor [2, 31]. Contudo, esse fenômeno não ocasionou a diminuição do processo de oxidação (crescimento de oxidação) para a amostra tratada com *shot peening*.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas condições estudadas, pode-se concluir que:

O tratamento superficial de *shot peening* altera significativamente a morfologia da superfície das amostras de aço inoxidável AISI 430 através do acréscimo de irregularidades, geradas pelas deformações permanente à frio, geradas pelos impactos das esferas. Estas irregularidades da superfície geradas pelo processo de *shot peening* causam um aumento significativo na rugosidade superficial, e, conseqüentemente um aumento na área de contato com o meio.

As amostras de aço inox AISI430 tratadas com *shot peening* apresentaram um comportamento mais hidrofílico comparando com as amostras na condição como recebido e lixada. Isto indica que estas amostras tratadas com *shot peening* apresentam uma maior tendência reativa, em relação as outras amostras.

Através dos resultados obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica, as amostras de aço inox AISI430 tratadas com *shot peening* apresentaram a menor resistência à corrosão com relação aos sistemas como recebido e lixado. O sistema com *shot peening* apresentou maiores densidades de corrente de corrosão. No entanto, na análise por microscopia das amostras após o ensaio de polarização potenciodinâmica, não foi possível observar a presença de pites na amostra tratada com *shot peening*, provavelmente devido à elevada rugosidade da superfície, enquanto para as amostras como recebida e lixada foi possível observar a presença de pites.

A amostra tratada com *shot peening* apresentou a menor resistência a oxidação em relação aos sistemas como recebido e lixado, indicado pelo maior ganho de massa (formação da camada de óxido) sobre a superfície da amostra tratada com *shot peening*. O comportamento do crescimento da camada de óxido, das três condições das amostras, apresentaram uma tendência a perfil parabólico para a curva de oxidação.

No teste de oxidação da amostra com *shot peening* do aço inoxidável AISI 430 foi verificada a presença de um filme de óxido com fases ricas em cromo e com uma morfologia diferenciada em relação as demais amostras. Talvez esta presença desta camada de óxido com estas característica específicas possa ter sido originada pelo fenômeno de recristalização do material deformado, o que resulta em um maior número

de contornos de grãos. Estes contornos de grão favorecem mais ainda a formação de óxido e evitam a solubilização do cromo na superfície.

A partir dos resultados obtidos concluiu-se que o processo de *shot peening*, com os parâmetros de processo empregados neste estudo, alterou significativamente a morfologia da superfície reduzindo a resistência a oxidação e a resistência à corrosão das amostras de aço inoxidável AISI 430.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EBRAHIMIFAR, H.; ZANDRAHIMI, M. Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications. *Surface & Coatings Technology*, v. 206, pp. 75-81, 2011.
- [2] COOPER, L.; BENHADDADB, S.; WOOD, A.; IVEY, D.G. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources*, v.184, pp. 220-228. 2008.
- [3] HASHEMI, B.; YAZDI M. R.; AZAR V. The Wear and Corrosion Resistance of Shot Peened-nitrided 316L Austenitic Stainless Steel. *Materials & Design*, v. 32, p. 3287-3292, 2011.
- [4] <http://www.metalimprovement.com>, SHOT PEENING consultado em Maio de 2012.
- [5] CHAMPAIGNE, J. Shot Peening Process Variables. Electronics Incorporated Mishawaka, Indiana, USA.
- [6] LEE, H; KIM, D; JUNG, J; PYOUN Y. ; SHIN K. Influence of Peening on the Corrosion Properties of AISI 304 Stainless Steel. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2826-2830, 2009.
- [7] BIING-HWA, Y.; TZENG, H.J.; HUANG, F.Y.; LIN, Y.C.; CHOW. Finishing effects of spiral polishing method on micro lapping surface. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, v. 47, pp. 920-926, 2007.
- [8] MARTINS, C, O, D, STROHAECKER; HIRSCH, T, R.; ROCHA, T; SILVA, A; Comparação entre Técnicas de Análise de Tensões Residuais em Anéis de Rolamento do Aço ABNT 52100. *Revista Matéria*, v. 9, n. 1, p. 20 – 28, 2004.
- [9] LUKIN, K., GLENN, R.A, Bragg's law and diffraction: how waves reveal the atomic structure of crystals, [Internet:www.journey.sunsysb.edu/ProjectJava/Bragg/home.html](http://www.journey.sunsysb.edu/ProjectJava/Bragg/home.html). Acesso em maio, 2013.
- [10] WOLYNEC, S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. Edusp. Vol. 49 São Paulo, 2003.
- [11] JAFARI, E. Corrosion Behaviors of Two Types of commercial Stainless Steel after Plastic Deformation. *Journal of Materials Science & Technology*, V. 26, p. 833-838. 2010.
- [12] 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.

- [13] KOFSTAD, P. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Pub, LTD, 1988.
- [14] ASM Handbook, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM; vol, 1, 1997.
- [15] ASM Handbook. , Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. Vol. 13A ASM Int..2003.
- [16] DAVIS, JR. ASM SPECIALTY HANDBOOK, - Stainless Steels, first edition. ASM International, 1994.
- [17] KWIETNIEWSKI, C. E. F., KISS, F. J. ; Metalografia e Tratamentos Térmico de Aços e Ferros Fundidos. Porto Alegre. 2011.
- [18] CARVALHO, M.A.N.; Módulo Geral: Catálogo de Produtos Inox da Acesita,.Seminário Inox 2000, Roças Novas-MG, 2000.
- [19] CRAMER, S. D.; BERNARD S.; COVINO, JR. ASM Handbook., Corrosion: Materials. ASM International; v. 13 B. 2005.
- [20] [http://www.metalimprovement.com/shot\\_peening.php](http://www.metalimprovement.com/shot_peening.php) Shot Peening Applications: Metal improvement Company. Ed. 9, consultado em julho de 2013
- [21] HASHEMI, B., Yazdi M. R., Azar V.. The Wear and Corrosion Resistance of Shot Peened-nitrided 326L Austenitic Stainless Steel. Materials & Design, v. 32, p. 3287-3292, 2011.
- [22] Shot Peening Overview by Jack Champaign Electronics Inc 1428 W. 6TH Street Mishawaka, In 46544 <http://www.shotpeener.com> e [www.metalimprovement.com/shot\\_peening.php](http://www.metalimprovement.com/shot_peening.php) , Consultado em Maio de 2013.
- [23] SANJURJO, P.; RODRÍGUEZ, C.; PARIENTE, I.F.; BELZUENCE, F.J.; CANTELLI, A.F; The influence of shot peening on the fatigue behaviour of duplex stainless steels. v.2, p.1539-1546.
- [24] FENG, Q.; WU, X .; JIANG, C .; XU, Z .; ZHAN, K .; Influence of annealing on the shot-peened surface of duplex stainless steel at elevated temperatures. v. 255, p. 146-152.
- [25] NASCIMENTO, M. P.; VOORWALD, H. J. C.; TORRES, M. A. S.; SOUZA R.C. Efeito do tratamento de shot peening no comportamento em fadiga do aço ABNT 4340 revestido com cromo duro sobre níquel químico. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga ,p. 711-718. Agosto de 2000.

- [26] DALAEI, K.; KARLSSON, B. ; Influence of overloading on fatigue durability and stability of residual stresses in shot peened normalized steel. *Materials Science and Engineering: A*, v.528, p.7323-7330.
- [27] FENG, Q.; JIANG, C.; XU, Z.; XIE, L.; JI, V.; Effect of shot peening on the residual stress and microstructure of duplex stainless steel. *Surface and Coatings Technology*. v.226, p.140-144.
- [28] TOTTEN, G. E. *Handbook of Residual stress and Deformation of Steel*. ASM International, Residual stresses – p. 499. 2002
- [29] ZHAN, K.; JIANG, C.H.; JI, V.; Uniformity of residual stress distribution on the surface of S30432 austenitic stainless steel by different shot peening processes. *Materials Letters* v. 99 p.61-64.
- [30] MULTIGNER, M.; FERREIRA-BARRAGÁNS, S.; FRUTOS, E.; JAAFAR, M.; IBANEZ,J.; MARÍN,P.; PEREZ-PRADO, M.T.; GONZALES-DONCEL, G. ; ASENJO, A. ; GONZALEZ-CARRASCO, J.L. ; Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties. v. 205, p.1830-1837.
- [31] SHAIGAN, N; WEI, Q; IVEY,D, G; CHEN, W. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. *Journal of Power Sources*, v.195, pp. 1529-1542. 2010.
- [32] LIN PENG, R.; ODÉN, M.; WANG, Y.D.; JOHANSSON, S.; Intergranular strains and plastic deformation of an austenitic stainless steel. v.334, p. 215-222.
- [33] BELYAKOV, A.; KIMURA, Y.; TSUAZAKI, K.; Recovery and recrystallization in ferritic stainless steel after large strain deformation. v.403, p. 249-259.
- [34] LU, J. *HANDBOOK OF MEASUREMENT OF RESIDUAL STRESSES*, França, SEM, Inc. Senlis. 1996.
- [35] DALAEI, K.; KARLSSON, B.; SVENSSON, L.-E. Stability of residual stresses created by shot peening of pearlitic steel and their influence on fatigue behavior. v.2 , p. 613- 622.
- [36] CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th edition. Wiley, New York. 2007.
- [37] WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2nd edition. Londres, Van Nostrand Reinhold, 1970, pp. 1-47.
- [38] *BARDAHL*, E. *Corrosion and Protection*. Springer Verlag NY. 2004.

- [39] GEMELLI E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC. 2001.
- [40] CISSÉ, S.; LAFFONT, L.; TANGUY, B.; LAFONT, M-C.; ANDRIEU, E.; Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary Water. Corrosion Science, v.56 p. 209-216.
- [41] PHILIP A.; SCHWEITZER, P.E. Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. CRC Press, p. 416. 2009.
- [42] D'ALCAINE, C.V., FILHO, R. R., BOCCHI, N. & ROCHA, S. B., Corrosão e Proteção Pinturas Industriais, Editora UFSCar, 1988.
- [43] PEGUET L., MALKI B., BAROUX B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. Corrosion Science, v. 49, p. 1933-1948. 2007.
- [44] Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE; UFPR DISCIPLINA: ELETROQUÍMICA APLICADA E CORROSÃO TQ-417: FUNDAMENTOS DA CORROSÃO
- [45] Lai, G.Y. High-temperature corrosion and materials applications. Materials Park, Ohio : ASM International, 2007.
- [46] HUNTZ, A. M.; RECKMANN, A.; HAUT, C.; SEVERAC, 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, p. 266-276. 2007.
- [47] ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. Físico – Química uma Aplicação aos Materiais. COPPE, 2002.
- [48] BIRKS, N.; MEIER, G.H.; PETIT, F.S. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 2006.
- [49] FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*-ed.3. McGraw-Hill Book Company. 1986.
- [50] DHEERADHADA, S.; CAO, H.; ALINGER, J. The effect of surface treatment on the oxidation of ferritic stainless steels used for solid oxide fuel cell interconnects. Journal of Power Sources, v.196, pp. 1975-1982. 2011.
- [51] SABIONI, A.C.S.; HUNTZ, A.M.; LUZ, E. C.; MANTEL, M; HAUT, C. Comparative Study of High Temperature Behaviour in AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels. Materials Research, v6, no.2, p.179-185. 2003.

- [52] DHEERADHADA, S ,V; CAO, H; ALINGER, M, J. Oxidation of ferritic stainless steel interconnects: Thermodynamic and kinetic assessment. Journal of Power Sources, v. 196, p.1975 – 1982. 2011.
- [53] QU, W; JIAN, L; HILL, J. M; IVEY, D. G. Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects. Journal of Power Sources, v. 153, p. 114-124, 2006.
- [54] ATKINSON, A. Diffusion in oxides of the First Transition Series Metals. Material Development Division, p.1-7. 1986.
- [55] HOLT, A.; KOFSTAD, P .; Electrical conductivity and defect structure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I High temperatures (<~1000°C). v.69, p.127-136.
- [56] SCHÜTZE, M. Protective Oxide Scales and Their Breakdown. D. R. Holmes. Corrosion Science, v.39,p.1497-1498. 2007.
- [57] GEISSE, N. A., AFM And Combined Optical Techniques, Materialstoday, Vol. 12, Number 7-8, 2009.
- [58] CHEN, Z., PRUD'HOMME, N., WANG, B., JI, V., Residual Stress Gradient Analysis with GIXRD on ZrO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by MOCVD, Surface and Coatings Technology, V. 206, Issues 2-3, P. 405-410, 2011.
- [59] BAYLET, A., MARÉCOT, P., DUPREZ, D., CASTELLAZZI, P., GROPPI, G., FORZATTI, P., In Situ Raman and In Situ XRD Analysis of Pd<sup>0</sup> Reduction and Pd<sup>0</sup> Oxidation Supported on  $\Gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Under Different Atmospheres, Physical Chemistry Chemical Physics, V. 13, Issue 10, P. 4607-4613, 2011.
- [60] F. A. BUZETO, J. S. C. CAMPO. “Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona”. Congresso Conamet/SAM 2009.
- [61] POLHLMANN A. R.; PETTER C. O.; BALZARETTI N. M.; GUTERRES S. S.; Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia – Volume II. Editora da Universidade UFRGS.
- [62] GANBAVLE, V. V., BANGI, U. K. H., LATTHE, S. S., MAHADIK, S. A., RAO, A. V., Self-Cleaning Silica Coatings on Glass by Single Step Sol-Gel Route, Surface and Coatings Technology, V. 205, P. 5338-5344, 2011.
- [63] BURKARTER, E., Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofílico, Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, 2006.



- [64] L. G. PACHECO. “Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial”. 158 p. Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.
- [65] HANSEN, F. K. “The measurement of surface energy of polymer by means of contact angle of liquids on solid surfaces”. A short overview of frequently used methods. Disponível em [http://folk.uio.no/fhansen/surface\\_energy.pdf](http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf). Acessado em 05/03/2011.
- [66] MENESES , T. L. “Elaboração e caracterização de revestimentos compósitos de zinco com talco e bentonita”. Dissertação (mestrado) – Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais (PPGEM) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. P.88 , Porto Alegre, 2008.
- [67] KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., BUCHHEIT, R.G., Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, New York, 2002.
- [68] MACDONALD, J.R., Impedance spectroscopy, Annals of Biomedical Engineering, Impedance Spectroscopy, v. 20, p. 289-305, 1992.
- [69] ASTM – American Society for Testing and Materials – International G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. USA, 2010.
- [70] PELTZ, J. ; KUNST, S. R. ; ANTONINI, L. M. ; LUDWIG, G. A. ; FUHR, L. T. ; MALFATTI, C. F. . Effect of Applications of the shot peening process in the Corrosion Resistance of the AISI 430 ferritic stainless steel. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, v. 20. 2012.
- [71] WENZEL, R. N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, Industrial and Engineering Chemistry, V.28, P. 988-994, 1936.
- [72] KIM, K. M.; PARK, J. H.; KIM, H. S.; KIM, J. H.; LEE, Y. Y.; KIM, K. Y. Effect of plastic deformation on the corrosion resistance of ferritic stainless steel as a bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p.8459-8464.2012.
- [73] VELASCO, F.; BAUTISTA, A.; CENTENO, G; High-temperature oxidation and aqueous corrosion performance of ferritic, vacuum-sintered stainless steels prealloyed with Si. Corrosion Science, v. 51, p.21 – 27. 2008.