

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DANIEL DE REZENDE SILVA.**

**AVALIAÇÃO DE VELOCIDADE DA FRENTE DE CORROSÃO EM  
AÇOS INOXIDÁVEIS EM CONTATO COM COMBUSTÍVEL E SEUS  
CONDENSADOS – Tema FCGroup**

**BELO HORIZONTE - MG  
2019**

**DANIEL DE REZENDE SILVA**

**OXIDAÇÃO CÍCLICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS E DUPLEX PARA  
FABRICAÇÃO DE SILENCIOSOS DE AUTOMÓVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Corrosão e Engenharia de Superfície

Orientadora: Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins.

BELO HORIZONTE – MG  
2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica: elaborada pela biblioteca.  
<https://www.eng.ufmg.br/portal/category/sem-categoria/biblioteca/>

Será impressa no verso da folha de rosto e não deverá ser contada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

*“Oxidação cíclica de aços inoxidáveis ferríticos e duplex para fabricação de silenciosos de automóveis”*

**DANIEL DE REZENDE SILVA**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

**238ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20 DE JUNHO DE 2018 POR:**

.....  
Dr. Geovane Martins Castro  
Aperam South America

.....  
M.Sc. Paula Emília de Souza Prates  
FCAGroup

.....  
Profa. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira  
DEQ/UFMG

.....  
Dra. Renata Braga Soares  
Coorientador - DEQ/UFMG

.....  
Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins  
Orientadora - DEQ/UFMG

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado saúde, paz e condições para estar envolvido neste projeto, e agradeço a minha família pelo apoio de sempre, sem vocês seu nada seria.

Agradeço a minha orientadora Vanessa Lins por todo suporte, atenção, dedicação e carinho durante esses anos, você é um exemplo como pessoa e também um exemplo profissional a ser adotado como modelo a ser seguido.

De mesma forma agradeço a minha co-orientadora Renata Braga, muito obrigado pela sua dedicação, apoio, suporte, carinho e solicitude tão marcante durante todo esse tempo que juntamente com a Vanessa foi de extrema importância para o meu desenvolvimento e crescimento profissional.

Não poderia me esquecer de agradecer a todos do laboratório de corrosão e agregados, ao Ricardo que diversas vezes me socorreu em diversas ocasiões com suas instruções e experiência nas técnicas de corrosão, ao Cláudio e Dayana que me acompanharam desde o início nas matérias isoladas anteriores ao mestrado, vocês foram de extrema importância, a Débora pela companhia e lanches descontraídos que fizeram do ambiente de trabalho ainda mais agradável, à Danielle por todo companheirismo desde o início do mestrado nas longas horas de estudo de transferência de massa, da mesma forma agradeço ao Mateus pela amizade formada ao longo do percurso e pela ajuda nas matérias do mestrado, à Enil pelos momentos de compartilhamento de sabedoria e conhecimento no laboratório e ao Marcelo pela amizade desenvolvida durante este período.

Agradeço à minha Fiat focal point Paula Emília, por toda sua disponibilidade, confiança, por ter me acompanhado durante todo esse tempo, demonstrando interesse, profissionalismo, resiliência e um enorme senso pessoal e profissional de responsabilidade e companheirismo que fizeram deste projeto um trabalho desenvolvido de forma madura e ético a ser seguido. Incluo também o supervisor Frederico Mendes pela ética, profissionalismo e responsabilidade demonstrada de forma exemplar.

Agradeço ao pessoal da APERAM, principalmente ao Hélio José, Tarcísio Reis e Mateus Wenceslau pela enorme solicitude, apoio técnico e intelectual para o desenvolvimento deste projeto, foi de extrema relevância a contribuição de vocês.

Agradeço também ao programa Residência Tecnológica da Fiat Chrysler pelo financiamento, suporte e oportunidade de participar deste projeto de inovação que foi uma excelente

oportunidade de interação indústria com universidade onde pude aplicar meus conhecimentos científicos em aspectos práticos vivenciados pela indústria além do enorme aprendizado.

## RESUMO

Os sistemas de exaustão automotivos possuem componentes em temperaturas relativamente frias onde os aços inoxidáveis utilizados ficam submetidos ao contato direto com condensados do produto de combustão dos combustíveis utilizados, sofrendo processos oxidativos e corrosivos. O objetivo deste trabalho foi simular os processos oxidativos e corrosivos que ocorrem no silencioso automotivo quando submetido ao condensado proveniente da combustão da gasolina automotiva, em quatro diferentes aços inoxidáveis, aços AISI 409, AISI 439, AISI 444 e AISI 398, avaliando a resistência à oxidação cíclica dos aços. Os óxidos formados após 500, 1000 e 1500 horas de teste de Dip Dry foram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e o espinélio  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  para os aços ferríticos AISI 409, 439 e 444. No caso do aço duplex AISI 398, foram formados os óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , além dos espinélios  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ . Na camada oxidada dos aços AISI 439, 444 e 398 foi identificada a presença de  $\text{FeOCl}$  proveniente da reação do aço com o condensado. O  $\text{FeOCl}$  não foi identificado na superfície do aço 409 devido ao desprendimento da camada de óxidos mais superficial deste aço (*spalling*). A menor resistência à oxidação cíclica avaliada pelo teste de Dip Dry foi apresentada pelo aço AISI 409 e a maior resistência ao teste de Dip Dry em condensado sintético de gasolina foi a do aço AISI 398. As perdas de massa dos aços foram 14% para o aço AISI 409, 0,68% para o aço 439, e de 0,18% para o aço AISI 444 e de 0,10% para o aço 398. Variações máximas de espessura inferiores a 1% foram obtidas para os aços AISI 439, 444 e 398 e uma variação de espessura de 7% foi obtida para o aço AISI 409 após 1500 horas de teste Dip Dry. A rugosidade da superfície do aço 409 aumentou de 0,43 para 18,00  $\mu\text{m}$  após 1500 horas de Dip Dry, enquanto que o aumento da rugosidade para o aço 398 foi de 0,66  $\mu\text{m}$  após 1500 horas de Dip Dry. O aço AISI 409 foi o que teve menor brilho desde o estado inicial e, após o ensaio de Dip Dry de 500, 1000 e 1500 horas, perdeu praticamente todo o brilho na angulação de 60 graus, devido ao maior grau de oxidação. O aço duplex foi o menos oxidado tendo maior brilho, após 1500 horas de teste de oxidação cíclica. Os aços AISI 439 e 444 tiveram comportamentos semelhantes, apresentando o brilho entre 50 e 100 GU após o teste de Dip Dry. Antes do teste de Dip Dry, o aço AISI 398 foi o mais resistente a corrosão eletroquímica em condensado sintético de gasolina e o aço 409 foi o menos resistente. Após 1000 h e 1500 h de teste de Dip Dry, os aços menos nobres AISI 409 e 439 foram os mais resistentes à corrosão em condensado de gasolina e os aços 444 e 398 foram os menos resistentes. Isso se deu pela maior oxidação dos aços 409 e 439 no teste de Dip Dry. Os resultados de Mott Shottky indicam que a densidade de defeitos foi reduzida após 1500

horas de teste de Dip Dry para o aço AISI 409, o que concorda com os resultados de polarização e impedância que indicam aumento da resistência a corrosão do aço 409 após o teste de Dip Dry pela formação de uma camada de óxidos mais protetora.

**Palavras-chave:** aço inoxidável ferrítico; silencioso automotivo; oxidação cíclica; condensado de gasolina; testes eletroquímicos; análise de Mott Schottky

## ABSTRACT

Automotive exhaust systems have components in relatively cold temperatures where the stainless steels used are subjected to direct contact with condensates of the combustion product of the fuels used, undergoing oxidative and corrosive processes. The objective of this work was to simulate the oxidative and corrosive processes that occur in the automotive muffler when subjected to the condensate from the combustion of automotive gasoline in four different stainless steels, AISI 409, AISI 439, AISI 444 and AISI 398 steels, evaluating the cyclic oxidation resistance of steels. The oxides formed after 500, 1000 and 1500 hours of Dip Dry test were  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and the  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  spinel for the AISI 409, 439 and 444 ferritic steels. The AISI 398 duplex steel produced  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , besides the  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  spinels. In the oxidized layer of the AISI 439, 444 and 398 steels, the presence of  $\text{FeOCl}$  from the reaction of the steel with the condensate was identified.  $\text{FeOCl}$  was not identified on the surface of 409 steel because of the spalling of the superficial oxide layer. The AISI 409 showed the lowest resistance to cyclic oxidation evaluated by the Dip Dry test and the AISI 398 showed the highest resistance to the Dip Dry test in synthetic gasoline condensate. The mass losses of the steels were 14% for the AISI 409 steel, 0.68% for steel 439 and 0.18% for AISI 444 steel and 0.10% for steel 398. Maximum thickness variations of less than 1% were obtained for AISI 439 steels, 444 and 398 and a thickness variation of 7% was obtained for AISI 409 steel after 1500 hours of Dip Dry test. The surface roughness of the 409 steel increased from 0.43 to 18.00  $\mu\text{m}$  after 1500 hours of Dip Dry, while the roughness increase for the 398 steel was 0.66  $\mu\text{m}$  after 1500 hours of Dip Dry. The AISI 409 steel had the lowest brightness from the initial state and, after the Dip Dry test of 500, 1000 and 1500 hours, lost almost all the brightness in the 60 degree angulation due to the higher degree of oxidation. The duplex steel was the least oxidized having the highest brightness after 1500 hours of cyclic oxidation test. AISI 439 and 444 steels had similar behavior, showing a brightness between 50 and 100 GU after the Dip Dry test. Prior to the Dip Dry test, AISI 398 steel was the most resistant to electrochemical corrosion in synthetic gasoline condensate and 409 steel was the least resistant. After 1000 h and 1500 h of Dip Dry test, the less noble AISI 409 and 439 steels were the most resistant to corrosion in gasoline condensate and the 444 and 398 steels were the least corrosion resistant. This result was obtained due to the higher oxidation of AISI 409 and 439 steels in the Dip Dry test, producing a protective oxide layer. The results of Mott Shottky indicated that defect density was reduced

after 1500 hours of Dip Dry test for AISI 409 steel, which agrees with the polarization and impedance results indicating increased corrosion resistance of 409 steel after the test of Dip Dry by the formation of a more protective layer of oxides.

**Keywords:** ferritic stainless steel; automotive muffler; cyclic oxidation; gasoline condensate; electrochemical tests; Mott Schottky analysis

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do sistema de exaustão automotivo.....	26
Figura 2 - Manifold.....	27
Figura 3 - Conversor catalítico.....	27
Figura 4 – Flexível .....	28
Figura 5 - Silenciador ou abafador.....	28
Figura 6 - Tubo intermediário.....	28
Figura 7 - Diagrama de Schaeffler.....	31
Figura 8 - Diagrama do Sistema de Equilíbrio Ferro Cromo.....	32
Figura 9 - Diagrama ternário ferro-cromo-níquel.....	33
Figura 10 - Diagrama ferro cromo.....	35
Figura 11 - Processo de corrosão em mecanismo autocatalítico.....	39
Figura 12 - Representação do processo de corrosão por fresta.....	39
Figura 13 - Requisitos para ocorrência de corrosão sob tensão.....	40
Figura 14 - Entrada e saída de gás pelo Muffler.....	41
Figura 15 - Corpos de provas preparados para o Teste Dip Dry.....	46
Figura 16 - Dispositivo de fresta.....	46
Figura 17 - Representação esquemática das amostras para o ensaio Dip Dry.....	50
Figura 18 - Representação esquemática do ciclo da metodologia Dip Dry.....	51
Figura 19 - Microestrutura do aço AISI 409.....	55
Figura 20 - Microestrutura do aço AISI 439.....	56
Figura 21 - Microestrutura do aço AISI 444.....	56
Figura 22 - Microestrutura do aço AISI 398 (Duplex) .....	57
Figura 23 - Difratoograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 500 horas.....	58
Figura 24 - Difratoograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 1000 horas.....	58
Figura 25 - Difratoograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 1500 horas.....	59
Figura 26 - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 500 horas.....	59
Figura 27 - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 1000 horas.....	60
Figura 28 - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 1500 horas.....	60
Figura 29 - Difratoograma do aço AISI 444 após teste de Dip Dry por 500 horas.....	61
Figura 30 - Difratoograma do aço AISI 444 após teste de Dip Dry por 1000 horas.....	61
Figura 31 - Difratoograma do aço AISI 444 após teste de Dip Dry por 1500 horas.....	62
Figura 32 - Difratoograma do aço AISI 398 após teste de Dip Dry por 500 horas.....	62

Figura 33 - Difratograma do aço AISI 398 após teste de Dip Dry por 1000 horas.....	63
Figura 34 - Difratograma do aço AISI 398 após teste de Dip Dry por 1500 horas.....	63
Figura 35 - Perda de massa dos aços submetidos ao teste Dip Dry por 1500 horas, após limpeza.....	65
Figura 36 - Variação da espessura após limpeza das amostras com Dip Dry.....	66
Figura 37 - Aspecto visual das amostras após 500 horas de teste de Dip Dry.....	67
Figura 38 - Topografia 3D das amostras de aço AISI 409 após teste de Dip Dry de 1500 horas lado 1.....	69
Figura 39 - Topografia 3D das amostras de aço AISI 439 após teste de Dip Dry de 1500 horas lado 1.....	69
Figura 40 - Topografia 3D das amostras de aço AISI 444 após teste de Dip Dry de 1500 horas - lado 1.....	70
Figura 41 - Topografia 3D das amostras de aço AISI 398 após teste de Dip Dry de 1500 horas - lado 1.....	70
Figura 42 - Gráfico de rugosidade média absoluta ( $S_a$ ) para cada tipo de aço .....	71
Figura 43 - Gráfico de pico máximo médio ( $S_p$ ) para cada tipo de aço.....	72
Figura 44 - Gráfico de profundidade máxima média ( $S_y$ ) para cada tipo de aço.....	72
Figura 45 - Resultado da medida de brilho para cada aço nos tempos inicial, 500, 1000 e 1500 horas de teste de Dip Dry.....	73
Figura 46 - Polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis antes do ensaio de Dip Dry no condensado sintético de gasolina.....	74
Figura 47 - Polarização potenciodinâmica das amostras após 500 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina.....	74
Figura 48 - Polarização potenciodinâmica das amostras após 1000 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina.....	75
Figura 49 - Polarização potenciodinâmica das amostras após 1500 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina.....	75
Figura 50 - a) Digrama de Nyquist dos aços inoxidáveis antes do DDT; b) Diagrama de Nyquist do aço AISI 409 antes do teste Dip Dry; c) Diagrama do ângulo de fase versus frequência de todos os aços antes do DDT; d) Diagrama do módulo de impedância versus frequência de todos os aços antes do DDT.....	78

Figura 51 - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus frequencia de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h; c) Diagrama do módulo de impedância de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h.....	81
Figura 52 - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 1000 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus a frequencia de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 1000 h; c) Diagrama do módulo de impedância versus a frequencia de todos os aços submetidos ao processo Dip Dry por 1000 h.....	82
Figura 53 - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus frequencia de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h; c) Diagrama do módulo de impedância versus frequencia de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h.....	83
Figura 54 - Circuito elétrico equivalente para o aço AISI 409 (sem DDT, após 500, 1000 e 1500 horas de DDT), AISI 439 (após 1000 horas DDT), AISI 444 (após 1000 e 1500 horas DDT), AISI 398 (após 1000 e 1500 horas DDT).....	84
Figura 55 - Circuito elétrico equivalente para os aços AISI 439 (500 e 1500 horas DDT), AISI 444 (500 horas DDT), e AISI 398 (500 horas DDT).....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas típicas de operação dos componentes no sistema exaustor automotivo.....	26
Tabela 2 - Propriedades características requeridas para os componentes do sistema de exaustão automotivo e o tipo de aço inoxidável mais utilizado.....	29
Tabela 3 - Características das fases intermetálicas em aços ferríticos.....	36
Tabela 4 - Degradação física e seus processos assistidos ou agravados em meios aquosos.....	37
Tabela 5 - Faixas adequadas de ajuste para o pH e condutividade da solução.....	49
Tabela 6 - Composição química de cada aço (% em massa) e sua respectiva espessura.....	54
Tabela 7 - Valores de <i>Pitting resistance equivalent number</i> (PREN) de cada aço.....	54
Tabela 8 - Parâmetros de rugosidade para todos os aços em todas as condições.....	67
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos da polarização dos aços estudados.....	77
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos obtidos.....	85
Tabela 11 - Número de doadores e aceptores para as amostras após DDT.....	88

## LISTA DE SIGLAS

AISI – *American Iron and Steel Institute*

CCC – Cúbica de corpo centrado

CFC – Cúbica de faces centradas

CPE – Elemento de constante de fase

DDT – *Dip Dry Test*

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

PREN – *Pitting Resistance Equivalent Number*

## LISTA DE SIMBOLOS

C – carbono

C - capacitância na interface filme/eletrólito

Cl - cloro

Co – cobalto

Cr – cromo

Cu – cobre

E - potencial aplicado

$E_{FB}$  - potencial banda limite, corresponde a extrapolação linear para  $C^{-2} = 0$

e - carga elementar do elétron ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

f - frequência

K - constante de Boltzman

K - constante

$K_{IC}$  - fator concentrador de tensão

Mn- manganês

Mo- molibdênio

N – nitrogênio

$N_q$  - densidade de receptores ou doadores de elétrons

Ni- níquel

O – oxigênio

P – fósforo

R- resistência

$S_a$  - rugosidade média absoluta

Si- silício

$S_q$  – desvio padrão da rugosidade média absoluta

$S_p$  - parâmetro de amplitude que quantifica o valor do pico mais alto em relação à linha de referência

$S_v$  - parâmetro de amplitude que quantifica o valor máximo do vale em relação à linha de referência

$t$  - tempo

$T$  - temperatura absoluta

$Ti$  - titânio

$Y$  - Espessura

$Z_{im}$  - componente imaginário da impedância

$\alpha'$  - alfa prime

$\chi$  - Chi

$\epsilon$  - constante dielétrica do filme passivo, para aços inoxidáveis é dado como 15,6

$\epsilon_0$  - permissividade no vácuo ( $8.854 \cdot 10^{-14}$  F/cm)

$\gamma$  - fase austenita

$\gamma^*$  - austenita empobrecida

$\gamma^*$  - austenita empobrecida em cromo e molibdênio

$\sigma$  - fase sigma

$\alpha$  - ferrita

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>26</b>
2.1 SISTEMA DE EXAUSTÃO AUTOMOTIVO.....	26
<b>2.1.1 Componentes de um sistema exaustor automotivo.....</b>	<b>27</b>
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS .....	30
<b>2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos.....</b>	<b>33</b>
2.3 CORROSÃO .....	37
<b>2.3.1 Corrosão de aços inoxidáveis.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.2 Oxidação em temperaturas elevadas.....</b>	<b>42</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1 PREPARO INICIAL DAS AMOSTRAS.....	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	46
<b>3.2.1 Análise Química.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2 Determinação da massa e espessura.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.3 Análise de perfilometria.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.4 Análise de brilho.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.5 Difração de raios X.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.6 Metalografia.....</b>	<b>48</b>
3.3 TESTE DIP DRY.....	49
3.4 POLARIZAÇÃO.....	51
3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	51
3.6 ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY.....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	54
4.2 MICROESTRUTURA.....	54
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	58
4.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA E ESPESSURA.....	65
4.5 ANÁLISE DE PERFILOMETRIA.....	66
4.6 ANÁLISE DE BRILHO.....	73
4.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA.....	73
4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	78

4.9 ANÁLISE DE MOTT SCHOTTKY.....	86
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO I.....</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO II.....</b>	<b>118</b>

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No mundo contemporâneo, há uma enorme preocupação com o aquecimento global, com a conservação das reservas naturais e, para isso, deve-se buscar a mitigação da corrosão dos metais, evitando um maior consumo de energia e recursos minerais. Desta forma, com esse intuito de minimizar o consumo de energia e recursos minerais, vem ocorrendo o desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais para aplicação em diversas indústrias incluindo as indústrias automotivas. (1)

Os gases mais poluidores da atmosfera são os óxidos de carbono, de enxofre e de nitrogênio, apesar de alguns destes gases poluidores gerados por veículos automotivos serem menos produzidos em menor escala em relação aos gases de origem natural, os de origem artificial tendem a provocar mais danos por terem dissipação em áreas específicas como as grandes cidades. (2)

Nas indústrias automotivas, como forma de redução de custo e redução da poluição, tem-se procurado diminuir o peso do sistema de exaustão automotivo. Para isso materiais mais leves com bom desempenho em ambientes corrosivos tais como os gases condensados no *muffler*, têm sido amplamente utilizados.

Os projetistas e engenheiros destes sistemas são desafiados diariamente em quesitos de controle de emissão, durabilidade, confiabilidade, eficiência no aproveitamento do combustível, resistência mecânica e à corrosão, dentre outras propriedades. E dentre os materiais que têm atendido os requisitos necessários para esta aplicação estão os aços inoxidáveis ferríticos, que além de permitir um aumento no tempo de vida do sistema exaustor automotivo, ao serem comparados aos austeníticos são bem mais econômicos por não apresentarem níquel em sua composição, que é um elemento caro. (1,3)

Fundamentalmente, os sistemas exaustores automotivos são aplicados com o intuito de reduzir a poluição sonora e atmosférica de gases nocivos ao ambiente. Estes sistemas são comumente divididos em duas partes: *hot end* e *cold end*.

A *cold end* inclui principalmente o *muffler* e o tubo de escape, esta parte é a que apresenta maiores problemas corrosivos no sistema de exaustão automotivo, pois, em percursos de curta distância, as temperaturas de trabalho estão abaixo do ponto de orvalho dos condensados propiciando a formação de condensados, particularmente nos *mufflers*. Enquanto que, em corridas percorridas a longas distâncias, os gases tendem a atingir 400°C aquecendo a *cold part*, e fazendo com que os condensados evaporem, porém provocam uma oxidação térmica na superfície do sistema. (4)

Desta forma, um dos maiores problemas que ocorre nos escapamentos é a corrosão localizada com a ocorrência de pites, devido a existência de soluções contendo íons, como cloretos, condensadas em pH's ácidos, além da presença de enxofre, ácidos sulfúricos e sulfurosos provenientes dos combustíveis utilizados e outros poluentes atmosféricos. (5)

A oxidação térmica influencia muito na corrosão pelo condensado, esta frequentemente é adotada como um pré-tratamento ou como passo cíclico em testes de corrosão acelerada como o *Dip Dry*. Pesquisas recentes demonstraram que uma pré-oxidação à temperatura abaixo de 380°C em aços inoxidáveis teve efeito de inibição na corrosão pelos condensados em detrimento aos resultados obtidos quando submetidos a uma pré-oxidação em temperatura superior a 380° C, resultado que é relacionado com a compactação da camada fina de óxido formada sobre o aço em casos de temperaturas mais baixas. (4)

Neste contexto, este trabalho visa avaliar qualitativamente de forma comparativa a oxidação cíclica de aços inoxidáveis utilizados no sistema exaustor do automóvel em uma dada espessura, nas condições que simulam o meio corrosivo real, condensado da gasolina automotiva. Foram avaliados aços ferríticos normalmente usados na fabricação de silencioso de automóveis como os aços AISI 409 e 439, e aços alternativos como o AISI 444 e o AISI 398. Os objetivos específicos são: avaliar a resistência ao teste de *Dip Dry* por meio de análise de brilho, perda de massa e espessura e rugosidade; avaliar a resistência a corrosão dos aços por meio de testes eletroquímicos, antes e após os testes de *Dip Dry*, em meio de condensado de gasolina; e avaliar o comportamento dielétrico dos filmes óxidos formados durante o teste de *Dip Dry* na superfície dos aços inoxidáveis ferríticos e duplex.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SISTEMA DE EXAUSTÃO AUTOMOTIVO

Atualmente, a indústria automotiva tem buscado desenvolver tecnologias e materiais em seus sistemas de exaustão que possam atender requisitos a serem preenchidos como principalmente a resistência a corrosão e a redução no nível de ruídos (6,7).

O sistema é composto de duas partes principais, a *hot end* e a *cold end*, a primeira compreende a parte entre o coletor e o catalisador, e a segunda compreende a parte após o catalisador, este sistema é representado na figura 1. (2)

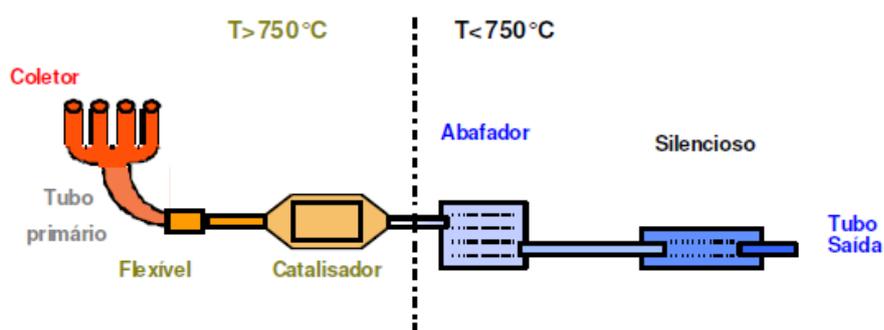


Figura 1 - Representação do sistema de exaustão automotivo (7)

Para facilitar a compreensão do sistema automotivo é descrito na tabela 1 a divisão do sistema em *hot end* e *cold end*.

Tabela 1- Temperaturas típicas de operação dos componentes no sistema exaustor automotivo (6)

	Componentes	Temperatura de operação ( $^{\circ}\text{C}$ )
Hot	<i>Manifold</i>	800-950
	Tubo frontal	600-800
End	Conversor Catalítico	600-800
Cold	Tubo central	300-600
	Abafador	100-300
End	Tubo final traseiro	100-300

### 2.1.1 Componentes de um sistema exaustor automotivo

Os componentes do sistema exaustor automotivo são:

Manifold (Fig. 2): é o componente responsável pela coleta de diversos gases provenientes dos cilindros do motor, e pelo encaminhamento dos mesmos até os convertedores catalíticos. Os materiais utilizados neste componente têm que apresentar propriedades como resistência à corrosão à altas temperaturas, coeficiente de expansão térmica adequada ao uso e resistência mecânica.



**Figura 2 - Manifold (8)**

Conversor Catalítico (Fig. 3): responsável pelo controle de emissão gasosa, nesta montagem ocorre a conversão de gases tóxicos para gases não tóxicos. Este componente deve possuir propriedades térmicas adequadas ao seu uso, resistência à corrosão e resistência mecânica. (8)



**Figura 3 - Conversor catalítico (8)**

Flexível (Fig. 4): ajuda na absorção de vibrações derivadas do carregamento e redirecionamento dos gases pela combustão dos gases no motor e das vibrações sonoras de alta frequência. Este componente deve possuir resistência mecânica adequada, resistência à corrosão, ductilidade.



**Figura 4 - Flexível (8)**

Silencioso: responsável pela redução de som de baixa frequência e vibração. Os materiais utilizados para este componente devem ter boa resistência mecânica, e boa resistência à corrosão.



**Figura 5 - Silenciador ou abafador (8)**

Ponteira: componente utilizado somente para atender as necessidades estéticas por ser visível, ter boa resistência à corrosão cosmética sem aumento de custo relativo na montagem do sistema. (2)

Tubos intermediários (Fig. 6): são os tubos que interconectam os componentes do sistema de exaustão, estes auxiliam no controle de fluxo do gás e fluxo térmico. Os materiais destes tubos devem possuir boas propriedades como ductilidade, resistência à corrosão, capacidade de soldagem e boa capacidade de conformação.



**Figura 6 - Tubo intermediário (8)**

Como foi ilustrado nas figuras 1-6, o sistema de exaustão automotivo é composto por materiais que serão expostos a condições agressivas, dentre estas incluem-se principalmente a corrosão nas partes frias por condensados que possuem em sua composição considerável concentração de íons cloretos em pH's baixos podendo levar a formação de pites na superfície interna. (9)

Desta maneira, diferentes aços inoxidáveis têm sido utilizados nas *end parts*, como os austeníticos e ferríticos com diferentes composições de cromo e molibdênio. (10)

Resumidamente, cada componente do sistema de exaustão necessita de propriedades específicas que atendem as necessidades de sua aplicação, como demonstrado na tabela 2.

**Tabela 2** - Propriedades características requeridas para os componentes do sistema de exaustão automotivo e o tipo de aço inoxidável mais utilizado (11)

Componente	Característica	Aço inoxidável utilizado
Manifold	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência mecânica em elevada temperatura</li> <li>• Resistência à oxidação em elevadas temperaturas</li> <li>• Soldabilidade</li> </ul>	Ferríticos: Principalmente AISI 409 e 441
Tubos flexíveis (parte quente)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade de redução da vibração do sistema</li> <li>• Capacidade de compensação da diferença de expansão térmica dos componentes da parte de elevada temperatura do sistema.</li> </ul>	Austenítico: AISI 304 e 321
Conversor catalítico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade de redução da toxicidade dos gases efluentes</li> </ul>	Ferrítico
Muffler (silenciador)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa resistência à corrosão</li> <li>• Soldabilidade</li> <li>• Maleabilidade</li> <li>• Conformabilidade</li> </ul>	Ferrítico
Tubos de exaustão gasosa (end part)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa resistência à corrosão a meios salinos na parte externa</li> <li>• Boa resistência à corrosão de condensados ácidos na parte interna</li> </ul>	Ferríticos: AISI 409, 441, 439

A seleção apropriada dos aços inoxidáveis a serem utilizados leva em consideração também o custo efetivo, sendo que os ferríticos tendem a ser mais baratos em relação aos austeníticos. (9)

No entanto, para uma melhor compreensão dos aços inoxidáveis, será feito a seguir uma abordagem descritiva destes aços. (9)

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis foram descobertos por Harry Brearley, em Sheffield, Inglaterra. Este fato ocorreu em 1912, quando Brearley foi solicitado para desenvolver uma liga metálica que apresentasse uma maior resistência ao desgaste que ocorria no interior dos canos de armas de fogo. Durante o processo de caracterização microestrutural ao se utilizar o ataque químico com ácido nítrico com o intuito de revelar a microestrutura, Brearley observou que o aço não sofreu nenhum dano, descobrindo assim os aços inoxidáveis. (12)

Aços inoxidáveis são definidos como ligas metálicas resistentes à corrosão em diversos meios pela presença do elemento cromo em sua composição, além da presença de outros elementos que podem estar presentes como molibdênio e tungstênio que contribuem na formação de uma camada passiva protetora, além de estabilizar outras fases, aumentando a resistência à corrosão. (13, 14).

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco classificações:

**Martensíticos:** São ligas de ferro e cromo (11% - 18% m/m) com teor de carbono acima de 0,1%. Recentemente, houve o desenvolvimento dos aços supermartensíticos, que possuem um teor abaixo de 0,1% de carbono e quase nenhum teor de elementos residuais. Em suas composições o campo austenítico é interceptado sendo portanto endurecível por tratamento térmico de têmpera e geralmente são magnéticos.

**Ferríticos:** São ligas de ferro, carbono e cromo de estrutura cúbica de corpo centrado, não sendo endurecíveis por tratamento térmico de têmpera, apresentam maiores teores de cromo e menores teores de carbono em relação aos martensíticos.

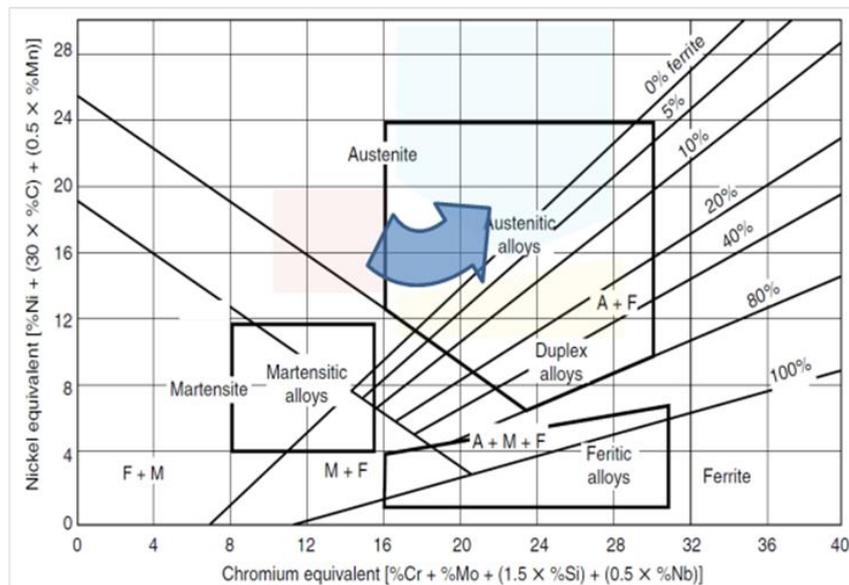
**Austeníticos:** São ligas de ferro, cromo (16-30%) e níquel (8-35%) de estrutura cúbica de face centrada e não são magnéticas de forma geral.

**Duplex (austeníticos-ferríticos):** Aços de microestrutura austenítica e ferrítica em frações quase iguais com composição química balanceada de ferro, cromo (18-27%), níquel (4-7%), molibdênio (1-4%) e outros elementos.

Endurecidos por precipitação: Ligas de ferro, cromo (12-17%), níquel (4-8%), molibdênio (0-2%) com elementos adicionados para permitir que ocorra o endurecimento da martensita de baixo carbono pela precipitação de compostos intermetálicos (alumínio, cobre, titânio, e/ou nióbio).

O tipo de microestrutura tem muita influência sobre o desempenho dos aços inoxidáveis e está relacionado de forma direta com a composição química e o processamento térmico realizado. (15)

Dado a complexidade dos sistemas, foram desenvolvidas representações simplificadas das relações de fases em função de composição química como exemplo o diagrama de Schaeffler apresentado na figura 7.



**Figura 7 - Diagrama de Schaeffler (15)**

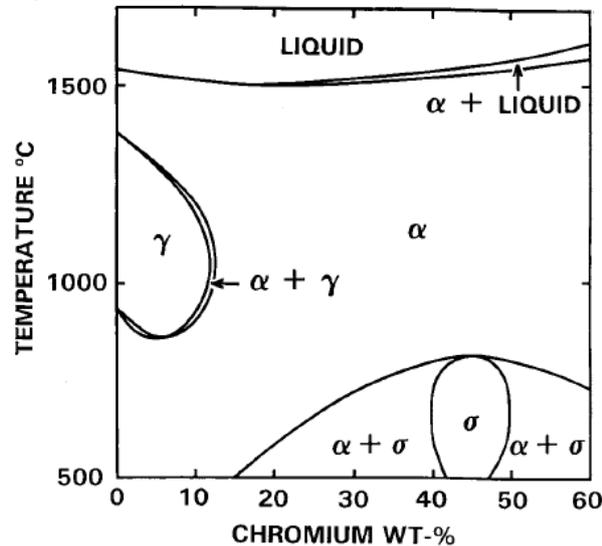
Elementos estabilizadores da estrutura CCC são incluídos dentro de um valor de “cromo equivalente” e os estabilizadores de CFC em um valor de “níquel equivalente”.

- $Cr\text{ equivalente} = \%Cr + 1,5x\%Si + \%Mo$  Eq.1

- $Ni\text{ equivalente} = \%Ni + 30x(\%C + \%N) + 0,5X (\%Mn + \%Cu + \%Co)$  Eq.2

Mesmo que o diagrama tenha sido desenvolvido para prever o teor de ferrita (de estrutura CCC) em metal depositado por solda, este pode ser usado para se obter uma visão útil das fases presentes em metais laminados ou forjados.

Para melhor compreender os aços inoxidáveis é necessário uma melhor compreensão do sistema de equilíbrio ferro-cromo ilustrado na figura 8.



**Figura 8** - Diagrama do Sistema de Equilíbrio Ferro Cromo (16)

Observando-se o diagrama de equilíbrio da figura 8, verifica-se a existência da fase austenita entre 840-1400°C com um teor máximo de cromo de 10,7%, cercada pelo campo bifásico austenita-ferrita.

É notório também que o campo de fase com a temperatura máxima de 821°C com o composto tetragonal não estequiométrico FeCr, fase sigma, é estável e limitada pela campo bifásico de ferrita -sigma.

O teor de cromo adequado para os aços inoxidáveis estão na faixa de 12 a 25% assegurando uma passivação do mesmo contra corrosão sem o risco de formar a fase de fragilização sigma. (16)

Outros elementos de liga influenciam o sistema ferro-cromo:

**Carbono:** Expande o campo austenítico e o campo bifásico austenita-ferrita, devido a maior solubilidade do carbono na austenita do que em ferrita aumentando o teor de cromo de 18 para 27%, sendo que este efeito é limitado pela solubilidade máxima de 0,6% à 1300°C. Em temperaturas inferiores ao campo austenítico, o carbono apresenta pequena solubilidade tendendo a formar precipitados, como  $Cr_3C$ ,  $Cr_{23}C_6$  e  $Cr_7C_3$ .

**Níquel:** este elemento forma solução sólida com o ferro FCC e solubilidade limitada com o ferro que apresenta estrutura CCC. Conseqüentemente, este elemento expande o campo austenítico alcançando regiões com maior teor de cromo e a menores temperaturas, facilitando

a presença de austenita retida em baixas temperaturas. Esta retenção da austenita depende também do teor de cromo que deve ser no mínimo de 10 % em massa, logo há uma importante correlação entre estes dois elementos do ponto de vista econômico devido ao valor do níquel ser mais levado em relação ao cromo. Níquel e carbono juntos introduzem a reação pseudo peritética: Líquido +  $\delta = \gamma$  (Fig. 9). (16)

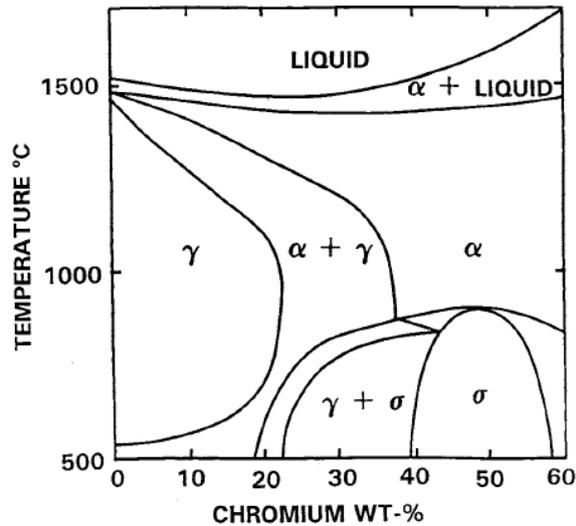


Figura 9 - Diagrama ternário ferro-cromo-níquel (16)

Molibdênio: Estabilizador de ferrita e aumenta a resistência à corrosão localizada de aços austeníticos, entretanto elevados teores deste elemento favorecem a formação da fase sigma, logo seu teor tem que ser menor do que 3,5% em massa.

Titânio e Nióbio: utilizados como formadores de carbeto, carbonitretos e nitretos limitam a precipitação de carbonitretos de cromo.

Manganês: utilizado como substituto do níquel em aços austeníticos, em baixos teores de carbono o manganês se dissolve em ferrita elevando a dureza e a resistência mecânica. Em teores mais elevados de carbono, pode ocorrer a formação de carboneto de manganês aumentando ainda mais a dureza e resistência mecânica. (17)

Cobre: Utilizado para endurecimento por precipitação.

Nitrogênio: melhora a estabilização da fase austenítica.

Dentre os aços inoxidáveis, este trabalho irá abordar os aços ferríticos que têm sido utilizados em diversas partes dos sistemas de exaustão automotivos. (18)

### 2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Atualmente aços inoxidáveis ferríticos têm sido pesquisados para diversas aplicações devido as suas boas propriedades em elevadas temperaturas, baixa dilatação linear, boa resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em soluções aquosas contendo cloretos além de requerer baixo teor de níquel reduzindo o custo de fabricação em relação aos austeníticos. (19-20)

Aços inoxidáveis ferríticos contêm entre 11% a 30% de cromo e menos de 1% de carbono, apresentam estrutura CCC, entre 340 a 500°C e podem sofrer fragilização devido a formação de uma fase rica em cromo proveniente da ferrita nesta faixa de temperatura. Em aquecimentos prolongados à temperaturas de 500 a 800°C podem formar a fase sigma em matrizes ferríticas com teores de cromo acima de 25%. (16)

Estes aços não são endurecíveis por tratamento térmico devido a suas baixas taxas de difusão, sua dureza e ductilidade são afetadas por diversos fatores relacionados principalmente com a temperatura. O aumento de temperatura diminui a resistência mecânica e aumenta a ductilidade, sendo que, em baixas temperaturas, as deslocamentos não conseguem movimentar pela estrutura CCC do aço fazendo com que ocorra transição de fratura dúctil para frágil sob estas condições.

Outros fatores que influenciam a transição dúctil frágil são o tamanho do grão, carbono intersticial, nitrogênio e presença de fases secundárias. Grãos finos, baixo teor de elementos intersticiais e eliminação de fases secundárias por tratamentos térmicos beneficiam a ductilidade e dureza.

Estes aços possuem diversos elementos de liga que podem em condições de operações a temperaturas de 500 a 1000°C formarem compostos intermetálicos que fragilizam os mesmos, dentre estes compostos encontram-se fases como a sigma ( $\sigma$ ) como foi dito anteriormente, ilustrada na região central do diagrama de fase da figura 10, e outros compostos intermetálicos.

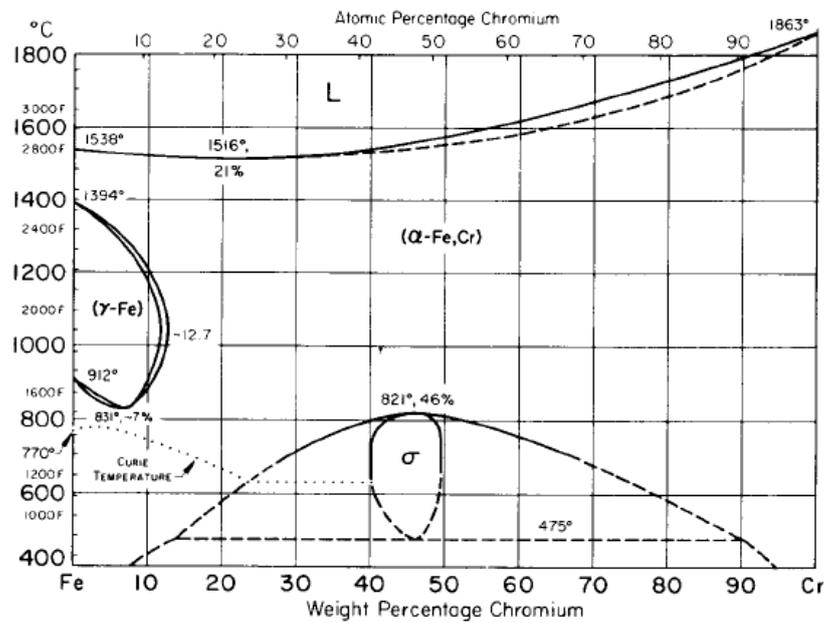


Figura 10 - Digrama ferro cromo (21)

A fase sigma é a fase mais estudada dentre os compostos intermetálicos que podem se formar em aços inoxidáveis, sua presença pode ocorrer em aços ferríticos, austeníticos, ferríticos- austeníticos.

Sua estrutura é tetragonal composta por 30 átomos por célula unitária, sua composição química é Fe-Cr-Mo causando empobrecimento de cromo e ferro na matriz.

Em aços austeníticos a precipitação requer bastante tempo e a fração volumétrica de precipitados é menor que 5% em volume, segundo a reação.



Onde:

$\gamma$  → fase austenita

$\gamma^*$  → austenita empobrecida

$\sigma$  → fase sigma

Em aços inoxidáveis duplex, a precipitação ocorre em poucas horas e ocorre inicialmente na interface austenita-ferrita indo progressivamente para o interior da ferrita. (KRAUSS, 2005)

A reação desta precipitação é do tipo eutetóide:



Sendo:

$\alpha \rightarrow$  Ferrita

$\Upsilon^* \rightarrow$  Austenita empobrecida em Cromo e Molibdênio

$\sigma \rightarrow$  Fase sigma

Além da fragilização em altas temperaturas, pode ocorrer este fenômeno em temperaturas menores como de 400 a 550°C, esta fragilização ocorre com a formação de um precipitado muito fino, observado por microscopia eletrônica de transmissão definida como alfa prime ( $\alpha'$ ) de estrutura CCC. (21)

A fase alfa prime é formada na ferrita pelo mecanismo de nucleação e crescimento ou por decomposição espinoidal, esta fase é rica em cromo e ferro e o entendimento de sua atuação e formação ainda não está totalmente esclarecido, porém foi observado ao longo do tempo que sua presença em quantidade considerável diminui a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis. (22)

Esta fase possui tamanho na faixa de 20 a 200 Angstroms, apresenta elevada resistência ao coalescimento, e por ser formada por ferro e cromo que são átomos que possuem similaridades nos tamanhos atômicos, sua análise é dificultada até por microscopia eletrônica de transmissão, e da mesma forma por difração de raios X. Técnicas especiais têm sido utilizadas para identificar e caracterizar esta fase como a espectroscopia Mossbauer e espalhamento de neutrons em baixo ângulo.

Dureza, escoamento e resistência mecânica aumentam com a presença da fase alfa prime enquanto que a alongamento e resistência ao impacto diminuem com sua presença na microestrutura do aço; isto ocorre devido a dificuldade no movimento de deslocamentos e consequente restrição de escorregamento de alguns planos cristalinos.

Outra fase relevante é a fase Chi ( $\chi$ ) que possui ocorrência em aços austeníticos, ferríticos, duplex (ferríticos-austeníticos). Esta fase é mais pobre em cromo e mais rica em molibdênio em relação à fase sigma.

Outras fases também podem ocorrer, como a fase Laves cuja estrutura geral é  $Fe_2M$  (M= Ti, Nb, Mo). (23)

Para melhor entendimento é explicitado na tabela 3 os principais compostos intermetálicos nos aços inoxidáveis ferríticos.

**Tabela 3** - Características das fases intermetálicas em aços ferríticos (21)

Fase	Estrutura	Parâmetros de rede
------	-----------	--------------------

Sigma ( $\sigma$ )	Tetragonal de corpo centrado	A= 0,88-0,91nm C= 0,45-0,46nm
Chi (x)	Cúbica	A= 0,884-0,893nm
Laves	Hexagonal	A= 0,475-0,495nm C= 0,770-0,815nm

### 2.3 CORROSÃO

Corrosão consiste em um ataque destrutivo a um material, geralmente metálico, devido a sua reação com o meio ambiente em que se insere, o ambiente de forma generalizada tende a ser principalmente meios aquosos e gasosos.

Este processo genérico de corrosão inclui processos de degradação física do metal podendo provocar:

Fratura: falha do metal submetido a uma tensão.

Fadiga: Falha do metal submetido a tensões cíclicas.

Desgaste: falha ocorrida por atrito entre materiais.

Cavitação: Geralmente devido a uma queda de pressão, a água pode entrar em ebulição a ocorrer o colapso de bolhas na superfície metálica.

Danos radioativos: interação de partículas elementares com o metal distorcendo seus parâmetros de rede.

Cada um destes processos de degradação física pode ser assistido ou agravado em meios aquosos, para uma melhor compreensão é descrito na tabela 4 a correlação entre estes processos e o mecanismo atuante.

**Tabela 4 - Degradação física e seus processos assistidos ou agravados em meios aquosos. (24)**

Degradação física	Processo corrosivo assistido	Exemplo de ocorrência
Fratura	Fissura por corrosão sob tensão	Fissura por corrosão sob tensão de cabos em pontes
Fadiga	Corrosão por fadiga	Estruturas sob vibração, plataformas offshore.
Desgaste	Corrosão por atrito	Rolamentos por óleos contaminados com cloretos
Erosão por cavitação	Corrosão por cavitação	Bombas, fluxos em tubos.
Dano radioativo	Corrosão radioativa	Meios radioativos proporcionando o aumento da suscetibilidade dos aços inoxidáveis para dissolução

### **2.3.1 Corrosão de aços inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis podem estar sujeitos a dois tipos de corrosão: a corrosão uniforme e a localizada.

Sendo que a corrosão localizada é aquela que ocorre de forma intensa em áreas específicas, ou zonas, podendo resultar em pites. Além da corrosão por pite, pode ocorrer a corrosão por fresta, corrosão intergranular, célula de aeração diferencial, corrosão sob tensão.

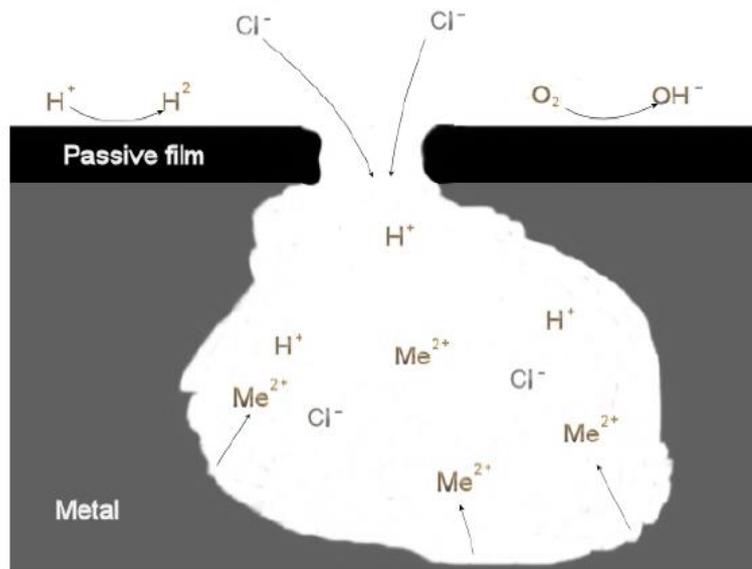
A corrosão uniforme é rara em aços inoxidáveis, sua presença pode ser observada em casos de redução de espessura da parede do aço, tende a ocorrer em meios ácidos onde a formação de camadas protetoras é termodinamicamente desfavorecida diminuindo a capacidade de passivação do aço.

Entretanto, a adição de elementos de liga como o molibdênio em aços inoxidáveis proporciona um aumento na capacidade de passivação em meios ácidos, evitando a ocorrência deste tipo de corrosão.

A velocidade com que ocorre a corrosão uniforme está diretamente relacionada com a temperatura, velocidade do fluido em contato, potencial de oxidação e concentração do meio, todos estes fatores aumentam a cinética dos processos corrosivos. (25)

A corrosão localizada é mais grave devido à dificuldade de detecção da mesma, podendo resultar em falhas não previstas.

Em meios contendo cloretos, os aços inoxidáveis têm uma maior susceptibilidade a apresentar este tipo de corrosão, os cloretos atuam como agentes agressivos destruidores da camada de passivação em pontos localizados desenvolvendo em um mecanismo autocatalítico ilustrado na figura 11, resultando em uma corrosão de elevada profundidade e localizada.

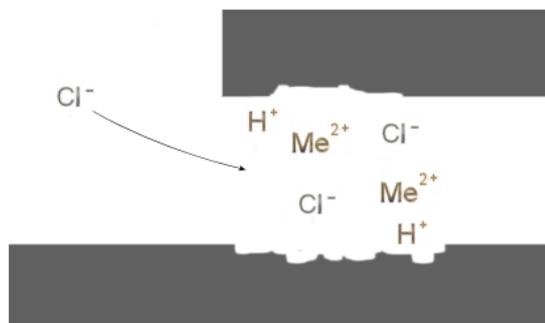


**Figura 11** - Processo de corrosão em mecanismo autocatalítico (25)

Pequenas frestas ou espaços vazios entre os componentes de um sistema são suscetíveis a armazenar condensados gerados pela operação do sistema resultando em um processo similar ao processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pite (Figura 12).

Sua ocorrência é facilitada em meios com teor reduzido de oxigênio, pois o oxigênio ajuda na formação de óxidos beneficiando a passivação do metal.

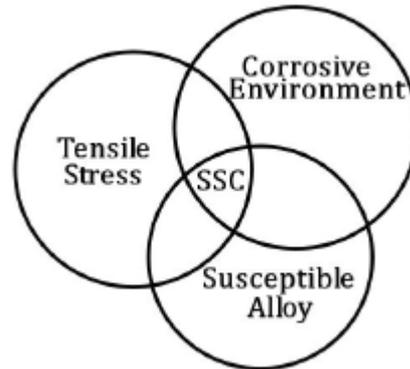
Este tipo de corrosão é facilitada pelo aumento de concentração ácida, íons cloretos, profundidade e espessura. Quanto mais fina for a fresta, maior o efeito de capilaridade e maior a corrosão (25)



**Figura 12** - Representação do processo de corrosão por fresta (25)

Nas frestas, há a diferença de concentração de oxigênio, onde a região com menor teor de  $O_2$  se torna anódica, ocorrendo corrosão no interior das frestas. (26)

A corrosão sob tensão consiste na corrosão resultante em ligas através das ações simultâneas de tensões residuais ou aplicadas com meios corrosivos ilustrada na figura 13.



**Figura 13** - Requisitos para ocorrência de corrosão sob tensão (25)

Toda liga metálica possui um fator concentrador de tensão  $K_{Ic}$  específico, e a liga quando submetida a uma tensão maior que a crítica falha por fratura.

Em ambientes corrosivos, os valores de tensão necessários para que ocorra a fratura se tornam bem menores do que os valores preditos pelo fator de concentração teórico.

Este tipo de corrosão é extremamente perigoso porque a falha por fratura tende a ocorrer de forma repentina.

A resistência a este tipo de corrosão depende da solução específica em que se situa o metal, mas de forma geral aços ferríticos e duplex apresentam um melhor desempenho contra este tipo de corrosão.

As trincas geradas neste processo majoritariamente estão orientadas longitudinalmente, normais à tensão circunferencial. Podem surgir na direção circunferencial quando a tensão dominante é a tensão axial resultante da movimentação, dobramentos em função de declives ou de tensões residuais axiais de soldas em forma de circunferência. (17)

Diversos fatores influenciam na corrosão sob tensão tais como mudanças microestruturais provenientes de tratamentos térmicos, esforços mecânicos, elementos de ligas, orientação dos grãos, transformação de fases e outros. (27)

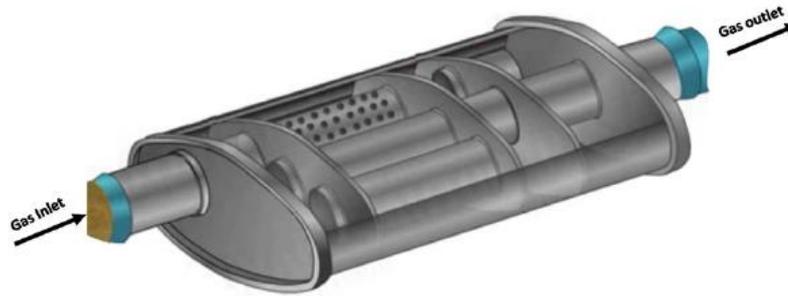
Os contornos de grão especificamente são áreas mais suscetíveis ao ataque corrosivo.

Operações mecânicas como soldagem que são acompanhadas por aquecimento intenso e o empobrecimento de cromo nos contornos de grão tende a ser maior devido à formação de carbeto insolúveis ao longo destas áreas facilitando a ocorrência deste tipo de corrosão. (28)

Em um sistema de exaustão automotivo, os componentes são divididos em *hot end*, que são os componentes mais próximos do motor submetidos à temperaturas de 750-950°C e

*cold end* composto por partes mais distantes do motor que se submetem a faixas de temperatura de 100-400°C.

Devido a isto, os materiais utilizados em cada componente devem apresentar propriedades adequadas à condição de trabalho, materiais da hot end possuem ótima resistência à oxidação, propriedades térmicas adequadas, e resistência à fadiga. Na *cold end*, ao se percorrer longas distâncias, a formação de condensados é prevenida, porém em curtas distâncias a temperatura não alcança valores altos para se evitar a condensação e, conseqüentemente, obtêm-se a presença de condensados contendo ânions como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  no *muffler*, figura 14, o que faz com que esta parte possa estar mais suscetível ao processo de corrosão, sendo necessário inibir este processo. Dentre os mecanismos de corrosão que ocorrem no *muffler* destacam-se principalmente a corrosão intergranular, galvânica e a corrosão localizada. (29-30)



**Figura 14** - Entrada e saída de gás pelo Muffler (32)

A presença de eletrólitos condutores na parte fria do sistema de exaustão de automóveis faz com que ocorra a corrosão por pite de forma predominante. A presença de cloretos por exemplo na superfície dos aços inoxidáveis, causa a quebra localizada do filme passivo hidratado ( $\text{FeOOH}$ ) segundo as reações.



A reação global do processo é:



Neste mecanismo, os íons cloretos atuam como catalisadores não sendo consumidos. O sal FeOCl formado na superfície passiva dissolve no meio aquoso restaurando o ânion cloreto no meio. No potencial de pite, num meio com cloretos, uma nova reação anódica recomeça sobre o lugar inicial na camada passiva até que ocorra a exposição do metal onde a camada passiva foi totalmente consumida, a densidade de corrente aumenta e a corrosão por sua vez ocorre rapidamente resultando em pites.

Uma vez o pite iniciado, ocorre seu crescimento por processo autocatalítico onde íons ferrosos são liberados através da parte desprotegida do metal conforme a reação:



Conseqüentemente, há uma redução de pH local resultante da formação de ácido clorídrico e um aumento cinético na dissolução anódica. (31)

Todo este processo é ligado as gotas condensadas dentro do muffler que formam ácidos sulfúricos, nítricos e outros, criando condições de pH's ácidos, meio ideal para corrosão localizada sobre ácidos inoxidáveis.

A condensação do vapor de água dentro do *muffler* acontece de duas maneiras distintas:

Para a base do *muffler* a condensação ocorre quando os líquidos condensados nas paredes laterais sob a ação da gravidade formam uma pequena poça condensada na base.

No topo do *muffler* a formação de gotículas que se formam por nucleação e crescimento com o tempo tendem por ação da gravidade a cair.

E uma vez que a condensação ocorre, o *muffler* fica submetido a estes mecanismos corrosivos atuantes. (32)

### **2.3.2 Oxidação em temperaturas elevadas**

Metais como os aços inoxidáveis tendem adquirir estabilidade com oxigênio na temperatura ambiente em condições oxidantes criando uma camada compacta de óxido sobre a superfície metálica aumentando a propriedade de resistência à corrosão através da camada de resistência passiva formada. (33-34)

Neste processo o metal ao reagir com a atmosfera oxidante, sofre oxidação e considerando o oxigênio como o oxidante, ocorrem as seguintes reações.



A película do óxido formado à temperatura ambiente é muito fina e praticamente imperceptível. Com o aumento da temperatura, a espessura do filme óxido aumenta.

O crescimento da película ocorre por difusão, que pode ser do tipo difusão simultânea onde os íons se encontram em qualquer parte da película formada, difusão do íon metálico onde ocorre crescimento na interface óxido/ar ou difusão do íon oxigênio onde o crescimento corre na interface óxido/metálico.

O mecanismo de crescimento da película pode ter sua velocidade de oxidação através de três modelos de equações:

$$\text{Modelo linear: } Y = Kt + A \quad \text{Eq.11}$$

Y : Espessura

t: Tempo

K: constante

Utilizado para casos de películas muito porosas que não impedem a difusão, ou em casos de películas menos porosas mas cujos metais estão expostos em elevadas temperaturas.

$$\text{Modelo Parabólico: } Y^2 = 2K't + A \quad \text{Eq.12}$$

Y : Espessura

t: Tempo

k': Constante

Em casos onde a difusão de íons ou a migração de elétrons pela película é controlada e cuja velocidade é inversamente proporcional à espessura da película formada. Utilizado para películas pouco porosas e protetoras.

$$\text{Modelo Logarítmico: } Y = K'' \ln(t/A + 1) \quad \text{Eq.13}$$

Y : Espessura

t: Tempo

K'': constante

Este modelo é adequado para casos onde há uma elevada oxidação inicial e depois ocorre lentamente até a estabilização, a película é muito pouco permeável e tende a ocorrer também em oxidação à baixa temperatura. (26)

Para o caso específico estudado neste trabalho, os aços inoxidáveis sob as condições de processo de oxidação no Muffler, a camada passiva comumente apresenta uma variedade de óxidos principalmente os seguintes  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO. (35).

Foi encontrado também por SALGADO (2107) os seguintes óxidos MnTiO<sub>3</sub>, MnSiO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, MnSiO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, na camada de óxido do AISI 439 quando submetido ao ciclos de oxidação que simulam o silencioso automotivo e é neste contexto de oxidação este trabalho será desenvolvido. (36)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços inoxidáveis estudados foram os aços inoxidáveis ferríticos AISI 409 e AISI 439 utilizados no silencioso automotivo, o aço ferrítico AISI 444 com maior teor de molibdênio e o aço inoxidável duplex AISI 398.

Os ensaios realizados para a caracterização dos aços e a avaliação da oxidação foram:

- Análise Microestrutural
- Análise Química
- Microscopia ótica
- Teste Dip Dry
- Perfilometria
- Difração de raios X
- Análises Eletroquímicas

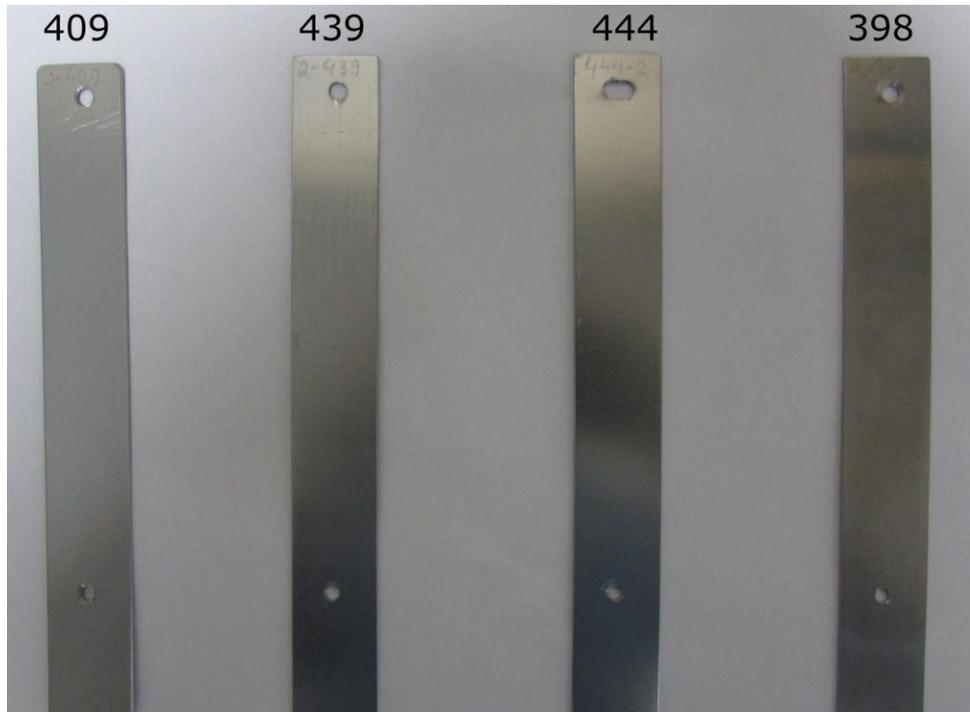
Os ensaios foram realizados com estes aços em contato com condensado sintético que simula o combustível de gasolina.

#### 3.1 PREPARO INICIAL DAS AMOSTRAS

As amostras foram retiradas da linha de produção da empresa Aperam South America no estado de acabamento final 2D, que é um acabamento que consiste em material laminado a frio, recozido (solubilizado) e decapado. Os aços ferríticos foram fornecidos na espessura nominal de 1,2 mm, enquanto o duplex foi fornecido com espessura de 1 mm.

As amostras foram cortadas para a realização dos ensaios de corrosão, de Dip Dry, e outros ensaios como perfilometria e metalografia. Todas as amostras foram lixadas nas bordas removendo encruamento, rebarbas, e para as amostras a serem submetidas ao Teste Dip Dry (Figura 15) a região da fresta e do furo de suporte também foram lixadas. E após cortadas e

lixadas, foram limpas em ultrassom, em uma solução de álcool/acetona na proporção 1/1, durante 10 minutos, seguido de uma secagem em forno a uma temperatura de 100°C por 10 minutos.



**Figura 15** - Corpos de provas preparados para o Teste Dip Dry

As amostras foram furadas para o suporte do Teste Dip-Dry (parte superior) e para o dispositivo de fresta (parte inferior), mostrado na Figura 16. O dispositivo de fresta é feito de zircônio; após cada etapa do ensaio Dip-Dry, este dispositivo foi enviado para retífica para remoção dos produtos de corrosão que se aderem a superfície do dispositivo.



**Figura 16** - Dispositivo de fresta

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.2.1 Análise Química

O teor de carbono foi analisado usando-se espectroscopia no infravermelho através do espectrofotômetro LECO CS 444. Para análise de nitrogênio, foi utilizada a técnica analítica de termocondutividade após a fusão usando-se o equipamento LECO TC 436, e os outros elementos químicos foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X no espectrômetro Thermo-ARL 9900.

### **3.2.2 Determinação da massa e espessura**

Inicialmente, as amostras preparadas para o teste de Dip Dry foram pesadas em uma balança de precisão com resolução de 0,0001g e suas respectivas espessuras foram medidas utilizando micrômetro digital 0,001 mm antes dos ensaios de corrosão cíclica.

Para as medições de espessura antes do ensaio foram realizadas três medidas em diferentes pontos na região fora da fresta utilizando o micrômetro de face plana.

Após a retirada das amostras do ensaio Dip-Dry, essas foram submetidas a um processo de limpeza inicial em água corrente, sabão e escova macia para remover os produtos de corrosão soltos, com a intenção de monitorar a variação de massa, e foram realizadas medidas dos corpos de provas ao sair do Dip Dry e também após a limpeza para remoção dos produtos de corrosão e após jateamento.

De forma semelhante, medições da espessura de cada corpo de prova foram realizadas ao término do ensaio, após sofrerem a limpeza inicial descrita anteriormente e após o jateamento, sendo que foram realizadas três medidas na região fora da área de fresta utilizando micrômetro de face plana e na região de fresta foram feitas cinco medidas com o micrômetro digital de ponta esférica de 0,8 mm de diâmetro.

### **3.2.3 Análise de perfilometria**

Foi realizada a análise por perfilometria antes e após o teste de Dip Dry. A amostra após o ensaio de Dip Dry foi submetida a análise de espessura e massa e jateada com esferas de vidro de diâmetros de 105 a 210  $\mu\text{m}$ , pressão de 200 bar em um tempo de 15 segundos em cada face e encaminhada para a perfilometria. O perfilômetro usado foi Hommel Wave, onde a amostra é presa em um suporte fixador e submetida ao ensaio nas duas faces previamente identificadas. A ponta utilizada para o ensaio foi TKU 300 (Diamante), com uma ponta do tipo 60/2 (angulação de 60 ° e 2  $\mu\text{m}$  de ponta), passo em y de 30  $\mu\text{m}$ , velocidade

1,0 mm/s, e número de medições igual a 500 varreduras na direção transversal em relação a direção de laminação.

### **3.2.4 Análise de brilho**

A análise de brilho é uma ferramenta para a avaliação do avanço da oxidação, devido ao fato da camada de óxido apresentar menor intensidade de brilho em relação ao metal não oxidado.

O princípio desta análise consiste em um feixe luminoso que é incidido sobre uma superfície a ser analisada e um captador mede a quantidade de luz refletida na direção especular (ângulo de incidência e reflexão). Para as análises de brilho, o ângulo de medição adotado foi de 60 °, e o aparelho utilizado foi Gloss Meter – Tri Gloss. A medida do brilho final foi determinada por uma escala que relaciona a intensidade da luz refletida sobre a intensidade da luz incidente.

### **3.2.5 Difração de raios X**

A caracterização das fases presentes na camada de óxido foi feita pela difração de raios X, usando o difratômetro Panalytical Empyrean com tubos de raio X de cobre (Cu) na temperatura ambiente, em voltagem de 45 kV e corrente de 45 mA. O passo de ângulo entre cada aquisição foi de 0,02° em cada intervalo de tempo de 1 segundo.

### **3.2.6 Metalografia**

Foi feita a análise metalográfica dos aços antes do ensaio de Dip Dry, usando-se a microscopia óptica, medindo-se o tamanho de grão, micropureza, e fração de austenita/ferrita no aço inoxidável duplex AISI 398. Para a realização de microscopia ótica, as amostras foram cortadas por meio de disco de corte para serem embutidas, foi feito o embutimento a quente utilizando resinas não condutoras para os aços ferríticos, pois nesses o ataque realizado foi químico. Para o aço duplex, o embutimento foi com resina condutora, para identificar a microestrutura, e um embutimento foi feito com resina não condutora para identificar a fase sigma. Após o embutimento, as amostras foram lixadas em uma lixadeira rotativa nas seguintes granulometrias: 120, 220, 320, 500 e 600 mesh, e polidas em politriz rotativa em panos de 9, 3 e 1 mesh.

Foram realizadas análises de micropureza em todas as amostras por meio de microscopia ótica, sendo que, em aços ferríticos, o ataque químico foi realizado utilizando reagente Vilella, e, para o aço duplex, foi utilizado o reagente Behara. Para identificar a fração volumétrica de austenita/ferrita, foi realizado ataque eletrolítico com KOH (10%).

### 3.3 TESTE DIP DRY

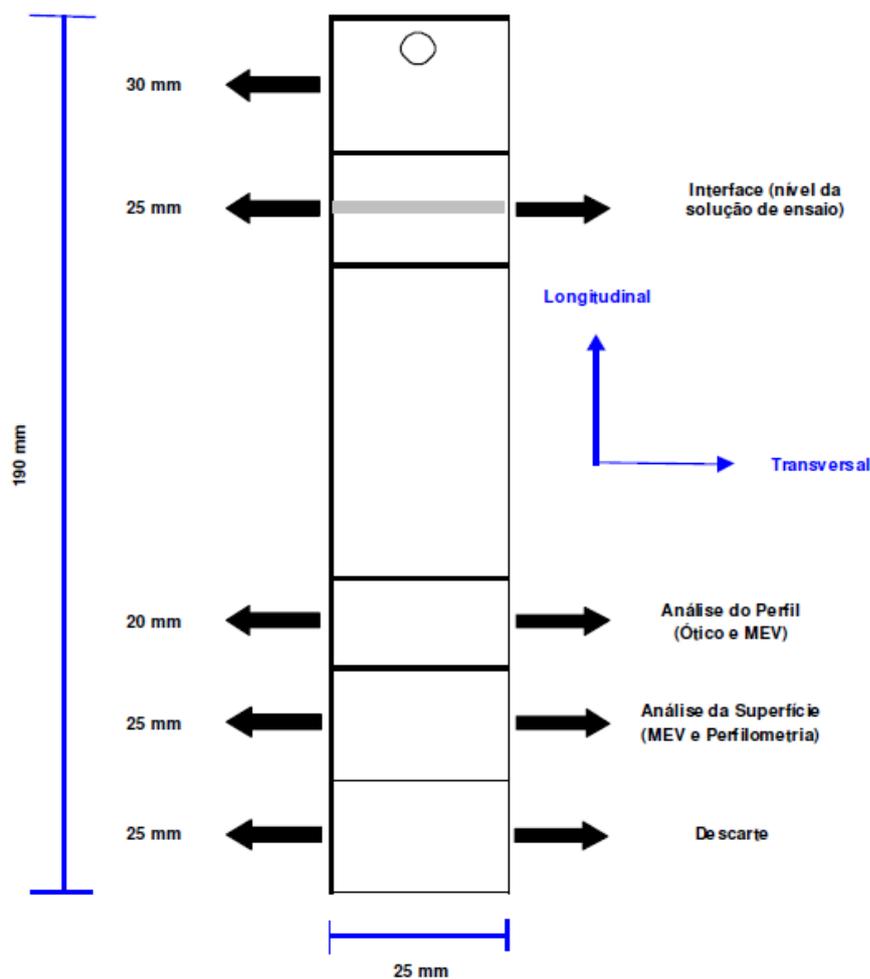
Para o condensado sintético proveniente da combustão da gasolina deve-se pesar 0,077 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1,017 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,1345 g de KCl, 0,33mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 5,8 mL de HCl 1M. O volume do balão volumétrico foi completado com 1 L de água destilada. Após a preparação da solução, foi medida a condutividade e pH, e ajustada para ficar na faixa adequada para o ensaio do Dip Dry conforme a Tabela 5.

**Tabela 5** - Faixas adequadas de ajuste para o pH e condutividade da solução

Solução	pH	Condutividade (mS/cm)
Original	5,55	11,44
Ajustada	2-2,2	16,53

Esta metodologia simula as condições de rodagem e paradas em intervalos de curta distância, condições mais agressivas aos aços empregados no sistema de exaustão automotivo. Para o teste de Dip Dry, os corpos de prova foram cortados nas dimensões 25x190 mm e com acabamento 2D que é uma denominação do fabricante que indica que o material foi laminado a frio, recozido e decapado, acordando com o acabamento utilizado nos aços na parte fria do sistema de exaustão automotivo.

A Figure 17 apresenta uma representação esquemática das amostras para o teste de Dip Dry.



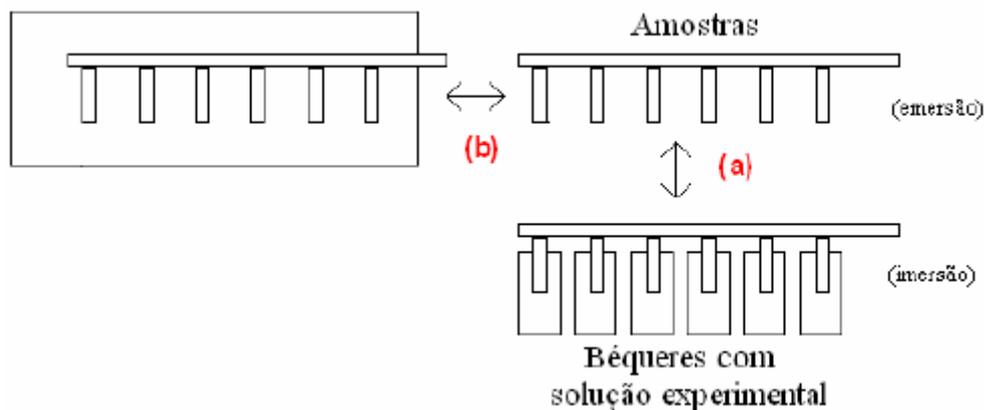
**Figura 17** - Representação esquemática das amostras para o ensaio Dip Dry (7)

O ciclo do teste do *Dip Dry* consiste das seguintes etapas:

- Imersão por 5 minutos da amostra na solução do condensado sintético a uma temperatura de 50°C, depois retira-se a mesma da solução e expõe a amostra ao ar por 5 minutos, repete-se esta etapa seguidamente por um período de 10 horas caracterizando a etapa *Dip*.
- Terminada a etapa *Dip*, inicia-se a etapa *Dry* onde as amostras são submetidas a uma temperatura de 300 °C, por 1 hora, e seguida por 1 hora de resfriamento ao ar.

Os ensaios *Dip Dry* foram realizados em ciclos por um período de 500, 1000 e 1500 horas, compreendendo dezenas de ciclos de imersão e emersão (Figura 18), respectivamente.

Durante o ensaio, a solução sintética foi trocada a cada 100 horas evitando perdas características da solução.



**Figura 18** - Representação esquemática do ciclo da metodologia *Dip-Dry*. (a) Alternância entre imersão e emersão. (b) Permanência da amostra no forno. (7)

### 3.4 POLARIZAÇÃO

A polarização potenciodinâmica foi realizada utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 100N. Uma célula de três eletrodos foi usada. Eletrodos de trabalho foram feitos de aço inoxidável, com uma área exposta de  $1 \text{ cm}^2$ . O eletrodo de referência foi Ag / AgCl (KCl saturado) e foi usada platina como contra eletrodo. Os testes foram realizados à temperatura ambiente.

As medições do potencial de circuito aberto (OCP) no condensado foram realizadas por 1 h. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas a uma taxa de varredura fixa ( $1 \text{ mV/s}$ ) iniciando a  $-30 \text{ mV}$  abaixo do potencial de circuito aberto observado. Os experimentos foram interrompidos quando o potencial atingiu  $2 \text{ V}$ .

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada em condições semelhantes às da polarização potenciodinâmica, em relação ao potencial de circuito aberto que foi medido por um tempo mínimo de uma hora. A amplitude de potencial usada foi de  $10 \text{ mV}$  na faixa de frequência entre  $10 \text{ kHz}$  e  $5 \text{ mHz}$ . Todos os dados de impedância foram ajustados para circuitos equivalentes apropriados para uso no software Zview.

### 3.6 ANÁLISE DE MOTT-SCHOTTKY

A camada passiva dos aços inoxidáveis consiste em um filme de óxidos com propriedades semicondutoras. O entendimento de suas propriedades eletrônicas têm sido de extrema relevância para a compreensão de seu comportamento frente à corrosão. (37-38)

Em meios eletrólitos, os defeitos presentes na superfície do filme de óxido podem apresentar dois comportamentos distintos:

Tipo-p: defeitos receptores de elétrons, ocorrem quando há deficiência em íons metálicos ou excesso de lacunas catiônicas.

Tipo-n: defeitos doadores de elétrons, ocorrem quando há lacunas aniônicas ou presença de cátions intersticiais. (39-40)

Camadas ricas em Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>2</sub> e NiO<sub>2</sub> têm exibido propriedades comportamentais de semicondutores tipo p, enquanto que camadas ricas em Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe(OOH) têm apresentado comportamento de semicondutores tipo n.

Estes defeitos nestas camadas são correlacionados com a capacitância pontual, dada pelas equações 1 e 2, caracterizando através da mesma presença o tipo semicondutor predominante.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_q} \left( E_{FB} - E + \frac{kT}{e} \right)$$

Eq.14

$$C = -1/2\pi f Z_{im}$$

Eq.15

Onde;

C: Capacitância na interface filme/eletrólito

f: frequência

Z<sub>im</sub>: componente imaginário da impedância

E: potencial aplicado

ε: Constante dielétrica do filme passivo, para aços inoxidáveis é dado como 15,6.

ε<sub>0</sub>: Permissividade no vácuo (8.854.10<sup>-14</sup> F/cm)

N<sub>q</sub>: densidade de receptores ou doadores de elétrons

e: carga elementar do elétron (1,602.10<sup>-19</sup> C)

K: Constante de Boltzman

T: Temperatutra absoluta

E<sub>FB</sub>: Potencial banda limite, corresponde a extrapolação linear para C<sup>-2</sup> =0

Utilizando estas correlações, uma inclinação positiva de  $C^{2-}$  em função de E indica comportamento semicondutor tipo n enquanto que uma correlação negativa indica um comportamento semicondutor tipo p característico de camadas de óxido ricas em  $Cr^{3+}$ . (31)

As medições de capacitância foram realizadas na frequência de 1 kHz na faixa de potencial 1 a -1,5 V. Foi utilizada uma célula clássica com três eletrodos, Eletrodos de trabalho foram feitos de aço inoxidável, com uma área exposta de 1 cm<sup>2</sup>. O eletrodo de referência foi Ag / AgCl (KCl saturado) com platina como contra-eletrodo. Todas as experiências foram realizados à temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química dos aços e sua espessura estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6** - Composição química de cada aço (% em massa) e sua respectiva espessura

Aço AISI	Espessura (mm)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	C (%)	N (ppm)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Ti (%)
409	1,2	11,0	0,4	0,03	0,0119	87	0,19	0,61	0,029	0,0003	0,24
439	1,2	17,6	0,3	0,05	0,0079	111	0,16	0,49	0,032	0,0007	0,14
444	1,2	17,6	0,2	1,82	0,0094	102	0,11	0,43	0,019	0,0011	0,13
398	1,0	22,2	3,6	0,30	0,0192	1204	1,39	0,35	0,025	0,0009	-

Ao avaliar cada aço pela sua composição química pode-se determinar o PREN (*Pitting resistance equivalent number*) como uma forma inicial de estimar a resistência à corrosão de cada aço de forma comparativa em relação ao meio.

$$\text{Dado que } \text{PREN} = \% \text{Cr} + m \% \text{Mo} + n \% \text{N} \quad (41) \quad \text{Eq.16}$$

Os valores de PREN dos aços estudados são mostrados na tabela 7.

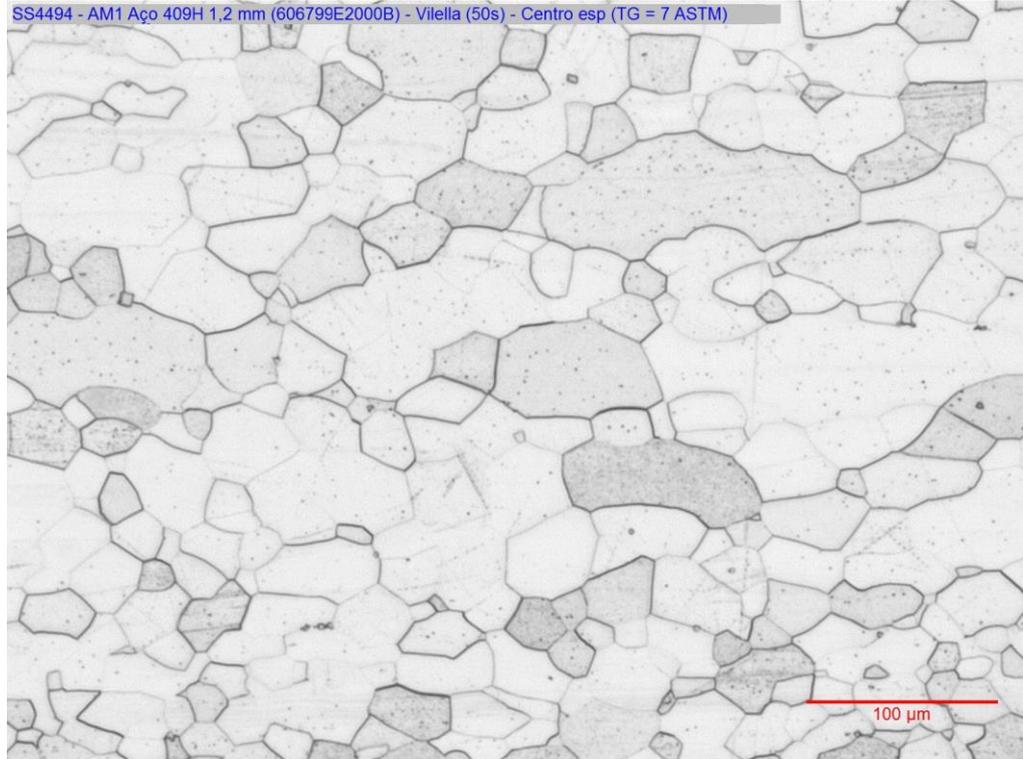
**Tabela 7** - Valores de *Pitting resistance equivalent number* (PREN) de cada aço

Aço AISI	PREN
409	11,0844
439	17,7860
444	23,6062
Duplex	23,3104

Os resultados mostrados na tabela 7 indicam a tendência do aço AISI 409 ser o menos resistente à corrosão, e uma nobreza similar dos aços AISI 444 e 398.

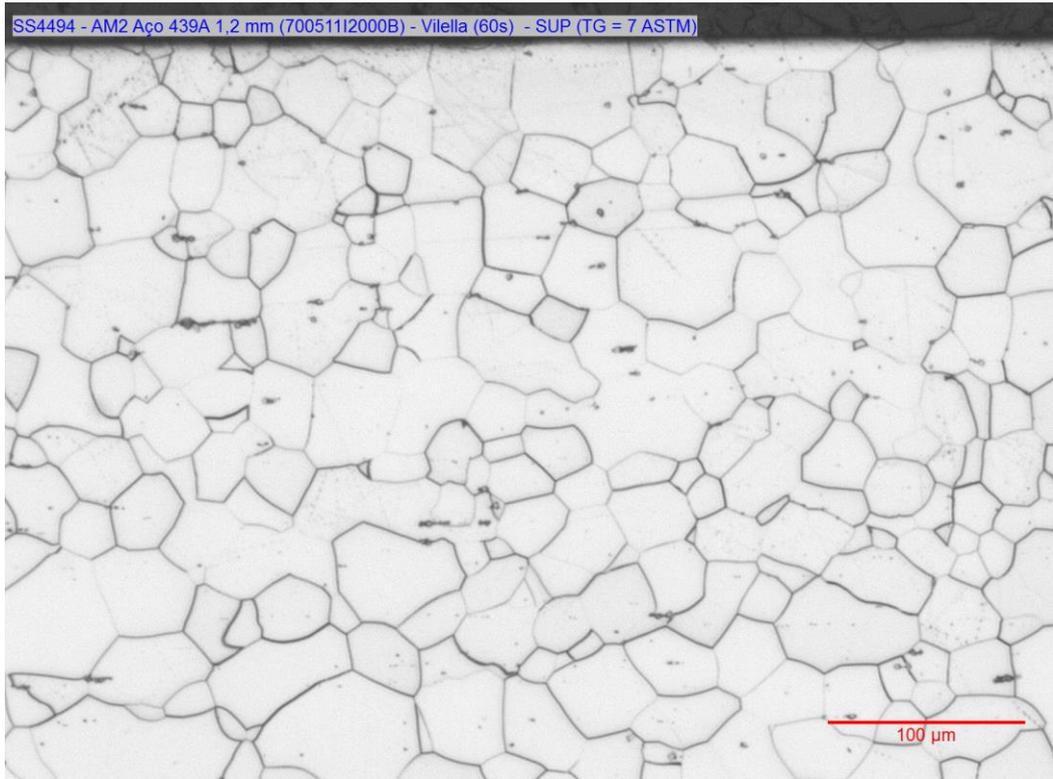
### 4.2 MICROESTRUTURA

As figuras 19 a 22 ilustram as microestruturas dos aços ferríticos 409, 439, 444 e do aço duplex 398, respectivamente.



**Figura 19** - Microestrutura do aço AISI 409

Observando a figura 19 do aço ferrítico, foi possível notar a presença de precipitados distribuídos de maneira uniforme dentro dos grãos ferríticos, sendo que, pela sua morfologia, indica ser de nitrato de titânio, além de apresentar um tamanho de grão ASTM 7.(16)



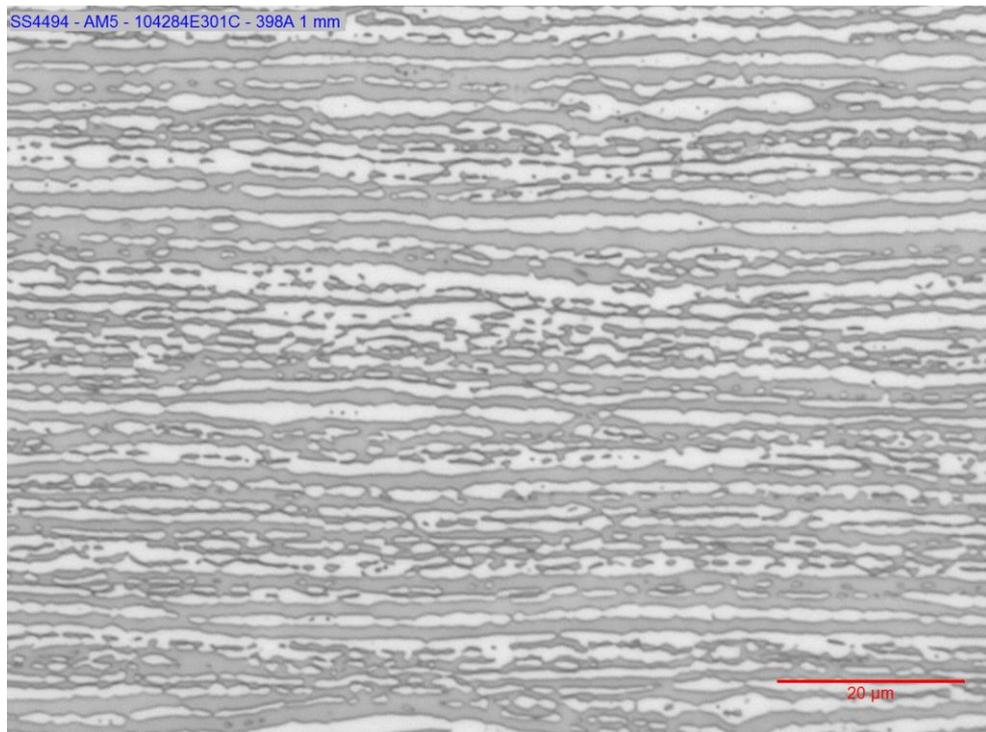
**Figura 20** - Microestrutura do aço AISI 439



**Figura 21** - Microestrutura do aço AISI 444

De mesma forma as figuras 20 e 21, que ilustram as microestruturas do aço AISI 439 e 444, respectivamente, apresentam em seus grãos presença de precipitados, porém em menor proporção, sendo a princípio, pelas suas morfologias, considerados como precipitados de nitreto de titânio. A maior precipitação provavelmente de nitreto de titânio no aço AISI 409 pode ser devido ao maior teor de titânio deste aço.

Os precipitados em cada amostra observada foram analisados por EDS e identificados como nitreto de titânio (TiN). A precipitação em aços inoxidáveis ferríticos leva a ser suscetível à corrosão intergranular devido à formação de carbonetos de cromo ou nitretos nos contornos dos grãos (16-21). O titânio é adicionado para inibir a precipitação do carboneto de cromo. A precipitação é explicada pela afinidade do N com o Ti que é muito mais forte que o Fe e o cromo, e essa precipitação está ligada principalmente pelo produto do teor de titânio e teor de nitrogênio nos fundidos a uma determinada temperatura. (22).

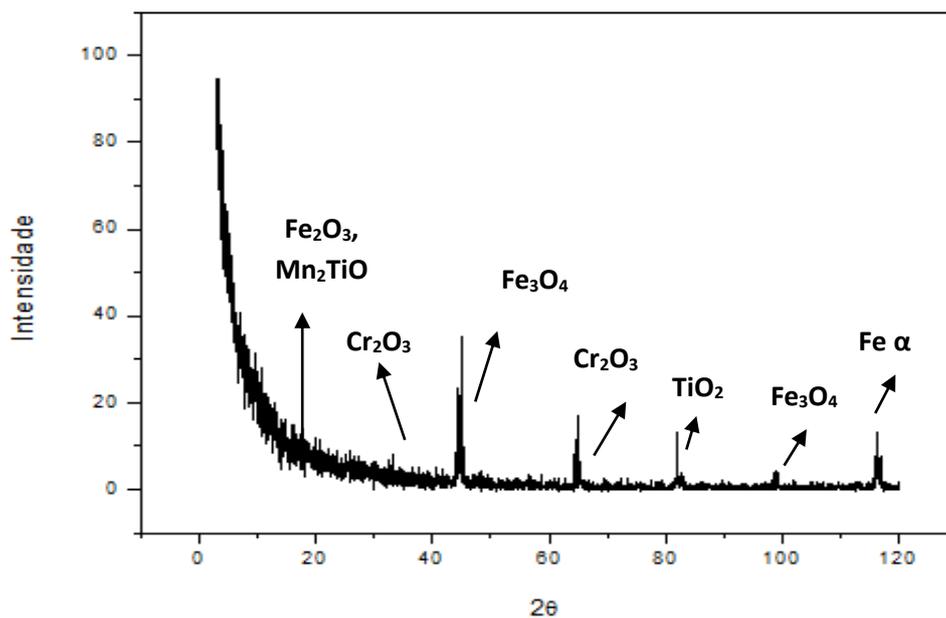


**Figura 22** - Microestrutura do aço AISI 398 (Duplex)

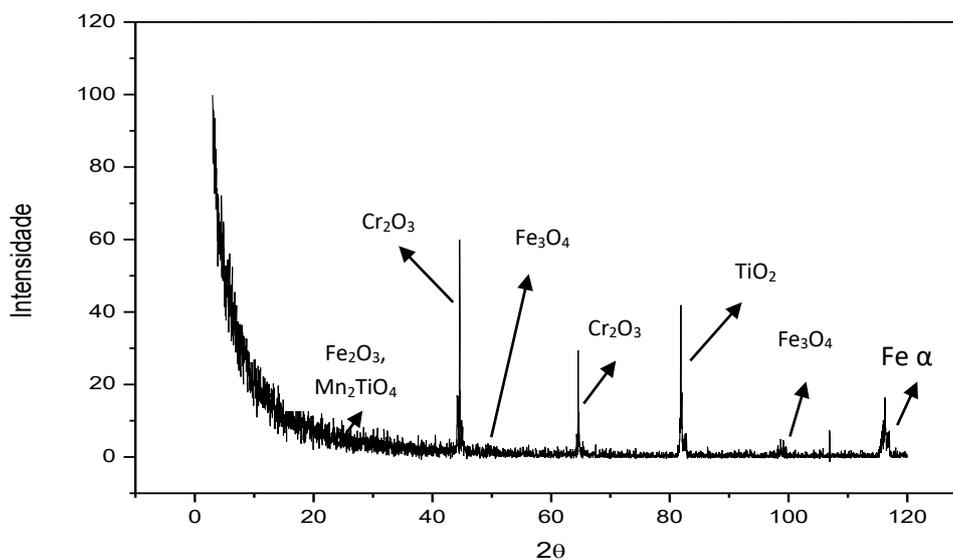
A figura 22 ilustra a microestrutura do aço AISI 398 que é um aço duplex, em uma escala mais ampliada em relação às microestruturas anteriores, neste não há presença do precipitado de titânio. As lamelas mais claras são a fase austenítica e a região escura a ferrítica, cuja proporção de fases foi contabilizada pelo software *AnalisisPro* resultando em torno de 51 % de ferrita e 49% de austenita.

### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

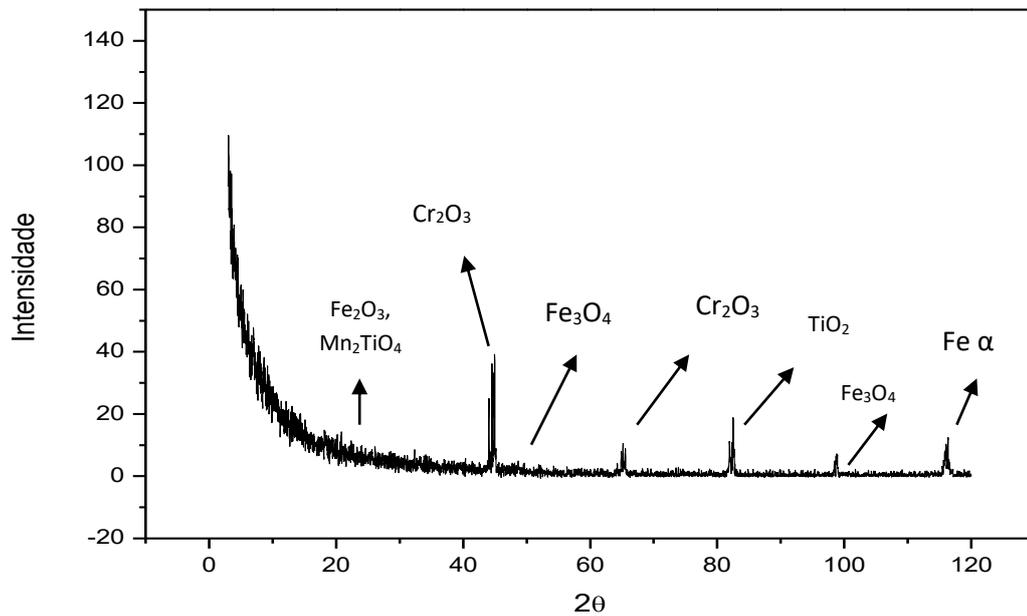
As amostras que sofreram o processo de *Dip Dry* foram submetidas a uma caracterização superficial do filme fino gerado no processo corrosivo através da difração de raios X. As Figuras 23 a 34 apresentam os difratogramas para as amostras de aços AISI 409, 439, 444 e 398 oxidadas, após teste de Dip Dry por 500, 1000 e 1500 horas.



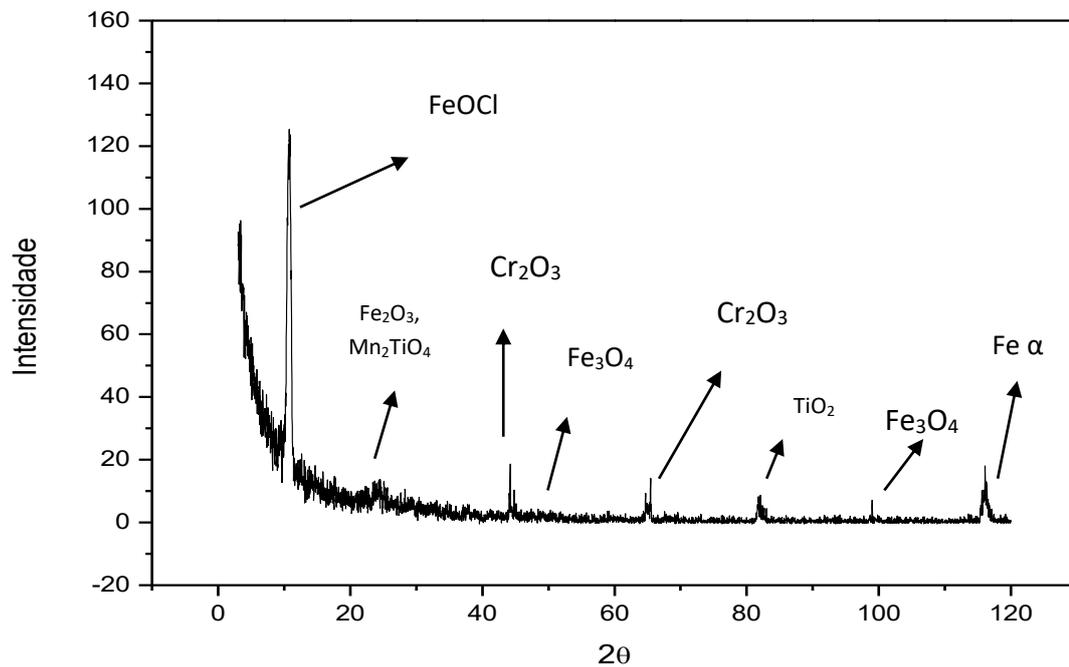
**Figura 23** - Difratograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 500 horas



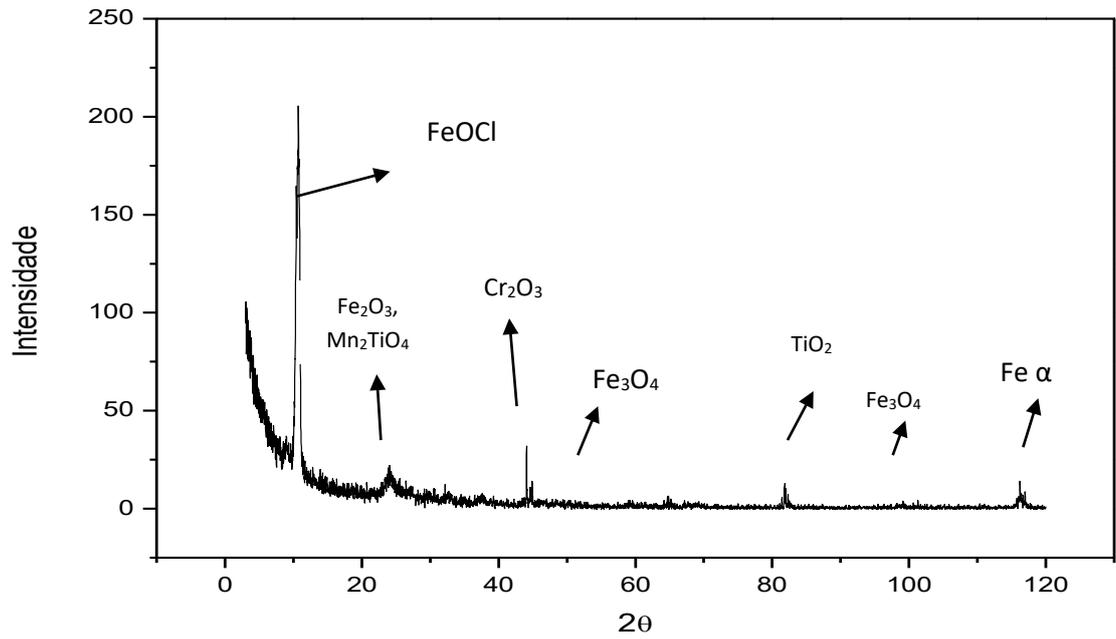
**Figura 24** - Difratograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 1000 horas



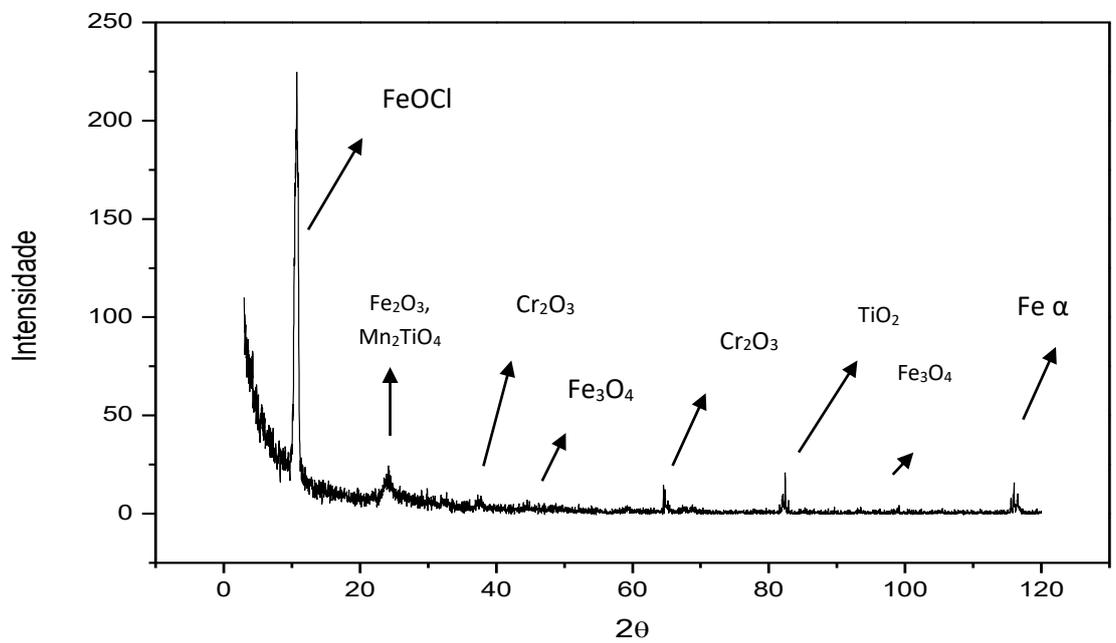
**Figura 25** - Difratoograma do aço AISI 409 após teste de Dip Dry por 1500 horas



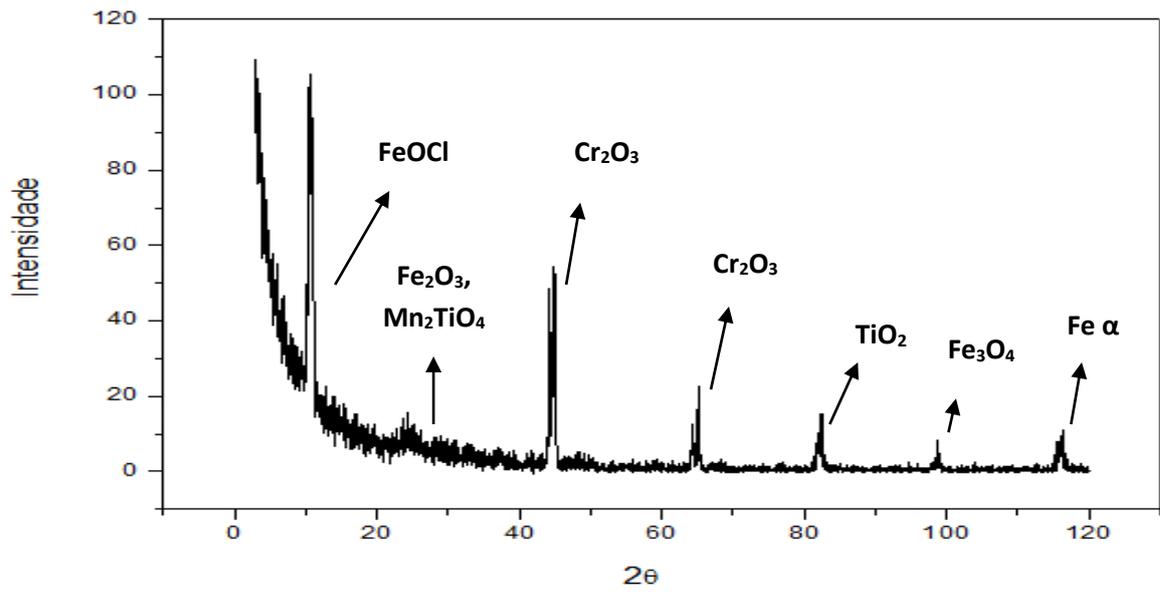
**Figura 26** - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 500 horas



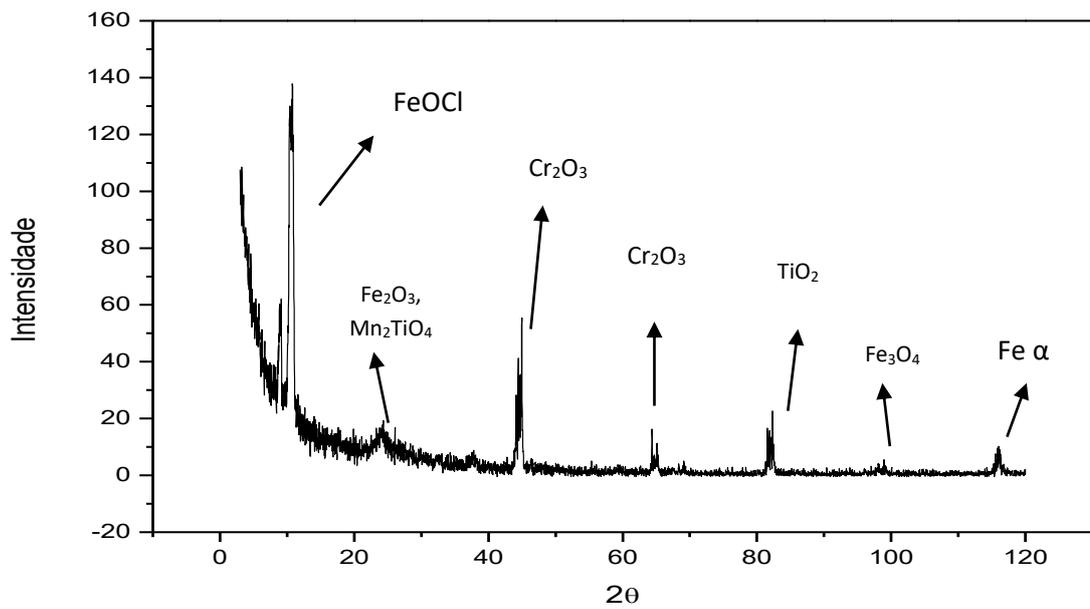
**Figura 27** - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 1000 horas



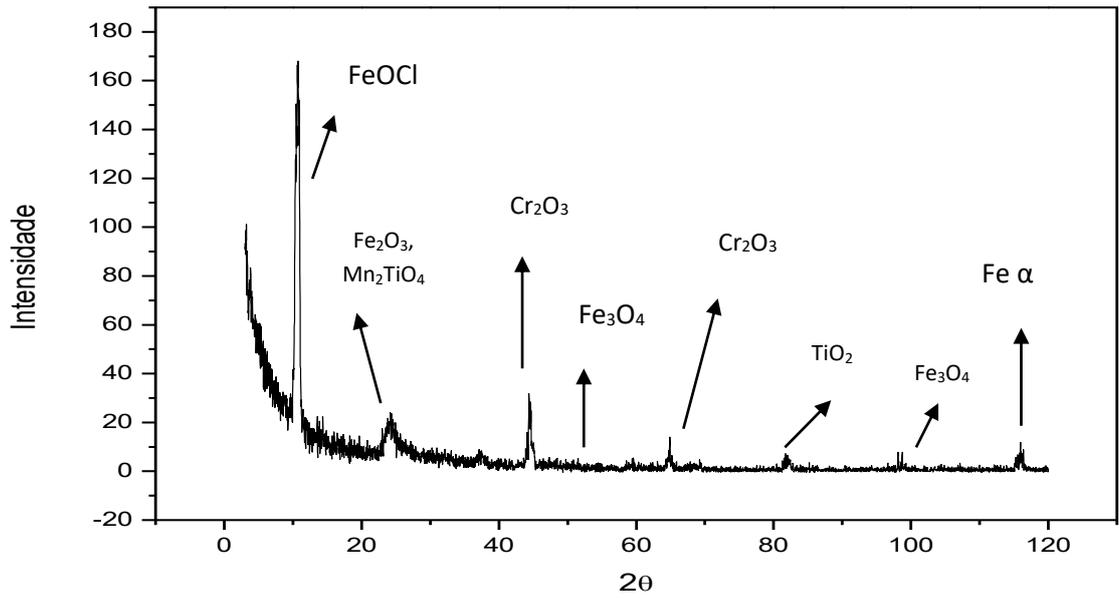
**Figura 28** - Difratoograma do aço AISI 439 após teste de Dip Dry por 1500 horas



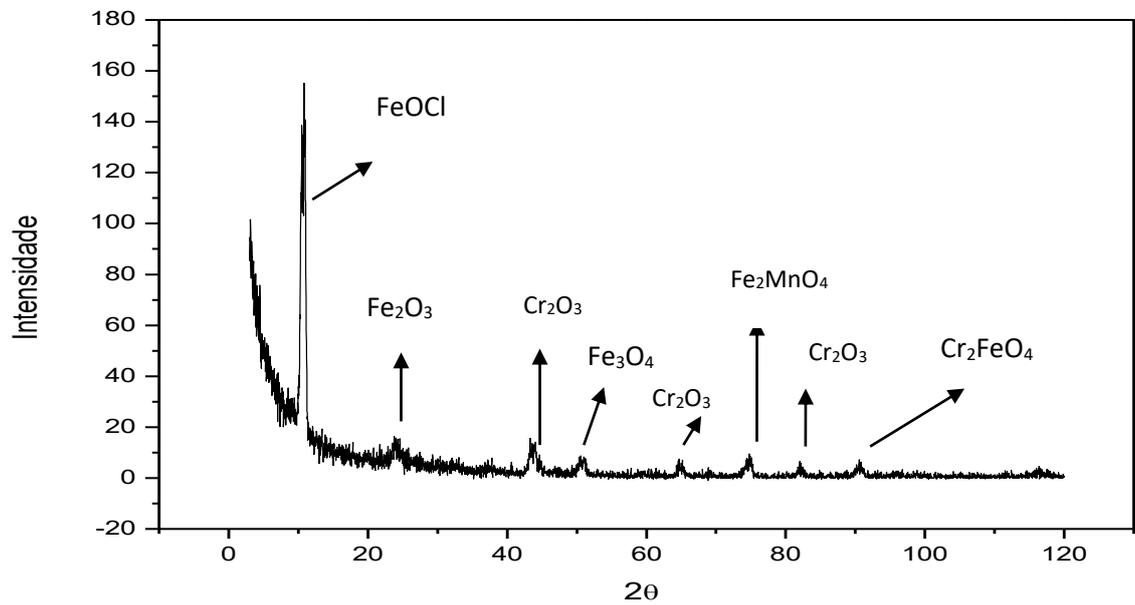
**Figura 29** - Difratoograma do aço AISI 444 após teste de Dip Dry por 500 horas



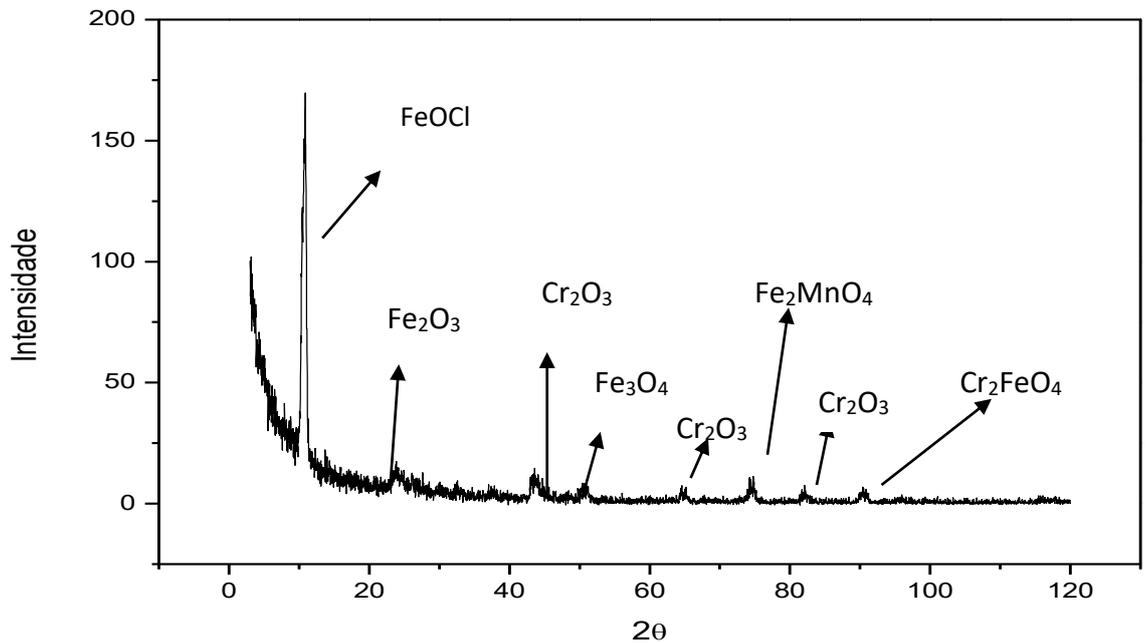
**Figura 30** - Difratoograma do aço AISI 444 após teste Dip Dry por 1000 horas



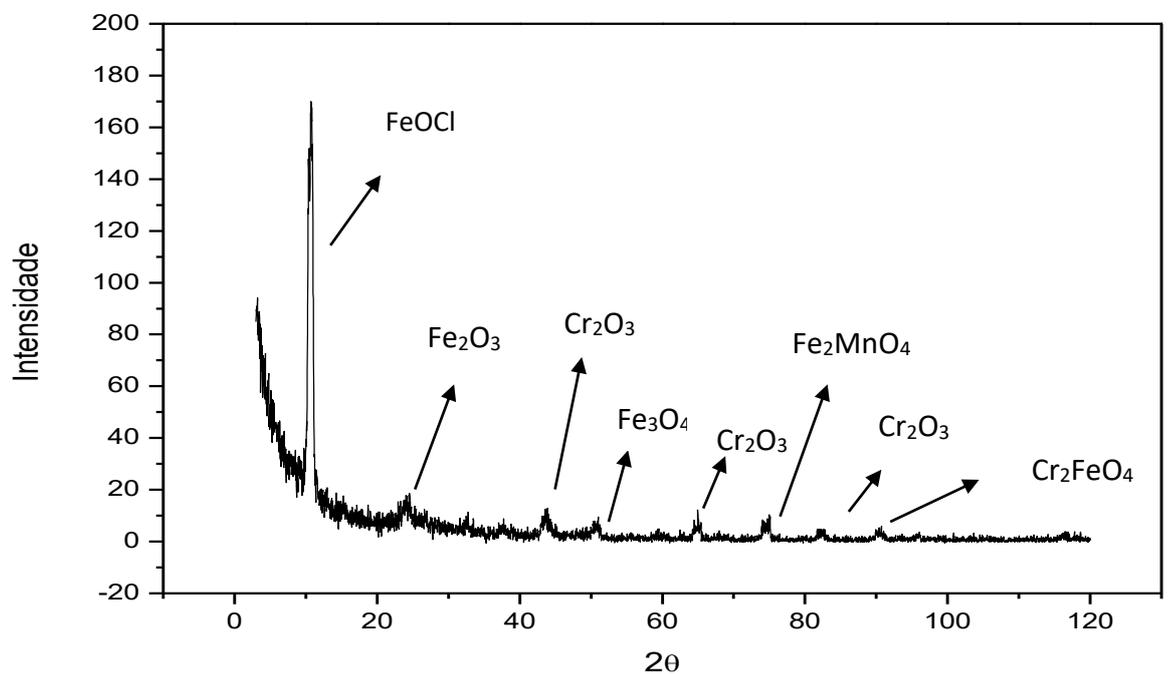
**Figura 31** - Difratoograma do aço AISI 444 após teste Dip Dry por 1500 horas



**Figura 32** - Difratoograma do aço AISI 398 após teste Dip Dry por 500 horas



**Figura 33** - Difratoograma do aço AISI 398 após teste Dip Dry por 1000 horas



**Figura 34** - Difratoograma do aço AISI 398 após teste de Dip Dry por 1500 horas

Observando os resultados de difração de raios X obtidos, verifica-se que todos os aços apresentaram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , sendo que os dois últimos citados não foram observados no AISI 398, o que é perfeitamente explicado pela composição química

apresentada na tabela 8 já que não contem Ti, além de apresentar em ângulos mais rasos a presença de cloreto junto com óxido de ferro evidenciando a presença dos cloretos da solução teste.

O principal elemento nos aços inoxidáveis é o cromo, este elemento atua formando uma película protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  através da oxidação seletiva do cromo presente na liga, o esgotamento do cromo na interface metal/óxido leva a oxidação do ferro levando a quebra do óxido formado anteriormente não protegendo mais o material.

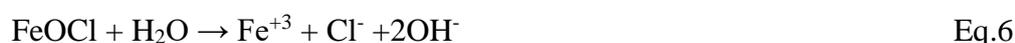
Outro elemento químico que influencia na formação dos óxidos é o níquel, este elemento influencia na adesão e propriedades mecânicas da película de óxido. O níquel reduz a taxa de difusão de cátions na película de óxido crômico e retarda a transformação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os principais óxidos de ferro que podem ser gerados foram  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). O  $\text{FeO}$  é formado principalmente em temperaturas elevadas de oxidação acima de  $575^\circ\text{C}$  e, em baixas temperaturas, os principais óxidos formados são o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  evidenciados em todos os difratogramas encontrados. Entretanto em temperaturas baixas inferiores a  $570^\circ\text{C}$ , há a predominância da formação de magnetita.

Além disso, os aços analisados apresentam consideráveis teores de cromo que predispoem o aço a formar espinélios  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  encontrados geralmente nas camadas de magnetita,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . (42)

Comparando as intensidades dos picos representados nos gráficos dos difratogramas, para cada tempo de Dip Dry nos difratogramas apresentados, é notado um pequeno acréscimo nas intensidades dos óxidos quando se compara testes de 500 horas de Dip Dry com os de 1000 horas e 1500 horas. A exceção é a do aço AISI 409 que no teste de Dip Dry de 1500 horas apresentou um decréscimo considerável na intensidade dos picos dos óxidos em relação ao de 1000 horas, evidenciando que, ao longo do tempo, ocorre a perda da camada do óxido.

A presença do  $\text{FeOCl}$ , encontrado principalmente no difratograma dos aços AISI 444 e AISI 398, não provém da oxidação térmica e sim como descrito no item 2.3.1, provém da reação da camada passiva hidratada com o cloreto presente na solução conforme as seguintes equações.



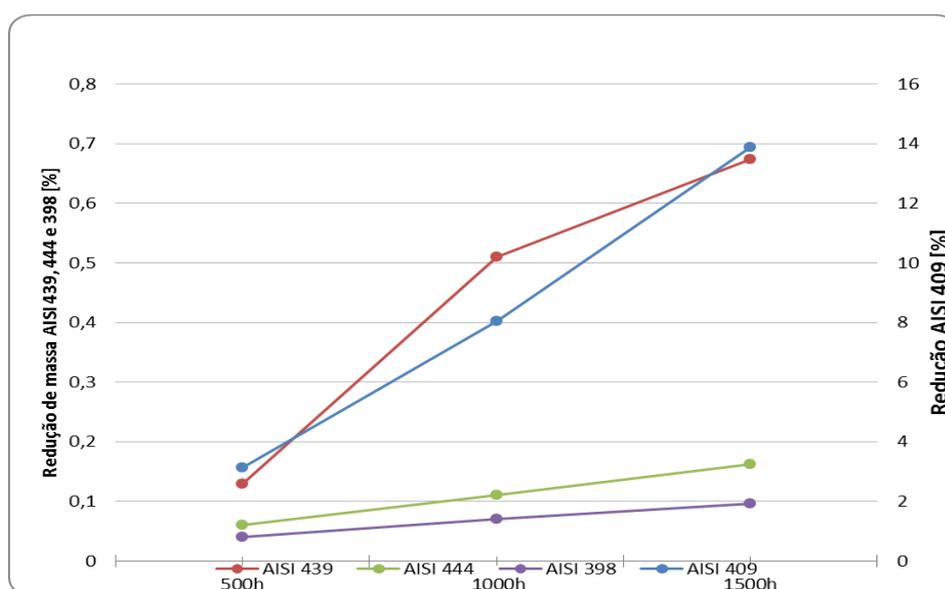
A reação global do processo é:



O sal FeOCl formado na superfície passiva dissolve no meio aquoso restaurando o ânion cloreto no meio.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA E ESPESSURA

A perda de massa dos aços submetidos ao teste de Dip Dry é apresentada na Figura 35.



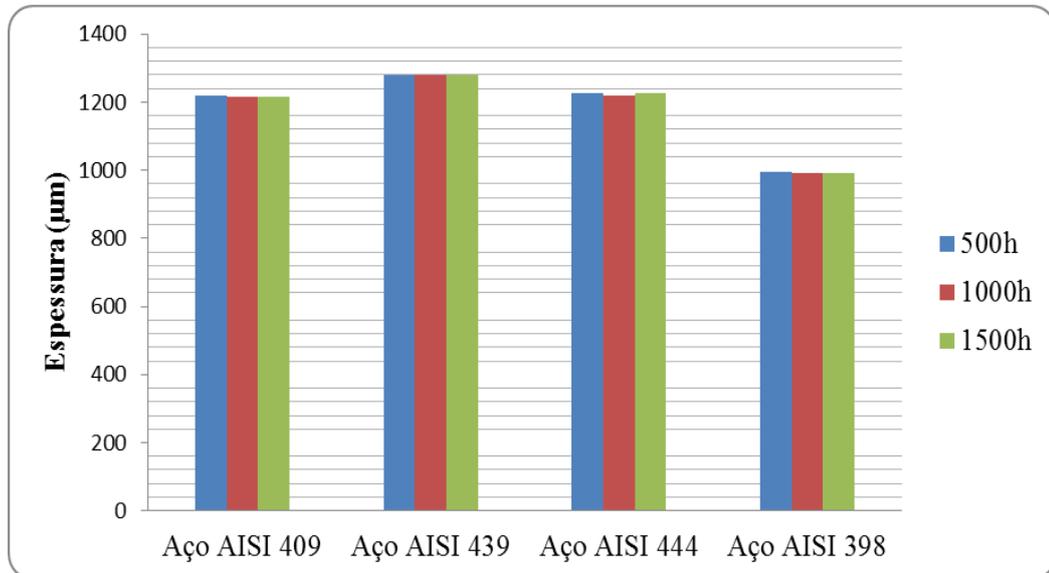
**Figura 35** - Perda de massa dos aços submetidos ao teste Dip Dry por 1500 h, após limpeza.

Na avaliação da massa, as amostras foram limpas previamente para remoção dos produtos de corrosão soltos, utilizando escova macia e sabão em água corrente e sendo secas em estufa.

Analisando a perda de massa na figura 35, é perceptível uma significativa perda de massa do aço AISI 409 em relação aos aços AISI 439, 444 e 398, cujas perdas de massa foram inferiores a 1% para todos os tempos de Dip Dry. As perdas de massa dos aços foram 14% para o aço AISI 409, 0,68% para o aço 439, e de 0,18% para o aço AISI 444 e de 0,10% para o aço 398.

A Figura 36 apresenta a variação de espessura dos aços após o teste de Dip Dry e após limpeza. O mecanismo básico que ocorre na formação e crescimento da camada de óxido é fundamentado no processo de difusão, o rápido crescimento da camada de óxido é explicado pelas vacâncias de oxigênio deixadas no filme de óxido influenciado pelo ataque dos cloretos

presentes na solução, o aumento do teor de cloreto aumenta a taxa de geração de vacâncias e, consequentemente, o metal base tende a migrar para ocupar estas vacâncias geradas e quanto maior a migração do metal base neste processo de difusão, menor tende a ser a coesão do óxido gerado facilitando a perda de coesão da camada de óxido formada. (36-38)

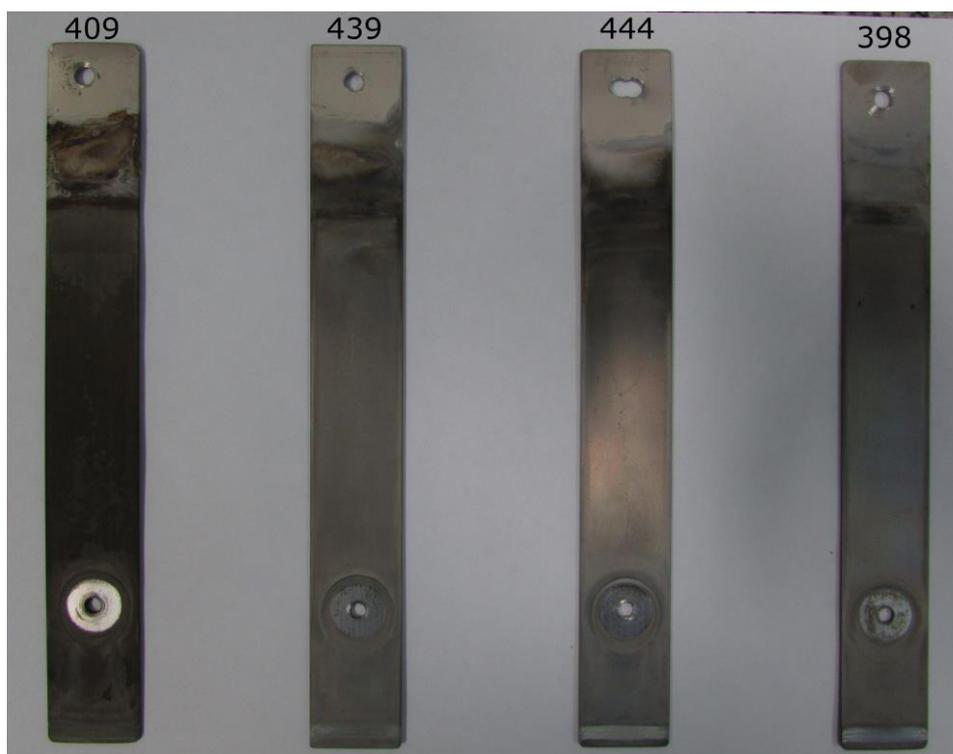


**Figura 36** - Variação da espessura após limpeza das amostras com Dip Dry.

Variações máximas inferiores a 1% foram obtidas para os aços AISI 439, 444 e 398 e uma variação de espessura de 7% foi obtida para o aço AISI 409.

#### 4.5 ANÁLISE DE PERFILOMETRIA

As amostras ilustradas na figura 37, após sofrerem o processo de oxidação pelo Dip Dry foram limpas por jateamento com esferas de vidro, como descrito anteriormente e encaminhadas à análise de perfilometria.



**Figura 37** - Aspecto visual das amostras após 500 horas de Dip Dry.

É adotada uma linha de referência pela qual se determinam os valores de rugosidade, denominada linha média onde a soma dos valores das áreas acima dessa é igual a soma das áreas abaixo ao longo do comprimento de medição, e através deste perfil adotado foi possível determinar os parâmetros de rugosidade apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Parâmetros de rugosidade para todos os aços em todas as condições

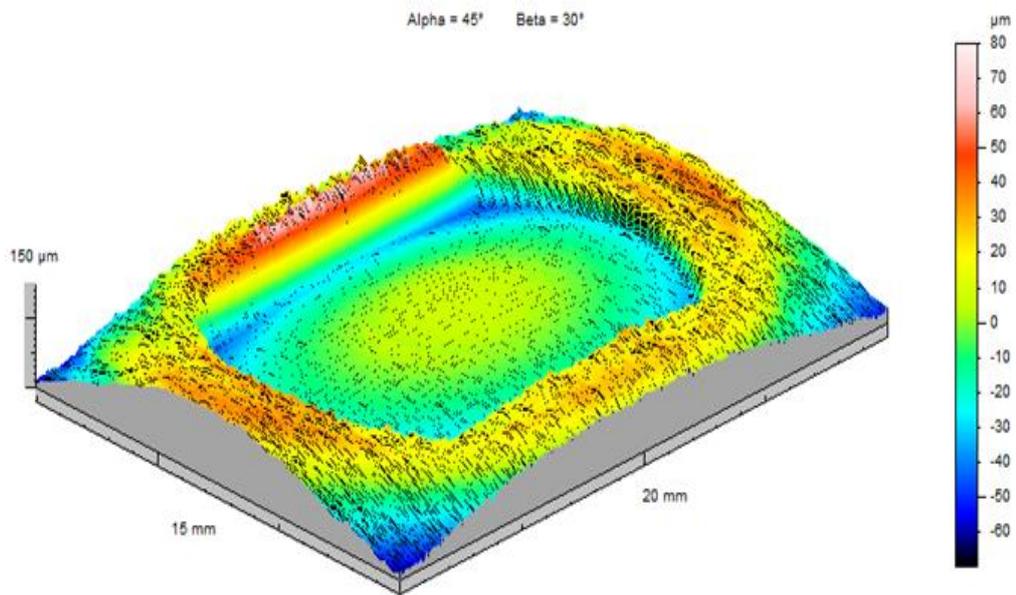
Aços Inoxidáveis	Parâmetros ( $\mu\text{m}$ )	Antes do ensaio	500 horas Lado1/lado2		1000 horas Lado1/lado2		1500 horas Lado1/lado2	
AISI 409	Sa	0,43	3,83	3,51	11,40	11,30	18,00	15,70
	Sq	0,54	4,72	4,28	14,10	13,80	21,80	18,80
	Sp	2,40	20,40	14,50	55,50	46,30	69,90	60,00
	Sv	3,39	23,20	22,80	49,30	60,80	80,00	83,90
AISI 439	Sa	0,32	1,16	1,02	1,72	1,91	1,79	1,63
	Sq	0,40	1,46	1,30	2,16	2,47	2,16	2,08
	Sp	2,91	9,20	8,90	22,00	23,60	11,30	11,20
	Sv	5,90	10,40	10,00	11,40	12,80	13,30	13,30
	Sa	0,28	0,80	0,85	0,86	1,10	1,16	1,24

AISI 444	Sq	0,36	1,01	1,08	1,10	1,43	1,48	1,59
	Sp	4,38	11,50	8,80	10,30	10,40	10,50	10,30
	Sv	5,00	15,80	9,70	10,30	11,20	13,40	14,60
AISI 398	Sa	0,30	0,56	0,63	0,71	0,86	0,96	0,74
	Sq	0,38	0,73	0,81	0,94	1,06	1,18	0,96
	Sp	2,36	27,00	8,80	28,50	9,60	11,50	10,10
	Sv	3,59	7,70	12,70	8,20	10,50	9,40	9,80

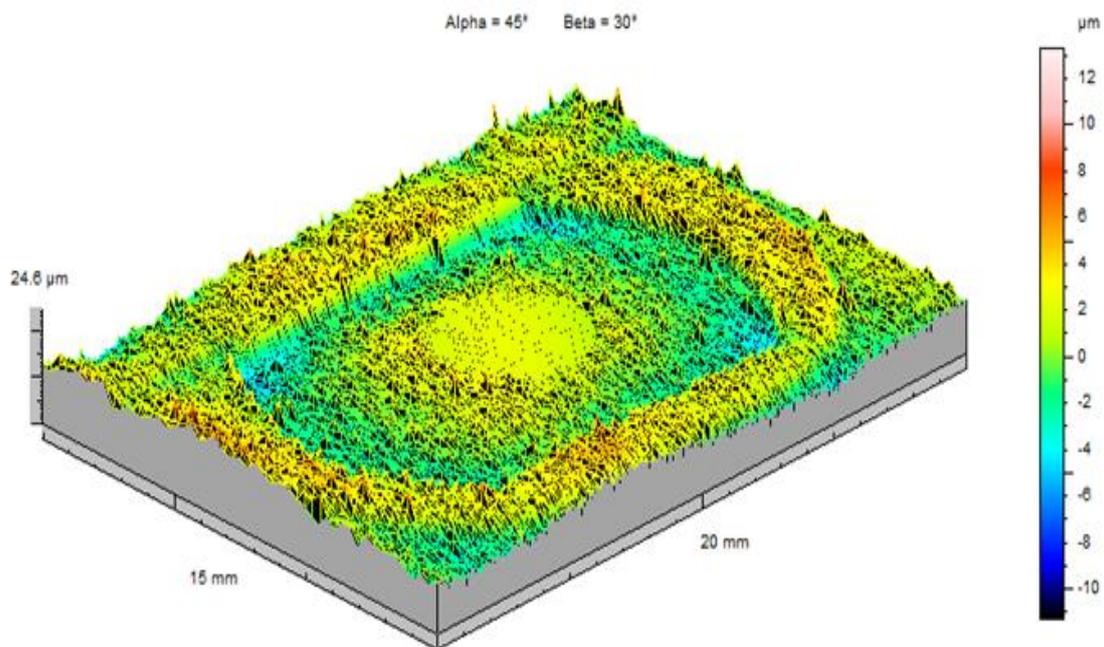
Pelos parâmetros apresentados na Tabela 8, é observado que não há diferença significativa entre os lados da amostra em cada teste com Dip Dry, porém em relação a amostra inicial os valores diferem significativamente. O parâmetro Sa se refere ao valor médio absoluto de picos e vales em relação à linha de referência acompanhado de Sq que seria o desvio padrão desta medida, o que indica aparentemente um valor médio parecido para ambos os lados, entretanto ao ser comparado ao valor inicial de antes do ensaio é observado que a superfície aumentou sua rugosidade de forma acentuada.

Outros parâmetros que confirmam este incremento na rugosidade são Sp, Sv. sendo Sp o parâmetro de amplitude que quantifica o valor do pico mais alto em relação à linha de referência, Sv corresponde ao parâmetro de amplitude que quantifica o valor máximo do vale em relação à linha de referência, que da mesma forma apresenta valores bem maiores em relação à amostra antes do teste de Dip Dry.

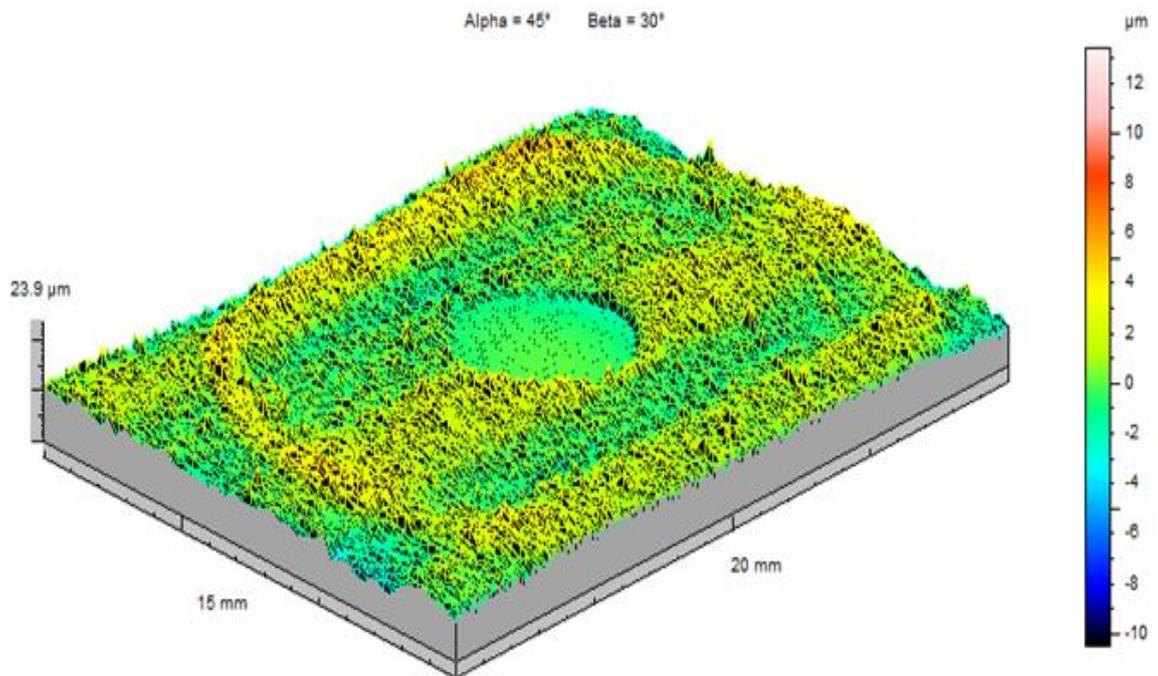
As figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam a topografia 3D dos respectivos aços inoxidáveis após 1500 horas de Dip Dry Test. As demais imagens de perfilometria dos aços AISI 409, 439, 444 e 398 se encontram no Anexo I.



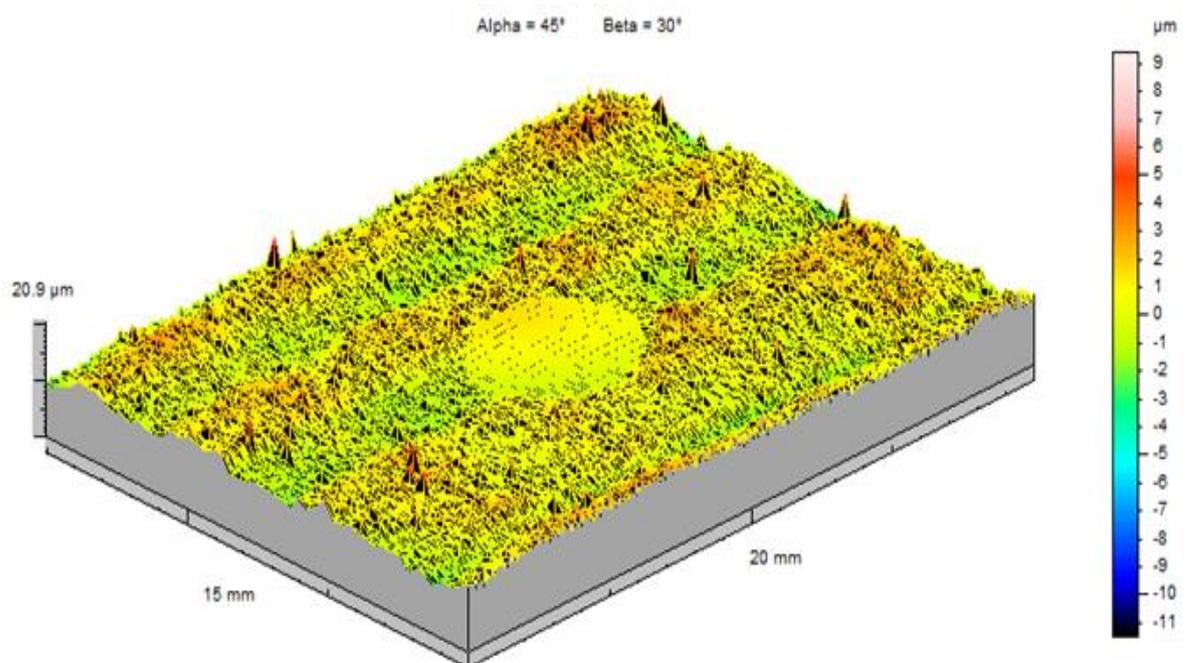
**Figura 38** - Topografia 3D das amostras de aço AISI 409 após teste de Dip Dry de 1500 horas lado 1



**Figura 39** - Topografia 3D das amostras de aço AISI 439 após teste de Dip Dry de 1500 horas lado 1



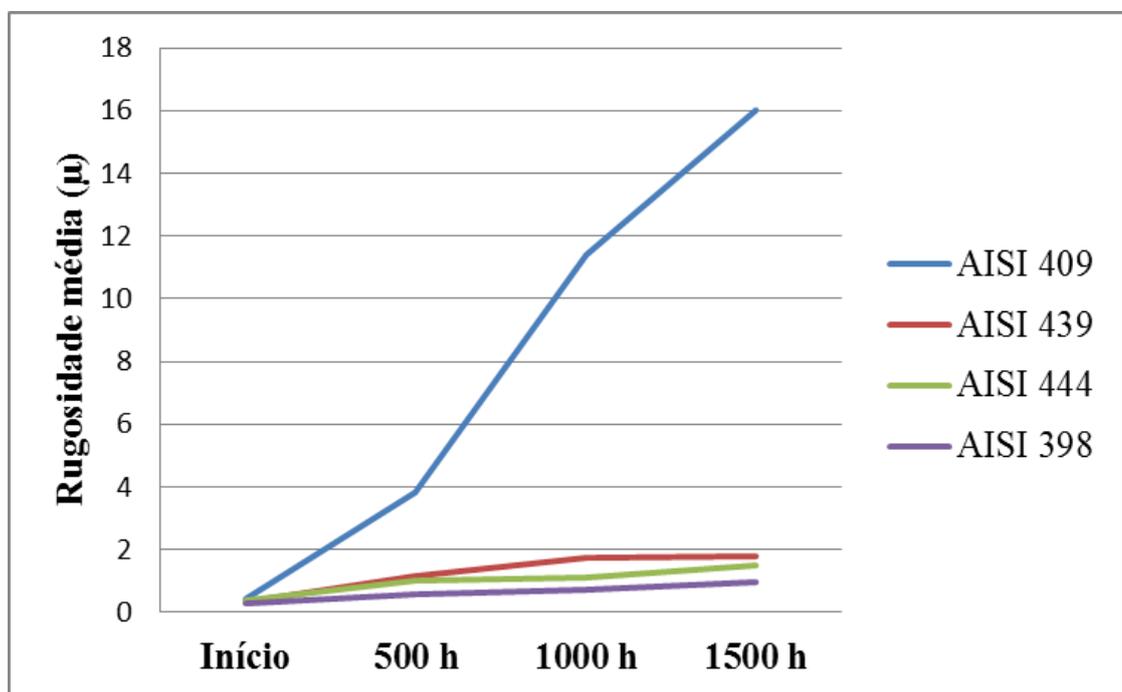
**Figura 40** - Topografia 3D das amostras de aço AISI 444 após teste de Dip Dry de 1500 horas - lado 1



**Figura 41** - Topografia 3D das amostras de aço AISI 398 após teste de Dip Dry de 1500 horas - lado 1.

E analisando cada tempo de Dip Dry é notável o incremento em todos os parâmetros de rugosidade em relação à amostra inicial e, quanto maior o tempo de exposição da amostra, maior tende a ser o valor médio absoluto de rugosidade assim como o pico e vale mais profundo. (39)

Para melhor comparação é apresentada a figura 42, onde se observa que o maior aumento da rugosidade considerando o parâmetro Sa da Tabela 8 ocorreu para o aço AISI 409, que possui a menor resistência à oxidação nas condições estudadas. A rugosidade média apresentou a menor variação para o aço duplex 398, após 1500 horas de teste de Dip Dry.



**Figura 42** - Gráfico de rugosidade média absoluta (Sa) para cada tipo de aço

Analisando as figuras 43 e 44, observa-se um aumento acentuado tanto para o pico máximo (Sp) quanto para a profundidade máxima encontrada para o vale (Sy) do aço AISI 409 em relação aos outros aços. Sendo que a variação do pico máximo e profundidade máxima para os aços AISI 439, 444 e 398 aumentam pouco em relação a amostra inicial, além de possuírem valores finais próximos entre si para 1500 horas de teste de Dip Dry conforme os resultados de perfilometria obtidos. Na Fig. 43, observa-se que os valores máximos de pico máximo médio diminuem de 1000 horas para 1500 horas de Dip Dry para os aços AISI 439 e 398.

A Fig. 44 mostra que a máxima profundidade do vale diminuiu de 500 para 1000 horas de teste de Dip Dry para o aço AISI 444. Mas, de maneira geral, o aço AISI 409 apresentou

um aumento acentuado da rugosidade média, máxima altura de pico e máxima profundidade de vale com o tempo do teste de Dip Dry, usando-se o condensado de gasolina.

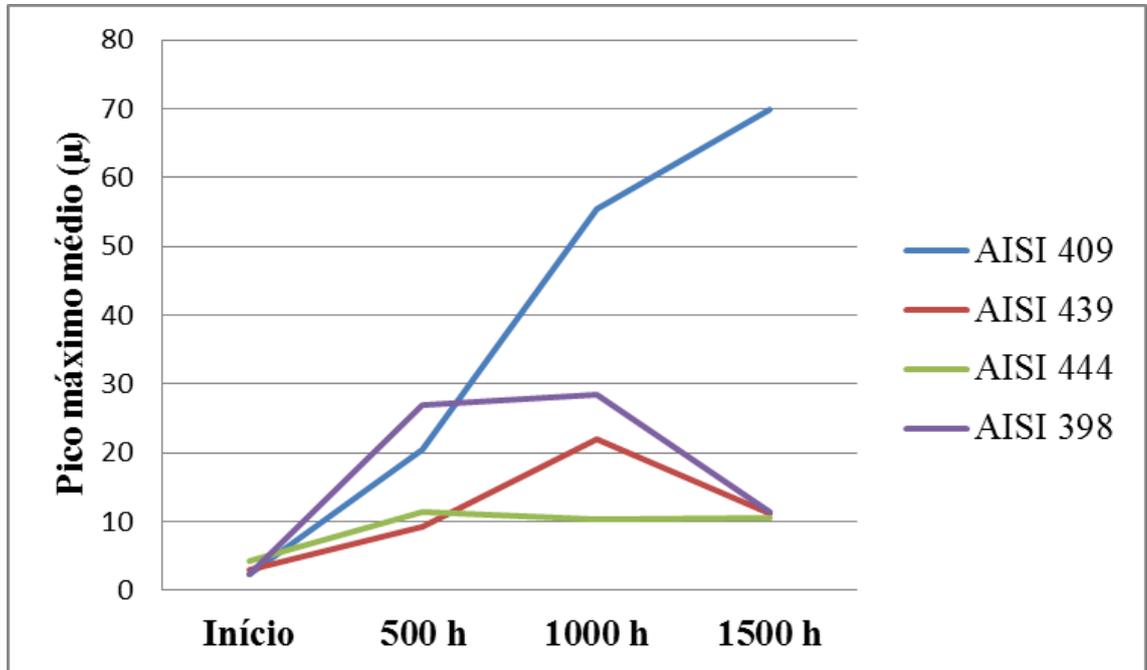


Figura 43 - Gráfico de pico máximo médio ( $S_p$ ) para cada tipo de aço

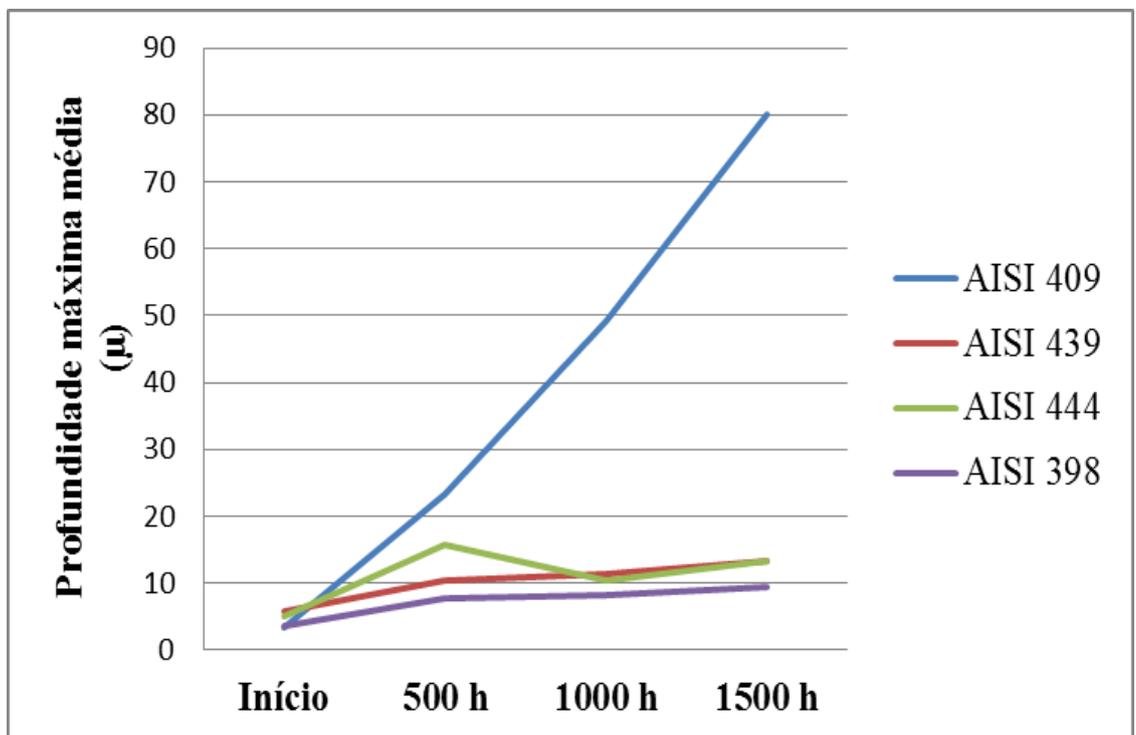
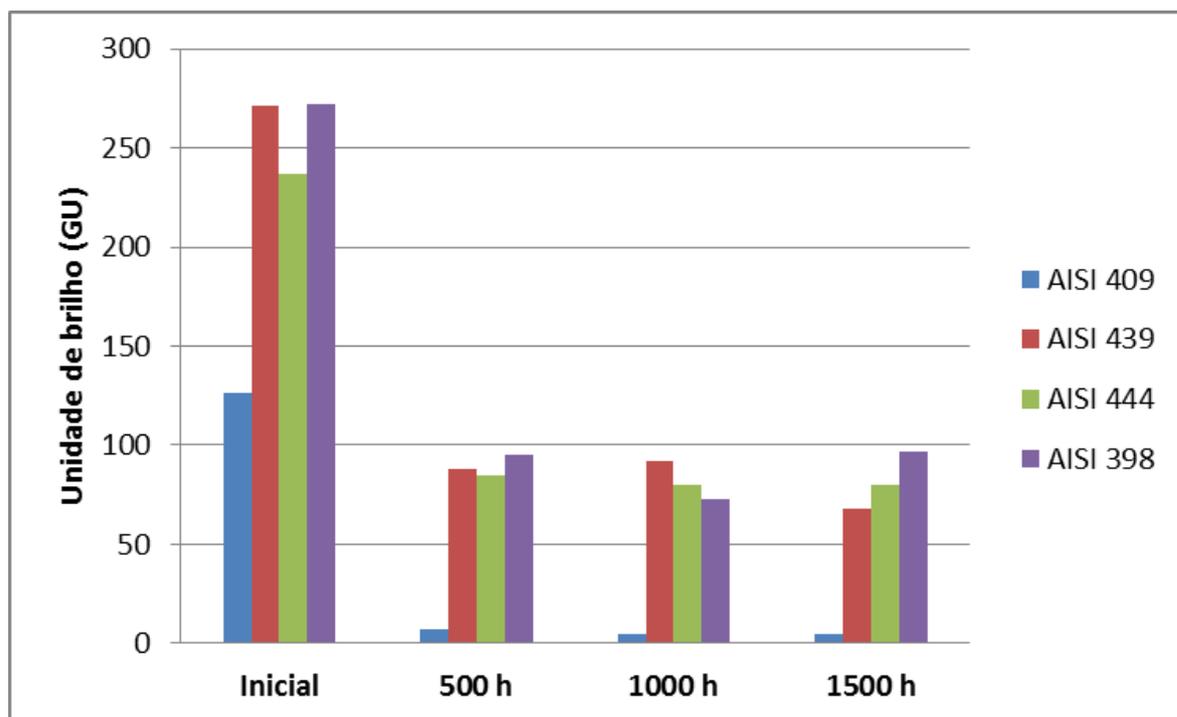


Figura 44 - Gráfico de profundidade máxima média ( $S_y$ ) para cada tipo de aço

#### 4.6 ANÁLISE DE BRILHO

As amostras oxidadas pelo processo Dip Dry também foram submetidas à análise de brilho cujos resultados são mostrados na figura 45. A análise de brilho é uma medida indireta da oxidação. Quanto menor o brilho, mais oxidada a amostra.

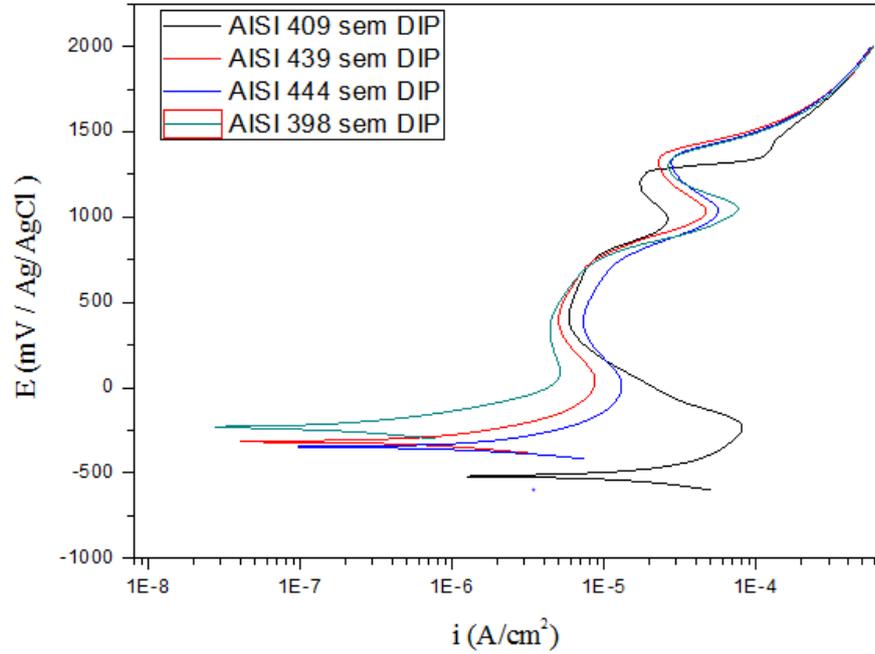


**Figura 45** - Resultado da medida de brilho para cada aço nos tempos inicial, 500, 1000 e 1500 horas de teste de Dip Dry

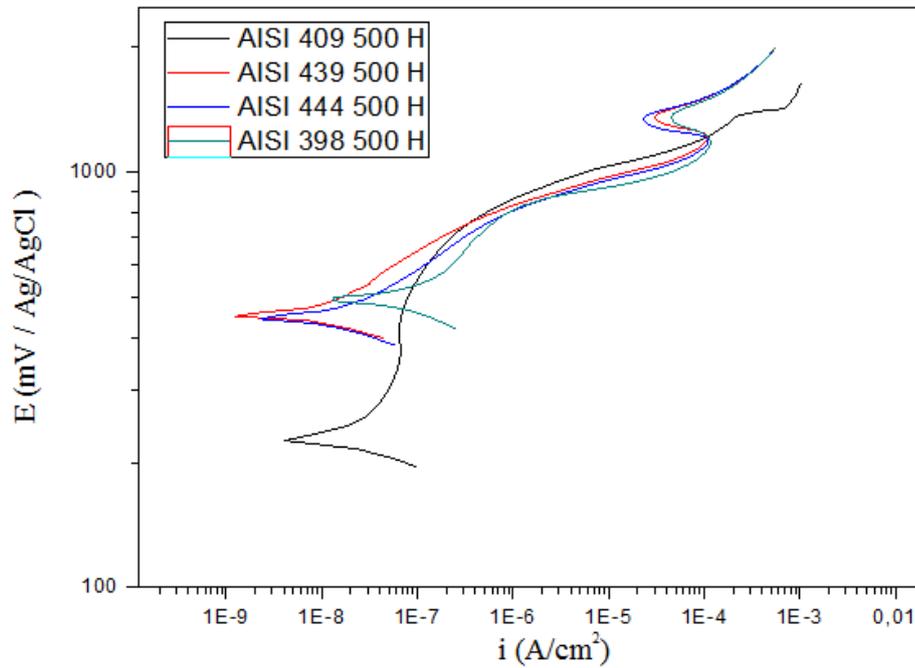
Analisando os resultados da figura 45, o aço ferrítico AISI 409 foi o que teve menor brilho desde o estado inicial e, após o ensaio de Dip Dry de 500, 1000 e 1500 horas, perdeu praticamente todo o brilho na angulação de 60 graus, confirmando apresentar uma maior quantidade de óxidos em sua superfície (menor brilho), em relação aos outros aços que obtiveram maior brilho, ou seja, oxidaram menos apresentando uma maior proporção metálica. O aço duplex foi o menos oxidado tendo maior brilho, após 1500 horas de teste de oxidação cíclica. Os aços AISI 439 e 444 tiveram comportamentos semelhantes, apresentando o brilho entre 50 e 100 GU após o teste de Dip Dry.

#### 4.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA

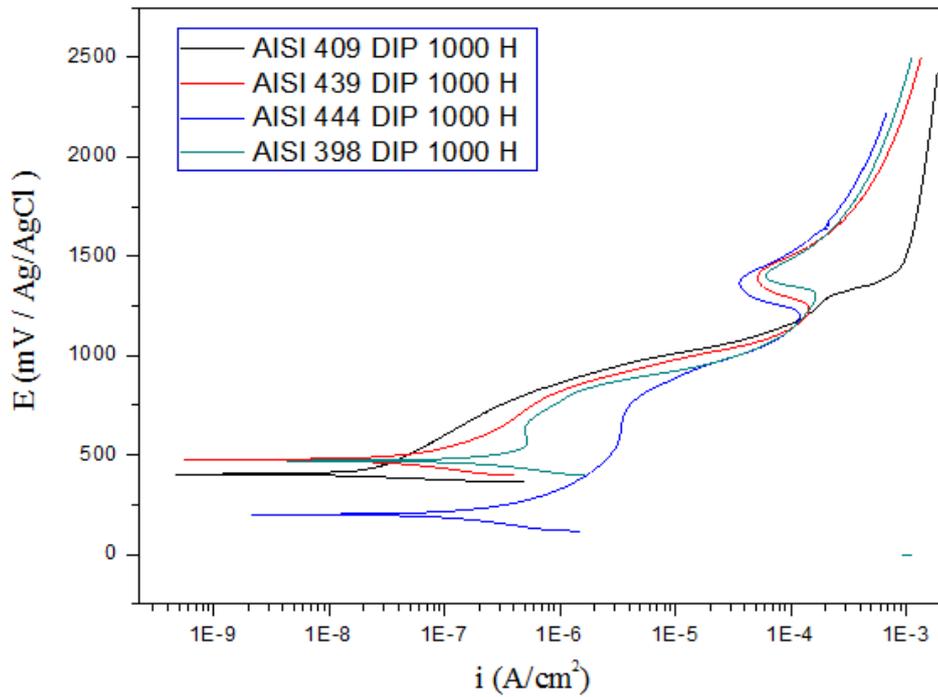
As Figuras 46 a 49 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica dos aços AISI 409, 444, 439 e 398 antes e após os testes de oxidação cíclica.



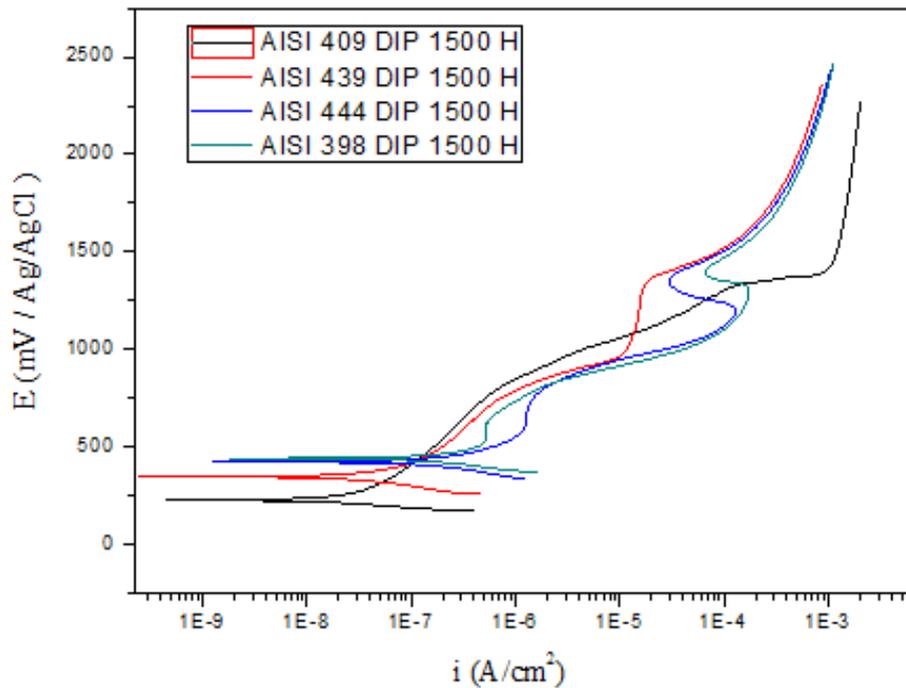
**Figura 46** - Polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis antes do ensaio de Dip Dry no condensado sintético de gasolina



**Figura 47** - Polarização potenciodinâmica das amostras após 500 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina



**Figura 48** - Polarização potenciodinâmica das amostras após 1000 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina



**Figura 49** - Polarização potenciodinâmica das amostras após 1500 horas do teste Dip Dry no condensado sintético de gasolina

Antes do teste de Dip Dry, o aço AISI 398 apresentou a maior resistência à corrosão, seguido pelos aços AISI 439 e 444 que apresentaram comportamentos bastante similares devido a suas composições químicas próximas, e, por último, o aço AISI 409 apresentou o

pior comportamento frente à corrosão. O aço duplex apresentou o maior valor do potencial de corrosão e a menor densidade de corrente passiva no meio estudado. O aço AISI 409 apresentou o menor valor do potencial de corrosão e uma alta corrente crítica para passivação de cerca de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Outro fato importante observado é a passivação que ocorreu uma segunda vez nos aços antes do Dip Dry Test (DDT) em menor potencial em comparação as amostras após o DDT, sendo que o aço AISI 409 apresentou a maior densidade de corrente crítica, evidenciando sua maior dificuldade de produção da camada passiva, provavelmente pelo menor teor de cromo. (43)

As amostras após o DDT apresentaram maiores potenciais e menores correntes, evidenciando a formação de uma camada de óxidos em sua superfície. A figura 47 representa as curvas após DDT de 500 horas, onde se é possível observar um aumento no valor do potencial de corrosão em todas as curvas demonstrando uma melhora na resistência à corrosão, sendo que as curvas dos aços AISI 398, 439 e 444 ficaram bem próximas. Para 500 horas de teste de Dip Dry, o aço AISI 409 ainda apresentou o menor potencial de corrosão, mas a densidade de corrente passiva reduziu de valores entre  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> para a faixa entre  $10^{-8}$  e  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

A figura 48 refere-se ao comportamento eletroquímico dos aços após o DDT de 1000 horas. A principal mudança observada foi o comportamento da curva do aço AISI 409, o qual se apresenta bem próximo das curvas dos aços mais nobres como o AISI 398 e AISI 439. O comportamento frente à corrosão do aço AISI 409 foi um pouco melhor do que o AISI 444, isto pode ser explicado pela formação de uma maior quantidade de camada de óxido sobre a superfície neste intervalo de tempo passivando o material e compensando sua menor resistência á corrosão em relação aos outros aços inoxidáveis mais nobres estudados. O aço AISI 444 apresentou os menores valores do potencial de corrosão e as maiores densidades de corrente passiva dentre os aços estudados, após 1000 horas de teste de Dip Dry, evidenciando uma camada de óxidos menos espessa ou menos protetora.

Os comportamentos dos aços antes e depois do DDT estão relacionados diretamente com suas composições químicas. Os óxidos ricos em cromo apresentam melhor eficácia na proteção contra a corrosão durante a oxidação cíclica, devido à melhor estabilidade termodinâmica dos óxidos ricos em Cr do que os óxidos ricos em Fe. (44).

Entretanto em 1500 horas, a curva de polarização do aço AISI 409 apesar de ter um menor valor do potencial de corrosão, apresentou regiões de passivação (Tabela 9) com menor densidade de corrente passiva. Os aços AISI 398 e AISI 444 apresentaram comportamentos bem próximos, confirmando que uma condição de pré-oxidação cíclica

acarreta uma maior oxidação em aços inoxidáveis menos nobres, formando uma maior quantidade de camada de óxido, o que é evidenciado pela análise de perfilometria com o aumento maior na rugosidade do aço AISI 409 em relação aos demais aços. Para uma melhor verificação em termos quantitativos, a Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos da polarização, para os aços estudados.

**Tabela 9** - Parâmetros eletroquímicos da polarização dos aços estudados

	AÇO	Ecorr (mV)	icrit ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	ipass ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E pite (mV)	i pass sec ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E transp sec (mV / Ag/AgCl)
SEM	AISI 409	-519,0	83,7	22,1	568,0	21,5	1245,0
	DDT 439	-319,6	8,8	6,5	395,6	30,3	1349,0
	AISI 444	-346,0	13,3	9,4	384,2	39,5	1345,1
	AISI 398	-230,0	5,0	4,6	400,4	43,0	1310,2
DDT 500 H	AISI 409	245,0	-	0,1	758,6	56,9	1355,8
	AISI 439	478,0	-	0,4	812,7	83,7	1384,6
	AISI 444	442,5	-	0,2	776,4	41,6	1341,8
	AISI 398	495,0	-	0,4	782,0	75,6	1352,6
DDT 1000 H	AISI 409	401,0	-	0,1	752,6	175,1	1297,3
	AISI 439	470,0	-	0,3	774,9	14,9	1353,6
	AISI 444	200,0	-	3,4	752,3	63,3	1362,6
	AISI 398	470,4	-	0,5	667,6	96,1	1400,8
DDT 1500 H	AISI 409	250,0	-	0,1	750,0	205,1	1567,6
	AISI 439	346,6	-	0,2	733,3	14,2	1338,3
	AISI 444	421,9	-	1,3	799,6	56,3	1354,7
	AISI 398	441,0	-	0,5	624,7	102,0	1397,5

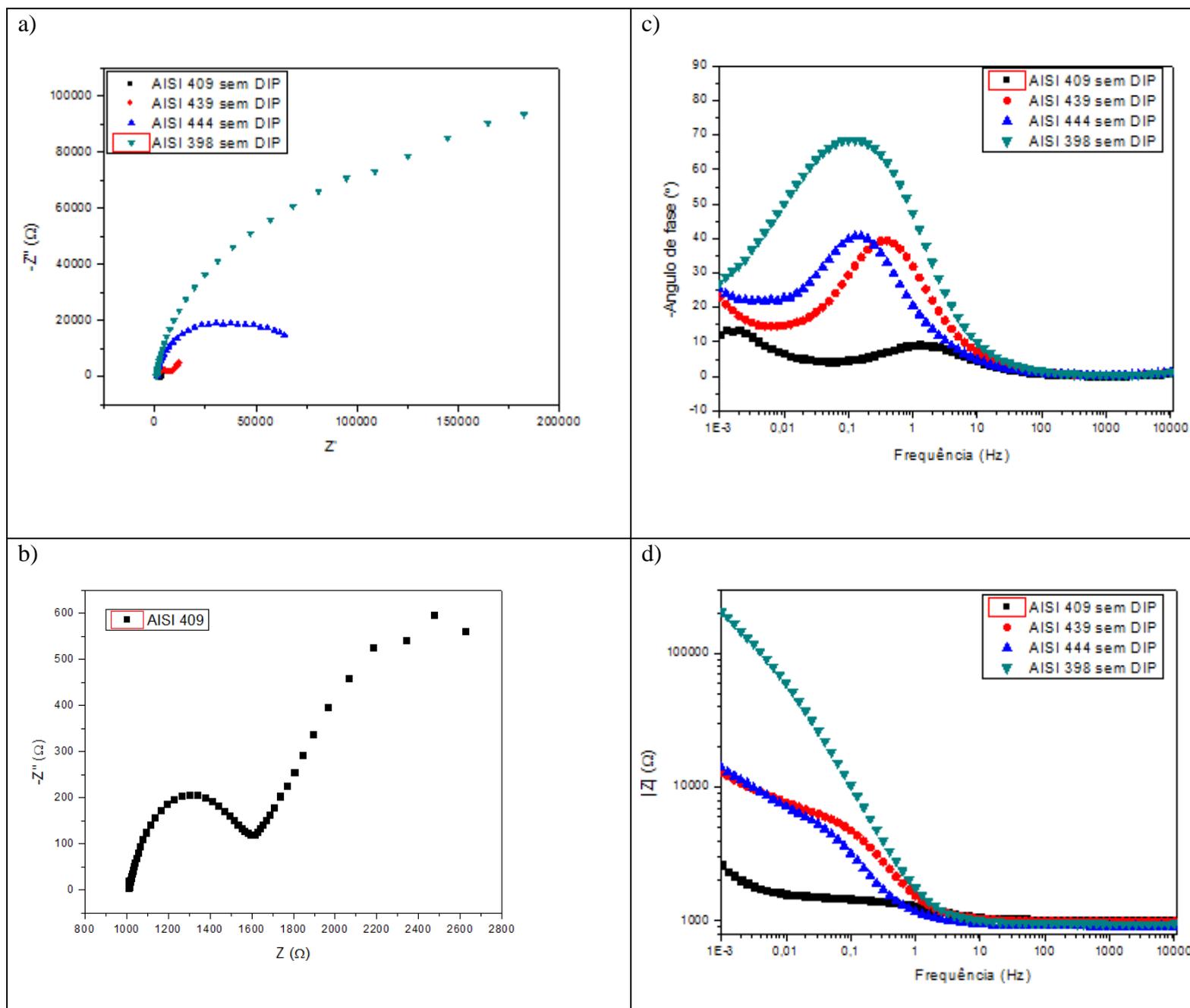
Antes do ensaio de DDT, constata-se a menor resistência à corrosão do aço AISI 409 pelo seu menor valor de potencial de corrosão, maior corrente crítica e maior corrente de

passivação primária. Após 500 horas de DDT, o aço AISI 409 diminuiu sua densidade de corrente passiva, evidenciando a maior proteção da camada de óxidos.

Após 1500 horas de DDT, o aço AISI 409 apresentou menor densidade de corrente passiva que os demais aços, indicando que a taxa de corrosão na condição passiva é menor, o que indica uma camada de óxidos mais densa, de menor permeabilidade a passagem de íons.

#### 4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) cujos resultados são apresentados nas figuras 50-53.



**Figura 50** - a) Digrama de Nyquist dos aços inoxidáveis antes do DDT; b) Diagrama de Nyquist do aço AISI 409 antes do teste Dip Dry; c) Diagrama do ângulo de fase versus frequência de todos os aços antes do DDT; d) Diagrama do módulo de impedância versus frequência de todos os aços antes do DDT

Observando a figura 50, todos os diagramas plotados são referentes às amostras no estado inicial, sem sofrer o processo de Dip Dry Test (DDT). O aço AISI 398 (duplex) apresentou, no digrama de Nyquist, um maior semicírculo (Fig. 50 a) e, conseqüentemente, um maior valor de impedância, indicando uma maior resistência à polarização e maior resistência à corrosão. O aço AISI 409 é o menos resistente (Fig. 50 a, d). Os diagramas de Nyquist (Figura 50 b) e Bode (Figura 50 c) indicam duas constantes de tempo para o aço AISI

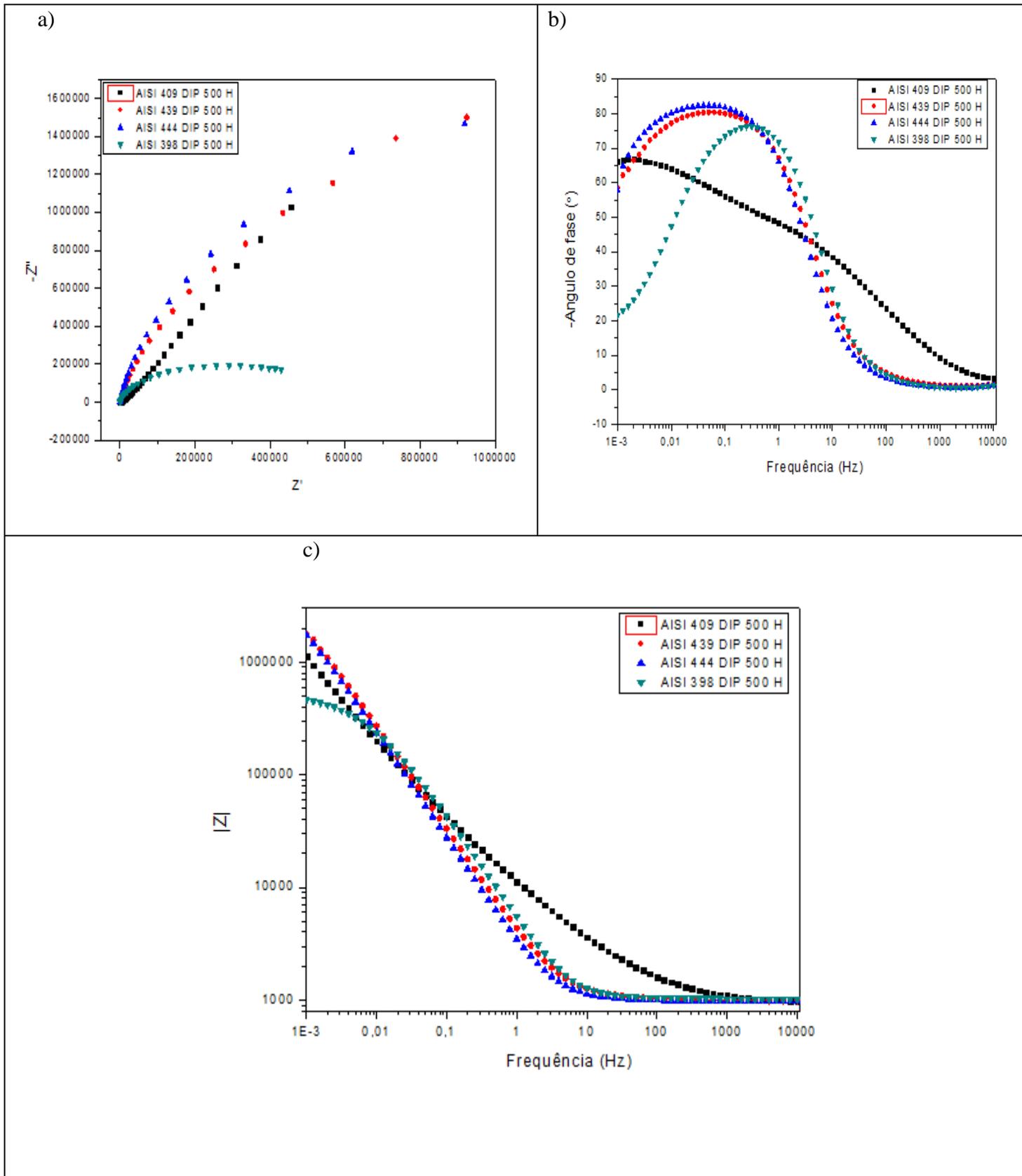
409 em meio de condensado de gasolina. No diagrama do ângulo de fase versus a frequência (Fig. 50 c), o aço 409 apresentou os máximos em menores ângulos, e o comportamento mais resistivo, indicando a menor resistência a corrosão no meio do condensado de gasolina.

Os diagramas de Bode (Figura 50 (c-d)) confirmam o comportamento encontrado no diagrama de Nyquist. Quanto maior o módulo de impedância,  $|Z|$ , maior a resistência à polarização acordando com os testes de polarização obtidos. O aço 398 apresentou o maior valor do módulo de impedância, e o aço AISI 409 apresentou a menor impedância, sendo o aço menos resistente a corrosão. Os aços AISI 444 e 439 apresentaram valores próximos do módulo de impedância.

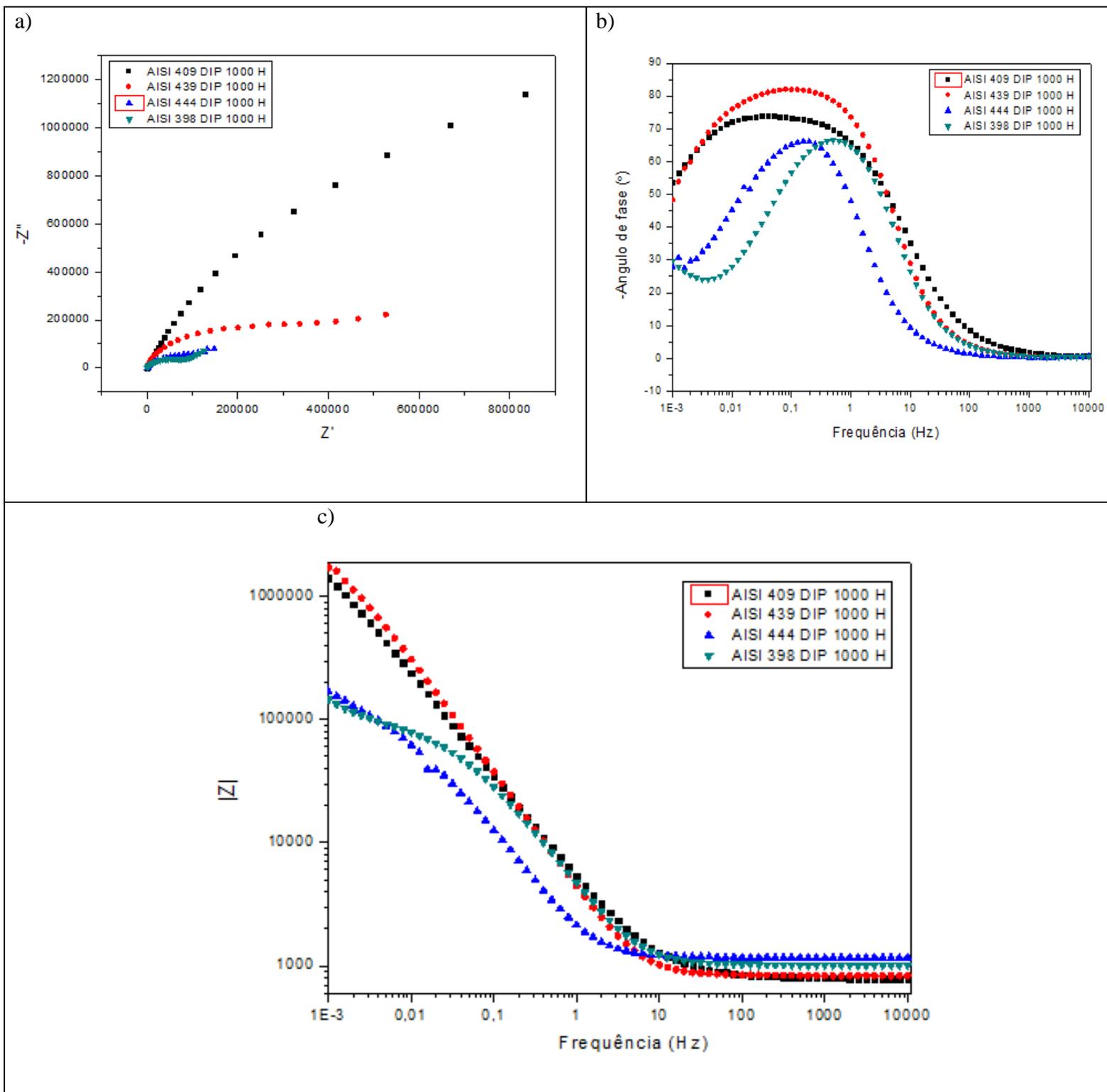
O aço AISI 398 apresentou o maior ângulo de fase (Fig. 50 c), próximo de  $70^\circ$ , seguidos pelos aços AISI 439 e 444 que apresentaram valores de ângulo de fase máximo, bastante semelhantes, próximos de  $40^\circ$ . Um maior ângulo de fase indica um comportamento mais capacitivo, de maior resistência à corrosão. O aço AISI 409 apresentou o menor valor de ângulo de fase (inferior a  $10^\circ$ ) e tendo, portanto, uma menor resistência à corrosão. O máximo do ângulo de fase do aço 409 também se encontra em maiores frequências que os demais máximos. Isto pode indicar processos corrosivos mais superficiais que os dos outros aços. Outro fator a se observar, Figura 50 (c), é a existência de máximos de ângulos de fase em uma ampla faixa de frequências, característica de materiais passivos, e conseqüente capacidade de passivação. (45)

Analisando a figura 51, para as amostras que passaram pelo processo de oxidação cíclica de 500 horas, o diagrama de Nyquist (Fig. 51 a) demonstra uma melhora no desempenho dos aços menos nobres, onde é possível ver que os aços AISI 444 e 439 apresentaram as melhores performances frente à corrosão, confirmados pelo diagrama de Bode (Fig. 51 c), em que estes aços apresentaram maiores valores de ângulo de fase (Fig. 51 b) e maiores valores do módulo de impedância (Fig. 51 c) em relação aos aços AISI 398 e AISI 409.

Comparando o aço AISI 409 com o aço AISI 398, apesar de, no diagrama de Bode, o aço AISI 398 apresentar maior ângulo de fase (Fig. 51 b), na faixa de frequências mais baixas, o ângulo de fase do AISI 409 ultrapassa ao valor obtido para o AISI 398. Além disso, através do comportamento encontrado pelo diagrama de Nyquist (Fig. 51 a), foi possível verificar que o AISI 409 apresentou maior semicírculo que o aço 398. Na Fig. 51(c), o aço AISI 409 também apresentou maior módulo de impedância que o aço 398.



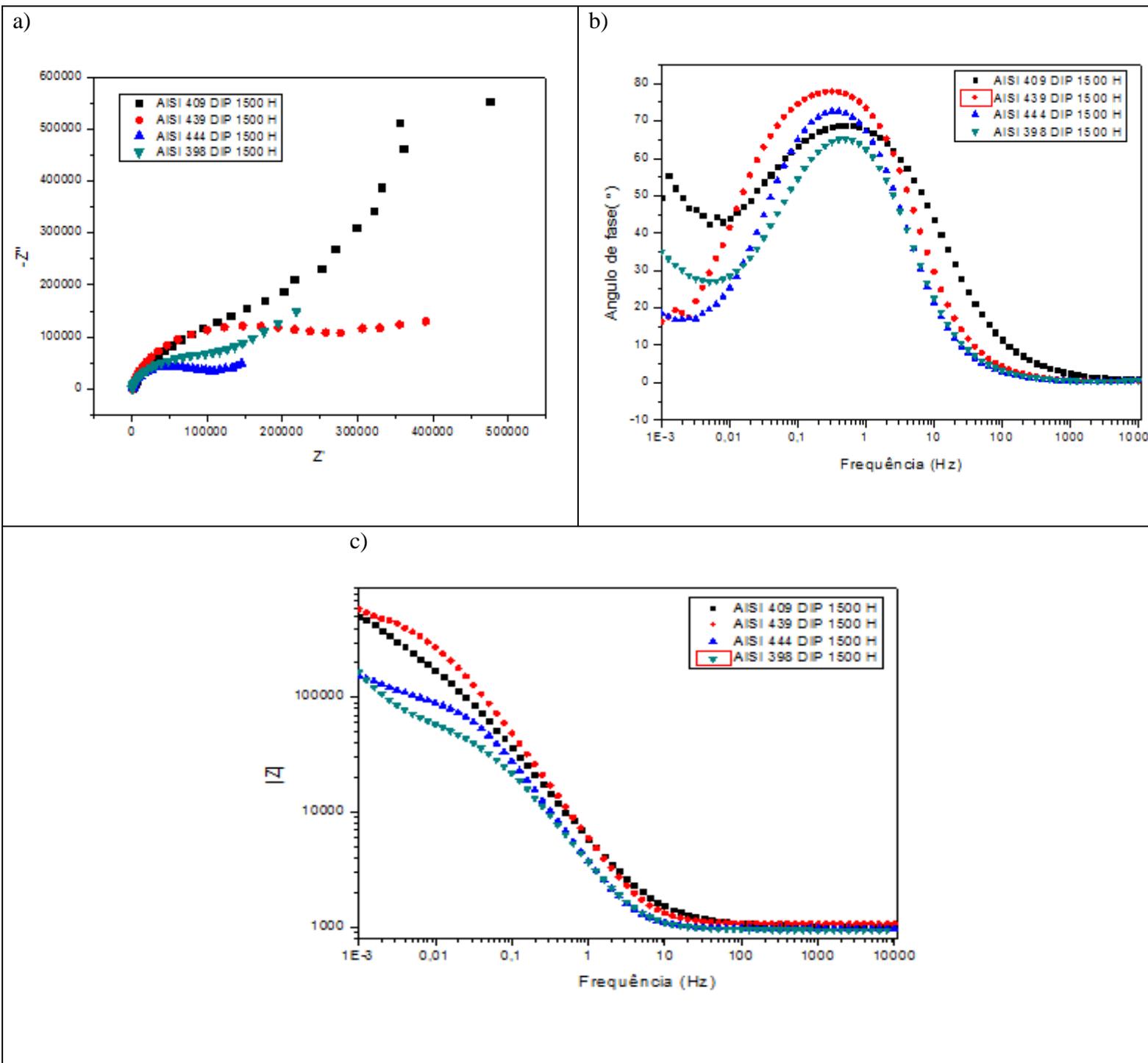
**Figura 51** - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus frequência de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h; c) Diagrama do módulo de impedância de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 500 h



**Figura 52** - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 1000 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus a frequência de todos os aços submetidos ao teste Dip Dry por 1000 h; c) Diagrama do módulo de impedância versus a frequência de todos os aços submetidos ao processo Dip Dry por 1000 h

Após 1000 horas de teste de Dip Dry, os aços menos nobres, AISI 409 e 439 adquiriram uma camada mais espessa de óxidos e assim apresentaram maior impedância do que os aços AISI 444 e 398, como visto na Fig. 52 c. A Fig. 52 a também confirma a maior impedância dos aços AISI 409 (maior semi-círculo) e 439. Na Fig. 52 b, diagrama de Bode do ângulo de fase em função da frequência, mostra que os máximos do ângulo de fase dos aços

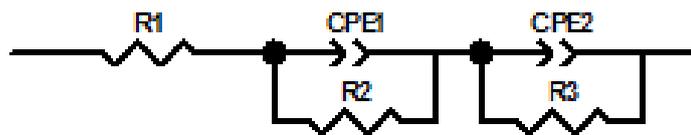
409 e 439 ocorreram em torno da frequência de 0,1 Hz e apresentaram ângulos máximos de 70° e 80°, respectivamente, indicando um comportamento mais capacitivo que os aços AISI 444 e 398. O comportamento mais resistivo dos aços AISI 444 e 398 indicam menor resistência a corrosão no meio estudado. Isto se deu porque a camada de óxidos formada na superfície destes aços foi menos espessa e protetora que a camada de óxidos formada na superfície dos aços AISI 409 e 439.



**Figura 53** - a) Digrama de Nyquist de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h; b) Diagrama de ângulo de fase versus frequência de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h; c) Diagrama do módulo de impedância versus frequência de todos os aços submetidos ao teste de Dip Dry por 1500 h

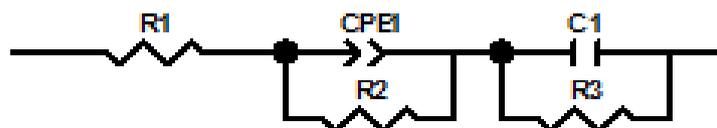
Após 1500 horas de DDT, os aços 439 e 409 apresentaram maior módulo de impedância (Fig. 53 c) e maior resistência à corrosão que os aços AISI 444 e 398. Isto porque os aços 409 e 439 apresentaram uma camada de óxidos mais espessa e protetora após 1500 horas de Dip Dry. No diagrama de Nyquist (Fig. 53 a), o aço 444 apresentou o menor semicírculo e a menor resistência à corrosão no meio estudado.

Analisando o diagrama do ângulo de fase, (Figura 53 b), os aços apresentaram duas constantes de tempo. Os circuitos equivalentes encontrados para a representação das amostras são representados nas figuras 54 e 55, onde R representa a resistência elétrica, o elemento CPE o capacitor não ideal, e C o capacitor ideal.



**Figura 54** - Circuito elétrico equivalente para o aço AISI 409 (sem DDT, após 500, 1000 e 1500 horas de DDT), AISI 439 (após 1000 horas DDT), AISI 444 (após 1000 e 1500 horas DDT), AISI 398 (após 1000 e 1500 horas DDT)

A figura 54 ilustra um dos modelos mais utilizados para representar os aços inoxidáveis, neste modelo de circuito elétrico, as duas resistências em paralelo com os os capacitores não ideais representam as atividades eletroquímicas do filme passivo/solução ( $R_2$ ) e da interface filme passivo/metal ( $R_3$ ) e  $R_1$  representa a resistência da solução. (46-47) Os valores de CPE1 e CPE2 indicam a capacitância do filme de óxido e a capacitância da dupla camada elétrica, respectivamente.



**Figura 55** - Circuito elétrico equivalente para os aços AISI 439 (500 e 1500 horas DDT), AISI 444 (500 horas DDT), e AISI 398 (500 horas DDT)

A figura 55 segue o mesmo padrão de modelo de circuito elétrico com a diferença da substituição de um capacitor não ideal ou elemento de fase constante (CPE) por um capacitor ideal, a utilização destes elementos na montagem do circuito possuem uma elevada dependência das condições superficiais em análise, quanto maior a heterogeneidade da superfície maior o desvio da idealidade do capacitor. A tabela 10 mostra os valores obtidos para os CPEs que estão vinculados a um valor de n, expoente de capacitância. Se o valor de n for menor do que 1, haverá um desvio da idealidade e deve-se utilizar o CPE; e quando n=1 o capacitor apresenta o comportamento ideal. O valor de CPE1 representa a capacitância do filme de óxido. C1 representa a dupla camada na interface metal/óxido. As amostras que apresentaram uma menor rugosidade média tenderam a ser representadas e melhor ajustadas por um circuito elétrico com pelo menos um capacitor ideal, inclusive o aço AISI 439 após 1500 horas de DDT cuja rugosidade média se apresentou menor em relação ao aço AISI 439 após 1000 horas de DDT representado na figura 42. (48)

Foram obtidos circuitos diferentes para os mesmos aços, mas variando-se o tempo do teste de dip Dry porque os óxidos formados foram diferentes, em espessura ou porosidade, por exemplo. Os circuitos são obtidos por tentativas, ajustando-se os dados de impedância a circuitos já comumente reportados na literatura para condições semelhantes.

Os valores obtidos para cada componente do circuito são demonstrados na tabela 10. Os valores de R1 representam a resistência da solução, R2 a impedância da camada de óxido, CPE1 a capacitância da camada de óxido, n representa o desvio da idealidade da capacitância do óxido, R3 representa a resistência da interface metal/óxido, CPE2 a capacitância da dupla camada elétrica, n é o desvio da idealidade da dupla camada, e C1 representa o capacitor ideal da dupla camada elétrica, nos casos em que surgiu.

**Tabela 10** - Parâmetros eletroquímicos obtidos

Aços	Condições Experimentais	R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE1 ( $\mu\text{Fs}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	n	R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE2 ( $\mu\text{Fs}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	n	C1 ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
AISI 409	Sem DDT	1009	583	429	0,76	1258	25629	0,71	-
	DDT 500 Horas	914	20948	59	0,50	$1.10^{20}$	42	0,76	-
	DDT 1000 Horas	778	3000000	44	0,85	$1.10^{20}$	1022	0,44	-
	DDT 1500 Horas	996	59386	110	0,79	$1.10^{20}$	620	0,73	-
	Sem DDT	972	18604	1086	0,51	3660	-	-	291

AISI 439	DDT 500	992	4000000	46	0,91	90	-	-	46
	Horas								
	DDT 1000	784	200000	48	0,92	200000	381	1,09	-
	Horas								
AISI 444	DDT 1500	1067	100000	49	0,91	300000	-	-	80
	Horas								
	Sem DDT	1499	1519	312	0,83	20149	-	-	1093
	Horas								
AISI 398	DDT 500	970	125	962	0,54	4000000	56	0,93	-
	Horas								
	DDT 1000	1163	18514	240	0,91	100000	228	0,89	-
	Horas								
AISI 398	DDT 1500	970	86215	56	0,93	75113	762	0,90	-
	Horas								
	Sem DDT	951	200000	187	0,86	10499	-	-	53
	Horas								
AISI 398	DDT 500	1023	400000	56	0,87	69894	-	-	95
	Horas								
	DDT 1000	1000	100000	494	0,83	68196	51	0,87	-
	Horas								
	DDT 1500	926	50448	70	0,88	1.10 <sup>20</sup>	461	0,74	-
	Horas								

A análise por impedância evidenciou o aumento significativo da resistência de polarização do aço AISI 409 pela formação do filme de óxido. A resistência da camada de óxido R2 aumentou de 583  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , antes do teste de Dip Dry, para 50448  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1500 horas de teste de Dip Dry.

A resistência da camada de óxidos do aço AISI 439 aumentou de 18604  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 100000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1500 horas de Dip Dry. E para o aço 444, a resistência da camada de óxido aumentou de 1519  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 86215  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  após 1500 horas de teste de Dip Dry.

O aço mais resistente à corrosão no meio condensado sintético de gasolina foi o aço AISI 398, antes do teste de Dip Dry. No caso do aço AISI 398 a resistência do filme de óxido (R2) não aumentou após o teste de Dip Dry como ocorreu com os outros aços, principalmente com o aço AISI 409. A resistência R2 do filme de óxido do aço 398 reduziu de 200000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para 50448 após 1500 horas de teste de Dip Dry.

#### 4.9 ANÁLISE DE MOTT SCHOTTKY

Filmes passivos de ligas de Fe-Cr apresentam o comportamento de semicondutores, influenciando também na resistência à corrosão, sendo uma das maneiras de caracterizar o filme passivo a capacitância eletroquímica pontual cuja equação é decrita a seguir.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0eNq} \left( E_{FB} - E + \frac{kT}{e} \right)$$

Eq.14

Sendo ;

$$C = -1/2\pi fZ_{im}$$

Eq.15

Onde;

C: Capacitância na interface filme/eletrólito

f: frequência

Z<sub>im</sub>: componente imaginário da impedância

E: potencial aplicado

E<sub>fb</sub>: Banda plana de potencial do semiconductor

ε: Constante dielétrica do filme passivo, para aços inoxidáveis é dado como 15,6.

ε<sub>0</sub>: Permissividade no vácuo (8,8542.10<sup>-14</sup> F/cm)

N<sub>q</sub>: densidade de receptores ou doadores de elétrons

Na análise de Mott Schottky, o inverso da capacitância ao quadrado é plotado contra o potencial aplicado (V). Na análise do gráfico na região de potencial de passivação, foi estabelecido uma relação linear entre o inverso da capacitância ao quadrado com o potencial aplicado linear, sendo que uma inclinação positiva indica um óxido do tipo n e uma inclinação negativa indica um óxido do tipo p. A magnitude da inclinação dá a densidade de transferência e o intercepto na abscissa fornece o potencial de banda plana. (49)

Equação para óxido tipo n:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0N_D} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right)$$

Eq.17

Equação para óxido tipo p:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-2}{e\epsilon\epsilon_0N_A} \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (50-58)$$

Eq.18

Os resultados obtidos para a análise Mott Schottky são apresentados no Anexo II. Desta forma utilizando as equações para os óxidos tipo p e tipo n, explicados anteriormente, em cada inclinação das curvas obtidas, foi possível calcular a densidade  $N_D$  e  $N_A$ , densidade de doadores e aceptores de elétrons respectivamente, demonstrados na tabela 11.

**Tabela 11** - Número de doadores e aceptores para as amostras após DDT

Amostras após DDT	$N_D/cm^3$	$N_A/cm^3$
AISI 409 500 H	$1,27.10^{20}$	$1,24.10^{19}$
AISI 409 1000 H	$1,12.10^{20}$	$9,10.10^{19}$
AISI 409 1500 H	$4,02.10^{19}$	$2,15.10^{18}$
AISI 439 500 H	$8,70.10^{17}$	$3,40.10^{17}$
AISI 439 1000 H	$3,28.10^{15}$	$6,07.10^{16}$
AISI 439 1500 H	$6,89.10^{17}$	$3,63.10^{18}$
AISI 444 500 H	$1,49.10^{18}$	$1,19.10^{18}$
AISI 444 1000 H	$1,87.10^{17}$	$1,72.10^{17}$
AISI 444 1500 H	$1,15.10^{18}$	$6,93.10^{17}$
AISI 398 500 H	$1,93.10^{18}$	$5,13.10^{18}$
AISI 398 1000 H	$2,40.10^{15}$	$3,92.10^{15}$
AISI 398 1500 H	$2,26.10^{18}$	$9,16.10^{16}$

Os resultados apresentados na tabela 11 demonstram a presença de óxidos tipo p e tipo n nas amostras analisadas, geralmente em semicondutores cuja composição química é proveniente de óxidos mistos  $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - NiO$ ; e apresentam diferentes camadas de óxidos no filme passivo influenciando diretamente nas propriedades semicondutoras. (50)

É conhecido que ferro e cromo formam uma série de espinélios como o  $Fe^{+3} [Fe^{+2} Fe^{+3}] O_4^{2-}$  e espinélio de cromo  $Fe^{+2} [Cr^{+3} Cr^{+3}] O_4^{2-}$ , este fato explica a presença dos principais óxidos encontrados nos difratogramas apresentados anteriormente, como  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  além dos óxidos  $Mn_2TiO_4$ ,  $TiO_2$  formados. Sendo que os óxidos de ferro e os óxidos contendo titânio apresentam comportamento tipo n que são doadores de elétrons, enquanto que os óxidos de cromo apresentam comportamento tipo p que são os receptores de elétrons. (59)

É verificado na tabela 11 nos resultados da análise Mott Schottky, uma maior tendência de incidência dos óxidos tipo n em quase todas as condições de parâmetros do teste de Dip Dry, acordando com os difratogramas apresentados anteriormente, onde se tem maior incidência destes óxidos em todas as análises em relação aos óxidos contendo cromo. Outro fator a se considerar é que os óxidos de cromo, óxidos tipo p, tendem a ficar nas regiões internas da camada de filme passivo formado, tendo uma menor suscetibilidade de ser detectado pela análise em questão em relação aos óxidos da camada externa do filme passivo crescido. (60)

Entretanto observando os anexos, das curvas de análise de Mott Schottky, é notada a presença de inclinações positivas e inclinações negativas em todos os resultados ao se considerar toda a faixa de potencial utilizada, sendo inclinações negativas associadas ao comportamento de semicondutor do tipo p, e inclinações positivas associadas ao comportamento semicondutor do tipo n. (61)

Inicialmente, os aços AISI 409 apresentaram as maiores densidades de doadores e aceptores, de cerca de  $10^{20}/\text{cm}^3$  que são comparáveis às da literatura para filmes passivos de ligas Cr-Fe, indicando a menor nobreza deste aço em relação aos demais. (61). Estas altas densidades de dopantes indicam a natureza altamente desordenada do filme passivo. A menor densidade de defeitos nos óxidos foi identificada para oxidação cíclica por 1000 horas dos aços AISI 439 e 398 tendo conseqüentemente uma maior estabilidade da camada de óxido.

Entretanto, os resultados de Mott Shottky indicam que a densidade de defeitos foi reduzida após 1500 horas de teste de Dip Dry para o aço AISI 409 (Tabela 11), o que concorda com os resultados de polarização e impedância que indicam aumento da resistência a corrosão do aço 409 após o teste de Dip Dry pela formação de uma camada de óxidos mais protetora.

Os aços AISI 439, 444 e 398 apresentaram uma redução da concentração de defeitos no filme óxido após 1000 horas de teste de Dip Dry, mas a concentração de defeitos voltou a aumentar após 1500 horas de teste de Dip Dry. Os resultados de impedância mostraram uma redução da impedância do filme óxido para o aço AISI 398 após 1500 horas de teste de Dip Dry, o que concorda com os resultados de aumento da concentração de defeitos no filme óxido do aço 398, obtidos por Mott Shottky.

Estes são resultados preliminares que necessitam de maior investigação com o auxílio de técnicas como a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para esclarecer melhor o mecanismo envolvido.

A segunda inclinação positiva observada nos gráficos de Mott Shottky apresentados no Anexo II pode ser atribuída aos doadores profundos e a presença de  $\text{Cr}^{6+}$ , que tem um importante papel no aumento da estabilidade de filmes passivos. (61) Mas este resultado merece uma investigação mais profunda a ser conduzida posteriormente.

## 5. CONCLUSÕES

Os óxidos formados após 500, 1000 e 1500 horas de teste de Dip Dry foram  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e o espinélio  $\text{Mn}_2\text{TiO}_4$  para os aços ferríticos AISI 409, 439 e 444. No caso do aço duplex AISI 398, foram formados os óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , além dos espinélios  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ . Na camada oxidada dos aços AISI 439, 444 e 398 foi identificada a presença de  $\text{FeOCl}$  proveniente da reação do aço com o condensado. O  $\text{FeOCl}$  não foi identificado na superfície do aço 409 devido ao desprendimento da camada de óxidos mais superficial deste aço (*spalling*).

As perdas de massa dos aços após 1500 horas de teste de Dip Dry foram 14% para o aço AISI 409, 0,68% para o aço AISI 439, e de 0,18% para o aço AISI 444 e de 0,10% para o aço AISI 398. Este resultado indica a menor resistência do aço 409 no teste de Dip Dry.

Durante os testes de Dip Dry por 500, 1000 e 1500 horas, variações máximas de espessura inferiores a 1% foram obtidas para os aços AISI 439, 444 e 398 e uma variação de espessura de 7% foi obtida para o aço AISI 409, indicando novamente a menor resistência do aço AISI 409 no teste de Dip Dry.

As amostras de aço AISI 398 apresentaram o menor aumento na rugosidade inicial da região de fresta de  $0.30 \mu\text{m}$  para  $0.96 \mu\text{m}$  após 1500 horas de teste de Dip Dry. O aço AISI 409 apresentou o maior aumento na rugosidade superficial da região de fresta de  $0,43 \mu\text{m}$  para  $18,00 \mu\text{m}$ , após 1500 horas de teste de Dip Dry, evidenciando a menor resistência do aço 409 submetido ao teste de Dip Dry. De maneira geral, o aço AISI 409 apresentou o maior aumento da rugosidade média, máxima altura de pico e máxima profundidade de vale com o tempo do teste de Dip Dry, usando-se o condensado de gasolina. Já os aços AISI 444 e 439 apresentaram um aumento de rugosidade média apenas ligeiramente superior ao do aço 398, sendo que para os três aços, AISI 439, 444 e 398 a rugosidade média ( $S_a$ ) não atingiu  $2 \mu\text{m}$  após 1500 horas de teste de Dip Dry. A rugosidade média da superfície do aço AISI 409 atingiu  $16 \mu\text{m}$  após 1500 horas de Dip Dry, valor mais de oito vezes maior que a rugosidade dos demais aços estudados.

O aço ferrítico AISI 409 foi o que apresentou menor brilho desde o estado inicial e, após o ensaio de Dip Dry de 500, 1000 e 1500 horas, perdeu praticamente todo o brilho na

angulação de 60 graus, confirmando apresentar uma maior quantidade de óxidos em sua superfície (menor brilho), em relação aos outros aços. Os aços AISI 439, 444 e 398 apresentaram maior brilho após o teste de Dip Dry, ou seja, oxidaram menos apresentando uma maior proporção metálica. O aço duplex AISI 398 foi o menos oxidado tendo maior brilho, após 1500 horas de teste de oxidação cíclica.

Antes do ensaio de DDT, constata-se a menor resistência à corrosão do aço AISI 409 pelo seu menor valor de potencial de corrosão, maior corrente crítica e maior corrente de passivação primária. Após 500 horas de DDT, a corrente de passivação primária se tornou similar a dos demais aços. Após 500 horas de DDT, o aço 398 apresentou uma corrente passiva maior, evidenciando um filme de óxidos menos protetor. Os aços 439 e 444 se comportaram de forma similar frente a corrosão após 500 horas de teste de Dip Dry. Após 1000 horas de DDT, a corrente passiva foi maior para o aço 444 e menor para o aço 409, indicando que o teste Dip Dry contribuiu para aumentar a proteção da camada de óxidos do aço 409. Após 1500 horas de DDT, os aços AISI 409 e 439 apresentaram menor densidade de corrente passiva que os demais aços, indicando novamente a maior proteção da camada de óxidos formados no teste de Dip Dry. A maior densidade de corrente passiva foi obtida para os aços AISI 444 e 398, indicando camada passiva menos protetora.

Os resultados de impedância eletroquímica indicaram a maior resistência à corrosão do aço AISI 398 no meio de condensado de gasolina, antes do teste de Dip Dry. O aço 409 apresentou a menor resistência à corrosão neste meio. Após 500 horas de teste de Dip Dry, os aços AISI 444 e 439 apresentaram a maior resistência à corrosão em condensado de gasolina. O aço duplex 398 foi o menos resistente neste meio. Após 1000 h e 1500 h de teste de Dip Dry, os aços menos nobres AISI 409 e 439 foram os mais resistentes à corrosão em condensado de gasolina e os aços 444 e 398 foram os menos resistentes.

Os resultados de Mott Shottky indicam que a densidade de defeitos foi reduzida após 1500 horas de teste de Dip Dry para o aço AISI 409, o que concorda com os resultados de polarização e impedância que indicam aumento da resistência a corrosão do aço 409 após o teste de Dip Dry pela formação de uma camada de óxidos mais protetora.

Os aços AISI 439, 444 e 398 apresentaram uma redução da concentração de defeitos no filme óxido após 1000 horas de teste de Dip Dry, mas a concentração de defeitos voltou a aumentar após 1500 horas de teste de Dip Dry. Os resultados de impedância mostraram uma redução da impedância do filme óxido para o aço AISI 398 após 1500 horas de teste de Dip Dry, o que concorda com os resultados de aumento da concentração de defeitos no filme óxido do aço AISI 398, obtidos por Mott Shottky. No teste de Dip Dry, a oxidação ocorre a

uma temperatura relativamente baixa, de 300°C, a partir de uma superfície que foi impregnada com diversos íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ . Assim, as baixas temperaturas e a presença de diversos íons na superfície do aço contribuem para a formação de um óxido menos compacto e com mais defeitos. O óxido de cromo, principal responsável pela formação da camada passiva do aço inoxidável, é um semiconductor tipo p, com excesso de lacunas de cátions. Se o íon cromo III é substituído por íons de menor valência como  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ , há uma redução da carga positiva do óxido, aumentando a deficiência de carga positiva e aumentando as imperfeições do óxido. Os óxidos em solução estão hidratados e pode ocorrer a substituição de íons hidroxila por cloretos, degradando o óxido. Os íons hidroxila e oxigênio podem ser substituídos pelos ânions da superfície do aço como nitrato e sulfato, contribuindo para a degradação do óxido e aumento no número de defeitos em sua estrutura. No ensaio de Dip Dry, a imersão da superfície do aço na solução de condensado sintético contendo os íons mencionados constitui o principal fator que promove a formação de óxidos com mais imperfeições. No caso do aço AISI 398, como ele possui maior resistência a corrosão em meios aquosos e maior resistência a oxidação em relação aos aços 409, 439 e 444, a camada de óxido formada foi menos volumosa e mais susceptível à ação dos íons agressivos presentes no condensado sintético de gasolina.

## 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os testes de Dip Dry e eletroquímicos dos aços AISI 409, 439, 444 e 398 usando o condensado de etanol, condensado misto de gasolina e etanol e condensado de diesel
- Aprofundar a análise de Mott Shottky acerca do comportamento dos óxidos antes e após o teste de Dip Dry, usando condensados de etanol, condensado misto de gasolina e etanol e condensado de diesel, com o auxílio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kim J.M., Lee H.W. Study for corrosion characteristics of ferritic stainless steel weld metal with respect to added contents of Ti and Nb. *Metals and Materials International* 20 (2014) 329-335.
2. Cunto J.C. Estudo da Resistência à corrosão de aços inoxidáveis para uso na parte fria dos sistemas de exaustão de veículos. Dissertação de Mestrado. São Paulo. IPEN. 2005.
3. Behling M. B., Lu G. -Y., Halford G. R. Bithermal low-cycle fatigue evaluation of automotive exhaust system alloy SS409. *Fatigue Fracture Engineering Material Structure* 23 (2000) 787-794.
4. Li M.C., Wang S.D., Ma R.Y., Han P.H., Bi H.Y. Effect of cyclic oxidation on electrochemical corrosion of type 409 stainless steel in the simulated muffler condensates. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 16 (2012) 3059-3067.
5. Hoffmann C., Gumpel P., Zamfira S., Braun B. Evaluation of the pitting corrosion in automotive exhaust systems, The 19th INTERNATIONAL DAAAM SYMPOSIUM "Intelligent Manufacturing & Automation: Focus on Next Generation of Intelligent Systems and Solutions" 22-25th October (2008) 599-600.
6. Oliver D.C., Sephen M. External Corrosion Resistance of Steel and Ferritic Stainless Steel Exhaust System, SAIM, 2002.
7. Prates P. E. D. S. Avaliação da resistência á corrosão de aços inoxidáveis utilizados em sistemas de exaustão de veículos. UFOP. Ouro Preto. 2009.
8. Rajadurai S., Afnas M., Ananth S., Surendhar S. Materials for Automotive Exhaust System *International Journal of Recent Development in Engineering and Technology* 2 (2014) 82-90.

9. Hoffman C., Guempel P. Quantifying parameters for the corrosion in the wet section of the automotive exhaust systems. **Annals of DAAAM for 2009 Proceedings of the 20th International DAAAM Symposium**, Vienna, 20 (2009).
10. Jun J. H., Chang S. Corrosion resistance of automotive exhaust materials. *Journal of Materials Science Letters* (1999) 419-421.
11. Bevilacqua M., Ciarapica F., Giacchetta G., Marchetti B. Implementation of a quality procedure based on Delphi method and the ISO/TS 16949:2009 in the production of stainless steel tubes for automotive exhaust systems. *International Journal of Quality & Reliability Management* (2011).
12. Agarelli G., Lebrão S. M. G. Análise da sensitização de juntas soldadas em aço inoxidável AISI 409 para uso em sistema de exaustão veicular. XXV Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva. Instituto Mauá de Tecnologia. Mauá. 2017.
13. Shim G. T. et al. Influence of Co Content on the Biocompatibility and Bio-Corrosion of Super Ferritic Stainless Steels. *Metals and Materials International* 14 (2008) 729-738.
14. Souza E. C., Rossitti S.M., Fortulan C.A., Rollo J.M.D.A. Influence of Ferrite Phase Content on the Electrochemical Properties of Duplex Stainless Steels. *Materials Research* 20 (2017) 21-29.
15. Totten G. E. STEEL HEAT TREATMENT HANDBOOK. 2. ed. Portland: Taylor & Francis Group, 2006.
16. Talbot D., Talbot J. Corrosion Science and Technology. New York: CRC Press, 2000.
17. Silva D. R. Influência do Shot Peening na resistência à corrosão de aços supermartensíticos: estudo comparativo na resistência à corrosão nos aços Super 13 Cr, provenientes de diferentes tratamentos térmicos, após Shot Peening. UFMG. Belo Horizonte. 2014.
18. Lee S.U., Ahn J.C., Kim D.H., Hong S.C., Lee K.S. Influence of chloride and bromide anions on localized corrosion of 15%Cr ferritic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 434. (2006) 155-159.

19. Qu H.P., Lang Y.P., Chen H.T., Rong F., Kang X.F, Yang C.Q., Qin H.B. The effect of precipitation on microstructure, mechanic properties and corrosion resistance of two UNS S44660 ferritic stainless steels, *Materials Science and Engineering: A* 534 (2012) 436-445.
20. Li H.B., Jiang Z.H., Feng H., Zhu H.C., Sun B.H., Li Z. Corrosion behavior of ferritic stainless steel with 15wt% chromium for the automobile exhaust system, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 20 (2013) 850.
21. Krauss G. *Steels: Processing, structure, and performance*. Ohio: ASM International, 2005.
22. Terada M., Hupalo M.F., Costa I., Padilha A. Effect of alpha prime due to 475 C aging on fracture behavior and corrosion resistance of DIN 1.4575 and MA 956 high performance ferritic stainless steels. *Journal of Material Science* 43 (2008) 425-433.
23. Totten G. E. *Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies*. Boca Raton, 2006.
24. McCafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer, 2010.
25. Olofsson, A. *Investigation of Materials for Use in Exhaust Gas Condensate Enviroment with Focus on EGR Systems*. UMEA University. Sweden. p. 79. 2012.
26. Gentil V. *Corrosão*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
27. Garcia D. *Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado*. UFMG. Belo Horizonte. 2012.
28. Callister W. D. J. *Ciência e Engenharia dos Materiais, Uma Introdução*. 5. ed. Rio De Janeiro: Livros e Técnicos Científicos, 2002.
29. Doche M. L. et al. A novel accelerated corrosion test for exhaust systems by means of power ultrasound. *Corrosion Science* 48 (2006) 4080-4093.
30. Kim, J. K., Kim Y.H., Uhm S.H., Lee J.S., Kim K.Y. Intergranular corrosion of Ti stabilized 11 wt% Cr ferritic stainless steel. *Corrosion Science* 51 (2009) 2716-2723.

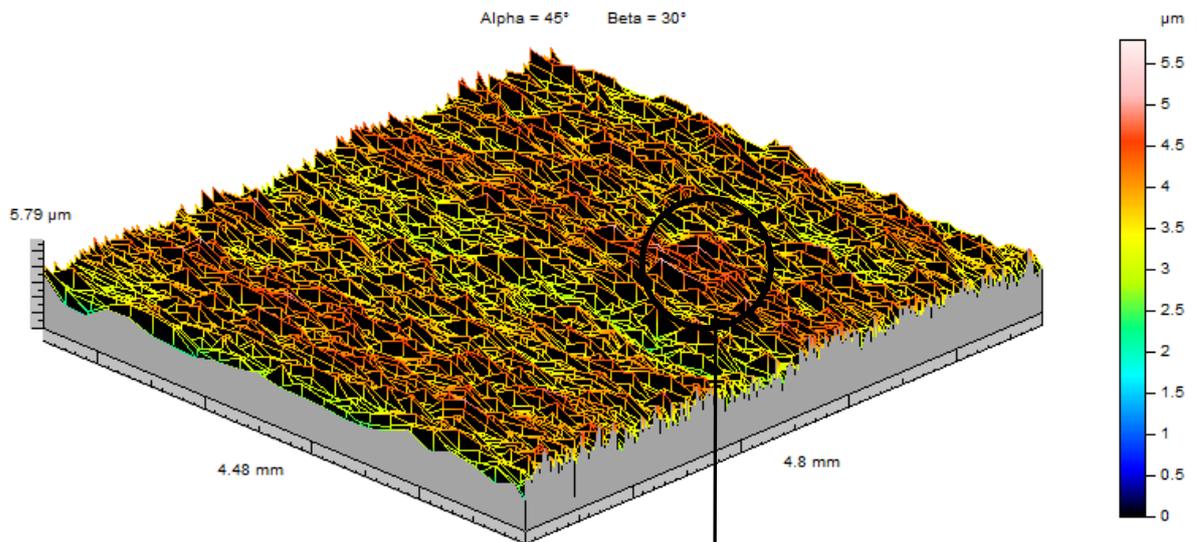
31. Oliver D. C., Sephton M. External corrosion resistance of steel and ferritic stainless steel exhaust systems. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* 103 (2003) 93-100.
32. Nazir M.H., Khan Z.A., Saeed A., Stokes K. A predictive model for life assessment of automotive exhaust mufflers subject to internal corrosion failure due to exhaust gas condensation. *Engineering Failure Analysis* 63 (2016) 43-60.
33. Sugie Y., Shintani D., Matsuo Y., Izumi H., Ishida T., Fukutsuka T. XPS studies on passive film formed on stainless steel in a high-temperature and high-pressure methanol solution containing chloride ions. *Corrosion Science* 50 (2008) 2840-2845.
34. Veluchamy A., Sherwood D., Emmanuel B., Cole I. S. Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 785 (2017) 196-215.
35. Hamadou L., Kadri A., Benbrahim, N. Impedance investigation of thermally formed oxide films on AISI 304L stainless steel. *Corrosion Science* 52 (2010) 859-864.
36. Salgado M. F., Rodrigues S.C.S., Santos D. M., Brandim A. S.; Lins V.F.C. Cyclic oxidation resistance of ferritic stainless steels used in mufflers of automobiles. *Engineering Failure Analysis* 79 (2017) 89-97.
37. Palcut M., Mikkelsen L., Neufeld K., Chen M., Knibbe R., Hendriksen P.V. Corrosion stability of ferritic stainless steels for solid oxide electrolyser cell interconnects. *Corrosion Science*. 52 (2010) 3309-3320.
38. Hultquist G, Leygraf C. Selective oxidation of a ferritic stainless steel and its influence on resistance to crevice corrosion initiation. *Corrosion Science*. 21 (1981) 401-408. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(81\)90038-X](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(81)90038-X).
39. Lins V. F. C., Ferreira M. L. M., Saliba P.A. Corrosion Resistance of API X52 Carbon Steel in Soil Environment. *Journal of Materials Research and Technology* 1 (2012) 161-166.

40. Pierettia E.F., Manhabosco S.M., Dick L.F.P., Hinder S., Costa I. Localized corrosion evaluation of the ASTM F139 stainless steel marked by laser using scanning vibrating electrode technique, X-ray photoelectron spectroscopy and Mott-Schottky techniques. *Electrochimica Acta* 124 (2014) 150-155.
41. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering: R:Reports* 65 (2009) 39–104.
42. Sicupira D.C., Cardoso Junior R., Bracarense A.Q., Frankel G.S., Lins V.F.C. Electrochemical study of passive films formed on welded lean duplex stainless steel. *Materials and corrosion* 68 (2017) 604-612.
43. Carvalho C. E. R. Cinética de oxidação e caracterização da carepa de aços inox SAE 304 e SAE 430. UFOP. Ouro Preto. 2004.
44. Fattah-Alhosseini A., Vafaeian S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurements. *Journal of Alloys and Compounds*. 639 (2015) 301-307.
45. Huttunen-Saarivirta E., Pohjanne P., Laitinen T. Interplay Between Surface Characteristics, Initial Oxidation Behavior, and Corrosion Performance of Ferritic Stainless Steels Under Simulated Automotive Exhaust Gas Condensate Conditions. *Corrosion* 72 (2016) 422.
46. Brytan Z. The passivation treatment of stainless steel surface studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2016 World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research. Jeju Island, Korea. 2016.

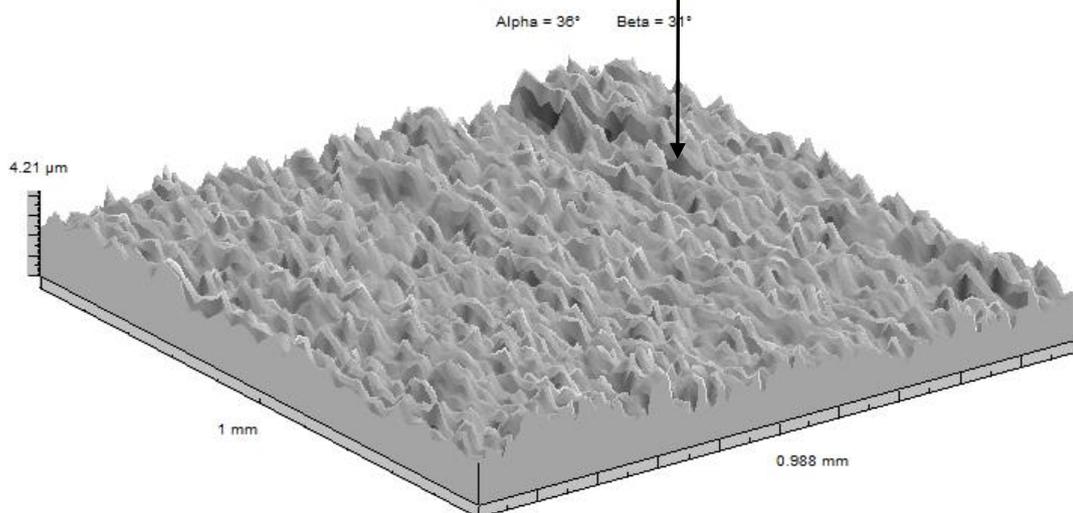
47. Fattah-Alhosseini A., Shoja S.T., Zebardast B.H., Samim P.M. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on AISI 304 stainless steel. *International Journal of Electrochemistry*. 7 (2011) 8–13.
48. Oje A. M., Ogwu A. A. Chromium oxide coatings with the potential for eliminating the risk of chromium ion release in orthopaedic implants. *Royal Society Open Science*. 4: 170218.
49. Fattah-alhosseini A., Farahani H. Electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel in sulfuric solution: effects of acid concentration. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. 10 (2013).
50. Veluchamy A., Sherwood D., Emmanuel B., Cole I. S. Critical review on the passive film formation and breakdown on iron electrode and the models for the mechanisms underlying passivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 785 (2017) 196-215
51. Ningshen S., Kamachi Mudali U., Mittal V.K. et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion Science* 49 (2007) 481–496.
52. Dutta R.S., Purandare R., Lob A., Kulkarni S.K., Dey G.K. Microstructural aspects of the corrosion of Alloy 800. *Corrosion Science* 46 (2004) 2937–2953.
53. Dutta R.S., Jagannath, Dey G.K., De P.K. Characterization of microstructure and corrosion properties of cold worked Alloy 800. *Corrosion Science* 48 (2006) 2711–2726.
54. Carranza R.M., Alvarez M.G. The effect of temperature on the passive film properties and pitting behaviour of a FeCrNi alloy. *Corrosion Science* 38 (1996) 909–925.
55. Gildenpfennig A., Gransberg U., Hohlneicher G. Passivation and corrosion of the metallic high performance materials Alloy 33 and MC-Alloy in different environments. *Corrosion Science* 45 (2003) 575– 595.

56. Macdonald D.D., Sun A., Priyantha N., Jayaweera P. An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature. II. Reaction mechanism analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572 (2004) 421–431.
57. Macdonald D.D., Sun A. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1767–1779.
58. Hakiki N.E., Montemor M.F., Ferreira M.G.S., da Cunha Belo M. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel. *Corrosion Science* 42 (2000) 687–702.
59. Martini E.M.A., Muller I.L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* 42 (2000) 443–454.
60. Feng Z., Cheng X., Dong C., Xu L., Li X. Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corrosion Science* 52 (2010) 3646–3653.
61. Lee J. B., Kim S. K. Semiconducting properties of passive films formed on Fe–Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques. *Materials Chemistry and Physics* 104 (2007) 98–104.

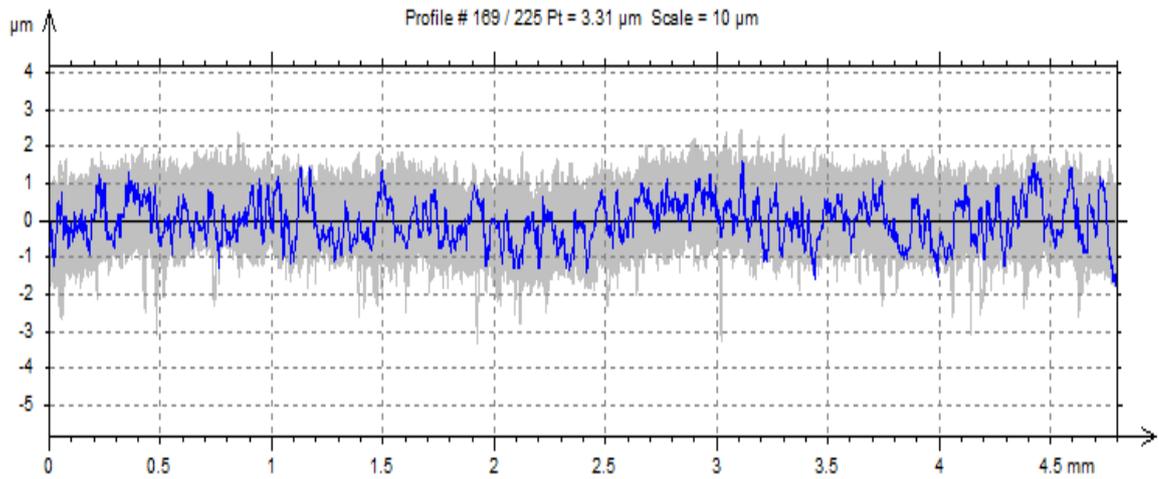
## ANEXO I



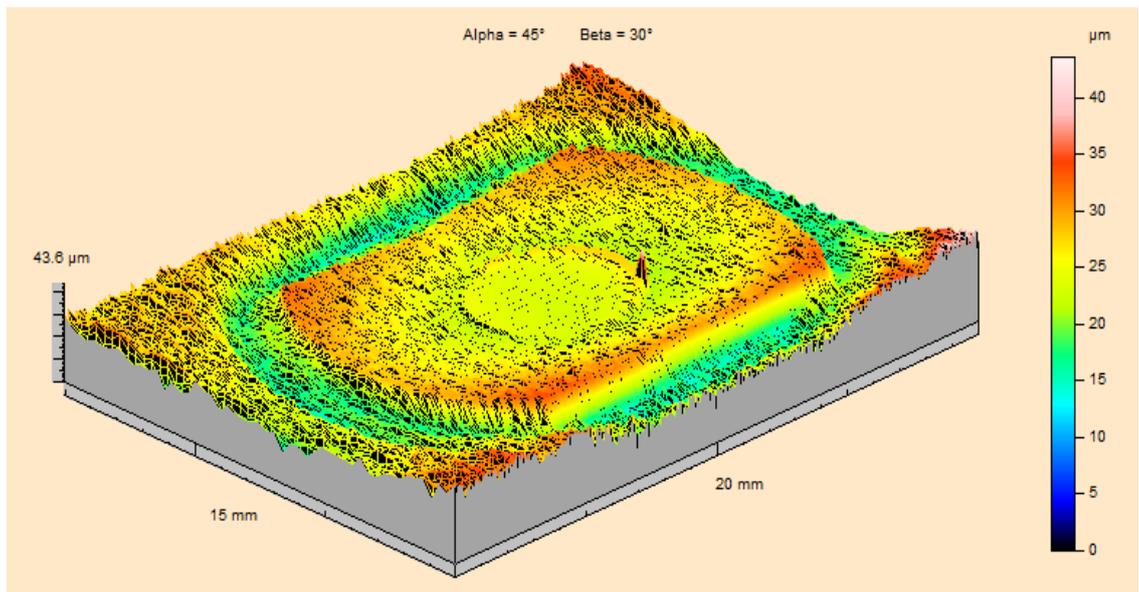
Topografia total 3D do aço AISI 409 antes do ensaio de Dip Dry



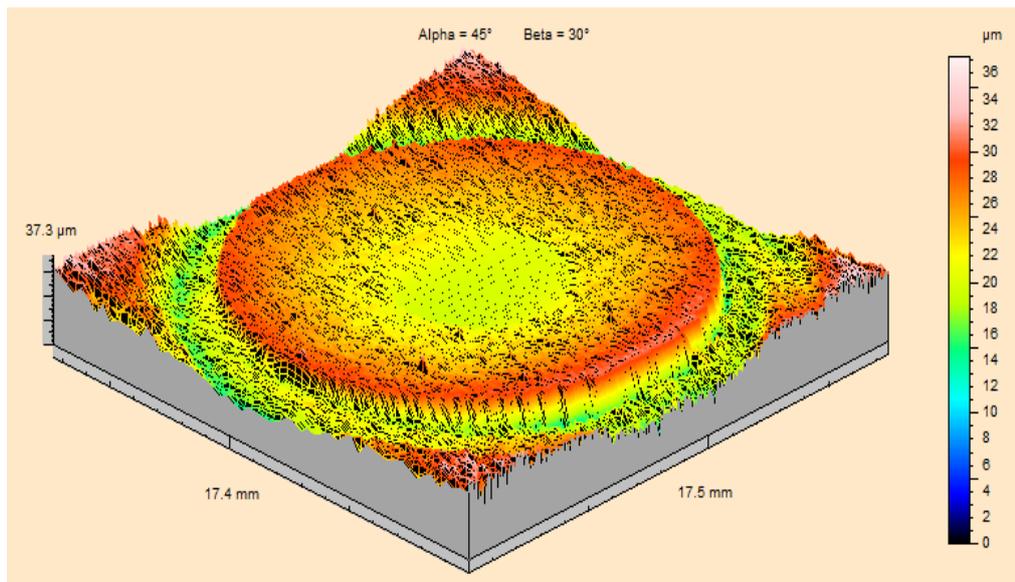
Topografia total 3D área circulado do aço AISI 409 antes do ensaio de Dip Dry.



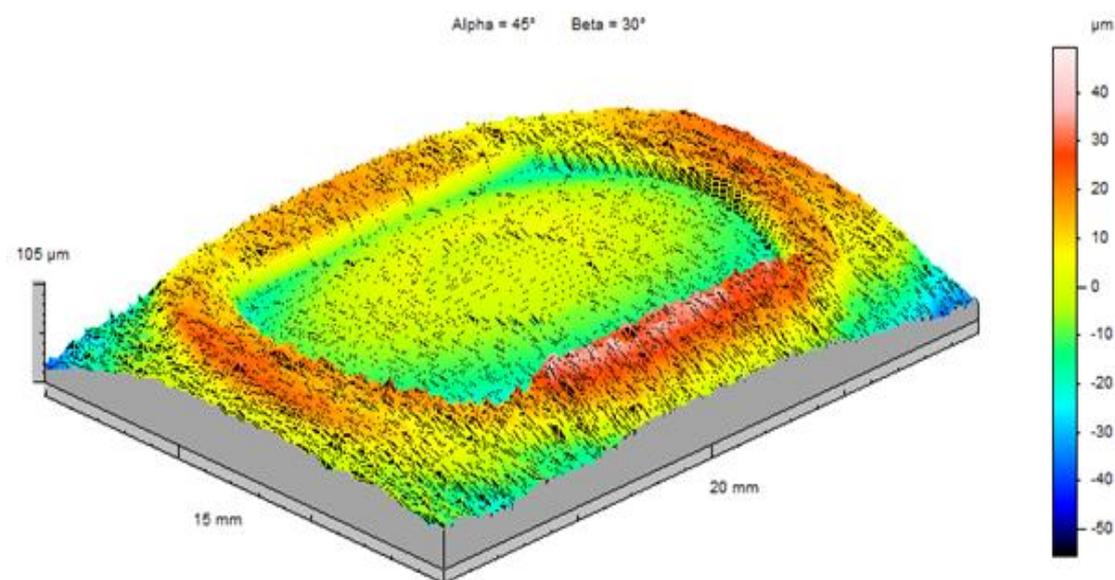
Perfil topográfico sem efeito de forma do aço AISI 409 antes do ensaio de Dip Dry



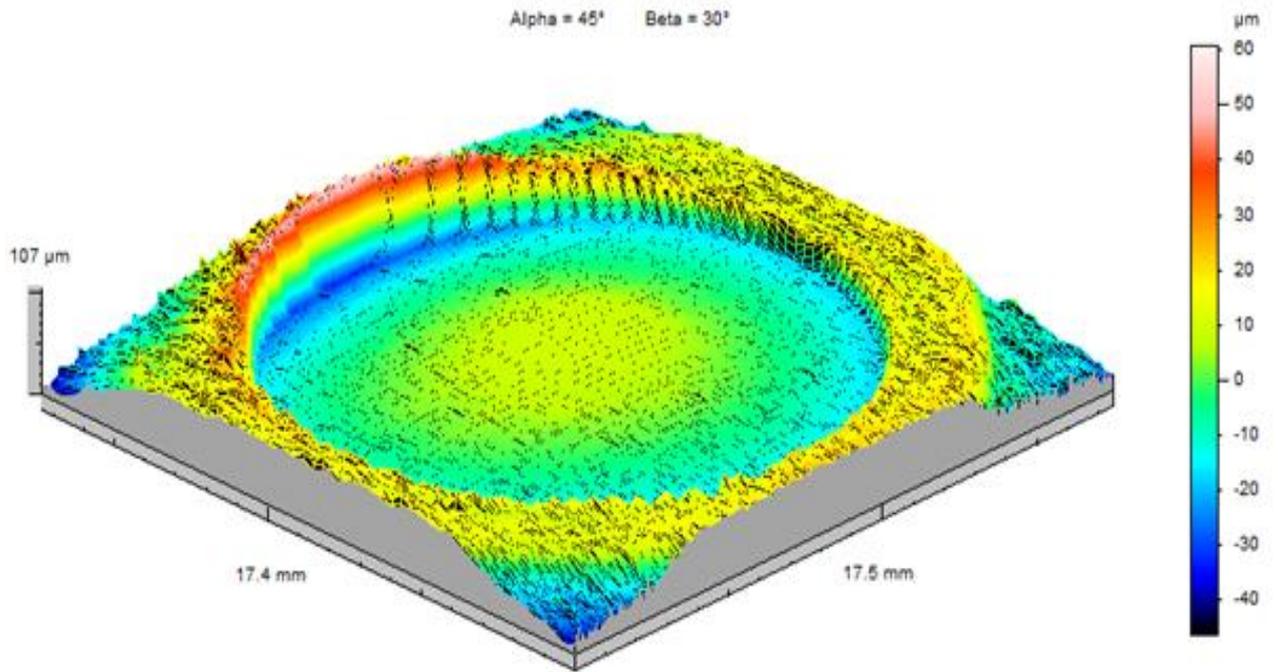
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 1



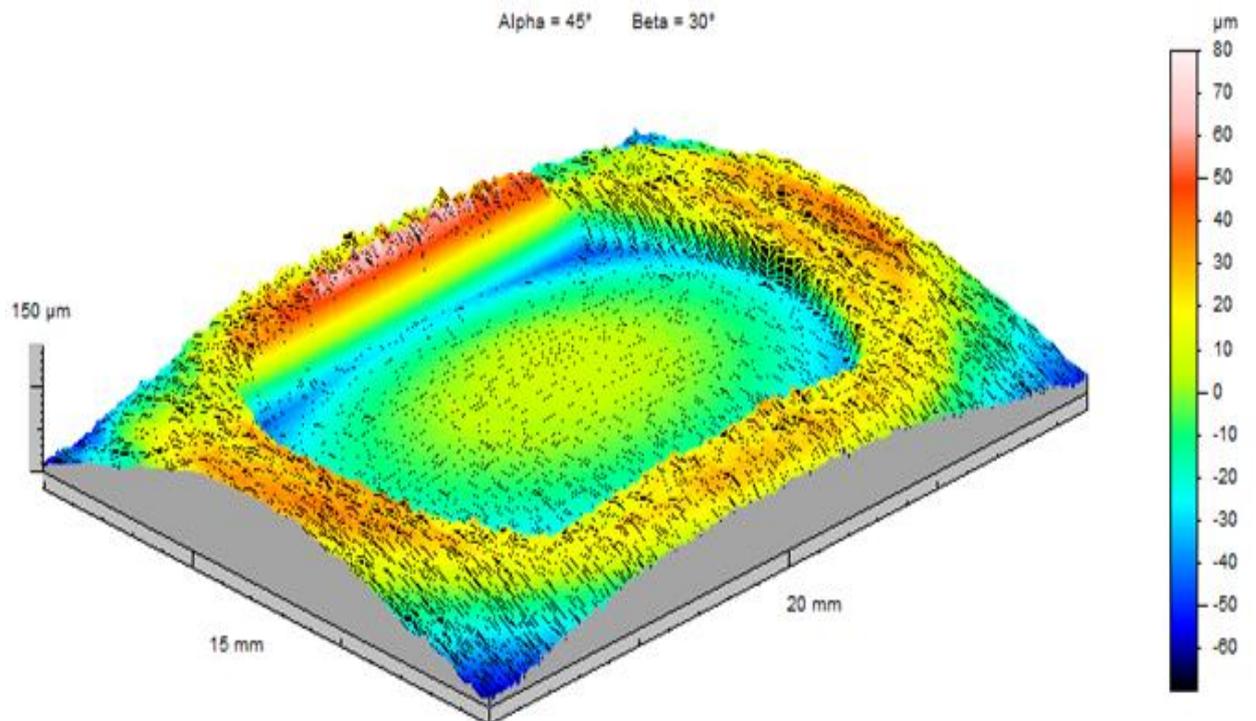
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 2



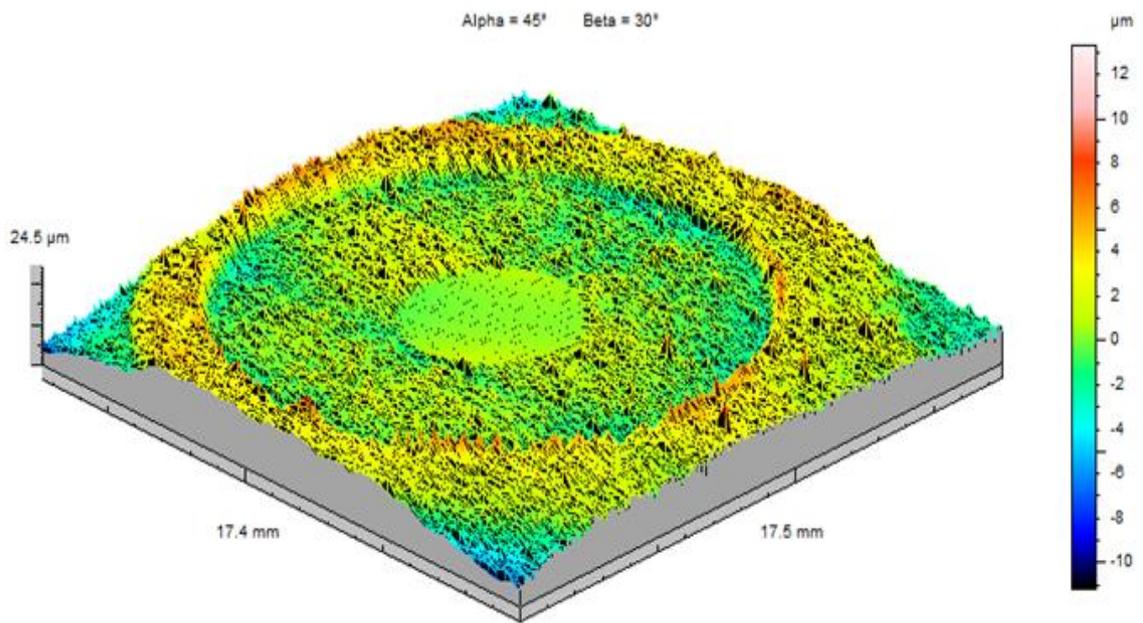
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 1



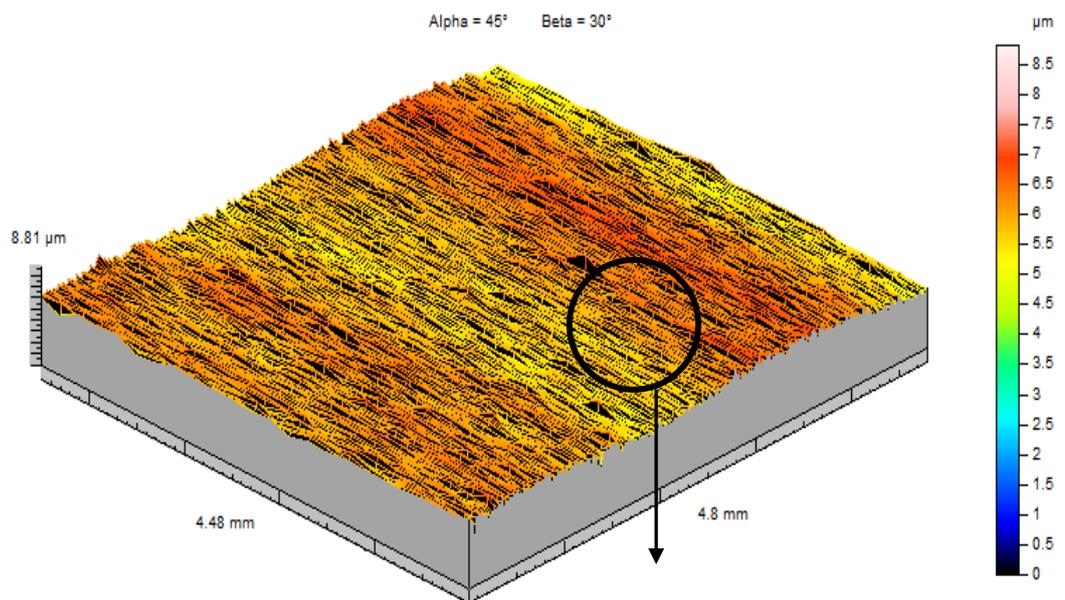
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 2



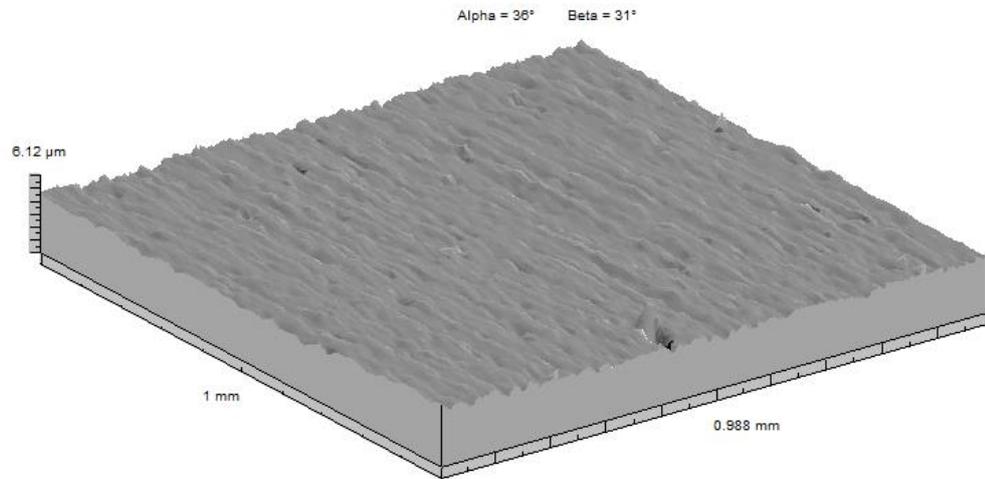
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 1



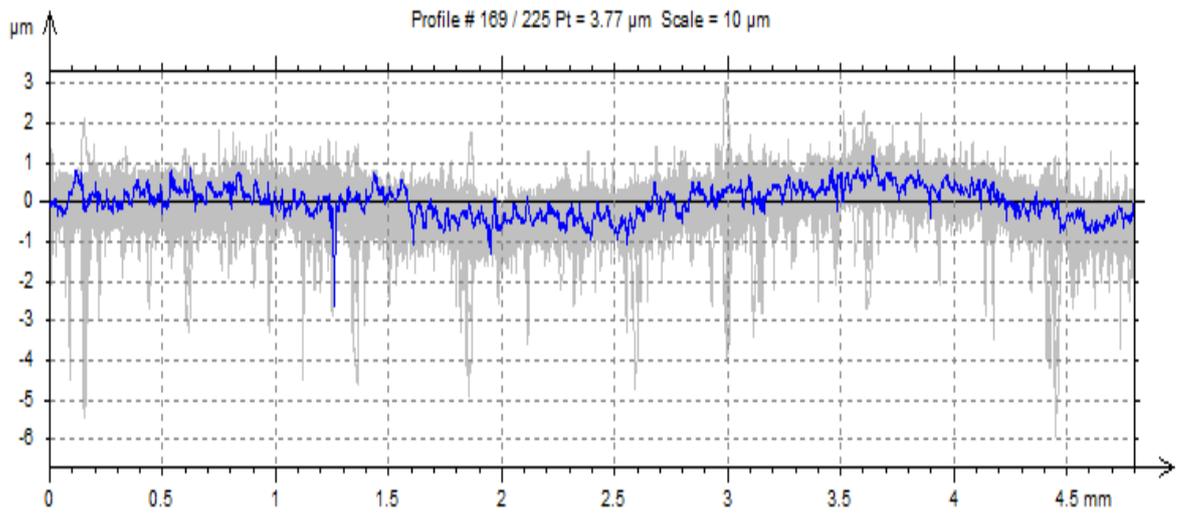
Topografia 3D das amostras do aço AISI 409 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 2



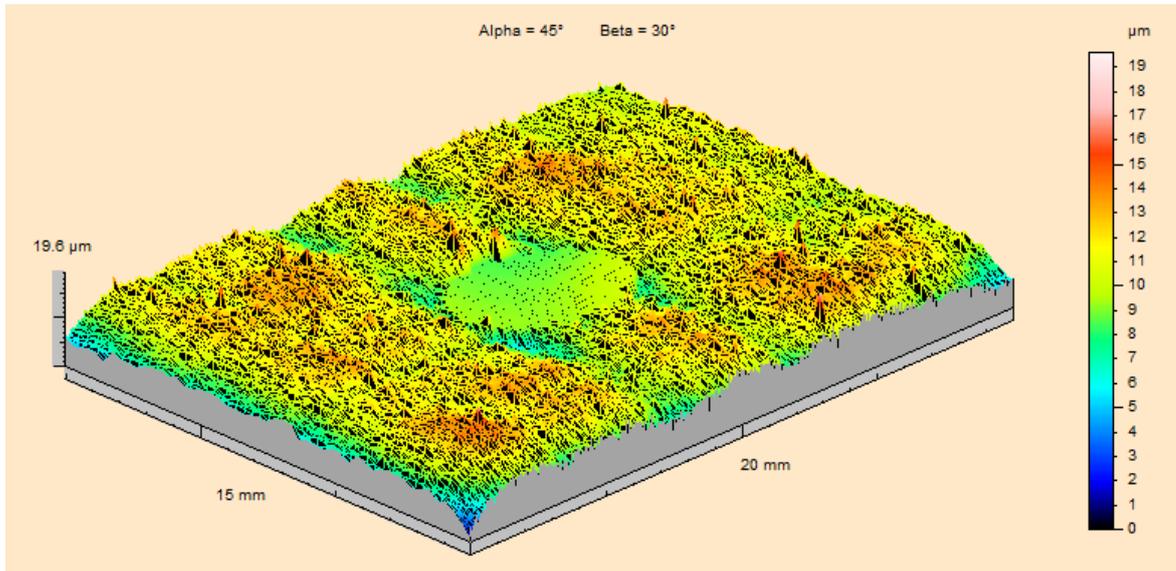
Topografia Total 3D do aço AISI 439 antes do ensaio de Dip Dry



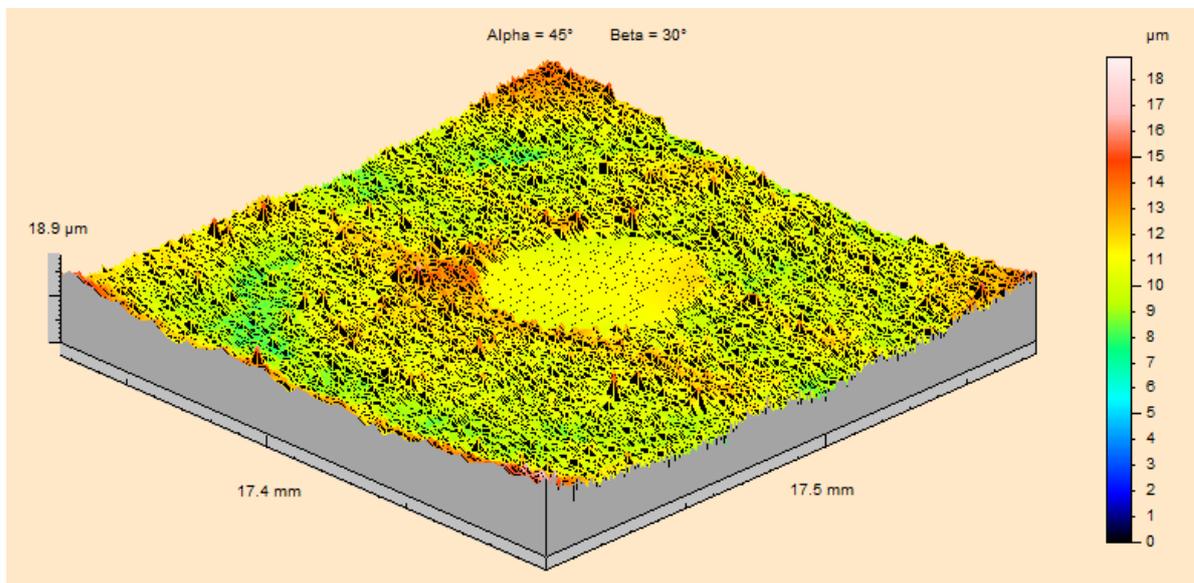
Anexo XI: Topografia 3D área circularada do aço AISI 409 antes do ensaio de Dip Dry



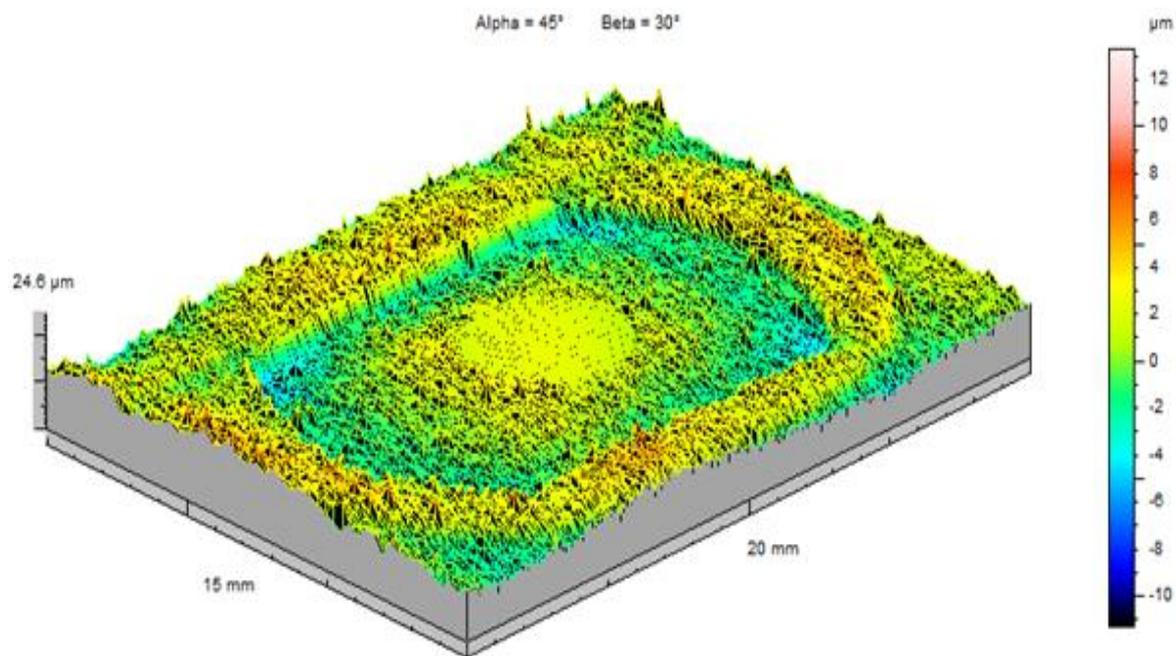
Perfil topográfico sem efeito de forma do aço AISI 439 antes do ensaio de Dip Dry



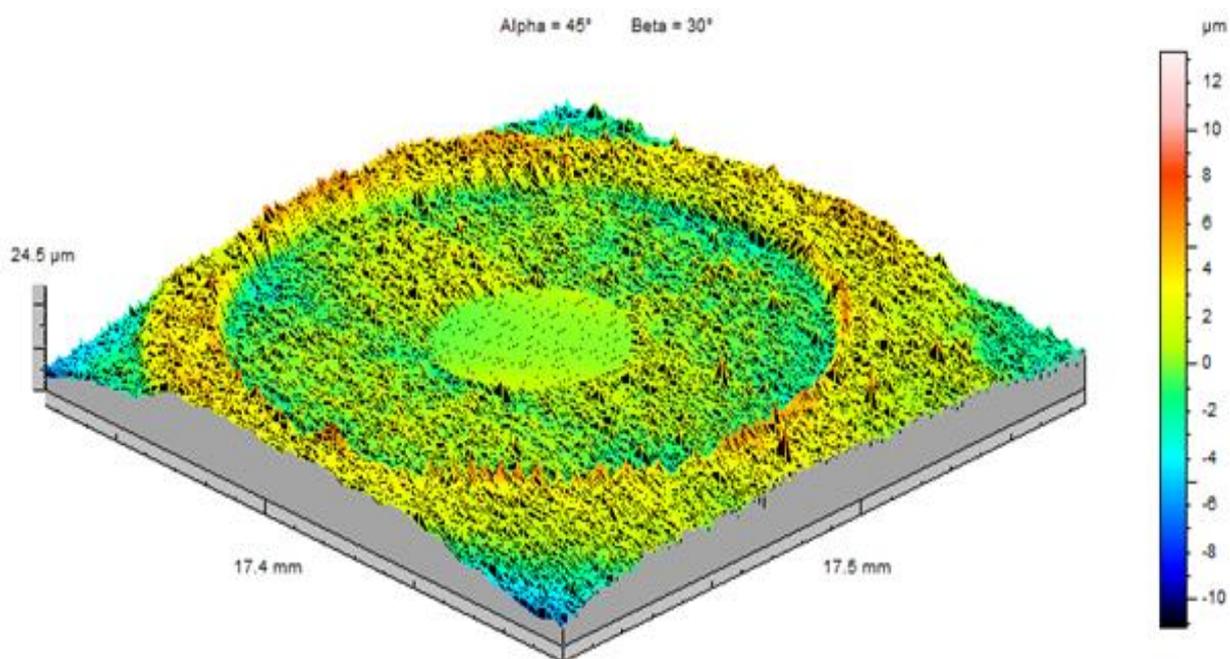
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 1



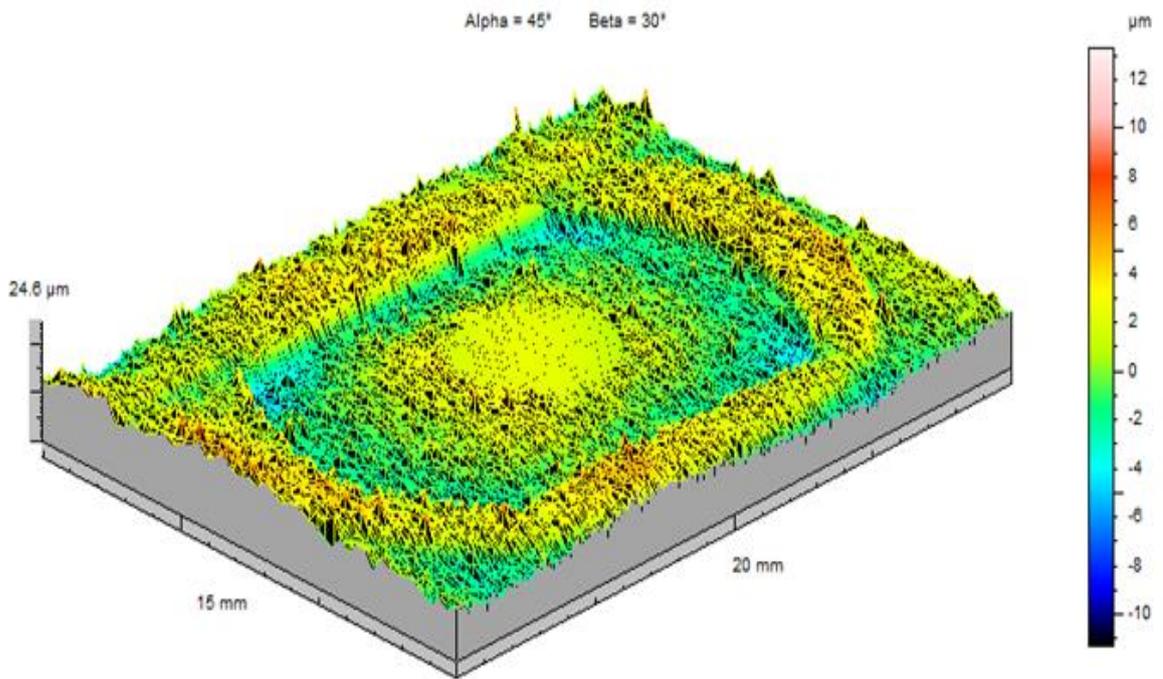
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 2



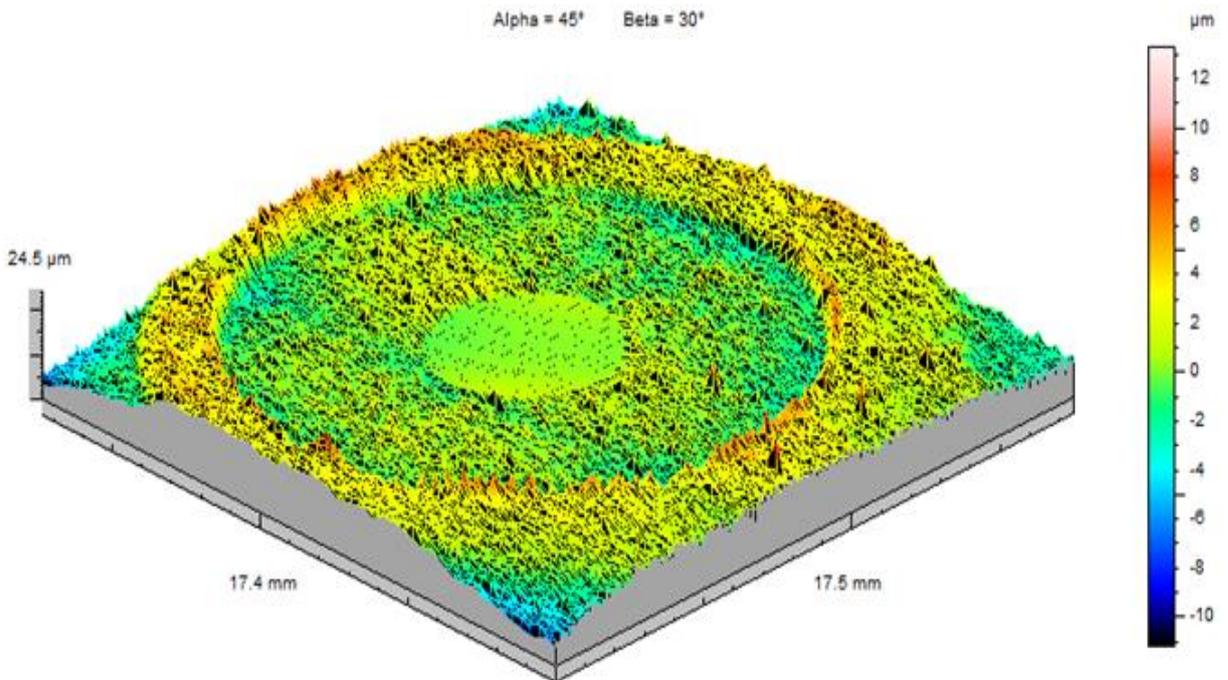
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 1



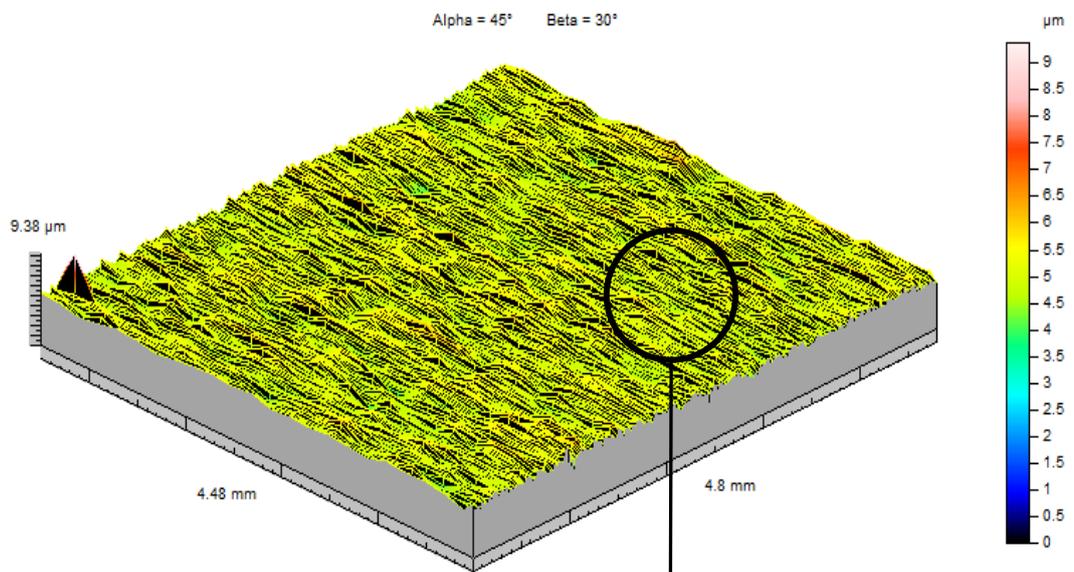
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 2



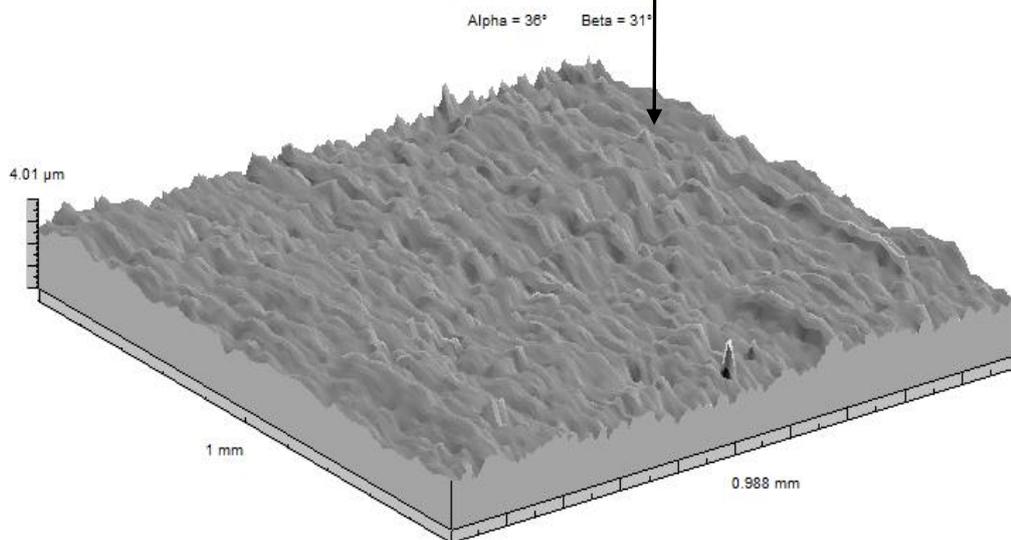
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 1



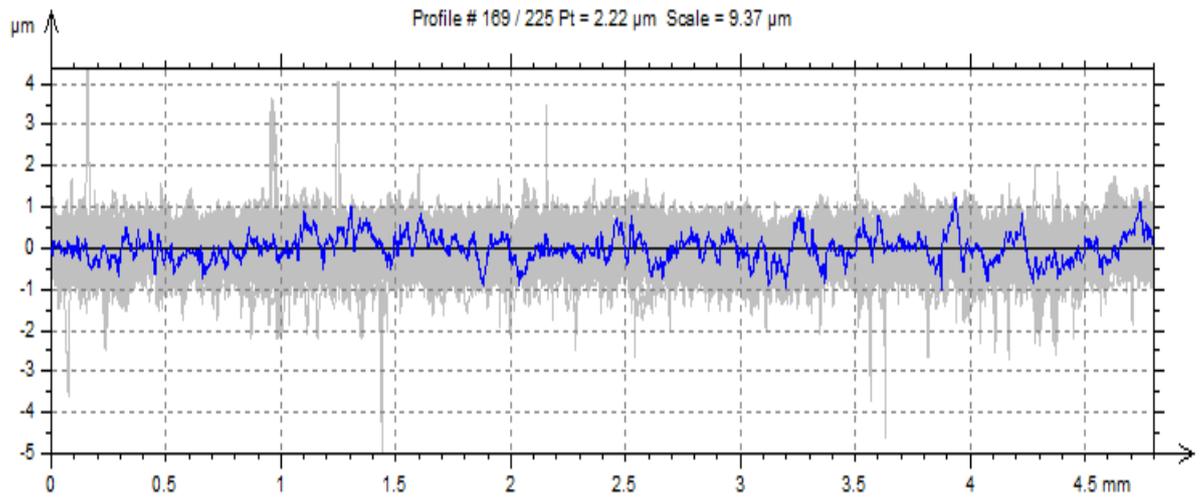
Topografia 3D das amostras do aço AISI 439 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 2



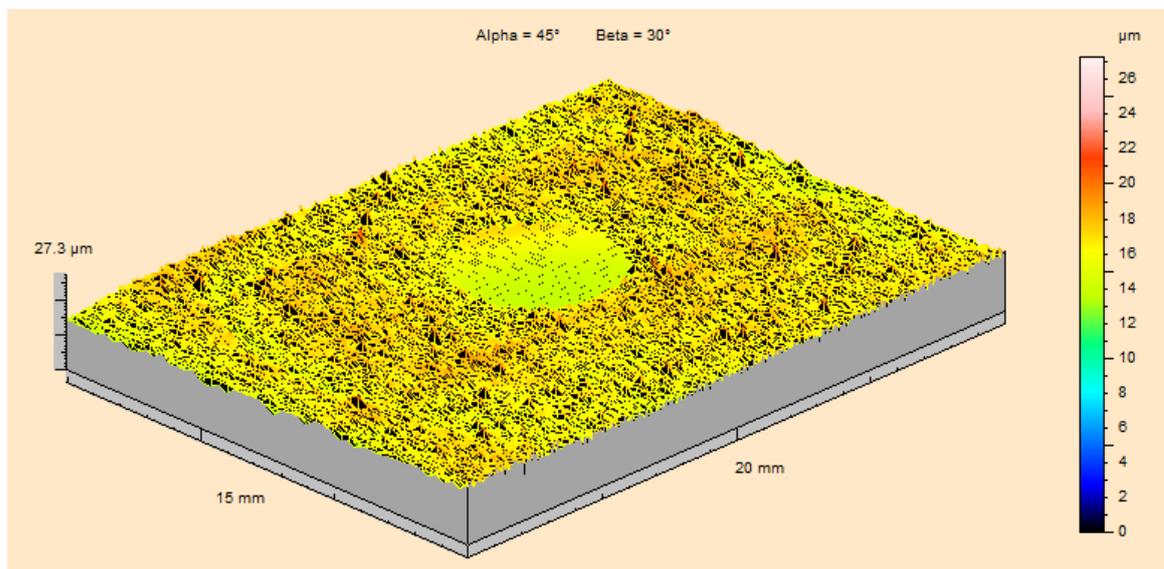
Topografia total 3D do aço AISI 444 antes do ensaio de Dip Dry



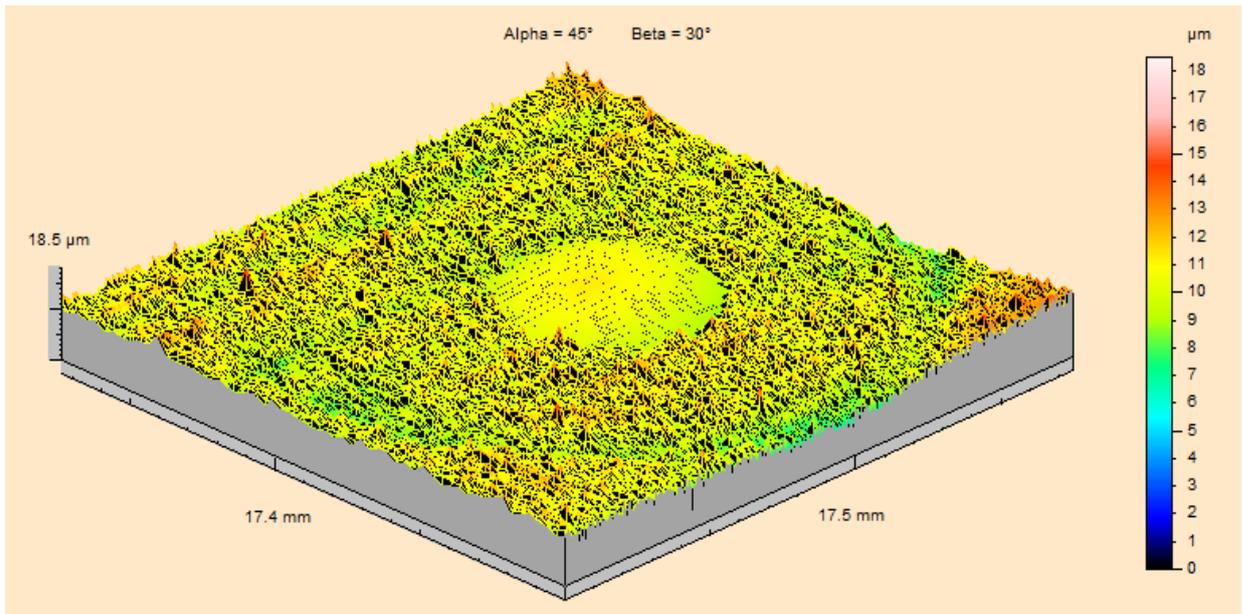
Topografia total 3D área circulada do aço AISI 444 antes do ensaio de Dip Dry



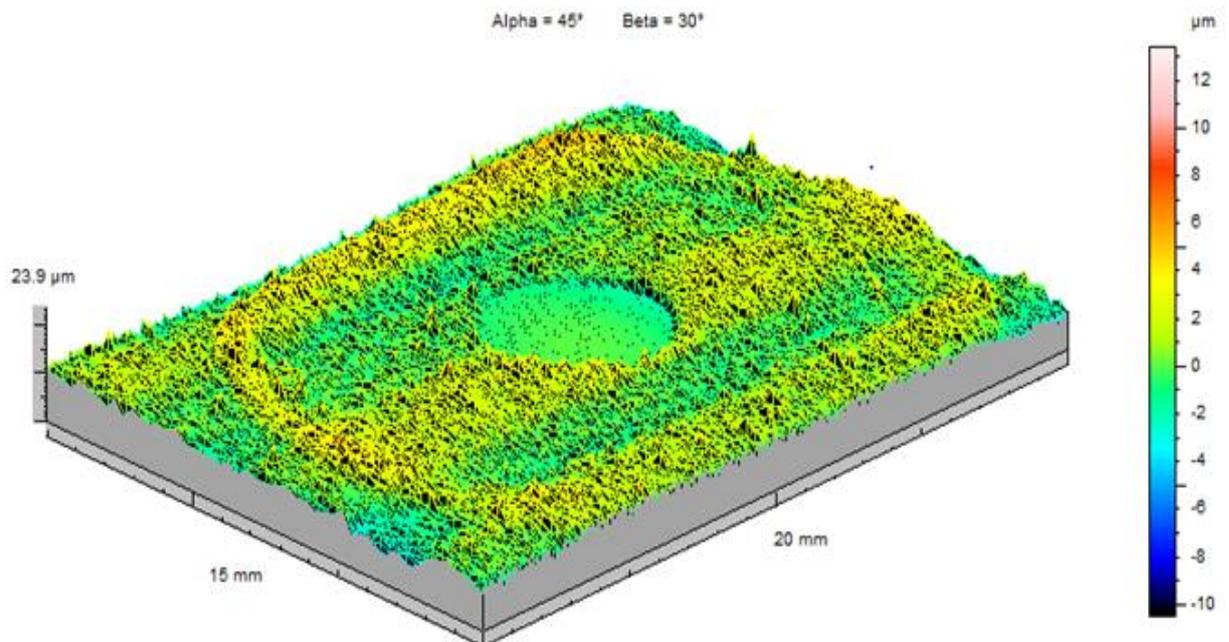
Perfil topográfico sem efeito de forma do aço AISI 444 antes do ensaio de Dip Dry



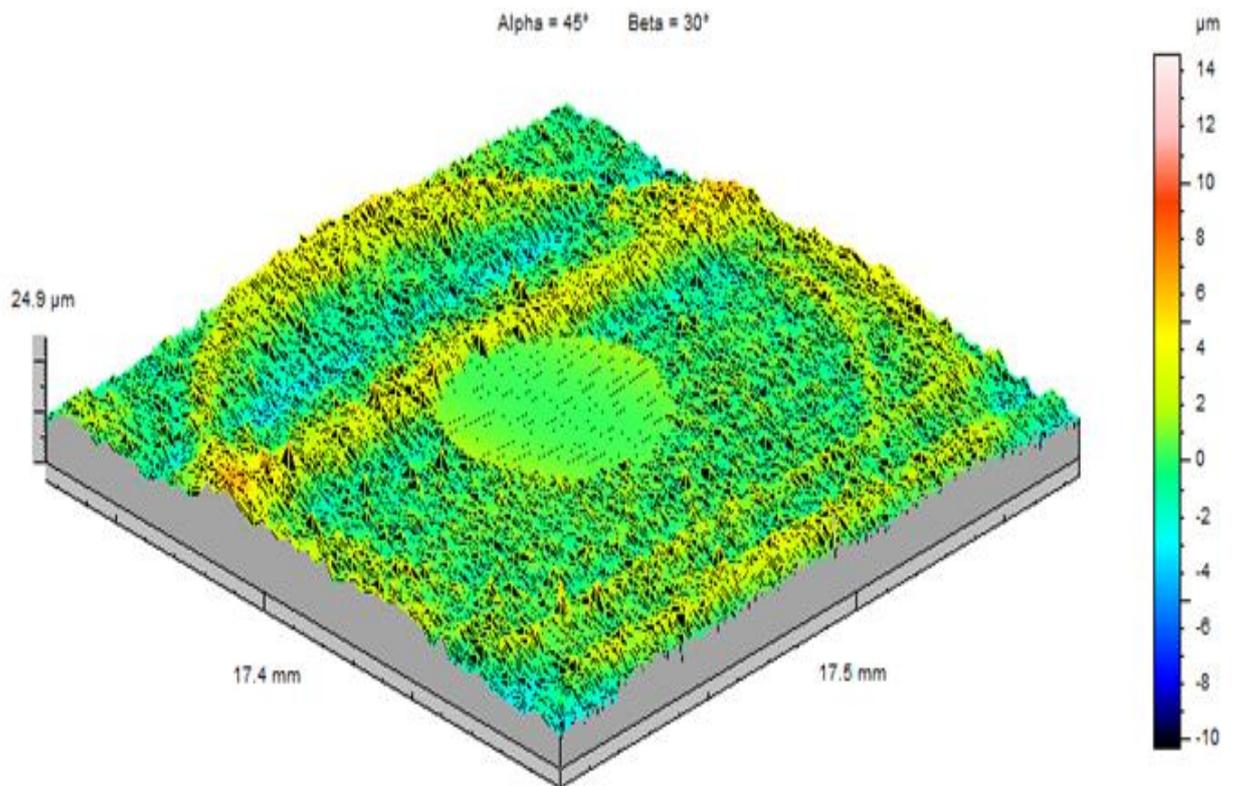
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 1



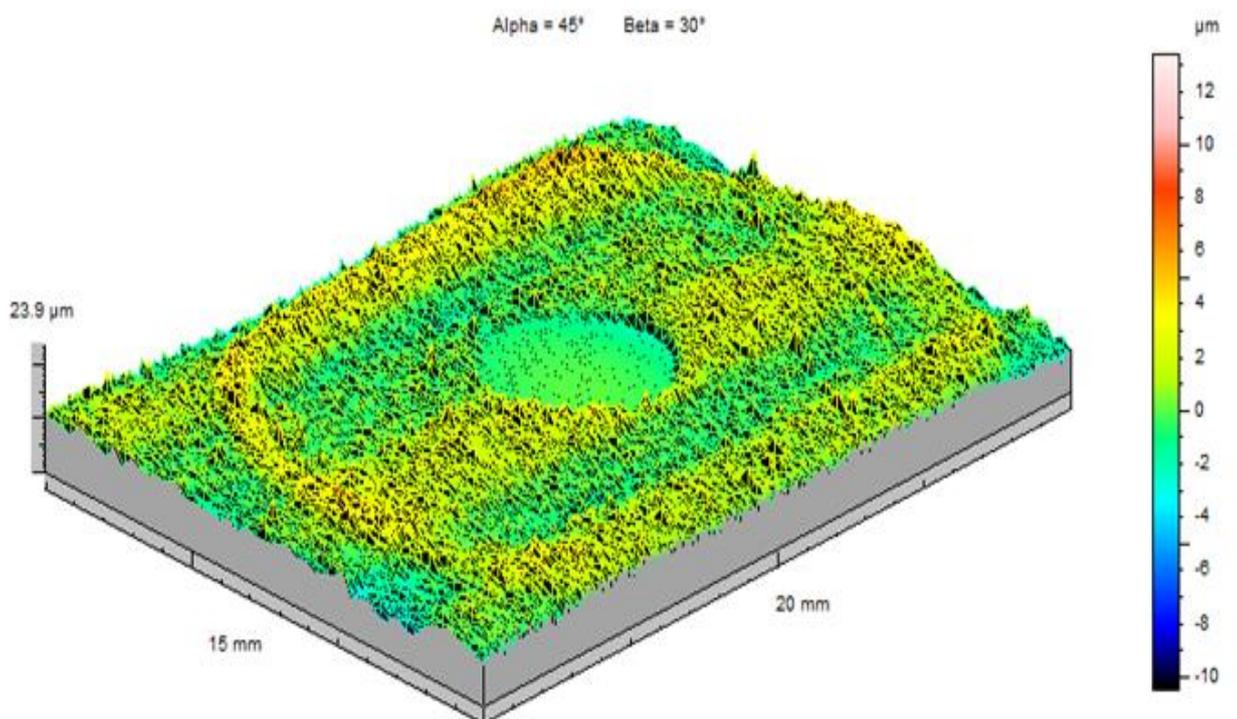
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 2



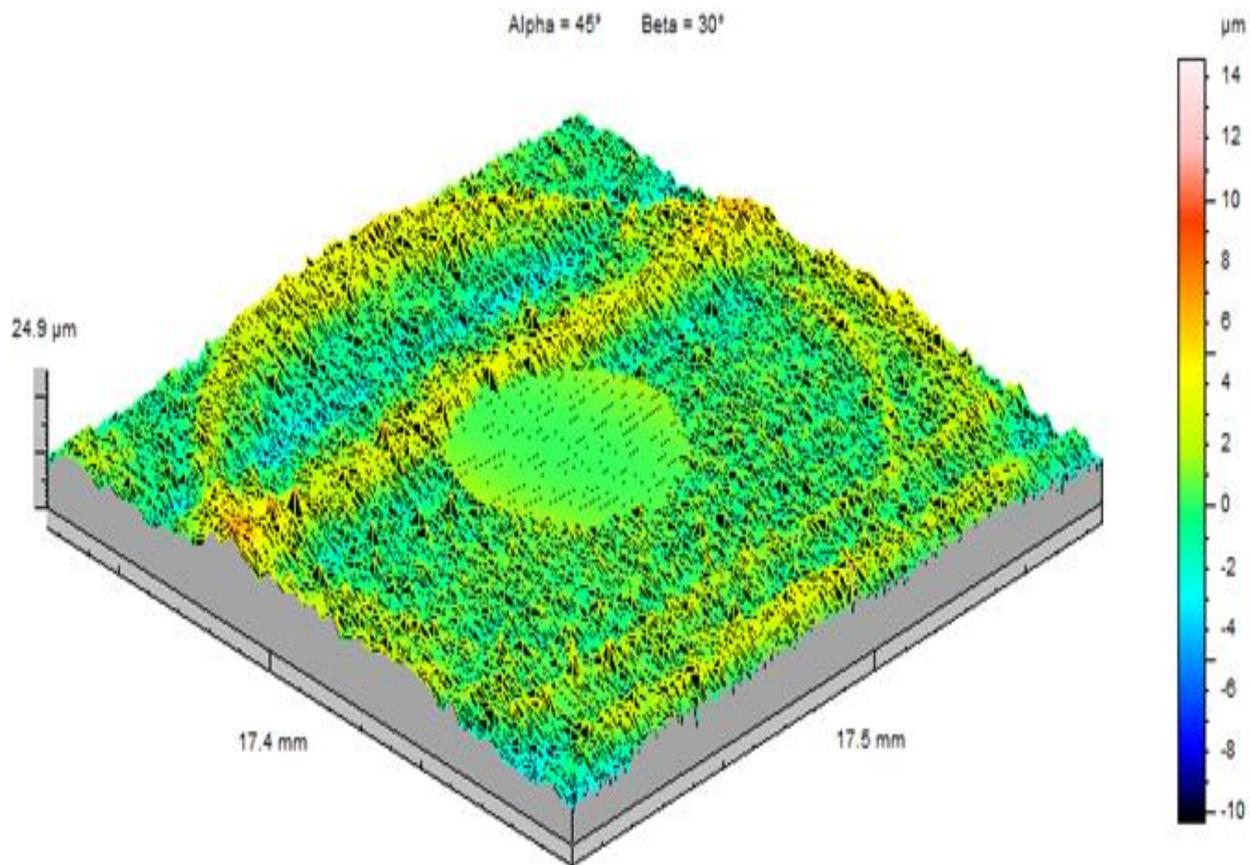
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 1



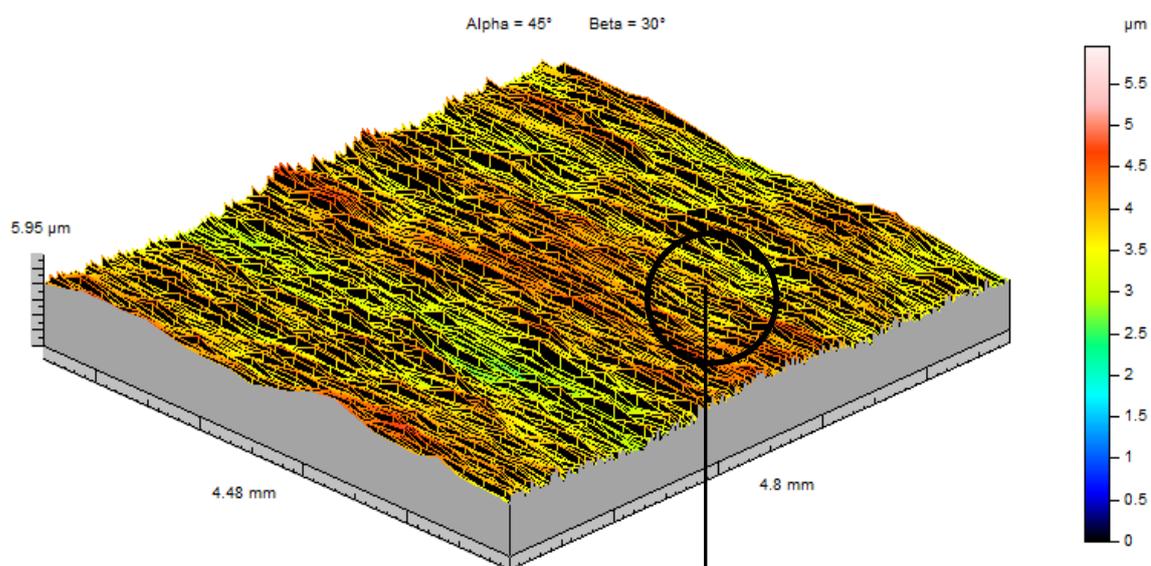
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 2



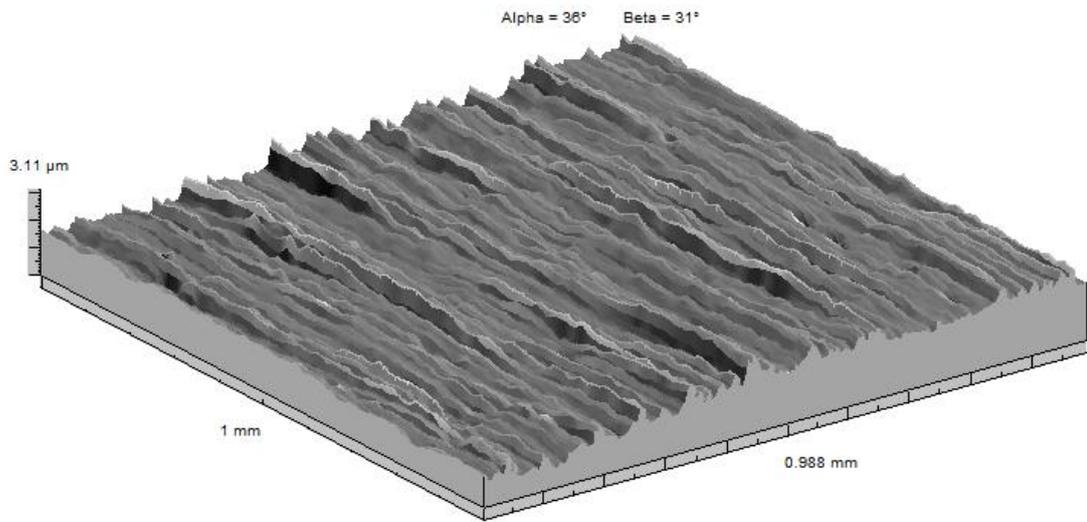
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 1



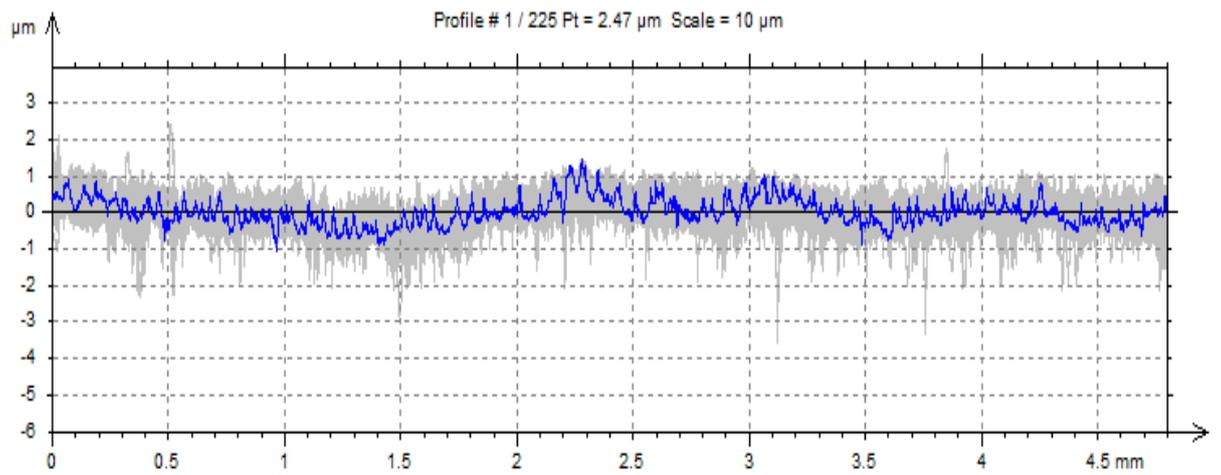
Topografia 3D das amostras do aço AISI 444 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 2



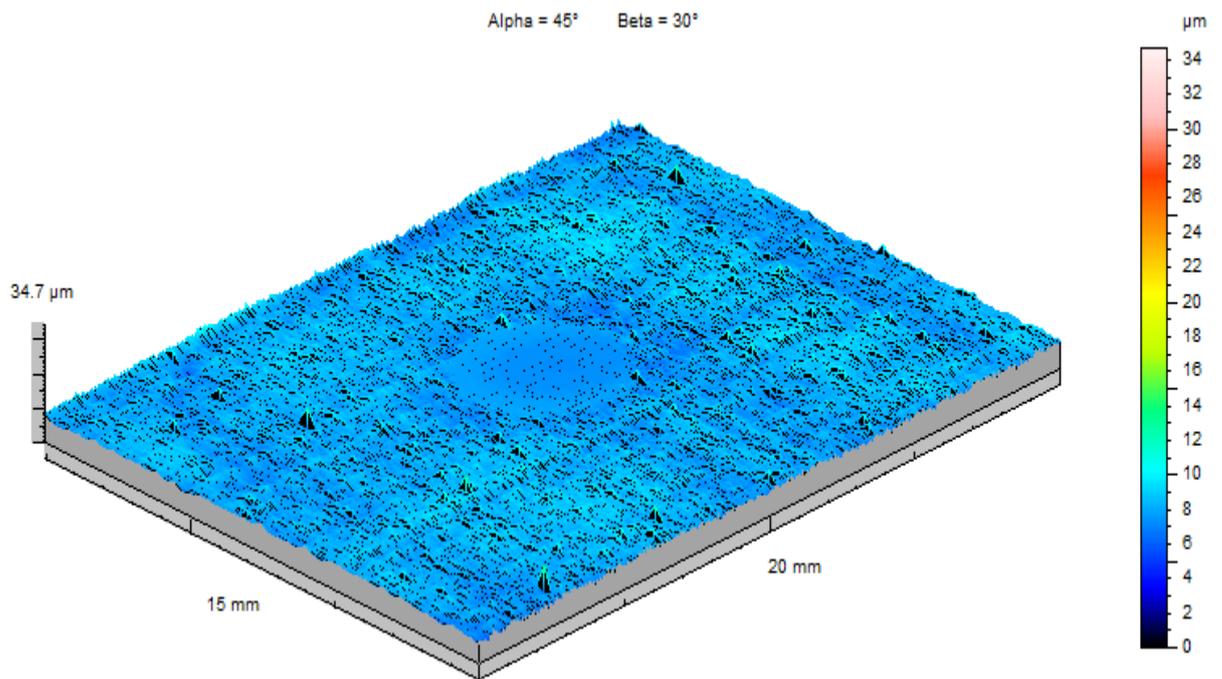
Topografia total 3D do aço AISI 398 antes do ensaio de Dip Dry



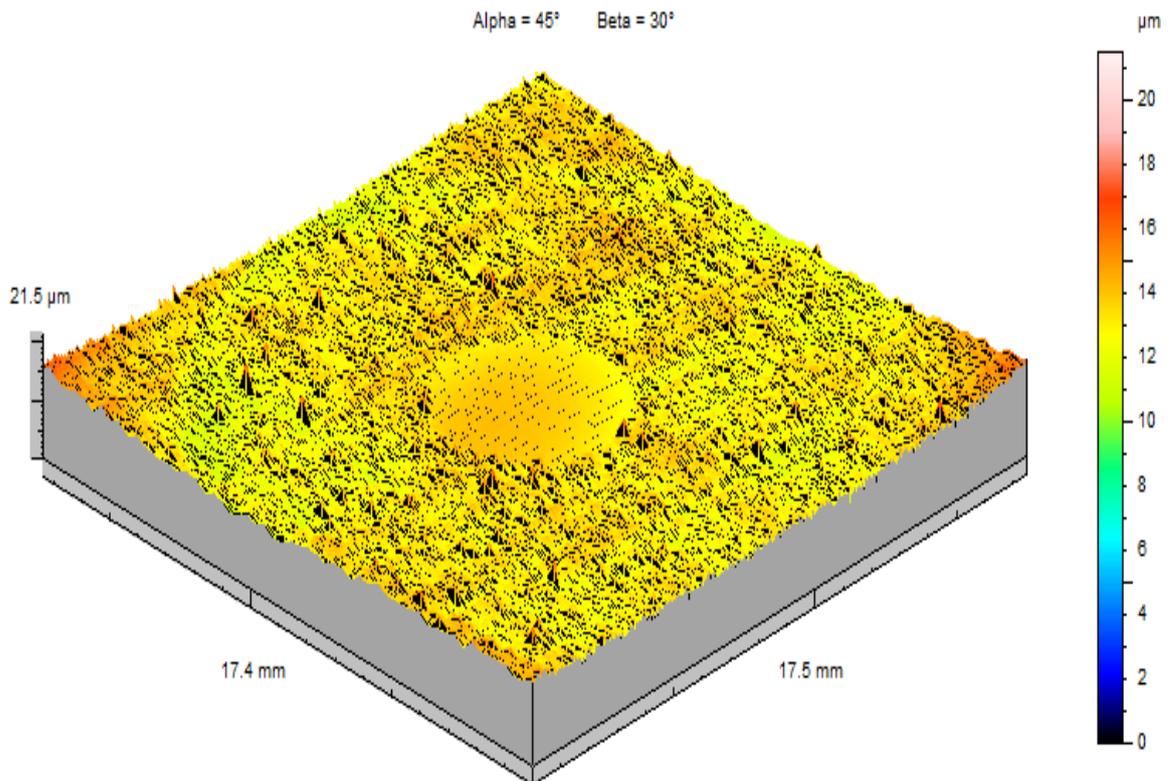
Topografia total 3D área circularada do aço AISI 398 antes do ensaio de Dip Dry



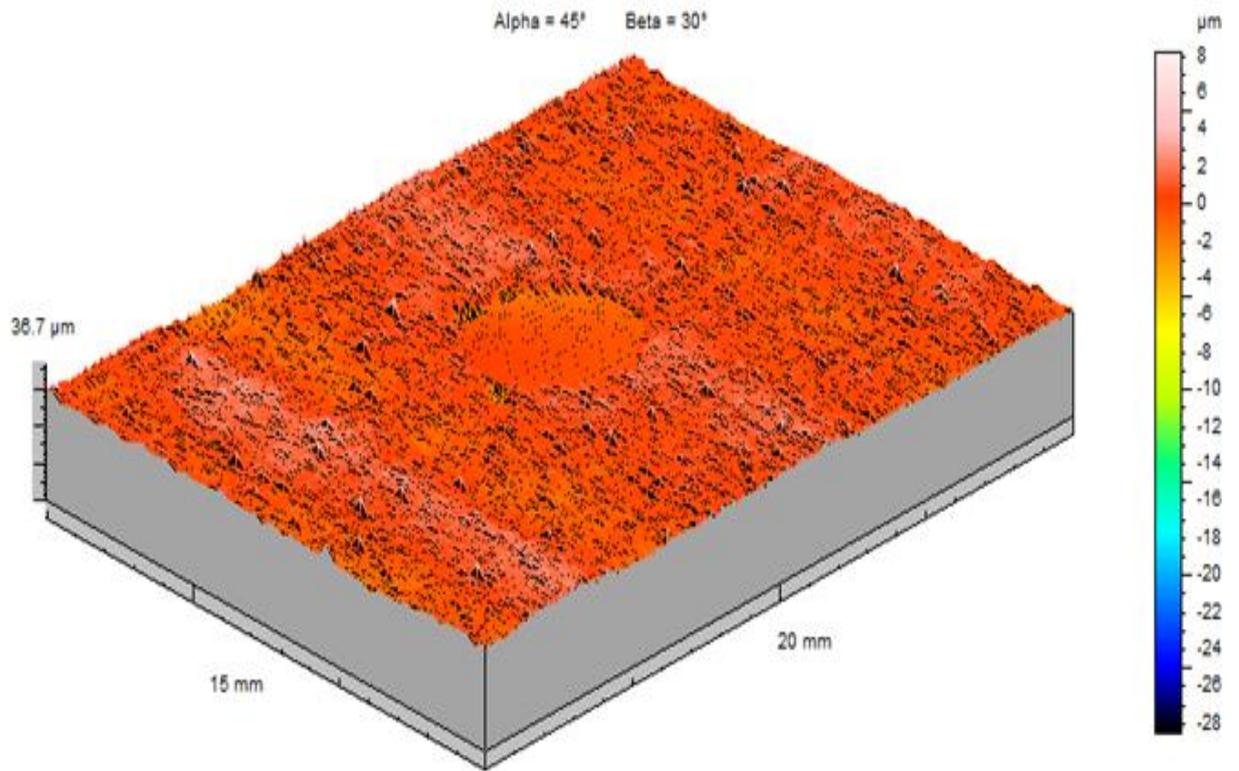
Perfil topográfico sem efeito de forma do aço AISI 398 antes do ensaio de Dip Dry



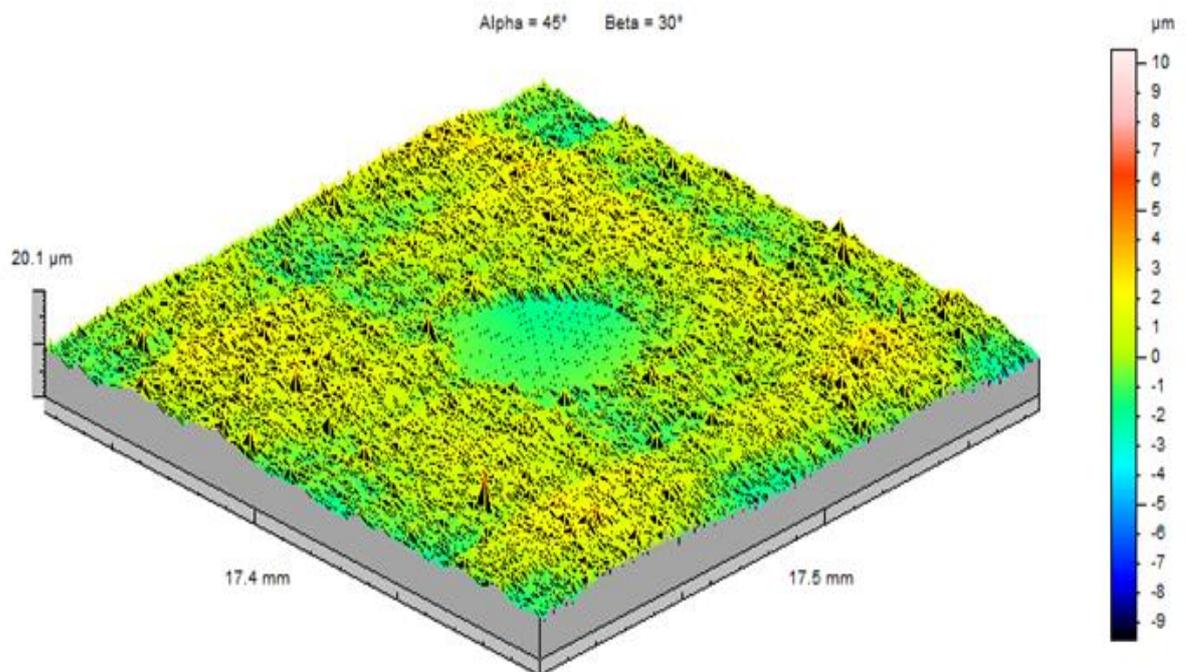
Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 1



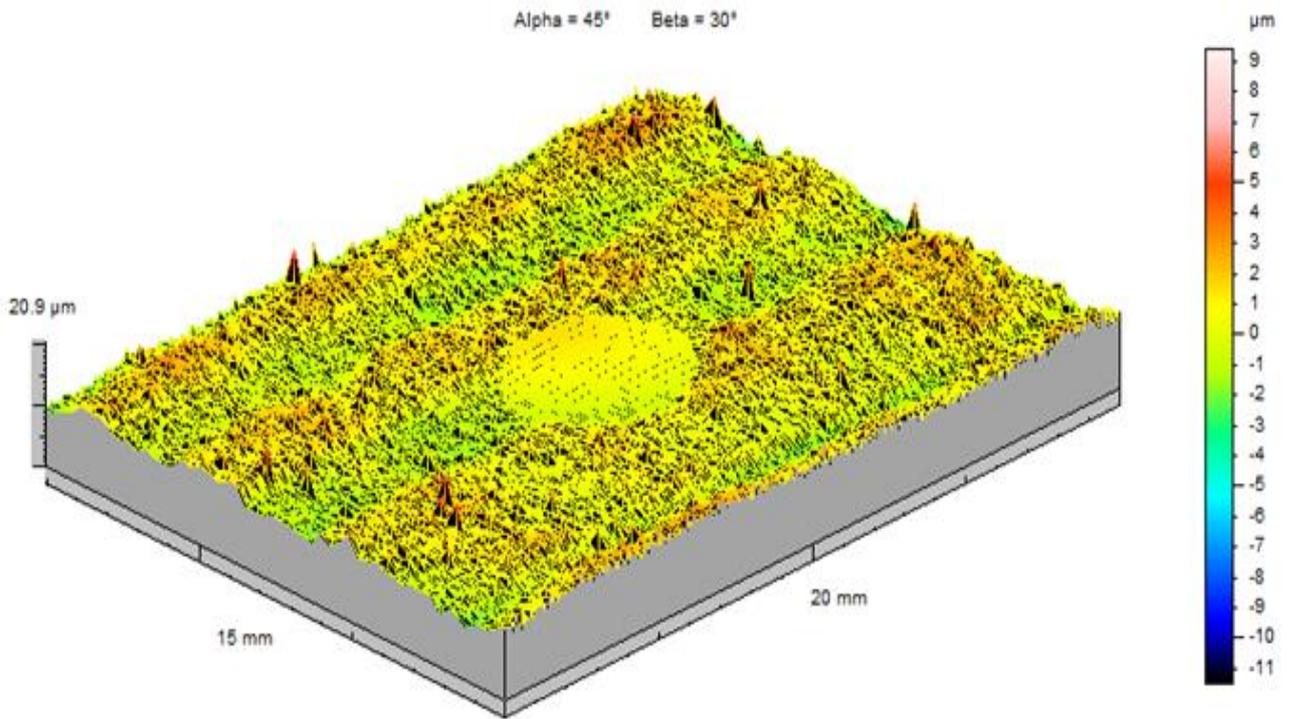
Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 500 horas de Dip Dry do lado 2



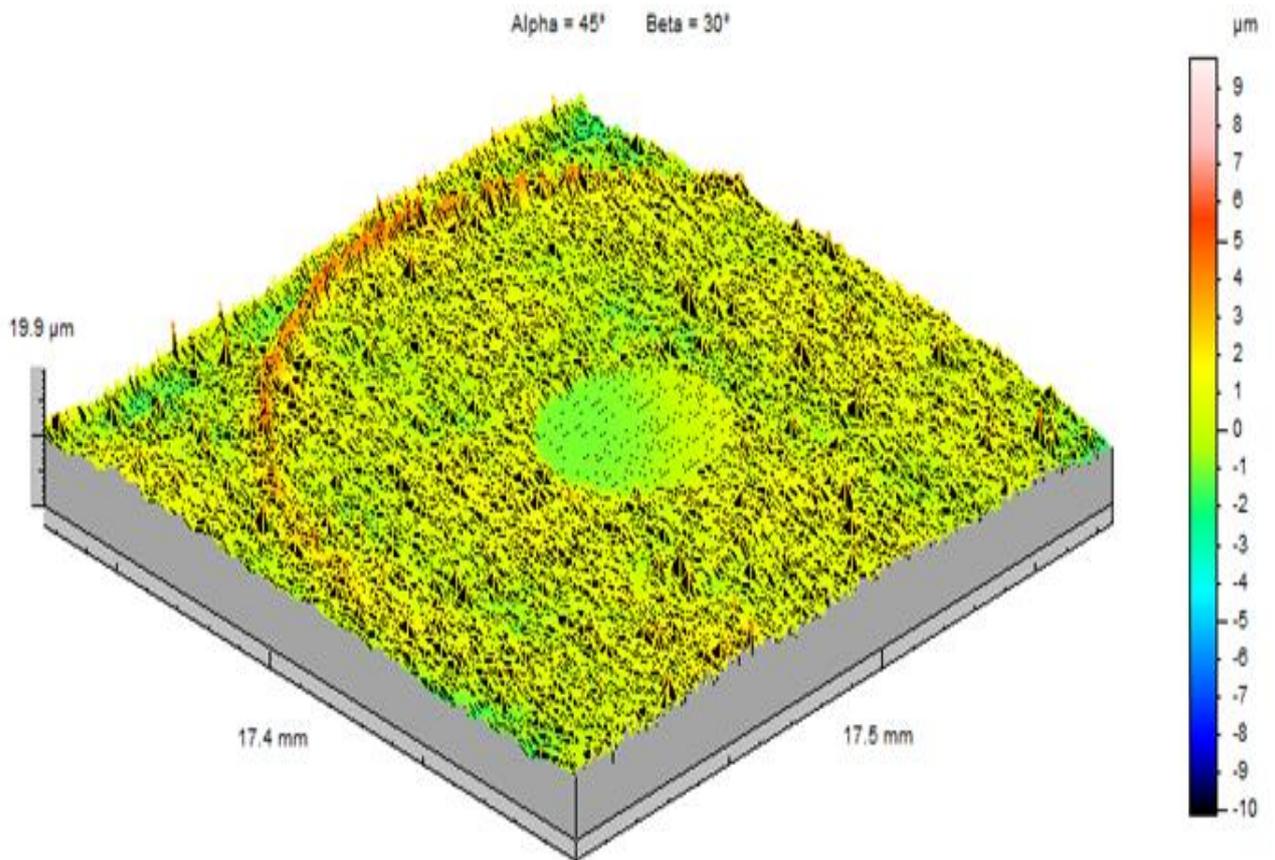
Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 1



Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 1000 horas de Dip Dry do lado 2

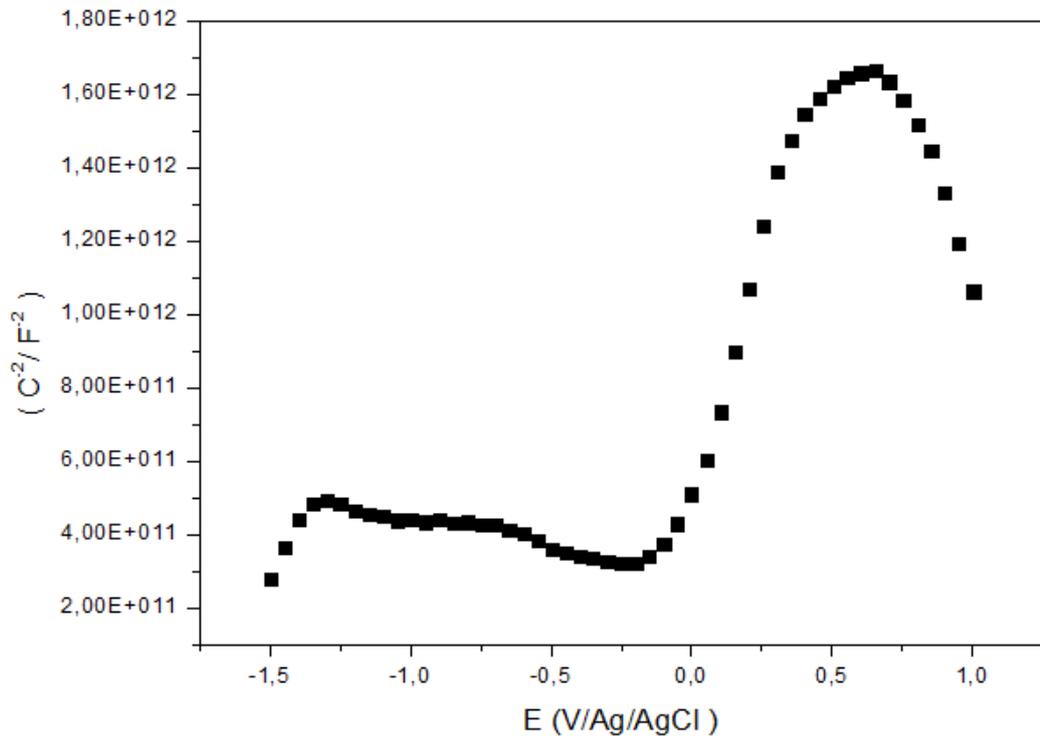


Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 1

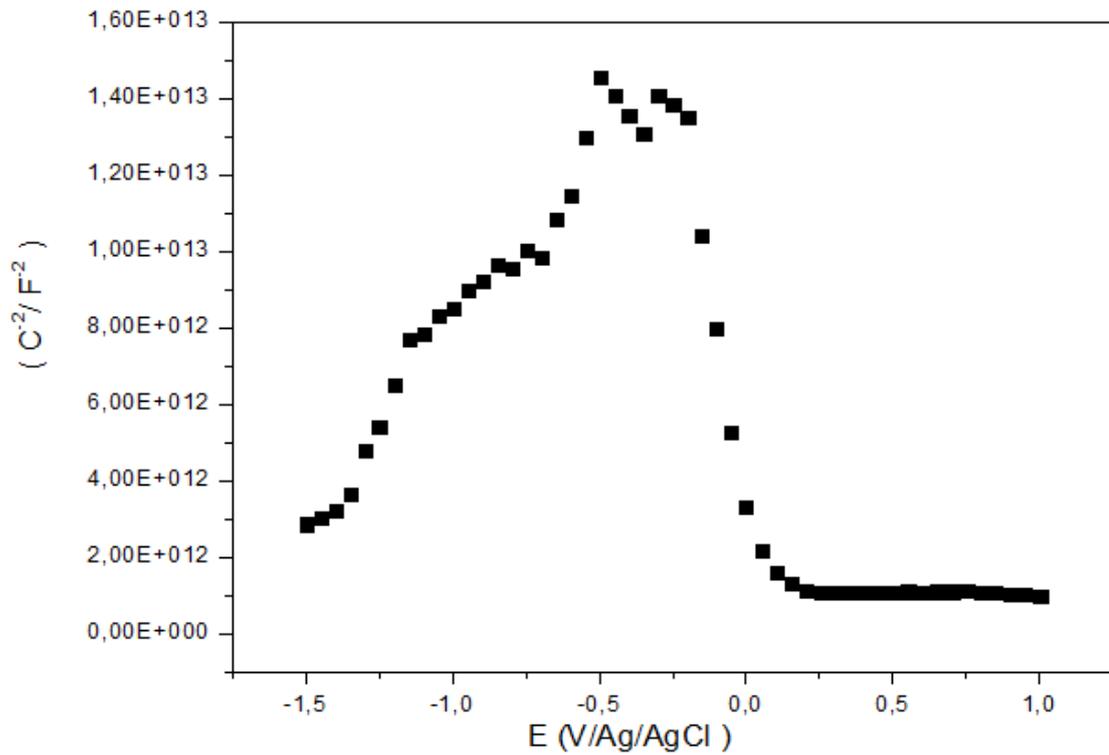


Topografia 3D das amostras do aço AISI 398 após o teste de 1500 horas de Dip Dry do lado 2

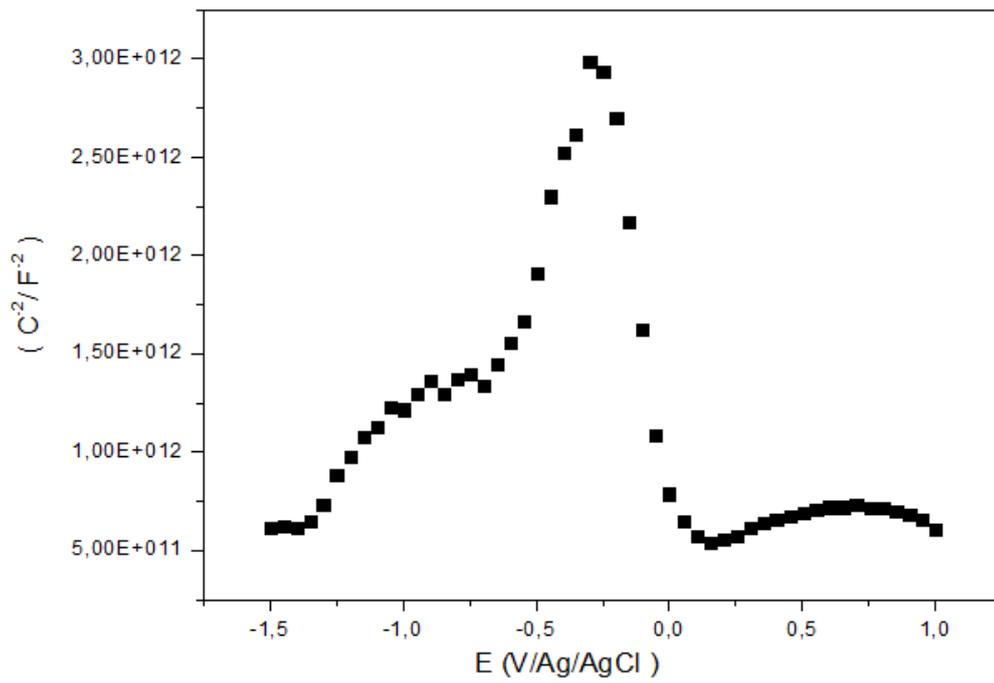
## ANEXO II



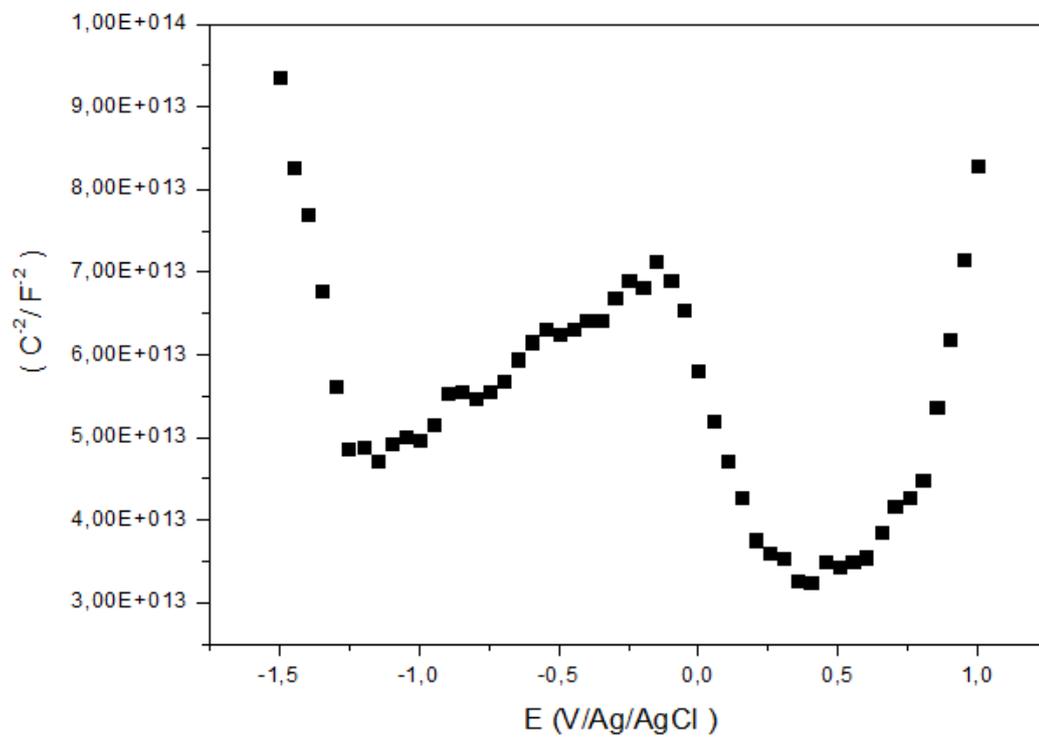
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 409 após teste de 500 horas de Dip Dry



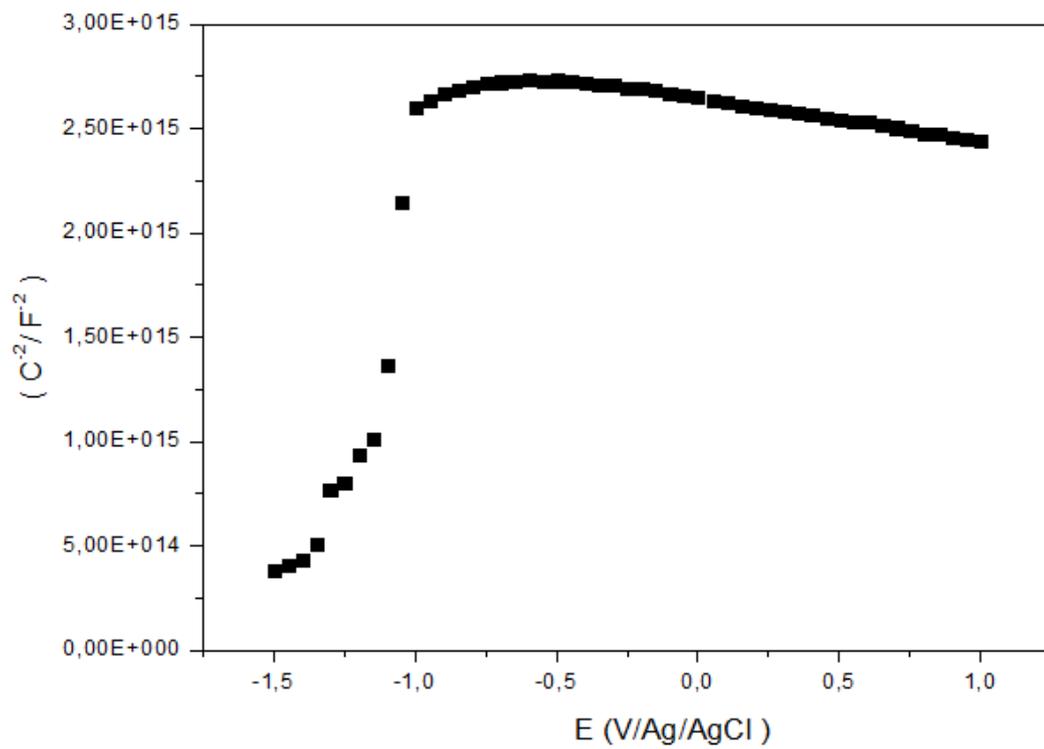
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 409 após teste de 1000 horas de Dip Dry



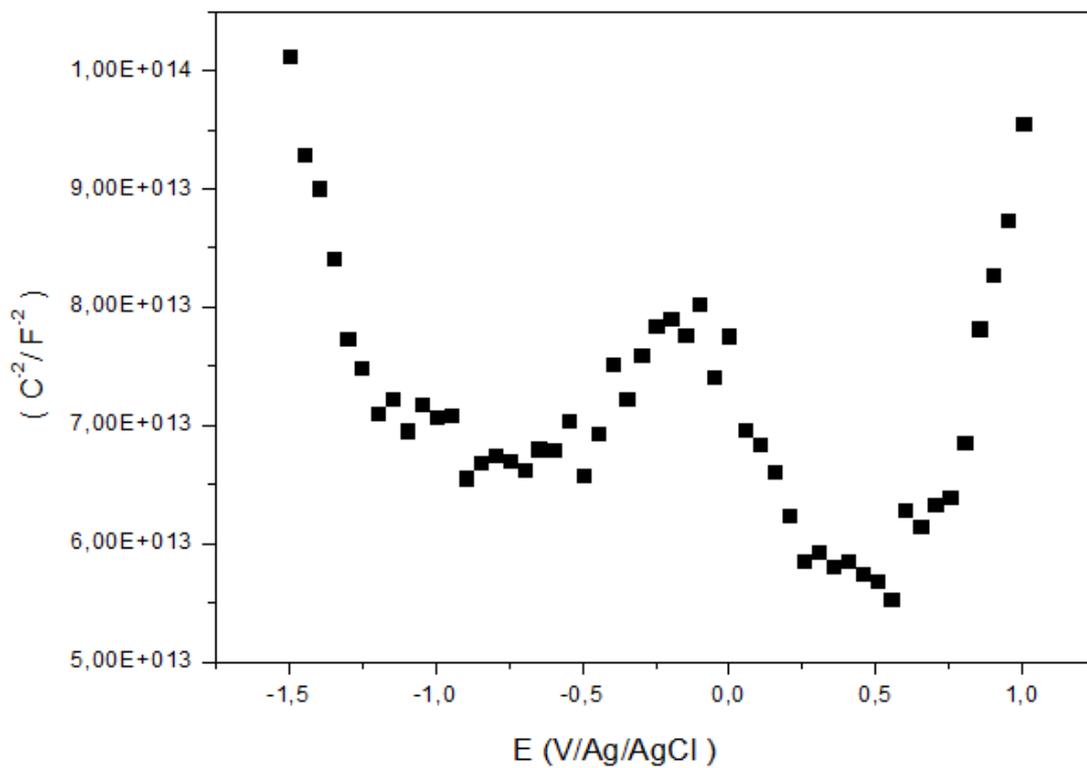
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 409 após teste de 1500 horas de Dip Dry



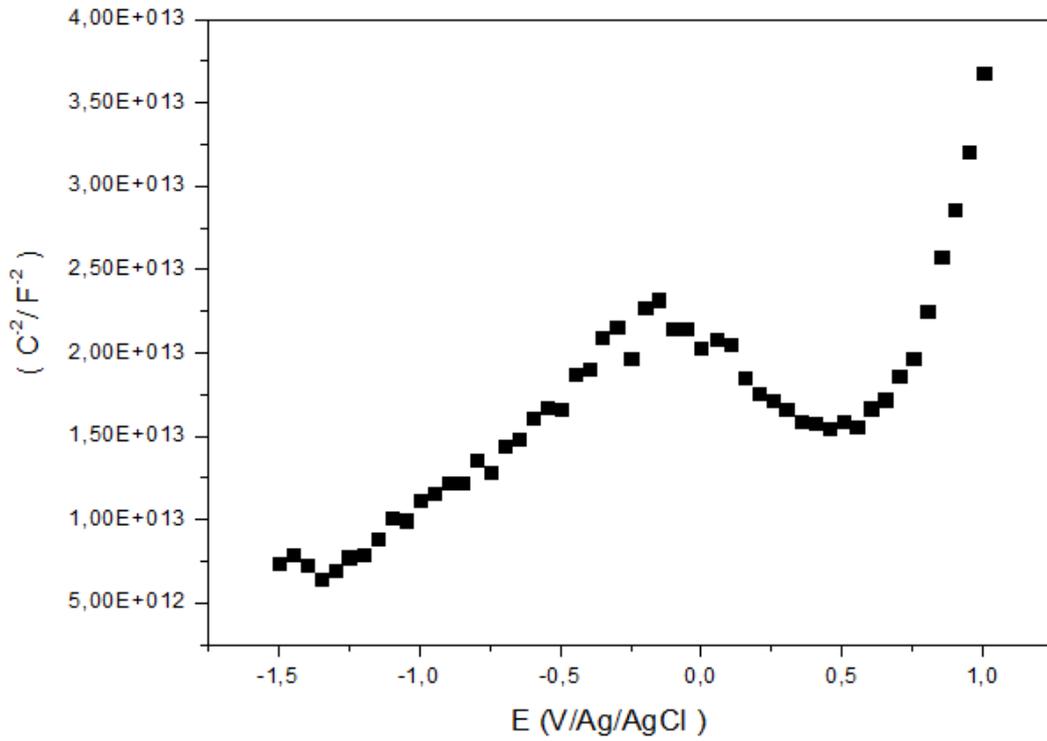
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 439 após teste de 500 horas de Dip Dry



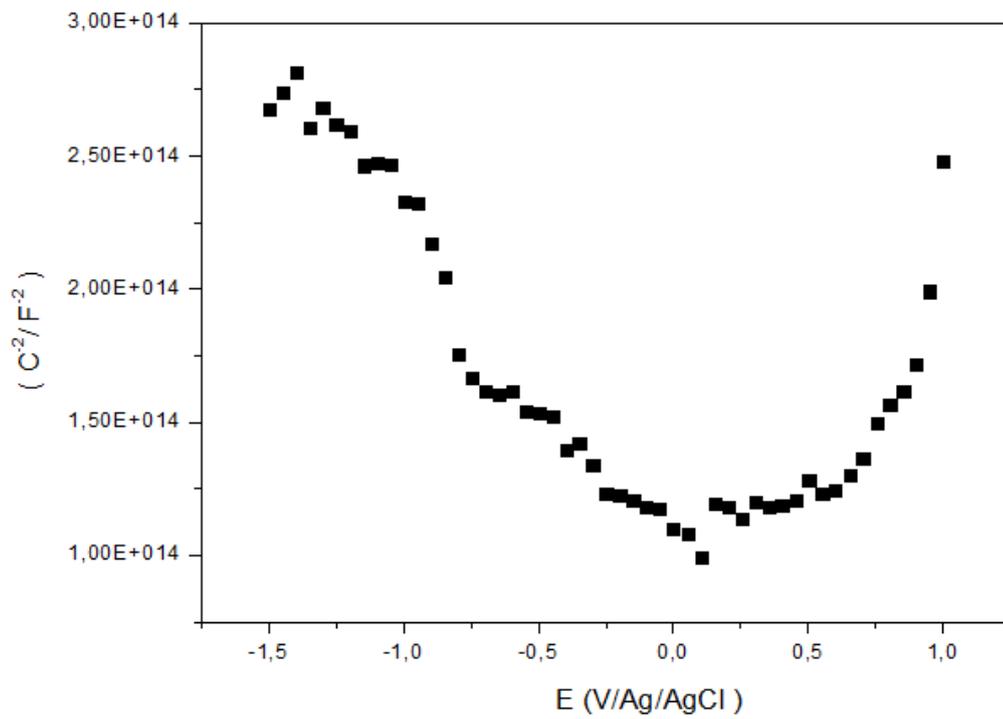
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 439 após teste de 1000 horas de Dip Dry



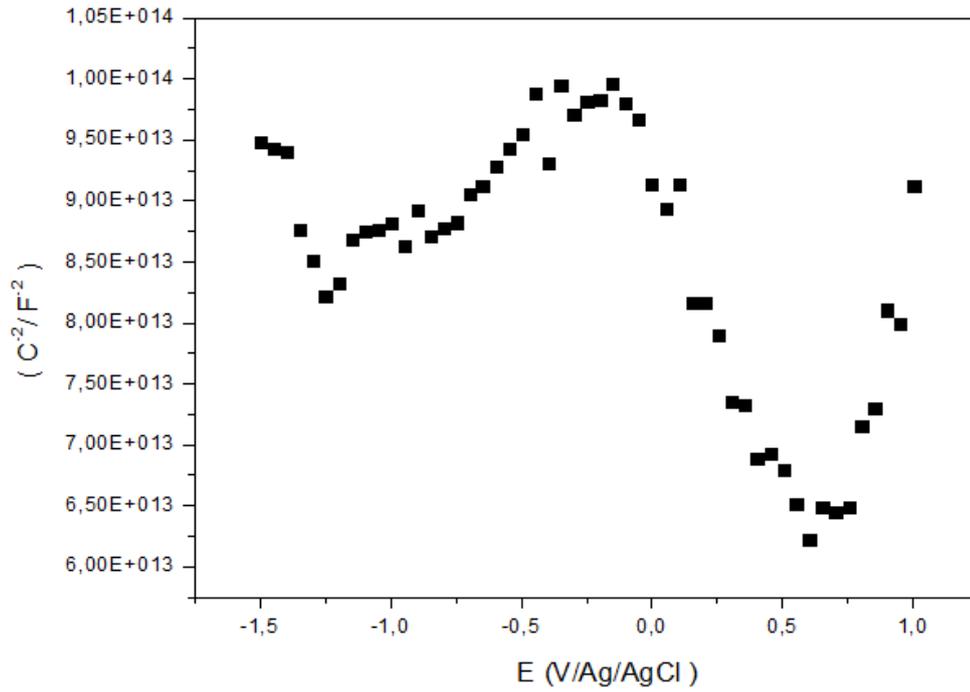
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 439 após teste de 1500 horas de Dip Dry



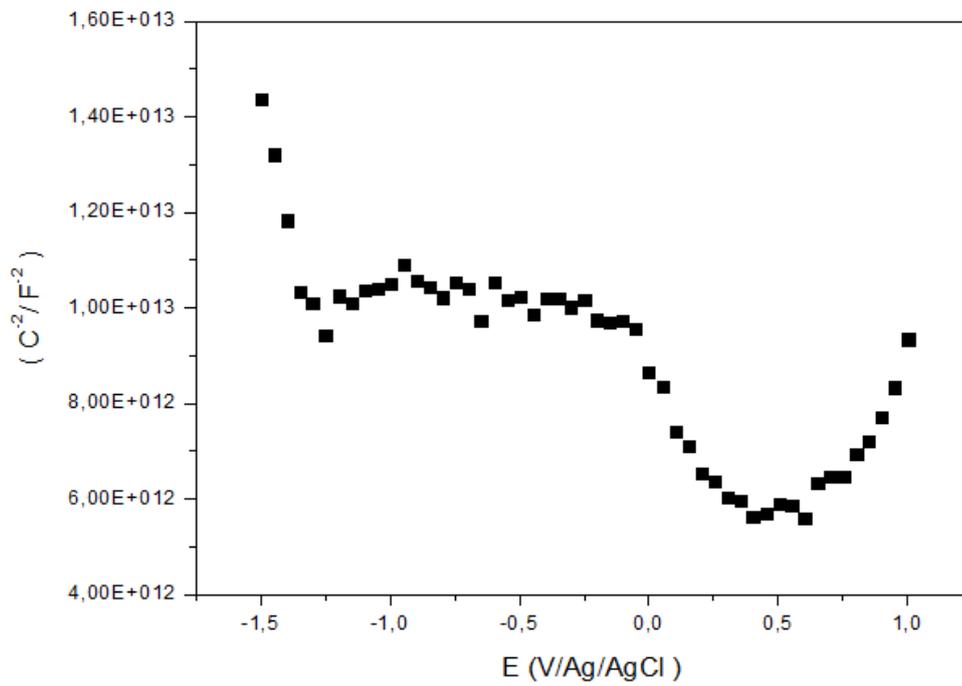
Curva de Mott Schottky para o aço AISI 444 após teste de 500 horas de Dip Dry



Curva de Mott Schottky para o aço AISI 444 após teste de 1000 horas de Dip Dry



Curva de Mott Schottky para o aço AISI 444 após teste de 1500 horas de Dip Dry



Curva de Mott Schottky para o aço AISI 398 após teste de 500 horas de Dip Dry

