

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em solução aquosa com adição de álcool e de sais contendo cloreto

Marcela R. Menezes¹, Margareth S. Andrade², Rosa M. R. Junqueira³

Abstract

Automotive components such as the exhaust system of vehicles are subject to corrosive processes caused by condensates formed from the gases of combustion engines driven by alcohol or gasoline. These condensates have in their chemical composition chloride ions that are harmful to stainless steel. With this motivation, in this study it was investigated the corrosion resistance of ferritic stainless steels AISI 439 and 409 compared to an austenitic AISI 304 in a synthetic alcoholic solution containing chloride. The surface morphology and chemical composition of inclusions and precipitates were analyzed by using a scanning electron microscope with EDS microanalyser. An atomic force microscopy with Kelvin probe was also used to complete these analyses by acquiring topography and potential images. The susceptibility to pit formation was evaluated from anodic polarization curves in synthetic alcoholic solution. The results indicate a similar behavior for the ferritic 439 and 409 grades and for the austenitic 304 grade, indicating a good corrosion resistance without pitting.

Resumo

Componentes automotivos tais como o sistema de exaustão dos estão sujeitos a processos corrosivos provenientes de condensados formados a partir de gases de combustão de motores movidos a álcool ou gasolina. Esses condensados possuem em sua composição química íons cloretos que são agressivos aos aços inoxidáveis. Com esta motivação, no presente trabalho, foi investigada a resistência à corrosão dos aços ferríticos ABNT 439 e 409 e do austenítico ABNT 304, em solução de ensaio contendo cloreto. Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura com microanalisador EDS acoplado, para análise da composição química das segundas fases dos aços e microscopia de força atômica com sonda Kelvin para obtenção de imagens de potencial. Foram levantadas curvas de polarização anódica, nas quais foi avaliada a susceptibilidade à formação de pites. Concluiu-se que a resistência à corrosão dos três aços estudados em solução de ensaio, contendo íon cloretos, foi igualmente alta, não sendo observada formação de pites, sugerindo que não ocorreu rompimento do filme passivo destes aços.

Palavras-chave: resistência à corrosão, potencial de pite, polarização anódica, sistema de exaustão de veículos.

¹ Mestre, Químico Industrial – Universidade Federal de Ouro Preto

² Dr-Físico - Fundação Centro Tecnológico de Minas

³ Dr.-Engenheiro-químico - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

Introdução

A busca por materiais que apresentem maior durabilidade e menor custo tem promovido pesquisas direcionadas à substituição de materiais tradicionais por outros que atendam melhor às aplicações a que destinam. Nesse contexto está incluída a indústria automobilística que sempre procura materiais alternativos para a fabricação de componentes mais adequados às exigências impostas pelos órgãos ambientais no que se refere à emissão de poluentes gasosos e também para atender a demanda dos consumidores por veículos mais econômicos e mais duráveis.

Componentes automotivos tais como os do sistema de exaustão dos veículos estão sujeitos à processos corrosivos provenientes de condensados formados a partir dos gases de combustão de motores movidos a álcool ou gasolina. A presença de cloretos nos condensados resulta em processos de corrosão por pite, danificando com o tempo os materiais em contato com estes condensados. Por este motivo, na seleção de materiais para os sistemas de exaustão é fundamental que este fato seja considerado. O uso do aço inoxidável é bastante difundido quando se trata de sistemas de exaustão de veículos por apresentarem, dentre outros fatores, considerável resistência à corrosão.

A corrosão por pite tem sido bastante estudada nas últimas décadas ^[1-5]. Os pites são geralmente causados por heterogeneidades na microestrutura, muitas vezes intencionalmente desenvolvidas para melhorar as propriedades mecânicas do material. Em decorrência disto as fases formam pares galvânicos com a matriz, o que propicia sítios preferenciais para ataques localizados ^[3]. Recentemente técnicas de alta resolução lateral como a microscopia de força atômica tem sido utilizada para realização de caracterização das segundas fases ^[6,7]. Neste caso as imagens de potencial obtidas por microscopia de força atômica com utilização de sonda kelvin podem mapear os pares galvânicos de constituintes microestruturais com a matriz, possibilitando a identificação de sítios preferenciais para formação dos pites ^[8].

O presente trabalho teve como objetivo a análise da resistência à corrosão dos aços ferríticos ABNT 439 e 409, comparativamente ao austenítico ABNT 304, em solução de ensaio contendo cloreto.

Material e Métodos

A composição química das amostras analisadas está apresentada na Tabela 1.

Caracterização das amostras

Preparação metalográfica

Amostras dos aços ABNT 304, ABNT 439 e ABNT 409 foram cortadas na dimensão de 1x1cm e embutidas em resina tipo epóxi para análise metalográfica. A superfície da chapa foi lixada com lixas d'água de granulação de 320 a 1500 *mesh* girando-se a amostra em 90° após utilização de cada lixa. Em seguida, foram polidas mecanicamente em panos embebidos em suspensão de diamante na sequência de 3 e 1µm por cerca de 10 minutos. Após polimento, as amostras foram lavadas com detergente comum e imersas por cerca de 3 minutos em álcool num dispositivo de ultra-som e secas com ar quente. Para evidenciar a microestrutura das

amostras foram utilizados reagentes químicos adequados para cada tipo de amostra: glicerégia para o aço 304, água-régia para o 439 e Vilela para o 409.

Análise de precipitados e inclusões

Foram adquiridas imagens de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura da JEOL modelo 6360 LB com sistema de energia dispersiva (EDS) acoplado. Para aquisição das imagens e coleta dos espectros de EDS foi utilizado um potencial de aceleração de 25 kV.

Foram também adquiridas em um microscópio de força atômica da *Digital Instruments* do tipo *Dimension* 3100 com um controlador IIIA, imagens topográficas no modo contato para apoio ao estudo da microestrutura dos aços em estudo e utilizando-se uma sonda kelvin (SKPFM) no modo *lift* para adquirir imagens de potencial nas regiões de precipitados e inclusões.

Medidas eletroquímicas

Preparação das amostras

As amostras dos quatro aços foram cortadas com área de 1cm^2 . O verso da chapa foi fixado com tinta prata a um cabo elétrico de fios de cobre. Em seguida as amostras foram embutidas em uma resina que era a mistura na proporção de 3:1 de resina *Colophny* de fabricação da BDH e cera de abelha tipo *Fluka Beewax* da *Sigma-Aldrich*, em seguida lavadas com detergente e água e enxaguadas abundantemente com água destilada e secas com ar comprimido.

Preparo da solução

A solução de ensaio foi preparada utilizando-se: nitrito de sódio (NaNO_2), sulfato de potássio (K_2SO_4), cloreto de cálcio (CaCl_2) e 2mL de etanol completando-se com água bi-distilada tipo 1 para um litro de solução.

Na Tabela 2 estão apresentados os teores dos ânions presentes na solução de ensaio.

Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica

O estudo eletroquímico dos aços foi realizado a partir da análise dos parâmetros eletroquímicos retirados das curvas de polarização potenciodinâmica anódica utilizando-se amostras dos aços no estado como recebidos, solução de ensaio contendo cloreto, varredura de potencial de -0,4V a 1,5V, velocidade de varredura de 1mV/s. As amostras foram embutidas e em seguida lavadas e desaeradas com nitrogênio gasoso por 30 minutos. Os ensaios foram conduzidos em um sistema potencioestado/galvanostato PGSTAT 20 da AUTOLAB. Foi utilizada uma célula eletroquímica provida de três eletrodos onde se utilizou como eletrodo de trabalho os aços inoxidáveis 304, 439, 409, uma chapa de platina como contra-eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de quase-referência de prata (EQRPA). O mínimo de cinco curvas de polarização anódica foram levantadas para cada tipo de aço na temperatura ambiente. A varredura do potencial sempre iniciou-se após 5 minutos de imersão. Para serem evitadas correntes de interferência, o sistema foi colocado numa gaiola de Faraday.

Resultados e Discussão

Análise de precipitados e de inclusões

Na Figura 1 estão ilustrados alguns espectros representativos de energia dispersiva da matriz e das segundas fases (precipitados e/ou inclusões) do aço 409 e a Tabela 3 apresenta a composição química das segundas fases presentes em todos os aços estudados.

Analisando-se as imagens da Figura 1, percebe-se que há uma diversidade de composições químicas dos precipitados e inclusões. O aço 304 apresentou sulfetos de Mn e inclusões complexas contendo óxidos. Nos outros aços, foram observados precipitados de carbonitreto de titânio (aços 409), carbonitreto de titânio e nióbio (aço 439), algumas vezes associados a inclusões de Ca, Mg, Zr, Al, provavelmente provenientes do refratário do forno.

Para investigar a possibilidade de ocorrência de pites nas regiões de precipitados foi utilizada a microscopia de força atômica por sonda Kelvin (SKPFM). Imagens de topografia e potencial obtidas por esta técnica para o aço 439 em regiões com presença de segundas fases estão apresentadas na Figura 2. Nesta Figura está ilustrada uma região de ocorrência de heterogeneidade observada na superfície do aço 439 que resultou em diferenças de potencial, não sendo possível entretanto observar a presença de pites na região estudada. Acredita-se que para detectar com certeza a presença de pites seja necessário adquirir estas imagens na condição “in situ” durante um ensaio de corrosão por pite.

A diferença de potencial normalmente existente entre precipitados e matriz é citada na literatura como potencial Volta ^[9,10]. Este potencial tem sido atribuído à diferença de entre uma fase em relação à matriz, como é mostrado no perfil de potencial do aço 439 (Figura 2). Entretanto, sabe-se que a relação entre o potencial Volta e a eletroquímica local é relevante, mas não é trivial, uma vez que a topografia da amostra às vezes pode resultar em artefatos na imagem de potencial. Outro fato a ser considerado são as eventuais contribuições do sinal da alavanca do microscópio de força atômica, que em alguns casos podem até resultar na inversão do contraste conforme pontuado por Rohwerder, (2007) ^[10]. De acordo com este autor, ao ser utilizada a técnica de microscopia de força atômica com sonda Kelvin, deve-se levar em consideração todas as possibilidades de artefatos na interpretação dos resultados.

Estudos apresentados na literatura ^[3,4] comentam que próximo a essas segundas fases presentes nos aços estão os pontos preferenciais de formação de pites e que a diferença de potencial existente entre a matriz e as partículas intermetálicas resulta na geração de um par galvânico naquele ponto. Ryan *et al*, (2002) ^[11] apresentaram uma evidência microanalítica que regiões de depleção de cromo ocorrem em torno de inclusões de sulfeto e então levantaram a hipótese que isso fosse a causa da iniciação de pites em torno das inclusões. Entretanto, Meng e colaboradores, (2004) ^[12] não encontraram nenhuma evidência para depleção de cromo em torno de inclusões de sulfeto de manganês, mesmo em amostras idênticas àsquelas usadas por Ryan *et al*, (2002) ^[11]. No entanto, Ryan *et al*, (2002) ^[11] pontuaram que depleções de cromo ocorrem apenas em uma pequena porcentagem de inclusões e então possivelmente esse local foi perdido nos trabalhos de Meng *et al*, (2004) ^[12]. Ke e Alkire, (1995) ^[13] encontraram que o crescimento dos pites ocorre apenas próximo a inclusões de tamanho de cerca de 0,7 μm . Outros tipos de microestruturas tais como inclusões de óxidos e carbonetos encontrados nas amostras dos aços em estudo também podem ser locais propícios à formação de pites ^[14].

Avaliação da resistência à corrosão eletroquímica

As curvas de polarização anódica dos aços 304, 439, 409 em solução de ensaio estão apresentadas na Figura 3.

Não foi possível observar a presença do E_{pite} nas curvas de polarização. Isso se deve provavelmente ao fato de que a concentração de cloreto da solução de ensaio ser inferior àquela necessária para rompimento da camada passiva e posterior corrosão localizada por pites. Faleiros e Wolynech (2002) ^[1] em estudos de corrosão do aço ABNT 304 em solução de NaCl 3,5%, comentam que existe uma concentração crítica de íons agressivos tais como os cloretos para que os metais passivos expostos nestas soluções tornem-se susceptíveis à corrosão por pite. Tsutsumi *et al*, 2007 apud Matsumi *et al*, 1999 ^[15,16] reportaram que a concentração de cloreto para que ocorra a formação de pites no aço tipo 304 é de aproximadamente 6M em temperatura de 25°C para imersão em cloreto de magnésio por 20 horas. Nesse trabalho, houve a polarização da amostra que é uma condição mais agressiva que a imersão e, portanto, menores concentrações de cloreto podem provocar a formação de pites. Cunto, (2005) ^[17] realizou ensaios de polarização utilizando um condensado sintético de gasolina onde a concentração de cloreto foi de 212 mg/L. Houve formação de pites num valor aproximado de 700mV para os aços estudados. Prates (2009) ^[18] sintetizou um condensado de álcool com uma concentração de cloreto de 0,28 mg/L, não sendo também observada a formação de pites nos aços inoxidáveis estudados.

Conclusões

Na caracterização microestrutural dos aços estudados foi constatado que: o aço ABNT 304 apresenta sulfetos de manganês e inclusões complexas contendo óxidos. Nos aços ABNT 439 e 409, foram observados precipitados de carbonitretos de titânio (aços 409), carbonitretos de titânio e nióbio (aço 439), algumas vezes associados a inclusões de Ca, Mg, Zr, Al, provavelmente provenientes do refratário do forno.

Uma diferença de potencial foi constatada entre a matriz e um precipitado no aço ABNT 439, entretanto não foi constatada a presença de pites nesta região.

Ao avaliar comparativamente a resistência à corrosão eletroquímica dos aços inoxidáveis do tipo 304, 439 e 409, concluiu-se que em solução de ensaio com concentração de cloreto de 24 mg/L, não há formação de pites, ou seja, a resistência à corrosão foi igualmente alta para os três aços, sugerindo que não houve rompimento da camada passiva.

No que diz respeito à resistência à corrosão, os quatro aços estudados podem ser igualmente utilizados nos sistemas de escapamentos de veículos movidos a etanol; a seleção poderá ser feita tomando-se como referência o custo do material ou a melhor relação custo-benefício.

Referências Bibliográficas

- [1] FALLEIROS, N. A., WOLLYNEC, S. Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution, **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 2002.
- [2] JUNQUEIRA, R.M.R., SANTOS, M.R., MANFRIDINI, A.P., LOUREIRO, C.R.O. Estudo da Porosidade de Filmes de Interferência na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Coloridos. 62º Congresso Anual da ABM, 23 a 27 de Julho, 2007.
- [3] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions. **Corros. Sci.**, v.50, 1796-1806, 2008.
- [4] SUDESH, T. L., WIJESINGHE, L., BLACKWOOD, D. J. Real Time Pit Initiation Studies on Stainless steels: The Effect of Sulphide Inclusions, **Corros. Sci.**, v. 49, p. 1755-1764, 2007.
- [5] BASTIDAS, J. M., TORRES, C. L., CANO, E., POLO, J. L. Influence of Molybdenum on Passivation on Polarides Stainless Steels in Chloride Environment, **Corros. Sci.**, v.44, p. 625-633, 2002.
- [6] MARTIN, F. A., BATAILLON, C., COUSTY, J. *In Situ* AFM Detection Pit Onset location on a 304L Stainless Steel. **Corros. Sci.**, França, 2007.
- [7] WILLIFORD, R. E., WINDISCH Jr, C. F., JONES, R. H. *In Situ* Observations of the Early Stage of localizes Corrosion in Type 304 SS using the Electrochemical Atomic Force Microscope. **Materials Science & Engineering**, USA, 54-60, 2000.
- [8] ROHWERDER, M., HORNUNG, E. STRATMANN, M. Microscopic Aspects of Electrochemical Delamination: an SKPFM Study. **Electrochimica Acta**, Alemanha, v. 48, 1235-1243, 2003.
- [9] De WIT, J. H. W. Local Potential Measurements with the SKPFM on Aluminum Alloys, **Electrochimica Acta**, v.49, p.2841-2850, 2004.
- [10] ROHWERDER, M., TURCU, F. High-resolution Kelvin Probe microscopy in Corrosion Science: Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) Versus Classical Scanning Kelvin Probe (SKP). **Electrochimica Acta**, Alemanha, v. 53, 290-299, 2007.
- [11] RYAN, M. P., WILLIAMS, D. E., CHATER, R. J., HUTTON, B. M., MCPHAIL, D. S. Why Stainless Steel Corrodes. *Nature*, v.415, p. 770- 774, 2002.
- [12] MENG, Q., FRANKEL, G. S., COLIJIN, H. O., GOSS, S. H. High-resolution Characterization of the Region Around Manganese Sulfide Inclusions in Stainless Steel Alloys. **Corrosion**, v.60, n.4 p. 346-355, 2004.

- [13] KE, R., ALKIRE, R. Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304 Stainless Steel, **Journal of the Electrochimica Society**, v.142, n.12, p. 4056-4062, 1995.
- [14] BAKER, M. A., CASTLE, J. E. The Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steel at Oxide Inclusions. **Corros. Sci.**, v.33, n.8, p. 1295-1303, 1992.
- [15] TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions. **Corrosion Science**, v.49, p.1394-1407, 2007.
- [16] MATSUMI, M.; NISHIKATA, T.; TSURU, T. In: **Proceedings of the Japan Conference on Material and Environments**, n.46, 1999, Fukuoka, p.13.
- [17] CUNTO, J. C. D. **Estudo da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis para uso na Parte Fria dos Sistemas de Exaustão de Veículos**. 2005. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2005.
- [18] PRATES, P. E. S., MENEZES, M. R., ANDRADE, M. S., JUNQUEIRA, R. M. R. Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis ABNT 304 e 439 em Solução Sintética de Condensado de Álcool Combustível. In: **64º CONGRESSO ANUAL DA ABM**, 2009, Belo Horizonte – MG.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro e pelas bolsas de BIPDT concedidas a RMRJ.e a MSA. À Capes pela bolsa de mestrado concedida a MRM. À ArcelorMittal Inox Brasil e em especial ao Eng. Rodney Santandrea pelo apoio na realização dos ensaios de polarização.

Tabela 1: Composição química dos aços inoxidáveis 304, 439 e 409 (porcentagem em massa)

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	*N ₂	(C+N)	Estab.
304	0,044	1,11	0,45	0,028	0,003	18,21	8,03	0,055	0,01	0,00	471	916	-
439	0,010	0,16	0,39	0,031	0,0008	17,43	0,18	0,047	0,22	0,19	109	211	19,4**
409	0,007	0,15	0,39	0,0243	0,0025	11,31	0,17	0,022	0,01	0,17	72	141	12,1** *

(*) Em mg/L

(**) Fração de estabilizante (Ti+Nb)/(C+N)

(***) Fração de estabilizante Ti/(C+N)

As análises químicas foram conduzidas nos Laboratórios da ArcelorMittal Inox Brasil

Tabela 2 - Composição química dos ânions presentes na solução de ensaio

Ânions	Concentração (mg/L)
Cl ⁻	24,63
NO ₂ ⁻	4,47
SO ₄ ⁻	14,00

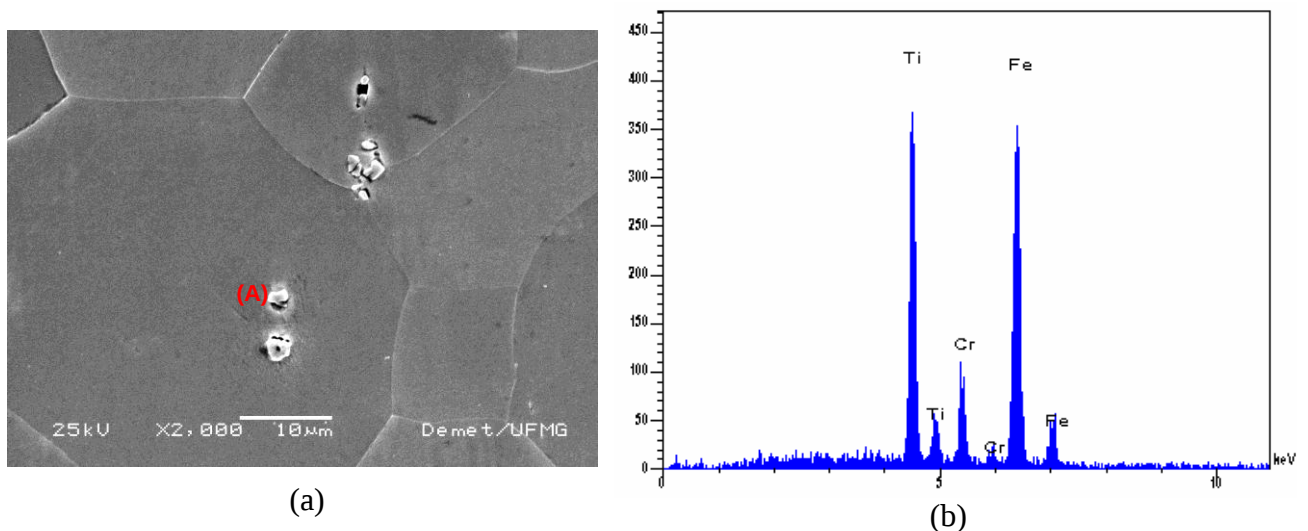
**Figura 1:** (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409 com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.

Tabela 3: Composição química das segundas fases presentes nos aços

Aço	Segunda fase
304	Sulfetos Mn, inclusões complexas (óxidos)
439	Carbonitreto de Ti e Nb, inclusões de Ca, Mg, Zr, Al
409	Carbonitreto de Ti

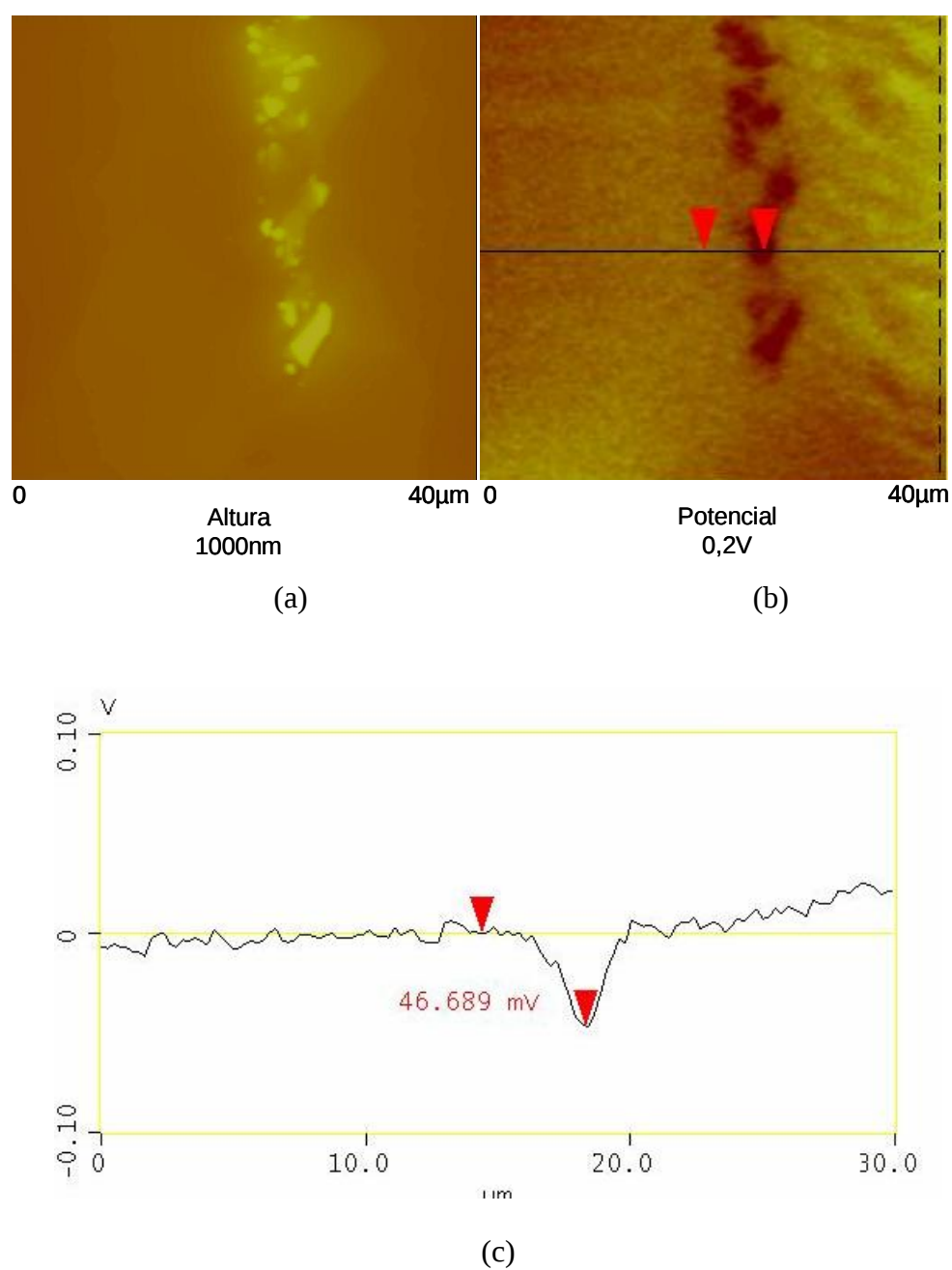


Figura 2 – Vista da superfície do aço 439 por microscopia de força atômica. Imagem topográfica (a), imagem de potencial (b), perfil de potencial (c).

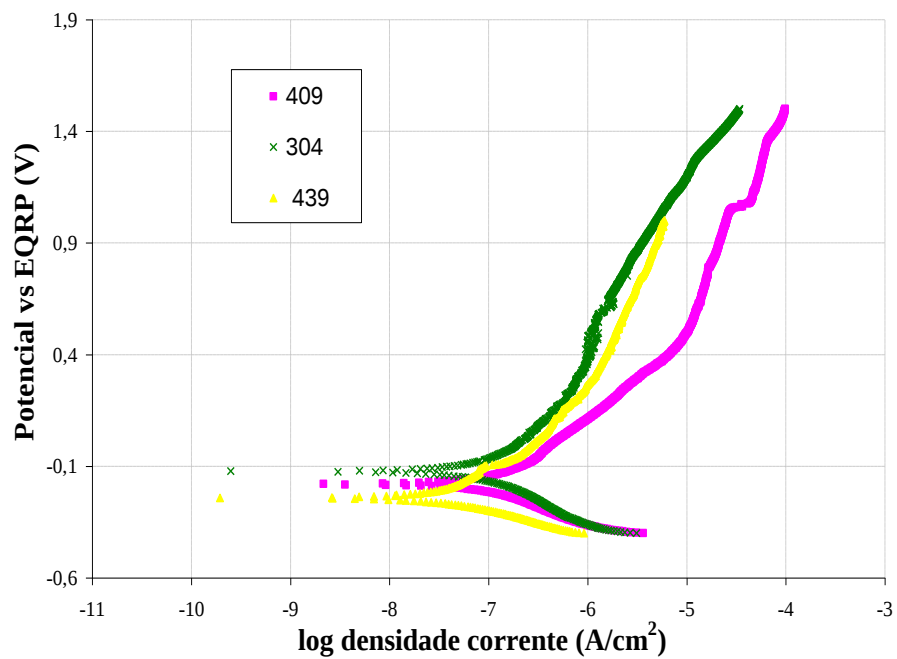


Figura 3 – Curvas típicas de polarização anódica obtidas à 1mV.s^{-1} em solução de ensaio contendo cloretos, pH $\sim 6,0$ à temperatura ambiente para aços inoxidáveis ABNT 304, 439 e 409.