



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS PARA USO NA PARTE FRIA DOS
SISTEMAS DE EXAUSTÃO DE VEÍCULOS**

JULIO CESAR DI CUNTO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2005**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA
USO NA PARTE FRIA DOS SISTEMAS DE EXAUSTÃO DE VEÍCULOS**

JULIO CESAR DI CUNTO



Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

SÃO PAULO
2005

AGRADECIMENTOS

Como autor desta tese de mestrado, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições que, direta ou indiretamente, contribuíram para seu desenvolvimento.

Primeiramente, à Dra. Isolda Costa, por toda sua confiança, paciência, dedicação, competência e orientação que viabilizaram este trabalho.

À ACESITA – Aços Especiais Itabira S. A. pela adoção do tema deste mestrado, pela liberação de várias horas trabalhadas e pela colaboração de inúmeros colegas durante todo o trabalho, dentre os quais merecem destaque:

- Isabel Gonçalves, Roni, Rodney Santandréa e Hélio Alves pelo substancial apoio na parte prática desta tese;
- Héctor Carbó, Manuel Nunes, José Antonio, Ricardo Faria e Paulo Bálsamo pelos ensinamentos obtidos e pelo estímulo recebido.

Ao IPEN e à USP, pelos conhecimentos transmitidos durante as aulas.

A Olandir Correa e à Dra. Clarice, pela ajuda nos ensaios de laboratório conduzidos no IPEN.

Aos colegas de classe das aulas de mestrado, que tanto colaboraram durante as horas de estudo em grupo, dentre os quais destacam-se Fernando Moraes, Fernanda Queiroz, Hamilta Santos, Marina Menucci, Maysa Terada e Sérgio Assis.

Ao amigo pessoal Rodolfo Politano, que tanto incentivou para a realização deste mestrado.

À minha mãe, ao meu pai (*in memoriam*), à minha esposa Karyn e ao meu filho Klaus, pelo apoio total recebido e pelas horas de prazer que os privei durante a confecção deste trabalho.

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA USO NA PARTE FRIA DOS SISTEMAS DE EXAUSTÃO DE VEÍCULOS

Julio Cesar Di Cunto

RESUMO

A limitação da emissão de gases e as exigências para o aumento da vida útil de componentes automotivos e utilização de materiais recicláveis abriu novas possibilidades para a utilização de aços inoxidáveis. O consumo de aço inoxidável em aplicações automotivas quase quadruplicou na década passada, quando passou a ser utilizado na maior parte do sistema de exaustão. Ao lado do aço carbono aluminizado, o tipo 409 foi a escolha inicial, porém vários outros tipos de aços inoxidáveis de alta performance são agora utilizados no sistema de exaustão de veículos.

Este trabalho compara a performance dos vários aços inoxidáveis atualmente utilizados na parte fria do sistema de exaustão, bem como do aço carbono aluminizado, não apenas em ambientes tradicionais, como também no ambiente típico interno do silencioso. O objetivo foi identificar aços inoxidáveis com performance superior ao aço carbono aluminizado e ao aço inoxidável 409. Além do aço 409, foram também testados os aços inoxidáveis 434, 436, 439 e 304. Os resultados indicaram comportamento frente à corrosão bastante similar para os aços ferríticos 434, 436 e 439 e superior ao do aço 409 e carbono aluminizado em meio de condensado sintético. Os aços 434 e 304 apresentaram ataque intergranular no meio de condensado, enquanto que os aços 436 e 439 mostraram ataque de forma mais homogênea por toda a superfície, indicando o efeito benéfico da adição dos estabilizadores Ti e Nb.

Os resultados deste trabalho indicaram a importância do meio e do ensaio escolhidos na caracterização da resistência à corrosão de um dado material para uma aplicação específica. Enquanto que em meio de cloreto o melhor desempenho coube ao aço 304, seguido pelo 436, em meio de condensado sintético o melhor desempenho global coube ao aço 439, seguido pelos aços 304 e 434.

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF THE STAINLESS STEELS USED IN THE COLD PART OF THE AUTOMOBILE EXHAUST SYSTEMS

Julio Cesar Di Cunto

ABSTRACT

The limitation of gas emission and the requirements for increasing life time of automotive parts and for materials recycling opened new possibilities for using stainless steels. The consumption of stainless steel for automotive use has almost quadrupled in the past decade, since that stainless steel is used for the most part as material for the exhaust system. Besides aluminum coated carbon steel, type 409 was the original choice, but various other types of high-performance stainless steels are now used in the automobile exhaust system.

This work compares the performance of stainless steels nowadays used in the cold part of the exhaust system, as well as the coated carbon, not only in the traditional environments, but also in the specific inner muffler environment. The target was identify stainless steels for such application with better performance than the grade 409 and the coated carbon. Besides 409, were also tested the grades 434, 436, 439 and 304. The results indicate a corrosion behavior very similar for 434, 436 and 439 ferritic grades, all of them superior regarding 409 and coated carbon in a synthetic condensate environment. The 434 and 304 grades showed intergranular attack in the synthetic condensate, indicating the beneficial effect of the Ti and Nb stabilizers addition, whereas 436 and 439 grades showed an homogeneous attack on their surface.

The results showed the importance of the chosen environment and test in the corrosion resistance characterization of such material for a specific application. Whereas in a chloride environment the best performance belonged to the 304 grade, followed by 436, in a synthetic condensate environment the best global performance belonged to the 439 grade, followed by 304 and 434.

SUMÁRIO

	página
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Aços inoxidáveis.....	2
2.2 Aplicação automobilística.....	9
2.2.1 Histórico – a importância da legislação.....	9
2.2.2 Gases poluentes - A poluição atmosférica.....	10
2.2.3 Aços inoxidáveis para o sistema de exaustão.....	10
2.2.3.1 Tendência do aço inoxidável na parte quente do sistema de exaustão..	14
2.2.3.2 Perspectivas futuras de uso de aços inoxidáveis na parte fria do sistema de exaustão.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Preparação das amostras.....	23
3.1.1 Obtenção.....	23
3.1.2 Dimensões.....	26
3.1.3 Acabamento superficial.....	27
3.1.4 Condensado sintético.....	28
3.2 Ensaio “Dip-Dry”	29
3.3 Microscopia ótica.....	32
3.3.1 Preparação metalográfica das amostras para a microscopia ótica.....	32
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
3.5 Perfilometria.....	33
3.6 Curvas de polarização e potencial de pite.....	34
3.7 Ensaio de imersão em cloreto férrico.....	35
3.8 Determinação do pH de depassivação.....	37
3.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização à temperatura ambiente.....	39

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 Ensaio “Dip-Dry” / análise visual.....	40
4.2 Microscopia ótica.....	44
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.4 Perfilometria.....	55
4.5 Curvas de polarização e potencial de pite.....	65
4.6 Ensaio de imersão em cloreto férrico e pH de depassivação.....	70
4.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização à temperatura ambiente.....	73
4.8 Discussão geral.....	88
5 CONCLUSÕES.....	91
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
ANEXOS.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com a introdução do catalisador no sistema de exaustão dos automóveis para garantir as exigências dos órgãos reguladores de controle de poluição, as temperaturas dos gases de combustão na saída do motor aumentaram para até 1100°C. Desta forma, a resistência dos materiais deste sistema passou a ter uma importância cada vez maior. Além disto, estes materiais estão sujeitos a condições de ciclos térmicos bem severos e a presença de um meio corrosivo, formado pela condensação de vapor dos gases de combustão.

Com o catalisador no sistema de exaustão, materiais com maior resistência à oxidação, como os aços carbono aluminizados, foram usados inicialmente neste sistema. A camada de revestimento destes aços aumentou o peso global do sistema e estes mostraram-se ineficazes quanto à soldagem, aos esforços mecânicos mais acentuados e a certas formas de corrosão, em particular, a corrosão causada pelo condensado que é formado a partir dos gases de combustão.

Assim, o uso do aço inoxidável, principalmente dos aços ferríticos, tornou-se a principal tendência para maior garantia de vida útil dos componentes deste sistema, tanto para os componentes da parte quente, quanto para os componentes da parte fria.

O objetivo deste trabalho é a caracterização quanto a resistência à corrosão dos aços aplicados na parte fria do sistema de exaustão, levando-se em conta o meio corrosivo envolvido e as várias ligas desenvolvidas para esta aplicação. Além da correta especificação, a indústria objetiva desenvolver ligas cada vez mais econômicas, uma vez que os preços dos elementos de liga dos aços inoxidáveis são muito instáveis e, geralmente, apresentam tendência de alta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

A adição de elementos de liga ao aço carbono permite formar um amplo conjunto de materiais, entre eles, os aços inoxidáveis [1-3].

Neste trabalho são citados vários tipos de aços inoxidáveis, quase sempre de acordo com as normas internacionais ASTM A-240/240M e a nomenclatura AISI. As exceções (outras normas ou nomes comerciais) serão imediatamente citadas como tal.

CARBÓ [4] faz uma boa compilação sobre as principais famílias de aços inoxidáveis produzidos no Brasil. Os aços inoxidáveis podem ser divididos em 5 famílias: quatro delas são baseadas na característica das suas estruturas cristalográficas/microestrutura e uma delas no tipo de tratamento térmico utilizado.

As quatro famílias baseadas na microestrutura são:

- ferríticos;
- austeníticos;
- martensíticos;
- duplex (estrutura austenítica + ferrítica).

A quinta família é constituída pelos aços endurecíveis por precipitação.

Os aços inoxidáveis ferríticos são chamados desta forma devido à sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro à temperatura ambiente. São ligas magnéticas e não podem sofrer endurecimento através de tratamento térmico. Suas principais vantagens são a resistência à corrosão sob tensão em meios clorados, corrosão atmosférica e à oxidação, tudo isto a um custo relativamente baixo. São ligas com um teor de cromo entre 10,5 e 30%, com pequenas quantidades de elementos austenitizantes, como o C, N e Ni, e seu uso geral depende basicamente da quantidade de Cr.

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm, de um modo geral, um teor de cromo superior ao dos martensíticos. Este aumento na quantidade de cromo melhora a resistência à corrosão em diversos meios, mas sacrifica em parte outras propriedades, como a resistência ao impacto. O mais utilizado dos aços

inoxidáveis ferríticos é o aço 430, que contém de 16 a 18% de cromo e um teor máximo de 0,12% de carbono. Entre suas aplicações podemos mencionar talheres, baixelas, fogões, pias, moedas, revestimentos de edifícios, balcões frigoríficos.

Um dos maiores problemas do aço inoxidável 430 é a perda de ductilidade nas regiões soldadas, que normalmente são frágeis e de menor resistência à corrosão. O elevado crescimento do tamanho de grão, a formação parcial de martensita e a precipitação de carbonitretos de cromo, são as principais causas deste problema. Para enfrentar este inconveniente são adicionados titânio e/ou nióbio, que atuam como estabilizadores do carbono. Os aços 409, 430Ti e 439¹ são os mais utilizados, principalmente em silenciosos e escapamentos de automóveis.

O alumínio é também utilizado como um estabilizador de ferrita. O aço inoxidável 405, com alumínio entre 0,10 e 0,30%, é muito utilizado na fabricação de estruturas que não poderão ser recozidas após a operação de soldagem.

O aumento no teor de enxofre, permite melhorar a usinabilidade, como no aço 430F, fornecido em barras. Adições de molibdênio (aço 434²) ou aumento nos teores de cromo (aço 446) permitem obter aços inoxidáveis ferríticos com melhor resistência à corrosão.

Embora os aços inoxidáveis ferríticos apresentem uma boa resistência à corrosão, algumas características limitam a utilização dos mesmos em determinadas aplicações. A estampabilidade é boa, porém insuficiente em aplicações que requerem estampagem profunda. Devido aos problemas mencionados, a soldabilidade não é adequada.

Uma grande melhoria em muitas propriedades é conseguida com a introdução de níquel como elemento de liga. Com determinados teores de níquel é possível conseguir uma mudança da estrutura ferrítica para austenítica.

Os aços austeníticos constituem a maior família entre os aços inoxidáveis em número de ligas e de utilização. Como os ferríticos, também não sofrem endurecimento por tratamentos térmicos. São ligas não magnéticas e sua estrutura cristalina é a cúbica de face centrada (CFC), idêntica à do ferro a altas temperaturas. Têm excelente ductilidade, capacidade de conformação e

¹ Refere-se ao aço 43932 da norma UNS

² Refere-se ao aço DIN 1.4113 da norma EN 10088-2

tenacidade mesmo em temperaturas criogênicas, podendo ainda serem substancialmente endurecidas por trabalho a frio. Nesta família pode ser alcançada uma larga faixa de resistência à corrosão através do balanço de elementos ferritizantes (como o Cr e o Mo) e de elementos austenitizantes. Os aços austeníticos com baixa quantidade de elementos de liga (aço 301, por exemplo) podem tornar-se magnéticos devido à transformação para martensita quando há suficiente trabalho a frio, deformação intensa ou operações de usinagem e conformação. Para aumentar a resistência à corrosão em meios clorados, Mo é adicionado à liga. As faixas de alto cromo são utilizadas para ambientes oxidantes e em aplicações a altas temperaturas. Para prevenir a corrosão intergranular são adicionados Ti e Nb, a fim de estabilizar o carbono.

O aço inoxidável austenítico mais popular é o aço 304, que contém basicamente 18% de cromo e 8% de níquel, com um teor de carbono limitado a um máximo de 0,08%. Ele tem grande aplicação nas indústrias químicas, farmacêuticas, petroquímicas, do álcool, aeronáutica, naval, de arquitetura, alimentícia e de transporte. É também utilizado em talheres, baixelas, pias e revestimentos de elevadores.

Do ponto de vista de resistência à corrosão, os austeníticos têm, em geral, melhor comportamento que os demais. Esta melhor resistência está relacionada com a mudança na estrutura promovida pela presença do níquel. Porém, em determinados meios, especialmente naqueles que contêm íons cloreto, o aço inoxidável 304 mostra propensão à corrosão por pite. Este tipo de corrosão é altamente localizado, no qual em determinados pontos da superfície do material o meio agressivo consegue quebrar o filme passivo, e depois a corrosão progride em profundidade. O crescimento dos pites se dá por um processo autocatalítico e, embora a perda de massa possa ser às vezes insignificante, esta forma de corrosão é muito insidiosa, já que muitas vezes um pite é suficiente para deixar um equipamento fora de serviço.

A corrosão em frestas pode ser considerada como uma corrosão por pite artificial. O aspecto é freqüentemente semelhante ao da corrosão por pite e o processo de crescimento é também autocatalítico. Mas, a existência de uma fresta é necessária para a ocorrência do fenômeno, o que não acontece na corrosão por pite. Os mesmos meios capazes de provocar a corrosão por pite, promovem a corrosão em frestas nos aços inoxidáveis.

O molibdênio é introduzido como elemento de liga nos aços inoxidáveis precisamente para diminuir a suscetibilidade a estas formas de corrosão (é o caso dos aços 316 e 317). Estes aços se constituem uma excelente solução em casos onde o aço inoxidável 304 não resiste à ação de determinados meios, apresentando corrosão por pite ou em frestas, pois a presença de molibdênio torna o material mais resistente ao crescimento do pite. São aços com grande utilização nas indústrias químicas, petroquímicas, de papel e celulose, na prospecção de petróleo, indústrias têxtil e farmacêutica.

Em GENTIL [5] pode ser encontrada uma tabela que apresenta o efeito, na resistência à corrosão por pite, da adição de alguns elementos nas ligas de aços inoxidáveis. Esta tabela está reproduzida a seguir.

TABELA 1 – Influência na corrosão por pites da adição de elementos de liga em aços inoxidáveis.

Elemento	Resistência à formação de pite
Cromo	Aumenta
Níquel	Aumenta
Molibdênio	Aumenta
Silício	Diminui; aumenta quando presente com Mo
Titânio e Nióbio	Diminui em FeCl ₃ ; sem efeito em outros meios
Enxofre e Selênio	Diminui
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensibilizado
Nitrogênio	Aumenta

Para ALONSO-FALLEIROS et al. [6] foi estudada a corrosão em 0,5M H₂SO₄ dos aços inoxidáveis ferríticos com 17%Cr. Para aços inoxidáveis ferríticos contendo Nb em 0,5M H₂SO₄, a taxa de corrosão é constante até cerca de 60 minutos de imersão, sendo que maiores teores de Nb geram maior resistência à corrosão. Por outro lado, para tempos maiores de imersão, a taxa de corrosão aumenta em função do tempo – para aços sem e com Nb – sendo que aço com Mo mantém a taxa de corrosão constante mesmo para longos tempos de imersão. A razão para a mudança nas ligas com Nb é provavelmente associada com o produto de corrosão formado e do enriquecimento da superfície da liga com Nb; a quantidade do produto de corrosão aumenta com o Nb e parece ser formado quase que exclusivamente por compostos de Nb. Outros elementos já foram estudados nos aços ferríticos como o Cu, V e Ru, mas também foi encontrado que o aumento da resistência da corrosão não é tão efetivo quanto o do Mo. Da mesma forma, como também encontrado em YAZAMA et al. [7], as adições de Mo foram especialmente efetivas na melhora da resistência à corrosão.

Quando submetidos por algum tempo à faixa de temperaturas entre 450°C e 850°C, os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos à precipitação de carbonetos de cromo em seus contornos de grãos, o que os torna sensitizados. Esta precipitação abundante de carbonetos (sensitização), resulta na diminuição do teor de cromo nas regiões vizinhas aos contornos, regiões que têm assim a sua resistência à corrosão drasticamente comprometida, tornando o material suscetível à corrosão intergranular em certos meios. As zonas termicamente afetadas por operações de soldagem são particularmente sensíveis a esta forma de corrosão, já que durante o ciclo térmico da soldagem parte do material fica mantido na faixa crítica de temperaturas. A consideração deste fenômeno levou ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos extra baixo carbono 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03%, ficando assim reduzida a possibilidade de sensitização.

A utilização de estabilizadores tem também a finalidade de se evitar o problema da sensitização. O titânio, adicionado como elemento de liga, inibe a formação de carboneto de cromo devido a ter uma afinidade maior pelo carbono que o cromo. Assim, precipita-se carboneto de titânio e o cromo permanece em solução sólida. Com a mesma finalidade pode ser utilizado o nióbio. Tanto o titânio quanto o nióbio são estabilizadores do carbono e os aços inoxidáveis assim obtidos, o 321 e o 347 são conhecidos como aços inoxidáveis estabilizados. O aço inoxidável 316Ti é a versão estabilizada do tipo 316. Para aplicações em equipamentos que operam entre 400°C e 900°C, os aços inoxidáveis estabilizados são os mais recomendados, já que conservam melhores propriedades mecânicas nessas temperaturas que os aços extra baixo carbono, notadamente a resistência à fluência.

No aço inoxidável 904L (20Cr - 25Ni - 4,5Mo - 1,5Cu), a adição de elementos de liga procura melhorar não apenas a resistência à corrosão por pite, mas também a resistência à corrosão em meios ácidos redutores. O elevado teor de níquel melhora também o comportamento frente à corrosão sob tensão.

Nos casos em que se pretende uma boa resistência mecânica e não existe grande preocupação com a corrosão intergranular, os aços inoxidáveis

304H e 316H (com teores de carbono na faixa de 0,04 a 0,10%) são recomendados. A precipitação de uma fina rede de carbonetos de cromo, tão prejudicial sob o ponto de vista da corrosão, torna-se benéfica quando o que interessa são as propriedades mecânicas.

Aumentos consideráveis nos teores de cromo e níquel permitem elevar a temperatura de formação de carepa (escamação) dos aços inoxidáveis austeníticos. O aço inoxidável 304 é recomendado para trabalho a temperaturas inferiores a 925°C em serviços contínuos. Nas mesmas condições, o aço inoxidável 310, com cromo de 24 a 26% e níquel de 19 a 22%, resiste a temperaturas de até 1150°C. É um material classificado como aço inoxidável refratário. As ligas Ni – Cr - Fe, onde o elemento com maior presença no material já não é o ferro e sim o níquel, não são conhecidas como aços inoxidáveis e sim como ligas à base de níquel e apresentam excelente resistência à corrosão em diversos meios em altas temperaturas. O elevado teor de níquel dá também garantia de uma boa resistência à corrosão sob tensão.

O aço inoxidável 304 é um material com excelente ductilidade. Para casos de estampagem extra profunda, um aumento no teor de níquel permite melhorar ainda mais a ductilidade. Com esta finalidade foi desenvolvido o aço 305.

Ligeiras reduções no teor de níquel diminuem a estabilidade da austenita, permitindo o aparecimento de martensita induzida por deformação à frio, conseguindo-se assim excelentes propriedades para aplicações estruturais. É o caso do aço 301, disponível nas versões 1/4, 1/2, 3/4 e totalmente duro, com grande utilização nas indústrias ferroviárias, de trens metropolitanos e de carrocerias de ônibus.

O aço 303 resulta do aumento do teor de enxofre no 304 com a finalidade de melhorar a usinabilidade. A ductilidade e a resistência à corrosão ficam comprometidas por este aumento na quantidade de enxofre.

Os aços da série 200 resultam de uma substituição parcial de níquel por manganês. São utilizados em aplicações estruturais, apresentando resistência à corrosão inferior ao 301.

Apesar de não fazerem parte deste estudo, as famílias a seguir serão citadas para conhecimento de suas características básicas e propriedades.

Nos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono está numa concentração tal que permite a formação de austenita em altas temperaturas, que por sua vez se transforma em martensita durante o resfriamento.

A martensita é uma fase rica em carbono, frágil e extraordinariamente dura. Os aços inoxidáveis martensíticos têm a característica comum de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico, apresentando quando temperados uma microestrutura acicular.

É importante observar que estes aços são normalmente fornecidos pela indústria siderúrgica em estado recozido, com ductilidade razoavelmente boa. Somente depois de temperados eles serão muito duros e pouco dúcteis. Mas é precisamente nesta condição (temperados) que eles são resistentes à corrosão. Em estado recozido (estrutura ferrítica), não apresentam bom comportamento frente à corrosão atmosférica.

A resistência mecânica obtida no tratamento térmico depende da quantidade de carbono na liga; aumentando-se o carbono aumenta-se a resistência mas a ductilidade e a tenacidade diminuem; além disto, a resistência à abrasão destes aços é muito dependente da quantidade de carbono. O Mo e o Ni podem ser adicionados para melhorar as propriedades de corrosão e tenacidade. O Ni também serve para manter a estrutura desejada, prevenindo o aparecimento de ferrita livre quando altos níveis de Cr são utilizados para melhorar a resistência à corrosão; a adição destes elementos é um pouco restrita pois grandes quantidades resultam em uma microestrutura que não é totalmente martensítica. O mais utilizado dos aços inoxidáveis martensíticos no Brasil é o tipo 420.

Os aços inoxidáveis duplex são ligas cromo-níquel-molibdênio que são balanceadas para conter uma mistura de austenita e ferrita. Sua estrutura duplex resulta em maior resistência à corrosão sob tensão comparada com os aços austeníticos e aumento na tenacidade e na ductilidade, quando comparados com os aços ferríticos.

Existem ainda os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (PH – *Precipitation Hardening*); que são do tipo cromo-níquel e podem ser endurecidos através de tratamento de envelhecimento. Estes são classificados como austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos.

2.2 Aplicação automobilística

2.2.1 Histórico – A importância da legislação

A poluição atmosférica causada pelos veículos automotores começou a ser discutida na década de 50. Nos EUA a regulamentação do “veículo de baixa emissão” (*low-emission vehicle – LEV*) foi promulgada primeiramente na Califórnia no ano de 1968, sendo a seguir implantada gradativamente nos outros estados. Seguindo a iniciativa norte-americana, os governos do Reino Unido (1970), Japão (1975) e ex-Alemanha Ocidental (1980) conseguiram regulamentar leis similares. Estas legislações traziam em comum a exigência de uso de catalisadores acoplados aos sistemas de exaustão dos veículos novos. Estes catalisadores foram desenvolvidos de forma a reduzir as emissões de gases poluentes [8]. No Brasil as montadoras começaram a instalar catalisadores nos veículos produzidos a partir de 1991.

De uma maneira geral, as leis ambientais vêm paulatinamente tornando-se mais rigorosas a fim de garantir a redução da poluição atmosférica (que tem efeito localizado) e do efeito estufa (de abrangência global). É sabido que, para se alcançar as metas propostas, os automóveis devem passar a ser mais econômicos, pois a poluição gerada por um veículo é proporcional ao quanto este veículo consome de combustível. A demanda por carros de baixo consumo pode ser satisfeita por motores que trabalhem com misturas ar-combustível próximas à estequiométrica, que, por sua vez, implicam no aumento da temperatura dos gases de escape, dos atuais 800°C a 850°C para 950°C a 1.000°C. No tocante ao sistema de exaustão de automóveis, a principal mudança cogitada seria a introdução do catalisador de alta eficiência. É interessante observar que a utilização do catalisador de alta eficiência somente seria viável a partir da elevação da temperatura dos gases de escape em cerca de 150°C, justamente uma consequência da introdução dos novos motores de baixo consumo [9]. Portanto, a sinergia representada pelo motor de baixo consumo e o

catalisador de alta eficiência apontam para a implantação simultânea de ambas as inovações, que irão garantir significativa melhora nos padrões atuais de emissão de poluentes por automóveis, além da economia de combustível.

2.2.2 Gases poluentes - A poluição atmosférica

Os gases que contribuem com maior importância na poluição do ar atmosférico são os óxidos de carbono (CO e CO₂), de enxofre (SO₂ e SO₃) e de nitrogênio (genericamente NO_x). Surpreendentemente, a produção natural de CO é muito maior que a de origem antropogênica. Por exemplo, a oxidação natural de hidrocarbonetos (HC) produz anualmente 3 bilhões de toneladas de CO, enquanto que o CO produzido devido à emissão de veículos automotores é da ordem de 200 milhões de toneladas, ou seja, quinze vezes menos. Apesar desta brutal diferença, o CO emitido pelos veículos é muito mais danoso, pois o mesmo é dissipado em áreas específicas, como os grandes centros urbanos, áreas de elevada concentração humana, enquanto que o CO produzido pela decomposição anaeróbica de matéria orgânica está diluído em todo o globo terrestre [10].

Com relação ao dióxido de enxofre, 2/3 do total do SO₂ descarregado na atmosfera tem origem antropogênica, sendo a maior parte (cerca de 70%) originada da combustão de carvão e óleo combustível, ambos utilizados para a produção de energia elétrica. Devido ao teor de enxofre normalmente encontrado na gasolina brasileira, cerca de 400 ppm [11], os veículos automotores são também uma fonte de SO₂.

Especial atenção deve ser dada aos óxidos de nitrogênio. Devido aos múltiplos estados de oxidação do nitrogênio, variando de +5 até -3, existem diversos óxidos (NO, N₂O, NO₂, N₂O₄,...), sendo o NO e o NO₂ os que mais contribuem para a poluição atmosférica. Assim, justifica-se o estabelecimento dos limites de emissões para os gases de exaustão CO, NO_x e HC para os veículos automotores.

2.2.3 Aços inoxidáveis para o sistema de exaustão

Para entender os efeitos do aumento da temperatura sobre o restante do sistema de exaustão é necessário primeiramente familiarizar-se com a nomenclatura técnica, que divide o sistema após o coletor de escapamento em *hot end* (parte compreendida entre o coletor e o catalisador) e *cold end* (parte

após o catalisador) [12-13]. As partes atualmente fabricadas em aço galvanizado ou aluminizado não poderão mais ser utilizadas no *hot end* [9] ou, no *cold end*, irão sofrer significativa queda de durabilidade em função das maiores temperaturas a que serão submetidas [14-15]. O substituto natural destes materiais (ferro fundido e aço revestido) seria o aço inoxidável. Dentre os aços inoxidáveis é a família dos austeníticos aquela que apresenta a maior resistência à oxidação a alta temperatura. Entretanto, os aços inoxidáveis austeníticos são também os de maior custo e, por esta razão, aposta-se que os aços inoxidáveis ferríticos (de custo bastante inferior aos austeníticos) poderão cumprir o papel de substituir os materiais tradicionais [16-17].

A substituição dos materiais tradicionais por aço inoxidável traria como vantagem extra a redução de peso dos veículos (conseqüência das menores espessuras de parede das peças fabricadas em aço inoxidável), o que também colabora para um menor consumo de combustível. Em relação ao coletor de escape, a redução de peso é da ordem de 40%. Alguns carros de luxo, como o BMW M3 e certos modelos da Mercedes Benz equipados com motores de 6 cilindros, já utilizam coletores de escape de aço inoxidável austenítico [18].

Os aços inoxidáveis ferríticos, por apresentarem coeficiente de expansão térmica inferior aos aços inoxidáveis austeníticos³, deformam-se menos em altas temperaturas. Esta característica permitirá que o projeto de partes do sistema de exaustão de veículos (principalmente do coletor de escape) seja em muito simplificado, trazendo vantagens em termos de custo e peso das peças [18]. Por deformar-se menos, os aços ferríticos são mais propícios para aplicações onde há ciclagem térmica (por ocasionar menos desprendimento de óxido), sendo este o caso do sistema de exaustão e principalmente do coletor de escape [19-20].

Um outro fator que aponta para o uso de materiais mais nobres no sistema de exaustão dos automóveis diz respeito às pressões exercidas por consumidores dos países desenvolvidos quanto à garantia dada pelas montadoras [19]. No que tange ao sistema de exaustão, a garantia do fabricante deverá a médio prazo passar a ser de dez anos [21].

³ O coeficiente de expansão térmica dos aços inoxidáveis austeníticos é em média cerca de 50% maior que o dos ferríticos [11]

A FIG. 1 mostra um sistema de exaustão típico, com os principais componentes e a tendência de uso de materiais [16, 22-25].

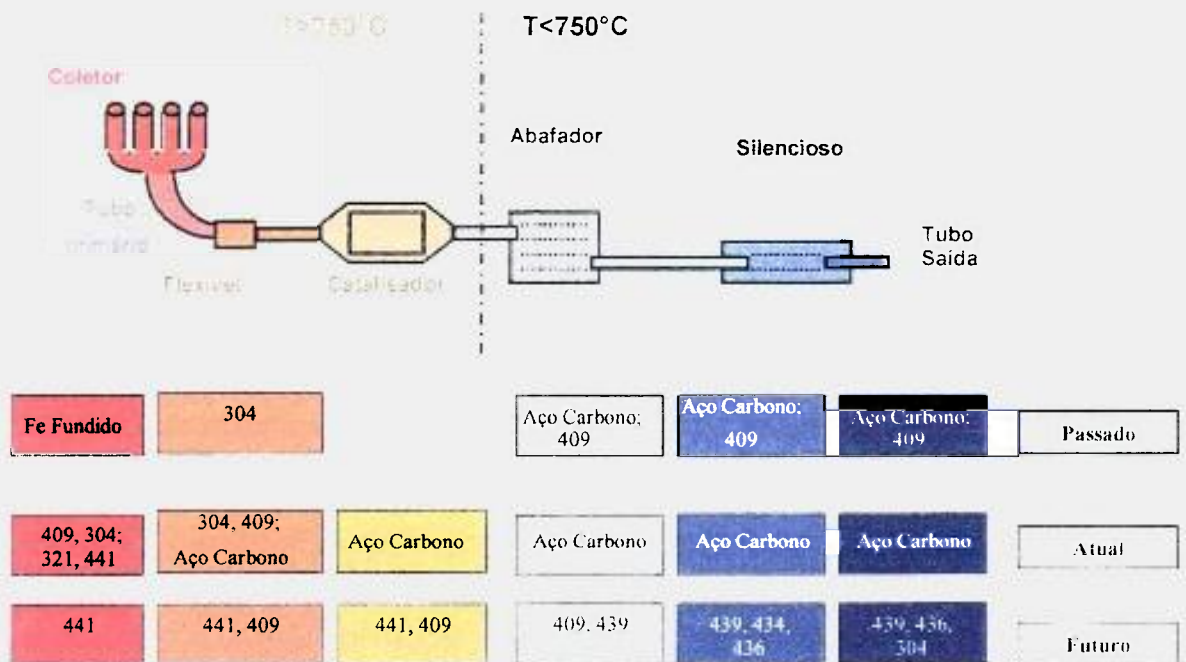


FIGURA 1 – Representação dos principais componentes de um sistema de exaustão de automóveis com a tendência de uso de materiais: passado, tendência atual e expectativa futura.

Resumidamente, podemos descrever a função de cada componente do sistema acima [26]:

- *Manifold*: O *manifold* é o coletor de gases do motor. Inicialmente era exclusivamente em ferro fundido e parte integrante do bloco do motor.
- Tubo Dianteiro: responsável pela condução dos gases do coletor do motor para o catalisador.
- Catalisador: é considerada a mais importante inovação tecnológica incorporada aos sistemas de exaustão de veículos nos últimos tempos. Faz a purificação dos gases e possibilita a redução da emissão de gases nocivos à saúde em até 95%. O catalisador é um componente obrigatório por lei em todos os carros que saem de fábrica e, como o número de veículos em circulação tem crescido constantemente, seu uso tem se tornado uma necessidade primordial.
- Abafador (Silencioso Intermediário): A partir do redirecionamento dos gases em seu interior reduz ruídos gerados pela combustão dos gases no motor e ruídos provocados pelo choque dos gases com o meio ambiente. Evita

também a entrada de gases na cabine, melhora o rendimento e, conseqüentemente, ajuda na economia do combustível, sem falar na eliminação ou redução das ondas sonoras de alta freqüência.

- Silencioso (Traseiro): Completa as funções do silencioso intermediário e reduz as ondas sonoras de baixa freqüência.
- Ponteira: Peça de preocupação estética, pois é a única visível diretamente sem a elevação do veículo em relação ao solo.

Os principais aços inoxidáveis que vêm sendo utilizados no sistema de exaustão, são mostrados na TAB. 2 [16, 22-25].

TABELA 2 – Composição química típica (% em massa) e participação no mercado (% em volume) de aços inoxidáveis do sistema de exaustão na indústria automobilística brasileira.

Aço	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Part.mercado
409	0,015	11,5	-	-	0,2	-	85 %
439	0,015	17,0	-	-	Ti + Nb = 0,4		2 %
441	0,015	17,5	-	-	Ti + Nb = 0,7		2 % (*)
434	0,020	17,0	-	1,0	-		0 % (**)
436	0,020	17,5	-	1,0	Ti + Nb = 0,4		0 % (****)
304	0,030	18,0	8,0	-	-		11 %
321	0,020	17,5	9,0	-	0,3	-	0 % (***)

(*) Aço 441 – refere-se ao aço DIN 1.4509 (EN 10088-2)

(**) Aço 434 em desenvolvimento pela Acesita – refere-se ao aço DIN 1.4113 (EN 10088-2)

(***) Aço 321 com demanda pequena

(****) Aço 436 ainda sem demanda, mas com potencial - refere-se ao aço DIN 1.4526 (EN 10088-2).

Inicialmente, os aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e 321) foram utilizados para garantir maior vida útil do sistema de exaustão, particularmente em veículos mais sofisticados, mas com desvantagens competitivas devido ao maior custo destas ligas. O uso do aço inoxidável ferrítico estabilizado AISI 409, além de oferecer vantagem de menor custo - devido a ausência do níquel - permitiu uma maior participação do aço inoxidável no mercado, com características de melhor resistência mecânica e melhor resistência à oxidação que os aços carbono revestidos. Para uma melhor compreensão da influência do custo dos elementos de liga nos aços inoxidáveis vide Anexo I.

Além disto, o desenvolvimento do aço inoxidável 409 com teores de C e N mais baixos, e as suas excelentes propriedades para soldagem e conformação, tanto de tubos quanto de peças estampadas, com formas cada vez mais variadas e complexas para os componentes deste sistema, tem garantido a sua larga aplicação no sistema de exaustão [27].

Na TAB. 3 são apresentados o teor máximo de C+N e valores típicos das propriedades mecânicas do aço inoxidável 409 que vem sendo largamente utilizado no sistema de exaustão.

TABELA 3 – Teor de C+N e propriedades do aço inoxidável Acesita – AISI 409, valores típicos [28].

Teor de C+N (ppm)	150
Limite de Escoamento (MPa)	220
Limite de Resistência (MPa)	400
Alongamento (%)	≥ 32
rN(*)	≥ 1,4

(*) Coeficiente de anisotropia, que mede a capacidade do material resistir à deformação na espessura.

2.2.3.1 Tendência do aço inoxidável na parte quente do sistema de exaustão

Os aços inoxidáveis ferríticos têm baixo nível de intersticiais (C+N < 300 ppm) e podem ser estabilizados com titânio e/ou nióbio. Têm boa ductilidade e promovem a estabilidade da ferrita em alta temperatura. A adição de nióbio nos aços inoxidáveis ferríticos promove a precipitação de um intermetálico do tipo Fe₂Nb que melhora a resistência mecânica e, em particular, a resistência a fluência destes aços (como o aço 441) em alta temperatura.

A resistência mecânica em alta temperatura para os diversos tipos de aço inoxidável é mostrada na FIG. 2, conforme os ensaios de caracterização realizados para aços utilizados no sistema de exaustão.

Mesmo tendo uma menor resistência mecânica em alta temperatura, quando comparados aos aços austeníticos tipo 304 e 321, uma outra grande vantagem dos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados é seu melhor comportamento frente à oxidação cíclica, que é muito importante para os materiais do sistema de exaustão, já que estes estão sujeitos a várias flutuações térmicas, particularmente durante as partidas e paradas dos veículos [29].

Este comportamento é mostrado na FIG. 3 [14], para oxidação cíclica dos aços inoxidáveis ferríticos 441, 436 e 444⁴ com 17% Cr e 2% Mo e inoxidáveis austeníticos 304, 321 e R20-12 com 20% Cr e 12% Ni.

⁴ Refere-se ao aço DIN 1.4521 da norma EN 10088-2.

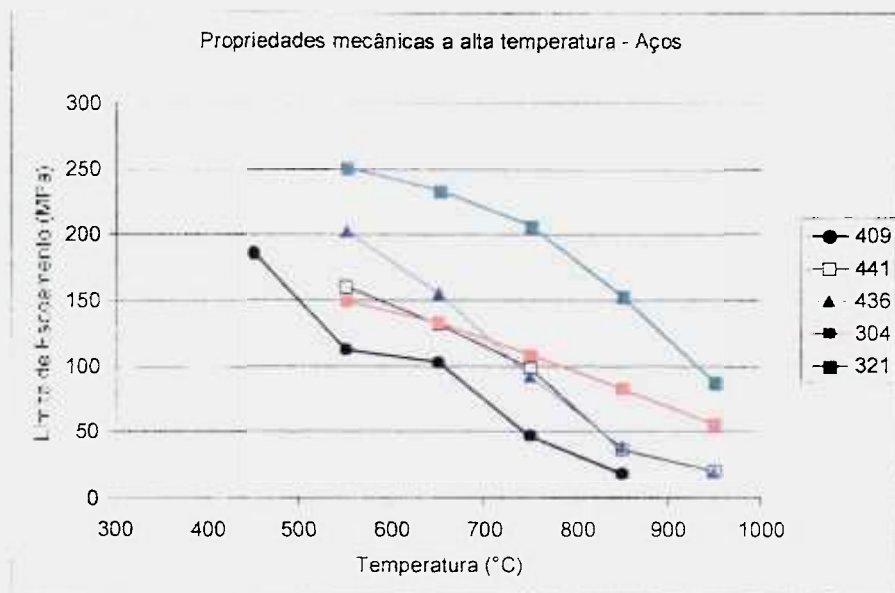


FIGURA 2 – Resistência mecânica em alta temperatura para os aços inoxidáveis utilizados no sistema de exaustão [15].

Oxidação cíclica a 950°C (20 min a 950°C - 5 min resfriamento)

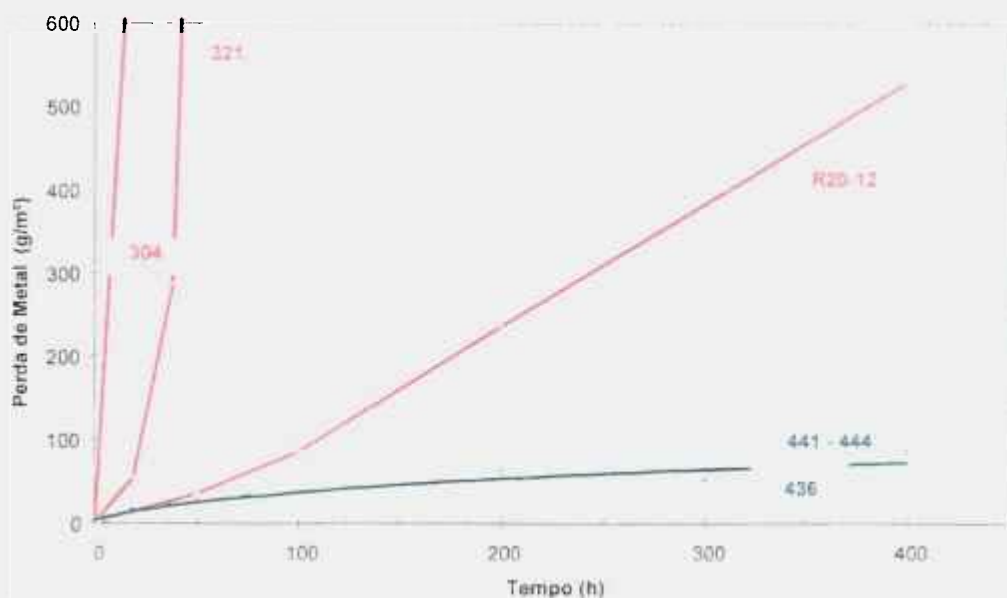


FIGURA 3 – Ensaio de oxidação cíclica à 950°C. Aços utilizados no sistema de exaustão [14].

Os coeficientes de expansão térmica dos aços inoxidáveis ferríticos são menores do que os dos aços austeníticos, conforme mostrado na TAB. 4 [22], fazendo com que estes sejam menos sensíveis ao fenômeno de oxidação em alta temperatura.

TABELA 4 – Coeficiente de expansão térmica dos aços inoxidáveis ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$) [22].

Aço	20°C – 100°C	20°C – 200°C	20°C – 400°C	20°C – 600°C	20°C – 800°C
409	10,5	11,0	11,5	12,1	12,8
439	10,2	10,5	11,0	12,1	12,8
441	10,5	11,0	11,5	12,1	12,8
436	11,0	11,7	12,1	12,7	14,2
304	17,5	18,0	18,5	19,5	21,0

Além da boa performance nos testes de fluência e oxidação cíclica em alta temperatura, os aços ferríticos vêm apresentando um excelente desempenho na fabricação de tubos (via processo HIFW⁵) para produção de *manifold*.

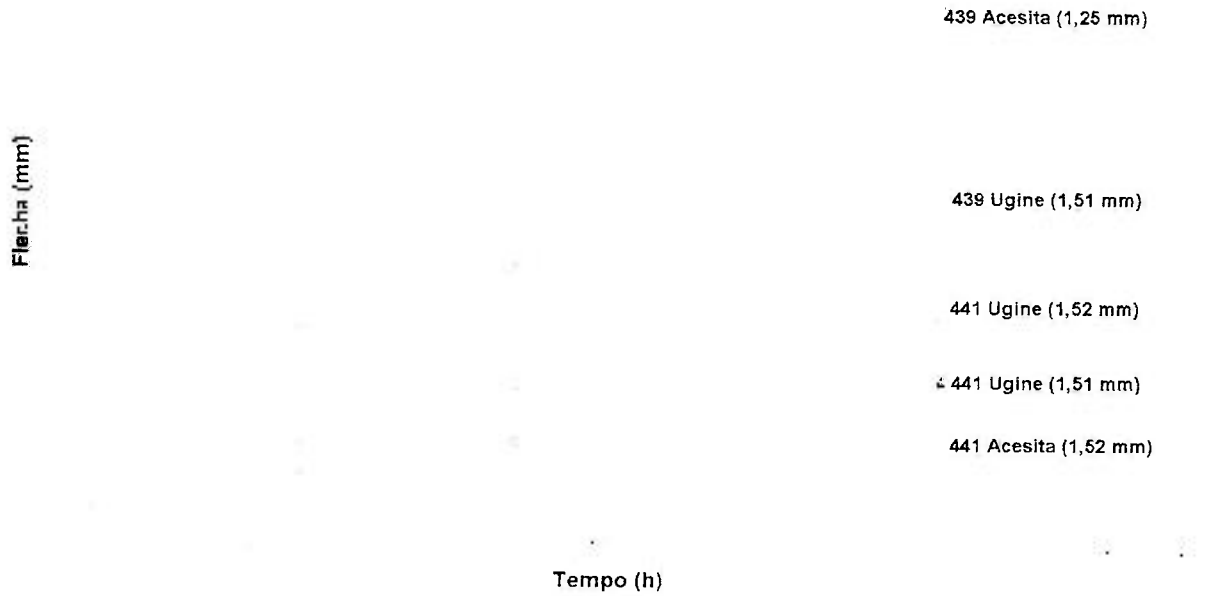
Na FIG. 4 temos os resultados de fluência e oxidação à temperatura de 950°C para os aços inoxidáveis ferríticos produzidos pela UGINE e pela ACESITA. O melhor comportamento a altas temperaturas do aço 441 se deve principalmente à adição de nióbio em teores bastantes superiores à estequiometria de estabilização dos intersticiais carbono e nitrogênio. Devido a adição conjunta de titânio, a estabilização dos intersticiais é facilitada, propiciando que grande parte do nióbio forme precipitados do tipo fase de Laves. A presença deste precipitado aumenta a resistência da microestrutura ferrítica em altas temperaturas, retardando o deslizamento entre os grãos ferríticos e a posterior ruptura por fluência [30]. Nesta FIG. 4 a flecha é definida pela deformação máxima medida em relação à posição inicial da amostra (eixo horizontal).

Além da resistência mecânica em alta temperatura, o aço inoxidável 441 possui elevada resistência à oxidação e à corrosão. O principal responsável por este comportamento é o teor de cromo ao redor de 18%, já que o cromo é o elemento principal na formação da camada de óxido protetora [30].

Na TAB. 5 são apresentadas algumas propriedades mecânicas do aço inoxidável 441 que vem sendo utilizado no sistema de exaustão, tanto em peças estampadas, quanto para fabricação de tubos HIFW para o *manifold*.

⁵ HIFW (High Frequency Induction Welding): Tubos soldados pelo processo de resistência elétrica, indução de alta frequência, sem metal de adição e sem tratamento térmico.

Comportamento de fluência à 950°C - Aços 439 e 441 (Acesita e Ugine)



Oxidação Ciclica à 950°C

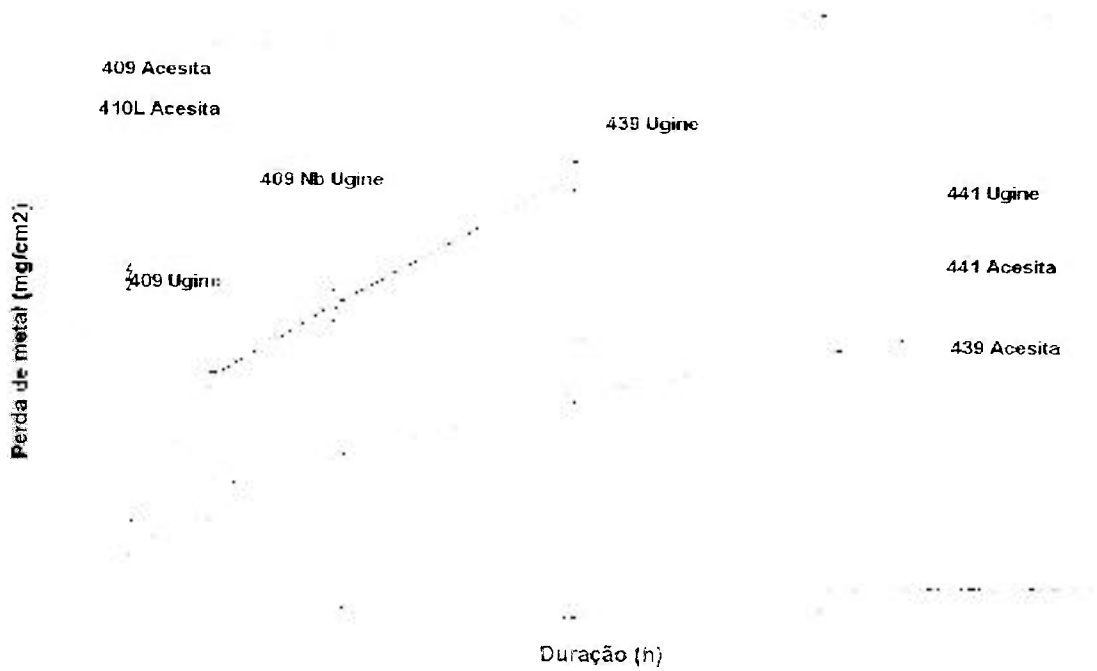


FIGURA 4 – Comportamento em alta temperatura de aços ferríticos da Ugine e da Acesita, para os ensaios de fluência e oxidação cíclica à 950°C [31-32].

TABELA 5 – Valores típicos das propriedades do aço inoxidável 441 [33].

Teor de C+N (ppm)	250
Limite de Escoamento (MPa)	280
Limite de Resistência (MPa)	470
Alongamento (%)	≥ 32

Este balanço de propriedades é que tem garantido o bom desempenho deste aço na conformação de tubos pelo processo HIFW e na fabricação do *manifold*, onde os níveis de dobramento destes tubos são bem acentuados, conforme ilustrado na FIG. 5.

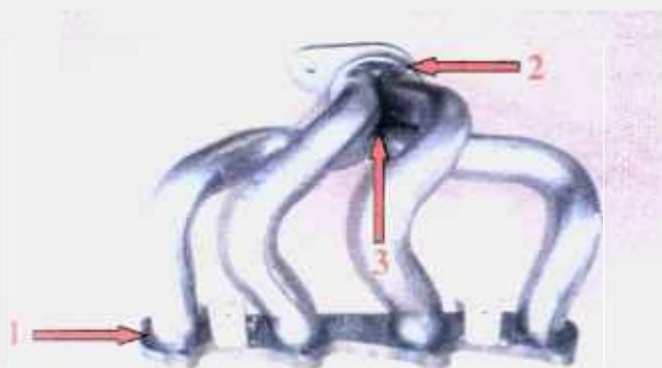


FIGURA 5 - Foto de um *manifold* tubular confeccionado com o aço 441. Os pontos indicados correspondem: (1) - lado do motor: cada tubo com o respectiva flange; (2) - lado oposto do motor: junção dos 4 tubos; (3) - cordão de solda utilizado para unir tubos entre si.

Este desenvolvimento do *manifold* tubular em aço inoxidável ferrítico, além da vantagem da redução bem significativa de peso deste componente (com peso cerca de cinco vezes menor em relação ao *manifold* em ferro fundido), contribui para melhorar a eficiência térmica e, conseqüentemente, o rendimento na potência do veículo. No entanto, mesmo com estas vantagens, a sua utilização é ainda pequena no sistema de exaustão, por ser considerado ainda mais caro que o ferro fundido [25]. Atualmente, no Brasil, são fabricados *manifolds* tubulares em dois tipos de aço: AISI 409 e aço 441 (DIN 1.4509). Recente artigo da siderúrgica Nippon Steel [34] mostra o desenvolvimento de aços com adição de molibdênio para aplicação em *manifold* para trabalho em temperaturas cada vez mais elevadas, tais como o YUS450MS (14Cr-Ti-0,3Nb-0,5Mo) e o YUS190EM

(19Cr-Ti-0,5Nb-2Mo). Podem ser citados para a mesma aplicação o aço YUS 450, da Nippon Steel [35], e os aços R429EX e R444EX, da Kawasaki [36-37].

O custo novamente é um fator decisivo na não-utilização de aços inoxidáveis no próprio conversor, ao menos no mercado nacional. No Japão e em muitos países europeus são empregados aços inoxidáveis ferríticos, tais como o 20Cr-5Al-0,05Ti-0,08Ln (aço fabricado pela siderúrgica japonesa Nippon Steel) [8]. Nestes países o conversor era convencionalmente feito de cerâmica, mas mudou para o componente metálico devido às vantagens obtidas, tais como a menor perda de pressão e menor tempo para se atingir a temperatura ativa de trabalho do catalisador [34]. O catalisador metálico foi utilizado primeiramente na ex-Alemanha Ocidental nos anos 80.

2.2.3.2 Perspectivas futuras de uso de aços inoxidáveis na parte fria do sistema de exaustão

No abafador traseiro, onde se tem a menor temperatura de trabalho, ocorre a formação de condensado dos gases de exaustão (CGE) na fase fria. Acompanhando o desempenho desta peça, foi observado que sua vida útil está diretamente relacionada com a utilização do veículo: a vida útil diminui quando o uso é por tempos curtos com longas paradas, devido à maior condensação. A diminuição da vida útil deve-se à corrosão dos componentes internos do abafador traseiro, confeccionados em chapa de aço aluminizado. Nos veículos que estão continuamente em serviço, há uma menor condensação e por sua vez uma maior vida útil do abafador traseiro. Outro fator é a localização (transversal ao veículo) e a construção do abafador traseiro, pois a rota dos gases de exaustão, em situações bem particulares, pode favorecer uma maior condensação, o que diminui sensivelmente a vida útil da peça [38]. Existe também a influência do tipo de conversor catalítico, que também interfere na composição química do CGE [39]. Em função do aumento das garantias oferecidas pelas montadoras (6 meses em 1983; 1 a 3 anos atualmente, e com tendência de aumento) há uma maior preocupação em definir construções mais adequadas com utilização de materiais apropriados. Em 1983 utilizavam-se chapas de aço sem qualquer revestimento.

A resistência dos aços inoxidáveis 409 e 439 à corrosão devido ao condensado é ilustrada na FIG. 6, comparada principalmente à do aço carbono aluminizado.

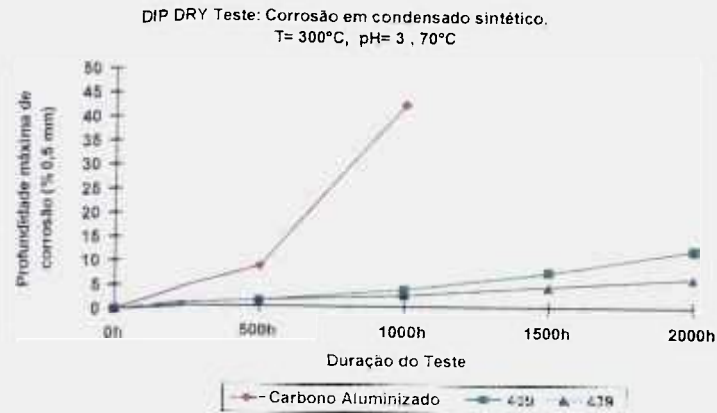


FIGURA 6 – Comparação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 409 e 439 com a do aço carbono aluminizado. Teste de corrosão cíclica (DIP-DRY) [23].

O efeito da corrosão provocada pela acidez do condensado no aço carbono aluminizado é extremamente elevado, ocorrendo a completa dissolução da camada do revestimento e a própria dissolução do metal. Já para os aços inoxidáveis 409 e 439 as taxas de corrosão são bem menores, ocorrendo principalmente corrosão do tipo localizada, seja corrosão por pite ou corrosão sob depósitos.

Vale destacar também que além da substituição do aluminizado, já se verifica no mercado o enobrecimento do aço inoxidável para o aumento do período de garantia dos veículos. Esta tendência vem ocorrendo principalmente para o silencioso e abafador, nos quais os problemas de corrosão pelo condensado (por pite e frestas) são mais críticos: o condensado em si é o responsável pelos casos de corrosão por pite e o projeto destes componentes favorece a corrosão em frestas. Estas peças são compostas do corpo em si e, em sua parte interna é colocado (apenas encaixado, sem soldas ou rebites) o conjunto venezianas mais tubos. O contato entre as venezianas e as paredes do corpo do silencioso e do abafador (pontos marcados com “A” na FIG. 7) são pontos suscetíveis à corrosão em frestas.

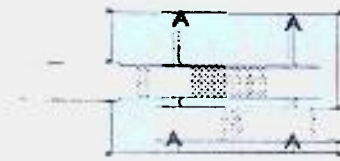


FIGURA 7 – Corte transversal de um silencioso. Os pontos indicados com “A” são favoráveis à corrosão em frestas, pois correspondem ao contato entre as venezianas e as paredes internas da peça.

Resultados de ensaios para caracterização da resistência à corrosão dos principais aços inoxidáveis que vêm sendo utilizados em componentes do escapamento como, por exemplo, o ensaio eletroquímico para determinação do potencial de pite, e o ensaio “Dip-Dry” (que simula a corrosão cíclica em meio de composição típica do condensado), são mostrados nas FIG. 8 e 9, respectivamente.

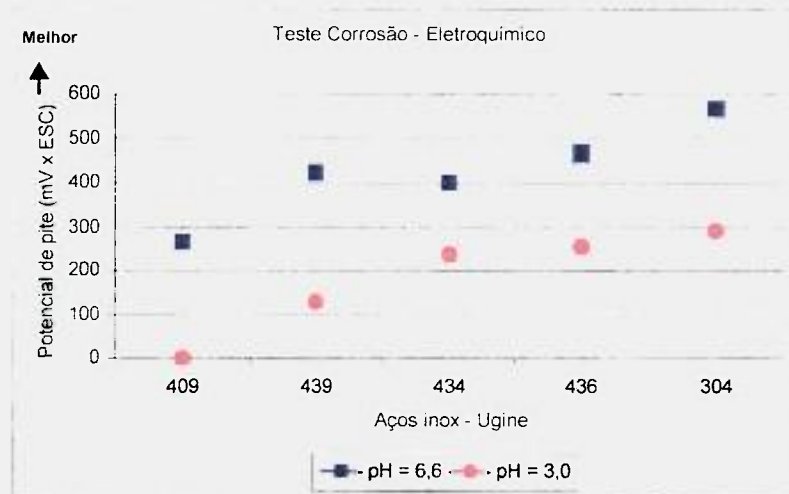


FIGURA 8 – Potencial de pite determinado através de ensaio de polarização em meio de condensado sintético, para os diversos tipos de aços inoxidáveis usados no escapamento [23].

Estes resultados mostram que a medida que se aumenta o teor de cromo, como nas ligas 439 e 441, maior é a resistência à corrosão, principalmente à corrosão pelo condensado, conforme é mostrado no ensaio “Dip-Dry”. A adição de molibdênio melhora ainda mais esta resistência à corrosão, como nas ligas 434 e 436, reduzindo a diferença de desempenho frente a corrosão entre os aços inoxidáveis ferríticos e o austenítico tipo 304. Este desempenho tem propiciado uma maior participação dos aços inoxidáveis ferríticos em componentes usados na parte fria do escapamento, combinando boa performance de resistência à corrosão, principalmente face à exigência de maior período de garantia deste

sistema, com menor custo em relação ao aço inoxidável austenítico 304 [16, 25]. As principais propriedades mecânicas obtidas com estes aços são mostradas na TAB. 6.

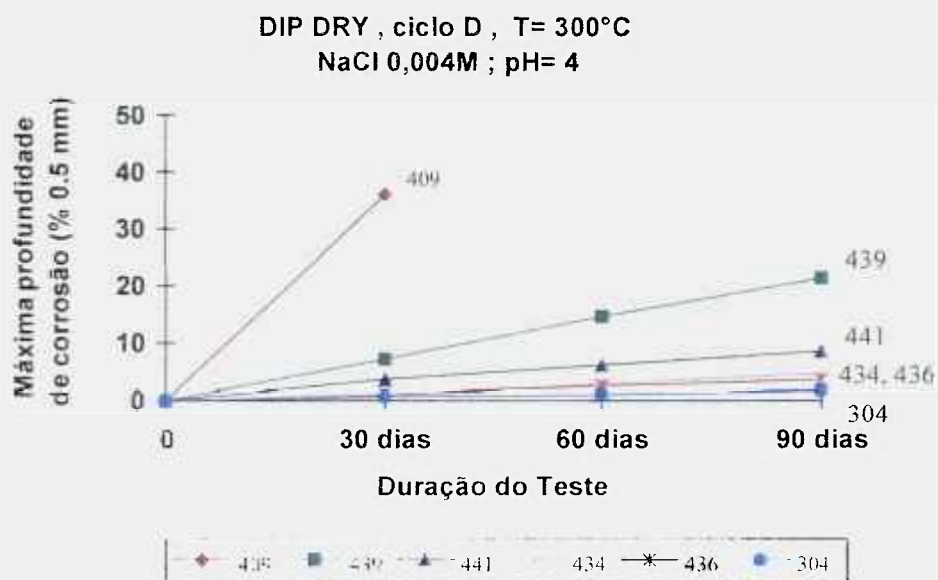


FIGURA 9 – Resultados do ensaio de corrosão cíclica tipo “Dip-Dry”, para os diversos tipos de aços inoxidáveis usados no escapamento [15]. As características do ciclo “D” são detalhadas adiante.

TABELA 6 – Valores típicos das propriedades dos aços inoxidáveis AISI 439 e 434 (Acesita).

Propriedades X aço	439	434
Teor de C+N (ppm)	250	350
Limite de Escoamento (MPa)	280	360
Limite de Resistência (MPa)	450	490
Aalongamento (%)	≥ 32	≤ 32
rN (*)	≥ 1,4	≤ 1,2

(*) Coeficiente de anisotropia, que mede a capacidade do material resistir à deformação na espessura

A Acesita vem desenvolvendo com o mercado novos aços inoxidáveis ferríticos para uso no sistema de exaustão, alguns visando maior resistência à corrosão para a parte fria do escapamento, outros para a parte quente. A caracterização destes aços quanto a resistência à corrosão de forma criteriosa é, portanto, de interesse, e será objeto de investigação neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Amostras

Conforme o interesse principal deste trabalho (estudo dos aços utilizados na parte fria do sistema de exaustão) e devido às limitações impostas pelos longos tempos de ensaio e pelo número máximo de amostras possíveis de serem testadas simultaneamente (veja detalhamento adiante na seção 3.2 sobre o ensaio “Dip-Dry”), cinco aços inoxidáveis foram selecionados para a realização dos testes. Os cinco aços inoxidáveis selecionados e a composição química dos mesmos estão apresentados na TAB. 7, enquanto que a microestrutura e as inclusões desses aços inoxidáveis podem ser vistas nas FIG. 10 e 11, respectivamente. Foi também testado o aço carbono aluminizado da AK Steel, que é um aço carbono tipo 1008 com um revestimento de aproximadamente 91% de alumínio e 9% de silício [40].

TABELA 7 – Composição química dos aços inoxidáveis utilizados (valores expressos em % em massa).

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb
304	0,049	1,38	0,41	0,026	0,001	18,09	8,100	0,027	0,0051	0,011
409	0,009	0,12	0,44	0,022	0,000	11,25	0,111	0,009	0,1664	0,007
434	0,015	0,22	0,32	0,037	0,002	16,27	0,188	1,038	0,0069	0,012
436	0,008	0,17	0,31	0,025	0,003	15,90	0,130	1,010	0,1500	0,180
439	0,009	0,19	0,41	0,028	0,001	17,06	0,211	0,009	0,2000	0,202

3.1.1 Obtenção

Os aços 304, 409 e 439 são materiais de fornecimento normal da Acesita e foram extraídos de bobinas e chapas de seu estoque final. O aço 434 estava, na época da extração das amostras, em desenvolvimento, pois era uma recente solicitação do mercado. O aço 434 deste trabalho foi extraído de uma das primeiras corridas feitas pela aciaria. Já o aço 436 foi extraído de um lingote fabricado pela Villares Metals e, posteriormente, laminado em laboratório no Centro de Pesquisas da Acesita, a fim de obter o material na forma plana e na espessura utilizada na aplicação. Por fim, o aço carbono aluminizado foi obtido

junto à Volkswagen do Brasil e trata-se de material fabricado pela empresa siderúrgica americana AK Steel.

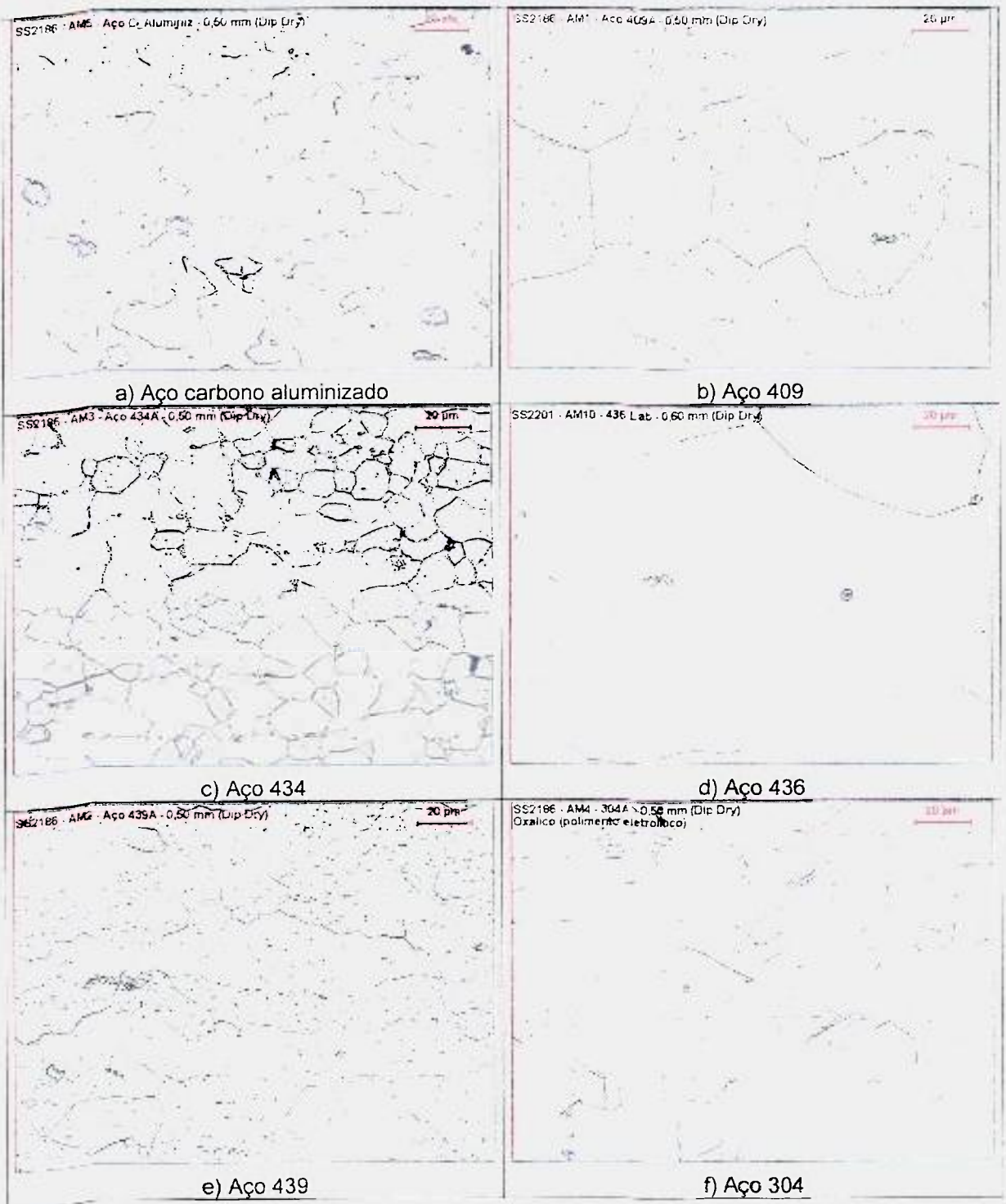


FIGURA 10: Microestruturas típicas dos aços carbono aluminizado (a), 409 (b) 434 (c), 436 (d), 439 (e) e 304 (f). Ataque: nital (aço carbono aluminizado), Vilella (para os aços inoxidáveis ferríticos) e oxálico (para o aço 304). Polimento mecânico.

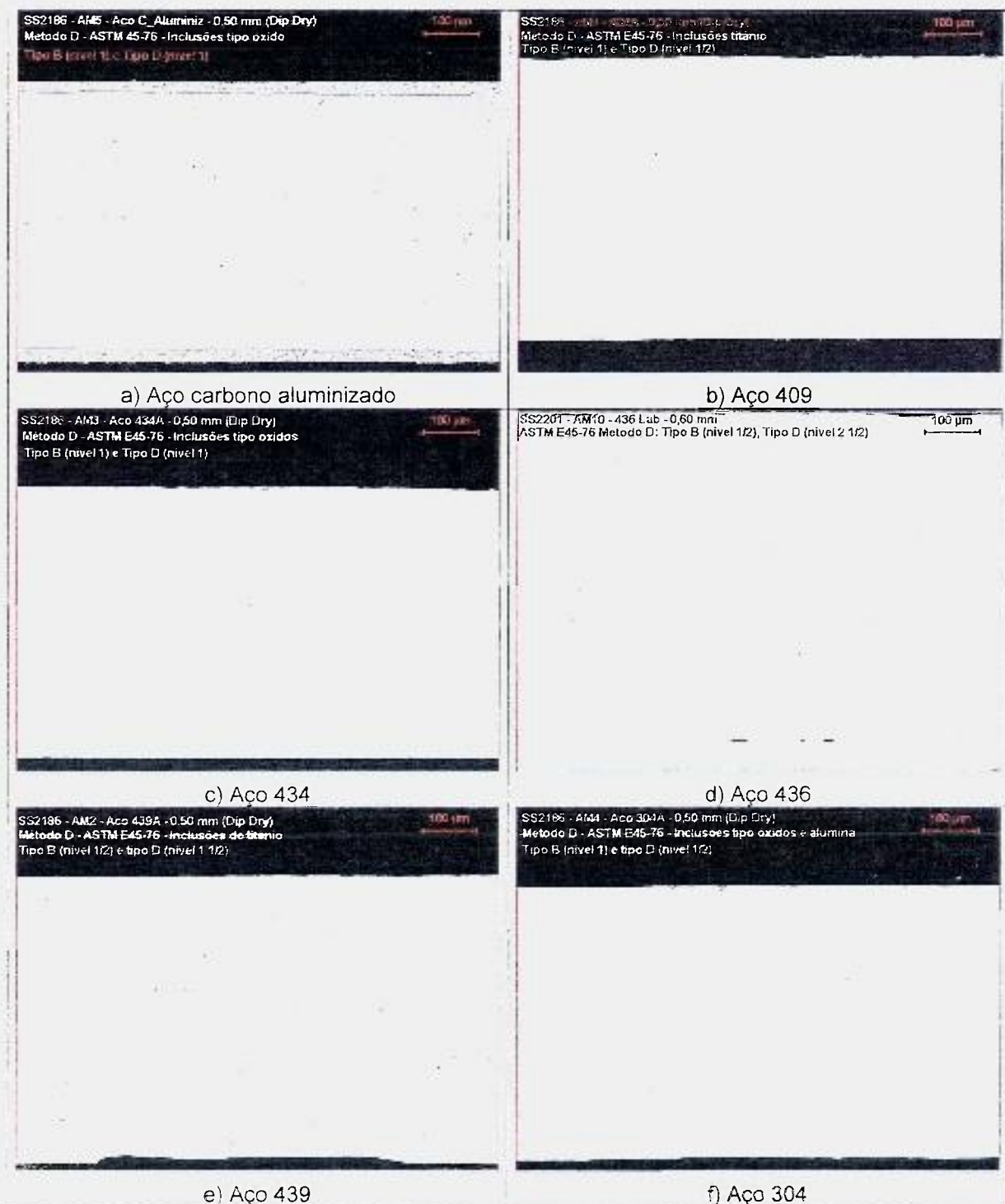


FIGURA 11: Inclusões típicas dos aços carbono aluminizado (a), 409 (b) 434 (c), 436 (d), 439 (e) e 304 (f). Polimento mecânico; sem ataque.

Das FIG. 10 e 11 verifica-se em todos os aços estudados, com exceção do aço 304, a predominância da estrutura ferrítica. O aço carbono aluminizado, visto na FIG. 10 (a) (ataque: nital; polimento mecânico) contém

grãos de ferrita e numerosas pequenas inclusões. Já entre os aços inoxidáveis ferríticos (ataque: Villela; polimento mecânico) os aços 434 e 439 apresentam um grão mais refinado, quando comparados ao aço 409 e principalmente ao aço 436, o que demonstra a influência do diferente processo de fabricação neste último. O aço inoxidável 304 (ataque: oxálico; polimento eletrolítico) apresenta grãos de austenita de forma poligonal e algumas inclusões, grãos recristalizados (sem deformação). O corpo-de-prova para a avaliação metalográfica foi atacado com ácidos oxálico, nítrico e água-régia.

Para a análise das micro impurezas não houve ataque dos corpos-de-prova e, em geral, pode-se constatar inclusões do tipo sulfeto, cujo tamanho oscila entre 1F e 2F da classificação adotada pela Associação dos Siderúrgicos Suecos (*Jernkontoret*) [41]. Há também a presença de inclusões de óxidos, também entre 1F e 2F.

3.1.2 Dimensões

As amostras foram utilizadas nas espessuras de:

- 0,60 mm, para os aços 304, 436 e 439;
- 1,00 mm, para os aços 434 e 409; e
- 0,80 mm, para o aço carbono aluminizado;

pois estes são os valores típicos dos aços nesta parte do sistema de exaustão. A largura foi de 25 mm, e o comprimento das amostras foi de 190 mm, uma vez que este é limitado pelo tamanho dos béqueres do equipamento do ensaio “Dip-Dry”. Uma representação esquemática do corpo-de-prova (CP) usado no ensaio “Dip-Dry” pode ser vista na FIG. 12.

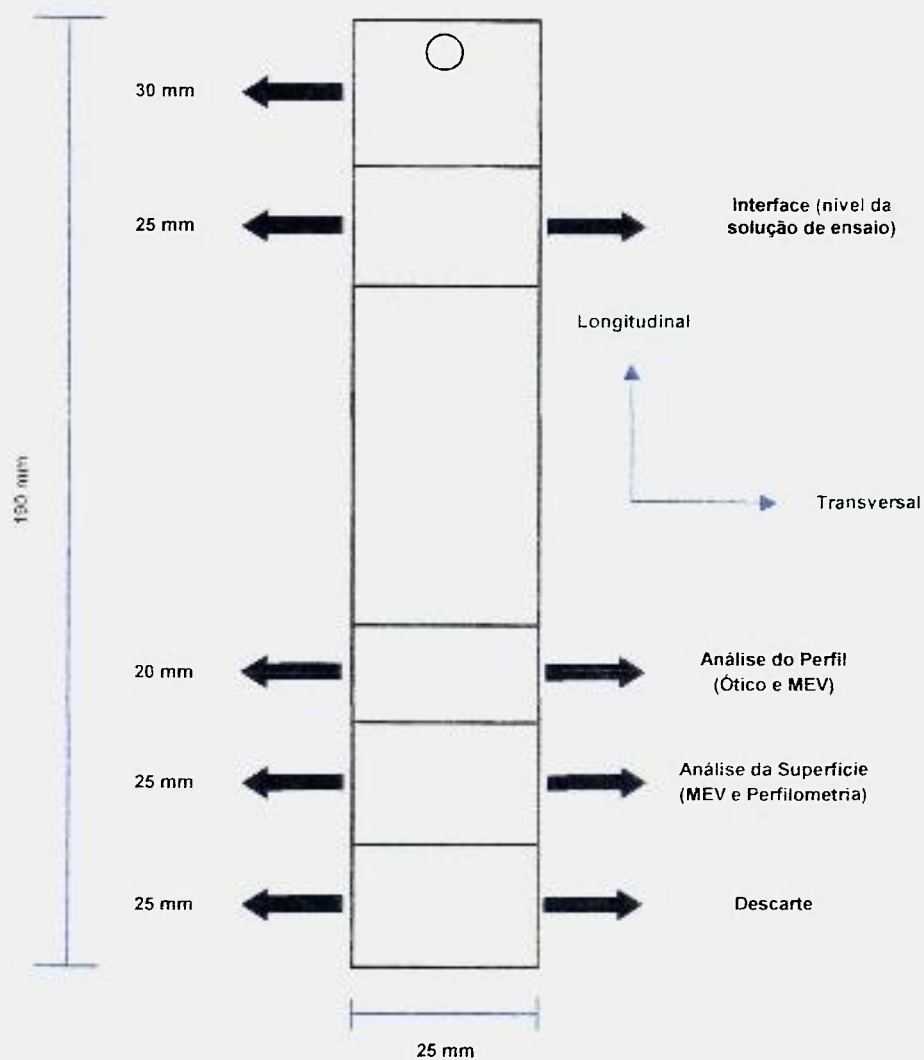


FIGURA 12 – Representação esquemática do corpo-de-prova para o ensaio "Dip-Dry" (longitudinal e transversal referem-se ao sentido de laminação).

Na FIG. 12 são indicadas as partes do CP ensaiado que foram destinadas para análise do perfil e para análise da superfície por microscopia ótica e eletrônica de varredura. A parte inferior do CP (25 mm) foi descartada.

Amostras em dimensões menores (25 mm X 25 mm) foram confeccionadas para os outros ensaios constantes neste trabalho (curvas de polarização, potencial de pite, ensaio de imersão em cloreto férrico e pH de depassivação).

3.1.3 Acabamento superficial

O acabamento superficial das amostras de aços inoxidáveis utilizadas neste trabalho é o classificado pela ASTM [42] como 2D, denominado fosco.

Trata-se de material laminado a frio, recozido e decapado, que não passa pelo laminador de encruamento. Para uma melhor compreensão da terminologia indica-se a leitura dos Anexos II e III, relativos ao processo produtivo dos aços inoxidáveis planos. Este acabamento foi escolhido porque é o mesmo utilizado na prática, isto é, nos componentes da parte fria do sistema de exaustão dos veículos.

3.1.4 Condensado sintético

Embora seja possível a extração do condensado produzido quando da partida de veículos, em bancadas de testes especialmente desenvolvidas pelas montadoras [39], a alternativa mais viável – tanto em termos de custo como em termos de praticidade - para a obtenção do líquido a ser utilizado nos ensaios do “Dip-Dry” é a utilização do condensado sintético, produzido artificialmente em laboratório, e que se mantém fiel aos valores de composição química dos principais elementos do condensado natural. O condensado produzido pelo veículo possui uma relação direta com o combustível utilizado. Sendo assim, é de se esperar que cada país/região apresente um condensado diferente, dado que o combustível utilizado em cada país também o é. Deste modo foi feita a opção pelo condensado europeu dos veículos a gasolina, que é o mais agressivo dentre as referências obtidas, pois é o que contém o maior teor de cloretos em sua composição química [43]. A composição química do condensado sintético adotado como meio corrosivo neste estudo é dada na TAB. 8.

TABELA 8 – Composição química do condensado sintético utilizado (pH = 3,0).

Espécie	Quantidade (ppm)
Cl ⁻	212
NH ₄ ⁺	306
K ⁺	70
SO ₄ ²⁻	716
NO ₃ ⁻	60

A solução de condensado sintético foi preparada na Acesita conforme norma interna [44]. Nela, a preparação de um litro de solução utiliza os seguintes reagentes:

- 0,077 g de NH₄NO₃;
- 1,017 g de (NH₄)₂SO₄;

- 0,1345 g de KCl;
- 0,33 mL de NH₄OH;
- 5,8 mL de HCl 1M;

completando-se o volume de 1 L com água destilada.

3.2 Ensaio “Dip-Dry”

O “Dip-Dry” é um ensaio que possibilita a simulação das condições às quais os aços em geral estão sujeitos dentro do sistema de exaustão dos automóveis, isto é, ciclos de aquecimento e resfriamento encontrados durante o funcionamento do veículo. Além disso, permite avaliar a resistência à corrosão dos materiais quando em contato com o condensado formado durante o resfriamento.

O condensado é gerado naturalmente a cada partida do motor (com o “motor frio”), sendo este formado com maior ou menor intensidade em função de vários fatores tais como: a geometria e a temperatura das paredes dos componentes do sistema de exaustão, as condições de “rodagem”, o tipo do motor e o *design* do escapamento. Baixas temperaturas podem gerar muito condensado durante os percursos curtos com paradas freqüentes do veículo; altas temperaturas podem gerar pouco condensado durante percursos longos e alta velocidade.

O aumento de temperatura no sistema faz com que o condensado evapore – para isto, necessita-se de um certo tempo para que o sistema atinja esta temperatura e nela permaneça até que todo o condensado gerado seja eliminado.

A utilização do veículo por curtos períodos ou pequenos trechos é a mais danosa ao sistema de escape, já que o tempo mínimo necessário para a completa eliminação do condensado gerado não é conseguido. Conseqüentemente, o condensado líquido tem chance de iniciar o processo corrosivo na parte interna do silencioso, seja por pite ou em frestas, na região do contato entre o corpo do silencioso e as venezianas que suportam os tubos internos.

A simulação das condições de utilização de veículos é realizada no equipamento de ensaio "Dip-Dry" ilustrado na FIG. 13.



FIGURA 13 – Foto do equipamento para ensaio "Dip-Dry", pertencente à Acesita S. A..

Este equipamento consiste basicamente de uma haste giratória que suporta os corpos-de-prova durante a execução do teste, alternando-as entre o forno, o repouso ao ar e os períodos de imersão em solução. Um *software* acoplado ao sistema permite programar o tempo para cada uma destas etapas, simulando assim inúmeras condições. A representação esquemática do funcionamento deste equipamento está ilustrada na FIG. 14.

O ensaio "Dip-Dry" é um teste comparativo que utiliza como solução o condensado, normalmente aquecido em temperaturas abaixo de 100°C. O forno é aquecido a temperaturas que variam de 200°C a 900°C, enquanto que a etapa de resfriamento é realizada ou através de jatos de ar (que criam um choque térmico) ou através de repouso ao ar (temperatura ambiente).

A siderúrgica francesa Ugine simula a condição mais agressiva, denominando-a como "ciclo urbano – ciclo D", e é nesta condição que os materiais foram testados. A montadora Volkswagen denomina esta condição de *hausfrau*, ou seja, na concepção dos alemães seria o caso típico de uma dona de casa que apenas utiliza o veículo para realizar pequenas compras, perto de casa, e logo retorna.

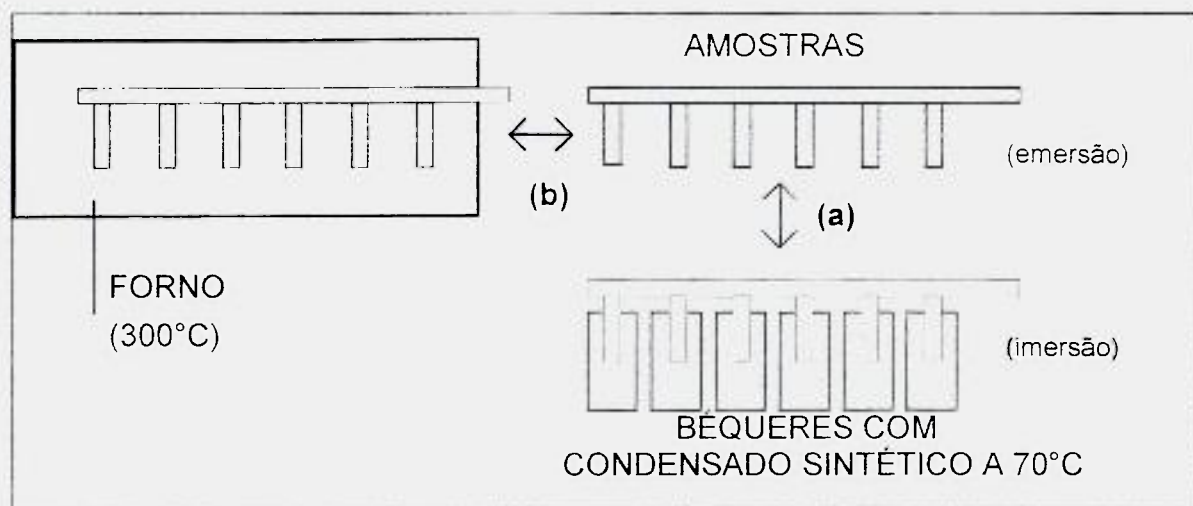


FIGURA 14 – Representação esquemática do funcionamento do equipamento "Dip-Dry": a etapa (a) mostra o revezamento entre os períodos de imersão e emersão, enquanto que a etapa (b) representa o período de permanência em forno. As temperaturas indicadas nesta figura foram as adotadas neste trabalho, mas estas podem ser ajustadas conforme a finalidade do ensaio desejada.

As características do ciclo denominado "D" são:

- solução: condensado sintético, cuja composição química é dada na TAB. 8;
- períodos de imersão (duração de 5 minutos) em solução de condensado automotivo a 70 °C, pH=3, seguidos por períodos de repouso ao ar (duração de 5 minutos), repetidos por dez horas, que caracterizam o ciclo "dip" (etapa (a) da FIG. 14). O ciclo "dry" tem início após as 10 horas do ciclo "dip" e consiste na exposição dos corpos-de-prova à temperatura de 300 °C (em forno) por uma hora seguida por uma hora de resfriamento (etapa (b) da FIG. 14). Tempo total do ciclo: 12 horas;
- como a duração deste ensaio deve ser entre 500 e 1.500 horas, estes ciclos são realizados por aproximadamente 41 vezes (para 500 horas), 83 vezes (para 1000 horas) e 125 vezes (para 1500 horas).

Após o ensaio "Dip-Dry", o primeiro passo da análise dos corpos-de-prova é a inspeção visual. Esta prática envolve não somente a observação das variações no aspecto externo da superfície das amostras, mas também no meio corrosivo. Nesse estudo serão avaliadas apenas as superfícies dos corpos-de-prova.

3.3 Microscopia ótica

A análise através da microscopia ótica é útil na quantificação e caracterização (morfologia e tipo) da corrosão observada após um ensaio ou uso em serviço (neste trabalho, após o ensaio “Dip-Dry”). A microscopia ótica é a técnica mais comumente usada para estudar óxidos espessos, porque ela é barata, facilmente disponível e bem informativa [45]. As observações são geralmente feitas com aumentos na faixa de 50 a 1000 vezes. A seção transversal das amostras obtidas após os ensaios “Dip-Dry” foi observada, após montagem e preparação metalográfica, que será detalhada adiante.

3.3.1 Preparação metalográfica das amostras para a microscopia ótica

As amostras foram preparadas de acordo com prática-padrão interna da Acesita [46], que prevê os seguintes procedimentos:

- corte dos corpos-de-prova, observando a posição de análise;
- identificação dos corpos-de-prova na face superior;
- retirada das rebarbas laterais dos corpos-de-prova;
- lavagem dos corpos-de-prova com álcool e secagem com jato de ar comprimido;
- montagem com os corpos-de-prova utilizando 2 parafusos com porcas de aço inoxidável, batente de aço inoxidável e 2 separadores de níquel;
- prensagem do conjunto montado até obtenção da correta conformação do níquel com o metal base, utilizando pressão de aproximadamente 200 kgf/cm²;
- lixamento do conjunto montado até a lixa #600, calafetagem e imersão em cera aquecida;
- quando o conjunto montado atingir a temperatura ambiente, inicia-se o processo de polimento.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Assim como a microscopia ótica, a MEV também auxilia na quantificação e caracterização (morfologia e tipo) da corrosão, seja após um ensaio ou pelo uso em serviço (neste trabalho, após o ensaio “Dip-Dry”). Os elétrons secundários produzidos quando um metal é bombardeado com um feixe de elétrons são usados nesta técnica. A quantidade de elétrons secundários varia

com o ângulo de incidência do feixe de elétrons e com a topografia. A imagem de uma superfície em um microscópio eletrônico de varredura é produzida pela acumulação simultânea dos elétrons secundários, quando a superfície da amostra está sendo varrida sistematicamente com um feixe de elétrons focalizado. A MEV combina alta resolução (100-200 Å) com profundidade de foco, 1000 vezes maior que as possíveis em um microscópio ótico. A preparação das amostras é simples, comparada com a requerida por outras técnicas.

Para a análise da superfície das amostras e da morfologia dos produtos de corrosão foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) XL30 Philips com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) EDAX ZAF do Laboratório do Centro de Pesquisa da Acesita S. A..

3.5 Perfilometria

Para a análise da profundidade e densidade das cavidades ou pites na superfície das amostras após ensaio "Dip-Dry" foi utilizado um perfilômetro Hommelwerke, modelo T8000, pertencente à Acesita, também conhecido como rugosímetro 3D (tridimensional). Este aparelho permite mapear toda a superfície da amostra, rebatendo para cotas positivas todas as profundidades registradas. Neste trabalho foram extraídos como dados para estudo, os valores de todas as cavidades/pites encontrados (área de amostragem de 100%) e, com estes, os valores de profundidade média, densidade dos pites (por mm^2 , por exemplo) e o pite mais profundo encontrado na amostra.

A presença dos produtos de corrosão, cuja quantidade depositada sobre a superfície das amostras aumenta com o tempo de ensaio no equipamento "Dip-Dry", pode influenciar nos resultados do perfilômetro. Para averiguação da magnitude desta influência optou-se pela repetição dos ensaios nas mesmas amostras porém, nesta etapa, após remoção dos produtos de corrosão, mesmo correndo-se o risco de que esta remoção pudesse influenciar na geometria e nas dimensões dos pites originalmente formados. A fim de se minimizar o efeito da solução de ataque utilizada (solução de Clarke) utilizou-se como aditivo o inibidor benzotriazol (BTAH), de peso molecular correspondente a 119,13 g/mol).

A solução usada para a remoção dos produtos de corrosão com BTAH como inibidor foi preparada conforme norma ASTM, com a seguinte composição:

$\text{Sb}_2\text{O}_3 = 20 \text{ g/L}$; $\text{SnCl}_2 = 50 \text{ g/L}$; BTAH = 0,1 M; adição de HCl concentrado até completar um litro.

As amostras ficaram imersas por dois minutos nesta solução, sendo em seguida enxaguadas com água deionizada e secas com jato de ar quente.

3.6 Curvas de polarização e determinação do potencial de pite

Curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas com o auxílio do Potenciostato/ Galvanostato Modelo 273A da EG & G Instruments – Princeton Applied Research conectado a um computador e controlado pelo programa *Corrosion Measurement & Analysis Software (352/252)*. Este potenciostato foi conectado a uma célula eletroquímica com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e contra-eletrodo de platina. A área da amostra exposta ao eletrólito (condensado sintético) foi de $1,13 \text{ cm}^2$.

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica foram adotadas duas metodologias: em uma delas foi adotada uma taxa de varredura muito baixa ($0,167 \text{ mV/s}$) e desaeração da solução com N_2 ultra-puro durante todo o ensaio. Na outra, utilizou-se taxa de varredura de 1 mV/s e o eletrólito foi naturalmente aerado. A solução escolhida foi a do condensado sintético, a 70°C , no caso do meio desaerado, por ser a solução relativa ao ciclo D escolhido para o ensaio "Dip-Dry"; e esta mesma solução à temperatura ambiente, no caso do meio naturalmente aerado. Para determinação do potencial de pite foi adotada uma solução 3,5% (massa) de NaCl com pH de 8,0 e de 3,0.

As amostras para o ensaio de polarização em meio desaerado e para determinação do potencial de pite foram assim preparadas:

- As amostras foram cortadas no tamanho aproximado de 10mm de diâmetro, de forma que se aproximaram ao máximo do círculo do anel de vedação do porta-amostra,
- As bordas das amostras foram aparadas com lixa #120;
- Uma das superfícies do disco foi submetida a um acabamento inicial com lixa #220 e, em seguida, a 90° do sentido da lixa #220, a um acabamento com lixa #600;
- As amostras foram lavadas entre as lixas e ao término do processo de lixamento com bucha macia e detergente;

- A limpeza das amostras foi feita em ultra-som, com álcool etílico, por 10min e depois foram secas com N₂;
- As amostras foram posicionadas no porta-amostra com a superfície lixada voltada para fora e o porta-amostra colocado em um dessecador por 12 horas.

O procedimento adotado para o ensaio de polarização potenciodinâmica em meio desaerado foi o seguinte:

- purga da solução com N₂ ultra-puro, pressão de saída dos cilindros de 1 bar (= 100 kPa) e vazão de 30 nL/h na célula eletroquímica, tampada com uma rolha de borracha, durante uma hora;
- posicionamento da amostra na célula eletrolítica;
- nova purga da solução com N₂ ultra-puro, sob as mesmas condições, durante uma hora, agora com a amostra imersa na célula;
- obtenção da curva de polarização potenciodinâmica, iniciando o ensaio a um potencial 50 mV abaixo do potencial de corrosão;
- após o término do ensaio, identificação das amostras com caneta para marcar metais, nova limpeza com álcool etílico em ultra-som por 10 minutos e armazenamento da amostra em dessecador.

A polarização para os aços escolhidos foi realizada até valores de densidade de corrente de aproximadamente 10^{-2}A/cm^2 . Para os ensaios nas soluções de NaCl foram determinados os valores de potencial de pite. Em todos os casos foram obtidas, no mínimo, 3 curvas de polarização para cada aço.

3.7 Ensaio de imersão em cloreto férrico

O ensaio de imersão em cloreto férrico foi realizado segundo a norma ASTM G48-76 – *Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution*; com a qual foi definido o procedimento para avaliar a suscetibilidade à corrosão por pite e em frestas, a saber:

- a solução foi preparada com 100 g de FeCl₃.6H₂O em 900 mL de água destilada, formando aproximadamente 10% de FeCl₃ em massa;
- as amostras foram cortadas com dimensões de 25 mm X 50 mm e lixadas com papel de carbeto de silício até acabamento superficial em lixa de #220, inclusive nas bordas;

- as espessuras de cada amostra foram determinadas com auxílio de um micrômetro de precisão 0,001 mm, enquanto que a largura e o comprimento foram medidos com um paquímetro de precisão 0,01 mm;
- a limpeza das amostras foi feita com álcool etílico em ultra-som por 10 minutos e, em seguida, as mesmas foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,00001 g;
- o volume de solução no recipiente de imersão foi de 500 mL por amostra, calculado para um mínimo de 20 mL por cm² de amostra, e com temperatura ao redor de 30°C;
- para avaliação da resistência à corrosão por pite (Método A) as amostras foram imersas por 72 horas. Já para a avaliação da resistência à corrosão em frestas (Método B), foram utilizados dois blocos de teflon, um em cada face da amostra, presos por elástico que passava pelos sulcos dos blocos. Este conjunto foi imerso na solução de tal forma que as amostras ficassem na posição vertical da melhor forma possível por 72 horas. A FIG. 15 ilustra o arranjo experimental usado pelo método B. Todos os recipientes foram cobertos com vidro relógio;

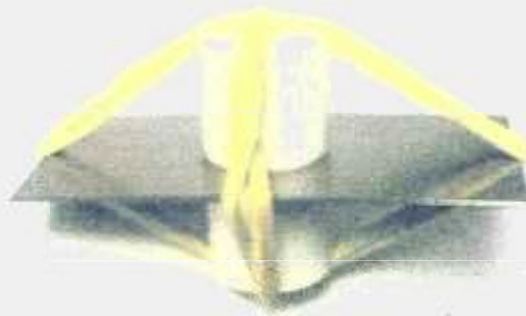


FIGURA 15 - Arranjo experimental utilizado para avaliação da resistência à corrosão em frestas (método B).

- após o ensaio, as amostras foram limpas com escova de nylon de cerdas duras, sob água corrente, e em ultra-som com álcool etílico por 10 minutos, seguido de nova pesagem.

Foram realizados 3 ensaios de imersão para cada tipo de aço, para cada método, totalizando 6 amostras para cada aço. Toda a avaliação foi feita

através da comparação visual das amostras e através da perda de massa. O valor de pH medido para as soluções de cloreto férrico utilizadas foi, em média, igual a 0,8.

3.8 Determinação do pH de depassivação

O pH de depassivação (pH_D) é definido como o pH crítico, abaixo do qual a passividade não é mais estável. Ele depende da composição do meio que se estabelece dentro da fresta e é utilizado para caracterizar a capacidade de uma liga para resistir à corrosão em frestas. Quanto menor o pH_D , maior a resistência do material. O pH é geralmente medido a partir de curvas de polarização $i(E)$ em diversos meios, suficientemente concentrados em cloreto, por exemplo, uma solução aquosa de NaCl (2M). Os meios devem ser desaerados e seus pHs ajustados para valores cada vez menores, pela adição de ácido clorídrico. Curvas típicas como as indicadas na FIG. 16, são obtidas. A maneira mais simples de explorar estas curvas é traçando a função $i_{crit}(pH)$, onde i_{crit} é a

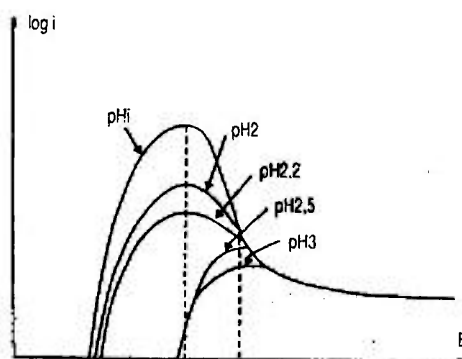


FIGURA 16 – Curvas de polarização $i(E)$ em NaCl (2M) desaerado, acidificado a diversos pHs pela adição de HCl.

corrente de atividade máxima de uma curva $i(E)$. O diagrama da FIG. 17, pode então ser obtido, onde podem ser agrupados dois tipos de curvas, as que conduzem a um estado ativo e as correspondentes a um estado passivo. São obtidas dessa forma, duas curvas $i_{crit}(pH)$, correspondentes a cada um dos dois estados; e a interseção delas é por definição o pH de depassivação. O pH_D separa as duas regiões, uma onde o estado passivo é estável ($pH > pH_D$) de outra, onde é instável ($pH < pH_D$), em presença apenas da reação catódica de redução do H^+ . Em caso de dificuldade na determinação precisa do pH_D a partir

da interseção das duas curvas da FIG. 17, pode se utilizar como critério o valor do pH que resulta em uma corrente crítica determinada, por exemplo $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

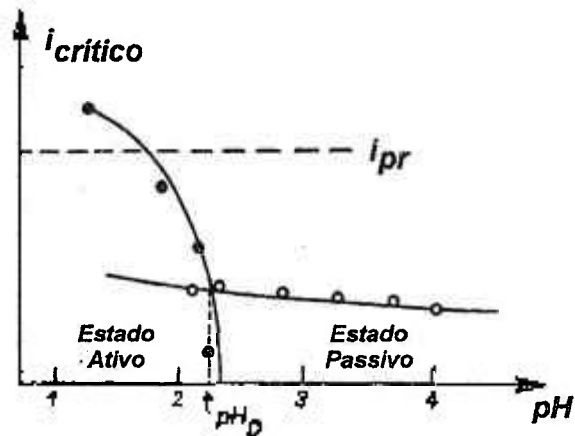


FIGURA 17 – Gráficos $i_{\text{crit}} = f(\text{pH})$. A interseção das duas curvas apresenta o valor de pH_D .

Pode-se dizer, também, que o metal permanece passivo desde que i_{crit} permaneça inferior ao valor de i_{pr} que depende do poder protetor da reação catódica: este poder protetor depende da composição do meio e da eficiência da camada passiva nas superfícies catódica e anódica. O pH crítico que deve ser considerado sob esta hipótese será então aquele correspondente a $i_{\text{crit}} = i_{pr}$ (FIG. 17).

Neste trabalho, para a determinação do pH de depassivação foram traçadas as curvas de polarização em meios fortemente clorados e com pH variável. Das curvas de polarização foi obtido o valor da corrente crítica i_{crit} , a qual aumenta à medida em que o pH diminui. Representando-se $i_{\text{crit}} = f(\text{pH})$ obtém-se o pH de depassivação, considerado neste caso o pH para o qual a $i_{\text{crit}} = i_{pr} = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os ensaios foram realizados com amostras circulares de 1 cm^2 de área, acabamento superficial obtido com lixa de carvão de silício #600, seguido por limpeza em ultra-som com álcool etílico por 10 minutos e secas ao ar por 24 horas. As amostras escolhidas para este ensaio foram todas dos aços inoxidáveis estudados – o aço carbono aluminizado foi excluído. A solução utilizada foi a de NaCl a 2M à temperatura ambiente, desaerada com N_2 UP (ultra-puro; menos de 10 ppm de oxigênio) durante todo o ensaio e acidificada com solução 0,1M HCl para atingir o pH desejado. As etapas para a realização do ensaio foram:

- desaeração da solução durante 2h através do borbulhamento de N₂ UP;
- imersão do eletrodo de trabalho na solução de ensaio;
- polarização da amostra durante 2 minutos a $-750\text{mV}_{\text{ECS}}$ e depois repouso por 15 minutos no potencial de corrosão (E_{corr});
- traçado automático da curva $i=f(E)$ para a faixa de potenciais entre $-750\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-50\text{mV}_{\text{ECS}}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV/min;
- levantamento do valor de i_{crit} para o valor de pH da solução ensaiada;
- traçado do gráfico de i_{crit} X pH;
- levantamento do valor de pH_D quando $i_{\text{crit}} = 5\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.9 Caracterização eletroquímica em condensado sintético à temperatura ambiente.

O comportamento eletroquímico dos aços foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica, após o sistema atingir estabilidade de potencial. A faixa de frequências investigada foi de 10 kHz a 10 mHz, aplicando-se sinal de perturbação de 10 mV (r.m.s.). Foram também obtidas curvas de polarização potenciodinâmica anódica, desde o potencial de corrosão até sobretensão de 1,4 V (ECS), com taxa de varredura de 1 mV/s. Um arranjo de três eletrodos foi usado com eletrodo de calomelano saturado (ECS) e fio de platina enrolado em espiral, como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Todos os potenciais são referidos ao ECS. A temperatura do ensaio foi a ambiente e o eletrólito foi o condensado sintético naturalmente aerado, cuja constituição encontra-se na TAB. 8. O eletrólito foi mantido naturalmente aerado durante todo o período do ensaio. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas após 1 dia, 7 dias e 9 dias de imersão do eletrodo de trabalho no eletrólito citado. Após os 9 dias de imersão foram obtidas as curvas de polarização dos vários aços estudados. A área do eletrodo exposta ao eletrólito foi de $1,13\text{ cm}^2$. Após os ensaios de polarização potenciodinâmica a superfície da amostra foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio “Dip-Dry” / análise visual

As FIG. 18, 19 e 20 mostram os corpos-de-prova após o término dos ensaios “Dip-Dry” com duração de 500, 1000 e 1500 horas, respectivamente.

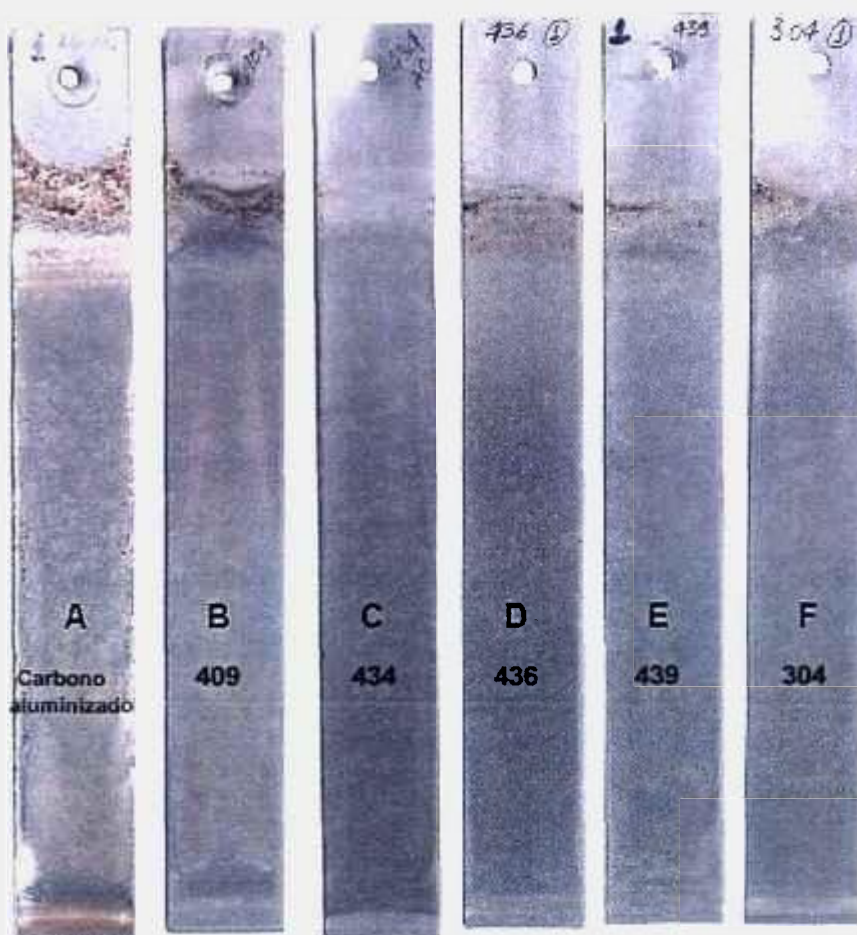


FIGURA 18 – Corpos-de-prova após 500 horas de ensaio “Dip-Dry”. Aços testados: carbono aluminizado, 409, 434, 436, 439 e 304.

A inspeção visual constatou que, após 500 horas de ensaio, o aço carbono aluminizado apresentou-se como o mais corroído, principalmente em suas arestas, com a presença de grande quantidade de óxidos de coloração amarelada, típicos de “ferrugem”. Nota-se que uma vez rompida a camada protetora de alumínio, a amostra comporta-se como aço carbono comum, que é facilmente atacado nas condições de ensaio.

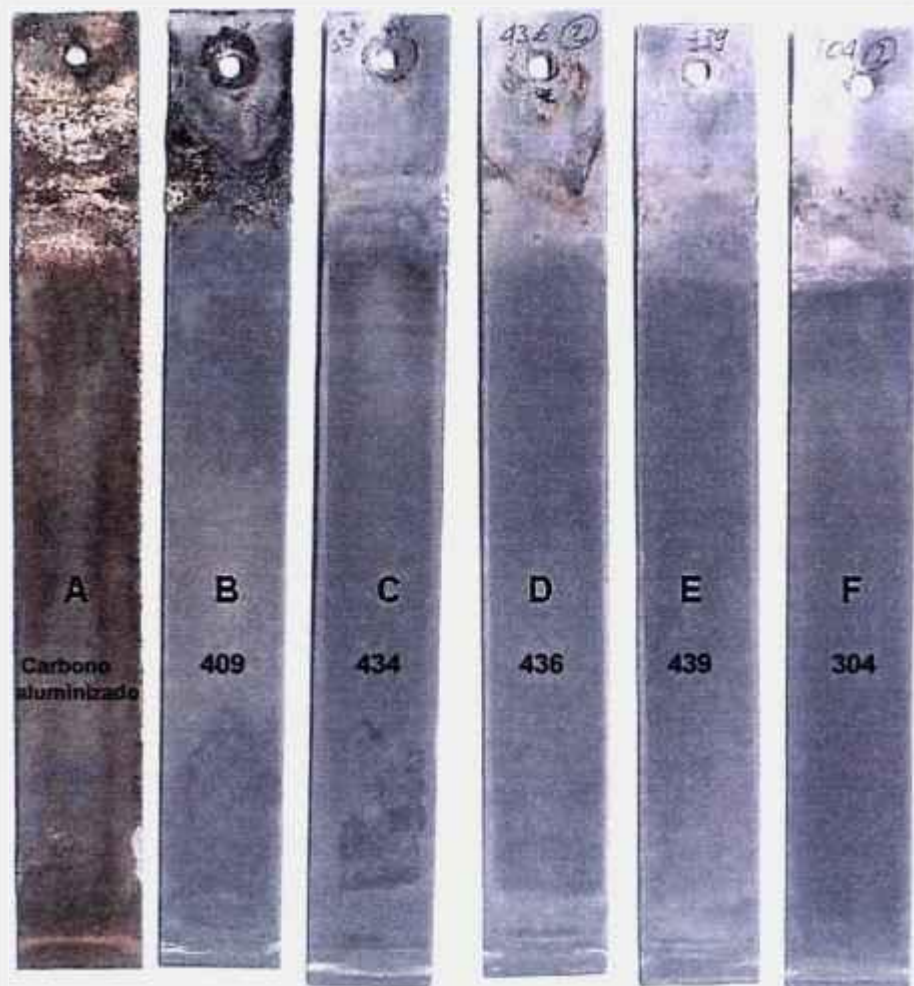


FIGURA 19 – Corpos-de-prova após 1000 horas de ensaio "Dip-Dry". Aços testados: carbono aluminizado, 409, 434, 436, 439 e 304.

O segundo colocado nesta classificação ascendente de desempenho foi o aço 409, que apresentou produtos de corrosão levemente amarelados na superfície. Nota-se claramente a diferença de desempenho entre um aço inoxidável, que é protegido por uma camada passiva formada espontaneamente pelo contato com o meio, e um aço revestido "artificialmente" (industrialmente), cuja proteção exterior quando danificada é irrecuperável.

Os outros aços testados (434, 436, 439 e 304) apresentaram após 500 horas de ensaio um aspecto bastante similar. Todos mantiveram a coloração cinza metálico típica dos aços inoxidáveis, mostrando que se a corrosão ocorreu, esta foi de forma pouco intensa. Embora a região de contato entre o condensado e a atmosfera tenha sido descartada, a fim de evitar influências externas, tais como, corrosão devido à aeração diferencial, pode-se notar que o aço 434 não

apresentou corrosão mais acentuada nesta região, em relação aos outros três aços (436, 439 e 304) de similar desempenho.

Após 1000 horas de ensaio, o aço carbono aluminizado apresentou-se totalmente atacado, com a presença de óxidos de coloração amarelada típicos de "ferrugem". A camada protetora de alumínio praticamente desapareceu, expondo o aço base diretamente ao meio agressivo. O aço 409 apresentou produtos amarelados em sua base, acusando a presença de óxidos na superfície, numa intensidade maior que após 500 horas de ensaio. Já os outros aços ensaiados (434, 436, 439 e 304) apresentaram um aspecto bastante similar – todos mantiveram em sua base a coloração cinza metálico típica dos aços inoxidáveis mostrando que, aparentemente, sofreram pouco ataque do meio agressivo.

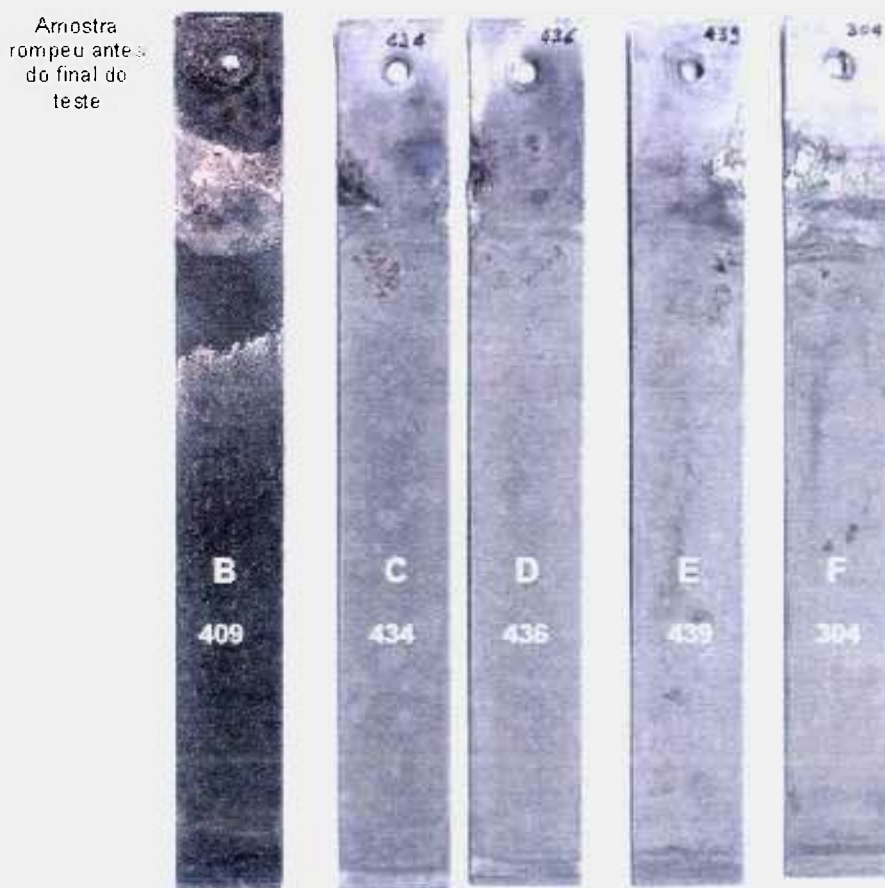


FIGURA 20 – Corpos-de-prova após 1500 horas de ensaio "Dip-Dry". Aços testados: carbono aluminizado (não suportou até o final do teste), 409, 434, 436, 439 e 304.

A amostra de aço carbono aluminizado rompeu-se antes do final do ensaio de 1500 horas e foi retirada do béquer. O aço 409 apresentou-se muito atacado, com a presença de óxidos escuros. Já os outros aços ensaiados (434,

436, 439 e 304) novamente apresentaram aspecto bastante similar porém, após 1500 horas de ensaio, além da coloração cinza metálico típica dos aços inoxidáveis, apresentaram também regiões amareladas, mostrando claramente que o tempo de ensaio de 1500 horas neste meio agressivo tinha causado o processo corrosivo com sinais visíveis à vista desarmada.

A TAB. 9 resume os resultados obtidos através da inspeção visual após os três períodos de ensaio “Dip-Dry”.

TABELA 9 – Resultado da inspeção visual das amostras após os três períodos de ensaio “Dip-Dry”.

Aparência	500 horas	1000 horas	1500 horas
Pior	Aço aluminizado	Aço aluminizado	Aço aluminizado
Média	409	409	409
Melhor	434, 436, 439, 304	434, 436, 439, 304	434, 436, 439, 304

Como era de se esperar, o aço carbono aluminizado apresentou o pior desempenho, independente da duração do ensaio. Também conforme o esperado, o aço 409 foi o segundo pior, pois é o aço inoxidável considerado menos “nobre”, ou seja, o de menor teor de elementos nobres de liga em sua composição química. Seguindo esta mesma linha de raciocínio, porém, esperava-se um destaque maior para os aços com molibdênio (434 e 436) em relação ao aço 439 mas, pela inspeção visual, não foi possível classificá-los em ordem de resistência à corrosão.

As amostras dos diversos aços ensaiados por 500 horas foram também observadas em seção transversal e estas são mostradas na FIG. 21.

4.2 – Microscopia ótica

Por microscopia ótica é possível ver claramente na FIG. 21, que para o aço carbono aluminizado ensaiado por 500 horas, a camada de produtos de corrosão formada foi a mais espessa e o revestimento já está sendo destruído pelo condensado. O aço 409 vem a seguir, apresentando uma camada de produtos de corrosão superficial mais espessa que a correspondente aos demais aços inoxidáveis ensaiados. Os aços 434, 436, 439 e 304, todos apresentam camada de produtos de corrosão de espessura e aspecto muito similares. Estes

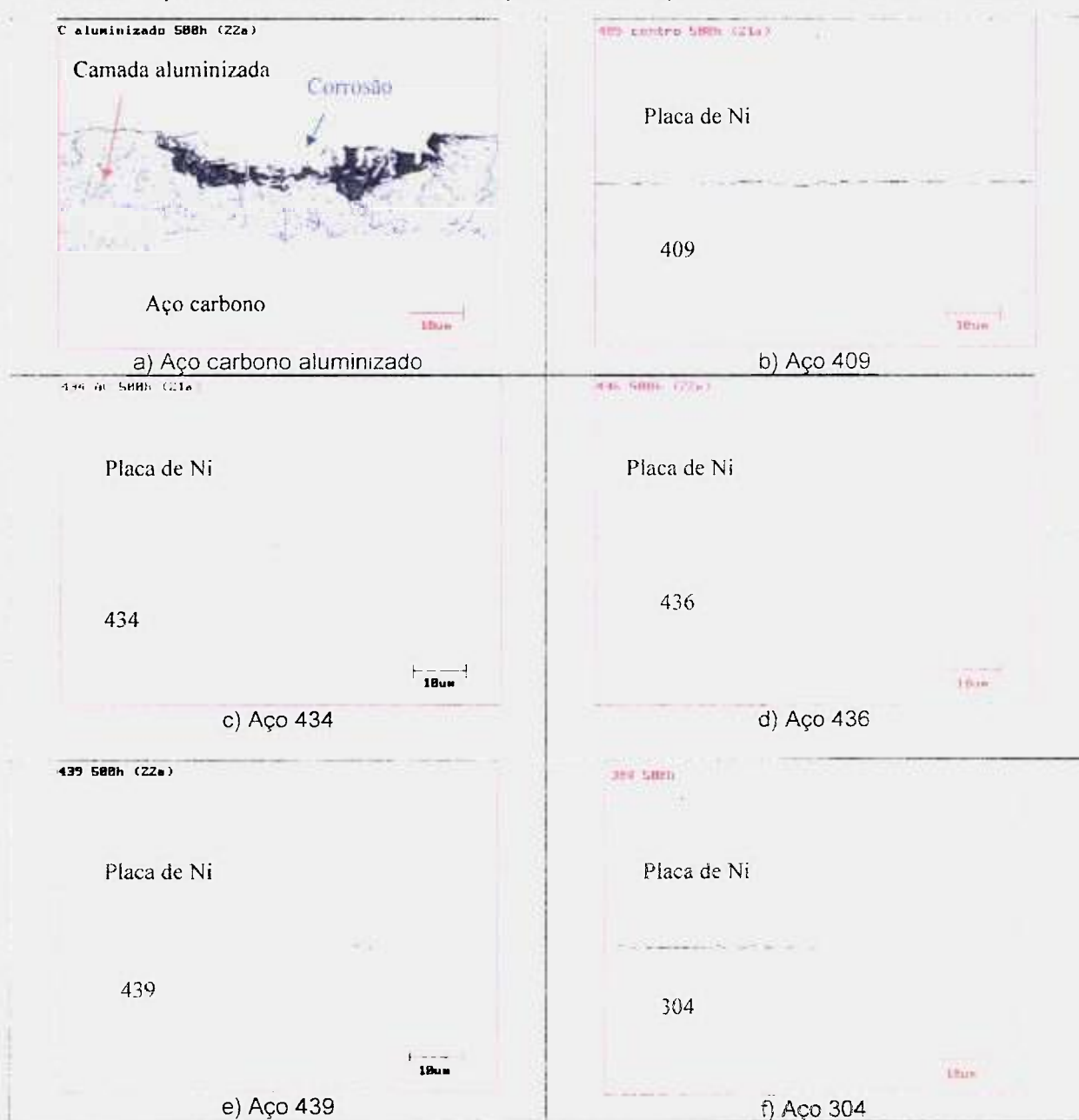


FIGURA 21 – Secção transversal das amostras ensaiadas por 500 horas no equipamento "Dip-Dry". Polimento mecânico, sem ataque. Aumento 1000X.

resultados estão em total conformidade com a análise visual realizada após o ensaio “Dip-Dry”.

A FIG. 22 mostra a secção transversal das amostras ensaiadas por 1000 horas.

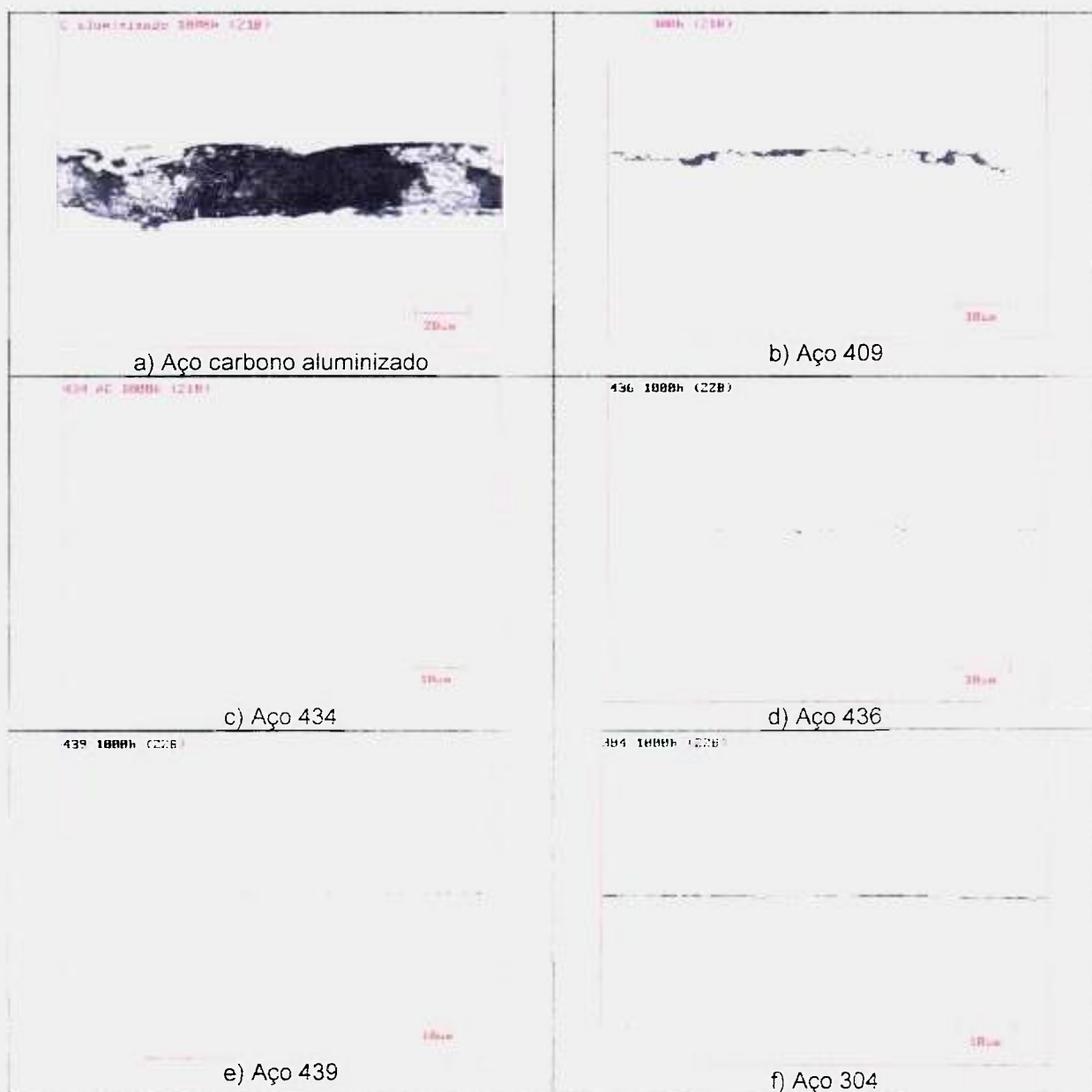


FIGURA 22 – Secção transversal das amostras ensaiadas por 1000h no equipamento “Dip-Dry”. Polimento mecânico, sem ataque. Aumento 1000X.

O aço carbono aluminizado apresenta camada de produtos de corrosão com maior espessura e o revestimento já quase totalmente destruído pelo condensado. O aço 409 apresentou camada de produtos de corrosão superficial mais espessa que os demais aços inoxidáveis ensaiados. Novamente, os aços

434, 436, 439 e 304, todos apresentam camada de produtos de corrosão de espessura e aspecto muito similares. Estes resultados estão em conformidade com a análise visual realizada após o ensaio "Dip-Dry".

A FIG. 23 mostra a secção transversal das amostras ensaiadas por 1500 horas.

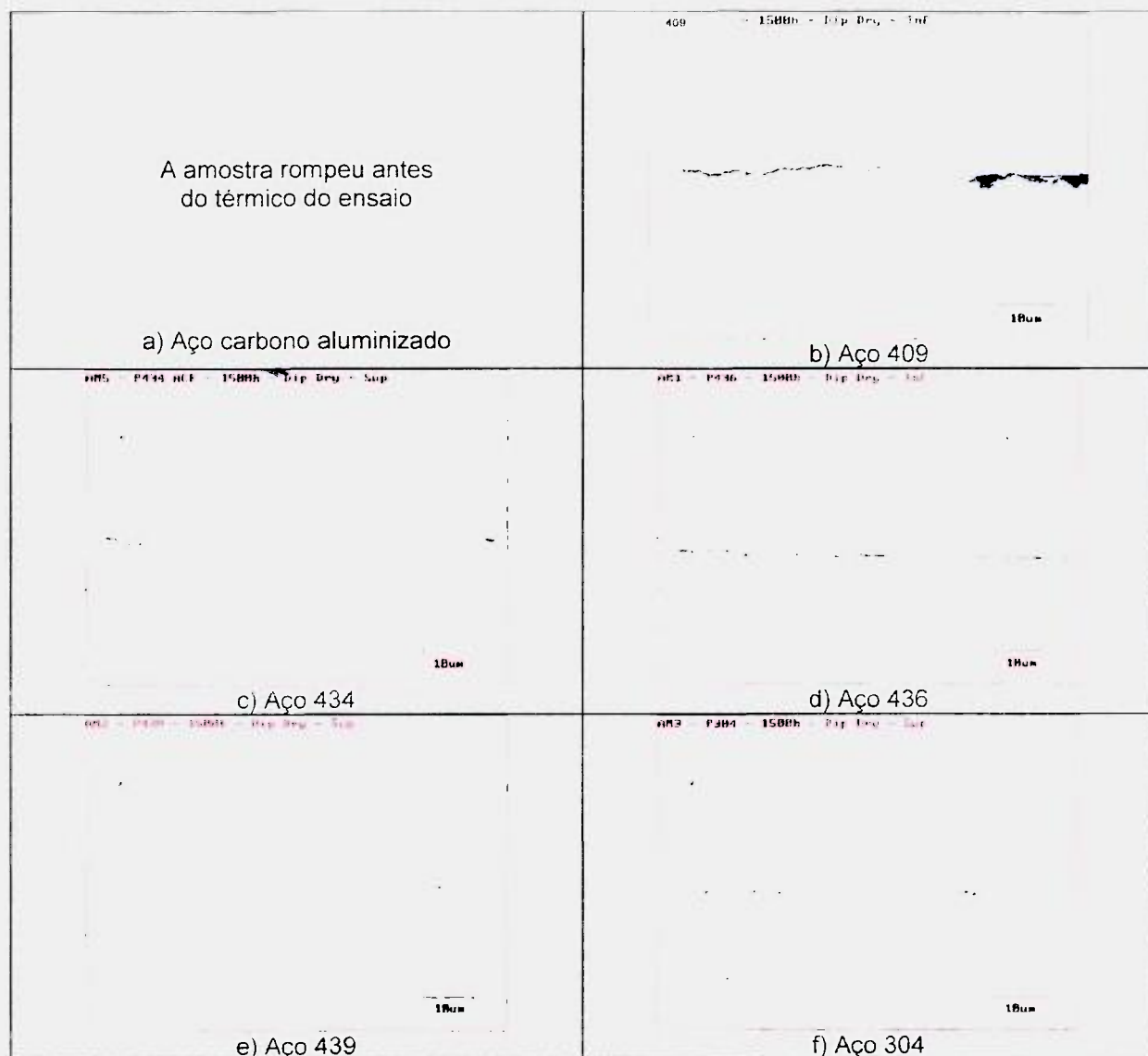


FIGURA 23 – Secção transversal das amostras ensaiadas por 1500h no equipamento "Dip-Dry". Polimento mecânico, sem ataque. Aumento 1000X.

O aço carbono aluminizado sequer resistiu até o final do ensaio de 1500 horas. Novamente, o aço 409 mostra-se como o menos resistente de todos os aços inoxidáveis testados, enquanto os demais (434, 436, 439 e 304) apresentam aparência similar, como pode ser verificado na FIG. 23.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As FIG. 24 e 25 mostram a superfície das amostras dos aços testados por 500 horas em condensado sintético nas condições do ensaio “Dip-Dry”. Observa-se na FIG. 24(a) (aço aluminizado) que o ataque corrosivo ocorreu por toda a superfície da amostra. Na FIG. 24(b) (aço 409) observa-se a presença de pites largos e rasos, além de outros menores também rasos. O diâmetro médio dos pites variou entre 30 e 70 μm . No aço 434 (FIG. 24(c)) há alguns pites, rasos e de diâmetro médio de aproximadamente 10 μm , porém, há esporadicamente alguns pites maiores e profundos, como o mostrado nesta foto. O aço 436 (FIG. 25(a)) apresenta, em sua maioria, pites maiores (10 a 24 μm) e mais profundos em relação ao aço 434. Já o aço 439 (FIG. 25(b)) apresentou poucos pites, rasos, e com diâmetro médio correspondente a 10 μm , num aspecto muito similar ao aço 304 (FIG. 25(c)). Para este último aço, o diâmetro médio dos pites foi cerca de 7 μm .

As FIG. 26 e 27 mostram as superfícies das amostras dos aços testados por 1000 horas em condensado sintético nas condições do ensaio “Dip-Dry”. Observa-se na FIG. 26(a) que o ataque corrosivo no aço aluminizado foi intenso e generalizado, e a camada aluminizada foi toda deteriorada. Na FIG. 26(b) (aço 409) observa-se uma superfície muito atacada, com cavidades grandes e pequenas, sendo que muitas delas são profundas. No aço 434 (FIG. 26(c)) há poucos pites, rasos e com diâmetro médio de 10 μm , porém, há esporadicamente alguns pites maiores, com aproximadamente 50 μm de diâmetro, e mais profundos, como os apresentados nesta foto. O aço 436 (FIG. 27(a)) apresenta uma superfície muito similar ao aço 434. Já o aço 439 (FIG. 27(b)) novamente apresentou poucos pites, rasos, e com diâmetro médio de 10 μm . A superfície deste aço foi similar à do aço 304 (FIG. 27(c)), observando-se neste último alguns pites rasos e com diâmetro médio de 10 μm . Particularmente nestes dois últimos aços não houve uma evolução significativa nem no diâmetro, nem na densidade dos pites em relação às amostras ensaiadas por 500 horas.

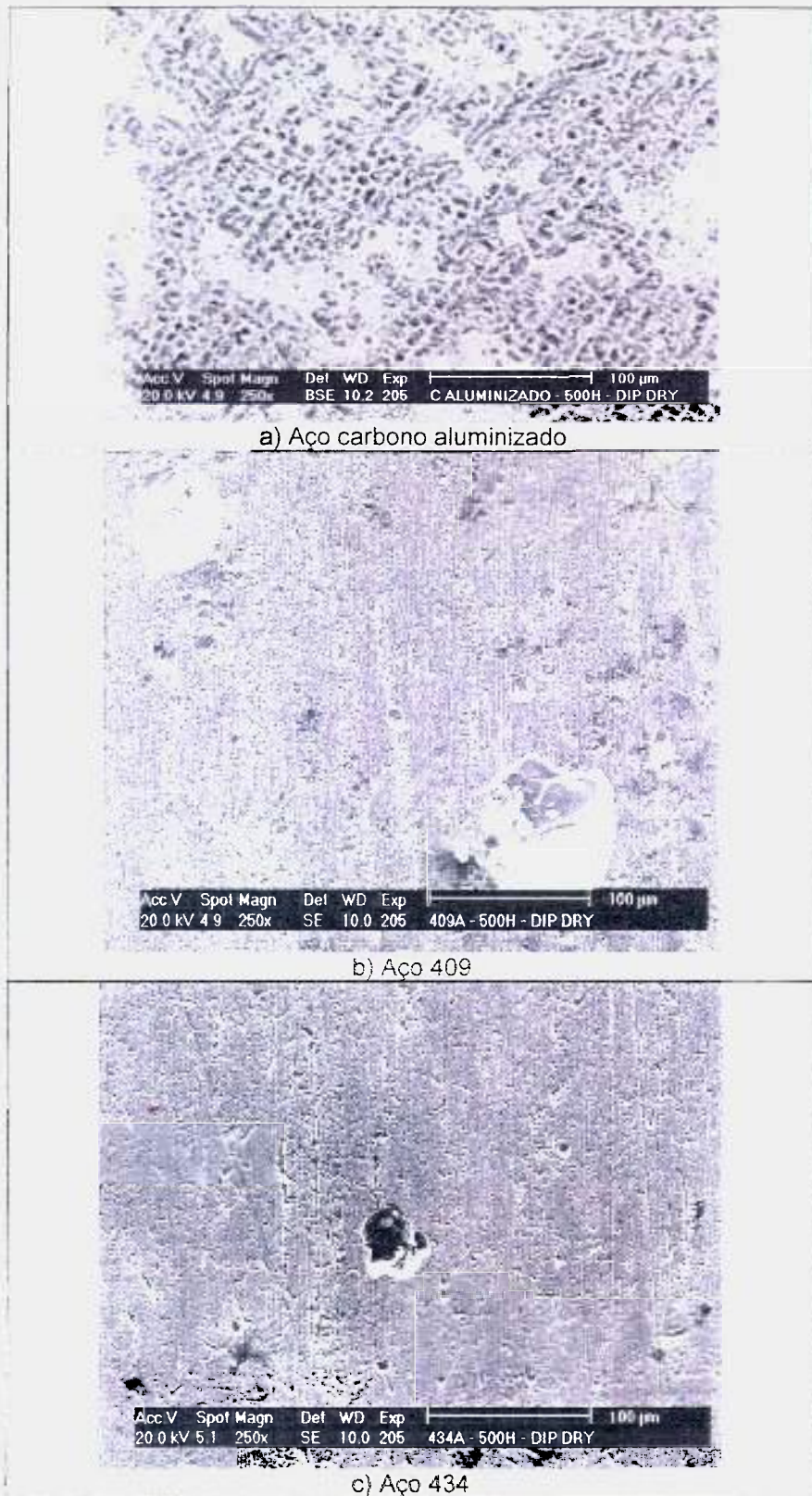


FIGURA 24: Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) carbono aluminizado, (b) 409 e (c) 434 testados durante 500 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

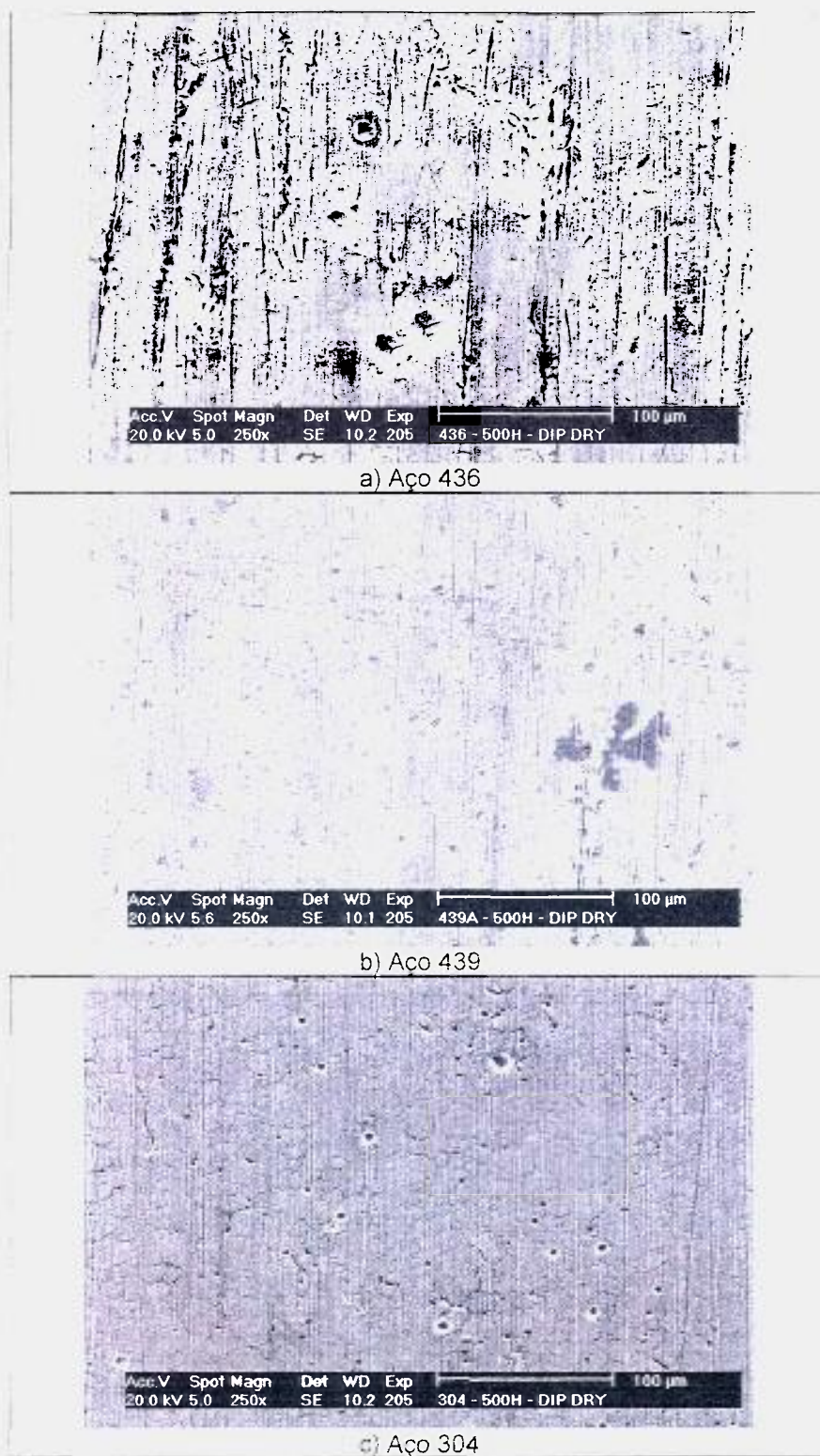


FIGURA 25. Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) 436, (b) 439e (c) 304 testados durante 500 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

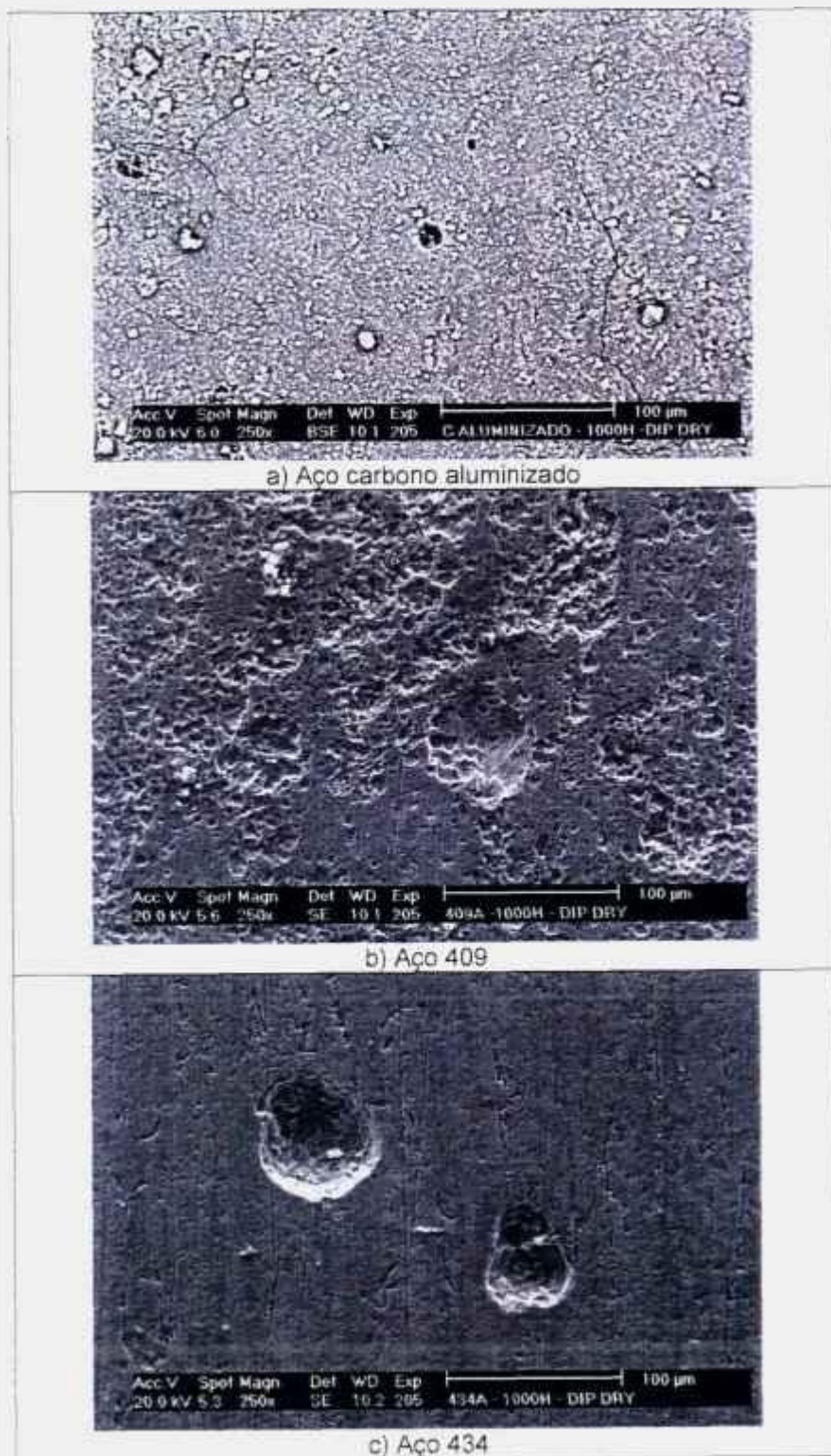


FIGURA 26: Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) carbono aluminizado, (b) 409 e (c) 434 testados durante 1000 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

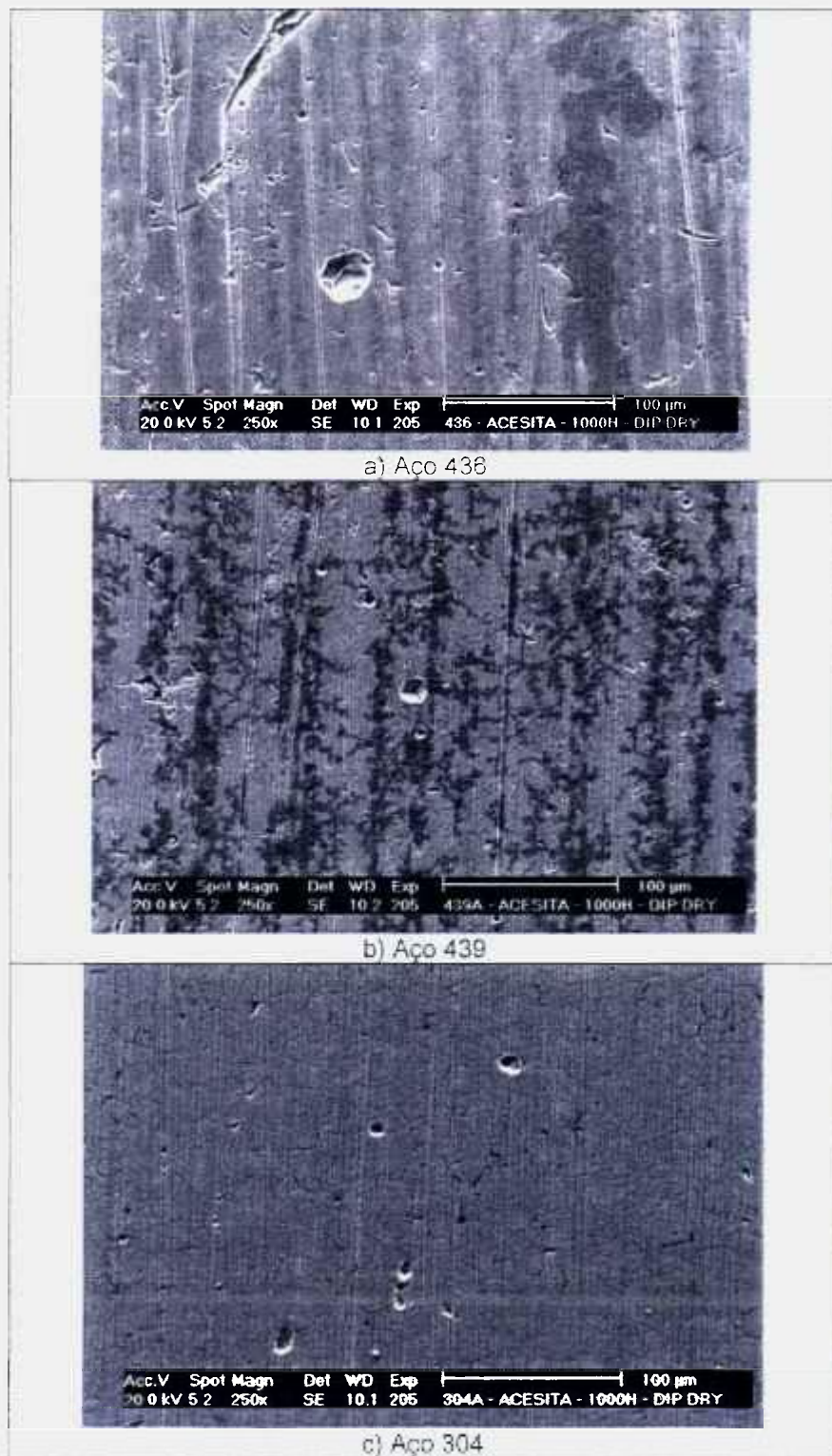
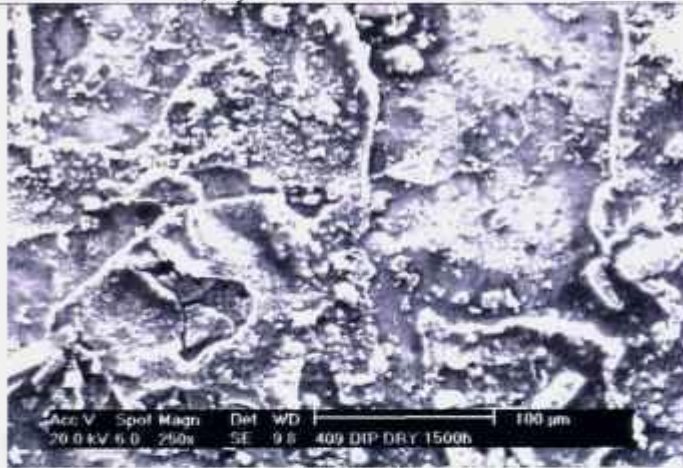


FIGURA 27: Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) 436, (b) 439 e (c) 304 testados durante 1000 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

As FIG. 28 e 29 mostram a superfície das amostras dos aços testados por 1500 horas em condensado sintético nas condições do ensaio "Dip-Dry". O aço aluminizado não resistiu até o final deste ensaio e não pôde ser analisado. Na FIG. 28(b) (aço 409) observa-se uma superfície totalmente coberta por produtos de corrosão. No aço 434 (FIG. 28(c)) há uma superfície manchada, com poucos pites, rasos e com diâmetro médio de 15 μm e alguns pites maiores (aproximadamente 50 μm) e esporádicos. O aço 436 (FIG. 29(a)) apresenta uma superfície com maior densidade de pites, porém pites rasos. Já o aço 439 (FIG. 29(b)) apresentou pites rasos e em pouca quantidade, porém, houve um aumento significativo no diâmetro médio dos mesmos, alguns atingindo aproximadamente 70 μm . Finalmente o aço 304 (FIG. 29(f)) mostra uma superfície muito oxidada e com alguns pites rasos e pequenos (diâmetro médio de 10 μm).

(a amostra rompeu antes
do término do ensaio)

a) Aço carbono aluminizado



b) Aço 409



c) Aço 434

FIGURA 28: Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) carbono aluminizado, (b) 409 e (c) 434 testados durante 1500 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

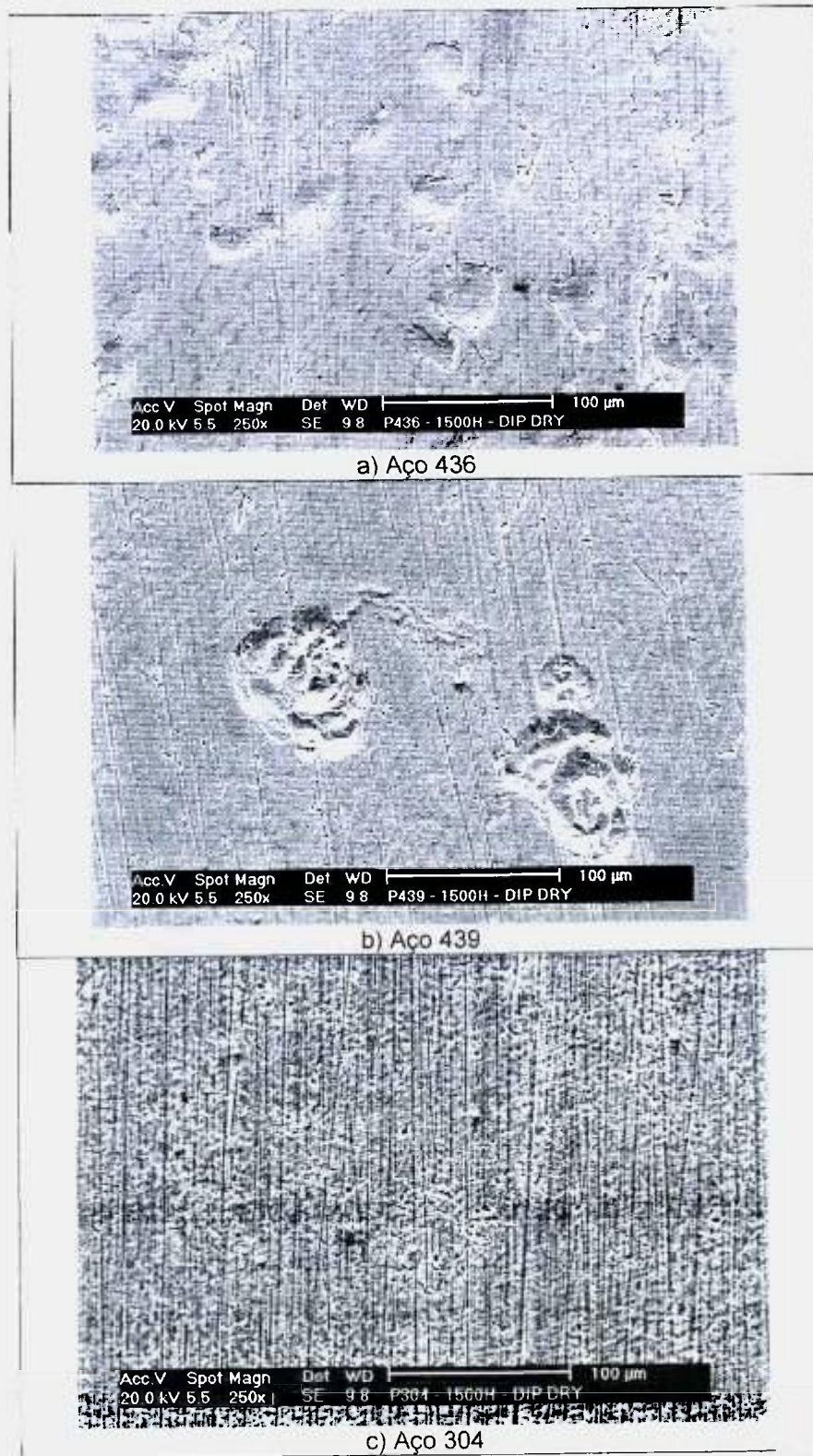


FIGURA 29: Micrografias por MEV (250 X) da superfície dos aços (a) 436, (b) 439 e (c) 304 testados durante 1500 horas pelo ensaio "Dip-Dry".

4.4 Perfilometria

Como já abordado em tópicos anteriores, uma região das amostras ensaiadas no “Dip-Dry” foi submetida à análise de suas topografias via utilização do perfilômetro. Os resultados estão reproduzidos nas FIG. 30 a 34.

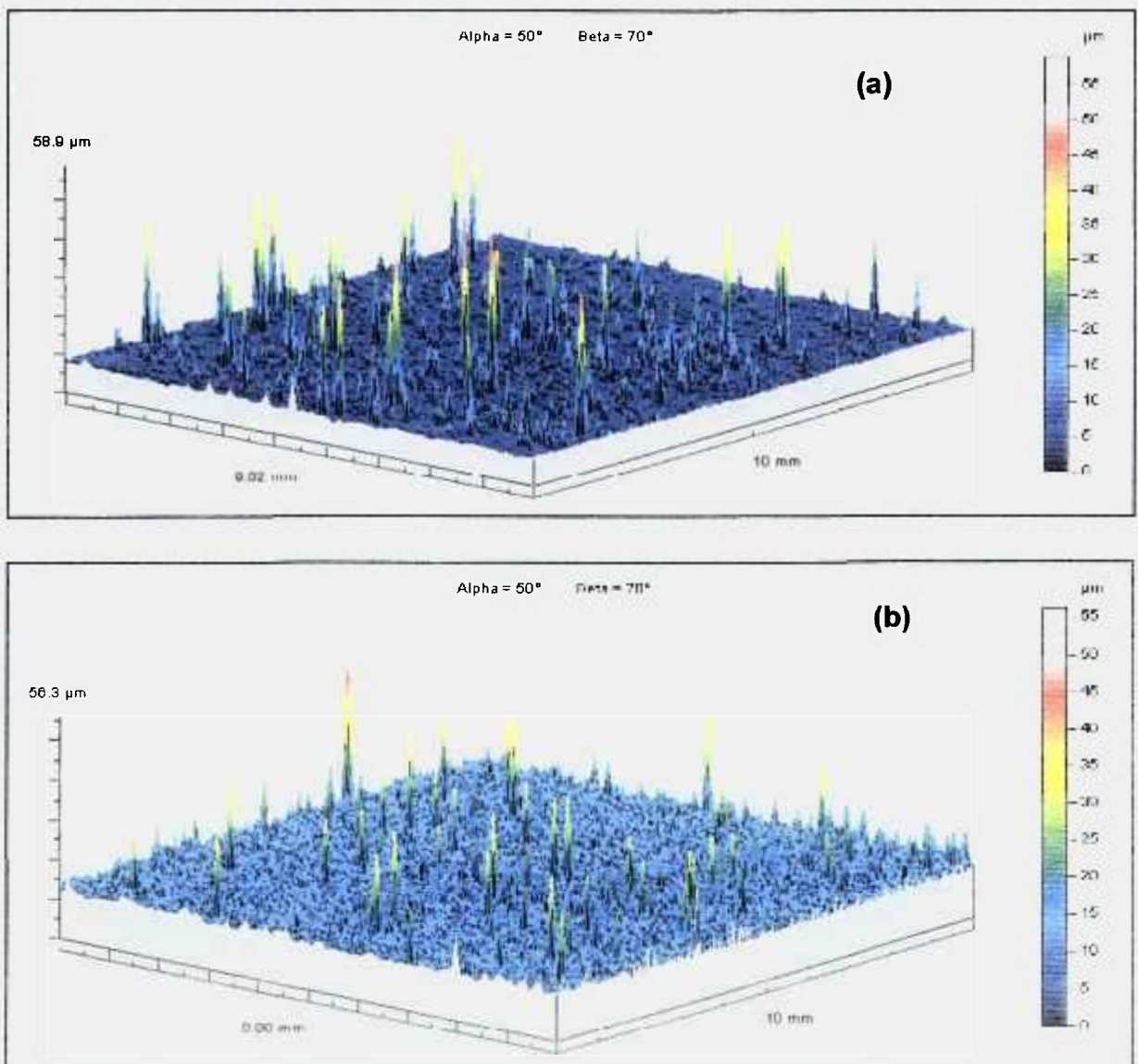


FIGURA 30 – Perfil da superfície do aço 409 após (a) 500 horas e (b) 1000 horas de ensaio “Dip-Dry”.

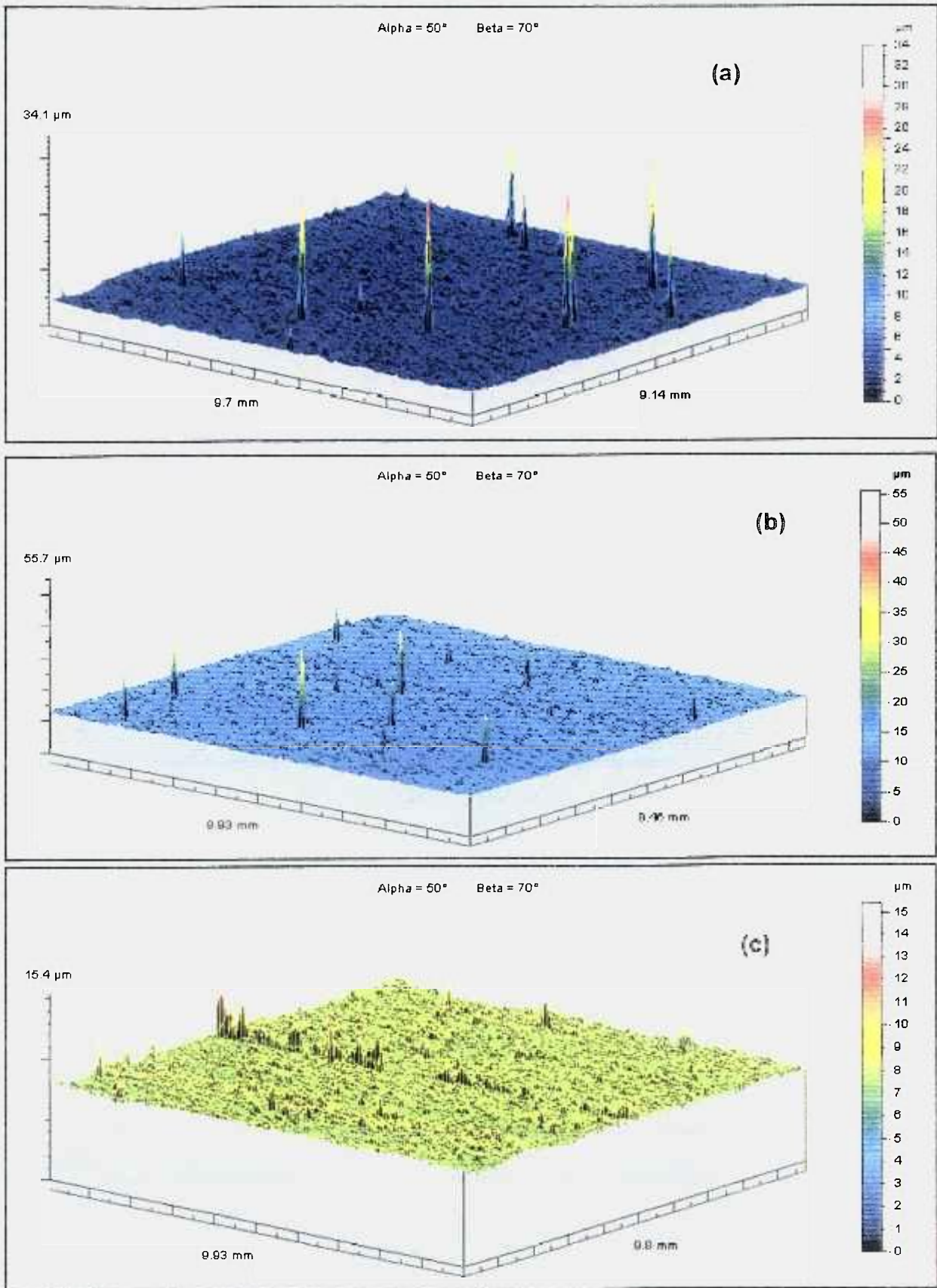


FIGURA 31 – Perfil da superfície do aço 434 após (a) 500 horas, (b) 1000 h e (c) 1500 h de ensaio "Dip-Dry".

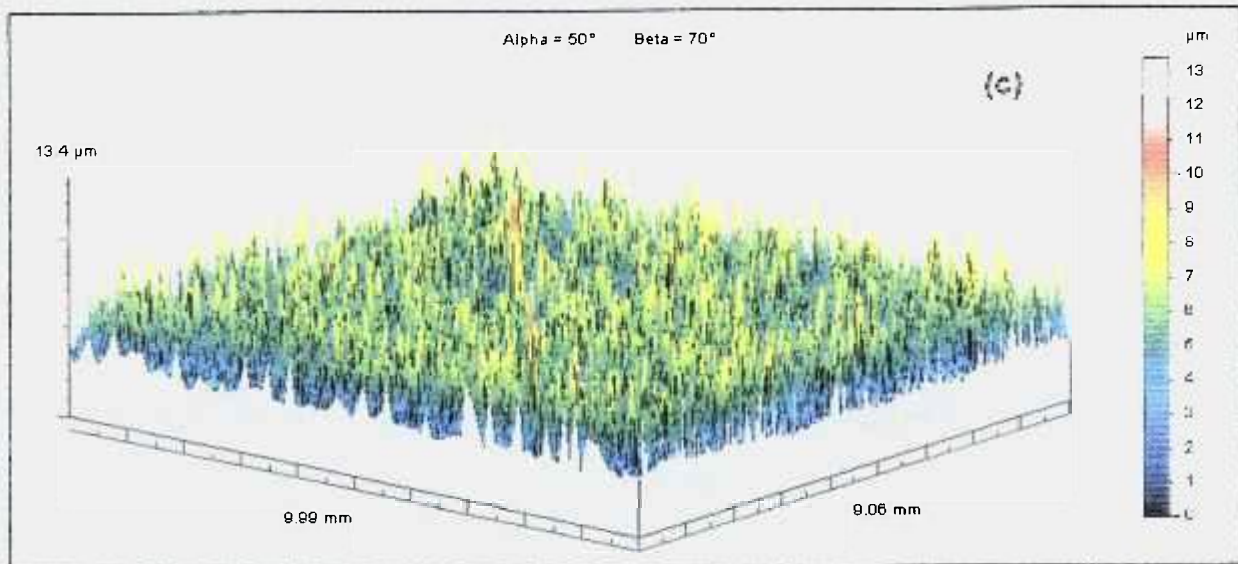
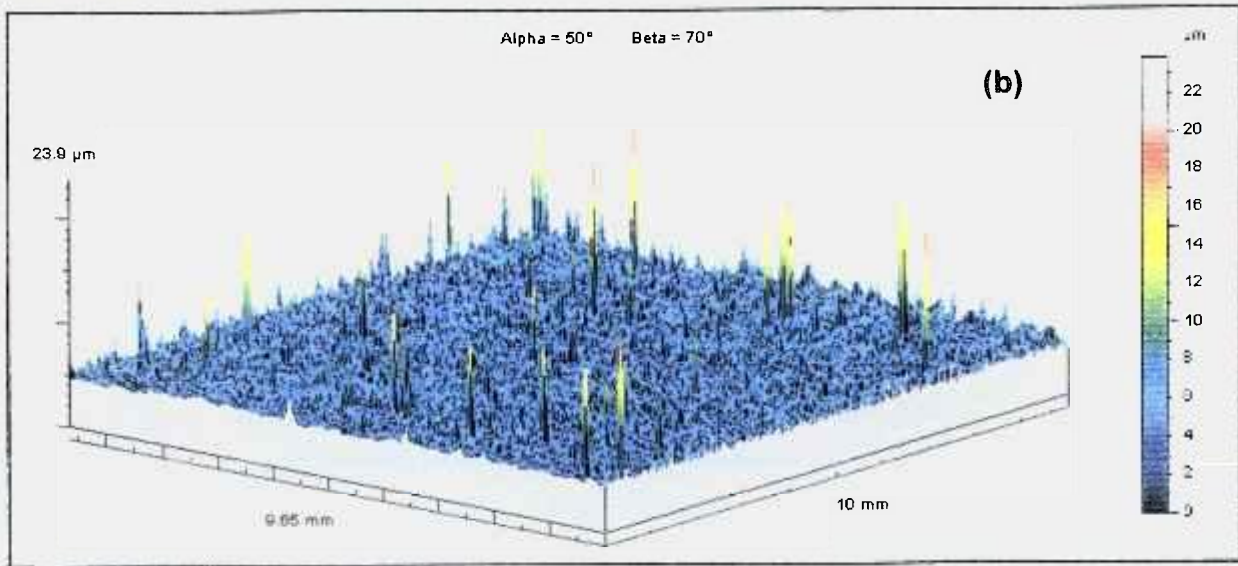
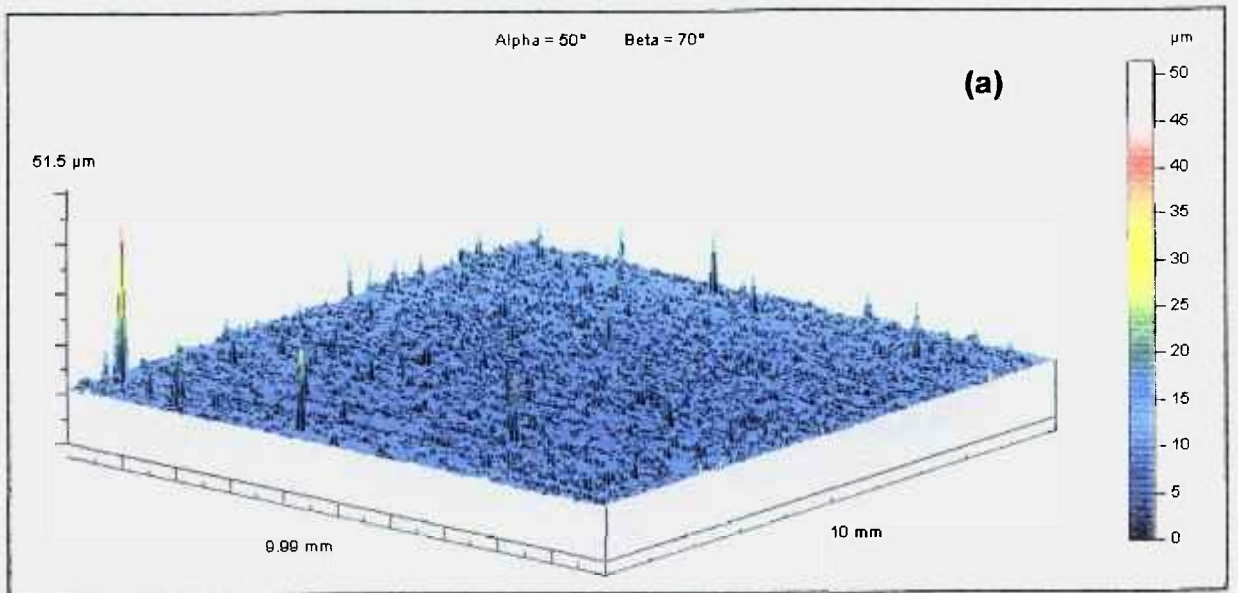


FIGURA 32 – Perfil da superfície do aço 436 após (a) 500 horas, (b) 1000 horas e (c) 1500 horas (c) de ensaio "Dip-Dry".

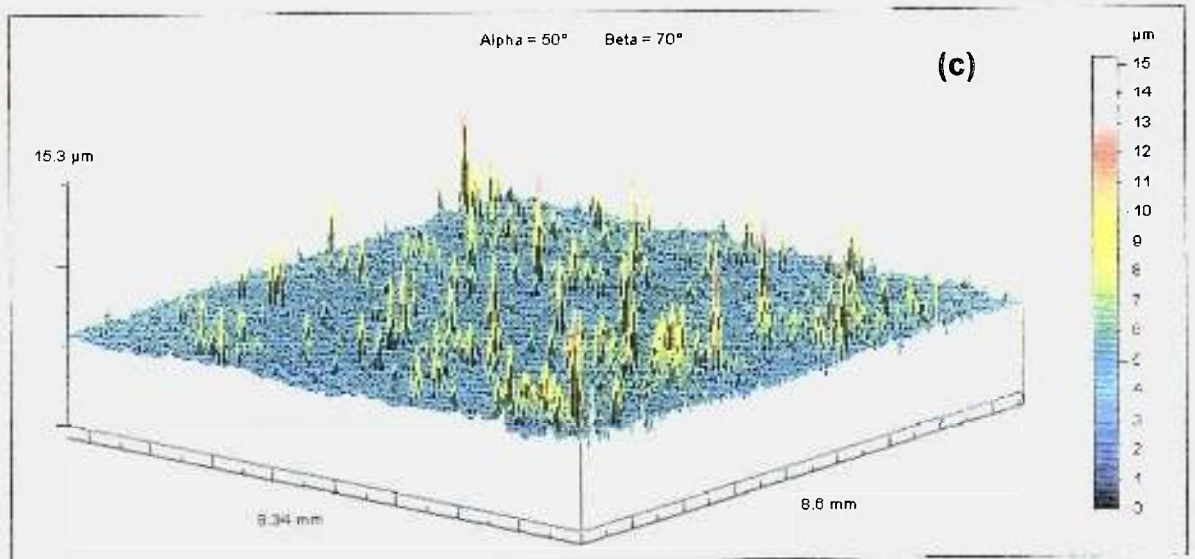
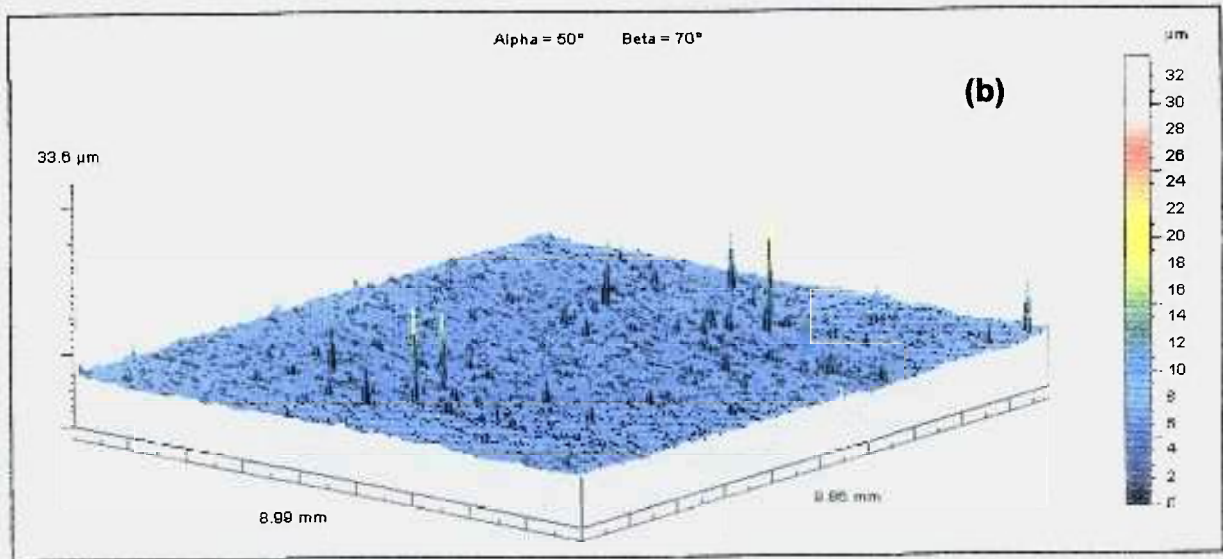
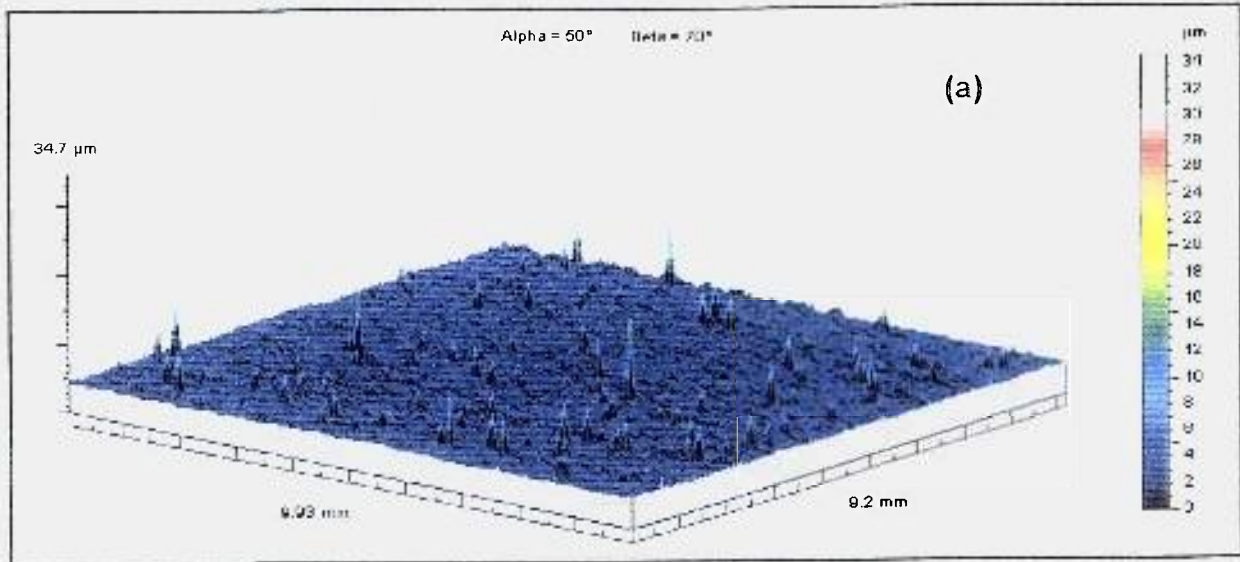


FIGURA 33 – Perfil da superfície do aço 439 após (a) 500 horas, (b) 1000 horas e (c) 1500 horas de ensaio "Dip-Dry".

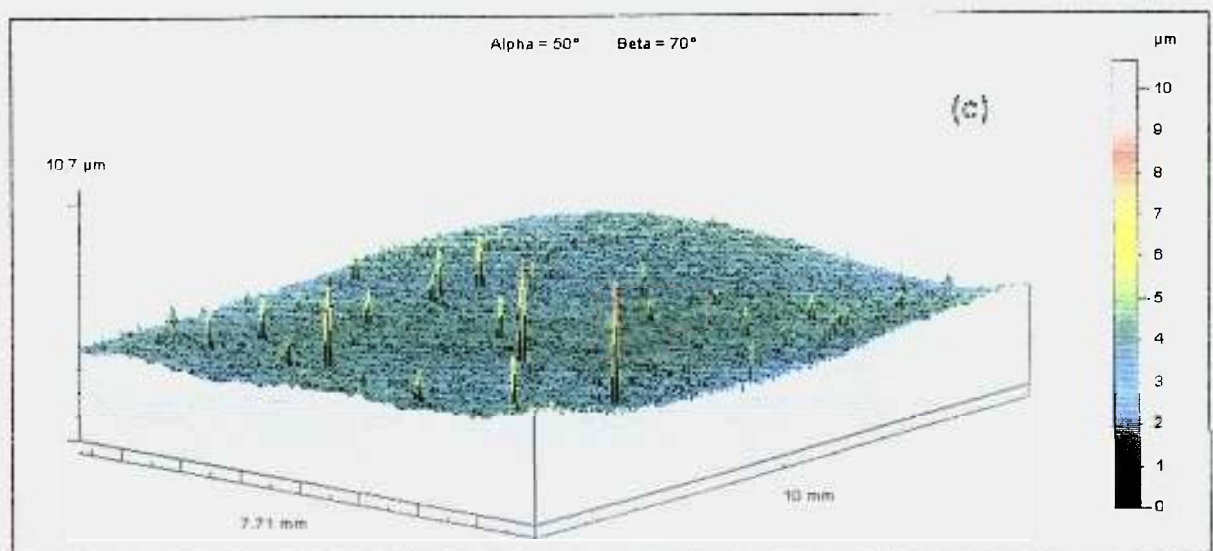
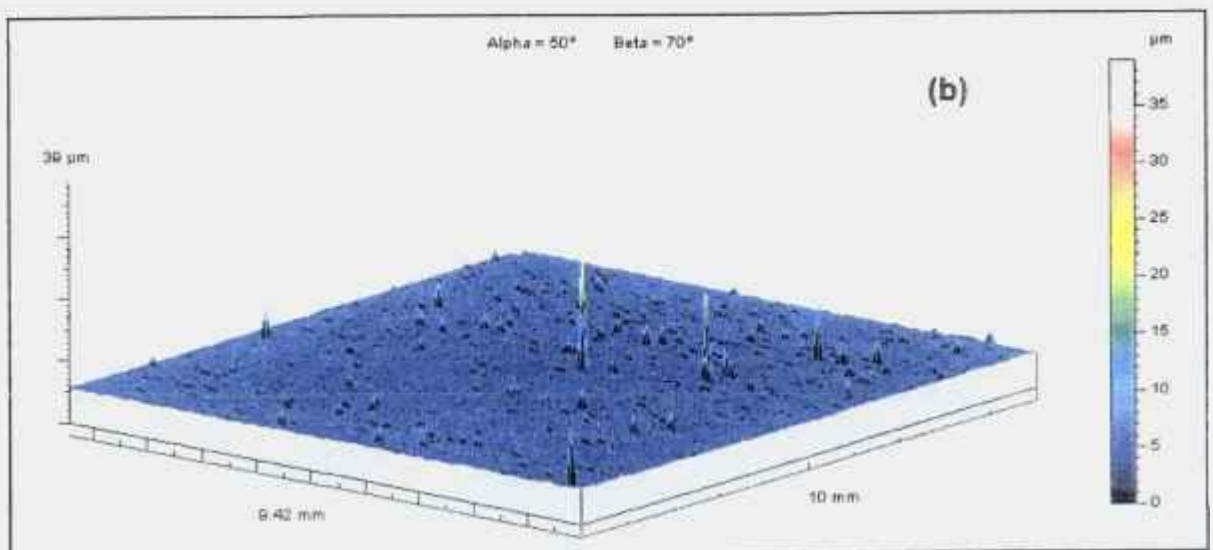
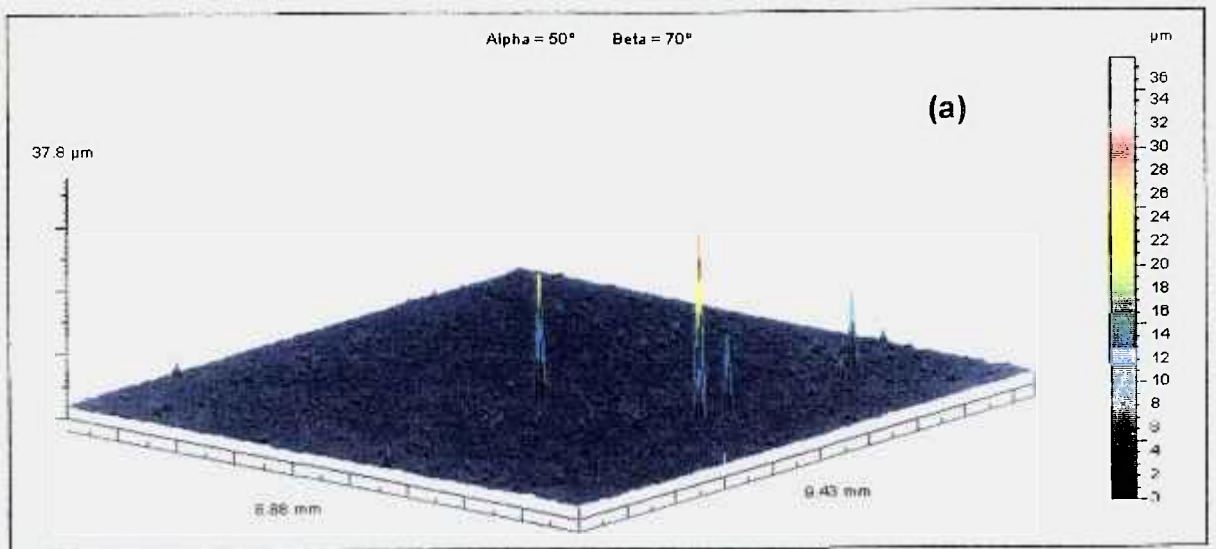


FIGURA 34 – Perfil da superfície do aço 304 após (a) 500 horas, (b) 1000 horas e (c) 1500 horas de ensaio “Dip-Dry”.

O aço 409, após 500 e 1000 horas de ensaio está representado nas FIG. 30(a) e 30(b). A densidade dos pites passou de 53 picos/mm² (500 h) para 207 picos/mm² (1000 h), enquanto a maior parte dos pites tinha uma profundidade de 10 µm em 500 horas e passou para 15 µm em 1000 horas. Estêneros indicam um grande aumento na densidade dos pites, mas com pouca evolução na profundidade de uma forma geral. O pite mais profundo passou de 51 µm (500 h) para 44 µm (1000 h). A amostra correspondente a 1500 horas de ensaio ficou totalmente coberta de óxidos, o que tornou inviável a análise neste aparelho.

O aço 434 está representado nas FIG. 31(a) (após 500 horas de ensaio), 31(b) (após 1000 h) e 31(c) (após 1500 h). A densidade dos pites passou de 5,3 picos/mm² (500 h) para 7,8 picos/mm² (1000 h), diminuindo para 3,4 picos/mm² (1500 h). A maior parte dos pites tinha uma profundidade de 5 µm em 500 horas, passou para 15 µm em 1000 horas e caiu para 8 µm em 1500 horas. O pite mais profundo passou de 30 µm (500 h), para 43 µm (1000 h) e para 8 µm (1500 h). Estes números indicam um pequeno aumento na densidade dos pites entre 500 e 1000 horas. A amostra de 1500 horas mostrou um crescimento tal na camada de óxidos que, embora não inviabilizasse a análise, ao menos mascarou-a. A figura sugere que a profundidade dos pites diminui com o tempo entre 1000 e 1500 horas, e a densidade dos pites diminui neste período de ensaio. A figura também sugere que a formação/deposição de produtos de corrosão na superfície é a causa deste resultado, devido à metodologia empregada. Nota-se que na amostra ensaiada por 1500 horas aparecem pites alinhados, indicando que devem estar associados a inclusões que foram alinhadas durante processo de laminação.

O aço 436 está representado nas FIG. 32(a) (após 500 horas de ensaio), 32(b) (após 1000 h) e 32(c) (após 1500 h). A densidade dos pites passou de 43 picos/mm² (500 h) para 20 picos/mm² (1000 h), chegando a 74 picos/mm² (1500 h). A maior parte dos pites tinha uma profundidade de 10 a 15 µm em 500 horas, passou para 6 µm em 1000 horas e caiu para 5 µm em 1500 horas. O pite mais profundo passou de 40,5 µm (500 h), para 19 µm (1000 h) e para 9 µm (1500 h). Novamente, o que deve ter causado estes resultados é a deposição de produtos de corrosão dentro dos pites, resultando no fechamento de alguns pites e a diminuição da profundidade de outras cavidades.

O aço 439 está representado nas FIG. 33(a) (após 500 horas de ensaio), 33(b) (após 1000 h) e 33(c) (após 1500 h). A densidade dos pites passou de 9,6 picos/mm² (500 h) para 9,7 picos/mm² (1000 h), chegando a 8,9 picos/mm² (1500 h). A maior parte dos pites tinha uma profundidade de 5 µm em 500 horas, passou para 8 µm em 1000 horas e caiu para 7 µm em 1500 horas. O pite mais profundo passou de 30 µm (500 h), para 26 µm (1000 h) e para 10 µm (1500 h). Estes resultados indicam que para o aço 439 também ocorreu a deposição de produtos de corrosão nos pites, causando a diminuição em suas profundidades e uma pequena redução da densidade destes. As variações observadas na densidade e profundidade dos pites neste aço foram menores que para o aço 436, indicando que o aço 439 apresenta maior estabilidade.

O aço 304 está representado nas FIG. 34(a) (após 500 horas de ensaio), 34(b) (após 1000 h) e 34(c) (após 1500 h). A densidade dos pites passou de 10 picos/mm² (500 h) para 4 picos/mm² (1000 h), chegando a 1,9 picos/mm² (1500 h). A maior parte dos pites tinha uma profundidade de 5 µm em 500 horas, passou para 7 µm em 1000 horas e caiu para 5 µm em 1500 horas. O pite mais profundo passou de 36 µm (500 h), para 33,5 µm (1000 h) e para 7 µm (1500 h). Todos estes resultados foram opostos ao esperado, e apontam para a necessidade de se considerar a condição de superfície para a obtenção de resultados confiáveis por perfilometria. É necessário que a superfície não esteja coberta com produtos de corrosão para que não ocorra o fechamento parcial ou total dos pites, ou mesmo a obtenção de valores errôneos de profundidade dos mesmos. Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam claramente a influência dos produtos de corrosão nos resultados obtidos. Se os pites são estáveis ou não e continuam se aprofundando após a deposição de produtos de corrosão sobre eles, não será possível saber a partir dos resultados deste ensaio. Como mencionado previamente, para avaliar o efeito da deposição de produtos de corrosão, foi feita a tentativa de remoção destes por decapagem usando solução de Clarke modificada.

A análise topográfica do aço 409 após a decapagem está representada nas FIG. 35(a) (após 500 horas de ensaio), 35(b) (após 1000 h) e 35(c) (após 1500 h). A densidade dos pites passou de 72 picos/mm² (500 h) para 206 picos/mm² (1000 h), diminuindo para 59 picos/mm² (1500 h). A maior parte dos pites tinha uma profundidade de 15 a 16 µm em 500 horas, caiu para 8 µm em

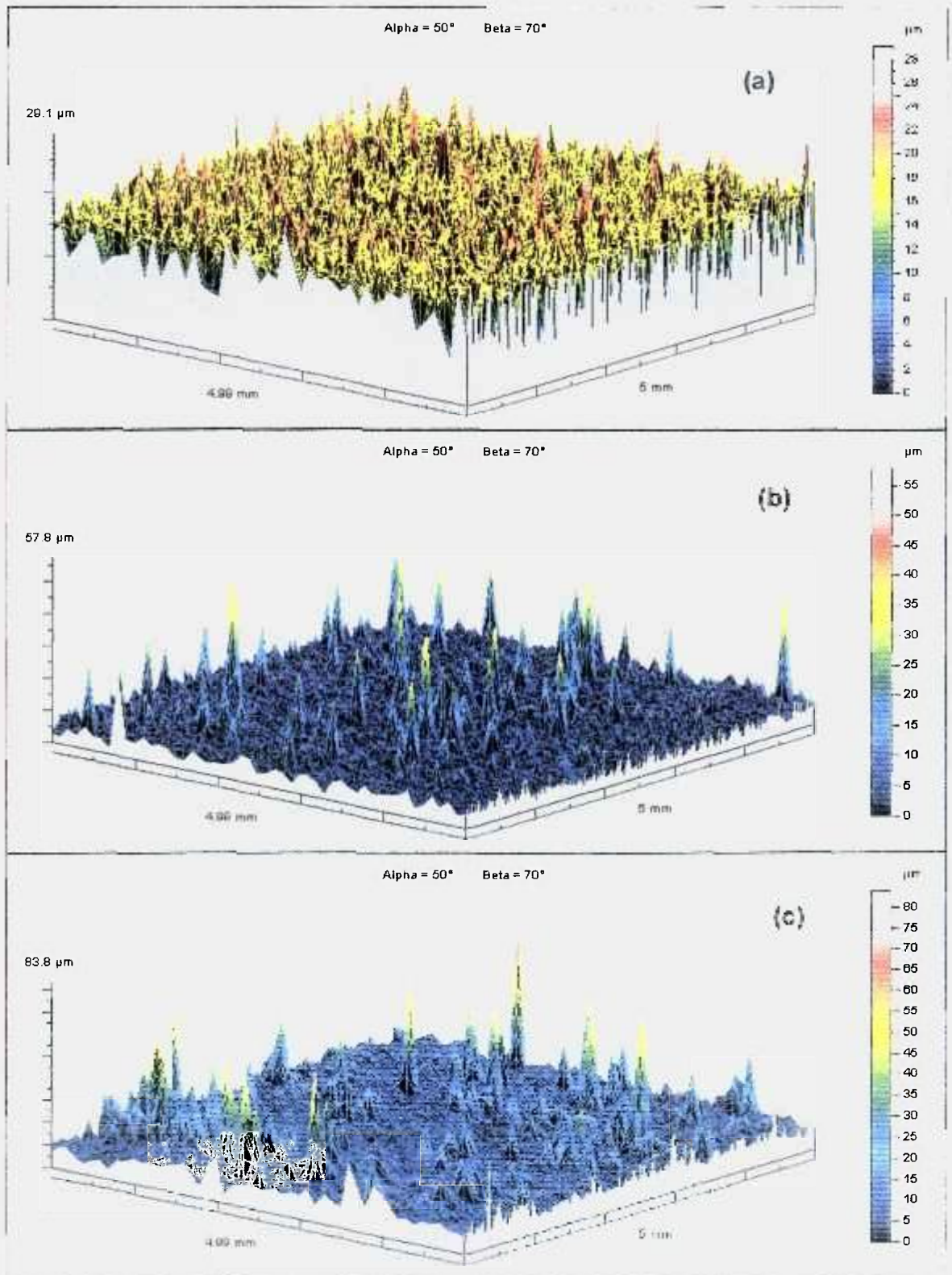


FIGURA 35 – Perfil da superfície decapada do aço 409 após (a) 500 horas, (b) 1000 horas e (c) 1500 horas de ensaio "Dip-Dry".

1000 horas e subiu novamente para 14 μm em 1500 horas. O pite mais profundo passou de 29 μm (500 h), para 68 μm (1000 h) e para 84 μm (1500 h).

Os efeitos perceptíveis após a decapagem foram: primeiro, a rugosidade aumentou consideravelmente. Além disso, ocorreu uma alteração (aumento) na profundidade dos pites e, principalmente, a descaracterização dos pites.

Se por um lado a presença maciça dos produtos de corrosão no aço 409 prejudica uma boa análise dos parâmetros relacionados aos pites (profundidade máxima, densidade, profundidade média), pelo outro a utilização de decapagem – ainda que utilizando agentes agressivos conjuntamente com um inibidor – também não foi útil, pois descaracterizou totalmente a superfície estudada. Assim, a alternativa aqui adotada para permitir uma análise comparativa entre as superfícies dos diversos aços foi a comparação entre todas as amostras ensaiadas somente por 500 horas de ensaio Dip-Dry, quando os óxidos estão presentes numa quantidade tal que sua influência não aparenta ser tão negativa sobre os parâmetros estudados.

Analisando-se, então, as amostras obtidas após 500 horas de ensaio “Dip-Dry”, os resultados comparativos estão dispostos na TAB. 10.

TABELA 10 – Resultados obtidos por perfilometria de amostras dos aços inoxidáveis usados neste estudo após 500 horas de ensaio Dip-Dry.

Parâmetro	Aço 409	Aço 434	Aço 436	Aço 439	Aço 304
Densidade de pites (picos/ mm^2)	53	5,3	43	9,6	10
Profundidade da maior parte dos pites (μm)	10	5	10 a 15	5	5
Profundidade do maior pite (μm)	51	30	40,5	30	36

De acordo com a análise da Tabela 10, o aço 409 apresenta a pior performance entre os aços inoxidáveis ensaiados em todos os itens, comprovando a influência benéfica dos elementos de liga na resistência à corrosão. Com o segundo pior desempenho aparece, de forma inesperada, o aço 436, o que acredita-se possa estar relacionado ao fato de que a amostra testada foi obtida em laboratório, ou seja, que ao contrário das demais, foi obtida em um processo não totalmente controlado e padronizado em larga escala industrial. Já as outras três amostras (aços 434, 439 e 304) estão em um patamar equivalente,

com uma leve vantagem para o aço 434, embora a profundidade da maioria dos pites e do pite mais profundo para este último aço tenha sido equivalente aos dos outros dois aços.

4.5 Curvas de Polarização e Potencial de pite

As curvas de polarização dos aços ensaiados em solução de condensado sintético a 70°C são apresentados na FIG. 36.

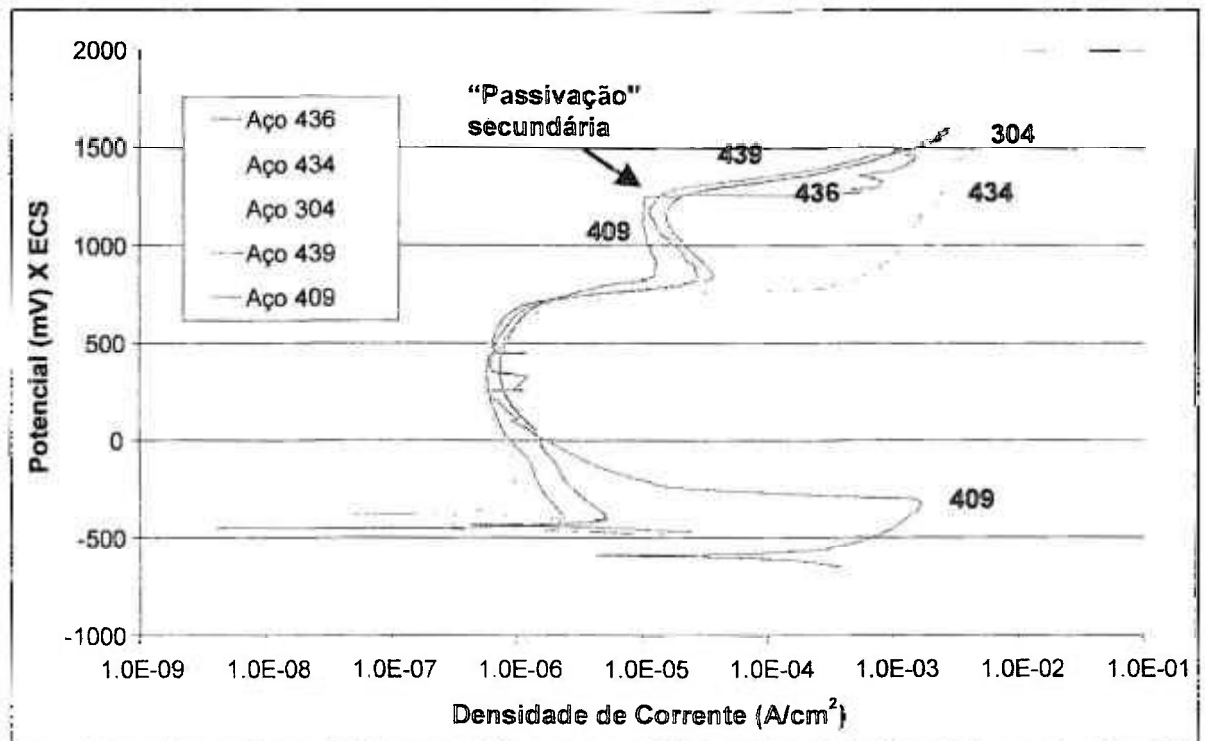


FIGURA 36 – Curvas de polarização obtidas em condensado sintético desaerado e a 70°C.

Com as curvas de polarização pode-se obter informações importantes tais como a densidade de corrente crítica para passivação (i_{crit}) e a densidade de corrente passiva – quanto menores os valores destas grandezas, melhor o comportamento de passivação da liga. Dos valores de densidade de corrente crítica obtidos na FIG. 36 fica clara a maior dificuldade de passivação do aço 409, isto é, a pior performance deste em relação aos demais. Com exceção do aço 304, os demais apresentaram tendência similar à passivação com baixos valores de i_{crit} . Esta figura também mostra que os aços 434 e 304 apresentaram para altas sobretensões, curvas muito similares e um pouco diferenciadas das dos demais aços. Todos os aços apresentaram aumento de corrente em potenciais da ordem de 700 mV, não sendo possível identificar diferenças significativas na tendência destes aços à quebra de película passiva nas condições do ensaio utilizado. Porém, para os aços 436, 439 e 409, nota-se uma “passivação” secundária em potenciais de cerca de 800 mV, seguida pela reação de evolução de oxigênio, a aproximadamente 1200 mV. Esta redução de corrente não foi observada para os

aços 434 e 304. A precipitação e deposição de produtos de corrosão pode ter sido responsável pela redução em corrente observada para alguns aços. A maior facilidade de “passivação” secundária no aço 409 apoia esta hipótese. Observe-se que a este aço foi associado o maior valor de i_{crit} . Uma hipótese para a ausência de “passivação” secundária para os aços 304 e 434 é a ocorrência de ataque localizado nestes, por exemplo, corrosão intergranular, e dificuldade de repassivação dos contornos de grão.

Curvas de polarização como a exibida na figura 37 foram obtidas para a determinação do potencial de pite dos aços inoxidáveis usados neste trabalho (cada ensaio foi realizado, pelo menos, três vezes). Os valores médios obtidos, juntamente com suas barras de erro, estão plotados nas FIG. 38 e 39, que mostram os potenciais de pite obtidos das curvas de polarização em solução 3,5% (massa) NaCl com pH = 8,0 e pH = 3,0, respectivamente.

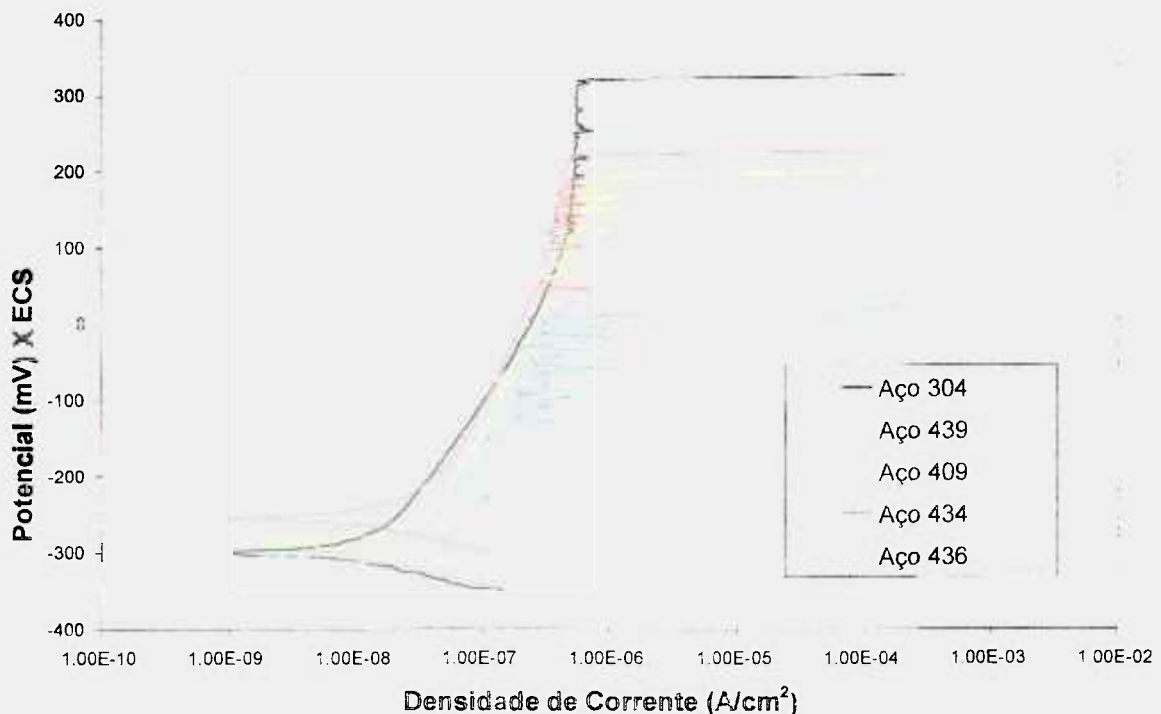


FIGURA 37 – Curvas de polarização obtidas em solução 3,5% (massa) NaCl; pH = 8,0, para vários aços inoxidáveis.

Os valores de potencial de pite, E_{pite} , obtidos em soluções de cloreto de sódio apresentam-se diferentes para os diversos aços, o que não ocorreu em meio de condensado sintético a 70°C (FIG. 36), e indicam a importância do meio de ensaio. Nota-se que o aço com o segundo maior E_{pite} (436) não apresentou

comportamento equivalente no ensaio “Dip-Dry”, observando-se maior densidade e profundidade de pites para este aço em comparação aos aços 434 e 439.

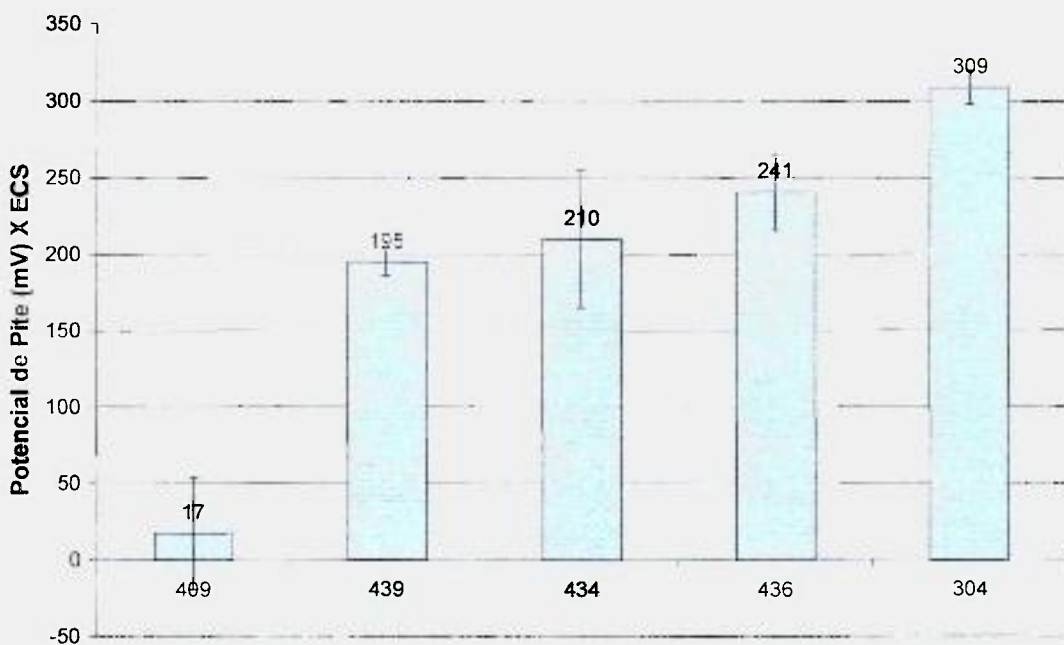


FIGURA 38 – Valores de potencial de pite obtidos em solução 3,5% (massa) NaCl; pH = 8,0, para os aços inoxidáveis ensaiados.

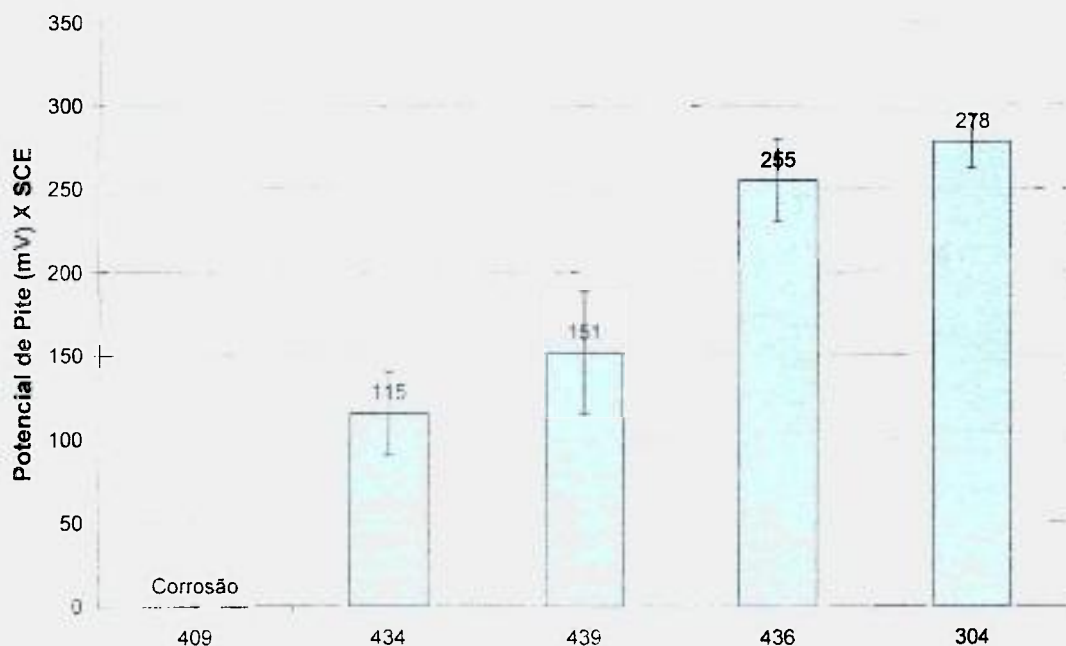


FIGURA 39 – Valores de potencial de pite obtidos em solução 3,5% (massa) NaCl; pH = 3,0, para os aços inoxidáveis ensaiados.

Quanto aos potenciais de pite para o aço 304, os valores estão de acordo com a literatura que indica maior resistência a esta forma de corrosão para

os aços austeníticos em relação aos aços ferríticos. Todavia, esta diferença não é observada no ensaio “Dip-Dry”, para o qual o comportamento do aço 304 foi similar ao dos aços 434 e 439. O aço 409, por outro lado, foi o que apresentou menores potenciais de pite, em qualquer dos dois pHs testados, o que era esperado. A análise dos resultados de E_{pite} para dois dos aços que apresentaram comportamento intermediário (434 e 436) em termos de composição química é particularmente interessante porque os teores dos elementos cromo e molibdênio, relacionados com resistência à corrosão por pite, são muito próximos nestes dois aços ensaiados, como apresentado na TAB. 11. O gráfico da FIG. 40 unifica os resultados obtidos nas FIG. 38 e 39, tornando mais clara a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão por pite.



FIGURA 40 – Gráfico comparativo com os valores de potencial de pite obtidos em solução 3,5% (massa) NaCl, em pH = 3,0 e em pH = 8,0, dos aços inoxidáveis ensaiados.

A TAB. 11 mostra que os teores dos principais elementos de liga nos aços 434 e 436 são muito próximos, diferindo apenas na concentração de (Ti+Nb). Isto mostra claramente a influência da adição destes elementos estabilizadores sobre o potencial de pite pois, nos dois ensaios realizados em cloreto de sódio, o E_{pite} do aço 436 foi superior ao do aço 434. Os efeitos destes

TABELA 11 – Teores de Cr, Mo, Ti e Nb nos aços 434, 436 e 439 usados neste estudo. Valores em porcentagem de massa.

Aço	Cr (%)	Mo (%)	Ti (%)	Nb (%)
439	17,06	-	Ti + Nb = 0,402	
434	16,27	1,04	-	
436	15,90	1,01	Ti + Nb = 0,330	

elementos ligando-se ao enxofre, em substituição ao manganês, e estabilizando o cromo na matriz, dificulta a precipitação de carbonetos de cromo e aumentando a resistência à corrosão localizada. Esse efeito fica ainda mais evidente em pHs mais ácidos, haja visto o desempenho superior do aço 439 em relação ao próprio 434, mesmo com a presença de molibdênio neste último. Uma das prováveis causas desse comportamento é que as inclusões de sulfeto de manganês são pontos preferenciais para o início da corrosão por pite. A influência deste tipo de inclusão é indicada na FIG. 31(c) para o aço 434 após 1500 horas de ensaio “Dip-Dry”.

4.6 Ensaio de imersão em cloreto férrico e pH de depassivação

A FIG. 41 mostra os resultados do ensaio de imersão em cloreto férrico para determinação da resistência à corrosão por pite e em fresta – métodos A e B, respectivamente.

Pelo método A, o aço austenítico 304 apresentou a menor perda de massa, seguido dos aços 434, 439 e 436 com uma perda de massa relativamente similar (leve vantagem para o aço 434), e logo depois o aço 409, com um desempenho inferior a todos os outros, com uma perda de massa superior a 40%. Pelo método B, é interessante notar que, além da seqüência ser a mesma, os valores são praticamente os mesmos dos ensaios pelo método A. Entre os ferríticos, a resistência à perda causada por frestas é bastante similar para os aços 434 e 439.

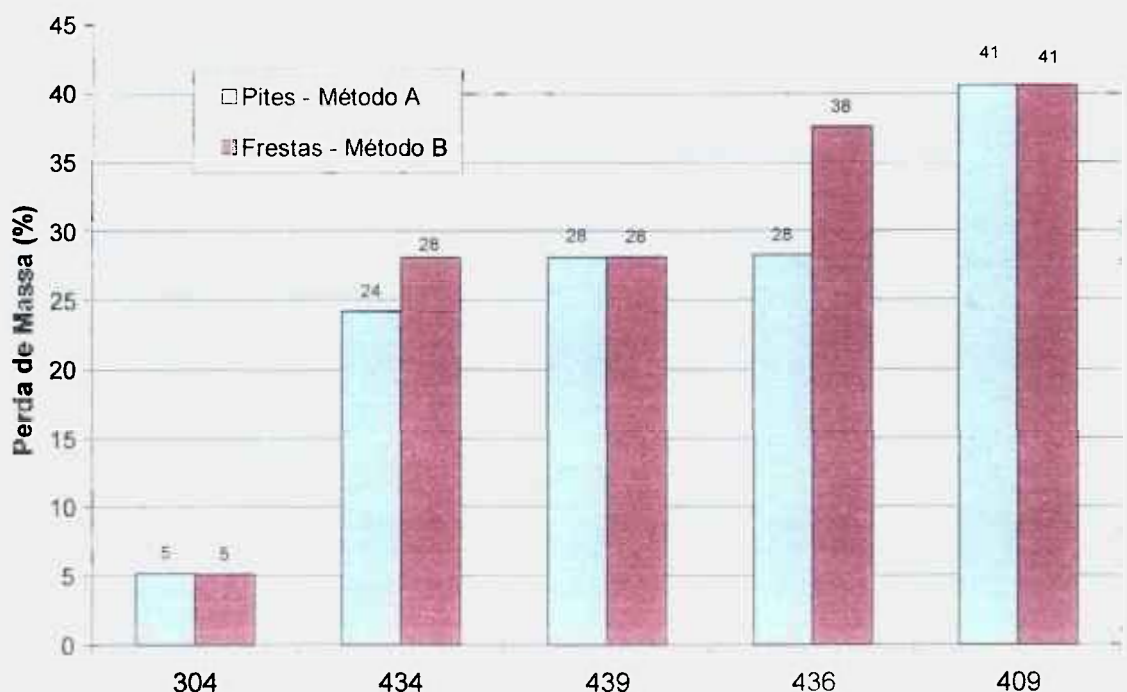


FIGURA 41 – Resultado da perda de massa (%) no ensaio de Cloreto Férrico.

A significativa maior resistência à corrosão do aço 304 em relação aos aços ferríticos está de acordo com LEE [47], o qual notou que em meios muito oxidantes, os aços com Mo têm comportamento inferior aos austeníticos.

Com relação ao pH de depassivação, os resultados obtidos encontram-se na TAB. 12 e nas curvas apresentadas na FIG. 42. Observa-se que o aço austenítico 304 apresentou o menor valor de pH_D , indicando uma maior

resistência deste no meio escolhido para teste. Em seguida, com resultados muito próximos, estão os aços 434, 436 e 439, embora o aço 434 apresente uma ligeira vantagem. Distante deste grupo, verifica-se que o aço 409 apresenta também o pior desempenho neste ensaio. Nota-se também que os ferríticos apresentaram curvas com mudanças de direção muito “bruscas”, enquanto o aço 304 produziu uma curva bem mais suave, indicando que a velocidade de propagação das frestas será inferior à observada nos aços ferríticos.

TABELA 12 – Valores de pH de depassivação em solução 2M NaCl para o valor de i_{crit} igual a $5 \mu A/cm^2$.

Aço	pH de depassivação (1ª mudança de inclinação)	(2ª mudança de inclinação)
409	4,0	3,0
434	2,0	2,0
436	2,2	2,0
439	2,3	2,0
304	1,7	0,9

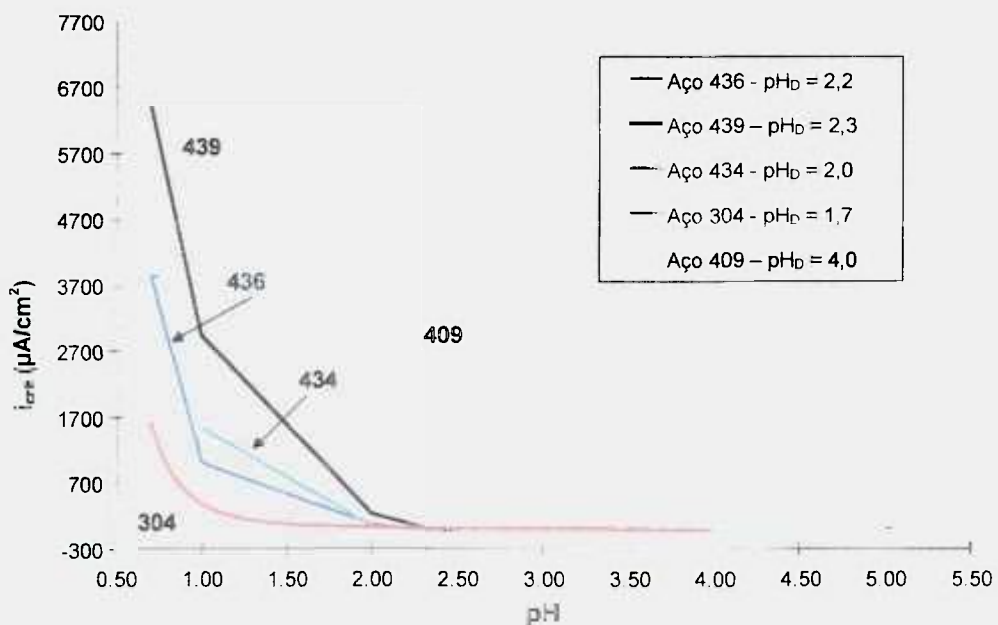


FIGURA 42 – Curvas de pH de depassivação dos aços estudados.

Os resultados de pH de depassivação podem ser explicados pela análise do diagrama de Pourbaix para o cromo, que está representado na FIG. 43 [48]. O diagrama de Pourbaix indica que, quanto maior a área de estabilidade do Cr_2O_3 , menor o pH de depassivação, indicado no diagrama pelas linhas verticais que separam as regiões de estabilidade do Cr_2O_3 e a dos íons Cr^{3+} , ou as linhas inclinadas, que separam o Cr_2O_3 dos íons Cr^{2+} . Considerando que o teor de

cromo nos aços estudados aumenta na seguinte ordem: 409 < 436 ≈ 434 < 439 < 304, com exceção do aço 439, esta é também a ordem de diminuição do pH de depassivação. Vale ressaltar também que os valores de pH de depassivação para os três aços 434, 436 e 439 foram muito próximos, bem como o teor de cromo nestes aços também é similar. Se na FIG. 40 considerar-se a segunda mudança de inclinação na curva i_{crit} X pH, que é a mais brusca, os valores de pH_D para os aços 434, 436 e 439 são coincidentes.

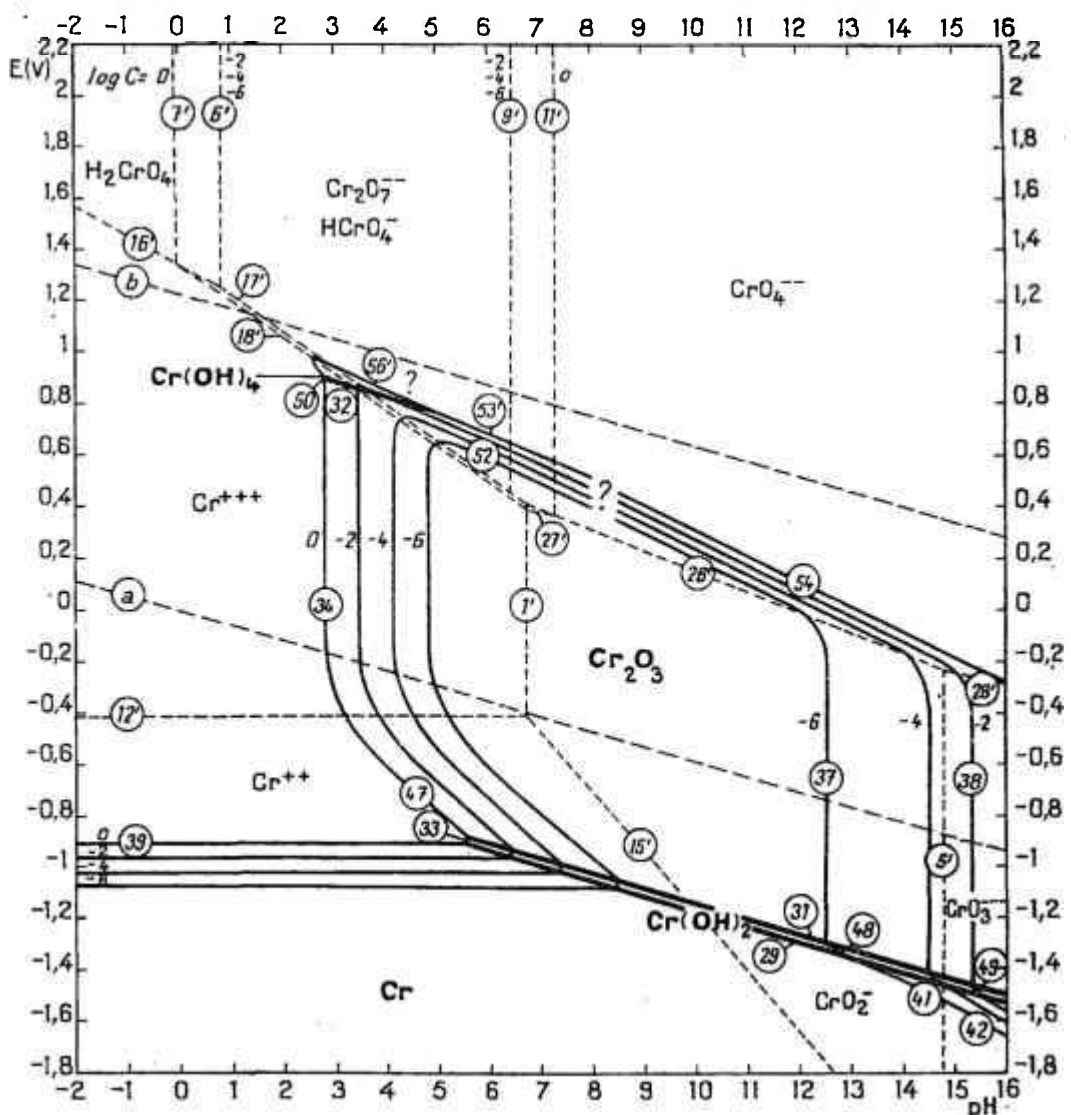


FIGURA 43 – Diagrama de equilíbrio potencial X pH para o sistema cromo-água a 25°C.[48]

A maior quantidade de Cr_2O_3 no aço 304 e a menor quantidade no aço 409 explicam os respectivamente menor e maior valores de pH_D associados a estes aços.

4.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os aços deste trabalho foram ensaiados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) conforme as condições descritas no capítulo referente aos “Materiais e Métodos”. Através das figuras deste capítulo observa-se o comportamento típico das ligas estudadas.

A FIG. 44 mostra a evolução da resposta de impedância em função do tempo de imersão no condensado sintético para o aço carbono aluminizado. Os diagramas de Nyquist mostram uma diminuição constante dos valores de impedância com o tempo até o final do ensaio, após 9 dias de imersão. Os diagramas de Bode indicam uma constante de tempo. O ângulo de fase apresenta pico na região de frequências médias e diminui com o tempo, apresentando deslocamento para frequências mais baixas o que poderia indicar deterioração da camada de aluminizado, principalmente entre 1 e 7 dias de ensaio e, ao mesmo tempo, diminuição da cinética dos processos interfaciais. A diminuição na cinética poderia ter ocorrido pela eliminação da camada de revestimento no eletrólito de características ácidas, e exposição do substrato metálico, com maior resistência no meio de ensaio. Neste meio, o ataque da superfície do substrato causa o aumento de irregularidades na superfície levando a um maior achatamento do arco capacitivo com o tempo de ensaio. Nos diagramas de Nyquist correspondentes a 7 e 9 dias nota-se a indicação de processos difusivos a baixas frequências, provavelmente devido à precipitação de produtos de corrosão na superfície, dificultando o acesso das espécies agressivas do meio.

A FIG. 45 mostra a evolução da resposta de impedância em função do tempo no condensado sintético para o aço inoxidável 409. Os diagramas de Nyquist mostram aumento contínuo dos valores de impedância com o tempo. O ângulo de fase apresenta pico na região de médias frequências (abaixo de 10 Hz) e este se desloca para menores frequências com o tempo, o que deve estar associado à redução da cinética dos processos de transferência de carga, causada pela precipitação de produtos de corrosão na superfície deste aço. Os baixos ângulos de fase obtidos para este aço e baixos valores de impedância indicam a baixa resistência deste aço no meio de ensaio.

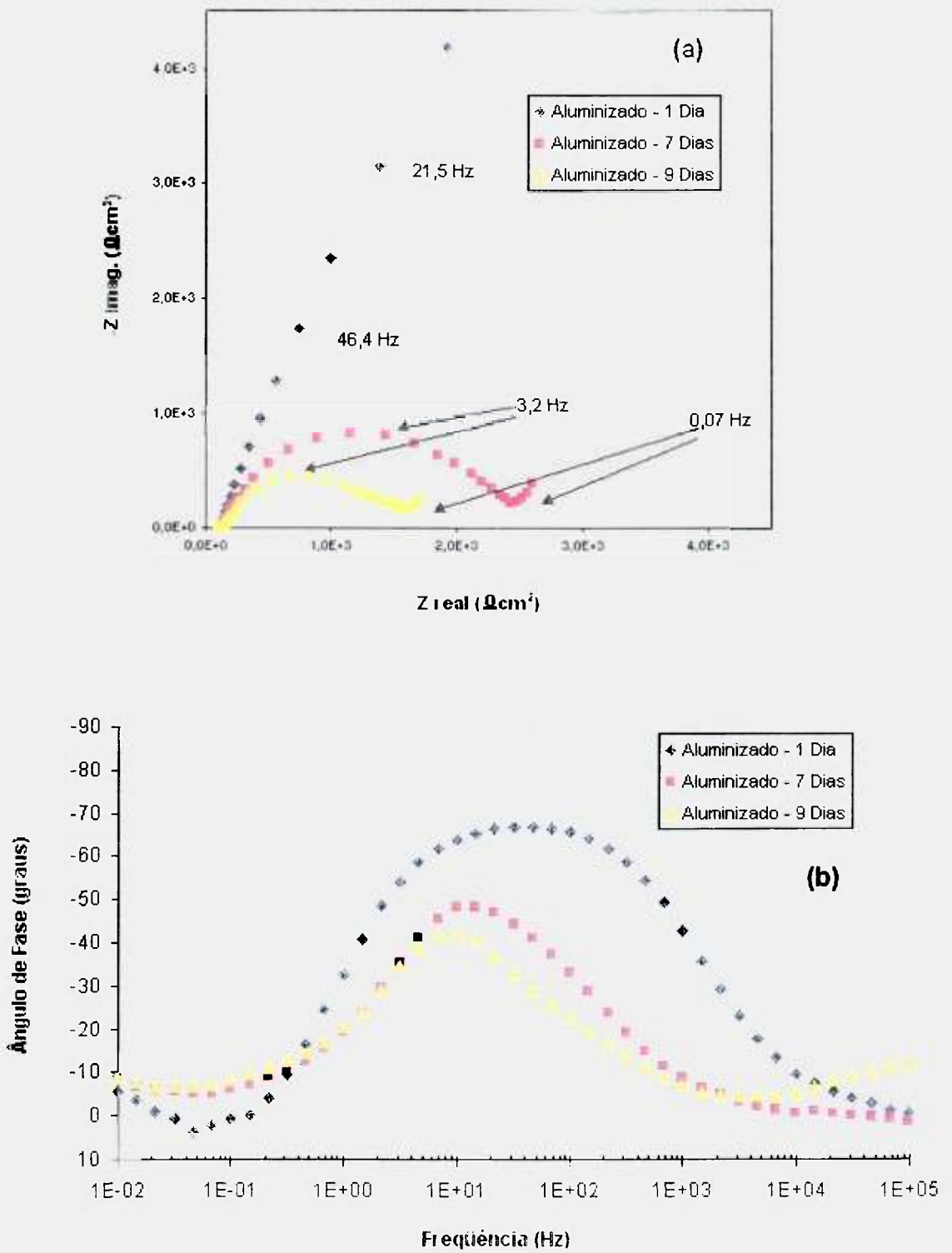


FIGURA 44 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço carbono aluminizado em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

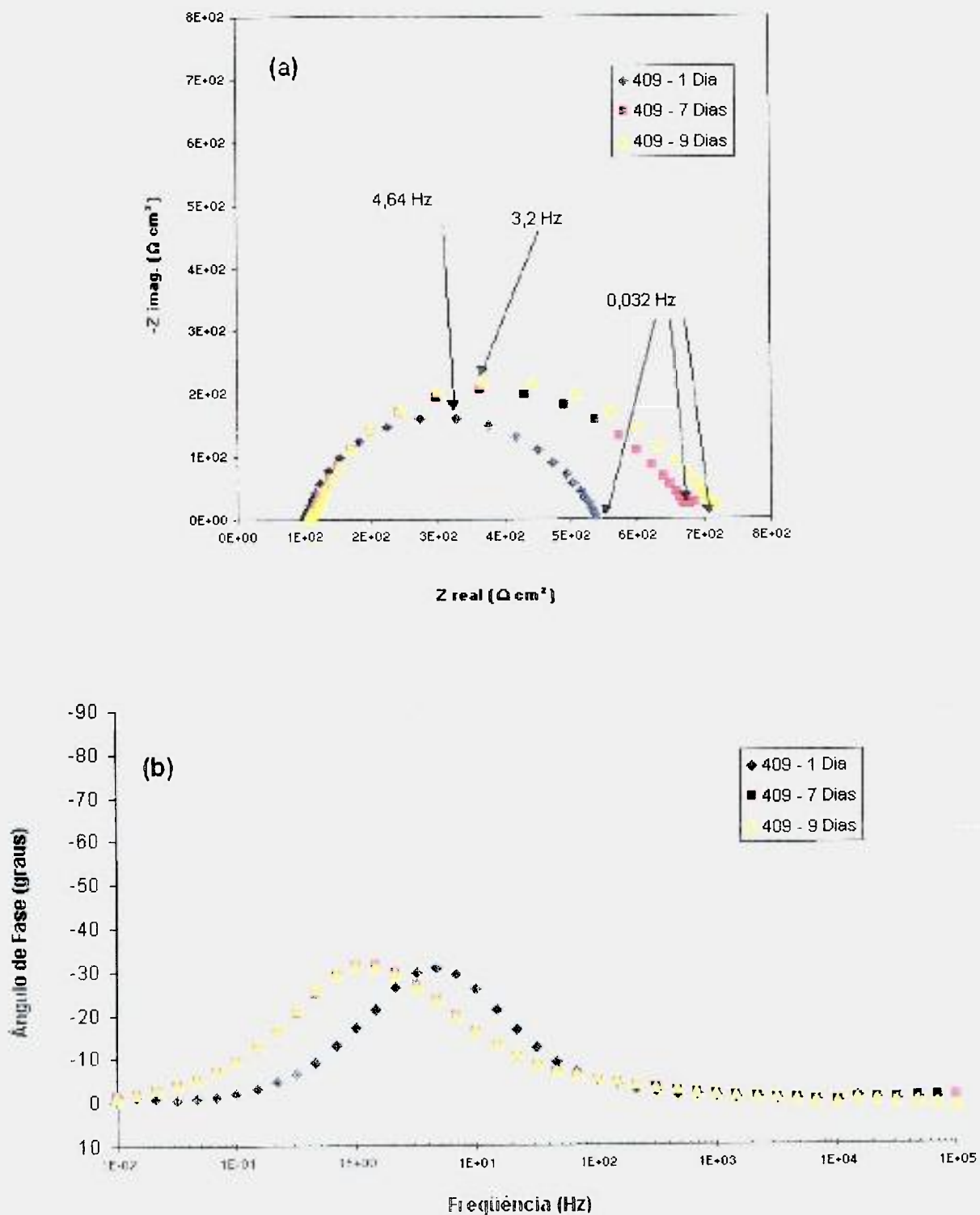


FIGURA 45 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço 409 em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

As FIG. 46 e 47 mostram a evolução dos diagramas de impedância com o tempo de ensaio para os aços 434 e 436. Observa-se nos diagramas de Nyquist altos valores de impedância, e nos diagramas de Bode ângulos de fase que praticamente não se modificam com o tempo, indicando baixa atividade e alta estabilidade para estes aços no meio de ensaio. Os altos valores de ângulo de fase em médias e baixas frequências próximos a -90° sugerem que estes aços estão passivos na solução de condensado sintético.

O diagrama de Bode para o aço 436 após 1 dia de imersão, nota-se a indicação de duas constantes de tempo. A primeira constante de tempo é indicada a médias frequências (abaixo de 100 Hz), e os ângulos de fase a ela associados aumentam com o tempo, bem como ocorre também o deslocamento do pico desta para frequências mais baixas. Esta resposta sugere que está ocorrendo uma diminuição da atividade interfacial deste aço entre 1 e 7 dias de ensaio, que pode ser causada pela precipitação de produtos de corrosão. Entre 7 e 9 dias os diagramas indicam estabilização do comportamento deste aço.

Os diagramas de Nyquist e Bode para os aços 439 e 304 são apresentados nas FIG. 48 e 49, respectivamente. O ângulo de fases permanece praticamente constante com o tempo de ensaio e, a baixas frequências, a resposta de impedância indica comportamento altamente capacitivo, mostrando alta estabilidade e baixa atividade destes aços no eletrólito. Os altos ângulos de fase a baixas frequências indicam passividade dos aços nas condições testadas.

A FIG. 50 compara os diagramas (a) de Nyquist e (b) de Bode dos vários aços estudados para 1 dia de imersão em condensado sintético. Os diagramas de Nyquist e Bode indicam comportamentos similares para os aços 434, 436, 439 e 304, embora com valores de impedância ligeiramente maiores para o aço 439, e comportamentos bem próximos para os aços 434 e 304. Uma comparação dos aços que apresentaram maior atividade interfacial no meio de ensaio é mostrada na FIG. 51.

Observa-se valores de impedância significativamente maiores para o aço carbono aluminizado em comparação ao aço 409. A indicação de comportamento indutivo a baixas frequências para o aço aluminizado sugere o intenso ataque do substrato (aço), o que foi comprovado pela evolução dos diagramas com o tempo de ensaio.

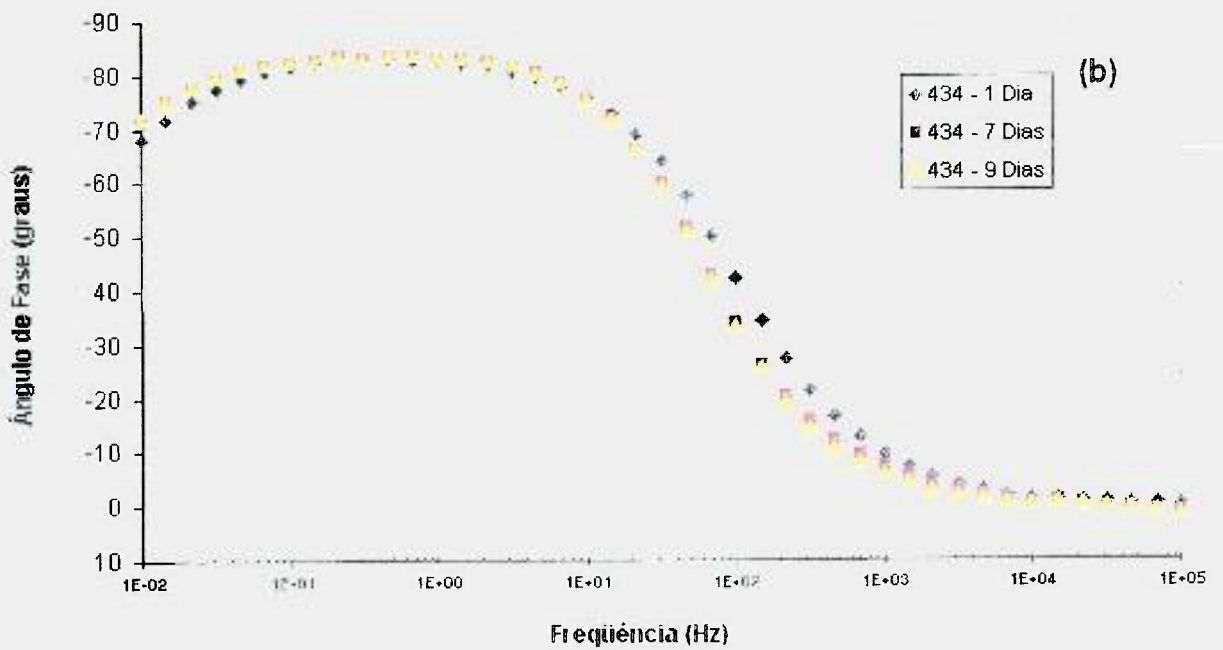
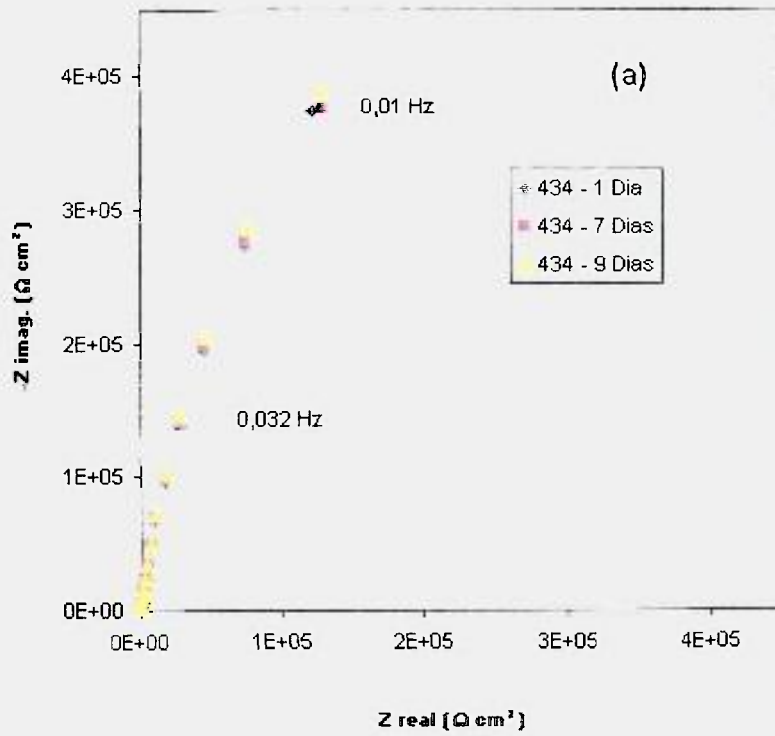


FIGURA 46 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço 434 em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

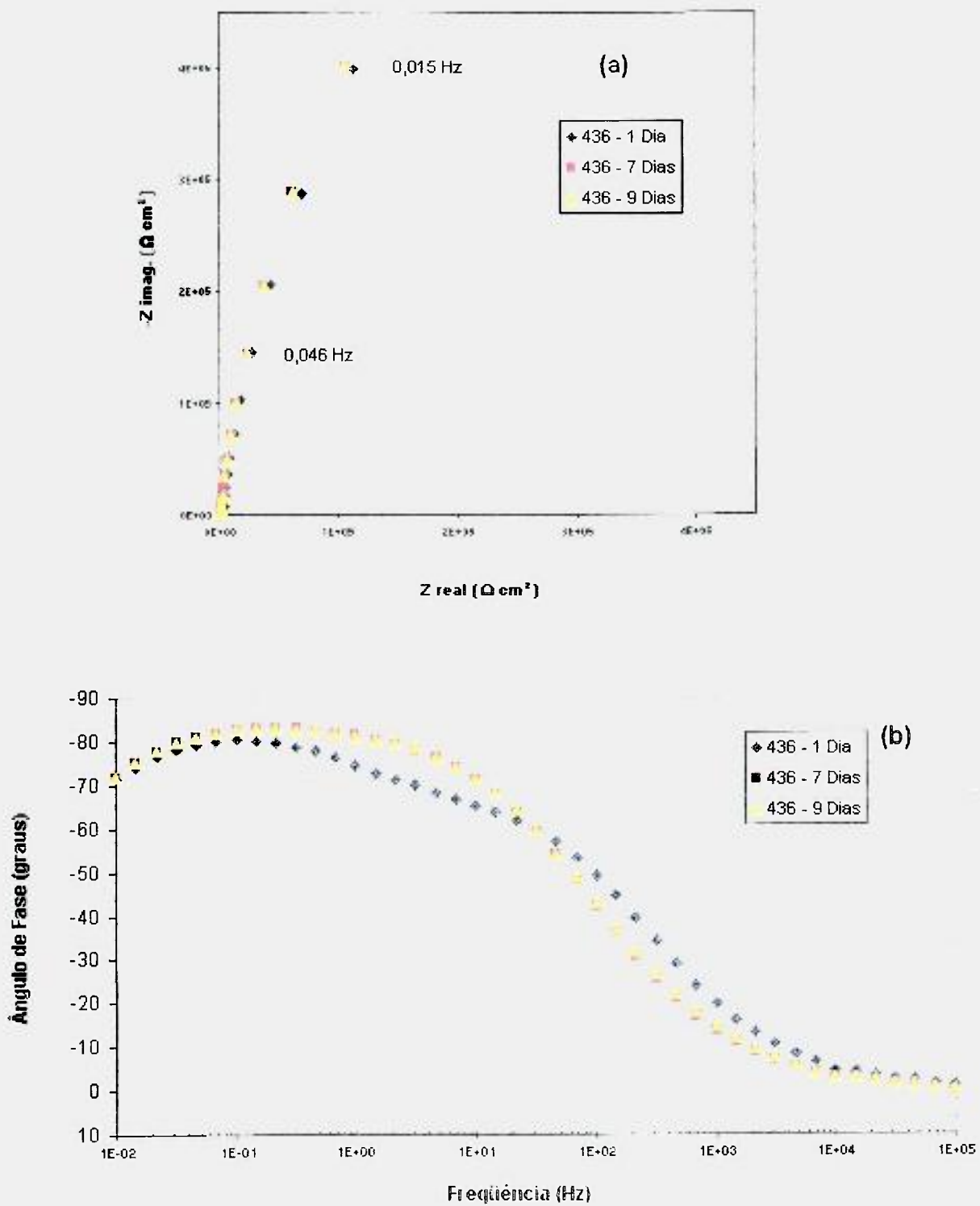


FIGURA 47 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço 436 em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

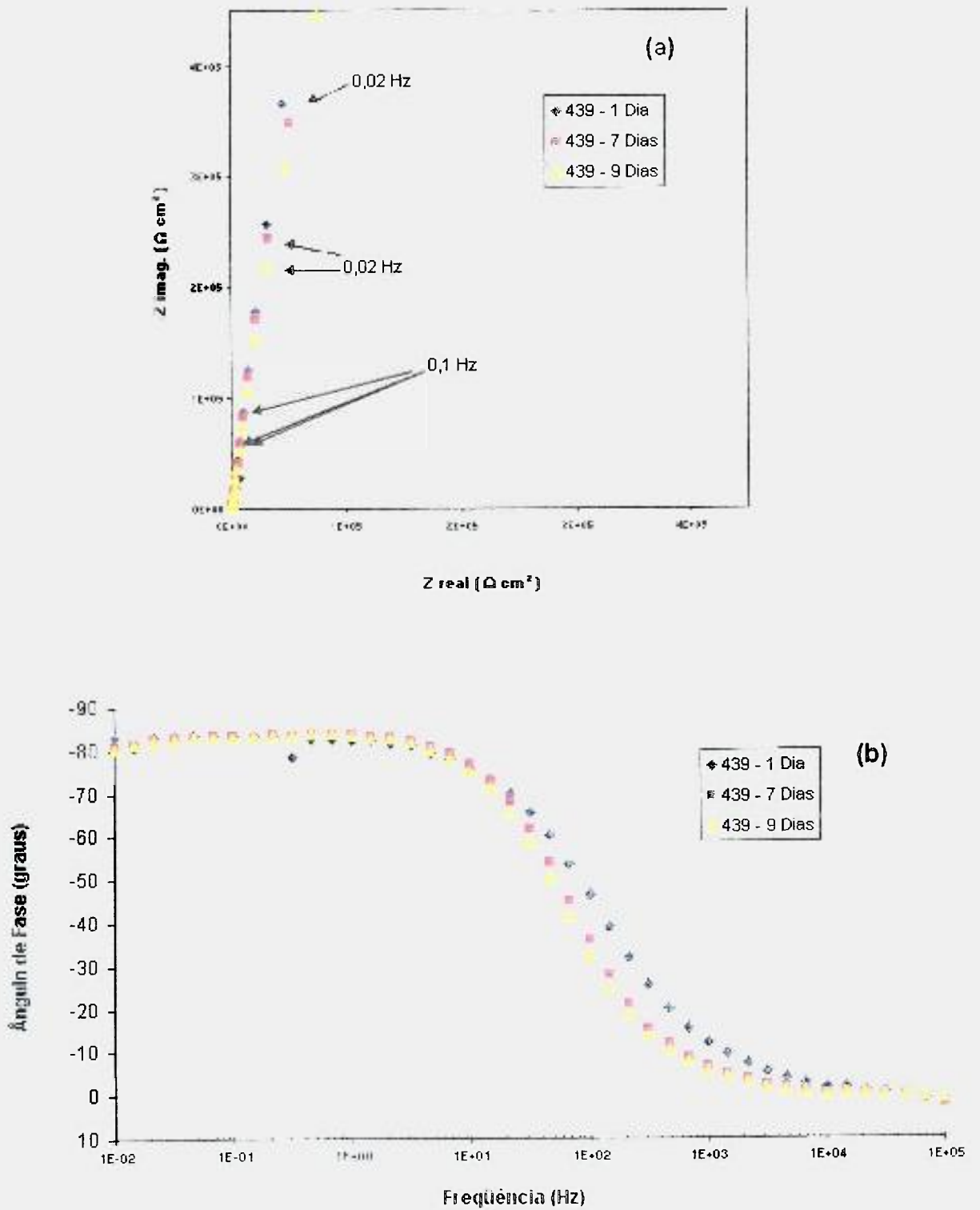


FIGURA 46 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço 439 em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

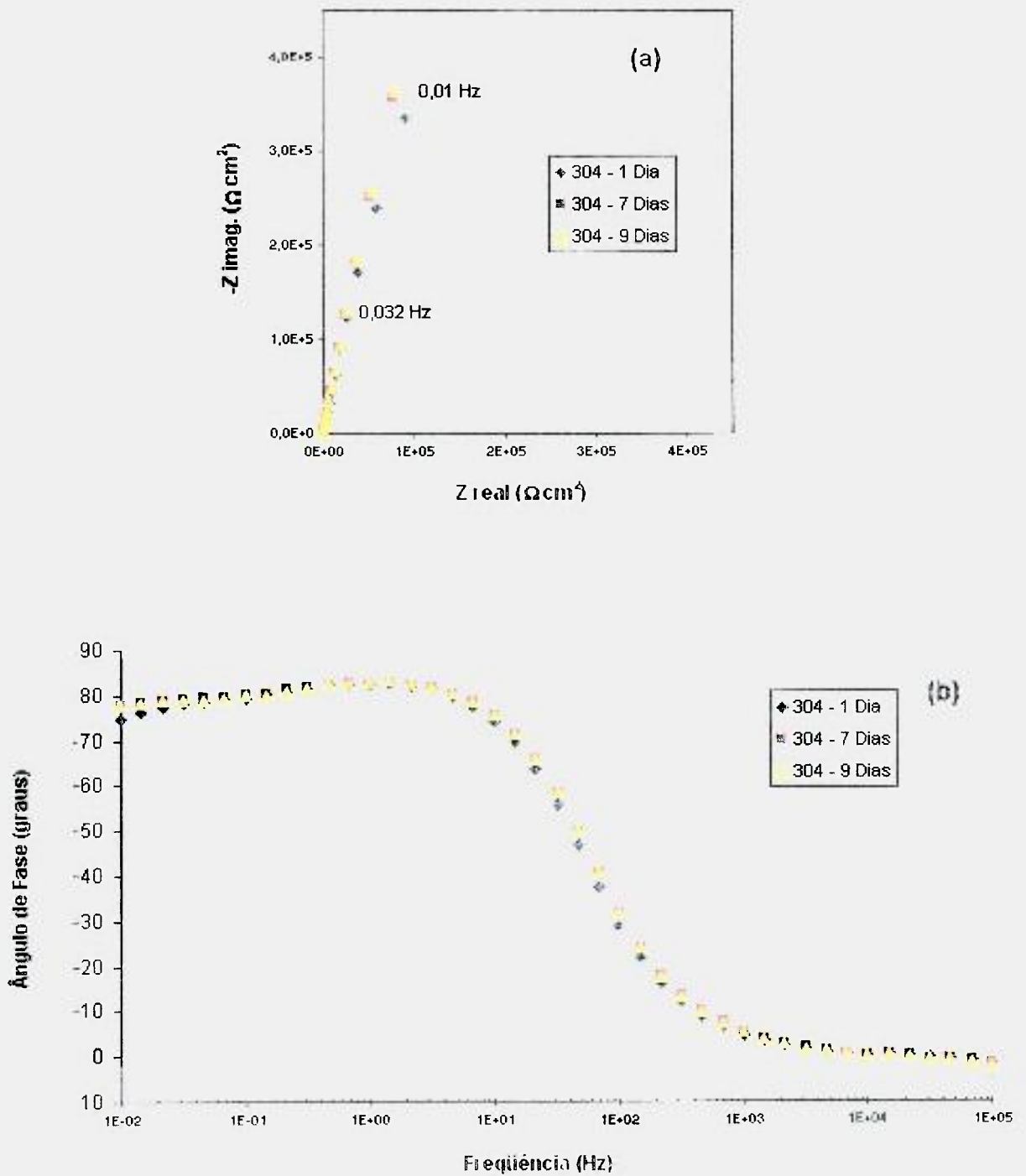


FIGURA 47 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para aço 304 em diferentes tempos de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

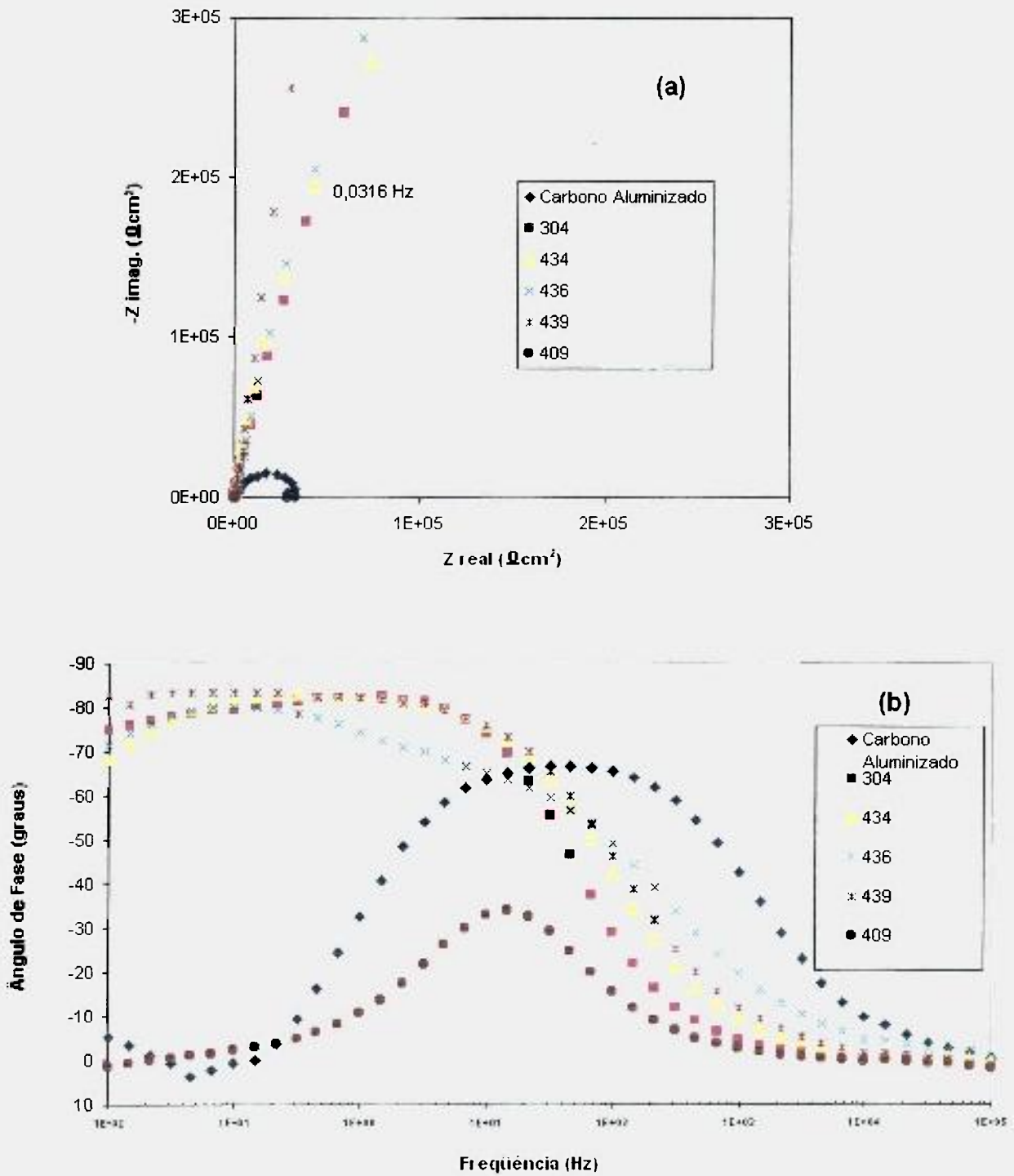


FIGURA 48 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para vários aços para 1 dia de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

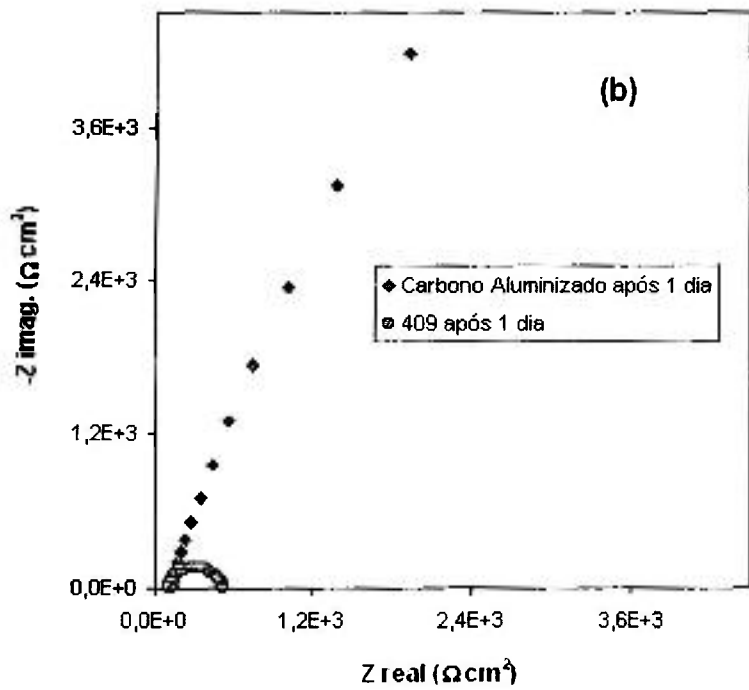
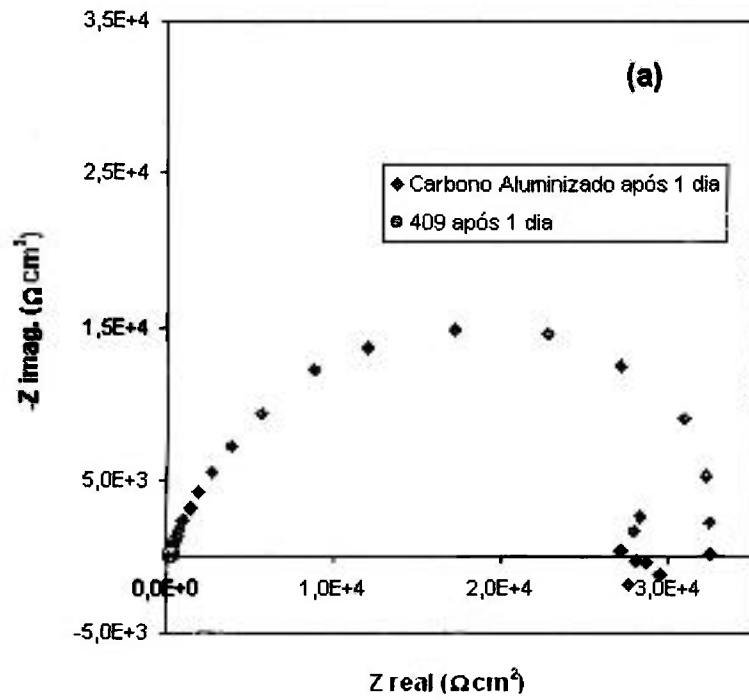


FIGURA 49 – Diagramas de Nyquist para aço carbono aluminizado e aço 409 para 1 dia de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

A FIG. 50 compara o comportamento de impedância de todos os aços ensaiados para 9 dias de imersão.

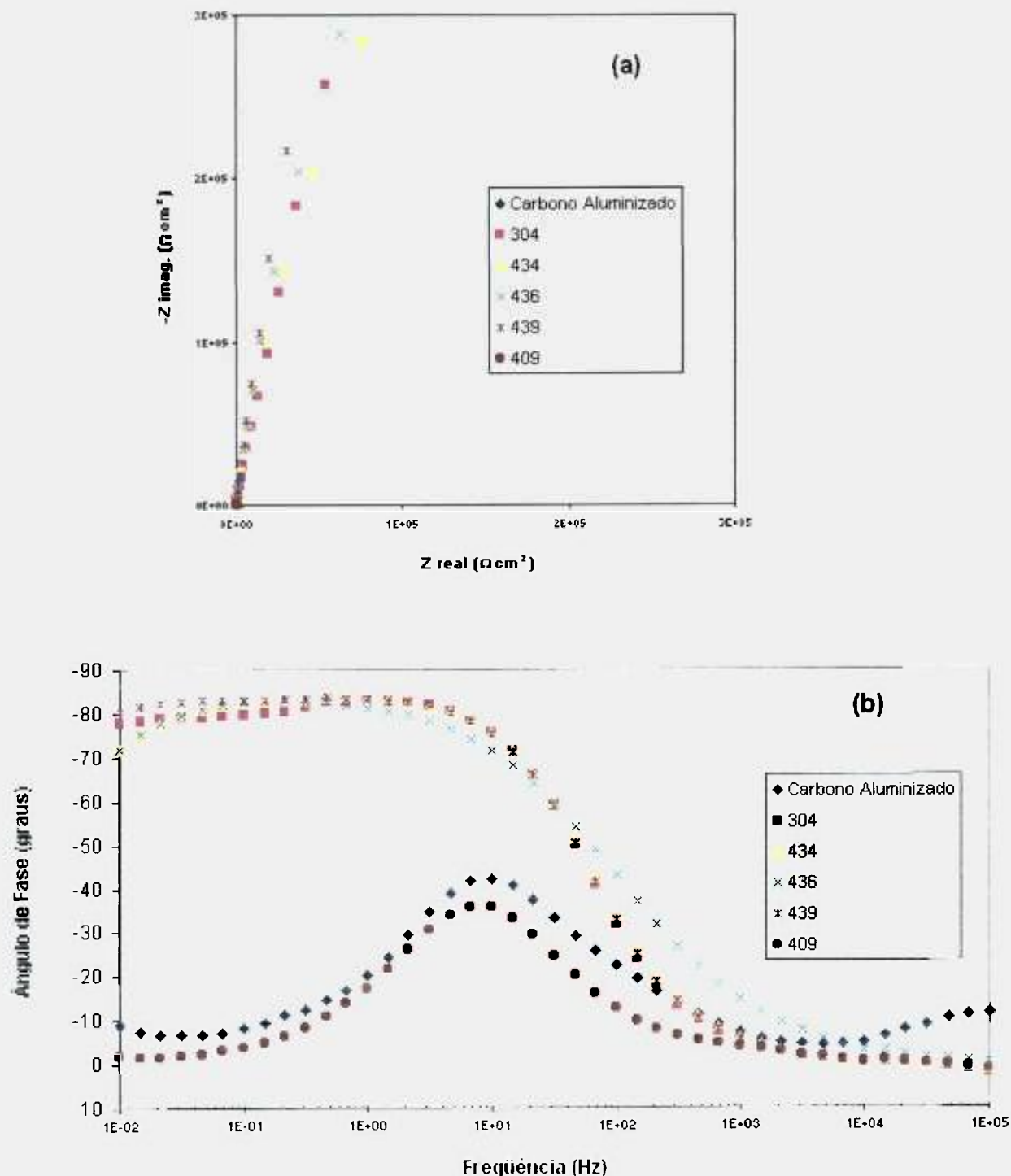


FIGURA 50 – Diagramas de (a) Nyquist e (b) Bode para vários aços para 9 dias de imersão em solução de condensado sintético à temperatura ambiente.

Para 9 dias de imersão, nota-se ainda a similaridade nas respostas dos aços 434, 436, 439 e 304, com indicação de passividade destes e aproximação das respostas dos aços 409 e aluminizado, neste último caso, pelo ataque da camada de aluminizado expondo o substrato metálico ao meio. Os diagramas de Bode sugerem mecanismos similares para os aços 409 e aluminizado após 9 dias de imersão, bem como similaridade de mecanismos para os demais aços.

A similaridade de comportamento eletroquímico entre os aços 409 e aluminizado é apoiada pelos resultados de polarização no potencial de corrosão e para baixas sobretensões, lembrando que os resultados de impedância foram obtidos no potencial de corrosão.

As curvas de polarização anódica obtidas após 9 dias de imersão no condensado sintético à temperatura ambiente são mostradas na FIG. 51. Observa-se valores de potencial de corrosão bem mais negativos para os aços carbono aluminizado e 409, e densidades de correntes próximas para estes dois aços a baixas sobretensões. Em potenciais de cerca de -400 mV, todavia, o aço 409 apresenta transição ativa-passiva, o mesmo não ocorrendo com o aço aluminizado. Todos os demais aços apresentaram comportamento similar, com potenciais de corrosão bem mais nobres, taxas de corrosão muito baixas no potencial de corrosão, apoiando os resultados de EIE que indicaram passivação destes aços. Observa-se, todavia, que baixas sobretensões causam aumentos significativos na densidade de corrente, sugerindo uma baixa resistência do filme passivo no eletrólito usado. Este resultado pode indicar que pequenos aumentos nas condições oxidantes do meio poderiam causar aumentos significativos no processo de corrosão dos aços. A presença de defeitos no filme óxido passivante sobre estes aços também pode ser a causa deste resultado, com pequenas perturbações sendo suficientes para disparar o processo de ataque corrosivo.

Vale ressaltar que as curvas de polarização indicam para o aço carbono aluminizado comportamento totalmente diferenciado em relação aos outros aços testados. Para este aço, a densidade de corrente aumenta continuamente com a sobretensão, estabilizando em um valor bastante elevado, da ordem de $1,0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, para potenciais acima de 1000 mV, sugerindo que se atingiu uma densidade de corrente limite. Esta corrente limite pode ser causada pela difusão de produtos de corrosão da superfície para o meio da solução.

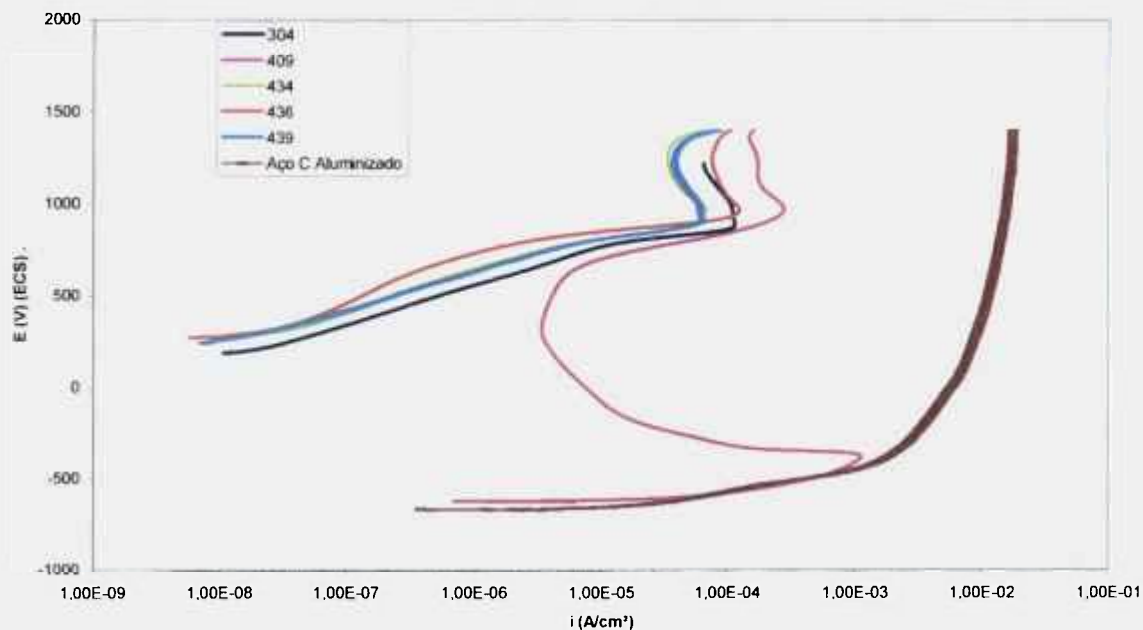


FIGURA 53 – Curvas de polarização em condensado sintético à temperatura ambiente.

Analisando-se apenas as curvas relativas aos aços inoxidáveis, é evidente a pior performance do aço 409 em relação aos demais, dada a grande diferença apresentada nos valores de densidade de corrente e potencial de corrosão. Já todos os outros aços inoxidáveis apresentaram curvas muito similares entre si, com grande aumento da corrente para baixas sobretensões e, a cerca de 850 mV, aumentos ainda maiores, provavelmente devido à quebra da película passiva de forma mais generalizada. O grande aumento de corrente para baixas sobretensões deve ocorrer pela presença de defeitos no óxido causando ataque corrosivo localizado que tende a se propagar pela imposição de polarização ou, por exemplo, pelo aumento do poder oxidante do meio.

Os menores valores de densidade de corrente foram obtidos para os aços 434 e 439, seguidos pelos aços 304 e 436, estes últimos com valores bastante próximos. Todos os aços inoxidáveis apresentaram redução na densidade de corrente para potenciais de cerca de 1 V, porém, os valores obtidos após a redução (ordem de 10^{-4} A/cm²) são bastante elevados para serem causados por passivação efetiva, provavelmente se tratando de pseudo-passivação, e esta diminuição de corrente deve ser consequência da precipitação

de produtos de corrosão, dificultando o acesso do meio corrosivo ao substrato metálico. O segundo aumento de corrente, a aproximadamente 1,3 V, deve-se provavelmente à reação de formação de oxigênio.

Em potenciais maiores que 1 V as densidades de corrente para os diversos aços inoxidáveis testados, aumentaram na seguinte ordem $439 \approx 434 < 436 \approx 304 < 409$. Nota-se que esta classificação corresponde à mesma obtida para as profundidades das cavidades determinadas por perfilometria. Esta observação apóia a hipótese de precipitação de produtos insolúveis como causa para a passivação secundária ou pseudo-passivação, sendo mais fácil interromper o processo de propagação de pites mais rasos.

As superfícies das amostras ensaiadas foram observadas por MEV, antes e após o ensaio de polarização e estas são mostradas nas FIG. 54 e 55. Não foram observados pites nas superfícies dos aços após ensaio de polarização, indicando que nas condições de ensaio adotadas em condensado sintético, esta não é uma forma predominante de ataque para os aços testados. A forma das curvas de polarização apoia esta evidência, não se observando um comportamento tipicamente passivo do aço, apesar das baixas densidades de corrente no potencial de corrosão, mas uma tendência a outras formas de ataque.

Observa-se que o ataque corrosivo foi mais intenso no aço 409, notando-se ataque generalizado da superfície deste aço. Para os aços 434 e 304, o ataque ocorreu preferencialmente nos contornos de grãos, revelando a estrutura de grãos grandes e alongados, no caso do aço 434, e grãos equiaxiais e menores para o aço 304. Estes resultados refletem o efeito da adição de elementos estabilizadores, como Ti, encontrado nos aços 409, 439 e 436, e, nestes dois últimos, havendo também Nb em pequenas concentrações. A precipitação de carbonetos nos contornos de grãos dos aços 434 e 304 é a provável causa do ataque intergranular. Para o aço 436, observa-se a ocorrência de depressões profundas e localizadas, porém suficientemente largas para descaracterizar pites. O ataque neste aço foi irregular e pode ter sido associado a deformações na superfície deste aço, uma vez que o mesmo passou por um diferente processo de laminação como etapa final de conformação mecânica (em relação aos demais). O ataque na superfície do aço 439 foi generalizado e pouco intenso, apoiando os resultados obtidos por outras técnicas que o caracterizaram como um dos aços com melhor comportamento frente à corrosão entre os ensaiados.

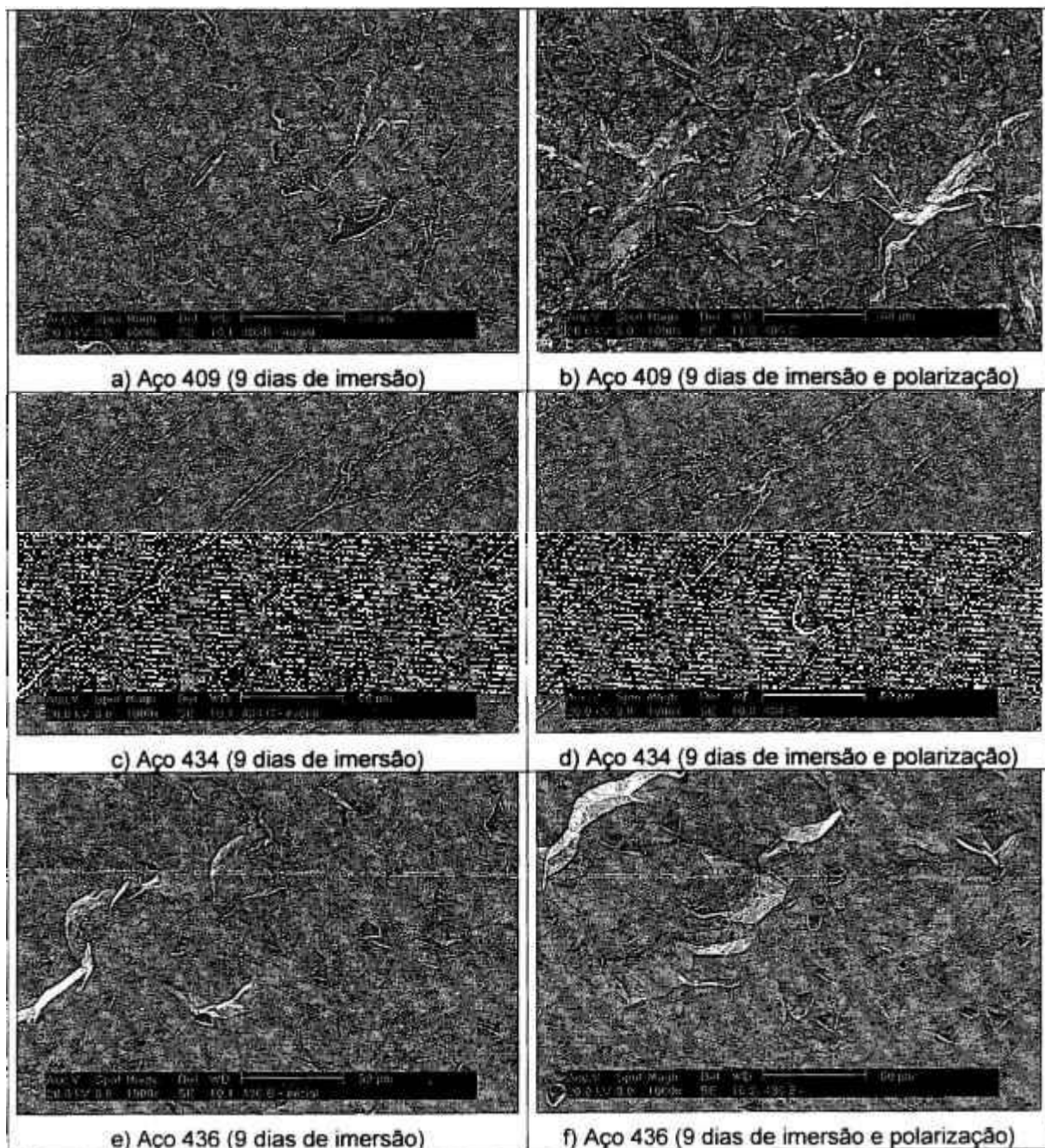


FIGURA 54: Micrografias por MEV de aços inoxidáveis ferríticos 409, 434 e 436 após 9 dias de imersão, (a, c e e) e após 9 dias de imersão seguido por polarização (b, d e f), em condensado sintético.

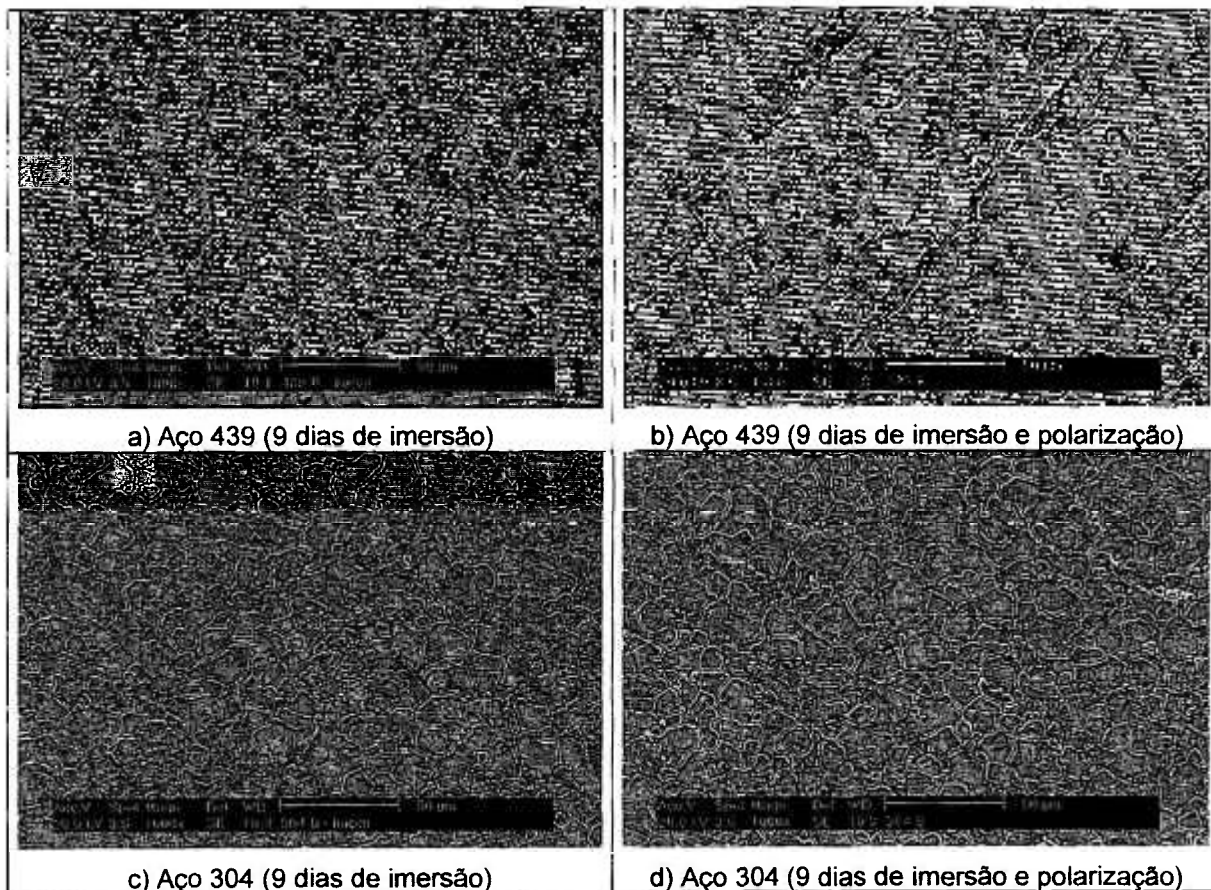


FIGURA 55: Micrografias por MEV de aços inoxidáveis 439 e 304 após 9 dias de imersão, (a e c) e após 9 dias de imersão seguido por ensaio de polarização (b e d) em condensado sintético.

4.8 Discussão geral

A análise dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior sobre o desempenho dos aços aplicados na parte fria do sistema de exaustão de veículos podem ser resumidas de forma comparativa na TAB. 13.

A análise da TAB. 13 permite observar que em condições do ensaio “Dip-Dry”, os aços 434, 439 e 304 apresentaram comportamento bastante similar, com ligeira vantagem para os aços 434 e 304. Por outro lado, os resultados dos ensaios em meio de cloreto e sob condições de polarização, indicaram maior resistência ao ataque localizado, seja por pite ou em fresta para os aços 436 e 304. Todavia, os ensaios eletroquímicos em meio de condensado sintético e a observação da superfície dos aços por microscopia eletrônica de varredura após 9 dias de imersão neste eletrólito, seja antes ou após ensaio de polarização, não indicaram a formação de pites nos aços ensaiados, mas outras formas de

corrosão. Estes resultados chamam atenção para a importância do meio na caracterização do comportamento de corrosão e na escolha do material para uma determinada aplicação.

TABELA 13 – Resumo dos resultados obtidos em todos os ensaios realizados.

ENSAIO X AÇO		Meio de ensaio	Carbono Alumini-zado	409	434	436	439	304
Perfilometria (após 500 horas em condensado)	Densidade de pites (pites/mm ²)	CS ⁽¹⁾	NR ⁽²⁾	53	5,34	43	9,6	10
	Profundidade média de pites (µm)	CS ⁽¹⁾	NR ⁽²⁾	10	5	10 a 15	5	5
	Profundidade do maior pite (µm)	CS ⁽¹⁾	NR ⁽²⁾	51	30	40,5	30	36
pH de depassivação (em NaCl)	1ª mudança	NaCl	NR ⁽²⁾	4,0	2,0	2,2	2,3	1,7
	2ª mudança	NaCl	NR ⁽²⁾	3,0	2,0	2,0	2,0	0,9
Potencial de pite (em NaCl)	pH = 8,0	NaCl	NR ⁽²⁾	17	210	241	195	309
	pH = 3,0	NaCl	NR ⁽²⁾	0	115	255	151	278
Perda de massa em FeCl ₃ (%)	Pites – mét. A	FeCl ₃	NR ⁽²⁾	41	24	28	28	5
	Frestas – mét. B	FeCl ₃	NR ⁽²⁾	41	28	38	28	5
Curvas de polarização (em condensado)	a 70°C	CS ⁽¹⁾	NR ⁽²⁾	Baixo desempenho	Bom	Bom	Bom	Bom
	a T ambiente	CS ⁽¹⁾	Pior desempenho	Baixo desempenho	Melhor desempenho	Bom	Melhor desempenho	Bom
Impedância Eletroquímica (em condensado)	após 1 dia	CS ⁽¹⁾	Baixa R ⁽³⁾ – degradação	Baixa R ⁽³⁾	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Melhor R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada
	após 7 dias	CS ⁽¹⁾	Baixa R ⁽³⁾ – degradação	Aumento de R ⁽³⁾	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Melhor R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada
	após 9 dias	CS ⁽¹⁾	Baixa R ⁽³⁾ – degradação	Aumento de R ⁽³⁾	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada	Melhor R ⁽³⁾ – estabilizada	Alta R ⁽³⁾ – estabilizada

⁽¹⁾ Condensado sintético

⁽²⁾ Ensaio não realizado

⁽³⁾ Resistência à corrosão

As curvas de polarização obtidas a 70°C (FIG. 36) mostram que os aços 434 e 304 foram os únicos a não apresentar redução de corrente em altos potenciais (“passivação secundária”). A causa provável para este comportamento pode ser explicada pela tendência ao ataque intergranular para estes dois aços no eletrólito usado. Os demais aços apresentaram ataque de forma mais generalizada, com formação de cavidades de largo diâmetro, justificando a hipótese de precipitação de produtos de corrosão como causa da passivação secundária.

Os resultados de EIE indicaram alta estabilidade para os aços 434, 436, 439 e 304 com o tempo de ensaio, observando-se valores de impedância e mecanismos similares para estes 4 aços, com ligeira vantagem para o aço 439 em relação aos demais. Os diagramas indicaram que estes encontravam-se passivos no eletrólito usado ao longo do período de ensaio. Impedâncias bem inferiores foram obtidas para os outros dois aços, 409 e carbono aluminizado, além destes apresentarem baixa estabilidade no meio.

5 Conclusões

A análise dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior permite as seguintes conclusões sobre o desempenho dos aços aplicados na parte fria do sistema de exaustão de veículos.

1. Entre os materiais ensaiados, o aço carbono aluminizado é o mais inadequado a esta aplicação. Ele já não o seria sem o revestimento, porém a presença da camada de revestimento para proteção no meio corrosivo estudado não é suficiente para garantir-lhe uma melhor performance. Em soluções com valores de pH inferiores a 4, sabe-se que a película de óxido de alumínio (que é responsável por sua resistência à corrosão) é desestabilizada, sendo facilmente consumida e, conseqüentemente, o aço carbono fica exposto ao meio. De fato, foi observado que com o desenvolvimento dos ensaios, a camada de revestimento deteriorou-se facilmente.

2. O aço 409 mostra resistência à corrosão inferior aos demais aços inoxidáveis estudados. Este aço apresentou densidade de pites maior e pites mais profundos que os demais aços. Já os demais aços ferríticos apresentaram um comportamento muito similar, inclusive ao do aço austenítico 304.

3. A maioria dos resultados indicaram comportamento bastante similar para os aços ferríticos 434, 436 e 439 em relação à resistência à corrosão localizada, com apenas pequenas diferenças, dependendo do ensaio e do pH do meio. Os resultados das curvas de polarização a 70°C sugerem uma maior dificuldade de "repassivação" para os aços 434 e 304 em relação aos aços 436 e 439. A observação da superfície dos aços 434 e 304 após ensaios de imersão indicou a presença de ataque intergranular. Este resultado mostrou o efeito benéfico da adição dos estabilizadores Ti e Nb na resistência à corrosão intergranular dos aços ferríticos.

4. A comparação do perfil das superfícies dos vários aços ensaiados após 1500 horas de ensaio "Dip-Dry" sugere que o ataque nos aços 436 e 439 ocorre de forma mais homogênea por toda a superfície da amostra. Tais resultados também apoiam o efeito benéfico da adição dos estabilizadores Ti e Nb às ligas.

5. Os resultados de EIE mostraram estabilidade do comportamento eletroquímico para os aços 434, 436, 439 e 304 e a alta resistência à corrosão destes no eletrólito usado. A impedância do aço 409 foi bem inferior mas esta mostrou pequeno aumento entre 1 e 9 dias, provavelmente pela precipitação de produtos de corrosão na superfície. Já para o aço carbono aluminizado, os resultados indicaram ataque progressivo com o tempo de ensaio.

6. Os quatro aços mais resistentes (434, 436, 439 e 304) apresentaram comportamentos similares com alta estabilidade e indicação de estado passivo, no meio de ensaio.

7. Os resultados apontaram para a importância da especificação de um material levando-se em conta o meio e o tipo de ensaio adotado. Nos ensaios realizado em meios à base de cloreto, o melhor desempenho coube ao aço 304, seguido pelo 436. Já quando o meio de ensaio foi o condensado sintético, que melhor simula as condições encontradas na parte fria do sistema de exaustão de veículos, durante uso, o melhor desempenho global coube ao aço 439, seguido pelos aços 304 e 434.

8. O aço 439 pode ser especificado sem receios em toda a parte fria do sistema de exaustão, mesmo não se tratando de um aço austenítico, nem contendo teores significativos de molibdênio.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Influência do acabamento superficial

Devido à reconhecida influência da rugosidade na resistência à corrosão, e à intrínseca relação entre acabamento superficial e rugosidade, sugere-se investigar o efeito de outros acabamentos que não o 2D. Embora o 2D seja o acabamento preferido, devido à sua influência benéfica nas operações de estampagem, a investigação do quanto este benefício seria prejudicado com a eventual utilização de outros acabamentos, como o 2B ou de polimento, é de grande interesse. O objetivo é tentar estabelecer as correlações entre acabamento superficial, resistência à corrosão e, evidentemente, custo a médio e a longo prazos.

6.2 Ensaios com simulação de frestas

O condensado presente nos silenciosos e abafadores pode causar corrosão em fresta. Os ensaios realizados neste trabalho não simulam a condição do ataque em fresta, ou intergranular. Sugere-se a utilização de pastilhas de zircônio, que têm a função de simuladores de frestas, para representar o que ocorre na região de contato entre as venezianas e as paredes do conjunto silencioso, onde ocorre grande parte das perfurações em ocorrências de campo.

6.3 Ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em condensado sintético à temperatura de 70°C

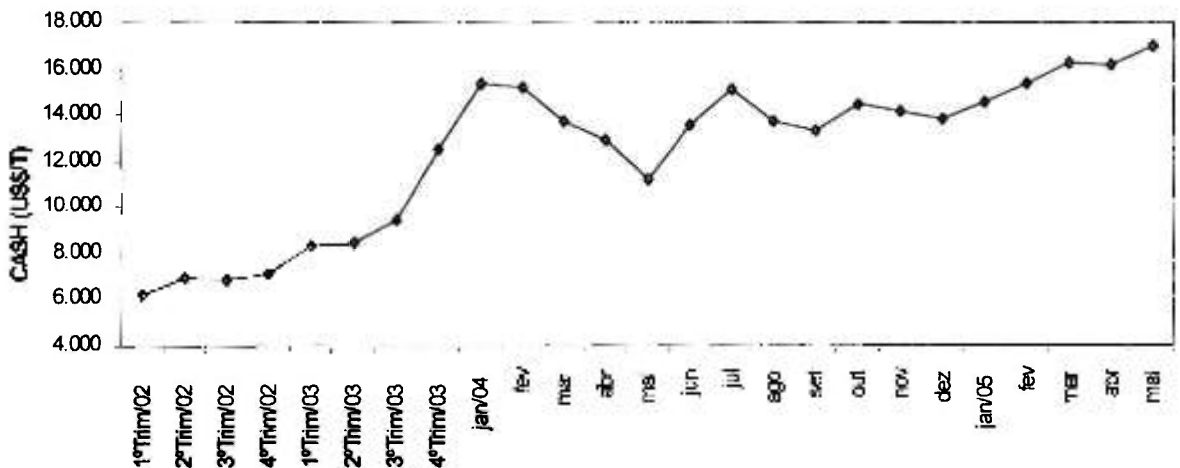
Os ensaios de EIE realizados com condensado sintético à temperatura ambiente não permitiram identificar uma distinção significativa entre os comportamentos eletroquímicos dos aços ferríticos 434, 436, 439 e do aço austenítico 304. Sugere-se elevar a temperatura de ensaio a 70°C a fim de verificar se há uma maior separação entre o comportamento destes.

ANEXO I – A EVOLUÇÃO DO CUSTO DOS ELEMENTOS DE LIGA

O custo dos elementos de liga presentes na maior parte dos aços inoxidáveis – cromo, níquel e molibdênio – tem sofrido acentuada elevação nos últimos anos. Dos três elementos, o maior aumento ocorreu para o níquel, que passou de um patamar de US\$ 6.200/T, no primeiro trimestre de 2002, para mais de US\$ 16.000/T, no primeiro trimestre de 2005 (TAB. 14).

TABELA 14 – Cotação média do Níquel – Trimestral 2002/2003 – Mensal 2004/2005 [49].

Cotação Média do Níquel - Trimestral 2002/2003 - Mensal 2004/2005



O elevado preço do níquel fez com que o mercado, naturalmente, migrasse para materiais de menor custo mas que, porém, mantivessem as propriedades desejadas para a aplicação final. Daí o crescente interesse pelos aços inoxidáveis ferríticos em contraposição aos tradicionais aços inoxidáveis austeníticos, uma vez que os primeiros mantêm as principais características do grupo dos aços inoxidáveis, mas sem a presença de níquel.

ANEXO II – PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL

Os macro processos da produção de aço inoxidável na Acesita podem ser visualizados na FIG. 56 [50].

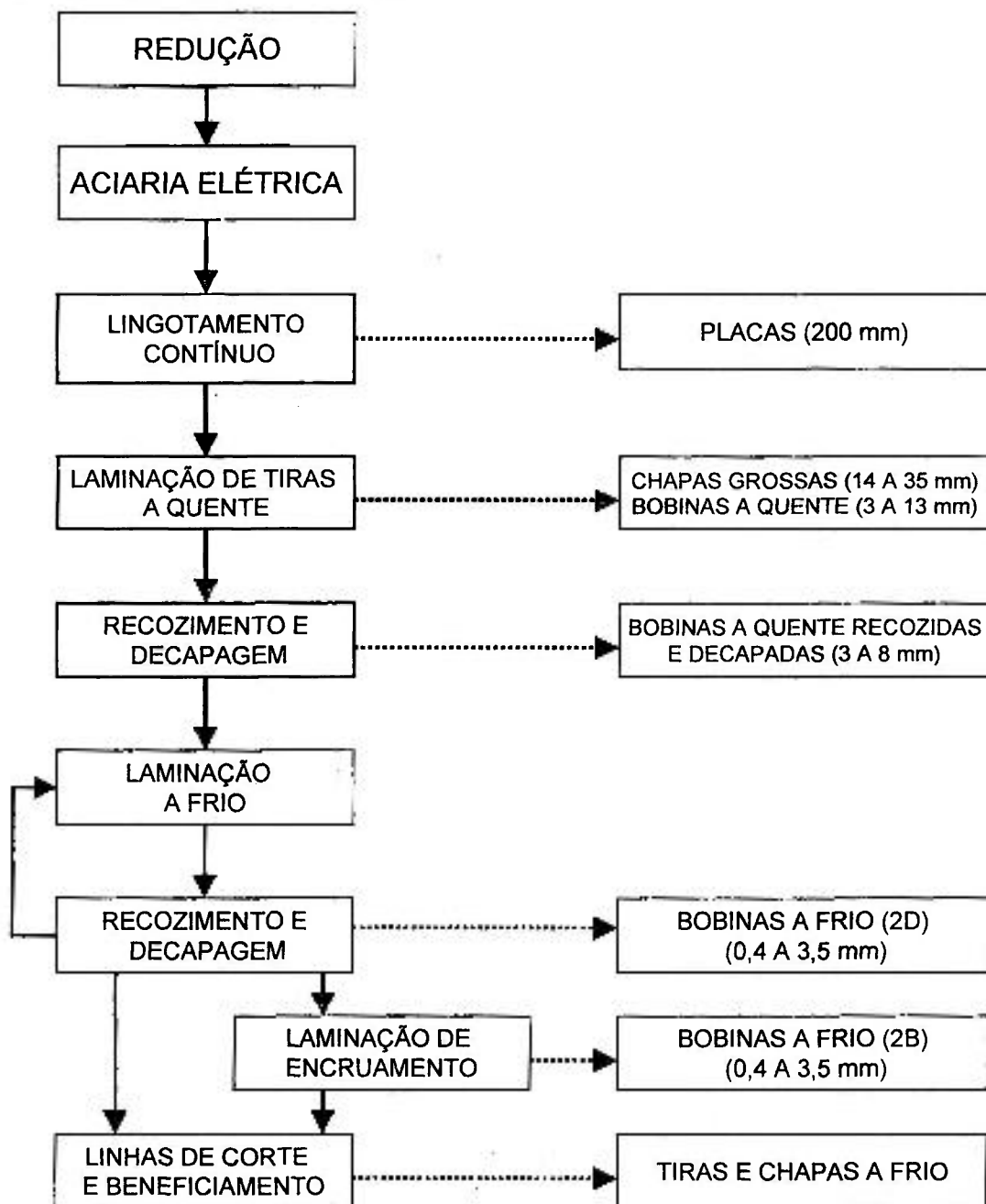


FIGURA 56 – Macro fases do processo produtivo de aço inoxidável na Acesita.

Como este trabalho foi desenvolvido utilizando-se materiais laminados a frio, detalharemos mais esta etapa do processo, descrevendo as demais de modo mais simplificado.

Os componentes de cada macro processo da FIG. 56 e suas respectivas funções são:

I) Redução:

- Alto forno: reduz os minérios de ferro para a obtenção do gusa líquido a ser refinado na aciaria.
- Forno elétrico de redução: reduz os minérios de cromo e ferro para obter FeCr líquido a ser refinado na aciaria.
- Injeção de carvão pulverizado: aproveita os finos de carvão através de injeção pelas ventaneiras dos Altos Fornos, reduzindo o consumo total de carvão e protegendo o meio ambiente.
- Carro torpedo: armazena e transporta o gusa líquido para a aciaria.
- Panela de transferência: armazena e transporta o FeCr líquido para a aciaria.

II) Aciaria:

- Forno elétrico a arco: funde sucata e ligas, obtendo o pré-metal para refino secundário no convertedor MRP-L.
- Pré-tratamento de gusa: desfosfora o gusa.
- Convertedor MRP-L: realiza o refino inicial do metal líquido pré-elaborado nos dois estágios anteriores, obtendo teor de carbono aproximadamente igual a 0,40%.
- Convertedor VOD: conclui o refino do aço líquido (reduz carbono e desgaseifica), ajustando a composição química final.
- Forno panela: aquece o aço líquido na panela visando assegurar a temperatura adequada para o lingotamento contínuo.

III) Lingotamento contínuo:

- Lingotamento contínuo: solidifica o aço líquido sob a forma de placas com qualidades superficial, interna e dimensional asseguradas.
- Esmerilhamento de placas: recupera a qualidade superficial das placas, através da eliminação de imperfeições superficiais.

IV) Laminação de Tiras a Quente:

- Forno de reaquecimento de placas: aquece a placa garantindo uma temperatura adequada para a laminação a quente.
- Descarepador: remove a carepa da superfície da placa, através de jato de água com alta pressão.
- Desbastador: realiza a deformação de desbaste, reduzindo a espessura da placa de 200 mm para um esboço de até 16 mm, que será destinado ao laminador Steckel ou cortado em chapas.
- Corte de chapas grossas: realiza o corte da tira sob a forma de chapas no comprimento requerido para beneficiamento posterior.
- Laminador Steckel: realiza a laminação de acabamento, através de deformação com bobinamento entre passes, reduzindo a espessura do esboço para uma tira na espessura requerida.
- Resfriamento: reduz a temperatura da tira para minimizar a formação de carepa, através de refrigeração com sprays de água.
- Bobinamento: bobina a tira laminada a quente, que será recozida e decapada na laminação a frio ou ainda na laminação a quente.

V) Recozimento e decapagem (laminação a quente):

- Recozimento e decapagem contínuos: recoze e decapa bobinas laminadas a quente a fim de garantir homogeneidade estrutural e limpeza superficial com a passivação, para posterior processo de laminação ou aplicação final. Esta linha utiliza:
 - Quebrador de carepa: com deflexão e tração para facilitar a remoção da carepa e melhorar a planicidade das bobinas laminadas quente.
 - Jato de Granalha: que projeta esferas de aço a alta velocidade para melhorar a descarepação.
 - Decapagens sulfúrica (H_2SO_4), eletrolítica (Na_2SO_4) e química (HNO_3 e HF).
 - Unidades de escovas abrasivas: que reduzem a rugosidade do produto.

VI) Laminação a Frio:

- Laminador de bobinas tipo Sendzimir: lamina bobinas para a espessura final solicitada pelo cliente, garantindo forma e qualidade superficial adequadas aos processos posteriores.

VII) Recozimento e decapagem (laminação a frio):

- Recozimento em caixa: recoze bobinas de aços martensíticos e ferríticos para garantir homogeneidade estrutural.
- Recozimento e decapagem contínuos: recoze e decapa bobinas laminadas a frio, garantindo a homogeneidade estrutural adequada aos requisitos de propriedades físicas, além de garantir a limpeza superficial e passivação da tira.

VIII) Laminação de encruamento:

- Laminador de encruamento: elimina a incidência do patamar de escoamento nos aços da série 4XX de forma a evitar a ocorrência de linhas de Lüder nestes aços, bem como melhorar o brilho e corrigir a planicidade dos demais aços.

IX) Linhas de corte e beneficiamento:

- Tesoura longitudinal: realiza corte longitudinal de bobinas em tiras, efetua aparo de bordas para adequar à largura final e divide bobinas.
- Tesoura transversal: realiza corte transversal de bobinas de forma a adequar o produto às dimensões especificadas de chapas e blanques.
- Linha de acabamento superficial: realiza acabamentos finais lixados e polidos em chapas (eventualmente também em bobinas), através de lixas abrasivas, rolos abrasivos ou polimento com pastas abrasivas.

ANEXO III - A laminação a frio e sua correlação com o acabamento superficial do material

I) Recozimento e decapagem

O intuito maior de se fazer o recozimento no aço após deformação mecânica é restaurar suas propriedades e sua estrutura, de modo que possa ser trabalhado adequadamente. Em aços inoxidáveis ferríticos, o recozimento feito é do tipo subcrítico, ou seja, não envolve transformação de fases. Os aços austeníticos são recozidos a temperaturas mais altas porque não têm a possibilidade de sofrer transformação de fase e possuem, nestas temperaturas, uma condição de recuperação de estrutura mais efetiva. Nas temperaturas em que são recozidos, os outros aços podem precipitar carbonetos em contornos de grão, o que é extremamente indesejável. Todos os materiais inoxidáveis encontram, no entanto, uma atmosfera levemente oxidante durante o recozimento.

A oxidação do aço inoxidável no forno de recozimento (em atmosferas com cerca de 6% em excesso de oxigênio) forma camadas de óxidos de espessura maior que 1000 Å, o que permite diferenciar de outras formas de corrosão que geram películas delgadas. A camada cresce primeiro em certos pontos e logo uma nova camada se dispõe sobre a anterior. Assim se formam núcleos que, ao atingirem certa altura, começam a crescer lateralmente. A camada de óxidos é, então, um conglomerado de núcleos. Mas, se existe um grande número de núcleos, tem-se uma camada contínua e, se isto não acontece, tem-se uma oxidação prejudicial ao processo. A decapagem e passivação ocorrem nas regiões oxidadas e, portanto, se toda a superfície estiver oxidada, a passivação será homogênea.

Os materiais laminados a quente devem passar pela decapagem mecânica com o intuito de eliminar carepas provenientes da laminação, pois estas são friáveis e quebram pela ação mecânica do jato de granalha a alta velocidade. Cerca de 90% da carepa é eliminada neste processo, restando principalmente os óxidos.

A decapagem eletrolítica faz a retirada dos óxidos propriamente dita, tanto para bobinas laminadas a quente como a frio, pelo processo de decapagem

Ruthner, composto de dois tanques e quatro eletrodos (tanto a linha de laminação a quente como a linha de laminação a frio). No início, ao entrar no tanque, a tira é anódica, sendo este comportamento invertido posteriormente, pois os eletrodos são dispostos alternadamente. A decapagem tem lugar sempre no momento em que a tira é anódica.

O último tratamento é o químico, que é responsável pela passivação do aço. As concentrações de ácido nos banhos de decapagem variam de acordo com o material que está sendo processado: os aços austeníticos são tratados com ácido nítrico e fluorídrico, enquanto que os aços ferríticos são tratados somente com ácido nítrico.

Após este tratamento há sempre lavagem (escovamento) e secagem da tira, enquanto após os tratamentos nos fornos há um sistema de resfriamento ao ar, resfriamento a água ou um sistema misto (névoa de ar e água).

II) O laminador de encruamento (*temper mill*)

O material laminado a frio, recozido e decapado, oriundo da etapa anterior apresenta o acabamento superficial normatizado pela ASTM como 2D (o "D" significa *dull*, isto é, fosco). Este mesmo material, após a passagem pelo laminador de encruamento, apresenta o acabamento da ASTM classificado como 2B (onde "B" significa *bright*, isto é, brilhante).

O objetivo da passagem de materiais ferríticos pelo laminador de encruamento é a aplicação do *skin pass*, ou seja, de uma deformação muito pequena, de modo que no ensaio de tração o material não apresente o patamar de escoamento e, ao ser solicitado em operações que envolvam deformação a frio, o material não apresente o defeito conhecido por "linhas de Lüder". Metalurgicamente, isto significa que o material deve sofrer uma deformação relativa ao redor de 1%, a fim de liberar as discordâncias das obstruções que "ancoram" sua movimentação, o que permitirá que ao ser deformado plasticamente, o material escoe livremente. O laminador de encruamento também tem sido utilizado para corrigir defeitos de forma (planicidade) de bobinas em geral.

A deformação aplicada no material pelo laminador de encruamento é tão pequena que não altera a estrutura metalúrgica original encontrada no acabamento 2D em relação ao novo acabamento 2B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASM INTERNATIONAL. *ASM Specialty Handbook – Stainless Steels*; Ohio, CI: Materials Park, 1994; pp. 3-12, 490.
- [2] SILVA, A. L. *Aços e Ligas Especiais*; São Paulo: Eletrometal S.A. Metais Especiais; 2ª edição; 1988; pp. 302-313.
- [3] PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. São Paulo: IPT, 1993, 1ª Edição. V. II, pp. 387.
- [4] CARBÓ, H. M. *Aço Inoxidável – Aplicação e Especificação*. São Paulo: ACESITA S.A.; 1ª edição; 2001; pp. 7-17.
- [5] GENTIL, V. *Corrosão*; Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.; 3ª edição; 1996; pp 44-45.
- [6] ALONSO-FALLEIROS, N. et al. Effect of Niobium on Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Stainless Steels. *Materials Research – Revista Brasileira de Metais*; V. 1; Nr. 1; october; 1998; pp. 39-45.
- [7] YAZAMA, Y. et al. Development of Ti-Bearing High Performance Ferritic Stainless Steel R430XT, RSX-1. Kawasaki Steel Giho: *Special Issue on Stainless Steel*; V. 30, Nr. 2; Japan; 1998; pp. 25-30.
- [8] ITOH, I; et al. Development of Ferritic Stainless Steel Foil as Metal Support for Automotive Catalytic Converter. *Nippon Steel Technical Report*, v. 64, 1995.
- [9] SEGERBÄCK, M.; IVARSSON, B. *Acciai per Alte Temperature Legati con Terre Rare*. *L'Acciaio Inossidabile*, v. 1, 1997.
- [10] FERGUSSON, J. E.; *Inorganic Chemistry and the Earth*; Pergamon Press; 1995; Capítulo 9.
- [11] Portaria N.º 71, de 20 de maio de 1998, conforme Regulamento Técnico ANP N.º 003/98, comercialização das gasolinas em todo o território nacional.
- [12] SCHMITT, J-H.; *Some examples of Stainless Steel Use in the Automotive Industry*. *Advanced Materials Forum I; Key Engineering Materials Vs.* 230-232, pp. 17-22; 2002.

- [13] DOUTHETT, J. A. Designing Stainless Exhaust Systems. *Automotive Engineering*; November 1995.
- [14] SATO, E.; TANOUE, T. Present and Future Trends of Materials for Automotive Exhaust System. *Nippon Steel Technical Report*, v. 64, 1995.
- [15] HISAMATSU, S. Current Status and Future Trends of Automotive Application of Stainless Steel. *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*; Chiba, Japan; 1991.
- [16] FORTUNATI, S.; SASSETI, L.; SOULIGNAC, P.; Ferritic Stainless Steels for the Automotive Exhaust Industry. In: 49^o CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo, 1994. - Anais do Congresso, Volume XI, p. 297.
- [17] MERLIN, J. Y.; VAUGEOIS, P. Les Aciers Inoxydables dans l'échappement Automobile. *La Revue de Métallurgie*; France; Oct. 1994, pp. 1529-1536.
- [18] GALLO, S.; MUS, C. & NICODEMI, W.; *Alternative Technologies for Stainless Steel Applications to I.C. Engines Exhaust Manifold*, Metallurgical Science and Technology, 17 (2) (1999).
- [19] ALVES, H. J. B.; MANTEL, M. Aços Inoxidáveis Ferríticos para Sistema de Exaustão de Automóveis, *Metalurgia & Materiais*, 56 (502) pgs. 566-567 (2000).
- [20] MIYAZAKI, A.; GUNJI, M.; BABA, Y. Ferritics Stainless Steels and Pipes for Automotive Exhaust Systems to Meet Weight Reduction and Stricter Emission Requirements. *Kawasaki Steel Technical Report*, nr. 46, Japan; June 2002; pp. 19-24.
- [21] HUA, M.; GARCIA, C. I.; De ARDO, A. J. *Dual-Stabilized Ferritic Stainless Steels for Demanding Applications such as Automotive Exhaust Systems*, *Iron & Steelmaker*, 24 (4) (1997).
- [22] ANTONI, L. Oxidation of Metals. In: Fifth Seminar on Stainless Steels, Aix-les-Bains, 2000. Centre de Recherches d'Ugine.
- [23] USINOR RECHERCHE ET DEVELOPEMENT. Characteristics of Ugine Stainless Steels for Applications in Automotive Exhaust Systems. V. 3, Septembre 2000.
- [24] MATSURA, N. Stainless Steel Application to Automobiles in Japan. In: 2nd Conference for Stainless Steels. Tokyo, Japan. May, 1998.

- [25] FUJITA, N. New Ferritic Stainless Steels in Automotive Exhaust System for Clean Environment. *Nippon Steel Technical Report*, v. 81, 2000.
- [26] SICAP. Empresa brasileira fabricante de escapamentos. Disponível em <http://www.sicap.com.br/portugues/poluicao_atmosferica.htm>. Acesso em 25 jan. 2004.
- [27] ALVES, H. J. B.; Desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos para o Sistema de Exaustão na Indústria Automobilística, RT10-141/2001, 07/05/01.
- [28] ALVES, H. J. B.; CARVALHO, J. A. N.; BARBOSA, R. P. Desenvolvimento do aço 409 sem o processo de recozimento da BQ, RT10-119/2001, 04/01/2001.
- [29] YAMANAKA, M.; OTOGURO, Y.; MIURA, F.; ZAIZEN; T. Service Performance of Stainless Steels for High-Temperature Use. *Nippon Steel Technical Report*, v. 22, 1983.
- [30] ANTONI, L.; BONIFASSI, F.; Tenue comparative des cinétiques d'oxydation à l'air de nuances Acesita et Ugine – Usinor Recherche et Développement – Centre de Recherche d'Ugine (CRU) – 31/05/2000.
- [31] OLIVEIRA, T. R.; ALVES, H. J. B.; Desenvolvimento do aço inoxidável ferrítico ACE P441A – RT10-049/1999, 13/05/1999.
- [32] Tenue au fluage de toles 409, 439 et 441 d'Acesita (Stabilisees Ti + Nb) – Usinor Recherche et Développement – Centre de Recherche d'Ugine (CRU) – N° 200023 – 02/06/2000.
- [33] ALVES, H. J. B.; FARIA, R. A. - Análise Tubos ERW – Aços inox Acesita 441 e 439 fabricados pela Cinter – RT10-105/2000, 01/11/2000.
- [34] FUJITA, N. New Ferritic Stainless Steels in Automotive Exhaust System for Clean Environment; *Nippon Steel Technical Report*, v. 81; 2000.
- [35] FUJITA, N.; SATO, E.; OHMURA, K.; YAMAMOTO, A. Development of Ferritic Stainless Steel YUS 450 with High Heat Resistance for Automotive Exhaust System Components. *Nippon Steel Technical Report*, v. 71; 1996.
- [36] MIYAZAKI, A.; GUNZI, M.; YOSHIOKA, K. High Formability R429EX and Heat-Resistant R444EX Stainless Steels for Automotive Exhaust Manifold. *Kawasaki Steel Technical Report*, nr. 31, Japan; November 1994; pp. 21-28.

- [37] SATOH, S.; UJIRO, T.; ISHII, K. Recent Activities in Research of Stainless Steels. *Kawasaki Steel Technical Report*, nr. 41, Japan; October 1999; pp. 30-35.
- [38] GARCIA, R. *Preparação e Caracterização de Superfícies Metálicas e Revestimentos à Base de Óxido de Cobalto para Proteção de Chapas Finas a Frio (CFF) Empregadas em Sistemas de Exaustão de Veículos Automotores*. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, SP.
- [39] HUNTER Jr., J. E. The Effect of Emission Control Systems and Fuel Composition on the Composition of Exhaust Gas Condensate, GMR-4133 (General Motors Research Publication), 1982.
- [40] AK STEEL. Usina siderúrgica americana. Ficha de produto disponível em <http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/carbon/Alum.pdf>. Acesso em 19 fev. 2004.
- [41] COLPAERT, H. *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*; São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.; 3ª edição; 1974; pp 174-175.
- [42] ASTM – A-240/A-240M Standard.
- [43] UGINE – Note Technique Interne – Nr. 200064 – PHM/nb 09/10/2000; pg.4.
- [44] ACESITA – Prática-Padrão Interna nr. PPA10-0169 v.0 – vigente a partir de 12/06/2005.
- [45] RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo: Ed. Hemus, 1994; pg. 324.
- [46] ACESITA – Prática-Padrão Interna nr. PPA10-0085 v.2 – vigente a partir de 11/05/2004.
- [47] LEE, Y.H. Corrosion Resistance of Stainless Steels in Various Corrosive Environments. In: 14th International Corrosion Congress – ICC99; International Corrosion Council; Cape Town, South Africa; 1999. 1 CD-ROM.
- [48] POURBAIX, M. – Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions; 2ª Edição; NACE publ.; 1974; pg. 256-271.
- [49] CRU MONITOR. *Website* internacional que disponibiliza informações de mercado sobre o preço de matérias primas . Disponível em <<http://www.crumonitor.com>>. Acesso em 15 julho 2005.

[50] *Aços Especiais Planos Inoxidáveis* (Catálogo da ACESITA)