

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ABNT 304 E 439 EM SOLUÇÃO SINTÉTICA DE CONDENSADO DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL¹

*Paula Emília de Souza Prates²
Marcela Rabelo Menezes³
Margareth Spangler Andrade⁴
Rosa Maria Rabelo Junqueira⁴*

Resumo

O desenvolvimento de combustíveis alternativos com emissões menos nocivas é tema de pesquisas em todo o mundo. Além dos combustíveis, materiais mais resistentes à agressividade do meio também são objeto de estudo. No tocante a um combustível mais ecológico é o álcool uma realidade. Em relação aos materiais utilizados nesse sistema a tendência é a utilização dos aços inoxidáveis devido as suas propriedades de resistência a corrosão e características mecânicas. É objetivo deste trabalho observar o efeito corrosivo que o condensado de álcool produzido no silencioso traseiro, impõe sobre os aços inoxidáveis utilizados para a fabricação de parte do sistema de exaustão dos veículos. Nesse trabalho foi realizada uma avaliação comparativa da resistência à corrosão eletroquímica entre aços inoxidáveis ABNT 304 e 439 em solução sintética de condensado de álcool a partir de curvas de polarização potenciodinâmica. Constatou-se que os dois aços têm comportamento semelhante

Palavras-chave: Aço inoxidável; Corrosão; Condensado de álcool combustível.

CORROSION RESISTANCE ASTM 304 AND 439 STAINLESS STEELS IN SYNTHETIC CONDENSED SOLUTION OF AUTOMOBILE EXHAUST SYSTEMS MOVED BY ETHANOL FUEL

Abstract

The development of alternative fuels with less harmful emissions is a topic of research throughout the world. Besides fuel, materials more resistant to aggressiveness of the exhaust systems of vehicles are also being developed. For a more ecological fuel, alcohol is a reality. For materials used in this system the trend is the use of stainless steel due to its properties of resistance to corrosion and mechanical characteristics. The aim of this work was to analyze the corrosive effect the condensate imposes the material used to manufacture the cold part of the exhaust system of vehicles. The electrochemical corrosion resistance of the stainless steels ASTM 304 and 439 to for use in the cold part of the vehicle exhaust system was compared. The study was made from potentiodynamic polarization curves of stainless steel 304 and 439 in a solution of synthetic condensate from the exhaust system of vehicles powered light to alcohol fuel. Both steels showed similar response.

Key words: Stainless steel; Corrosion; Ethanol fuel.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Eng. Metalúrgica, Aluno de Mestrado em Engenharia de Materiais (Rede Temática em Engenharia de Materiais REDEMAT).*

³ *Química Industrial, Aluno de Mestrado em Engenharia de Materiais (Rede Temática em Engenharia de Materiais REDEMAT)*

⁴ *Doutor, Pesquisador em C&T, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.*

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento constante da frota de veículos leves, grandes esforços estão sendo realizados para a redução de danos ambientais gerados por estes veículos no que diz respeito à diminuição de emissões poluentes e redução de consumo de combustíveis fósseis. Nesta direção, vários combustíveis alternativos foram e estão sendo desenvolvidos. No Brasil, a utilização de álcool de cana-de-açúcar como fonte de combustível mais limpa é amplamente difundida e utilizada. Além de maior controle de emissões e a utilização de fontes de energias mais limpas, é exigência dos consumidores o uso de materiais mais nobres nos sistemas de exaustão dos veículos para aumentar a garantia dada pelas montadoras. Atualmente, os materiais que melhor combinam essas características são os aços inoxidáveis, por possuírem alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas, resistência mecânica elevada, grande capacidade de conformação, baixo custo de manutenção e serem recicláveis não agredindo o meio ambiente.⁽¹⁾

No silencioso traseiro ocorre a formação do condensado dos gases de exaustão que possuem em sua composição química íons de cloreto que são agressivos aos materiais passiváveis e pode causar a corrosão localizada desses materiais.⁽²⁾

O aço ABNT 304 apresenta, dentre os aços inoxidáveis, maior resistência à corrosão em ambiente urbano e industrial⁽¹⁾ onde se tem uma atmosfera altamente corrosiva, mas pode ser inadequado na presença de íons cloreto que causam corrosão localizada do aço; o que pode ocorrer no sistema de exaustão dos veículos já que no condensado dos combustíveis são encontrados esses tipos de íons. O aço ABNT 439 pode ser uma solução economicamente viável, visto que sendo um aço inoxidável ferrítico tem custo inferior ao do 304 e possui resistência a corrosão localizada aumentada devido ao seu alto teor de cromo entre 17,0 a 19,0%.⁽³⁾ Ambos aços são utilizados na fabricação do silencioso traseiro dos sistemas de exaustão de veículos.

Foi objetivo deste trabalho avaliar comparativamente a resistência à corrosão eletroquímica dos aços inoxidáveis ABNT 304 e 439 em solução sintética do condensado proveniente do sistema de exaustão dos veículos leves movidos a álcool combustível.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os aços estudados foram o inoxidável austenítico ABNT 304 e inoxidável ferrítico ABNT 439 que foram fornecidos pela Arcelor Mittal Inox do Brasil na forma de chapas retiradas após a etapa final de laminação a frio, recozimento final e decapagem, com espessura de 0,5 mm acabamento 2D. A composição química dos aços está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis estudados (% em peso)

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	*N ₂	Nb	Ti
304	0,044	1,11	0,45	0,028	0,003	18,21	8,03	471	0,01	0,00
439	0,010	0,16	0,39	0,031	0,0008	17,43	0,18	109	0,22	0,19

* Em ppm.

2.1 Análises Metalográficas

Amostras dos aços foram embutidas para análise metalográfica, em resina tipo epóxi, na superfície da chapa, lixadas na sequência de 600 #, 800 # e 1.500 # e polidas em suspensão de diamante de 3 μm e 1 μm . Após polimento, as amostras foram lavadas com detergente comum, limpas por cerca de 2 minutos em álcool no ultra-som, secas com ar quente e polidas em suspensão de sílica coloidal por 5 minutos. Para evidenciar a microestrutura das amostras foram utilizados:

- reagente Kaling's por 15 segundos, na amostra do aço ABNT 439; e
- polimento eletrolítico com ácido perclórico (voltagem de 1V, corrente de 0,5 ampere e tempo de 5 segundos) seguido de ataque com água régia por 1 minuto e 20 segundos, na amostra do aço ABNT 304.

A contagem do tamanho de grão foi realizada conforme norma ASTM.⁽⁴⁾

2.2 Solução Sintética de Condensado de Álcool Combustível

A solução sintética do condensado foi preparada com base nos teores de cátions e ânions determinados de amostras de condensado de álcool natural coletadas em um dispositivo condensador conectado ao escapamento de um veículo movido a álcool, conforme mostrado na Figura 1. Foi recolhido o condensado formado quando o veículo é posto em funcionamento em marcha lenta que constitui a condição mais severa de corrosão para o veículo. Para o recolhimento do condensado foi realizado ensaio seguindo a norma NBR 6601,⁽⁵⁾ que regulamenta os ensaios de determinação da composição química do gás de escapamento, porém fazendo uso somente da primeira parte do ciclo, fase fria do teste, onde se forma o condensado e que se refere aos primeiros 505 segundos de funcionamento do veículo.

Análises químicas foram realizadas na solução sintética de condensado de álcool para determinação química dos ânions: cloreto, fluoreto, sulfato, nitrito e nitrato por método de cromatografia iônica (6). A determinação dos cátions: sódio, cálcio, potássio, nesta solução foi realizada em um espectrômetro de emissão por plasma, marca Perkin Elmer, modelo ICP Optima 3000. Foi também controlado o pH da solução.

Em procedimento definido neste trabalho, o condensado sintético foi preparado em duas etapas. A primeira é a preparação da solução intermediária onde é realizada a mistura dos reagentes básicos que formarão a solução. A partir da análise dos ânions por cromatografia iônica, recomenda-se a utilização da solução intermediária por até quinze dias, pois a partir desse tempo, a oxidação do nitrito a nitrato torna-se expressiva, deteriorando a solução. A segunda etapa é a preparação da solução de trabalho, ou seja, a solução que reproduz a composição química do condensado natural, essa solução é preparada imediatamente antes de seu uso, ou seja, antes da desaeração na célula eletrolítica para evitar a volatilização do álcool.

Para o preparo de um litro da solução intermediária foram utilizados os seguintes reagentes com pureza analítica (PA): 44 mg de CaCl_2 ; 99 mg de K_2SO_4 , 105 mg de NaNO_2 completando-se o volume com 1 L de água Milli-Q. Desta solução foi pipetada uma alíquota de 1 mL, 0,1mL de álcool etílico absoluto completando-se o volume para um 1 L com água Milli-Q, obtendo-se a solução de trabalho. Apesar de a solução de condensado ser em sua maior parte água não foi adicionado nenhum reagente para aumentar sua condutividade, pois é de interesse do trabalho avaliar o processo de corrosão com a solução do condensado mais próxima da real.



(a)



(b)

Figura 1 – a) Montagem utilizada para coleta do condensado de álcool de um escapamento de um veículo. **b)** Detalhe do coletor.

2.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica em solução sintética de condensado proveniente de escapamento de veículos movidos a álcool, previamente desaerada por 30 minutos em nitrogênio gasoso. Os ensaios de

polarização foram realizados à temperatura ambiente em célula convencional de três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho representado pelas amostras de aço inoxidável com área de 1cm^2 , o eletrodo de referência Ag/AgCl 3M e o contra-eletrodo por um fio de platina. A faixa de potencial aplicado foi de $-0,6$ a $+1,5$ V com uma velocidade varredura de $0,170\text{mV/s}$. O equipamento utilizado para realização destes ensaios foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 20, da Ecochimie. As amostras dos aços foram embutidas com área superficial plana de 1cm^2 em resina de cura a frio e lixadas na sequência de 240, 320, 400 e 600#⁽⁷⁾. Para cada uma das amostras foram levantadas um mínimo de cinco curvas de polarização. A partir das curvas foram obtidos os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), corrente de corrosão (i_{corr}), e susceptibilidade à corrosão por pites definido pela diferença ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) tomando-se a média de cada um dos cinco valores.⁽⁸⁾

Os testes de F para delineamento inteiramente casualizado 5% de probabilidade foram adotados para comparação das médias dos parâmetros eletroquímicos. O teste de F consiste de uma análise de variância para comparação dos valores médios obtidos.

3 RESULTADOS

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as microestruturas dos aços estudados no estado como recebido. A microestrutura da Figura 2 corresponde ao aço ABNT 304, que é composta de uma matriz austenítica com presença de maclas. A Figura 3 mostra a microestrutura do ABNT 439 composto de uma matriz ferrítica com ocorrência de precipitados ricos em Ti e Nb. A análise para contagem de tamanho de grão determinou que não existe variação significativa entre o tamanho médio dos grãos dos dois aços: 8,7 ASTM.

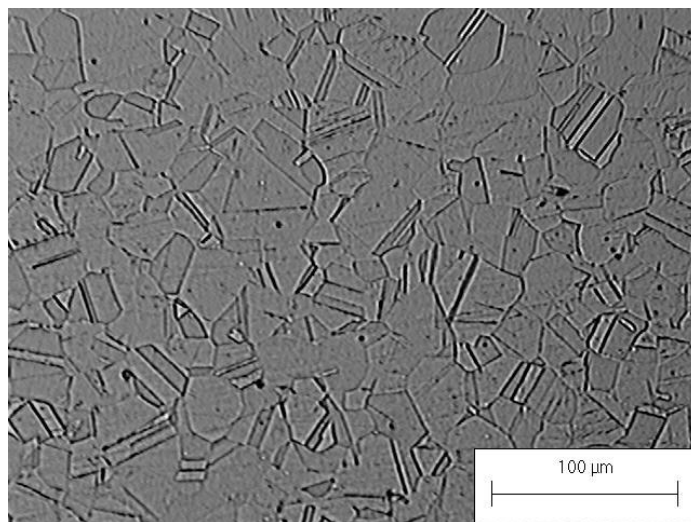


Figura 2. Microestrutura típica do aço inoxidável ABNT 304 como recebido. Grãos austeníticos equiaxiais e maclas. Polimento eletrolítico com ácido perclórico e ataque com água régia. Tamanho de grão 8,7ASTM.

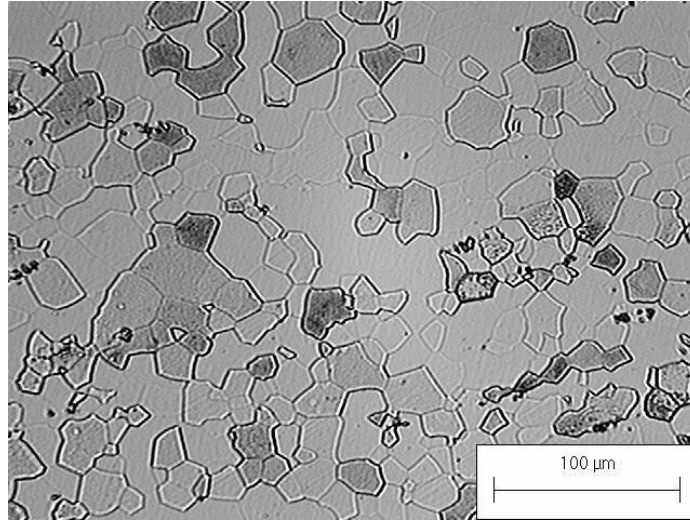


Figura 3. Microestrutura típica do aço inoxidável ABNT 439 como recebido. Grãos equiaxiais de ferrita e precipitados de Ti /Nb. Polimento mecânico e ataque com Kaling`s.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos das amostras de aço inoxidável ABNT 304 e 439 obtidos pelos ensaios de polarização em solução de condensado sintético (*)

Amostra	E_{corr} , V	E_{pit} , V	$(E_{pit} - E_{corr})$, mV
ABNT 304	-0,214 +/- 0,111 ^a	0,662 +/- 0,050 ^b	0,876 +/- 0,089 ^c
ABNT 439	-0,176 +/- 0,195 ^a	0,588 +/- 0,153 ^b	0,764 +/- 0,085 ^c

(*) Médias \pm desvio padrão (5 repetições), em cada coluna, indicadas pela mesma letra (a, b, c) não diferiram entre si pelo teste de F a 5% de probabilidade.

Na Figura 4 estão apresentadas curvas de polarização típicas para os aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 439 em solução sintética de condensado de álcool.

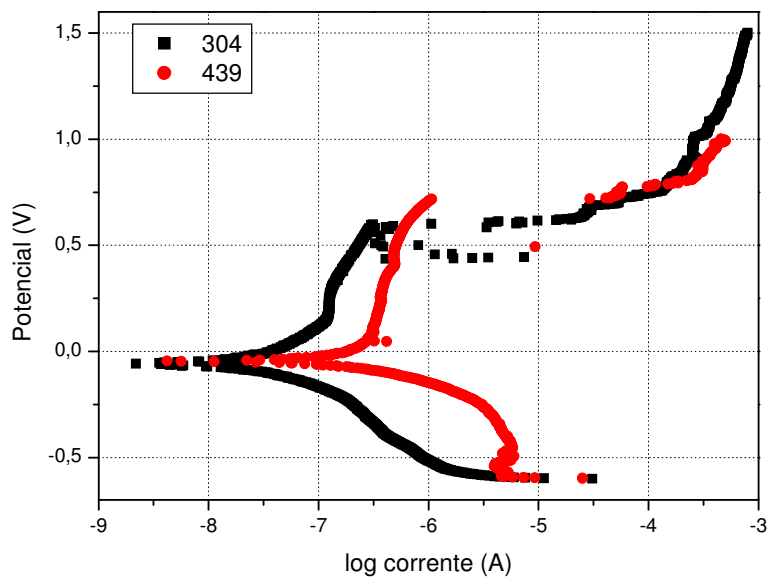


Figura 4 - Curvas de polarização típicas obtidas para os aços inoxidáveis ABNT 304 e ABNT 439 em solução de condensado sintético de álcool.

4 DISCUSSÃO

A análise comparativa das curvas de polarização da Figura 3 não mostra diferença expressiva no comportamento frente à corrosão entre as duas curvas. A partir da análise estatística dos parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela II não foi possível também observar diferenças entre os parâmetros eletroquímicos dos dois aços. Dessa maneira não existe diferença nos potenciais de formação de pite (E_{pit}) e da susceptibilidade à corrosão por pites ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$) dos dois aços nas condições estudadas. Estas evidências sugerem que o comportamento dos dois aços frente à corrosão em solução de condensado de álcool é semelhante à temperatura ambiente. É importante observar que não foi detectada, por técnicas microscópicas, a presença de pites nas amostras dos dois aços.

Além disto, deve-se ressaltar que o valor extremamente baixo da concentração de cloro na solução sintética do condensado (0, 28mg/L) pode não ter sido suficiente para diferenciar o comportamento da corrosão dos dois aços na temperatura ambiente.

Curvas de polarização já levantadas em solução sintética de gasolina para os mesmos aços estudados apresentam também comportamento similar⁽²⁾. A estabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos é atribuída ao efeito benéfico da adição de Ti e Nb como elementos estabilizadores⁽²⁾.

5 CONCLUSÃO

Os resultados sugerem um desempenho semelhante do aço ABNT 439 em relação ao aço 304 na parte fria de sistemas de exaustão de veículos leves movidos a álcool combustível, no que se refere ao comportamento de corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fiat Powertrain pelo apoio na coleta do condensado natural de álcool, a Arcelor Mittal Inox do Brasil pela cessão das chapas de aço inoxidável utilizadas nos ensaios, ao Dr. Vagner Fernandes Knupp e a Dra. Olguita.Geralda Ferreira Rocha pelo suporte na determinação da composição química do condensado do álcool. M.S.A. e R.M.R.J. agradecem à FAPEMIG pelas bolsas de IPDT concedidas.

REFERÊNCIAS

- 1 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 3ª edição, 1996.
- 2 DI CUNTO, J. Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis aplicados em sistemas de exaustão de veículos. In: LATINCORR CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CORROÇÃO, mai. 2006, Fortaleza.
- 3 O inox Acesita valoriza o seu açúcar. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/CEE/revista/Parcerias11/05onildomendes.PDF>> Acesso em: 15 jan. 2009.
- 4 ASTM E 112 – 96 (Reapproved 2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Mai 2006.
- 5 ABNT NBP 6601 Veículos rodoviários automotores leves – Determinação de hidrocarbonetos, monóxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e material particulado no gás de escapamento, 2ª edição, 30 set. 2005.

- 6 Método 4110B – Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a edição, pg 4-2. Editores APHA, AWWA e WEF. APHA Office, 1015 Fifteenth Street, NW, Washington, DC 20005-2605, 1998.
- 7 ASTM G 5 – 94 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 1997.
- 8 CONRRADO, R., BOCCHI, N., ROCHA FILHO, R. C., BIAGGIO, S. R. Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potencial pulse method, *Electrochimica Acta*, V. 48, p. 2417-2424, 2003.