

CARACTERIZAÇÃO DA CORROSÃO CÍCLICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM SISTEMA DE EXAUSTÃO AUTOMOTIVO

*Hélio José Batista Alves⁽¹⁾
Isabel Noemi Gonçalves de Oliveira⁽¹⁾
Ronildson Geraldo Monteiro⁽²⁾
Rodney Santandrea⁽¹⁾
José Antônio Nunes de Carvalho⁽¹⁾*

Resumo

O objetivo deste estudo foi caracterizar o comportamento sob corrosão cíclica dos aços inoxidáveis utilizados em sistema de exaustão automotivo, em função do meio corrosivo provocado pela condensação dos gases de combustão na região fria deste sistema (abafador, silencioso e tubo de saída). O fenômeno cíclico é associado as condições de uso do veículo, principalmente durante as suas partidas e paradas. Amostras dos aços inoxidáveis Acesita 409, 439, 434, 304 e aço carbono aluminizado, que vem sendo largamente utilizados nestes componentes, foram submetidas aos ensaios de corrosão cíclica utilizando o Dip Dry, equipamento desenvolvido para simular estas condições. Os corpos de prova utilizados foram preparados com e sem o dispositivo para simular a presença de frestas, que são as duas condições típicas encontradas nos componentes da parte fria deste sistema. Esta caracterização permitiu avaliar o comportamento e obter uma classificação dos diferentes aços testados, onde o aço inox 409A já nos ensaios do Dip Dry sem frestas apresentou uma resistência a corrosão bem superior ao aço carbono aluminizado, enquanto as outras ligas inox testadas (439A, 434A e 304A) tiveram um desempenho superior ao aço inox 409A. Para os ensaios com frestas os aços inox 304A e 434A tiveram uma resistência a corrosão mais destacada e bem superior ao aço inox 409A, sendo que o aço inox 439A apresentou um comportamento intermediário, mas com uma tendência de desempenho mais próxima do aço 434A para tempos maiores (2000 horas).

Palavras-chave: Corrosão cíclica; Aços inoxidáveis; Sistema de exaustão automotivo.

Contribuição técnica a ser apresentada no 60^o Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte / MG, julho de 2004.

(1) M.Sc, Pesquisador Centro de Pesquisa Acesita.

(2) Técnico Laboratório de Corrosão e Superfície - Centro de Pesquisa Acesita.

INTRODUÇÃO

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, podendo atingir valores até da ordem de 1100°C . Desta forma a resistência dos materiais neste sistema passou a ter uma importância cada vez maior. Além disto, os materiais neste sistema estão sujeitos a condições de ciclos térmicos bem severos, principalmente durante as partidas e paradas do veículo, e a presença de um meio corrosivo formado pela condensação dos gases de combustão.

Assim, o uso do aço inoxidável, principalmente dos aços inoxidáveis ferríticos, é a tendência para uma maior garantia de vida útil dos componentes deste sistema e vem sendo ao longo destes anos um dos principais desenvolvimentos feitos pela Acesita para aplicação do aço inoxidável no segmento automotivo.

A Figura 1 ilustra o sistema de exaustão, com os principais componentes.



Figura 1. Ilustração de um sistema de exaustão com os componentes típicos: parte quente acima de 750°C (manifold, tubo principal e catalisador) e parte fria abaixo de 750°C (tubo intermediário, abafador, silencioso e tubo de saída).

O objetivo deste trabalho foi de caracterizar o comportamento sob corrosão cíclica dos aços inoxidáveis e do aço carbono aluminizado na região fria deste sistema (abafador, silencioso e tubo de saída) com temperaturas da ordem de 300°C e com o fenômeno cíclico associado as condições de uso do veículo, principalmente durante as suas partidas e paradas.

Desta forma, amostras dos aços inoxidáveis Acesita ACE P409A, P439A, P434A, P304A e do aço carbono aluminizado, com espessura de 0,50 mm foram submetidas aos ensaios de corrosão cíclica utilizando o Dip Dry, equipamento desenvolvido para simular estas condições cíclicas de aquecimento e de permanência num meio corrosivo.

MATERIAIS E METODOLOGIA

A composição química dos aços utilizados neste trabalho está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das amostras dos aços em estudo

Aço (ACE)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	C (ppm)	N (ppm)	Ti (%)	Nb (%)	Mn (%)	Si (%)	S (ppm)
409A	11,47	0,17	0,016	80	82	0,15	0,016	0,11	0,48	10
439A	17,13	0,16	0,018	70	100	0,21	0,19	0,18	0,50	10
434A	16,27	0,19	1,04	200	150	200	-	-	0,22	20
304A	18,10	8,10	0,15	480	350	-	-	1,35	0,45	30
Liga de referência (*)										
C_AI	-	-	-	<800	-	-	-	<0,45	-	<300

(*) Liga de referência – Carbono Aluminizado, que não é produzida pela Acesita e que foi obtida no mercado.

A metodologia experimental foi realizada nas seguintes etapas: ensaios de simulação no Dip Dry mostrado na Figura 2, com a 1ª fase utilizando os CPs sem frestas e a 2ª fase com o dispositivo para simular as frestas. Após a 1ª fase de ensaios no Dip Dry as amostras dos aços em estudo foram caracterizadas com análise visual da superfície em cada tempo de ensaio, análise com microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) e análise quantitativa com perfilometria 3D da formação de produtos de corrosão, tipo e profundidade de corrosão na superfície. Para a 2ª fase foram feitos os ensaios de simulação com frestas no Dip Dry apenas para os aços inoxidáveis com até 2000 horas e a caracterização só com a perfilometria 3D.



Figura 2. Foto do equipamento Dip Dry utilizado para simulação da corrosão cíclica .

Para o teste de resistência à corrosão no equipamento Dip Dry, foi utilizado um ciclo para simular a condição urbana de uso do veículo, sendo esta considerada a condição mais crítica. Na Tabela 2 são mostradas as condições para o ciclo urbano utilizado.

Tabela 2. Condições de simulação do ensaio no Dip Dry

Solução	Condensado sintético da gasolina pH 3,0 à 50°C
Forno	300°C
Ciclo no Dip Dry	5 min imerso na solução e 5 min emerso (10 h) +1 h de forno +1 h de resfriamento lento ao ar. Total de 12 h por ciclo
Tempo de ensaio	500 h (41 ciclos); 1000 h (83 ciclos) 1500 h (125 ciclos) e 2000 h (167 ciclos)

As características da composição química do condensado sintético da gasolina utilizado nos ensaios são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química básica do condensado sintético da gasolina

Análise	Cl ⁻ (ppm)	NH ₄ ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	SO ₄ ⁻ (ppm)	pH
Lab Acesita	212	306	70	716	3,0

A padronização do CP para os ensaios no Dip Dry foi feita a partir das regiões definidas para cada uma das análises realizadas. Após corte, a superfície e as bordas do CP foram lixadas (lixa SiC #1000) para retirada de defeitos superficiais. Este procedimento não foi executado para o aço carbono aluminizado, de modo a preservar a camada aluminizada deste aço, que teve a borda protegida com revestimento orgânico C3 (tinta).

Para os ensaios de simulação com frestas foi montado neste CP o dispositivo de frestas com material de zircônio para resistir a temperatura e a solução do ensaio, que foi fixado através de um furo e com torque controlado em 2 Nm. Na Figura 3 é mostrada a geometria e a configuração deste dispositivo.



Figura 3. Detalhe da montagem do dispositivo para o ensaio de corrosão por frestas com material de zircônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após cada ensaio de simulação com Dip Dry sem frestas, as amostras foram analisadas visualmente e fotografadas. Esta análise foi baseada na alteração de coloração, presença de produtos de corrosão, presença de pites. Na Tabela 4 é

mostrada a avaliação comparativa do desempenho dos aços em estudo após cada tempo de ensaio.

Tabela 4. Análise visual dos CPs após os ensaios com Dip Dry sem frestas

Tempo	Aços / Análise: PC - produto de corrosão e AC - alteração de cor									
	C Aluminiz		Inox 409A		Inox 439A		Inox 434A		Inox 304A	
	PC	AC	PC	AC	PC	AC	PC	AC	PC	AC
500 h	++++	+++	+	Sem	Sem	Sem	Sem	Sem	Sem	Sem
1000 h	+++++	+++++	++	++	+	+	+	+	+	+
1500 h	(*)	(*)	+++	++	++	+	++	+	++	+

(*) CP rompeu antes do término do ensaio.

Observa-se já com 500 horas a superfície do aço carbono aluminizado bem mais atacada em relação aos aços inoxidáveis, sendo que este ataque é mais intenso na região das bordas e bem mais acentuado na interface tripla: corpo de prova, meio (condensado) e ar.

Para 1000 horas o aço carbono aluminizado apresenta uma superfície ainda mais atacada, com corrosão generalizada, onde a camada aluminizada já está completamente deteriorada. Para o aço inox 409A se observa uma superfície relativamente pior em relação aos demais aços inoxidáveis, no qual as superfícies são bem equivalentes.

Com 1500 horas, o aço carbono aluminizado não resistiu, rompendo-se antes do término do ensaio, enquanto os aços inoxidáveis apresentaram uma resistência bem superior, sendo que o aço inox 409A teve um ataque superficial mais intenso. Não foi observada uma diferença significativa de superfície entre os demais aços inox avaliados: 439A, 434A e 304A.

Em seguida foram feitas as caracterizações da espessura do óxido formado, com as análises via microscopia ótica, análise da superfície e produtos de corrosão no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a topografia da superfície de corrosão (presença de pites) através do perfilômetro 3D.

Nesta análise da espessura da camada oxidada através da microscopia ótica, revelou no caso do aço carbono aluminizado que a camada aluminizada, cuja espessura é de aproximadamente 20 μm , após 500 horas de ensaio a presença de regiões intactas e algumas regiões já corroídas, devido ao ataque da solução usada no ensaio (condensado). Este ataque é mais intenso próximo as bordas. No caso do aço inox 409A, verifica-se uma camada fina de óxido também com uma variação de espessura ao longo da superfície. Próximo as bordas o valor é aproximadamente 1,5 μm e no centro 0,5 μm . Com 1000 horas, nota-se uma evolução do ataque corrosivo no aço carbono aluminizado, onde a camada aluminizada está praticamente toda atacada. Para o aço inox 409A também nota-se uma evolução da espessura da camada de óxido.

Com 1500 horas, o aço carbono aluminizado rompeu antes do término do ensaio. A Figura 4 mostra as micrografias da camada oxidada na superfície após os ensaios com Dip Dry com 500 e 1000 horas para o aço carbono aluminizado e aço inox 409A.

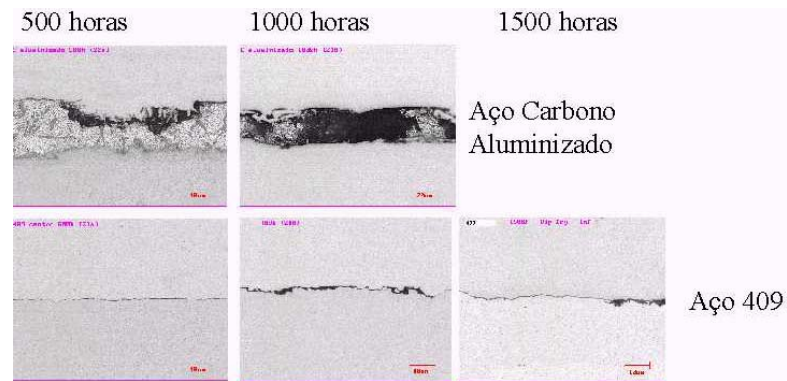


Figura 4. Micrografias da camada oxidada do aço carbono aluminizado e aço inox 409A após os ensaios com o Dip Dry (sem frestas) com 500, 1000 e 1500 horas.

Para os aços inox 439A, 434A e 304A após 500 horas nota-se uma camada oxidada muito fina e homogênea em toda extensão do perfil. Na Figura 5 são mostradas as micrografias com a evolução da camada de óxido destes aços com o tempo do ensaio, onde se observa neste caso que não houve uma evolução evidente na superfície, sendo que o aço inox 409A teve uma espessura de camada ligeiramente maior.

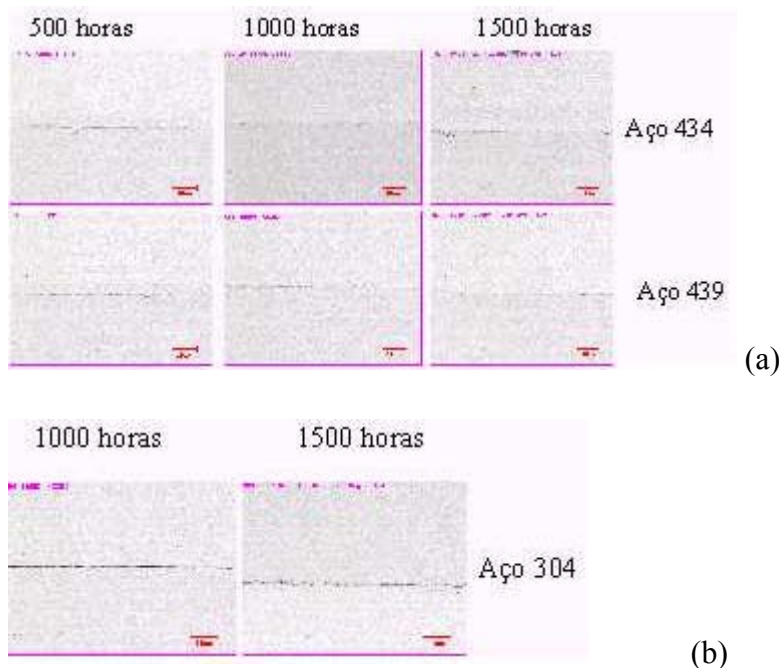


Figura 5. Micrografias da camada oxidada dos aços inox após os ensaios com o Dip Dry (sem frestas) com 500, 1000 e 1500 horas. (a) aços 434A e 439A (b) aço 304A.

As análises da superfície com microscopia eletrônica (MEV) mostraram que para o aço carbono aluminizado após 500 horas de ensaio a camada aluminizada já está com regiões bem deterioradas. Em relação aos aços inoxidáveis, o que se observa é uma corrosão mais localizada com a presença de pites, cuja densidade e tamanho variam de acordo com a liga. Na Tabela 5 são mostradas o perfil dos pites encontrados na superfície dos aços inox após cada tempo de ensaio.

Tabela 5. Perfil dos pites nas análises com MEV da superfície dos aços inoxidáveis após os ensaios com Dip Dry (sem frestas)

Tempo	Aço inoxidável			
	409A	439A	434A	304A
500 h	Maior quantidade de pites (30 a 70 μm)	Poucos pites com 10 μm diâmetro	Poucos pites com 10 μm diâmetro	Alguns pites com diâmetro 7 μm
1000 h	Superfície mais atacada, pites grandes e pequenos	Pouca evolução dos pites, diâmetro 10 μm	Poucos pites, alguns com diâmetro 50 μm	Alguns pites com diâmetro 10 μm
1500 h	Superfície coberta por produto de corrosão	Alteração no diâmetro dos pites (70 μm)	Com poucos pites com diâmetro 50 μm	Pites pequenos com diâmetro 10 μm

Esta mesma área analisada no MEV para os aços inoxidáveis foi submetida à análise topográfica no equipamento da Hommelwerke modelo T8000. Estes resultados da perfilometria foram representados por uma figura tridimensional e espelhada dos pites, onde os picos observados na superfície são os pites presentes na amostra, em uma imagem invertida, e também através de um gráfico (histograma) da distribuição destes em relação a sua profundidade.

A Figura 6 ilustra a topografia comparativa da superfície dos aços inox em estudo após 500 horas de ensaio com o Dip Dry.

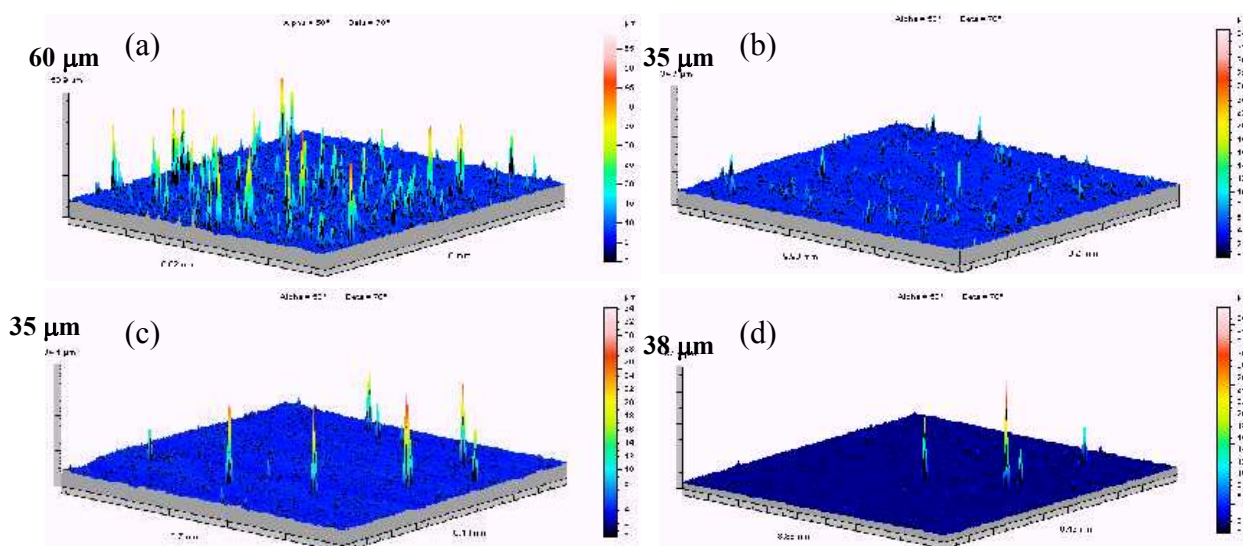


Figura 6. Topografia da superfície dos aços inox após 500 horas de ensaio de corrosão cíclica com o Dip Dry (sem frestas). (a) 409A (b) 439A (c) 434A, (d) 304A.

Na Figura 7 é mostrada a densidade de pites medida com a perfilometria para os aços inox após cada tempo de ensaio, onde se observa que para o aço 409A ela é bem mais acentuada em relação as outras ligas inox já com tempo de 500 horas. Para 1500 horas com intensificação de produtos de corrosão e oxidação na superfície dos corpos de prova, principalmente para o aço 409A, esta quantificação da densidade e profundidade dos pites ficou comprometida. Um das suspeitas levantadas é o possível entupimento destes pites pelos produtos de corrosão e oxidação, impedindo desta forma a medida da sua profundidade real pelo apalpador (perfilômetro).

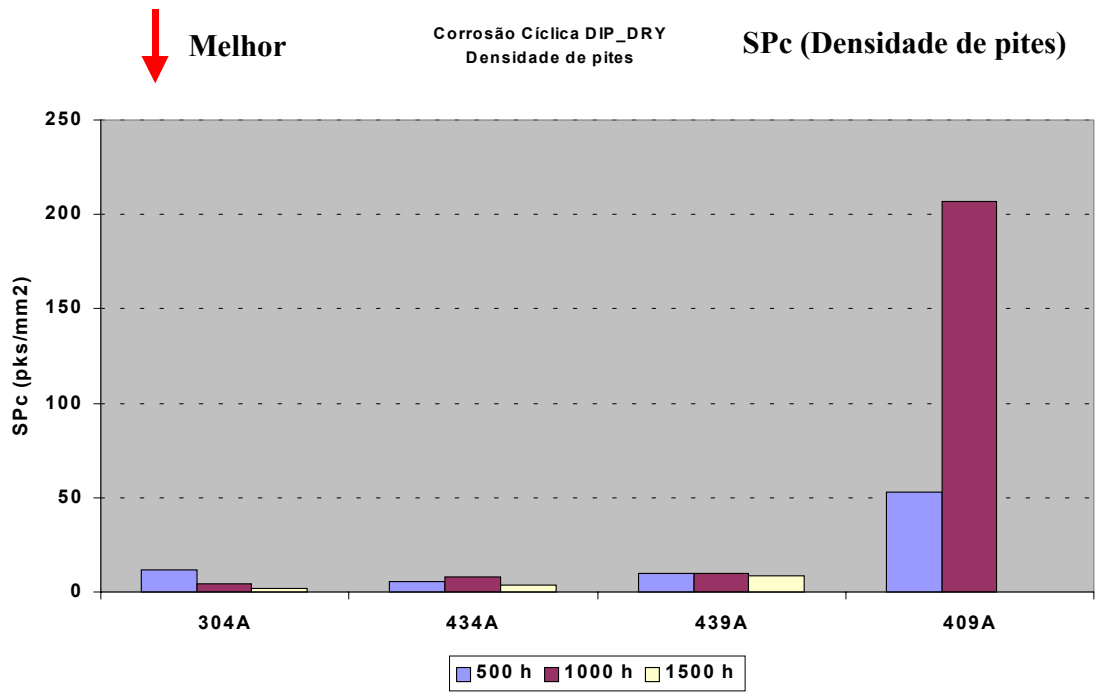


Figura 7. Densidade de pites medida pela perfilometria para os aços inox após os ensaios com o Dip Dry (sem frestas) com os tempos de 500, 1000 e 1500 horas.

Para os ensaios Dip Dry com frestas para as ligas inox estudadas foram feitas as caracterizações da superfície de corrosão com a perfilometria. Na Tabela 6 é mostrada a análise da topografia do ataque na região de fresta.

Tabela 6. Análise comparativa da intensidade do ataque na região de fresta dos CPs após ensaios com Dip Dry.

Tempo (Horas)	Aço Inox			
	409A	439A	434A	304A
500 h	++	+	Sem	Sem
1000 h	+++	++	+	Sem
1500 h	++++	++	++	+
2000 h	+++++	+++	+++	++

Na Figura 8 são ilustradas estas topografias da superfície de fresta para os aços inox após os tempos de ensaio de 500 e 2000 horas, onde se observa o aço 409 já com 500 horas com ataque na fresta bem mais acentuado, enquanto os aços 304 e 434 praticamente sem ataque. Para o aço inox 439 se observa um ataque bem inferior ao 409 com 500 horas e um comportamento de superfície equivalente ao aço 434 com tempo de 2000 horas.

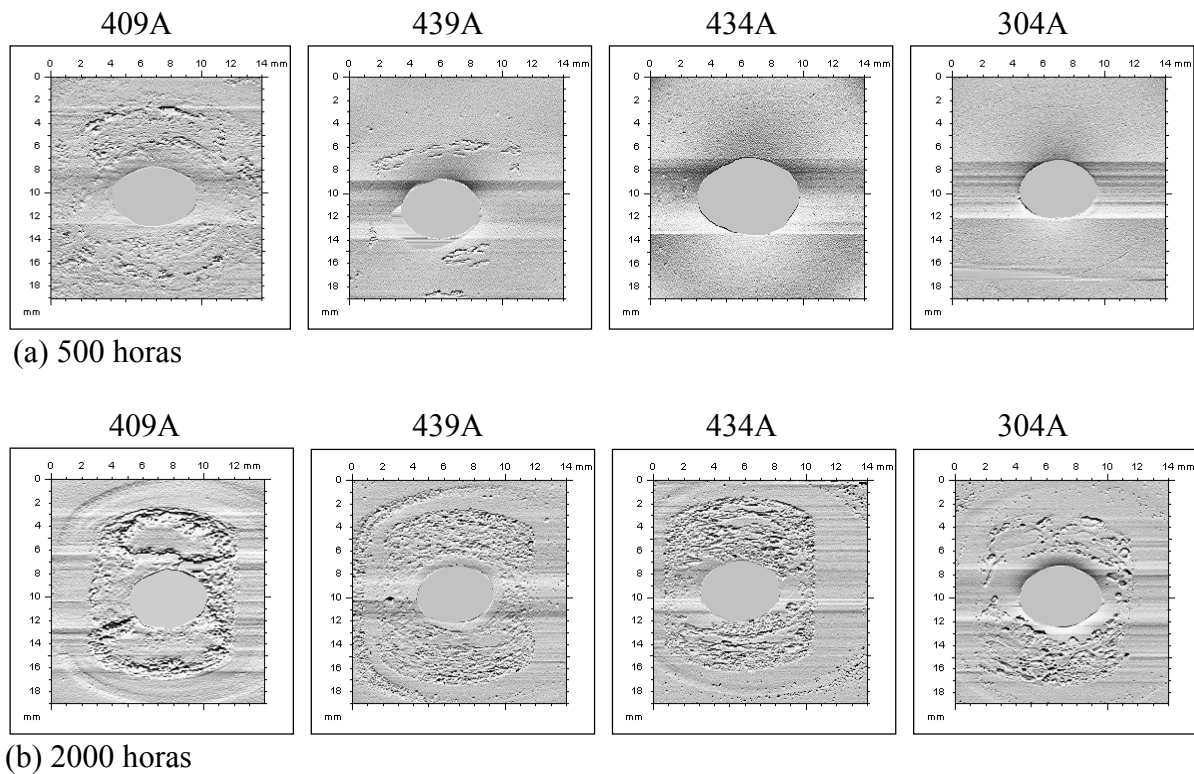


Figura 8. Topografia da superfície de fresta dos aços inox após ensaios de 500 e 2000 horas com o Dip Dry. (a) 500 horas (b) 2000 horas.

No gráfico da Figura 9 é mostrado o parâmetro St medido com análise da perfilometria na região de frestas, indicando a profundidade máxima de vales (profundidade de pites na superfície), levando em conta a rugosidade da superfície inicial do corpo de prova jateada com microesfera de vidro (parâmetro St_0), pelo fato dos CPs após ensaios de frestas serem jateados para remoção dos produtos de corrosão/oxidação.

As curvas mostram a evolução do ataque na superfície com o tempo do ensaio, onde a tendência para o aço inox 409, principalmente para 500 e 2000 horas, é de uma corrosão mais acentuada em relação as demais ligas inox. Os aços inox 434 e 304 apresentaram um comportamento mais próximo, com uma menor corrosão, indicando uma maior resistência destas ligas para corrosão em frestas. Já o aço inox 439 apresentou um comportamento intermediário, com uma tendência de maior resistência a corrosão por frestas em relação ao aço 409 e com maior proximidade de resultado ao 434 para 2000 horas.

Vale destacar que este melhor desempenho do aço inox ferrítico 434 se deve ao fato de que sob corrosão em fresta é significativo o efeito do molibdênio na resistência do aço

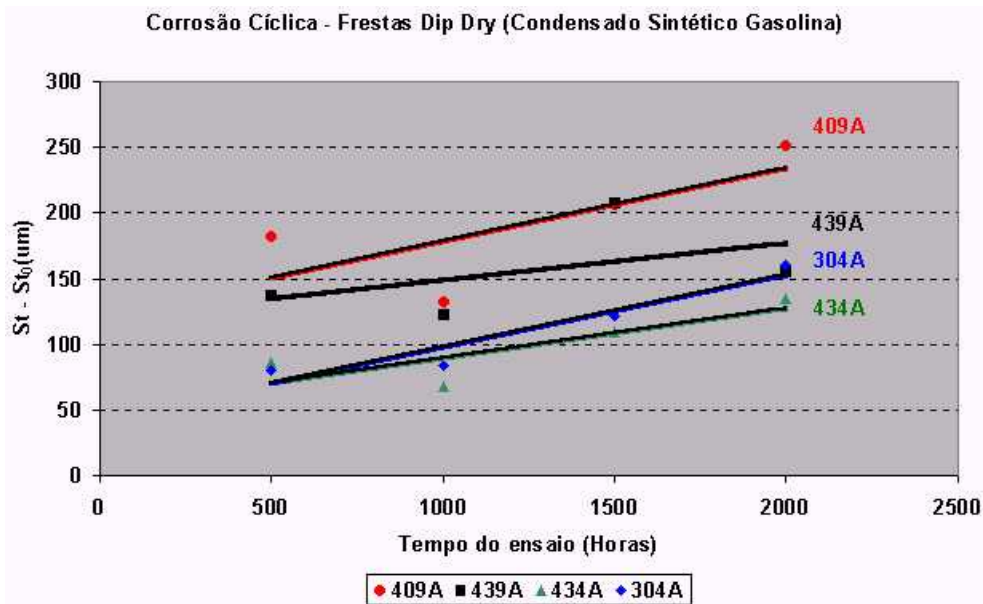


Figura 9. Parâmetro St – profundidade máxima de pites na superfície medidos na região de fresta dos aços inox após cada tempo de ensaio com o Dip Dry (com frestas).

CONCLUSÕES

1 – Esta caracterização permitiu avaliar o comportamento e obter uma classificação dos diferentes aços testados, frente aos diversos resultados de simulação obtidos com o Dip Dry, onde a resistência a corrosão destes materiais pode ser classificada da seguinte forma:

Aços (304A, 434A, 439A) > 409A >> C_AI [para corrosão cíclica sem frestas]

Aços (304A, 434A) > 439A > 409A [para corrosão cíclica com frestas]

2 – O tempo de 500 horas de ensaio com Dip Dry (corrosão cíclica sem frestas) já foi suficiente para dissolver a camada aluminizada do aço carbono e após 1000 horas o aço já estava completamente atacado pela solução do condensado da gasolina, com corrosão generalizada, não resistindo a 1500 horas de ensaio.

3 – Já os aços inoxidáveis apresentaram uma resistência à corrosão bem superior, do tipo localizada com presença de pites, sendo que o aço inox 409A teve um ataque superficial mais intenso em relação as outras ligas inox (439A, 434A e 304A).

4 – Não foi observado nos ensaios de corrosão cíclica com o Dip Dry sem frestas, tanto pelas análises visual, quanto pelas análises de microscopia ótica, eletrônica e pela própria perfilometria (densidade e profundidade de pites), uma diferença significativa entre os aços 439A, 434A e 304A, sendo considerado o grupo mais resistente ao ataque do condensado da gasolina na ausência de frestas.

5 – Para corrosão cíclica com frestas os aços inox 304 e 434 mostraram uma maior resistência, tendo o aço inox 439 um desempenho intermediário entre estas ligas e o 409, que apresentou maior corrosão com o tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Development of ferritic stainless steels for automotive exhaust systems, 4th European Stainless Steel Stainless Steel, France 2002, H. J. B. Alves, M. Mantel, J. A.N Carvalho, M. V. Aquino.
- [2] Desenvolvimento de aços inoxidáveis ferríticos para o sistema de exaustão na Indústria Automobilística, 57º Congresso ABM, São Paulo 2002, H. J. B. Alves, M. Mantel, J. A.N Carvalho, M. V. Aquino.
- [3] - Characteristics of Ugine Stainless Steels for Applications in Automotive Exhaust Systems – Usinor Recherche et Development, Version 3 de September 2000.
- [4] - Stainless Steel Application to Automobiles in Japan – 2nd Conference, May 11, 1998, Noriyuk Matsura.
- [5] – Ferritic Stainless Steels for Automotive Exhaust Industry – Sa Fortunati, L. Sasseti, P. Soullignac, Anais do 49º Congresso Anual da ABM, São Paulo – 1994 , Volume XI.
- [6] - New Ferritic Stainless Steels in Automotive Exhaust System for Clean Environment, - Nobuhiro Fujita, Nippon Steel Technical Report, nº 81, January 2000.

CHARACTERIZATION OF THE CYCLICAL CORROSION OF STAINLESS STEELS GRADES FOR AUTOMOTIVE EXHAUST SYSTEMS

Hélio José Batista Alves⁽¹⁾
Isabel Noemi Gonçalves de Oliveira⁽¹⁾
Ronildson Geraldo Monteiro⁽²⁾
Rodney Santandrea⁽¹⁾
José Antônio Nunes de Carvalho⁽¹⁾

Abstract

This study has characterized the behavior of cyclical corrosion of stainless steels grades used in automotive exhaust systems, as a function of corrosive medium provoked by combustion gases in the downstream parts (muffler, resonator and tubes), where corrosion problems occurs in internal parts. Samples of Acesita stainless steels grades 409, 439, 434, 304 were tested using Dip Dry equipment, which was developed to simulate internal automotive exhaust conditions, and aluminized carbon steel, that has also been used in automotive components. These samples were prepared with and without a device to simulate crevice presence, typical conditions found in the downstream parts automotive exhaust system. This characterization allowed the classification and behavior evaluation of the different tested grades, where 409 grade even in a condition without crevice device presented better corrosion resistance than aluminized carbon steel. The other stainless steels grades tested (439A, 434A and 304A) showed better performance than 409A grade in all conditions. In the crevice condition, 304A and 434A grades showed the best corrosion resistance performance and 439 grade presented an intermediate behavior, with tendency of similar results of 434A grade after 2000 hours test.

Key-words: Cyclical corrosion; Stainless steels; Automotive exhaust systems.

(1) *M.Sc, Researcher – R&D (Acesita Research Center).*

(2) *Laboratory of Corrosion and Surface Technician – Acesita Research Center.*