



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**"Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis em
Solução Sintética de Condensado de Álcool
Combustível"**



Autor: Marcela Rabelo Menezes

Orientadora: Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira

Co-orientadora: Dra. Margareth Spangler Andrade



Fevereiro 2010



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Marcela Rabelo Menezes

"Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis em Solução Sintética de Condensado de Álcool Combustível"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientadora: Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira

Co-orientadora: Dra. Margareth Spangler Andrade

Ouro Preto, fevereiro de 2010

M543r

Menezes, Marcela Rabelo.

Resistência à corrosão de aços inoxidáveis em solução sintética de condensado de álcool combustível [manuscrito] / Marcela Rabelo Menezes. – 2010.

xiii, 77f.: il. color., tabs.

Orientadora: Profª. Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Automóveis - Motores - Gás de exaustão - Teses. 2. Condensados de álcool - Teses. 3. Aço - Corrosão - Teses I. Universidade Federal de Ouro Preto.
II. Título.

CDU: 620.193-034.14



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



“Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis em Solução Sintética de Condensado de Álcool Combustível”

Autor(a): Marcela Rabelo Menezes

Dissertação defendida e aprovada, em 23 de fevereiro de 2010, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profª Rosa Maria Rabelo Junqueira (Doutora) - Orientadora
Centro Tecnológico de Minas Gerais / REDEMAT

Profª Vanessa de Freitas Cunha Lins (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais

Profª Margareth Spangler Andrade (Doutora) – Co-Orientadora
Centro Tecnológico de Minas Gerais / REDEMAT

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais, Geraldo e Silvânia, ao meu irmão, Tiago e ao meu namorado, João Marcelo por sempre estarem do meu lado, acreditarem na minha capacidade, pelo amor e companheirismo e por serem tão especiais e importantes na minha vida.

Agradecimentos

À Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira e à Dra. Margareth Spangler Andrade pela orientação e co-orientação, discussões, apoio científico e toda paciência;

À ArcelorMittal Inox Brasil S.A. por ceder as chapas de aço inoxidável e a todos do Laboratório de Corrosão, em especial ao Eng. Rodney Santandréa pelo treinamento no levantamento de curvas de polarização e pelo apoio na avaliação dos resultados de corrosão eletroquímica;

Aos meus pais, Geraldo e Silvânia, ao meu irmão Tiago e família, pela paciência, compreensão, pelo amor sem limites, pelo carinho, pela torcida e por serem meu porto seguro;

Ao João Marcelo e família por serem minha segunda família, pela compreensão, pelo amor, carinho e torcida;

Aos amigos Jardel, Damaris, Fernanda e Michelle pela amizade, pelas horas de estudos, de conversas e apoio;

Aos amigos da C.B. pela amizade, risos e apoio, por terem me recebido de braços abertos. Sem eles certamente essa etapa seria muito mais difícil;

Ao Dr. Vagner Fernandes Knupp e toda equipe do Laboratório de Cromatografia do Setor de Medições Ambientais do CETEC pela realização das determinações da composição química do condensado de álcool e pelo apoio na interpretação dos resultados destas análises;

À equipe do Setor de Tecnologia Metalúrgica do CETEC, em especial ao Vilela, à Cynthia, à Célia, à Deusira, à Ivone, ao Felipe, ao Arlindo e ao Fabrício que contribuíram com os ensaios realizados e discussões dos resultados desse trabalho;

Ao Marcos pelo suporte na escolha do eletrodo de referência mais adequado;

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG pela permissão na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura e em especial à Patrícia pela aquisição das imagens no MEV;

À Capes pela cessão da bolsa de estudos,

Ao CETEC-MG pela cessão de seu espaço físico, pela permissão da utilização do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Metalografia, Microscopia de Força Atômica, além da utilização de computadores, internet, entre outras coisas;

À UFOP/REDEMAT pela oportunidade;

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE NOTAÇÕES	IX
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	4
3.2 CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	8
3.2.1 Potenciais Eletroquímicos.....	14
3.2.2 Polarização eletroquímica	16
3.3 METALOGRAFIA	19
3.4 A INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA E OS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.2.1 Preparação metalográfica.....	28
4.2.2 Determinação do tamanho de grão.....	29
4.2.3 Análise de precipitados e inclusões.....	29
4.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	30
4.3.1 Preparação das amostras.....	30
4.3.2 Preparo da solução sintética de condensado do álcool combustível.....	30
4.3.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.....	31
4.3.4 Controle do nível de cloreto na solução de condensado sintético de álcool combustível	33
4.4 IMERSÃO EM CLORETO FÉRRICO	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	35
5.1.1 Tamanho de grão.....	35
5.1.2 Análise de precipitados e de inclusões.....	36
5.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	43
5.2.1 Avaliação da resistência à corrosão eletroquímica.....	43
5.2.2 Contaminação do eletrólito pelo eletrodo de referência.....	51
5.3 IMERSÃO EM CLORETO FÉRRICO	55
6. CONCLUSÕES	58

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	59
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO	70
APÊNDICES.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Regiões prováveis de ocorrência de formação de pites (Sedriks, 1986).....	10
Figura 3.2 - Mecanismo de propagação por pite. (Sedriks, 1996).....	11
Figura 3.3 - Comportamento típico de um metal ativo-passivo. Fonte: Adaptado de Sedriks, 1996	13
Figura 3.4 - (a) Representação esquemática de uma curva completa de polarização. Fonte: adaptado de Szklarska, 1986, (b) Região da curva de polarização onde está representada graficamente da Lei de Tafel. Fonte: adaptado de Princeton Applied Research – Corr 1, 18	18
Figura 3.5 - Esquema de um sistema de exaustão de veículos com os seus principais componentes. Fonte: Faria, 2006.....	24
Figura 3.6 – Produção de veículos e venda de aço inoxidável para o sistema de exaustão (Faria, 2006).....	27
Figura 4.1 – Montagem da célula eletroquímica (a) Vista dispositivo experimental : célula eletroquímica inserida em uma gaiola de Faraday (b) identificando os eletrodos inseridos: (1) eletrodo de trabalho representado pela amostra embutida, (2) eletrodo de quase-referência de prata, (3) chapa de platina como contra-eleto.	33
Figura 5.1 – Micrografia ótica com os contornos de grãos revelados para os aços (a) 304, (b) 439, (c) 409A, (d) 409H	35
Figura 5.2 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 304 com a superfície lixada e polida; (b) Espectro de energia dispersiva da região A.	36
Figura 5.3 – (a) Micrografia do aço 304 com a superfície atacada (b), Espectro de energia dispersiva da região B.	37
Figura 5.4 –(a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 439 com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.....	37
Figura 5.5 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409H com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.....	38
Figura 5.6 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409H com a superfície polida, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.....	38
Figura 5.7 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409A com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região B, (c) Espectro de energia dispersiva da região C.	39

Figura 5.8 – Micrografia de topografia (esquerda) e de potencial (direita) dos aço 439 com o perfil de potencial.	41
Figura 5.9 – Micrografia de topografia (esquerda) e de potencial (direita) do aço 409A com o perfil de potencial.	42
Figuras 5.10 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de condensado de álcool sintético, pH $\sim 6,0$ à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H. Eletrodo de referência: EQRP	43
Figura 5.11 – Curvas típicas de polarização anódica do aço inoxidável 439 em solução sintética de condensado de álcool combustível com concentrações de $0,28\text{mg/L}$ (Fonte: Prates, 2009) e 24mg/L de cloreto a temperatura ambiente, utilizando eletrodo saturado de calomelano e velocidade de varredura de $0,167\text{mV/s}$	45
Figura 5.12 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de condensado de álcool sintético (pH 6,2) à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H riscados.....	46
Figuras 5.13 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de cloreto de sódio 3% em massa, (pH 6,2) à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H.	47
Figura 5.14 – Valores de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ em solução 3,0% (massa) NaCl, pH $\sim 6,0$ para os aços inoxidáveis ensaiados.	49
Figura 5.15 – Macrografia das amostras de aço inoxidável 304 utilizadas: (a) antes do ensaio de polarização com condensado de álcool sintético; (b) após ensaio de polarização com condensado de álcool sintético; (c) antes do ensaio de polarização com NaCl 3%; (d) após ensaio de polarização com NaCl 3%.	50
Figura 5.16 – Cromatograma da concentração dos ânions presentes no condensado de álcool sintético antes do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.	52
Figura 5.17 – Níveis de contaminação da solução sintética de condensado de álcool pelos eletrodos de referência indicados.	53
Figura 5.18 – Gráfico de potenciais do eletrodo saturado de calomelano versus fio de prata.....	55
Figura 5.19 – Perda de massa dos aços 304, 439, 409H e 409A após teste de imersão em cloreto férrico.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Potenciais reversíveis de eletrodos de referência com relação ao eletrodo de hidrogênio (25° C). Fonte: Gemelli, 2001.	15
Tabela III.2 - Dados de produção total de veículos automotores por tipo de combustível. Fonte: Adaptado de Anfavea, 2008.	25
Tabela IV.1: Composição química dos aços inoxidáveis 304, 439, 409A e 409H (porcentagem em massa)	28
Tabela IV.2 - Composição química dos ânions presentes no condensado sintético utilizado	31
Tabela V.1 - Tamanhos de grãos de amostras dos aços 304, 439, 409A e 409H.....	36
Tabela V.2 – Parâmetros eletroquímicos: E_{corr} , E_{pite} e $(E_{pite} - E_{corr})$ extraídos de curvas de polarização anódica obtidas para as amostras dos aços 304, 439, 409A e 409H em NaCl 3%.	48
Tabela V.3 – Concentração (em mg/L) dos ânions presentes na solução sintética de condensado de álcool antes e após ensaio de polarização anódica utilizando-se como eletrodos de referência: eletrodo saturado de calomelano (ESC), eletrodo saturado de calomelano com capilar de Luggin acoplado e eletrodo de quase-referência de prata (EQRP).....	53

LISTA DE NOTAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AgCl	Cloreto de Prata
Al	Alumínio
ANQ	Álcool não queimado
ASTM	American Society for Testing and Materials
Au	Ouro
Br ⁻	Brometo
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CE	Contra Eletrodo
CETEC	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CFC	Cúbico de Face Centrada
Cl ⁻	Cloreto
CR	Taxa de Corrosão (“Corrosion Rate”)
Cr	Cromo
D	Densidade
E _{corr}	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
E _{pite}	Potencial de Pite
EQRP	Eletrodo de Quase-referência de Prata
E _{REF}	Eletrodo de Referência
EW	Peso Equivalente
F ⁻	Fluoreto
Fe	Ferro
FeCl ₃	Cloreto Férrico
I	Iodo

I ⁻	Iodeto
I _{anódico}	Corrente Anódica
I _{catódica}	Corrente Catódica
I ₀	Densidade de Corrente de Troca
I _{corr}	Corrente de Corrosão
KCl	Cloreto de Potássio
K ₂ SO ₄	Sulfato de Potássio
Log I	Logaritmo da Corrente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
Mn	Manganês
MO	Microscopia Ótica
Mo	Molibdênio
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaNO ₂	Nitrito de Sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
N ₂	Nitrogênio
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ²⁻	Nitrato
OCP	Open Circuit Potencial – Potencial de Circuito Aberto
OPS	Suspensão de Sílica Coloidal
P	Fósforo
Pt	Platina
RE	Eletrodo de Referência
R _p	Resistência à Polarização
S	Enxofre
Se	Selênio
SHE	Standard Hydrogen Electrode
SKP	Scanning Kelvin Probe

SKPFM	Scanning Kelvin Probe Force Microscopy
Si	Silício
SO ₄ ²⁻	Sulfato
Ti	Titânio
WE	Eletrodo de Trabalho
ΔE	Varição de Potencial
ΔI_{app}	Varição da Corrente Aplicada
η	Sobrevoltagem
β_a	Constante Anódica de Tafel
β_c	Constante Catódica de Tafel
$\eta_{anódico}$	Sobrevoltagem Anódica
$\eta_{catódica}$	Sobrevoltagem Catódica

RESUMO

A necessidade de atender as exigências impostas por órgãos ambientais no que se refere à emissão de poluentes gasosos e à demanda dos consumidores por veículos mais econômicos e mais duráveis, principalmente no que diz respeito à maior resistência à corrosão, tem promovido pesquisas para a substituição de materiais tradicionais nos sistemas de exaustão de veículos procurando atingir um custo-benefício favorável. Nesse contexto estão inseridos os aços inoxidáveis que têm elevada resistência mecânica e à corrosão, propriedades essenciais para materiais que possam vir a serem utilizados no sistema de exaustão de veículos automotivos. Foi objetivo desse trabalho avaliar comparativamente a resistência à corrosão em solução sintética de condensado de álcool combustível dos aços inoxidáveis do tipo ABNT 304, 439 e 409, como materiais alternativos para a fabricação do sistema de escapamento de veículos automotivos. Para esse propósito foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmica anódica das amostras de aço em solução sintética de condensado de álcool com teor de cloreto de 24mg/L, antes e após a indução de defeitos na superfície das amostras com o intuito de acelerar o processo corrosivo nas amostras. Os resultados mostraram que a solução de condensado não provocou corrosão nos aços estudados, mesmo na região dos defeitos. No entanto, ensaios potenciodinâmicos realizados em solução aquosa de cloreto de sódio 3% nestas mesmas amostras mostraram que a resistência à corrosão dos aços estudados decresce na sequência: ABNT 304, ABNT 439, ABNT 409. A mesma evidência foi verificada em ensaios de imersão em cloreto férrico. Os resultados obtidos permitiram concluir que todos os quatro tipos de aço estudados podem ser utilizados em sistemas de escapamentos de veículos movidos a álcool, pois não apresentam problemas de formação de pites de corrosão em solução de condensado de álcool. Dessa maneira na seleção do tipo de aço deverá ser levada em consideração a melhor relação custo-benefício.

Palavras-chave: resistência à nucleação de pites, polarização anódica, sistema de exaustão de veículos, solução sintética de condensado de álcool.

ABSTRACT

Nowadays a great effort had been directed to research work in order to attend the environmental protection agencies demands for minimizing the levels of gases emission pollutants. The consumers requirements for more economic and durable vehicles had motivated also the researchers to look for more corrosion resistance materials in order to substitute the traditional materials used in automobile industry. In this context, the high-performance of stainless steels, specially related to its high corrosion resistance is now used in the automobile exhaust system.

The objective of this study was to assess the corrosion resistance of stainless steel type AISI 304, 439 and 409 in a synthetic solution of condensed ethanol fuel, as alternative materials for the manufacture of the exhaust system of automotive vehicles. For this purpose it have been raised anodic polarization curves of the steel samples in a synthetic solution of alcohol condensed containing 24mg/L of chloride, before and after induction of defects induced on the surface of the samples in order to accelerate the corrosive process in samples. The results showed that the condensate solution did not cause corrosion in the studied steels, even in the region of defects. However, potentiodynamic tests performed in an aqueous solution of sodium chloride 3%(m/v) in these same samples showed that the corrosion resistance of the studied steels decreases following: AISI 304, AISI 439 and AISI 409. The same evidence was found in the immersion tests in ferric chloride. The results obtained suggest the studied steels are very convenient to be used in exhaust systems of vehicles running on ethanol, because there is no corrosion pitting. For this reason the choice must be based on the best cost-benefit ratio.

Key words: Pitting nucleation resistance, anodic polarization, exhaust system of automotive vehicles, synthetic solution of condensed ethanol fuel.

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais que apresentem maior durabilidade e menor custo tem promovido pesquisas direcionadas à substituição de materiais tradicionais por outros que atendam às necessidades de uso garantindo melhor relação custo-benefício. Nesse contexto está a indústria automobilística que vem continuamente procurando materiais alternativos para a fabricação de componentes mais adequados às exigências impostas pelos órgãos ambientais no que se refere à emissão de poluentes gasosos e também para atender a demanda dos consumidores por veículos mais econômicos e mais duráveis, principalmente no que diz respeito à maior resistência à corrosão.

O crescimento da emissão de poluentes atmosféricos provenientes de veículos automotivos tem provocado um aumento do rigor das leis ambientais. Existem leis que exigem o uso de catalisadores acoplados aos sistemas de exaustão de veículos de forma a reduzir as emissões de gases poluentes (Itoh *et al*, 1995). Sabe-se ainda que uma das alternativas para diminuir a poluição gerada por um veículo é a produção de carros de baixo consumo de combustível. Uma maneira de se diminuir esse consumo de combustível seria a substituição de materiais pesados por outros mais leves.

Componentes automotivos tais como os do sistema de exaustão dos veículos estão sujeitos à processos corrosivos provenientes de condensados formados a partir dos gases de combustão dos motores seja movido a álcool ou gasolina. A presença de cloretos nos condensados resulta em processos de corrosão por pites, danificando com o tempo os materiais em contato com estes condensados. Por este motivo na seleção de materiais para os sistemas de exaustão é fundamental que este fato seja considerado. O uso do aço inoxidável, principalmente dos aços ferríticos quando comparados aos austeníticos, é bastante difundido quando se trata de sistemas de exaustão de veículos. Devido às suas características de menor coeficiente de expansão térmica, deformam-se menos em altas temperaturas e, além disso, possuem alta resistência à corrosão (Panossian, 1993). Os aços austeníticos apresentam resistência à corrosão maior ainda que os ferríticos, entretanto tem

maior custo. Por essas características, a utilização dos ferríticos tem sido considerada mais frequente em relação a outros materiais.

A corrosão por pites tem sido bastante estudada nas últimas décadas (Falleiros et al, 2002; Pardo et al, 2008; Sudesh et al, 2007). A propagação de pites é razoavelmente compreendida e normalmente não depende da estrutura do metal. Por outro lado, o início da formação do pite que representa o estágio precursor à propagação, é bem menos compreendido, mas muito mais dependente da estrutura da liga. Os pites são geralmente causados por heterogeneidades na microestrutura, muitas vezes intencionalmente desenvolvidas para melhorar as propriedades mecânicas do material. Em decorrência disto as fases formam pares galvânicos com a matriz, o que propicia sítios preferenciais para severos ataques localizados (Pardo, 2008). Nos aços inoxidáveis a localização dos pites tem sido associada a inclusões. Mais recentemente, técnicas de alta resolução lateral como a microscopia de força atômica tem sido utilizada para realização de estudos *in situ* da corrosão localizada por pites (Martin *et al*, 2007; Williford *et al*, 2000). Assim, por exemplo, imagens de potencial obtidas por microscopia de força atômica com utilização de sonda kelvin podem mapear os pares galvânicos de constituintes microestruturais com a matriz, possibilitando a identificação de sítios preferenciais para formação dos pites (Rohwerder, 2003).

O presente trabalho objetiva analisar amostras de aços inoxidáveis ABNT 304, ABNT 439 e ABNT 409 nas duas formas modificadas pela ArcelorMittal Inox Brasil designadas A e H em relação à resistência à corrosão. Para esse propósito foram levantadas curvas de polarização anódica em dois meios: solução sintética de condensado de álcool combustível e solução de cloreto de sódio 3%(em massa). Foram realizadas caracterizações superficiais e microestruturais das amostras através da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e microscopia de força atômica com sonda Kelvin. Esses procedimentos visam apoiar a seleção entre os aços estudados, do aço mais adequado frente à resistência à corrosão para ser utilizado em sistema de exaustão de veículos automotivos leves ao se utilizar o etanol como combustível veicular.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva avaliar comparativamente a resistência à corrosão em solução sintética de condensado de álcool combustível dos aços inoxidáveis do tipo ABNT 304, ABNT 439 e ABNT 409 modificados pela ArcelorMittal Inox Brasil, designados como A e H como materiais alternativos para a fabricação do sistema de escapamento de veículos automotivos.

Objetivos específicos

- Selecionar entre os quatro aços estudados o mais resistente à corrosão por pites;
- Avaliar o efeito da microestrutura na resistência à corrosão por pites;
- Avaliar a possibilidade de utilizar a microscopia de força atômica (MFA) para localizar os sítios preferenciais de formação de pites e a diferença de potencial entre matriz/precipitado/inclusão;
- Avaliar a formação de pites em solução aquosa de cloreto de sódio 3% e em solução de condensado de álcool sintético antes e após a indução de um defeito na amostra do aço;
- Avaliar comparativamente a perda de massa dos aços estudados através do teste de imersão em cloreto férrico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aços Inoxidáveis

O termo aço inoxidável é usado para designar ligas de ferro que contém um mínimo de 12% de cromo. Além do cromo, há outros elementos de liga como o nitrogênio e o carbono (Peckner, 1977). O teor de carbono é mantido em até 0,2%, exceto em alguns aços com exigência de alta temperabilidade. O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão. Ele contribui para a formação de uma fina camada de filme passivo na superfície do aço que o protege contra os ataques corrosivos (Carbó, 2001, Krauss, 1990, Wolyne, 2002). Caso esse filme seja rompido por algum motivo, o mesmo tem a capacidade de se recompor ao ar ou em qualquer meio oxidante e novamente ser formado mantendo a sua capacidade de proteção. Existem ainda outros elementos presentes nos aços inoxidáveis tais como o Mo, Nb, Ti, Al, S e Se. Esses são adicionados para produzir aços com propriedades especiais. A adição de outros elementos resultou na obtenção de um grande número de aços inoxidáveis com faixa de diferentes valores para as propriedades físicas e mecânicas. Estudos anteriores (Pardo *et al*, 2008; Ameer *et al*, 2004; Tobler *et al*, 2006; Bastidas, *et al*, 2002) mostram que o efeito benéfico da adição de molibdênio, por exemplo, é atribuído à presença do Mo^{6+} no filme passivo tornando-o mais estável contra o ataque agressivo de íons cloreto ocorrendo a formação de compostos insolúveis de molibdênio que em ambientes agressivos facilitam a repassivação do pite. Outro elemento presente nos aços inoxidáveis é o manganês, que é tradicionalmente considerado um formador de austenita e sempre é adicionado para aumentar a solubilidade do nitrogênio. Entretanto, em relação à corrosão, ele exerce um efeito oposto reduzindo a resistência à corrosão devido à presença de inclusões de sulfeto de manganês, locais propícios à iniciação de pites (Sudesh, *et al*, 2007; Kelly *et al*, 2003). Além das inclusões de sulfeto de manganês, há também outros tipos de inclusões que são aquelas compostas por óxidos de multielementos (Cr, Mn, Al, Ti, V, etc) e misturas de sulfetos e óxidos que também interferem negativamente na resistência à corrosão (Pardo *et al*, 2008, Sudesh *et al*, 2007). A adição de níquel confere estampabilidade e estrutura austenítica a temperatura ambiente, eleva a resistência ao choque, eleva a resistência à corrosão e facilita a passivação em determinados meios ambientes não oxidantes. Já o nióbio e o titânio atuam como estabilizadores de carbono,

combinando preferencialmente com ele e evitando a formação de carbonetos de cromo e a corrosão intergranular (Bresciani, 1988).

As pesquisas em aços inoxidáveis estão continuamente em expansão devido as suas características em relação a outros materiais tais como excelente formabilidade, elevada resistência à oxidação, corrosão e deformação a elevadas temperaturas, baixa rugosidade, permitindo limpeza mais eficiente. É utilizado na construção civil e decoração, é um importante material básico para a fabricação de equipamentos industriais que necessitam de boa resistência mecânica, química e térmica, como é o caso particular de produção de energia elétrica por reatores nucleares (Krauss, 1990).

No desenvolvimento de novas ligas, o controle da microestrutura dos materiais é fundamental para se atingir as características físicas e mecânicas requeridas para uma determinada aplicação. Logo, os aços inoxidáveis recebem uma classificação específica de acordo com sua microestrutura. As principais famílias de aços são: martensítica, ferrítica, austenítica, duplex (austeno-ferrítica) e ainda os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (Sedriks, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos representam o mais amplo grupo de aços inoxidáveis em uso sendo 65 a 70% do total usado nos últimos anos. Eles são compostos por 18 a 25% de cromo com 8 a 20% de níquel (o que eleva seu custo de produção) e contém baixo carbono (menos de 0,3%). Esses aços contêm, às vezes, molibdênio, nióbio ou titânio. Sua microestrutura é basicamente austenita com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) em todas as temperaturas, não sendo endurecíveis por tratamento térmico (Pickering, 1976). São paramagnéticos e apresentam altas taxas de endurecimento por deformação. Apresentam, à temperatura ambiente, um baixo limite de escoamento, limite de resistência alto e elevada ductilidade. Os aços inoxidáveis austeníticos são aplicados na indústria química, alimentícia, de refino de petróleo e diversos outros setores (Modenesi, 2001). São considerados os melhores aços em relação à resistência à corrosão (Modenesi, 2001, Pickering, 1976). Esta elevada resistência está, em geral, relacionada à mudança na estrutura promovida pela presença de níquel. Entretanto, em ambiente marinho, o cloreto

diminui essa resistência. Sabe-se pela literatura (Pickering, 1976) que, dependendo de sua composição química, o aço inoxidável austenítico é metaestável e, portanto, susceptível à formação de fases martensíticas quando deformado o que pode aumentar sua resistência mecânica quando trabalhado a frio. Esses aços são classificados pela série 200 e 300 e um exemplo desse tipo de aço austenítico é o 304.

Os aços inoxidáveis martensíticos contêm 12-17% de cromo, 0-4% de níquel, 0,1-1% de carbono e, às vezes, molibdênio, vanádio, nióbio, alumínio e cobre. Eles são ligados para garantir melhor resistência à têmpera. Os elementos cromo e carbono são balanceados de forma a permitir que a fase austenítica, estável em altas temperaturas (950-1000°C), se transforme em uma fase martensítica, de alta dureza, quando resfriada até a temperatura ambiente (Pickering, 1976). A têmpera aperfeiçoa a resistência à corrosão uma vez que sendo a martensita saturada de carbono, não haverá carbono suficiente nem condições cinéticas para a precipitação de carbonetos de cromo, que se ocorresse empobreceria a matriz em cromo reduzindo drasticamente sua resistência à corrosão. Logo, os aços inoxidáveis martensíticos são um grupo de aços que apresentam boa resistência à corrosão e resistência em altas temperaturas. Estes aços são usualmente revenidos para produzir combinações úteis de tenacidade e dureza. Os maiores usos desse tipo de aço inoxidável são em aplicações que requerem elevada resistência mecânica, dureza e resistência a abrasão ou erosão em ambiente seco ou úmido, incluem a indústria petroquímica e plantas químicas, geração de energia elétrica, construções, fabricação de turbinas a gás, plantas de geração elétrica, palheta de turbina, compressores e pratos, etc. (Pickering, 1976).

Os aços inoxidáveis ferríticos são assim chamados devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro a temperatura ambiente. Na sua composição contém 15-30% de cromo (quantidade superior a dos martensíticos), baixo carbono (restrito apenas para manter a alta dureza e impedir a formação de fase austenita), não há níquel na sua composição e às vezes contém molibdênio, nióbio ou titânio. Ligas de ferro-cromo podem inteiramente ser ferríticas até seu ponto de fusão, mas na presença de 0,1% de carbono, o aço com 17% de cromo consiste em ferrita com um pouco de austenita em temperaturas em torno de 1000°C. A quantidade de austenita depende da quantidade de carbono e nitrogênio presentes e também da quantidade relativa de elementos formando

austenita-ferrita. A tenacidade dos aços ferríticos é afetada por muitos fatores. Fundamentalmente, a força e a capacidade da estrutura cúbica de corpo centrado para resistir à deformação plástica são bastante dependentes da temperatura, especialmente abaixo da temperatura ambiente. Esses aços, comparados aos demais, têm menor resistência à corrosão, menor conformabilidade e força, além disso, eles tem considerável vantagem de custo em relação aos aços inoxidáveis austeníticos. Apesar de certos inconvenientes, eles podem substituir o mais caro dos aços inoxidáveis austeníticos em aplicações menos severas. Há, na classe dos aços inoxidáveis ferríticos, os ferríticos estabilizados nos quais elementos de liga como o nióbio e o titânio são adicionados (Pickering, 1976). Esses elementos têm grande afinidade com o carbono, assim eles se juntam para formar os carbonetos. Exemplos desse tipo de aço são os aços ferríticos estabilizados 441, 439, 409, 444. Entre os aços ferríticos 430 e 439, o último é melhor em relação à estampagem e resistência à corrosão pelo fato de que em sua composição há titânio, onde o enxofre precipita como sulfeto de titânio e não como sulfeto de manganês, que é preferencialmente atacada na corrosão por pite (Carbó, 2001). Já o aço 409 é o ferrítico estabilizado mais comumente usado, principalmente em sistemas de escapamentos de veículos.

Os *aços duplex* contêm 18-30% cromo, 1,5-4,5% de molibdênio e elementos que formam e estabilizam a austenita como o níquel que tem de 3,5-8% e o nitrogênio (0-0,35%). Essa composição faz com que, na temperatura ambiente, o aço tenha partes aproximadamente iguais de austenita e ferrita. As características desse aço são alta resistência à corrosão, mesmo em ambientes nos quais os austeníticos são ineficazes, boa resistência mecânica e soldabilidade (Modenesi, 2001). Essa combinação de características faz do aço inoxidável duplex um material extremamente efetivo em relação a custos e rendem a ele usos específicos em meios agressivos: engenharia química e petroquímica, água do mar, controle de poluição, componentes de equipamentos expostos à água do mar, trocadores de calor, bombas e tubos nas indústrias química, petroquímica, de papel e celulose e de trocadores de calor (Lacombe, 1993).

Por último, existem os *aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (PH – Precipitation Hardening)*. Devido à formação de precipitados, esses aços têm a características de alta

resistência mecânica. O endurecimento por precipitação é conseguido através da adição de elementos de liga como cobre, titânio, nióbio e alumínio. Estes são classificados como austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos (Modenesi, 2001).

3.2 Corrosão dos aços inoxidáveis

Gentil (1996) define corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração do material provoca alterações indesejadas tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais. Essa perda representa prejuízos sob o ponto de vista econômico, porque os metais e as ligas corroídos devem ser repostos, acarretando despesas adicionais com matéria-prima para produzi-los (minérios) e com energia e mão-de-obra para processamento, além dos custos e manutenção dos processos de proteção tais como a proteção catódica, recobrimentos, pinturas. Cecchini (1990) mostra que há outros prejuízos encontrados devidos ao efeito da corrosão, por exemplo, desabamento de edifícios, explosão de caldeiras, afundamento de navios, perda de produtos através de tubulações corroídas, diminuição de transferência de calor através de produtos de corrosão em trocadores de calor. Outro aspecto a ser considerado em relação à corrosão é a preocupação com a conservação das reservas minerais. Como há corrosão dos materiais, é necessária uma constante reposição dos mesmos, sendo essa parcela retirada das reservas, bastante significativa.

A corrosão assume diferentes formas, ou seja, o aspecto particular com que o metal ou liga metálica fica e os prejuízos que sofre quando é atacada pelo processo de corrosão é característico para cada forma de corrosão. Elas são apresentadas de acordo com sua forma de ataque, causas e mecanismos e aparência. As mais conhecidas e importantes são: corrosão uniforme, por frestas, intergranular, fragilização pelo hidrogênio, fraturante, galvânica e por pites (Gentil, 1996).

Na *corrosão uniforme*, a superfície metálica perde massa de maneira praticamente uniforme em toda sua extensão, É também chamada de corrosão generalizada. Ela é de fácil detecção

e, por ser visível, é a menos perigosa de todas. Exemplo dessa corrosão é o enferrujamento do aço em contato com a atmosfera e o ataque químico de um metal por um ácido.

A *corrosão por frestas* é perfurante e provoca perda de massa no material. Sempre ocorre esse tipo de corrosão quando estiverem presentes duas superfícies metálicas superpostas ou próximas, formando frestas entre si e nas quais a água pode ficar aprisionada como, por exemplo, quando chapas metálicas são empilhadas e armazenadas em local úmido. Outro fato em que ocorre essa corrosão é em depósitos de materiais não metálicos sobre a superfície metálica, como, por exemplo, precipitados, sujidades, areias ou incrustação de material biológico.

Corrosão intergranular é também chamada intercristalina, começa na superfície e se aprofunda, entre os grãos da microestrutura do metal. Ele perde suas propriedades mecânicas e sofre fraturas quando há esforços mecânicos, ocorrendo a *corrosão sob tensão fraturante* que é a forma mais grave de corrosão. Exemplo da corrosão intergranular é o que ocorre no aço inoxidável soldado eletricamente: a corrosão localiza-se na região próxima à solda.

Na *fragilização pelo hidrogênio*, os materiais metálicos de elevada resistência mecânica tornam-se frágeis, isto é, quebram-se com relativa facilidade, quando absorvem hidrogênio atômico que penetram na superfície do metal. Como ele tem pequeno volume atômico, ele penetra em inclusões ou espaços vazios, se transforma em hidrogênio molecular exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

A *corrosão galvânica* ocorre quando um metal é eletricamente conectado a outro metal mais nobre e o conjunto estabelece contato com meio aquoso, desta forma há corrosão daquele menos nobre.

A *corrosão por pites* é uma forma de ataque localizado da superfície passiva do metal em que há interações específicas entre certos ânions agressivos (principalmente Cl^- , Br^- , I^-) da solução ou eletrólito e o filme passivo. Essa interação conduz à formação de pequenas

cavidades (pites) no metal, de diâmetro de algumas dezenas de micrômetros e de profundidade que depende das condições de ensaio (Gemelli, 2001). Ocorre em determinados pontos da superfície do material podendo o restante da área não sofrer alteração alguma. Assim, áreas ativas e passivas coexistem na mesma superfície (Sudesh, 2007). A formação do pite pode ser considerada como um conjunto de etapas, que inclui: a quebra da camada passiva; a formação do pite metaestável; o crescimento para um pite estável ou desaparecimento do pite (Pardo *et al*, 2008).

A figura 3.1 mostra essas regiões prováveis de ocorrer formação de pites.

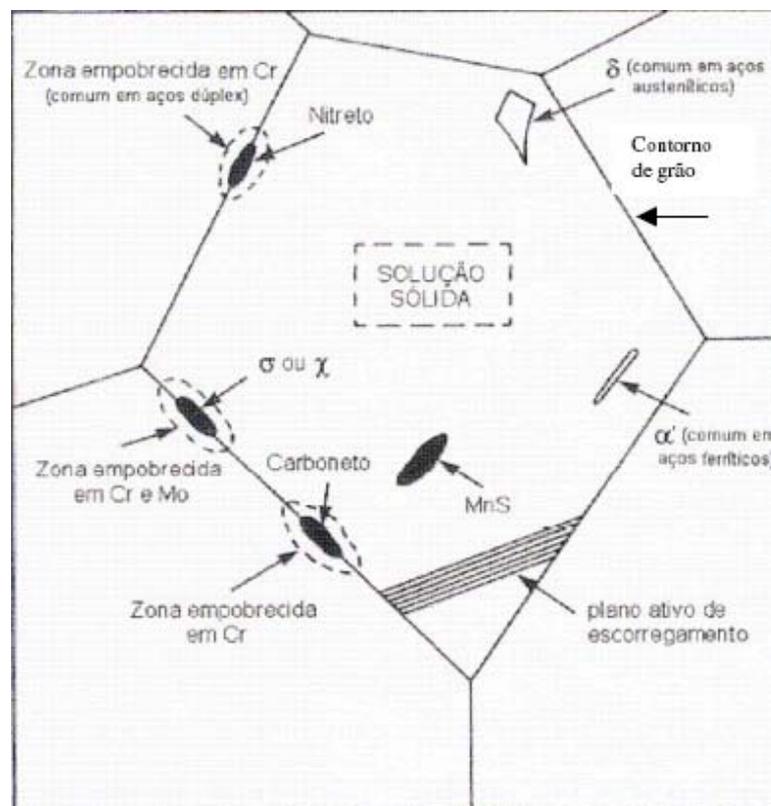


Figura 3.1- Regiões prováveis de ocorrência de formação de pites (Sedriks, 1986).

A quebra da película passiva, deste modo, pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais. Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite.

Mecanismo autocatalítico de propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser mais bem entendido analisando a Figura 3.2, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl. Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O₂ ocorre nas superfícies adjacentes que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para lá, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, $MCl + H_2O \rightarrow MOH + Cl^-$, tem-se elevada concentração de íons H⁺ (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, dentro do pite, pela reação: $M + H^+ \rightarrow M^{+} + 1/2H_2$. (Sedriks, 1996)

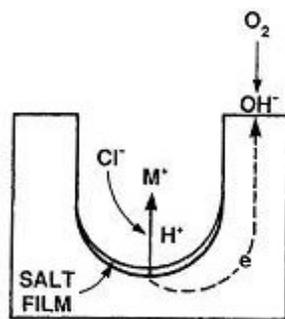


Figura 3.2 - Mecanismo de propagação por pite. (Sedriks, 1996)

A corrosão por pites pode ser estudada por diferentes métodos: por ataque químico em presença de um oxidante e/ou por medidas do potencial de pite (Cechini, 1990). Os ensaios químicos por imersão, por exemplo, são realizados em função da temperatura e, geralmente, em soluções de FeCl₃. Já os ensaios eletroquímicos de polarização anódica indicam o potencial de pite, que é de grande importância por permitir caracterizar eletroquimicamente a resistência à corrosão por pites.

A corrosão é um processo espontâneo e se não fosse a formação, a partir da oxidação da superfície do metal, de uma camada de óxido ou hidróxido, ocorreria a destruição completa e rápida de todo do metal. Entretanto, como já se sabe, a corrosão é um processo de superfície, assim, ela pode ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O

óxido ou hidróxido formado pode agir como uma barreira entre a solução e o metal diminuindo a sua velocidade de corrosão. Esse processo em que ocorre a formação do filme fino, aderente e protetor é chamado passivação.

O processo de passivação depende do material e do meio. De acordo com Gentil, 1996, alguns metais e ligas, por exemplo, alumínio, cromo, níquel, molibdênio e aços inoxidáveis passivam-se ao ar. Com a passividade, ocorre a diminuição da reatividade do metal e, portanto, também da perda de massa. A taxa de corrosão do metal é menor em uma faixa de potencial, de modo que o metal resiste satisfatoriamente em um meio no qual a corrosão é termodinamicamente favorável (Fontana, 1986). Um metal que tem a possibilidade de passivar-se, inicialmente se comporta como materiais que não se passivam, ou seja, sofrem oxidação de modo que com o aumento do potencial a taxa de dissolução do metal cresce. A figura 3.3 apresenta uma curva do comportamento típico de um metal ativo-passivo, que tem em toda sua extensão a corrosão do metal em andamento. Em potenciais mais elevados, a taxa de dissolução começa a decrescer continuamente até que a densidade de corrente de corrosão se mantenha praticamente constante independente do potencial em uma considerável faixa dessa grandeza. No gráfico, essa região corresponde a uma curva que se aproxima de uma reta vertical, como pode ser visto na região passiva da figura. Esses valores de potencial, maiores do que os da região ativa são ditos mais “nobres”. O limite da passivação é alcançado em potenciais mais altos onde ocorre o rompimento da camada passiva. Assim, desprotegido, o metal entra em contato com o meio novamente e a taxa de dissolução volta a crescer com o aumento do potencial, caracterizando a região transpassiva.

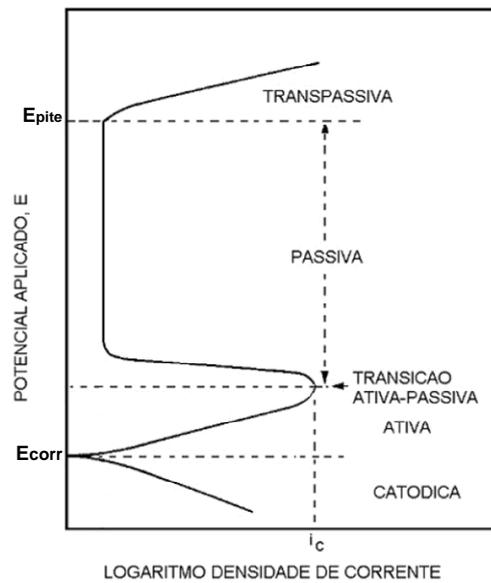


Figura 3.3 - Comportamento típico de um metal ativo-passivo. Fonte: Adaptado de Sedriks, 1996

A etapa do processo em que ocorre o rompimento do filme passivo a partir de um potencial específico é chamada potencial de pite, E_{pite} . Caso essa corrosão por pite não seja eliminada, espera-se pelo menos que o valor do E_{pite} seja o mais elevado possível de tal modo que ele seja mais difícilmente atingido em condições naturais (Junqueira *et al*, 2007). Sendo assim, é de grande importância a determinação desse parâmetro. Sabe-se que existem diferentes metodologias para avaliação da resistência à corrosão. Por exemplo, Cunto, 2005 utilizou espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica para avaliar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis em sistemas de exaustão de veículos. Pardo *et al*, 2008 utilizou, além de medidas eletroquímicas, ensaios com perda de massa, ou seja, métodos gravimétricos para obter mais informações sobre o efeito da adição de Mo e Mn no comportamento frente à corrosão dos aços austeníticos ABNT 304 e 316 em $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Além dessas metodologias, há outras metodologias para avaliação da corrosão de inoxidáveis tais como a de exposição em atmosfera natural e acelerada pela aspersão com solução de cloreto (Santandrea, 1999).

3.2.1 Potenciais Eletroquímicos

Por razões termodinâmicas, um metal imerso numa dada solução tende a converter-se na sua forma oxidada e reações eletroquímicas características da interface metal/solução ocorrem uniforme ou não uniformemente na superfície do metal (que é chamado eletrodo) envolvendo transferência do íon metálico para a solução (Princeton Applied Research – Corr 4). Essa solução carregada ionicamente é chamada eletrólito. Como resultado da reação, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura especial que é chamada de dupla camada. Nesta camada, fatores tais como a separação de cargas entre elétrons no metal e íons em solução, interações dos íons com as moléculas de água, adsorção dos íons no eletrodo e difusão das espécies têm grande importância (Metals Handbook, 1987).

As reações que ocorrem na dupla camada elétrica criam um potencial eletroquímico chamado potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto (OCP – Open Circuit Potential), medido em volts, na interface metal/solução. E_{corr} pode ser definido como o potencial no qual a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução. Nesse potencial, a corrente elétrica que circula entre a área anódica e a área catódica do eletrodo é chamada corrente de corrosão (I_{corr}) (Gemelli, 2001).

É importante salientar que o potencial de corrosão, E_{corr} da interface metal/solução não pode ser medido diretamente. Esse potencial é medido de acordo com uma diferença de energia, logo, o E_{corr} pode apenas ser comparado a um sistema de referência de potencial conhecido e assim ser medido indiretamente. Por esse motivo, é necessária a escolha de um eletrodo como o zero na escala de potencial. Por convenção esse eletrodo é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ou Standard Hydrogen Electrode (SHE).

A partir do eletrodo de hidrogênio, foi possível designar valores para os demais eletrodos onde o SHE é tomado como zero e os outros são expressos com relação a esta referência (Trethewey, 1992). Esse eletrodo de hidrogênio é difícil de preparar e de utilização delicada (Gemelli, 2001). Logo, há outros eletrodos de referência (E_{ref}) utilizados como, por exemplo, o de calomelano, prata/cloreto de prata como indicados na tabela III.1. Nela estão

apresentados os potenciais reversíveis de diferentes eletrodos de referência com relação ao eletrodo de hidrogênio.

Tabela III.1 - Potenciais reversíveis de eletrodos de referência com relação ao eletrodo de hidrogênio (25° C). Fonte: Gemelli, 2001.

Eletrodo	Eletrólito	Reação de eletrodo	E (V)
Calomelano	KCl, saturado	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,241
	KCl, 1M		0,280
	KCl, 0,1M		0,333
Sulfato mercurioso	K_2SO_4 , saturado	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{SO}_4^{2-}$	0,658
Óxido de mercúrio	NaOH, 1M	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
Cloreto de prata	KCl, saturado	$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag}^+ \text{Cl}^-$	0,195
Sulfato de cobre	CuSO_4 , saturado	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,316

Com relação ao eletrodo saturado de calomelano, há a opção de se acoplar um capilar de Luggin na sua extremidade. Esse capilar age como uma barreira entre a solução de trabalho do eletrodo de calomelano (KCl) e a solução em que se encontra o eletrodo de trabalho (condensado de álcool sintético) impedindo que as duas se misturem, mas não impedindo que ocorra a transferência de cargas elétricas (Wolyneć, 2002). Um outro eletrodo utilizado é o chamado eletrodo de quase-referência de prata (EQRP). Esse se trata basicamente de um fio de prata imerso na solução de estudo. A vantagem da utilização deste é a baixa resistência elétrica, entretanto ele pode variar seu potencial entre 10 a 20mV. Outra vantagem é o fato de não estar imerso em uma solução salina, não há interferência de cloreto no eletrólito em questão. Assim, ao serem analisados eletrólitos com baixa concentração de cloreto não ocorrerá contaminação do cloreto da solução salina presente na maioria dos outros eletrodos de referência não ocorrendo, portanto, alterações dos resultados da análise em questão (Brett, 1993)

3.2.2 Polarização eletroquímica

Muitas são as causas da polarização. Além de contatos galvânicos, pode ocorrer: pela presença de meio oxidante, pela diferença de concentração iônica, pela diferença de temperatura, pela diferença de aeração, por uma fonte externa (Gentil, 1996).

A polarização eletroquímica é um método de fundamental importância no estudo da corrosão. Para realização de ensaios de polarização são utilizados equipamentos eletrônicos especiais como potenciostatos/galvanostatos, fontes de tensão contínua, voltímetros de precisão entre outros. No potenciostato/galvanostato são controlados o potencial e a leitura da corrente de resposta em corrente do sistema, sendo que a aquisição desses dados é conduzida em um computador acoplado ao potenciostato e uma curva de potencial versus logaritmo da corrente, chamada de curva de polarização é obtida. Essas curvas (potencial versus corrente) podem ser de dois tipos: *potenciodinâmica*, na qual o potencial varia continuamente e a corrente de resposta é registrada e *potencioestática*, na qual o potencial varia descontinuamente, medindo-se a corrente correspondente após sua estabilização. Da mesma forma, as curvas de corrente controlada são também de dois tipos: *galvanocinética*, na qual a corrente varia continuamente com o tempo e registra-se o potencial e *galvanoestática*, na qual a corrente varia ponto a ponto e espera-se sua estabilização para registro do potencial (Fontana, 1986).

A amostra a ser estudada é mergulhada na solução dentro de uma célula eletroquímica que é um dispositivo usado para criar uma força eletromotora num condutor que separa as reações de oxidação e redução onde se procura reproduzir as condições encontradas em situações reais. Uma montagem clássica da célula é a chamada célula de três eletrodos, que consiste em um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. Nessa célula eletroquímica, o metal é o eletrodo de trabalho e o meio corrosivo é o eletrólito. Uma corrente circula entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, formado por um material inerte, tal como a platina. O potencial do eletrodo de trabalho é medido com relação a um eletrodo de referência, por exemplo, o eletrodo de prata-cloreto de prata. A corrente aplicada equivale à diferença entre a corrente correspondente ao processo de redução e aquela correspondente ao processo de oxidação (Princeton Applied Research – Corr 1).

Quando os eletrodos da célula eletroquímica são conectados, ocorrem processos de oxidação e redução e os potenciais desses eletrodos não permanecerão constantes nos valores de potenciais de equilíbrio referenciais, mas irão variar com o tempo. Essa diferença entre o potencial de equilíbrio tabelado e o real medido é chamada polarização. Polarização pode ser definida como um afastamento do potencial de eletrodo como resultado de uma corrente global. Uma medida da polarização é a sobrevoltagem, η , definida como o potencial do eletrodo menos o potencial de equilíbrio de corrosão (Fontana, 1986).

A polarização (η) é decorrente de uma barreira energética à transferência eletrônica (energia de ativação) e foi verificada empiricamente por Tafel, levando à equação:

$$\eta_{\text{anódico}} = \beta_a \cdot \log(I/I_0) \quad (3.1)$$

$$\eta_{\text{c atódica}} = \beta_c \cdot \log(I/I_0) \quad (3.2)$$

na qual η é a sobrevoltagem; β_a e β_c são as constantes anódica e catódica de Tafel, respectivamente que englobam temperatura, constante dos gases, número de oxidação da espécie eletroativa, a constante de Faraday e o efeito da barreira de energia da reação; I é a densidade de corrente (corrente por unidade de área) e I_0 é a densidade de corrente de troca, correspondente ao potencial de equilíbrio do sistema (potencial de corrosão). Na figura 3.4, as constantes de Tafel são representadas pelas retas lineares sobre a curva de potencial. Por essas equações, o gráfico η (ou E , potencial) versus $\log I$ fornece duas retas, referentes aos processos de redução e oxidação. No ponto de interseção das retas de Tafel, tem-se:

$$E = E_{\text{corr}} \text{ (ou } \eta = 0) \quad (3.3)$$

$$|I_{\text{anódico}}| = |I_{\text{catódica}}| = I_{\text{corr}} \quad (3.4)$$

A partir das curvas de polarização da figura 3.4 podem ser obtidas as relações entre o potencial e a corrente.

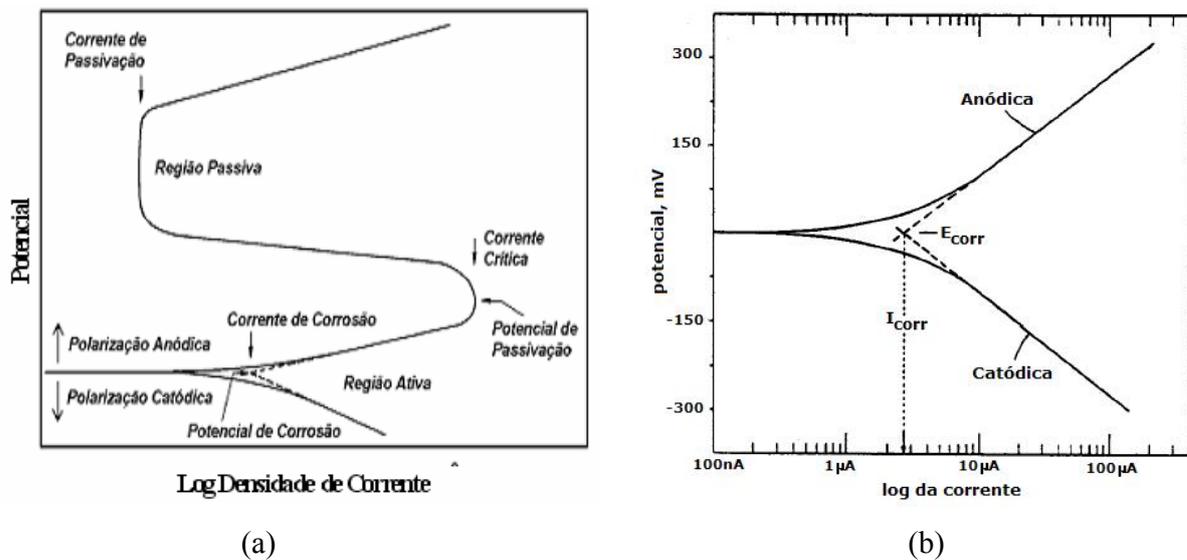


Figura 3.4 - (a) Representação esquemática de uma curva completa de polarização. Fonte: adaptado de Szklarska, 1986, (b) Região da curva de polarização onde está representada graficamente da Lei de Tafel. Fonte: adaptado de Princeton Applied Research – Corr 1,

Na prática, a curva de polarização, potencial (ou sobrevoltagem) versus o logaritmo da densidade de corrente se aproxima das retas de Tafel dentro de uma faixa de potencial de corrosão, de aproximadamente $\pm 50\text{mV}$, onde a curva experimental se sobrepõe à curva de polarização real. Esta região de linearidade é conhecida como região de Tafel.

A análise das curvas de polarização permite obter parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais frente à corrosão tais como, potencial de corrosão, taxa de corrosão, resistência à polarização e potencial de pite abaixo definidos:

- E_{corr} (potencial de corrosão): obtido por regressão linear na direção do ponto inicial de inclinação da curva. O intercepto da reta no eixo dos potenciais fornece o valor de E_{corr} .
- R_p , que pode ser definido como a resistência do material à polarização durante a aplicação de um potencial externo. Numa faixa de $\pm 20\text{mV}$ do potencial de corrosão, é observado que o potencial do eletrodo é uma função linear da corrente aplicada

(Fontana, 1986). A curva plotada é o potencial aplicado versus a medida da corrente. Desta forma, a inclinação do gráfico fornece o valor de R_p

- $E_{p_{ite}}$, potencial de pite: também referido como potencial de ruptura do filme, é determinado graficamente pela identificação do potencial em que a densidade de corrente deixa de ser constante e volta a crescer com o aumento do potencial.

3.3 Metalografia

A metalografia consiste no estudo microscópico das características estruturais e microestruturais de um metal ou uma liga. Trata-se da determinação da estrutura cristalina dos materiais, do tamanho dos grãos que o compõe, do tamanho, forma e distribuição das várias fases e inclusões presente. Estas características são intimamente relacionadas às propriedades do material (Colpaert, 1959).

A maioria dos metais apresenta-se na forma policristalina, isto é, sua microestrutura consiste de muitas regiões cristalinas pequenas, cada uma com uma orientação cristalográfica distinta e o que separa dois grãos ou cristais é chamado de contorno de grão. Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão, conseqüentemente, existe uma energia de superfície, e a magnitude desta energia é uma função do grau de desorientação. Os contornos de grão são quimicamente ativos, e átomos de impureza com freqüência segregam preferencialmente ao longo desses contornos, devido aos seus maiores estados de energia. A energia interfacial total é menor em materiais com grãos grandes ou grosseiros do que em materiais com grãos mais finos, uma vez que existe menos área de contorno total naqueles primeiros. O tamanho de grão é determinado quando as propriedades de um material policristalino são consideradas. Existem técnicas para a determinação do contorno de grão uma delas é aquela desenvolvida pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - American Society for Testing and Materials) descrito na norma ASTM E 112-96. A ASTM preparou vários quadros de comparação padronizados, todos contendo diferentes tamanhos médios de grão. A cada um deles é atribuído um número, que varia entre 0 e 18, e que é conhecido por número do

tamanho de grão; quanto maior for este número, menor será o tamanho dos grãos em uma amostra (Callister, 2002).

A importância desse exame decorre do fato de que as propriedades de um metal, especialmente as mecânicas, dependem não só da sua composição química como também da sua microestrutura. Se por um lado, a análise química revela de que se compõe o metal, os exames metalográficos fornecem preciosas informações sobre como o metal adquiriu as propriedades que apresenta.

Com o auxílio de uma técnica apropriada (MO, MEV, MFA, MET, etc.), consegue-se tornar visível a microestrutura do material.

Microscopia ótica (MO)

A análise microestrutural é muito importante por permitir:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica, a Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão e a Difração de Raios-X.

A diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura caracteriza a técnica de microscopia ótica que permite um aumento da superfície do material analisado de até 2000 vezes. A análise de microscopia ótica permite a quantificação e caracterização da corrosão, morfologia e tipo, observada após um ensaio de corrosão, além da microestrutura de seções da amostra, tamanho de grão e determinação de inclusões. A microscopia ótica é a técnica mais comumente usada por ser uma técnica barata, facilmente disponível e bastante informativa. As observações são geralmente feitas com ampliações na faixa de 50 a 1000 vezes.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta valiosa para a quantificação e caracterização da corrosão. Nessa técnica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz como no MO. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas irão fornecer informações características sobre a amostra tais como topografia da superfície, composição química e cristalografia. Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados, inclusões e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e, principalmente, devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS).

A vantagem dessa técnica comparada a da microscopia ótica está na possibilidade de ampliação da imagem, que pode atingir até 900.000 vezes dependendo da configuração do microscópio. Assim, pequenos detalhes estruturais podem ser analisados.

Microscopia de Força Atômica (MFA)

Há poucos métodos experimentais para avaliar a medida *in situ* do estágio inicial da corrosão localizada. Um deles é a microscopia de força atômica, método classificado como microscopia de varredura por sonda (SPM), que usa a força interatômica repulsiva para controlar a deflexão de uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade de sonda) em relação à superfície da amostra (Williford *et al*, 2000). O movimento da varredura é controlado por um tubo piezelétrico. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada pela reflexão de um feixe de laser atrás da alavanca, cujo sinal é enviado para um fotodetector. A formação das imagens topográficas é obtida através das diferenças de voltagem no fotodetector (Neves *et al*, 1998, Neves *et al*, 1999). Há três modos de operação que são: contato, não contato e contato intermitente. No modo contato a sonda varre em contato com a superfície da amostra. Amostras muito macias podem ter suas superfícies danificadas pelo atrito com a sonda. Nesse caso, usa-se o modo não-contato, onde a sonda não toca a superfície da amostra. Entretanto a resolução espacial é inferior a do modo contato. Já o modo contato intermitente a sonda oscila sobre a amostra ora tocando a superfície ora não, se conseguindo altas resoluções espaciais sem alterar a superfície da amostra. Este modo é mais utilizado em amostras macias, viscosas ou frágeis, para evitar danos em sua superfície.

O microscópio de Força Atômica fornece informações quantitativas nas três direções e possibilita a reconstrução exata dos aspectos morfológicos tridimensionais da superfície da amostra, tais como inclusões, precipitados e contornos de grãos antes e depois da corrosão (Martin *et al*, 2007).

Sobre condições controladas cuidadosamente, a resolução do MFA é tipicamente na faixa de 0,3 – 1,0nm lateralmente, por isso, pequenas características como precipitados em contornos de grãos podem ser analisados com confiabilidade. Contornos de grãos podem ser facilmente observados na MFA. Martin *et al*, 2007 estudou a detecção do início do aparecimento de pites *in situ* por MFA em aço oxidável 304L.

Microscopia de Força Atômica por Sonda Kelvin (SKPFM)

Com a introdução de um modo de sonda kelvin nos modos de operação do MFA, a chamada microscopia de força atômica com sonda kelvin (SKPFM) passou a ser aplicado em diferentes áreas estendendo-se desde a ciência de corrosão até a microeletrônica e biociência (Rohwerder *et al*, 2003, Rohwerder *et al*, 2007). Essa técnica é baseada no método Kelvin para medida de potencial elétrico. No SKPFM, trabalha-se no modo não contato (Lift) de operação com pequenas modificações importantes.

- A sonda usada no modo de operação SKPFM tem que ser eletricamente condutiva para trabalhar no método Kelvin. Isto pode ser obtido com sondas de silício do MFA revestidos com uma fina camada metálica (Galembeck *et al*, 2006).
- São feitas duas varreduras simultâneas: uma de topografia e outra de potencial. A primeira é feita no modo contato intermitente para obtenção da topografia da superfície. A segunda varredura é feita para obtenção do potencial elétrico da superfície que é feita a uma distância de dezenas a centenas de nanômetros da superfície com o mesmo perfil topográfico.

3.4 A indústria automobilística e os aços inoxidáveis

A indústria automobilística tem sempre buscado materiais que apresentem melhor custo-benefício. A substituição de determinadas partes dos automóveis de materiais tradicionais por aços inoxidáveis traz grandes vantagens como: redução de peso final do veículo, consequência das menores espessuras de peças fabricadas em aço inoxidável e também redução no consumo de combustível, maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão (Fujita, 1996).

A figura 3.5 abaixo mostra o sistema de exaustão de veículos bem como os principais componentes e a tendência de uso de materiais:

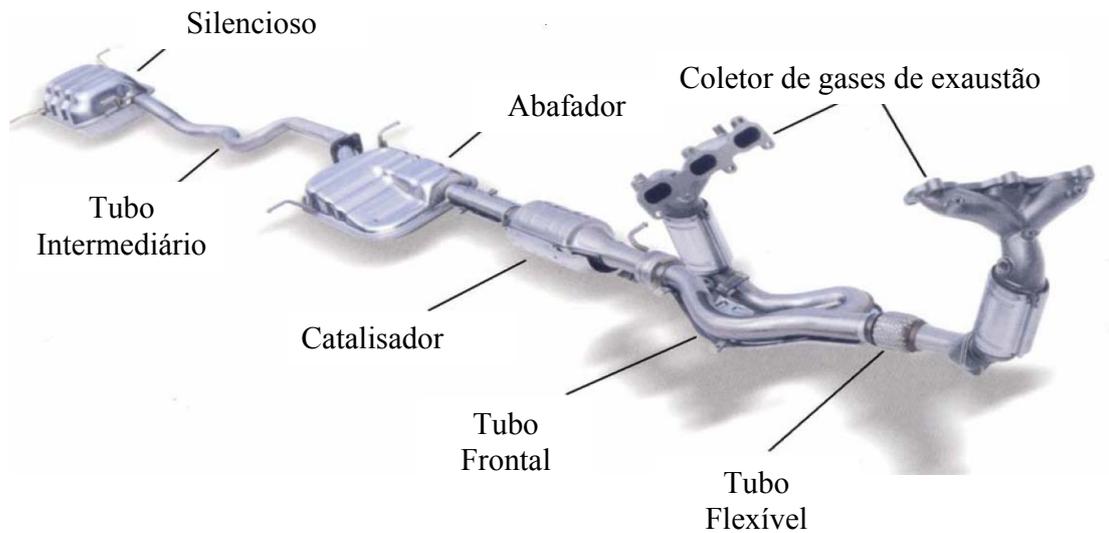


Figura 3.5 - Esquema de um sistema de exaustão de veículos com os seus principais componentes. Fonte: Faria, 2006.

Esse complexo sistema tecnológico presente em todos os veículos automotores, chamado sistema de exaustão, possui como funções principais: liberação eficiente dos gases provenientes da queima de combustível, redução dos ruídos inerentes aos motores de explosão, garantia de maior vida útil ao veículo, economia de combustível, redução da emissão de gases tóxicos dentre outros. Conforme a figura 3.5 acima, o sistema de exaustão é dividido em partes, a saber:

Tubo Frontal: 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.

Silenciador Intermediário (abafador): 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 (Sicap, 2010).

Devido ao funcionamento do motor, há liberação de produtos no sistema de exaustão, como é o caso do condensado de álcool, meio agressivo quando se refere à corrosão, deve-se atentar ao uso adequado de materiais para a sua fabricação. Devido às propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis ferríticos permitem uma redução efetiva da espessura de 2,65mm quando se usa o tubo de aço carbono para 1,50mm no tubo de 444/439 resultando em menor peso final do material. Os aços inox 444 e 439 possuem condutividade térmica superior à do 304, característica que permite que os dois aços ferríticos apresentem eficiência térmica superior quando comparados ao austenítico. Já os aços inoxidáveis austeníticos apresentam maior resistência à oxidação em altas temperaturas, entretanto, devido sua composição apresentar o elemento níquel, apresentam também maior custo (Siderurgia Brasil, 2006). Em geral, devido às características dos aços inoxidáveis, estes se tornaram importantes materiais de estudo para a utilização com necessidades de resistência mecânica, altas temperaturas e principalmente resistência à corrosão.

A tabela III.2 apresenta os dados de produção total de veículos automotores por tipo de combustível e a figura 3.6 apresenta os dados de produção total de veículos automotores (considerando somente aqueles movidos a álcool e a gasolina) e de venda de aços inoxidáveis (para a utilização no sistema de exaustão) até 2006.

Tabela III.2 - Dados de produção total de veículos automotores por tipo de combustível.

Fonte: Adaptado de Anfavea, 2008.

Ano	Automóveis		Combustível	
	Gasolina	Álcool	Flex	Diesel
1957	1.166	-	-	-
1958	3.831	-	-	-
1959	14.495	-	-	-
1960	42.619	-	-	-

1961	60.205	-	-	-
1962	83.876	-	-	-
1963	94.764	-	-	-
1964	104.710	-	-	-
1965	113.772	-	-	-
1966	128.821	-	-	-
1967	139.260	-	-	-
1968	165.045	-	-	-
1969	244.379	-	-	-
1970	306.915	-	-	-
1971	399.863	-	-	-
1972	471.055	-	-	-
1973	564.002	-	-	-
1974	691.310	-	-	-
1975	712.526	-	-	-
1976	765.291	-	-	-
1977	732.360	-	-	-
1978	871.170	-	-	-
1979	908.690	3.328	-	-
1980	693.901	239.251	-	-
1981	464.900	120.934	-	-
1982	407.859	214.406	-	50.324
1983	181.755	549.550	-	17.066
1984	174.052	496.653	-	8.681
1985	181.600	573.383	-	4.158
1986	191.042	619.854	-	4.256
1987	271.051	388.321	-	24.008
1988	288.419	492.967	-	1.025
1989	383.152	345.605	-	2.235
1990	590.764	71.523	-	797
1991	575.755	128.857	-	691
1992	647.941	163.127	-	4.891
1993	863.477	227.684	-	9.117
1994	1.120.755	120.177	-	7.841
1995	1.259.940	32.628	-	4.899
1996	1.444.604	6.373	-	7.599
1997	1.657.527	1.075	-	19.256
1998	1.220.123	1.188	-	32.705
1999	1.068.791	10.197	-	30.521
2000	1.315.885	9.428	-	36.408
2001	1.466.375	15.406	-	19.805
2002	1.456.354	48.022	-	15.909
2003	1.416.324	31.728	39.853	17.234
2004	1.499.118	49.796	282.706	31.160
2005	1.151.069	43.278	776.164	41.306
2006	815.849	758	1.249.062	26.334
2007	646.266	3	1.719.745	25.340
2008	534.949	-	1.984.941	25.839

Flex: Gasolina/álcool em qualquer mistura num único tanque de combustível

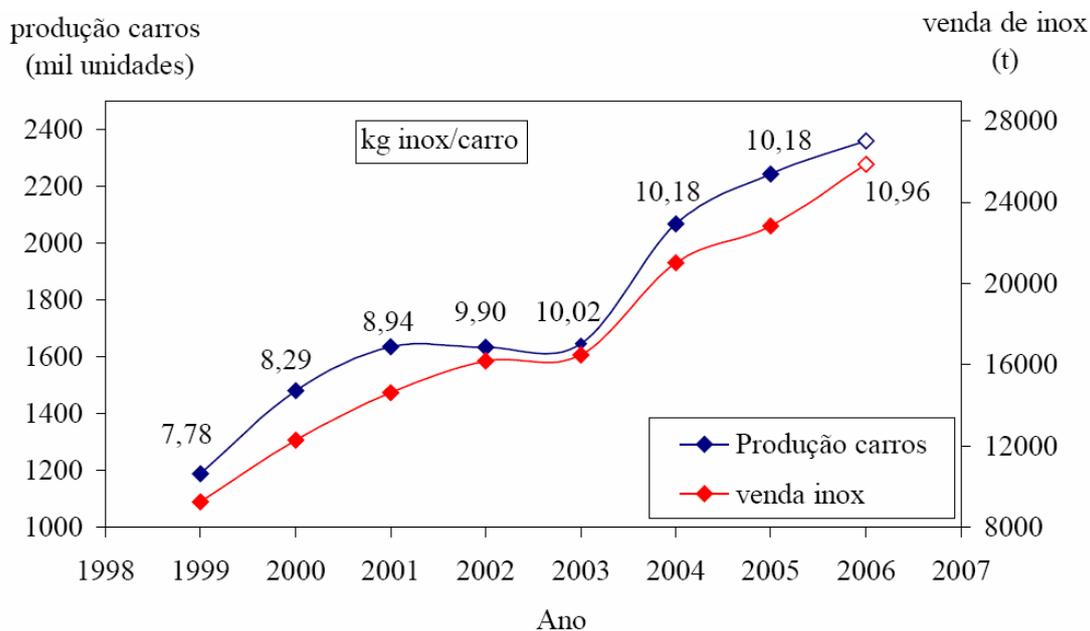


Figura 3.6 – Produção de veículos e venda de aço inoxidável para o sistema de exaustão (Faria, 2006).

Como pode ser observado na tabela III.2 houve um considerável aumento na produção de automóveis movidos a álcool a partir de 2005, o que sugere maior utilização de materiais resistentes a esse tipo de combustível. Na figura 3.6, percebe-se que a indústria automotiva cresceu significativamente a partir do ano de 2003 enquanto que, nesse mesmo período, houve também o crescimento da utilização de aço inoxidável no sistema de exaustão dos veículos. Assim, se faz necessário o estudo mais detalhado desses aços inoxidáveis utilizados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Composição química das amostras

Foram utilizadas, no presente estudo, amostras de aços inoxidáveis ABNT 304, ABNT 439 e ABNT 409 modificados pela ArcelorMittal Inox Brasil, designadas por A e H. Entretanto, ao longo desse trabalho, os aços utilizados serão referenciados por 304, 439, 409A e 409H, respectivamente. A composição química das amostras está apresentada na Tabela IV.1. A diferença entre os aços 409 comum (denominado 409H) e 409 modificado, (409A) está na composição química dos mesmos onde há uma pequena variação na concentração dos elementos de liga estabilizantes. O acabamento dos aços é o tipo ASTM 2D onde é retirado de bobinas e chapas laminadas a frio, tratadas termicamente e decapadas quimicamente.

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

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	*N ₂	(C+N)	Estabiliz.
304	0,044	1,11	0,45	0,028	0,003	18,21	8,03	0,055	0,01	0,00	471	916	-
439	0,010	0,16	0,39	0,031	0,0008	17,43	0,18	0,047	0,22	0,19	109	211	19,4**
409H	0,007	0,15	0,39	0,0243	0,0025	11,31	0,17	0,022	0,01	0,17	72	141	12,1***
409A	0,007	0,17	0,45	0,0201	0,0004	11,22	0,15	0,013	0,01	0,14	85	159	8,9***

(*) Em mg/L

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

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

As análises químicas foram conduzidas nos Laboratórios da Arcelor Mittal Inox Brasil

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Preparação metalográfica

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

som e secas com ar quente. Para evidenciar a microestrutura das amostras foram utilizados reagentes químicos adequados para cada tipo de amostra. A duração dos ataques das superfícies das amostras dependeu da concentração do reativo e da natureza e textura do material examinado. Os procedimentos utilizados para o ataque da superfície da amostra do aço 304 foram: o reagente glicerégia para o ataque por 30 segundos, em seguida houve o polimento em suspensão de sílica coloidal (OPS) sem hidróxido de potássio de 0,04 μ m por 1 minuto seguido novamente de ataque da superfície com glicerégia por mais 50 segundos. Para o aço 439, realizou-se o polimento com OPS por cerca de 5 minutos seguido de ataque com o reagente água-régia por 1 minuto. Já para os aços 409H e 409A foi realizado o polimento em OPS por 2 minutos seguido de ataque com o reagente Vilela durante 1 minuto.

4.2.2 Determinação do tamanho de grão

As amostras utilizadas para determinar o tamanho do grão foram preparadas conforme descrito no item 4.2.1, sendo fotografada com uma ampliação de 100x. O tamanho de grão foi expresso em termos do número do tamanho de grão no quadro cujos grãos mais se assemelharam àqueles na micrografia e também em micrômetros. A contagem do tamanho de grão foi realizada conforme norma ASTM E 112/96. Utilizou-se um microscópio Metaloplan da Leitz acoplado a um computador que utiliza um programa aplicativo específico para aquisição e tratamento de imagens *ImagePro* instalado no CETEC-MG

4.2.3 Análise de precipitados e inclusões

Nesse trabalho, foram adquiridas imagens de elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura da JEOL modelo 6360 LB com sistema de EDS acoplado, instalado nas dependências do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG. Para aquisição das imagens e coleta dos espectros no EDS foi utilizado um potencial de aceleração de 25 kV. Para buscar informações sobre a composição química das matrizes dos aços analisados e dos precipitados e inclusões utilizou-se um espectrômetro de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) acoplado ao MEV.

Foram também adquiridas em um microscópio de força atômica imagens topográficas no modo contato para apoio ao estudo da microestrutura dos aços em estudo e utilizou-se ainda uma sonda kelvin (SKPFM) no modo lift para formar imagens de diferença de potencial entre matriz, precipitados e inclusões. Nesta etapa, foi utilizado um microscópio de força atômica do tipo Dimension 3100 com um controlador NanoScope 3A instalado na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.

4.3 Medidas eletroquímicas

4.3.1 Preparação das amostras

As amostras dos quatro aços foram cortadas com área de 1cm². O verso da chapa foi fixado com tinta prata a um cabo elétrico de fios de cobre. Em seguida as amostras foram embutidas em uma resina que era a mistura na proporção de 3:1 de resina Colophny de fabricação da BDH e cera de abelha tipo Fluka Beewax da Sigma-Aldrich, em seguida lavadas com detergente e água e enxaguadas abundantemente com água destilada e secas com ar comprimido.

4.3.2 Preparo da solução sintética de condensado de álcool combustível

Foi preparada, em laboratório, uma solução sintética de condensado de álcool combustível baseada na composição química do condensado de álcool natural conforme estabelecido anteriormente por Prates *et al* (2009). É importante ressaltar que, devido à presença de alguns reagentes voláteis, há grande variação na concentração dos elementos presentes no condensado, entretanto, a concentração dos principais constituintes foi mantida. Foram considerados os valores máximos de concentração das faixas estabelecidas por estes autores, para os principais íons presentes no condensado natural. A tabela IV.2 apresenta a concentração dos ânions do condensado sintético utilizado nesse estudo. A coleta do condensado natural foi realizada segundo trabalhos anteriores (Prates, 2009).

Tabela IV.2 - Composição química dos ânions presentes no condensado sintético utilizado

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

A solução de condensado de álcool foi preparada utilizando-se os seguintes reagentes:

- 6,70mg de nitrito de sódio (NaNO₂)
- 25,40mg de sulfato de potássio (K₂SO₄)
- 38,56mg de cloreto de cálcio (CaCl₂)
- 2mL de etanol (CH₃OH)

Completando-se o volume de um balão volumétrico de 1 litro com água destilada.

A tabela com a concentração dos íons do condensado natural está no apêndice A.

O controle da composição química da solução sintética de condensado de álcool foi realizado pela determinação química de ânions por método de cromatografia iônica (Método 4110B) utilizando-se o Cromatógrafo Iônico Dionex, modelo ICS-90 e de cátions determinados em espectrômetro de emissão por plasma, marca Perkin Elmer, modelo ICP Optima 3000.

Condutividade dos eletrólitos

A condutividade da solução de cloreto de sódio 3% e da solução de condensado de álcool combustível foi medida através de um condutivímetro Orion 3 Star – Conductivity Benchtop da Thermo Scientific instalado no Laboratório de Colorimetria e Corrosão do CETEC-MG. Utilizou-se como solução de calibração um padrão de cloreto de sódio 692mg/L (condutividade 1413µS/cm).

4.3.3 Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica

O estudo eletroquímico dos aços foi realizado a partir de medidas do potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica anódica nas seguintes condições:

- Para amostras no estado como recebidas: solução aquosa de cloreto de sódio 3%, varredura de potencial de $-0,4V$ a $1,0V$ e solução de condensado de álcool sintético, com varredura de potencial de $-0,4V$ a $1,5V$, taxa de $1mV/s$.
- Para amostras polidas submetidas à riscamento: solução de sintética de condensado de álcool, varredura de potencial de $-0,4V$ a $1,5V$, taxa de $1mV/s$. No riscamento das amostras, utilizou-se o equipamento CSEM Revetest® - Sistema Automático de Ensaio de Riscamento (*Scratch Test*), com força de $1N$ e o comprimento do risco feito foi de $5mm$, utilizando-se penetrador Vickers 136° tipo pirâmide.
- Para amostras lixadas: solução sintética de condensado de álcool, varredura de potencial de $-0,4V$ a $1,2V$, taxa de $0,167mV/s$. Para lixar as amostras foram utilizadas as lixas d'água de 320 a 600 mesh aguardando-se um período de um mínimo 12 horas após as amostras serem lixadas para assim serem realizados os ensaios potenciodinâmicos.

Os ensaios de polarização foram realizados com base na norma ASTM G 5/94. As amostras foram embutidas e, em seguida, lavadas e desaeradas com nitrogênio gasoso por 30 minutos. Os ensaios foram conduzidos em um sistema potenciostato/galvanostato PGSTAT 20 da AUTOLAB. Foi utilizada uma célula eletroquímica provida de três eletrodos onde se utilizou como eletrodo de trabalho os aços inoxidáveis 304, 439, 409A e 409H, uma chapa de platina como contra-eletrodo e como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de quase-referência de prata (EQRP). Como eletrólito foram utilizadas: solução sintética de condensado de álcool e solução de cloreto de sódio 3%. O eletrodo de trabalho ficou com a face a ser polarizada voltada para o eletrodo de referência. O mínimo de cinco curvas de polarização anódica foram levantadas para cada tipo de aço na temperatura ambiente. A varredura do potencial sempre iniciou-se após 5 minutos de imersão. Os dados de potenciais aplicados e das correntes medidas foram exportados para uma planilha do Microsoft Excel. A partir do gráfico de potencial versus logaritmo da densidade de corrente foram determinados os parâmetros eletroquímicos. Para se evitarem correntes de interferência, o sistema foi colocado numa gaiola de Faraday (figura 4.1).

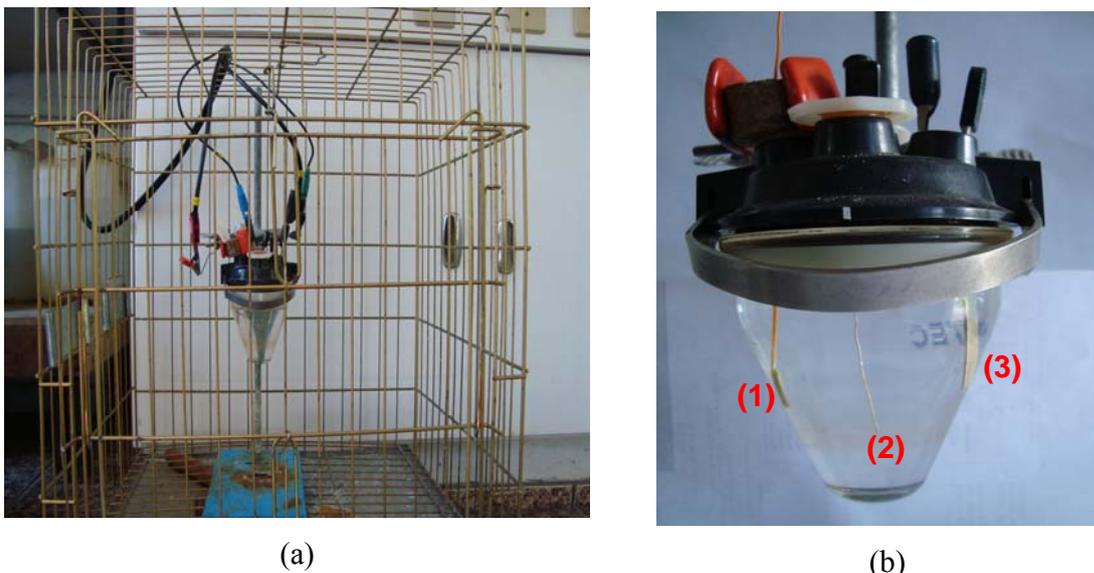


Figura 4.1 – Montagem da célula eletroquímica (a) Vista dispositivo experimental : célula eletroquímica inserida em uma gaiola de Faraday (b) identificando os eletrodos inseridos: (1) eletrodo de trabalho representado pela amostra embutida, (2) eletrodo de quase-referência de prata, (3) chapa de platina como contra-eletrodo.

A medida de potencial em circuito aberto foi realizada em solução de condensado de álcool e cloreto de sódio 3%. A varredura do potencial foi cerca de $\pm 100\text{mv}$ do potencial de corrosão. Esse ensaio foi feito em quatro replicatas. Obteve-se um gráfico de potencial versus tempo para análise da medida do potencial de circuito aberto.

4.3.4 Controle do nível de cloreto na solução de condensado sintético de álcool combustível

Ao serem realizados os testes de polarização, percebeu-se a contaminação do eletrólito pelo aumento do teor do íon cloreto na solução do condensado. Essa contaminação foi proveniente da solução de KCl onde estava imerso o eletrodo de referência utilizado inicialmente que era o eletrodo saturado de calomelano (ESC) durante o período de imersão na solução sintética de condensado de álcool. Para equacionar tal problema, foram conduzidos ensaios de polarização anódica com outros eletrodos de referência.

Para seleção de um eletrodo que não contaminasse a solução do condensado sintético de álcool foram realizados ensaios de polarização com a seguinte configuração de célula: o aço 439 como eletrodo de trabalho, uma chapa de platina como contra-eletrodo e utilizando alternativamente três tipos de eletrodos de referência: eletrodo saturado de calomelano, eletrodo saturado de calomelano com capilar de Luggin acoplado e eletrodo de quase-referência de prata (EQRP).

A velocidade de varredura utilizada foi de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para a análise da contaminação do eletrólito pelos eletrodos de referência utilizou-se o mesmo cromatógrafo utilizado no item 4.3.2. Foram determinados os íons: cloreto, nitrito, nitrato e sulfeto. Os resultados foram analisados comparativamente para apoiar o processo de seleção do eletrodo de referência que resultasse na menor contaminação da solução sintética do condensado de álcool.

4.4 Imersão em cloreto férrico

O ensaio de imersão foi realizado com base na norma ASTM G 48/76 utilizando-se amostras dos aços inoxidáveis 304, 439, 409A e 409H. Essas amostras foram cortadas em dimensões de 2,5x5,0cm e lixadas com lixa d'água de 240mesh. A largura e o comprimento das amostras foram medidos com um paquímetro de precisão 0,01mm. Foi feita a limpeza das amostras utilizando-se um equipamento de ultra-som por cerca de 10 minutos e secagem em ar comprimido. Em seguida essas amostras foram pesadas em balança analítica de 0,00001g de precisão utilizando-se a balança Sartorius, modelo BP 210 D. Foram utilizados 500mL de solução de cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentração 6% em massa por um período de 72 horas em temperatura ambiente. As amostras foram imersas na solução de tal forma que as mesmas ficaram na posição vertical. Após o ensaio, as amostras foram limpas com escova de nylon sob água corrente e, em seguida, levadas novamente ao ultra-som por cerca de 10 minutos para serem pesadas posteriormente. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise microestrutural

5.1.1 Tamanho de grão

A figura 5.1 apresenta as imagens de microscopia ótica dos aços estudados. A tabela V.1 apresenta os tamanhos de grão medidos para cada aço.

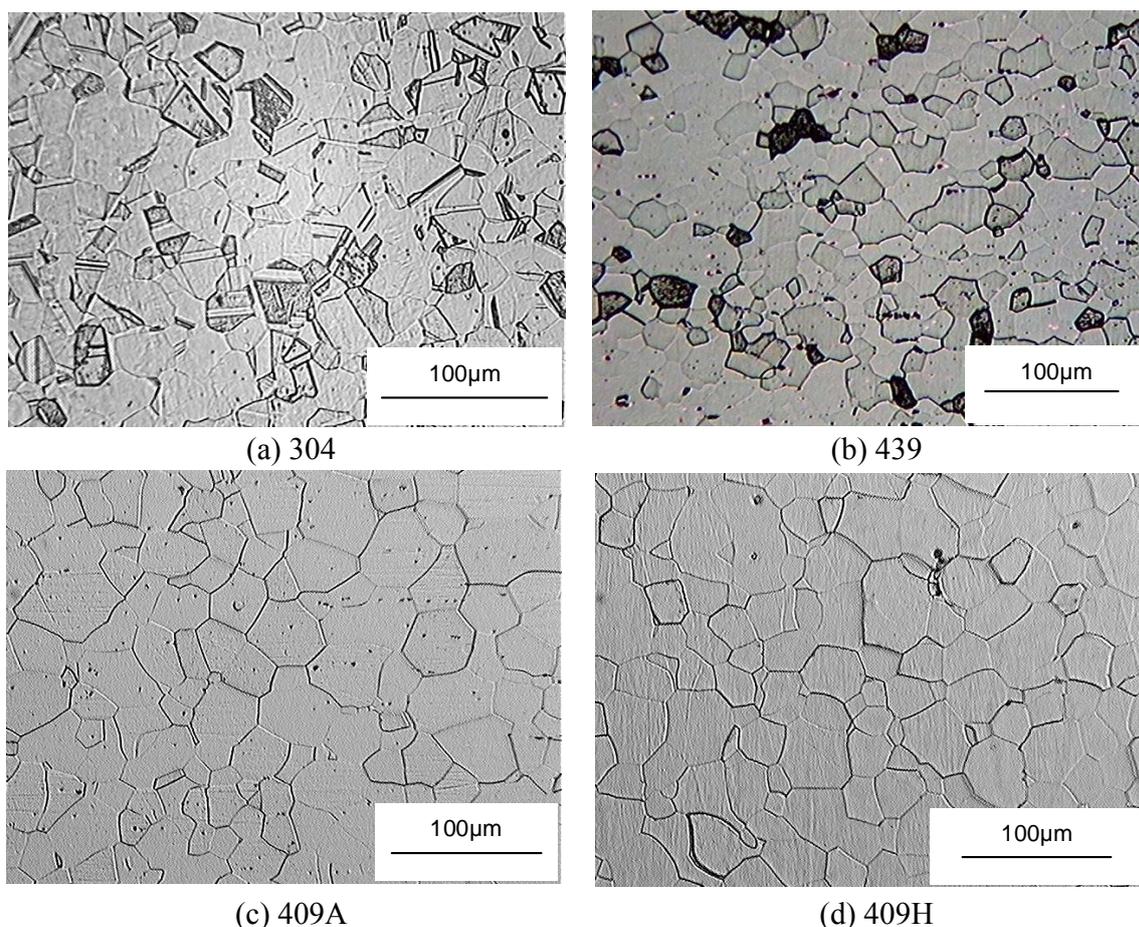


Figura 5.1 – Micrografia ótica com os contornos de grãos revelados para os aços (a) 304, (b) 439, (c) 409A, (d) 409H

A figura 5.1 (a) corresponde ao aço 304 e sua microestrutura é composta de matriz austenítica com presença de maclas. Já as figuras 5.1(b, c, d) apresentam as imagens dos aços 439, 409H e 409A que possuem microestrutura composta por matriz ferrítica com presença de precipitados. O tamanho de grão medido é mostrado na tabela V.I.

Tabela V.1 - Tamanhos de grãos de amostras dos aços 304, 439, 409A e 409H.

Tipo de aço	Tamanho grão (ASTM)*	Tamanho grão (μm) *
304	8.6	17,1
439	8.8	17,3
409A	7.4	24,8
409H	7.5	24,7

*Média de dez repetições

5.1.2 Análise de precipitados e de inclusões

Nas figuras 5.2 a 5.7 estão apresentados os espectros representativos de energia dispersiva da matriz e das segundas fases (precipitados e/ou inclusões) dos aços estudados.

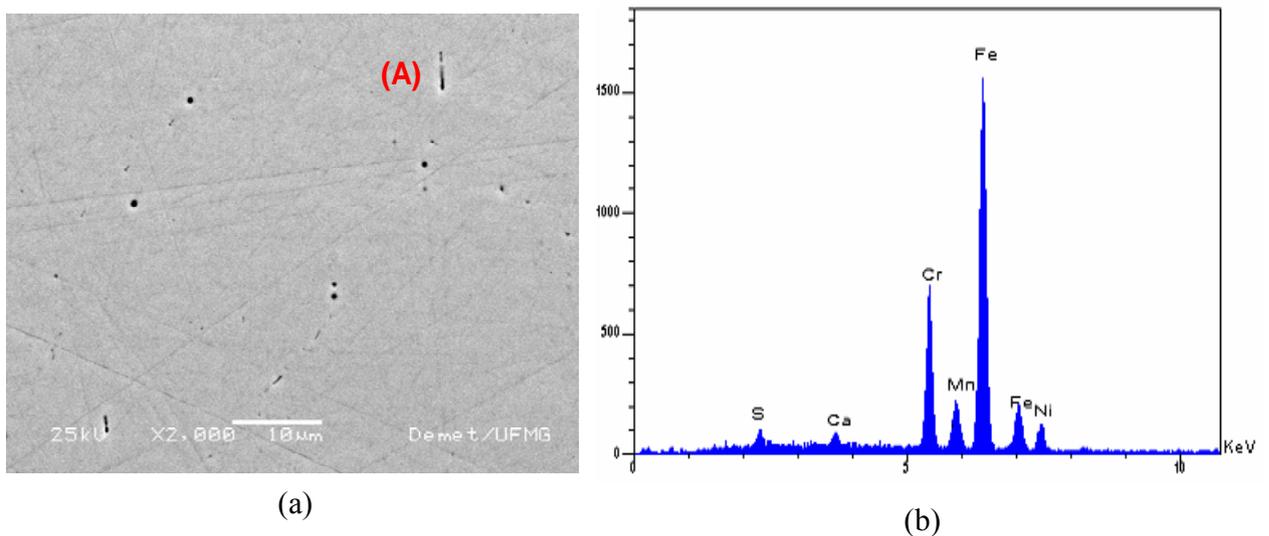
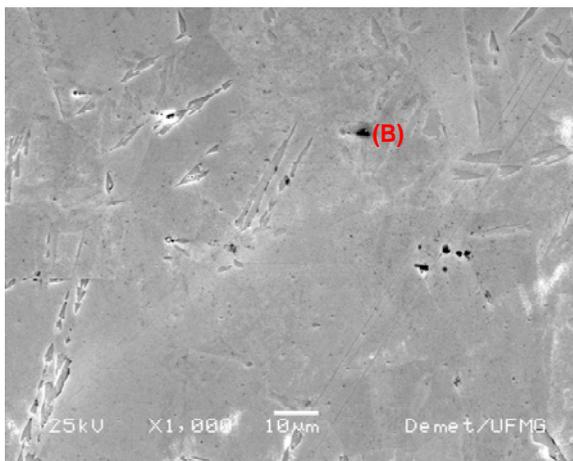
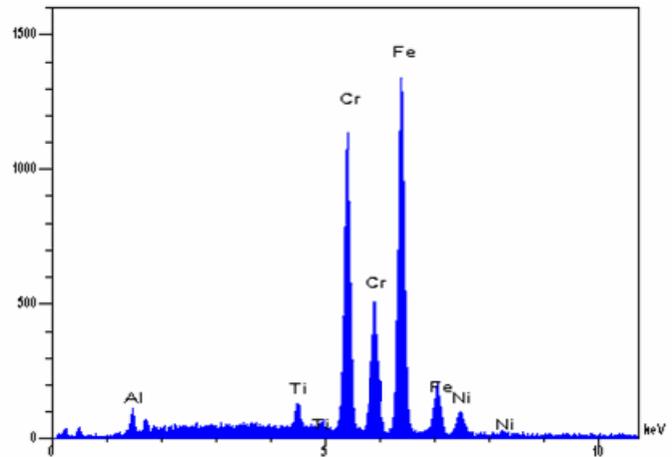


Figura 5.2 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 304 com a superfície lixada e polida; (b) Espectro de energia dispersiva da região A.

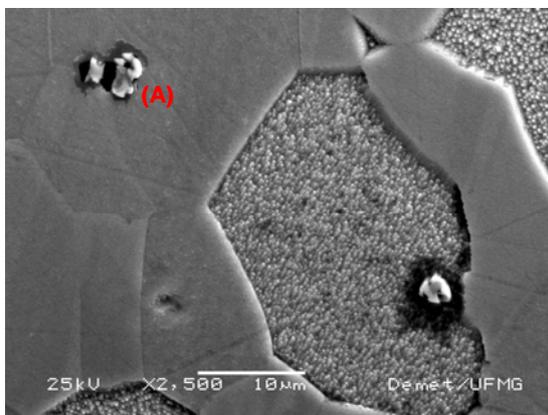


(a)

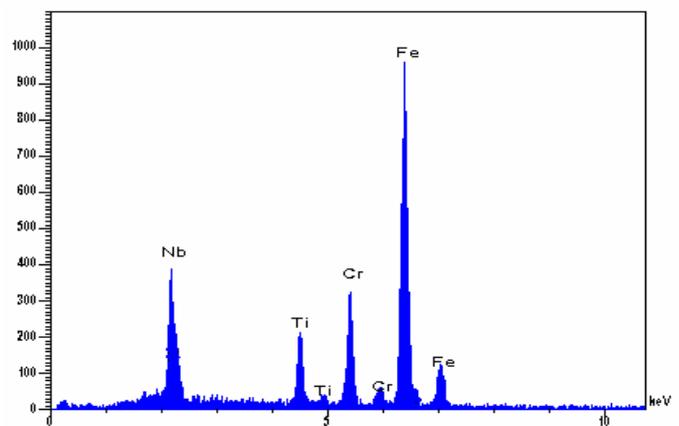


(b)

Figura 5.3 – (a) Micrografia do aço 304 com a superfície atacada (b), Espectro de energia dispersiva da região B.

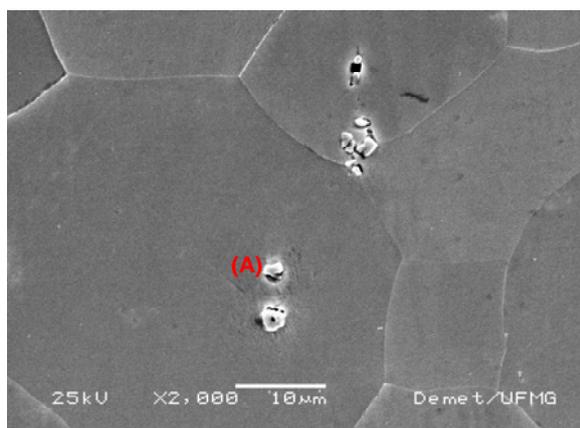


(a)

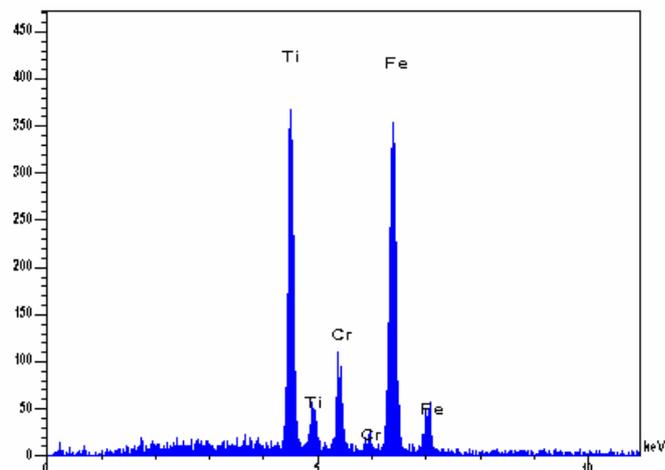


(b)

Figura 5.4 –(a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 439 com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.

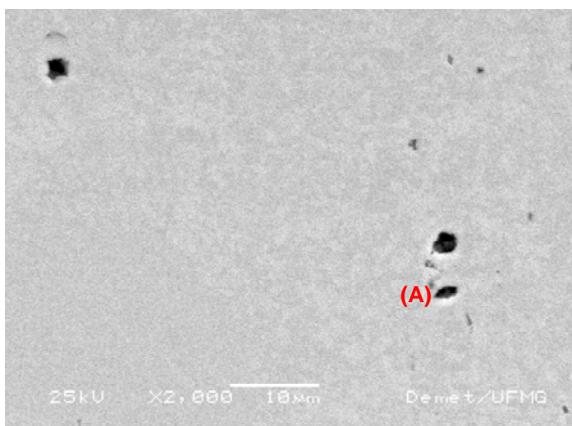


(a)

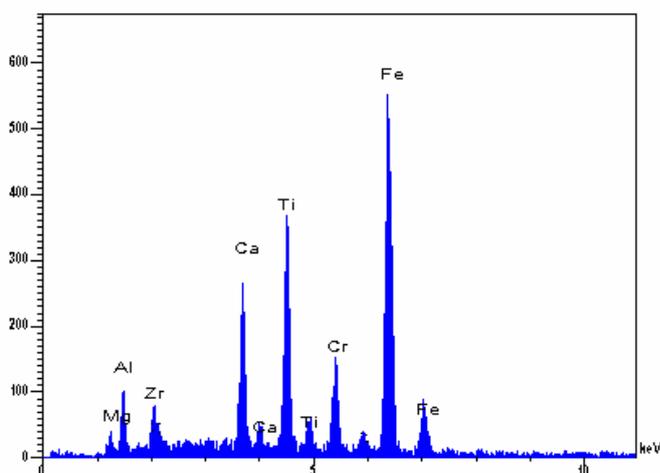


(b)

Figura 5.5 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409H com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.



(a)



(b)

Figura 5.6 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409H com a superfície polida, (b) Espectro de energia dispersiva da região A.

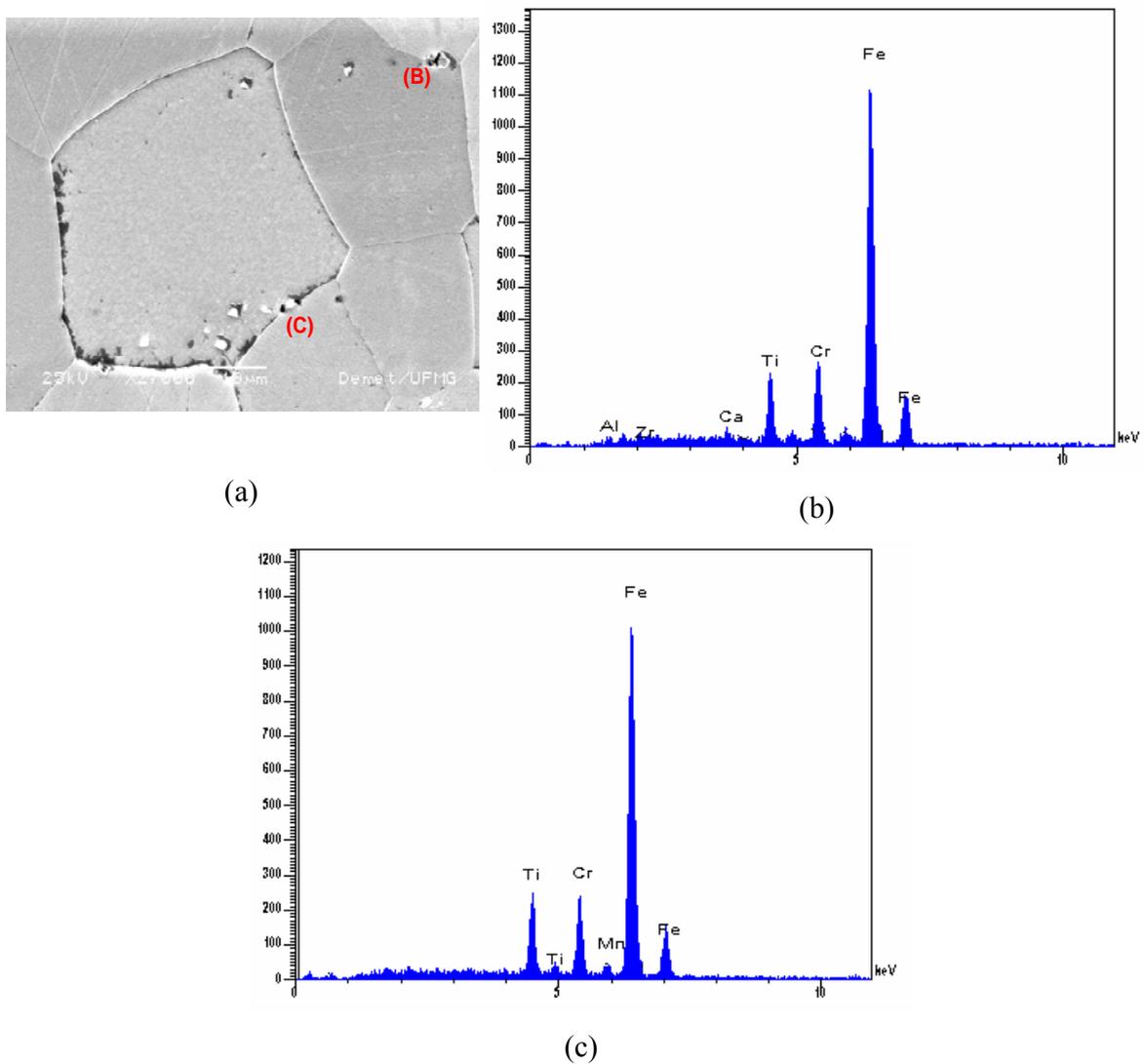


Figura 5.7 – (a) Micrografia eletrônica de varredura do aço 409A com a superfície atacada, (b) Espectro de energia dispersiva da região B, (c) Espectro de energia dispersiva da região C.

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

Estudos anteriores (Sudesh *et al*, 2007, Pardo *et al*, 2008) comentam que próximo a essas segundas fases presentes nos aços estão os pontos preferenciais de formação de pites e que pode ter sido causado pela diferença de potencial existente entre a matriz e essas partículas intermetálicas, criando-se um par galvânico naquele ponto. Ryan *et al*, (2002) forneceram uma evidência micro analítica que regiões de depleção de cromo ocorrem em torno de inclusões de sulfeto e então levantou a hipótese que isso fosse a causa da iniciação de pites em torno das inclusões. Entretanto, Meng e colaboradores, (2004) não encontraram nenhuma evidência para depleção de cromo em torno de inclusões de sulfeto de manganês, mesmo em amostras idênticas àquelas usadas por Ryan *et al*, (2002). No entanto, Ryan *et al*, (2002) pontuaram que depleções de cromo ocorrem apenas em uma pequena porcentagem de inclusões e, então, possivelmente, esse local foi perdido nos trabalhos de Meng. Ke e Alkire (1995) encontraram que o crescimento dos pites ocorre apenas próximo a inclusões de tamanho de cerca de 0,7 μm . Esses trabalhos estão ainda em discussão. Outros tipos de microestruturas tais como inclusões de óxidos (Baker *et al*, 1992) e carbonetos encontrados nas amostras dos aços em estudo também podem ser locais propícios à formação de pites.

Uma possível técnica a ser utilizada para certificar a diferença de potencial entre duas ou mais fases presentes na amostra é a microscopia de força atômica por sonda Kelvin (SKPFM). Imagens de topografia e potencial obtidas por esta técnica para o aço 439 e para o aço 409A em regiões com presença de outras fases estão apresentados nas figuras 5.8 e 5.9 respectivamente.

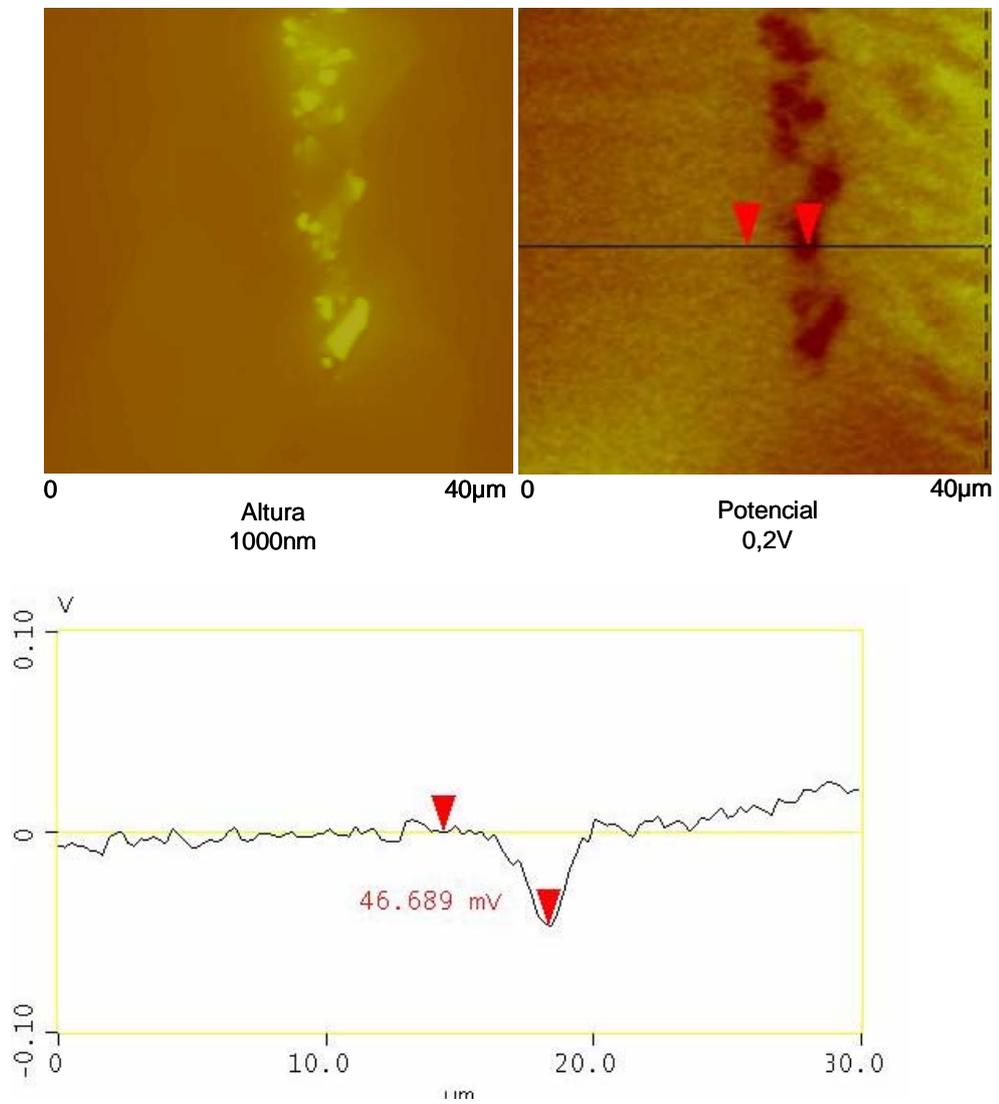


Figura 5.8 – Micrografia de topografia (esquerda) e de potencial (direita) dos aço 439 com o perfil de potencial.

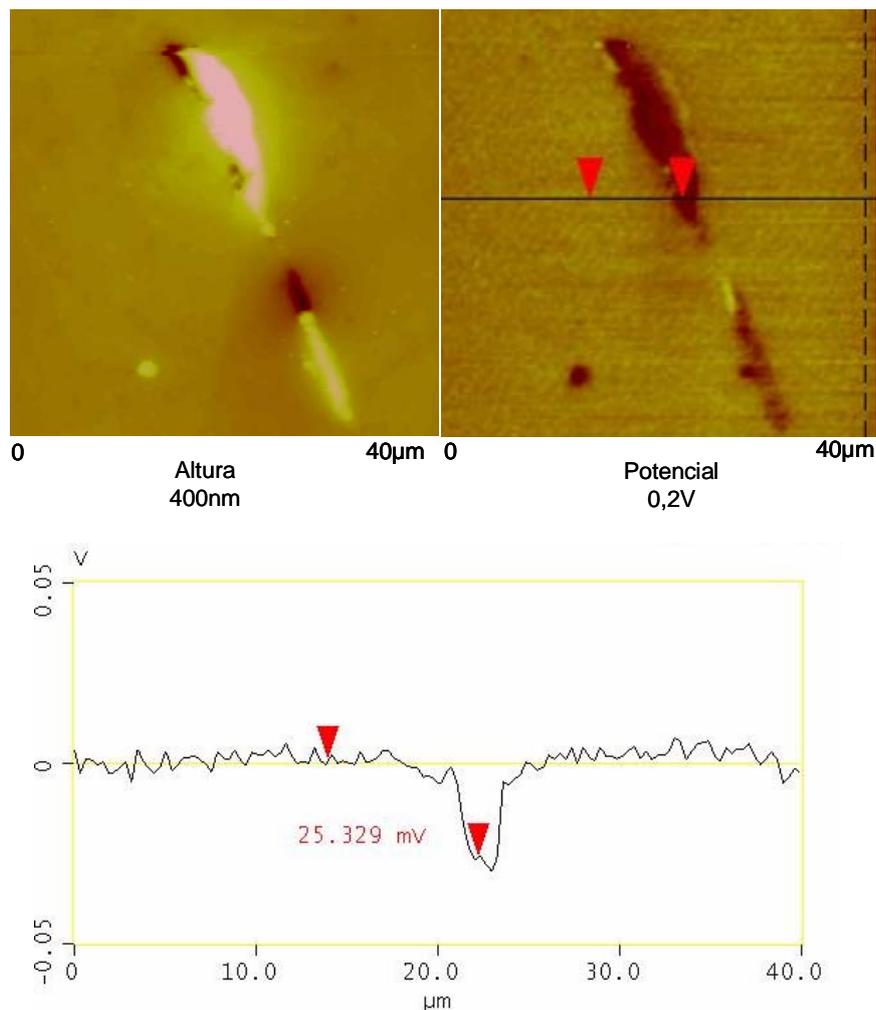


Figura 5.9 – Micrografia de topografia (esquerda) e de potencial (direita) do aço 409A com o perfil de potencial.

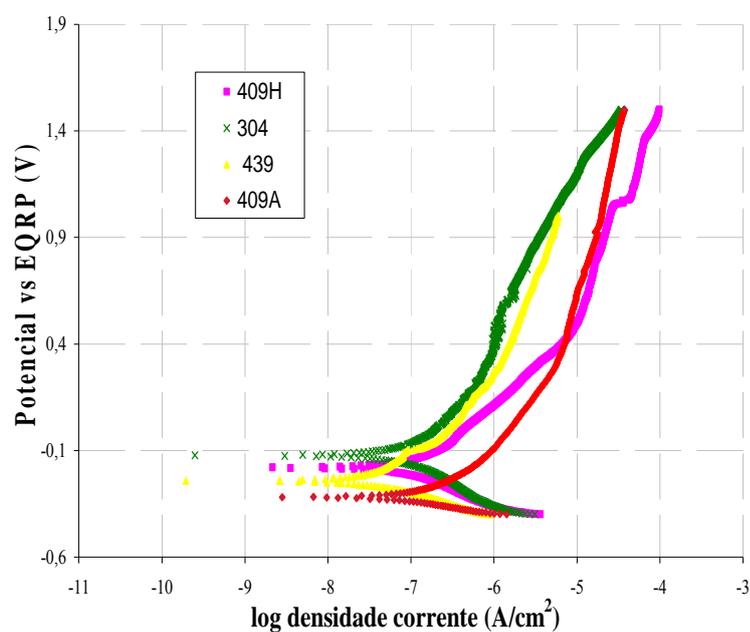
Nas figuras 5.8 e 5.9 estão ilustradas regiões de ocorrência de heterogeneidades apresentadas na superfície de um metal que resultam em diferenças de topografia e na magnitude do potencial. Essa magnitude é chamada de potencial Volta e é bastante conhecida na literatura (de Wit, 2004, Rohwerder, 2007). Essa diferença de potencial é atribuída as fases em relação à matriz, como é mostrado no perfil de potencial dos aços analisados (figuras 5.8 e 5.9). Entretanto, sabe-se que a relação entre o potencial Volta e a eletroquímica local é relevante, mas não é trivial. A topografia da amostra adquirida por SKPFM às vezes é influenciada por artefatos de topografia. Outro fato a ser considerado é

que, devido às contribuições do sinal da alavanca, geralmente os valores das medidas podem ser incorretos e em alguns casos mesmo a inversão do contraste pode ser observado, como Rohwerder, (2007) expõe em seu trabalho no qual faz uma discussão crítica das possibilidades de artefatos e interpretações de resultados ao ser utilizada a técnica de microscopia de força atômica com sonda Kelvin.

5.2 Corrosão eletroquímica

5.2.1 Avaliação da resistência à corrosão eletroquímica

As curvas de polarização anódica dos aços 304, 439, 409A e 409H em solução sintética de condensado de álcool combustível estão apresentadas na figura 5.10.



Figuras 5.10 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de condensado de álcool sintético, $\text{pH} \sim 6,0$ à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H. Eletrodo de referência: EQRP

Na análise das curvas de polarização da Fig. 5.10, percebe-se um melhor desempenho do aço 304 em relação aos demais por apresentar E_{corr} mais positivo. Entretanto, não foi possível observar a presença do $E_{píte}$ uma vez que não se verificou um aumento brusco na corrente. Isso se deve provavelmente ao fato de que a concentração de cloreto presente no condensado de álcool sintético foi inferior àquela necessária para rompimento da camada passiva e posterior corrosão localizada por pites. Faleiros e Wolyneć (2002) em estudos de corrosão do aço ABNT 304 em solução de NaCl 3,5%, comentam que existe uma concentração crítica de íons agressivos tais como os cloretos para que os metais passivos expostos nestas soluções tornem-se susceptíveis à corrosão por pites. Tsutsumi *et al*, 2007 apud Matsumi *et al*, 1999 reportaram que a concentração de cloreto para a formação de pites no aço tipo 304 é de aproximadamente 6M em temperatura de 25°C para imersão em cloreto de magnésio por 20 horas. Nesse trabalho, houve a polarização da amostra que é um tipo de teste mais intenso que a imersão e, portanto, menores concentrações de cloreto podem provocar a formação de pites. Cunto, (2005) realizou ensaios de polarização utilizando um condensado sintético de gasolina onde a concentração de cloreto foi de 212 mg/L. Houve formação de pites num valor aproximado de 700mV para os aços estudados.

Prates, (2009) sintetizou um condensado de álcool onde a mediana dos valores da concentração dos íons do condensado natural foram tomados como base para elaboração do sintético. Foi utilizada a concentração de cloreto no valor de 0,28 mg/L não sendo observada a formação de pites nos aços estudados. Para efeito de comparação com os resultados obtidos por Prates, (2009), foram realizados ensaios de polarização anódica do aço inoxidável 439 lixado até 600 mesh em temperatura ambiente, velocidade de varredura de 0,167mV/s utilizando-se um eletrodo saturado de calomelano como eletrodo de referência e solução sintética de condensado de álcool com concentração de 24 mg/L de cloreto como eletrólito. De maneira similar a Prates, (2009), aguardou-se um período mínimo de 12 horas após as amostras serem lixadas para fosse formada nova camada de óxido natural dos aços.

A figura 5.11 apresenta o gráfico de potencial versus logaritmo da densidade de corrente para o aço 439 utilizando-se solução de condensado de álcool sintético com (a) 0,28 mg/L de cloreto (Prates, 2009) e (b) 24mg/L de cloreto.

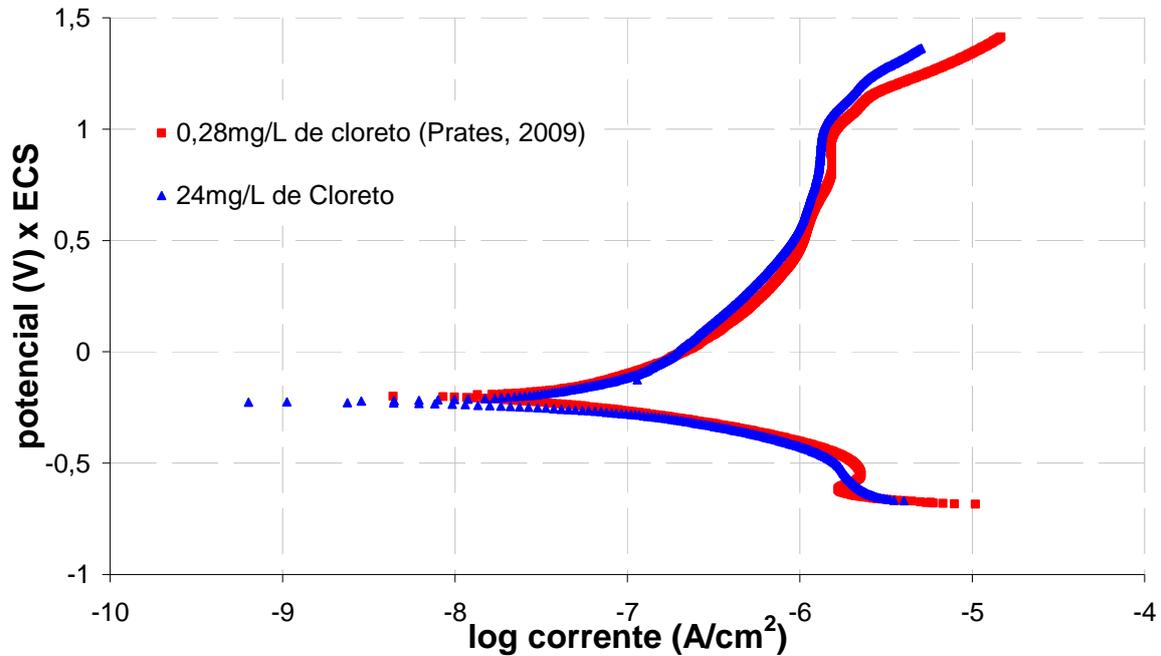


Figura 5.11 – Curvas típicas de polarização anódica do aço inoxidável 439 em solução sintética de condensado de álcool combustível com concentrações de 0,28mg/L (Fonte: Prates, 2009) e 24mg/L de cloreto a temperatura ambiente, utilizando eletrodo saturado de calomelano e velocidade de varredura de 0,167mV/s.

Os resultados da figura 5.11 mostram que acima de 1V houve aumento da corrente, sugerindo a formação de potencial de pite, entretanto, de acordo com o diagrama de Pourbaix, sabe-se que não é provável de ocorrer a formação do E_{pite} em 1V de potencial. Logo, esse aumento da corrente provavelmente deve-se a evolução de oxigênio. Então, concluiu-se que mesmo em maiores concentrações de cloreto (cerca de 100 vezes maior) não houve formação de pites nas amostras do aço inoxidável 439. Os resultados se apresentaram semelhantes tanto para os teores de 0,28mg/L de cloreto (Prates, 2009) como para 24mg/L de cloreto na solução sintética, sugerindo que ambas as soluções não atingiram o teor crítico de cloretos para romper a camada passiva.

Como em solução de condensado de álcool sintético não foi observado o $E_{píte}$ nas duas concentrações de cloreto estudadas, foi induzido um defeito nas amostras na forma de um risco e, em seguida feito o ensaio de polarização. Esse procedimento foi realizado para provocar intencionalmente um defeito no aço, assim, esse material fica mais susceptível à corrosão naquela região podendo, então, ser avaliada, caso o risco favorecesse o aparecimento de pites. Na figura 5.12 estão ilustradas as curvas de polarização dos aços em solução de condensado de álcool sintético de amostras dos aços em estudo com riscamento.

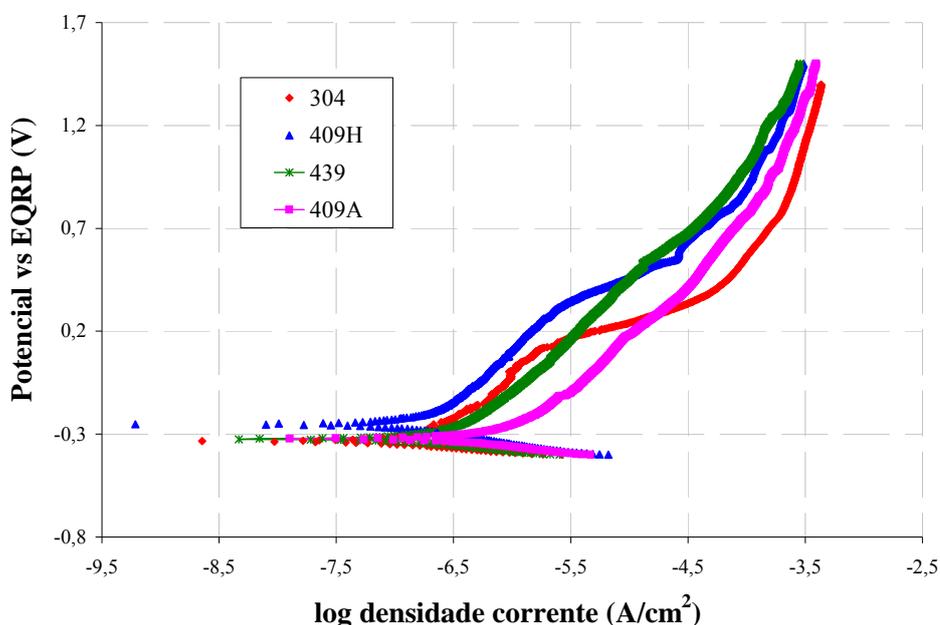
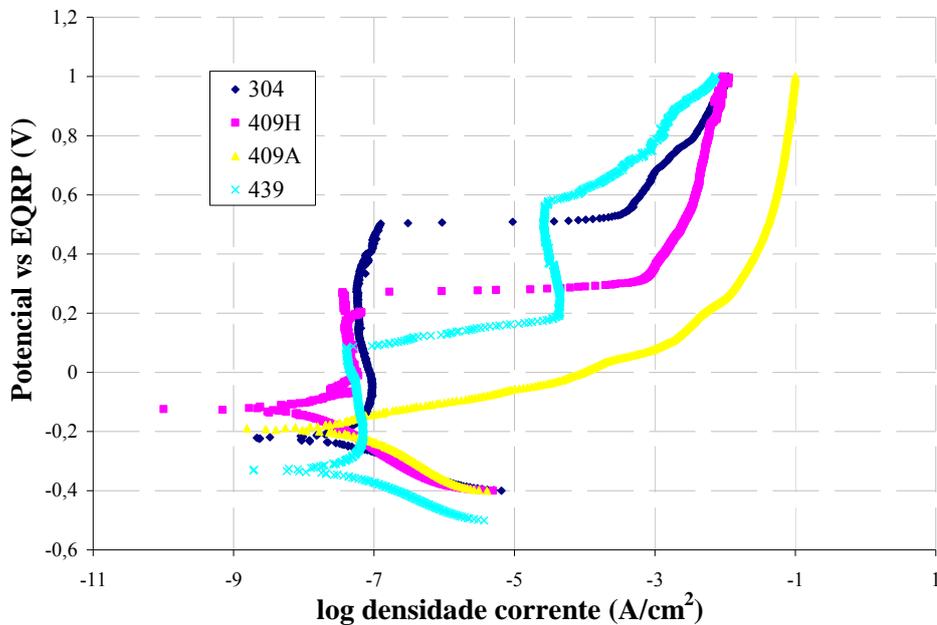


Figura 5.12 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de condensado de álcool sintético (pH 6,2) à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H riscados.

A observação das curvas da figura 5.12 indica que mesmo após indução de um defeito nas amostras, as mesmas não sofreram corrosão por pites.

Curvas de polarização como as exibidas na figura 5.13 foram obtidas para a determinação do potencial de pite dos aços estudados em uma solução de cloreto de sódio 3% em massa a

temperatura ambiente nos aços em estudo neste trabalho. Observa-se com clareza a presença do E_{pite} para todas as amostras.



Figuras 5.13 – Curvas de polarização anódica típicas obtidas à $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de cloreto de sódio 3% em massa, (pH 6,2) à temperatura ambiente para aços inoxidáveis 304, 439 e 409A e 409H.

Diferente do condensado de álcool sintético em que não houve formação de pites, o valor do potencial de pite encontrado é diferente para os diversos aços. Isso evidencia a influência do eletrólito no ensaio de polarização para medida da resistência à corrosão.

Percebeu-se que, em solução de cloreto de sódio 3%, o comportamento do aço 409A frente à corrosão foi inferior ao dos demais. Analisando-se a composição química do 409A comparativamente aos demais aços, verifica-se que o teor de praticamente todos os elementos (Cr, Ni, Ti) presentes nesse aço implica numa diminuição da resistência à corrosão do mesmo. Comparado ao aço 409H que apresenta composição química e tamanho de grão semelhantes, observa-se que o aço 409A tem um menor teor de Mo (0,013) quando comparado com o do 409H (0,022); o que contribui para maior resistência à corrosão do 409H. A concentração de manganês presente no aço 409A (0,17) é maior que

ao do aço 409H (0,15) o que diminui a resistência à corrosão do 409A devido a maior possibilidade de formação de sulfetos de manganês no aço 409A, que são locais propícios à corrosão. Em relação ao 439, o aço 409A apresenta menores teores de elementos estabilizadores como o titânio e o nióbio (0,14 de Ti e 0,01 de Nb para o 409A e 0,19 de Ti e 0,22 de Nb para o 439). Além disso, o 439 apresenta maiores concentrações de molibdênio (0,047) comparado com o 409 A (0,013). Já o teor de cromo, elemento essencial para a formação do filme passivo, do 409A (11,22) é menor que o do 439 (17,43) . Em relação ao aço austenítico 304, a maior resistência à corrosão do mesmo pode ser explicada pelos maiores teores de Cr, Mo, Ni.

Os valores da média de um mínimo de cinco replicatas de E_{pite} , E_{corr} e $(E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}})$ e seus respectivos desvios-padrão extraídos da análise das curvas de polarização estão apresentados na tabela V.2.

Tabela V.2 – Parâmetros eletroquímicos: E_{corr} , E_{pite} e $(E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}})$ extraídos de curvas de polarização anódica obtidas para as amostras dos aços 304, 439, 409A e 409H em NaCl 3%.

Amostra	E_{corr} (V)*	E_{pite} (V)*	$E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ (V)*
ABNT 304	-0,17±0,07	0,38±0,10	0,55±0,16
ABNT 409A	-0,25±0,1	-0,10±0,08	0,15±0,05
ABNT 409H	-0,18±0,06	0,22±0,14	0,40±0,12
ABNT 439	-0,30±0,05	0,06±0,13	0,42±0,08

* Média ± desvio padrão de um mínimo de três repetições

O valor de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ conhecido como resistência à nucleação de pites (Vasconcelos, 2005, Mishra, 2007) é o intervalo de potencial onde as amostras dos aços estão livres de corrosão. Quanto maior a valor de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$, maior será a capacidade protetiva do mesmo. Os valores de $E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ estão apresentados no gráfico da figura 5.14. Esses valores são médias de um mínimo de 5 replicatas e as barras de erros são seus respectivos desvios-padrão.

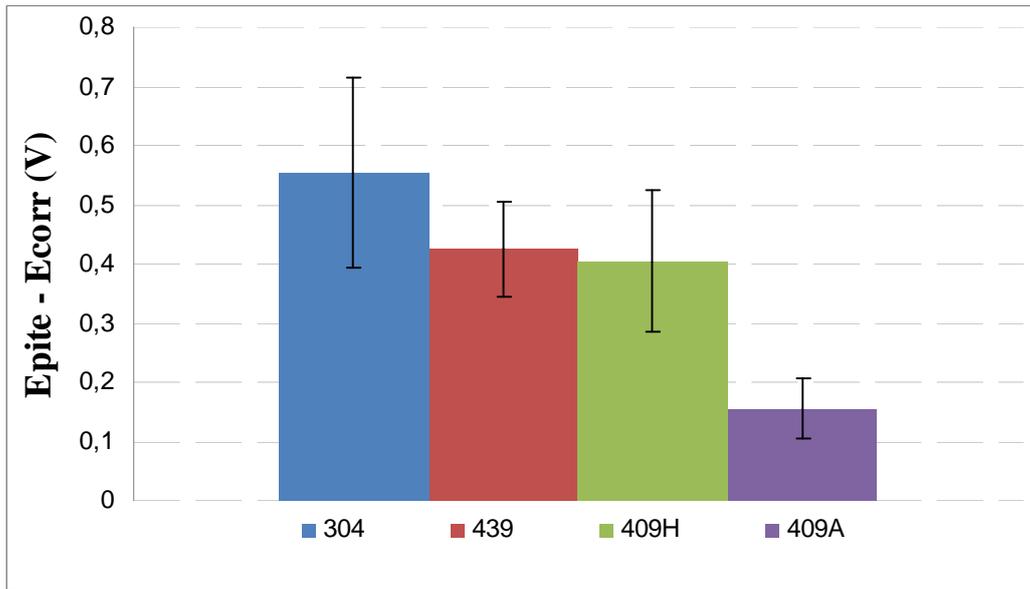


Figura 5.14 – Valores de $E_{píte} - E_{corr}$ em solução 3,0% (massa) NaCl, pH ~ 6,0 para os aços inoxidáveis ensaiados.

A análise dos resultados da resistência à nucleação de pites utilizando-se o teste de Duncan indicou que não existe diferença significativa entre as amostras dos aços 304, 439 e 409H, apresentando apenas diferenças para o aço 409A. Esse fato é confirmado ao serem realizados testes estatísticos (Teste de Duncan) com 5% de intervalo de confiança. Esperava-se uma diferença dos resultados devido a composição química dos aços, mas os resultados dos ensaios de corrosão não tiveram sensibilidade suficiente para mostrá-la. O valor encontrado para o potencial de pite do aço 304 é o maior entre os aços estudados, o que está de acordo com a literatura onde se diz que os aços austeníticos são mais resistentes à corrosão que os ferríticos (Pickering, 1976). O fato dos aços 409A e 409H apresentarem menores concentrações de elementos de liga que contribuem para a melhora da resistência à corrosão (cromo e molibdênio especialmente) dentre os aços estudados justifica os menores potenciais de pite (Pardo *et al*, 2008, Gentil, 1996).

O Potencial de Circuito Aberto (OCP) foi medido antes do levantamento das curvas de polarização e os gráficos das curvas de polarização em solução de condensado sintético de álcool e solução aquosa de cloreto de sódio 3% estão no apêndice B.

Uma avaliação comparativa da condição superficial das amostras antes e após serem submetidas aos ensaios de polarização anódica em solução de condensado de álcool e cloreto de sódio 3%. pode ser conduzida nas macrografias da figura 5.15

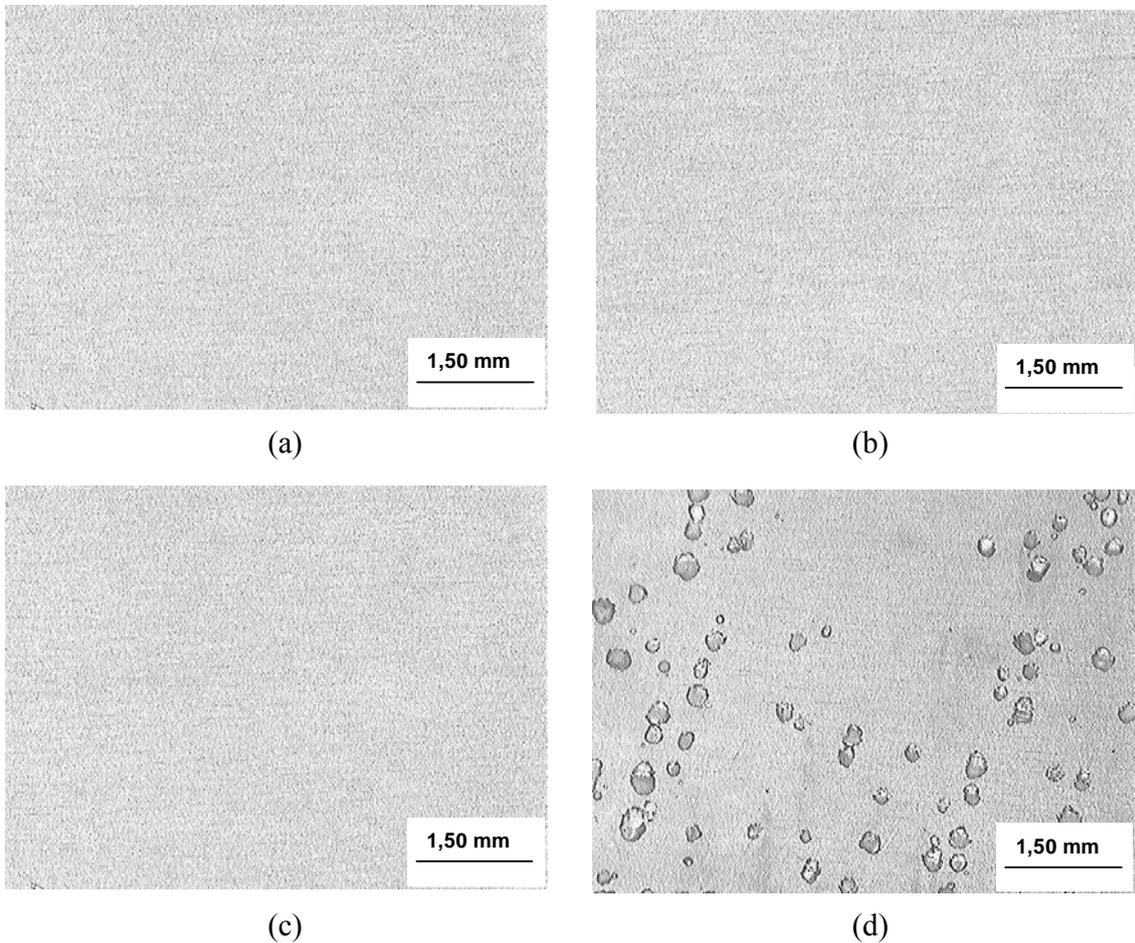


Figura 5.15 – Macrografia das amostras de aço inoxidável 304 utilizadas: (a) antes do ensaio de polarização com condensado de álcool sintético; (b) após ensaio de polarização com condensado de álcool sintético; (c) antes do ensaio de polarização com NaCl 3%; (d) após ensaio de polarização com NaCl 3%.

Nesta figura é possível observar que não existe alteração da amostra submetida ao ensaio em condensado sintético de álcool, em ambas não se observa a presença de pites de corrosão. Por outro lado, uma grande diferença pode ser evidenciada na amostra polarizada na solução de cloreto de sódio, onde a presença de pites é expressiva.

Condutividade dos eletrólitos

A condutividade medida dos eletrólitos foi:

- 46500 μ S/cm para a solução de cloreto de sódio 3%;
- 118,7 μ S/cm para a solução sintética de condensado de álcool combustível

Os valores acima indicam que a solução sintética de condensado de álcool tem uma condutividade muito mais baixa que a solução de cloreto de sódio 3% (aproximadamente 400 vezes menor que a condutividade da solução de cloreto de sódio 3%) e, portanto, apresenta alta resistividade implicando numa queda ôhmica expressiva. A não compensação da queda ôhmica não apenas produz deslocamentos da curva de polarização como também muda a velocidade de varredura do ensaio, portanto, deve-se atentar a esse tipo de solução de baixa resistividade (Mansfeld, 1987). Entretanto, nesse trabalho, não foi realizada essa compensação automática. Esse fato não influenciou nos resultados, já que aqui são apresentados resultados comparativos. Caso queira-se estudar o efeito da queda ôhmica, deve-se fazer essa compensação.

5.2.2 Contaminação do eletrólito pelo eletrodo de referência

A Figura 5.16 apresenta um cromatograma representativo dos resultados da análise da solução sintética de condensado de álcool (eletrólito) antes do ensaio de polarização. Estão apresentados no apêndice C os certificados com os cromatogramas das demais condições após o ensaio de polarização utilizando como eletrodo de referência:

- Eletrodo Saturado de Calomelano (ESC),
- Eletrodo Saturado de Calomelano com capilar de Luggin acoplado
- Eletrodo de Quase-referência de Prata (EQRP).

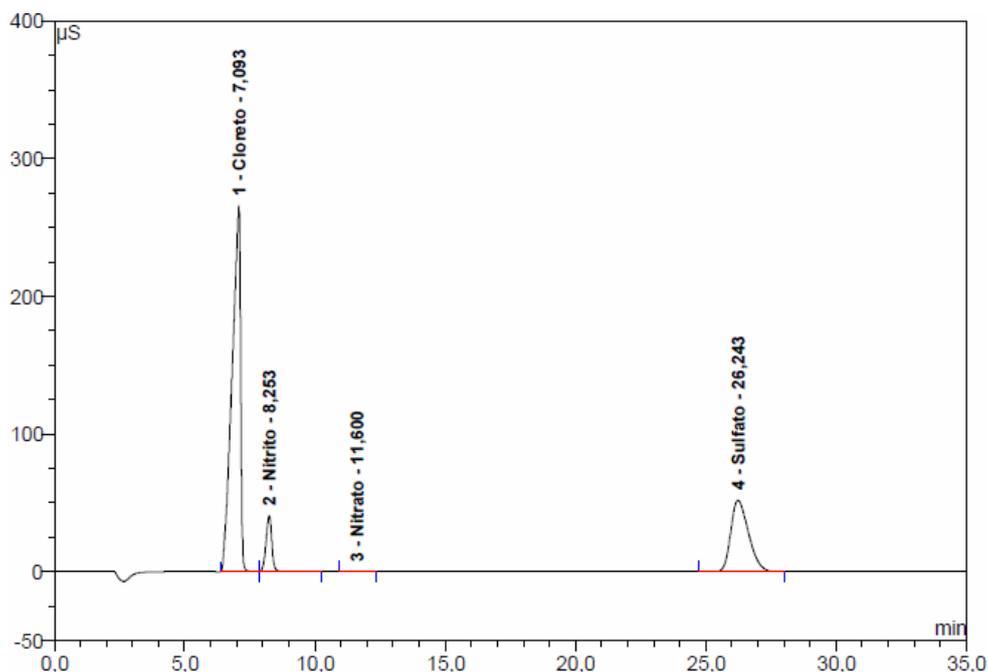


Figura 5.16 – Cromatograma da concentração dos ânions presentes no condensado de álcool sintético antes do ensaio de polarização potenciodinâmica anódica.

Para realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, utilizou-se, inicialmente o eletrodo saturado de calomelano (ESC) como referência. Como a concentração de íons cloreto na solução sintética de condensado de álcool é baixa, a utilização do eletrodo ESC, pelo fato do mesmo estar imerso em solução saturada de KCl, provocou a contaminação do eletrólito por cloreto o que resultou no aumento expressivo do teor de cloreto na solução sintética de condensado de álcool. Uma forma de tentar resolver esse problema foi a utilização de um capilar de Luggin preenchido com solução de KNO_3 acoplado ao eletrodo saturado de calomelano. No entanto, apesar da contaminação ter decrescido razoavelmente, a utilização do capilar de Luggin não foi suficiente para eliminar a contaminação de cloreto da solução de condensado sintético de álcool. Com base em informações da literatura (Brett, 1993) foi então utilizado como eletrodo de referência um fio de prata diretamente imerso na solução do condensado de álcool, eliminando-se desta maneira o problema da contaminação da solução de condensado de álcool. Assim, foi extinta por completo a contaminação do eletrólito, evitando-se, portanto, interpretações errôneas dos resultados como pode ser visto na tabela V.3.

Tabela V.3 – Concentração (em mg/L) dos ânions presentes na solução sintética de condensado de álcool antes e após ensaio de polarização anódica utilizando-se como eletrodos de referência: eletrodo saturado de calomelano (ESC), eletrodo saturado de calomelano com capilar de Luggin acoplado e eletrodo de quase-referência de prata (EQRP).

Ânion*	Antes do Ensaio	ESC	ESC/Capilar Luggin	EQRP
Cloreto	24,894	44,499	35,723	22,116
Nitrito	5,768	5,795	5,753	5,921
Nitrato	0,019	5,617	*	*
Sulfato	16,009	16,286	15,962	15,994

* elemento não determinado

O gráfico apresentado na figura 5.17 foi construído para uma melhor visualização dos resultados da contaminação em relação ao íon cloreto utilizando diferentes eletrodos de referência.

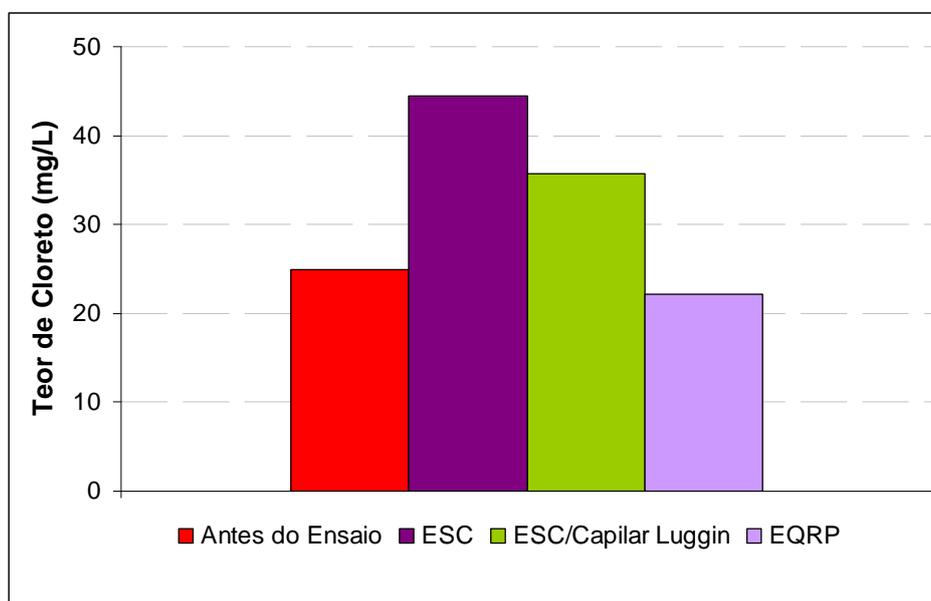


Figura 5.17 – Níveis de contaminação da solução sintética de condensado de álcool pelos eletrodos de referência indicados.

A partir da análise das concentrações dos ânions presentes nos eletrólitos (tabela V.3), pode-se perceber que os valores das concentrações dos ânions se mantiveram os mesmos apenas quando se utilizou o eletrodo de quase-referência de prata. O pior desempenho frente à contaminação da solução com cloreto foi ao se utilizar o eletrodo saturado de calomelano sem capilar de Luggin.

Correção do potencial do eletrodo de referência

O eletrodo de calomelano saturado comumente utilizado como eletrodo de referência foi substituído por um eletrodo de quase-referência de prata (EQRP), o qual consiste basicamente num fio de prata imerso no eletrólito. O potencial do EQRP medido nesse trabalho, com relação a um eletrodo saturado de calomelano (ESC), usando uma ponte salina de solução de KCl saturado é cerca de 90mV. Esse valor se manteve estável durante o tempo necessário para a realização de um experimento completo. Logo, um potencial de 0,0V (vs EQRP) é equivalente a 0,90V (vs ESC). O gráfico da figura 5.18 apresenta os resultados do eletrodo saturado de calomelano versus eletrodo de quase-referência de prata utilizando praticamente o mesmo tempo de trabalho que aquele necessário para completa formação de uma curva de polarização. Trabalhos anteriores (Maranhão, 1998, Suarez *et al*, 1996, Lin *et al*, 2003) também fizeram uso de eletrodo de quase-referência (ou com um fio de prata ou com um fio de platina) como eletrodo de referência em seus estudos.

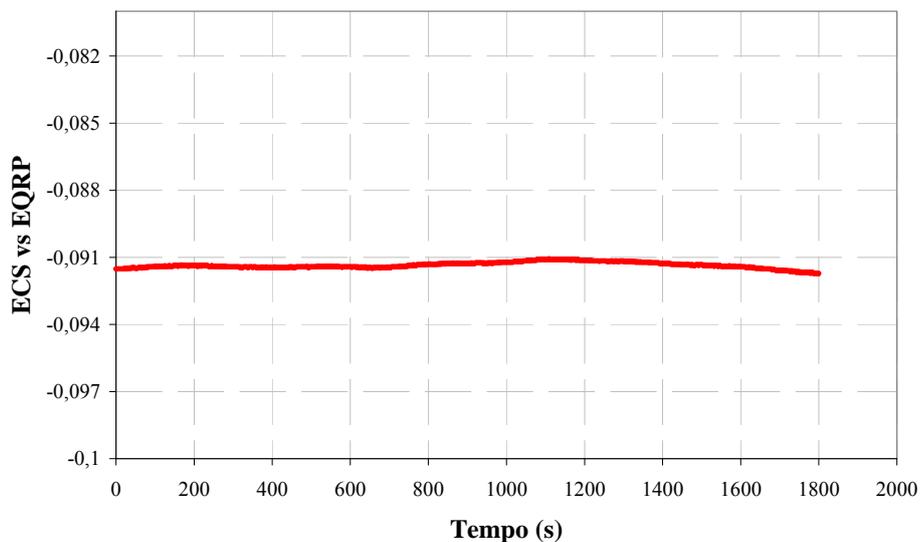


Figura 5.18 – Gráfico de potenciais do eletrodo saturado de calomelano versus fio de prata.

Através da análise desses potenciais é possível verificar que não há necessidade de correção dos valores de potenciais do EQRP em relação ao eletrodo de calomelano saturado, uma vez que essa diferença de potencial entre os eletrodos é constante durante todo o tempo do ensaio, assim, pode-se dizer que também durante os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica não haverá variação do potencial devido à utilização do EQRP, não comprometendo, portanto os resultados.

5.3 Imersão em cloreto férrico

Após ensaios de imersão em cloreto férrico foi possível determinar a massa perdida após 72 horas de imersão dos aços estudados. A variação da massa perdida obtida para os aços inoxidáveis durante a imersão em 6% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é mostrada na figura 5.19.

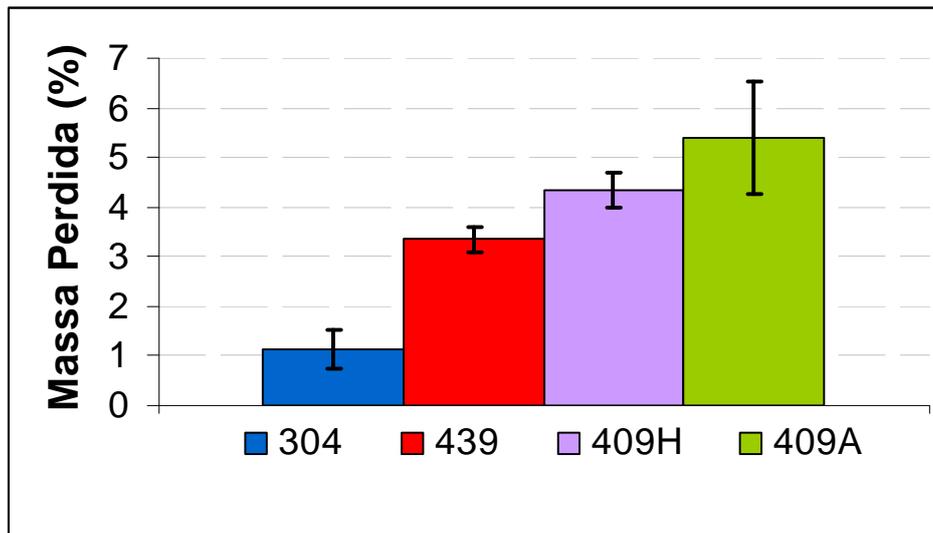


Figura 5.19 – Perda de massa dos aços 304, 439, 409H e 409A após teste de imersão em cloreto férrico.

O aço inoxidável 304 foi o que apresentou menor perda de massa (figura 5.19). O aço 439 apresentou perda de massa intermediária (cerca de 3,5%) entre os aços e os aços 409A e 409H apresentaram piores desempenhos dentre todos, 4,7 e 5% respectivamente. Esse resultado está de acordo com Cunto, (2005) que avaliou a perda de massa através do teste de imersão em cloreto férrico de aços inoxidáveis e dentre outros aços, ele também estudou os aços 304, 439 e 409H encontrando a mesma relação de perda de massa. Os resultados desse trabalho estão coerentes com os apresentados na figura 5.17 para a capacidade de proteção ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) que diferenciam apenas para o aço 304

A maior resistência à corrosão encontrada para o aço 304 pode estar associada ao fato deste aço apresentar baixo teor de carbono o qual previne a formação de precipitados de carboneto de cromo e por possuir nada ou baixa quantidade de elementos extra como o Mn e S, que modificam significativamente o comportamento do aço frente à corrosão (Martin e colaboradores, 2008). Outro motivo a ser considerado no aço 304 é a presença de níquel na sua composição que aumenta a resistência à corrosão. Dando seqüência, o aço 439 teve a segunda menor corrosão, pois apesar de ser um aço ferrítico apresenta elementos estabilizadores como o titânio e o nióbio (Carbó, 2001). Os resultados encontrados (figura 5.16) também estão de acordo com estudos de Santandrea, 1999 que utilizou o ensaio de

imersão em cloreto férrico em aços com diferentes porcentagens de molibdênio e verificou que aqueles com o teor de Mo próximos de 2% tiveram uma melhor resistência à corrosão.

6. CONCLUSÕES

Ao avaliar comparativamente a resistência à corrosão eletroquímica dos aços inoxidáveis do tipo 304, 439, 409H e 409A concluiu-se que em solução sintética de condensado de álcool combustível com concentração de cloreto de 24mg/L, não há formação de potencial de pites, ou seja, a resistência à corrosão foi satisfatória e semelhante para todos os aços analisados.

Mesmo após a indução de um defeito através de um risco de tamanho e força controlada, ainda assim esses aços mantiveram a resistência à corrosão satisfatória não ocorrendo a formação de pites na superfície desses aços após ensaio de polarização potenciodinâmica anódica. Isso indica que a concentração do condensado de álcool sintético utilizado é baixa mesmo após indução de defeito na amostra para todos os aços analisados.

Entre os materiais ensaiados, o mais resistente à corrosão quando estão em solução aquosa de cloreto de sódio 3% é o 304.

O aço inoxidável ferrítico 439 apresenta resistência à corrosão menor que a do aço 304, entretanto, não foi possível perceber diferenças entre os aços ferríticos pelos ensaios de polarização anódica apesar da presença de mais elementos estabilizadores e de cromo na composição química do aço 439 que nos demais ferríticos.

Os resultados de imersão em cloreto férrico confirmaram o melhor desempenho do aço 304, e a pior resistência à corrosão do aço 409A.

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

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A seguir estão apresentadas as relevâncias dos resultados:

- A utilização da solução sintética do condensado de álcool com valores máximos de concentração para os principais íons presentes no condensado natural foi importante para verificar a análise frente à corrosão dos aços estudados em ambiente mais agressivo em que esses aços podem estar inseridos;
- Pode-se selecionar o eletrodo de referência mais adequado ao serem realizados testes de polarização potenciodinâmica anódica em eletrólito contendo baixos teores de cloreto. Assim, evitou-se a interpretação errônea dos resultados obtidos;
- Alternativa de se utilizar o eletrodo de quase-referência de prata para os ensaios: 0,0V (EQRP) equivale a 0,90V (ESC);
- Pode-se verificar que a resistência à corrosão dos aços estudados é semelhante ao ser utilizado como eletrólito a solução sintética de condensado de álcool. Assim, a seleção do melhor aço para ser utilizado no sistema de exaustão de veículos pode ser baseada na relação custo-benefício desses aços.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos mais detalhado da elaboração da solução sintética de condensado de álcool combustível onde devem ser consideradas algumas variáveis como: a coleta do condensado natural de carros não somente em marcha ré e sim em funcionamento e com marchas engatadas, a coleta do condensado em dias quentes ou frios ou com diferentes umidades do ar.

Utilização da perfilometria tridimensional para fazer uma sondagem mais detalhada dos pites formados em um eletrólito agressivo, como por exemplo, a solução de cloreto de sódio ou solução de cloreto férrico.

A compensação da queda ôhmica não foi avaliada, já que este é um trabalho com resultados comparativos entre os aços. Caso queira estudar mais aprofundado a influência da queda ôhmica deve-se fazer a compensação automática no potenciostato antes de serem realizados os teste de polarização anódica.

Utilização de uma célula líquida utilizando-se a microscopia de força atômica para observação *in situ* da iniciação de formação de pites nas amostras. Esse procedimento contribuirá para definir as regiões mais susceptíveis à corrosão localizada

Ensaio de polarização potenciodinâmica anódica com teores variados de cloreto na solução sintética de condensado de álcool. Esse procedimento permitirá encontrar o maior limite de concentração de cloretos antes da formação de pites.

Avaliação da resistência à corrosão em soluções preparadas a partir da mistura do condensado de álcool e do condensado de gasolina, simulando a combustão de carros flex.

Frente à corrosão em condensado de álcool sintético, os resultados foram satisfatórios. Entretanto, devem ser considerados outros fatores. O funcionamento do motor de um veículo submete a parte quente do sistema de exaustão a ciclos severos: a temperatura do

motor pode estar em alguns momentos a uma temperatura maior que 900°C e em outro instante voltar a temperatura ambiente; o aumento da temperatura do gás é um dos métodos para realizar a limpeza do motor, o que faz com que materiais utilizados nessa parte do sistema tenham propriedades que conferem resistência à fluência, fadiga térmica e termomecânica além da resistência à oxidação. Esses são outros fatores que também devem ser estudados ao selecionar um aço que se deseja utilizar para o sistema de exaustão de veículos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aços Inoxidáveis nas Usinas de Açúcar. Siderurgia Brasil. V 33, 2006.

AMEER, M. A., FEKRY, A. M., HEAKAL, F. E. Electrochemical Behavior of Passive Films on Molybdenum-containing Austenitic Stainless Steel in Aqueous Solution, *Electrochim. Acta*, v.50, p. 43-49, 2004.

ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores – Disponível em www.anfavea.com.br. Acesso em 20/01/2008.

ASTM E 112/96 (Reapproved 2004) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Mai 2006.

ASTM G 48/76 Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by the Use of Ferric Chloride Solution.

ASTM G 5/94: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Measurements, set 1997.

BAKER, M. A., CASTLE, J. E. The Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steel at Oxide Inclusions. *Corros. Sci.*, v.33, n.8, p. 1295-1303, 1992.

BASTIDAS, J. M., TORRES, C. L., CANO, E., POLO, J. L. Influence of Molybdenum on Passivation os Polarides Stainless steels in Chloride Environment, *Corros. Sci.*, v.44, p. 625-633, 2002.

BRESCIANI, F. E. Seleção de Materiais. 2ed.Ed Campinas,1988.

BRETT, C. M. A., BRETT, Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. Nova York: Oxford University Press Inc., 1993. 427p.

BRUNO, D. Influência do Tamanho de Grão na Corrosão por Pite do Aço Inoxidável Austenítico UNS S30100. 2005. 59 páginas. Projeto de Iniciação Científica – Centro Universitário da FEI, 2005.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: an Introduction. New York: John Willey & Sons Inc, 1991. 408p.

CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação. São Paulo: ACESITA S.A.; 1ª edição; 2001.

CECCHINI, M. A.G. Proteção contra Corrosão. São Paulo: Divisão de Material Didático da Diretoria de Tecnologia Educacional, SENAI, 1990.76p.

COLPAERT, H. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns. São Paulo: Edgard Blucher Editor, 1959. 412p

CUNTO, J. C. D. Estudo da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis para uso na Parte Fria dos Sistemas de Exaustão de Veículos. 2005. 105p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2005.

De WIT, J. H. W. Local Potential Measurements with the SKPFM on Aluminum Alloys, *Electrochim. Acta*, v.49, p.2841-2850, 2004.

FALLEIROS, N. A., WOLLYNEC, S. Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution, *Materials Research*. v. 5, n. 1, p. 2002.

FARIA, R. A. Efeito dos Elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga dos Aços Inoxidáveis Ferríticos Utilizados no Sistema de Exaustão de Veículos Automotores. 2006. 245 páginas. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP, 2006.

FONTANA, M.G., Corrosion Engineering, Third Edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1986.

FUJITA, N., OHMMURA, K., KIKUCHI, M., SUZUKI, T., FUNAKI, S., HIROSHIGI, I. Effect of Nb on High-temperature Properties for Ferritic Stainless Steel. *Scripta Materialia*. v.35, n.6, p. 705-710, 1996.

GALEMBECK F., COSTA, C. A. R. Electric Scanning Probe Techniques: Kelvin Force Microscopy and Electric Force Microscopy. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, São Paulo, 2006.

GEMELLI, E. Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001.183p.

GENTIL, V. Corrosão. 3ed. Rio de Janeiro: LCT Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996. 373p.

ITOH, I., FUKAYA, M., HISATOMI, R., MORIMOTO, H., OHMURA, K., TANAKA, H., FUDANOKI, F., ARAKAWA, M. Development of Ferritic Stainless Steel Foil as Metal Support for Automotive Catalytic Converter. *Nippon Steel Technical Report*, v. 64, 1995.

JUNQUEIRA, R.M.R., SANTOS, M.R., MANFRIDINI, A.P., LOUREIRO, C.R.O. Estudo da Porosidade de Filmes de Interferência na Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Coloridos. 62º Congresso Anual da ABM, 23 a 27 de Julho, 2007.

KE, R., ALKIRE, R. Initiation of Corrosion Pits at Inclusions on 304 Stainless Steel, v.142, n.12, p. 4056-4062, 1995.

KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W., BUCHHEIT, R. G. *Electrochemical Techniques in corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, 2003.

KRAUSS, G. Steels: Heat Treatment and Processing Principles. ASM International, 1990. 497p.

LACOMBE, P., BAROUX, B., BERANGER, G. Stainless Steels. Paris: Lês Editions de Physique Lês ulis, 1993. 973p.

LIN, L. G., WANG, Y., YAN, J. W., YUAN, Y. Z., XIANG, J., MAO, B. W. An *in situ* STM study on the long-range surface restructuring of Au(1 1 1) in a non chloroaluminated ionic liquid. *Electrochem. Commum*, v.5, p.995-999, 2003.

MANNING, P. E. The Effect of Scan rate on Pitting Potencial of High Performance Alloys in Acid Chloride Solution. *Corrosion*, v.36, n.9, p.467 - 474, 1980.

MANSFELD, F; TSAI, S. Corrosion Kinetics in Low Conductivity Media: II Iron and Nickel in Ethanolic HCl, *Corrosion Science*, v.27, n.8, p.873-877, 1987.

MARANHÃO, S. L. A.; TORRESI, R. M. Filmes de Óxidos Anódicos de Nióbio: Efeito Eletrocrômico e Cinética da Reação de Eletro-intercalação. *Química Nova*, v.21, n3, p 284-288, 1998.

MARTIN, F. A., BATAILLON, C., COUSTY, J. *In Situ* AFM Detection Pit Onset location on a 304L Stainless Steel. *Corros. Sci.*, França, 2007.

MATSUMI, M.; NISHIKATA, T.; TSURU, T. In: Proceedings of the Japan Conference on Material and Environments, n.46, 1999, Fukuoka, p.13.

MENG, Q., FRANKEL, G. S., COLIJIN, H. O., GOSS, S. H. High-resolution Characterization of the Region Around Manganese Sulfide Inclusions in Stainless Steel Alloys. *Corrosion*, v.60, n.4 p. 346-355, 2004.

Metals Handbook; Volume13 – Corrosion. 9 ed. Metals Park, Ohio. ASM International,

1987, 1415p.

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.

MISHRA, A. K., BALASUBRAMANIAM, R., TIWARI, S. Corrosion Inhibition of 6061-SiC by Rare Earth Chlorides. v.54, n.1, p.37-46, 2007.

MODENESI P.J. Tipos e características dos aços inoxidáveis. *In*: Soldabilidade Dos Aços Inoxidáveis: Coleção Tecnológica De Soldagem. v. 1. São Paulo, SENAI-SP, 2001. 100p.

NEVES, B. R. A. VILELA, J. M. C., ANDRADE, M. S. Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica: uma Introdução. Cerâmica. São Paulo, v. 44, n.290, 1998.

NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C. RUSSELL, P. E., REIS, A. C. C., ANDRADE, M. S. Imaging Micro-cracks in Gold Films: A Comparative Study of scanning Tunneling and Atomic Force Microscope. Ultramicroscopy, v.76, 61-67, 1999.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. 1 ed. São Paulo: IPT, 1993. 387p.

PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions. Corros. Sci., v.50, 1796-1806, 2008.

PECKNER, D., BERNSTEIN, I. M. Handbook of Stainless Steels. USA: McGraw-Hill Book Company, 1977. 497p.

PICKERING, F.B. Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments. International Metals Reviews, rev. 211, p. 227-268, 1976.

PRATES, P. E. S., MENEZES, M. R., ANDRADE, M. S., JUNQUEIRA, R. M. R. Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis ABNT 304 e 439 em Solução Sintética de Condensado de Álcool Combustível. In: 64º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2009, Belo Horizonte – MG.

PRATES, Paula Emília de Souza. Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis utilizados em sistemas de exaustão de veículos. 2009. 74 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP, 2009.

Princeton Applied Research. Basics of Corrosion Measurements: An introduction to the theory of electrochemical corrosion measurement techniques, including potentiodynamic polarization measurements, polarization resistance and Tafel plots. Application note CORR1.

Princeton Applied Research. Electrochemical Instruments Division: Electrochemistry and Corrosion Overview and techniques. Application Note CORR-4.

ROHWERDER, M., HORNING, E. STRATMANN, M. Microscopic Aspects of Electrochemical Delamination: an SKPFM Study. Electrochimica Acta, Alemanha, v. 48, 1235-1243, 2003.

ROHWERDER, M., TURCU, F. High-resolution Kelvin Probe microscopy in Corrosion Science: Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM) Versus Classical Scanning Kelvin Probe (SKP). Electrochimica Acta, Alemanha, v. 53, 290-299, 2007.

RYAN, M. P., WILLIAMS, D. E., CHATER, R. J., HUTTON, B. M., MCPHAIL, D. S. Why Stainless Steel Corrodes. Nature, v.415, p. 770- 774, 2002.

SANTANDRÉA, R. Análise da Corrosão em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e com teores Variáveis de Molibdênio. 1999. 182 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciências em engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UFRJ, 1999.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steel. Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1996.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion, v.42, n.7, 1986.

SICAP – Empresa fabricante de escapamentos. Disponível em www.sicap.com.br. Acesso em 13 de janeiro de 2010.

Standard Practice for Determining the Inclusion Content of Steel.

SUAREZ, P. A. Z., SELBACH, V. M., DULLIUS, J. E. L., EINLOFT, S., PIATNICKI, C. M. S., AZAMBUJA, D. S., SOUZA, R. F., DUPONT, J. Enlarged Electrochemical Window in Dialkyl-imidazolium Cation Based Room-temperature Air and Water-stable Molten Salts, v.42, n.16, p. 2533-2535, 1997.

SUDESH, T. L., WIJESINGHE, L., BLACKWOOD, D. J. Real Time Pit Initiation Studies on Stainless steels: The Effect of Sulphide Inclusions, Corros. Sci., v. 49, p. 1755-1764, 2007.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., Pitting Corrosion of Metals, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1986.

TOBLER, W. J., VIRTANEN, S. Effect of Mo Species on Metastable Pitting of Fe18Cr Alloys – a Current Transient analysis, Corros. Sci., v.48, p. 1585-1607, 2006.

TRETHERWEY, K. R.; CHAMBERLAIN, J. Corrosion for Student of Science and Engineering. 3rd ed., Harlow, England. Longman Scientific & Technical, 1992, 382p.

TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting Corrosion Mechanism of Type 304 Stainless Steel under a Droplet of Chloride Solutions. *Corrosion Science*, v.49, p.1394-1407, 2007.

VASCONCELOS, K. O. Estudo da Coloração de Aços inoxidáveis pelo Método de Varredura Triangular de Correntes Usando Solução de Ácido Sulfúrico em Diferentes Temperaturas. 2005. 94p. Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico-Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia/UFSCAR, São Carlos, 2005.

WILLIFORD, R. E., WINDISCH Jr, C. F., JONES, R. H. *In Situ* Observations of the Early Stage of localized Corrosion in Type 304 SS using the Electrochemical Atomic Force Microscope. *Materials Science & Engineering*, USA, 54-60, 2000.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo, EDUSP, 2002.

PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO

PRATES, Paula Emília de Souza; MENEZES, Marcela Rabelo; ANDRADE, Margareth Spangler; JUNQUEIRA, Rosa Maria Rabelo. Resistência à corrosão de aços inoxidáveis ABNT 304 e 439 em solução sintética de condensado de álcool combustível. 64º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 2009, Belo Horizonte – MG.

APÊNDICES

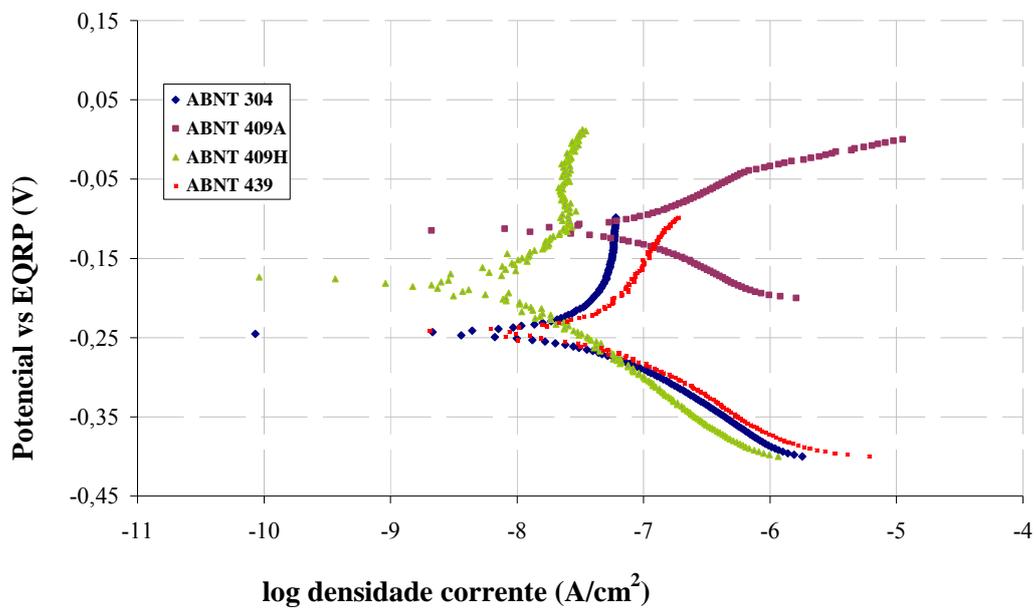
APÊNDICE A: Concentração dos íons relevantes do condensado natural com a média, mediana e desvio padrão dos resultados.

	Ca	Na	Cl⁻	NO²⁻	SO⁴⁻	ANQ*
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Amostra 01	--	--	5,40	4,47	2,46	--
Amostra 02	--	--	1,31	0,47	14,00	--
Amostra 03	--	--	0,28	0,12	2,56	--
Amostra 04	--	--	0,53	0,11	1,14	--
Amostra 05	1,00	0,10	0,85	1,97	0,11	135,74
Amostra 06	0,30	0,70	1,31	0,69	0,21	618,63
Amostra 07	0,15	0,07	0,17	0,27	0,11	699,04
Amostra 08	0,10	0,20	0,17	1,24	0,26	90,21
Amostra 09	0,10	0,07	0,17	0,72	0,29	1114,87
Amostra 10	0,30	0,06	0,20	0,40	0,22	451,09
Amostra 11	0,20	0,00	0,13	0,38	0,05	287,41
Amostra 12	210,00	160,00	24,63	0,56	0,90	945,90
Amostra 13	190,00	290,00	10,35	0,83	0,60	1326,96
Amostra 14	80,00	280,00	0,20	0,87	0,55	1590,84
Amostra 15	90,00	470,00	0,17	0,72	0,71	1443,20
Mediana	0,30	0,20	0,28	0,70	0,55	699,04
Média	52,00	109,20	3,20	0,70	0,40	791,26
Desvio padrão	80,59	166,68	6,60	1,10	3,50	530,00

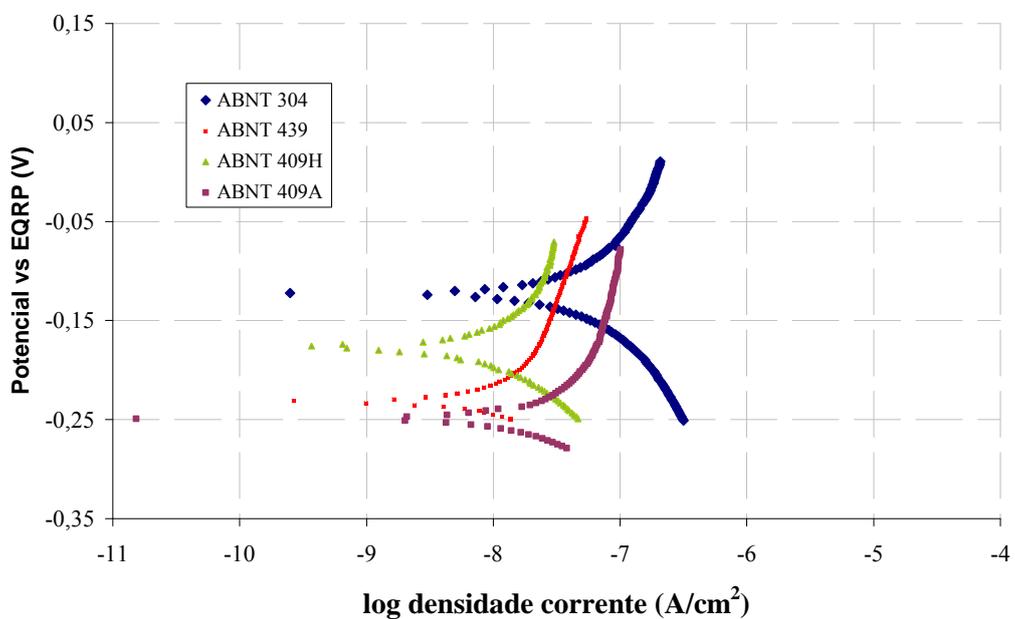
*ANQ: Álcool não queimado; --: Ensaio não realizado

Os valores de concentração marcados na tabela (valores de maior concentração) são aqueles utilizados na elaboração do condensado de álcool sintético.

APÊNDICE B: Potencial de Circuito Aberto dos aços em (a) cloreto de sódio 3% e (b) solução sintética de condensado de álcool



(a)



(b)

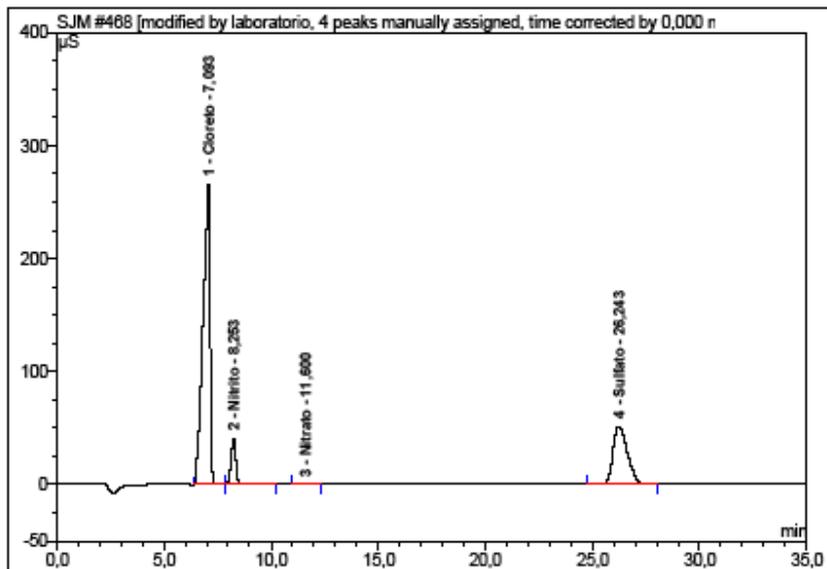
APÊNDICE C: Certificados dos resultados, feitos por cromatografia, da eliminação da contaminação pelo eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado, eletrodo de calomelano saturado com capilar de Luggin acoplado e eletrodo de quase-referência de prata). Certificados emitidos pelo Setor de Meio Ambiente da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC-MG.



Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

468 Antes do ensaio - Marcela

Sample Name:	Antes do ensaio - Marcela	Injection Volume:	10,0
Vial Number:	1118	Channel:	ECD_1
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	Ensaio de Ânions	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	loop 500ul - 0,010 a 10ppm	Dilution Factor:	1,0000
Recording Time:	6/1/2010 9:58	Sample Weight:	1,0000
Run Time (min):	35,00	Sample Amount:	1,0000



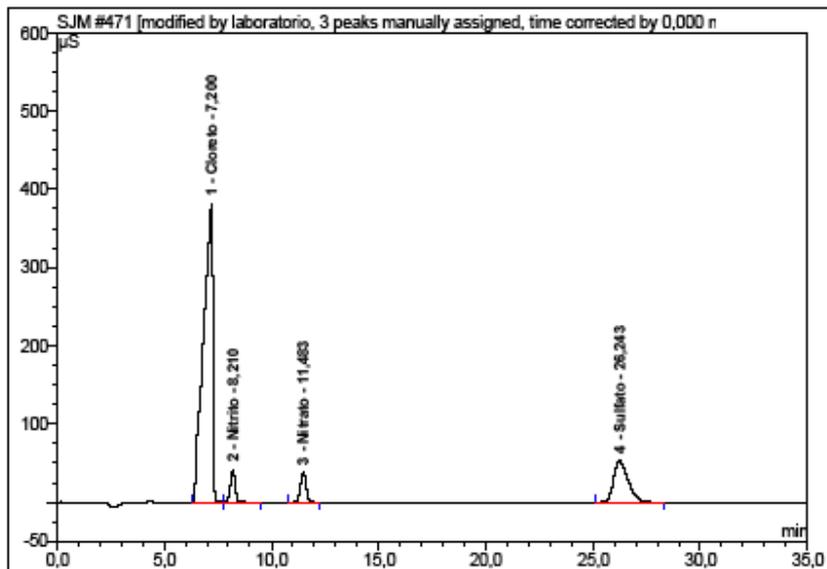
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount mg/l	Type
1	7,09	Cloroeto	265,946	100,304	66,25	24,894	BM**
2	8,25	Nitrito	40,723	10,494	6,93	5,768	MB**
3	11,80	Nitrato	0,107	0,040	0,03	0,019	BMB**
4	26,24	Sulfato	51,878	40,555	26,79	16,009	BMB**
Total:			358,654	151,393	100,00	46,690	



Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

471 Calomelano - Marcela

Sample Name:	Calomelano - Marcela	Injection Volume:	10,0
Vial Number:	1121	Channel:	ECD_1
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	Ensaio de Ânions	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	loop 500ul - 0,010 a 10ppm	Dilution Factor:	1,0000
Recording Time:	6/1/2010 12:19	Sample Weight:	1,0000
Run Time (min):	35,00	Sample Amount:	1,0000



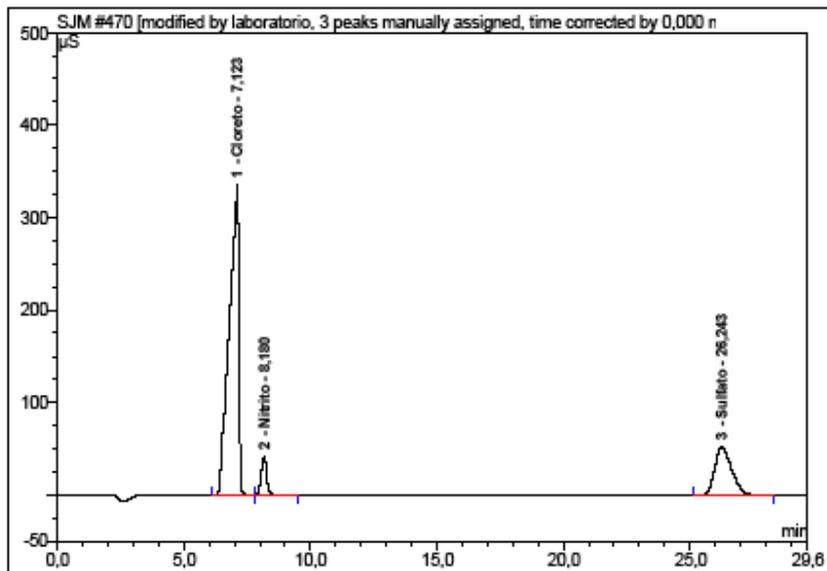
No.	Ret. Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel. Area %	Amount mg/l	Type
1	7,20	Cloroeto	381,718	188,745	74,77	44,499	BM *
2	8,21	Nitrito	41,845	10,543	4,18	5,795	MB**A
3	11,48	Nitrato	37,707	11,851	4,69	5,617	BMB**A
4	26,24	Sulfato	52,629	41,299	18,36	18,288	BMB^A
Total:			513,899	252,438	100,00	72,196	



Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

470 Calomelano + Capilar de Luggin - Marcela

Sample Name:	Calomelano + Capilar de Luggin - Marcela	Injection Volume:	10,0
Vial Number:	1120	Channel:	ECD_1
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	Ensaio de Ânions	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	loop 500ul - 0,010 a 10ppm	Dilution Factor:	1,0000
Recording Time:	6/1/2010 11:23	Sample Weight:	1,0000
Run Time (min):	29,62	Sample Amount:	1,0000



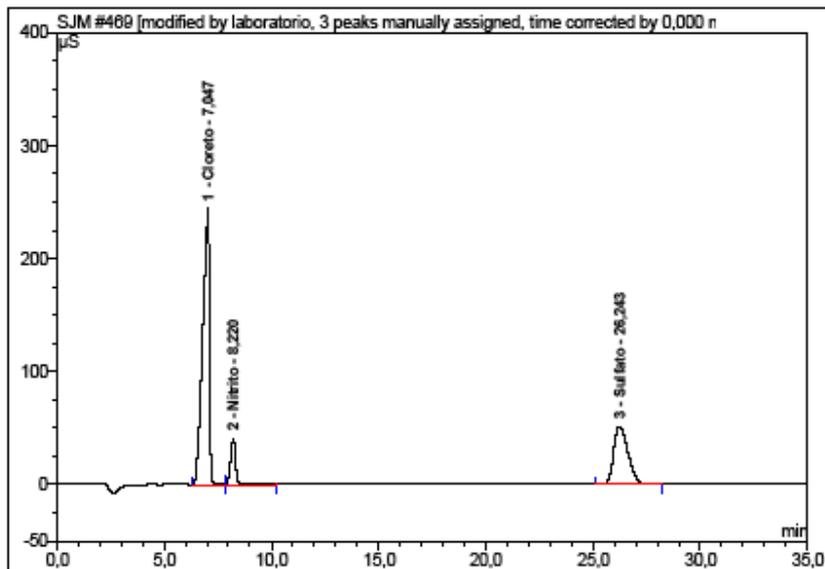
No.	Ret. Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel. Area %	Amount mg/l	Type
1	7,12	Cloreto	335,528	148,126	74,43	35,723	BM ^{AA}
2	8,18	Nitrito	41,394	10,467	5,26	5,753	MB ^{AA}
3	26,24	Sulfato	51,834	40,431	20,31	15,962	BMB ^A
Total:			428,556	199,024	100,00	57,438	



Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

469 Fio de prata - Marcela

Sample Name:	Fio de prata - Marcela	Injection Volume:	10,0
Vial Number:	1119	Channel:	ECD_1
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	Ensaio de Ânions	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	loop 500ul - 0,010 a 10ppm	Dilution Factor:	1,0000
Recording Time:	6/1/2010 10:44	Sample Weight:	1,0000
Run Time (min):	35,00	Sample Amount:	1,0000



No.	Ret. Time min	Peak Name	Height μS	Area μS*min	Rel. Area %	Amount mg/l	Type
1	7,05	Cloreto	245,013	88,446	63,30	22,116	BM ^{FA}
2	8,22	Nitrito	40,922	10,771	7,71	5,921	MB ^{FA}
3	26,24	Sulfato	51,865	40,517	29,00	15,994	BMB ^A
Total:			337,800	139,734	100,00	44,032	