



CORROSÃO SOB TENSÃO DO SISTEMA AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO EM MEIOS CLORETADOS ATRAVÉS DE CARGA CONSTANTE

Luciano de Paula Wagner

REDEMAT (UFOP-CETEC-UEMG)

Luciana Corrêa Magalhães

UFOP - Escola de Minas - Dep^{to} de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET)

Luiz Cláudio Cândido

Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, DEMET/REDEMAT

Campus do Morro do Cruzeiro – 35400-000 Ouro Preto-MG, Brasil

e-mail: candido@em.ufop.br

Resumo. *Avaliou-se a suscetibilidade de um aço inoxidável austenítico, do tipo AISI 304, quanto ao fenômeno de corrosão sob tensão (CST), em meios acidificados, contendo 1 M HCl, com pH em torno de 0,00, no potencial de corrosão dos sistemas. O emprego de meios acidificados resultou do fato de que os ensaios foram realizados na temperatura ambiente. A técnica empregada para ensaios de CST foi a de carga constante no eletrodo, onde empregou-se conceitos da Mecânica de Fratura, utilizando-se o corpo-de-prova de tração do tipo duplo entalhe (TN-DCB). Através de parâmetros obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica, caracterizou-se os sistemas eletroquimicamente. Os CPs trincados por CST foram caracterizados microfractograficamente através de microscopia eletrônica de varredura.*

Palavras-chave: *Aço inoxidável austenítico, Corrosão sob tensão, Cloretos*

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são muito empregados em função de que aliam alta resistência à corrosão em vários ambientes, com boas propriedades mecânicas, especialmente os duplex, mas os mesmos são suscetíveis à corrosão localizada, particularmente em meios contendo halogenetos (cloretos, iodetos, fluoretos, etc). Sendo que os aços inoxidáveis austeníticos têm suas propriedades comprometidas, especialmente sob tensão e em meios contendo cloretos. É o chamado fenômeno de corrosão sob tensão (CST). Os aços inoxidáveis ferríticos geralmente não sofrem CST, mas estão sujeitos à corrosão por pites. No caso dos aços inoxidáveis duplex, estes apresentam uma boa resistência à corrosão por pite, à CST, mas não são imunes em altas concentrações de cloretos. Os aços inoxidáveis são suscetíveis à CST, particularmente, em meios neutros cloretados em temperaturas superiores a 60°C e em meios ácidos cloretados à temperatura ambiente (Torchio, 1980).

Dentre as técnicas eletroquímicas disponíveis para avaliação de suscetibilidade à corrosão localizada, uma das mais frequentes é a polarização potenciodinâmica, que permite a determinação de parâmetros eletroquímicos (potencial de corrosão; densidade de corrente de corrosão; taxa de corrosão; potencial de pite; etc). E ainda, através do ensaio de CST com taxas de deformação lenta ou rápida, além de carga constante no eletrodo. Este trabalho faz parte de uma pesquisa do estudo do comportamento em corrosão localizada de aços inoxidáveis em meios contendo cloretos, neutros e acidificados, na temperatura ambiente. Avaliou-se alguns parâmetros eletroquímicos a partir de ensaios de polarização potenciodinâmica com taxa de varredura de 0,17 mV/s e, também, fez-se ensaios de CST, através da técnica de carga constante, com emprego de fundamentos da Mecânica de Fratura. Avaliou-se, também, as amostras ensaiadas com emprego da microscopia eletrônica de varredura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química média do aço inoxidável estudado, do tipo AISI 304, em % peso, constitui-se de Cr (19%), Ni (9,5%), C(0,08%), Mn (2,00%), Si (1,00%) e Fe (balanço). Os materiais foram ensaiados na condição de estado de entrega, sem qualquer tipo de tratamento térmico, na forma de chapas metálicas com 3 mm de espessura. Os corpos-de-prova (CPs) foram lixados até lixa de granulometria 600 e lavados em água destilada, desengraxados em acetona e álcool. As soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Empregou-se meios contendo 1M HCl, com pH em torno de 0,00. Nos ensaios de polarização, após a estabilização do potencial de corrosão durante 3600 segundos, fez-se a varredura de potenciais a partir de 250 mV abaixo do potencial de corrosão até, em alguns casos, 1600 mV acima do mesmo (ASTM G5-78, 1982). Levantou-se as curvas de polarização potenciodinâmica no meio estudado, através de um sistema *on-line*, com emprego do *software* correspondente ao *SoftCorr* III. A célula eletroquímica utilizada foi do tipo plana, com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina sob forma de tela. A área superficial exposta do CP foi de 1 cm².

O ensaio de CST empregado foi o de carga constante no eletrodo, através da utilização do CP do tipo dupla viga em balanço (TN-DCB), de acordo com a “Fig.1”. O sistema de duplo entalhe foi confeccionado com uma máquina de eletro-erosão, com eletrodo de cobre.

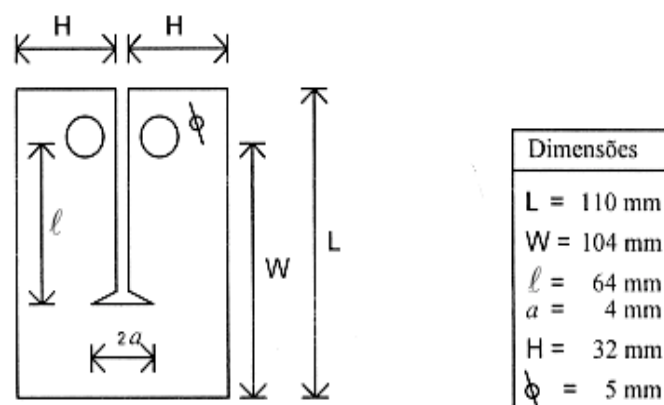


Figura 1 – Representação esquemática do CP do tipo TN-DCB empregado nos ensaios de CST, com carga constante (Tromans & Russel, 1981)

De acordo com Tromans *et al.* (1981) a forma que a intensidade de tensão, segundo o modo de deformação por tração, K_I , para o CP do tipo TN-DCB é dada pelas tensão nominal trativa, σ , através da “Eq. (1)”.

$$K_I = F \sigma a^{1/2} \quad (1)$$

Onde F é uma função empírica (*compliance*) de a/H (“Eq. 2”).

$$F = 2,43 - 3,62 (a/H) + 14,50 (a/H)^2 - 24,60 (a/H)^3 + 26,50 (a/H)^4 \quad (2)$$

A “Eq. 3” apresenta a expressão para o cálculo de σ , onde P – carga aplicada; B – espessura do CP.

$$\sigma = \frac{6Pl}{BH^2} \quad (3)$$

A partir da “Eq. 1”, aplicando-se diferentes valores de carga (P), no sistema de braço de alavanca da máquina de aplicação de carga constante, avaliou-se o sistema aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304/meio contendo 1M HCl ($\text{pH} \cong 0,00$). Os ensaios de CST foram realizados a partir da aplicação de tensão correspondente ao limite de escoamento do material (250 MPa) e depois diminui-se os valores das cargas. O tempo de duração dos ensaios foi de até 1000 horas para os CPs que não trincaram por CST. Para estes casos, rompeu-se os CPs mecanicamente em uma máquina de tração para avaliar os aspectos macro e microfractográfico resultantes. Durante os ensaios de CST mediu-se os alongamentos dos eletrodos através de um transformador diferencial de deslocamento linear, LVDT (*linear variation deformation transformer*). A Fig. 2 apresenta o equipamento para aplicação de carga constante nos ensaios de CST.



Figura 2 – Equipamento para aplicação de carga constante – sistema de peso morto

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 3 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica para o sistema estudado. Nota-se que embora o ensaio tenha ocorrido na temperatura ambiente, o meio foi fortemente agressivo, pois o comportamento onde caracteriza a presença de película passivante não foi observado, o que significa que o potencial de pite aproximou-se do potencial de corrosão (aproximadamente $-450 \text{ mV}_{\text{ecs}}$). No entanto, no trabalho de Cândido *et al.* (1999), para um meio neutro, por exemplo soluções aquosas contendo 1M NaCl, o potencial de pite foi em torno de $160 \text{ mV}_{\text{ecs}}$, portanto, muito superior ao caso anterior. Isso mostra que no meio ácido o material apresenta menor resistência, com densidades de corrente de corrosão altas, superiores a $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, o que representa taxas de corrosão altas em relação à condição onde o material apresenta passivação (da ordem de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). A Fig. 4 apresenta as curvas para três aços inoxidáveis (austenítico, ferrítico e duplex) com objetivo de comparar o comportamento nos ensaios de polarização potenciodinâmica. Nota-se que para os aços convencionais (austenítico e ferrítico) as curvas estão deslocadas para a direita o que representa maiores densidades de corrente de corrosão e por conseguinte maiores taxas de corrosão. Através da curva (c), para o aço inoxidável duplex (ferrita-delta e austenita), observa-se que embora esteja mostrando uma ampla zona que poderia ser considerada como passivação, a ordem de grandeza das densidades de corrosão é alta, o que não caracteriza o fenômeno. O fato do meio ácido apresentar maior ataque ao material se deve a maior concentração de hidrogênio disponível nas soluções e assim há uma redução da sobrevoltagem (polarização), favorecendo a evolução de hidrogênio molecular, o que torna os meios mais agressivos. Bastos *et al.* (1999) também observaram este fato para soluções aquosas contendo 1M NaCl, acidificadas com 1M HCl, onde a faixa de pH foi ajustada entre 0,00 e 2,00.

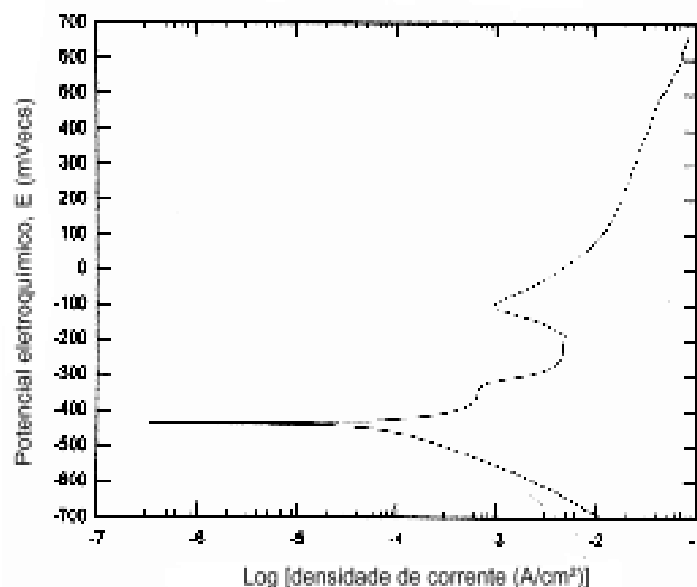


Figura 3 – Curva de polarização potenciodinâmica para o sistema aço inoxidável austenítico, do tipo ABNT 304/meio ácido contendo 1 M HCl (pH \cong 0,00); taxa de varredura de 0,17 mV/s; temperatura ambiente

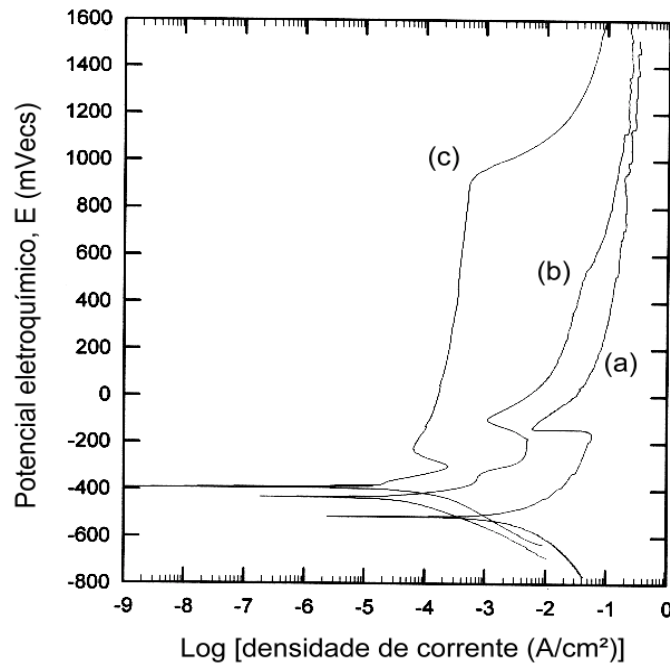


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica (0,17 mV/s) para os aços inoxidáveis do tipo ABNT: 430 (a), 304 (b) e duplex (c), em meios contendo 1M HCl, pH aproximadamente 0,00, na temperatura ambiente

Geralmente, os ensaios de CST são realizados em meios contendo altas concentrações de cloretos, por exemplo 42% (peso) de $MgCl_2$, na temperatura de ebulição ($143^\circ C$) e com cargas elevadas. Esse procedimento decorre do fato de que os ensaios tornam-se mais rápidos e, ainda, muitas vezes utilizam-se o ensaio dinâmico com taxa de deformação lenta, onde a película passivante é continuamente deformada. No caso do sistema de carga constante, este aproxima-se de uma situação real, onde caso a película seja restabelecida após a aplicação da carga, o efeito do meio corrosivo, em especial os íons cloretos, é decisivo para a desestabilização do filme protetor. Considerando que o meio escolhido neste trabalho foi extremamente ácido, pois os ensaios foram realizados na temperatura ambiente, pôde-se perceber que para as condições de altas cargas, o tempo de trincamento e fragilização do material foi relativamente rápido, onde a taxa média de propagação de trinca foi da ordem de $3,9 \times 10^{-6}$ cm/s, mas inferior a condição de solução contendo 42% de $MgCl_2$. Notou-se que com cargas maiores a incidência de ramificação de trincas foi marcante, inclusive toda a região do duplo entalhe. No entanto, diminuindo-se as cargas apenas as regiões mais solicitadas mecanicamente, ou seja nos vértices dos entalhes, desenvolveu-se o trincamento, com trincas principais.

As Figuras 5 e 6 apresentam CPs trincados por CST. Observa-se na Figura 5 o desenvolvimento de uma trinca principal até a ruptura do CP. No entanto, na Figura 6, tem-se o trincamento do CP por CST (região de fratura plana, característica de fratura frágil), mas a região de ligamento do mesmo foi rompida mecanicamente em uma máquina de tração, onde nota-se o aspecto dúctil desta região, o que é característico de um aço inoxidável austenítico. A Figura 7 apresenta uma microfractografia de um CP trincado por CST, destacando-se o aspecto frágil da fratura, através de facetas de clivagem, em função do fenômeno de CST.



Figura 5 – CP trincado por CST através do ensaio de carga constante no eletrodo.
Sistema: aço inoxidável austenítico (ABNT 304)/1M HCl ($\text{pH} \cong 0,00$), $K_I = 35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

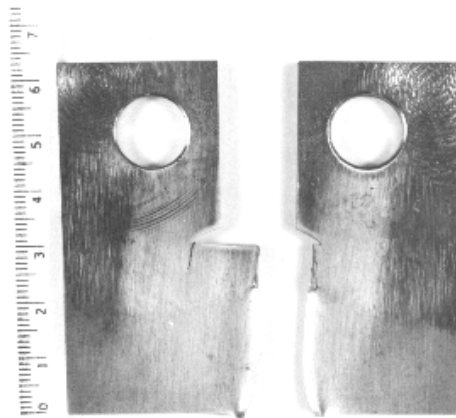


Figura 6 - CP trincado por CST através do ensaio de carga constante no eletrodo.
Sistema: aço inoxidável austenítico (ABNT 304)/1M HCl ($\text{pH} \cong 0,00$), $K_I = 19 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

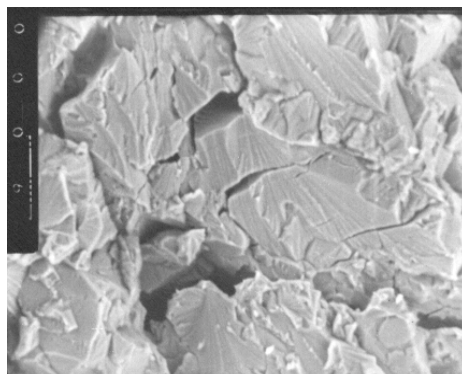


Figura 7 – Microfractografia de um CP trincado por CST. Sistema: aço inoxidável austenítico (ABNT 304)/1M HCl ($\text{pH} \cong 0,00$), $K_I = 35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Nota-se o aspecto frágil da fratura. MEV, aumento: 1000X

4. CONCLUSÕES

Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que o meio contendo 1M HCl ($\text{pH} \cong 0,00$) é fortemente agressivo para o aço inoxidável austenítico, do tipo ABNT 304, onde as densidades de corrente de corrosão e por conseguinte as taxas de corrosão foram altas. O sistema não apresentou zona de passivação. Através dos ensaios de carga constante no eletrodo ficou evidenciado que o material trincou por corrosão sob tensão, especialmente para altos esforços aplicados, próximos ao limite de escoamento do material, onde o tempo para o trincamento foi relativamente curto, onde a taxa média de propagação de trincas foi de $3,9 \times 10^{-6}$ cm/s. Para estes casos, notou-se também, o efeito da ramificação de trincas. O aspecto resultante da fratura por CST foi típico de um material frágil, com presença de facetas de clivagem.

REFERÊNCIAS

- American Society for Testing and Materials, 1982. Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, designation: ASTM G5-78, pp.906-916.
- Bastos, I.N., Gomes, J.A.P., Cândido, L.C., 1999. Comportamento em corrosão sob tensão do sistema aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos. Anais do VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável – INOX`99, São Paulo/SP, em impressão
- Cândido, L.C., De Paula, L.W., Nolasco, V.B., Magalhães, L.C., 1999. Caracterização eletroquímica de aços inoxidáveis convencionais e duplex, em meios neutros e acidificados contendo cloretos, através da polarização potenciodinâmica. Trabalho a ser apresentado no 54^o Congresso Anual da ABM, 25 a 29/07/99, São Paulo/SP.
- Russel, A.J.& Tromans, D., 1981. Stress corrosion cracking of austenitic steels – region II behavior. Metallurgical Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science, New York, 12A: 613-21.
- Torchio, S., 1980. Stress corrosion cracking of type AISI 304 stainless steel at room temperature; influence of chloride content and acidity. Corrosion Science 20, pp. 555-651.

STRESS CORROSION CRACKING UNDER CONSTANT LOAD OF THE AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN CHLORIDES ENVIRONMENTAL

Abstract. *One evaluated the AISI 304 austenitic stainless steel susceptibility under a constant load stress corrosion cracking experiment, using a TN-DCB specimen. The environment was a solution containing 1M HCl, pH around zero at the corrosion potential. The use of this lower pH was due to the fact that the experiment was conducted at room temperature. The electrochemical system was characterized through the potentiodynamics polarization tests and the cracked specimens were micrographically analyzed using a scanning electronic microscopic.*

Words-key: *Austenitic stainless steel, Stress corrosion cracking, Chlorides*