

ESTUDO DA CORROSÃO LOCALIZADA EM AÇOS INOXIDÁVEIS EM SOLUÇÕES AQUOSAS CLORETADAS¹

*Fernanda Martins Sousa Dias²
Arnaldo Silva de Oliveira³
Luiz Cláudio Cândido⁴*

Resumo

Neste trabalho avaliou-se o fenômeno de corrosão sob tensão fraturante em aços inoxidáveis: austenítico (AISI 304), duplex (SAF 2205) e um ferrítico (AISI 409) soldado empregando-se o processo TIG, com metal de enchimento de aço do tipo AISI 308L, em meios contendo íons cloretos. Foram aplicadas diferentes técnicas experimentais, em temperaturas de ebulição das soluções e na temperatura ambiente no caso de meio ácido. Os sistemas (metal/meio) estudados foram caracterizados eletroquimicamente através de ensaios de polarização potenciodinâmica (taxas de varredura de 0,166mV/s). Foram utilizadas soluções aquosas contendo 0,1%, 3,5% e 20% (peso) de NaCl, 42% MgCl₂ e HCl com pH \cong 0,0. Foram realizadas também análises macrofratográficas dos corpos-de-prova trincados por corrosão sob tensão. Observou-se maior incidência de trincas nos aços inoxidáveis austeníticos, em um tempo menor de ensaio em relação ao aço inoxidável duplex, e trincamento inclusive no cordão de solda do aço inoxidável ferrítico.

Palavras-chave: Corrosão localizada (sob tensão); Aços inoxidáveis; Íons cloretos.

BEHAVIOR IN LOCALIZED CORROSION OF STAINLESS STEEL SUBMITTED TO CHLORIDE ENVIRONMENTS

Abstract

It was studied in this paper the phenomenon of localized corrosion (Stress Corrosion Cracking - SCC) in welded stainless steels – TIG process – (AISI 409 welded with metal of adding steel AISI 309L) and, also, the stainless steels AISI 304, AISI 316, e SAF 2205 (duplex), in environments containing chloride, applying different experimental techniques, in boiling temperatures of the solutions and in the room temperature (for acid environment). The systems studied (metal/environment) were electronically characterized through potentiodynamic polarization tests (scan rate of 0.166mV/s). Aqueous solutions containing 0.1%, 3.5% e 20% (weight) of NaCl, 42% MgCl₂ and HCl with pH \cong 0.0 were used. Macro photographic analysis of the stress corrosion cracking test specimen were also done. It could be observed a bigger incidence of the crack on the austenitic stainless steel, on a less time test, including on the fillet weld of the ferritic stainless steel, and, also, on the duplex stainless steel.

Key words: Stress corrosion cracking; Chloride ions; Welding; Stainless steels

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Eng^a Metalurgista; Escola de Minas/UFOP; fernandamsdias@yahoo.com.br*

³ *Aluno de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Metalúrgica; Graduando; UFOP; arnaldometalurgia@yahoo.com.br*

⁴ *Eng^o Metal.; M.C.; D.C; Membro da ABM; Prof. Associado I; Grupo de Estudos sobre Fratura de Materiais; Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais – Escola de Minas/UFOP; candido@em.ufop.br;*

1 INTRODUÇÃO

O aspecto de grande importância na aplicação dos aços inoxidáveis em estruturas e componentes metálicos deve-se ao fato de que são ligas que apresentam alta resistência à corrosão uniforme em determinados meios. No entanto, são suscetíveis à corrosão localizada (por pites, por corrosão sob tensão fraturante, por frestas e intergranular) em meios contendo halogênios (por ex., cloretos, iodetos, brometos etc.).

Nos aços inoxidáveis o cromo contribui para a formação de uma fina camada de filme passivo (alguns nanômetros de espessura), que os protege contra o ataque corrosivo. Este filme age como uma camada protetora e reduz drasticamente a transferência de íons metálicos do metal para o meio ambiente. Mesmo quando rompido este filme se regenera em atmosfera oxidante, e mantém a capacidade de proteção à corrosão.

O fenômeno de trincamento por corrosão sob tensão desenvolve-se em metais ou ligas que apresentam boa resistência à corrosão uniforme (ex., ligas de alumínio, latão, aços inoxidáveis etc.), onde se combinam os efeitos de material suscetível, tensão de tração - aplicada ou residual - e meio corrosivo específico, além do tempo para que a corrosão ocorra. Através dos ensaios de corrosão sob tensão fraturante (CSTF) é possível obter dados de maneira rápida em relação às condições reais de serviço. A abordagem mais comum empregada é o uso de altas tensões, deformações lentas e contínuas, uso de corpos-de-prova (CPs) pré-trincados, maiores concentrações de espécies no meio do ensaio do que em condições de serviço, temperatura aumentada e estimulações eletroquímicas. É importante, entretanto, que estes procedimentos sejam controlados de tal forma que os mecanismos de falha não sejam alterados.⁽¹⁻³⁾

Geralmente, os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) apresentam maior resistência à CSTF em relação aos aços inoxidáveis austeníticos (AIA). No entanto, considerando que os mesmos são soldados com metal de enchimento de AIA, e esses são suscetíveis ao trincamento por CST, é importante avaliar o fenômeno na região do cordão de solda. Um exemplo industrial desta união por soldagem são as caixas d'água em aço inoxidável AISI 444 (resistente à corrosão por pites, pois possui molibdênio), soldadas com AIA do tipo AISI: 308L, 309L ou 316L.

Neste trabalho estudou-se o fenômeno de trincamento por corrosão localizada em aços inoxidáveis contendo juntas soldadas, empregando-se diferentes técnicas experimentais, além da caracterização de diferentes sistemas aplicando-se ensaios de polarização.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir de chapas de aços inoxidáveis foram retiradas amostras para análises e ensaios. A Tabela 1 apresenta a composição química dos aços utilizados.

Os aços inoxidáveis foram submetidos ao ensaio de CSTF com deformação constante do eletrodo. Os corpos-de-prova CPs foram confeccionados a partir de barras de aço de 10cmx1cm. De acordo com a Norma ASTM G30/79, os CPs foram deformados em uma só vez não permitindo assim a recuperação elástica; o formato final é em "U". Após limpeza os CPs foram colocados em uma célula eletroquímica, com refluxo de água, em uma solução de MgCl₂ (42% em peso) na temperatura de 143°C.

Foram realizados também ensaios de CSTF com tração constante – sistema de “peso morto”. Corpos-de-prova de tração lisos, portanto, sem entalhes; comprimento útil de 30mm e diâmetro de 5mm); para isto foi utilizada uma máquina de carga constante.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C) em solução de HCl com pH \cong 0,0. A necessidade em acidificar o meio é devido ao fato do fenômeno de CSTF ocorrer na temperatura ambiente somente em meios fortemente ácidos. Em meios neutros a temperatura em que o material é submetido deve ser superior a 60°C.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica amostras foram lixadas até lixa com granulometria 600 e desengraxadas segundo a Norma ASTM G1/81.⁽⁴⁾ Ensaios eletroquímicos foram feitos em um potenciostato PAR, modelo 273A. Foi utilizada uma célula eletroquímica plana, com três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova). Os eletrólitos utilizados foram meios contendo HCl, pH \cong 0,0, soluções aquosas de NaCl com 0,1%; 3,5% e 20% (em peso) objetivando dados comparativos. Os sistemas (metais/meios) foram mantidos, inicialmente, durante 3600s para estabilização do potencial de corrosão (E_{cor}); posteriormente foram polarizados a partir de 250mV abaixo do E_{cor} até 1600mV, segundo a Norma ASTM G5/82⁽⁵⁾.

Tabela 1 – Composição química dos aços (% peso).

AÇOS (AISI/SAF)	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Mn	Si	Cu	P	S
304	0,047	18,183	8,080	0,160	0,003	0,017	1,368	0,529	0,202	0,029	0,005
316	0,021	17,281	11,031	2,049	0,003	0,016	1,501	0,687	0,184	0,029	0,003
409	0,08 ^(*)	10,550	0,500	---	---	---	1,00 ^(*)	1,00 ^(*)	---	0,045 ^(*)	0,045 ^(*)
2205	0,03	23,380	5,320	2,550	---	---	1,480	0,350	---	0,029	0,003

(*) – composição nominal máxima.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se nas Figuras 1 e 2 que os aços inoxidáveis AISI 304 e o SAF 2205 sofreram trincamento por corrosão sob tensão, em deformação constante, porém verificou-se que o aço inoxidável duplex (AID), SAF 2205, resistiu mais tempo (120h) ao ensaio, para o mesmo nível de carregamento. No entanto, o aço inoxidável AISI 304 trincou num tempo inferior à 24h. Isto pode ser explicado pelo fato do AID SAF 2205 possuir ferrita em sua estrutura o que garante maior resistência à corrosão sob tensão fraturante.⁽⁶⁾ Nota-se que o trincamento ocorreu na região de maior sollicitação mecânica (trativa) dos CPs. No caso do AIF soldado, com metal de adição de AIA, o trincamento ocorreu na interface da zona termicamente (ZTA) com a zona fundida (ZF), mas principalmente na ZF.



Figura 1 - Trincamento por corrosão sob tensão em CP em U; aço SAF 2205, deformação constante; 42% MgCl₂ (143°C); 120h.

Figura 2 - Idem à Figura 1, mas para o aço AISI 304; 24h.

A Figura 3 apresenta um CP de AID soldado; nota-se que na interface da ZF com a ZTA ocorreu o trincamento por CST.

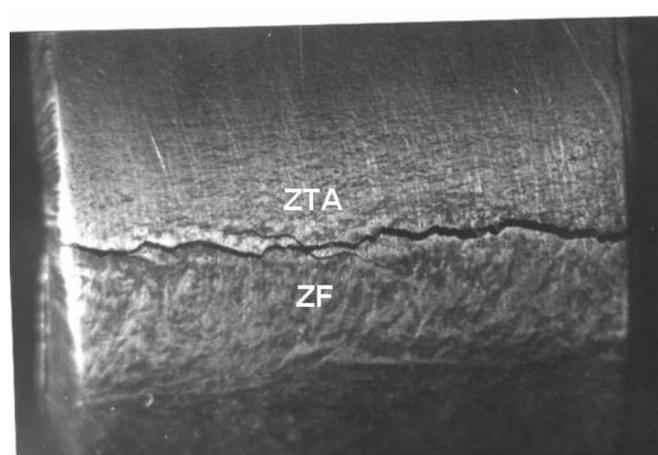


Figura 3 - Idem às Figuras 1 e 2, mas com CP soldado; destaca-se o trincamento na região do cordão de solda; ZF – zona fundida; ZTA – zona termicamente afetada.

Segundo Nilsson⁽⁷⁾ a estrutura dos aços inoxidáveis duplex é composta por uma matriz ferrítica e “ilhas” de austenita, em uma proporção de aproximadamente 50% de cada. Estas ligas têm teores de carbono inferiores a 300ppm o que garante alta resistência à corrosão intergranular, mas não são imunes à CSTF.⁽⁸⁾

Utilizaram-se CPs de tração lisos nos ensaios de carga constante. Estes CPs foram imersos em uma solução contendo HCl, pH \cong 0,0 e em seguida, foram aplicados diferentes níveis de carregamento na máquina. Aplicaram-se inicialmente cargas com níveis de carregamentos próximos ao limite de escoamento. À medida que o CP sofria CSTF empregavam-se cargas menores, até o CP não trincar num tempo de 1000h (geralmente, tempo estipulado para ligas ferrosas). A Figura 4 mostra um CP do aço AISI 304 trincado. Nota-se acentuado trincamento na parte útil dos CP, incluindo a fratura do mesmo. Apesar desta liga apresentar normalmente comportamento dúctil mecanicamente, após o ensaio de corrosão sob tensão verificaram-se aspectos da fratura frágil (macroscopicamente uma fratura plana e, com auxílio da microscopia eletrônica de varredura notam-se facetas de clivagem,

características típicas de materiais com comportamento frágil). Neste caso ocorre ruptura de ligações atômicas em função da combinação da intensificação de tensão nos vértices (pontas) das trincas com a dissolução anódica nas mesmas. Outro fator que pode intensificar a concentração de tensões é a presença de pites no material.



Figura 4 - Corpo-de-prova de aço AISI 304 trincado por CSTF (carga constante) em meio contendo HCl ($\text{pH} \approx 0,0$); temperatura ambiente.

A Figura 5 mostra um CP ensaiado também sob carga constante (tração-compacto: com pré-trinca por fadiga) de AIF soldado, empregando-se proteção gasosa (argônio), processo TIG (*Tungsten Inert Gas*), com metal de adição de aço inoxidável austenítico, do tipo AISI 308L. Nota-se que o trincamento por CST ocorreu a partir da pré-trinca por fadiga e desenvolveu-se na região do metal de adição (AIA).



Figura 5 - Corpo-de-prova do tipo tração-compacto de aço AISI 409 soldado com metal de adição de aço AISI 308L, trincado por CST na região da zona fundida; meio contendo HCl ($\text{pH} \approx 0,0$); temperatura ambiente.

As Figuras 6-8 mostram curvas catódicas e anódicas, de polarização potenciodinâmica, para os aços AISI 304, 316 e 409 em concentrações de 0,1%, 3,5% e 20% de NaCl. Nota-se que quanto maior a concentração de sais maior é a taxa de corrosão dos materiais, o que é mostrado no deslocamento das curvas mais à direita (maior densidade de corrente). Este comportamento pode ser notado para os três aços. Para o aço AISI 409 (Figura 8) observa-se um intenso ataque nas concentrações 3,5% e 20% NaCl, pois não é notada a região de passivação e os valores de densidade de corrente são bem maiores, o que caracteriza maior ataque

corrosivo. Este fato é explicado pela simplicidade da liga, particularmente com teor de cromo baixo (praticamente o mínimo necessário para o aço ser considerado inoxidável). Esta influência do efeito da concentração das soluções nas características comportamentais de um material também foi também verificada por Carbó.⁽⁹⁾

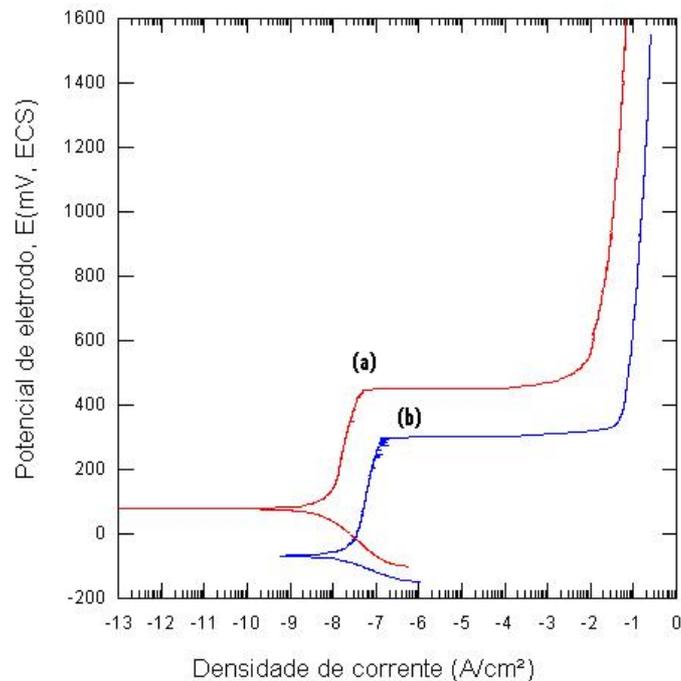


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,166mV/s; sistema: aço AISI 304 / soluções aquosas contendo (a) 3,5% e (b) 20% NaCl; temperatura ambiente.

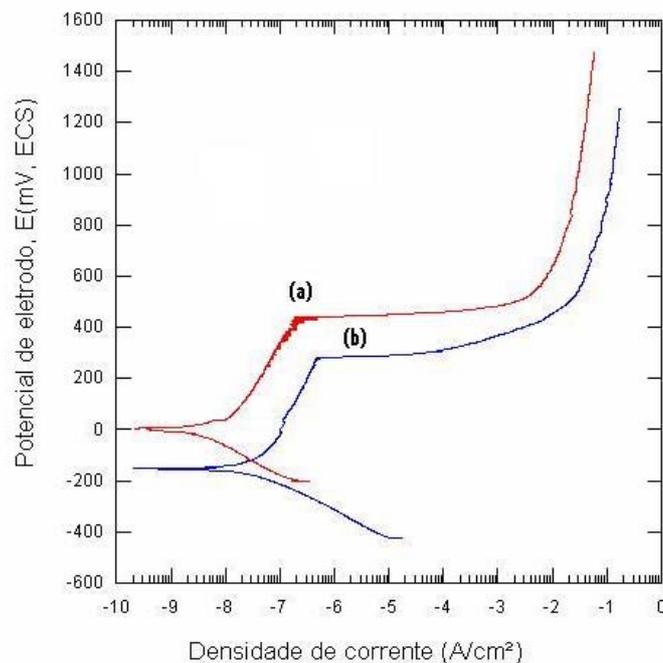


Figura 7 - Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,166mV/s; sistema: aço AISI 316 / soluções aquosas contendo (a) 3,5% e (b) 20% NaCl; temperatura ambiente.

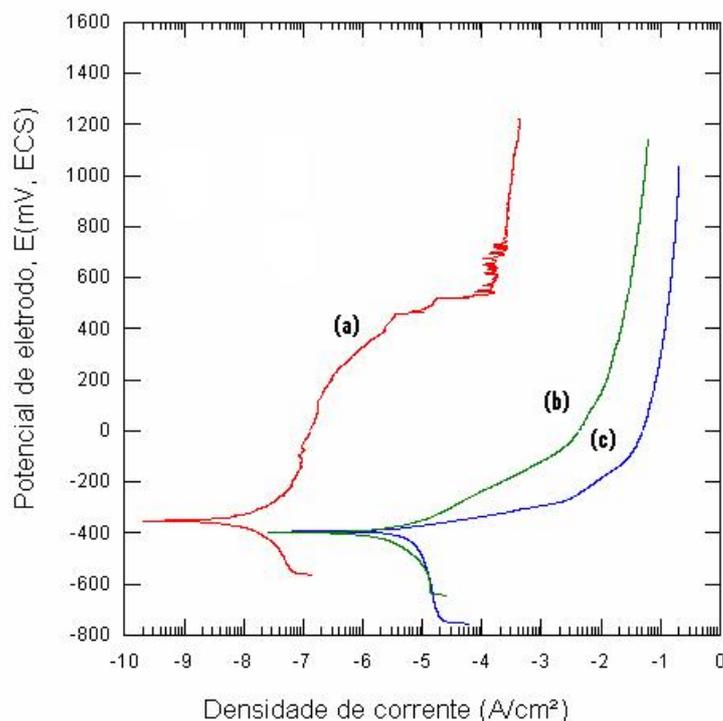


Figura 8 - Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,166mV/s; sistema: aço AISI 409 / soluções aquosas contendo (a) 0,1%, (b) 3,5% e (c) 20% NaCl; temperatura ambiente.

4 CONCLUSÕES

- O aço inoxidável austenítico (AISI 304) é altamente suscetível à corrosão sob tensão fraturante, sob deformação constante ou carga constante, em meios acidificados com HCl ($\text{pH} \cong 0,0$), na temperatura ambiente;
- Os aços do tipo AISI 304 e SAF 2205 sofreram trincamento por corrosão sob tensão, em ensaios com deformação constante do eletrodo, em soluções aquosas contendo 42% MgCl_2 (143°C), com maior intensidade no aço inoxidável austenítico;
- Aço inoxidável ferrítico soldado sofreu trincamento por corrosão sob tensão, em ensaios com carga constante do eletrodo, em meio contendo HCl ($\text{pH} \cong 0,0$), temperatura ambiente, na zona fundida, pois a mesma era constituída de material austenítico;
- O aumento da concentração de cloretos, nos ensaios de polarização potenciodinâmica, indicou um aumento na taxa de corrosão em todos os aços analisados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a REDEMAT/UFOP e a FAPEMIG pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ASM INTERNATIONAL, Stainless Steels. 1^a ed., Editor Davis & Associates, 1994.
- 2 CHAWLA, S.L.; GUPTA, R.K. Materials Selection for Corrosion Control. Editora ASM International, 1993, PP. 24-27, 65-73, 128-131.
- 3 SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2^a Edição, 1996, 437p.
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens”: G1, Philadelphia - USA, 1981.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “STANDARD REFERENCE METHOD FOR MAKING POTENTIOSTATIC AND POTENTIODYNAMIC ANODIC POLARIZATION MEASUREMENTS”: G5, PHILADELPHIA - USA, 1982.
- 6 CHARLES, J.; BERNHARDSSON, S., Duplex Stainless Steels. Beaune Bourgogne, França: Editora Les éditions de physique, 1991.
- 7 NILSSON, J.O., Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, vol. 8, p.685-700, Agosto 1992.
- 8 SOLOMON, H.D. & DEVINE, T. M., Duplex Stainless Steels – A tale of two phases. IN: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels’82, ed. Lula, R. A. , ASM, Materials Park, OH, EUA, 1984, p. 693-756.
- 9 CARBÓ, H. M., Aços Inoxidáveis, Aplicação e Especificações, Acesita, 2001.