

SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO UNS S32304 EM MEIOS CONTENDO CLORETOS, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES*

Ramon Silveira Assis Barros¹
 José Carlos de Lacerda²
 Luiz Cláudio Cândido³

Resumo

Este trabalho foi realizado com o objetivo de se investigar o comportamento do aço inoxidável duplex UNS S32304 em meios contendo íons cloreto. Para tanto, foram realizados ensaios CST com carga e deformação constantes usando meios com concentrações distintas de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), em ebulição. Foram realizados também análises química, metalográfica e eletroquímica do material. Após os ensaios de CST, foi constatada a suscetibilidade à CST deste material, além da influência da concentração de íons cloreto na solução. Essa constatação foi reforçada após a análise microfractográfica dos corpos de prova ensaiados. A análise eletroquímica do material revelou a evolução de pites em potencial de, aproximadamente, $400mV_{ECS}$.

Palavras-chave: Corrosão sob tensão; Aço inoxidável duplex; UNS S 32304; Cloretos.

SUSCEPTIBILITY TO STRESS CORROSION CRACK OF UNS S32304 STEEL IN ENVIRONMENTS CONTAINING CHLORIDE, IN DIFFERENT CONCENTRATIONS

Abstract

This work was carried out in order to investigate the duplex stainless steel UNS S32304 behavior in environments containing chloride ions. Thus, we performed SCC tests with constant load and constant strain using environments with different concentrations of magnesium chloride ($MgCl_2$), boiling. Were also conducted chemical, metallographic and electrochemical analyzes in the material. After the SCC tests, it was found the susceptibility to SCC of this material, beyond the influence of the concentration of chloride ions in the solution. This finding was reinforced after the microfractographic analysis of specimens tested. The electrochemical analysis of the material showed the progress of pitting in potential of, approximately, $400mV_{SCE}$.

Keywords: Stress corrosion crack; Duplex stainless steel; UNS S32304; Chlorides.

¹ Engenheiro Metalúrgico, Mestrando em Engenharia de Materiais, REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro Mecânico; M.Sc; Doutorando da REDEMAT; Prof. UNIFEI, Itabira, MG, Brasil.

³ Membro da ABM, Eng. Metal, M. Sc., D. Sc., Prof. Associado do Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, REDEMAT, UFOP, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno onde ocorrem falhas por tensão devido à nucleação e propagação de trincas em ambientes corrosivos. Esse fenômeno é resultado da interação entre esforço mecânico trativo, meios específicos e um material suscetível à corrosão [1]. As tensões necessárias para causar esse tipo de falha são inferiores ao limite de escoamento (LE) do material e de natureza trativa [2]. Suas trincas se propagam no material de forma intergranular ou transgranular [1]. Meios contendo íons cloreto são extremamente propícios à ocorrência de corrosão sob tensão [3]. Esses íons estão presentes na água de mares, nos fluidos corporais de mamíferos, em processos industriais e em vários outros ambientes [4].

Os aços inoxidáveis austeníticos são aços muito suscetíveis à CST em meios cloretados. Até mesmo ambientes com baixas concentrações podem ser prejudiciais, uma vez que a solução esteja acima de 60°C com pH neutro. Os aços inoxidáveis ferríticos, de maneira geral, têm comportamento muito superior aos austeníticos, na maioria dos meios, em se tratando de CST. Porém, pequenas quantidades de níquel são suficientes para torná-los sujeitos a esse problema. Entretanto, a ausência de níquel reduz a resistência aos demais tipos de corrosão. Já os aços inoxidáveis duplex geralmente possuem maior quantidade de cromo, o que lhes garante resistência à corrosão similar aos austeníticos, e pequenas quantidades de níquel, assegurando a proporção entre ferrita e austenítica e garantindo uma boa resistência à CST [3], porém não são imunes. Essa classe de aços inoxidáveis ainda apresenta maior resistência mecânica, em relação aos aços inoxidáveis convencionais, e boa soldabilidade. O aço inoxidável duplex UNS S32304, além das características já citadas anteriormente, possui baixo custo de produção, muito em função do seu baixo teor de molibdênio e níquel [5,6]. Em comparação ao aço austenítico ABNT 304, este aço duplex chega a ser 20% mais barato [7].

Nesse trabalho, foram realizados ensaios de CST com carga constante usando-se soluções com 42% e 35%, em massa, de $MgCl_2$, em ebulição (143°C e 125°C, respectivamente), com a aplicação de diversas cargas, todas abaixo do limite de escoamento (LE) do material. Foram também realizados ensaios de CST com deformação constante do eletrodo com solução com 42% (massa) de $MgCl_2$, também em ebulição (143°C). Esses ensaios foram realizados com o intuito de se avaliar a suscetibilidade do mesmo à CST em soluções cloretadas e ver a influência da concentração desses íons em solução. Além disso, foram realizadas análises química e microscopia óptica para a caracterização do material, fractográficas dos corpos de prova (CPs) e ensaios de polarização, em solução contendo 3,5% de NaCl, afim de avaliar o comportamento do aço UNS S32304 em relação à corrosão por pites. Ao fim dos ensaios de polarização, foram geradas imagens por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que revelou a presença da corrosão por pites.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química foi obtida empregando-se um espectrômetro óptico de luminescência, auxiliado pelo “software FE_300”. A MO foi realizada em um microscópio ótico equipado com um “software” analisador de imagens. O reativo utilizado foi o Behara II (80mL de água destilada, 40mL de ácido clorídrico, 4,8g de

bifluoreto de amônio e 1g de metabissulfato de potássio) com tempo de imersão de 10 segundos.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas a partir de um potenciostato/galvanostato (OMNIMETRIA Instrumentos Científicos Ltda, Potenciostato Modelo PG-05). Uma célula eletroquímica é ligada ao potenciostato que registra os dados. Esta célula era composta por três eletrodos: eletrodo de trabalho (o material analisado, UNS S32304), contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado). A taxa de varredura dos potenciais foi de 0,17mV/s. Foram traçadas quatro curvas, adotando-se uma solução com 3,5% (massa) de NaCl, à temperatura ambiente.

Para os ensaios de CST foram utilizadas soluções com concentração de 42% e 35% de MgCl₂ em ebulição (aproximadamente 143°C e 125°C, respectivamente), de acordo com a Norma ASTM G36/2013 para ensaios de CST. Os CPs adotados nos ensaios foram de dois tipos: chapas, para ensaios com deformação constante, CP em “U”, de acordo com a Norma ASTM G30/2013, e para os ensaios com carga constante, foram usadas chapas com a geometria de acordo com a Norma ASTM E468/2004, CPs lisos, para ensaios de fadiga.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aço estudado apresenta composição química dentro dos limites estabelecidos pela Norma ASTM 240/240M/2015, conforme a Tabela 1. O aço, fornecido pela Empresa APERAM *South America* se encontra no estado recozido (temperatura de recozimento na ordem de 1000°C) e decapado.

Tabela 1. Composição química do aço UNS S32304 utilizado no trabalho (%massa)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
68,40	0,036	0,408	1,33	0,037	<0,001	24,00	0,76
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
4,13	0,002	0,050	0,481	0,071	0,007	0,081	0,145
Pb	Sn	B	Ca	N	Se	Sb	Ta
<0,001	0,002	0,003	0,001	0,139	0,013	<0,003	0,01

As Figuras 1 e 2 ilustram imagens geradas por microscopia óptica realizadas no aço. As micrografias do material revelam uma estrutura bifásica, ferrita (α) e austenita (γ), com proporção de fases correspondente a, aproximadamente, 50% de cada, como esperado para esse tipo de aço. Observa-se, também, que estas se apresentam em uma forma bandeada. Este bandeamento é resultante do processo de laminação e pode estar associado também à segregação de elementos de liga, sobretudo os elementos substitucionais, que possuem menor mobilidade atômica.



Figura 1 – Micrografia do aço UNS S32304, 1000X; reativo Behara II.

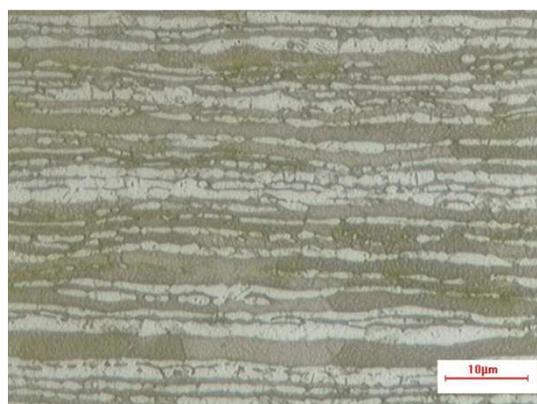


Figura 2 – Micrografia do aço UNS S32304, 2000X; reativo Behara II.

A Figura 3 mostra a curva média levantada nos ensaios de polarização.

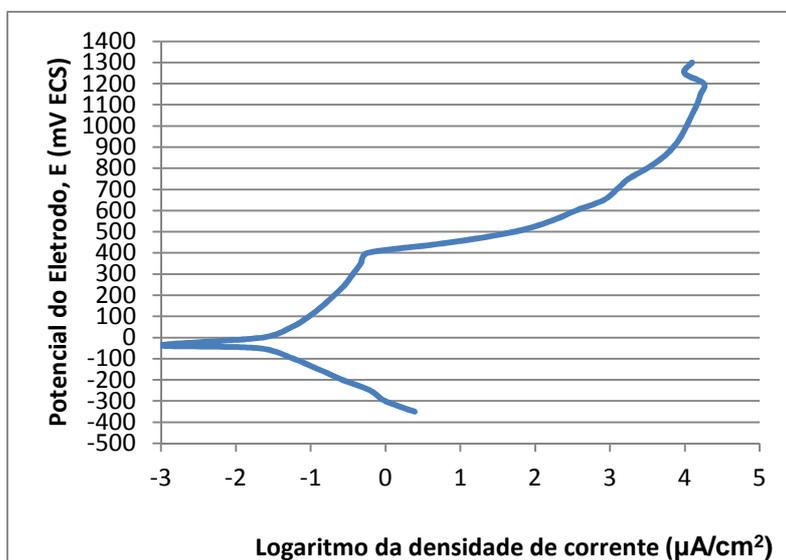


Figura 3 – Curva de polarização potenciodinâmica média do aço UNS S32304; solução 3,5%, em massa, de NaCl à temperatura ambiente; 0,17mV/s.

A Figura 3 indica um aumento substancial na densidade de corrente a partir de um potencial do eletrodo em torno de 400mV_{ECS}. Esse aumento pode ser associado ao surgimento e evolução da corrosão por pites. O potencial de corrosão obtido pela curva foi de, aproximadamente, -36mV_{ECS}. O aumento na concentração de íons cloretos provoca uma redução do potencial de corrosão e potencial de pite ou, em

outras palavras, torna o material mais propício ao pite [8] [9]. Em alguns casos, podem ocorrer picos de corrente, associadas a prováveis “pites metaestáveis” [10]. Alguns pites formados durante os ensaios de polarização podem ser vistos pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), representadas nas Figuras 4 e 5.

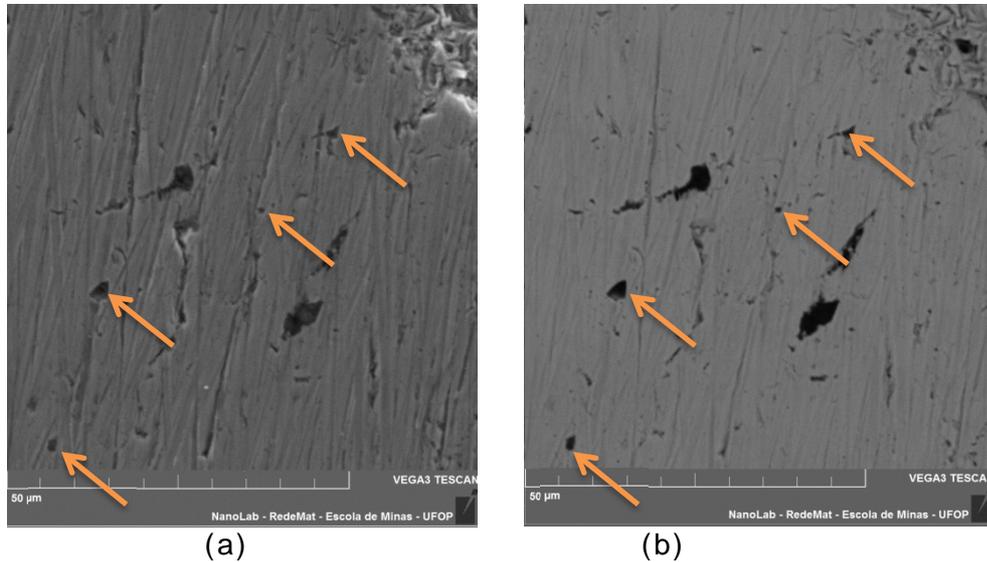


Figura 4 - Aspecto superficial do aço UNS S32304 em soluções aquosas contendo cloretos, após ensaios de polarização, evidenciando a presença de pites (setas); (a) por elétrons secundários (b) por elétrons retroespalhados; 4000X, MEV.

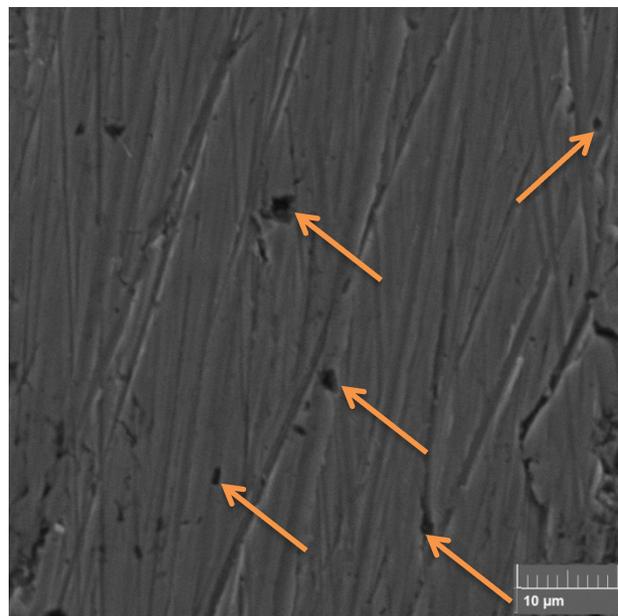


Figura 5 – Aspecto superficial do aço UNS S32304 em solução aquosa contendo cloretos, após ensaios de polarização, evidenciando a presença de pites (setas); 4500X; MEV.

A respeito dos ensaios de CST com deformação constante do eletrodo (Norma ASTM G30/2013), foram usados três CPs em solução contendo 42%, em massa, de $MgCl_2$, em ebulição a $143^\circ C$. Após lixamento e dobramento dos CPs, eles foram desengraxados e colocados em uma célula, com aquecimento por resistência elétrica, e emprego de um condensador. Depois de cinco horas, o ensaio foi encerrado ao verificar-se o surgimento de trincas nos mesmos. A Figura 6 mostra as

condições dos CPs após o ensaio. As trincas presentes possuíam comprimentos que se estendiam por toda a largura dos mesmos. A profundidade destas equivalia, praticamente, a toda espessura dos CPs, se estendendo não apenas à parte sob tensão trativa.

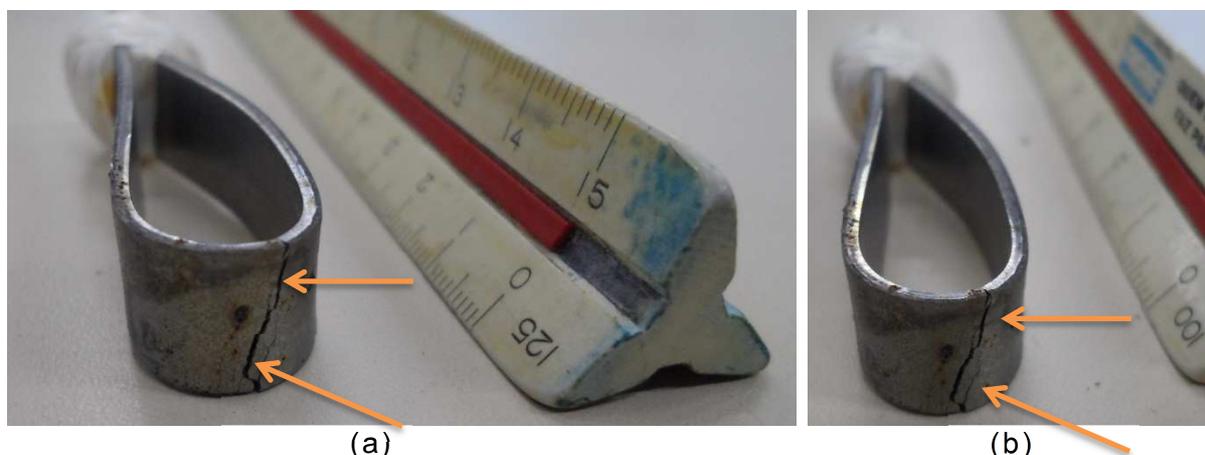


Figura 6 - Macrofractografias de um CP ensaiado por CST com deformação constante do sistema: aço UNS S32304/42% MgCl₂ (143°C); nota-se a evolução de trincamento de (a) para (b).

Para os ensaios de CST com carga constante, todas as cargas aplicadas foram abaixo do LE do material, que de acordo com a Cia. APERAM era de 599MPa. Esses valores de tensões aplicadas foram de 75%, 50%, 30%, 20% e 15% do LE do material, para a solução com 42% (massa) de MgCl₂. A Figura 7 apresenta a relação entre a carga aplicada e o tempo para a ruptura dos corpos de prova.

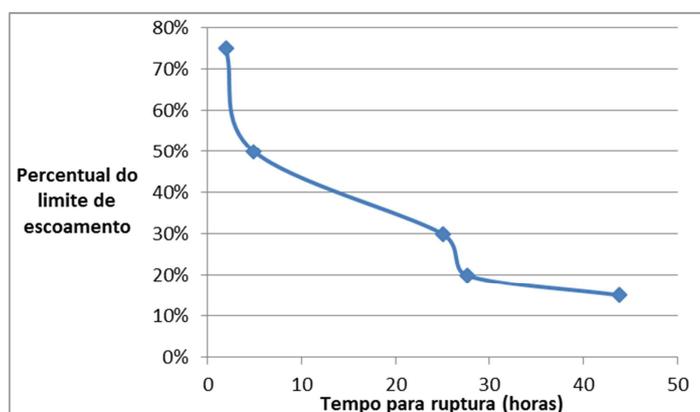


Figura 7 – Relação entre a carga aplicada nos ensaios de CST sob carga constante e o tempo para a ruptura dos CPs em meios contendo 42% (massa) de MgCl₂, para o aço UNS S32304.

Pode-se notar que a solução aquosa adotada compromete consideravelmente a integridade do material em tensões bem inferiores ao LE do mesmo, uma vez que em nenhuma das cargas aplicadas, o material conseguiu resistir, nessas condições, às 1000 horas estabelecidas por norma, para aços, para que este possa ser considerado imune ao tipo de falha em questão. Isso se deve ao fato dos íons cloreto desestabilizarem a camada passiva de óxido de cromo, grande responsável pela passivação do material, criando falhas onde a corrosão sob tensão ocorre [1], além da presença de pites como concentradores de tensão. A manutenção da solução em ebulição torna a ocorrência da CST ainda mais propícia. Até mesmo em soluções pouco concentradas, a ebulição da solução cria um aumento de concentração local, sendo muitas vezes suficiente para a iniciação da CST [4].

Foram realizados outros ensaios nessas mesmas condições, distinguindo-se, apenas, a utilização de uma solução com concentração de $MgCl_2$ inferior à usada nos primeiros oito testes, em torno de 35% de cloreto de magnésio, com esta solução também em ebulição a uma temperatura em torno de 125°C. As cargas utilizadas nesses ensaios foram equivalentes a 75%, 50% e 20% do LE do material. A Figura 8 apresenta relação entre a carga aplicada e o tempo de ruptura dos CP's nos diferentes meios. Esta curva evidencia a influência da concentração de íons cloretos no desempenho do material. O desempenho do material na solução contendo 35% (massa) de $MgCl_2$ foi superior do que em solução contendo 42% (massa) de $MgCl_2$, apesar do material ainda se mostrar suscetível ao fenômeno de CST. Deve-se ressaltar que o ensaio realizado com carga equivalente a 20% do LE do material e meio contendo 35%, em peso, ficou exposto a essas condições por 837 horas sem que ocorresse rompimento ou presença de trincas visíveis.

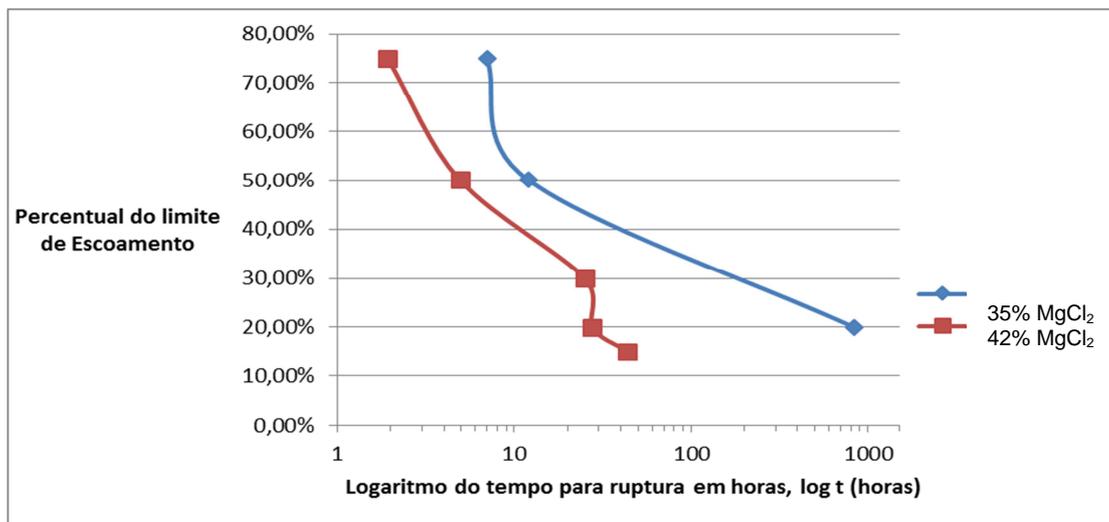


Figura 8 – Tensão aplicada nos ensaios de CST com carga constante em função do tempo de ruptura para o aço UNS S32304 em soluções aquosas contendo 35% e 42%, em massa, de $MgCl_2$.

Outra evidência do fenômeno pode ser vista nas Figuras 9 e 10, que mostram microfractografias dos corpos de prova.

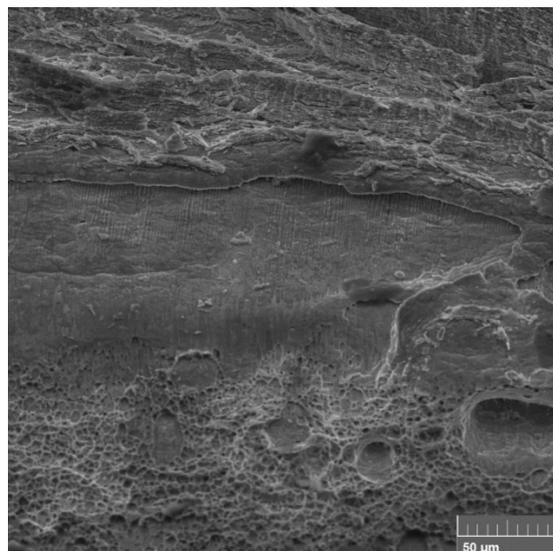


Figura 9 – Microfractografia de um CP ensaiado por CST com carga constante para o sistema UNS S32304/42% $MgCl_2$ (143°C); 1000X; MEV.

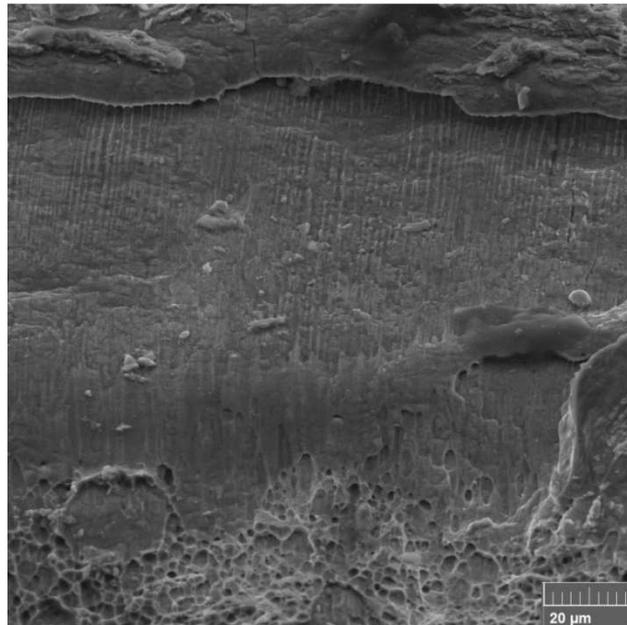


Figura 10 – Fractografia de um corpo de prova submetido ao ensaio de corrosão sob tensão com carga constante; 2000X; MEV.

Nota-se nas Figuras 9 e 10 as regiões características do fenômeno de CST. Após dissociação anódica nos vértices (pontas) de trincas, o rasgamento interatômico, caracterizando a fratura frágil, com facetas de clivagem, e o rasgamento final, mecânico, catastrófico, gerando alvéolos (*dimples*), característicos da fratura dúctil [11]. Essas trincas formam-se e se propagam perpendicularmente à direção da tensão trativa [12].

4 CONCLUSÃO

- O aço UNS S32304 é suscetível à corrosão sob tensão em soluções aquosas contendo 42% (massa) de $MgCl_2$;
- O aço UNS S32304 mostrou-se um pouco mais resistente à corrosão sob tensão em solução contendo 35% do que em 42% (massa) de $MgCl_2$, apesar de ainda ser suscetível ao fenômeno em questão;
- O potencial de pite do aço UNS S32304 em solução aquosa contendo 3,5% (massa) de NaCl é de aproximadamente $400mV_{ECS}$;
- O aumento da carga aplicada nos ensaios de CST sob carga constante reduziu drasticamente o tempo de ruptura do material;
- Os ensaios de CST sob deformação constante do material também indicaram o trincamento do material em até cinco horas de ensaio;
- Análises microfratográficas indicaram a presença de facetas de clivagem na região da fratura por CST e *dimples* na região de arrancamento final por tração.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pela concessão de bolsa ao mestrando, à Cia. APERAM South American por disponibilizar as informações e os materiais necessários.

REFERÊNCIAS

- 1 Sedriks, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2ª Edição, New York, USA, 1996.
- 2 ASM METALS HANDBOOK. Corrosion, vol.13, 4ª Edição, 1992.
- 3 Pettersson, R.; Johansson, E.. Stress Corrosion Resistance of Duplex Grades. Otokumpu Stainless AB, Suécia. P.10-21, 2011.
- 4 Jones, D.A., Principles and Prevention of Corrosion. 1ª Edição. New York: Editora Macmillan Publishing Company – USA, 1992.
- 5 Singh, A. N. Stainless Steel. New Delhi, India. Editora Dolphin Books, 1991.
- 6 Biblioteca Técnica Aperam. Disponível em:
http://www.aperam.com/brazil/port/produtos_servicos/inox_biblioteca.asp. Consultado em: 10/02/2015.
- 7 E. Medina, A. Cobo, D.M. Bastidas. Evaluación del comportamiento estructural y de resistencia a la corrosión de armaduras de acero inoxidable austenítico AISI 304 y dúplex AISI 2304 embebidas en morteros de cemento Pórtland. Revista de Metalurgia, 48 (6), P. 445-458, Madrid, Spain, 2012.
- 8 Alvarez, S.M.; Bautista, A.; Velasco, F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions. Corrosion Science, 53, P. 1748-1755, Madrid, Spain, 2011.
- 9 Ziying, Z.; Dong, H.; Yiming, J.; Chong, S.; Jin, L. Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304, Nuclear Engineering and Design 243, P. 56– 62, Shanghai, China, 2012.
- 10 Mariano, N. A., Pires, A. C., Murolo, J. P., Kuri, S. E., Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas, REM: R. Esc. Minas 59 (1), P. 135-139, Ouro Preto, Brasil, 2006.
- 11 Cândido, L.C. Corrosão sob Tensão de Aços Inoxidáveis Duplex em Soluções Aquosas Contendo Cloretos, na Temperatura de Ebulição, através de Diferentes Técnicas Experimentais. Tese de Doutorado - UFMG, 1996, 207p.
- 12 Cândido, L.C.; Godefroid, L.B.; Morais, W.A. Análise de Falhas – ABM. 2004. 467p. Curso. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM. Belo Horizonte, 2014.