

INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS SOBRE A CORROSÃO-SOB-TENSÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL ABNT 304 EM MEIOS À BASE DE $MgCl_2$ (1)

Luiz Claudio Candido (2)
Roberto Schroeder (3)
Iduvirges Lourdes Müller (4)

RESUMO

Neste trabalho, estuda-se a influência sobre a corrosão-sob-tensão (C.S.T.) do aço inoxidável de alterações do filme superficial, como as causadas por uma pré-passivação da superfície do aço inoxidável 304 ou com redução catódica no início do ensaio ou ainda colocando as amostras em contato com ions cromato que são formadores de filmes. Além disso, adiciona-se NaCl ou $MgCl_2$, de tal forma que se possa estudar a influência isolada do cátion no processo de C.T.S.. Este trabalho mostra que o filme superficial parece ter grande importância no processo de C.T.S., e adição do Ion Na⁺ inibiu o aparecimento de trincas no potencial de corrosão.

1. INTRODUÇÃO

Tem sido frequentes os trabalhos sobre corrosão-sob-tensão (C.S.T.) desenvolvidos com o aço inoxidável em presença de $MgCl_2$ (1,2) na busca de subsídios que auxiliem na compreensão do mecanismo que atua neste sistema.

Através de ensaios como o de baixa taxa de alongamento, entre outros, pode-se determinar o potencial eletroquímico abaixo do qual não ocorre C.S.T. (3). Esse potencial é denominado potencial crítico (E_{CRIT}). Observando-se o deslocamento desse potencial em função de mudanças nos parâmetros do sistema, pode-se estimar os efeitos dessas mudanças sobre a susceptibilidade à C.S.T. do aço inoxidável no meio em estudo. Neste trabalho alterou-se o filme que normalmente recobre os aços inoxidáveis, quando em contato com o ar atmosférico, tanto através de passivação dos corpos-de-prova antes dos ensaios, como através de redução catódica prévia dos mesmos.

(1) Contribuição técnica a ser apresentada no II ETUAN (Encontro de Tecnologia e utilização dos aços).

(2) Engenheiro Metalúrgico PPGEMM.

(3) MSc do programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais-UFRGS.

(4) Dra. Profa. Titular do Departamento de Metalurgia - UFRGS.

*Luiz Claudio Candido de Tecnologia e Engenharia
do aço inoxidável em meios à base de $MgCl_2$*

Além disso os corpos-de-prova (C.P.) foram deixados em solução de cromato por vários dias para observar se o filme formado a base de cromato sobre os C.P. influenciaria o comportamento do aço em questão. Essas alterações no filme superficial tem o intuito de confirmar ou não o mecanismo de ruptura do filme pela deformação co mo causa da C.S.T..

A importância do cátion do sal também é analisada pela adição de NaCl ao $MgCl_2$ com correção do pH e mantendo constante a concentração de íons Cl^- na solução.

As mudanças no potencial crítico devido às mudanças nos parâmetros citados acima são analisadas, buscando contribuir para elucidar o mecanismo que atua no sistema aço inoxidável - $MgCl_2$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Ensaio de deformação total constante.

Utilizou-se esse método, dobrando chapas de aço inoxidável AISI 304 de $100 \times 20 \times 1,2$ mm, após polimento até lixa 600, em torno de cl lindro de 10 mm de diâmetro, em um estágio. Os corpos de prova foram então desengraxados, embutidos em acrílico, sendo a zona a embutir previamente pintada com tinta especial para evitar corrosão por fres tas.

Neste tipo de teste os ensaios foram feitos sempre no E_{COR} com três amostras em cada teste nas seguintes condições:

- (C.P. previamente passivado em solução de HNO_3 20% por 30 min a $60^\circ C$ e colocado em solução de $MgCl_2$ 35%;
- colocados em $MgCl_2$ 35% após imersão em solução saturada de cromato de sódio por 20 dias;
- colocados em mistura $MgCl_2$ 25% + NaCl 12,3% onde o pH e a concentração de Cl^- permanece inalterados em relação à solução de $MgCl_2$ 35%.

2.2. Ensaio de baixa taxa de alongamento

A máquina de tração empregada bem como o tipo de corpo de prova foram descritos em trabalho anterior (3).

Os corpos de prova após polimento até lixa 600 sofreram poli mento eletrolítico, desengraxe e foram traionados a uma velocidade

de $5,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, nas seguintes condições:

- C.P.s. sujeitos a redução catódica a -1000 mV , por 2h, durante e traçado da zona elástica da curva tensão x deformação. Atingir-se a tensão de escoamento aplicava-se o potencial desejado.

- C.P.s. previamente passivado em solução de 20% de HNO_3 a 60°C por 30 min e tracionado em solução de MgCl_2 35% em diversos potenciais aplicados.

- C.P.s. em solução composta de mistura de $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ onde o pH e a concentração de ions Cl^- permanecem inalterados em relação a uma solução de MgCl_2 a 35%. (MgCl_2 25% + NaCl 12,3%)

- C.P.s. deformados em MgCl_2 35% após permanecerem 60 dias em solução saturada de cromato de sódio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. O filme superficial

O potencial crítico para o sistema aço inoxidável - MgCl_2 foi determinado pelo teste de baixa taxa de alongamento (3) e alta taxa de alongamento (4) onde se observou que ele se situa por volta de -390 mV sendo este potencial determinado com excelente repetibilidade.

3.1.1. Influência da redução catódica

Na figura 1 observam-se as curvas tensão-deformação para os corpos-de-prova que sofreram redução catódica em -1000 mV por duas horas até o início da zona plástica. Vê-se pela figura que o potencial crítico não foi alterado pela redução catódica, pois permanece em -390 mV . Talvez a redução do filme seja apenas parcial, ou a velocidade com que ele se refaz seja muito alta. De fato, após a redução um filme escuro aparece sobre a superfície do aço.

3.1.2. Influência da passivação em HNO_3

Quando se passivou os corpos de prova em HNO_3 houve provavelmente um espessamento ou melhoramento do filme superficial pois o potencial de corrosão subiu a $-350 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ quando o C.P. com o filme formado se ar situa-se por volta de -390 mV .

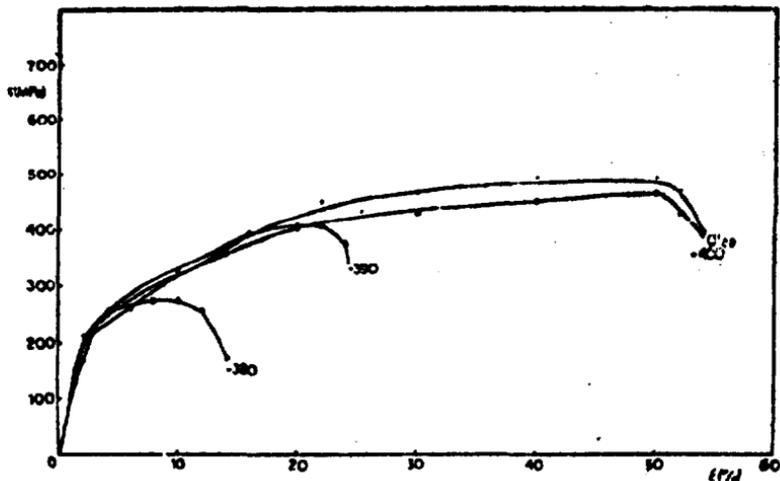


Fig. 1 - Curvas tensão-deformação em diversos potenciais eletroquímicos (mV_{eca}) em $MgCl_2$ 35% a $125^\circ C$ após redução catódica do filme à -1000 mV por 2 horas.

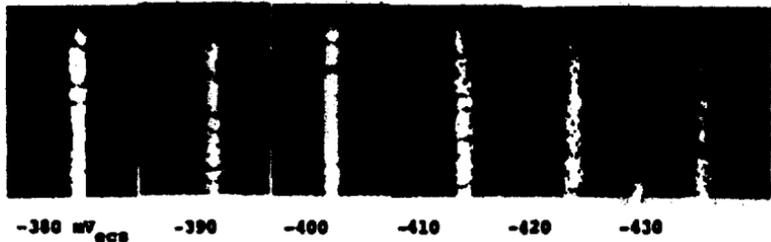


Fig. 2 - Aspecto da superfície lateral dos C.P.s rompidos pela técnica de baixa taxa de alongamento em $MgCl_2$ à ebulição em vários potenciais após passivação da superfície em HNO_3 8 X.

O tratamento de passivação favoreceu bastante o trincamento do material, pois tanto o E_{COR} subiu para valores mais nobres como o E_{CRIT} caiu para valores ativos em relação dos C.Ps. com o filme formado ao ar.

Isto pode ser visto na figura 2 onde se nota que o C.P. trin- cou até o potencial de -420 mV portanto 30 mV abaixo do E_{CRIT} ori- ginal do sistema. No entanto, as curvas tensão x deformação e a redu- ção em área que os corpos-de-prova sofreram para os potenciais -410 e -420 mV_{ecs} indicam que as fissuras formadas são superficiais (fig. 3). Provavelmente, as trincas naqueles potenciais surgiram de- vido à ruptura do filme passivo que ao se refazer no vértice da fis- sura que se inicia, não apresentou as características do filme ini- cial formado em HNO_3 , um meio conhecidamente mais oxidante que o $MgCl_2$.

Esses resultados parecem mostrar que o filme superficial tem grande influência sobre o mecanismo de corrosão sob tensão atuante nesse sistema.

No teste em U feito ao potencial de corrosão, a passivação prévia acelerou o tempo de nucleação de trincas que passou de 3 pa- ra 1,5 horas, após a ebulição da solução; além disso no ensaio com C.Ps. não passivados, estes não romperam após 72h um imersão enquan- to os passivados romperam em apenas 10 horas (Fig. 4). Neste tipo de ensaio a redução nos tempos de nucleação das trincas e da ruptura se deve aparentemente à elevação do potencial de corrosão dos C.Ps. pas- sivados para dentro da faixa de potenciais perigosos.

Barbosa (5) utilizou esse mesmo meio passivamente em aço AISI 316 com o objetivo de medir a sua influência sobre o potencial de pite desse aço em água do mar. Esse autor observou que o potencial de pite subia para valores nobres após a passivação, pois durante esta eram dissolvidas as inclusões de sulfeto do aço, mas aumentava muito a tendência à corrosão por fresta pois o E_{COR} , da mesma forma que neste trabalho, sobe devido ao tratamento de passivação.

A análise visual e micrográfica da superfície do C.P., pare- ce indicar que as trincas partem diretamente da superfície da amos- tra e não como sugerem alguns autores (6,7). Se houvesse necessida- de da existência de pites para que surgissem trincas, se fosse este o mecanismo atuante, a passivação deveria dificultar o aparecimento

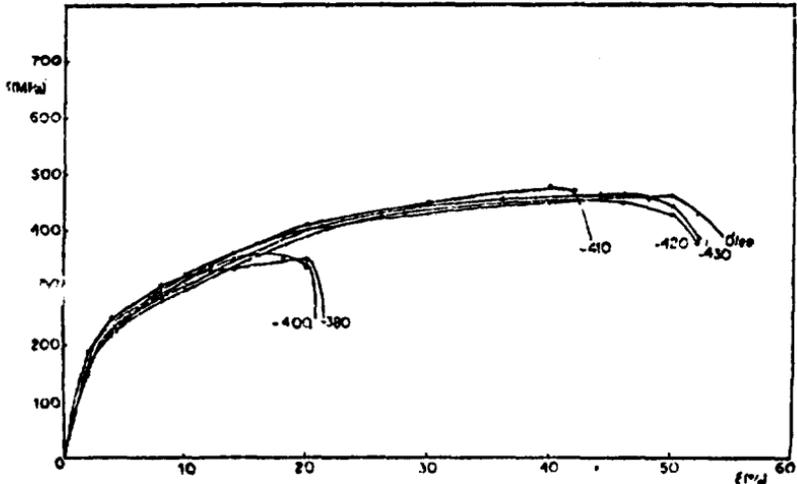


Fig. 3 - Curvas tensão-deformação em diversos potenciais eletroquímicos (mV_{ecs}) em $MgCl_2$ 35% à $125^\circ C$ após passivação em HNO_3 20% por 30 min a $60^\circ C$.

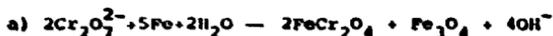


Fig. 4 - Vista do C.P. dobrado em U no E_{CORR} em $MgCl_2$ a $125^\circ C$ após passivação em HNO_3 . Tempo de ruptura: 10 h 8 x.

de C.S.T. e não facilitar como mostra-se neste trabalho, desde que os resultados encontrados por Barbosa estejam corretos.

3.1.3. Influência do cromato sobre o filme superficial

O ion cromato é um inibidor reconhecidamente anódico e oxidante (8) que atua formando um filme de cromato sobre o aço-carbono, segundo Meisel e Mohs (9), através de duas reações possíveis:



O que se propõe neste trabalho é observar se o cromato tem o mesmo efeito sobre o aço inoxidável AISI 304 e se o filme formado em solução saturada de cromato de sódio persiste em $MgCl_2$ e se influencia a susceptibilidade a C.S.T. deste aço.

Putilava et alli (8), através de medições com cromo radioativo (que depois foi transformado em cromato de K) observaram que o filme formado aumenta o conteúdo de cromo até 20 dias de contato com a solução. Além disso, a princípio maior a concentração da solução mais cromato estará presente no filme superficial.

Baseado nessas informações deixou-se os C.Ps. em contato com uma solução saturada de cromato de sódio por mais de 20 dias. O ensaio de deformação total constante (ex forma de U) mostrou no potencial de corrosão que dos três corpos de prova imersos um não trincou e dois apresentaram pequenas crincas (Fig. 5).

No entanto para evitar o relaxamento das tensões que as amostras sofreriam durante os dias imersas no cromato, a conformação dos C.Ps. só pode ser feita momentos antes do ensaio.

O dobramento das chapas pode ter danificado a película de cromato dando origem às trincas em dois dos três corpos de prova quando em presença de $MgCl_2$.

De fato, quando se utilizou a técnica de baixa taxa de alongamento no E_{COR} (-425 mV) o C.P. não trincou (fig. 6) enquanto um aço com o filme formado ao ar trincaria abreviando a curva tensão deformação (3).

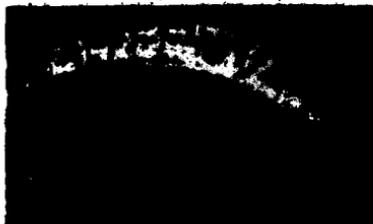


Fig.5 - Vista de trincas superficiais do C.P. dobrado na forma de U em $MgCl_2$ a $125^{\circ}C$ após inserção em solução de Cromato por 20 dias 8 X.

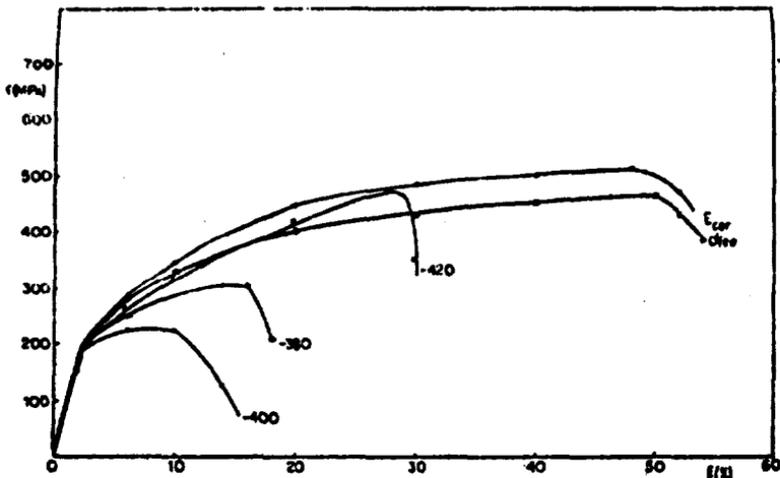


Fig.6 - Curvas Tensão-Deformação e o aspecto superficial de vários C.P.s em diversos potenciais eletroquímicos (mV_{eca}) em $MgCl_2$ 35% à $125^{\circ}C$ após os C.P.s serem mantidos 60 dias em solução saturada de Cromato de Sódio.

sendo o cromato um meio oxidante, ele também deslocou bastante o E_{CRIT} do sistema, variando de -390 (filme formado ao ar) para -420 mV (com filme de cromato) (Fig. 6).

Por outro lado o E_{COR} baixou para -425 mV, causando estranheza, pois se o filme é mais protetor com a presença de cromato na sua constituição este potencial deveria subir. Uma explicação sem comprovação para este fato, seria uma inibição da reação catódica devido as alterações do filme superfície pelo cromato onde o H^+ teria mais dificuldade em se reduzir.

3.2. A influência do cátion

Para avaliar o efeito do cátion no processo de C.S.T. adicionou-se NaCl ao $MgCl_2$ de tal forma que a quantidade de íons Cl^- permanecesse constante em relação ao da solução dos demais ensaios ($MgCl_2$ 35%).

O pH da solução também foi corrigido uma vez que o $MgCl_2$ é um sal ácido enquanto o NaCl é neutro fazendo subir o pH da mistura.

A adição de Na^+ não modificou o E_{CRIT} (Fig. 7,8) para $MgCl_2$ puro, fazendo crer que esse potencial está fortemente ligado ao percentual de Cl^- da solução e não ao tipo de cátion que o acompanha.

Uhlig e Cook (10) comentam que o potencial crítico seria o potencial acima do qual os íons Cl^- se adsorveriam nas imperfeições das zonas deformadas plasticamente um quantidade adequada para causar trincas.

No entanto, apesar de o E_{CRIT} não ser alterado, há uma substancial redução no E_{COR} pela presença dos íons Na^+ , situando-se por volta de -450 mV. Esse fato faz do sódio um inibidor do processo de C.S.T. em $MgCl_2$. Isto foi comprovado pelo teste em U onde três corpos de prova permaneceram 40 dias sem que nenhum tipo de corrosão fosse detectados neles (Fig. 9).

Pinkus et alli (11), analisando a participação do sódio no processo de C.S.T., concluíram que este aceleraria a velocidade de ruptura. No entanto, esses autores não corrigiram o pH nem procuram manter constante o teor de íons Cl^- adicionados. Logo o maior percentual de íons Cl^- deve ser o responsável pelo aumento de agressividade do meio utilizado por esses autores, não o cátion.

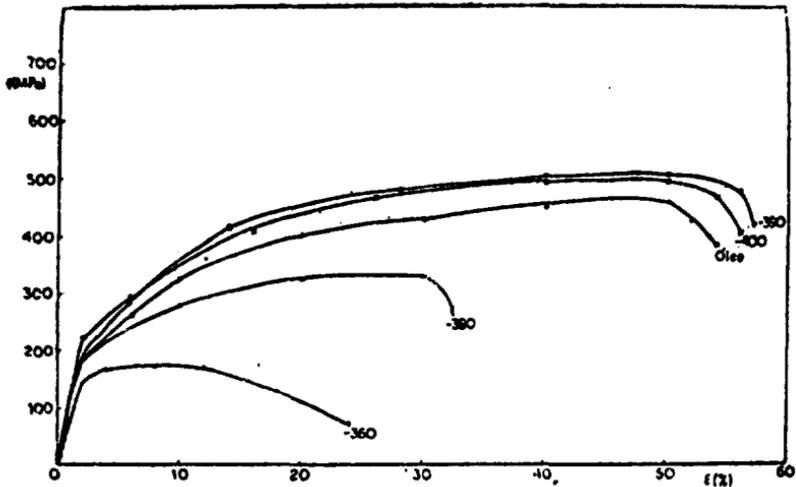


Fig. 7 - Curvas Tensão-Deformação em diversos potenciais eletroquímicos (mV_{ecg}) em solução contendo 25% de $MgCl_2$ + 12,3% de $NaCl$ pH=4 a 125 C.

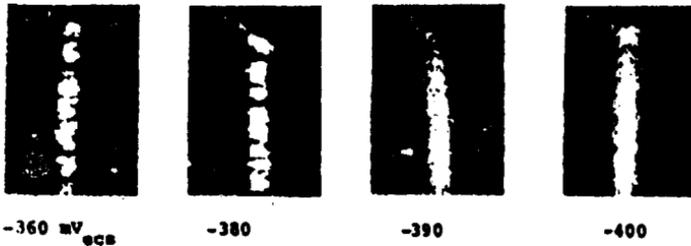


Fig. 8 - Aspecto da superfície lateral dos C.P.s rompidos pela técnica de baixa taxa de alongamento em mistura $MgCl_2$ 25%+ $NaCl$ 12,3% à ebulição em vários potenciais aplicados.



Fig. 9 - Aspecto superficial do C.P. dobrado na forma de U após 40 dias em solução $MgCl_2$ 25g+NaCl 12,3g à $125^{\circ}C$. Como pode-se ver, não há trincas.

Já Gluzek e Nitsch (7), trabalhando com soluções 5N de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂, baseados no mecanismo de que trincas típicas de C.S.T. só se iniciariam a partir de pites, concluem que há um aumento de proteção do filme formado, em função do tempo de nucleação de pites sobre ele, na seguinte ordem:

Filme NaCl < Filme CaCl₂ < Filme MgCl₂

No presente trabalho não há suporte para esta afirmação, uma vez que todas as trincas parecem partir diretamente da superfície e não de pites como sugerem os autores acima citados. Smialowska e Gust (6) mostram que para a concentração de 35% de MgCl₂ em temperaturas superiores a 90°C as trincas partem diretamente da superfície do C.P. e não de pites.

Observa-se, então, no presente trabalho, que a alteração de diversos parâmetros, seja no meio corrosivo ou em mudanças superficiais do aço pode influenciar, independentemente, o potencial de corrosão e o potencial crítico do sistema de maneira a favorecer ou inibir o aparecimento de trincas por corrosão-sob-tensão.

4. CONCLUSÕES

- O espessamento do filme superficial com o tratamento de passivação baixa o E_{CRIT} do sistema aço inoxidável MgCl₂ e sobe o E_{CORR} tornando o aço em estudo mais susceptível à C.S.T..
- O filme superficial tem importância decisiva no mecanismo de C.S.T..
- O E_{CRIT} do sistema em estudo está ligado diretamente à concentração de íons Cl⁻ presentes na solução e não ao cátion adicionado.
- O íon Na⁺ funcionou como inibidor do processo de C.S.T. pois baixa o potencial de corrosão do sistema em estudo a valores bem inferiores ao do potencial crítico.
- A redução catódica do filme superficial não interferiu no processo de C.S.T..
- O íon cromato influi no filme superficial baixando tanto o E_{CRIT} para -470 como o E_{CORR} para -425 mV inibindo a C.S.T. em presença de MgCl₂ em potencial de circuito aberto.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro à concessão de bolsas de pesquisa e a CAPES pela bolsa de Mestrado dos autores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nakayama T.; Takano M. Corrosion, Vol. 41, 592-597, 1985.
2. Maier, I.A.; Pérez L.E.; Galvele, J.R.; Corrosion Science. Vol.22 537-550, 1982.
3. Nestor, C.M.; Tese de Mestrado PPGEM-UFMG, 1981.
4. Schroeder, R.M.; Möller, I.L., Anais do 12º Seminário Nacional de Corrosão, 226-247, 1985.
5. Barbosa, M.A. Corrosion Science. Vol. 23 1293-1306.
6. Szklarska - Smialowska E., Gust, J. Corrosion Science Vol. 19, 751-766, 1979.
7. Gluszek J.; Nituch K. Corrosion Science Vol. 22, 1067, 1982.
8. Putilov, I.M. Beluzin S.A. Barannik V.P., Metallic Corrosion Inhibitors Ed. Bishop K. 143, 1960.
9. Meisel, W.; Mohs, E. Corrosion Science. Vol. 23, 465-472, 1983.
10. Uhlig, H.H. e Cook Jr, F.W.; J. Electrochem. Soc. Vol. 116, 173-177, 1969.
11. Pinkus, P., Eliyer, D., Itzhak D. Corrosion Science. Vol. 21, 417-424, 1981.

ABSTRACT

The susceptibility to stress corrosion cracking of the austenitic stainless steel AISI 304 in $MgCl_2$ solution was studied. When changes on the surface film were produced like a prepassivation of the steel in HNO_3 solution or in chromate solution or even a previous cathodic reduction.

A mixture of $MgCl_2$ + $NaCl$ was also used in such a way that the cation influence on the SCC process could be analysed.

Results show that the surface film seems to have great importance in the SCC mechanism, and that addition of Na^+ ions inhibit cracks at the corrosion potential.