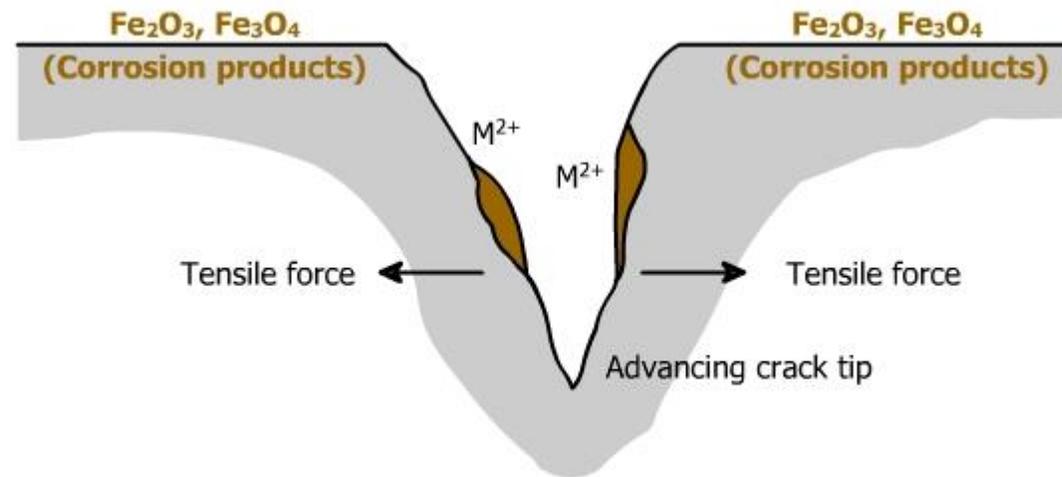


# CORROSÃO SOB TENSÃO



Schematic of stress corrosion cracking.

<http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.06.03.htm>

**Resulta da ação simultânea, sob condições específicas, de um meio agressivo e de tensões estáticas residuais ou aplicadas**

## **CARACTERÍSTICAS**

- **Formação de trincas** que favorecem a ruptura do metal;
- Caracterizada por duas fases distintas:
  - **Indução** – lento processo corrosivo que precede a formação de trincas;
  - **Propagação** – ação simultânea do esforço mecânico e do efeito corrosivo;
- **Fatura** não apresenta estrição e é **caracterizada por duas zonas distintas**:
  - **Primeira zona** – de **caráter frágil**, resulta do desenvolvimento das trincas de corrosão sob tensão. Geralmente se encontra **coberta por produtos de corrosão**;
  - **Segunda zona** – resultante da **ruptura brusca do metal** que tem seu limite de resistência ultrapassado em virtude da **diminuição da seção transversal**;
- As **trincas** podem ser **inter, transgranulares ou mistas** – a forma de desenvolvimento depende do metal e do meio;
- **As trincas se desenvolvem perpendicularmente à direção do esforço de tração**;
- Apresentam **efeito altamente localizado** – pode-se ter peças trincadas ou rompidas sem que a superfície denote evidência de corrosão generalizada e com pouquíssima perda de peso;
- **Relação desfavorável de área**: área anódica << área catódica.

# CARACTERÍSTICAS

- Ocorre quando as **tensões e as concentrações** dos agentes responsáveis pelo processo **ultrapassam determinados valores mínimos**;
- A **velocidade de corrosão na extremidade da trinca é bem superior àquela da face das trincas** e também na superfície externa da peça;
- Ocorre apenas em **condições altamente específicas** que dependem da natureza do metal ou liga e também das condições físico-químicas do meio. **EXEMPLO: aços inox não sofrem CST** em ácidos sulfúrico, nítrico e acético, porém **sofrem CST** em meios contendo cloretos e em meios cáusticos. **Aços inox sofrem CST** em cloreto mas **não** em amônia, para os **latões ocorre o contrário**.
- Aparentemente a **especificidade é perdida em amostras que foram pré-trincadas**.

## FATORES INFLUENCIADORES

### MATERIAL

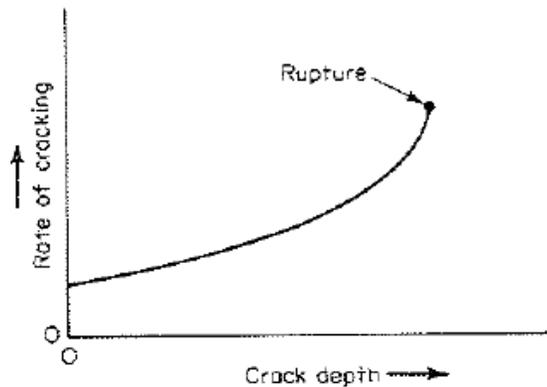
- Existência de tensão aplicada ou residual;
- Estado da superfície;
- Composição química e estrutura cristalina.

### MEIO

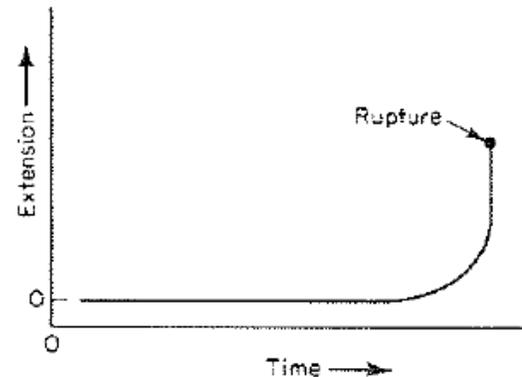
- Natureza;
- Concentração;
- Temperatura, pH;
- Pressão

# TENSÃO

- **Fator determinante** no desenvolvimento deste tipo de corrosão;
- Podem ser **residuais ou aplicadas**;
- Tensões **residuais**: ciclos térmicos, processos de soldagem, trabalhos mecânicos;
- Para que a CST ocorra é necessário que a **soma das tensões concentradas em uma determinada região ultrapasse um certo limite** – variável para cada combinação metal-meio;
- Os **principais efeitos** da CST são verificados no **final do período de exposição**, resultando em **falha puramente mecânica** devido à redução da seção transversal.



Velocidade de propagação da fenda de CST em função de sua profundidade durante aplicação de carga de tração



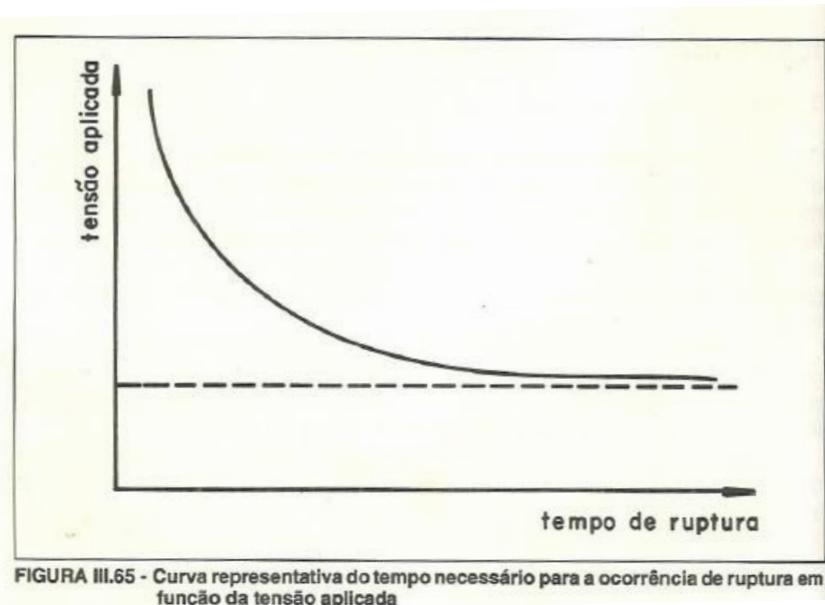
Extensão da amostra em função do tempo em teste de CST com carga constante

Ensaio de CST devem ser conduzidos até a ruptura.

# TENSÃO

- **Tensões aplicadas na direção normal** ao sentido de laminação são **mais prejudiciais** para a CST;
- **Produtos de corrosão** formados em regiões confinadas também **podem ser fontes de tensões** (efeito de cunha) – exemplo aço alto Si exposto a ácido sulfúrico fumegante;
- Normalmente, existe uma **tensão crítica mínima abaixo da qual o metal não sofre corrosão sob tensão** – a relação entre este valor e o limite de escoamento do metal é variável;
- O **efeito** da tensão é avaliado pelo **tempo médio necessário para que ocorra a ruptura** no meio considerado;

Curva representativa do tempo necessário para a ocorrência de ruptura em função da tensão aplicada.



A introdução de tensões de compressão na superfície do material pode evitar o trincamento devido à corrosão sob tensão ou eventualmente protelá-lo.

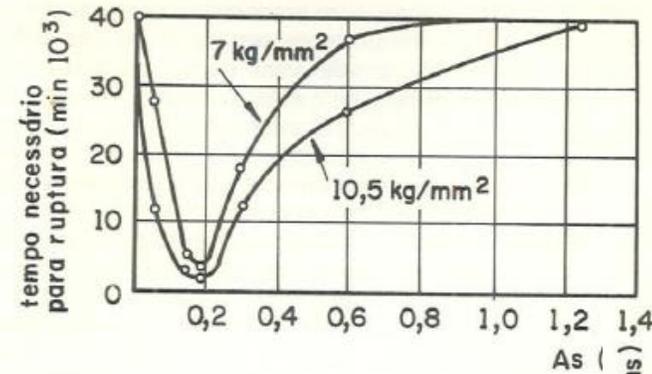
# ESTADO DA SUPERFÍCIE

- Determinado pelas **características geométricas** – rugosidade, ondulações, microirregularidades;
- Influi também as **propriedades mecânico-metalúrgicas** – estrutura da camada superficial, deformações plásticas, tensões residuais;
- Alguns **exemplos**:
  - **Aço doce** submetido à tensão de tração correspondente a 90% de seu limite de escoamento ( $57\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\% \text{NH}_4\text{NO}_3$  a  $110^\circ \text{C}$ ) – **falha em 4 horas** quando **retificado em torno** e entre **16 e 18 horas** quando **polido eletroliticamente**;
  - **Aços** submetidos a processos de **descarbonetação superficial** falham mais rápidos.
- Tratamentos superficiais que introduzem **tensões de compressão são benéficos para o aumento da resistência à CST**;
- **Tratamentos**, sejam eles térmicos ou mecânicos, **que introduzam deformações e tensões residuais nas camadas superficiais podem aumentar a suscetibilidade à CST**, assim como aqueles que produzem estruturas mais suscetíveis ao trincamento;
- **Entalhes superficiais são particularmente prejudiciais** devido à deformação plástica em sua extremidade – **EXEMPLO**: aço carbono ( $>0,20\%$ ) **com entalhe** e submetido a ensaio de CST com aplicação de tensão de tração correspondente a 80% do limite de escoamento em solução de nitratos **rompe entre 2 e 20 horas**. **Sem entalhe não** houve rompimento mesmo **após 20 dias**.

# COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CRISTALINA

- Afetada pela composição química média, orientação preferencial de grãos, composição e distribuição de precipitados, interações de discordâncias e progresso das transformações de fase;
- Apenas **poucos casos de CST em metais puros** (são mais resistentes que as ligas) - atribuído à presença de segregações em contornos de grão:

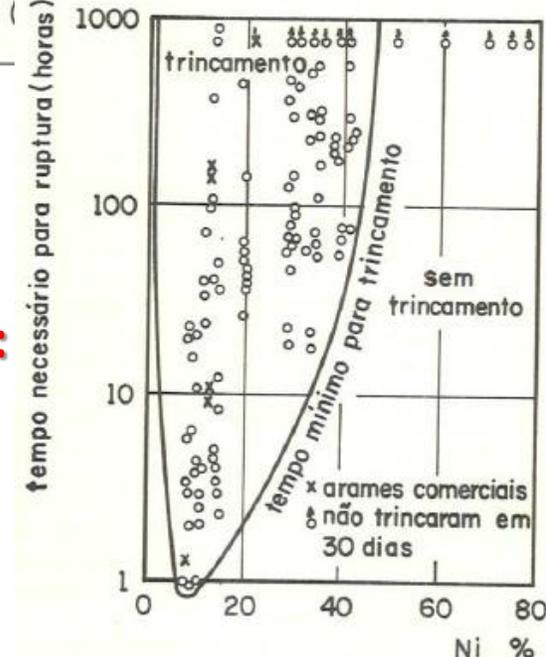
Efeito do teor de arsênio sobre o trincamento por corrosão sob tensão do cobre em atmosfera amoniacal úmida.



- **Influencia a forma da trinca:** latões com 70% de Cu: intergranular; 60 a 65% de Cu mistas-transgranular (em vapores contendo amônia);
- **Estruturas metaestáveis podem favorecer à formação de trincas;**
- **Composição da liga afeta a resistência à CST:**

Distribuição dos precipitados também tem efeito determinante na suscetibilidade à CST

Efeito do teor de níquel sobre o trincamento por corrosão sob tensão de arames de ligas Fe-Cr-Ni em solução em ebulição de 42% Mg Cl<sub>2</sub>.



# NATUREZA DO MEIO

- Meio precisa promover **reações eletroquímicas específicas** nas regiões da superfície onde existam condições para a formação da trinca;
- Existe uma **elevada especificidade metal-meio**:
  - **Aço carbono** – suscetível à corrosão generalizada em meio com cloreto mas não sofrem corrosão sob tensão;
  - **Aço carbono** – podem ser utilizados para manuseio de nitrito de cálcio, porém esta substância promove rápido trincamento de amostras tracionadas (soluções quentes e concentradas);
  - **Aços inoxidáveis** - apresentam tendência à CST em meios contendo cloretos, onde tendem a apresentar corrosão por pites;
- **Influencia a forma de propagação da trinca**:
  - **Aço comum** - transgranular em meio de HCN e intergranular em meio com nitrato;
  - **Aço carbono** – intergranular em NaOH 33% em ebulição contendo 0,1% de PbO e transgranular em NaOH 33% a 150°C com 0,3% de silicato de sódio;
- **Adição de algumas substâncias acelera a corrosão**: ácido acético em meios contendo H<sub>2</sub>S acelera a CST de aços com elevada resistência; Mg tem a CST acelerada em NaCl com adição de cromato de potássio.

## pH

- **Depende do material** – ligas de Mg, acelera em pH ácido e diminui em pH básico.

# CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES

- Quanto **maior a concentração da espécie agressiva** que acelera a CST **menor o tempo até a falha:**

Efeito da variação da concentração de  $H_2S$  sobre o trincamento por corrosão de aços API N-80 temperados em óleo e revenidos a uma dureza de aproximadamente (33-35) Rockwell C

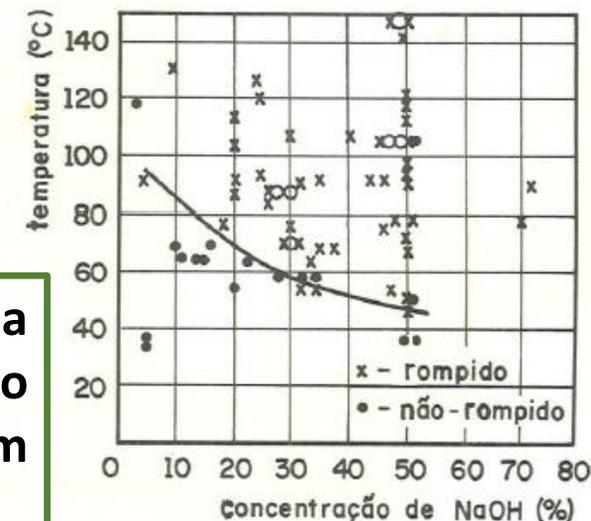
- Em meios contendo cloretos a presença de oxigênio é importante.



## TEMPERATURA

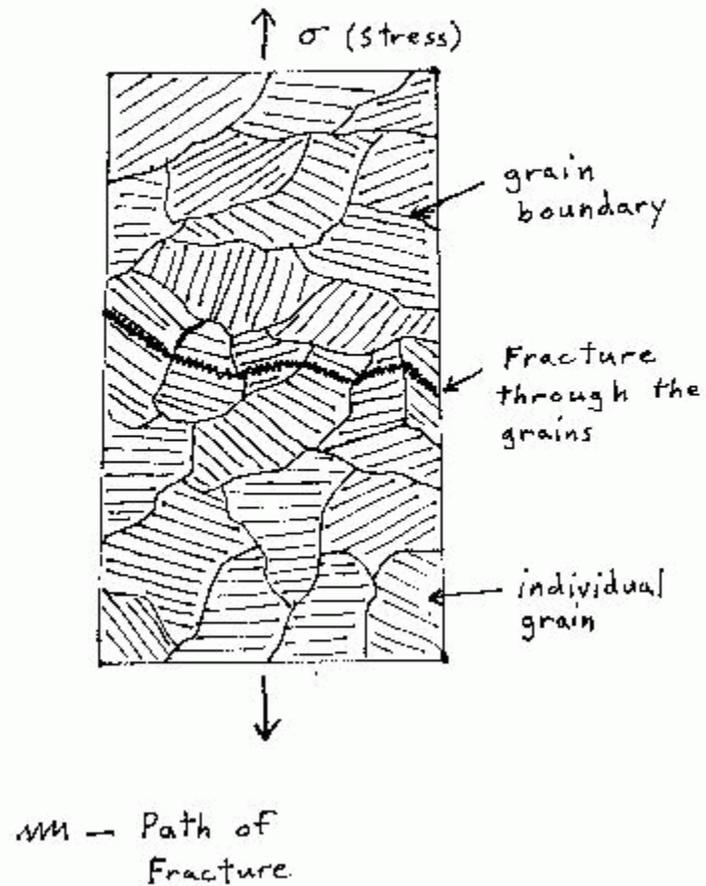
- O **aumento da temperatura acelera a propensão à CST**. Muitas vezes é necessário um valor mínimo de T.

Variação da temperatura mínima necessária para ocorrência de trincamento por corrosão sob tensão dos aços doces em soluções com diferentes concentrações de NaOH.

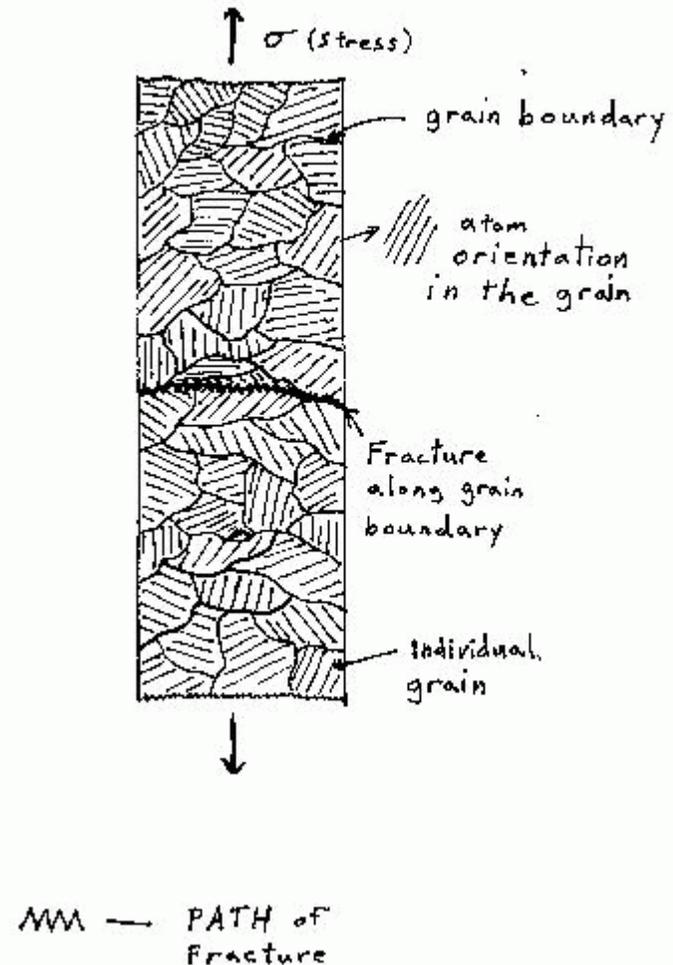


# TIPOS DE FRATURA

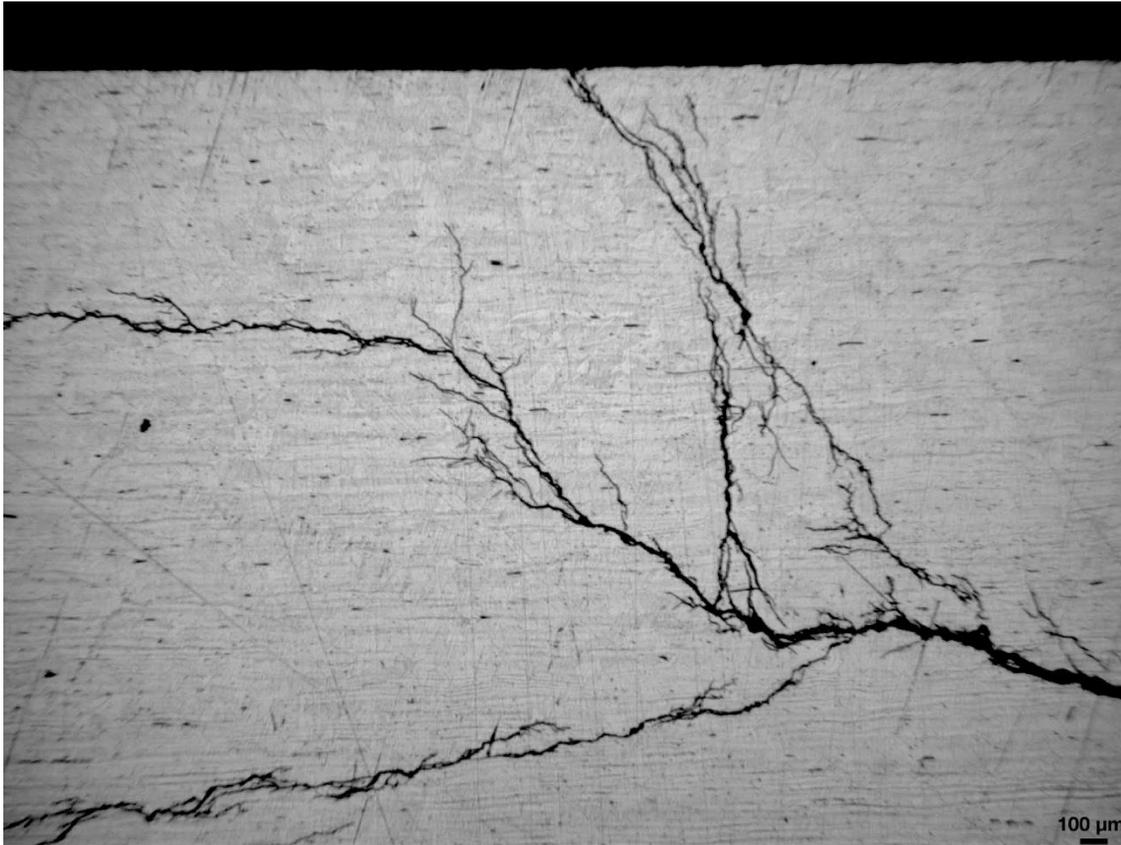
## Transgranular Fracture



## Intergranular Fracture

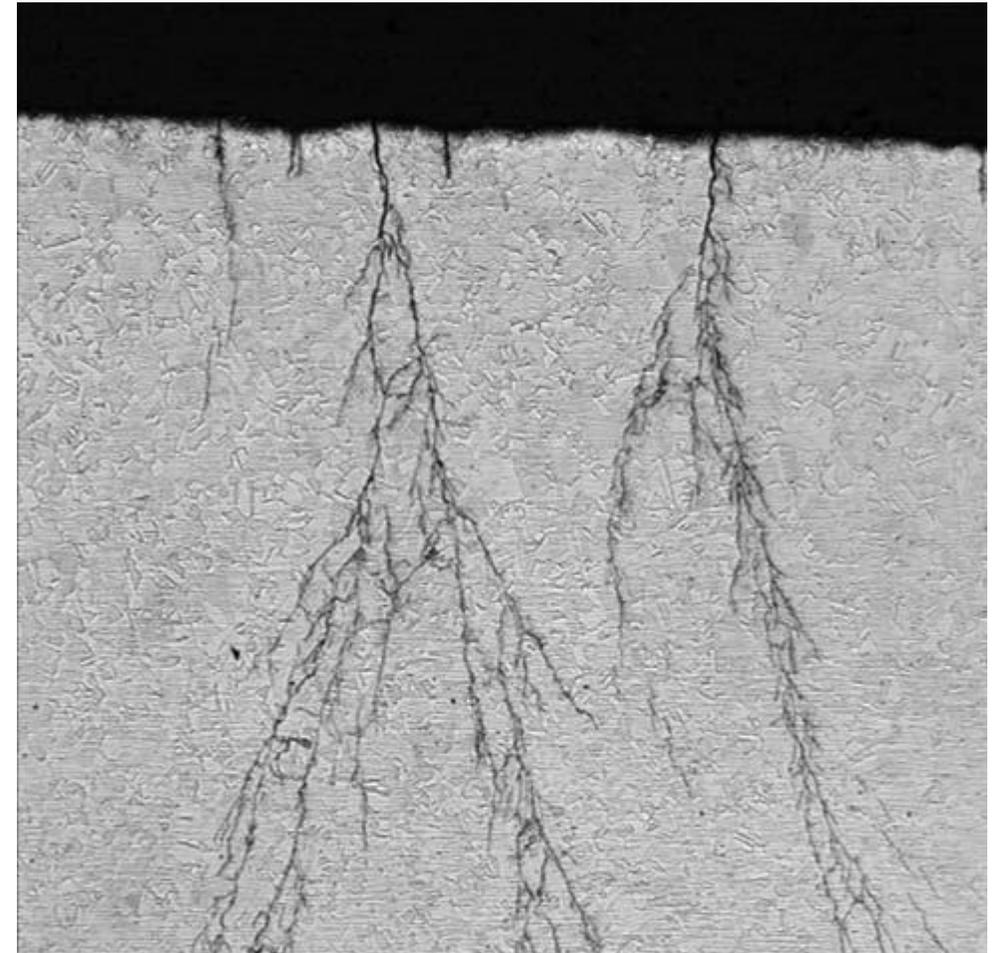


# FRATURA TRANSGRANULAR



**Fatura transgranular em aço na presença de cloretos**

<http://www.testmetals.com/photo-gallery/failure-analysis-corrosion/16678249>



**Fatura transgranular em aço inoxidável 304L  
na presença de cloretos**

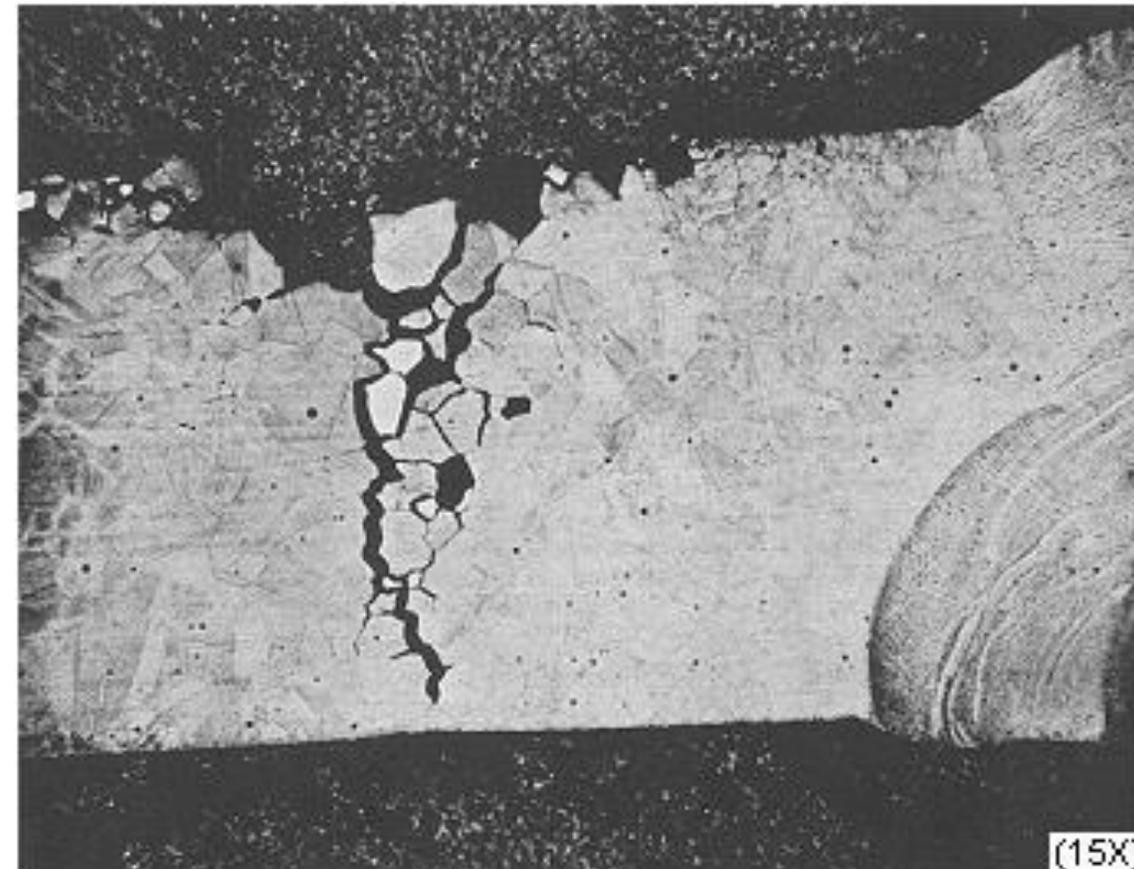
<http://csidesigns.com/flowgeeks/cracked-the-secrets-of-stress-corrosion-cracking/>

# FRATURA INTERGRANULAR

**CST intergranular de um tubo de trocador calor de Inconel**



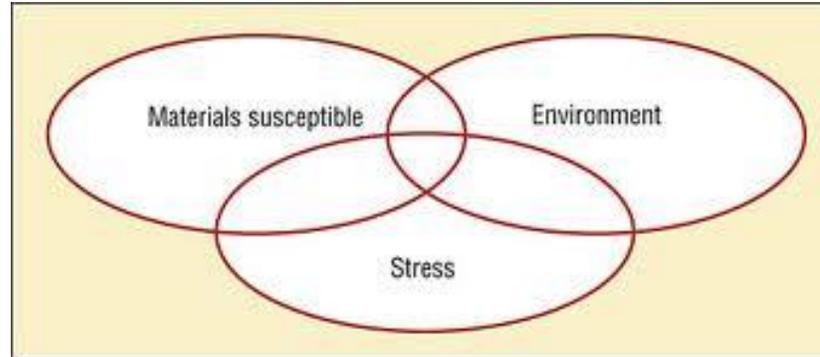
**CST intergranular de uma tubulação de liga 600 em água de serviço ácida contendo H<sub>2</sub>S**



<http://sirius.mtm.kuleuven.be/Research/corr-o-scope/hcindex2/sulfur.htm>

# MECANISMO

- **Ainda não se encontra bem definido** – devido à complexa ação combinada entre metal, condição superficial e ambiente:



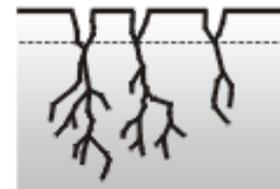
<http://www.industrialheating.com/articles/90248-stress-corrosion-cracking?v=preview>

- **Corrosão tem papel primordial no início da fratura** – pites, fendas e outras discontinuidades tendem a agir como concentradores de tensão:

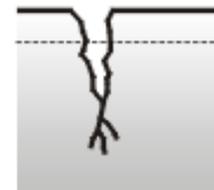
A. SCC or Fatigue Cracks nucleate at pits



B. SCC Cracks are highly branched



C. Corrosion fatigue cracks have little branching



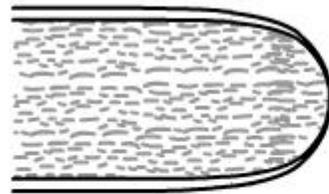
A concentração de tensão aumenta com a diminuição do raio do entalhe.

<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=102>

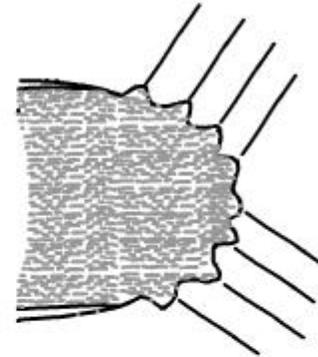
# MECANISMO

- **Papel da tensão aplicada** – rompimento de películas passivas ou de filmes de produtos de corrosão protetores ou ricos em elementos mais nobres permitindo corrosão mais rápida e iniciação das fraturas:

Rompimento do filme na extremidade da fenda por deslizamentos locais, permitindo a propagação do processo por dissolução anódica.



The protective film is ruptured at the crack tip by localized slip, permitting propagation by anodic dissolution.



The crack tip is depicted in greater detail which illustrates the view that crack advance results from a number of independent film rupture and transient dissolution events.

Detalhe da extremidade da fenda ilustrando o fato de que a progressão da fratura resulta de diversos eventos independentes de ruptura e de dissolução transientes.

Schematic of film rupture model.

<http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.06.03.htm>

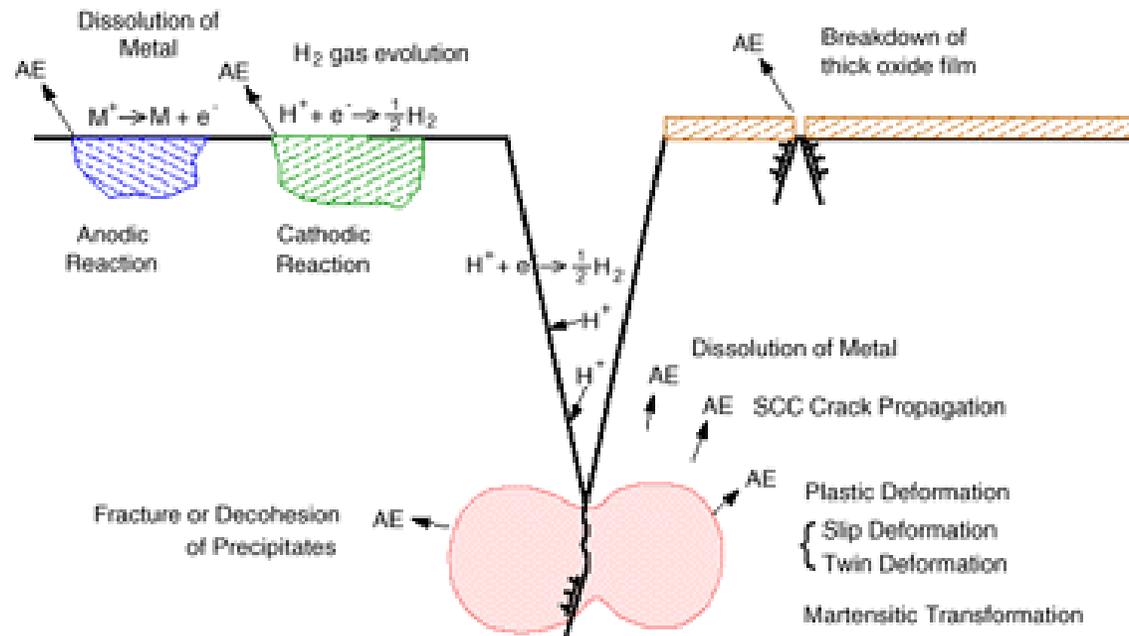
No frente de propagação da fenda a **reparação da camada protetora é dificultada.**

Ocorrem processos de **regeneração e quebra contínuos.**

A repassivação pode ser dificultada pelo **estabelecimento de um ambiente ácido no interior do frente de propagação.**

# MECANISMO

- **Elevada concentração de tensões** provoca **deformação plástica** na região próxima à fenda e possível **transformação de fases metaestáveis**;
- **Possibilidades para aumento da reatividade** - a nova fase formada é menos resistente à corrosão que a anterior ou a região plasticamente deformada (trabalhada a frio) é menos resistente à corrosão que a matriz não deformada:



<http://www.tms.org/pubs/journals/jom/9811/huang/huang-9811.html>

- Nas **fraturas intergranulares** o fator predominante é a maior reatividade dos contornos de grão – precipitação de fases secundárias, enriquecimento ou empobrecimento em elementos de liga específicos.

# PREVENÇÃO

- **Diminuir a tensão abaixo do valor limite** (se existir) – recozimento, em caso de tensão residual, aumento da espessura ou redução da carga;
- **Eliminar espécies críticas do ambiente** – desaeração, destilação ou desmineralização;
- **Mudar o material** em caso de nenhuma das medidas anteriores for possível – Exemplos: trocar um aço 304 por Inconel (maior teor de Ni); trocar aço inoxidável (mais suscetível à CST) por aço carbono (bem mais resistente);
- **Aplicar proteção catódica** – desde que não haja problema de fragilização por hidrogênio;
- **Adição de inibidores de corrosão** específicos para as espécies agressivas;
- **Revestimento de metais que se encontram recobertos por algum tipo de isolante** – cuidados ao revestir diretamente o metal;
- Tratamento superficial de modo a **introduzir tensões de compressão superficial**.

# AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIOS CONTENDO CLORETOS

- **Tipos de soluções** - quentes de cloretos ácidos, soluções de cloreto de sódio/peróxido e água do mar. Outros haletos neutros tais como brometos, iodetos e fluoretos também podem causar CST nos aços inoxidáveis da série 300.
- **Fontes mais comuns de tensão** – combinação acima de um determinado limite de tensões residuais de processos de soldagem, deformação a frio da fabricação e tensões cíclicas das condições de operação;
- **Aços suscetíveis** – ligas contendo Ni entre 8-10% (304L, 316L, 321, 347) são as mais suscetíveis;
- **Aços não suscetíveis** – Ferríticos e ligas contendo teores mais elevados de Ni;
- **Tipo de fratura mais comum** – transgranular ramificada, exceto quando o material se encontra sensitizado;
- **Agente principal** – cloretos inorgânicos. Cloretos orgânicos podem provocar CST quando suscetíveis de produzir íons cloreto por hidrólise ou decomposição térmica;
- **Acidez** – aumenta a suscetibilidade. Mesmo se o pH for elevado não está garantida a proteção já que no interior da fratura o pH pode ser bastante ácido;
- **Oxigênio** – muito importante em soluções diluídas. Em soluções mais concentradas de cloreto de cálcio, sódio ou magnésio, ou em soluções fortemente oxidantes o papel é secundário;

# AÇOS INOXIDÁVEIS EM MEIOS CONTENDO CLORETOS

- **Temperatura** – aumenta fortemente quando a temperatura supera 55-60°C:
  - A 80°C a fratura é cerca de quatro vezes mais rápida que a 50°C;
  - Em testes de até 10000 h, a concentração de cloreto necessária para iniciar a CST a 20°C é de cerca de 400 ppm e a 100°C é de cerca de 100;
- **Concentração** – dependendo das condições de trabalho a CST pode ocorrer com concentrações de cloreto extremamente baixas;
- Em **frestas e em espaços contendo vapor** pode ocorrer aumento da concentração dos cloretos favorecendo a ocorrência de corrosão sob tensão;
- **Influência de filmes e depósitos superficiais:**
  - Podem absorver cloretos ou formar células oclusas elevando a concentração de cloretos para um nível diversas ordens de magnitude superior ao do seio da solução;
  - Alguns relatos informam que a partir de uma solução com 0,02 ppm de cloretos a concentração pode aumentar para até 10000 ppm sob depósitos de óxidos de alumínio;
- **Formação de frestas na região confinada com introdução de tensões devido à formação de produtos de corrosão.**

# BIBLIOGRAFIA

1. SHREIR'S, Corrosion. 4a. ed. London. Elsevier, 2010. p. 864 e seguintes.
2. FONTANA, M.G. *Corrosion Engineering*. Capítulo 3. 3rd Ed. Mc-Graw-Hill
3. PANOSSIAN, Z. *Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*, v.1., 1ª ed. – São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993;
4. <http://csidesigns.com/flowgeeks/cracked-the-secrets-of-stress-corrosion-cracking/>