# UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

João Carlos Fernandes

## Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Mestre em Materiais Para Engenharia.* 

Área de Concentração: Metais Orientador: Edmilson Otoni Corrêa

Abril de 2010 Itajubá - MG

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá – Bibliotecária Cristiane N. C. Carpinteiro- CRB\_6/1702

#### F363d

Fernandes, João Carlos

Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da susceptibilidade de aços inoxidáveis à corrosão sob tensão / por João Carlos Fernandes. -- Itajubá (MG) : [s.n.], 2010. 94 p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Corrosão sob tensão. 2. Carga constante. 3. Aço inoxidável. I. Corrêa, Edmilson Otoni, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

# UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

João Carlos Fernandes

## Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico

Dissertação aprovada por banca examinadora em 10 de abril de 2010 conferindo ao autor o título de *Mestre em Materiais para Engenharia*.

### **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro - FATEA/LORENA

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva - ICE/UNIFEI

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - IEM/UNIFEI (Orientador)

Abril de 2010 Itajubá - MG

# Dedicatória

À minha esposa Leonídea C.C. Fernandes e as minhas filhas Bárbara e Caroline.

## Agradecimentos

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Edmilson Ottoni Corrêa, pela competência, dedicação, paciência e amizade.

Ao amigo, Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva sempre me incentivando.

Ao Prof. Dr. José Célio Dias, pela colaboração, incentivo e amizade.

Ao amigo e companheiro de trabalho Eduardo Miguel pela inestimável colaboração e companheirismo em todas as etapas desse trabalho.

Ao Professor da Universidade Federal de Itajubá, Marcos Aurélio de Souza, pelo apoio e valiosas sugestões, que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Ao funcionário do laboratório de Microbiologia do IRN da UNIFEI, Paulo Sérgio Marques, pela constante colaboração e presteza.

Ao funcionário do laboratório de Metalurgia e Materiais, Antônio Benedito da Silva pela grande ajuda prestada.

Aos funcionários e amigos do LTM do IEM, Arlei Mello, Hélio de Lima, Luiz Fernando, Marco Antonio e Edson de Souza pela mão de obra competente e amiga. Ao Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, representado pelos seus dedicados Professores e Funcionários, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho, e aos amigos desse Instituto, pelo convívio profissional.

A MAHLE Componentes de Motores do Brasil Ltda, em nome de sua funcionária Lourdes Silva, pela analise química das amostras.

A CAPES, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Nelson e Maria, que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento cultural.

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original".

Albert Einstein

### **RESUMO**

**FERNANDES, J. C. (2010),** *Desenvolvimento de um dispositivo tipo carga constante para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico*, Itajubá, 94p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Ligas metálicas com boa resistência a corrosão generalizada, em muitas aplicações industriais, estão freqüentemente sujeitas ao efeito simultâneo de tensões mecânicas, meio agressivo e altas temperaturas. Essa combinação de fatores deixa o material muitas vezes susceptível à corrosão sob tensão (CST) que é um mecanismo muito severo de degradação do material e se caracteriza pela formação e propagação de trincas. Com a colaboração da CAPES, apresenta-se nesse trabalho o projeto e construção de um dispositivo tipo carga constante para ensaio de corrosão sob tensão com aplicador de força com sistema de roldanas fixas e móveis. Esse dispositivo permite a realização de ensaios de CST com variações de carga, controle de temperatura e variação do meio sendo assim aplicável a grande variedade de ligas. Esse trabalho descreve todas as partes do dispositivo e os primeiros ensaios para avaliação da temperatura na CST dos aços AISI 304, AISI 310 e AISI 316 em meio de Cloreto de magnésio 43% na temperatura de ebulição (± 145°C). Foram feitas análises empregando M.O (Microscopia ótica).

Palavras Chaves: corrosão sob tensão, carga constante, aço inoxidável.

#### ABSTRACT

**FERNANDES, J. C. (2010),** *Development of a device type constant load to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking in austenitic stainless steel,* Itajubá, 94 pages. MSc. Dissertation - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Metallic alloys with good resistance to general corrosion, in many industrial applications, are often liable to simultaneous effect of mechanical stress, aggressive environment and high temperatures. This factors combination lets the material often susceptible to Stress Corrosion Cracking (CST), which is a very severe mechanism of material degradation and it is characterized by the cracks` formation and propagation. With the collaboration of CAPES, the work shows the design and construction of a device for constant load testing of corrosion under stress with load applicator and with fixed and mobile pulleys system. This device allows the realization of tests of CST with changes in load, temperature control and variation of the environment thus applicable to large variety of alloys. This paper describes all parts of the device and initial tests to evaluate the temperature in the steels AISI CST 304, AISI 310 ad AISI 316 in the concentration of 43% magnesium chloride at boiling temperature ( $\pm 145^{\circ}$ C). There were analyzed using OM (optical microscopy).

Key words: Stress Corrosion Cracking, constant load, stainless steel.

# SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	viii
SIMBOLOGIA	ix
SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 MOTIVAÇÃO	3
CAPÍTULO 2	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	5
2.1.1 Influência dos elementos de liga no aço inoxidável	6
2.1.2 Aços inoxidáveis Martensíticos	6
2.1.3 Aços inoxidáveis Ferríticos	7
2.1.4 Aços inoxidáveis Austeníticos	
2.1.5 AISI 304	
2.1.6 AISI 310	9
2.1.7 AISI 316	10
2.2 CORROSÃO SOB SOLICITAÇÃO MECÂNICA	11
2.2.1 Fragilização pelo Hidrogênio	12
2.2.2 Corrosão Sob Tensão	15
2.2.3 Fatores relevantes da Corrosão Sob Tensão	20

2.3 MÉTODOS DE ENSAIO	. 29
2.3.1 Ensaios estáticos com Corpos de prova não Entalhados	. 30
2.3.2 Ensaios estáticos com Corpos de prova Entalhados	. 32
2.3.3 Ensaios de Tração de baixa velocidade de Deformação	. 33
CAPÍTULO 3	. 36
MATERIAIS E MÉTODOS	. 36
3.1 ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO	. 36
3.1.1 Desenvolvimento do Dispositivo de Ensaio	. 37
3.1.2 Montagem Geral	. 44
3.1.3 Diagrama Elétrico	. 45
3.2 MATERIAIS	. 46
3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	. 47
3.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE MAGNÉSIO	. 51
3.5 PROCEDIMENTOS DE ENSAIO	. 51
3.6 ENSAIOS METALOGRÁFICOS	. 53
CAPÍTULO 4	. 55
RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 55
4.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CORROSÃO SOB TENSÃO DOS	
AÇOS AUSTENÍTICOS	. 55
4.1.1 Comportamento à CST do Aço Inoxidável 304	. 56
4.1.2 Comportamento à CST do Aço Inoxidável 310	. 62
4.1.3 Comportamento à CST do Aço Inoxidável 316	. 67
CAPÍTULO 5	. 73
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	. 73
5.1 CONCLUSÕES	. 73
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	. 74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 76
ANEXOS	. 81
ANEXO I - DETALHES DE CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO DE ENSAIO DE	1
CORROSÃO SOB TENSÃO	. 81
ANEXO II- DESENHOS DAS BUCHAS E ARUELAS DA CUBA	. 90
ANEXO III - PROGRAMA PARA CONFECÇÃO DE CORPO DE PROVA PARA	
ENSAIO DE CST	. 93

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Trincamento por corrosão sob tensão: (a) trincas intergranulares, (b) trincas
transgranulares, (c) trincas mistas, transgranulares e intergranulares
Figura 2 - Mecanismos reativos de fragilização pelo hidrogênio14
Figura 3 - Condições mínimas para a ocorrência de CTS 15
Figura 4 - Superfície metálica afetada pelo meio corrosivo18
Figura 5 - Difusão de lacunas para a ponta da fissura de um metal metálico
Figura 6 - Comportamento de aços inoxidáveis austeníticos à CST em solução efervescente
de cloreto de magnésio 42%
Figura 7 - Curva de alongamento por corrosão para os aços AISI 316 e AISI 310, 416K,
300 MPa
Figura 8 - O logaritmo de (tf) versus o recíproco da temperatura de teste para tipos AISI
304 e AISI 316 em solução saturada de cloreto de magnésio em ebulição, com $\sigma=300$
MPa
Figura 9 - (a) Trincamento trangranular para AISI 304, $T = 527K$ , (b) Trincamento trangranular para AISI 310, $T = 414K$
Figura 10 - (a) Trincamento mixto para AISI 316,T = 416 K, (b) Trincamento intergranular para AISI 316, T = 414 K
Figura 11 - O logaritmo de (tss/tf) versus o recíproco da temperatura de teste (1/T) para os
tipos AISI 304, 310 e 316 a $\sigma$ = 300 MPa
Figura 12 - Evolução da tensão real e da tensão nominal nos ensaios a carga constante ou a
deformação constante

Figura 13 - Corpos de prova utilizados nos ensaios a deformação plástica constante p	or
flexão, em forma de U (a) ou C (b,c) ou por tração (d)	32
Figura 14 - Tipos de ruptura I, II e III	32
Figura 15 - Influência da velocidade de deformação sobre o coeficiente de estricç	ão
durante um ensaio de tração a velocidade de deformação constante em meio inerte e	em
presença de corrosão sob tensão ou da fragilização pelo hidrogênio	34
Figura 16 - Influência da fragilização por hidrogênio sobre a curva de tração de um aço,	(a)
medida no ar, (b) medida na água do mar em presença de H2S – velocidade de deformaç	ão
de 104 mm/s	35
Figura 17 - Mesa do dispositivo de ensaio de CST sob carga constante	37
Figura 18 - (a) Esquema do aplicador de força, (b) Detalhe do sistema de roldanas	38
Figura 19 - Braço de alavanca, razão 6:1	38
Figura 20 - Garras do sistema de tração dos corpos de prova	39
Figura 21 - Cuba de vidro	39
Figura 22 - Cuba revestida de teflon	39
Figura 23 - Condensador de refluxo	40
Figura 24 - Aquecedor elétrico 600W, 127 VCA	41
Figura 25 - Sensor de temperatura PT 100 com bainha de teflon	42
Figura 26 - Célula de carga 1000 Kgf. Tipo S	42
Figura 27 - Controlador de temperatura S&E CITD	42
Figura 28 - Indicador de cargas S&E	43
Figura 29 - Cronômetro digital S&E	43
Figura 30 - Projeto do Dispositivo de ensaio de CST4	4
Figura 31 - Banco de Ensaio de CST	44
Figura 32 - Diagrama elétrico do banco de ensaio de CST	45
Figura 33 - Propriedades mecânicas dos aços estudados	47
Figura 34 - Seqüência de cortes da chapa de aço inox para preparação dos corpos de prov	vas
	48
Figura 35 - Geometria e dimensões dos corpos de prova	49
Figura 36 - Corpo de prova usinado no centro de usinagem Fadal CNC 88HS da Unifei	49
Figura 37 - Corpo de provas AISI 304 identificado	50
Figura 38 - Corpo de prova com região central a ser exposta ao meio corrosivo	50
Figura 39 - Preparação da solução de ataque	51

Figura 40 - Medida de pH5	1
Figura 41 - Politriz arotec utilizada no polimento das amostras, LMM da UNIFEI5	4
Figura 42 - Miroscópio ótico JENAVERT (2000x)e analisador de imagens OLYMPUS	5,
modelo-U TVO.5XC-3, do laboratório de metalurgia e materiais da Unifei	4
Figura 43 - Microestrutura do aço AISI 304 como recebido. Ataque: reagente de Marble 5	6
Figura 44 - (a) Comparação de dados obtidos neste estudo e os dados obtidos por Alyous	if
et al. Para o aço AISI 3045	8
Figura 44 - (b) – Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 30458	8
Figura 45 - Microestrutura do CP A1, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%. 500x5	9
Figura 46 - Microestrutura do CP A2, AISI 304, ataque ácido oxálico. 500x5	9
Figura 47 - Microestrutura do CP A3, AISI 304, ataque ácido oxálico. 500x6	0
Figura 48 - Microestrutura do CP A8, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%. 500x6	1
Figura 49 - Microestrutura do CP A9, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%. 500x6	1
Figura 50 - Microestrutura do CP A5, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%. 500x6	2
Figura 51 - Microestrutura do CP A4, AISI 304, ataque Marble, 500x6	3
Figura 52 - Microestrutura do Aço AISI 310 como recebido.Ataque:reagente de Marble.6	3
Figura 53 (a) - Comparação de dados deste estudo e de Alyousif et al para o aço AISI 31	0
	5
Figura 53 (b) - Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 31065 Figura 54 - Microestrutura do CP B2, AISI 310, ataque Marble	5 5
Figura 55 - Microestrutura do CP B6, AISI 310, ataque Marble6	6
Figura 56 - Microestrutura do CP B7, AISI 310, ataque Marble6	6
Figura 57 - Microestrutura do Aço AISI 316 como recebido.Ataque:reagente de Marble.6	7
Figura 58 (a) - Gráfico de resultados esperados e resultados obtidos para AISI 316 6	9
Figura 58 (b) - Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 3166	9
Figura 59 - Microestrutura CP C3, AISI 316, região I. Ataque ácido oxálico 10%	0
Figura 60 - Microestrutura CP C5, AISI 316, região crítica. Ataque ácido oxálico 10%7	0
Figura 61 - Microestrutura CP C6, AISI 316, região crítica. Ataque ácido oxálico 10%7	1
Figura 62 - Microestrutura CP C7, AISI 316, região II. Ataque ácido oxálico 10%7	1
Figura 63 - Microestrutura CP C8, AISI 316, região II. Ataque ácido oxálico 10%7	2
Figura 64 - Vista superior do banco de ensaio8	1
Figura 65 - Vista lateral do banco de ensaio8	2
Figura 66 - Vista isométrica do banco de ensaio8	2
Figura 67 - Vista frontal do banco de ensaio8	3

Figura 68 - Vista explodida do banco de ensaio	
Figura 69 - Vista frontal da cuba de vidro	85
Figura 70 - Vista em perspectiva da cuba de vidro	85
Figura 71 - Vista em perspectiva da tampa de vidro	86
Figura 72 - Detalhes de montagem da Cuba	86
Figura 73 - Vista lateral do Braço de Alavanca	
Figura 74 - Montagem das buchas de teflon na cuba de vidro	
Figura 75 - Pré-montagem da cuba de vidro	88
Figura 76 - Sistema de fechamento vertical com cuba revestida de teflon	88
Figura 77 - Mesa principal	89
Figura 78 - Painel de Montagem do aplicador de força e instrumentação	89
Figura 79 - Bucha de Teflon	90
Figura 80 - Arruela interna	91
Figura 81 - Arruela externa	
Figura 82 - Cotas utilizadas para programa CNC	

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (%) do aço AISI 304	
Tabela 2 - Composição química (%) do aço AISI 310	10
Tabela 3 - Composição química (% em peso) do aço AISI 316	11
Tabela 4 - Meios que causam corrosão sob tensão de alguns metais e suas ligas	21
Tabela 5 - Análise química (%) dos aços estudados	45
Tabela 6 - Identificação dos corpos de prova	49
Tabela 7 - Temperatura de ensaio	51
Tabela 8 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 304	56
Tabela 9 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 310	63
Tabela 10 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 316	68

# SIMBOLOGIA

А	Área após a ruptura	$m^2$
Al	Alumínio	
A <sub>0</sub>	Área inicial	m <sup>2</sup>
BaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Bário	
С	Carbono	
Ce	Cério	
Co	Cobalto	
Cr	Cromo	
Cu	Cobre	
D <sub>s</sub>	Coeficiente de autodifusão	m <sup>2</sup> /s
Fe	Ferro	
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto férrico	
$\mathrm{H}^+$	Hidrogênio iônico	
$H_2O_2$	Peróxido de Hidrogênio	
$H_2S$	Ácido Sulfídrico	
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico	
Hads	Hidrogênio Adsorvido	
HB	Dureza Hockwel	
HCl	Ácido Clorídrico	
Hm	Hidrogênio molecular	
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico	
К	Constant de Boltzmann	J/K
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Cromato de Potássio	

K <sub>A</sub>	Coeficiente de estricção	
K <sub>I</sub>	Fator de intensidade de tensão	$N/m^2$
K <sub>IC</sub>	Fator de intensidade de tensão crítica	$N/m^2$
<b>K</b> <sub>ISCC</sub>	Fator de intensidade para deformação limite	$N/m^2$
l <sub>ss</sub>	Taxa de alongamento	
Mg	Magnésio	
MgCl <sub>2</sub>	Cloreto de Magnésio	
MgCl <sub>2.</sub> 6H <sub>2</sub> O	Cloreto de Magnésio hexa hidratado	
Mn	Manganês	
Mo	Molibdênio	
Ν	Nitrogênio	
Na <sub>2</sub> SIO <sub>2</sub>	Silicato de Sódio	
NaCl	Cloreto de Sódio	
NaOH	Hidróxido de Sódio	
Nb	Nióbio	
Ni	Níquel	
Р	Fósforo	
S	Enxofre	
Si	Silício	
Sn	Estanho	
Т	Temperatura	Κ
$t_{\rm f}$	Tempo de falha	S
TG	Transgranular	
Ti	Titânio	
t <sub>ss</sub>	Tempo de transição	S
V	Vanádio	
V <sub>p</sub>	Velocidade de fissura	m/s
W	Tungstênio	
Σ	Tensão de tração	N/mm <sup>2</sup>

# SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CNC	Controle Numérico computadorizado
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
СР	Corpo de prova
CPs	Corpos de prova
CST	Corrosão Sob Tensão
D.P	Desvio Padrão
EEPROM	Electrically-Erasable Programable Read-Only Memory
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais
FE	Fragilização pelo hidrogênio
IG	Intergranular
LMM	Laboratório de Metalurgia e Materiais
LTM	Laboratório de Tecnologias Mecânicas
МО	Microscopia óptica
MORFOLOG.	Morfologia
PD	Proporcional Derivativo

- PIB Produto Interno Bruto
- RTD Resistence Temperature Detector
- SAE Standard Automotive Engineering
- TG Transgranular
- UNIFEI Universidade Federal de Itajubá

## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

## **1.1 GENERALIDADES**

O conceito de resistência à corrosão de um material está intimamente relacionado com a sua integridade estrutural, que, por sua vez, tem importante vinculação com os aspectos de confiabilidade operacional dos componentes de engenharia.

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio podendo ou não estar associada a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos, acarretando a perda de suas propriedades mecânicas. Como conseqüências disto, estes materiais deixam de satisfazer os fins a que se destinam [1].

Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações, é necessário verificar se os mesmos resistem à ação do meio ambiente, além de apresentar propriedades mecânicas e características de fabricação adequadas [2]. Na maioria dos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza.

O fenômeno da corrosão sob tensão (CST) está associado à presença de tensões mecânicas externas ou internas (residuais) no material exposto a um meio corrosivo específico. A CST pode ocorrer mesmo em materiais que apresentam boa resistência à corrosão a diversos meios tais como aços inoxidáveis austeníticos, ligas de alumínio, ligas de titânio, etc. Em geral, as taxas de corrosão são baixas e as tensões nominais aplicadas que provocam CST estão freqüentemente abaixo do limite de escoamento do material. A CST se caracteriza metalurgicamente pela formação e propagação rápida de trincas que levam à ruptura do material, sendo um dos mecanismos de degradação mais severos que influenciam no tempo de vida do material [3]. Na maioria das vezes, as falhas por CST são súbitas e imprevisíveis, levando muitas vezes a catástrofes, com sérios impactos sociais, econômicos e ambientais.

Os elevados custos associados ao processo de CST justificam o esforço empenhado por diversos pesquisadores e engenheiros na busca de soluções para as diversas situações práticas em que a CST possa estar presente.

Estudos experimentais de problemas decorrentes da corrosão sob tensão são de grande importância à medida que estes permitem fazer uma previsão do comportamento dos materiais expostos ao meio agressivo, avaliando a influência de vários parâmetros que conduzem à iniciação e propagação de trincas por CST. Nesse sentido, a função dos ensaios de CST é a de fornecer informações sobre o comportamento do material a corrosão em menor tempo se comparado que aquelas obtidas através de experiências em serviço. Com isto, é possível antecipar medidas para reduzir a susceptibilidade do material a CST. No entanto, para se avaliar a susceptibilidade a CST de um determinado material é necessário determinar os parâmetros de degradação através de ensaios padronizados e normas específicas para esse fim.

Além disso, a grande diversidade de ligas hoje utilizadas nas indústrias e suas aplicações cada vez mais sofisticadas têm dado impulso às pesquisas básicas e aplicadas nesse campo, tratando ou melhorando materiais, limitando-os ou indicando-os para aplicações específicas.

Um dos ensaios mais utilizados para o estudo de CST em materiais é o ensaio utilizando carga constante. Isto se deve, principalmente, ao fato de que este tipo de ensaio é simples, rápido e permite a utilização de corpos de prova das mais variadas dimensões.

De uma forma geral, não existe um meio corrosivo padrão que cause trincamento por CST nos diversos materiais, sendo necessária uma combinação metal-meio. Os aços inoxidáveis austeníticos são particularmente susceptíveis à CST em meios contendo cloretos e a altas temperaturas; condições em que normalmente, os dutos para extração de petróleo estão submetidos.

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e validar o desempenho do dispositivo de ensaio CST a carga constante desenvolvido de acordo com as normas ASTM G-36, ASTM G-58 e ASTM E8.

## **1.2 OBJETIVOS**

1) A proposta deste trabalho é a de construir e apresentar um dispositivo de ensaio de corrosão sob tensão tipo carga constante, montado e instalado nos laboratórios do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, com cooperação do CNPq. O dispositivo é bastante versátil e permite o ensaio de diversas ligas em vários meios corrosivos. Além disso, o dispositivo permite também o ajuste de carga de tração apropriada ao ensaio, controle da temperatura do processo e da concentração do meio, contando com instrumentação adequada para a medição das grandezas envolvidas.

2) Validar o funcionamento do dispositivo com um estudo sobre a influência da temperatura do cloreto de magnésio na susceptibilidade à CST dos aços austeníticos laminados AISI 304, AISI 310 e AISI 316, sob carga constante de 300MPa e temperatura de ebulição em torno de 145°C, fazendo ensaios de CST em 33 CP, análise da morfologia das trincas na região da fratura e comparação com os resultados obtidos por outros pesquisadores.

## 1.3 MOTIVAÇÃO

Um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão. Os gastos mundiais decorrentes da corrosão são imensos e causados principalmente por redução da vida útil de peças, custos de manutenção e processos de proteção. Uma estimativa feita pelo Departamento do Comércio dos EUA [4], revelou que quanto mais avançado tecnologicamente for um país, mais elevado é o seu gasto com

corrosão, daí se considerar que a corrosão avança paralelamente ao desenvolvimento tecnológico, por isso as medidas para sua prevenção são de suma importância.

Em 2001 a CC Technologies Laboratories, a Nace International, conhecida como a Sociedade da Corrosão, e o Federal Highway (FHWA), que administra as rodovias americanas, conduziram um estudo mais completo sobre o impacto da corrosão na economia dos EUA. A conclusão só reforçou a suspeita de que a corrosão é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria. Só naquele país os gastos associados à corrosão consomem 3% do PIB, todos os anos, algo entorno de US\$ 400 bilhões.

De uma forma geral os estudos em diferentes países têm chegado a conclusões parecidas, estimando custos variáveis entre 1% e 3% do PIB. No Brasil, os gastos podem chegar a cerca de US\$ 10 bilhões, grande parte na indústria petrolífera.

Com a intensificação dos estudos sobre o assunto, a cada ano têm surgido novas técnicas para prever e evitar seus danos. Cientistas da Universidade do Kuwait e da Universidade de Osaka, por exemplo, concluíram recentemente uma pesquisa no qual se procurou criar métodos para dar maior precisão e rapidez às estimativas sobre os riscos da corrosão em certos tipos de ligas metálicas [5].

Com esse conhecimento, é possível desenvolver técnicas para se predizer por quanto tempo e sob quais condições essas ligas metálicas resistirão. Essas técnicas permitem a criação de uma espécie de "prazo de validade" das estruturas, um período além do qual elas deverão ser avaliadas com maior cuidado ou, no caso de operações muito críticas, como em usinas nucleares, simplesmente substituídas.

Hoje são usados diversos métodos para prevenir a corrosão, quase todos baseados em ações práticas da engenharia, como o controle do pH do meio, a utilização de revestimentos protetores de materiais e o isolamento elétrico. Já existe, inclusive, tecnologia para fazer esse trabalho de maneira mais integrada e eficiente.

Esse dispositivo de ensaio de CST pretende possibilitar o estudo de várias ligas metálicas, contribuindo nessa linha de pesquisa. Avaliar-se-á nesse trabalho o efeito da variação da temperatura no modo de trincamento ocorrido, transgranular, intergranular ou misto e conseqüentemente no mecanismo de corrosão presente, CST ou Fragilização pelo hidrogênio.

## Capítulo 2

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aço inoxidável é o termo empregado para identificar uma família de aços contendo no mínimo 11% de cromo [6], elemento químico que garante ao material elevada resistência à corrosão. Distribuído de forma homogênea por todo o aço inoxidável, o cromo, ao entrar em contato com o oxigênio do ar, forma uma camada fina, contínua e resistente de óxido sobre a superfície do aço, protegendo-o contra ataques corrosivos do meio ambiente.

Estável e com espessura finíssima a passividade torna-se muito aderente ao inox e tem sua resistência aumentada à medida que se adiciona mais cromo à mistura. Mesmo quando o aço sofre algum tipo de dano, sejam arranhões, amassamentos ou cortes, o oxigênio do ar imediatamente combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor.

Para determinados usos, os teores de cromo podem ser aumentados e outros elementos tais como o molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio são adicionados, visando atender as necessidades específicas dos usuários:

### 2.1.1 Influência dos Elementos de Liga no Aço Inoxidável

#### Cr (cromo)

- A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis depende do teor de cromo contido.
- Quanto maior o cromo contido maior a resistência à corrosão.

### Ni (níquel)

- Muda a estrutura cristalográfica da liga.
- Torna o aço mais dúctil.
- Pequeno efeito na resistência à corrosão.
- Torna o aço não magnético.

### C (carbono)

• Com o cromo somente, torna o aço endurecível por têmpera através de tratamento térmico.

### Ti (titânio) e Nb (nióbio)

 Evita a combinação do carbono com o cromo evitando perda de resistência à corrosão e melhora a soldabilidade.

Os aços inoxidáveis quando agrupados de acordo com suas estruturas metalúrgicas, apresentam-se em três grupos básicos:

### 2.1.2 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Nos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono está numa concentração tal que permite a formação de martensita, durante o resfriamento, a partir da austenita em altas temperaturas.

A martensita é uma fase rica em carbono, frágil e dura. Os aços inoxidáveis martensíticos têm característica comum de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico, apresentando, quando temperados uma estrutura acicular.

Esses aços são normalmente fornecidos pela indústria siderúrgica em estado recozido, com ductibilidade razoavelmente boa, somente depois de temperados é que se tornarão muito duros e pouco dúcteis, mas resistente à corrosão.

Suas principais características são:

- Ligas de ferro e cromo (12 a 18%), com um teor de carbono tipicamente superior a 0,10%.
- Moderada resistência à corrosão.
- São endurecíveis por tratamento térmico, podendo alcançar níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza.
- Soldabilidade pobre.
- São magnéticos

### 2.1.3 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços ferríticos também são magnéticos. Apesar de conter menor quantidade de carbono que os martensíticos, tornam-se parcialmente os austeníticos a altas temperaturas e, conseqüentemente, precipitam martensita durante o resfriamento. Pode-se dizer que são parcialmente endurecíveis por tratamento térmico. Contém geralmente um teor de cromo (12% a 30%) superior ao dos martensíticos. Este aumento na quantidade de cromo melhora a resistência à corrosão em diversos meios, mas sacrifica em parte outras propriedades, como a resistência ao impacto.

Quando comparados com os aços austeníticos, os ferríticos possuem as seguintes características:

- Eles são mais econômicos.
- São soldáveis, com alguns cuidados especiais.
- São facilmente conformados (dobrados, cortados, etc.).
- São adequados para temperaturas moderadamente elevadas.

- Sua resistência cresce ligeiramente por trabalho a frio (cerca de 50%).
- Têm elevada resistência à corrosão sob tensão.
- São magnéticos.

### 2.1.4 Aços inoxidáveis austeníticos

Dos grupos de aços inoxidáveis mais utilizados, os aços inoxidáveis austeníticos são os que apresentam maior resistência à corrosão. Estes combinam baixo limite de escoamento com alta resistência à tração e bom alongamento, oferecendo assim as melhores propriedades para trabalho a frio.

Embora não seja possível mudar suas propriedades mecânicas pelo tratamento térmico, sua resistência à tração e dureza pode ser aumentada pelo encruamento.

Suas principais características são:

- Ligas de ferro, cromo (17 a 25%) e níquel (7 a 20%).
- Podem ser endurecidos por trabalho a frio (cerca de quatro vezes).
- Podem ser facilmente soldados.
- Possuem alta ductilidade.
- Possuem elevada resistência à corrosão.
- São adequados para trabalho a elevadas temperaturas (até 925°C).
- São adequados para trabalho a baixas temperaturas (inclusive aplicações criogênicas - abaixo de 0°C).
- Não são magnéticos.

Abaixo segue as características dos aços utilizados nesse trabalho:

### 2.1.5 AISI 304

Aço cromo-níquel, inoxidável austenítico, não-temperável, não-magnético, tipo 18-8. Possui resistência à oxidação até a temperatura de 850°C, porém a resistência a corrosão intercristalina é garantida até a temperatura de 300°C, isso devido ao seu baixo teor de carbono evitando a formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Para evitar uma diminuição da resistência à corrosão, deve-se eliminar a carepa formada pelos processos de solda ou conformação a quente. Apresenta boa conformabilidade a frio, embora exija maiores esforços de conformação do que os aços não ligados. No estado solubilizado pode apresentar leve magnetismo que se eleva em função do grau de deformação a frio.

O aço AISI 304, como em geral todos os aços austeníticos, caracteriza-se por um coeficiente de dilatação térmica linear cerca de 50% superior ao dos aços para construção mecânica [7].

No estado solubilizado (recozido) apresenta as seguintes propriedades mecânicas:

- Dureza Rockwel: 160 HB aproximadamente
- Resistência à tração: 588 N / mm<sup>2</sup>
- Limite de escoamento a 0,2 %: 294 N / mm<sup>2</sup>
- Alongamento: 40%
- Estricção: 60%

Este aço é amplamente utilizado na fabricação de válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica, de tintas, etc. É indicado para a fabricação de peças que devem resistir ao ataque de um grande número de substâncias corrosivas, tais como o ácido nítrico, soluções alcalinas, soluções salinas, etc. A composição química típica do aço AISI 304 é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (%) do aço AISI 304 (Catálogo Carbinox).

Composição Química conforme Norma AISI.								
ABNT/SAE/AISI	C máx.	Mn Max.	P máx.	S máx.	Si Max.	Ni	Cr	N máx.
304	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	8,0 - 10,5	18,0 - 20,0	0,10

### 2.1.6 AISI 310

Aço cromo-níquel, inoxidável austenítico, não magnético, de elevada resistência térmica e tenacidade. Caracteriza-se pela formação de uma camada superficial de óxidos, que não se desprende durante os ciclos térmicos e que proporciona alta resistência ao

ataque de gases quentes, de produtos de queima, de sais e metais fundidos em temperaturas elevadas.

Caracteriza-se por um coeficiente de dilatação térmica linear cerca de 50% maior ao dos aços para construção mecânica e dos demais aços

No estado solubilizado (recozido) apresenta as seguintes propriedades mecânicas:

- Dureza Rockwel: 165 HB aproximadamente
- Resistência à tração: 665 N / mm<sup>2</sup>
- Limite de escoamento a 0,2 %: 315 N / mm<sup>2</sup>
- Alongamento: 40%
- Estricção: 50%

Este aço é destinado à fabricação de retortas para fornos de tratamentos térmicos, caixas de cimentação, componentes de turbinas a gás, incineradores e peças que exigem alta resistência à corrosão em temperaturas elevadas. É amplamente utilizado no revestimento de caldeiras e fornos nas indústrias metalúrgicas, de vidros, de materiais cerâmicos, cimento, etc. A composição química típica do aço AISI 310 é mostrada na tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (%) do aço AISI 310. (Catálogo Carbinox)

Composição Química conforme Norma AISI.								
	ABNT/SAE/AISI	Mn Max.	P máx.	S máx.	Si Max.	Ni	Cr	
-	310	0,25	2,00	0,045	0,030	1,5	19,0 - 22,0	24,0 - 26,0

### 2.1.7 AISI 316

Aço cromo-níquel-molibdênio, não-temperável e não-magnético. Possui resistência à oxidação até a temperatura de 875°C, porém a resistência à corrosão intergranular é garantida até a temperatura de 300°C. A presença de molibdênio na composição química deste aço eleva sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência ao ataque corrosivo em meios clorados e não oxidantes. Para evitar-se uma diminuição da resistência à corrosão, deve-se eliminar a carepa formada pelos processos de solda ou conformação a quente.

Apresenta boa conformabilidade a frio, embora exija maiores esforços de conformação do que os aços não ligados. No estado solubilizado pode apresentar leve magnetismo que se eleva em função do grau de deformação a frio. Caracteriza-se por um coeficiente de dilatação térmica linear cerca de 50% superior ao dos aços para construção mecânica.

Apresenta boa soldabilidade independente do processo utilizado (exceto soldagem a gás). Para partes soldadas, a temperatura máxima de trabalho é de 200°C. Como forma de evitar-se a corrosão intergranular, deve-se solubilizar os carbonetos precipitados durante a soldagem. No estado recozido apresenta as seguintes propriedades mecânicas:

- Dureza Rockwel: 150 HB aproximadamente
- Resistência à tração: 588 N / mm<sup>2</sup>
- Limite de escoamento a 0,2 %: 294 N / mm<sup>2</sup>
- Alongamento: 40%
- Estricção: 50%

Este aço é destinado à fabricação de peças que exigem alta resistência à corrosão, tais como válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica, de tintas, etc. É indicado para a utilização em ambientes onde exista o ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas, etc. A composição química típica do aço AISI 316 é mostrada na tabela 3.

Tabela 3 - Composição química (% em peso) do aço AISI 316. (Catálogo Carbinox)

Composição Química conforme Norma AISI.								
ABNT/SAE/AISI	C máx.	Mn Max.	P máx.	S máx.	Si Max.	Ni	Cr	Мо
316	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	10,0-14,0	16,0-18,0	2,0-3,0

# 2.2 CORROSÃO SOB SOLICITAÇÃO MECÂNICA

Dependendo da microestrutura presente, o trincamento por corrosão sob tensão pode ocorrer nos contornos de grão (intergranular) ou através do grão (intragranular), dependendo da microestrutura (figura 1), resultando em fraturas intergranulares ou transgranulares. Além disso, dependendo das condições, podem ocorrer fraturas mistas devido à ocorrência de fissuras que seguem os contornos de grão e outras que atravessam o grão **[8].** 



Figura 1 - Trincamento por corrosão sob tensão: (a) trincas intergranulares, (b) trincas transgranulares, (c) trincas mistas, transgranulares e intergranulares (GEMELLI, E., 2001).

Na prática, o trincamento por corrosão sob solicitação mecânica ocorre em presença de tensões inferiores ao limite de escoamento e manifesta-se após certo tempo que depende do estado da superfície do material e do meio corrosivo presente [8].

Os principais fenômenos que levam à fissuração e, posteriormente, à falha de materiais metálicos induzidas por meio corrosivo são os seguintes:

- Fragilização pelo hidrogênio
- Corrosão sob tensão
- Corrosão sob fadiga

### 2.2.1 Fragilização pelo Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é uma ruptura do material metálico provocada pela ação combinada do hidrogênio dissolvido no material e de uma tensão de tração. A fragilização pelo hidrogênio pode se manifestar também na ausência de tensões externas, através da presença de defeitos internos no material (microtrincas, poros, etc.), que são concentradores de tensão. A fragilização pelo hidrogênio caracteriza-se pela fratura frágil em valores de tensão bem inferior a tensão de escoamento do metal.

De modo geral, o hidrogênio adsorvido na superfície do metal provém de reações químicas ou eletroquímicas. Entre elas se destacam:

- Tratamentos químicos ou eletroquímicos de superfície (decapagem, fosfatização etc.)
- Eletrodeposição de metais
- Reações de corrosão em meios ácidos

O hidrogênio iônico  $(H^+)$  contido no banho líquido se reduz e se adsorve sobre a superfície do metal em forma atômica, de acordo com o equilíbrio:

 $H_2=2H_{ads}$ 

O hidrogênio adsorvido pode se dissolver no metal em forma atômica  $(H_m)$  ou se dissolver no eletrólito em forma molecular  $(H_2)$  [8].

Por ser um elemento químico de raio atômico muito pequeno, o hidrogênio pode mover-se por difusão (como um próton) no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos à temperatura ambiente: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, subestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura.

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, podem entrar na rede cristalina e se difundir pelo metal. O hidrogênio afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições de serviço.

A figura 2 representa o mecanismo de trincamento sob tensão devido ao hidrogênio em um material metálico em contato com o íon de hidrogênio do eletrólito. A fissura se propaga por rupturas frágeis sucessivas devidas ao hidrogênio na zona de tensão máxima, na frente da fissura. Três processos reativos determinam a velocidade de acúmulo de hidrogênio nessa zona e, portanto, a velocidade de propagação de fissuras.

- Adsorção de hidrogênio (H<sub>ads</sub>),
- Dissolução de hidrogênio adsorvido no metal (H<sub>m</sub>),
- Difusão de hidrogênio dissolvido para a zona de tensão máxima.



Figura 2 - Mecanismos reativos de fragilização pelo hidrogênio (GEMELLI, E., 2001)

O hidrogênio dissolvido no metal se difunde para a zona de deformação plástica, na frente da ponta da fissura. A velocidade de difusão depende do gradiente de concentração de hidrogênio entre a superfície e a zona plástica. Com pequeno volume atômico o hidrogênio é capaz de se difundir rapidamente na malha cristalina, mesmo a temperaturas relativamente baixas [9].

Na frente da fissura o hidrogênio pode dificultar os movimentos das discordâncias, provocando assim uma fragilização local do metal.

Também pode interagir com as lacunas, acelerar a mobilidade superficial, ou reduzir a energia de ligação entre os átomos metálicos.

Em ambos os casos a propagação da fissura é intermitente e segue a seguinte ordem:

- Ruptura frágil da região fragilizada com avanço da fissura;
- Formação de uma nova zona de deformação plástica na frente da fissura;
- Difusão do hidrogênio e fragilização localizada na ponta da fissura;
- Nova ruptura da zona fragilizada.

### 2.2.2 Corrosão Sob Tensão

A corrosão sob tensão acontece quando um material submetido à tensão de tração (aplicada ou residual) é colocado em contato com um meio corrosivo específico [10]. As condições metalúrgicas do material como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores freqüentemente decisivos. A tensão de tração deve necessariamente ser maior que certo valor limite.

A figura 3 mostra as condições mínimas para que ocorra CST:



Figura 3 - Condições mínimas para a ocorrência de CTS. (GODEFROID et al., JÚNIOR, 2004)

Neste tipo de corrosão formam-se trincas no material, sendo a perda de espessura muitas vezes desprezível. As trincas decorrentes da corrosão sob tensão podem ser intergranulares ou transgranulares. A corrosão sob tensão intergranular ocorre quando a direção preferencial para a corrosão é o contorno de grão, geralmente devido à precipitação de segundas fases nos contornos ou à existência de segregação neste local. A propagação de trincas por CST é geralmente lenta, até atingir o tamanho crítico para uma ruptura brusca [10].

Independente do mecanismo atuante, a corrosão sob tensão envolve três estágios. No estágio inicial ocorre um ataque corrosivo lento e localizado (formação do pite) ocasionando o surgimento de pontos de concentração de tensões. O segundo estágio corresponde ao crescimento lento da trinca, a partir dos pites formados no primeiro estágio de corrosão. Nesse a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da corrosão, com conseqüente aumento da intensidade de tensão na extremidade da trinca. No

terceiro estágio, a continuidade da propagação da trinca se deve unicamente a ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente [10].

Em uma recente revisão da literatura sobre corrosão sob tensão, Oltra [11], Staelhe [12] e Parkins [13] colocaram em evidência a existência de três mecanismos de nucleação e propagação de trincas que tentam explicar esse fenômeno:

- Dissolução anódica na ponta da fissura;
- Rupturas frágeis sucessivas (ou clivagem descontínua);
- Mobilidade superficial.

#### Dissolução anódica na ponta da fissura

Existem diversas razões pelas quais vários autores acreditam que a corrosão sob tensão é determinada por um processo de dissolução anódica na ponta da fissura. Uma das primeiras observações feita foi que as velocidades de propagação de trincas eram geralmente aceleradas por polarização anódica e desaceleradas por polarização catódica [14]. Observou-se também que, em várias circunstâncias, era necessário certo potencial crítico de polarização para provocar a CST [15]. Hoar *et al.* [16 a 19], mostraram que quando um corpo de prova era deformado em um meio corrosivo com potencial constante, havia uma boa correlação entre a densidade de corrente e as velocidades de propagação das trincas medidas, ou seja, encontraram uma correlação qualitativa entre o aumento da deformação plástica da liga e sua suscetibilidade à CST observando um elevado aumento da corrente. Seguindo uma aproximação similar, Parkins [20] observou que as correntes anódicas medidas durante a polarização potenciométrica eram proporcionais às velocidades das fissuras.

De acordo com a técnica posteriormente desenvolvida por Gavele *et al.* [22 a 27] para verifica a suscetibilidade a CST em vários materiais em solução de nitratos e cloretos [21, 24, 26-33], se um metal passivo, exposto a um meio corrosivo, era deformado a potencial constante, correntes anódicas circulavam na região em que o filme se rompia e, em conseqüência, o metal base era exposto ao meio corrosivo, a densidade de corrente sobre as áreas em que o filme não se rompia permanecia constante. Se a trinca se propagava por dissolução anódica do metal base exposto, a velocidade de propagação da fissura poderia ser estimada pela lei de Faraday.
#### Fraturas frágeis e descontinuas

Edeleanus e Forty [**34**] estudaram o mecanismo de fissuração sob tensão in situ de um cristal de latão em amônia. As observações metalográficas mostraram que a fissuração era descontínua, isto é, a trinca se propagava passo a passo. A propagação acontecia repentinamente de um plano de escorregamento a outro. Entre uma ruptura sucessiva e outra, tinha-se um período de incubação. Tendo em vista esses resultados experimentais, Forty [**35**] sintetizou suas idéias sobre a CST em sistemas como o latão na amônia da seguinte maneira:

A geração de lacunas por dezincificação química da liga conduz a uma fragilização superficial por formação de porosidade ou por interação com as discordâncias. A dezinficação química consiste na migração do zinco, ficando a liga reduzida a um material esponjoso, constituído de cobre quase puro e sem qualquer resistência mecânica.

O modelo qualitativo de Forty é bem aceito em muitos casos, pelo fato de o mecanismo de corrosão sob tensão por fissuração descontínua ter sido observado por vários pesquisadores [**36 a 38**]. No entanto, além da falta de um modelo matemático, não há qualquer evidência de formação de lacunas devido à corrosão seletiva e nenhuma indicação do efeito da temperatura, de tensões etc. sobre a velocidade de propagação das trincas.

#### Propagação de trincas por mobilidade superficial

A idéia deste mecanismo surgiu nos trabalhos de Rhead e col. [40 a 46]. Segundo esses autores, a autodifussão superficial poderia mudar drasticamente em presença de contaminantes. Alguns dos contaminantes estudados aumentaram a em várias ordens de grandezas a autodifussão superficial dos metais. O mecanismo baseia-se em quatro postulados:

 O meio afeta o metal devido a mudanças na autodifusibilidade superficial do metal. Baseia-se nas observações de que o meio agressivo, responsável pelo aumento da mobilidade superficial, também é responsável pela corrosão sob tensão conforme figura 4.



Figura 4 - Figura esquemática mostrando a superfície metálica afetada pelo meio corrosivo (GEMELLI, E., 2001).

- A temperatura á qual a corrosão sob tensão se manifesta é de 0,5 Tm. Tm é a temperatura absoluta de fusão do material considerado. Como conseqüência a difusão volumétrica no metal pode ser ignorada. Isto é, o movimento substitucional de átomos de soluto, lacunas etc. dentro do metal praticamente não existe.
- Somente as tensões elásticas são relevantes no processo de corrosão sob tensão. Mencionou-se anteriormente que pequenas deformações plásticas foram observadas sobre a superfície da fratura. Essas observações induziram à conclusão de que a deformação plástica, importante no processo inicial de CST, não é relevante, do ponto de vista mecânico, no processo de propagação das fissuras.
- A corrosão sob tensão ocorre por fixação de lacunas na ponta da trinca. Esse processo (figura 5) conduz à propagação de trincas por movimento atômico na ponta da mesma. Em conseqüência, tem-se o relaxamento das tensões da rede cristalina e a diminuição da energia livre do sistema. A fixação ou captura de uma lacuna na ponta da trinca que esta sob tensão é o passo elementar no processo de corrosão sob tensão.



Figura 5 - Figura esquemática mostrando a difusão de lacunas para a ponta da fissura de um material metálico (GEMELLI, E., 2001).

De acordo com os postulados, foi desenvolvida uma equação para a velocidade de propagação de uma trinca [**39**]:

$$Vp = \frac{Ds}{L} \left[ \exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right]$$
 Equação (1)

Onde:

*Vp* - Velocidade da fissura (m/s)

- *Ds* Coeficiente de autodifusão superficial ( $m^2/s$ )
- L Distância de difusão das lacunas (m)
- $\sigma$  Tensão de tração na ponta da fissura (N/m<sup>2</sup>)
- K- Constante de Boltzmam (J/K)
- *T*-Temperatura (K)
- a Comprimento do átomo (m)

A falta de conhecimento da autodifusão superficial dos metais contaminados e a falta de demonstração experimental do quarto postulado são limitações desse mecanismo de propagação.

#### 2.2.3 Fatores Relevantes da Corrosão Sob Tensão

Distinguem-se alguns fatores importantes na susceptibilidade à corrosão sob tensão em metais, relacionam-se abaixo os principais:

#### Tensões atuantes

Tensões internas originadas de operações de conformação mecânica (laminação, trefilação, extrusão, embutimentos etc.) ou tensões externas resultantes das condições de trabalho, a partir de valores muito abaixo do limite de elasticidade do material provocam corrosão sob tensão associadas á um meio agressivo.

A figura 6 mostra curvas típicas de tensão em função do tempo de fratura de aços inoxidáveis austeníticos [5]. Verifica-se que aumentando a tensão aplicada, diminui-se o tempo de fratura e que existem tensões mínimas para causar trincamento por CST.



Figura 6 - Comportamento de aços inoxidáveis austeníticos à CST em solução efervescente de cloreto de magnésio 42% (ASM, 1989).

#### Influência do meio corrosivo

O desenvolvimento de CST em um metal ocorre quando o meio promove uma reação eletroquímica específica numa determinada região da superfície do material, iniciando o processo de trincamento. Fatores como concentração dos reagentes, temperatura e pressão do meio e estado da matéria, podem influenciar no processo.

A corrosão sob tensão é geralmente associada com soluções aquosas, mas pode também ocorrer em líquidos contendo sais fundidos, gases e líquidos não aquosos orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, falhas ocorridas em aços inoxidáveis na presença de soluções cáusticas. Mas, indubitavelmente, os meios mais comuns onde ocorre CST em aços inoxidáveis são aqueles onde os cloretos estão presentes.

A tabela 4 apresenta várias combinações de materiais e meios corrosivos promotores da corrosão sob tensão.

Material	Meios		
Acos Comuns	Soluções de NaOH - Na <sub>2</sub> SIO <sub>2</sub> , ácidos mistos de $H_2SO_4$ e HNO <sub>3</sub> , nitrato de		
	sódio, água do mar		
Aços inoxidáveis	Soluções de MgCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NaOH-H <sub>2</sub> S, água do mar		
Inconel	Soluções de soda cáustica		
Ligas de alumínio	Soluções de NaCl – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NaCl , água do mar		
Ligas de cobre	Soluções em vapores de amônia, aminas		
Ligas de magnésio	Soluções de NaCl – K2CrO4, água destilada		
Ligas de ouro	Solução de FeCl <sub>3</sub>		
Ligas de titânio	Ácido nítrico fumegante, água do mar, HCl - metanol.		
Monel	Soda Cáustica fundida, ácido fluorídrico.		

Tabela 4 - Meios que causam corrosão sob tensão de alguns metais e suas ligas.

Os aços inoxidáveis austeníticos são sensíveis à corrosão sob tensão em meios contendo íons de alogeneto. Essa sensibilidade depende da temperatura e da concentração de íons agressivos.

A resistência a CST dos aços inoxidáveis austeníticos depende também da sua composição química. Em solução de cloreto de magnésio, a resistência à fissuração aumenta com a concentração de molibdênio e cromo e níquel **[8].** 

#### Tempo de fratura

De modo geral a corrosão sob tensão se caracteriza por quatro estágios mostrados a seguir:

- Período de incubação;
- Formação de um filme passivo;

- Nucleação e propagação de trincas;
- Fratura do material.

O tempo de fratura do material pode ser de algumas horas até alguns anos. Para materiais ativos a formação de um filme passivo não existe. A nucleação de trincas começa após certo tempo, chamado de tempo de incubação. Em seguida, tem-se a propagação das trincas até a ruptura do material. Tempo de falha é a soma do tempo de incubação com o tempo de propagação da trinca.

#### Fator metalúrgico

A composição química média de algumas ligas afeta a susceptibilidade a CST, fazendo-se necessário a escolha de materiais com composições químicas menos susceptíveis. Além disso, a orientação preferencial dos grãos, composição e distribuição dos precipitados, interação das discordâncias e ocorrência das transformações de fase também influenciam na ocorrência da CST.

Nos aços inoxidáveis compostos de Fe - Cr - Ni a susceptibilidade é máxima para o níquel em torno de 9%. No entanto, quando se aumenta a concentração de níquel, para teores acima de 9% até aproximadamente 45%, as ligas passam a serem praticamente imunes à CST, possivelmente pela diminuição da corrente de passivação e aumento da estabilidade da estrutura austenítica.

A adição de nitrogênio em alguns aços inoxidáveis austeníticos com o intuito de reduzir as quantidades de níquel, torna o aço inoxidável mais susceptível.

O nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis principalmente porque tem o potencial de melhorar simultaneamente a resistência à corrosão (corrosão localizada, corrosão sob tensão e corrosão intergranular), a resistência ao desgaste (erosão, cavitação e deslizamento) e a resistência mecânica (tração, fluência e fadiga). A substituição de carbono por nitrogênio em aços inoxidáveis melhora a resistência à corrosão e possibilita a obtenção de materiais de elevado limite de escoamento, porém tenazes. As diferenças nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão apresentadas pelos aços inoxidáveis ligados com carbono ou com nitrogênio estão associadas às diferenças na configuração eletrônica da rede cristalina.

Para preservar o efeito benéfico da adição de nitrogênio na resistência à corrosão é mandatário inibir a precipitação de nitretos, pois estes levam ao empobrecimento em cromo da matriz. A tendência à formação de nitretos ( $M_2N$  ou MN) aumenta com o aumento da pressão parcial de  $N_2$  e com a diminuição da temperatura de tratamento.

Assim, o máximo teor de nitrogênio em solução sólida que pode ser obtido corresponde ao limite de solubilidade de nitrogênio na austenita para a temperatura de tratamento. Isto porque os prolongados tempos de tratamento dão condições necessárias para a nucleação e precipitação de nitretos, mesmo para graus de supersaturação de nitrogênio pequenos [47].

#### Efeito da Temperatura

É comprovado na literatura que o aumento da temperatura acarreta o aumento da velocidade de fratura na CST. O comportamento das trincas por CST em cloretos e outras soluções corrosivas tem sido extensivamente investigada utilizando-se diferentes métodos [48-54]. Os mecanismos de trinca de aços inoxidáveis austeníticos pode ser o do caminho do mecanismo da dissolução ativa [48,49], mecanismo de ruptura do filme [3,4], ou fragilização por hidrogênio [52-54].

Nishimura inferiu qualitativamente um mecanismo do tipo transgranular para a CST do aço 304 em ácido sulfúrico [50] e Nakayama observou trincas dos dois modos (transgranular e intergranular) para o tipo 304 em  $MgCl_2$  43% em ebulição.

Por outro lado Whiteman e Holzarth demonstraram que os tipos 304 e 310 são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio [52,53] e Rhodes [54] propôs um modelo para a iniciação e propagação de trincas do tipo 304 com base em um mecanismo de fragilização pelo hidrogênio.

O autor também relatou que aços inoxidáveis austeníticos podem sofrer transformação de austenita ( $\gamma$ ) para martensita ( $\alpha$ ) devido à tensão aplicada ou presença de hidrogênio [55,56], estando a formação de martensita diretamente relacionada à ruptura frágil. A caracterização do comportamento das trincas, no entanto não esta ainda definida, necessitando de mais estudos.

O. M. Alyousif e R. Nishimura [57] apresentam um trabalho para, a partir de um ensaio de CST com método de carga constante, obter curvas de alongamento das amostras em função do tempo para os aços tipo AISI 304, AISI310 e AISI 316.

A figura 7 apresenta as curvas obtidas para os três tipos de aços, considerando que a curva do AISI 304 apresentou um comportamento semelhante ao do AISI 316.



Figura 7 - Curva de alongamento por corrosão para os aços AISI 316 e AISI 310, 416K, 300 MPa (O.M. Alyousif, R. Nishimura/Corrosion Science - 2006).

Essas curvas foram obtidas medindo-se a deformação das amostras com um transdutor linear indutivo com precisão de  $\pm 0.01$ mm, num ensaio de carga constante ( $\sigma = 300$  MPa), em solução de cloreto de magnésio hexa hidratado (MgCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O), 43% à 416K. Dessas curvas, foram obtidos os três parâmetros úteis para cada amostra, assim definidos:

- t<sub>f</sub> tempo de falha ou de fratura, tempo gasto para o material romper totalmente.(s)
- l<sub>ss</sub> taxa de alongamento (mm/s);
- t<sub>ss</sub> tempo de transição (s);
- E definiu-se:
- $t_{ss/} t_{f}$  taxa de tempo de transição por tempo de falha.

Chamou-se de transição os pontos em que as curvas de deslocamento da figura 06 fogem da linearidade. Observa-se na figura 06 que a relação  $t_{ss}/t_f$  para o aço tipo AISI 310

é aproximadamente 0.5, ou seja, o tempo de fratura é o dobro de  $t_{ss}$  e para os tipos AISI 304 e AISI 316 essa relação vale aproximadamente um, o tempo de fratura é muito próximo do tempo de transição, indicando comportamentos diferentes no modo de fratura.

Com esses parâmetros os autores pretendem chegar a uma função matemática para a partir de um único ensaio de alongamento, obter de uma forma rápida e segura o tempo de fratura, ou seja, a susceptibilidade à CST de vários materiais.

Para confirmar essa teoria precisou-se de verificar a influência da temperatura nesses parâmetros. Foram feitos então novos ensaios de CST sob carga constante medindo-se o tempo de falha ( $t_f$ ) em função da temperatura. A figura 8 apresenta o gráfico de  $t_f$  em função do inverso da temperatura (1/T).



Figura 8 - O logaritmo de (tf) versus o recíproco da temperatura de teste para tipos AISI 304 e AISI 316 em solução saturada de cloreto de magnésio em ebulição, com  $\sigma$  = 300 MPa. (O.M. Alyousif, R. Nishimura/Corrosion Science - 2006).

Verifica-se nas figuras 8 para os aços tipo AISI 304 e AISI 316 a existência de duas regiões separadas no ponto em que a parte da frente da curva foge da linearidade, já para o tipo AISI 310 os autores considera uma única região já que a transição é muito abrupta.

Com a análise da microestrutura na região de ruptura das amostras, figuras 9a, 9b, 10a e 10b, observou-se que na região de altas temperaturas (Região I) o modo de trincamento predominante foi transgranular, indicando CST pura, e na região de baixas temperaturas (Região II) o modo de trincamento foi misto e intergranular, indicando a presença de fragilização pelo hidrogênio.



Figura 9. (a) Trincamento transgranular para o tipo 304, T = 527 K, e (b) trincamento transgranular para o tipo 310, T = 414K. (O.M. Alyousif, R. Nishimura/Corrosion Science - 2006).



Figura 10. (a) Modo de trincamento mixto para o tipo 316, T = 416 K, e (b) trincamento intergranular para o tipo 316, T = 414 K. (O.M. Alyousif, R. Nishimura/Corrosion Science - 2006).



A figura 11 apresenta o gráfico obtido considerando o parâmetro  $t_{ss}/t_{f}$ .

Figura 11 - O logaritmo de (tss/tf) versus o recíproco da temperatura de teste (1/T) para os tipos AISI 304, 316 e 310 a  $\sigma$  = 300 MPa (O.M. Alyousif, R. Nishimura/Corrosion Science - 2006).

Com base na análise da influência da temperatura nos outros parâmetros,  $l_{ss}$  e  $t_{ss}/t_f$  chegou-se a relações lineares que foram utilizadas como ferramentas para a previsão do tempo de falha de aços inoxidáveis austeníticos, através da taxa de alongamento  $l_{ss}$ , em solução saturada de cloreto de magnésio, ácido clorídrico e ácido sulfúrico **[15-16]** como apresentado na equação 02.

$$\text{Log } l_{ss} = \text{m.log } t_f + C$$
 Equação (02)

Onde m é a inclinação da curva, na região de trabalho e C é uma constante dependente da tensão aplicada.

Esse trabalho apresentou um método investigativo de susceptibilidade à CST para aços inoxidáveis austeníticos, independente da concentração de cloreto e temperatura de ensaio visto que o valor de  $l_{ss}$  pode ser obtido em um tempo de 10 a 20% de  $t_f$  da curva de alongamento. Podemos ainda, em relação a esse parâmetro  $l_{ss}$ , afirmar que existe uma taxa de deformação mínima abaixo da qual a CST não ocorre, figura08.

Em relação ao parâmetro  $t_{ss}/t_f$ , conclui-se que se  $t_{ss}/t_f$  for maior do que 0,57±0.02 a falha ocorre por FH e não por CST.

## 2.3 MÉTODOS DE ENSAIO

O estudo da CST envolve a análise e avaliação da compatibilidade entre um material inerente e o ambiente quer em condições de tensões aplicadas ou tensões residuais.

Este é um tema muito vasto englobando muitas combinações de materiais e ambientes. Contudo, é também considerado crítico devido a equipamentos, componentes e estruturas que se destinam a serem utilizados em condições específicas de ambiente e tensão. Além disso, os materiais utilizados na construção tipicamente têm uma multiplicidade de processos de fabricação e variedade de materiais que podem afetar o desempenho.

Desta forma, ensaio de resistência à corrosão sob tensão é uma das formas mais eficazes para determinar a inter-relação dos materiais, ambientes, tensões presentes e trincamento térmico. Uma abordagem prudente para a seleção de métodos de ensaio é avaliar fatores como histórico de processo, composição do produto, condições ambientais de serviço e carga de trabalho.

Pode-se dizer que não existe uma única técnica de ensaio perfeita para a avaliação da CST, no entanto, a avaliação de materiais para CST normalmente envolve o uso do modelo e da técnica que leva em conta fatores mais próximos possíveis dos materiais e ambientes em questão. Em alguns casos isso pode significar a utilização de mais de um tipo de amostra e mais de um modelo de ensaio.

Acima de tudo, é importante estabelecer uma ligação entre os resultados das avaliações de testes de laboratório com aplicações reais de serviços. A avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão usando métodos laboratoriais pode fornecer dados, resultando em um maior nível de confiança. Isto permite muitas vezes uma otimização dos materiais de construção, resultando em um menor custo e redução do número de avarias dispendiosas.

De acordo com o tipo de solicitação, distinguem-se dois tipos de ensaios de corrosão sob tensão [**58**] realizados em laboratórios:

- Ensaio com carga ou deformação constante;
- Ensaio com velocidade de deformação constante.

Conforme o dispositivo de ensaio utilizado, podem-se obter resultados qualitativos ou quantitativos. Os ensaios quantitativos exigem um controle permanente e simultâneo das condições mecânicas e eletroquímicas. Geralmente, esse tipo de ensaio é feito numa máquina de tração.

Os corpos de prova utilizados dependem do dispositivo ou equipamento utilizado. Segundo o tipo de corpo de prova utilizado, os ensaios de corrosão sob tensão dividem-se em três grupos:

- Ensaio estático com corpo de prova não entalhado;
- Ensaio estático com corpo de prova entalhado;
- Ensaio de tração a baixa taxa de deformação.

#### 2.3.1 Ensaios Estáticos Com Corpos De Prova Não Entalhados

Esse tipo de ensaio é realizado a carga constante ou a deformação constante, e permite caracterizar a sensibilidade de um material à corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio. Geralmente, os corpos de provas são submetidos a esforços de tração ou flexão e logo em seguida exposto ao meio corrosivo. Mede-se então o tempo de falha  $t_f$  (tempo até a falha) do corpo de prova.

Nos ensaios com carga constante, o tempo de falha corresponde ao tempo necessário para a ruptura do corpo de prova, o qual corresponde à soma dos tempos de incubação e propagação das trincas Já nos ensaios com deformação constante, o tempo de falha corresponde ao aparecimento das primeiras fissuras, ou seja, ele indica o tempo de incubação (tempo antes da propagação) das trincas. Em um ensaio de deformação constante, a tensão real diminui quando uma fissura se propaga. Muitas vezes ela diminui a tal ponto que a fissura para de se propagar antes da ruptura do material. Em um ensaio a carga constante, a tensão real aumenta com a propagação das fissuras, porque a seção real do corpo de prova diminui. A figura 10 permite-nos comparar a evolução da tensão nominal (carga/seção inicial) com a evolução da tensão real (carga/seção real), em função do tempo, entre os ensaios de tração a deformação constante e os ensaios de tração à carga constante.



Figura 12 - Evolução da tensão real (Greal) e da tensão nominal (Gnom) nos ensaios a carga e ou a deformação constante (GEMELLI, E., 2001).

O ensaio de corrosão sob tensão com carga constante utiliza os modelos de corpos de prova utilizados nos ensaios de tração convencionais com adaptações conforme norma ASTM G49-76 [**59**]. É um método muito versátil e possibilita flexibilidade no tamanho e geometria dos corpos de prova.

Pode ser realizado em meios padronizados pela ASTM. A norma ASTM G36-73 [60] regulamenta os ensaios em aços inoxidáveis austeníticos em solução efervescente de cloreto de magnésio. A ampla utilização do cloreto de magnésio nos ensaios de CST em aços inoxidáveis se deve a grande agressividade ao metal.

Neste tipo de ensaio o tempo gasto para o rompimento total do CP ou o aparecimento das primeiras trincas é o parâmetro a ser medido e está diretamente relacionado à susceptibilidade à CST do material.

Vários tipos de dispositivos são utilizados para realizar os ensaios de deflexão a deformação constante. Eles permitem testar chapas finas em deformação elástica. Os ensaios de flexão permitem, sobretudo, realizar um estudo quantitativo da sensibilidade de um material metálico à trinca.

Os ensaios de deflexão a deformação plástica constante são realizados com corpos de provas em U, C ou por tração a conforme figura 13.



Figura 13 - Corpos de prova utilizados nos ensaios a deformação plástica constante por flexão, em forma de U (a) ou C (b, c), ou por tração (d) (GEMELLI, E., 2001).

### 2.3.2 Ensaios Estáticos Com Corpos De Prova Entalhados

Os ensaios com corpos de prova entalhados servem para medir a velocidade de propagação de fissuras. As tensões nas pontas das fissuras dependem do tipo de esforço aplicado, conforme mostra a figura 14.



Figura 14 - Tipos de ruptura I, II e III (GEMELLI, E., 2001).

A teoria da mecânica da fratura estabelece uma relação entre a força aplicada e a tensão local na ponta da fissura para um material frágil. Este fator de proporcionalidade  $K_I$  denomina-se intensidade de tensão. Na ausência de agentes agressivos, uma trinca só se propaga se o fator de intensidade ultrapassar um valor crítico  $K_{IC}$ , que se chama tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura é uma propriedade do material e caracteriza a energia de ruptura. O fator de intensidade de tensão limite para a sensibilidade à corrosão sob tensão  $K_{ISCC}$  (treshold stress intensity factor for sensibility to stress corrosion cracking) corresponde a um valor mínimo de  $K_I$ , necessário para a propagação da trinca. A determinação desse parâmetro é obtida pela determinação da velocidade de propagação da trinca para diferentes valores de  $K_I$ .

A teoria da mecânica da fratura linear elástica determina a menor trinca que se propaga com trinca de CST, conhecida por  $a_{cr}$  e definida como:

$$a_{cr} = 0.2 (K_{Icc}/\sigma_e)^2$$
Equação (03)

Onde  $\sigma_e$  equivale ao limite de escoamento do material.

### 2.3.3 Ensaio De Tração De Baixa Velocidade De Deformação

Os ensaios a baixa velocidade de deformação (slow strain rate test) permitem uma avaliação rápida da sensibilidade de um material à corrosão sob tensão e à fragilização pelo hidrogênio. O método baseia-se na suposição de que a influência da corrosão sobre o comportamento à ruptura depende mais da velocidade de deformação do que da intensidade de tensão na ponta da trinca. A intensidade de tensão influenciaria diretamente provocando uma deformação.

Os ensaios são realizados em uma máquina de tração. Para cada ensaio mantém-se a velocidade de deformação e registra-se a curva  $\sigma = f(\varepsilon)$  até a ruptura. Em seguida mede-se a estricção (redução de área) ou o coeficiente de estricção K<sub>A</sub> na seção de ruptura:

$$K_{A} = \frac{A_{O} - A}{A}$$
Equação (4)

Em que  $A_0$  e A representam a área inicial e área estrita após a ruptura do corpo de prova, respectivamente. Para um material frágil praticamente não há variação de seção e  $K_A = 0$ . Ao contrário, a área na ruptura de um material dúctil é menor que a área inicial, e o coeficiente de estricção varia entre  $0 < K_A < 1$ . Para avaliar a influência da corrosão, comparam-se os valores de  $K_A$  obtidos em um meio agressivo e um meio inerte. A corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio provoca uma diminuição de  $K_A$ .

A figura 15 mostra a influência da velocidade de deformação sobre o coeficiente de estricção.



Figura 15 - Influência da velocidade de deformação sobre o coeficiente de estricção durante um ensaio de tração a velocidade de deformação constante em meio inerte e em presença de corrosão sob tensão ou de fragilização pelo hidrogênio (GEMELLI, E., 2001).

A importância relativa desses dois efeitos depende da velocidade de deformação. Na prática, utiliza-se uma velocidade de deformação de  $10^{-6}$  s<sup>-1</sup>. Se a velocidade de deformação é muito alta, a corrosão não tem tempo para atuar e o material se comporta como se não houvesse meio agressivo. Por outro lado, se a velocidade de deformação é muito baixa, a corrosão na ponta da trinca torna-se suficientemente intensa a ponto de aumentar o raio da ponta da trinca. A intensidade de tensão diminui e a propagação da trinca pode ficar comprometida.

A figura 16 mostra a influência do meio corrosivo sobre a deformação de um aço laminado. Observa-se que o meio agressivo diminui o módulo de tenacidade (área da zona plástica) e o alongamento do material.



Figura 16 - Influência da fragilização por hidrogênio sobre a curva de tração de um aço, (a) medida no ar (b) medida na água do mar em presença de H2S - velocidade de deformação de 10-4 mm/s (GEMELLI, E., 2001).

### Capítulo 3

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

## 3.1 ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO

O tipo de ensaio de corrosão sob tensão utilizado nesse trabalho é o de carga constante e corpos de prova não entalhados. Nesse tipo de ensaio a grandeza a ser medida é o tempo de ruptura ou tempo de falha. As grandezas como temperatura de ensaio, concentração do meio e a carga aplicada, devem permanecer constantes durante todo o ensaio.

Para avaliar o efeito da temperatura do cloreto de magnésio na susceptibilidade à corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis austeníticos laminados, AISI 304, AISI 310 e AISI 316 foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Mecânica (LTM) da UNIFEI um dispositivo de ensaio de CST de aplicação de carga sobre o corpo de prova por um sistema de peso morto que confere boa uniformidade e repetibilidade da carga.

O corpo de prova é acondicionado em uma cuba e mantido submerso na solução de teste durante todo ensaio. Os detalhes deste dispositivo serão apresentados a seguir:

#### 3.1.1 Desenvolvimento do Dispositivo de Ensaio

O dispositivo de ensaio foi todo montado em uma mesa de estrutura reforçada e um painel para a fixação do aplicador de força e dos instrumentos, conforme figura 17.

A mesa foi construída com cantoneiras tipo L de 38 x 38 x 6mm de aço SAE 1020, com 600mm de largura, 1600mm de comprimento e 860mm de altura. Sobre esta foi soldado um tampo de chapa de aço de 10mm de espessura.

Numa das extremidades da mesa foi soldada uma chapa de 16mm com reforço em sistema de mão francesa para servir de base de fixação da célula de carga e suportar toda carga aplicada ao corpo de prova.



Figura 17 - Mesa do dispositivo de ensaio de CST sob carga constante.

Nas laterais da mesa, parte central foram soldados dois mancais confeccionados em chapa de aço de 16mm de espessura.

Na outra extremidade da mesa foi fixado com parafusos de 12 x 25mm um quadro de cantoneiras tipo L de 38 x 38 x 6mm para servir de suporte do aplicador de força e acondicionamento dos instrumentos.

Todo o projeto e montagem da estrutura metálica e do dispositivo foram desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia Mecânica (LTM) da UNIFEI. Os detalhes de construção serão mostrados em anexo **[I].** O dispositivo consta ainda dos seguintes componentes:

#### Aplicador de força

O sistema de aplicação de força consiste de um conjunto de três polias fixas e três polias móveis que resulta em uma força vertical no braço de alavanca com amplitude de seis vezes o peso colocado no prato. A figura 18 mostra o principio do aplicador de força.



Figura 18 - (a) Esquema do aplicador de força, (b) Detalhe do sistema de roldanas.

#### Braço de Alavanca

Para aumentar a força a ser aplicada no CP foi construído, utilizando o princípio do momento de uma força, um braço de alavanca com uma razão de ampliação de 6:1, assim podemos conseguir maiores cargas com menos solicitação do aplicador de força, conseqüentemente trabalhar com pesos menores.



A máxima carga aplicada fica limitada a 1000kgf pela capacidade da célula de carga.

Figura 19 - Braço de alavanca, razão 6:1.

No orifício do braço maior é acoplado o aplicador de força e no menor uma das garras para o CP e o eixo principal aos mancais.

#### ✤ Garras

As garras para o corpo de prova trabalham dentro da cuba em contato com o meio corrosivo, por esse motivo foram construídas em aço inoxidável AISI 304 e prende-se ao CPs através de pinos, possuem rebaixos nas extremidades para serem pinados nos oblongos.



Figura 20 - Garras do sistema de tração dos corpos de provas.

#### Cuba

As figuras 21 e 22 mostram duas cubas utilizadas nesse trabalho.



Figura 21 - Cuba de vidro.



Figura 22 - Cuba revestida de teflon.

Originalmente optou-se por uma cuba de vidro temperado (figura 19), boro silicato, resistente até a temperatura de 500°C, com 4mm de espessura, diâmetro externo de 190mm e altura de 150mm, com dois orifícios de 40mm de diâmetro para a entrada das garras. Nesses orifícios foram colocadas buchas de teflon, ver anexo **[II]**, com dois anéis de oring de viton para vedação do vapor. A tampa da cuba é do mesmo material, com uma junta de vidro para acoplamento do condensador e uma abertura para a entrada do PT 100. O fechamento é feito por um anel circular com um sistema de presilhas horizontais. Entre a cuba e a tampa interpõem-se um anel de silicone.

Optou-se pelo vidro por ser um material totalmente inerte e proporcionar um acompanhamento visual do ensaio.

Alguns problemas práticos de ensaio resultaram na mudança da cuba de vidro para uma de alumínio com revestimento de teflon e em um sistema de vedação vertical.

#### Condensador de refluxo

A figura 23 mostra o condensador:



Figura 23 - Condensador de refluxo.

O condensador de refluxo tem o objetivo manter a concentração e o poder de acidez (pH) da solução do MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O evitando perdas por evaporação durante o processo de aquecimento da solução. O vapor da solução é resfriado e condensado pela circulação de água na parte externa da serpentina voltando assim à solução. Esse processo mantém a temperatura de ebulição fixa. Foi construído de acordo com a norma ASTM G36-73 [60].

Para a circulação de água pelo condensador foi utilizado um recipiente de 40 litros com tampa e uma bomba submersa.

#### Aquecedor elétrico

Para o aquecimento da solução foi adquirido um aquecedor elétrico com resistência elétrica de 600 W, 127 VCA.



Figura 24 - Aquecedor elétrico 600 W, 127 VCA.

Esse aquecedor é ligado a um controlador de temperatura que através do ajuste de seu set point mantém-se a temperatura de trabalho fixa. Controla-se o ponto de ebulição acrescentando a solução mais água ou soluto.

#### Sensores

Para a medida de temperatura da solução de cloreto de magnésio foi utilizado um termo-elemento de platina, PT-100 Ohms, construído em aço inox e bainha de teflon para não sofrer corrosão do meio.



Figura 25 - Sensor de temperatura PT 100 com bainha de teflon.

Para a medida de força foi utilizada uma célula de tipo S carga a base de strain-gauge com capacidade para uma tonelada e sensibilidade de 2mv/V.



Figura 26 - Célula de carga 1000 Kgf. tipo S.

#### Instrumentação

A figura 27 mostra o controlador de temperatura utilizado:



Figura 27 - Controlador de temperatura S&E CITD.

Para o controle da temperatura da solução foi utilizado um pirômetro indicador e controlador de temperatura S&E modelo CITD, 3.1/2 dígitos, um set point, P.D. faixa de leitura -100 a 199.9°C, controle de 0 a 200°C, trabalhando com o sensor RTD PT-100 Ohm, saída analógica 4 a 20 mA proporcional a escala.

Para a indicação de força foi utilizado um indicador de sinais S&E 4000, para operar com strain-gauge, dois set points programáveis, rele para 5A, saída analógica de 4 a 20 mA proporcional (figura 26).



Figura 28 - Indicador de carga S&E.

Para a medida do tempo para a fratura do corpo de prova utilizou-se um cronômetro digital de painel, 4 dígitos, escala de 0 a 999.9 minutos, precisão de 0.01% da leitura com base de tempo controlada a cristal de quartzo, Início de cronometragem (start), parada de cronometragem (stop) e retorno a zero (reset) remotos, por botões externos ou pulsos de contato seco.

Memória interna EEPROM para armazenamento dos dados na falta de energia ou quando o instrumento é desligado.



Figura 29 - Cronômetro digital S&E

## 3.1.2 Montagem geral



As figuras 30 e 31 mostram o banco de ensaio com seus principais componentes.

Figura 30 - Projeto do Dispositivo de Ensaio de CST.



Figura 31 - Banco de ensaio de CST.

## 3.1.3 Diagrama Elétrico

A figura 32 apresenta o diagrama elétrico do banco de ensaio de CST sob carga constante.



Figura 32 - Diagrama elétrico do banco de ensaio de CST.

### **3.2 MATERIAIS**

Os materiais utilizados nos ensaios de CST foram os aços inoxidáveis austeníticos tipo AISI 304, AISI 310 e AISI 316no estado laminado. A tabela 5 mostra a composição química dos aços estudados obtida por espectrometria ótica no Laboratório Químico da MAHLE Componentes de Motores do Brasil Ltda.

	AISI	AISI	AISI
	304	310	316
Fe	71.728	54.801	70.325
С	0.017	0.052	0.032
Si	0.505	0.538	0.490
Mn	1.337	1.455	1.367
Р	0.048	0.033	0.051
S	0.004	0.002	0.005
Cu	0.208	0.185	0.097
Cr	18.038	24.021	16.218
Ni	7.759	18.385	9.215
Mo	0.164	0.169	1.993
Ti	0.004	0.007	0.004
Sn	0.009	0.008	0.005
V	0.038	0.080	0.043
Al	0.001	0.005	0.002
Nb	0.012	0.021	0.020
W	0.001	0.044	0.020
Mg	0.018	0.022	0.018
Ce	0.016	0.020	0.017
Со	0.092	0.153	0.076

Tabela 5 - Análise química (%) dos aços estudados.

A figura 33 mostra algumas das propriedades mecânicas dos aços estudados, obtidas em ensaios realizados no Laboratório de Resistência dos Materiais da UNIFEI.

Os resultados obtidos em ensaio de tração indicam valores de tensão de escoamento dos materiais utilizados inferiores aos valores nominais indicando presença de tensões residuais nos corpos de provas.



Figura 33 - Propriedades mecânicas dos aços estudados.

## 3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a realização do trabalho foram usadas chapas de aço inoxidável 304, 310 e 316 de espessura de 3mm. Os corpos de prova foram confeccionados, preparados superficialmente e utilizados de acordo com as normas ASTM G58-78 [61] e ASTM E8-79 [62].

O processo de confecção dos corpos de prova, desde o recebimento até o produto final seguiu as seguintes etapas:

- As chapas foram recebidas nas dimensões de 1000 x 300mm.
- O primeiro corte foi feito numa guilhotina (corte a frio) da empresa Moabe de Itajubá, nas medidas de 135 x 300mm.
- Foram em seguida recortadas em uma serra de fita horizontal na medida de 18 x 135 mm.

- Nessas tiras foram feitos então dois furos de 8mm de diâmetro, espaçados de 105mm, centro a centro. Esses furos serão usados para a fixação do corpo de prova nas garras dentro da célula de corrosão. No momento servirão para a fixação num dispositivo que será preso ao centro de usinagem.
- Os corpos de provas foram usinados em conjuntos de três unidades, com uma fresa de topo de 12mm de diâmetro, conforme programa anexo [III], no centro de usinagem Fadal.

A figura 34 mostra a seqüência da preparação dos corpos de prova, a figura 35 mostra a geometria e dimensões destes e a figura 36 o processo de usinagem.



Figura 34 - Seqüência de cortes das chapas de Aço inox para preparação dos corpos de prova.



Figura 35 - Geometria e dimensões dos corpos de prova (unidade em mm).



Figura 36 - Corpo de prova usinado no centro de usinagem Fadal CNC 88HS da UNIFEI.

 Após a usinagem, a região central dos corpos de provas que será exposta ao meio corrosivo é rebarbada, lixada com lixas d'água com acabamento até a lixa 600 e polida com alumina 1µm, ficando as demais áreas protegidas com fita de teflon (veda rosca).

Em seguida os corpos de provas foram identificados com marcador tipo punção, a numeração é mostrada na tabela 6.

Tabela 6 - Identificação dos corpos de prova.

	Numeração
AISI 304	A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11,
	A12, A13, A14, A15.
AISI 310	B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11,
	B12, B13, B14, B15.
AISI 316	C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11,
	C12, C13, C14, C15,



Figura 37 - Corpo de prova AISI 304 identificado.



Figura 38 - Corpo de prova com região central (15 mm) a ser exposta ao meio corrosivo.

# 3.4 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE MAGNÉSIO

A solução corrosiva utilizada nos ensaios é o cloreto de magnésio por ser muito agressiva ao aço inoxidável austenítico. Preparou-se então uma solução aquosa de cloreto de magnésio com concentração de 43% em massa conforme as normas ASTM G36-73 [60].

Foram utilizados 400g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e 35.2ml de água destilada para se obter aproximadamente 300ml de solução. Foi encontrado o valor de 3.88 para o pH da solução a 25°C.

A solução preparada tem seu ponto de ebulição em aproximadamente 145°C. A faixa de temperatura utilizada foi de 135°C a 150°C, que podemos conseguir com pequenas variações na concentração da solução preparada.



Figura 39 - Preparação da solução de ataque.

Figura 40 – Medida de pH

### 3.5 PROCEDIMENTOS DE ENSAIO DE CST

Para se analisar a influência da temperatura na susceptibilidade a corrosão sob tensão e na morfologia das trincas da região I, foram determinados 05 pontos de temperatura de teste para cada aço estudado. Estas temperaturas foram escolhidas dentro das regiões observadas por Alyousif *et al* [**56**] nos seus estudos e mostradas na tabela 7.

Tabela 7- Temperaturas de ensaio.

	T0 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)
AISI 304	150.0 (Reg.I)	145.0 (Reg. I)	140.0 (Crítica)	136.0 (Reg. II)	132.0 (Reg.II)
AISI 310	152.0 (Reg.I)	147.5 (Reg. I)	140.0 (Crítica)	136.0 (Reg. I)	134.0 (Reg.II)
AISI 316	154.0 (Reg.I)	152 (Reg. I)	145.0 (Crítica)	136.0 (Reg. II)	132.0 (Reg.II)

Foram ensaiados três CPs nas temperaturas T1, T2, T3, e um CP prova nas temperaturas T0 e T4, totalizando 33 CPs.

A carga de tração aplicada axialmente ao eixo dos CPs foi de 300 MPa, resultando numa força de 367 Kgf para os CPs de 12mm<sup>2</sup> de área. Antes de começar os ensaios foi colocado um CP auxiliar nas garras e então selecionado os pesos necessários para essa tensão de ensaio. Os pesos são retirados do prato do aplicador de força e reservados para serem colocados quando o ensaio começar.

Os ensaios foram feitos colocando-se uma solução de cloreto de magnésio na cuba, com quantidade suficiente para encobrir o CP e com concentração ajustada para se obter a maior temperatura de ensaio. Fica mais fácil depois reduzir a temperatura de ensaio acrescentando pequenas quantidades de água no condensador.

Determinada a temperatura de ensaio, coloca-se no set point do controlador esse valor. Com o corpo de prova pinado às garras, a solução na cuba, coloca-se a tampa de vidro e nela o condensador e o PT 100.

O ajuste de vedação nos flanges é feito apertando-se as borboletas com a mão e alternando os apertos 180°, para garantir um fechamento perfeito.

Ao iniciar-se o ensaio os seguintes dados devem ser anotados em uma planilha:

- Identificação do CP em ensaio;
- Data e hora do início do ensaio;
- Tempo para atingir a temperatura de ensaio;
- Valor da carga aplicada e;
- pH da solução.
Com o painel ligado, temperatura ajustada no controlador e ainda sem carga no CP, liga-se a bomba de resfriamento do condensador e a resistência de aquecimento. Deve-se observar por meio da tampa de vidro o ponto de ebulição da solução e corrigi-lo se necessário.

Com a temperatura de ensaio estabilizada, o peso selecionado é colocado no aplicador de força e dispara-se (start) o cronômetro.

A contagem pára automaticamente quando o CP romper, mantendo esse valor na memória do cronômetro.

Após cada ensaio o corpo de prova foi submetido a um processo de limpeza superficial em solução aquosa 10% de HNO<sub>3</sub> à temperatura de 60°C durante 20 minutos, conforme norma ASTM G1-72 **[63].** 

### **3.6 ENSAIOS METALOGRÁFICOS**

Uma amostra de 5mm de comprimento foi removida de cada corpo de prova rompido, medido a partir da extremidade fraturada para embutimento e ensaios metalográficos.

Com as amostras embutidas passou-se ao processo de lixamento utilizando lixas d'água de granulometria de 200, 300, 400, 600 e polimento em politriz giratória, figura 41, com alumina de 1µm de granulometria,

Algumas amostras sofreram ataque químico com o reagente Marble e a maioria ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico 10%, durante 90s.



Figura 41 - Politriz arotec utilizada no polimento das amostras, LMM da UNIFEI.

As análises das amostras foram feitas pelo microscópio óptico JENAVERT, com escala de magnificação de 50x, 100x, 200x, 500x, 800x, 1600x e 2000x, e o analisador de imagens da OLYMPUS, modelo U-TVO.5XC-3, figura 42.



Figura 42 - Microscópio ótico JENAVERT (2000x) e Analisador de imagens OLYMPUS, modelo U-TVO.5XC-3, do laboratório de metalurgia e materiais da UNIFEI.

O exame das amostras ao microscópio ótico possibilitou a determinação da morfologia das trincas, TG, IG ou mista podendo assim se determinar o processo de corrosão, CST ou FH.

#### Capítulo 4

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

# 4.1 INFLUÊNCIAS DA TEMPERATURA NA CORROSÃO SOB TENSÃO DOS AÇOS AUSTENÍTICOS

Embora haja poucos trabalhos que relatem a influência da temperatura (ou concentração) do meio corrosivo no comportamento à corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos, está bem estabelecido que a susceptibilidade à corrosão sob tensão aumenta com o aumento da temperatura do meio.

No entanto, devido aos vários mecanismos de fratura por corrosão sob tensão observados por diversos pesquisadores, este aumento da susceptibilidade a CST dos aços austeníticos, geralmente medido pelo tempo necessário para a ocorrência da fratura, podese dar de forma linear ou não linear, dependendo da temperatura do meio.

Portanto, neste capítulo, com ensaios realizados no dispositivo tipo carga constante desenvolvido neste trabalho, será avaliada e discutida a influência da temperatura no comportamento à CST dos aços inoxidáveis austenítico AISI 304, AISI 310 e AISI 316. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com resultados obtidos por Alyousif *et al* (2006). Esta comparação foi feita com o intuito de validar os resultados obtidos no dispositivo desenvolvido neste trabalho.

#### 4.1.1 Comportamento Microestrutural do Aço AISI 304 à CST

A figura 43 mostra a microestrutura do aço 304 como laminado. Notam-se claramente os grãos deformados na direção de laminação. Embora estes aços, no processo de solidificação, apresentem uma estrutura duplex (austenita e ferrita delta), não é observada presença de ferrita delta nos contornos de grão da austenita. Isto se deve ao fato de que ao longo das etapas de laminação, a ferrita delta remanescente após solidificação, se dissolve, tornando-se austenita.



Figura 43 - Microestrutura do aço AISI 304 como recebido. Ataque: reagente de Marble.

A tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios CST para o aço AISI 304. Dentre os aços estudados, este aço se mostrou o mais susceptível a CST, apresentando os menores tempos de ocorrência da fratura. A classificação das regiões adotada é semelhante àquela apresentada por Alyousif *et al* (2006).

A figura 44 (a) mostra uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho e aqueles obtidos por Alyousif *et al* como pode ser observado, os valores de tempo para fratura obtidos neste estudo foram superiores. Isto pode ser atribuído ao fato de que, embora os corpos de prova CST estivessem no estado laminado (maiores tensões internas), a espessura destes, era 3 vezes maior do que a espessura dos corpos de prova utilizados por Alyousif *et al*.

A figura 44 (b) mostra a interpolação dos pontos obtidos dos ensaios, para o AISI 304.

Aparentemente, a espessura maior influenciou mais no tempo para fratura do que as tensões internas presentes nos corpos de prova deste estudo. Cabe ressaltar que os corpos de prova utilizados por Alyousif *et al* estavam no estado solubilizado antes dos ensaios CST.

Os resultados obtidos indicam também uma tendência da curva similar àquela obtida por Alyousif *et al* (note que a posição do ponto na zona crítica para este estudo e o estudo feito por Alyousif *et al* são coincidentes), o que demonstra que os ensaios realizados no dispositivo desenvolvido neste trabalho atingiu os requisitos de norma.

AISI 304	<i>REGIÃO</i>	T (°C)	K	T (min.)	MÉDIA	D.P	pН	MORFOL.
A0	Ι	150	2.36	15.1	-	-	4.2	TG
A1	Ι	145	2.39	33.3			4.3	TG
A2	Ι	144.7	2.39	24.8	30.46	4.9	4.4	TG
A3	Ι	145.3	2.39	33.3			4.4	TG/IG
A4	CRÍTICA	140.3	2.42	36.8			4.5	TG/IG
A5	CRÍTICA	140.2	2.42	38.2	38.43	1.76	4.7	TG
A6	CRÍTICA	140.2	2.42	40.3			4.6	IG
A7	Π	136.6	2.44	45.2			4.9	IG
A8	II	137.0	2.44	40.0	48.16	3.05	4.8	IG
A9	Π	136.6	2.44	51.3			4.8	IG
A10	II	132.0	2.47	1560.6	-	-	5.0	IG

Tabela 8 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 304 (laminado).



Figura 44 (a) - Comparação de dados obtidos neste estudo e os dados obtidos por Alyousif *et al.* Para o aço AISI 304.



Figura 44 (b) - Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 304

As figuras 45, 46 e 47 mostram as microestruturas dos corpos de prova ensaiados em temperaturas dentro da região I.



Figura 45 - Microestrutura do CP A1, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.



Figura 46 - Microestrutura CP A2, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.



Figura 47 - Microestrutura CP A3, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.

Pode-se observar a partir das figuras que em temperaturas acima da crítica (região I: região uniforme da curva), as trincas foram predominantemente transgranulares (caracterizada por um caminho de propagação da trinca mais retilíneo), apresentando algumas ocorrências de trincas intergranulares. Estas observações estão alinhadas com as

observações feitas por Alyousif e colaboradores. Segundo estes autores, a predominância de trincas transgranulares indica que o mecanismo predominante de fratura foi o de trincamento por CST, com pequena presença do mecanismo de fragilização por hidrogênio. Além disso, como pode ser observado na figura 44, nesta região, os tempos para fratura foram menores, o que mostra o efeito mais danoso da corrosão sob tensão sobre o material.

As figuras 48 e 49 mostram as microestruturas dos corpos de prova ensaiados abaixo da temperatura de crítica ou de transição (região II: tendência não uniforme).

Observa-se que, ao contrário da região I, houve uma presença maior de trincas intergranulares. Estas observações também estão de acordo com as observações feitas por Alyousif e colaboradores. Também segundo estes autores, a predominância de trincas intergranulares (caracterizada por um caminho de propagação de trinca mais tortuoso) indica que a fratura ocorreu devido ao mecanismo de fragilização por hidrogênio.



Figura 48 - Microestrutura CP A8, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.



Figura 49 - Microestrutura CP A9, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.

De acordo com a literatura do artigo de Alyousif *et al*, **[64 a 66]**, a ocorrência do mecanismo de fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis 304 se deve ao fato de que estes aços apresentam em sua microestrutura austenita metaestável, o que os tornam muito susceptíveis à formação de "martensita de níquel" quando submetidos à deformação mecânica por laminação. Com isto, a martensita, geralmente formada nos contornos de grão da austenita, por ter menor solubilidade ao hidrogênio, formado por reações eletroquímicas na superfície do metal, do que a austenita, aumenta a sua permeação pelos contornos, fragilizando-os. Isto explica porque o caminho preferencial para propagação de trincas quando da ocorrência do mecanismo de fragilização por hidrogênio é predominantemente intergranular.

As figuras 50 e 51 mostram as trincas dos corpos de prova ensaiados em temperaturas na região crítica ou de transição. Nota-se que as mesmas se propagaram de forma mista, ou seja, tanto intergranularmente como transgranularmente. Este comportamento sugere que na temperatura crítica, os mecanismos de CST e de fragilização pelo hidrogênio se apresentam simultaneamente.



Figura 50 - Microestrutura CP A5, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.



Figura 51 - Microestrutura CP A4, AISI 304, ataque ácido oxálico 10%.

#### 4.1.2 Comportamento à CST do Aço Inoxidável 310

A figura 52 mostra a microestrutura do aço 310 como laminado. Notam-se claramente os grãos achatados na direção de laminação. Este aço também apresenta uma estrutura duplex (austenita e ferrita delta) na solidificação e pelas mesmas razões citadas

para o aço 304, reduz a presença de ferrita delta durante trabalho mecânico. Devido ao seu maior teor de elementos de liga, a austenita é mais estável do que aquela presente no aço 304. Pode-se observar também a presença de maclas no interior de vários grãos devido ao trabalho de deformação.



Figura 52 - Microestrura do aço AISI 310 como recebido. Ataque: reagente de Marble.

A tabela 9 apresenta os resultados dos ensaios CST para o aço AISI 310. Dentre os aços estudados, este aço se mostrou o menos susceptível a CST, apresentando os maiores tempos de ocorrência da fratura.

AISI 310	REGIÃO	T (°C)	K	T (min.)	MÉDIA	D.P	pН	MORFOL.
B0	Ι	152.1	2.35	216.1	-	-	4.1	TG
B1	Ι	147.6	2.37	224.3			4.5	TG
B2	Ι	147.6	2.37	238.8	230.9	7.3	4.4	TG
B3	Ι	147.5	2.37	229.7			4.3	TG
B4	Ι	140.3	2.42	300.2			4.6	TG
B5	Ι	140.3	2.42	292.0	298.7	2.1	4.7	TG
B6	Ι	139.9	2.42	297.2			4.6	TG
B7	Ι	136.6	2.44	328.4			4.9	TG
<b>B</b> 8	Ι	136.8	2.44	330.3	327.4	3.6	4.8	TG
B9	Ι	136.6	2.44	323.4			4.8	TG
B10	Ι	134.0	2.46	550.8	-	-	5.0	TG

Tabela 9 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 310.

A figura 53 (a) mostra uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho para o aço 310 e aqueles obtidos por Alyousif *et al.* Pela figura nota-se que os resultados obtidos indicam um comportamento similar àquele obtida por Alyousif *et al.* que demonstra novamente a boa acuracidade dos testes realizados no dispositivo desenvolvido neste trabalho. A figura 58 (b) mostra a interpolação dos pontos obtidos dos ensaios, para o AISI 310.



Figura 53 (a) - Comparação de dados obtidos neste estudo e os dados obtidos por Alyousif *et al* para o aço AISI 310.



Figura 53 (b) - Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 310

Além disso, a tabela 9 juntamente com o gráfico obtido na figura 53 indica que o mecanismo de fragilização por hidrogênio não influencia na fratura dos corpos de prova

deste aço (ausência no gráfico da parte não uniforme). Portanto, a ruptura dos corpos de prova se deve exclusivamente ao mecanismo de CST.

De fato, as figuras 54 a 56 mostram que a propagação das trincas ocorreu de modo transgranular para todas as temperaturas estudadas, o que, segundo Alyousif e colaboradores, caracteriza a presença do mecanismo de CST.

Cabe ressaltar que em temperaturas altas, o seio do grão se torna uma região mais resistente à propagação de trincas, sendo o contorno de grão a região menos resistente e preferencial para a propagação de trincas. Como as trincas observadas se propagaram através do seio do grão (transgranularmente), é provável que, devido às altas taxas de corrosão nestas temperaturas, a dissolução de metal na ponta da trinca foi mais rápida do que a difusão de hidrogênio para dentro da estrutura, tornando o mecanismo de CST predominante.



Figura 54 - Microestrutura CP B2, AISI 310. Ataque Marble.



Figura 55 - Microestrutura CP B6, AISI 310. Ataque Marble.



Figura 56 - Microestrutura CP B7, AISI 310. Ataque Marble.

De acordo com a literatura [64], o fato destes aços não apresentarem fragilização por hidrogênio, evidenciado pela ausência de trincas intergranulares, está relacionado com dois fatores: (1) presença de uma estrutura austenítica estável, a qual dependendo do grau de deformação não se transforma em martensita e (2) ao alto teor de cromo destes aços, o qual

é naturalmente dissolvido na martensita durante a transformação. Com isto, a martensita se forma mais rapidamente e em temperaturas mais elevadas, reduzindo a permeação de hidrogênio no contorno de grão.

#### 4.1.3 Comportamento à CST do Aço Inoxidável 316

A figura 57 mostra a microestrutura do aço AISI 316 como laminado. Este aço tem composição química similar a dos aços AISI 304 e também apresentam estrutura austenítica metaestável bem como uma pequena fração de ferrita delta. Em geral, o que diferencia estes aço do aço AISI 304 é o maior conteúdo de molibdênio adicionado para o aumento da resistência a corrosão por pites.



Figura 57 - Microestrutura do aço AISI 316 como recebido. Ataque: reagente de Marble.

A tabela 10 mostra os resultados obtidos para o aço inox AISI 316. Nota-se que, tal como o aço AISI 304, este aço pode sofrer ruptura tanto pelo mecanismo de fragilização por hidrogênio (região II) quanto por CST (região II), dependendo da temperatura do meio.

A partir dos resultados mostrados na tabela, nota-se que para este aço, em temperaturas de ensaio na região de transição, há um aumento considerável do tempo para fratura. Isto indica que há uma mudança brusca no mecanismo de fratura nesta faixa de temperatura.

É importante destacar também que aço AISI 316, embora também apresente austenita metaestável, é menos susceptível à formação de martensita por tensão ou deformação do que o aço 304. Isto pode ser atribuído a sua maior facilidade de se deformar quando submetido à laminação.

Além disso, como este aço forma menos martensita durante a deformação, tem uma maior resistência à ruptura pelo mecanismo de fragilização por hidrogênio do que o aço 304, o que explica os tempos necessários para ruptura maiores em relação ao aço 304.

AISI 316	REGIÃO	T (°C)	K	T (min.)	MÉDIA	D.P	pН	MORFOL.
C0	Ι	154.2	2.34	23.3	-	-	4.6	TG
C1	Ι	152.1	2.35	45.2			4.6	TG
C2	Ι	152.1	2.35	48.0	48.2	3.1	4.5	TG
C3	Ι	152.1	2.35	51.3			4.6	TG
C4	CRÍTICA	144.8	2.39	64.0			4.7	TG
C5	CRÍTICA	145.0	2.39	64.3	62.8	2.3	4.7	TG
C6	CRÍTICA	145.2	2.39	60.2			4.5	TG
C7	II	136.6	2.44	63.8			5.0	IG
C8	II	136.8	2.44	74.9	69.0	5.6	5.2	IG
C9	II	136.7	2.44	68.3			5.0	IG
C10	II	132.0	2.45	670.2	-		5.4	IG

Tabela 10 - Resultados de ensaio de CST para o aço austenítico AISI 316.

A figura 58 (a) mostra uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho para o aço 316 e aqueles obtidos por Alyousif *et al*. Os resultados obtidos neste trabalho indicam também um comportamento similar àquele obtido por Alyousif *et al*.

Note a partir da curva obtida por Alyousif e colaboradores que há a um patamar de transição da região I para a região II, confirmando a indicação observada na tabela 10 de que há uma mudança brusca de mecanismo de fratura na região de transição.

Pode ser observado também que o aço 316 apresenta uma faixa de temperatura de ocorrência de CST (região I) bem menor do àquela observada para o aço 304.

A figura 58 (b) mostra a interpolação dos pontos obtidos dos ensaios, para o AISI 316.



Figura 58 (a) - Gráfico de resultados esperados e resultados obtidos para o AISI 316.



Figura 58 (b) - Curva dos valores obtidos em ensaio para o aço AISI 316.

As figuras 59 a 63 mostram as trincas dos corpos de prova ensaiados em temperaturas na região I, região crítica e região II. Observa-se que as trincas se propagaram em cada região de forma semelhantemente as trincas observadas no aço 304 e em concordância com as observações feita por Alyousif e colaboradores.



Figura 59 - Microestrutura CP C3, AISI 316, região I. Ataque ácido oxálico 10%.



Figura 60 - Microestrutura CP C5, AISI 316, região crítica. Ataque ácido oxálico 10%.



Figura 61 - Microestrutura CP C6, AISI 316, região crítica. Ataque ácido oxálico 10%.



Figura 62 - Microestrutura CP C7, AISI 316, região II. Ataque ácido oxálico 10%.



Figura 63 - Microestrutura CP C8, AISI 316, região II. Ataque ácido oxálico 10%.

#### Capítulo 5

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados de ensaios e nas análises metalográficas das amostras rompidas dos aços austeníticos AISI 304, AISI 310 e AISI 316, quanto à influência da temperatura na susceptibilidade à corrosão sob tensão em cloreto de magnésio, podem-se fazer as seguintes conclusões:

- O dispositivo de ensaio construído mostrou-se muito eficaz para ensaio de corrosão sob tensão tipo carga constante.
- Com base nos ensaios efetuados pode-se avaliar o efeito da temperatura na susceptibilidade à CST e o tipo de fissura provocada.
- Constatou-se dois tipos de mecanismo de fratura, um dominado pela CST e outro pela fragilização pelo hidrogênio (HE).
- O mecanismo de fratura para o tipo AISI 304 foi predominantemente transgranular na temperatura de 145°C (região I), mista transgranular e intergranular na temperatura de 140°C (temperatura crítica) e intergranular na temperatura de 136°C (região II).

- O tipo AISI 304 se apresentou como o aço mais susceptível à CST dos três tipos estudados.
- O mecanismo de fratura para o tipo AISI 310 foi transgranular para todas as temperaturas de ensaio entre 136.6°C e 147.7°C, sem nenhuma ocorrência de fissura intergranular.
- O tipo AISI 310 se apresentou como o menos susceptível à CST (maior tempo de falha).
- O mecanismo de fratura para o tipo AISI 316 foi transgranular na temperatura de ensaio de 152°C (região I) e 145°C (temperatura crítica), tornando-se mista, transgranular e intergranular na temperatura de 136.6°C (região II).
- A explicação para o mecanismo de fissura intergranular ocorrido nos tipos AISI 304 e AISI 316 é a formação de martensita nos contornos de grão.
- Para o tipo AISI 310 a não formação de martensita contribuiu para a uniformidade do mecanismo de fratura transgranular.

### **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

No que diz respeito ao dispositivo de ensaio algumas providências podem ser tomadas para melhorar o seu desempenho:

- A instalação de uma mini torre de resfriamento no circuito do condensador para evitar troca de água durante ensaios de grande duração.
- A instalação de um sensor de deslocamento para obter a curva de deformação do material.
- Acoplar à instrumentação um sistema de aquisição ou registrador para acompanhar a evolução do processo de ruptura do material ensaiado.

Quanto aos resultados do trabalho algumas indagações sugerem o prosseguimento desse estudo em novas frentes:

- Testar a variação dos parâmetros  $l_{ss}$ ,  $t_f$  e  $t_{ss}$  em função da tensão aplicada.
- Comparar resultados obtidos com outro tipo de ensaio.
- Iniciar os ensaios com materiais normalizados.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1 - NUNES, L. P. (2007), "Fundamentos de Resistência a Corrosão", Editora Interciência: IBP. ABRACO, Rio de Janeiro, pp. 1-4.

2 - GENTIL, V. (1996), "Corrosão.", *Livros Técnicos e Científicos S.A.*, Rio de Janeiro, 3 ed., 235p.

3 - JONES, R. H. (1992), "Stress corrosion Cracking - Material Performance and Evolution", *AWS International*, Ohio, 65p.

4 - **PASSAGLIA, E. (1979)**, "The Economic Effects of Corrosion Research, Corrosion", vol.35.

5 - JONES, D.A. (1996), "Principles and Prevention of Corrosion", *Prentice Hall do Brasil*, Rio de Janeiro, 2 ed., 211p.

6 - **PANOSSIAN, Z. (1993)**, "Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas.", *Instituto de Pesquisa Tecnológicas - IPT*, São Paulo, 1 ed. 6p.

7 - SCULLY, J.C. (1975), "The Fundamentals of Corrosion", *Pergamon Press*, New York, 12p.

8 - GEMELLI, E. (2001), "Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.", *Livros Técnicos e Científicos*, Rio de Janeiro, pp. 65-79.

9 - ROBERTSON, J. and MANINNG, M.I. (1989), "Máster", Sci. Technolog., 5p e 741p.

10 - WOLYNEC, S. (1985), "Corrosão Sob Tensão". Análise de Fratura, Associação Brasileira de Metais (ABM), São Paulo, 248p., pp. 241-248.

11 - **RAWER, J. (1986),** "Memorial Simposion: Oxidation of Metals and Associated Mass Transport." editado por M. A. Daya-Manda, S.K. Rothman e W.E. King, p.323.

12 - **ARMANET, F. and DAVIDSON, J.H. (1990),** "Résistence a la Corrosion à Haute Température des Aciers Inoxidableset Alliages Réfrataires, em les Aciers Inoxidable.", editado por P. LACOMBE, B. BAROUX e G. BERANGER, *Les editions de Physique*, 449p.

13 - EVANS, H.E., HILTON, D.A and HOLM, R.A. (1976), "Oxid. Met.", 10p, 149p.

14 - SHUSTER, I. and LEMAIGNAN, C.J. (1992), "Nucl. Material", 189p, 157p.

15 - **PEEHS, M., STEHLE, H. and STEINBERG, E. (1978),** "ASTM ZirconiunB Conference", *Stratford-upon-Avon*, Inglaterra.

16 - PEEHS, M., GARZAROLLI, F., HAHN, R. and STEINBERG, E.J. (1979), "Nucl. Mater", 87p, 274p.

17 - **BIANCHI, G.L. and GALVELE, J.R. (1994),** "Corros. Sci.", pp.34-36, 611p., 1411p.

18 - DELAMARE, F. and RHEAD, G.E. (1993), "Surf. Sci.", 34p, 1411p.

19 - DELAMARE, F. (1974), "Scr. Metall.", 8p, 991p.

20 - BIANCHI, G.L. and GALVELETE, J.R. (1987), "Corros. Sci.", 27p, 631p.

21 - **STAEHLE**, **R.W.** (1971), "Theory of Stress Corrosion Cracking Alloys.", editado por J.C. Scully, NATO, *Scientific Affairs Division*, Brussels, 223p.

22 - GALVELE, J.R. (1992), "Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", edit. S.M. Bruemer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle, *The Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, Pennsylvania, 85p.

23 - MAGDOWSKI, R., SPEIDEL, M.O. (1988), "Metall. Trans.", A19, 1583p.

24 - GALVELE, J.R. (1990), "Corros. Sci.", 30p, 955p.

25 - **ANTONI-LEGUIADEC, F. (1990),** "Aproche Mécano-chimique de l'oxidation du Zircaloy-4", Tese de Doutorado, INP de Grenoble, França.

26 - DOLINS, C.C., JUR SICH, J. (1983), "Nucl. Mater", 113p, 19p.

27 - **BERNGER, G., HUNTZ, A.M., PIERRAGI, B. (1985)**, "La corrosiondes materiaux à Haute témperature", editado por G. Beranger, J.C. Colson e F. Dabosi, *Centro Francês da corrosão*, Escole d'Hiver du CNRS, Piau-Engaly, França, 227p.

28 - EVANS, H.E., NORFOLK, D.J., SWAN, T. J, (1978), "Electrochem. Soc", 125p, 1180p.

29 - NABARRO, F.R.N. (1948), "Report of a Conference on the Strenght of Solids", *Physical Society*, London.

30 - HERRING, C., J. (1950), "Appl. Phys", 21p, 437p.

31 - **COX, B. (1976),** "Advances in Corrosion Science and Technology" editado por M.G. Fontana e R.W. Staehle, Plenum Press, New York, vol.5, 173p.

32 - DOUGLAS, D.L. (1971), "The Metallurgy of Zirconium", IAEA Viena, 389p.

33 - BONGARTZ, K., QUADAKKERS, W.J., PFEIFER, J.P., BECKER, J.S. (1993), "Surface Science." 292p, 196p.

34 - ECER, G.M., MEIER, G.H. (1979), "Oxid. Met.". 13p, 159p.

35 - **GEMELLI, E. (1995),** "Tese de Doutorado, Institut Nacional Polytechinique de Grenoble", França, 102p, 112p e 121p.

36 - DOUGLAS, D.L. (1965), "Corros. Sci.", 5p, 255p.

37 - DOUGLAS, D.L. (1969), "Oxid. Met". 1p, 127p.

38 - ROBERTSON, J., MANNING, M.I. (1989), "Mater. Sci. Technol." 5p, 741p.

39 - MOSELEY, P.T., TAPPIN, G., RIVIERE, J. (1982), "Hight Temperature-Hight Pressure", 14p, 559p.

40 - KUMAR, A., DOUGLAS, D.L. (1976), "Oxid. Met." 10p, 1p.

41 - RAWERS, J.C. (1988), "Oxid. Met.", 29p, 371p.

42 - KOFSTAD, P. (1988), "Hight Temperature Corrosion, Elsevier Apllied Science", London, 211p.

43 - FORMHOLD, A.T. (1976), "Theory of Metal Oxidation", North Holland, Amsterdam, 290p.

44 - **NEWKIRK, J.B. (1980),** "High Temperature Materials Coatings and Surface Interaction", Freund, Tel-Aviv, Israel, 1p.

45 - FONTANA, M., GREEN, N.D. (1967), "Corrosion Engineering", *McGraw-Hill*, New York, 358p.

46 - **BARIN, I. (1989),** "Thermochemical Data of Pure Substance.", Verlag Chemie, vol.I e II, 1737p.

47 - GARZÓN, C.M. (2005), "Nitretação Gasosa em alta Temperatura." *Revista matéria*, vol.10, n.4, pp.502-525.

48 - HOAR, T.P., WEST, J.M. (1962), "Proceedings of Royal Society" A268 304p.

49 - HOAR, T.P., SCULLY, J.C. (1964), "Journal of Electrochemistry" 111p, 348p.

50 - NISHIMURA, R., MAEDA, Y. (2004), "Corrosion Science", 343p.

51 - NAKAYAMA, T., TAKANO, M. (1986), "Corrosion", 10p.

52 - WHITEMAN, M.B., TRIANO, A.R. (1965), "Corrosion", 21p, p.53.

53 - HOLZHORTH, M.L. (1965), "Corrosion", 21p, 53p.

54 - RHODES, P.R. (1969), "Corrosion", 462p.

55 - HANNINEN, H., HAKKARAINEN, T. (1979), "Metallurgical Transactions" A 13A, 1196p.

56 - NARITA, N., ALTSTETTER, C. J., BIRNIBAUN, H. K. (1982), "Metalurgical Transactions" A 13A, 1355p.

57 - ALYYOUSIF, 0. M., NISHIMURA, R. (2006), "Corrosion Science" 48p, pp.4283-4293.

58 - **GEMELLI, E. (2001),** "Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização.", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, pp.77-81. 59 - **BABOIAN, R. (2005),** "Standard Recommended Practice for Preparation and use of Direct Tension Stress Corrosio Test." ASTM G49-76, *Annual Book of ASTM Standards, American Society for testing and Materials*, 2 ed.

60 - **ASTM G36-73**, "Standard Recommended Practice for Performing Stress Corrosion Cracking Tests in a Boiling magnesium Chloride Solution". *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing Materials.

61 - **ASTM G58-78**, "Standard Practice for the Preparation of Stress corrosion test Specimens for Weldments", *Annual Books of ASTM Standard*, Americam Society of Test and Materials.

62 - **ASTM E8-79**, "Standard Methodos of Tension Testing of Metallic Materials", *Annual Book of ASTM Standards*, Americam Society of Testing and Materials.

63 - **ASTM G1-72**, "Standard Recommended Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens", *Annual Book of ASTM Standards*, Americam Society of Testing and Materials.

64 - BRIANT, C.L. (1979), "Metalurgical Transactions", A 10A, 181p.

65 - LOUTHAN, M.R., DERRICK, R.G. (1975), "Corrosion Science", 15p, 565p.

66 - ELIEZER, D., CHAKRAPANI, D.G., ALTSTETTER, C.J., PUGH, E.N. (1979), "Metallurgical Transaction", A 10A, 935p.

## ANEXOS

## ANEXO I - DETALHES DE CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO DE ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO



Figura 64 - Vista superior do banco de ensaio.



Figura 65 - Vista lateral do banco de ensaio.



Figura 66 - Vista isométrica do banco de ensaio.



Figura 67 - Vista frontal do banco de ensaio.



Figura 68 - Vista explodida do banco de ensaio.



Figura 69 - Vista frontal da cuba de vidro.



Figura 70 - Vista em perspectiva da cuba de vidro.



Figura 71 - Vista em perspectiva da tampa da cuba.



Figura 72 - Detalhes de montagem da Cuba.



Figura 73 - Vista lateral do Braço de Alavanca.



Figura 74 - Montagem das buchas de teflon na cuba de vidro.



Figura 75 - Pré-montagem da cuba de vidro.



Figura 76 - Sistema de fechamento vertical com cuba revestida de Teflon.


Figura 77 - Mesa principal.



Figura 78 - Painel de Montagem do aplicador de força e instrumentação.

## ANEXO II - DESENHOS DAS BUCHAS E ARUELAS DA CUBA



Figura 79 - Bucha de teflon.



Figura 80 - Arruela interna.



Figura 81 - Arruela externa

## ANEXO III - PROGRAMA PARA CONFECÇÃO DE CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE CST



Figura 82 - Cotas utilizadas para programa CNC (unidade: mm).

## N01 060 (Corpo de prova p/ ensaio de CST.

N02 (Usinagem de 03 CPs.

N03 (Centro de Usinagem FADAL.

N04 L100

N05 G91 Z-1.0

N06 G90

N07 G42 X0 Y0 F100.

N08 G1 X36.

N09 G2 X42. Y6. R0+6.

G10 G1 X88.

N11 G2 X 94. Y0 RO+6.

N12 G1 X130.

N13 Y16.

N14 X94.

N15 G2 X84. Y10. R0+6.

N16 G1 X42.

N17 G2 X36. Y16. RO+6.

N18 G1 X0

N19 Y0

N20 G40 X-10. Y-10.

N21 M17

N22 M30

N23 (TOOL CALL.

N24 G0 G17 G40 G80 G90 M5 M9 H0 Z0

N25 T1 M6

N26 X-15. Y-15. E10 S1000 M3

N27 Z10. D1 H1

N28 G1 Z0 F100.

N29 L109

N30 (ENDING PROGRAM.

N31 G0 G80 G90 M5 M9

N32 Z0 G53

N33 X0 Y0 Z0 E0 H0

N34 M30