

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores.

Uso da mecânica do dano em corrosão sob tensão

Ivan N. Bastos^a, Heraldo S. Costa-Mattos^b, José A. C. P. Gomes^c

Abstract

Stress corrosion cracking affects the mechanical and electrochemical resistance of susceptible alloys to this form of localized corrosion. Electrochemical parameters can be studied by several techniques. On the other hand, the mechanical behavior determination is generally more limited and must obey technical standards. In this sense, the mechanical tests usually are useful to detect the susceptibility of a given metallic alloy in the medium, but generally do not given data for design, being, in fact, a go-no-go test. In this work, we show an attempt to model the mechanical results of slow strain rate test and constant load in the frame of Damage Mechanics. The studied system was the stainless steel UNS S30400 in aqueous media at acidic pH at room temperature. The theoretical results showed a good agreement with the experimental ones, thus it was possible to simulate the mechanical response for conditions close to that of actual use. Besides, it is possible to know the mechanical behavior of alloys submitted to slow strain rate and constant load related to situations of difficult experimental performance, but of actual applications, such as long-term exposure and/or low stress.

Keywords: stress corrosion cracking, stainless steel, damage mechanics

Resumo

A corrosão sob tensão afeta as resistências mecânicas e eletroquímicas das ligas suscetíveis a esta forma de corrosão localizada. Os parâmetros eletroquímicos podem ser estudados com diversas técnicas, mas o comportamento mecânico é geralmente mais restrito e obedece a normas técnicas. Os ensaios mecânicos tradicionalmente servem para detectar a suscetibilidade da liga metálica no meio de interesse, mas em geral, não fornecem dados de projetos pois visam a aprovar ou não a utilização da liga naquele meio. Neste trabalho propomos modelar os resultados mecânicos de baixa taxa de deformação e de carga constante por meio da Mecânica do Dano. O sistema estudado foi o aço inoxidável UNS S30400 em meios aquosos a pH ácido à temperatura ambiente. Os resultados teóricos concordaram muito bem com os experimentais. Assim foi possível simular a resposta mecânica para condições mais próxima da utilização do aço inoxidável em meio corrosivo, estendendo as informações já disponíveis dos ensaios de baixa taxa de deformação e carga constante para situações de longa duração ou baixíssima carga.

Palavras-chave: corrosão sob tensão, aço inoxidável, mecânica do dano

^a Doutor, Professor Adjunto – IPRJ / UERJ

^b Doutor, Professor Titular - PGMEC / UFF

^c Doutor, Professor Associado – PEMM / COPPE / UFRJ

Introdução

A corrosão sob tensão ataca diversas ligas metálicas em vários meios de interesse industrial. A complexa interação mecânica e eletroquímica dificulta bastante o estabelecimento de modelos que possam ser úteis na previsão de vida das estruturas metálicas sujeitas a esta forma de corrosão. Embora existam modelos teóricos (1), com bases mais fenomenológicas, eles são essencialmente adaptados em escala microscópica, e ainda que admitam explicitamente os efeitos das diversas variáveis, como o pH, temperatura, potencial eletroquímico, metal etc., a sua efetiva utilização depende de exaustivos ensaios experimentais para adequar o modelo a cada caso, e por isso têm aplicação limitada. Outros, como, por exemplo, as abordagens apresentadas em Aly et al (2), estimam o tempo de fratura com uma modelagem abordagem semi-empírica ou, caso haja suficientes resultados experimentais, empregam um modelo semi-empírico probabilístico. No presente trabalho é apresentada uma metodologia que modela o comportamento mecânico obtido dos ensaios tradicionais de baixa taxa de deformação e de carga constante, são realizados ensaios experimentais para testar o método com os dados experimentais, e ambos os resultados são então comparados.

Metodologia

Foram empregadas duas metodologias neste trabalho: uma teórica e outra experimental. A teórica consiste na proposição de um modelo baseado na Mecânica do Dano. Quatro equações foram empregadas, sendo duas delas equações de estado e duas de evolução, respectivamente Eq. 1-2 e Eq. 3 e 4. O parâmetro D tem um papel-chave no modelo pois ele varia continuamente de zero para o material virgem até um para o material fraturado, e portanto, sem resistir mais a esforços mecânicos. Além disso, a sua evolução decorre do comportamento mecânico com a plastificação e o trincamento por corrosão sob tensão, não sendo prescrito. A figura 1 mostra o sistema de barras equivalentes que exemplificam o modelo considerado. A variável auxiliar D é introduzida para reduzir a energia livre do sistema devido ao trincamento por corrosão sob tensão. Assim sendo, durante o tracionamento em baixa taxa de deformação pode-se substituir um sistema complexo de tensão e deformação por um sistema equivalente homogêneo mas que responda em termos mecânicos de modo idêntico, sendo representado pela barra mais à direita da figura 1.

$$\sigma = (1 - D)E(\varepsilon - \varepsilon_p) \quad (1)$$

$$Y = (1 - D) \left[v_1 \left(1 - e^{-v_2 \varepsilon_p} \right) + \sigma_p \right] \quad (2)$$

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = \left\langle \frac{\sigma - Y}{K} \right\rangle^N \quad (3)$$

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\eta \sigma^2}{E(1-D)^a} (\dot{\varepsilon})^p + \left(\frac{S\sigma}{(1-D)} \right)^R \quad (4)$$

As variáveis σ , ε , ε_p são definidas como:

$$\sigma = \frac{F}{A}; \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}; \varepsilon_p = \frac{\Delta L_p}{L_0}; \Delta L = \Delta L_E + \Delta L_p \quad (5)$$

Com ΔL_e sendo a parte elástica ou reversível do deslocamento total ΔL e ΔL_p a parte plástica ou irreversível. Estas variáveis coincidem, respectivamente, com a tensão uniaxial nominal, a deformações elástica e plástica uniaxial, enquanto o sistema estiver submetido a um estado uniaxial. Na presença de trincamento significativo, o comportamento não é mais perfeitamente uniaxial, e então as variáveis σ , ε , e ε_p , devem ser interpretadas como parâmetros globais e, portanto, homogêneos. Esta equivalência pode ser mais bem compreendida com o esquema da figura 1, onde uma barra metálica com um complexo estado de tensão e deformação devido ao trincamento por corrosão sob tensão pode ser substituído, sem perda de informações de natureza mecânica, por uma barra equivalente conforme mostrada na figura 1. A barra mais à direita da figura 1 corresponde àquela amostra antes de qualquer ensaio. O parâmetro Y traduz a aumento do encruamento induzido pela deformação plástica. E , K , N , v_1 , v_2 , σ_p , η e a são constantes relacionados ao material e S , R dependem do par material e do meio corrosivo. As equações (1) e (2) são denominadas equações de estado e as (3) e (4) leis de evolução. Normalmente, (3,4) as leis de evolução consideram um estado inicial (virgem) quando $\varepsilon_p(t=0) = 0$ e $D(t=0) = 0$. Das equações (2) e (3) tem-se:

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = 0 \quad \text{if } \sigma \leq Y \quad (6)$$

$$\sigma = (1 - D) \left[v_1 (1 - e^{-v_2 \varepsilon_p}) + \sigma_p \right] + K \left(\frac{d\varepsilon_p}{dt} \right)^{1/N}, \quad \text{if } \sigma > Y \quad (7)$$

A variável Y é o limite de elasticidade, e é afetado para os materiais viscoplásticos como o aço inoxidável austenítico, pela taxa de deformação aplicada, de modo representado esquematicamente pela figura 2.

$$\frac{dY}{d\varepsilon_p} \geq 0 \quad \forall D \in [0, 1], \quad \forall \varepsilon_p \geq$$

$$\frac{dY}{dD} \leq 0 \quad \forall D \in [0, 1], \quad \forall \varepsilon_p \geq$$

A parcela $\left[v_1 (1 - e^{-v_2 \varepsilon_p}) + \sigma_p \right]$ modela o comportamento não-linear entre o limite de elasticidade e a deformação plástica, sendo empregada na referência (6).

A variável dano é responsável por reduzir a energia livre do sistema mecânico devido ao dano do trincamento e pela deformação plástica. Assim, quando, $Y \rightarrow 0$ tem-se que $D \rightarrow 1$. De modo idêntico, no instante da fratura a tensão suportada pela amostra $\sigma \rightarrow 0$ e então $D \rightarrow 1$. De um modo mais geral, a evolução do dano pode ser dividido em duas parcelas, uma relacionada à deformação plástica e outra à corrosão sob tensão, conforme mostra a equação (8).

$$\frac{dD}{dt} = \underbrace{\frac{\eta \sigma^2}{E(1-D)^a}}_{\text{plasticity}} + \underbrace{\left(\frac{\sigma}{(1-D)} \right)^R}_{\text{stress corrosion}} \quad (8)$$

Se não há deformação plástica durante o ensaio, a derivada temporal desta parcela é nula.

$$\dot{D}_{\text{plást}} = \frac{\eta \sigma^2}{E(1-D)^a} (\cdot)^p$$

(9)

Supondo que o incremento da deformação plástica seja desprezível durante a realização do ensaio, como é o caso do ensaio de carga constante, ($\sigma = \sigma_p = \text{constante}$), torna-se possível achar uma solução analítica da equação diferencial que governa o dano por corrosão sob tensão:

$$\frac{dD}{dt} = \dot{D}_{\text{corr}} = \left(\frac{S\sigma_0}{(1-D)} \right)^R$$

$$D(t=0) = 0 \quad (10)$$

A solução desta equação é dada na equação (11)

$$D(t) = 1 - \left[1 - (t(R+1)(S\sigma_0)^R) \right]^{\frac{1}{R+1}} \quad (11)$$

No instante da fratura, $D=1$, e o valor esperado para o tempo de fratura t_R é facilmente encontrado (12).

$$D = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_r} \right)^{\frac{1}{R+1}} \quad t_r = \frac{1}{R+1} (S\sigma_0)^{-R} \quad (12)$$

A realização experimental planejada para testar o modelo teórico consistiu em ensaios de baixa taxa de deformação e de cargas constantes do aço UNS S30400 em meios de NaCl e HCl a 1,0 mol L⁻¹. Com isto o pH pôde ser ajustado para terem-se os valores 0,00; 0,50 e 1,00 à temperatura ambiente. Nestas condições o trincamento de corrosão ocorre mesmo em baixas temperaturas conforme apresentado em (5). Os ensaios de baixa taxa de deformação foram realizados com três taxas de 3,0.10⁻⁶, 2,8.10⁻⁵ e 7,8.10⁻³ s⁻¹. O ensaio de carga constante foi realizado à tensão inicial de 300 MPa e com o monitoramento da deformação total até o instante da fratura.

Os coeficientes usados para ajustar o modelo e permitir a simulações podem ser encontrados nas referências (3) e (4), que são dos mesmos autores deste trabalho. De mesmo modo, o procedimento numérico, baseado no método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem, pode ser encontrado em (8).

Resultados e Discussão

Os resultados experimentais de baixa taxa de deformação nas três taxas de deformação testadas são mostrados na figura 3. Observa-se que o trincamento é mais intenso em pH 0,00 seguido dos meios em pH 0,50 e 1,00. O trincamento tem um comportamento bastante homogêneo, principalmente em pH 0,00. Para ajustar os valores das variáveis, em especial aquelas que dependem simultaneamente do tipo de material e do meio corrosivo, foi usado um procedimento de otimização de modo a minimizar os resíduos entre as curvas experimentais e as simuladas numericamente. De uma forma geral as curvas simuladas têm uma concordância muito boa com as experimentais, mostrando a viabilidade de se usar este procedimento para outros sistemas metal-solução. Uma vantagem desta abordagem é a possibilidade de acompanhar a evolução do dano ao longo do ensaio, e não tendo como resposta apenas os

tradicionais tempo de fratura, deformação máxima, tensão máxima como é usual nos ensaios normalizados da técnica da baixa taxa de deformação.

Para testar a validade do método quando o sistema de carregamento é estático, como é o caso dos ensaios de carga constante, ensaiou-se por até 720 horas amostras de aço inoxidável nos mesmos meios dos de baixa taxa. A diferença foi o monitoramento da deformação, e não apenas do tempo de fratura final, como é usualmente feito. Assim, à medida que a amostra trinca, há uma redução da rigidez da peça e as extremidades da amostra se deslocam, podendo ser determinado a deformação nominal. A figura 4 mostra os resultados da deformação ao longo do tempo para o ensaio experimental e para o modelo.

No caso do ensaio de carga constante, a lei de evolução para o dano por corrosão sob tensão pode ser modelado de forma análoga ao dano por fluência, conforme proposto em (7). O formalismo apresentado aqui indica que no ensaio de carga constante a variável auxiliar dano aumenta até atingir o valor um no final do ensaio, quando há a fratura ($t = t_R$) com ($D = 1$). Se este tipo de ensaio é realizado, um valor crítico de do dano D_{cr} , a partir do qual seu aumento é muito rápido até chegar a $D = 1$ de forma quase instantânea. Além disso, pode-se chegar a um desenvolvimento que permite calcular o tempo de fratura neste momento crítico, conforme mostra a equação 13.

$$D = 1 - \left[1 - \left(\frac{t}{t_{cr} + \frac{(1 + D_{cr})^{R+1}}{R+1} (S\sigma_o)^{-R}} \right)^{\frac{1}{R+1}} \right] e^{-\frac{1 - (1 - D_{cr})^{R+1}}{R+1} (S\sigma_o)^{-R}} \quad (13)$$

De fato, podem-se encontrar os valores de tempo de fratura do modelo e compará-los com os resultados experimentais. Na tabela 1 estes valores são apresentados. Nota-se uma excelente concordância entre os valores, mostrando, de novo, a adequação do uso da Mecânica do Dano para tratar com muito mais riqueza de informação a evolução da corrosão sob tensão.

Adicionalmente, pode-se estimar a evolução do dano por corrosão sob tensão ao longo do ensaio, como pode ser visto na figura 5. A agressividade de cada meio é claramente discernível, sendo, em ordem crescente de agressividade ao ar $< \text{pH } 1,00 < \text{pH } 0,00$. Um exemplo de um trincamento com propagação transgranular neste aço inoxidável pode ser vista na figura 6. Interessante observar que o dano aumenta pouco até um valor próximo de 0,13 e a partir daí a fratura avança de modo quase catastrófico. Este resultado encontra-se apoio nas suposições de que na fase inicial da corrosão sob tensão o sistema é regido pelas características mais eletroquímicas da interface metal-eletrólito e na parte final pela resistência mecânica, muitas vezes expressa pelo fator de intensidade de tensão em corrosão sob tensão ($K_{I \text{ CST}}$) que também não é uma propriedade do material, mas influenciado pelo tipo de material e o meio.

Conclusões

Foi possível modelar o comportamento mecânico do aço inoxidável UNS S30400 quando submetido a ensaios de baixa taxa de deformação e carga constante empregando a Mecânica do Dano. Para sua validação o aço foi exposto a meio aquoso a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e com

ajuste do pH com adição de ácido clorídrico em mesma concentração à temperatura ambiente. As curvas tensão versus deformação e deformação versus tempo simuladas com o formalismo proposto apresentam-se uma concordância excelente com o modelo apresentado e simulado numericamente. Esta metodologia inovadora permitiu prever o tempo de fratura e a deformação máxima, respectivamente para os ensaios de carga constante e de baixa taxa de deformação. Além disto, pode-se ter, de forma explícita e contínua, o dano sofrido pelo material a cada instante do ensaio. De tudo isto, tem-se que o uso da Mecânica do Dano para modelar e prever o comportamento mecânico de metais suscetíveis à corrosão sob tensão é muito promissor pois permite estender a previsão da resposta mecânica a casos de difícil realização laboratorial, mas de muito frequente ocorrência nas amplas aplicações de engenharia, tais como baixa tensão aplicada, baixa taxa de deformação e meios de agressividade mais brandas.

Referências bibliográficas

- (1) ALY, O.F.; NETO, M.M.; SCHVARTZMAN, M.A.M. Modelos de processos de fratura por corrosão sob tensão em componentes de reatores nucleares – alguns exemplos In: 11ª CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 2011, Porto de Galinhas, COTEQ 344.
- (2) STAEHLE, R.W. Predicting failures in light water nuclear reactors which have not yet been observed - microprocess sequence approach (MPSA), In: Second International Conference on Environment - Induced Cracking of Metals, Banff, Alberta, Canada, September 19-23, v. 2, p. 3-54, 2004.
- (3) COSTA-MATTOS, H.S; BASTOS, I.N.; GOMES, J.A.C.P. A simple model for slow strain rate and constant load corrosion tests of austenitic stainless steel in acid aqueous solution containing sodium chloride. **Corrosion Science**, Oxford, v. 50, p. 2858–2866, 2008.
- (4) BASTOS, I.N.; VASCONCELLOS, J.F.V.; GOMES, J.A.C.P.; COSTA-MATTOS, H.S; A continuum damage model for the stress corrosion cracking of austenitic stainless steel, **J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng.**, Rio de Janeiro, v. XXVII, n. 2., p. 186-191, 2005.
- (5) BASTOS, I.N.; NOGUEIRA, R.P.; GOMES, J.A.C.P. Electrochemical impedance and current fluctuation analysis during slow strain rate test of a UNS S30400 stainless steel in low pH media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 545-552, 2005.
- (6) LEMAITRE, J.; CHABOCHE, J.L. “**Mechanics of Solid Materials**”, Cambridge University Press, 1990.
- (7) KACHANOV, L. M., “**Introduction to Damage Mechanics**”, Kluwer Academic Publishers, 1986.
- (8) CASH, J.R.; KARP, A.H. A variable order Runge–Kutta method for initial value problems with rapidly varying right-hand sides. **ACM Trans. Math. Software**, v. 16, p. 201–222, 1990.

* * *

Tabelas

Tabela 1 – Tempo de fratura sob carga constante, experimental e simulado pelo modelo.

pH	Tempo de fratura (horas)	
	Experimental	Modelo
0,00	90,3	90,0
0,50	372	372

Figuras

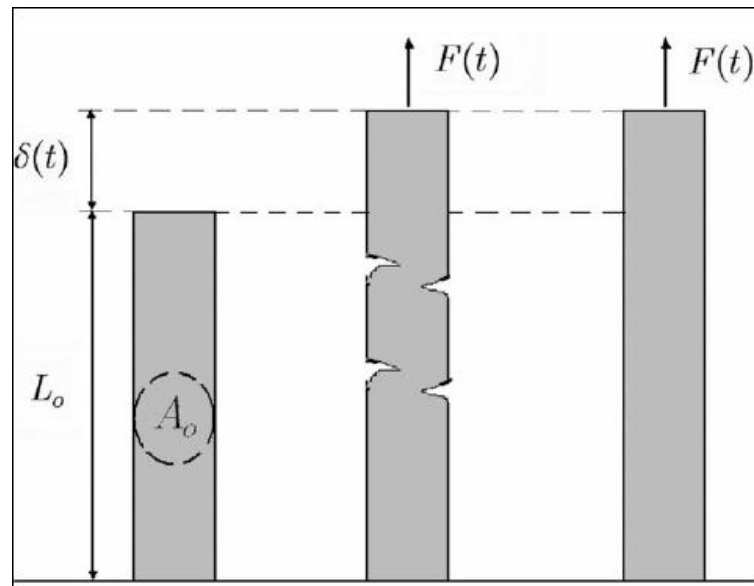


Figura 1 – Ilustração esquemática de uma barra virgem, com corrosão sob tensão e a barra mecanicamente equivalente. Respostivamente, da esquerda para a direita. Fonte: Costa-Mattos et al (3).

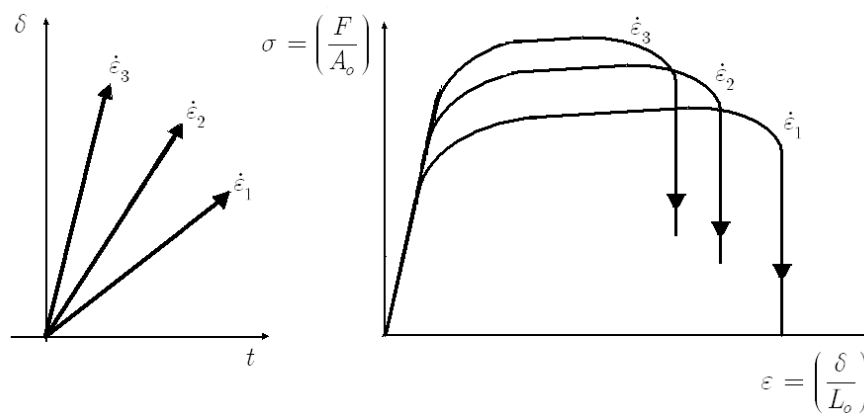


Figura 2 – Ilustração esquemática do efeito da taxa de deformação no comportamento mecânico do aço inoxidável austenítico.

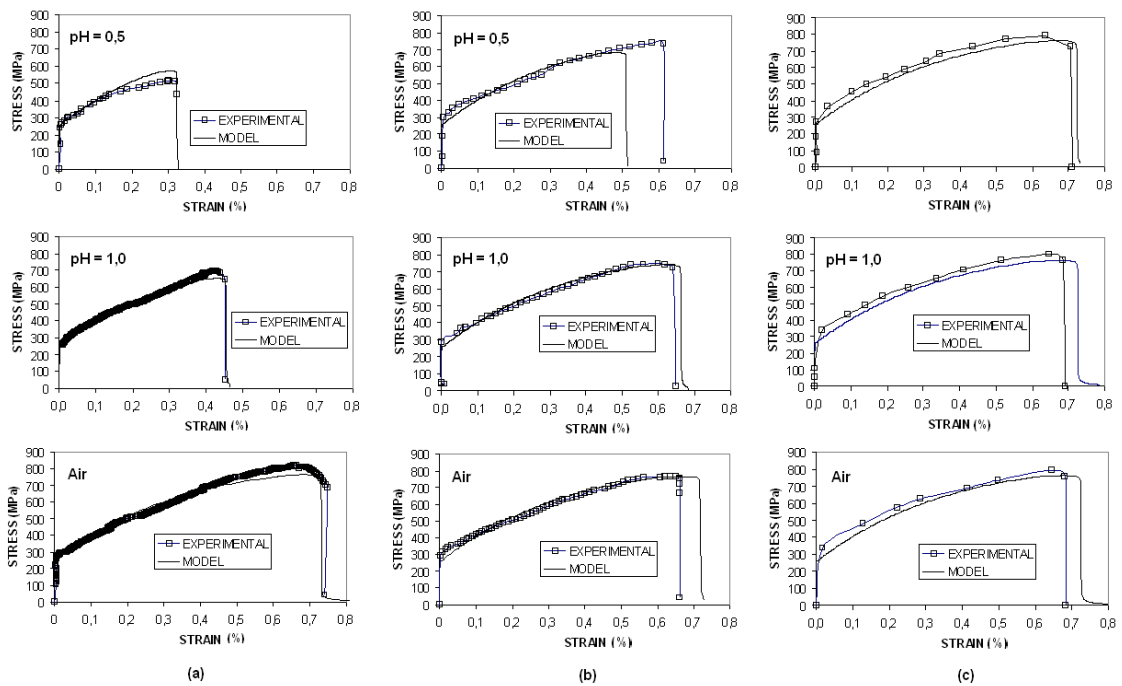


Figura 3 – Curvas tensão vs deformação, experimentais e teóricas, do aço UNS S30400 em diversos meios e taxas de deformação: a) $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, b) $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e c) $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

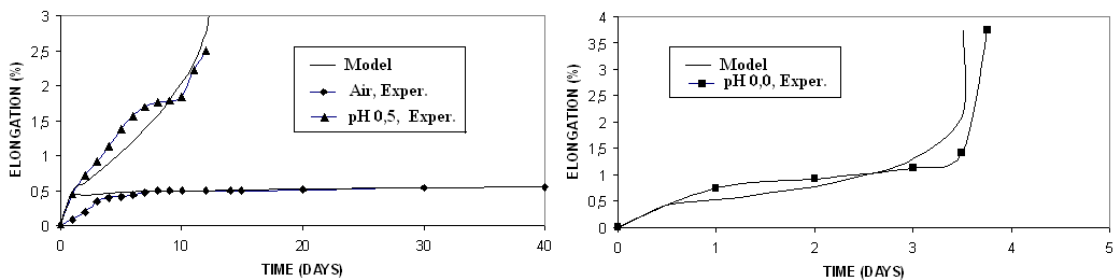


Figura 4 – Curvas deformação vs tempo, experimentais e teóricas, a diversos pH. Carga inicial correspondente a 300 MPa.

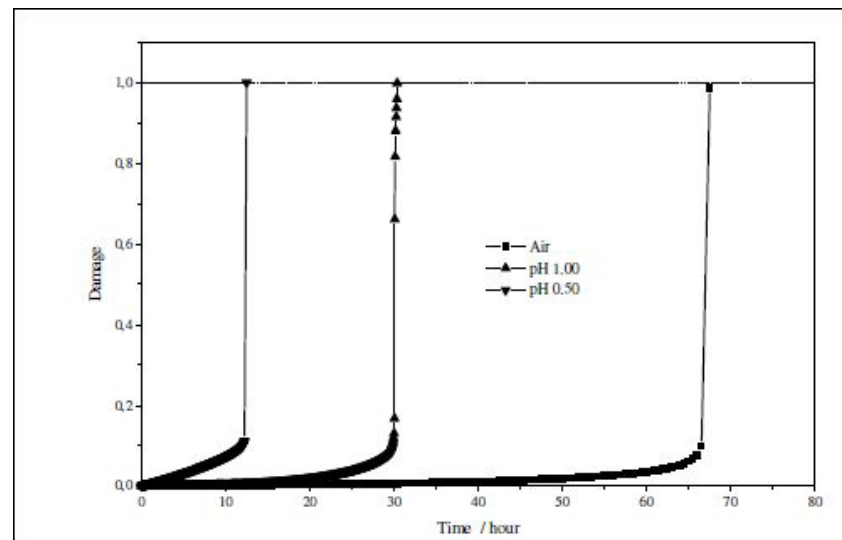


Figura 5 – Evolução do dano ao longo do tempo para o ensaio de baixa taxa de deformação a $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

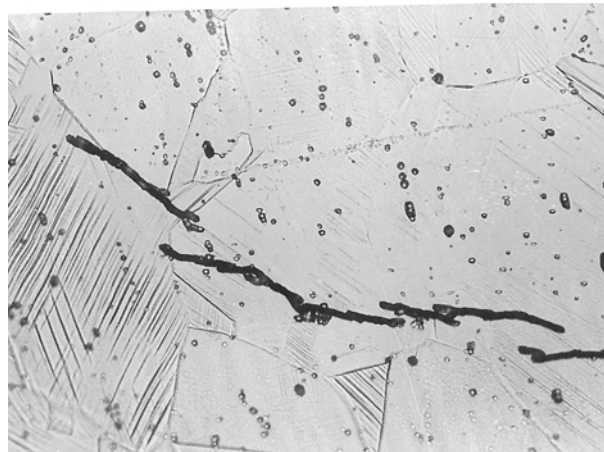


Figura 6 – Trinca transgranular de corrosão sob tensão do aço UNS S30400.