

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DOS MATERIAIS - PPGEMM

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE  
À CORROSÃO-SOB-TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO AISI 304 EM MEIOS AQUOSOS  
CONTENDO CLORETOS

por

ROBERTO MOREIRA SCHROEDER  
Engenheiro Metalúrgico

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE  
À CORROSÃO-SOB-TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO AISI 304 EM MEIOS AQUOSOS  
CONTENDO CLORETOS

Dissertação

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais  
- PPGEMM, como parte dos requisitos para  
a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

ROBERTO MOREIRA SCHROEDER

Engenheiro Metalúrgico

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação

Orientadora:



Iduvirges Lourdes Müller

Doutora em Engenharia

Banca Examinadora:

Doutor Manoel A.C. de Castro

Doutor Adão Mautone

Doutora Iduvirges Lourdes Müller

Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEEMM

Coordenador:



Anildo Bristoti

Doutor em Engenharia

ã memória de meu pai

ã minha mãe e Milvia

### AGRADECIMENTOS

À Professora Iduvirges Lourdes Müller, pela dedicação, acompanhamento e estímulo prestados à realização deste trabalho.

Ao Professor José Gerbase Filho, pelo auxílio prestado durante a realização desta tese.

Aos Professores, Técnicos e colegas do PPGEMM, que de alguma maneira contribuíram com a execução desse trabalho, tanto por sugestões apresentadas, como pela amizade e companheirismo demonstrados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ - PRONUCLEAR), pelo suporte financeiro.

## ÍNDICE DAS FIGURAS

- Fig. 1 - Curva corrente-tempo de deformação para várias taxas de deformação do aço comum em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
 A - 307%/min    B - 154%/min    C - 31%/min  
 D - 8%/min (29) ..... 12
- Fig. 2 - Variação da densidade de corrente com a percentagem de deformação para o aço comum em 4 N de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
 (29) ..... 12
- Fig. 3 - Variação da densidade de corrente limite com a velocidade de deformação do aço comum em 10 M de NaOH  
 (21) ..... 13
- Fig. 4 - Curvas de polarização do metal estático e do metal nu (calculado) para o aço AISI 304 em 1 M de HCl a 25°C (31) ..... 15
- Fig. 5 - Velocidade de penetração de trinca e razão entre densidades de corrente do metal nu e no metal estático em função do potencial para AISI 304 deformado em 1M HCl a 25°C. Aparecem também as morfologias esperadas para as fissuras (31) ..... 17
- Fig. 6 - Variação no tempo de formação do filme passivo sobre a superfície ativa em função do potencial. Curva 1 - meio muito agressivo. Curva 2 - meio pouco agressivo (cloretos) (15) ..... 20

Fig. 7 - Potencial a circuito aberto dos aços AISI 316 e AISI 304 em 1 M de HCl a 25°C (31) .....	24
Fig. 8 - Curvas corrente-tempo a potencial constante para o aço 304 tracionado em solução desarejada de 1 N de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 N de NaCl a 25°C. Taxa de deformação 10%/minuto (13) .....	24
Fig. 9 - Curvas densidade de corrente-tempo para a taxa de dissolução do Fe, Cr e Ni e concentração dos metais na solução - tempo em aço inoxidável 304 em 5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 N NaCl a 0,16 V <sub>H</sub> a 25°C (13) .....	25
Fig.10 - Variações esquemáticas de $i_0$ (Im/area do risco) de $I/I_{max}$ e de Q (carga em 10 ms) (41) .....	30
Fig.11 - Efeito dos ânions adsorvidos na reconstituição dos filmes protetores em função do potencial imposto (41) ..	37
Fig.12 - Variação esquemática da passivação parcial e de dissolução quando $E < E_{trans}$ (41) .....	38
Fig.13 - Processo esquemático para a dissolução anódica no degrau de escorregamento. Modelo proposto por Smith e Staehle (34) .....	43
Fig.14 - Modelo esquemático do relacionamento entre potencial e taxa de deformação na ponta da trinca para uma solução que a passivação é possível. Variações na solução e sua influência nos limites da C.S.T. são mostrados (57) ..	46

Fig. 15 - Metal imune à corrosão-sob-tensão no potencial de pite (59) .....	47
Fig. 16 - Metal suscetível à corrosão-sob-tensão no potencial de pite (59) .....	48
Fig. 17 - Curvas de polarização com e sem deformação do C. P. mostrando os dois potenciais críticos; um para corrosão-sob-tensão, outro para pite em aço 304 em 0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1N de NaCl (61) .....	49
Fig. 18 - Vista em corte longitudinal, esquemática, da célula de polarização utilizada .....	53
Fig. 19 - Vista superior esquemática da máquina de tração empregada .....	55
Fig. 20 - Fotografia da célula de polarização feita de pyrex .	56
Fig. 21 - Fotografia da máquina de tração empregada nos ensaios	56
Fig. 22 - Fotografia dos equipamentos utilizados nas curvas de polarização .....	60
Fig. 23 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 solubilizado e sensibilizado em 1N de NaCl à temperatura ambiente .....	61

- Fig. 24 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl à temperatura ambiente ..... 62
- Fig. 25 - Curvas de polarização potencioestática para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,001 N de NaCl, à temperatura ambiente ..... 63
- Fig. 26 - Curvas de polarização para o metal estático e para o metal nu, a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 1N de  $H_2SO_4$  + 0,1N de NaCl, à temperatura ambiente, na zona "ativa" ..... 64
- Fig. 27 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 1N de NaCl a 90°C ..... 66
- Fig. 28 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,1N de NaCl a 90°C ..... 67
- Fig. 29 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,001N de NaCl a 90°C ..... 68

- Fig. 30 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 sensitizado em 1N de NaCl a 90°C ... 69
- Fig. 31 - Variações da corrente em função do tempo, para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 1N de NaCl a 90°C, em diversos potenciais ..... 71
- Fig. 32 - Variações da corrente em função do tempo, para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 0,1N de NaCl a 90°C, em diversos potenciais ..... 72
- Fig. 33 - Variações da corrente em função do tempo, para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 1N de  $H_2SO_4$  + 0,1N de NaCl à temperatura ambiente, em diversos potenciais ..... 73
- Fig. 34 - Variações da corrente em função do tempo, com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 1 N e 0,001N à temperatura ambiente, em diversos potenciais ..... 74
- Fig. 35 - Variações da corrente em função do tempo, com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl à temperatura ambiente, em diversos potenciais ..... 75

- Fig. 36 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 1N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$ , partindo de -600 e -900 mVecs ..... 77
- Fig. 37 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 0,1N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$  partindo de -600 mVecs ..... 78
- Fig. 38 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 0,1N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$  partindo de -600 e - 900 mVecs ..... 79
- Fig. 39 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 sensibilizado, em 1N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$ , partindo de -600 e -900 mVecs ..... 80
- Fig. 40 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 1N de NaCl a temperatura ambiente. Velocidade de varredura  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$ , partindo de -600 mVecs ..... 81
- Fig. 41 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura de 10, 20, 50 e  $100^{\text{mV}}/\text{seg}$ , a partir de -900 mVecs ..... 82

Fig. 42 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl à temperatura ambiente. Velocidade da varredura de  $10^{mV}/seg$ , a partir de -600 mVecs, e velocidades de 10, 20, 50, 100 e  $200^{mV}/seg$ , a partir de - 900 mVecs ..... 83

Fig. 43 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do corpo de prova, para o aço AISI 304 em 35% de  $MgCl_2$  puro e com 2,5% de  $NaNO_3$  a  $125^{\circ}C$ . Velocidade de de varredura  $10^{mV}/seg$ , a partir de -600 mVecs .. 84

Fig. 44 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da deformação para o aço AISI 304 em 1N a  $90^{\circ}C$ , para diversos potenciais ..... 90

Fig. 45 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da deformação para o aço AISI 304 em 0,1N a  $90^{\circ}C$ , para diversos potenciais ..... 96

Fig. 46 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da deformação para o aço AISI 304 em 1N de NaCl à temperatura ambiente, para diversos potenciais .... 99

Fig. 47 - Efeito da temperatura sobre os degraus de deslizamento, segundo Sylwestrowicz (68) ..... 100

- Fig. 48 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da deformação para o aço AISI 304 em 0,001 N à temperatura ambiente, para diversos potenciais ..... 102
- Fig. 49 - Densidade de corrente em função do tempo, com diferentes potenciais. Zircônio em 1N de NaCl,  $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1} \text{ minuto}^{-1}$  (5) ..... 103
- Fig. 50 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da deformação para o aço AISI 304 em 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1N de NaCl à temperatura ambiente, para diversos potenciais ..... 106

## ÍNDICE DE TABELAS .

Tabela 1 - Mecanismos possíveis de passivação e de dissolução	34
Tabela 2 - Valores da velocidade de propagação de trinca calculadas segundo as relações $V_p = i_p \frac{E}{F \cdot d}$ e $V_p = i_n \frac{E}{F \cdot d}$ em função do potencial para diferentes meios	117

## S I M B O L O G I A

C.S.T.	- Corrosão-sob-tensão
C.P.	- Corpo de prova
K <sub>Isc</sub>	- Tensão crítica para propagação da fissura quando em con <u>ta</u> to com o meio corrosivo
$\epsilon$	- Deformação total
A <sub>r</sub>	- Área do eletródo desprovida de óxido
E <sub>cor</sub>	- Potencial de corrosão
i <sub>e</sub>	- Densidade de corrente no metal estático
A <sub>e</sub>	- Área do eletrodo recoberta com filme superficial
i <sub>r</sub>	- Densidade de corrente real no metal desprovido de filme
i <sub>y</sub>	- Densidade de corrente registrada na tração do corpo de prova
V <sub>p</sub>	- Velocidade de propagação da trinca
F	- Constante de Faraday
d	- Densidade
M	- Massa atômica
z	- Valência
t <sub>p</sub>	- Tempo de formação de uma camada passiva
E <sub>f</sub>	- Potencial de Flade
Q <sub>min</sub>	- Carga mínima para uma trinca de C.S.T. se propagar
Q <sub>d</sub>	- Carga de dissolução
Q <sub>rep</sub>	- Carga de repassivação
$\alpha_1$	- Constante
$\alpha_2$	- Constante
E <sub>trans</sub>	- Potencial de transição
E <sub>p</sub> e E <sub>pite</sub>	- Potencial de pite
E <sub>c</sub>	- Potencial crítico

- t - Tempo
- r - Constante de tempo de repassivação
- $\dot{\epsilon}$  - Velocidade de deformação
- $i_p$  - densidade de corrente "real" no metal nu, no pico da curva  $i_r \times \epsilon$
- $i_n$  - densidade de corrente "real" no metal nu a 30% de deformação da curva  $i_r \times \epsilon$

## ÍNDICE GERAL

RESUMO .....	XIX
ABSTRACT .....	XX
INTRODUÇÃO .....	XXI
I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	1
1.1. Corrosão-sob-tensão .....	1
1.2. Corrosão-sob-tensão dos aços inoxidáveis .....	4
1.3. Tipos de ensaios de C.S.T. ....	7
1.3.A. Ensaio com o corpo de prova tensionado .....	7
1.3.A.1. Ensaio com o corpo de prova pré-trin-	
cado .....	7
1.3.A.2. Ensaio com o corpo sem entalhe .....	7
1.3.A.2.a. Corpos de prova em forma de	
U .....	7
1.3.A.2.b. Ensaio com carga constante	8
1.3.A.2.c. Ensaio com o eletrodo em de	
formação com elevada taxa de	
deformação .....	8
1.3.A.2.d. Ensaio com o eletrodo em de	
formação com baixa taxa de	
deformação .....	9
1.3.B. Curvas de polarização potenciodinâmicas .....	9
1.4. Ensaio com alta velocidade de deformação .....	11
1.5. O papel do filme superficial .....	18
1.6. A importância do íon cloreto na formação do filme su-	
perficial .....	31
1.7. Mecanismos da corrosão-sob-tensão .....	39
1.8. A influência da corrosão por pites na corrosão-sob-ten	
são .....	45



V. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	124
VI. BIBLIOGRAFIA .....	125

## R E S U M O

Estudou-se o comportamento anódico do aço inoxidável AISI 304 tensionado, em soluções aquosas de NaCl neutras e ácidas.

A técnica experimental utilizada foi a da deformação do material, com velocidade constante e elevada taxa de deformação, à temperatura ambiente e a 90°C.

Determinou-se a densidade de corrente para o metal nu que é exposto ao meio, quando da deformação do aço em vários potenciais, para as concentrações de 1N; 0,1N e 0,001N de NaCl, em ambas as temperaturas, e para o meio de 1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01N de NaCl, à temperatura ambiente. Na concentração de 1N de NaCl também foram feitos testes com o material levemente sensitizado a 25 e a 90°C.

Estimou-se, a partir desses dados, a taxa possível de propagação de trincas e se analisaram parâmetros relacionados com a susceptibilidade à C.S.T.

Foram realizadas curvas de polarização potenciodinâmicas em várias velocidades de varredura de potencial, com e sem deformação simultânea do eletrodo para as mesmas temperaturas e, em algumas concentrações de NaCl, no intuito de comparar os valores de corrente encontrados com as do método descrito acima.

Tais curvas foram também executadas para soluções de MgCl<sub>2</sub>, com e sem adição de NaNO<sub>3</sub> em ebulição, com a finalidade de comparar sua capacidade de prognóstico à corrosão-sob-tensão com a de outros tipos de ensaios reportados.

## A B S T R A C T

The anodic behavior of type 304 austenitic stainless steel, stressed in aqueous neutral and acid NaCl solutions, was studied.

The experimental technique of the straining electrode, with constant speed and high strain rate, was applied at room temperature and at 90°C.

The current density on the bare metal, which is exposed to the medium during the straining of the specimen, was determined at various potentials for 1N; 0,1N and 0,001N NaCl, at both temperatures, and for 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1N NaCl at room temperature. In the 1N NaCl solution, tests were also carried with slightly sensitized material at 25°C and 90°C.

The possible crack propagation rates were estimated from these data, and parameters related with stress corrosion cracking susceptibility were analysed.

Potentiodynamic polarization curves were done at several potential scanning rates with and without simultaneous straining of the electrode at the same temperature, in some of the NaCl concentrations, with the aim of comparing the current values with those found in the method described above. These curves were also performed in boiling MgCl<sub>2</sub> solutions with and without addition of NaNO<sub>3</sub> with the purpose of compare its stress corrosion prognostic capacity in relation of that other types of tests reported.

## INTRODUÇÃO

A corrosão-sob-tensão (C.S.T.) é um problema largamente encontrado na indústria e que deve ser constantemente combatido e analisado nos laboratórios de pesquisa.

A C.S.T. se apresenta como trincas espontâneas que ocorrem em ligas de quase todos os metais sob a ação simultânea de tensões de tração e do ambiente corrosivo. As principais variáveis são, portanto, material, eletrólito, temperatura, tensão e tempo. É comum aparecer a corrosão-sob-tensão em materiais e meios em que há boa resistência à corrosão generalizada na ausência de tensões mas na presença destas, aplicadas ou residuais, iniciam-se trincas onde a profundidade é milhares de vezes superior a sua largura e cuja propagação se dá a velocidades relativamente lentas (alguns mm/h quando comparadas às fraturas frágeis de natureza puramente mecânicas.

Neste trabalho, estudou-se o comportamento do aço inoxidável AISI 304 quanto à C.S.T em meios aquosos neutros e ácidos contendo  $\text{Cl}^-$  que representa um dos casos típicos de corrosão-sob-tensão, onde uma liga submetida a tensões em meios aquosos sofre fissuração devida a uma localização do ataque corrosivo em agudas trincas que, ao se propagarem, podem levar à fratura. A técnica experimental utilizada foi a da deformação do material com velocidade constante e elevada taxa de deformação à temperatura ambiente e a 90°C.

Sabe-se que, deformando um material recoberto por uma película de óxido frágil, zonas de metal desfilmado aparecerão, podendo gerar um aumento na corrente, causado por uma dissolução anódica nessas áreas (27, 9, 13, 31, 29, 21).

Foi determinada a densidade de corrente gerada no metal nu quando da deformação do aço AISI 304 para vários potenciais em várias concentrações de  $\text{Cl}^-$ , permitindo a estimativa a partir desses dados, da taxa de penetração da trinca.

Também, tentou-se determinar se a técnica empregada era sensível para determinar variações na corrente do metal nu para um aço AISI 304 levemente sensitizado.

Finalmente realizaram-se curvas potenciodinâmicas com alta velocidade de varredura, tanto no metal estacionário como durante a sua deformação, no sentido de comparar estas curvas com as obtidas pelo método acima para o metal desfilmado.

Esse método foi, ainda, usado em soluções de  $\text{MgCl}_2$  com e sem adição de  $\text{NaNO}_3$ , na intenção de comparar os potenciais encontrados como críticos para a C.S.T, através do método potenciodinâmico, com os potenciais obtidos por outros métodos já conhecidos.

## I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### I-1 - Corrosão-sob-tensão

Com a denominação de corrosão-sob-tensão (C.S.T.) enquadram-se uma série ampla de casos de falhas de materiais metálicos, em meios corrosivos, onde tanto a corrosão como a presença de tensões, jogam papéis mais ou menos importantes.

Os casos citados na literatura abarcam desde situações em que a corrosão é mínima e a tensão apresenta função primordial na ruptura do metal, até o extremo de sistemas nos quais a corrosão é intensa e apenas a velocidade de propagação da fissura é facilitada pela tensão.

Desde muito tempo, têm-se notícias de fenômenos da C.S.T., pois em 1865 ocorreram os primeiros casos registrados e atribuídos a esse fenômeno, quando muitas caldeiras explodiram, fragilizadas pelo NaOH, onde agiam à pressão interna da caldeira e esse meio corrosivo (1).

Outro caso que se sucedeu a esse, foi rompimento de latão dos cartuchos de balas que sofriam em ambientes amoniacais (próximo a estâbulos), onde as tensões residuais dos cartuchos agiam juntamente com a amônia volatizada na atmosfera (2).

Assim, à medida que o desenvolvimento tecnológico e industrial ganhavam mais impulso com a utilização de ligas e processos novos, mais e mais materiais e meios foram descobertos como possíveis de apresentarem C.S.T., fazendo com que engenheiros revisassem projetos, assegurando-se de que certa liga, projetada para determinada tensão ou dada taxa de corrosão generalizada não entrasse em colapso pela sobreposição desastrosa dos dois efeitos (3).

Até o presente, apesar de ser a C.S.T. uma das áreas

mais estudadas no campo da corrosão, não surgiu um modelo que seja aceito por todos e que permita explicar, ou ao menos prever, um caso de C.S.T.. onde um metal que deveria se dissolver a uma taxa de mm por ano, dissolve-se em presença da tensão, em velocidades de mm por hora (4).

Em geral a C.S.T. ocorre em materiais que apresentam uma boa resistência à corrosão generalizada nos respectivos meios, tais como alumínio, titânio, zircônio, latão, aço comum e aço inoxidável, através de ataque altamente localizado, criando trincas de profundidade milhares de vezes superiores a sua largura (5).

Acredita-se, frente aos inúmeros casos de C.S.T. encontrados, que sob determinadas condições, próprias de cada material, todos os metais e ligas podem sofrer C.S.T. (4).

Uma classificação dos sistemas de metal-meio quanto a uma maior ou menor influência da tensão ou da corrosão foi feita por Parkins (6). Ele divide esses sistemas metal-meio conforme as aparentes causas do fenômeno envolvam:

- Sítios ativos e caminhos preexistentes no material com pouca influência da tensão.
- Criação de caminhos por dissolução anódica preferencial, caminhos esses gerados pela deformação.
- Adsorção específica de certos íons em sítios de deformação localizada.

Nessa seqüência há um crescente predomínio da influência da tensão com perda de importância da corrosão, como fator determinante da C.S.T.

As trincas geradas na C.S.T. podem seguir dois caminhos preferenciais, no interior do material, quais sejam, transgranulares ou intergranulares, dependendo, entre outros fatores, da natureza da liga, do eletrólito, tratamentos térmicos e mecânicos so-

fridos, diferenças dos potenciais padrão das fases envolvidas e da polarização eletroquímica existente.

1-2 - Corrosão-sob-tensão em aços inoxidáveis austeníticos em meios contendo  $\text{Cl}^-$

O primeiro caso de C.S.T. transgranular do aço inoxidável austenítico em presença de  $\text{Cl}^-$  foi observado em 1937 (7).

A partir de então tem sido um dos sistemas mais estudados, devido ao seu emprego e importância industrial (5), e, também, por localizar-se numa situação intermediária na classificação de Parkins, onde tanto a tensão como a corrosão teriam papéis decisivos.

Trata-se, pois, de um dos sistemas de grande importância na compreensão da C.S.T., sendo capaz de, quando entendido, propiciar facilidades na compreensão dos demais sistemas.

Latanision e Staehle (8) não encontraram casos de C.S.T. transgranular à temperatura ambiente, em meios contendo  $\text{Cl}^-$ , sendo que somente foi observado ataque em contornos de grão.

Algumas conclusões a que chegaram são:

- A C.S.T. transgranular dos aços inox em meios contendo  $\text{Cl}^-$  é um fenômeno completamente diferente da corrosão intergranular, onde a tensão meramente auxilia ou estimula a corrosão.

- A C.S.T. transgranular dos aços inoxidáveis em meios contendo  $\text{Cl}^-$  tem sido observadas, geralmente, a temperaturas maiores que a temperatura ambiente.

Bianchi, Mazza e Torchio (9) concluíram que em soluções de HCl à temperatura ambiente o aço inoxidável 304 não tinha nenhuma tendência a apresentar C.S.T. intergranular, mesmo sensitizado, quando a falta de Cr nos contornos de grão, pela precipitação de carbonetos não alterava a morfologia da trinca. Encontraram C.S.T. transgranular para o aço inoxidável 304 à temperatura ambiente, na faixa de concentração de  $5 \times 10^{-1}$  M a 1 M de HCl.

No entanto, Scharfstein e Brindley (10) mostraram que, em soluções de NaCl a quente há mudança da fratura de transgranular para intergranular com o tratamento de sensitização, e Cragnolino et al (11), encontrou C.S.T. intergranular em aço inoxidável 304 em 0,01 M de NaCl a 100°C, aparentemente a partir de pites para potencial em torno de +0,1 a +0,2 mVecs.

Mazza e Greene (12) e Maier e Galvele (13) encontraram C.S.T. no aço inoxidável 304 em soluções de  $H_2SO_4 + NaCl$  à temperatura ambiente.

Shamakian et al (14) colocam que diminuindo-se a temperatura e a concentração de  $Cl^-$  e aumentando-se o pH diminui a suscetibilidade à C.S.T. do aço inoxidável, de tal modo que são raramente encontradas trincas em meios neutros contendo  $Cl^-$  à temperaturas inferiores a 60°C.

O papel do íon  $Cl^-$  na composição do eletrólito na C.S.T. foi analisado por Scully (15), entre outros muitos autores (20, 34, 35, 36, 48). Deve haver uma concentração mínima de  $Cl^-$  para causar C.S.T. e essa concentração dependerá da composição do eletrólito empregado. A concentração crítica de  $Cl^-$  parece estar relacionada com a velocidade de reformação do filme, uma vez fissurado. (Esse mecanismo será analisado com mais detalhe adiante). Scully mostrou que o valor da relação  $X/Y = R$ , onde X é a concentração de  $Cl^-$  e Y é a concentração de outras espécies que se adsorvem, deve ser maior que um determinado valor mínimo para ocorrer C.S.T. Ele mostra, também, que um acréscimo na temperatura aumenta muito a dissolução de cloretos. Scully conclui que o valor da relação R aparentemente diminui com o aumento da temperatura e que à pH constante, se a segunda espécie Y é inibidora da C.S.T. e R for pequeno, então não ocorrerá trinca, mas se R for grande, ou seja, se a concentração de  $Cl^-$  for grande frente a do inibidor, ocorrerá C.S.T.

Sendo Y uma espécie iônica também agressiva, então a suscetibilidade também dependerá de R, pois se ele tiver valor grande, o efeito do íon  $\text{Cl}^-$  prevalecerá sobre os efeitos dos outros íons e teremos C.S.T. Se o valor de R for pequeno, então o tipo de ataque dependerá da influência específica de cada espécie. Em soluções de 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por exemplo, com a adição de íons  $\text{F}^-$  o ataque passou de pites para corrosão generalizada; com adições crescentes de  $\text{Cl}^-$  há o aparecimento de trincas, enquanto adições de  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  causaram corrosão por pites generalizada. Finalmente, Scully conclui que apesar do  $\text{F}^-$  produzir C.S.T. em condições especiais (12% HF e 0,2%  $\text{HSiF}_6$  (15)) e enquanto o  $\text{Br}^-$  e o  $\text{I}^-$  só produzem pites, o íon  $\text{Cl}^-$  tem uma ação única e própria dele na geração da C.S.T., pois somente poucos anions agressivos causam trincas, enquanto uma grande variedade deles causa pites em ligas que não são suscetíveis a C.S.T. nesses meios, bem como nos metais puros.

Outros tipos de influência do íon  $\text{Cl}^-$  serão estudados no item relativo a filmes superficiais.

1-3 - Tipos de ensaios de corrosão-sob-tensão

1-3-A - Ensaaios com corpo de prova tensionados

Os ensaios mais comumente encontrados para o estudo da corrosão-sob-tensão podem ser classificados, segundo revisão de Cragnolino (5) em:

1-3-A-1 - Ensaaios com corpo de prova pré-trincado

Neste primeiro caso se aplica tensões cíclicas a um corpo de prova entalhado de tal forma que aparece uma fissura gerada por fadiga no vértice do entalhe. O corpo de prova provido dessa trinca é colocado sob tensão no meio agressivo, sendo assim facilitada uma análise das tensões atuantes no vértice da trinca, bem como, a partir de diversos ensaios, uma estimativa do valor da tensão crítica neste vértice, a partir do qual a fissura se propagará quando em contato com o meio corrosivo. Esse valor chama-se KISCC.

1-3-A-2 - Ensaaios com corpo de prova sem entalhe

Para este caso Cragnolino (5) apresenta os seguintes tipos de ensaios:

1-3-A-2a - Corpo de prova em forma de U

São simplesmente tiras do material a ser estudado, dobradas e sujeitas de modo a permanecerem com uma curvatura constante, sendo pois a deformação total também constante. A parte exter-

na do C.P. fica tracionada enquanto a parte interna fica comprimida. Em geral, usa-se esse método para determinar os potenciais mais perigosos que criam trincas com mais rapidez e em maior número, pela análise visual ou em microscópio ótico dos corpos de prova ensaiados. Tem como vantagem a pouca complexidade do teste, empregando-se dispositivos simples na criação das tensões, mas tem como desvantagem a falta de controle dessas tensões, pois elas relaxarão com o tempo numa taxa que será função do tipo, número e profundidade das trincas.

#### 1-3-A-2b - Ensaios com carga constante

Consistem em aplicar-se uma determinada carga ao corpo de prova, fazendo com que apareçam esforços de tração na superfície, levando, via de regra, o material à ruptura à medida que a trinca gerada no C.P. mergulhado na solução eletrolítica se propaga, diminuindo a sua secção transversal. A vantagem desse método é que sendo a carga aplicada de valor constante, pode-se facilmente fazer variar essa carga de um ensaio para outro, verificando a relação entre a carga aplicada e o tempo de fratura do material.

#### 1-3-A-2c - Ensaios com eletrodo em deformação com elevada velocidade de deformação

Esse teste será descrito e analisado em detalhe adiante.

1-3-A-2d - Um dos métodos mais recentemente empregados (16, 17, 18, 19) é o da taxa de deformação constante (ou velocidade constante de afastamento das mordças), com velocidades bastante lentas, da ordem de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ou menores. Esse método sempre leva o material à ruptura. Para condições diversas de eletrólito, polarização, temperatura, entre outros, analisa-se parâmetros principalmente mecânicos do material, tal como alongamento, tensão de ruptura, tensão máxima, bem como o aspecto da fratura, seja pela redução em área da secção transversal (estricção) ou pela análise fractográfica em microscópio eletrônico de varredura, procurando as condições de imunidade e suscetibilidade à C.S.T.

#### 1-3-B - Curvas potenciodinâmicas

As curvas potenciodinâmicas podem ser classificadas, além dos métodos citados por Cragnolino, também como um método experimental, pela importância crescente que vem recebendo em vários trabalhos (20, 21, 22, 23, 24) como ferramenta para determinação da velocidade de formação do filme superficial, bem como da corrente gerada no metal desprovido de filme.

Engell (20) comenta que, para o aço 304 em  $\text{MgCl}_2$ , um certo pico anódico correspondente à dissolução ativa não aparece em curvas de polarização potencioestática onde  $\frac{\partial E}{\partial t}$  tende a zero, mas aparece em curvas potenciodinâmicas, onde se usa velocidades mais altas de varredura, pois a formação do filme superficial é uma reação que consome certo tempo para se completar. Além disso, para o metal inicialmente livre de filmes superficiais, a corrente deve ser parcialmente devida à dissolução anódica do metal e, em parte, devi

da à formação de um composto superficial. As quantidades relativas de ambas as parcelas, dependerão do potencial e da velocidade de sua variação. Quanto maior esta, maior será a quantidade de metal dissolvido no eletrólito e, portanto, menor a taxa de formação de filme.

## 1-4 - Ensaaios com alta velocidade de deformação

Quem utilizou pela primeira vez o ensaio de deformação rápida e contínua para o aço inoxidável, foram Hoar e West (25) em 1958. Notaram eles, que este metal quando deformado apresentava uma grande despolarização, gerando correntes maiores, que quando estático, para um mesmo potencial, em soluções de  $MgCl_2$ . A partir de então, vários autores conjuntamente com Hoar (21, 26, 27, 28, 29), mostraram que um aumento de corrente acompanha a deformação de um metal recoberto com filme, a potenciais constantes.

Segundo Hoar e Scully (27) se se tracionar um metal num meio agressivo, e houver um aumento significativo na corrente, esse meio será propício para gerar C.S.T. nesse metal. Em caso contrário, o metal não terá tendência a sofrer C.S.T, naquele meio.

Em geral, para as altas velocidades de deformação usadas nesse método, não há a formação de trincas visíveis ao microscópio.

Ensaaios feitos em soluções de  $Ca(NO_3)_2$  mostraram para o aço comum, que a densidade de corrente depende só e exclusivamente da deformação total aplicada e não da taxa de deformação, desde que essa taxa assuma valores maiores que 8%/min (29) (Fig. 1 e 2).

Para o caso de soluções de  $NaOH$  Hoar e Jones (21) encontraram o mesmo tipo de comportamento, porém com velocidades de deformação maiores que 100%/min (Fig. 3). A partir de testes em  $Ca(NO_3)_2$  a velocidades menores que 8%/min, concluíram que nessas velocidades a corrente depende da taxa de deformação. Isso foi interpretado como sinal de existir uma repassivação sensível para velocidades menores que as limites de 8%/min para o  $Ca(NO_3)_2$  e de 100%/min para o  $NaOH$ . No caso da  $NaOH$  a repassivação seria cerca de 10 vezes mais rápida que para o  $Ca(NO_3)_2$ .

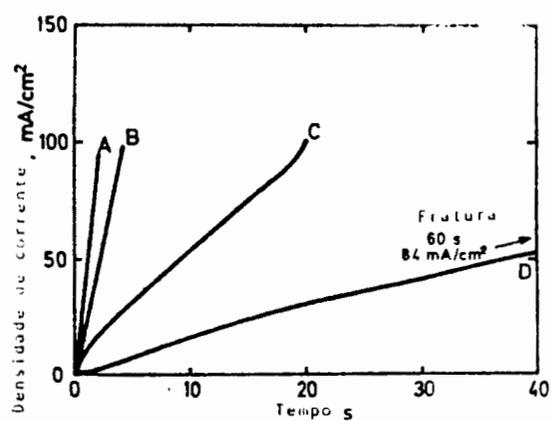


Fig. 1 - Curva corrente-tempo de deformação para várias taxas de deformação do aço comum em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  A - 307%/min B - 154%/min C - 31%/min D - 8%/min (29)

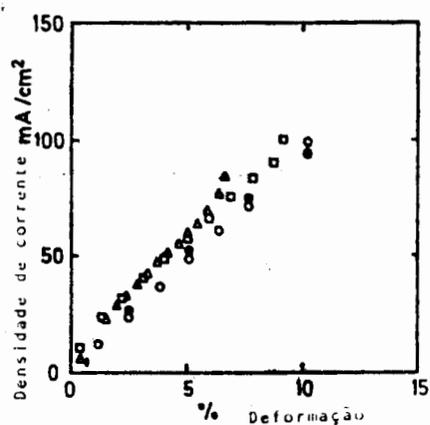


Fig. 2 - Variação da densidade de corrente com a percentagem de deformação do aço comum em 4 N de  $\text{CaNO}_3$  (29)

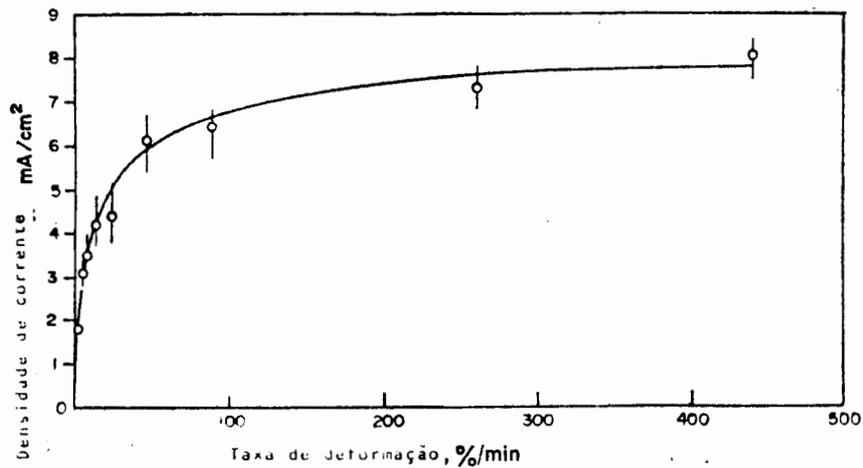


Fig. 3 - Variação da densidade da corrente limite com velocidade de deformação do aço comum em 10M de NaOH  
(21)

O aumento de corrente verificado durante a tração de determinado metal (27) é devido ao aparecimento de áreas superficiais desprovidas de filme. Esta área de metal desnudado é calculada através de uma fórmula desenvolvida por Bubar e Vermilyea (30) onde supõem que a película de óxido é extremamente frágil e perfeitamente aderente, permanecendo assim durante a estrição causada pela deformação do corpo de prova.

$$A_r = 1 - \frac{1}{1 + \epsilon}^{1/2} ;$$

sendo  $A_r$  a área desprovida de óxido por unidade de área inicial e " $\epsilon$ " a deformação total. Para deformações até 30%, a área  $A_r$  se aproxima de  $\epsilon/2$ .

De posse da área de metal desfilmado, pode-se calcular a densidade de corrente que por aí circula, supondo que na região recoberta de óxido, o valor da densidade de corrente corresponda ao do estado passivo. Nos casos em que a corrente no metal passivo estático é muito pequena, como para aço comum em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (29) ou em  $\text{Na}(\text{OH})$  (21), divide-se simplesmente a corrente total registrada durante a tração pela área do metal nu, que, como se viu é  $E/2$  para  $E \leq 30\%$ .

Mas esse nem sempre é o caso, pois há sistemas em que a corrente do metal estático não é insignificante frente à corrente do metal deformado por tração como é o caso do aço inoxidável 304, em soluções de  $\text{HCl}$  (31) e em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (13) a temperatura ambiente onde a corrente gerada no metal estático se aproxima da do metal nu para potenciais maiores que o  $E_{\text{cor}}$  na zona ativa.

Galvele e colaboradores sugerem a seguinte relação de densidades de corrente para o cálculo da corrente no metal desfilmado nesses casos.

$$(i_e \times A_e) + (i_r \times A_r) = i_y$$

Onde  $A_e$  é a fração de área de metal provido de filme,  $A_r$  é a fração de área de metal nu,  $i_e$  é a densidade de corrente no metal com filme,  $i_r$  a densidade de corrente real no metal desprovido de filme e  $i_y$  a densidade de corrente registrada na tração do corpo de prova.

Dessa relação pode-se tirar  $i_r$

$$i_r = \frac{i_y - i_e A_e}{A_r}$$

Hoar e Jones (21) foram os primeiros a sugerir a rela-

ção entre essa corrente e a corrente no metal provido de filme como um parâmetro para predizer a suscetibilidade à C.S.T. do aço comum em NaOH. Galvele e col. (31) utilizou essa relação para prever a morfologia do ataque. Assim se a razão  $i_r/i_e$  for um valor grande, uma trinca, se gerada, deverá ser muito aguda, enquanto que, se for um valor pequeno, próximo de 1, essa relação deverá indicar um arredondamento da provável fissura, levando-a a um largo pite ou a um ataque generalizado (Figura 4). O valor limite que indicaria a agudeza necessária da trinca para levar o material à C.S.T. seria de 10, como indicado por Galvele et al (31) para o aço inoxidável em soluções de HCl à temperatura ambiente. O mesmo autor (13) sugere o valor para a relação  $i_r/i_e$  como sendo de 5 para o caso do aço inoxidável em soluções de  $H_2SO_4 + NaCl$ .

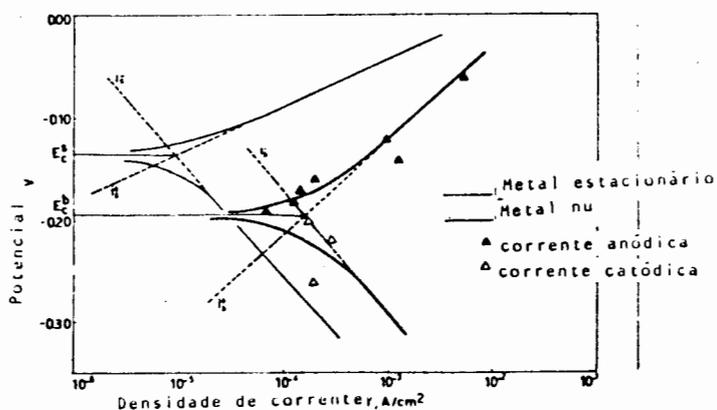


Fig. 4 - Curvas de polarização do metal estacionário e do metal nu (calculado) para o aço AISI 304 em 1M de HCl a 25°C (31)

Esses valores limites foram obtidos mediante observações metalográficas da superfície de corpos de prova dobrados em U, nas mesmas soluções. Como a dissolução anódica (32) parece ser o passo controlador do processo da C.S.T., em muitos sistemas pode-se utilizar o valor de  $i_r$  para calcular outro fator limitante da C.S.T. além da relação  $i_r/i_e$  que é o valor da velocidade de propagação da trinca que pode ser obtida, ainda segundo Galvele (33), pela seguinte equação (lei de Faraday)

$$V_p = \frac{i_r \cdot M}{F \cdot z \cdot d} = \frac{i_r \cdot E}{F \cdot d}$$

onde  $i_r$  é a densidade de corrente no metal nu,  $E$  é o equivalente eletroquímico do metal principal da liga,  $F$  a constante de Faraday,  $d$  a densidade,  $M$  é a massa atômica da liga e  $Z$  é o número de oxidação do metal principal.

Se a taxa de propagação da trinca for pequena, isto será por não se ter um valor de  $i_r$  suficientemente alto para a sua propagação e o processo de repassivação agirá, inibindo a dissolução anódica. O valor da  $V_p$ , abaixo do qual se acredita (13) ser a C.S.T. improvável, está na ordem de  $10^{-9}$  e  $10^{-10} \frac{m}{s}$ , o que corresponde a valores de  $i_r$ , para o aço inoxidável 304, na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4} A/cm^2$ .

Usando esses dois fatores, a relação  $i_r/i_e$  e o valor de  $V_p$ , Galvele (31, 13) constrói o gráfico da figura 5 para diversos valores de potenciais para o aço AISI 304 em HCl.

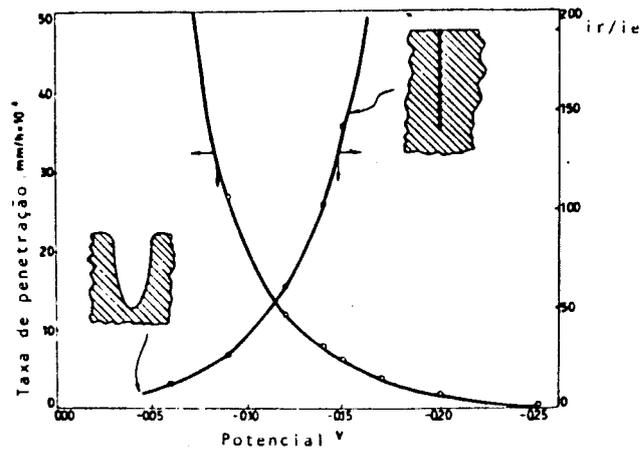


Fig. 5 - Velocidade de penetração da trinca e a razão entre densidades de corrente do metal nu e no metal estático, em função do potencial para AISI 304 de formado em 1M HCl a 25°C. Aparecem, também, as morfologias esperadas para as fissuras (31).

Assim, poder-se-ia prever através desse tipo de gráfico quais as zonas perigosas de potenciais, levando-se em conta, inclusive esses sistemas onde a corrente do metal estático não é desprezível, através do encontro das linhas de  $V_p$  e  $i_r/i_e$ , com a linha de imunidade que corresponderá ao valor 5 ou 10 para  $i_r/i_e$  e  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  m/s para  $V_p$ . Portanto, para valores de potenciais, onde as duas curvas estejam acima da linha de imunidade haverá a possibilidade de ocorrer C.S.T.

## 1-5 - O papel do filme superficial na C.S.T.

Sabe-se que a C.S.T., assim como outras formas de ataque localizado, ocorre geralmente em sistemas onde o metal possui uma boa resistência à corrosão generalizada, por possuir algum tipo de filme protetor que, por razões variadas, rompe-se expondo o metal nu, ao meio agressivo. Assim, para estes tipos de ataque, em especial para C.S.T., a composição, a estabilidade, a facilidade de destruição ou a velocidade de reconstituição do filme superficial, são parâmetros de fundamental importância na compreensão do fenômeno da formação das trincas.

Segundo Engell (20), filme superficial é a camada de produtos ou resíduos de qualquer reação entre o metal e o eletrólito, podendo ser mesmo apenas uma monocamada atômica, desde que influencie o processo de corrosão do metal, em especial, reduzindo a corrente anódica.

Smith e Staehle (34) desenvolveram a teoria do mecanismo de ruptura do filme, pelos degraus emergentes, na superfície metálica resultantes da deformação, com a dissolução anódica nesses degraus.

Segundo esses autores, quando o metal nu é exposto ao meio, uma certa corrente começará a circular através dessa área, até ser inibida por uma adsorção de espécies tais como o oxigênio, ou pela criação de um filme tipo óxido, ou ainda por deposição de um componente nobre da liga (ou seu enriquecimento superficial) criando uma superfície imune, ou ainda pelo impedimento localizado de transporte de espécies ativas.

Assim, quando o metal desnudo entrar em contato com o eletrólito, se este for um meio fortemente passivante, o metal praticamente não se dissolverá, pois instantaneamente um filme adsor-

vido ou uma camada de óxido pode se formar sobre essa superfície, sendo o teor de oxigênio dissolvido importante na velocidade de formação e na integridade do filme.

Esse assunto, também, é tratado por Scully (15), que sugere a existência de um tempo mínimo de repassivação,  $t_p$ , para toda liga tensionada, e, se a deformação for muito rápida, a dissolução do metal que se expõe ao meio é alta, pois não haverá tempo de ocorrer a repassivação e ocorrerá progressão da trinca; logo, a velocidade de formação do filme passivo sobre a superfície ativada é um fator crítico e fundamental na C.S.T. No processo de construção do filme, o estágio crítico será a nucleação da primeira monocamada adsorvida sobre a superfície que propiciará o posterior crescimento desse filme.

O tempo de formação de uma camada passiva sobre a superfície ativa ( $t_p$ ) varia em função da concentração de íons agressivos como  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ , etc., como também do potencial do eletrodo. Logo acima do potencial de Flade, ter-se-á a menor taxa de repassivação, sendo pois máximo o  $t_p$ , quer seja pela formação de uma monocamada quer seja pela formação de um filme passivo. Scully supõe que  $t_p$  caia a medida que o potencial se afasta do potencial de Flade, tornando-se constante durante uma larga faixa de potenciais passivos (Figura 6).

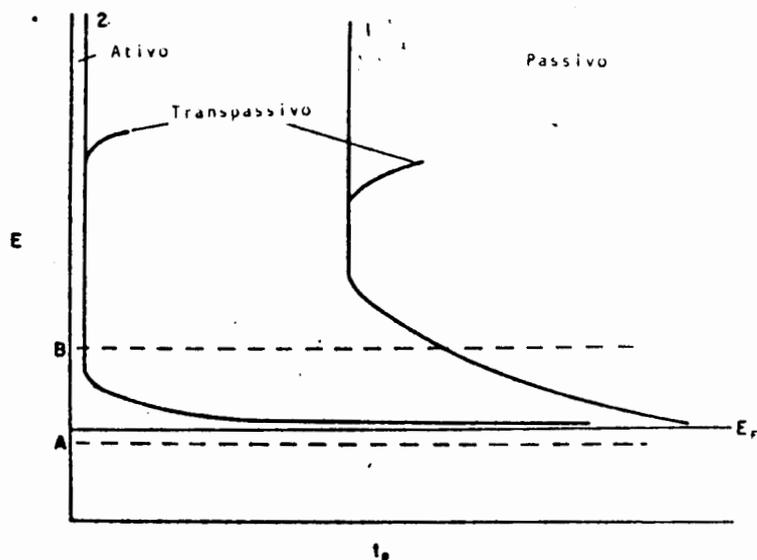


Fig. 6 - Variação no tempo de formação do filme passivo sobre a superfície ativa, em função do potencial. Curva 2 - Meio pouco agressivo. Curva 1 - Meio muito agressivo (Cloretos) (15).

Se o sistema apresentar transpassividade, ocorrerá o aumento visto na figura 6 para potenciais elevados. A diferença da curva 1 para a 2 é a grande agressividade do meio, que é maior em 1, produzindo uma diminuição mais lenta de  $t_p$ , à medida que aumenta o potencial, bem como valores mais altos de  $t_p$  para a repassivação que é parcial, com muito maior taxa de corrosão.

Scully define no gráfico o valor para os potenciais na parte externa da trinca (ponto B) que, portanto, se situaria na zona passiva e o valor no vértice da trinca (ponto A), dentro da zona ativa para o aço inoxidável que é uma liga suscetível à C.S.T. (abaixo de  $E_F$ ). Supõe, portanto, uma queda de potencial ao longo da trinca que poderia ser causada pela polarização de resistência, ou mudanças na concentração do eletrólito (maior concentração de íons

agressivos), ou ainda diminuição do pH ou aeração diferenciada. O parâmetro importante aqui é o tempo de demora entre a região ativa se formar no vértice da trinca e ela se passivar. Para que esta superfície se repassive, o seu potencial deve subir até à zona de passividade do metal. No entanto, como a solução no interior da trinca é muito agressiva, a passivação parcial que ocorre, à medida que o potencial passa da zona ativa para passiva, faz com que a taxa de dissolução tenha apenas um pequeno decréscimo (curva 1), podendo essa trinca passar a um pite. O tempo para o potencial da superfície ativa subir até a região passiva, dependerá de fatores que causariam a mudança necessária, como o tipo de dissolução que ocorre através do tipo de ação do íon  $\text{Cl}^-$ , ou a retirada da tensão, que causaria uma diminuição na queda de potencial e da taxa de dissolução no vértice da trinca. Isso foi comprovado em aço AISI 304 em  $\text{MgCl}_2$  a  $154^\circ\text{C}$  (35).

Engell (20) fazendo análise similar, também alude a uma queda de potencial, entre o vértice da trinca e a superfície passiva externa à mesma. Essa queda dependeria da condutividade do eletrólito, bem como da geometria da trinca. Assim, para uma trinca em forma de cunha, propiciando áreas ativas consideráveis no vértice, a queda de potencial para um eletrólito normal (3% de  $\text{NaCl}$  por exemplo) não seria muito grande, permitindo que a superfície externa à trinca tome parte na reação catódica, suprindo a reação anódica na ponta da trinca. Como em geral a C.S.T. ocorre em sistemas que apresentam boa resistência à corrosão, sendo a densidade de corrente anódica e catódica parciais pequenas, assim um grande aumento na taxa anódica criado pelo aparecimento de trincas, deve gerar também uma mudança nas superfícies longe da trinca, para que a reação catódica também sofra um aumento de corrente, permitindo suprir a corrente anódica. Explica-se esse aumento em ambas as correntes par

ciais, como sendo devido à formação de uma camada superficial com propriedades especiais, onde a ruptura em certas regiões da superfície, daria início à trinca (pseudo-passividade).

L. Bednar (36) analisou, para diversos meios, a influência de vários elementos de liga do aço AISI 304 na estabilização do filme. Segundo esse autor, certos meios e certos elementos de liga, estabilizariam o filme, localizando a corrosão na forma de trinca, enquanto outros desestabilizam este filme, tornando-o menos protetor, gerando pites. A influência dever-se-ia à alterações nos teores de Cr, Fe, Si e Ni no filme.

Engell (20) afirma que os filmes superficiais seriam, em todo caso, uma condição necessária e não suficiente para a existência da C.S.T. Deve ser mencionado que a maioria dos metais e ligas usados em engenharia e que estão em ambientes corrosivos, devem sua estabilidade química à formação de filmes superficiais, principalmente camadas formadas por produtos de reação de pouca solubilidade ou baixa taxa de dissolução.

Assim, não existe um sistema metal-meio conhecidamente gerador da C.S.T. para o qual possa-se provar que não exista a formação de filme no seu processo. Por outro lado, existem muitos sistemas que apresentam a formação de filmes superficiais e que não são suscetíveis à C.S.T.

Segundo esse autor, são os seguintes os filmes superficiais que funcionariam como inibidores da reação anódica:

- Camadas de espécies adsorvidas do eletrólito;
- Camadas passivas de espessuras variando de 1 diâmetro atômico até milhares de Angstrons;
- Camadas opacas (tarnishing layers) constituídas por produtos das reações de corrosão, densas ou porosas, desde que diminuam a taxa de corrosão por um fator mínimo de três vezes.

- Componentes da liga não dissolvidos ou redepositados como um componente nobre de uma liga, desde que também reduza a taxa de corrosão por um fator de três ou mais vezes.

Bianchi et al (9) sugeriram que na corrosão-sob-tensão do aço inoxidável 304 em HCl, tanto as paredes da trinca como a superfície do C.P. estão no estado ativo (potencial - 0,200V) e, portanto, isentas de filme, estando a propagação da trinca e o processo de corrosão sob controle da reação catódica, sendo que a taxa de corrosão da superfície externa é constante e mais ou menos independente da concentração da HCl, enquanto a formação da trinca só ocorreu na faixa de  $5 \times 10^{-1}$  M e 1M de HCl.

Galvele e colaboradores (31), analisando o aço inoxidável 304 em meio ácido, constataram substancial aumento no potencial de corrosão em função do tempo (Figura 7), bem como cores de interferência na superfície do C.P. Quando o material permanecia a potencial constante dentro da zona ativa, por longos tempos, apresentou considerável redução na corrente anódica. Quando os C.P. eram tracionados, as correntes anódicas nos diversos potenciais aumentavam proporcionalmente ao decréscimo apresentado antes da tração (Figura 8). Uma análise da velocidade de dissolução do ferro em função do tempo, para determinado potencial na zona ativa, mostrou uma diminuição segundo lei hiperbólica (Figura 9). Tudo isso levou a concluir que se forma um filme, mesmo na zona ativa sobre o aço 304 em HCl. Comportamento similar mostrou o mesmo aço em solução de  $H_2SO_4 + NaCl$  (13) quando se constatou os mesmos tipos de variações dos parâmetros citados para soluções de HCl, levando os autores a afirmar que a C.S.T. do aço nesses meios se daria através do mecanismo de ruptura de filme na faixa de potenciais, estudada por Bianchi et al (9).

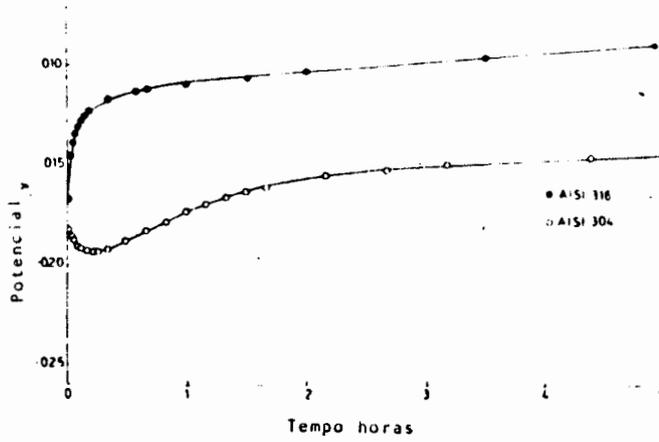


Fig. 7 - Potencial a circuito aberto dos aços AISI 316 e AISI 304 em 1M de HCl a 25°C (31)

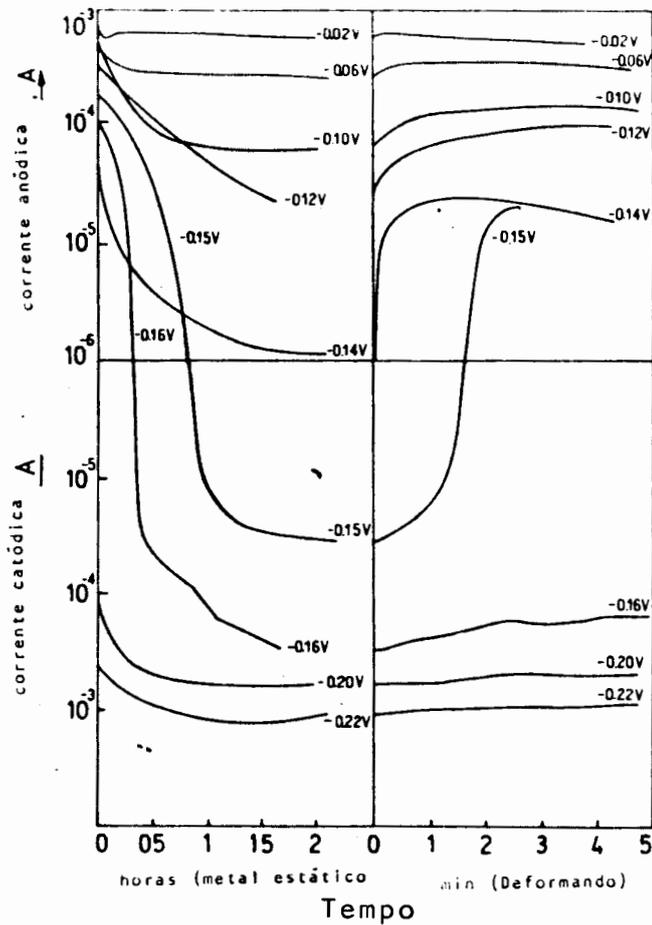


Fig. 8 - Curvas corrente-tempo a potencial constante para o aço 304 tracionado em solução desarejada de 1M de  $H_2SO_4$  + 0,1 NaCl a 25°C - taxa de deformação 10%/min (13)

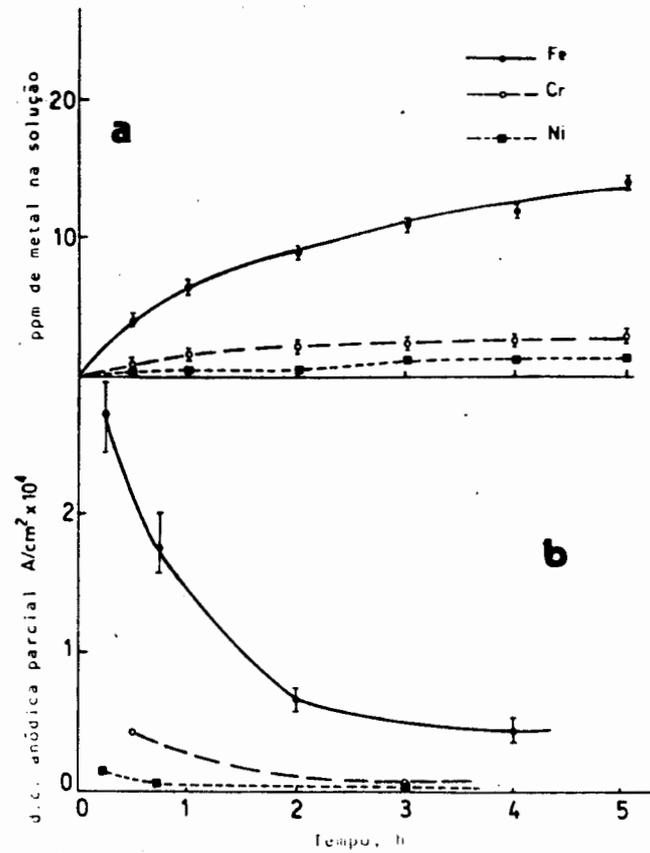


Fig. 9 - Curvas densidade de corrente-tempo para a taxa de dissolução do Fe, Cr e Ni na solução em função do tempo em aço inox 304 em 5N  $H_2SO_4$  + 0,5N NaCl a -0,16V a 25°C. (13)

Os filmes observados por Galvele et al (31) em soluções de HCl, são pretos para potenciais maiores que  $-0,100V$  sendo que para potenciais superiores a  $+0,01V$  começam a se desprender da superfície do aço. Para potenciais menores que  $0,100V$ , Galvele propôs a existência de filmes finos e invisíveis. Uma das razões que leva vários autores a negar a existência de filmes na zona ativa, é a idéia que para as ligas Fe - Cr - Ni seria termodinamicamente instável em soluções 1M de HCl qualquer tipo de filme. Galvele cita, no entanto, o trabalho feito por Oftedal (37) onde também termodinamicamente seria inesperada a existência de filmes de óxido de ferro em soluções de HCl + NaCl, já que pelo diagrama de Pourbaix, seriam instáveis, no entanto foram encontrados filmes para valores de pH maiores do que 1,5. Como existem filmes estáveis de óxido de Cr a valores de pH mais baixos que o óxido de Fe, Galvele supôs a existência de um filme rico em Cr, formado pela dissolução preferencial de ferro. A formação poderia ser propiciada por uma mudança no pH gerada pela reação catódica do hidrogênio, ou ainda poderia ser um produto de corrosão rico em cloretos.

Vaccaro et al (38) fizeram uma revisão sobre filmes superficiais e sua influência na C.S.T. bem como de detalhes da sua composição para o aço inoxidável 301 em soluções ácidas, pH em torno de 1, de NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Colocam que, em quase todos os meios contendo íons Cl<sup>-</sup>, se formam filmes, visíveis ou não, que não exibem uma completa passividade (proteção); esses são os chamados filmes pseudo-passivos. Sua composição e características dependem do meio, da temperatura, do potencial, pH, etc. Poderiam ser os encontrados por Engell (20) e já citado anteriormente. Em geral são enriquecidos de Cr mas com pouco Fe e Ni. Outros elementos tais como o Cl, S, Si, podem se incorporar ao filme. Também contém quantidades apreciáveis de oxigênio, hidróxido e cloro-complexos, enquanto outros

ainda o indicam como uma mistura de óxido e oxidohidróxidos com características semi-cristalinas.

Nesse mesmo trabalho, mostram a existência de um filme secundário, como o promotor da C.S.T., visível ou não. Esse filme seria formado durante a corrosão ativa, sendo um filme pseudo-passivo, contendo falhas, portanto, onde se originaria o ataque localizado. Encontraram, removendo uma película escura que recobria o aço inoxidável 301 (provavelmente um oxihidróxido de cromo), um outro filme invisível, que seria realmente o filme protetor e precursor da C.S.T. Efetivamente, a película superficial escura, quando removida, não mais se formou, a não ser com a remoção do filme invisível, quando então o potencial livre baixou, aparecendo o óxido escuro novamente. O filme invisível é altamente aderente e resistente a esforços mecânicos e não teria relação, provavelmente, com o filme passivo, pois é formado na zona ativa, quando o potencial de corrosão ainda não alcançou seu valor estável.

Segundo ainda Vaccaro, este filme pseudo-passivo, brilhante é de natureza muito similar ao filme escuro que o recobria, formado de produtos de corrosão.

Szklarska - Smialowska e Lukomski (39), através de estudos de elipsometria em aços inoxidáveis 304, em soluções de  $MgCl_2$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4 + NaCl$ , concluíram que:

- Para a C.S.T. ocorrer é necessário que exista um filme de óxido sobre a superfície da liga e que este seja destruído, dando lugar a um filme menos protetor (pseudo-passividade).

- Os filmes encontrados em  $MgCl_2$ , 35% a 90°C, têm propriedades similares aqueles filmes formados à temperatura ambiente em  $HCl$  e  $H_2SO_4 + NaCl$ . Esses filmes seriam formados de sais e oxidohidróxidos.

- O aparecimento de metal desnudo como resultado da de

formação, leva à corrosão localizada, acompanhada pela produção de uma camada de sal moderadamente protetora, que pode ser facilmente perturbada pelo prosseguimento da deformação. As paredes da trinca que se forma, comparadas com o vértice, são apenas moderadamente atacadas, pois são protegidas, até certo ponto, por esta camada de produtos de corrosão que se forma no interior da trinca. No vértice, os degraus de escorregamento formados, geram zonas sem proteção da camada que são, então, muito mais atacadas.

Engseth e Scully (40), analisando a repassivação do aço inoxidável 304 em NaCl (1M, 0,1M e 0,01M) a pH 2 detectaram como regiões de menores taxas de repassivação, os potenciais próximos à transição ativo-passivo e próximos ao potencial de pite, onde o filme teria menor estabilidade e, portanto, seriam zonas onde poderia existir C.S.T.

Rimbert e Pagetti (41), encontraram em um determinado potencial, uma inversão no comportamento da repassivação do aço inoxidável 304 em 30% de  $MgCl_2$  e 3% de NaCl, onde, apesar do  $I_{máx}$  obtido nos transientes de corrente aumentar com o potencial, a relação  $I/I_{máx}$ , onde  $I$  é retirado após um certo tempo de pico de corrente, nos transientes obtidos, diminui até E transição, passando a aumentar após esse potencial. O E transição geralmente está abaixo do E de pite. Para a C.S.T. ocorrer, requer que o potencial seja maior que E transição, sendo essa uma condição necessária mas não suficiente, pois C.S.T. somente ocorrerá com uma passagem de carga durante a repassivação maior que  $Q_{min.}$ , como colocam Engseth e Scully (40) (figura 10).

Esse valor de  $Q_{min}$  dependeria da deformação plástica e do fator de intensidade de tensão  $K_1$ . Ele seria composto de duas parcelas de corrente

$$Q = Q \text{ dissolução} + Q \text{ repassivação}$$

Assim, segundo Scully (40), para ocorrer C.S.T.:

$$Q = Q_d + Q_{rep} > Q_{min.}$$

Rimbert e Pagetti propuseram, além dessa relação apresentada por Scully (40), uma relação entre a carga de dissolução e a de repassivação como fator limitante da C.S.T., assim:

$$\frac{Q_d}{Q_{rep}} > \alpha_1$$

Essa reação só seria verdadeira acima do E transição e  $\alpha_1$  seria uma constante que dependeria de propriedades metalúrgicas da liga.

Além disso, se a relação entre  $Q_d$  e  $Q_{rep}$  for um valor muito alto, ou seja, se a dissolução for muito importante sobre a repassivação para determinado potencial, ocorreria pite ou corrosão generalizada, em vez de C.S.T.

Assim, uma terceira relação pode ser criada:

$$\frac{Q_d}{Q_{rep}} < \alpha_2$$

onde  $\alpha_2$  depende de propriedades de passividade do sistema metal-solução.

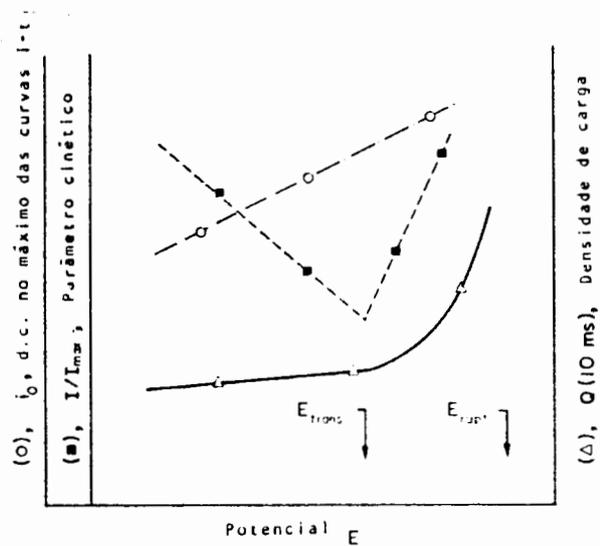


Fig. 10 - Variações esquemáticas de  $i_0$  ( $I_m/\bar{\text{área do risco}}$ ) de  $I/I_{m\acute{a}x}$  e de  $Q$  (carga em 10 ms) (41)

1-6 - A importância do íon  $\text{Cl}^-$  na formação do filme superficial

Engell (20), sugere que o íon  $\text{Cl}^-$  agiria de forma a destruir o filme localmente e retardar a sua repassivação enquanto o equilíbrio da hidrólise dos cloretos férrico e ferroso se encarregaria de estabilizar o pH a valores suficientemente baixos no vértice da trinca, a ponto de conservar o metal daquela área ativo.

Scully (15) comenta que, embora se tenha proposto uma adsorção competitiva entre as espécies passivantes e os íons  $\text{Cl}^-$  no caso dos pites, na C.S.T. o  $\text{Cl}^-$  deve ter uma ação específica, pois há metais puros e certa ligas que sofrem pites mas não são suscetíveis à C.S.T. Assim, é proposto que o tempo necessário para que o potencial do fundo da trinca suba até um potencial passivo, poderia ser influenciado pelo tipo de dissolução que o íon  $\text{Cl}^-$  promoveria na ponta da trinca, pois o íon  $\text{Cl}^-$  deve contribuir para a dissolução do aço AISI 304 pela sua adsorção química, formando íons complexos, com o Fe na superfície do metal nu, facilitando a hidratação bem como a transferência de elétrons e dificultando a subida do potencial para uma zona passiva.

Scully propõe que a diferença entre a atuação do íon  $\text{Cl}^-$  da dos demais anions agressivos como o  $\text{Br}^-$  e o  $\text{I}^-$  seria que os cloro-complexos formados aumentariam o tempo de formação da camada protetora, pseudo-passiva, através dos movimentos atômicos e do processo de ionização que acompanham a formação dos íons complexos que o  $\text{Cl}^-$  forma com o Fe. Esse seria o passo controlador do processo de repassivação e não a difusão das espécies passivantes até o fundo da trinca. No caso dos íons como o  $\text{Br}^-$  e o  $\text{I}^-$ , esses teriam uma capacidade de adsorção inferior ao  $\text{Cl}^-$ , diminuindo o tempo de repassivação. Seria, portanto, necessário na presença do íon  $\text{Cl}^-$ , uma

maior concentração de espécies passivantes na ponta da trinca, para refilmar o metal nu, do que para os outros íons considerados agresivos, exigindo, pois, um maior tempo para que as espécies passivantes atinjam a concentração necessária para ocorrer a repassivação.

Engseth e Scully (40) em trabalho posterior, estudaram a repassivação do aço inoxidável 304, tracionado com taxa de deformação constante, e à potencial constante, interrompendo a deformação, depois de atingir dados valores de carga, que era então mantida constante por certo tempo, em soluções de  $\text{Cl}^-$  (1M; 0,1M e 0,01M) em pH 2 concluíram que a função principal do íon  $\text{Cl}^-$  é de agir como inibidor da repassivação do metal nu, permitindo que passe uma maior corrente antes que a superfície se passive. O  $\text{Cl}^-$  se adsorve ria sobre a superfície do metal nu, pois eles admitem sua ação como sendo de uma adsorção competitiva, impedindo que as espécies passivantes atinjam o metal desprovido de filme. Com o aumento da concentração de  $\text{Cl}^-$  cresce o tempo de repassivação, mas esse tempo, a partir de 1M aumenta cada vez menos, provavelmente pela diminuição dos sítios reativos, que ainda permanecem ativos.

Outra conclusão a que chegaram é que íon  $\text{Cl}^-$  adsorvido aparentemente é incorporado ao filme durante o seu crescimento, cri ando, por isso, defeitos na película. A medida que o filme cresce, a taxa de adsorção dos íons  $\text{Cl}^-$ , e portanto também os defeitos, diminuiriam, governados pelo espessamento do filme, em função da quantidade de íons adsorvidos na interface filme solução e do campo elétrico através do óxido.

Patel (42), em recente revisão sobre o papel do íon  $\text{Cl}^-$  na C.S.T. cita o fato de no aço doce não haver formação de filme, entre pH 1 e 3, e também parece não haver atuação do  $\text{Cl}^-$ ; assim, o papel principal do íon  $\text{Cl}^-$  seria o de interferir com a formação de filmes superficiais a pH superiores e não sobre a dissolução do me-

tal nu.

Patel cita vários autores que mostram a falta de ação do íon  $\text{Cl}^-$  sobre a dissolução do Fe em ligas Fe-Ni, na zona ativa, mas a sua atuação importante na zona passiva, aumentando a taxa de dissolução do Fe e do Ni nessa zona. Assim, o  $\text{Cl}^-$  aumentaria o transporte de cátions através do filme de óxido. A ação agressiva do íon  $\text{Cl}^-$  seria a de promover a fragilidade do filme de óxido, nas zonas onde esse íon tivesse sido adsorvido em grande quantidade, o que, por sua vez, dependeria da concentração de  $\text{Cl}^-$  na solução, isto, acrescido à fragilidade causada por efeitos mecânicos, determinaria o local de rompimento do filme. Outra ação dos íons  $\text{Cl}^-$  revisada por Patel seria a formação de um campo elétrico pela adsorção de pequenas quantidades deste íon, na superfície do óxido estimulando a passagem dos cátions através desse óxido.

Assim, o autor conclui que o íon  $\text{Cl}^-$  age na formação do filme como desestabilizador desse filme antes que como colaborador da dissolução dos íons metálicos na superfície do metal nu.

Foley (43), enumera as teorias existentes quanto à função do íon  $\text{Cl}^-$  na C.S.T. de aços:

- Penetração no filme de óxido anteriormente protetor.

- Adsorção preferencial de  $\text{Cl}^-$  em relação às espécies passivantes sobre o metal nu.

- Efeito do campo elétrico do  $\text{Cl}^-$  adsorvido, atraindo os íons de Fe para fora do metal através do filme.

- Formação de complexo entre os íons de  $\text{Cl}^-$  e alguma forma do Fe.

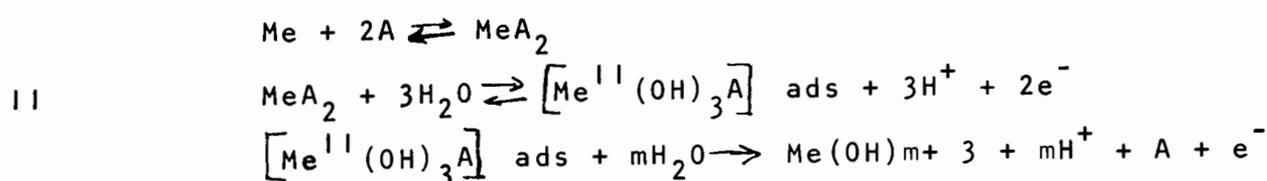
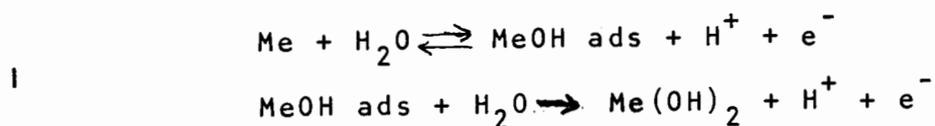
- Catálise da reação de corrosão.

Foley apoia a idéia do envolvimento do  $\text{Cl}^-$  na dissolução do metal, através da formação de complexos transitórios íon-me-

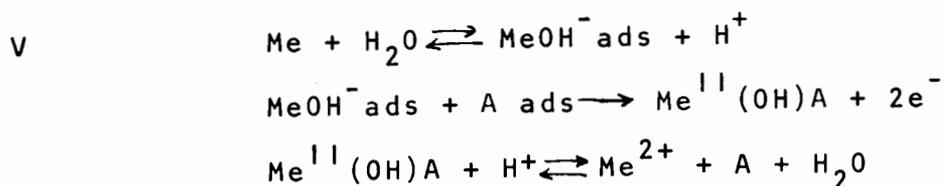
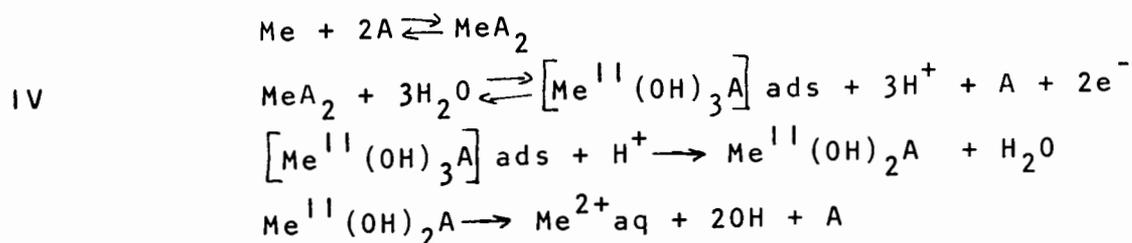
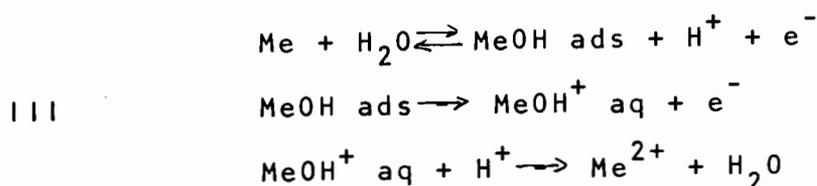
TABELA I

## Mecanismos passíveis de dissolução e passivação

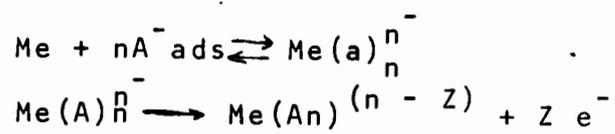
## Passivação



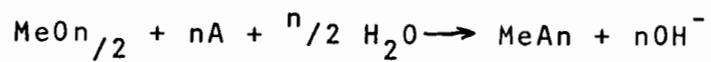
## Dissolução



VI



VII



tal, que, pela sua tendência à dissociação, facilmente poderiam levar o metal da superfície para o seio da solução. Isto não depõe contra a importância da adsorção já que os íons  $\text{Cl}^-$  devem ser atraídos para bem perto da superfície, para que ocorra ligação química.

Rimbert e Pagetti (41) revisam os possíveis mecanismos para dissolução e passivação, que aparecem na tabela I em um estudo do aço 304 em presença de  $\text{Cl}^-$ . Assim, por meio desses mecanismos, esses autores procuram explicar a existência do E de transição (fator crítico para a ocorrência de C.S.T. e já descrito no item 5 (figura 10), através do tipo de ação do ânion agressivo. Assim, para potenciais menores que o E trans, duas reações químicas competiriam: a reação de repassivação por meio de mecanismos não envolvendo a ação de ânions adsorvidos (tipo I da Tabela I), o qual reconstituirá o filme como descrito na figura 11a; e a reação de dissolução do metal (reação III da tabela I).

A medida que o potencial se torna mais nobre, a cinética da reação de repassivação cresce de forma mais pronunciada que a taxa de dissolução (figura 12) para  $E < E$  transição, de modo que a velocidade de repassivação aumenta. Com o potencial aumenta também a quantidade de ânions adsorvidos até atingir uma concentração crítica que altera os mecanismos eletroquímicos. Assim, para potenciais maiores que o de transição, pode catalisar a reação de dissolução do metal nu (reações IV, V e VI) ou causar a redissolução do filme de óxido que cresce, através da reação VII, como está descrito na figura 11c, ou alterar as propriedades físico-químicas da primeira camada promovendo um crescimento maior da camada de óxido necessária à repassivação do metal (reação II e figura 11b). Os ânions adsorvidos contribuirão para um crescimento tridimensional da camada protetora, tal que a carga para proteger o metal completamente é maior.

Assim, para  $E \geq E_{trans}$  transição, a modificação do tipo de mecanismo causará uma redução na velocidade total de repassivação, e a parte, devido à dissolução na corrente total observada, aumentará com o potencial.

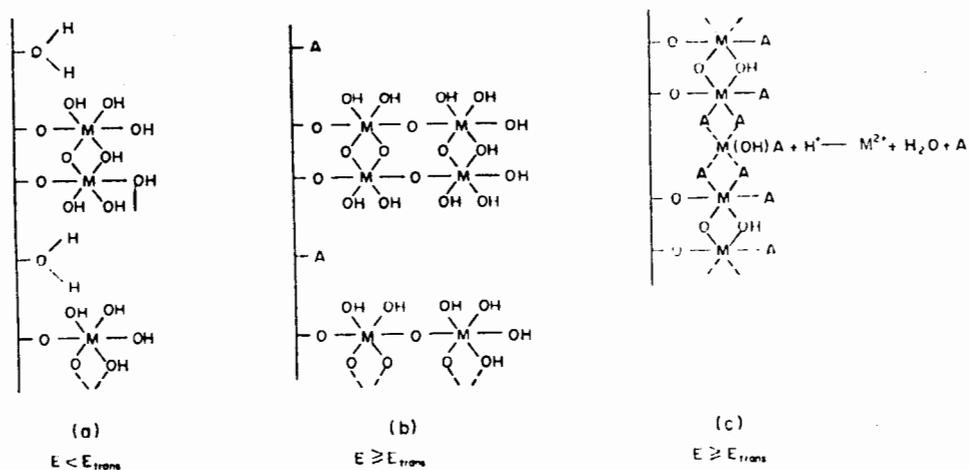


Fig. 11 - Efeitos dos ânions adsorvidos na reconstituição dos filmes protetores, em função do potencial imposto (41).

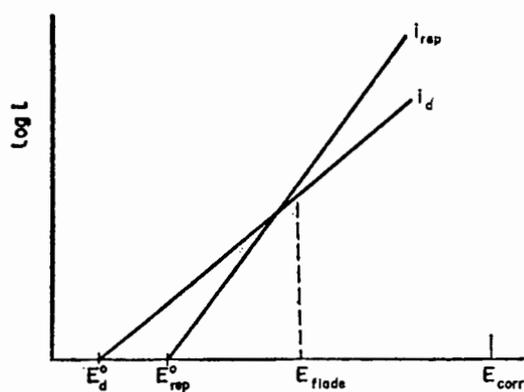


Fig. 12 - Variação esquemática da passivação parcial e reação anódica de dissolução quando  $E < E_{trans}$ . (41).

## 1-7 - Mecanismos da C.S.T.

Varias teorias já foram propostas para tentar explicar o mecanismo da C.S.T.

Assim, foi sugerido (44) que existindo no material zonas que fossem sensíveis ao ataque localizado, e tensões mecânicas perpendiculares a essas zonas, para abrir a fissura, teríamos condições para a C.S.T. se desenvolver. No entanto, as altas velocidades de propagação da trinca, dificultavam a aceitação dessa hipótese, pois seriam necessárias densidades de corrente de 1 a 2 Ampères/cm<sup>2</sup> (45). No entanto, tem-se determinado correntes dessa ordem em pites (46, 47).

Também pensou-se que a absorção de hidrogênio atômico (48), proveniente da reação catódica, levaria o material à C.S.T., ao colaborar com a tensão quando a molécula de H<sub>2</sub> se nucleasse na parte mais tensionada, ou seja, na frente da trinca. O fato é que para correntes anódicas crescentes, trincas em aço inoxidável progridem, enquanto que correntes catódicas que aumentariam a produção de H<sub>2</sub>, diminuem a velocidade de propagação da fissura.

Mesmo assim, Vaccaro et al (38), analisando o aço 304, afirmam que dependendo do grau de confinamento da trinca e da concentração de Cl<sup>-</sup>, que conferiria alto coeficiente de atividade ao hidrogênio, este poderia causar, numa zona localizada, alta fragilização.

Outra teoria foi a de Edeleanu (49), que propõe como causa da propagação da trinca, para o caso dos aços inoxidáveis, a transformação da austenita em martensita, através da tensão aplicada ou residual, que deformaria localmente a zona em frente à trinca, causando a transformação. Casos práticos em que o aço austenítico sofre C.S.T. e não se verifica essa transformação por deforma

ção são encontrados, indicando que não pode ser generalizado esse modelo (45).

Outro mecanismo (7) é aquele que supõe que a fratura seria frágil até encontrar um obstáculo, onde então a corrosão agiria através de um ataque localizado, criando nova fratura após o obstáculo (contorno de grão, inclusão, etc.).

Os produtos de corrosão sólidos dentro das fissuras, como têm um volume maior que o metal que as originou, poderiam também abrir as fissuras, provocando a fratura frágil (45). Porém, provou-se mais tarde que esse mecanismo é apenas acessório, sendo uma consequência do processo de C.S.T.

Galvele (4) mostra que têm-se procurado desenvolver mecanismos que expliquem todos os casos de C.S.T., o que viria contra a observação de certa especificidade metal-meio que existe para o aparecimento da C.S.T. Propôs ele uma interpretação da propagação da trinca da C.S.T., como uma concorrência de reações elementares, onde a mais lenta controlaria a velocidade do fenômeno. Em um grande número de sistemas metal-meio, inclusive o do aço inoxidável 304 em cloretos, foi constatado que o passo controlador da propagação da trinca é a dissolução anódica eletroquímica (32) no interior da trinca, causada pela ruptura do filme de óxido e criação de novos sítios ativos, gerados pela tensão.

Um dos mecanismos mais aceitos hoje, foi proposto inicialmente por Logan (50) e desenvolvido por Hoar e Hines (51) que, em 1958, propuseram dois estágios, sendo um o período de indução, durante o qual reações eletroquímicas levariam à corrosão sem ação substancial mecânica, onde se formaria o início da trinca e, o segundo, a propagação dessa trinca com a ajuda de fatores mecânicos, onde no vértice da trinca, o metal se deforma plasticamente de modo contínuo, rompendo a camada de óxido e expondo o metal ao meio.

Swann e Embury (52) propuseram as seguintes condições para haver C.S.T.:

- O filme superficial deve cobrir a maior parte da superfície da liga.

- O meio deve ser capaz de encorajar a corrosão por tunel.

- As propriedades mecânicas da liga devem ser tais que o filme possa ser rompido por escorregamento.

- A taxa de repassivação do filme superficial, deve ser suficientemente rápida para que a corrosão por tunel possa se localizada no degrau de escorregamento.

Nessa análise aparecem algumas dúvidas, pois o tipo de corrosão por tunel parece ser um tipo específico de corrosão, diferenciando-se da corrosão por trincas em valas, apenas no número de discordâncias que tenham passado num plano de escorregamento; também, não se pode falar em filme passivante, já que se encontra C.S.T. enquanto o metal se dissolve na zona ativa (34).

Louthan (53) publicou considerações similares a Swann e Embury, ou seja, que os movimentos das discordâncias produzem o rompimento da camada passiva, expondo o metal e causando sua rápida dissolução.

Tromans e Nutting (54), concluíram que:

- Discordâncias estáticas são pontos de reação preferencial entre metal e o meio corrosivo.

- Essa reatividade das discordâncias é incrementada pela segregação preferencial dos átomos de soluto para as discordâncias.

- Trincas nos filmes superficiais, sozinhas, não são suficientes para gerar C.S.T.

- O aspecto crítico da propagação da C.S.T. envolve

dissolução preferencial nas discordâncias.

Em interpretação posterior Smith e Staehle (34), utilizando microscópio eletrônico, mostraram que:

- Discordâncias estáticas não são quimicamente reativas.
- Não existe nenhuma constatação que indique que a difusão de soluto aumentaria a reatividade das discordâncias.
- O fator principal, na dissolução localizada e na propagação da trinca, é realmente a ruptura do filme de óxido protetor.

As discordâncias passam ao longo do plano de escorregamento, criando uma falha na superfície. Essa falha causa o aparecimento de metal nu, que irá se dissolver até que essa dissolução seja refreada por algum processo que a dificulte - figura 14. Smith e Staehle ainda colocam que a ruptura do filme superficial é um passo necessário mas não suficiente para causar C.S.T., pois muitos metais puros e ligas também apresentam o mesmo tipo de ruptura e não são suscetíveis à formação de trincas. O papel da tensão é o de causar um fluxo de discordâncias nos pontos reativos. Assim, qualquer efeito que impeça o aparecimento dos degraus de escorregamento, podem colaborar com a diminuição da velocidade de propagação da trinca, como é o caso de filmes superficiais mais resistentes mecanicamente.

As discordâncias sempre acompanham o plano (111), esse seria um fator limitante desse modelo, pois foi encontrado que a trinca segue o plano (100) (55). Smith e Staehle (34) explicam o fato dizendo que o plano (100) corta o plano (111) em dois planos também (111), assim, as discordâncias aflorariam de ambos os lados da ponta da trinca, com duas frentes ativas, portanto, fa

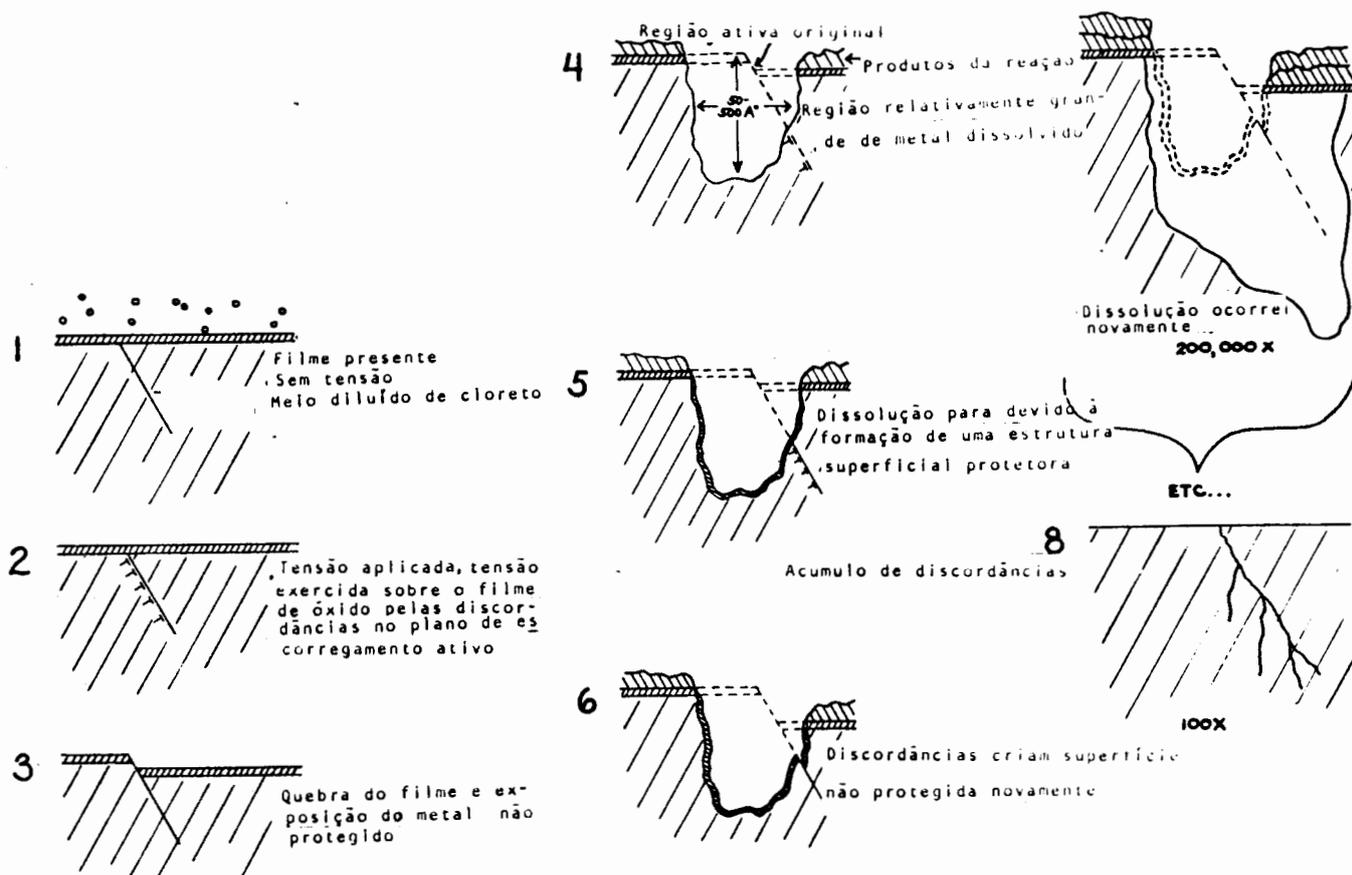


Fig. 13 - Processo esquemático para a dissolução anódica no degrau de escorregamento. Modelo proposto por Smith e Staehle (34).

zendo com que a trinca progredisse no ponto médio entre ambos, ou seja, no plano (100).

Nakayama e Takano (56), trabalhando em aço inoxidável 304, em 42% de  $MgCl_2$ , em ebulição, concluíram, através de análise no vértice da trinca que os planos de escorregamento, contendo discordâncias móveis, sofrem ataque preferencial na formação da trinca, sendo que não notaram transformação martensíticas, nem corrosão

por túnel. O plano de propagação da trinça seria o (111), enquanto a fissura se propagaria nos planos (100) ou (110), sendo esses, portanto, os planos de fratura do material.

Outra limitação proposta para o modelo de degrau de escorregamento, gerando uma zona sem filme e ativa, é que foram comprovados casos onde a tensão não atingiu a tensão de escoamento. Esse fato é também explicado por Smith e Staehle, quando lembram que as discordâncias podem se mover dentro do cristal e a tensões relativamente baixas, apesar de ainda ser desconhecida a tensão necessária para causar um degrau nos planos de escorregamento. Se essa tensão fosse calculada, poderíamos comprovar o modelo, comparando-a com a tensão mínima necessária para a ocorrência da C.S.T. o KISCC, que pode ser facilmente determinado.

Engell (20), propôs o seguinte mecanismo para o aparecimento dos degraus de escorregamento no metal. A camada superficial seria um possível obstáculo ao movimento de discordâncias pois a estrutura da rede da liga não será coerente com o reticulado do filme protetor. Além disso, essa camada será provavelmente um composto inorgânico, com estrutura ordenada, que terá muito poucos sistemas de escorregamento em relação ao metal. Esses dois fatores causarão um acúmulo de discordâncias na interface metal-camada superficial, até que a tensão criada com esse empilhamento possa romper a película.

1-8 - A influência da corrosão por pites na corrosão-sob-tensão

Hoar e Hines (51), admitiam a hipótese da existência de pites como concentradores de tensões e iniciadores da C.S.T. somente nos casos associados com corrosão intergranular.

Para o aço inoxidável 304 em meios contendo  $Cl^-$ , os autores afastam a idéia da importância do pite, sugerindo um processo de ruptura de filme com ataque preferencial nos desarranjos estruturais, como contornos de grão, contornos de subgrãos, a superfície das discordâncias e regiões tensionadas por tratamentos térmicos e mecânicos.

Szklarska - Smialowska e Lukomski (41) também concluíram que o pite não age como concentrador de tensões e iniciador da trinca quando analisaram o aço inoxidável 304 em soluções de  $MgCl_2$ ,  $HCl$  e  $H_2SO_4 + NaCl$ .

Scully (15) coloca que em ambientes muito agressivos, o pite não é um pre-requisito para a trinca, sendo que uma polarização anódica levaria ao aparecimento de mais trincas sobre o material tensionado e não pites. Já para meios menos agressivos como soluções diluídas de  $Cl^-$  em ebulição, o desenvolvimento de grandes pites é necessário para tornar o meio mais agressivo nessa zona e permitir a formação da trinca. A conclusão a que chega Scully é que o pite tem uma função primordialmente química, no sentido de aumentar a agressividade do meio no seu interior, e não como concentrador de tensões.

Scully (57), em trabalho posterior mostra um diagrama esquemático do potencial em função da velocidade de deformação, para um sistema capaz de se passivar, onde aparece C.S.T. Acima do

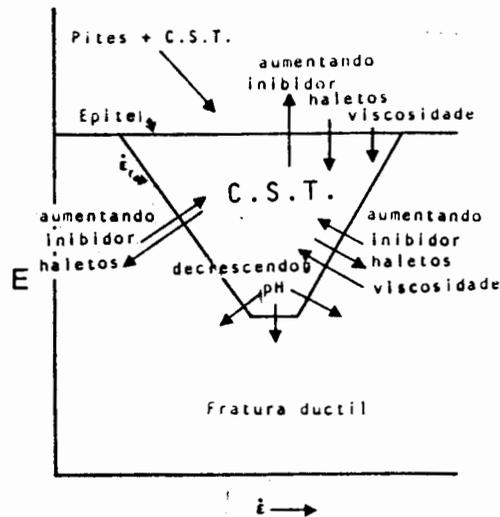


Fig. 14 - Modelo esquemático do relacionamento entre potencial e taxa de deformação na ponta da trinca, para uma solução que a passivação é possível. Variações na solução e sua influência nos limites da C.S.T. são mostradas (57).

potencial de pite aparecem C.S.T. e pite atuando juntos, mas aparece uma zona onde a C.S.T. atua sozinha. Além disso, outras variáveis são analisadas, como mostra a figura 14, onde as linhas indicam um papel conjunto da taxa de deformação e repassivação. Estas linhas variam com modificações do eletrólito (presença de inibidores, concentração, pH, viscosidade).

Brown e Beachem (58), no entanto, citam que o processo de C.S.T. na maioria das ligas começa como um ataque por pite,

antes que por uma corrosão generalizada, e que geralmente a C.S.T. não inicia até que um determinado pite cresça o suficiente para agir como concentrador de tensões.

Maier e Galvele (59) propuseram, no modelo desenvolvido pelo próprio Galvele e colaboradores (conforme descrito no item 4), uma forma de prever se uma liga, em determinado meio serão ou não, suscetível à C.S.T. no potencial de pite. Isso é mostrado nas figuras 15 e 16.

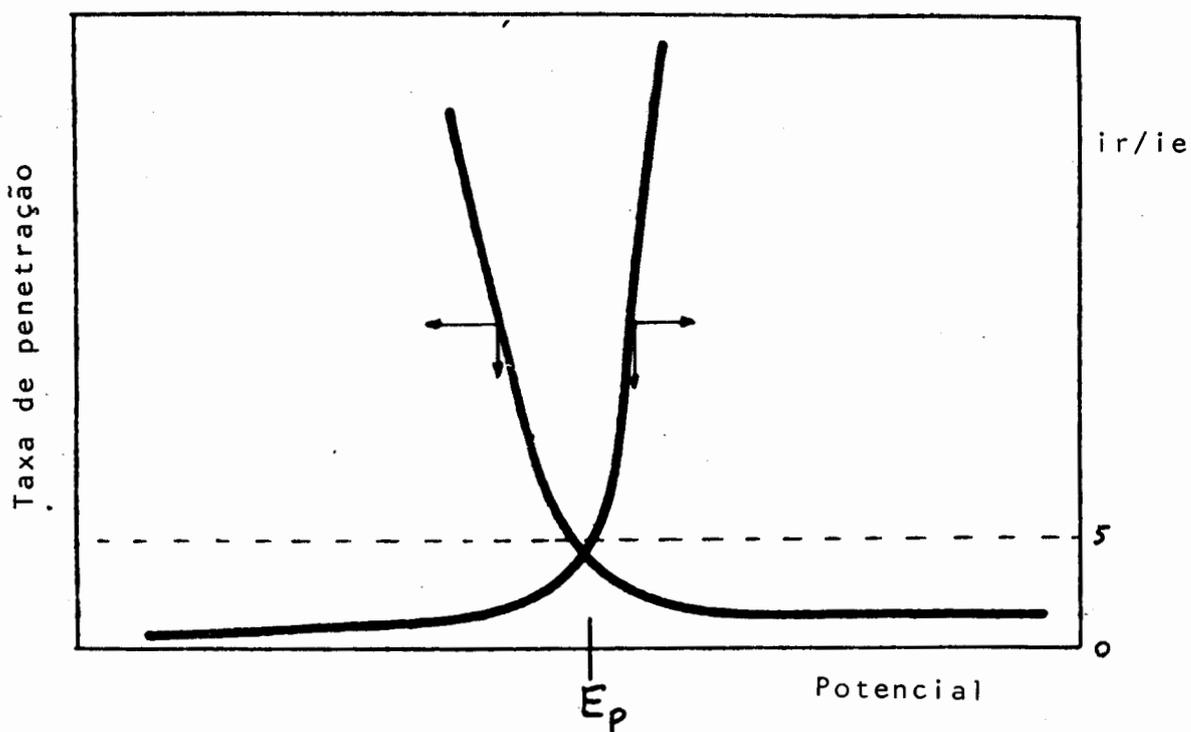


Fig. 15 - Metal imune à C.S.T. no potencial de pite (59)

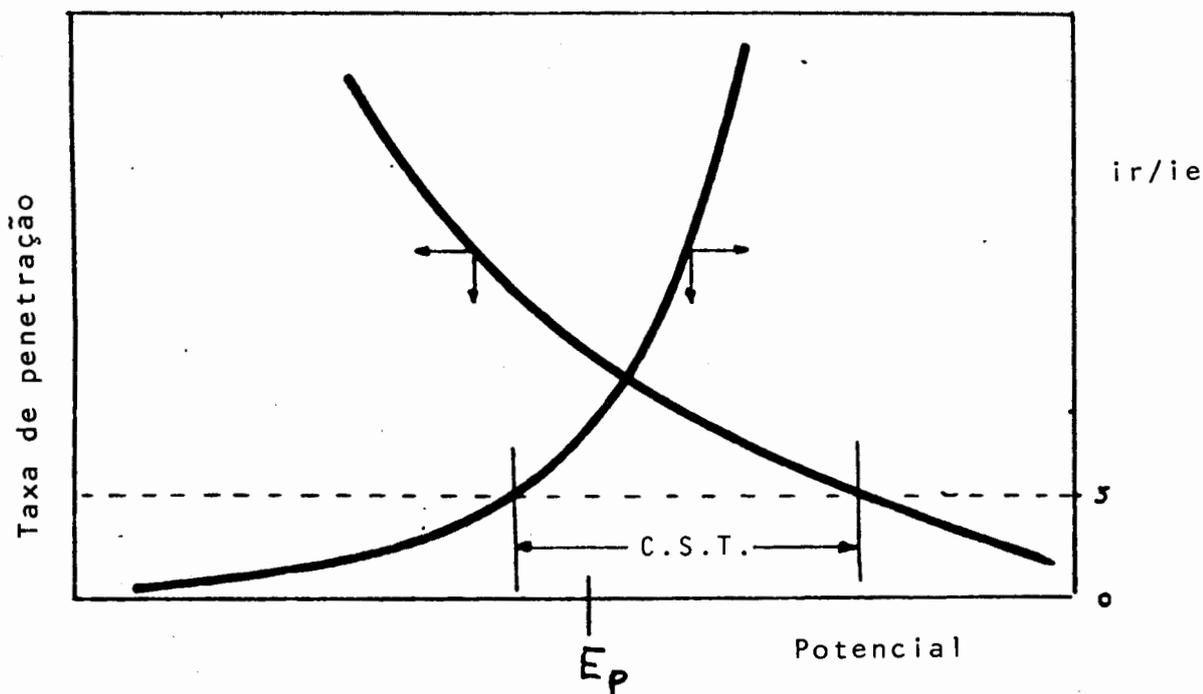


Fig. 16 - Metal suscetível à C.S.T. no potencial de pite (59).

Mattos (60), indica o início da trinca da C.S.T. como um ataque tipo pite nos degraus emergentes, no plano de escorregamento.

Um modelo de Staehle (61) separou os potenciais críticos de pite e C.S.T., considerando uma exclusão dos fenômenos, através de deformação à velocidade constante (figura 17) em aço inoxidável 304, em 0,1 N de  $H_2SO_4$  + 0,1 N NaCl

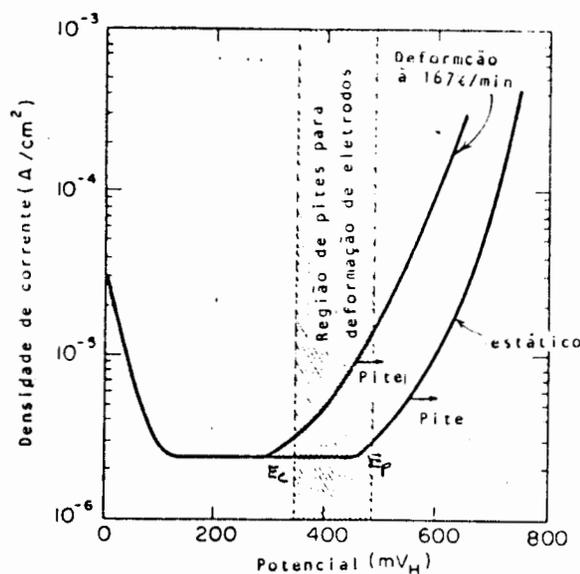


Fig. 17 - Curvas de polarização com e sem deformação do C.P. mostrando os dois potenciais críticos, um para C.S.T. outro para pite, em aço 304 em 0,1 N  $H_2SO_4$  + 0,1 N de NaCl (61).

Assim para  $E < E_c$  haveria rápida repassivação e não o correria C.S.T. Para  $E_c < E < E_p$  ocorreria C.S.T. e sendo  $E > E_p$ , onde a velocidade de repassivação seria muito lenta, apareceria corrosão por pite e não C.S.T.

Shamakian et al (14) têm pensamento semelhante, quando citam a existência de dois potenciais para o aço inoxidável em solução de  $Cl^-$ , um crítico para a C.S.T. ( $E_{cc}$ ) e outro para pite.  $E_{cc}$  estaria associado ao potencial de adsorção de uma concentração crítica de cloreto, e que não coincidiria como potencial de ruptura para pites. Contudo, tanto para pite como para corrosão em fresta, pode-se identificar dois potenciais críticos, o de quebra do filme, que seria o potencial mínimo para ocorrer a corrosão localizada e o potencial de repassivação (de proteção) mais ativo que o anterior, e seria o potencial onde existindo um ataque prévio,

poderia este continuar a se propagar. No entanto, parece não haver informações sobre o real efeito desses potenciais sobre o potencial crítico da C.S.T.

Szklarska - Smialowska e Gust (62), analisando o aço AISI 304 em  $MgCl_2$  35% e 5%, encontraram duas situações possíveis, onde trincas partindo do fundo do pite para soluções de  $MgCl_2$  menos concentrada a 40-60°C e trincas sendo geradas sobre a superfície isenta de pites, no caso de  $MgCl_2$  35% a 90°C. Já para essa concentração, a 40-60°C as trincas partiram do interior de pites, assim o tipo de início da C.S.T. está ligado a concentração de  $MgCl_2$ , temperatura, potencial e tensão, sendo que geralmente a C.S.T. vem acompanhada por pites e corrosão generalizada. No caso das trincas que se formaram sobre a superfície sem pites, essa superfície estava recoberta com produtos de corrosão, provavelmente sais e oxihidróxidos que exercem pouca proteção, permitindo um ataque nos degraus emergentes muito intenso. Os autores não admitem a hipótese do pite atuar como concentrador de tensões e assim facilitar a C.S.T. nesse trabalho.

## II - MATERIAIS, MÉTODOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS

### II.1 - Materiais Utilizados

#### II.1.A - Preparação do Corpo de Prova

Os corpos de prova empregados eram de aço AISI 304 comercial, na forma de arame de secção circular, com 0,06 cm de diâmetro, com comprimento médio de 24 cm, sendo que pelas dimensões da célula que foi utilizada, somente 18 cm permaneciam em contato com o eletrólito.

Os fios de aço inoxidável 304 sofreram tratamento térmico de solubilização, à temperatura de 1060°C ao ar, por 3 a 4 minutos, sendo em seguida temperados em água com agitação.

Não houve necessidade pela pequena espessura do fio e conseqüente pouco tempo de permanência à temperatura do tratamento, o uso de atmosfera controlada. O arame, após o tratamento, apresentava oxidação superficial mínima.

Exames metalográficos feitos no arame, antes e depois do tratamento, comprovaram a sua eficácia na disseminação dos carbonetos na matriz.

Alguns fios sofreram um leve tratamento de sensibilização, com as seguintes características:

- Temperatura de tratamento: 600°C
- Tempo de permanência na temperatura de tratamento: 15 a 18 minutos.
- Meio de resfriamento: água
- Atmosfera do forno: ar

Os arames, após o tratamento térmico, foram lixados a-tê lixa 600 e polidos eletroliticamente a uma voltagem de 20 V durante 4 min, em uma solução de ácido Perclórico a 10% em Butilcelo-solve. Eram então desengraxados consecutivamente com tricloretileno, acetona, álcool e, por fim, lavados em água destilada e secados em estufa a 50°C.

#### 11.1.B - Célula de Polarização e Máquina de Tração

Uma vista em corte longitudinal da célula de polarização de "pyrex" é mostrada na figura 18, onde seus componentes principais aparecem detalhados como segue:

- 1 - Entrada de gás
- 2 - Saída de gás
- 3 - Termômetro
- 4 - Capilar de Luggin e local para eletrodo de referên-  
cia
- 5 - Resistências para aquecimento elétrico
- 6 - Isolamento térmico de amianto
- 7 - Contra eletrodo de platina
- 8 - Rolhas de teflon
- 9 - Regulador das voltagens aplicadas às resistências  
(Controle da temperatura)
- 10 - Agarradeiras do fio, fixadas nas travessas da má-  
quina de tração

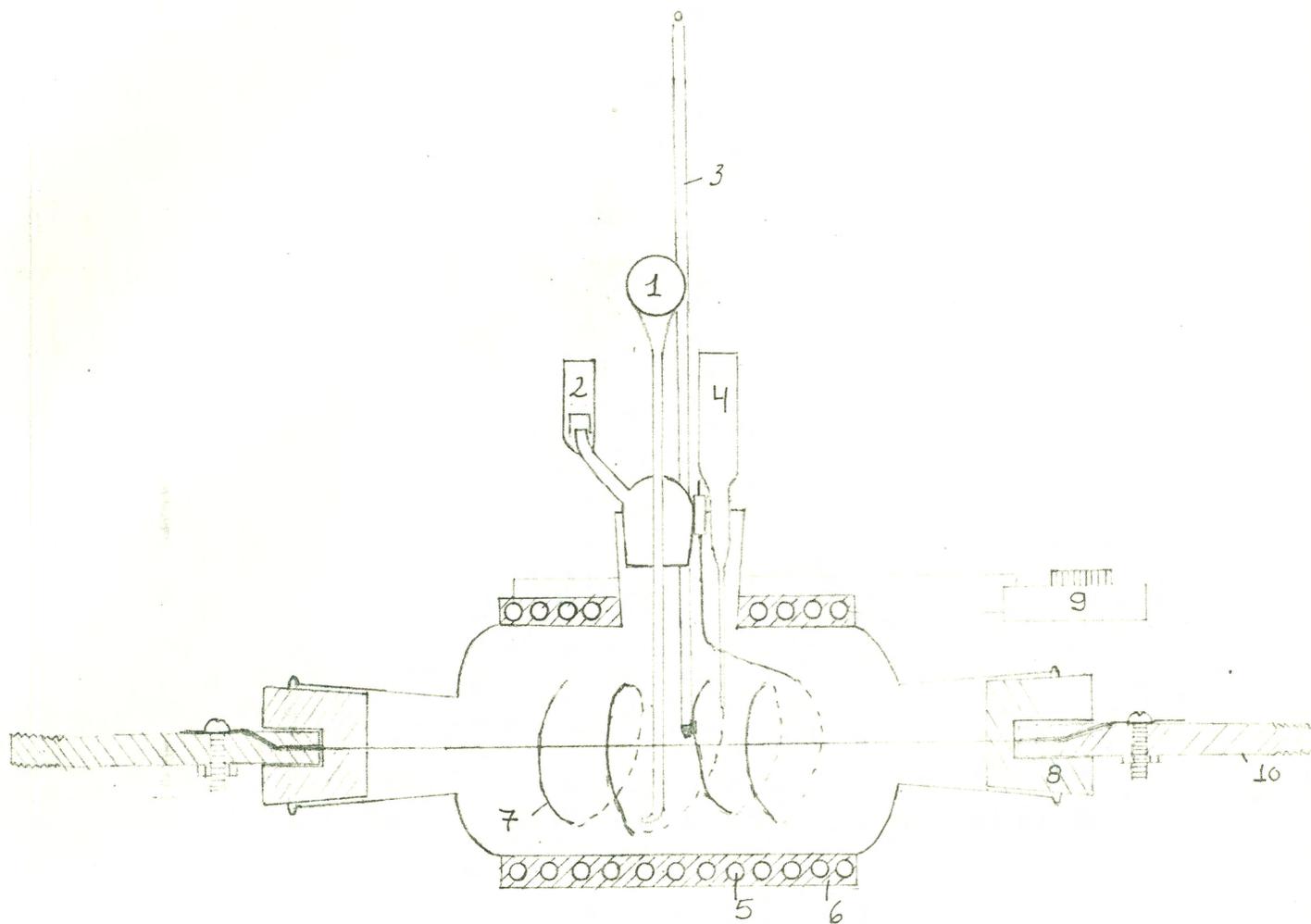


Figura 18 - Vista em corte longitudinal, esquemático, da célula de polarização utilizada.

Uma foto da célula pode ser vista na figura 20.

O eletrodo de referência utilizado em todas as condições, foi o de calomelano saturado, não se fazendo nenhuma correção nos valores de potenciais lidos em temperaturas diferentes da ambiente.

A máquina utilizada para tracionar o fio no interior da célula, descrita acima, foi projetada e construída especialmente para este fim e está detalhada no esquema apresentado na figura 19, onde aparecem seus componentes principais:

- 1 - Motor Eberle de 6 polos, 3/4 HP e 1150 rpm
- 2 - Redutor transmaq 1/25
- 3 e 4 - Rolamentos SKF S Y 504
- 5 - Barra rosqueada
- 6 - Barra transversal
- 7 - Guias
- 8 - Local para agarradeira do arame

A tração dos arames era realizada com velocidade constante de afastamento das garras, que corresponde a uma velocidade inicial de deformação de 33%/min. Os arames eram presos à máquina através de agarradeiras.

Uma foto da máquina aparece na figura 21.

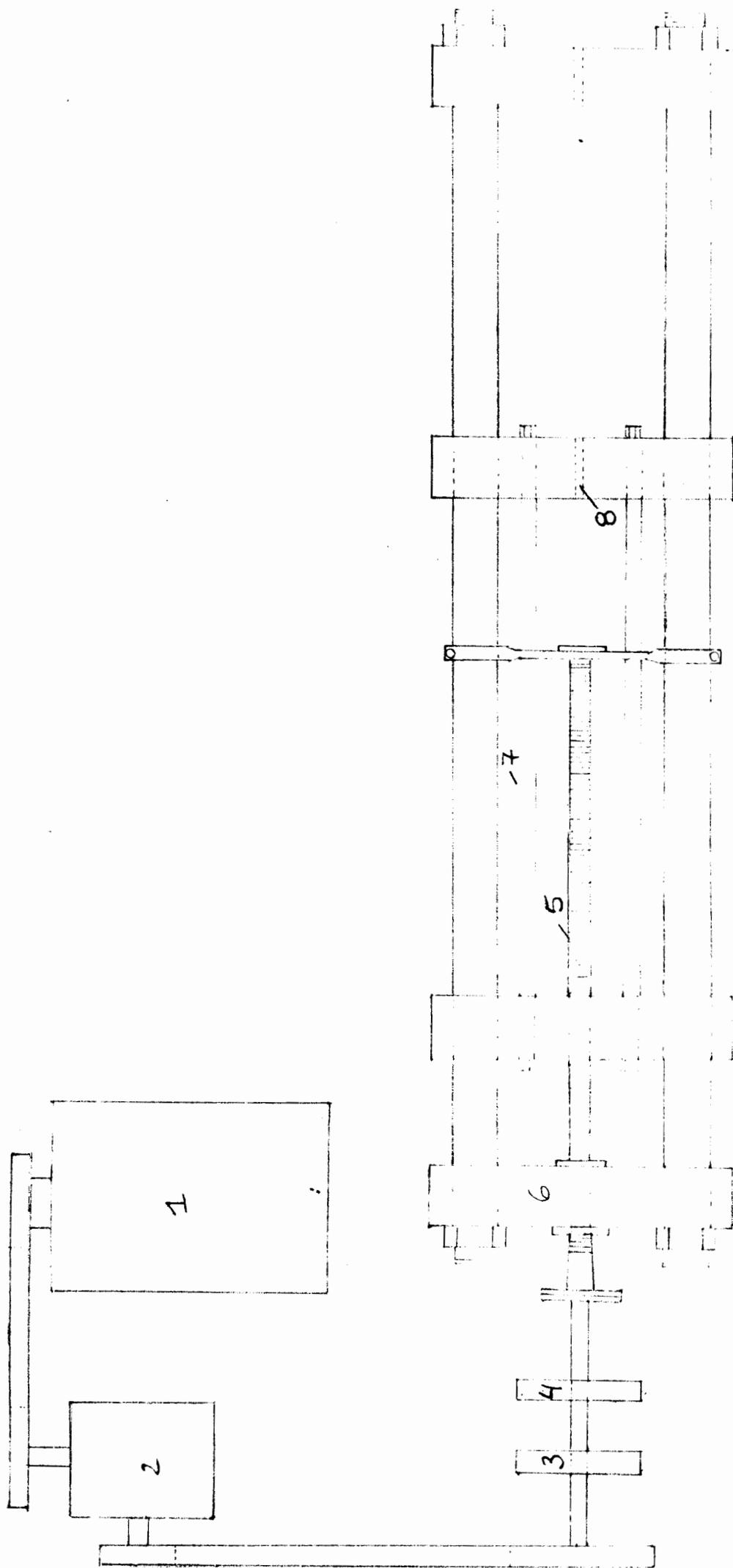


Fig. 19 - Vista superior esquemática da máquina de tração empregada.

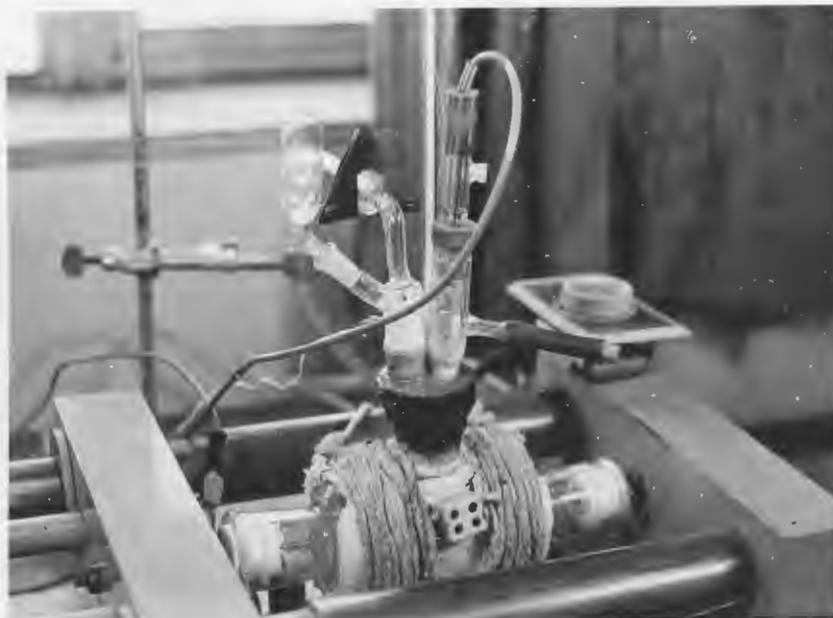


Fig. 20 - Fotografia da célula de polarização feita de pyrex

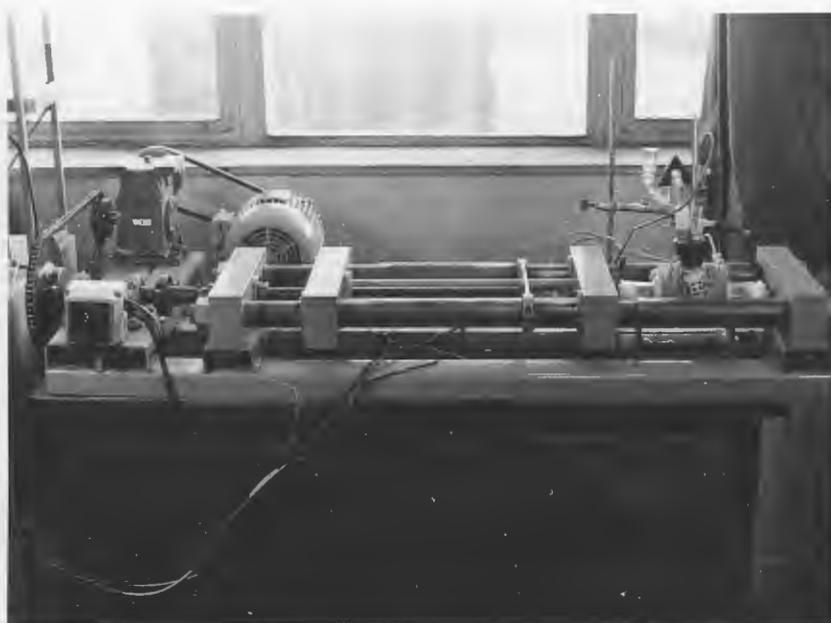


Fig. 21 - Fotografia da máquina de tração, empregada nos ensaios

### II.1.C - Eletrólitos

Os meios utilizados foram soluções aquosas contendo íons  $\text{Cl}^-$ . Utilizaram-se as seguintes soluções:

- 1N de  $\text{NaCl}$  à temperatura ambiente e a  $90^\circ\text{C}$
- 0,1N de  $\text{NaCl}$  à temperatura ambiente e a  $90^\circ\text{C}$
- 0,001N de  $\text{NaCl}$  à temperatura ambiente e a  $90^\circ\text{C}$
- 1N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1N de  $\text{NaCl}$  à temperatura ambiente
  
- $\text{MgCl}_2$  saturado a  $25^\circ\text{C}$  (35%) + 2,5% de  $\text{NaNO}_3$  a  $125^\circ\text{C}$

As três primeiras soluções (1N, 0,1N, 0,001N de  $\text{NaCl}$ ), foram utilizadas após 4 h de desarejamento, por um borbulhamento de nitrogênio de alta pureza, através da solução.

As soluções ácidas de  $\text{NaCl}$  e de  $\text{MgCl}_2$  tiveram um desarejamento de 1 h.

Na dissolução dos solutos, nas soluções, foi utilizado um agitador magnético, sendo que no caso das soluções de  $\text{MgCl}_2$  controlou-se a temperatura a  $25^\circ\text{C}$  durante a agitação.

## II.2 - Métodos Experimentais

### II.2.A - Curvas Potenciostáticas

Curvas de polarização foram realizadas com um potenciostato Princeton Applied Research, Modelo 173 com "plug-in" para medida de corrente ou seu logaritmo, sendo estes valores registrados num registrador E.C.B., modelo R.B, 102.

O potencial foi alterado de 20 em 20 mV e mantido no mesmo valor por 5 minutos.

#### 11.2.B - Curvas Cronogalvanométricas

Um valor de potencial escolhido para o teste era aplicado, sendo a corrente então registrada durante 1 h. A seguir, o fio era tracionado a uma taxa aproximadamente constante de 33,3%/min até um total em média de 40% de alongamento.

O material raramente atingia a ruptura com esta deformação, a não ser que apresentasse alguma falha estrutural ou mecânica ou, ainda, se as condições eram tais que a corrosão alta o suficiente no tempo de duração do teste, para reduzir muito a secção transversal. Na maioria dos testes, no entanto, não há a formação de qualquer trinca visível, portanto analisa-se, fundamentalmente, as condições do sistema metal-meio, no início de um possível ataque localizado. Com o registro das correntes antes da tração e durante as mesmas, pode-se criar gráficos potencial-corrente para os vários potenciais testados, desde que se escolha uma determinada deformação total padrão para todos os potenciais. Escolheu-se a deformação de 30% e dos valores correspondentes de corrente, calculou-se a corrente no metal nu para os vários potenciais, pelo método já descrito no capítulo 1 (item 4).

Nos testes feitos a quente a célula e a solução eram inicialmente, antes da aplicação dos potenciais, aquecidas à temperatura desejada, sendo esta controlada pela variação da voltagem aplicada nas resistências de aquecimento da célula.

### 11.2.C - Curvas Potenciodinâmicas

Foram feitas curvas potenciodinâmicas em presença de tração e também com o material estático, com velocidades altas de varredura de potenciais (10 mV/seg e maiores).

Os corpos de prova eram inicialmente levados a -600 mVecs ou -900 mVecs para redução catódica do filme, quando então se inicia a varredura de potenciais através de um EGEC PARC MODELO 175 Programador Universal acoplado ao potenciostato já citado. Os equipamentos empregados aparecem na figura 22.

Para obter os valores de potenciais em função do tempo, nos testes, foi feita uma correlação entre a velocidade de varredura do potencial e a velocidade de avanço do papel do registrador, obtendo-se resultados satisfatórios, já que ambos são razoavelmente constantes. Para obter-se a taxa de deformação, utilizou-se uma relação similar entre a velocidade de afastamento das garras da máquina, que também é razoavelmente constante e a velocidade do papel no registrador.

Nesses testes, a tração foi utilizada de forma a ver-se sua influência nas curvas de polarização potenciodinâmicas, em termos apenas qualitativos.



Fig. 22 - Fotografia dos equipamentos utilizados nas curvas de polarização.

### 11.3. - Resultados

#### 11.3.A Curvas Potenciostáticas

##### 11.3.A.1 - Temperatura ambiente

Nas figuras 23, 24, 25 estão representadas, para as concentrações de 1N, 0,1N e 0,001N de NaCl, a temperatura ambiente, os valores das correntes no metal nu a 30% de deformação (essa densidade de corrente será tratada por in nesse trabalho), no metal estático, em função do potencial e as curvas de polarização potenciostáticas. Considerou-se a curva do metal estático como sendo o registro da densidade de corrente durante 1 h no mesmo potencial antes da tração do C.P. para que as condições superficiais se aproximem do equilíbrio. Nota-se um valor da ordem de 100 vezes maior para a corren

te no metal nu que para as outras duas curvas. Na figura 23 vê-se para NaCl 1N comparações do comportamento do material sensibilizado e não sensibilizado; apresentaram valores próximos de corrente com diferenças sensíveis apenas no Epíte, ou de aumento brusco de corrente, para o fio tracionado. Curvas do mesmo tipo aparecem na figura 26, para a solução de 1N  $H_2SO_4$  + 0,1N de NaCl à temperatura ambiente.

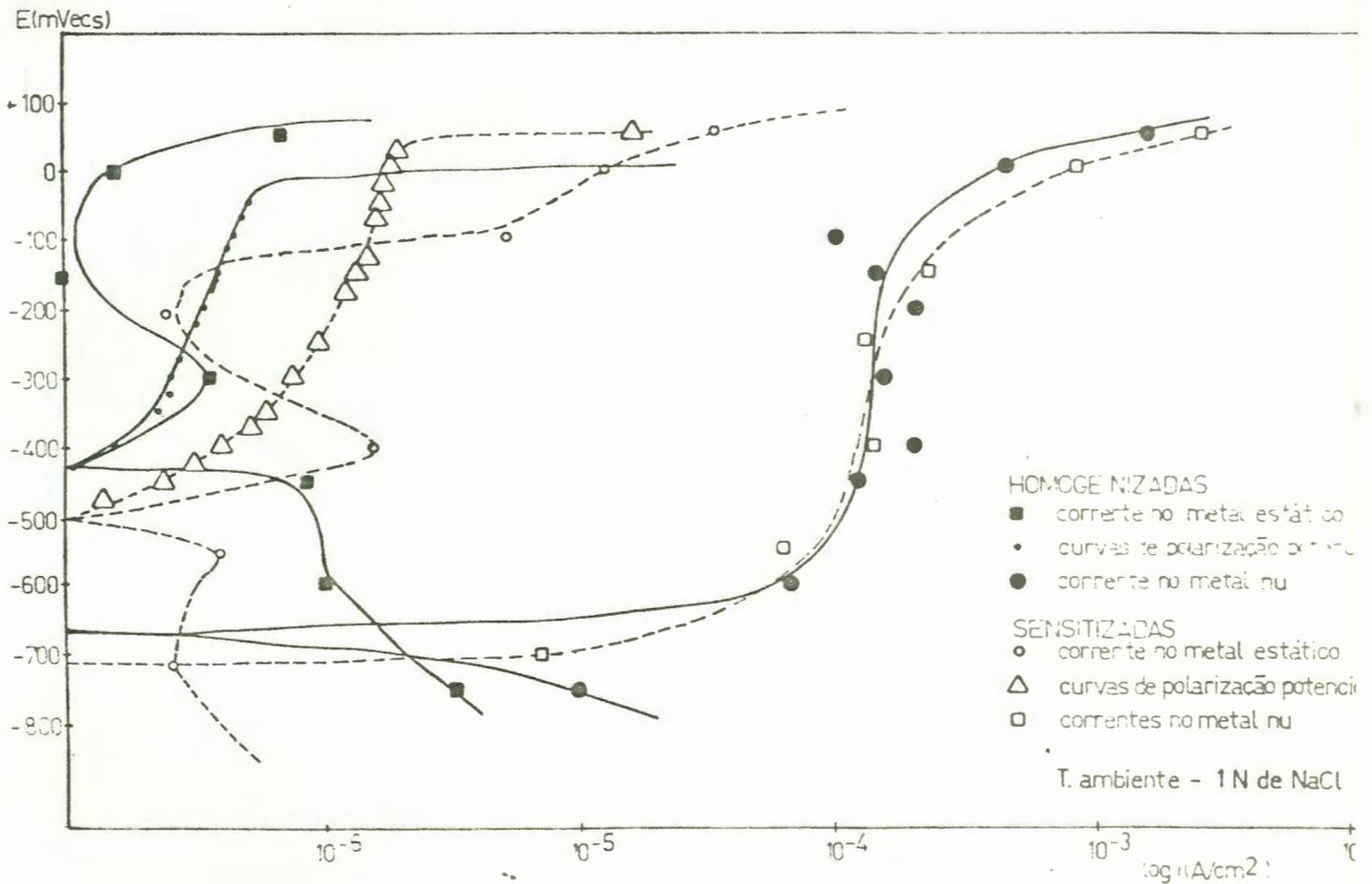


Fig. 23 - Curvas de polarização potenciostática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 solubilizado e sensibilizado em 1 N de NaCl à temperatura ambiente.

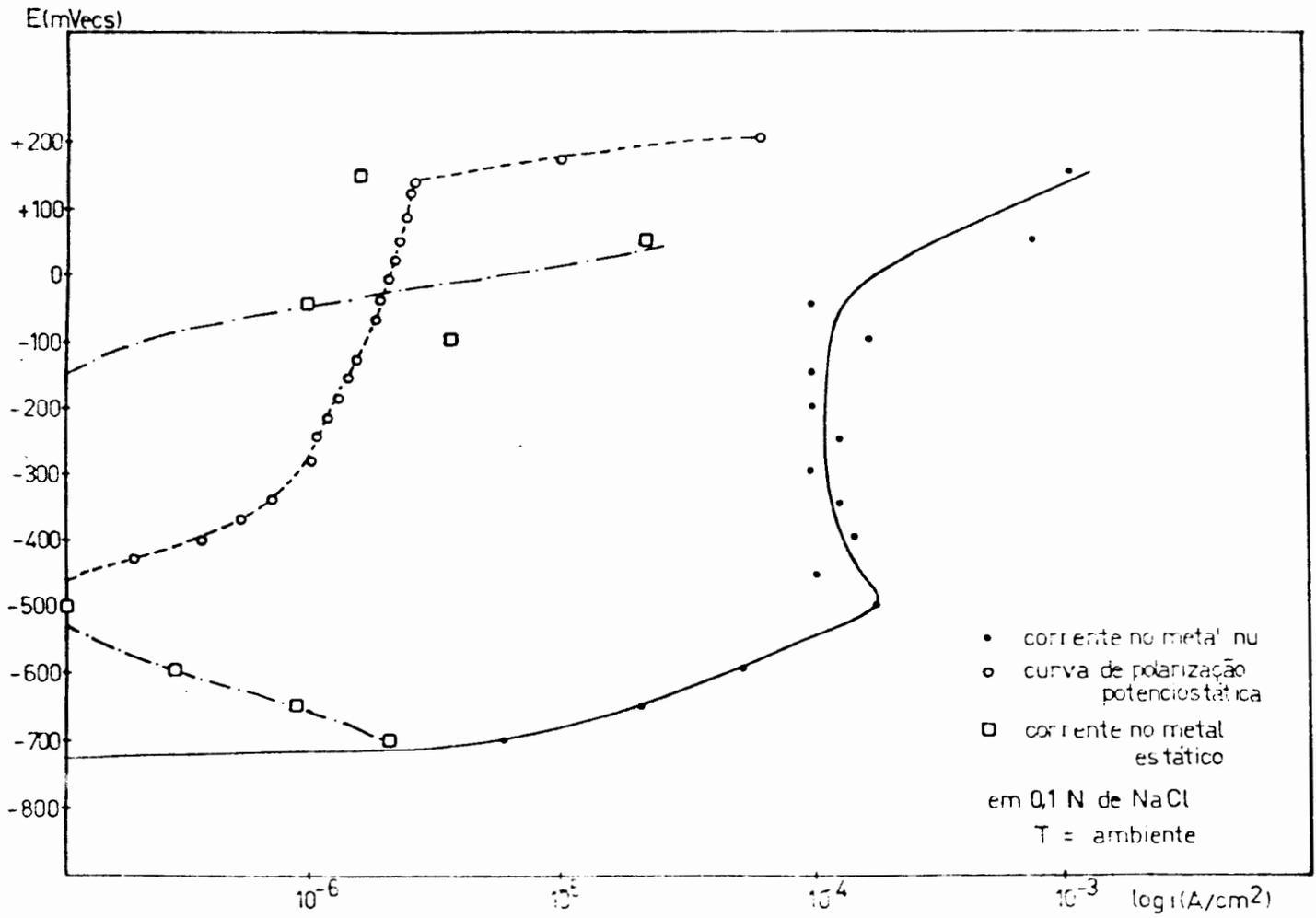


Fig. 24 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl à temperatura ambiente.

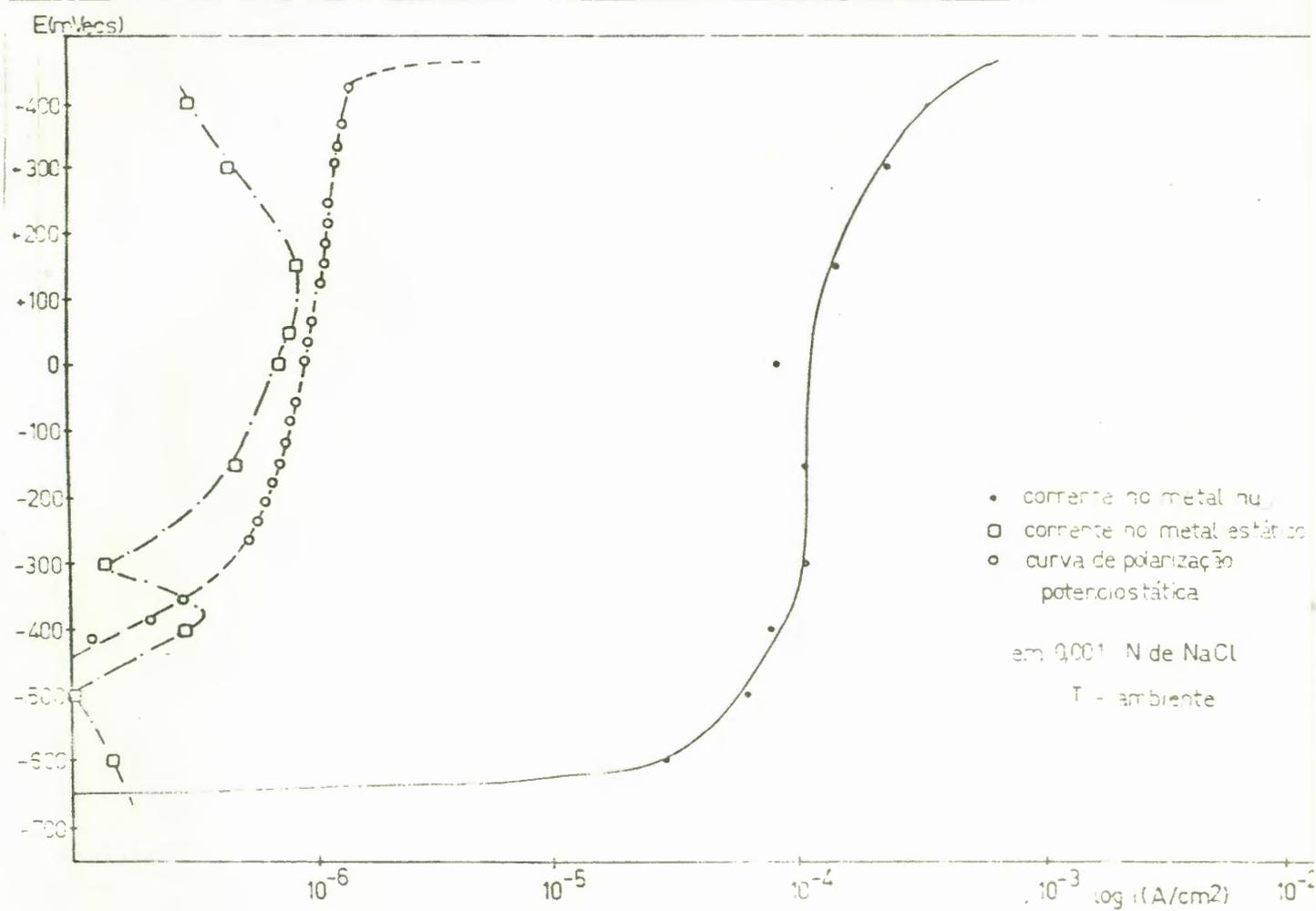


Fig. 25 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,001 N de NaCl à temperatura ambiente.

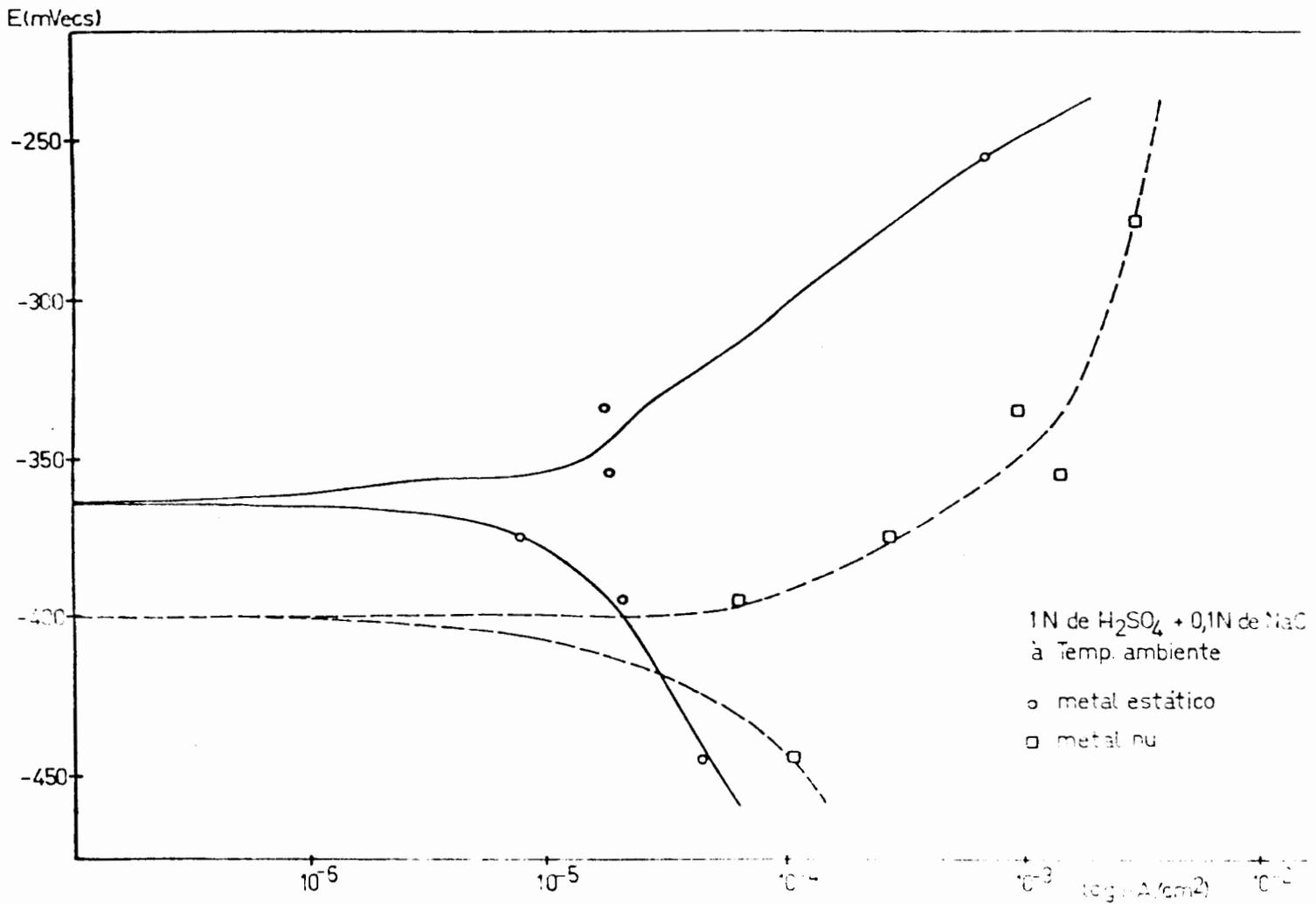


Fig. 26 - Curvas de polarização para o metal estático e para o metal nu, a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 1 N de  $H_2SO_4$  de NaCl - à temperatura ambiente na zona "ativa".

### 11.3.A.2 - Temperatura de 90°C

Nas figuras 27, 28, 29, aparecem as curvas nas mesmas concentrações de NaCl (1N; 0,1N; e 0,001N), mas à temperatura de 90°C, sendo que na figura 30 representa-se o comportamento do material sensitizado.

A 1 N, a essa temperatura (figura 27), o aço 304 apresentou uma zona "ativa" nítida por volta de -430 mV, sendo que as outras concentrações não a apresentam. Na curva para o metal estático, a -450 mV aparecem 3 pontos. Os dois valores de densidade de corrente menores, são catódicos, enquanto o ponto escolhido para a passagem da curva apresenta valor ainda anódico, talvez por um melhor desarejamento desse teste. O aparecimento de uma zona "ativa" nesta concentração é função direta do desarejamento, pois certos testes com a solução mal desarejada nesse potencial, não apresentaram comportamento similar ao de uma zona "ativa", sendo essa mascarada pela corrente catódica. As outras concentrações, provavelmente, têm sua zona ativa com densidades de corrente críticas de passivação bem menores tal que poderiam ser encobertas pela corrente catódica. As correntes parecem diminuir com a concentração de  $Cl^-$ .

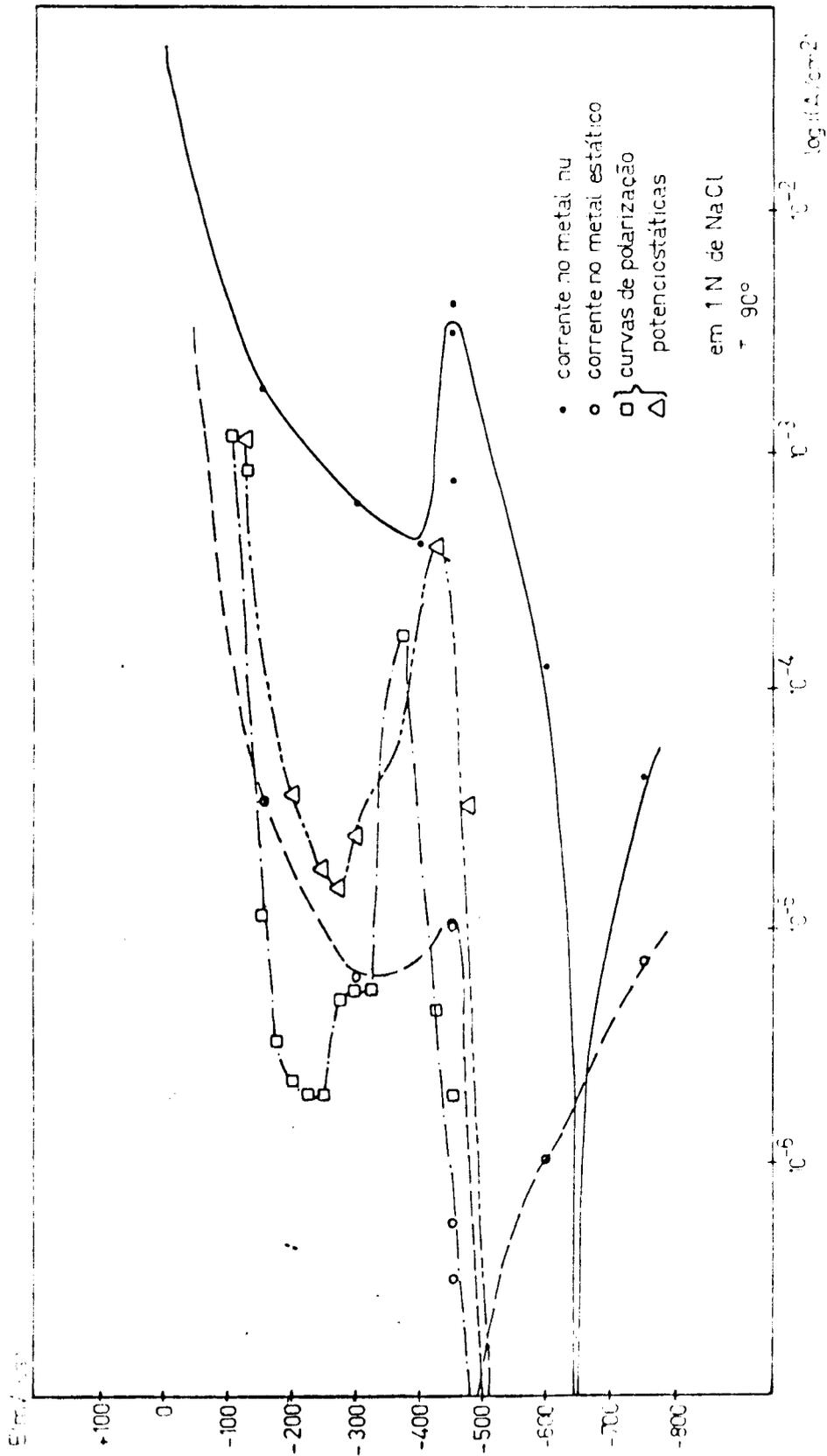


Fig. 27 - Curvas de polarização potenciostática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl a 90°C

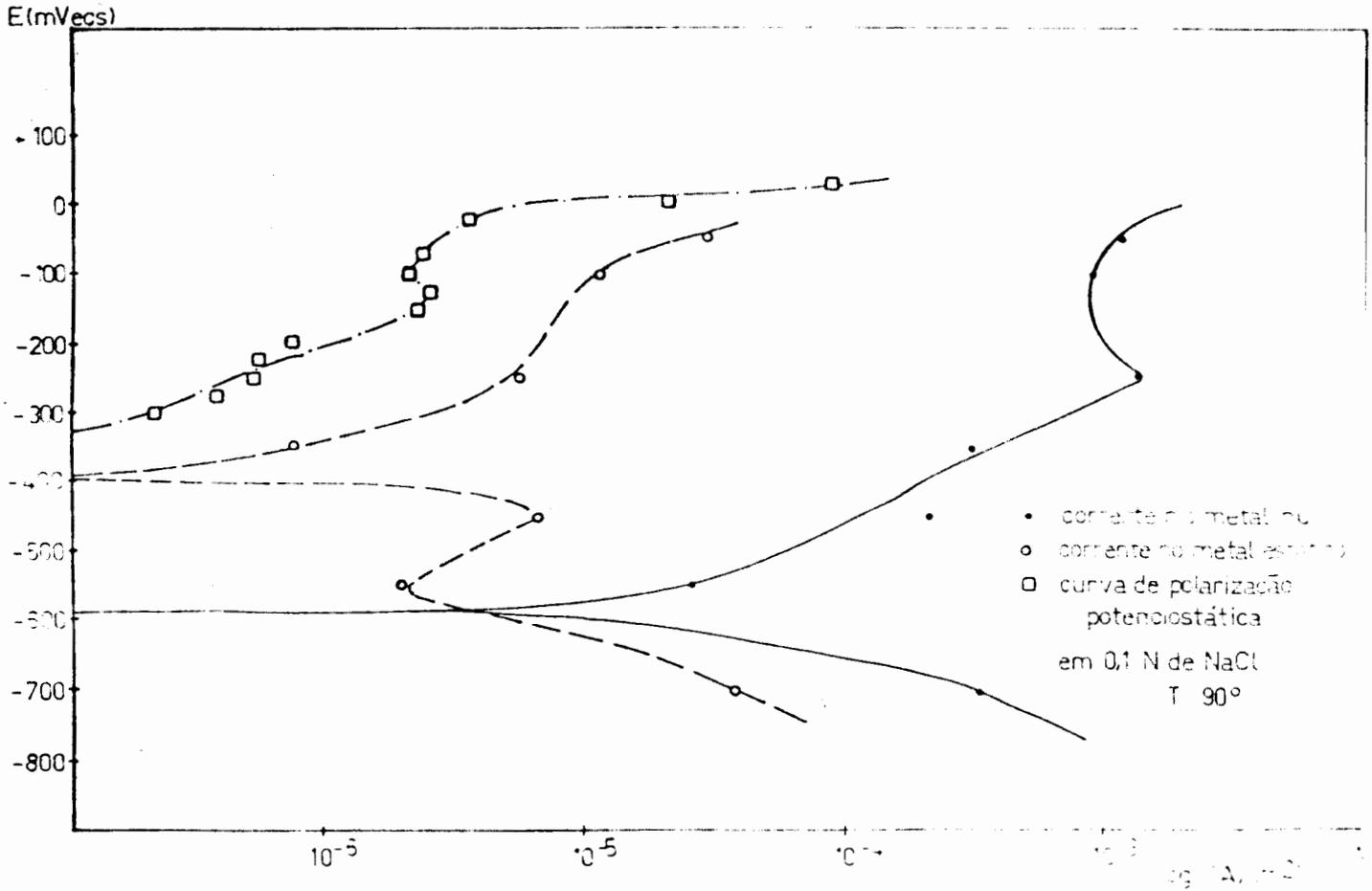


Fig. 28 - Curvas de polarização potencioestática, para o metal estático, e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C.

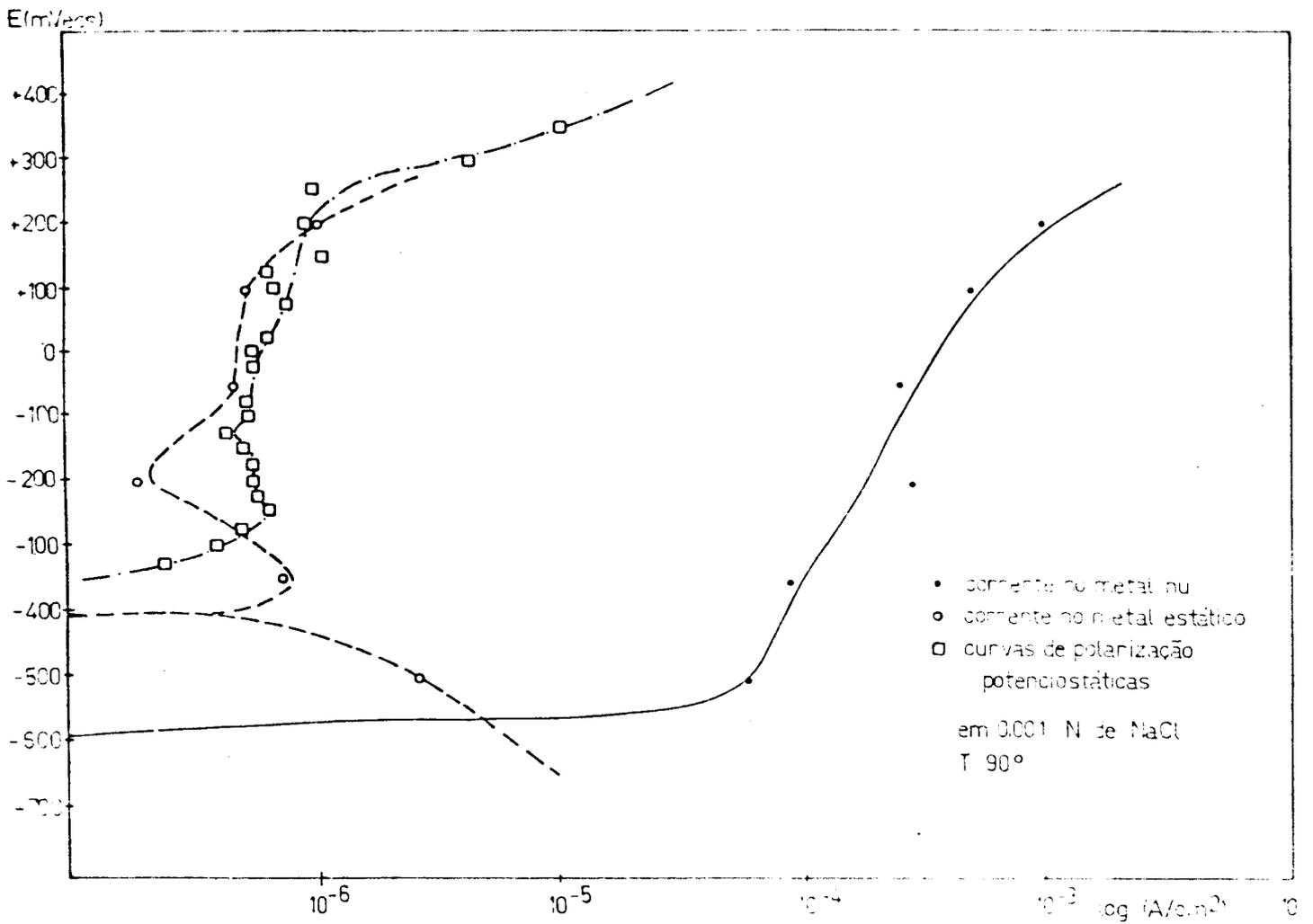


Fig. 29 - Curvas de polarização potenciostática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação para o aço AISI 304 em 0,001 N de NaCl a 90°C.

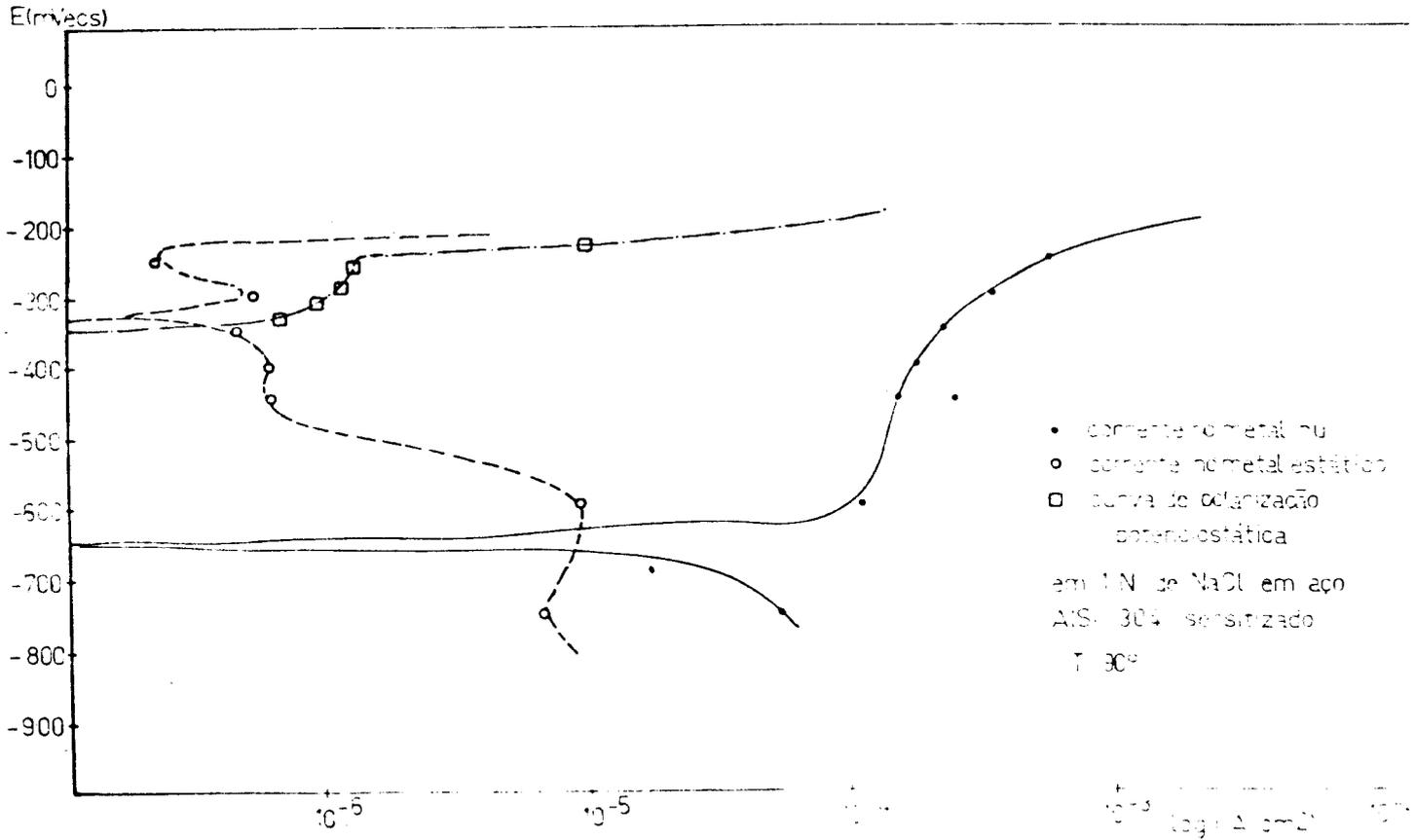


Fig. 30 - Curvas de polarização potenciostática, para o metal estático e para o metal nu a 30% de deformação, para o aço AISI 304 sensibilizado em 1 N de NaCl a 90°C.

## 11-3-B - Curvas Cronogalvanométricas

Nas figuras 31, 32, 33, 34 e 35, estão registradas as variações das correntes em função do tempo antes da tração no período de 1 h após a aplicação do potencial e durante a tração do C.P., sob o mesmo potencial aplicado. Para as concentrações de 1 N e 0,1 N a 90°C e para 1 N de  $H_2SO_4$  + 0,1 N de NaCl aparecem as correntes com o C.P. estático e submetido à tração, enquanto para 1 N, 0,001 N e 0,1 N à temperatura ambiente, apresenta-se somente o comportamento da corrente sob tração, por ser mais significativo, uma vez que a corrente durante a aplicação do metal estático era praticamente constante. Nessas curvas nota-se o aparecimento de um potencial acima do qual o comportamento da corrente é diferente, havendo decréscimo dela com o tempo. Esse potencial de transição parece variar com a concentração de  $Cl^-$ . Não aparece esta variação para o meio ácido (1 N de  $H_2SO_4$  + 0,1 N de NaCl), pois trabalhou-se dentro da zona ativa desse sistema.

Nestes gráficos, como têm fins comparativos, foram usadas as correntes totais, uma vez que não teria sentido usar densidade de corrente durante a tração do arame, pois a corrente total gerada seria fruto do aumento em determinadas zonas ou romperia o filme passivo. As demais zonas, ainda recobertas pelo filme, permaneceriam com a mesma corrente anterior à tração, assim sendo, não se poderia dividir àquela corrente pela área do fio.

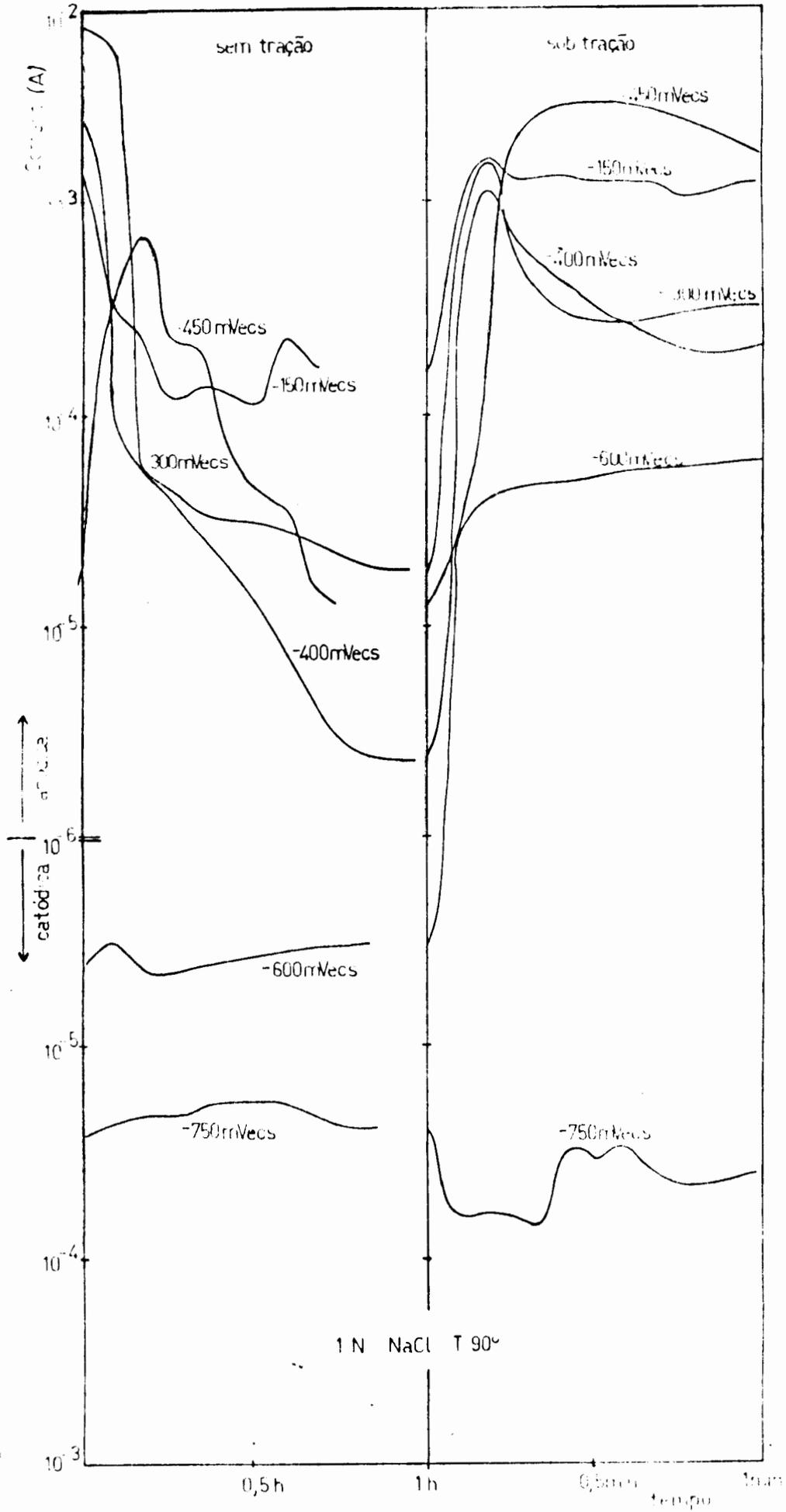


Fig. 31 - Variações da corrente em função do tempo para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl a 90°C, em diversos potenciais

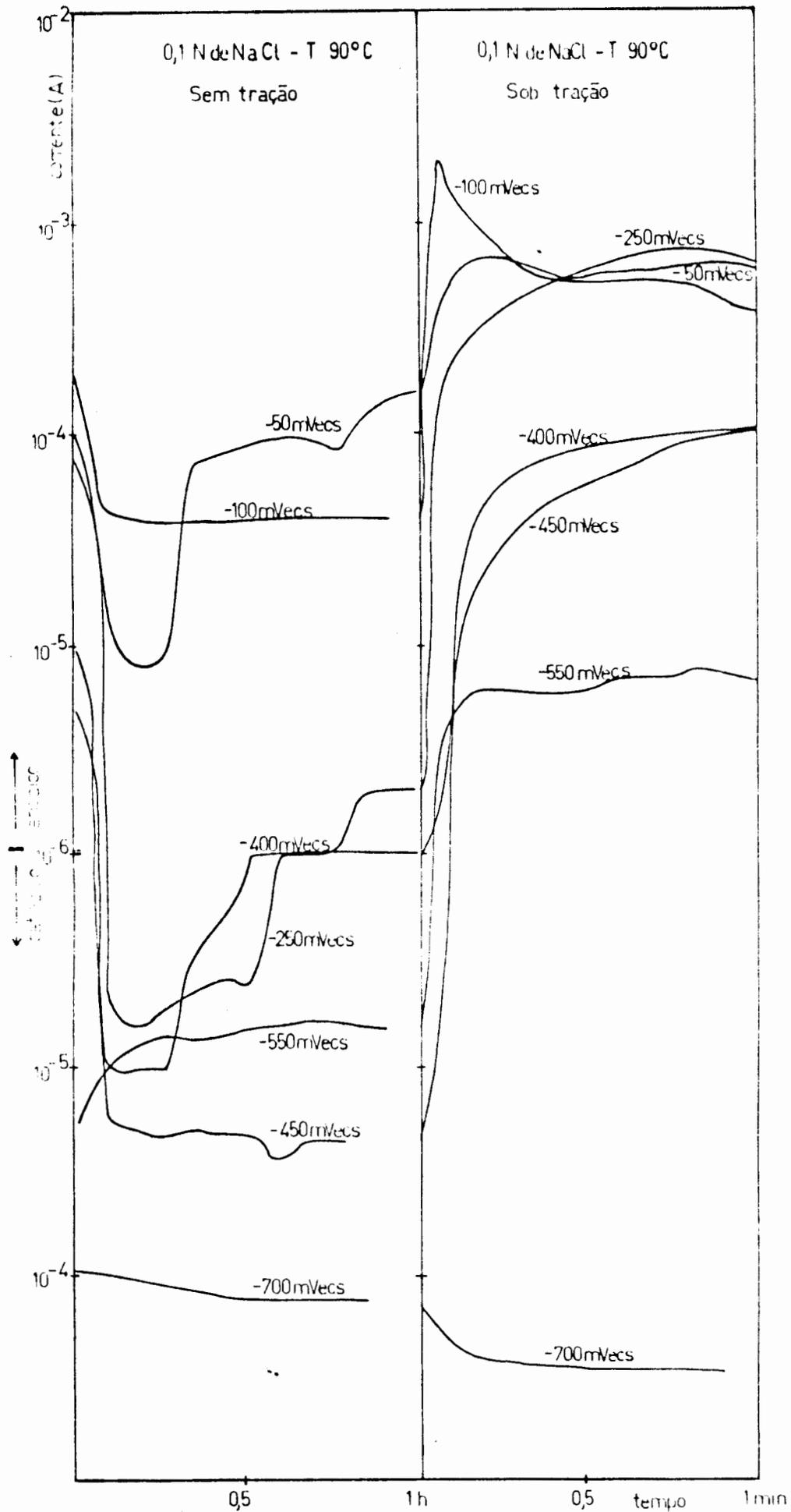


Fig. 32 - Variações da corrente em função do tempo para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C, em diversos potenciais.

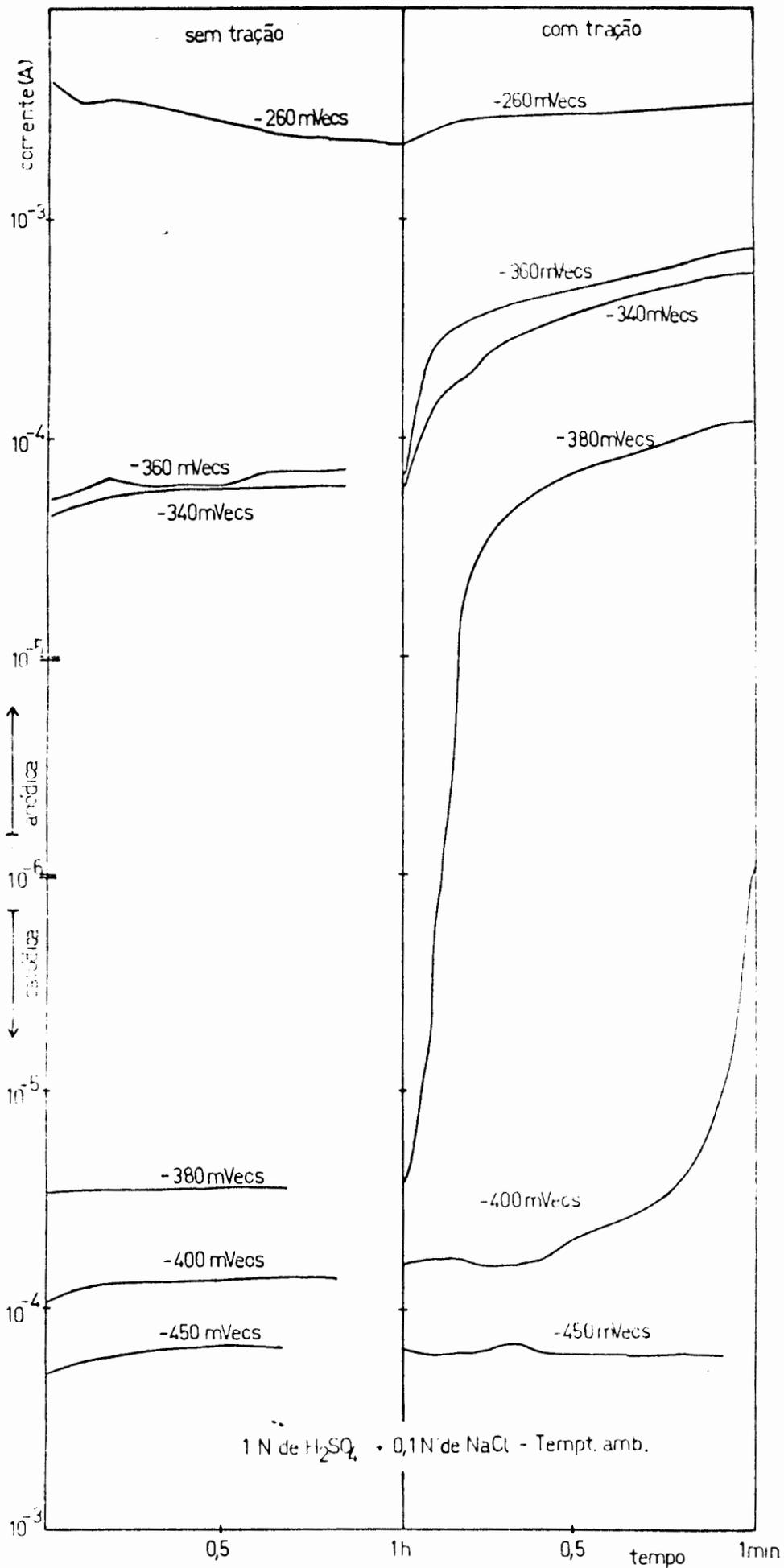


Fig. 33 - Variações da corrente em função do tempo, para o metal estático, e com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 1 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 N de NaCl à temperatura ambiente, em diversos potenciais.

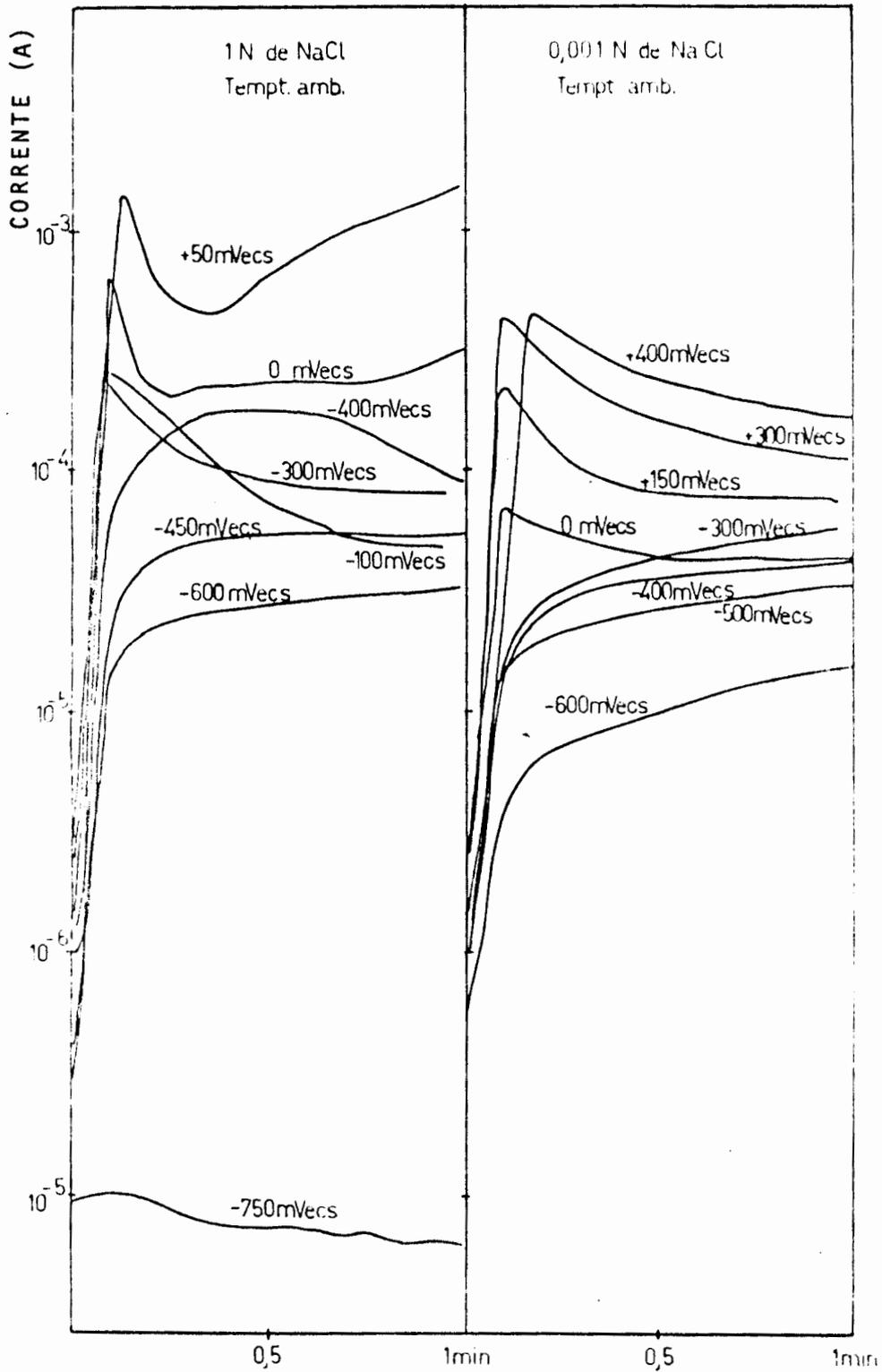


Fig. 34 - Variações da corrente em função do tempo, com o metal sen do tracionado, para o aço AISI 304 em 1 N e 0,001 N à temperatura ambiente, em diversos potenciais.

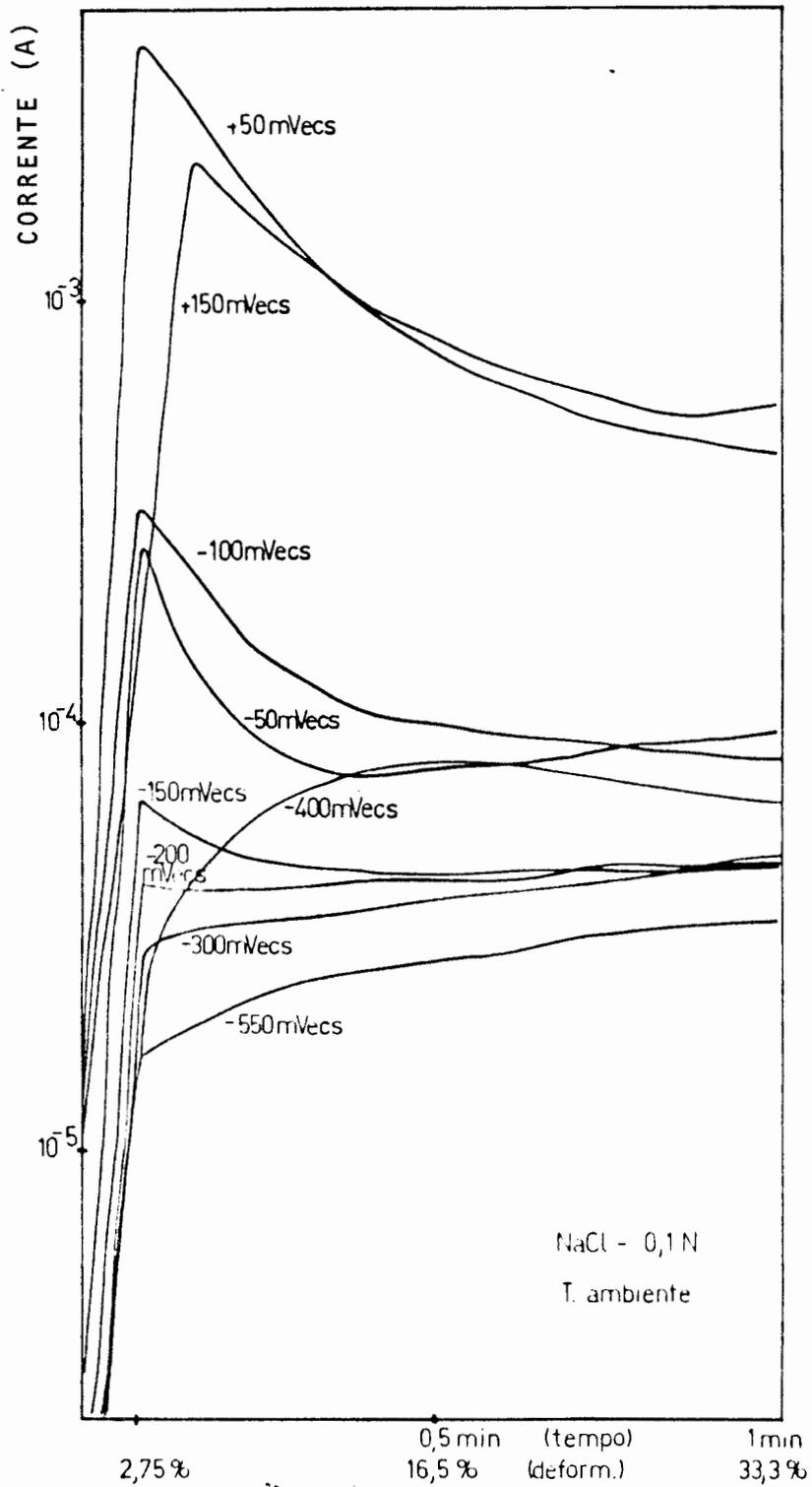


Fig. 35 - Variações da corrente em função do tempo, com o metal sendo tracionado, para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl à temperatura ambiente, em diversos potenciais.

### 11.3.C - Curvas potenciodinâmicas .

As curvas potenciodinâmicas, executadas com velocidade de varredura de 10 mV/seg foram realizadas para os seguintes meios: 1 N a 90°C (figura 36), 0,1 N a 90°C (figuras 37 e 38), 1 N a 90°C com o aço 304 sensitizado (figura 39) e em 1 N à temperatura ambiente (figura 40). Na maioria das curvas se partiu, tanto de -600 como de -900mVecs, com o intuito de tentar reduzir o filme superficial e obter valores mais reais para a corrente no metal sem filme. Em todas as concentrações, realizaram-se curvas potenciodinâmicas, simultaneamente com a tração do C.P., para ver-se em termos qualitativos, qual o efeito desta sobre o tipo de filme formado.

Pode-se ver que a curva feita a 1 N vinda de -900 mV a aproxima-se da curva calculada de in (a 30% de deformação). Com a intenção de tentar obter o mesmo resultado para 0,1 N a 90°C e 1 N à temperatura ambiente, aumentou-se a velocidade de varredura do potencial até à velocidade de 100 mV/seg para 0,1 N a 90°C (figura 41) onde, feito o ensaio com tração nessa velocidade, obteve-se diferenças mínimas nas curvas, sendo ambas parecidas com a curva calculada para in. Aparentemente, essas curvas aproximam-se quando a tração não exerce influência sobre a curva potenciodinâmica.

Para NaCl 1 N à temperatura ambiente, as curvas aproximam-se para uma velocidade de 200 mV/seg (figura 42).

Fez-se, também, curvas potenciodinâmicas em soluções de  $MgCl_2$  e com  $NaNO_3$  com a finalidade de determinar potenciais críticos para pite e para C.S.T., com o auxílio da tração do C.P. durante a curva potenciodinâmica. Os resultados encontram-se na figura 43.

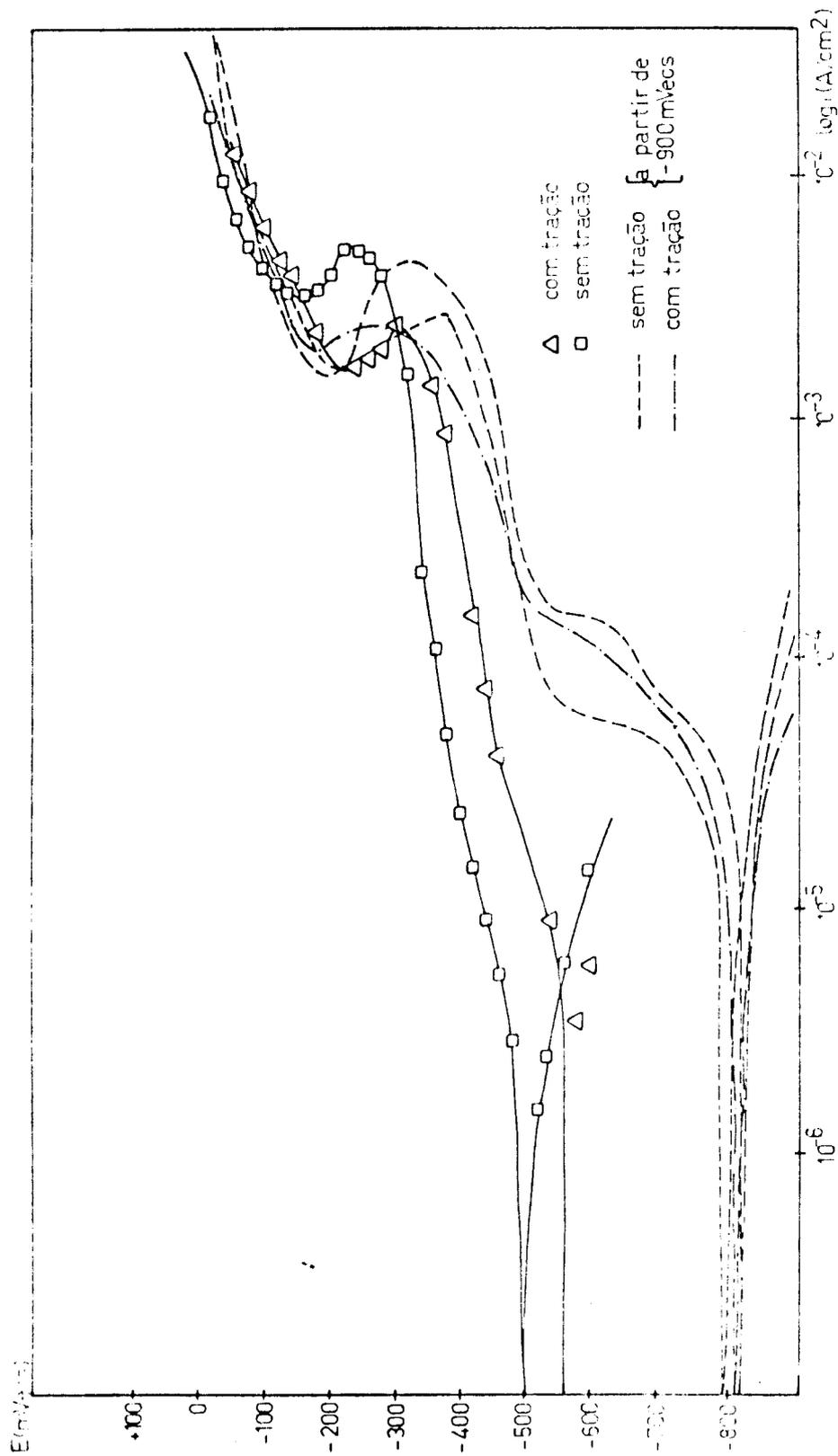


Fig. 36 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl a 90°C. Velocidade de varre dura 10 mV/seg, partindo de -600 e -900 mVacs.

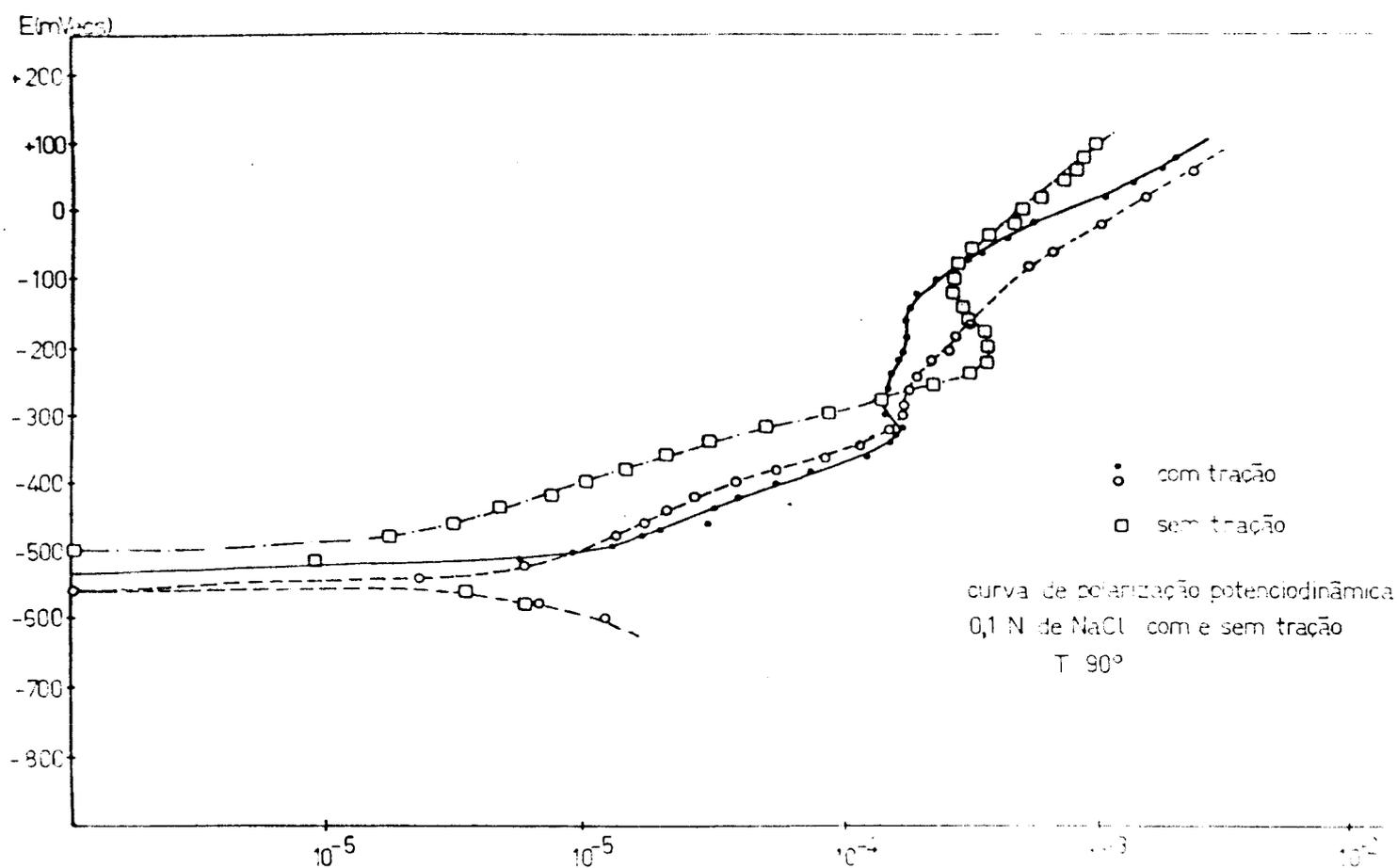


Fig. 37 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura 10 mV/sec, partindo de -600 mVecs.

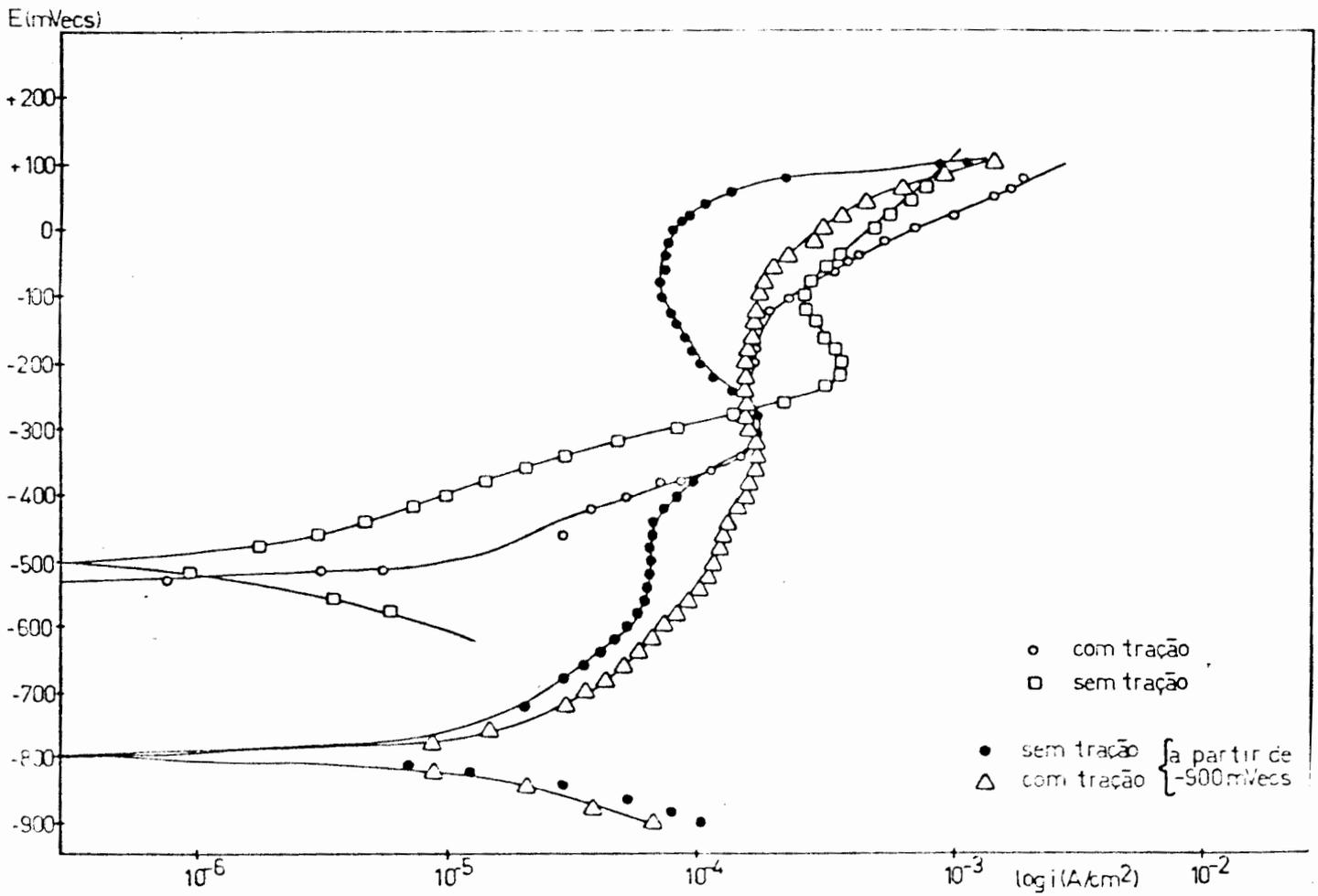


Fig. 38 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura 10 mV/seg, partindo de -600 e -900 mVecs.

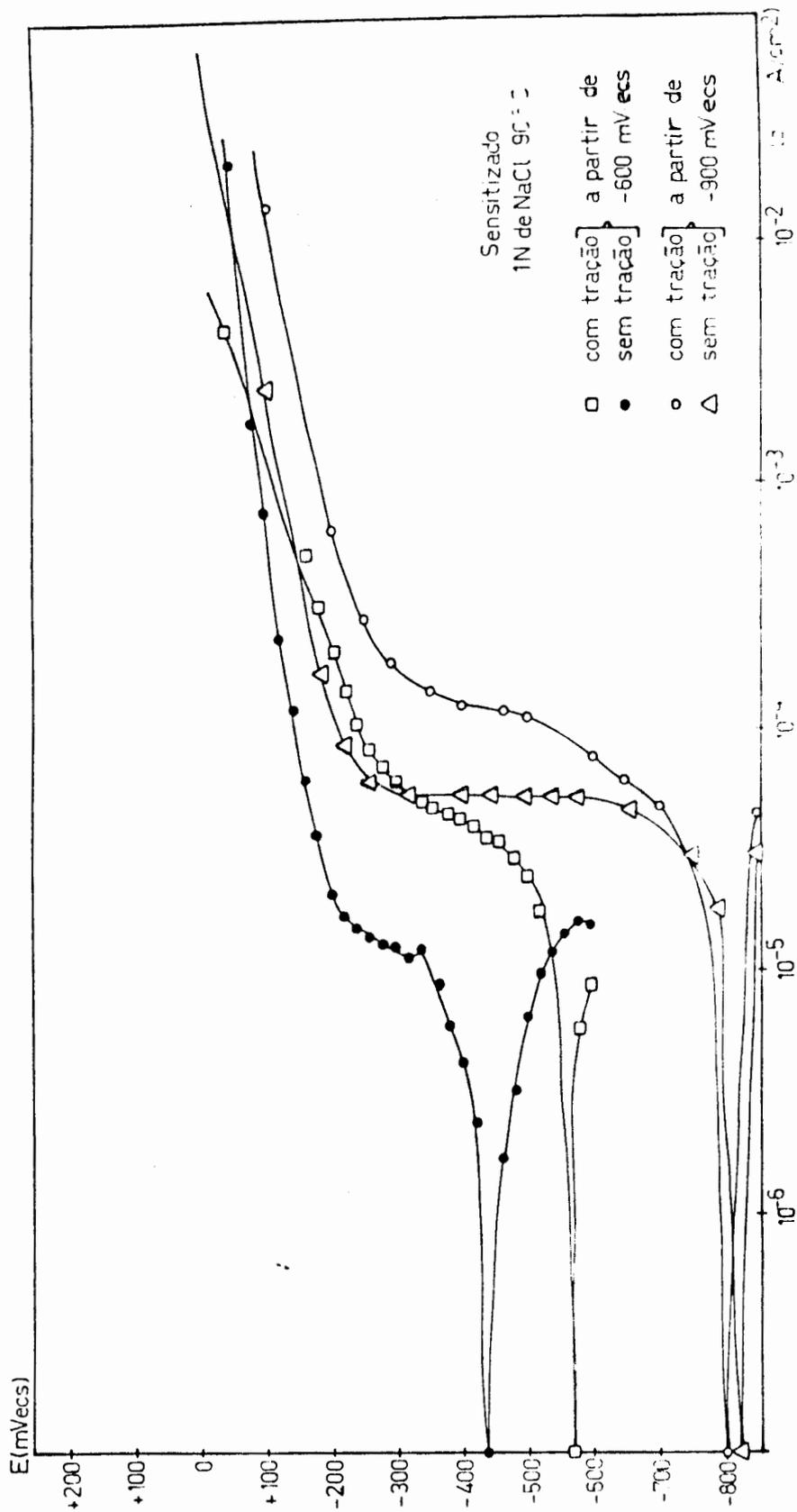


Fig. 39 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 sensitizado, em 1 N de NaCl a 90°C. Velocidade de varredura 10 mV/seg, partindo de -600 e -900 mVecs.

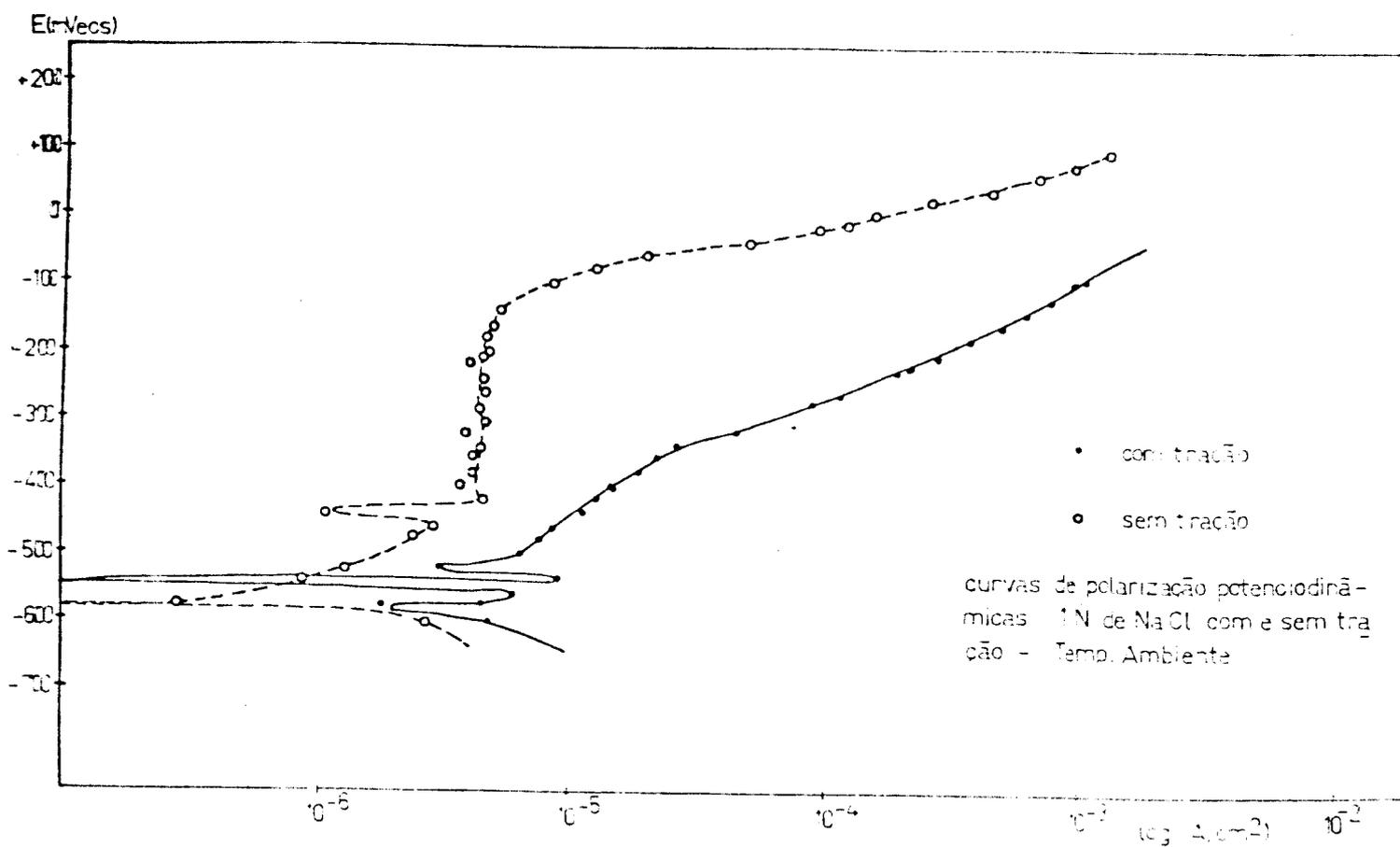


Fig. 40 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl à temperatura ambiente. Velocidade de varredura 10 mV/seg, partindo de -600 mVecs.

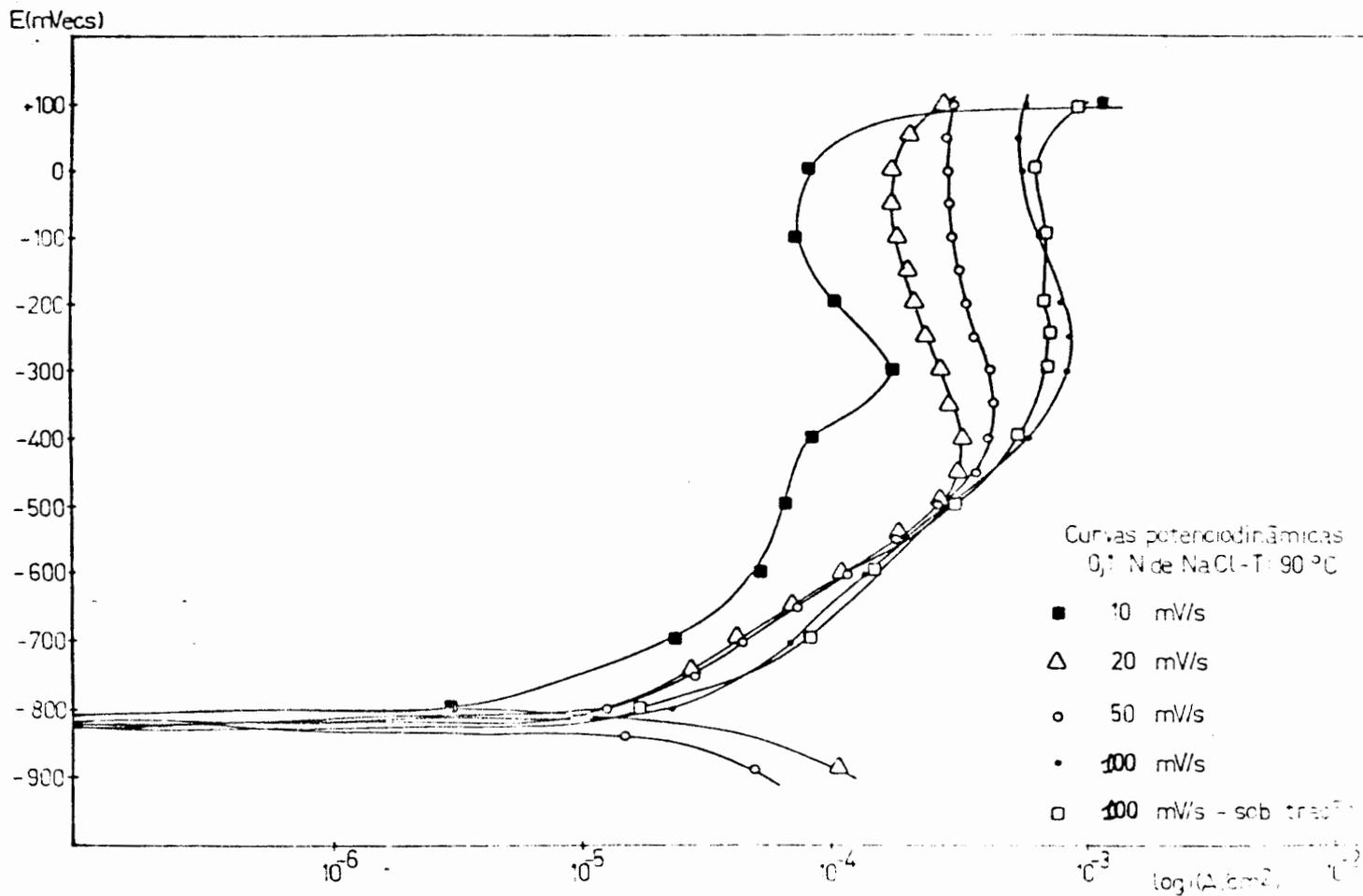


Fig. 41 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 0,1 N de NaCl a 90°C. Velocidades de varredura de 10, 20, 50 e 100 mV/seg. a partir de -900 mVecs.

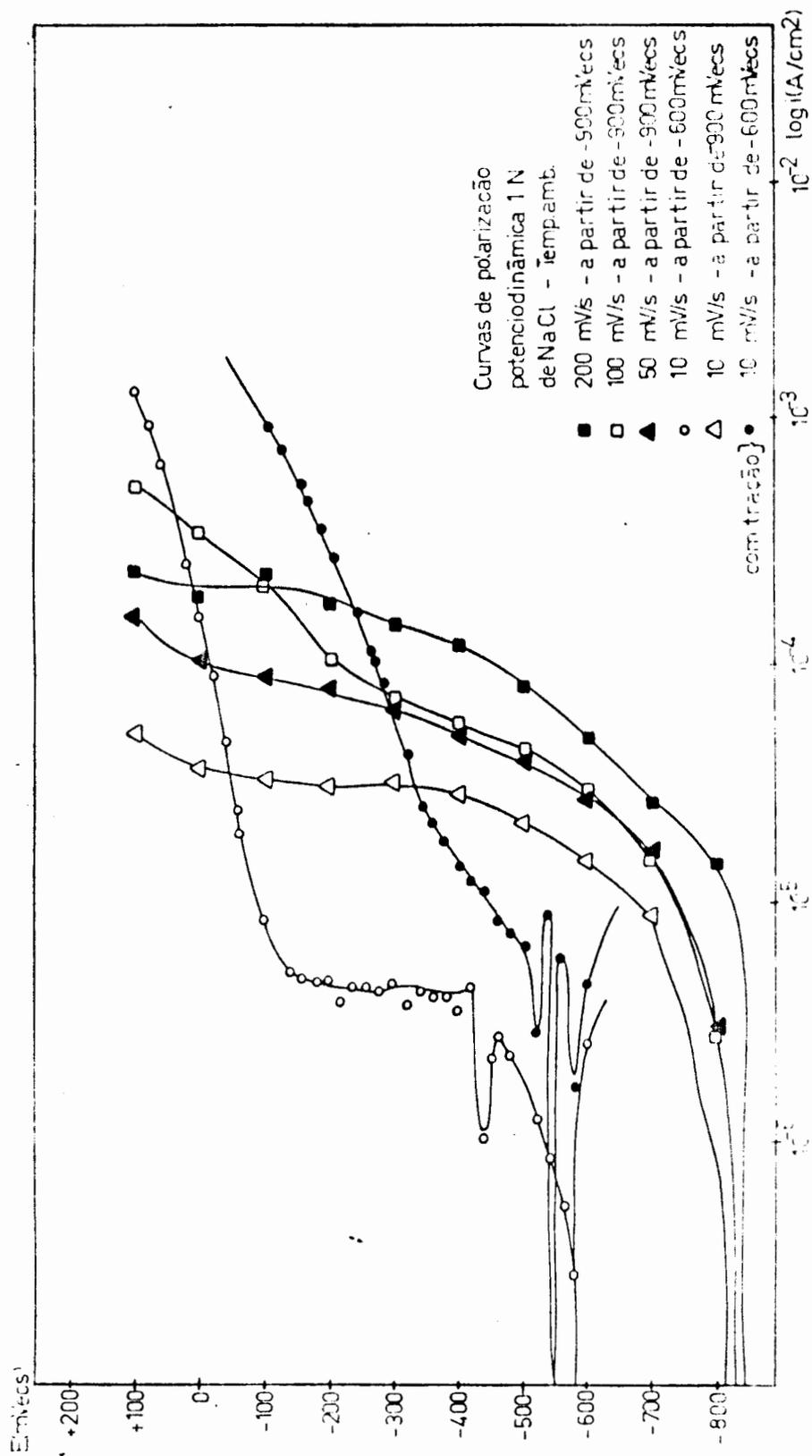


Fig. 42 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl à temperatura ambiente. Velocidade de varredura de 10 mV/seg, a partir de -600 mV/secs e velocidades de 10, 50, 100 e 200 mV/seg, a partir de -900 mV/secs.

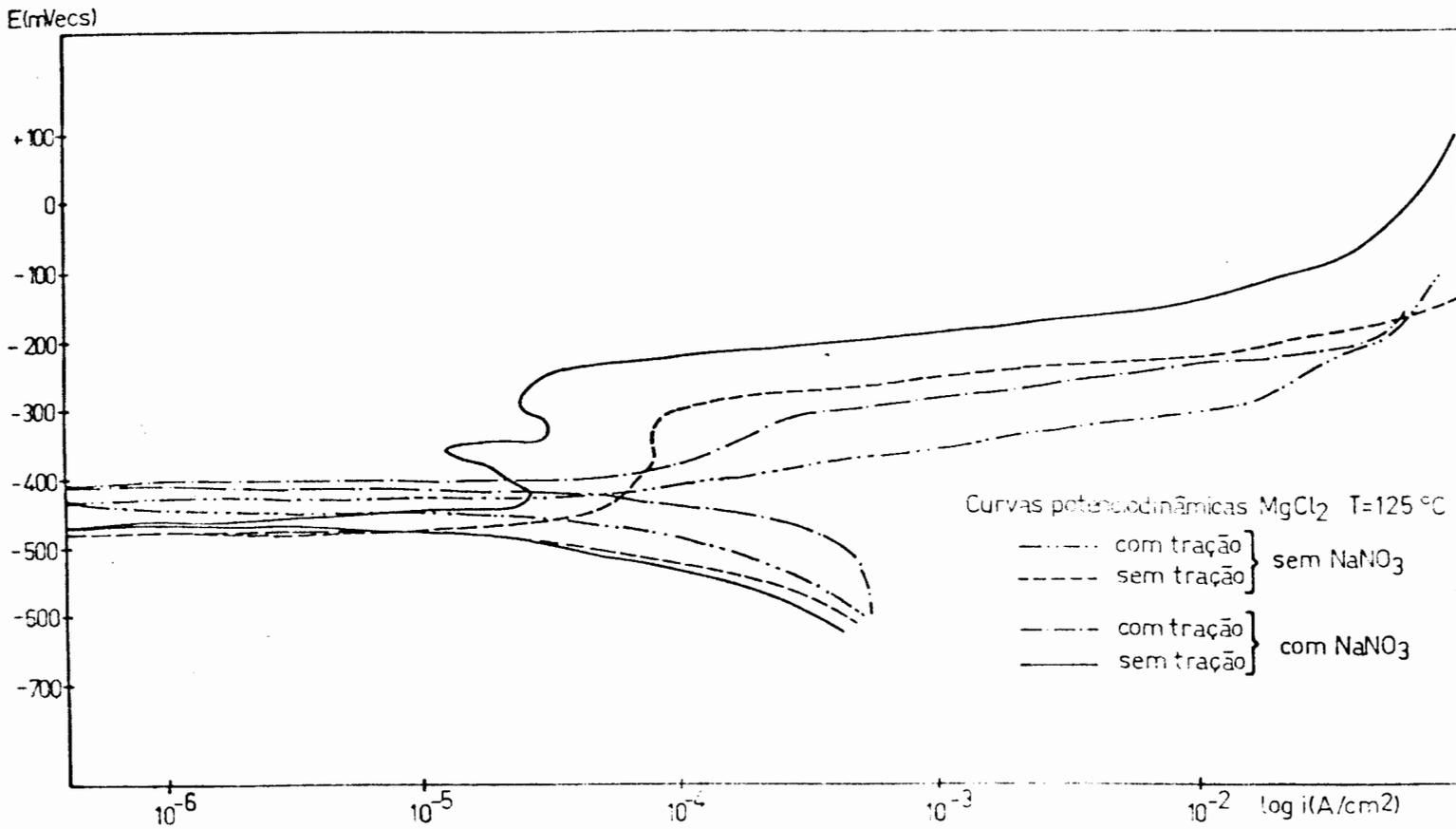


Fig. 43 - Curvas potenciodinâmicas, com e sem tração simultânea do C.P., para o aço AISI 304 em 35% de  $MgCl_2$  puro e com 2,5 % de  $NaNO_3$  a  $125^\circ C$ . Velocidade de varredura 10 mV/seg a partir de -600 mVecs.

### III - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### III.1 - Ensaio Potenciostáticos

##### III.1.A - Ensaio a 90°C

Para a concentração de 1 N de NaCl a 90°C pode-se ver através das curvas cronogalvanométricas mostradas na figura 27, que houve redução nos valores de corrente em função do tempo, para o metal estático, para todas os potenciais anódicos aplicados. Esse decréscimo indica, muito provavelmente, a formação de um filme ou o espessamento do filme que o C.P. possuía ao potencial de corrosão.

Nas curvas de polarização potenciostáticas, para essa concentração, figura 27, nota-se o aparecimento de uma zona "ativa" por volta de -430 mVecs. Esta zona reflete-se nas curvas corrente-tempo, como uma redução acentuadamente mais lenta da corrente, em relação aos demais potenciais passivos para o metal estático, como se observa para o potencial de -450 mVecs, situado na zona "ativa".

Vários autores (9) sugeriram que não existiriam filmes na zona "ativa", no entanto esta redução da corrente apresentada, apesar de mais lenta, faz pressupor a formação de algum tipo de película (como já havia constatado Galvele e col (13, 31), e Vaccaro (38) para soluções ácidas de NaCl), menos protetora e com características diferentes do filme passivo. Na curva  $E \times \log i$  para o metal estático pode-se comprovar quase a ausência de zona "ativa", sendo que somente nesta zona esta curva difere significativamente da curva potenciostática, onde devido ao tempo curto em que é realizada, não houve ainda a diminuição de corrente que apresenta a curva

do metal estático. O filme formado na zona "ativa" poderia corresponder ao causador da pseudo-passividade sugerida por Vaccaro et al (38) e ainda por outros autores, que encontraram um comportamento similar em meios ácidos (20, 39).

Para os demais potenciais anódicos, na zona passiva, os valores de corrente nas curvas potenciostáticas e nas do metal estático tendem a se igualar, pois para esses potenciais a taxa de re-passivação parece ser muito alta nos primeiros 5 minutos - como mostram as curvas cronogalvanométricas, da figura 31 - seguida de uma queda da corrente mais lenta, tendendo a um valor constante após esse tempo de 5 min, que é também justamente, o tempo de permanência em cada potencial para as curvas potenciostáticas.

Para o potencial de -400 mVecs, que marca o início da zona mais caracteristicamente passiva, o decaimento da corrente do metal estático, onde essa atingiu um valor inicial maior que a -450 mVecs, ocorreu de forma muito mais rápida, evidenciando a formação de um filme muito mais estável e protetor a esse potencial. Para valores mais anódicos de potenciais como -300 mVecs, o que se vê são correntes bem próximas às de -400 mVecs, indicando uma taxa de passivação aproximadamente constante para essa faixa de potenciais.

Em potenciais próximos ao de pite, por volta de -150 mVecs, os filmes formados tendem à instabilidade novamente, onde se nota, inclusive com o tempo, uma tendência a aumentar a corrente.

Analisando as curvas corrente-tempo em NaCl, ainda nas mesmas condições, porém durante a tração do C.P., vê-se que em todos os potenciais, a corrente aumentou com o início da tração, mais ou menos lentamente, dependendo do potencial aplicado, até atingir um máximo e tender a se estabilizar ou começar a decrescer após esse máximo.

A  $-450$  mVecs foi onde se atingiu o maior valor de corrente, sem apresentar um decaimento significativo posterior.

Em potenciais mais anódicos que esse a corrente sobe muito, inicialmente, para em seguida começar a decair acentuadamente. Poder-se-ia admitir, pois, que neste potencial de  $-450$  mVecs a formação de uma camada protetora (pseudo-passividade) está retardada por algum motivo, permitindo que a corrente de dissolução atinja valores elevados. Esta camada atua de forma menos rápida, na inibição da corrente a  $-450$  mV do que em potenciais tais como  $-400$  mVecs e  $-300$  mVecs, que apresentam um rápido decréscimo na corrente, apesar da tração, após atingir um valor máximo. Assim,  $-450$  mVecs é um potencial que caracteriza uma mudança no comportamento da repassivação, pois as curvas abaixo desse potencial aumentam até atingir um valor máximo sem decrescer, enquanto para potenciais mais anódicos que este, a corrente decresce após o aparecimento de um pico. Esse potencial característico, que está por volta de  $-450$  mVecs para  $1$  N de NaCl a  $90^{\circ}\text{C}$ , aparece em todas as outras concentrações de NaCl, tanto a  $90^{\circ}\text{C}$  como à temperatura ambiente, figuras 31, 32, 33, 34 e 35. O valor desse potencial parece não se alterar muito com a temperatura, mas principalmente com a concentração de  $\text{Cl}^-$ . A mudança no comportamento da taxa de repassivação apresentada nesses meios pode estar relacionada com o modelo apresentado por Rimbert e Pagetti (41) e que aparece na figura 12, no capítulo I. Essa mudança de comportamento será tratado neste trabalho como potencial de transição (Etrans). Esse potencial não tem relação com o "Etrans" apresentado na introdução e extraído do trabalho de Rimbert e Pagetti (41).

Esta forma das curvas cronogalvanométricas, onde a corrente após um valor máximo diminui com o tempo para todos os meios

testados acima do potencial de transição, também foi encontrado por Cragnolino (5) para Zr tracionado em NaCl. Para distintas velocidades de deformação, a forma das curvas era variável, havendo uma tendência ao aparecimento de máximos nas relações corrente-tempo quando a velocidade de tração era muito lenta ( $1,1 \times 10^{-2}$  minuto<sup>-1</sup>) para dada velocidade de repassivação. A razão apontada por Cragnolino para a presença de um máximo na curva corrente-tempo, é a existência de um relativo atraso da repassivação que permitiria que a dissolução prosseguisse; com aumento da corrente a ela associada, até que se iniciasse a repassivação, fazendo com que a corrente, tanto no metal nu como de toda superfície tenha um decréscimo brusco, depois de um máximo para determinados potenciais. Esse tempo até que a repassivação comece a atuar sobre a superfície é estimado em 3 a 4 segundos para o Zr em 1 N de NaCl, para velocidade de deformação de  $3,6 \times 10^{-1}$  minuto<sup>-1</sup> (5).

No entanto, Keddam e Vieira da Silva (63), em desenvolvimento teórico, onde supõem que a corrente em cada escalão de deslisamento exposto ao meio, diminua exponencialmente, segundo a relação  $i(t) = i_n \cdot e^{-t/r}$ , sendo  $i_n$  a corrente no metal nu,  $t$  o tempo e  $r$  a constante de tempo da repassivação, prevêem matematicamente curvas densidade de corrente aparente-tempo contendo um máximo. Não foi necessário considerar o tempo de retardo proposto por Cragnolino para que a repassivação passe a atuar. Assim, esses autores propõem a forma da curva como dependente da relação entre velocidade de deformação  $\dot{\epsilon}$ , e  $1/r$ . Assim, se  $\dot{\epsilon}$  for maior ou igual a  $1/r$ , ter-se-á uma curva crescendo monotonicamente onde para muito grandes deformações a densidade de corrente aparente se aproximaria da densidade de corrente no metal nu. Já para velocidades de deformações menores que  $1/r$ , a densidade de corrente aparente tenderia a um valor máximo, bem inferior à corrente no metal sem filme, decrescendo após para

deformações maiores.

Assim, a densidade de corrente aparente máxima aumentaria com  $\dot{\epsilon}$  até  $\dot{\epsilon} \approx 1/r$  quando atingiria 35% da corrente do metal nu (no caso do ferro em meio ácido).

Observando as curvas corrente-tempo para todas as concentrações ensaiadas (figuras 31 a 35), vê-se que abaixo do Etrans de cada concentração, a corrente (que dividida pela área do C.P. daria o valor da densidade de corrente aparente), cresce sempre, o que segundo a dedução de Keddam e Vieira corresponderia ao caso  $\dot{\epsilon} > 1/r$ . Acima desse valor de potencial em que a corrente mostra um nítido máximo para estes potenciais, ter-se-ia, pois  $\dot{\epsilon} < 1/r$ , ou seja, para estes potenciais a repassivação seria mais rápida do que abaixo do Etrans até próximo ao Epite.

Outra razão ainda para o decréscimo da corrente, com o prosseguir da tração, seria o fato de a velocidade de deformação não ser uniforme, mas decrescente com o tempo (é uniforme apenas a velocidade de afastamento das garras, que prendem o arame).

De qualquer modo, através destas curvas se está longe de obter a densidade de corrente no metal nu.

As correntes registradas se aproximam mais da corrente no metal desprovido de filme, quando transformadas em curvas de densidade de corrente "real" no metal nu (essas densidades de corrente serão tratadas como "ir") em função da deformação ( $\epsilon$ ) (item 4 do Capítulo I). A densidade de corrente "real" apresenta aí um pico para pequenas deformações (essa densidade de corrente no pico dessas curvas será denominada de "ip" neste trabalho), decrescendo bruscamente para potenciais acima de -450 mVecs e lentamente para potenciais abaixo desse valor, como pode-se ver na figura 44, para 1N de NaCl a 90°C. Devido a forma dessas curvas durante a tração, é de

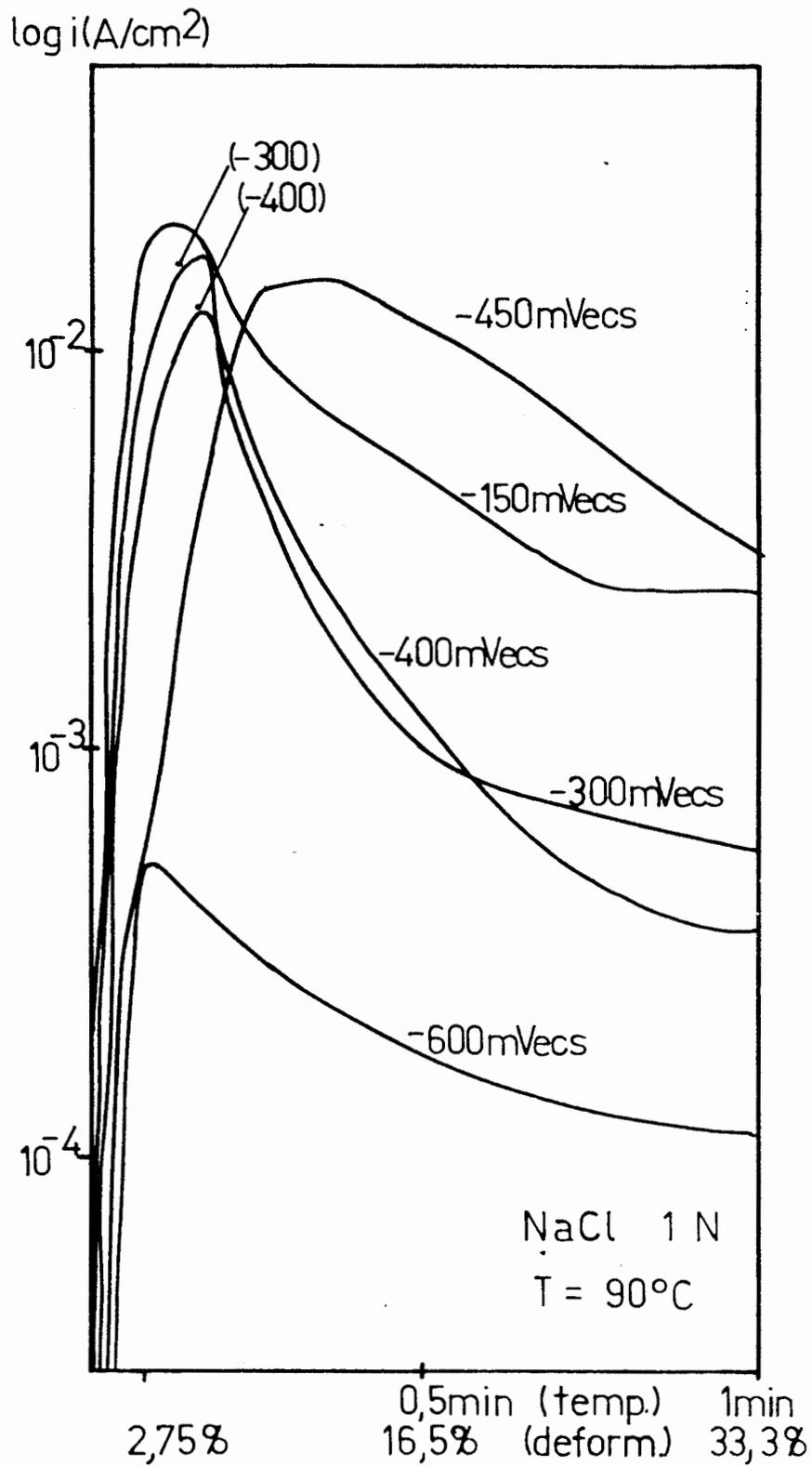


Fig. 44 - Densidade de corrente "real" no metal nu em função da deformação para o aço AISI 304 em 1 N a 90°C, para diversos potenciais.

crer que o valor encontrado para a corrente não corresponda exatamente à corrente de dissolução na área nova, gerada pelo afloramento de escalões de deslizamento, já que parte dela é utilizada na repassivação do metal.

Rimbert e Pagetti (41), utilizando a técnica de raspagem rápida da superfície, acompanharam a evolução da corrente logo em seguida ao risco (ponto máximo da curva) e concluíram que em NaCl a 80°C, entre potenciais de -350 e -150 mVecs, as correntes no aço inoxidável austenítico giram entre 0,4 e 0,8 A/cm<sup>2</sup>, portanto, bem superiores às encontradas pelo presente método, em que, para potenciais de -450 e -150 mVecs a 90°C e 1 N se encontrou valores máximos, da ordem de 4 mA/cm<sup>2</sup> e 2 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente.

Entretanto, Zakroczmiski e Parkins (64) comparando os métodos de traçado da curva potenciodinâmicas de decaimento de corrente no metal estático, e de deformação com velocidade rápida do C.P. quando apresentam curvas de corrente real em função do tempo, semelhantes aos do presente caso, para aços ferríticos de baixa liga em 1 N de NaCO<sub>3</sub> + 1 N de NaHCO<sub>3</sub>, colocam que os valores de densidade de corrente obtidas no pico dessas últimas curvas, corresponderiam a velocidades de propagação de trincas (Vp) superiores às encontradas experimentalmente. Esses autores ainda comentam que nenhum dos resultados dos tipos diversos de ensaios, simulam com precisão, as condições de dissolução na ponta de uma fissura de C.S.T., e que em todos os métodos pode-se estar superestimando Vp, pois nelas obtém-se áreas de metal nu, enquanto na ponta de uma fissura não se sabe realmente, com certeza, que condições se deve esperar. Embora se possa, nas curvas corrente-tempo, escolher o tempo para obter uma corrente que dê um valor de Vp condizente com os resultados experimentais, isto será um dado particular que não poderia ser generalizado para outras condições de potencial ou temperatura e que

não elucidaria, por si só, o mecanismo atuante.

Para o cálculo da corrente no metal nu, usou-se o valor correspondente a 30% de deformação - denominada nesse trabalho de in - como utilizado por Galvele e col (13, 31). Os valores de corrente para essa deformação, apesar de não serem os valores máximos da curva densidade de corrente real no metal nu-deformação, tem boa concordância com os obtidos pelo método potenciodinâmico, com varredura rápida.

Apesar da incerteza quanto ao tempo ou à deformação mais adequada para o cálculo da corrente que represente realmente as condições superficiais, no fundo de uma trinca, continuar-se-á denominando a densidade de corrente calculada a partir desse método (a 30% de deformação - in), sugerido ainda por Bubar e Vermilyea (30) de densidade de corrente no metal nu, já que de qualquer maneira engloba o comportamento anódico da nova área superficial gerada pela tração.

Outro parâmetro que se pode considerar é a carga que circula pela interface metal-solução, durante a tração do mesmo. Esta é dada pela área abaixo das curvas corrente-tempo, ou da área abaixo das curvas densidade de corrente "real" no metal nu (ir) em função do tempo ou da deformação ( $\epsilon$ ) se quisermos a carga que circula no metal nu. Assim, a -450 mVecs a carga que circula será maior que noutros potenciais que apresentam uma taxa de repassivação maior, agindo simultaneamente com a criação de metal nu. Para -150 mVecs, por estar próximo ao potencial de pite, a corrente teve um decréscimo menor na curva corrente-tempo para o metal estático (figura 31), e quando tracionado o C.P. apresentou um valor também bas tante alto de corrente, permanecendo constante durante a tração. Nesse caso, as duas reações competitivas de aparecimento de metal nu

e repassivação tendem a se compensar, fazendo com que passasse uma alta carga.

São relativamente escassos os dados experimentais envolvendo testes a potencial constantes, para determinar a sensibilidade do aço AISI 304 a C.S.T. em meios neutros de NaCl.

Herbsleb (65), propõe como zona crítica para a C.S.T. em 0,5 N de NaCl, os valores de potenciais próximos e maiores que o Epite (por volta de -350 mVecs, segundo esse autor), apesar de inexistir uma definição clara nos seus resultados, quanto à ação de pites de C.S.T. ou de ambos na deterioração do C.P.

Truman (66) encontrou C.S.T. no Ecor (que deve estar por volta de -400 mVecs) para o aço inoxidável em temperaturas entre 80 e 100°C para concentrações entre 0,1% e 10%.

Bednar (36) também trabalhando com Ecor a 95°C encontrou para 2% de NaCl, pites e trincas arredondadas, sendo que em 0,1% e 0,01% a tendência para ocorrer trincas agudas e, portanto mais típicas em termos de C.S.T., aumentou.

Staehle (61) propõe como zona crítica para C.S.T. a faixa de potenciais justamente por debaixo ao Epite (apoiado por dados experimentais em meio ácido), onde a taxa de repassivação teria um valor intermediário e propício para C.S.T.

Scully (34), considera importante que passe uma certa carga  $Q$  mínima, durante a exposição da área desprovida de filme ao meio.

Rimbert e Pagetti (41) sugerem ainda que a razão entre a parcela da carga associada com a dissolução a a associada com a repassivação, deve estar entre dois limites que marcariam a zona crítica para C.S.T. Fora dela ter-se-ia ou densidade de corrente baixa no metal nu, que não produziriam corrosão, ou pite generalizado,

devido à instabilidade do filme.

Considerando esses modelos propostos e os dados experimentais encontrados, pode-se supor que as zonas mais críticas para C.S.T. a 1 N de NaCl a 90°C estariam próximas ao Etrans (-450 mVecs), onde aparecem valores altos de densidade de corrente no metal nu e a taxa de repassivação é menor; e próximo ao Epite (-150 mVecs) devido a uma nova instabilidade da película passiva que gera uma nova redução na taxa de repassivação, produzindo correntes altas para in. As densidades atingem valores de 4 e 2<sup>mA</sup>/cm<sup>2</sup>, respectivamente, que são densidades de corrente suficientemente altas para iniciar uma trinca - Galvele estipula um limite para C.S.T., que varia entre 0,1<sup>mA</sup>/cm<sup>2</sup> até 1<sup>mA</sup>/cm<sup>2</sup> (13, 31) - desde que passe uma corrente (carga) suficiente durante a ruptura do filme. Analisando ainda as curvas de  $i_r \times E$ , figura 44, vê-se que a corrente nos picos apresentados para os potenciais acima de -450 mVecs estão por volta de 15<sup>mA</sup>/cm<sup>2</sup>.

Utilizando as técnicas de baixa taxa de deformação e com corpos de prova em forma de U, Daniels (67), um dos poucos autores que apresenta resultados experimentais, a potencial constante, encontrou C.S.T. transgranular nos seguintes potenciais e em diferentes concentrações de NaCl para a temperatura de 100°C:

20% - Ao potencial de corrosão (-372 mVecs). Para potencial 20 mVecs acima do Ecor apareceram também pites.

10% - Ao potencial de corrosão (-347 mVecs).

3,5% - Ao potencial de -280 mVecs e ao potencial de -300 mVecs.

1% - Ao potencial de corrosão (-364 mVecs).

Os testes experimentais realizados a potencial constante, que apresentaram C.S.T., se situam dentro da faixa de potenci-

ais que, no presente trabalho mostram maior taxa de repassivação, a pesar de Staehle (61) ter proposto uma taxa de repassivação interme-diária, como a mais propícia à ocorrência de C.S.T.

Para a concentração de 0,1 N de NaCl, a 90°C, o aço inoxidável apresentou comportamento similar que a 1 N na mesma temperatura. Apesar de não apresentar uma zona "ativa" nítida, como pode-se ver na curva potenciostática da figura 28, o potencial mais característico de início de passivação só ocorre por volta de -150 mVecs, enquanto para a curva do metal estático ela inicia em -250 mVecs.

Através das curvas cronogalvanométricas, para o metal estático, figura 32, também pode-se observar esse comportamento, pois os valores de potencial, para os quais se apresentou uma queda mais lenta de corrente, passando inclusive para valores catódicos, indicando um espessamento do filme, foram de -450, -400 e -250 mVecs, sendo que com a tração as correntes aumentaram continuamente, sem decréscimos.

Os potenciais superiores a -250 mVecs apresentaram picos de corrente com diminuição posterior pela ação mais efetiva da reação concorrente de repassivação, que em última análise, comanda a forma das curvas corrente-tempo. Assim, o Etrans desse sistema parece situar-se por volta de -250 mVecs, como pode-se deduzir da figura 32 e também do gráfico  $i_r \times E$  onde as curvas decaem mais sensivelmente para potenciais superiores a -250 mVecs, em relação aos demais potenciais, abaixo do Etrans, figura 45. Como pode-se observar, apesar do Etrans aparecer para todos os meios, ele é um valor variável que depende da concentração de íons  $Cl^-$ . O Etrans parece tender para valores mais nobres de potencial, à medida que se diminui a concentração de  $Cl^-$ .

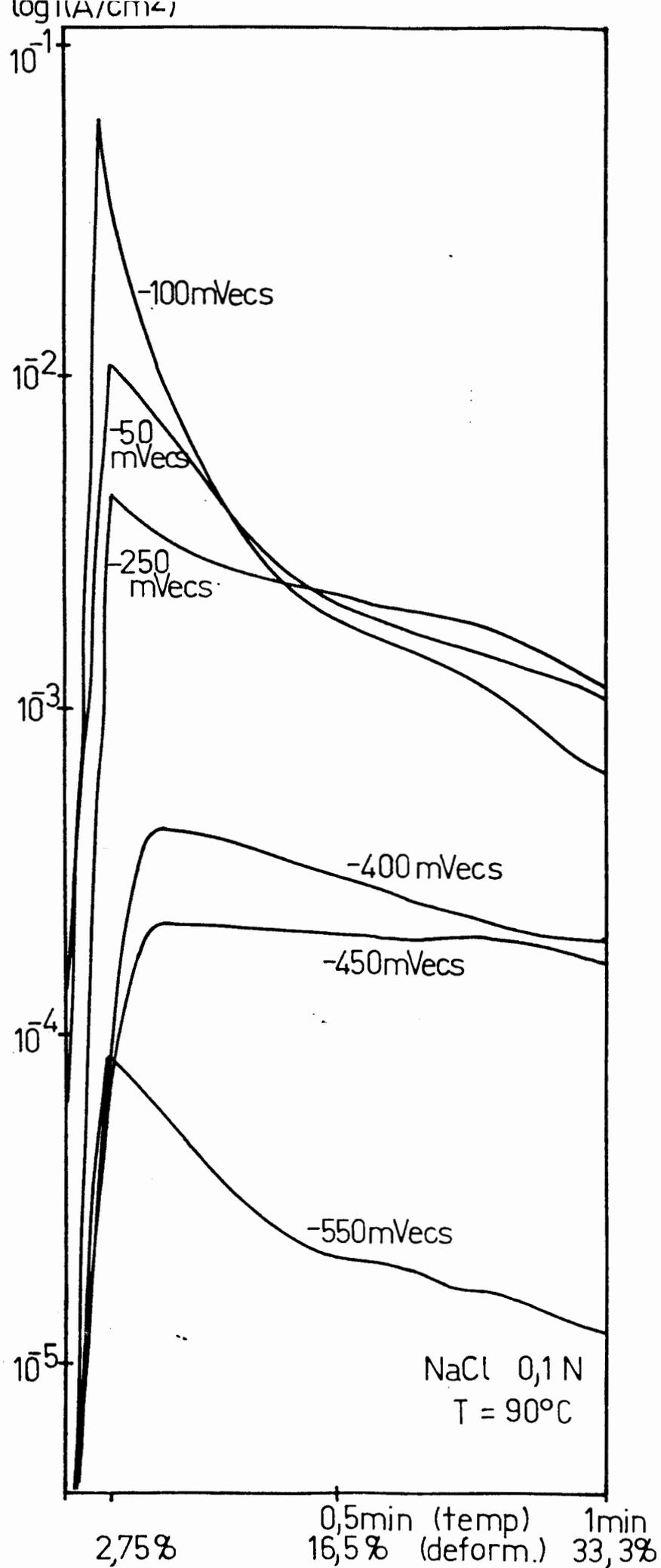


Fig. 45 - Densidade de corrente real no metal nu em função da deformação para o aço AISI 304 em 0,1 N a 90°C, para diversos potenciais.

O potencial mais crítico parece ser o de -250 mVecs que é o que apresenta maiores valores de corrente, sem apresentar velocidade de repassivação muito acentuadas, apesar de em termos de carga que circula durante a tração (representada pela área abaixo da curva corrente-tempo) os potenciais de -50, -100 e -250 mVecs apresentarem cargas próximas. As densidades de corrente para in (figura 28) nesses potenciais estão por volta de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , sendo que a -250 mV ela atinge  $1,4 \text{ mA/cm}^2$ . As densidades de corrente "real" no metal nu apresentam um valor máximo ( $i_p$ ) para todos os valores de potencial, sendo que as maiores densidades de corrente alcançam valores de 10, 70 e  $6 \text{ mA/cm}^2$  para os respectivos potenciais.

O Epíte está por volta da 0,0 mVecs sendo que, a partir de -50 mVecs, a taxa de repassivação parece diminuir e a corrente registrada com tração aumentar, tornar-se-ia esta, como a 1 N a 90°C, também uma faixa crítica para ocorrer C.S.T. O potencial de corrosão tende a um valor mais nobre em relação a 1 N a 90°C, talvez por uma corrente anódica maior nesse meio; do que a 0,1 N a 90°C, pela presença de um filme menos protetor naquele, do que nesse meio. A maior velocidade de repassivação para 0,1 N que a 1 N também foi sentida no registro de corrente em função do tempo, no metal estático onde esta parece decrescer mais rapidamente no primeiro meio que no segundo, sendo que a 0,1 N a 90°C as correntes passam inclusive para valores catódicos. O poder de comparação fica prejudicado, uma vez que, para um mesmo potencial temos situações diferentes, em termos de velocidade de repassivação, potencial de corrosão, etc..., entre concentrações diferentes de íons  $\text{Cl}^-$ .

Testes feitos para uma concentração muito pequena de  $\text{Cl}^-$  (0,001 N a 90°C) mostraram valores menores para in, que a 1 N e a 0,1 N de NaCl a 90°C, figura 29, talvez pela maior velocidade de repassivação atuante, durante a tração do C.P. Deste modo, a corrente só atinge o valor que seria necessário, segundo Galvele (13, 31) para a propagação de uma fissura ( $1 \text{ mA/cm}^2$ ), próximo ao Epíte (Epíte = +300 mVecs), por volta de +200 mVecs, que é um valor de potencial relativamente alto.

A -200 mV, parece haver um maior valor para a corrente no metal nu, levando a supor que o Etrans deve estar por volta desse potencial, pois como ocorreu para 1 N e 0,1 N de NaCl, no Etrans ocorreu um maior valor de corrente, pela menor taxa de repassivação. No entanto, esse aumento não parece significativo, para essa baixa concentração de íons  $\text{Cl}^-$ , em termos de C.S.T., sendo o ponto

desprezado no traçado do gráfico.

As curvas de polarização potencioestáticas e do metal estático, que aparecem na mesma figura 29, são muito próximos e com valores pequenos de corrente ( $\approx 10^{-6}$ ), provavelmente pela presença de um filme muito protetor, devido à pequena quantidade de íons  $\text{Cl}^-$ . Na curva potencioestática nota-se que o aumento da corrente, devido aos pites, dá-se de forma mais suave, que a 0,1N e 1 N de NaCl, indicando ou uma menor corrente de dissolução anódica no interior dos mesmos, ou uma menor densidades de pites gerados pela baixa concentração de  $\text{Cl}^-$  da solução.

Os testes feitos com o C.P. sensibilizado, apresentaram uma redução na densidade de corrente, na faixa de potenciais passivos. Esse fenômeno é de difícil compreensão, mas provavelmente uma maior reação catódica, como pode-se ver pela curva catódica, figura 30, pode estar atuando por alguma mudança de fase na superfície do C.P. O potencial de corrosão foi para potencial mais nobre. O  $E_{pi}$  te caiu de -150mVecs do C.P. solubilizado para -250mVecs, sendo que na curva de in, o aumento de corrente inicia a partir de -300mVecs, apesar da corrente crescer mais lentamente (figura 30).

### III.1.B - Ensaios à temperatura ambiente

Foram feitos ensaios para as mesmas concentrações citadas no item anterior, porém, à temperatura ambiente. De um modo geral, diminuem os valores de in em 10 vezes, como pode-se ver nas figuras 23, 24, 25. As correntes resultantes da tração oscilam por volta de  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  (para 30% de deformação), nas três concentrações de NaCl (1; 0,1; 0,001 N), sendo que essa corrente não seria suficiente para provocar uma propagação da trinca, com velocidade consideráveis, segundo Galvele (13, 31).

Esse valor é quase constante até próximo ao  $E_{pite}$ . Entretanto, as densidades de corrente, encontradas para ip nas curvas de  $i_r \times \epsilon$  para 1 N, estiveram por volta de  $6 \text{ mA/cm}^2$  para valores de potenciais maiores que -300 mVecs, sendo que em torno do  $E_{pite}$ , em 0,0 e + 50 mVecs, a corrente no pico atingiu valores maiores que  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Para 0,001 N os valores de ip estiveram entre 4 e  $9 \text{ mA/cm}^2$ , para potenciais entre +150 e +400 mVecs.

Pode-se observar que, variando a temperatura da ambien

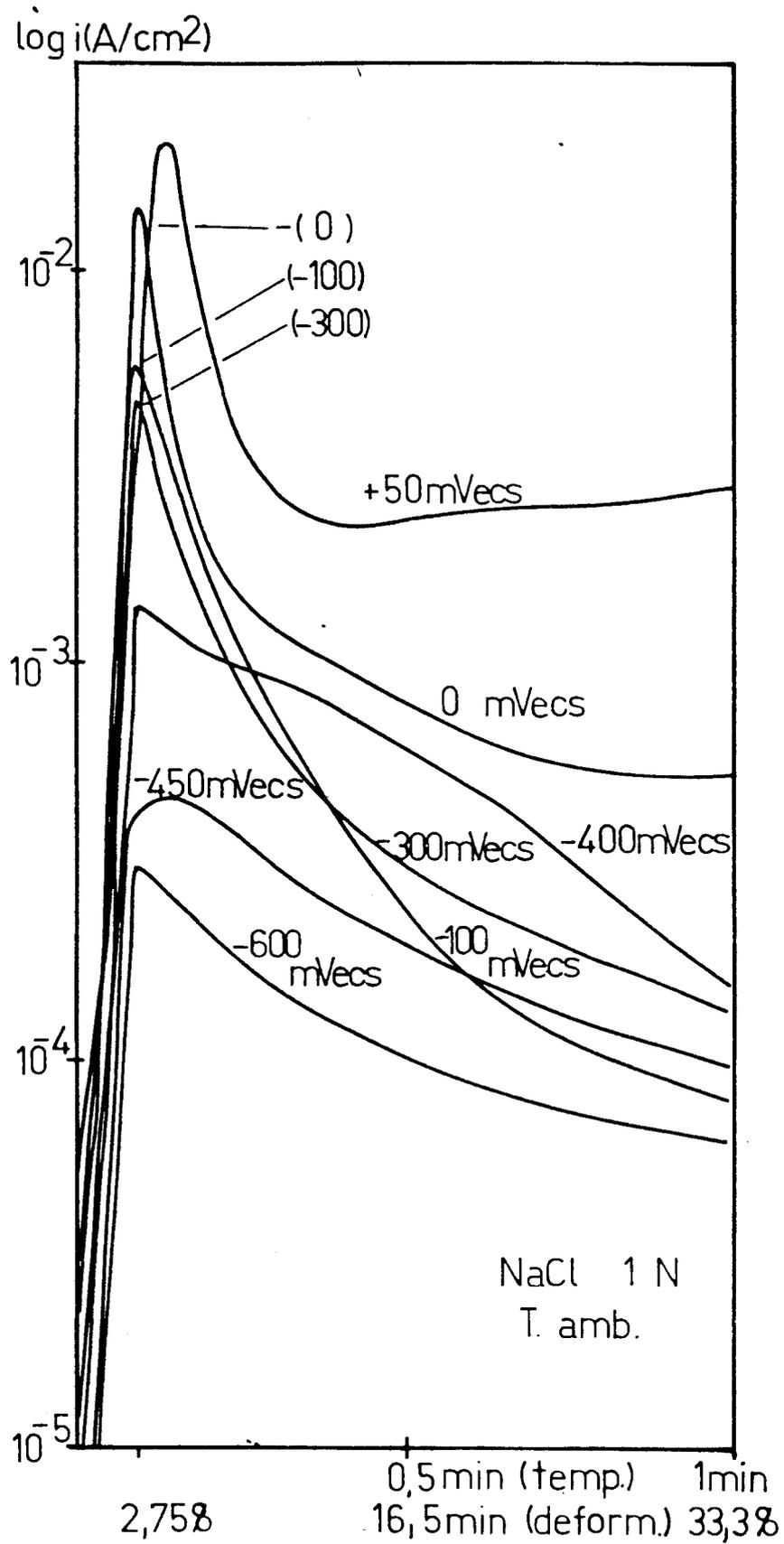


Fig. 46 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da de formação para o aço AISI 304 em 1 N de NaCl à temperatura ambiente, para diversos potenciais.

te para 90°C, os valores de pico em uma mesma concentração (ver figuras 44 e 46 para 1N) não foram muito diferentes, se considerarmos os valores de potenciais maiores que o Etrans (Etrans = -400 mVecs para 1 N à temperatura ambiente), até próximas ao Epite.

Já a 30% de deformação, os valores encontrados são cerca de 10 vezes menores à temperatura ambiente do que à 90°C. Pode-se pensar que variações na temperatura tenham uma grande influência sobre a taxa de repassivação superficial, fazendo a corrente de crescer acentuadamente, mesmo durante a tração do C.P. à temperatura ambiente. Smialowska et al (39) analisando o aço 304 em MgCl<sub>2</sub> 35%, sugere que à temperatura de 90°C o filme existente em temperaturas mais baixas, se tornaria menos protetor, inibindo a reação de passivação e favorecendo o aparecimento de C.S.T. nos escalões emergentes. A temperatura também favoreceu o aparecimento de densidades de corrente altas, logo abaixo do Etrans a 90°C, de tal forma a fazer aparecer uma zona ativa nítida na concentração de 1 N.

Outro efeito da temperatura poderia ser o proposto por Sylwestrowicz (68) que concluiu que um aumento na temperatura de -20 °C para 90°C em alumínio, geraria o aparecimento de um maior número de discordâncias nos degraus de deslramento. Assim, para pequenas deformações os valores de in nas duas concentrações se aproximariam, sendo que para maiores deformações a diferença entre as densidades de corrente, pela maior área exposta, aumentaria, figura 47.

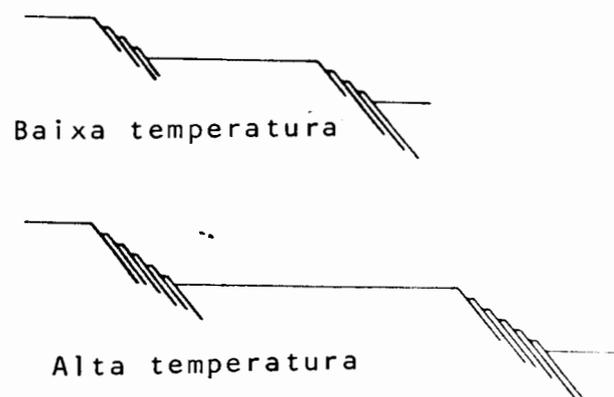


Fig. 47 - Efeito da temperatura sobre os degraus de deslramento, segundo Sylwestrowicz (68).

Comparando os valores de  $i_r$  em função de  $E$ , figuras 46 e 48, para 1 N e 0,001 N à temperatura ambiente, vemos que os valores para potenciais equivalentes em relação ao  $E_{trans}$  e  $E_{pite}$ , dos dois meios ( $E_p = 0,0$  mVecs,  $E_{trans} = -400$  mVecs para 1 N e  $E_p = +430$  mVecs,  $E_{trans} = -200$  para 0,001 N), são semelhantes, indicando que a concentração de íons  $Cl^-$  não teve grande influência sobre a dissolução, nem sobre a taxa de repassivação, durante a tração à temperatura ambiente, para potenciais equivalentes.

Já o potencial de pite variou bruscamente com a concentração de íons  $Cl^-$ , passando de 0,0 mVecs em 1 N para +150 mVecs em 0,1 N e para +430 mVecs em 0,001 N de NaCl.

De maneira geral, os valores de  $i_r$  aumentaram a valores de potenciais levemente mais ativos que o potencial de pite determinado nas curvas potenciostáticas. Staehle (61) propõe modelo nesse sentido, apresentado na figura 17 (Capítulo I).

Na concentração de 0,1 N pode-se ver, na curva do metal estático (figura 24), como o  $E_{pite}$  pode depender do estado superficial do C.P., pois no teste feito a 0,0 mV parecia já haver pite pelo valor relativamente alto da corrente, enquanto o teste a +100 mVecs, feito com outro C.P., mostrou um valor de corrente novamente próximo do valor passivo. Assim provavelmente uma inclusão ou um defeito qualquer na superfície poderia estar agindo como ponto de nucleação para um pite.

Castro (69) trabalhando em aços inoxidáveis austeníticos em NaCl e NaCl + ácido glutâmico, também apoia a incerteza quanto à determinação do  $E_{pite}$ . Esse dependeria tanto do método empregado para medi-lo, como das condições superficiais do C.P.

Numa comparação entre a forma das curvas corrente-tempo com tração do C.P., feitas por Cragolino em Zr (5), com as executadas nesse trabalho, para o aço inoxidável 304, figura 34, ambos em 1 N de NaCl à temperatura ambiente, em velocidade de deformação próximas, a  $3,6 \times 10^{-1}$  minuto<sup>-1</sup> e  $3,3 \times 10^{-1}$  minuto<sup>-1</sup>, respectivamente, pode ser feita. Vê-se, na figura 49, que a velocidade de repassivação no Zr, parece ser mais lenta que no aço inoxidável, uma vez que as curvas feitas para o Zr não decrescem com o tempo, enquanto para o aço 304 apresentam decréscimos acentuados para valores de potenciais acima do  $E_{trans}$  (-400 mVecs) após o valor máximo de corrente. Para os potenciais abaixo do  $E_{trans}$  a forma das curvas se assemelham com as obtidas para as do Zr, significando,

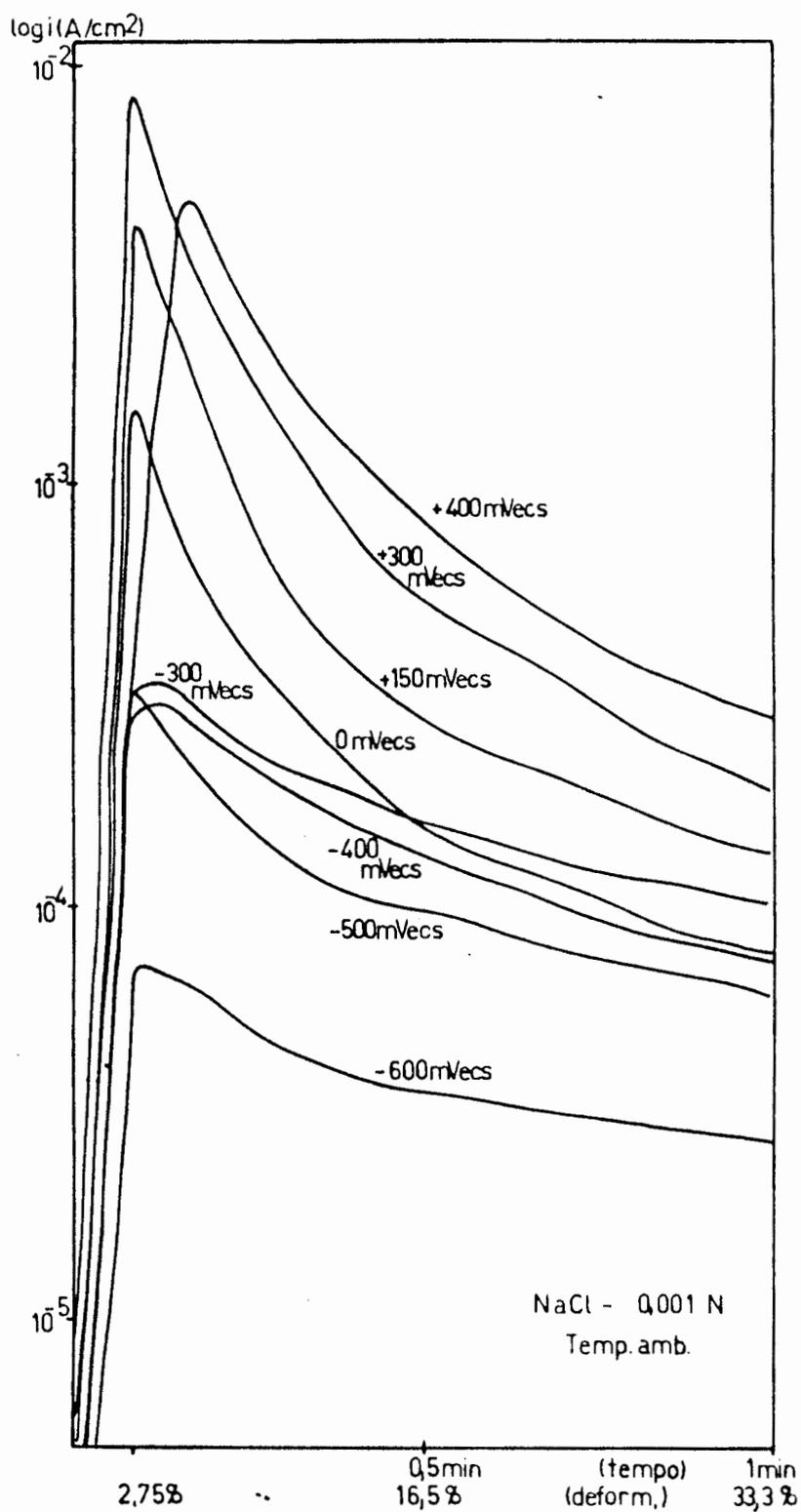


Fig. 48 - Densidade de corrente "real" no metal nu, em função da de formação para o aço AISI 304 em 0,001 N à temperatura ambiente para diversos potenciais.

provavelmente, uma velocidade de repassivação da mesma ordem de grandeza.

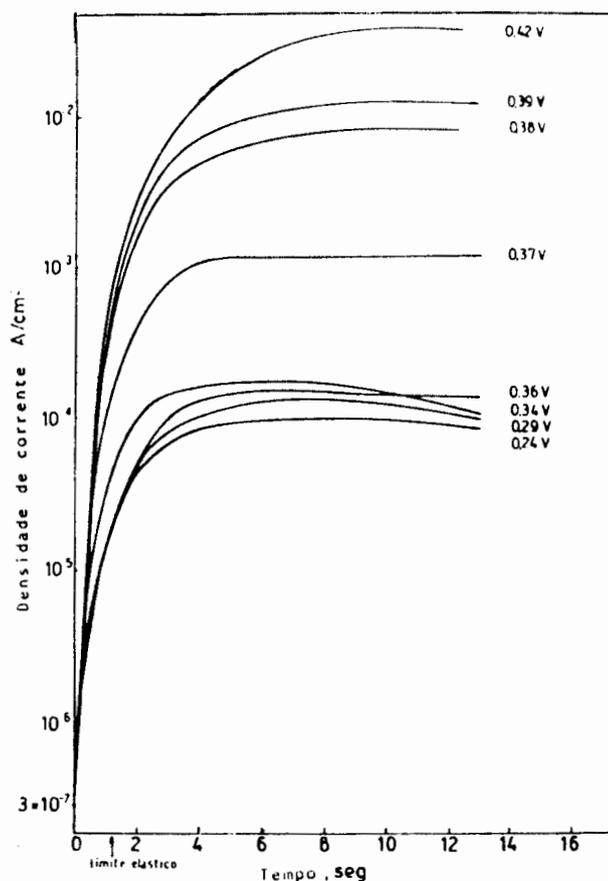


Fig. 49 - Densidade de corrente, em função do tempo, com diferentes potenciais. Zircônio em NaCl 1 N,  $\dot{\epsilon} = 3,6 \times 10^{-1}$  (5).

Através do Etrans, pode-se ver, para as três concentrações (1; 0,1; 0,001 N), figuras 23, 24 e 25, que embora as curvas Ex in tenham apresentado um valor de densidade de corrente constante em função do potencial, até próximo ao Epite, o comportamento em termos de repassivação e de dissolução não é o mesmo. Abaixo do Etrans, a densidade de corrente é baixa porque a taxa de dissolução é baixa para essa temperatura, enquanto acima do Etrans, a taxa de repassivação é alta, fazendo com que a corrente de pico decaia a valores baixos de corrente, a 30% de deformação, figuras 34 e 35.

Outro potencial, onde a taxa de repassivação volta a decair, é próximo ao Epite, onde o filme começa a se instabilizar, fa

zendo com que a corrente decaia menos, inclusive aumentando como a 1 N em potenciais de 0,0 e +50 mVecs (figura 34) e + 150 mVecs para 0,1 N (figura 35).

A duvida sobre, se os fenômenos da C.S.T. e pite se excluem ou se trincas podem aparecer, a partir de pites persiste. Smialowska e Gust (62) propõem uma localização do pite nos degraus de deslizamento para E próximo ao Epite em aço inoxidável em  $MgCl_2$ . O início de uma trinca transgranular, a partir do fundo de pites, ou trincas a partir da superfície lisa, dependeria da concentração, temperatura e da tensão aplicada. No caso do potencial estar muito acima do Epite, esse se espalharia por toda a superfície do material, não favorecendo a C.S.T. e sim pites intensos.

Certas curvas para o metal estático apresentaram aumentos devido a pites verificados próximos ao potencial, onde in começa a aumentar (figuras 24, 28 e 23 para a curva do material sensitizado), sendo que em outras, o aumento de in se aproxima do aumento causado por pites da curva potencioestática (figuras 25, 29, 27 e 30), não permitindo uma conclusão a respeito da exclusividade ou não dos fenômenos de pite e C.S.T.

A 1 N, à temperatura ambiente, também se fez um teste com o material sensitizado, sendo que a curva do metal nu se aproxima da curva do material não sensitizado a esse meio (figura 23). O potencial, a partir do qual a curva aumenta sob tração, parece cair para -150 mV.

### III.1.B.1 - Ensaio com solução de $NaCl + H_2SO_4$

Em análise similar feita para o aço 304, em soluções de de 1 N de  $H_2SO_4 + 0,1 N$  de  $NaCl$ , à temperatura ambiente, onde o grã

fico cronogalvanométrico aparece na figura 33, não constatou-se os decréscimos de corrente apresentado por Galvele e Maier (31) para valores dentro da zona ativa com o metal estático. Esse autores no taram uma queda da corrente dentro da primeira hora, no mesmo potencial seguido de estabilização da corrente. O gráfico da figura 33 mostra um valor quase constante desde a aplicação do potencial até a tração 1 h após.

Esse valor constante de corrente, encontrado nesses en saios, pode ser devido ao tempo de permanência do fio em contato com a solução durante o período de desarejamento (1 h) ao potencial de corrosão, quando ao final desse período o fio apresentava um filme opaco escuro. Como os potenciais, onde Galvele e Maier encontraram decréscimos acentuados na corrente, se situam muito próximos do Ecor, é muito provável que o filme formado nesse potencial, seja o mesmo formado a 10 mV acima e abaixo dele. Quando da aplicação do potencial, esse filme já estaria formado e a corrente estabilizada, uma vez que os valores finais, encontrados para a corrente no trabalho de Galvele e Maier, se aproximam dos valores constantes, registrados antes da tração.

Já os valores da corrente sob tração mostraram uma boa concordância com os obtidos pelos autores citados, apesar de a taxa de deformação usada por eles (10%/min) ser menor que a utilizada nesse trabalho (33%/min) e os potenciais escolhidos não serem idênticos, apesar de se situarem em uma mesma faixa. A variação na taxa de deformação não apresentou grandes mudanças em termos de re-passivação, sendo esta, provavelmente, independente da taxa de deformação para valores desta ordem, apesar de as correntes obtidas para in serem levemente superiores às encontradas por Galvele e Maier.



O decaimento das curvas de densidade de corrente real no metal nu - deformação durante a tração do C.P. para esse meio ácido na zona "ativa", figura 50, se assemelhou ao das mesmas curvas feitas para meio neutro, abaixo do Etrans, o que reforça o fato de haver uma certa "atividade" nas soluções de NaCl, apesar de a maioria dos meios não apresentarem uma zona "ativa" nítida nas curvas de polarização e nas curvas do metal nu, para 30% de deformação do C.P.

### III-2 - Ensaio Potenciodinâmico

#### III-2-A - Ensaio a 90°C

As curvas potenciodinâmicas para NaCl, 1 N a 90°C, iniciadas a -600 mV, feitas em presença de tração ou sem tração, figura 36, apresentaram uma polarização apreciável, acima de -350 mVecs, evidenciando uma grande tendência à formação de filme nessa zona onde mesmo com a alta velocidade de varredura de potencial ( $10^{\text{mV}}/\text{seg}$ ) o C.P., aparentemente, forma algum tipo de camada protetora.

A curva sob tração apresentou valores iniciais de corrente maiores, indicando que algum tipo de filme presente ao potencial inicial de -600 mV, foi rompido pela tração, propiciando valores maiores de corrente até -400 mV.

Com o intuito de eliminar esse filme superficial, realizaram-se curvas potenciodinâmicas, partindo de -900 mVecs, após 10 minutos a esse potencial, para redução catódica, figura 36. Nessas curvas, a tração não exerce efeito apreciável sobre a curva, em nenhuma faixa de potenciais.

Nos dois tipos de curvas realizados (a partir de -600 e -900 mVecs), presume-se a formação de alguma camada superficial entre -400 e -150 mVecs que não sofre influência importante da tração na taxa de deformação utilizada.

Essa constatação viria de encontro ao proposto por Barbar e Vermilyea (30), que propuseram o filme superficial completamente frágil, rompendo-se instantaneamente quando da emersão dos escalões de deslramento na superfície do C.P. No presente caso, poder-se-ia supor que o filme formado nessas condições de cinética superficial naqueles potenciais, apresentem uma certa ductilidade e uma boa aderência. Além disso, as densidades de corrente, geradas nas curvas potenciodinâmicas, são relativamente altas, devido a pouca espessura do filme naqueles potenciais. Deste modo, um provável aumento na corrente, causado pelo rompimento do filme em algumas zonas da superfície do C.P., não alteraria as correntes registradas de modo significativo.

Outra suposição para o aparecimento da polarização apresentada naquela zona de potenciais, poderia estar relacionada com algum fenômeno governado por difusão até próximo do Epite, a partir de onde haveria alguma alteração no processo de dissolução, favorecendo o aumento de corrente verificado nesse potencial.

Nas curvas potenciodinâmicas, iniciadas em -900 mVecs, de 800 até -550 mVecs, houve uma tendência à corrente se estabilizar, aparecendo no gráfico como uma possível passivação, figura 36. Esse não parece ser o caso, pois a corrente, a partir de -550 mVecs, começa a aumentar de forma rápida, fazendo crer que a polarização apresentada naquele intervalo de potenciais (-800 a -550 mVecs) é devida a uma redução incompleta do filme durante o tempo de permanência a -900 mV, que se completaria em -550 mVecs, ativando a superfície do C.P. Apesar desta polarização apresentada ser de difícil

explicação, pode-se supor também que algum tipo de retardo na dissolução de algum dos elementos da liga, pela sua proximidade com o potencial de equilíbrio da reação de dissolução estaria controlando a passagem dos demais elementos para a solução nesses potenciais mais baixos. Essa corrente limite poderia estar relacionada com o proposto por Staehle (61), quanto à dissolução do Fe, Cr e Ni em  $MgCl_2$  a  $154^\circ C$ . Pela análise da solução, concluiu que o Cr e o Ni se dissolvem com mais facilidade, enquanto o Fe apresentava mais dificuldade para passar a solução em determinada faixa de potenciais.

As densidades de corrente encontradas nas curvas potenciodinâmicas, partindo de  $-900$  mVecs para  $1$  N de NaCl a  $90^\circ C$ , à velocidade de varredura de  $10^{mV}/seg$  (velocidade relativamente alta), se aproximam da curva de corrente calculada para in, mas se afastam dos valores de  $i_p$ , figura 44, principalmente para potenciais maiores que o Etrans. Em  $1$  N de  $NaCO_3$  +  $1$  N de  $NaHCO_3$ , os valores de  $V_p$  obtidos experimentalmente, aproximavam-se dos valores de taxa da propagação de trinca, calculados com densidades de corrente menores que  $i_p$ , ou seja, para maiores deformações (64).

A estabilização dos valores de corrente apresentados nas curvas de in acima de  $-400$  mV, também foi encontrada nas curvas potenciodinâmicas, para potenciais um pouco mais altos. Assim, essa película encontrada nesses potenciais, nas curvas potenciodinâmicas deve também estar presente durante a tração dos fios, por volta de 30% de deformação, nos testes feitos para a determinação da corrente no metal nu. Em outras palavras, as condições superficiais em termos de cinética de repassivação dos C.P., em ambos os métodos deve-se assemelhar. De qualquer forma, acima do Etrans (entre  $-400$  e  $-150$  mVecs) parece haver uma maior taxa de repassivação, pois a curva potenciodinâmica também apresenta decréscimos nas correntes.

Ao que parece, nessa faixa entre -400 e -150 mVecs, a reação elementar que controlaria e possivelmente inibiria a formação de uma trinca seria a taxa de repassivação que é elevada, como é admitido por Engell (29), para certos meios, com alta taxa de repassivação e, por Cragolino (5), para Zr em 1 N de NaCl; e não a taxa de dissolução anódica como mostrou Galvele (32), para meios ácidos na zona "ativa".

Para a concentração de 0,1 N de NaCl a 90°C, procedeu-se do mesmo modo, partindo de -600 mV, com velocidade de varredura de  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$  (figura 37), onde também se notou o aparecimento de diferenças nos valores iniciais de corrente, nas curvas com e sem tração até -300 mVecs, pela provável existência de um filme no potencial de partida. Nas curvas feitas a partir de -900 mVecs, com a mesma velocidade de varredura de potenciais, vê-se claramente o potencial de transição, onde a curva com tração afasta-se da curva feita sem tração, de maneira mais acentuada (-250 mVecs). Isto indicaria que a velocidade de varredura de potenciais de  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$ , é pequena frente à velocidade de repassivação, fazendo com que o filme espesse, causando uma diminuição do valor da corrente. A tração simultânea do C.P. com a varredura de potenciais, faz com que a corrente aumente pela ruptura dessa camada superficial.

Para esta concentração de  $\text{Cl}^-$  (0,1 N) a velocidade de varredura de  $10^{\text{mV}}/\text{seg}$  não foi suficiente para que as densidades de corrente se aproximassem dos valores de  $i_n$ . Aumentou-se a velocidade de varredura dos testes nessa concentração, no sentido de superar a maior velocidade de repassivação, que parece atuar nesse meio, talvez pela menor concentração de íons  $\text{Cl}^-$  em relação à concentração de 1 N a mesma temperatura (90°C).

Pode-se ver na figura 41 que as curvas obtidas a par-

tir de -900 mVecs, com velocidades crescentes de varredura, caracterizam novamente o Etrans. Abaixo do potencial de -250 mVecs ou -300 mVecs, onde a velocidade de repassivação é mais lenta,  $20^{\text{mV}}/\text{seg}$  já é suficiente para as densidades de corrente se aproximarem às do metal nu, sendo que, para potenciais acima do Etrans,  $100^{\text{mV}}/\text{seg}$  ainda não é suficiente, embora os valores se aproximem dos valores de  $i_n$ , evidenciando, portanto, um aumento na taxa de repassivação. Para a velocidade de  $100^{\text{mV}}/\text{seg}$ , a tração do C.P. não alterou significativamente os valores de corrente obtidos.

Com o aumento da velocidade de varredura, o potencial de pite parece ir para valores mais nobres de potencial. Além disso, à medida que aumentava-se a taxa de varredura de potenciais, as densidades de corrente pareciam tender para um valor limite, pois os aumentos eram cada vez menos pronunciados. Esse valor limite de velocidade deve ser da ordem de  $100^{\text{mV}}/\text{seg}$ .

As curvas potenciodinâmicas, figura 39, com o C.P. sensitizado, apresentaram as mesmas características das curvas de  $i_n$ , principalmente a iniciada em -900 mVecs com tração. Comparando as curvas potenciodinâmicas com o C.P. sensitizado e as com o C.P. solubilizado, vê-se que as primeiras apresentaram valores bem menores de densidades de corrente, que as segundas, sendo que o potencial de pite não foi muito alterado em relação à curva potencioestática do mesmo material, como se observa na figura 30, nas curvas feitas sem tração. As curvas com tração apresentaram densidades de corrente um pouco maiores que as sem tração, sendo que as primeiras mostram um aumento a um potencial um pouco inferior, aproximando-se do valor de aumento para  $i_n$ . Comparando com o material solubilizado, houve uma redução no potencial de pite, comprovando a sensitização do material. No entantom as correntes menores apresentadas na zona pas-

siva, são de difícil compreensão, devendo mais testes serem realizados, no sentido de tentar se aproximar do efeito causado na microestrutura do aço. Provavelmente deve haver uma alteração que influencie a formação de outro tipo de filme superficial.

### III-2-B - Ensaio em $MgCl_2$

Nas curvas potenciodinâmicas feitas para  $MgCl_2$  a  $125^\circ C$  com  $10^{mV}/seg$  de velocidade de varredura, partindo de  $-600$  mV, o que se observa é a forte influência da deformação do metal sobre o aumento da corrente, tanto na solução de  $MgCl_2$  como nas soluções de  $MgCl_2 + NaNO_3$  (figura 43). Aparentemente o filme apresenta boa proteção abaixo do Epite, mas parece ser bem mais frágil, pelo maior aumento de corrente, causado pela criação dos degraus de escorregamento do que nas soluções de NaCl a  $90^\circ C$ .

O  $NaNO_3$ , não só aumentou a proteção do filme, durante a passividade, como retardou o aumento da corrente para potenciais mais nobres durante a tração do C.P., além de levar o Epite para potenciais mais altos. A zona crítica para a C.S.T. provavelmente se situa entre o Epite e o aumento de corrente que aparece com a tração do C.P. (Ecrit), como havia sugerido Staehle (61).

Os potenciais críticos estão por volta de  $-390$  a  $-400$  mVecs para  $MgCl_2$  e  $-300$  a  $-330$  mVecs para o  $MgCl_2 + NaNO_3$ , segundo os aumentos verificados na curva potenciodinâmica sob tração. Esses valores estão de acordo com testes realizados por Heck (17), com taxa de deformação lenta, onde se analisa a influência do meio sobre as curvas tensão-deformação. Uhlig e Cook (70) encontraram o valor de  $-330$  mVecs, com 2% de  $NaNO_3$  e de  $-385$  mVecs para  $MgCl_2$  puro a

130°C como potenciais críticos para o aço 304, utilizando o teste de carga constante com limite de tempo de 100 h. Portanto, para a determinação de potenciais críticos para a C.S.T. do  $MgCl_2$ , o método potenciodinâmico, com a tração simultânea do eletrodo, mostrou-se compatível com os métodos empregados por esses autores.

Os Epites encontrados nas curvas potenciodinâmicas, sem tração, são de -300 mVecs para  $MgCl_2$  e de -225 mVecs para a solução de  $MgCl_2 + NaNO_3$ . Acima desses potenciais, pode-se supor que a C.S.T. dará lugar a um ataque intenso tipo pite. Esse meio mostrou-se bem mais agressivo que os meios neutros de NaCl, pois quando foi tracionado, gerou correntes da ordem de  $0,1 A/cm^2$  ou maiores.

#### III-2-C - Ensaios à temperatura ambiente

A temperatura ambiente foram feitas curvas potenciodinâmicas para 1 N de NaCl. Nos ensaios, partindo de -600 mVecs, encontrou-se uma grande diferença entre a curva potenciodinâmica sem tração e a feita sob tração, figura 40. Quando a taxa de repassivação aumenta em relação a um outro meio, a mesma velocidade de varredura de potencial empregada em uma curva sem tração, produz densidades de corrente menores no meio de maior taxa de repassivação, pois o filme espessa-se em menor tempo. Quando da tração do C.P., essa diferença na taxa de repassivação não é sentida de modo significativo, pois áreas novas de metal nu estão sendo continuamente criadas. Assim, a diferença entre as curvas pode ser indicativo da taxa de repassivação de determinado meio. Esta diferença, portanto, é proporcional ao afastamento entre as correntes das curvas potenciodinâmicas feitas com e sem tração do C.P.

Como vimos anteriormente, o  $E_{trans}$  para este meio, a esta temperatura, está situado em torno de  $-400$  mVecs, que é justamente onde as curvas potenciodinâmicas começam a se distanciar mais acentuadamente. Próximo do Epite, a diferença entre as curvas com e sem tração é máxima, indicando essa zona como sendo a que apresenta maiores correntes, como havia sido visto nas curvas de in, onde essa corrente aumentava antes na curva feita com tração, do que na curva potencioestática.

Da mesma forma, que para  $0,1$  N a  $90^{\circ}\text{C}$ , tentou-se aproximar a curva potenciodinâmica sem tração, partindo de  $-900$  mV após redução catódica, a curva obtida para o metal nu a  $30\%$  de deformação, através de aumentos na velocidade de varredura de potenciais. A melhor aproximação entre as curvas potenciodinâmicas e a de in, foi obtida para velocidades de  $200$  mV/seg.

Tal como  $0,1$  N a  $90^{\circ}\text{C}$  - à medida em que se aumentou a taxa de varredura de potenciais, a corrente parece aumentar cada vez menos, tendendo a um valor limite para a velocidade de varredura, provavelmente, próxima à máxima empregada ( $200$  mV/seg).

Quanto a Epite, para velocidades de  $10$  mV/seg, ele não se alterou muito em relação às curvas potencioestáticas. Já, as curvas feitas em velocidade de varredura maiores, não apresentaram os aumentos de corrente, característicos de pite até o potencial onde era finalizado o teste ( $+100$  mVecs).

Tanto a curva de  $0,1$  N a  $90^{\circ}\text{C}$  como  $1$  N à temperatura ambiente, apresentaram Epite da ordem de  $0,0$  mVecs, portanto, menores que o limite das curvas potenciodinâmicas. Provavelmente, em altas velocidades de varredura de potenciais, os pites não têm tempo de se nuclearem nos pontos favoráveis, fazendo com que o Epite se desloque para valores mais nobres de potencial.

III-3 - Considerações Finais

Procurando generalizar o comportamento do aço AISI 304, em soluções de NaCl neutras, pode-se dizer, que, apesar de somente a concentração de 1 N a 90°C apresentar uma zona "ativa" bem definida, todas as outras concentrações mostraram uma certa "atividade" (menor taxa de repassivação), abaixo de um determinado potencial (que nesse trabalho foi designado como Etrans). Acima desse potencial a taxa de repassivação sofre considerável aumento. A concentração de Cl<sup>-</sup> e a temperatura parecem ter grande influência sobre as correntes nessa zona de maior "atividade", aumentando a densidade de corrente máxima para essa faixa de potenciais (onde pode-se comprovar a ação de íon Cl<sup>-</sup>, principalmente nas curvas feitas a 90°C), de tal forma que a 1 N a 90°C, as condições foram favoráveis a que o potencial de Flade aparece-se bem caracterizado nesse sistema. Nesse caso, o E<sub>Flade</sub> coincidiria com o Etrans. Geralmente o Etrans é o potencial, onde a corrente atinge seus máximos valores, como pode-se ver nas figuras 31, 32, 34 e 35, para deformações maiores que a associada a ip. Esse fato se refletia nas curvas para in (figuras 27, 28, 29, 30), principalmente a 90°C. Esse máximo verificado ao Etrans, deve-se à corrente de dissolução ser alta, sem que a taxa de repassivação seja muito acentuada. Esse, portanto, pode ser um potencial crítico para a C.S.T., dependendo das densidades de corrente alcançadas nesse potencial. Esses valores foram maiores a 90°C, que à temperatura ambiente.

Outra faixa de potenciais que se considerou crítica, para C.S.T. foi a próxima ao Epite. à temperatura ambiente, provavelmente a única possibilidade de ocorrer C.S.T., seria a partir de pites preexistentes, apesar de não se ter notícias da ocorrência de C.S.T. a esta temperatura em NaCl, a não ser em material levemente

sensitizado (71). Esses potenciais apresentados nesse trabalho como críticos, podem ser contestados pela falta de dados experimentais que indiquem as faixas mais perigosas para a C.S.T., uma vez que os poucos potenciais apresentados como promotores da C.S.T. (67, 65), situam-se em zonas de potenciais com alta taxa de repassivação.

Abaixo do Etrans, a corrente parece aumentar continuamente com a tração, se se observar as curvas corrente-tempo, porém tendendo a um valor limite de corrente, sendo que, quando se transforma essas curvas em densidade de corrente "real" no metal nu, em em função da deformação, elas sofrem um leve decréscimo com o amento da deformação. Acima do Etrans, as curvas decaem após um pico, nas curvas cronogalvanométricas, sendo que esse decréscimo é ainda mais acentuado nas curvas  $i \times \epsilon$ . Isto poderia ser devido à ação de dois fatores: à repassivação importante que agiria simultaneamente à criação da área sem filme, e o decréscimo na taxa de deformação que apresenta o C.P., à medida que aumenta o seu comprimento inicial.

Segundo Herbsleb (65), um C.P. de aço inoxidável 304, de 5 mm de espessura, tem como tempo de ruptura, aproximadamente 100 h em 0,5 N de NaCl em ebulição. Isso, representa em termos de velocidade de propagação de trinca, um valor próximo de  $1,4 \times 10^{-8} \frac{m}{s}$ . Como pode-se ver pela tabela 2, tanto o valor de pico nas curvas densidade de corrente no metal nu, como a 30% de deformação, para 0,1 N e 1 N, de NaCl a 90°C, correspondem a taxas de propagação de trinca menores que a apresentada por esse autor. Esse valor de  $1,4 \times 10^{-8} \frac{m}{s}$  pode estar alterado pelo fato de parte da ruptura ter-se dado de forma dúctil, por diminuição da secção transversal do C.P. que alteraria o valor calculado para a taxa de propagação. obtida a partir do valor experimental.

T A B E L A 2

Cálculo de  $V_p$  (Velocidade de propagação da trinca), segundo as relações  $V_p = i_p \frac{E}{F \cdot d}$  e  $V_p = i_n \frac{E}{F \cdot d}$ , em função do potencial, para diferentes meios.

## TEMPERATURA AMBIENTE - 1N de NaCl

Potencial mVecs;	$V_p$ de pico $\times 10^{10}$ m/s;	$V_p$ a 30% $\times 10^{10}$ m/s
-600	1,0	0,2
-450	1,5	0,4
-400	4,8	0,7
-300	16	0,6
-100	21	0,3
0,0	48	1,8
+ 50	72	9,2

## TEMPERATURA AMBIENTE - 0,001N de NaCl

Potencial mVecs;	$V_p$ de pico $\times 10^{10}$ m/s;	$V_p$ a 30% $\times 10^{10}$ m/s
-600	0,2	0,1
-500	1,1	0,2
-400	1,0	0,3
-300	1,1	0,4
0,0	5,0	0,3
+150	47	0,5
+300	30	0,7
+400	16	1,1

TEMPERATURA AMBIENTE - 1N de  $H_2SO_4$  + 0,1N de NaCl

Potencial mVecs;	Vp de pico x $10^{10}$ m/s;	Vp a 30% x $10^{10}$ m/s
-400	0,1	0,3
-380	0,8	0,7
-360	14,6	4,1
-340	5,8	3,3
-260	26,	10,

## TEMPERATURA DE 90°C - 1N de NaCl

Potencial mVecs;	Vp de pico x $10^{10}$ m/s;	Vp a 30% x $10^{10}$ m/s
-600	1,8	0,4
-450	51,	13,6
-400	44,3	1,3
-300	58,	2,3
-150	72,	8,5

## Temperatura de 90°C - 0,1N de NaCl

Potencial mVecs;	Vp de pico x $10^{10}$ m/s;	Vp a 30% x $10^{10}$ m/s
-550	0,3	0,05
-450	0,7	0,6
-400	1,5	0,7
-250	15,	5,
-100	20,0	2,8
- 50	37,5	4,3

Outra hipótese poderia ser que as correntes são medidas para meios neutros, enquanto é sabido que há uma acidificação causada pela hidrólise dos cátions metálicos no interior da trinca, o que poderia aumentar as correntes de dissolução aí.

Baseado nesse dado experimental, apresentado por Herbsleb (65) e nos valores para a corrente no metal nu, encontrados por Rimbert e Pagetti (41), através de riscos no C.P., pode-se supor que os valores encontrados de densidades de corrente para o metal nu, mesmo no pico das curvas  $i_r \times E$ , sejam menores que as densidades que aparecem no vértice de uma fissura, ou mesmo na superfície do C.P. desprovido de filme.

As curvas potenciodinâmicas, realizadas para determinação da solução, se aproximam das curvas da corrente no metal nu a 30% de deformação, desde que se escolha uma velocidade de varredura adequada, o que parece estar associado, pois à taxa de repassivação em cada meio. Assim, pode-se estipular os valores de  $i_n$  como ponto de referência para fins comparativos, desde que se suponha que a taxa de repassivação apresentada durante a tração do C.P. seja muito menos importante, que a passivação exibida pela superfície do C.P. após sofrer redução catódica do filme superficial, ou quando sob a ação de evento isolado, tal qual um risco sobre o C.P.

Além disso, as condições superficiais do C.P. estão relacionadas com a taxa de varredura de potenciais, pois se  $\theta$  indica a quantidade de superfície coberta pelo filme,  $\partial\theta/\partial t$  é a taxa de formação de filme. Assim, se a taxa de varredura de potenciais  $\partial E/\partial t$  exceder a taxa de formação de filme, ter-se-á uma superfície livre de películas superficiais (20).

Como para a concentração de 0,1 N a 90°C teve que se aumentar  $\partial E/\partial t$  em 10 vezes, em relação a 1 N na mesma temperatura, para obter-se as densidades de correntes próximas as de  $i_n$ , pode-se

supor que  $\partial \theta / \partial t$  (taxa de repassivação) aumente da ordem de 10 vezes para a redução de uma década na concentração de íons  $\text{Cl}^-$  a essa temperatura. Da mesma forma foi necessário aumentar  $\partial E / \partial t$  em 20 vezes, para obter as densidades de corrente próximas às do metal nu a 30% de deformação para 1 N à temperatura ambiente, em relação a mesma concentração a 90°C.

Desta forma, o efeito da variação da temperatura de 25°C a 90°C sobre a taxa de repassivação, evidenciado no método descrito acima, mesmo que os valores numéricos sejam tomados apenas como indicativos, parece ser mais pronunciado que a variação de uma ordem na concentração de íons  $\text{Cl}^-$ .

A taxa de repassivação abaixo do Etrans, para soluções de NaCl, parecem estar próxima a do meio ácido (1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1 N de NaCl), dentro da zona ativa, à temperatura ambiente. As correntes encontradas para este meio são maiores que  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Maier e Galvele (13), em 1 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1 N de NaCl, encontraram C.S.T. para o aço 304, e obtiveram densidades de corrente levemente menores que as encontradas neste trabalho. Baseado nessas considerações, fica reforçada a determinação da zona imediatamente abaixo do Etrans como crítica a C.S.T., onde, para os meios de 1 N, 0,1 N a 90°C, os valores de in atingiram densidades de corrente por volta de  $4 \text{ mA/cm}^2$  e  $2 \text{ mA/cm}^2$ .

As curvas potenciodinâmicas para o  $\text{MgCl}_2$  com e sem nitrato, apresentaram valores de densidade de corrente muito superiores às dos meios ácidos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl e dos meios neutros de NaCl acima dos potenciais críticos respectivos, principalmente quando se formou-se o eletrodo, juntamente com a aplicação contínua de potenciais. Isto demonstra a grande agressividade deste meio, em relação aos meios neutros de NaCl e ao de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl.

## IV -

## C O N C L U S Õ E S .

Com base nas experiências com o eletrodo em deformação, e dos diversos tipos de curvas de polarização realizadas no presente trabalho, pode-se concluir:

- A taxa de repassivação do aço inoxidável AISI 304 aumenta significativamente em NaCl a 25 e a 90°C acima de determinado potencial que se chamou Etrans.

- A velocidade de repassivação do aço inoxidável AISI 304 tracionado em NaCl aumenta da ordem de 20 vezes, quando se passa da temperatura ambiente para 90°C, em potenciais acima do Etrans.

- Essa velocidade de repassivação aumenta da ordem de 10 vezes, quando a concentração passa de 1N para 0,1N acima do Etrans, na temperatura de 90°C.

- Próximo ao Epite a taxa de repassivação diminui novamente.

- Para a concentração de 1N de NaCl a 90°C o aço inoxidável apresenta uma zona "ativa" de potenciais, caracterizada por apresentar densidades de corrente altas e taxa de repassivação relativamente lenta. Nesta zona ativa continua havendo a formação de um filme superficial com características pseudo-passivas.

- Para as demais concentrações de NaCl, em ambas as temperaturas, apesar de não apresentarem uma zona ativa nítida nas curvas de polarização e nas curvas do metal nu, apresentam uma certa

atividade abaixo de Etrans, caracterizada por menor taxa de repassivação.

- O íon  $\text{Cl}^-$  tem uma ação mais pronunciada à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , sobre a zona ativa do que sobre as correntes passivas, nas curvas potencioestáticas e nas curvas para o metal desprovido de filme.

- A velocidade de deformação empregada foi pequena, face à alta taxa de repassivação do aço, não permitindo visualizar a corrente real de dissolução no metal nu, acima do Etrans.

- Com base nos valores encontrados em meio ácido, para os parâmetros importantes para a C.S.T., velocidade de repassivação e corrente no metal nu, é de esperar que em 0,1N e 1N de NaCl a  $90^\circ\text{C}$ , se encontre C.S.T. para potenciais logo abaixo do Epite e do Etrans, onde os valores desses parâmetros foram similares aos do meio ácido.

- Os poucos valores publicados de potenciais, aos quais ocorreram casos de C.S.T. em NaCl, se localizam na zona de maior taxa de repassivação, porém próximo ao Epite.

- As correntes encontradas pelo método de polarização potenciodinâmica, foram menores que as correntes máximas calculadas para o metal nu sob tração. Os valores potenciodinâmicos se aproximam com os obtidos a 30% de deformação.

- A concentração de  $\text{Cl}^-$  exerce ação pronunciada sobre o Epite, elevando-o cerca de 150 mVecs para cada aumento em uma ordem de grandeza da concentração da solução.

- O aumento da temperatura, da ambiente para 90°C, diminui o Epite em 150 mV.

- O método potenciodinâmico foi eficiente na determinação dos potenciais críticos para C.S.T., tanto nas soluções puras de  $MgCl_2$ , como nas com  $NaNO_3$ .

## V - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar maiores velocidades de deformação do eletrodo em NaCl, de modo que a taxa de repassivação influa de maneira menos acentuada, em determinada faixa de potenciais, nos valores de corrente registrados durante a tração do corpo de prova, permitindo que este valor se aproxime da corrente real, para o metal nu.
- Realizar ensaios que mostrem a sensibilidade à C.S.T. com deformação constante, carga constante ou com lenta taxa de deformação, em soluções de NaCl, a potenciais controlados, para melhor determinação das zonas críticas, bem como associar os parâmetros analisados nesse trabalho, com o provável mecanismo atuante.
- Procurar observar o aparecimento de trincas e pites por volta do Epite, a fim de determinar a exclusividade ou não dos dois tipos de corrosão.
- Pesquisar possíveis inibidores, que reduzam as densidades de corrente encontradas para o metal nu, ou modifiquem os parâmetros de forma favorável a evitar a C.S.T.

1. KEATING, F.H. Symposion on Internal Stresses in Metals and Alloys. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
2. SPIERS, F.S. (Editor), The failure of metals under internal and prolonged stress. In: GALVELE, J.R., Review on Stress Corrosion Cracking. Comision Nacional de Energia Atómica, Buenos Aires, 1978.
3. GALVELE, J.R., La Corrosion Bajo Tensiones e la Tecnologia Aeroespacial. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
4. GALVELE, J.R., Review on stress corrosion cracking. Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires, 1978.
5. CRAGNOLINO, A.G., Corrosion bajo tensiones del Circonio y de sus aliaciones em presencia de cloruros. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1975.
6. PARKINS, R.N., Br. Corrosion J. 7: 15, 1971. In: CRAGNOLINO, A. G., Corrosion bajo tensiones del Circonio y de sus aliaciones em presencia de cloruros. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1975.

7. ELLIS, O.B., Symposium on stress corrosion cracking of metals. In: GALVELE, J.R., Review on stress corrosion cracking. Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires, 1978.
8. LATANISION & STAEHLE, R.W., Proc. fundamental aspects of stress corrosion cracking. In: BIANCHI, G; Mazza, F.; TORCHIO, S., Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in hydrochloric acid media at room temperature. Corrosion Science 13: 165, 1973.
9. BIANCHI, G.; MAZZA, F.; TORCHIO, S., Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in hidrochloric acid media at room temperature. Corrosion Science, 13: 165, 1973.
10. SCHARFITEIN, L.R. & BRINDLEY, W.F., Corrosion 14: 60, 1958. In: SEDRICKS, A.J., Corrosion of stainless steels. J. WILEY & SONS, eds, 1979.
11. CRAGNOLINO, G.; LIN, L.F.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Stress corrosion cracking of sensitizes type 304 stainless steel in sulfate and chloride solutions at 250 and 100°C. Corrosion, 37: 312, 1981.
12. MAZZA, F. & GREENE, N.D., Proc. 2nd Symp. on corrosion inhibitors. In: BIANCHI, G.; MAZZA, F.; TORCHIO, S., Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in hidrochloric acid media at room temperature. Corrosion Science, 13: 165, 1973.

13. MAIER, I. & GALVELE, J.R., Straining metal electrode technique as a S.C.C. test - type 304 stainless steel in NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Corrosion, 36: 60, 1980.
14. SHAMAKIAN, R.L.; TROIANO, A.R.; HEHEMANN, R.F., Influences of chloride concentration on stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in LiCl solutions. Corrosion, 36: 279, 1980.
15. SCULLY, J.C., The electrochemical parameters of stress corrosion cracking. Corrosion Science, 8: 513, 1968.
16. TONG, H.S. & SWARTZ, D.J., Stress corrosion cracking and electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel in chloride - containing sulfate solution. Journal of the Electrochemical Society, 127: 31, 1980.
17. HECK, N.C., Contribuição ao estudo da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão do aço inoxidável austenítico SAE 304 em MgCl<sub>2</sub> a 125°C por meio do ensaio de tração com baixa taxa de alongamento. Tese de Mestrado, PPGGEMM, UFRGS, Porto Alegre, 1981.
18. STALDER, F. & DUQUETTE, D.J., Slow strain rate stress corrosion cracking of type 304 stainless steel. Corrosion, 33: 67, 1977.
19. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. & CRAGNOLINO, G., Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in oxygenated pure water at elevated temperatures (Review). Corrosion, 36: 653, 1980.

20. ENGELL, H.C., The role of surface films on stress corrosion cracking of metals. Trabalho apresentado na NATO Science Comitee Conference, 1971, p. 86.
21. HOAR, T.P. & JONES, R.W., The mechanism of caustic cracking of carbon steels - Influence of eletrode potential and fil formation. Corrosion Science, 13: 725, 1973.
22. HERBSLEB, G; PFEIFFER, B.; TERNES, H., Spannungsrisskorrosion an austenitischen chrom-nyckel-Stählen bei aktiver korrosion in chloridhaltigen elektrolyten. Werkstoffe und Korrosion, 30; 322, 1979.
23. HERBSLEB, G.; PFEIFFER, B.; PÖPPERLING, R., Evaluation of potential ranges for susceptibility to S.C.C. by electrochemical measurements, constant strain rate and constant load stress corrosion cracking experiments. Werkstoffe und Korrosion, 30: 1, 1979.
24. LIENING, E.L., The International Corrosion Forum devoted exclusively to the protection and performance of material. NACE, Atlanta, março, 1979.
25. HOAR, T.P. & WEST, J.M., Nature, 181: 835, 1958. In: HOAR, T.P. & GALVELE, J.R., Anodic behavior of mild steel during yielding in nitrate solutions. Corrosion Science, 10: 211, 1970.
26. HOAR, T.P. & WEST, J.M., Poc. Roy. Soc. Londres 268: 304, 1962. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.

27. HOAR, T.P. & SCULLY, J.C., Second International Congress on Metallic Corrosion. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
28. HOAR, T.P. & SCULLY, J.C., Mechanochemical anodic dissolution of austenitic stainless steel in hot chloride solution at controlled electrode potential. Journal of the Electrochemical Society, 111: 348, 1964.
29. HOAR, T.P. & GALVELE, J.R., Anodic behavior of mild steel during yielding in nitrate solutions. Corrosion Science, 10: 211, 1970.
30. BUBAR, S.F. & VERMILYEA, D.A., Journal of the Electrochemical Society, 113: 892, 1966. In: CRAGNOLINO, A.G., Corrosion bajo tensiones del circonio y de sus aliaciones en presencia de cloruros. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1975.
31. GALVELE, J.R.; WEXLER, S.B.; GARDIAZABAL, I., Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solutions. Corrosion, 31: 352, 1975.
32. GALVELE, J.R.; 7th International Congress on Metallic Corrosion. In: MAIER, I. & GALVELE, J.R., Straining metal electrode technique, as a S.C.C. test-type 304 stainless steel in NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Corrosion, 36: 60, 1980.

33. GALVELE, J.R., A methodology for prediction of susceptibility of stress corrosion cracking. Trabalho apresentado no III Seminário Latinoamericano en nivel de Postdoctorado. Tema: Corrosion, Buenos Aires, 1977.
34. SMITH, T.J. & STAEHLE, R.W., Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centered Iron-Nickel-Chromium alloys. Corrosion, 23: 117, 1967.
35. HOAR, T.P. & SCULLY, J.C., Journal of the Electrochemical Society, 111: 348, 1964. In: SCULLY, J.C., The electrochemical parameters of stress corrosion cracking. Corrosion Science, 8: 513, 1968.
36. BEDNAR, L, Effect of some alloying and environmental variations on the stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steels. Corrosion, 33: 321, 1977.
37. OFTEDAL, T.A., Electrochemical Acta, 18: 401, 1973. In: GALVELE, J.R.; WEXLER, S.B.; GARDIAZABAL, I., Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solutions. Corrosion, 31: 352, 1975.
38. VACCARO, F.P.; HHEMANN, R.F.; TROIANO, A.R., Stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in an acidified chloride solutions. Corrosion, 36: 530, 1980.
39. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. & LUKOMSKI, N., Ellipsometric study of surface films grown on austenitic stainless steel in chloride solutions. Corrosion, 34: 177, 1978.

40. ENGSETH, P. & SCULLY, J.C., Repassivation studies on an austenitic stainless steel in chloride solutions. Corrosion Science, 15: 505, 1975.
41. RIMBERT, J.F. & PAGETTI, J., Repassivation kinetics studies on an austenitic stainless steel in chloride media. Corrosion Science, 20: 189, 1980.
42. PATEL, C., Chloride ion concentration and pH dependence of the transient dissolution characteristics of metals during high strain corrosion fatigue. Corrosion, 36: 665, 1980.
43. FOLEY, R.T., Corrosion, 26: 58, 1970. In: PATEL, C., Chloride ion concentration and pH dependence of the transient dissolution characteristics of metals during high strain corrosion fatigue. Corrosion, 36: 669, 1980.
44. MEARS, R.B.; BROWN, R.H.; DIX, H.E., Symposium on stress corrosion cracking of metals. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1975.
45. SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
46. SATO, N.; NAKAGAWA, T.; KUDO, K.; SAKASHIA, M., Trans. Japan Inst Metals, 13: 103, 1972. In: GALVELE, J.R., A methodology for prediction of susceptibility of stress corrosion cracking. Trabalho apresentado no III Seminário Latinoamericano en el nivel de Post

- doctorado. Tema: Corrosion, Buenos Aires, 1977.
47. VETTER, K.J. & STREHLOW, H.H., Ber. Bundenges. physic. chem., 74: 1024, 1970. In: GALVELE, J.R., A methodology for prediction of susceptibility of stress corrosion cracking. Trabalho apresentado no III Seminario Latinoamericano en el nivel de Postdoctorado. Tema: Corrosion, Buenos Aires, 1977.
48. EVANS, U.R., The corrosion and oxidation of metals. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
49. PARKINS, R.N., Metallurgical Review, 9: 201, 1964. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
50. LOGAN, H.L., J. Research Nat Bureau Stand. 48: 99, 1952. In: GALVELE, J.R., Review on stress corrosion cracking. Comision Nacional de Energia Atomica, Buenos Aires, 1978.
51. HOAR, T.P. & HINES, J.G., Stress corrosion cracking and embrittlement. D. ROBERSON J. WILEY & SONS, eds, Nova York, CHAPMAN & HALL Limited, Londres, 1956.
52. SWANN, P.R. & EMBURY, J.A., High strength materials. In: SMITH, T.J. & STAEHLE, R.W., Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centered iron - nickel - chromium alloys. Corrosion, 23: 117, 1967.

- 53 - LOUTHAN, M.R., Corrosion, 21: 288, 1965. In: SMITH, T.J. & STAEHLE, R.W., Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centered iron - nickel - chromium alloys. Corrosion, 23: 117, 1967.
54. TROMANS, D. & NUTTING, J., Corrosion, 21: 143, 1965. In: SMITH, T.J. & STAEHLE, R.W., Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centered iron - nickel - chromium alloys. Corrosion, 23: 117, 1967.
55. PAXTON, H.W. & REED, R.E., Proceedings of first International Conference on Metallic Corrosion. In: SMITH, T.J. & STAEHLE, R. W., Role of slip step emergence in the early stages of stress corrosion cracking in face centered iron - nickel - chromium alloys. Corrosion, 23: 117, 1967.
- 56 - NAKAYAMA, T. & TAKANO, M., Direct Observations of stress corrosion crack tips of type 304 stainless steel in a boiling 42% MgCl<sub>2</sub> solutions. Corrosion, 37: 226, 1980.
57. SCULLY, J.C., The interaction of strain-rate and repassivation rate in stress corrosion crack propagation. Corrosion Science, 20: 997, 1980.
58. BROWN, B.F. & BEACHEM, C.D., A study of the stress factor in corrosion cracking by use of the pre-cracked cantilever beam specimen. Corrosion Science, 5: 745, 1965.

59. MAIER, I. & GALVELE, J.R., Japan-USA seminar on passivity and its breakdown on iron and iron base alloys. In: GALVELE, J.R., A methodology for prediction of susceptibility of stress corrosion cracking. Trabalho apresentado no III Seminario Latinoamericano en el nivel de Postdoctorado. Tema: corrosion, Buenos Aires, 1977.
60. MATTOS, O.R., Estudos de comportamento do aço AISI 304 na solução do interior de pites desse material. Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ.
61. STAEHLE, R.N., The theory of stress corrosion cracking in alloys. SCULLY, J.C., ed, NATO, Brussels, 1971
62. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. & GUST, J., The initiation of stress corrosion cracks and pits in austenitic Cr - Ni steel in  $MgCl_2$  solution at 40 -90°C. Corrosion Science, 19: 753, 1979.
63. KEDDAM, M & VIEIRA DA SILVA, J., The influence of straining on the anodic behavior on iron in an acid medium. Corrosion Science, 20: 167, 1980.
64. ZACROCZSKI, T. & PARKINS, R.N., A comparison of potenciodinamic current decay and straining electrode experiments in assessing the stress corrosion cracking susceptibilities of low ferritic steels. Corrosion Science, 20: 723, 1980.

65. HERBSLEB, G., Investigations on stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels and Ni-base alloys in boiling aqueous solutions by potentialy controlled constant load experiment. Z. Werkstoffteck, 10: 391, 1979.
66. TRUMAN. J.C., The influence of chloride content, pH, temperature of test solution on the occurence of S.C.C. with austenitic stainless steel. Corrosion, 17: 737, 1977.
67. DANIELS, W.J., Comparative finding using the slow strain-rate, constant flow stress, and U-bent stress corrosion techniques. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. ASTM, STP 610, p. 347, 1979.
68. SYLWESTROWICZ, W.D., Effects of temperature on stress corrosion fracture. Corrosion, 23: 245, 1967.
69. DE CASTRO, M.A.C., A corrosão localizada nos aços inoxidáveis austeníticos em presença dos íons cloreto. Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, 1977.
70. UHLIG, H.H. & COOK, Jr., E.W., Mechanism of inhibiting stress corrosion cracking of 18-8 stainless steel in  $MgCl_2$  by acetates and nitrates. Journal of the electrochemical Society, 116: 173, 1969.
71. BENDER, I., Trabalho em conclusão.