



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

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO SAE 304 EM SOLUÇÕES CLORETADAS

por

IRENE BENDER KONRAD
Engenheira Metalúrgica

Porto Alegre
1982



INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E TRATAMENTO TÉRMICO NA
CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO SAE 304 EM SOLUÇÕES CLORETADAS

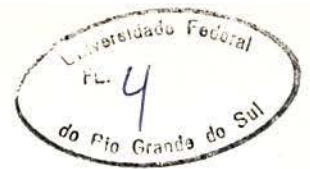
Dissertação

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

MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

IRENE BENDER KONRAD
Engenheira Metalúrgica



Esta TESE foi julgada adequada para 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: Doutora Ana Maria M. M. Adam
Doutor Adão Mautone
Doutora Iduvirges Lourdes Müller

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

Coordenador:

Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia

IV



aos meus pais
ao meu esposo



AGRADECIMENTOS

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

Aos professores, técnicos e colegas do PPGEMM, que de alguma maneira contribuíram para a execução deste trabalho.

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



RESUMO

Foi observado o comportamento eletroquímico e a morfologia das trincas resultantes da aplicação de uma deformação constante no aço SAE 304 homogeneizado e sensibilizado, em solução de 3% NaCl, pH = 7,0 e pH = 2,0, em temperatura ambiente e a 100°C.

Foram utilizadas curvas de polarização, além de ensaios galvanostáticos e potenciostáticos.

Concluiu-se que o aumento da temperatura e o abaixamento do pH favorece a formação de fissuras transgranulares, e que o aumento do grau de sensibilização diminui o tempo de fratura e favorece o aparecimento de fissuras intergranulares. Pequenos tempos de sensibilização podem provocar fissuras transgranulares, mesmo à temperatura ambiente, condições em que o material homogeneizado não apresenta corrosão sob tensão.



ABSTRACT

The electrochemical behaviour and fracture morphology of homogenized and sensitized type SAE 304 stainless steel U bent specimens, in 3% NaCl solution, at pH = 2,0 and pH = 7,0 both at room temperature and 100°C was studied.

Polarization curves and galvanostatic and potentiostatic experiments were run.

It could be observed that high temperature and low pH favour transgranular cracking and longer sensitization times lower fracture time and tend to promote intergranular fracture. Light sensitization can produce transgranular cracking even at room temperature, when the homogenized alloy does not present stress-corrosion cracking for the same conditions.



ÍNDICE GERAL

	Pág.
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
ÍNDICE GERAL	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XVIII
SIMBOLOGIA	XIX
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. Corrosão sob tensão	3
1.1.1. Introdução da corrosão sob tensão	3
1.1.2. Fatores que influem sobre a corrosão sob tensão	5
1.1.2.1. Tensões mecânicas	6
1.1.2.1.1. Ensaaios com deformação imposta	6
1.1.2.1.2. Ensaaios sob carga cons- tante	7
1.1.2.1.3. Fractomecânica	8
1.1.2.1.4. Ensaaios a velocidade de deformação constante..	11
1.1.2.2. Potencial de eletrodo	12
1.1.2.2.1. Suscetibilidade ao po- tencial de corrosão ..	13
1.1.2.2.2. Suscetibilidade ao po- tencial constante apli- cado externamente.....	13
1.1.2.3. Propriedades do meio corrosivo... ..	15
1.1.2.3.1. Efeito dos ânions	15
1.1.2.3.1.a) Ânions que produzem ruptura localizada na passividade	15

	Pág.
1.1.2.3.1.b) Ânions que retardam a repassivação	15
1.1.2.3.2. Efeito dos cátions	16
1.1.2.3.3. Efeito dos íons de hidrogênio	16
1.1.2.3.4. Outras espécies	17
1.1.2.3.5. Efeito da temperatura..	17
1.1.2.4. Propriedades metalúrgicas	18
1.1.2.4.1. Impurezas	18
1.1.2.4.2. Composição química da liga	19
1.1.2.4.3. Estrutura cristalina...	20
1.1.2.4.4. Tamanho de grão	20
1.1.2.4.5. Tratamento térmico	21
1.1.3. Mecanismos de corrosão sob tensão	21
1.2. Corrosão por pites	36
1.2.1. Introdução à corrosão por pites	36
1.2.2. O potencial do pite	36
1.2.3. Métodos para o estudo da corrosão por pites	36
1.2.4. Fatores que influenciam o potencial de pite	40
1.2.4.1. Efeito dos elementos de liga	40
1.2.4.2. Composição da solução eletrolítica	40
1.2.4.3. Efeito do pH	42
1.2.4.4. Efeito da temperatura	44
1.2.4.5. Efeito do tratamento térmico	45
1.2.5. Tempo de indução para a formação de pites..	46
1.2.6. Sítios mais suscetíveis à corrosão por pites	46
1.2.7. Formas dos pites	47
1.2.8. Cinética do crescimento do pite	48
1.2.8.1. Medidas galvanostáticas	48
1.2.8.2. Medidas potenciostáticas	48
1.2.9. Composição da solução dentro do pite	49
1.2.10. Teorias do mecanismo da corrosão por pites.	49
1.3. Corrosão por fresta	56
1.3.1. Introdução à corrosão por fresta	56



	Pág.
1.3.2. Mecanismos de corrosão por fresta	56
2. MATERIAL E MÉTODOS UTILIZADOS	64
2.1. Material utilizado	64
2.2. Tratamento térmico	66
2.3. Tratamento superficial	66
2.4. Células utilizadas	66
2.4.1. Célula de desarejamento	66
2.4.2. Célula simples	66
2.5. Soluções Eletrolíticas	67
2.6. Equipamentos	67
2.7. Métodos	67
2.7.1. Curvas de polarização	67
2.7.2. Ensaio galvanostáticos	68
2.7.3. Ensaio potenciostáticos	68
3. RESULTADOS	70
3.1. Curvas de polarização	70
3.2. Ensaio galvanostáticos	82
3.2.1. Corpos de prova com linha d'água	82
3.2.2. Corpos de prova submersos	86
3.2.3. Amostras a 100°C	90
3.3. Ensaio potenciostáticos	95
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	98
4.1. Curvas de polarização à temperatura ambiente.....	98
4.2. Curvas de polarização a 100°C	101
4.3. Ensaio galvanostáticos à temperatura ambiente....	103
4.4. Ensaio galvanostáticos a 100°C e pH = 7,0	108
4.5. Ensaio galvanostáticos a 100°C e pH = 2,0	111
4.6. Ensaio potenciostáticos à temperatura ambiente...	113
5. CONCLUSÕES	115
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	116
BIBLIOGRAFIA	117



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig.1 Efeito da corrosão sob tensão em uma curva típica de tensão versus deformação: (X) = fratura em meio corrosivo e X = fratura no ar	3
Fig.2 Representação esquemática do fenômeno de corrosão sob tensão	4
Fig.3 Corpo de prova em forma de "U"	6
Fig.4 Corpo de prova do tipo "Centilever" - engaste simples - (9)	9
Fig.5 Dispositivo utilizado para ensaios de corrosão sob tensão, empregando os conceitos de fractomecânica (11)	9
Fig.6 Efeito do K_I sobre a fissura do aço AISI 4340, em solução de NaCl a 3,5%, usando dispositivo da figura 5. À medida que a fissura se propaga, o valor de K_I aumenta e tende a alcançar o valor crítico K_{IC} , correspondente a uma fratura puramente mecânica, a qual não depende do meio corrosivo (9)	10
Fig.7 Efeito do % Mn sobre o K_{IC} e sobre o K_{ISCC} para um aço martensítico em água do mar (12)	11
Fig.8 Elongação à fratura de diferentes tipos de Ti, submergidos em meios corrosivos diferentes, em função da velocidade de tração (3)	12
Fig.9 Efeito da polarização catódica e anódica sobre o tempo de fratura. Representa esquematicamente o comportamento do aço inoxidável 18% Cr e 8%Ni em solução de Cl_2Mg em ebulição (14)	13

- Fig.10 Esquema de uma célula de polarização empregada para estudar o comportamento de metais em deformação plástica, em meio corrosivo, sob potencial controlado (15, 16, 17) 14
- Fig.11 Diagrama mostrando a faixa de concentrações da mistura $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$, para as quais se observa corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico, à temperatura ambiente (5) 18
- Fig.12 Efeito do conteúdo de Ni sobre o tempo de fratura dos aços inoxidáveis Fe - 18Cr, em solução de MgCl_2 em ebulição (20) 19
- Fig.13 Influência do tamanho de grão sobre a tensão de fratura para os aços de baixo carbono, em soluções de NO_3^- em ebulição (22) 20
- Fig.14 Espectro que representa os fenômenos de corrosão sob tensão, segundo Parkins (25) 22
- Fig.15 Representação esquemática do modelo de Hoar e Hines que mostra o metal, no fundo da fissura, que se encontra permanentemente submerso à deformação plástica, à medida que a fissura se propaga (36) 26
- Fig.16 Modelo de propagação de fissuras idealizadas por West, considerando o aparecimento de discordâncias pelo movimento de um único sistema de deslizamento (a e b) e por dois sistemas (c e d) (37) 27
- Fig.17 Modelo de dissolução anódica em escalões de deslizamento, considerando diferentes velocidades de dissolução, que aparecem relacionadas com diferentes quantidades de material dissolvido (41) 29



Fig.18	Modelo de propagação da fissura através da ruptura do filme passivo, e posterior repassivação(42)..	30
Fig.19	Propagação esquemática da fissura (42)	30
Fig.20	Comparação dos dados de polarização e tempo de fratura para corrosão sob tensão do aço SAE 304 em 0,1 N H ₂ SO ₄ + 0,1 M KCl a 25°C (39, 42)	31
Fig.21	Taxas de corrosão para o aço SAE 304 como função de concentração de HCl (45)	32
Fig.22	Curvas anódicas e catódicas para o aço SAE 304 em soluções de HCl com várias concentrações (45)....	33
Fig.23	Curvas de polarização para o aço SAE 304 em 1 M HCl a 25°C (45)	34
Fig.24	Cálculo da penetração da fissura e a razão da densidade de corrente metal sem filme para metal com filme (i_b^+/i_b^-) como uma função do potencial para o aço SAE 304 em 1 M HCl a 25°C (46)	35
Fig.25	Curvas de polarização anódica para o aço inoxidável 18Cr-8Ni em 1 M de NaCl de solução, com diferentes adições de Na ₂ SO ₄ (57)	41
Fig.26	A relação entre o potencial de pite e o pH, para os aços SAE 430, 304 e 316 em 3% NaCl (57)	43
Fig.27	Potencial de pite para os aços SAE 304, 430 e 316 desde 30°C a 90°C, em solução de 3% NaCl (57)....	44
Fig.28	Efeito do tratamento térmico à susceptibilidade à corrosão por pites do aço 18Cr-9Ni-Ti em 2% de FeNH ₄ (SO ₄) ₂ 12H ₂ O + 3% NH ₄ Cl. Onde: l - profundi-	

	Pág.
dade dos pites em mm; e 2 - número de pites em 1 dm ² (63)	45
Fig.29 Diagrama de Pourbaix hipotético utilizado por Gal vele (78)	53
Fig.30 Curva de polarização anódica potenciostática de um aço inoxidável SAE 304 em 0,5 M de NaCl desare jada (84)	58
Fig.31 Pite artificial (85)	59
Fig.32 Fresta artificial (85)	60
Fig.33 Sistema usado para simular a fissura da corrosão sob tensão (85)	60
Fig.34 Efeito do potencial na curva corrente x tempo, pa ra um pite de aço 316 L ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85)	61
Fig.35 Efeito do potencial na curva corrente x tempo, pa ra uma fresta de aço 316 ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85)	61
Fig.36 Efeito do potencial na curva corrente x tempo, pa ra uma fissura de aço 316 ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85)	62
Fig.37 a) Corpo de prova em "U"; b) Corpo de prova re- tangular	65
Fig.38 Conjunto de equipamentos utilizado para traçar curvas potenciostáticas a 100°C	69



- Fig.39 Curvas de polarização potencioestáticas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e meio desarejado. H, B, C e D, que apresentaram os menores valores de potenciais de pite 71
- Fig.40 Curvas de polarização potencioestáticas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, meio desarejado e com a técnica de riscagem. H, B, C e D, que apresentaram os menores valores de potenciais de pite 72
- Fig.41 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H = homogeneizado 74
- Fig.42 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. B = sensibilizado 5 minutos 75
- Fig.43 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. C = sensibilizado 30 minutos 76
- Fig.44 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. H = homogeneizado 77
- Fig.45 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. B = sensibilizado 5 minutos 78
- Fig.46 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. C = sensibilizado 30 minutos 79

	Pág
Fig.47 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. H, B e C	80
Fig.48 Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B e C	81
Fig.49 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 70 \text{ A/cm}^2$ e com linha d'água. H, B, C e D ...	83
Fig.50 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 150 \text{ A/cm}^2$ e com linha d'água. H, B, C e D ...	84
Fig.51 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 300 \text{ A/cm}^2$ e com linha d'água	85
Fig.52 Fratura transgranular de um corpo de prova tensionado, submerso em solução de 3% de NaCl, pH= 7,0, sensitizado por 5 minutos e à temperatura ambiente	86
Fig.53 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 70 \text{ A/cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D	87
Fig.54 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 150 \text{ A/cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D	88
Fig.55 Curva cronopotenciométrica à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 300 \text{ A/cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D	89



- Fig.56 Variação de tempos de fratura de corpos de prova em "U", em função do tempo de sensitização, à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 , em meio arejado. ●, ▲ e ■, ensaios diferentes ... 91
- Fig.57 Curva cronopotenciométrica à temperatura de 100°C em 3% de NaCl, a pH = 7,0 , em meio arejado, $i = 300 \text{ A/cm}^2$ e totalmente submerso. H, B e C 92
- Fig.58 Curva cronopotenciométrica à temperatura de 100°C em 3% de NaCl, a pH = 2,0 , em meio arejado, $i = 300 \text{ A/cm}^2$ e totalmente submerso. H, B e C 93
- Fig.59 Fissura transgranular de um corpo de prova tensionado, submerso em solução de 3% de NaCl, a 100°C e pH = 2,0 , para material homogeneizado (100 X) 94
- Fig.60 Curva cronogalvanométrica com um potencial aplicado de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B, C e D 96
- Fig.61 Curva cronogalvanométrica com um potencial aplicado de $+ 100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B, C e D 97

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela I - Mínima concentração de íons de cloro necessária para o começo do pite (52)	39
Tabela II - Potenciais críticos para os aços inoxidáveis (87)	62
Tabela III - Composição química do material usado nos ensaios	64
Tabela IV - Potenciais críticos observados nas curvas de polarização para pH = 7,0 e temperatura ambiente	73
Tabela V - Potenciais finais em ensaios galvanostáticos com corpos de prova em "U", com linha d'água	106
Tabela VI - Potenciais finais em ensaios galvanostáticos com corpos de prova em "U" submersos..	107



SIMBOLOGIA

- K_I = Tensão crítica para propagação da fissura.
 K_{IC} = Tensão crítica para propagação da fissura quando em contato com o ar.
 K_{ICC} = Tensão crítica para propagação da fissura quando em contato com o meio corrosivo.
 t_F = Tempo de fratura.
 ζ = Tensão aplicada.
 C.P. = Corpo de prova.
 ζ_F = Tensão de fratura.
 ΔM = Quantidade de material dissolvido.
 c.s.t. = Corrosão sob tensão.
 E_C = Potencial crítico.
 E_P = Potencial de pite.
 E = Potencial.
 T = Tempo de indução dos pites.
 k, K = Constante.
 r = Raio médio do pite.
 t = Tempo.
 i = Densidade de corrente.
 b = Expoente.
 N = Número de pites.
 H = Corpo de prova homogeneizado.
 B = Corpo de prova sensitizado 5 minutos.
 C = Corpo de prova sentitizado 30 minutos.



D = Corpo de prova sensitizado 60 minutos.

T = Temperatura.

σ_a = Tensão nominal.

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, os aços inoxidáveis tiveram o seu uso muito difundido, devido a sua resistência à corrosão em meios aquosos neutros. Estes aços são qualificados para a indústria moderna, sendo grandemente usados na construção de reatores nucleares principalmente na parte de refrigeração.

Os aços inoxidáveis austeníticos estão sujeitos, quando tratados termicamente ou aquecidos para o trabalho a quente ou para soldagem, numa certa faixa de temperatura, a uma precipitação de carbonetos ricos em cromo ao longo do contorno de grão, o que pode provocar um dos tipos mais danosos de corrosão, a chamada "corrosão intergranular".

Os aços inoxidáveis são ainda suscetíveis a outros tipos de corrosão localizada, a qual é extremamente prejudicial e perigosa, embora seja insignificante quanto à perda de massa do material em relação a sua massa total.

A corrosão localizada é identificada em três formas distintas: pites, corrosão por fresta e corrosão sob tensão. O pite vem a ser uma manifestação da corrosão em forma pontual, sendo que a velocidade de corrosão no ponto onde o pite aparece é muitas ordens de grandeza maior que no restante da superfície. A corrosão em fresta depende da existência de irregularidades geométricas características sobre a superfície do material. Do mesmo modo que no pite, a corrosão é muito mais intensa na fresta que na superfície do material exterior a ela. Por último, a corrosão sob tensão, para o caso dos aços inoxidáveis austeníticos, costuma ocorrer como consequência da localização da corrosão em zonas submetidas a esforços mecânicos de tração.



Os diversos tipos de corrosão localizada têm em comum o fato de seu aparecimento estar aparentemente condicionado à presença, no meio, de íons específicos, dos quais os ânions cloreto são os mais comuns.

No presente trabalho, procurou-se verificar a influência do pH e temperatura de soluções de cloreto e do tratamento térmico do material sobre o aparecimento de diferentes tipos de corrosão localizada no aço inoxidável austenítico tipo SAE 304, utilizando técnicas simples, galvanostáticas e potenciostáticas em corpos de prova submetidos ou não a tensões mecânicas.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. CORROSÃO SOB TENSÃO

1.1.1. Introdução da corrosão sob tensão

Geralmente o cálculo das estruturas, recipientes ou dispositivos metálicos que são submetidos a esforços mecânicos, se baseia no valor do limite de escoamento. Ao escolher um material, convém conhecer a sua curva de tensão versus deformação para que se possa trabalhar na faixa do comportamento elástico. Como se vê na figura 1, a fratura de um material quando se ensaia-lhe em ambiente atmosférico apresenta, para valores de tensão aplicados superiores a do limite de escoamento, uma deformação produzida tanto maior quanto maior a ductilidade do material.

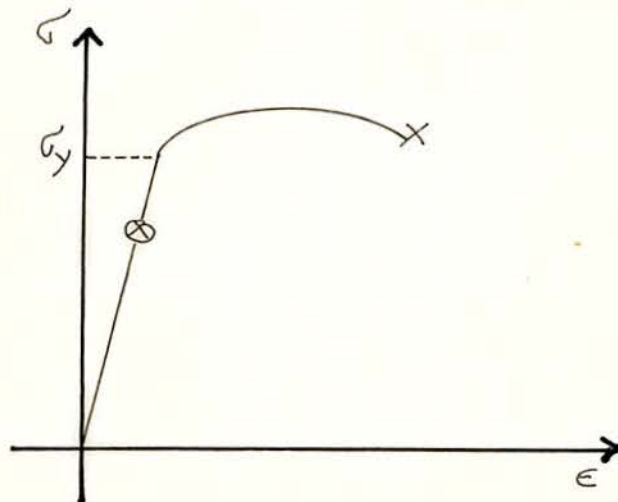


Fig.1 - Efeito da corrosão sob tensão em uma curva típica de tensão versus deformação.

X = fratura no ar

(X) = fratura em meio corrosivo

Por outro lado, em presença de um dado meio corrosivo, como uma solução aquosa ou a atmosfera, o mesmo material pode corroer-se muito lentamente, com velocidades menores que 0,15 mm/ano.

Em determinadas situações, a presença simultânea deste meio corrosivo específico e de tensões mecânicas de tração, sejam aplicadas ou residuais, provocam a fratura do material para valores de tensões muito inferiores ao limite de escoamento, como mostra a figura 1.

Nestes casos, se observa o surgimento de fissuras que se propagam no material com velocidades compreendidas entre 1 mm/hora até 600 mm/hora (1, 2, 3).

O fenômeno descrito, que aparece esquematizado na figura 2, se conhece como corrosão sob tensão.

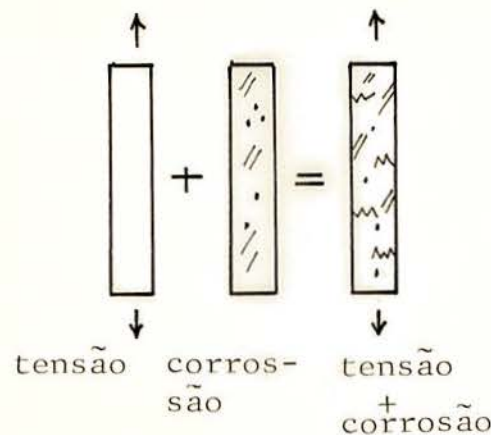


Fig.2 - Representação esquemática do fenômeno de corrosão sob tensão.

Geralmente, nos meios que provocam a corrosão sob tensão, a maior parte da superfície metálica se encontra passivada, apresentando somente uma ruptura localizada da passividade, de modo que a perda de peso que apresenta o material depois da fratura é desprezível. O aparecimento das fissuras reduz rapidamente a secção afetada em condições de suportar a carga aplicada, e daí o extremo perigo deste fenômeno.

De acordo com o caminho pelo qual avançam as fissuras, distinguem-se os modos de propagação:

a) Intergranular – a fissura se propaga seguindo os contornos dos grãos;

b) Transgranular – a fissura se propaga através dos grãos e, em muitos casos, segundo planos cristalográficos, ou seja, planos de clivagem.

O primeiro documentário da corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis é de 1937, quando recipientes empregados na indústria cafeeira se fissuraram. Apresentaram trincas transgranulares em meio aquoso que continha cloretos. O fenômeno ocorria somente a temperaturas superiores a 80°C (4); porém com a presença simultânea de ácido sulfúrico, foi detectado também à temperatura ambiente (5, 6, 7). A grande atenção que se deu a estes casos de corrosão, é porque ela pode apresentar-se em meios aparentemente inofensivos: em água a 200°C contendo de 1 a 2 ppm de cloretos e de 1 a 2 ppm de oxigênio, por exemplo, podem ocorrer fissuras intergranulares (8).

Pela importância econômica e tecnológica destas ligas, tem-se estudado muito a corrosão sob tensão nelas, porém, pela complexidade do fenômeno, não existe nenhuma explicação universalmente aceita para o mecanismo que atua.

1.1.2. Fatores que influem sobre a corrosão sob tensão

Uma série de fatores contribuem para modificar a sensibilidade à corrosão sob tensão de dado material. Os mais importantes são analisados a seguir.

1.1.2.1. Tensões mecânicas

A corrosão sob tensão ocorre somente se existe uma componente de tração efetiva atuando sobre a estrutura. No caso de impor-se uma deformação, por exemplo por dobramento, a fissura deter-se-á se a componente de tração é relevada. Se não se puder aliviá-la, como acontece quando o material está submetido à tração uniaxial, ele romper-se-á quando for superada, com a propagação da fissura, a tensão de ruptura. No caso de um material que possui tensões residuais, também a componente que interessa é a de tração.

Com o objetivo de avaliar a susceptibilidade da corrosão sob tensão, se tem empregado diversos tipos de ensaios:

1.1.2.1.1. Ensaio com deformação imposta

Usa-se este tipo de ensaio quando se quer detectar em forma simples o aparecimento da corrosão sob tensão. Deforma-se plasticamente o material por dobramento, construindo um corpo de prova em forma de U, de modo a introduzir tensões, como mostra a figura 3.



Fig.3 - Corpo de prova em forma de U .



Este método de ensaio está seriamente limitado por ser difícil de determinar o valor correto da tensão imposta, e pelo fato de que as tensões se relaxam à medida que a fissura se propaga.

1.1.2.1.2. Ensaaios sob carga constante

Aplica-se uma carga constante que produzirá uma força de tração sobre a secção de um corpo de prova, e se determina o tempo de fratura do material em um dado meio corrosivo em função da tensão aplicada. Em diferentes ligas e meios corrosivos tais como aços inoxidáveis em $MgCl_2$ em ebulição, latões em NH_3 , ligas de Alumínio em presença de íons de Cloro, se tem encontrado a seguinte relação:

$$T = C_1 \log t_F + C_2$$

onde C_1 e C_2 são constantes, t_F é o tempo decorrido até a fratura e T é a tensão aplicada.

Há casos onde se tem registrado um valor de tensão limite abaixo do qual não se apresenta fratura, porém seu significado é muito discutível, tendo em conta a duração limitada que podem ter os ensaios.

A tensão limite, de todas as maneiras, não corresponde à tensão de escoamento, pois considera-se que a tensão requerida para induzir a corrosão sob tensão é a necessária para produzir certa deformação plástica localizada no material, e que não tem porque corresponder a um parâmetro macroscópico, como é o limite de escoamento.

Os tipos de ensaios descritos apresentam duas objeções, sobretudo quando, a partir dos mesmos, pretende-se interpretar o mecanismo atuante na corrosão sob tensão.

- a) A fissura em avanço atua como um intensificador de tensões, de modo que a tensão nominal aplicada não é uma variável que reflete realmente o campo de tensões existente ao redor do vértice da fissura.
- b) O tempo de fratura, ou seja, o tempo requerido para produzir

a falha do material, compreende o tempo requerido para iniciar a fissura e o tempo necessário para que se produza a propagação, que nestes ensaios não são discriminados.

1.1.2.1.3. Fractomecânica (Mecânica da fratura)

A primeira limitação acima mencionada fêz com que se usasse, nos ensaios, conceitos de uma disciplina que se tem desenvolvido muito nos últimos anos: a fractomecânica ou mecânica da fratura (9, 10). Mediante a aplicação da teoria elástica do meio contínuo a um material que apresenta uma fissura, se pode definir um parâmetro K_I que representa a intensidade do campo de tensões no vértice da mesma, em função de sua profundidade, da tensão nominal aplicada e da geometria do corpo de prova que se utiliza.

Para resolver a outra limitação, em alguns ensaios parte-se de amostras com um entalhe no fundo do qual se nucleia uma fissura por fadiga (figura 4), de modo que a etapa do processo que se estuda é apenas a propagação. Mediante dispositivos como o da figura 5, se pode estudar a influência do meio corrosivo sobre a velocidade de propagação, partindo de diferentes valores iniciais de K_I , variando a tensão aplicada ou a profundidade da fissura inicial.

Além de serem de utilidade para interpretar os mecanismos que governam a corrosão sob tensão, são estes novos conceitos que permitem definir magnitudes de interesse do ponto de vista da engenharia. Pode-se demonstrar que para todos os materiais existe um valor crítico de K_I , chamado de tenacidade à fratura, K_{IC} , abaixo do qual não se produz fratura no material ao ar. Em presença de um meio corrosivo adequado, que dá lugar à propagação das falhas ou fissuras pré-existentes no material, este valor se reduz substancialmente, e se pode definir um parâmetro que é função também do meio corrosivo e se denomina K_{ISCC} , cujo significado se evidencia na figura 6.

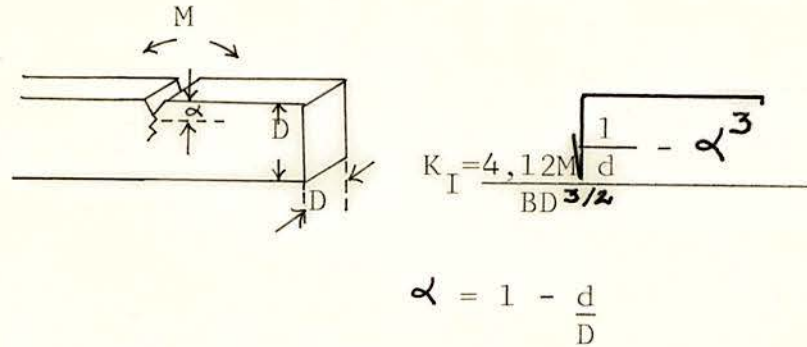


Fig.4 - Corpo de prova do tipo "Cantilever" (engaste simples), usado para a corrosão sob tensão, empregado nos conceitos de fractomecânica (9).

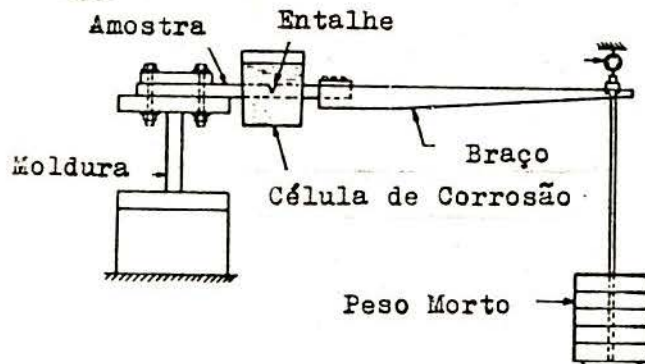


Fig.5 - Dispositivo utilizado para ensaios de corrosão sob tensão, empregando os conceitos de fractomecânica (11).

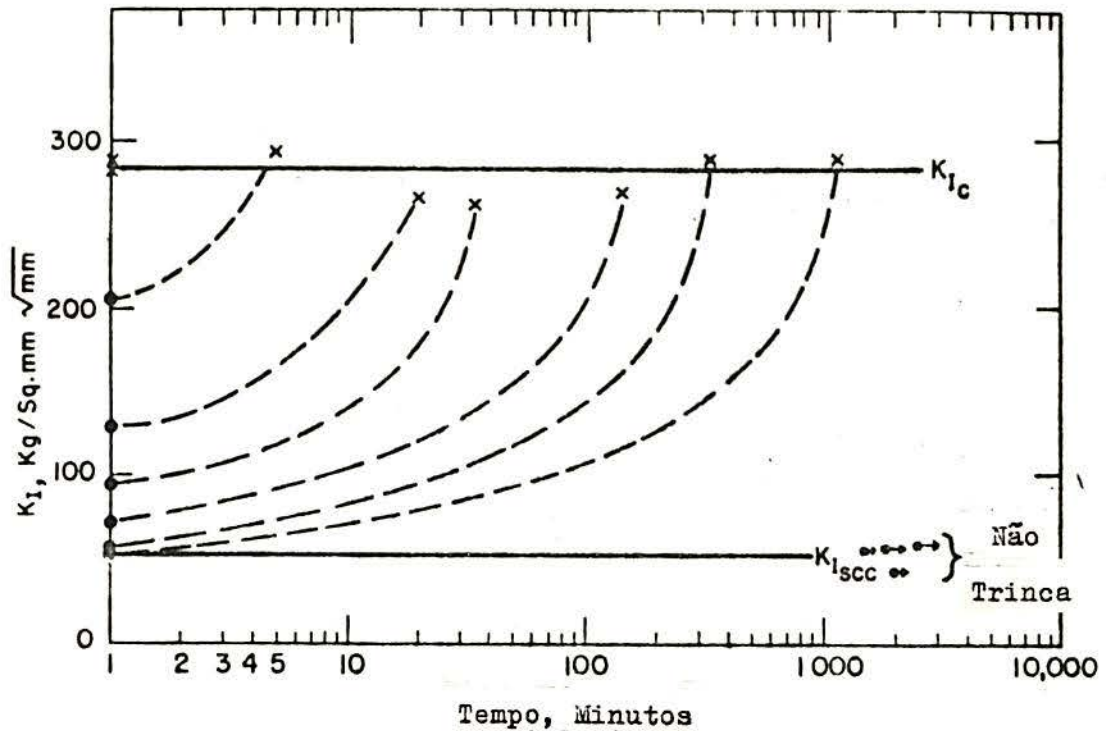


Fig.6 - Efeito do K_I sobre a fissura do aço AISI 4340 em solução de NaCl a 3,5%, usando o dispositivo da figura 5. A medida que a fissura se propaga, o valor de K_I aumenta e tende a alcançar o valor crítico K_{IC} , correspondente a uma fratura puramente mecânica, que não depende do meio corrosivo (9).

A utilidade desta magnitude como parâmetro para avaliar a resistência à corrosão sob tensão de diferentes ligas, como um critério mais rigoroso que o de utilizar os resultados das curvas de $t_F = f(\sigma)$, se pode observar na figura 7.

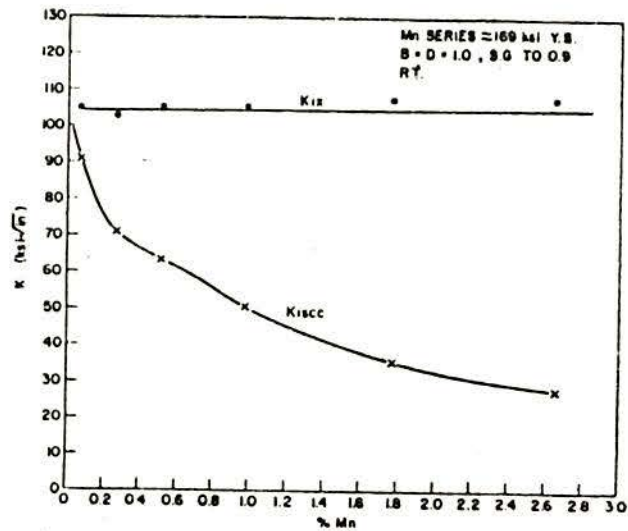


Fig.7 - Efeito do % Mn sobre o K_{IC} e sobre o K_{ISCC} para um aço martensítico em água do mar (12).

1.1.2.1.4. Ensaio à velocidade de deformação constante

Hoar e West (13), com o objetivo de estudar a corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos, sugeriram que deformando um metal em um meio corrosivo a uma velocidade de deformação constante, conseguiriam reproduzir macroscopicamente as condições de escoamento e o comportamento anódico que se apresentaria no vértice de uma fissura que se propaga. Esta técnica tem se demonstrado frutífera para se estudar os mecanismos de corrosão sob tensão, como se verá mais adiante, particularmente quando é empregada em ensaios potencioestáticos.

Pode-se utilizar esta técnica para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão, medindo a variação que experimenta a ductilidade do material em um dado meio corrosivo para diferentes velocidades de tração, como se pode observar na

figura 8.

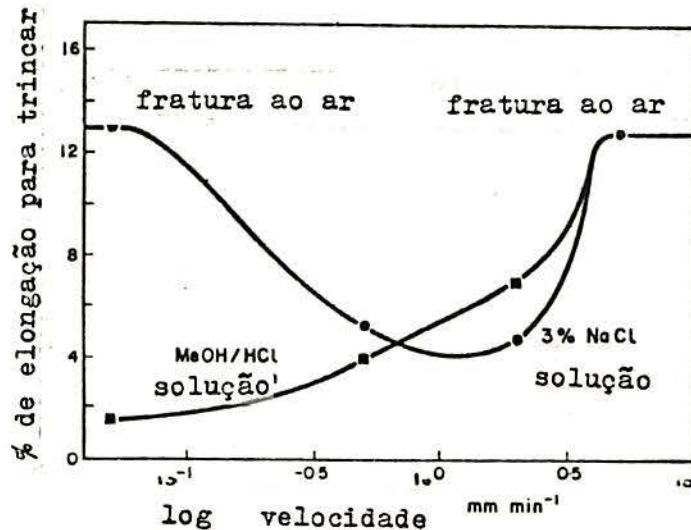


Fig.8 - Alongação à fratura de diferentes ligas de Ti, submergidas em meios corrosivos diferentes, em função da velocidade de tração (3).

A vantagem deste tipo de ensaios é que se elimina a contribuição devida à iniciação da fissura, já que a deformação que se impõe ao material permite facilmente um ataque localizado e, portanto, permite considerar o processo de propagação.

1.1.2.2. Potencial do eletrodo

Qualquer que seja o mecanismo que se invoque para explicar os diferentes casos de corrosão sob tensão, deve este levar em conta muitos resultados experimentais que demonstram a influência dos fatores eletroquímicos sobre a iniciação e propagação das fissuras em um meio corrosivo.

É de grande importância o potencial que o metal assume no meio. Aqui apresentam-se duas situações que convém analisar separadamente:

1.1.2.2.1. Susceptibilidade ao potencial de corrosão

Em grande parte dos casos em que se detectou a presença de corrosão sob tensão, o metal era ensaiado ao potencial que adquiria naturalmente no meio corrosivo. Este potencial depende da presença e concentração de ânions, de cátions redutíveis no meio e, como não corresponde a uma situação de equilíbrio, pode variar com o tempo, impedindo uma caracterização correta do fenômeno sob o ponto de vista eletroquímico.

1.1.2.2.2. Susceptibilidade a potencial constante aplicado externamente

A velocidade de propagação das fissuras, em vários casos, aumenta com a aplicação de correntes anódicas, com a conseqüente redução do tempo de fratura, como encontraram Hoar e Himes (14) para o caso de aços inoxidáveis 18% Cr e 8% Ni em $MgCl_2$ em ebulição (figura 9).

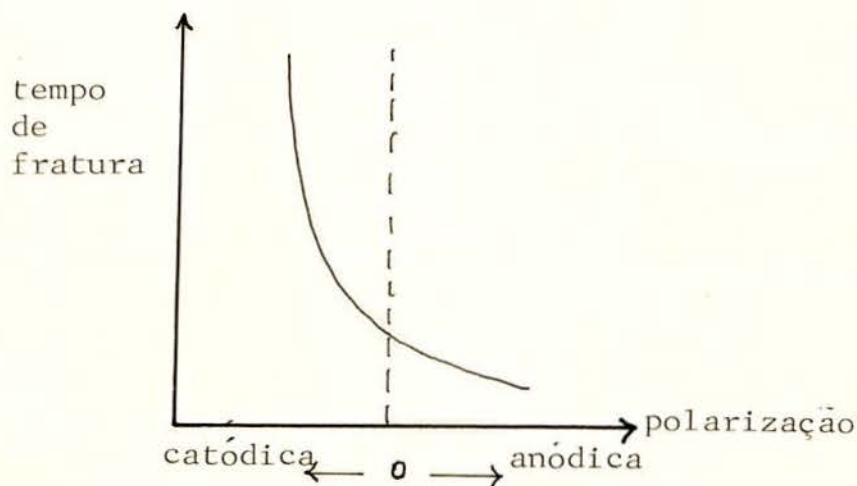
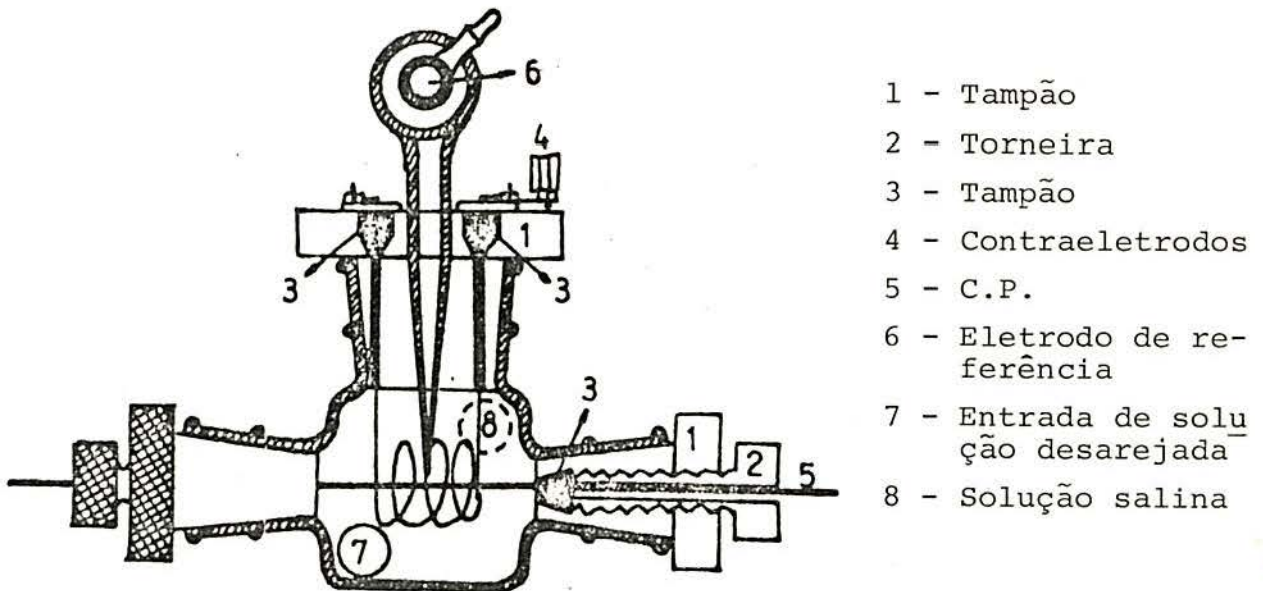


Fig.9 - Efeito da polarização catódica e anódica sobre o tempo de fratura. Representa esquematicamente o comportamento do aço inoxidável 18%Cr e 8%Ni em solução de $MgCl_2$ em ebulição (14).



Porém, neste tipo de ensaios galvanostáticos, não se controlando o potencial, é impossível a correlação com as curvas de polarização do sistema em questão, que são as que permitem conhecer o comportamento anódico ou catódico do material e, portanto, conseguir uma caracterização mais adequada do processo eletroquímico que opera.

Este problema tem-se resolvido mediante o emprego de técnicas potenciostáticas que permitem definir claramente a faixa de potenciais onde se apresenta o fenômeno. A técnica do eletrodo em deformação, desenvolvido por Hoar e colaboradores (15, 16, 17), tem dado resultados úteis. Na figura 10, pode-se observar o esquema de uma célula de polarização empregada nestes casos.



- 1 - Tampão
- 2 - Torneira
- 3 - Tampão
- 4 - Contraeletrodos
- 5 - C.P.
- 6 - Eletrodo de referência
- 7 - Entrada de solução desarejada
- 8 - Solução salina

Fig.10 - Esquema de uma célula de polarização empregada para estudar o comportamento de metais em deformação plástica em meio corrosivo, sob potencial controlado (15,16 ,17).



1.1.2.3. Propriedades do meio corrosivo

Durante muitos anos, acreditou-se que os meios corrosivos que produzem corrosão sob tensão eram específicos para cada material, mas, com o passar do tempo, o número de meios aumentava e, portanto, o conceito de especificidade ia perdendo o caráter restrito que tinha anos atrás.

De todos os modos, as propriedades dos meios corrosivos devem ser tais que sejam compatíveis com as condições em que se produz a propagação de uma fissura, isto é, as reações que se produzem em seu vértice devem ter uma velocidade consideravelmente maior que qualquer processo de dissolução que tenha lugar sobre a superfície do metal, incluindo as paredes da fissura, já que de outro modo ter-se-ia uma corrosão mais ou menos localizada.

1.1.2.3.1. Efeito dos ânions

O efeito dos ânions pode ser considerado à luz da conclusão anterior, separando os tipos de comportamento:

1.1.2.3.1.a) Ânions que produzem ruptura localizada da passividade: Muitas das ligas suscetíveis à corrosão sob tensão, são aquelas que apresentam grande resistência à corrosão generalizada por estarem protegidas por uma película passiva formada diretamente ao ar, como é o caso dos aços inoxidáveis, as ligas de Ti, Al, Zr, etc, e que a conservam no meio agressivo para determinadas faixas de potencial. Nestes casos, o papel dos ânions é de provocar uma ruptura da passividade, tal como parece ser o caso dos haletos, e em particular os cloretos, nos aços inoxidáveis, ligas de Al, Zr, etc. Exceto no caso do Ti, para as ligas mencionadas a faixa de potenciais em que o material começa a ser suscetível à corrosão sob tensão, coincide com a de ruptura da passividade, por efeito da corrosão por pites.

1.1.2.3.1.b) Ânions que retardam a passivação: No caso de ligas com menor resistência à corrosão generalizada, como o caso dos aços de baixo carbono, pode formar-se no meio corrosivo, dentro de determinadas faixas de potencial, uma película passivante. Â-

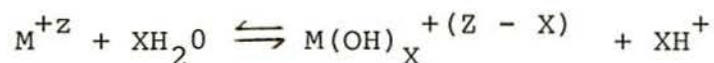
nions tais como NO_3^- , HO^- e $\text{CO}_3^{=}$ atuariam reduzindo a velocidade de repassivação, quando, por ação mecânica, esta película passivante se rompesse.

1.1.2.3.2. Efeito dos cátions

Os cátions metálicos possuem pouca influência sobre o comportamento anódico e catódico dos metais, porém sua influência sobre a corrosão sob tensão pode se exercer de maneira in direta.

Apresentam-se duas possibilidades:

- I) Quando se trata de espécies catiônicas hidrolisáveis, o efeito que têm é atuar sobre o pH de acordo com a seguinte reação:



Isto explicaria a diminuição do tempo de fratura do aço inoxidável em soluções aquosas de cloretos em ebulição, quando se trabalha com Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , que originam pH respectivamente mais ácidos nesta ordem.

- II) Quando se trata de espécies redutíveis, como é o caso do íon de Fe^{+3} , que produz corrosão sob tensão do Zr em presença de Cl^- (18), o efeito é levar o potencial de corrosão a valores onde o metal é suscetível. Um efeito similar se poderia ter para o Cu^{+2} , Co^{+3} , etc.

1.1.2.3.3. Efeito do íon hidrogênio

A concentração de íons hidrogênio pode ter grande influência nas medidas, porque modifica o potencial de corrosão, por ser uma espécie redutível, mas pode atuar também alterando a solubilidade de hidróxidos ou óxidos passivantes.

Mas o íon hidrogênio, além disso, tem um papel muito particular em relação ao fenômeno da corrosão sob tensão, devido a que se reduz a hidrogênio atômico e este, por sua vez, é absorvido e difundido muito facilmente em muitos metais. Certos casos de corrosão sob tensão podem ser explicados em função do

mecanismo de fragilização por hidrogênio, associado à precipitação de hidretos ou ao desenvolvimento de pressões internas em microcavidades que conduziriam à fratura do material.

1.1.2.3.4. Outras espécies

Em muitos casos, se tem mencionado a influência do oxigênio ou do H_2O_2 presentes em meios que provocam a corrosão sob tensão, mas sua influência na realidade está associada, tanto em meios naturais como preparados no laboratório, à modificação que introduz sua presença no potencial de corrosão, porque são espécies facilmente redutíveis. Como já se mencionou anteriormente, sua presença, especialmente no caso do H_2O_2 , permitia modificar o potencial quando não se dispunha de potenciostatos.

Um aspecto importante a ressaltar, é que a maior parte das informações se refere à presença e à concentração das diferentes espécies na solução, mas como a fissura é de acesso restrito aos eletrólitos, as condições locais são muito diferentes às da solução fora desta. Já é sabido que as concentrações de cloreto e de hidrogênio no interior da fissura podem ser notavelmente mais altas que no meio, o que se deve ter em conta na interpretação do comportamento anódico ou catódico do material que se deduz, a partir de curvas de polarização traçadas com as concentrações presentes na solução.

1.1.2.3.5. Efeito da temperatura

Outra variável importante é a temperatura, porém sobre a sua influência não existe nenhuma sistematização adequada e quando se tem feito generalizações, as mesmas podem conduzir a graves erros. Por exemplo, os aços inoxidáveis não parecem ser suscetíveis à corrosão sob tensão transgranular em meio de Cl^- , abaixo de $80^\circ C$ (4). Porém, como foi demonstrado por Mazza e Green (5), com a presença simultânea de H_2SO_4 tem-se uma faixa de concentração onde se apresenta corrosão sob tensão à temperatura ambiente, como se vê na figura 11.

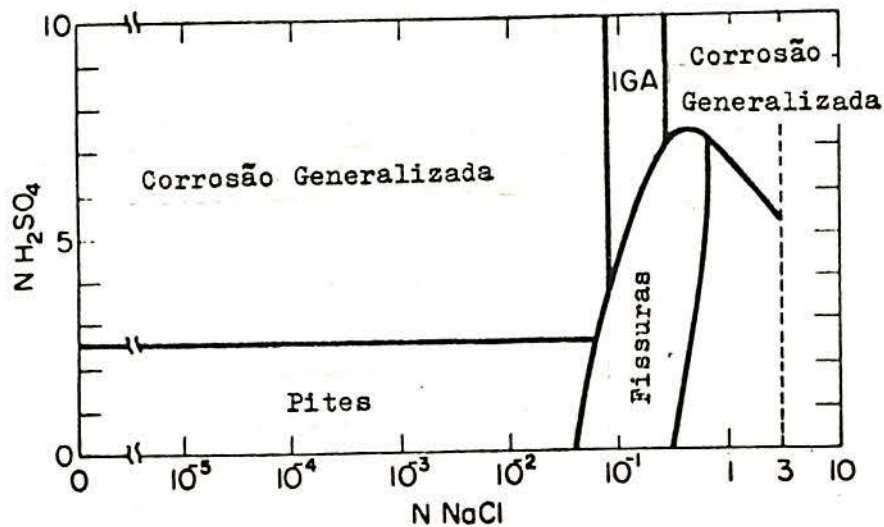


Fig.11 - Diagrama mostrando a faixa de concentrações da mistura NaCl-H₂SO₄, para as quais se observa corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico à temperatura ambiente (5).

1.1.2.4. Propriedades metalúrgicas

Serão analisados alguns fatores metalúrgicos que possuem grande influência sobre a corrosão sob tensão.

1.1.2.4.1. Impurezas

Aparentemente os metais puros são imunes à corrosão sob tensão. No caso do ferro em soluções de NH₄NO₃ em ebulição, se tem observado que para quantidades menores de 0,001% de carbono não se produz corrosão sob tensão. Mas não existem evidências definitivas de que metais extremamente puros não sejam suscetíveis e resultados de Pugh e colaboradores (19) consideram que o

cobre puro fissura-se intergranularmente em soluções amoniacaís.

1.1.2.4.2. Composição química da liga

Evidentemente a composição de uma liga, vinculada em muitos casos ao aparecimento de uma segunda fase, altera substancialmente a resistência à corrosão sob tensão em relação aos metais puros. Uma concentração elevada de um componente pode dar à liga mais imunidade à corrosão sob tensão, do que para concentrações menores no mesmo meio. Tem-se como exemplo as ligas de Fe-18 Cr-Ni que, quando apresentam concentrações superiores a 40% de níquel, em solução de $MgCl_2$ em ebulição, não apresentam fissuras, como se vê na figura 12.

Mo e P são reportados como prejudiciais para os aços austeníticos (21).

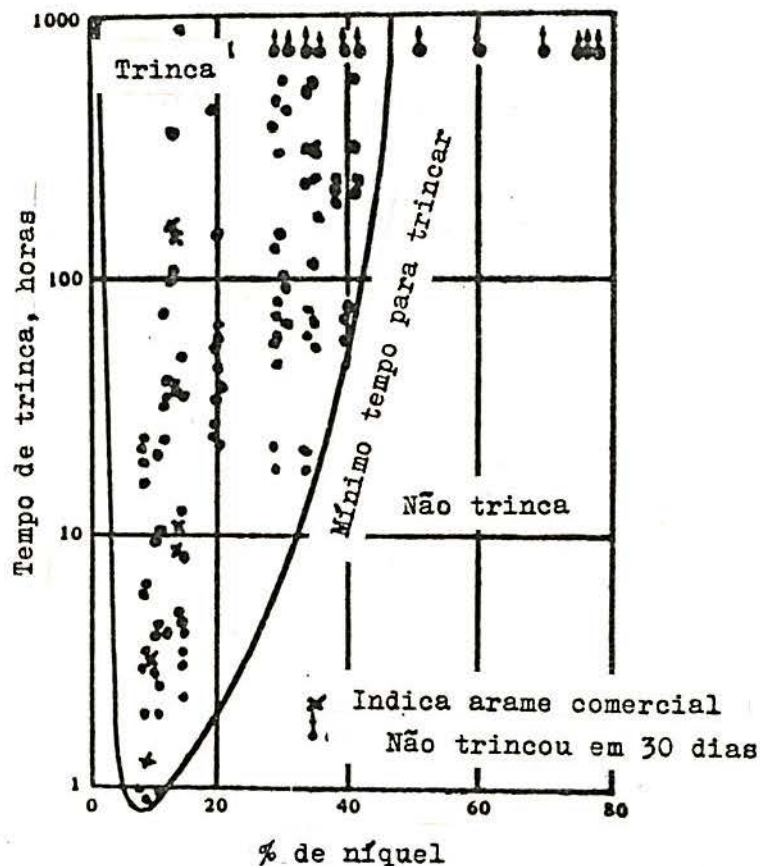


Fig.12 - Efeito do conteúdo de Ni sobre o tempo de fratura dos aços inoxidáveis Fe-18Cr em solução de $MgCl_2$ em ebulição (20).

1.1.2.4.3. Estrutura cristalina

Para ligas que se diferenciam somente em sua estrutura cristalina, tem-se determinado suscetibilidades diferentes. Tem-se, por exemplo, o aço inoxidável 18%Cr e 8%Ni temperado (CFc) contendo 0,08% de C e 0,04% de N, que, em $MgCl_2$ em ebulição, rompe-se em poucas horas; porém, uma liga de 0,004% de C e 0,005% de N, que possui estrutura ferrítica (CCC), não rompe antes de 260 horas.

1.1.2.4.4. Tamanho de grão

Para muitas ligas se tem observado uma correlação entre o tamanho de grão e a suscetibilidade à corrosão sob tensão (figura 13); sabe-se que esta aumenta quanto maior for o tamanho de grão (22), de acordo com a relação:

$$\sigma_F = \sigma + K \cdot d^{-1/2}$$

onde d é o tamanho de grão, σ_F é a tensão de fratura e K e σ são constantes.

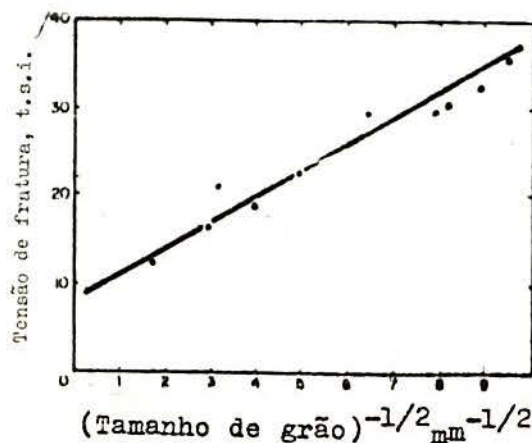


Fig.13 - Influência do tamanho de grão sobre a tensão de fratura para os aços de baixo carbono em soluções de NO_3^- em ebulição (22).

1.1.2.4.5. Tratamento térmico e mecânico

Nos aços inoxidáveis austeníticos é de muita importância o fenômeno conhecido por sensitização, fruto de tratamento térmico em torno de 650°, e que ocasiona precipitação de carbonetos de cromo em torno de grãos com conseqüente empobrecimento de cromo na zona vizinha ao contorno. A sensitização pode ter vários efeitos, conforme o meio, a temperatura e outras condições de ensaio: alterar a fratura de transgranular para intergranular, ou diminuir o tempo necessário para fratura transgranular (23).

A possibilidade de os aços austeníticos serem transformados em martensita, sob a ação da deformação plástica, em geral é difícil de avaliar quanto a sua influência na suscetibilidade à corrosão sob tensão, já que não se pode separar o efeito da martensita do da deformação (24).

1.1.3. Mecanismos de corrosão sob tensão

Abandonou-se a idéia, que prevalecia durante muito tempo, de encontrar um mecanismo que explicasse todos os fenômenos de corrosão sob tensão.

Em uma recente revisão sobre o tema, R. N. Parkins (25) relacionou a maior parte dos casos conhecidos de corrosão sob tensão, dispondo-os num espectro de comportamento onde um extremo está constituído de um sistema no qual a dissolução anódica é o fator dominante, e no outro extremo é a tensão aplicada ou a tensão residual que joga o papel mais importante.

Como evidenciado na figura 14, este espectro pode ser dividido em três regiões que correspondem a três situações diferentes:

- a) Pré-existência de caminhos de dissolução anódica;
- b) Caminhos de dissolução anódica preferencial, gerados por deformação;
- c) Adsorção específica em sítios onde a energia requerida para produzir a fratura é menor.



Nos extremos do espectro se apresentam as situações limites: de um lado a corrosão intergranular, em ausência de tensões mecânicas, como é o caso dos aços inoxidáveis sensitizados, e no outro lado a fratura frágil em ausência de um meio corrosivo, que apresentam, por exemplo, os aços de alta resistência.

Corrosão Intergranular	Corrosão Dominante						Tensão Dominante		Fratura Frágil
	Aço ao Carbono em NO_3^-	Al-Zn-Mg em Cl^-	Bronze em NH_3	Aço Inoxidável em Cl^-	Mg-Al em CrO_4^{3-} Cl^-	Titânio em Metanol	Aços em alta resistência em água		

Pré-existência de caminhos de dissolução anódica \longleftrightarrow Caminhos de dissolução anódica preferencial, gerados por deformação \longleftrightarrow Adsorção específica em sítios onde a energia requerida para produzir a fratura é menor \longrightarrow

Fig.14 - O espectro que representa os fenômenos de corrosão sob tensão, segundo Parkins (25).

O exemplo acima é válido em condições restritas, tais como temperatura, concentração e tratamento térmico.

Uma série de teorias tem sido apresentadas sobre o mecanismo que controla o fenômeno de corrosão sob tensão, mas nenhuma delas tem sido aceita para todos os casos em geral. Algumas das mais conhecidas são apresentadas a seguir:

1.1.3.1. Teoria generalizada da corrosão sob tensão

Uma das inúmeras teorias propostas, foi a de Mears, Brown e Dix em 1944 (26). Postularam que, para que se produ -

zisse o fenômeno, seriam necessárias condições fundamentais, tais como: a) no material deveriam existir zonas que fossem susceptíveis a um ataque localizado, como, por exemplo, os limites de grão; b) haveria tensões perpendiculares a estas zonas que, ao abrir as fissuras formadas pelo ataque localizado, favoreceriam o processo de corrosão. Não obstante, neste mecanismo não se levou em conta a velocidade de ataque das fissuras. Para que estas se propaguem, é necessário que o metal no fundo da fissura se dissolva umas 10.000 vezes mais rápido que o resto do material. Portanto, a densidade da corrente nesta zona deveria ser da ordem de 1 a 2 A/cm². Estes valores tão altos de corrente são difíceis de explicar mediante um simples processo de corrosão, embora se tenha, em alguns casos, pites medindo tais densidades de corrente anódica.

1.1.3.2. Mecanismo de Evans

Segundo este mecanismo, o hidrogênio seria o responsável pela propagação das fissuras (27). Ele considera que este gás, produzido nas fissuras pela redução catódica do íon hidrogênio, difunde-se no interior do metal, acumulando-se em cavidades ou em microfissuras. No caso destas se encontrarem em frente à propagação da fissura, a pressão desenvolvida pelo hidrogênio cooperará com a tensão mecânica, acelerando a velocidade de propagação da trinca. Observou-se um mecanismo deste tipo na corrosão intergranular do alumínio em água do mar a alta temperatura (28).

Como já se viu na figura 9, para o caso do aço inoxidável austenítico do tipo SAE 304 a polarização anódica acelera a corrosão sob tensão, enquanto que a catódica a diminui. Se o hidrogênio fosse o responsável pelo fenômeno, neste caso o comportamento deveria ser o oposto, pois a polarização catódica favorece a formação do hidrogênio. Por outro lado, Hoar (14), baseado em considerações termodinâmicas, está em desacordo com este mecanismo. Segundo ele, no sistema do aço inoxidável SAE 304 em solução de MgCl₂, para que seja possível a



reação de redução do íon de hidrogênio a potenciais medidos, a solução no interior da fissura deveria ter um pH inferior a 2. Mais adiante, ver-se-á que outros investigadores encontraram valores de pH baixos na solução contida no interior das fissuras em propagação.

1.1.3.3. Mecanismo de Edeleanu

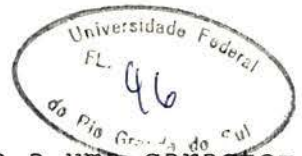
Segundo este mecanismo (29,30), se produzirá uma transformação de fase provocada pela deformação do metal. Este mecanismo se deduziu estudando a corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos. Muitos destes aços se transformam em martensíticos por deformação, e o autor da teoria supôs que esta fase se dissolveria mais rapidamente que a fase austenítica. Não obstante, se abandonou esta teoria porque muitos aços inoxidáveis austeníticos que não sofrem transformação martensítica à temperatura ambiente por deformação, também são susceptíviveis à corrosão sob tensão.

1.1.3.4. Mecanismo de Keating

Keating (31) postulou que a fissura avança por fratura frágil. Encontrando um obstáculo tal como uma inclusão, um limite de grão ou outra descontinuidade, ela se detém. Logo, o meio corrosivo penetra então na fissura, produzindo um ataque localizado até formar um entalhe que atuará como concentrador de tensões, e nucleia uma nova fratura mecânica.

Harwood (32) fêz uma enumeração das provas que existem em favor deste mecanismo. Um dos argumentos mais usados é que a propagação das fissuras se apresenta descontínua.

Estes argumentos foram postos em dúvida recentemente por Parkins e Henthorne (33), que encontraram que aqueles metais que apresentaram descontinuidade durante a corrosão sob tensão, também se fraturam em forma descontínua em ausência da corrosão. Resultaria disto que as observações de descontinuida-



de se deveriam a uma propriedade do metal, e não a uma característica da corrosão sob tensão.

1.1.3.5. Mecanismo de Neilsen

Neilsen (34), mediante microscopia eletrônica, observou a presença dos produtos de corrosão sólidos dentro das fissuras e sugeriu que eles podem favorecer a ruptura, tendo em conta que seu volume é muito maior que o do metal a partir do qual se formou. Postulou que o hidrogênio formado por redução catódica, ao ser absorvido no fundo da fissura, poderia diminuir a tensão de fratura.

Na realidade, o efeito dos produtos de corrosão não teria importância para um metal em tensão, onde, por deformação, a fissura em propagação tenderia a abrir-se. Hoar (35) sugeriu que este mecanismo é mais simultâneo do que consecutivo.

1.1.3.6. Mecanismo de Hoar e Hines

Hoar e Hines sustentaram as primeiras idéias de um mecanismo baseado na dissolução anódica (36), e que posteriormente teve um desenvolvimento significativo. Segundo estes autores, devido à concentração de tensões, o metal ao redor do vértice da fissura está submetido permanentemente à deformação plástica, tal como se esquematiza na figura 15.

A deformação atuante criaria novos sítios de dissolução, sítios ativos, de maneira que no vértice da fissura o metal se dissolveria com velocidade de 1.000 a 10.000 vezes superior a do resto de sua superfície, incluídas as paredes da fissura.

Deste modelo surgiu a idéia de usar a técnica do eletrodo em deformação, a fim de simular macroscopicamente as condições prevalentes no vértice da fissura.

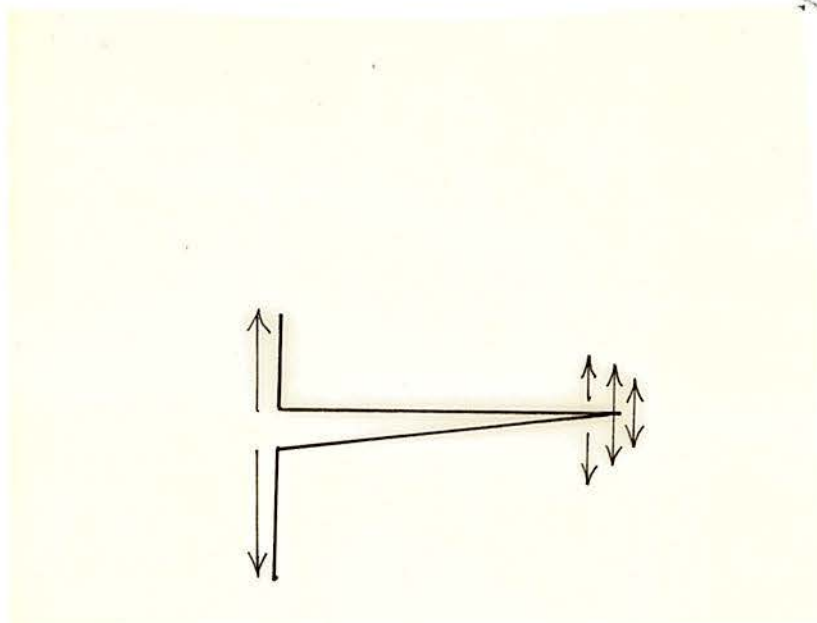


Fig.15 - Representação esquemática do modelo de Hoar e Hines, que mostra o metal no fundo da fissura, que se encontra permanentemente submetido à deformação plástica a medida que a fissura se propaga (36).

Hoar e West (13), com medidas potenciostáticas, e posteriormente Hoar e Scully (15,16), a um potencial controlado, encontraram experimentalmente que os incrementos de corrente eram da ordem esperada ao tracionar o aço inoxidável em $MgCl_2$ em ebulição. Por outro lado, metais puros como Fe e Ni, que não eram susceptíveis à corrosão sob tensão, não apresentaram aumentos de corrente ao serem tracionados no mesmo meio (13, 16). Estes resultados foram considerados como uma demonstração unívoca da existência de um processo de dissolução anódica afetado pela deformação imposta.

West (37) levantou um dado interessante: que o aço inoxidável apresenta pites profundos neste meio em ausência de tensões mecânicas e que a tração induz à formação de fissuras. O mesmo autor propôs um modelo baseado numa dissolução preferencial nos escalões de deslizamento, que se pode ver na figura 16.

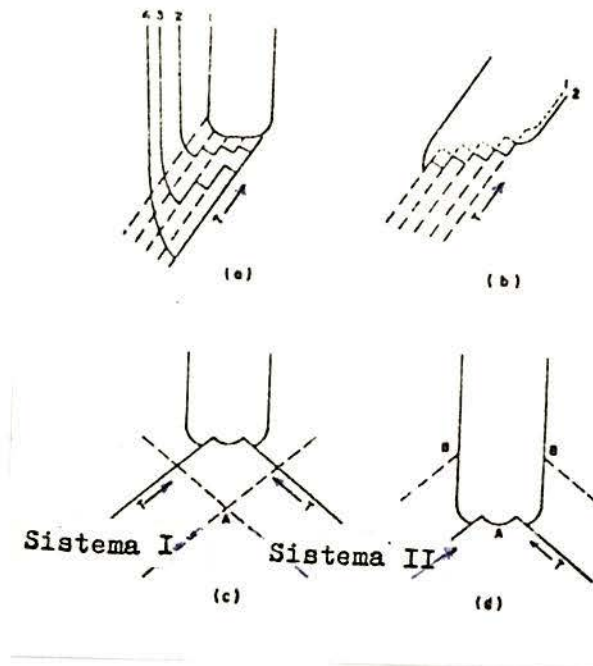
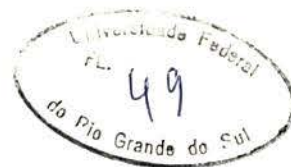


Fig.16 - Modelo de propagação de fissuras idealizadas por West, considerando o aparecimento de discordâncias pelo movimento de um único sistema de deslizamento (a e b) e por dois sistemas (d e c) (37).

O ataque preferencial nos escalões de deslizamento foi observado pela primeira vez por Swann e colaboradores (38), mediante o estudo com microscopia eletrônica de transmissão de placas delgadas de uma liga, deformadas plasticamente e expostas num meio corrosivo. Também com esta técnica se comprovou que as discordâncias estáticas não mostram ataque preferencial, o que concorda com o mecanismo de Hoar e Hines.

Estes estudos sugeriram um modelo que foi proposto por Smith e Staehle (39) para uma fissura transgranular.

Segundo este modelo, são importantes os seguintes aspectos:



- a) Propriedades físico-metalúrgicas da liga: para que possa romper a película passivante, necessita-se que os escalões de deslizamento tenham suficiente altura.
- b) Propriedades mecânicas da película passivante: só se é frágil, pode produzir sua ruptura mecânica localizada, quando emerge um escalão. Nos aços inoxidáveis, a película de óxido aparentemente é plástica (40); porém, sua espessura (50 Å) contribui para a ruptura, e então a plasticidade não parece ser um fator crítico (8).
- c) Propriedade do meio corrosivo: o meio deve ser tal que possa dar lugar à formação de uma película passivante sobre o metal. Isto implica em supor que se produz ruptura localizada do filme por efeito mecânico, quando então verifica-se uma dissolução instantânea do metal e simultaneamente começará a repassivação, com uma dada velocidade. Este mecanismo aparece na figura 17, onde se pode visualizar o significado da velocidade de repassivação. Três tipos de correntes transitórias se podem produzir a partir da ruptura da película passivante, por emergência de um escalão. A sequência I, II e III implica em velocidades decrescentes de repassivação, que conduzem a quantidades maiores de metal dissolvido ΔM .

Aperfeiçoando seu próprio modelo, Staehle e Murata (42), trabalhando com potencial controlado e medindo a corrente com eletrodo em deformação à velocidade constante, propõem que se alcançaria uma corrente estacionária quando o número de degraus emergentes na superfície, por unidade de tempo, fosse igual ao número de escalões repassivados neste mesmo tempo. Os processos individuais de emergência de degraus de deslizamento e posteriormente de repassivação, dariam lugar à propagação da fissura (figuras 18 e 19).

Scully (43), através de uma série de trabalhos, tem enfatizado a relação entre a velocidade de deformação e a de repassivação da ponta da fissura, como fundamental para definir se a mesma se propagará ou se deterá. A necessidade de que uma carga elétrica mínima passe por uma zona onde o filme superficial protetor foi rompido, antes que ocorra a repassivação, é

considerada essencial para a propagação da fissura.

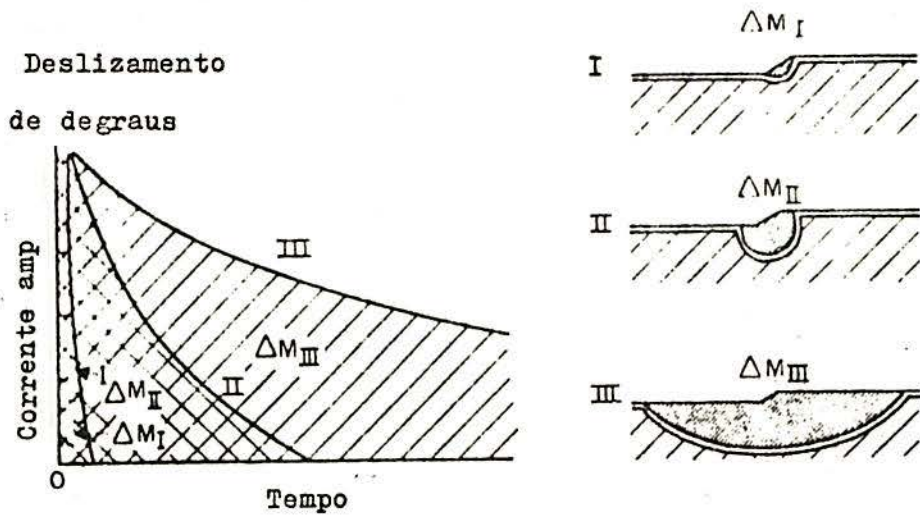


Fig.17 - Modelo de dissolução anódica em escalões de deslizamento, considerando-se diferentes velocidades de dissolução, que aparecem relacionadas com diferentes quantidades de material dissolvido (41).

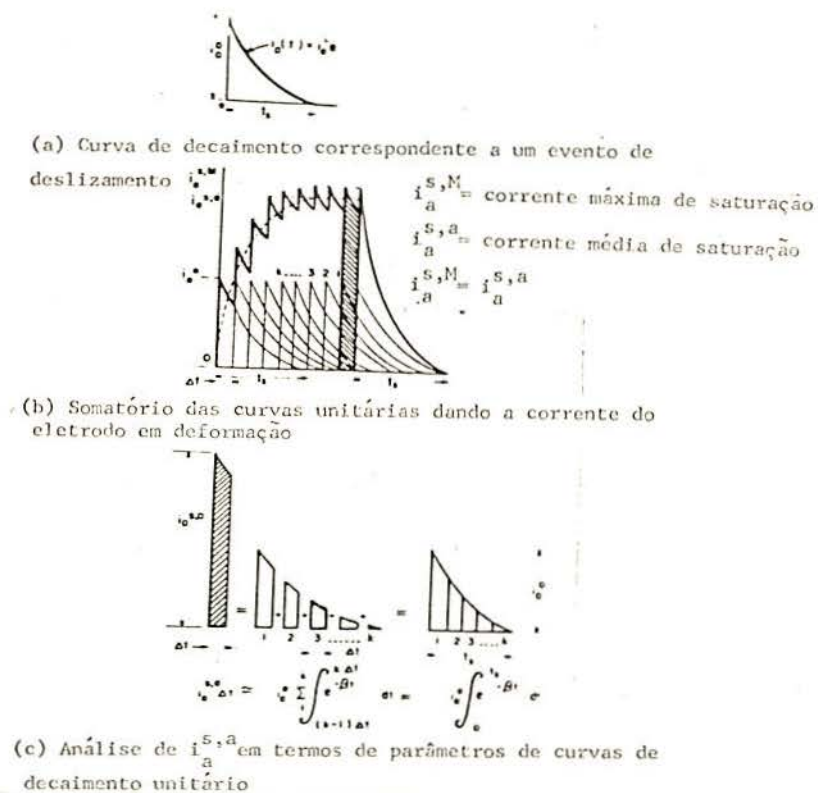


Fig.18 - Modelo de propagação da fissura através da ruptura do filme passivo e posterior repas

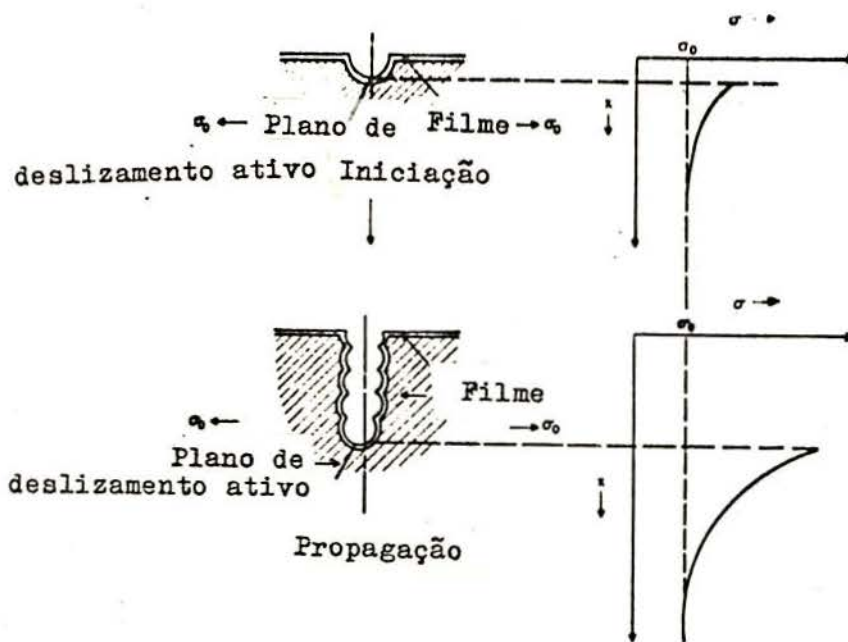


Fig.19 - Propagação esquemática da fissura (42).

Os resultados experimentais desses trabalhos de Staehle e colaboradores (39, 42) podem ser vistos na figura 20.

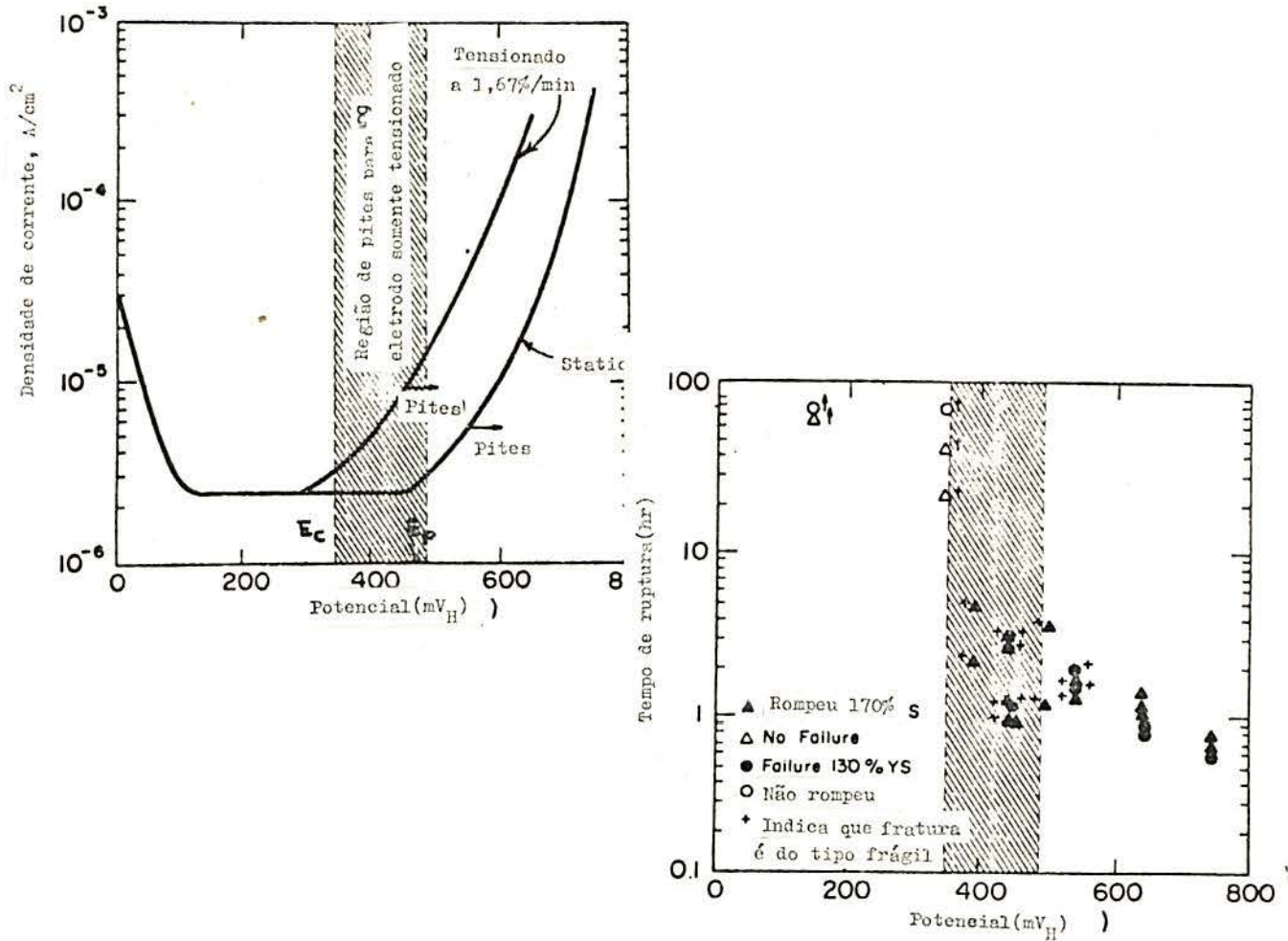


Fig. 20 - Comparação dos dados de polarização e tempo de fratura para c.s.t. do aço 304 em 0,1 N H₂SO₄ + 0,1 M KCl a 25°C (39, 42).

Nestas curvas eles mostram que existe um potencial crítico para c.s.t (E_c) e outro para o pite (E_p), propondo os autores que os fenômenos se excluem.

Existiriam três zonas de potenciais. Primeiramente, $E < E_c$, onde haveria rápida repassivação e não ocorreria c.s.t., conforme as figuras 18 e 19. A outra faixa de potenciais seria $E_c < E < E_p$; esta seria a zona de c.s.t., onde a velocidade de repassivação seria a ideal para a ocorrência do fenômeno. Finalmente, para $E > E_p$, onde a velocidade de repassivação seria

muito lenta, o pite ocorreria e evitaria o aparecimento da corrosão sob tensão (seus dados são mostrados na figura 20).

Entretanto, Castro (44) mostrou que para o aço inoxidável, no mesmo meio usado por Staehle e colaboradores (39, 42), o potencial de pite coincide com o potencial mínimo de c.s.t. (E_c) encontrado por estes autores. O valor mais nobre encontrado por tais pesquisadores, se deve ao fato de usarem curvas de polarização para a determinação do E_p , o que pode conduzir a resultados errôneos. Os dois fenômenos de pite e c.s.t., segundo Castro, não se excluem. A localização preferencial dos pites nos degraus de deslizamento, é que leva o material a sofrer c.s.t. transgranular. Quando o potencial está muito acima do potencial de pite, este tipo de corrosão acontece em toda a superfície do material, e não preferencialmente nos degraus de deslizamento, o que tem acontecido no trabalho de Staehle.

Bianchi, Mazza e Torchio (45), trabalhando com aço inoxidável SAE 304 em NaCl à temperatura ambiente, encontraram corrosão sob tensão para diferentes concentrações de HCl, com o potencial de corrosão variando de -200 m V_H a 100 m V_H (figura 21).

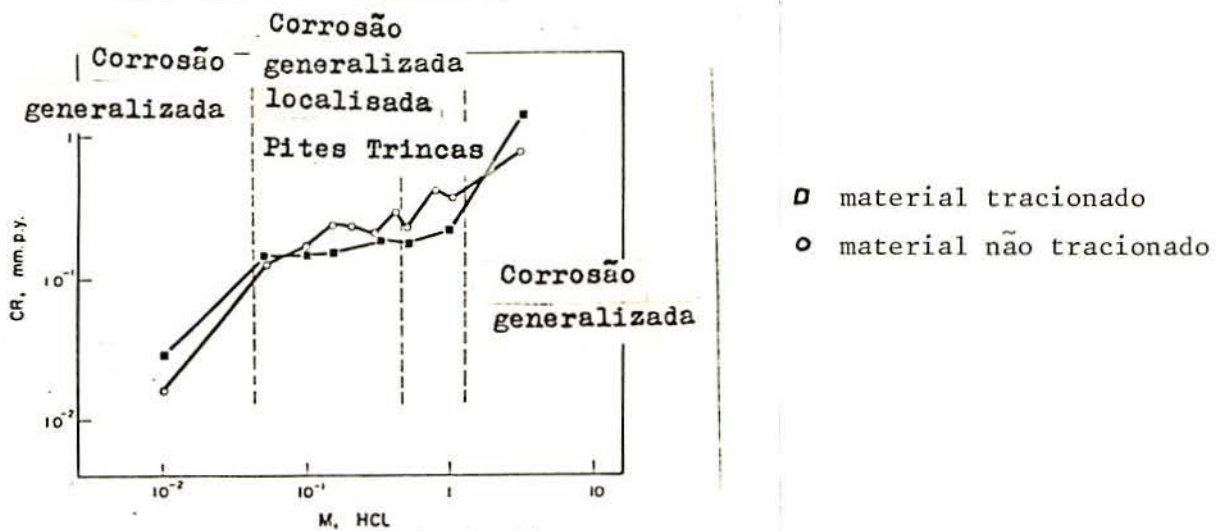


Fig.21 - Taxas de corrosão para o aço SAE 304 como função da concentração de HCl (45).

Devido ao fato de as curvas de polarização do material nessas soluções, onde ocorre a corrosão sob tensão, mostrarem comportamento ativo do material, conforme a figura 22, os autores concluem que, nesse caso, não pode a corrosão sob tensão ser explicada por um processo de ruptura de filme.

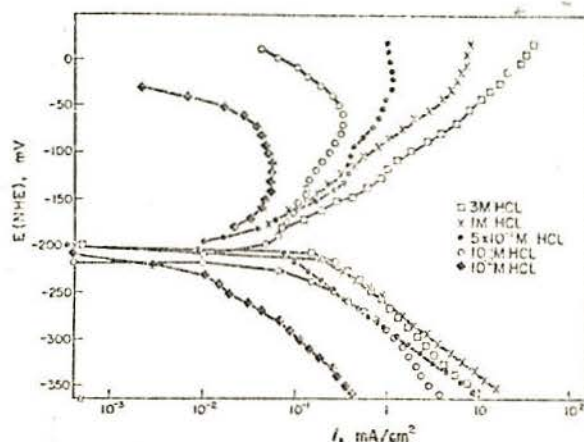


Fig.22 - Curvas anódicas e catódicas para o aço SAE 304 em soluções de HCl com várias concentrações (45).

Posteriormente, Galvele, Wexler e Gandiazabal (46) mostraram, trabalhando com eletrodo em deformação, que mesmo nestas condições, o material está coberto com um filme que, embora não confira características propriamente passivas ao material, diminui a velocidade de corrosão do mesmo (figura 23).

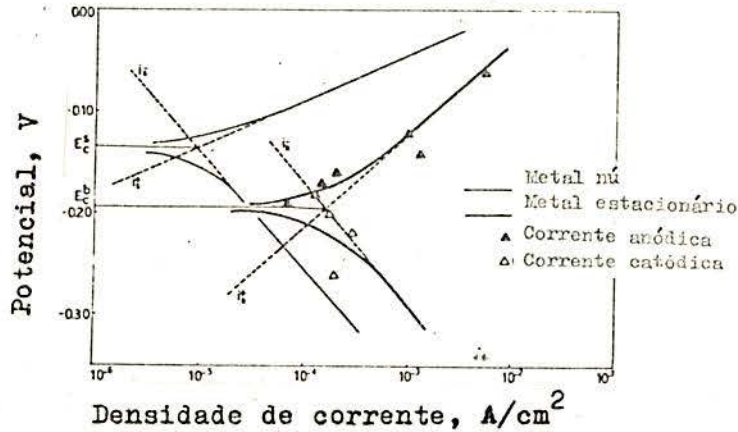


Fig.23 - Curvas de polarização para o aço SAE 304 em 1 M HCl a 25°C (45).

- i_b^+ = dens. de corr. anódica para o metal sem filme
 i_b^- = dens. de corr. catódica para o metal sem filme
 i_s^+ = dens. de corr. anódica para o metal com filme
 i_s^- = dens. de corr. catódica para o metal com filme
 E_c^s = potencial de corrosão para o metal estacionário
 E_c^b = potencial de corrosão para o metal sem filme (tracionado)

A faixa de potencial para o aparecimento da corrosão sob tensão é explicada pelos autores pela relação da velocidade do ataque no material livre de filme i_b , medido com a técnica do eletrodo em deformação, com o material com filme i_s , medido com o eletrodo estático. Concluem que a razão i_b/i_s é o fator limitante para o aparecimento da corrosão sob tensão. Novamente, análogo ao comportamento do material em meios neutros, se esta relação for baixa, o ataque tende a se generalizar e não aparecem fissuras. É explicado assim o limite superior do potencial (-100 mV_H), encontrado por Mazza e colaboradores. Ao se diminuir o potencial, a relação i_b/i_s aumenta, acontecendo a propa-

gação da fissura. Esta propagação se dá até que, para potenciais suficientemente baixos (-200 mV_H), a velocidade de dissolução é altamente diminuída e, portanto, a velocidade de propagação da fissura se faz cada vez menor, e eventualmente cessa a corrosão sob tensão. Estes resultados podem ser vistos na figura 24.

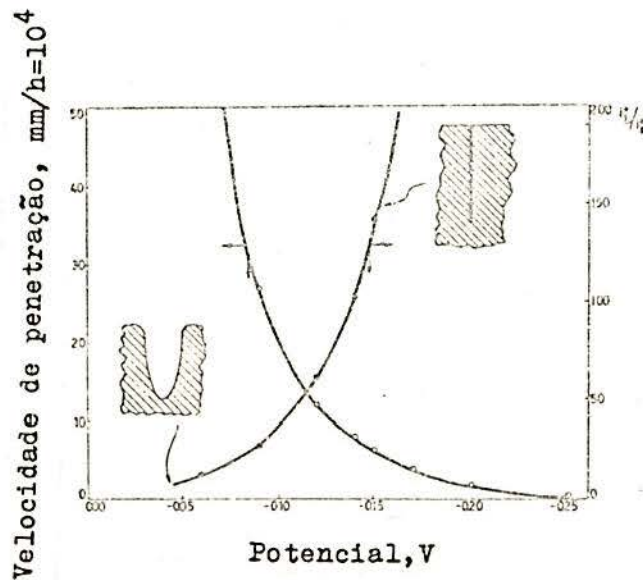


Fig.24 - Cálculo da penetração da fissura, e a razão da densidade de corrente metal sem filme para metal com filme (i_b^+/i_b^-) como uma função do potencial para o aço SAE 304 em 1 M HCl a 25°C (46).

1.2. CORROSÃO POR PITES

1.2.1. Introdução à corrosão por pites

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada, onde o ataque se dá sobre pontos discretos da superfície metálica, enquanto o resto da mesma permanece passiva. Nos pites resultantes detectam-se densidades de correntes bastante elevadas (47) e os pites crescem até alcançar diâmetros de mais de 1 mm (47, 48).

Nesta forma de corrosão não se consegue avaliar os danos produzidos, como no caso da corrosão generalizada, onde a distribuição de peças se processa uniformemente em toda a superfície, podendo-se calcular a vida útil da peça atacada em função da sua perda de massa. No caso do "pitting", a perda de massa é ínfima comparada aos danos causados.

Para que ocorra a corrosão por pites é necessário a presença de certos ânions, ditos agressivos, no meio corrosivo. O ânion que mais frequentemente aparece como causador de pites é o cloreto, devido principalmente a sua grande abundância na natureza.

1.2.2. O potencial do pite

O fato aceito pela maioria dos pesquisadores é que este tipo de corrosão localizada está associado a um potencial que é característico do metal e da solução em que ocorre o fenômeno. Acima deste valor de potencial há o aparecimento de pites; abaixo, não. Este potencial, chamado potencial de pite (E_{pite}), tem seu valor variando devido a diversos fatores, tais como: composição da solução e do material, temperatura, estado superficial do material, tratamento térmico, etc (48).

1.2.3. Métodos para o estudo da corrosão por pites

Alguns autores acreditam que os pites deveriam ser



estudados por métodos potenciostáticos e galvanostáticos, isto é, quando, no eletrodo em estudo, somente a reação anódica ocorre; mas outros consideram como condições mais convenientes aquelas sob as quais os processos catódicos e anódicos ocorrem simultaneamente sem aplicação de correntes externas. Por isso estes usam soluções contendo íons agressivos e substâncias com um potencial redox conveniente, mais alto que o potencial de pite. Sob estas condições, ambas as reações ocorrem na superfície do metal investigado. Usualmente, nas condições naturais, a reação catódica que ocorre é a redução do oxigênio.

A tendência ao "pitting" do metal ou liga pode ser estimada:

- 1 - pelo potencial de pite em cada solução;
- 2 - pela determinação da concentração mínima de íons agressivos na solução que causa os pites;
- 3 - pela medida do número, profundidade e diâmetro dos pites numa solução padrão adequada.

O potencial de pite caracteriza a resistência dos metais à "corrosão por pitting", e então o E_{pite} pode ser considerado como uma medida de susceptibilidade de diferentes metais e ligas à "corrosão por pitting" em ambientes agressivos.

A influência de diferentes fatores, como composição do metal ou liga e da solução, tratamento térmico, etc, pode ser caracterizada pelo potencial de pite.

Como é conhecido, para potenciais abaixo do E_{pite} o metal está no estado passivo e acima do E_{pite} ocorre a "corrosão por pitting". É então essencial, tanto sob o ponto de vista teórico como prático, a claridade do significado físico deste potencial crítico.

Resultados corretos de muitos autores de E_{pite} parecem ser os obtidos pelo método potenciostático ponto a ponto, porém este é conveniente somente quando o tempo de indução de nucleação é pequeno (49).

O valor do E_{pite} é obtido corretamente em medidas



que permitem distinção entre a faixa de valores de potenciais correspondendo ao estado estável passivo da superfície metálica e a faixa dentro da qual ocorre o crescimento dos pites. Tais medidas podem ser feitas por métodos galvanostáticos sem oscilações e por método potenciostático, depois de ser previamente ativada a superfície metálica dentro da faixa de potenciais de fácil nucleação de pites.

Pourbaix (50) distingue entre dois potenciais característicos, o potencial de pite, E_{pite} , determinado pela medida da curva de polarização de potenciais negativos para positivos, usando o método potenciocinético ou galvanostático, e o potencial de repassivação ou proteção obtido quando as medidas são feitas em direção reversa.

Smialowska acha que o potencial de proteção de Pourbaix é o verdadeiro potencial de pite. Quando o potencial de pite obtido por métodos potenciocinético ou quase potenciostático não é igual ao potencial de proteção, uma limitação de nucleação do pite ocorre, a qual pode ser causada pela baixa concentração de íons agressivos ou pela alta homogeneidade da superfície metálica (51).

Para a comparação da sensibilidade de diferentes metais e ligas à corrosão por pites, outro método para a determinação do potencial de pite é feito, medindo-se a mínima concentração de íons agressivos necessária para a iniciação da corrosão por pites numa dada solução de ânions não agressivos. Os valores de concentração mínima de cloretos para o ataque de Fe-Cr e Fe-Cr-Ni em 1 N de H_2SO_4 , de acordo com Stolica (52), são dados na Tabela 1.

Usualmente, a determinação do número de pites é aplicada juntamente com métodos químicos. Como solução padrão para aços, as misturas $NH_4Cl + FeNH_4(SO_4)_2$ (53) e $K_3Fe(CN)_6 + NaCl$ (54) são frequentemente usadas.

As medidas são executadas a potenciais constantes e as propriedades dos metais e ligas, com relação aos pites, são comparadas pela contagem dos pites e sua maior profundidade.

TABELA I - Mínima concentração de cloretos necessária para o começo da corrosão por pites (52).

LIGA	Cl ⁻ (N)
Fe	0,003
5,6 Cr-Fe	0,017
11,6 Cr-Fe	0,069
20 Cr-Fe	0,1
24,5 Cr-Fe	1,0
29,4 Cr-Fe	1,0
18,6 Cr - 9,9 Ni-Fe	0,1

1.2.4. Fatores que influenciam o potencial de pite

Vários são os fatores que modificam o potencial de pite:

1.2.4.1. Efeito dos elementos de liga

Tem sido investigado o efeito de vários componentes de liga no aço na susceptibilidade à corrosão por pites. Na revisão de Kolotyrkin (55) podemos achar que a tendência ao pite decresce com o conteúdo do nitrogênio, níquel e especialmente com o cromo e o molibdênio. Usualmente é estudada a influência dos elementos de liga no potencial de pite. Alguns elementos de liga beneficiam o efeito do pite, mudando o potencial de pite para valores de potenciais mais nobres, enquanto que outros prejudicam, mudando o potencial de pite para potenciais mais negativos.

Forchhammer e Engell (56) estudaram a influência de elementos de liga no aço inoxidável 18Cr-8Ni. Eles acharam que em 3% NaCl, a 22°C:

- Mn 11,2% causa no potencial de pite uma mudança de 50 mV em direção nobre;
- Ni 25% causa no potencial de pite uma mudança de 200 mV em direção nobre;
- Cr 30% e Mo 4,6% causa no potencial de pite uma mudança no máximo de 900 mV em direção nobre.

Explicaram o efeito positivo pelo aumento da estabilidade do filme de óxido.

1.2.4.2. Composição da solução eletrolítica

A corrosão por pites não depende somente da concentração dos ânions agressivos, mas também dos não agressivos.

Tem-se encontrado (55) que nitratos ou cromatos adicionados em concentrações adequadas em uma solução contendo

cloretos, agem como inibidores de pites. Um efeito similar provoca SO_4^{-2} , OH^- , ClO_3^- e CO_3^{-2} no aço inoxidável 18Cr - 8Ni. Todos estes ânions causam a mudança de valores do potencial de pite a potenciais mais positivos. Uhlig mostrou isso pela curva de polarização para o aço inoxidável 18Cr - 8Ni em 0,1M NaCl com diferentes adições de Na_2SO_4 , conforme a figura 25.

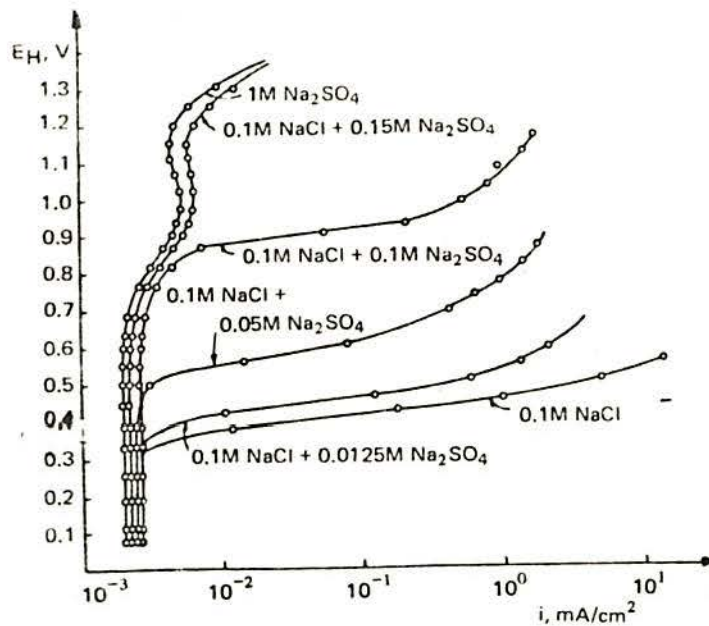


Fig.25 - Curvas de polarização anódica para o aço i noxidável 18Cr - 8Ni em 0,1 M de NaCl de solução com diferentes adições de Na_2SO_4 (57).

Em geral, a presença de ânions não agressivos pode produzir três diferentes efeitos: aumento do potencial de pite, prolongamento do período de indução e a redução do número de pites.

Uhlig (57, 58, 59) determinou a atividade mínima do



ânion necessário para inibir o "pitting" no aço inoxidável 18 Cr-8 Ni e no Alumínio em soluções de diferentes atividades de cloretos. As relações obtidas para o aço inoxidável 18 Cr - 8 Ni, sob condições potencioestáticas, foram:

$$\log \text{Cl}^- = 1,62 \log \text{OH}^- + 1,84$$

$$\log \text{Cl}^- = 1,88 \log \text{NO}_3^- + 1,18$$

$$\log \text{Cl}^- = 0,85 \log \text{SO}_4^{-2} - 0,05$$

$$\log \text{Cl}^- = 0,83 \log \text{ClO}_4^- - 0,44$$

$$\log \text{Cl}^- = 1,13 \log \text{Acetato}^- + 0,06$$

Assim a inibição decresce na ordem: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{-2} > \text{ClO}_4^{-2}$.

1.2.4.3. Efeito do pH

Existe pequeno número de trabalhos dedicados ao efeito do pH no potencial de pite e todos eles, excluindo o trabalho de Pourbaix (60), indicam que o valor do potencial de pite é constante para uma faixa larga de pH. A razão para isto não é clara.

Foi encontrado que o potencial de pite, para ligas de Fe-Cr-Ni na faixa de pH de 1,6 a 12,7, muda menos que 10 mV por unidade de pH (61).

Leckie e Uhlig (57) concluíram que o potencial de pite não é afetado na faixa de pH ácido. Este muda marcadamente na direção de potenciais nobres em meio alcalino. As medidas foram feitas em 0,1 N NaCl para aço inoxidável 18 Cr - 8 Ni. A relação entre o potencial de pite e o pH para diferentes aços, pode ser vista na figura 26.

Galvele (62), baseado no transporte e nas considerações da hidrólise dentro do pite, concluiu que a despassivação eletroquímica é o resultado da acidificação localizada na



interface metal-solução. Esta acidificação é alcançada para um certo valor crítico $x \cdot i$, onde "x" é a profundidade do pite e "i" a densidade de corrente no interior dos pites. O potencial de pite é o potencial no qual tal valor $x \cdot i$ é alcançado. Para metais divalentes, isto é, ferro, níquel, cobalto, cádmio e zinco, o valor crítico $x \cdot i$ é função do pH, para valores de pH acima de 10. Para íons metálicos trivalentes, como o alumínio, porém, o valor crítico $x \cdot i$, e portanto o potencial de pite, é independente do pH, para uma larga faixa de pH.

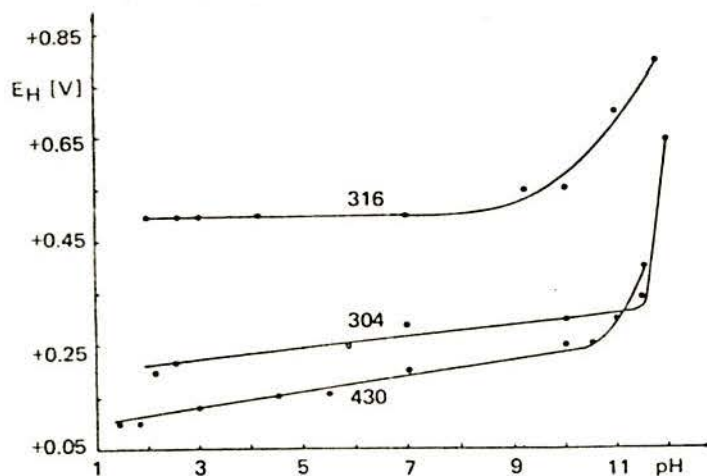


Fig. 26 - A relação entre o potencial de pite e o pH para os aços 430, 304 e 316 em 3% de NaCl (57).

1.2.4.4. Efeito da temperatura

Existem algumas informações esporádicas sobre a influência da temperatura.

Lechie e Uhlig (57) observaram que o potencial de pite para o aço inoxidável 18 Cr - 8 Ni em 1 N de NaCl a 0°C foi acima de 900 mV_H; a 25°C foi - 350 mV_H; e na faixa de 25°C a 50°C sofreu pequenas modificações.

A variação do potencial de pite com a temperatura em pH igual a 7 em 3% de NaCl para diferentes aços, é dada na figura 27. No caso dos aços inoxidáveis 430 e 304 existe uma dependência linear entre estas grandezas. O aumento de 10°C na temperatura modifica o potencial de pite em cerca de 30 mV na direção de potenciais mais ativos.

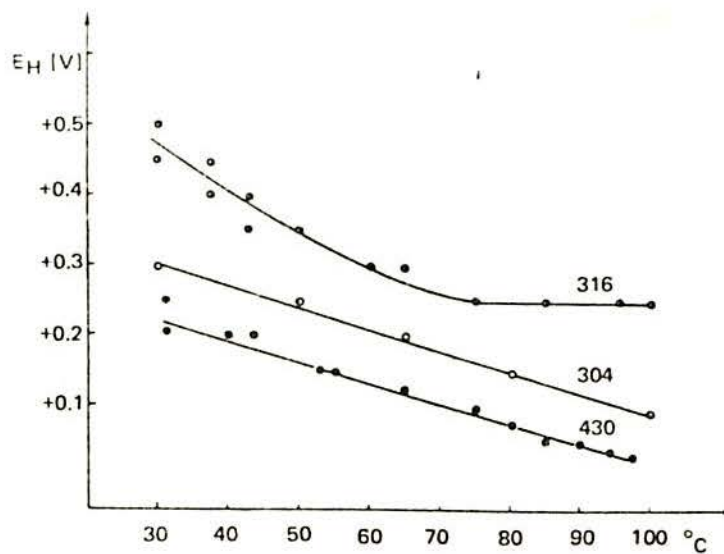


Fig.27 - Potencial de pite para os aços 430, 304 e 316, desde 30°C a 90°C, em solução de 3% de NaCl (57).

Rosenfeld (63) observou modificações na velocidade de formação do pite a elevadas temperaturas, no caso do aço inoxidável 18 Cr - 8 Ni em $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 3\% \text{NH}_4\text{Cl}$. Com o aumento da temperatura o número de pites aumenta, mas sua profundidade torna-se menor. O aumento sugere que, a elevadas temperaturas, a adsorção química de cloretos na superfície metálica é grande. Por isso o número de pites é grande e a corrente catódica é distribuída grandemente sobre a área anódica.

1.2.4.5. Efeito do tratamento térmico

Rosenfeld (63) estudou a influência do tratamento térmico na susceptibilidade à corrosão por pites do aço 18 Cr - 9 NiTi. Depois de revenido durante duas horas a 600°C , o número de pites foi aumentado, mas sua profundidade foi diminuída, conforme a figura 28.

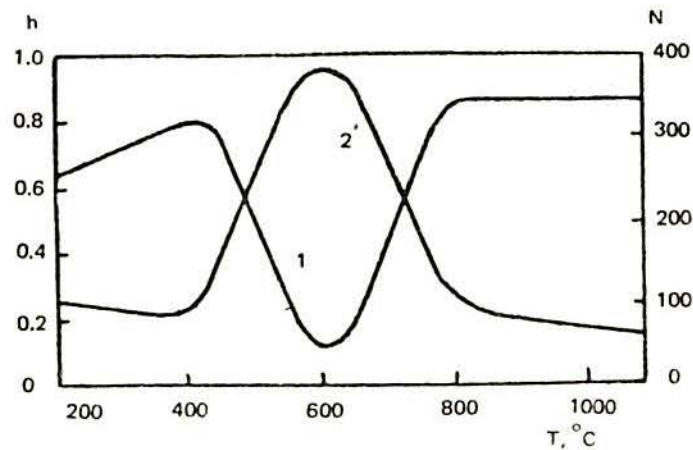


Fig.28 - Efeito do tratamento térmico à susceptibilidade da corrosão por pites do aço 18Cr - 9 NiTi em 2% de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 3\% \text{NH}_4\text{Cl}$ (63).

- 1 - Profundidade dos pites em mm (h)
 2 - Número dos pites em 1 dm^2 (N).

Por outro lado, Semino (64) cita não ter encontrado diferença apreciável no potencial de pite no aço AISI 4340 em água do mar, após tê-lo submetido a revenido em diferentes temperaturas.

1.2.5. Tempo de indução para a formação de pites

O tempo de indução é o tempo necessário para formar o primeiro pite, e depende da concentração de cloretos na solução.

Engell e Stolica (65) acharam, para o aço comum , que o tempo de indução é uma função linear da concentração dos cloretos.

$$\frac{1}{T} = K \text{ Cl}^-$$

Abaixo de certo valor crítico de concentração de cloretos, o pite não ocorre. Segundo os autores acima, para o aço doce, o tempo de indução é independente do potencial.

1.2.6. Sítios mais suscetíveis à corrosão por pites

Existem várias indicações na literatura de que inclusões de sulfetos são as mais suscetíveis de nuclear pites em aços inoxidáveis (66); porém, outros sugerem que qualquer inclusão não metálica (67) é capaz de provocá-los.

Smialowska (49) estudou a nucleação dos pites usando microsonda eletrônica. Em uma das investigações, encontrou que, nos cristais de alta pureza da liga de 16% Cr - Fe, os pites nucleavam junto a inclusões de óxido de cromo. Estudos similares foram conduzidos em aço inoxidável comercial 18 Cr - 8 Ni, onde uma variedade de inclusões não metálicas estavam presentes e concluíram que os sítios mais suscetíveis à nucleação dos pites foram as inclusões de sulfetos. Observaram que os pites nu-

cleavam em partículas separadas de sulfetos ou em inclusões de sulfetos situados em redor de inclusões de óxidos. Nunca observaram nucleações de pites em óxidos isolados.

O papel de inclusões de sulfetos no processo de nucleação em meios cloretados poderia ser explicado como segue : Em aços, as inclusões de sulfetos ocorrem principalmente sob forma de FeS e MnS. É conhecido que FeS e principalmente MnS, são facilmente dissolvidos por ácidos fortes não concentrados (68). Sendo que os sulfetos localizam-se em redor de óxidos , formando verdadeiras conchas, a dissolução dessas conchas produzem estreitas frestas, das quais começaria a corrosão por pites. Em meio oxidante, e particularmente em soluções neutras, nas quais os sulfetos não podem se dissolver quimicamente, isto é, quando os pites são devido à ação das células locais, os sulfetos poderiam influenciar a formação do pite, agindo como cátodo local.

1.2.7. Formas dos pites

As formas dos pites podem ser variadas: esféricas, cristalográficas, irregulares, não cobertas e cobertas.

Schwenk e Brauns (69, 70) observaram a dissolução anisotrópica em aços inoxidáveis 18 Cr - 10 Ni em em soluções de cloretos. A baixos potenciais, perto do potencial de pite, e a baixas densidades de corrente, foram observados pites cristalográficos, principalmente quadrados e hexagonais. A potenciais mais nobres, com alta densidade de corrente, o ataque foi isotrópico.

Não estão claras as condições necessárias para o aparecimento de pites de uma forma particular. A morfologia parece depender das condições internas do pite, e conseqüentemente da composição do meio agressivo, além das propriedades do metal, sua composição, estrutura, etc.



1.2.8. Cinética do crescimento do pite

1.2.8.1. Medidas galvanostáticas

Rosenfeld e Denilov (71) estudaram a velocidade da corrosão por pites no aço 18 Cr - 10 Ni Ti em 0,1 N de NaCl, por método galvanostático. Eles mediram o número de pites e sua profundidade média e máxima.

O raio médio do pite varia com o tempo, de acordo com a seguinte equação:

$$r = a t^{0,37}$$

Dispondo dos valores das correntes de polarização e da área total dos pites, os autores puderam calcular a densidade de corrente nos pites. Eles acharam

$$i \propto t^{-2/3}$$

isto é, a densidade de corrente não é constante, mas decresce com o tempo.

1.2.8.2. Medidas potencioestáticas

Engell e Stolica (72) mostraram que a velocidade de desenvolvimento dos pites caracteriza-se pelo aumento da corrente a potencial constante e é proporcional a t^2 ou t^3 para o aço e níquel.

$$i = k t^b \quad (\text{equação 1})$$

Onde t é o tempo e k é uma constante dependente da concentração de cloretos. O expoente é igual a 2 quando o número de pites (N) é constante no tempo, e igual a 3 quando o número de pites aumenta proporcionalmente com o tempo.

Muitos autores confirmaram a equação 1, porém o expoente b não é sempre 2 e 3; também não há sempre uma função linear de r com t e N em t .



1.2.9. Composição da solução dentro do pite

Sabe-se que a solução é acidificada dentro do pite e a concentração de íons agressivos é grandemente aumentada ; também é rica em íons da liga corroída.

Stolica (73) estudou a composição da solução depois de medidas de corrente x tempo durante a formação de pites na liga Fe - Cr. Ele achou que ambos, Fe e Cr, ocorrem na solução na mesma proporção. O autor presume que o Cr vai para a solução como Cr^{+2} , mas é imediatamente oxidado para Cr^{+3} .

1.2.10. Teorias do mecanismo de corrosão por pite

Existem dois estágios no mecanismo de corrosão por pites que podem ser distinguidos: (1) nucleação dos pites na superfície metálica passivada e (2) desenvolvimento dos pites.

Entre diferentes teorias sobre o mecanismo de corrosão por pites, existem as que explicam ambos os estágios (Hoar, Kolotyrkin, Rosenfeld), e aquelas que dizem respeito ao segundo estágio apenas (Kaesche e Vetter).

Teoria de Hoar

A teoria de Hoar foi muitas vezes aperfeiçoada por ele mesmo. Em 1937 (74), estudando a corrosão do Sn em soluções neutras de diversos ânions, apresentou uma das primeiras teorias a respeito dos mecanismos da corrosão por pites. Segundo ele, o estabelecimento do pite sobre uma superfície metálica estaria associado à presença de ânions de ácidos fortes no eletrólito ao qual o metal estaria exposto.

A camada inicial de óxido do metal atuaria como um substrato inerte para a reação catódica de redução do oxigênio, próxima à base dos poros do óxido.

A reação anódica que se desenvolve seria a formação do óxido dentro dos poros que tende a encubri-los, e conse



quentemente aumenta a sua resistência eletrolítica, mas que também tende a acidificar o eletrólito.

Entretanto, quando o poro é coberto com o óxido formado, a densidade de corrente anódica aumenta, enquanto o fornecimento de (OH^-) , por migração, para dentro do poro se torna difícil. Eventualmente a solução dentro do poro se torna tão ácida, que uma grande parte do metal se converte em óxido solúvel, em detrimento da formação de um óxido sólido, gerando o pite.

O aparecimento do pite estaria então condicionado à presença de ânion de ácidos fortes, tais como halogenetos, ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^- , que não permitem a formação de precipitados estáveis, enquanto que a presença de sais ácidos fracos como cromatos, iodetos, nitritos, bicarbonatos, permanganatos e sulfitos, levaria à formação de precipitados estáveis que impediriam a formação de pites.

Esta teoria não leva em conta a existência de um potencial bem definido para o aparecimento do pite e denomina-se Teoria Autocatalítica.

Hoar, Mears e Rothwell (75) propuseram um outro mecanismo de formação e propagação do pite, em 1965, baseando-se na ruptura do óxido passivante por ânions agressivos, e que leva em conta a existência de um potencial característico, a partir do qual se verifica a formação de pites sobre a superfície metálica.

Seu modelo baseia-se em que os ânions agressivos adsorvidos sobre a camada de óxido penetram no óxido, sob a influência do campo eletrostático existente na interface metal-solução, quando este campo atinge um valor crítico correspondente ao potencial de pite.

Em geral, os íons menores penetrariam com maior facilidade na rede cristalina, justificando-se, desta maneira, o fato de ser o cloreto mais agressivo que brometo, iodeto, CN^- , NO_3^- e ClO_4^- , que são maiores.

A entrada desses ânions se daria nos pontos da película de óxidos localizados sobre defeitos ou regiões de impure-

zas do metal, já que aí o óxido apresentaria imperfeições.

Este óxido assim "contaminado", apresentar-se-ia com uma condutividade iônica muito maior do que a do óxido passivante original, de modo que quanto maior fosse a "contaminação", maior seria a condutividade do óxido, levando a um processo autocatalítico.

Devido a esta alta condutividade iônica do óxido, uma rápida movimentação de cátions verificar-se-ia, levando à produção de pites.

Justifica-se ainda o fato de que os pites se formam de maneira discreta, afirmando-se que a película de óxido adquire uma carga especial, provavelmente negativa, quando os primeiros íons agressivos a penetram, de tal modo que esta carga dificultaria a entrada de outro ânion naquele ponto.

Leva-se em conta também que o período de indução para o surgimento do pite é causado pelo tempo que o ânion agressivo necessita para penetrar a camada de óxido.

Outro trabalho de Hoar (76) chama-se modelo "mecânico" de iniciação do pite. Segundo este modelo, quando a adsorção aniônica se processa, a tensão interfacial óxido-solução diminui progressivamente, devido a forças repulsivas entre as partículas carregadas (dipolos são criados na interface). A tensão superficial enfim se tornará tão baixa, que uma espécie de peptização toma lugar: ânions adsorvidos exercerão entre si forças de repulsão e o óxido ao qual estão fortemente presos se romperá, formando fissuras. Nestas fissuras mais ânions se adsorveriam, de modo que o processo seria progressivo.

Tal mecanismo "mecânico" justificaria o fato de que as regiões onde preferencialmente se produz o rompimento do óxido, são os pontos onde se encontram as irregularidades na superfície, tal como no contorno de grão.



Teoria de Kolotyrkin e Uhlig

Estes autores (55, 77) descreveram a formação dos pites como um resultado de adsorção competitiva de cloretos e oxigênio. Os pites desenvolvem-se em sítios onde o oxigênio adsorvido na superfície metálica é deslocado por cloretos. Kolotyrkin supõe que sempre, durante a dissolução do metal passivado, existe uma distribuição irregular de corrente na superfície metálica, já que o reticulado nunca é completamente homogêneo. Em alguns sítios ocorre uma adsorção mais forte de cloretos e uma dissolução mais rápida do metal. De acordo com esta teoria, o potencial de pite representa o valor mínimo de potencial do eletrodo para o qual os ânions agressivos são capazes de produzir o deslocamento do oxigênio da camada passivante da superfície metálica.

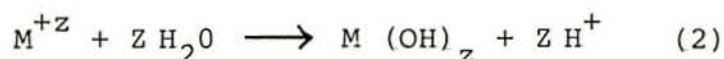
Teoria de Galvele

Um outro mecanismo proposto para o processo de corrosão por pite é de Galvele, sob a designação de "Acidificação Localizada" (78).

Segundo o autor, quando um metal se dissolve em um eletrólito contendo ânions de sais de ácidos fortes, dá-se a reação:



seguida da eletrólise:



Sendo o eletrólito neutro ou levemente alcalino, e na ausência de tampões, o pH da solução próxima ao ânodo diminuirá a um valor que será dado pelo equilíbrio da reação (2).

Através da análise de um diagrama de Pourbaix hipotético, na figura 29, Galvele mostra que sendo a o pH inicial de um eletrólito e b o pH na região acidificada, o pite somente iniciará no momento em que a reação (1) se torna termodinamicamente possível, isto ocorrendo quando o potencial for maior que a_2 .

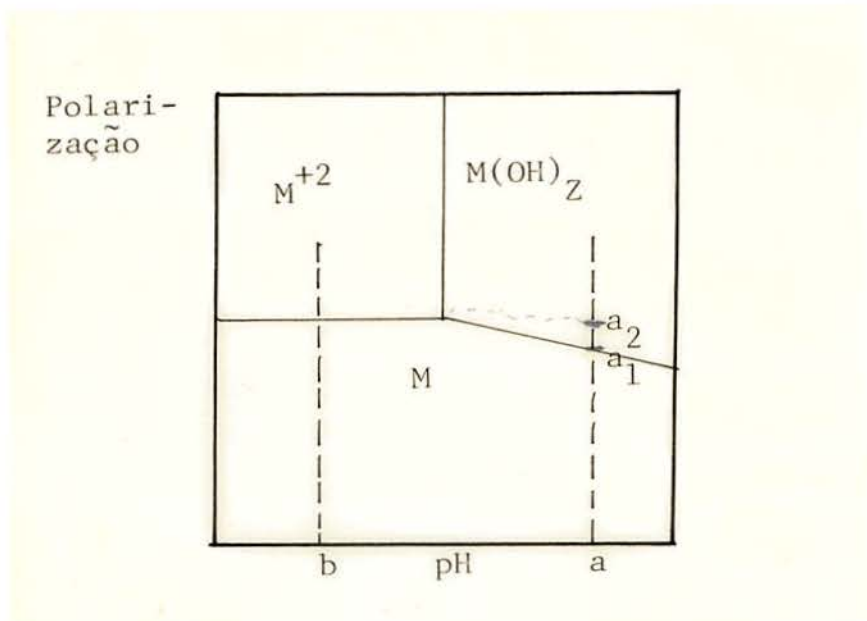
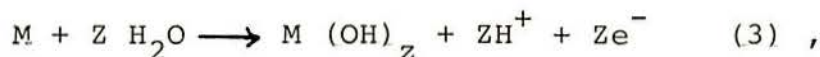


Fig.29 - Diagrama de Pourbaix hipotético utilizado por Galvele (78).

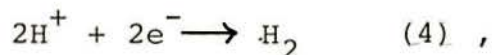
Entre os potenciais a_1 e a_2 a única reação possível é



que leva o metal à passivação. Esta reação pode produzir a acidificação necessária para que a reação (1) se processe, se o potencial for superior a a_2 .

Este mecanismo proposto por Galvele baseia-se fundamentalmente na hipótese de existir uma heterogeneidade na solução eletrolítica nas proximidades do metal em dissolução, sendo esta heterogeneidade uma condição necessária para que o processo de dissolução se mantenha.

Haveria então um processo competitivo entre a produção de prótons através das reações (1) e (2) e seu consumo, que se daria através da reação catódica de despreendimento de hidrogênio:



encontrada em numerosos casos de pites, bem como através da difusão H^+ da região acidificada para o eletrólito exterior.

Tendo em vista que tanto a reação anódica de dissolução do metal, quanto a reação catódica de despreendimento de H_2 dependem do potencial, e levando em conta a cinética das reações de produção e consumo de prótons, Galvele diz que o potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto do metal, em uma solução tal como a que existe dentro do pite, é aquele potencial no qual as velocidades das reações (1) e (4) são iguais, e supõe ser este o potencial de corrosão na zona acidificada.

Se o potencial é justamente igual a este valor, não ocorrerá corrosão localizada, pois, neste caso, não há produção líquida de prótons e o processo de difusão promoverá o desaparecimento da acidificação pré-existente.

Como a velocidade de produção de prótons aumenta ao se aumentar o potencial, o potencial do pite deverá ser maior do que o potencial de corrosão na zona acidificada.

Segundo este modelo, o potencial de pite de um dado metal seria o resultado da soma dos seguintes termos:

$$E_p = E_c^* + \eta + E_{inib} + \emptyset$$

onde:

- E_p = potencial de pite
- E_c^* = potencial de corrosão na solução ácida existente dentro do pite
- η = sobrepotencial necessário a aplicar para circular a corrente do pite
- E_{inib} = sobrepotencial devido à presença de inibidores
- \emptyset = diferença de potencial devido à diferença de concentração fora e dentro do pite



Teoria de Vetter

Vetter e Strehblow (79) não aceitaram como corretos os mecanismos baseados em que o interior dos pites se encontra no estado ativo enquanto o resto da superfície permanece passiva, uma vez que a diferença de potencial entre a região passiva e o interior dos pites, para que tal se verifique, deve ser muito alta.

Ao estudarem pites pequenos (de até 10 μ m de diâmetro), obtidos em ferro na presença de cloretos, os autores acima afirmam que a precipitação de produtos da reação que poderiam causar um aumento na resistência ôhmica no interior dos pites, não pode ser aceita como responsável pela estabilidade dos pites.

Propõem, então, um modelo segundo o qual a superfície interna dos pites deve estar recoberta com uma fina camada salina (com espessura de 50 Å a 100 Å) resultante não da precipitação do sal, mas sim da reação direta do metal com o ânion agressivo presente na solução. Através desta película, fluiria uma corrente iônica idêntica à corrente do pite e equivalente à dissolução química de tal película.

Explicam também a forma hemisférica dos pites obtidos, afirmando que isto se deve ao fato de que a corrente do pite está distribuída uniformemente ao longo de toda a superfície do pite, desde o seu centro até a sua borda, de modo que o interior do mesmo é uma superfície equipotencial.

Quanto à nucleação dos primeiros pites, Vetter e Strehblow acreditam que deve existir uma relação entre o grau de desordem da película passiva e a nucleação dos pites. Tensões mecânicas existentes na película passiva levariam à sua ruptura e, em presença de íons agressivos, para potenciais abaixo do potencial de pite, haveria a formação de uma nova capa passiva, enquanto que para valores de potenciais superiores a E_{pite} , se formaria uma camada salina contendo o ânion agressivo.

1.3. CORROSÃO POR FRESTA

1.3.1. Introdução à corrosão por fresta

Define-se corrosão por fresta como um tipo de corrosão localizada que ocorre sob condições onde o acesso do eletrólito está restringido devido a uma geometria especial do material que se corrói. Como exemplos práticos, tem-se: placas rebiadas, juntas soldadas, zonas sob camadas de recobrimentos orgânicos (tintas, lacres), etc. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam sensibilidade acentuada a este tipo de ataque localizado.

1.3.2. Mecanismos de corrosão por frestas

Corrosão por fresta e corrosão por pites possuem o mesmo mecanismo de propagação (80), segundo Rosenfeld (81), mas diferem quanto ao mecanismo de iniciação. De acordo com este autor, a iniciação da corrosão por fresta dá-se por aeração diferencial ou, de modo mais geral, por um processo de esgotamento do reagente catódico, causando uma destruição local da passividade.

Wilde (80) observou que quando havia frestas, não se dava iniciação de pites mesmo para potenciais mais nobres do que potencial crítico de pite. Atribui isto ao fato de que a fresta funcione como ânodo e toda a região adjacente a ela como cátodo, isto é, a fresta em crescimento protegeria catodicamente o restante da superfície contra a iniciação do pite.

Wilde conclui que:

- a) Os dados de potencial crítico de pite são úteis para avaliar a resistência à iniciação ao pite, mas têm pouca importância quando existem frestas em meios contendo íons de cloro ou outros halogenetos.
- b) Para aços inoxidáveis em água do mar, o processo de corrosão mais importante é a corrosão por fresta.

- c) A susceptibilidade de ligas à propagação da corrosão por fresta é proporcional à histerese que apresentam em uma curva cíclica potenciodinâmica de polarização anódica, isto é, quanto maior a susceptibilidade à propagação de frestas, maior é a histerese apresentada. Esta histerese se deve ao processo de acidificação, que ocorre na fresta após a iniciação.
- d) Com base em ensaios de exposição de longa duração, conclui-se que a cinética de iniciação da corrosão por fresta é mais rápida do que para iniciação de pite, e daí a afirmação que consta em b).

De acordo com Rosenfeld (82), a corrosão por fresta emerge mais prontamente do que a corrosão por pite. No mesmo eletrólito a liga é ativada mais rapidamente na fresta do que na superfície exposta. Em meios com inibidores, a corrosão começa, antes de tudo, dentro da fresta. Daí conclui-se que a ativação do metal dentro da fresta requer deslocamento do potencial para valores menos positivos, comparados aos de pite.

Em aços inoxidáveis (83) a corrosão por fresta se inicia a potenciais muito mais baixos do que a corrosão por pite.

Em termos gerais, a corrosão por fresta explicada por Rosenfeld (82), consiste no seguinte:

- O difícil acesso de oxigênio ou de apassivante, ou ainda de inibidor, causa modificação do comportamento eletroquímico dentro da fresta: aceleração do processo anódico de ionização do metal e retardamento do processo catódico.
- Estas modificações causam um deslocamento do potencial, dentro da fresta, para valores mais negativos.
- A diferença de potencial dentro da fresta, e fora da mesma, gera uma espécie de macroelemento, onde a região fora da fresta funciona como cátodo e a região dentro desta como ânodo.
- Devido à hidrólise de produtos de corrosão pouco solúveis, dá-se uma acidificação dentro da fresta, que vai aumentar a

intensidade da reação anódica e que mantém em funcionamento contínuo o macroelemento já mencionado.

Galvele e Vitória Neto (84) procuraram a razão pela qual Wilde encontra uma marcada diferença entre o potencial de iniciação do pite e o de inciciação da fresta. Em curvas de polarização anódica potenciostática, em 0,5 NaCl, do aço inoxidável SAE 304 com e sem fresta (figura 30), verificaram que o potencial crítico onde há um aumento notável de corrente é de + 380 a + 400 mV_H, quando não há fresta, e de + 180 a +240 mV_H quando há fresta, isto é, o potencial crítico quando há fresta é inferior ao obtido quando não existe fresta.

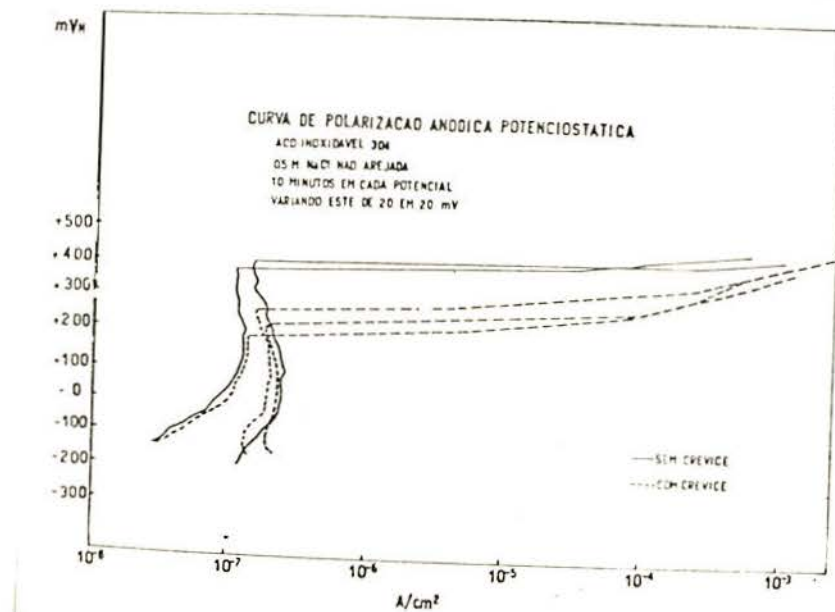


Fig.30 - Curva de polarização anódica potenciostática (84).

Para fins de resolução de problemas práticos de corrosão localizada, Suzuki e colaboradores (85, 86, 87) desenvolveram testes especiais para a determinação dos potenciais mínimos de crescimento da corrosão por pite, fresta e corrosão sob tensão em diversos tipos de aços inoxidáveis. Simularam o pite, a fresta e a fissura, conforme as figuras 31, 32 e 33, respectivamente.

O procedimento experimental para determinação do potencial de crescimento nos três casos foi idêntico: as células de corrosão localizada foram ativadas com a imposição de uma corrente anódica pré-determinada. Após a ativação, essas células foram colocadas em potenciais anódicos progressivamente mais negativos, e registrada a corrente com o tempo.

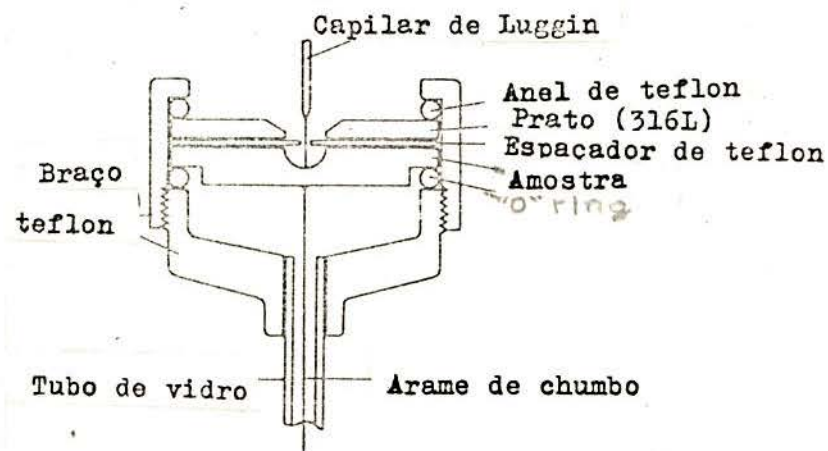


Fig.31 - Pite artificial (85).

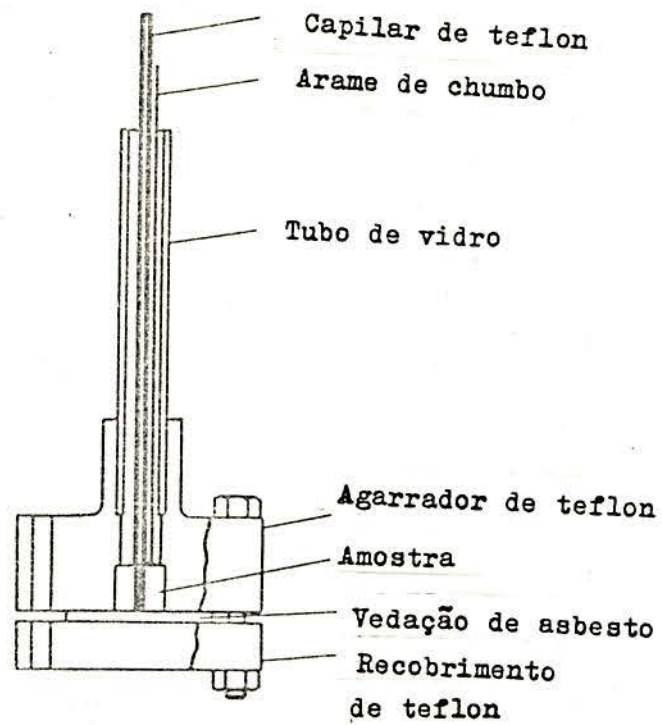


Fig.32 - Fresta artificial (85).

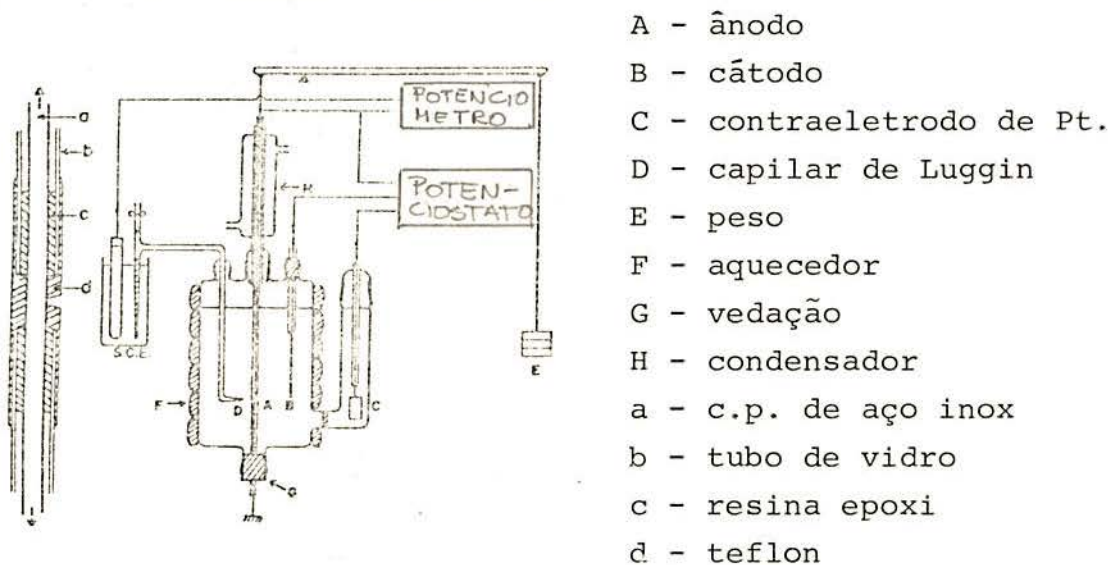


Fig.33 - Sistema usado para simular a fissura da corrosão sob tensão (85).

O potencial onde a corrente caiu a valores desprezíveis foi considerado o potencial mínimo de propagação para o tipo de corrosão localizada estudada.

Nas figuras 34, 35 e 36 podem ser vistas curvas típicas para o pite, fresta e corrosão sob tensão, respectivamente.

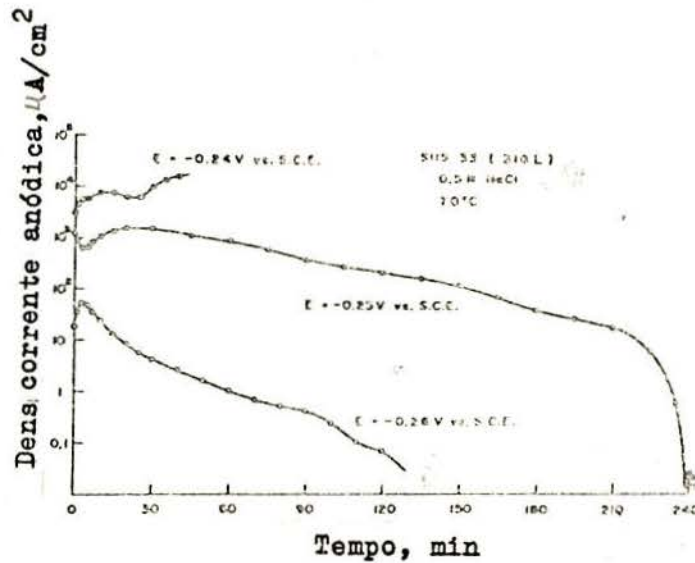


Fig.34 - Efeito do potencial na curva corrente x tempo para um pite de aço 316 L ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85).

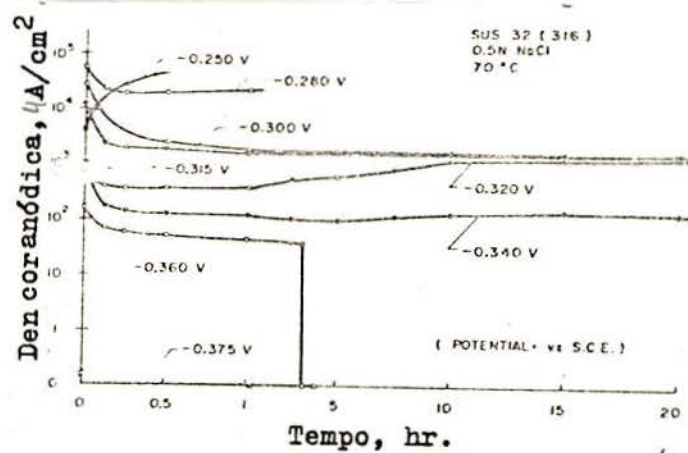


Fig.35 - Efeito do potencial na curva corrente x tempo para uma fresta de aço 316 ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85).

83

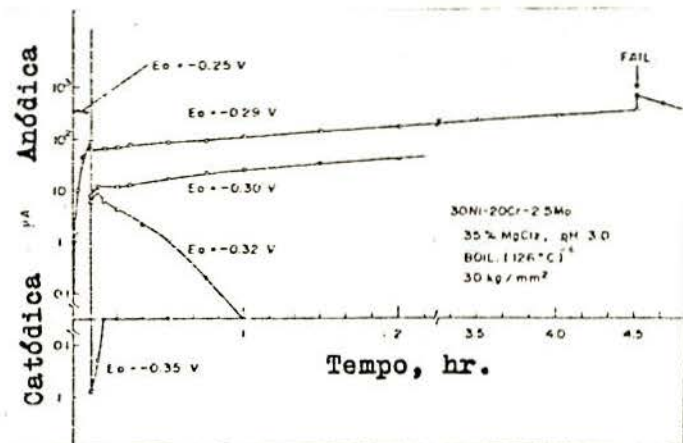


Fig.36 - Efeito do potencial na curva corrente x tempo para uma fissura de aço 316 ativado em 0,5 N de NaCl a 70°C (85).

Os principais resultados obtidos por estes pesquisadores podem ser vistos na tabela abaixo (Tabela 2).

TABELA II - Potenciais críticos para os aços inoxidáveis (87).

Tipo de Corrosão	Aço	Solução	Temperatura °C	Potencial crítico V_{ECS}
	304 L			- 0,32
	316 L	0,5 N NaCl	70	- 0,25
	18Cr-16Ni-5Mo			- 0,25
			70	- 0,25
PITES	316 L	0,88 N NaCl	30	- 0,23
			10	- 0,18
		1 N NaCl		- 0,26
	316 L	0,1 N NaCl	70	- 0,22
		0,01 N NaCl		- 0,18
CORROSÃO POR FRESTA	316 L	0,5 N NaCl	70	- 0,36
	316 L	35% MgCl ₂	126	- 0,375
CST	30Ni-20Cr-2,5Mo	(pH = 3)		- 0,32



Os valores de potencial da tabela anterior, segundo os autores, são os mínimos para os quais poderia haver propagação de corrosão localizada.

Os autores explicam o potencial mínimo de crescimento como sendo aquele abaixo do qual a velocidade de corrosão não seria suficiente para manter a quantidade necessária de produtos de corrosão para compensar as perdas por reação e por difusão, apassivando a corrosão localizada.

Zakipour e Leygraf (88) chamam atenção para a pouca importância que se tem dado ao filme passivo quando se apresenta mecanismos para o desenvolvimento de frestas. Estes autores estudaram a composição do filme em aços inoxidáveis por espectroscopia Auger, e concluíram que este apresenta uma composição crítica quando se inicia a corrosão na fresta.

2. MATERIAL E MÉTODOS UTILIZADOS

2.1. MATERIAL UTILIZADO

Foi utilizado um aço inoxidável austenítico SAE 304 comercial, cuja composição química é dada pela tabela 3.

TABELA III - Composição química do material usado nos ensaios.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0,05	0,51	1,74	0,026	0,008	18,71	8,1	0,22

Para os ensaios de corrosão sob tensão foram utilizados corpos de prova dobrados em U com 140 mm de comprimento, 1,5 mm de espessura e 10 mm de largura. Estes corpos de prova foram fixados e colados com resina epoxi em suporte de Nylon com um raio de curvatura igual a 20 mm, de acordo com a Norma ASTM G 30/72 (figura 37-a).

Para os outros ensaios sem tensão, foram usados corpos de prova de forma retangular de 20 mm x 15 mm. Estes foram recobertos com resina epoxi, deixando-se exposta somente uma área de 100 mm² em uma das faces (figura 37-b).

Todos os corpos de prova foram conectados com um fio condutor de cobre, e este colocado dentro de um tubo de vidro.

Uma vez seca a resina, lavou-se os corpos de prova em álcool etílico e água destilada e foram secos mediante ar quente.



Fig.37-a) Corpo de prova em "U"
-b) Corpo de prova retangular,



2.2. TRATAMENTO TÉRMICO

Todos os corpos de prova sofreram tratamento térmico de homogeneização à temperatura de 1050°C, durante duas horas, seguida de resfriamento em água à temperatura ambiente. Alguns corpos de prova foram utilizados nesta condição (H). Para que não houvesse oxidação do material, neste tratamento térmico o metal foi colocado dentro de ampolas de quartzo em ambiente protetor de argônio.

Após a homogeneização, parte do material sofreu tratamento térmico de sensitização à temperatura de 650°C, em ambiente atmosférico, durante tempos diferentes: 5 minutos (B), 30 minutos (C) e 2 horas (D).

2.3. TRATAMENTO SUPERFICIAL

Os corpos de prova em forma de U, após o tratamento térmico foram utilizados com a superfície lixada em lixa 600.

Os outros tipos de corpo de prova, de forma retangular, foram utilizados com a superfície polida com pasta de óxido de cromo.

A rugosidade não foi medida e o tempo de espera do preparo dos corpos de prova e da realização dos ensaios foi variável.

2.4. CÉLULAS UTILIZADAS

2.4.1. Célula de desarejamento

Este tipo de célula foi usado para curvas de determinação do potencial de pite. Neste caso, de soluções desarejadas, foi usado borbulhamento de N₂ purificado e, como contraeletrodo, um fio de platino.

2.4.2. Célula simples

Este tipo de célula foi usado para os ensaios de potencial x tempo, galvanostáticos, à temperatura ambiente e a 100°C, e para curvas de polarização à temperatura de 100°C.



Estas células eram de pirex e possuíam como contra-eletródo duas varas de grafite. A 100 °C utilizou-se um condensador de refluxo.

Todas as medidas de potencial foram realizadas com o auxílio de um eletródo de calomelano saturado.

2.5. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Foram utilizadas duas soluções:

- a) Solução de NaCl a 3% com pH = 7,0;
- b) Solução de NaCl a 3% com pH = 2,0 ajustado com HCl concentrado.

2.6. EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) Potenciostato Wenking ST 72
- b) Potenciostato PAR modelo 173
- c) Milivoltímetro e pH Metro MV - 85 - CG
- d) Eletrodos de referência Metronic de calomelano
- e) Aquecedor elétrico.

2.7. MÉTODOS

Os métodos utilizados para obtenção de dados foram os seguintes:

2.7.1. Curvas de polarização

Utilizou-se o traçado de curvas de polarização potenciostáticas, em que os intervalos de variação do potencial em função do tempo foram de 30 mV a cada 5 minutos.

Determinadas curvas foram realizadas em solução des_a



rejada, à temperatura ambiente com e sem raspado da superfície metálica. Neste último caso, a superfície foi raspada com o auxílio de um estilete de carbodurum fixado à extremidade do capilar de Luggin, em cada valor de potencial aplicado. Neste ensaio procurou-se determinar com exatidão o potencial de pite, conforme sugerido por vários autores (33). Os ensaios acima foram realizados na solução de 3% de NaCl com pH = 7,0.

Os demais ensaios foram realizados à temperatura de 100 °C com soluções arejadas de 3% NaCl, pH = 7,0 e 3% NaCl com pH = 2,0.

2.7.2. Ensaio galvanostáticos

Todos os ensaios galvanostáticos foram realizados com corpos de prova em forma de "U" e em solução arejada.

Em alguns ensaios galvanostáticos, foram aplicadas densidades de corrente de 70, 150 e 300 A/cm² ao corpo de prova, através de uma fonte de corrente constante (conjunto de resistências variáveis e bateria) à temperatura de 25°C. Nestes ensaios, foram colocados os corpos de prova totalmente submersos ou parcialmente submersos, formando neste último caso, uma "linha d'água" em uma solução a 3% de NaCl e pH = 7,0.

Em outro ensaio galvanostático, os corpos de prova foram totalmente submersos e a eles foi aplicada uma densidade de corrente de 300 A/cm² em solução de 3% de NaCl, pH = 7,0 e a pH = 2,0, à temperatura de 100 °C.

2.7.3. Ensaio potenciostáticos

Para este tipo de ensaios, utilizou-se corpos de prova em forma de "U" e foram aplicados potenciais de 0 mV e outro de 100 mV, e foram lidas as densidades de corrente em intervalos de 24 em 24 horas. Estes ensaios foram realizados em soluções arejadas, à temperatura ambiente e com solução de 3% de NaCl com pH = 7,0.

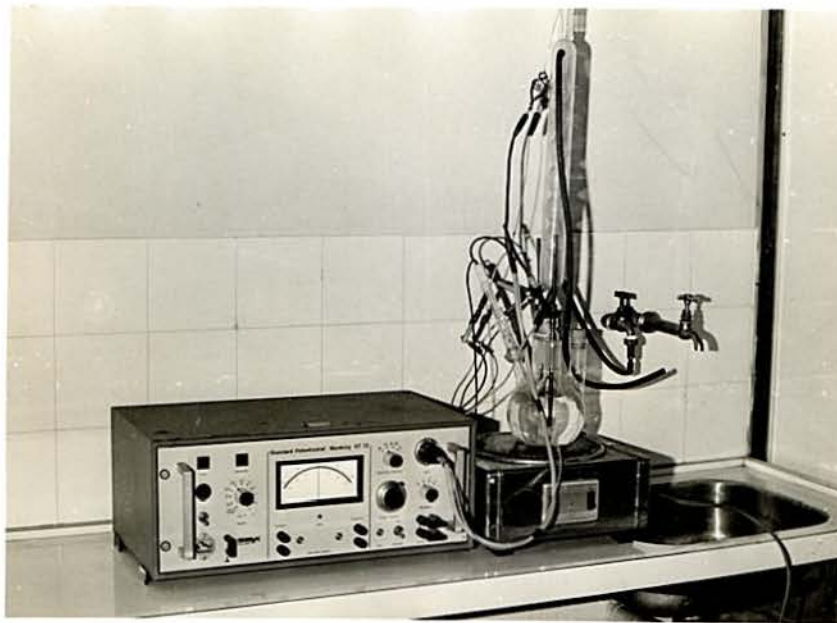


Fig.38 - Conjunto de equipamentos utilizados para traçar curvas potencioestáticas a 100 °C.

3. RESULTADOS

3.1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Foram realizadas curvas de polarização para os quatro tipos de tratamento térmico (H, B, C e D), iniciando-se a um potencial catódico de $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e seguindo-se para valores de potenciais mais positivos, em que os intervalos de variação do potencial em função do tempo foram de 30 mV a cada 5 minutos, passando pelo potencial de corrosão e seguindo com a curva anódica até que foram obtidos valores de densidade de corrente relativamente elevados, na ordem de $10 - 100 \text{ mA/cm}^2$.

Foram feitos ensaios nas seguintes condições:

- a) T = ambiente; pH = 7,0; meio desarejado (sem ensaio de raspagem e com ensaio de raspagem, conforme as figuras 39 e 40, respectivamente).
- b) T = 100 °C; pH = 7,0; meio arejado.
- c) T = 100 °C; pH = 2,0; meio arejado.

À temperatura ambiente, pH = 7,0 e meio desarejado, foram realizadas curvas anódicas com ensaio de raspagem, com a intenção de determinar com mais precisão a iniciação da corrosão localizada, através do comportamento da corrente.

Muitos autores (89) já determinaram que as curvas anódicas desarejadas mostram uma zona passiva com valores de densidade de corrente da ordem de 10^{-6} A/cm^2 .

Foi observado que, após um valor crítico de potencial, havia um aumento de corrente com o aparecimento de uma corrosão localizada, quer seja a corrosão por fresta, que ocorria junto à resina epoxi, ou devido ao desenvolvimento de pi

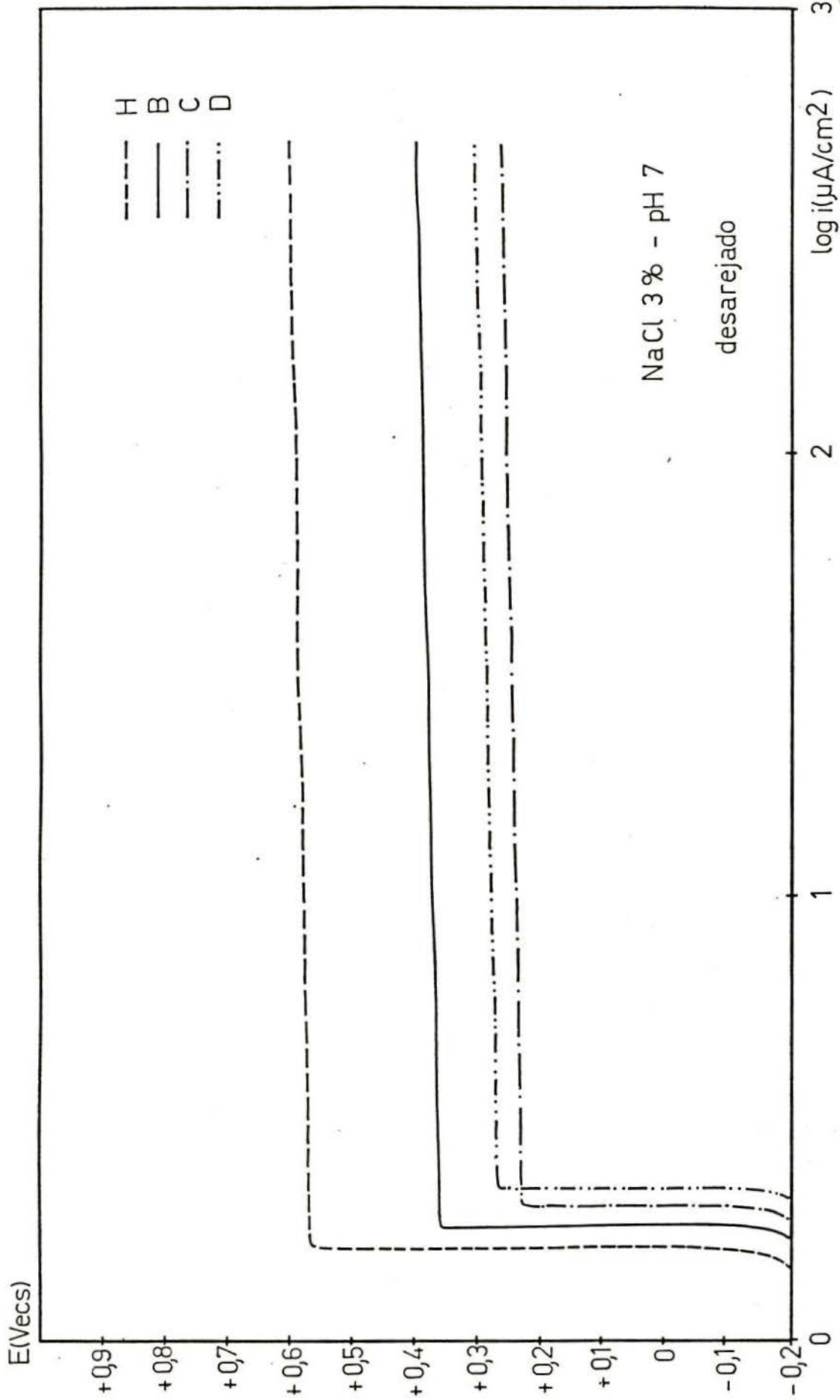


Fig. 39 - Curvas de polarização potenciostática à temperatura ambiente, em 3% NaCl, a pH = 7,0 e meio desarejado. H, B, C e D, que apresentaram os menores valores de potenciais de pite.

92
 Universidade do Sul

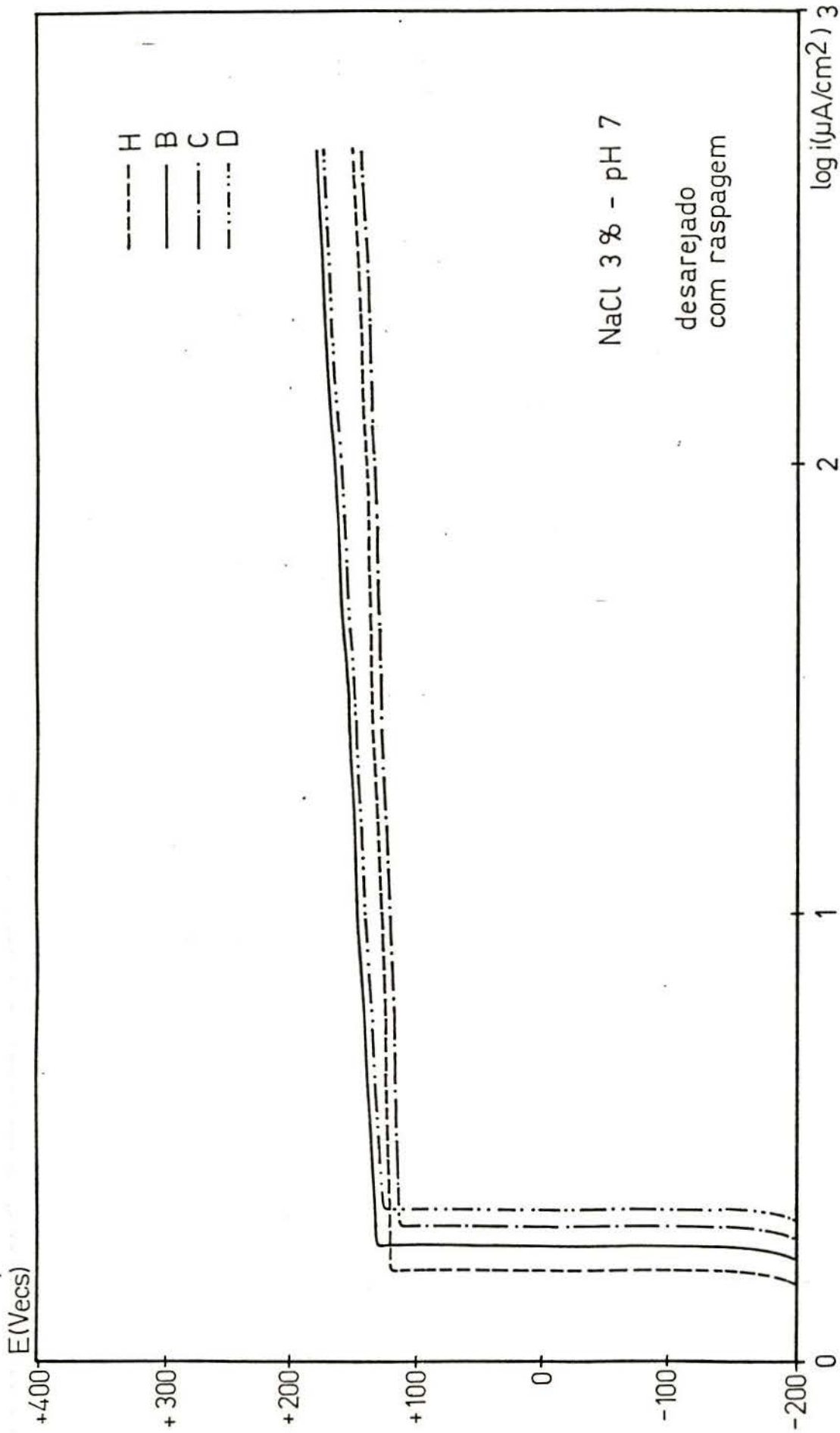


Fig. 40 - Curvas de polarização potenciostática à temperatura ambiente, em 3% NaCl, a pH = 7,0, meio desarejado e com a técnica de riscagem. H, B, C e D que apresentaram os menores valores de potenciais de pite.

93
 13 de Setembro de 1961

tes.

A tabela nº 4 apresenta valores que foram observados para o potencial crítico nas curvas de polarização para pH = 7,0 à temperatura ambiente.

Os valores obtidos foram pouco reprodutíveis, inclusive aqueles obtidos por meio de raspagem.

TABELA IV - Potenciais críticos observados nas curvas de polarização para pH = 7,0 e temperatura ambiente.

Tratamento Térmico	Ec(mV _{ECS}) sem raspagem	Ec(mV _{ECS}) com raspagem
H	570, 600, 600	150, 390, 120
B	480, 360, 390	130, 420, 450
C	450, 230, 270	120, 150, 120
D	270, 360, 300	240, 210, 150

Nos ensaios em meio arejado, a 100°C, tanto nos de pH = 2,0 como nos de pH = 7,0, muitas vezes não foi observada a zona passiva devido a elevação do potencial de corrosão causada pela reação catódica de redução do oxigênio. Nestes ensaios, as características das curvas foram semelhantes entre si. Nas figuras 41, 42 e 43 se observa exemplos das curvas obtidas para os três tratamentos térmicos, respectivamente para H, B e C, com pH = 7,0.

Nas figuras 44, 45 e 46 se observa as curvas, para pH = 2,0, para os respectivos tratamentos térmicos H, B e C.

Em vários casos, tanto para pH = 2,0 como para pH = 7,0, o potencial crítico provavelmente corresponda ao potencial de corrosão, já que não se pode observar muitas vezes a zona passiva, e este valor permanece entre - 500 a - 300 mV_{ECS}.

Nas figuras 47 e 48 foram traçadas as curvas potenciostáticas para pH = 2,0 e pH = 7,0, respectivamente, sobrepondo

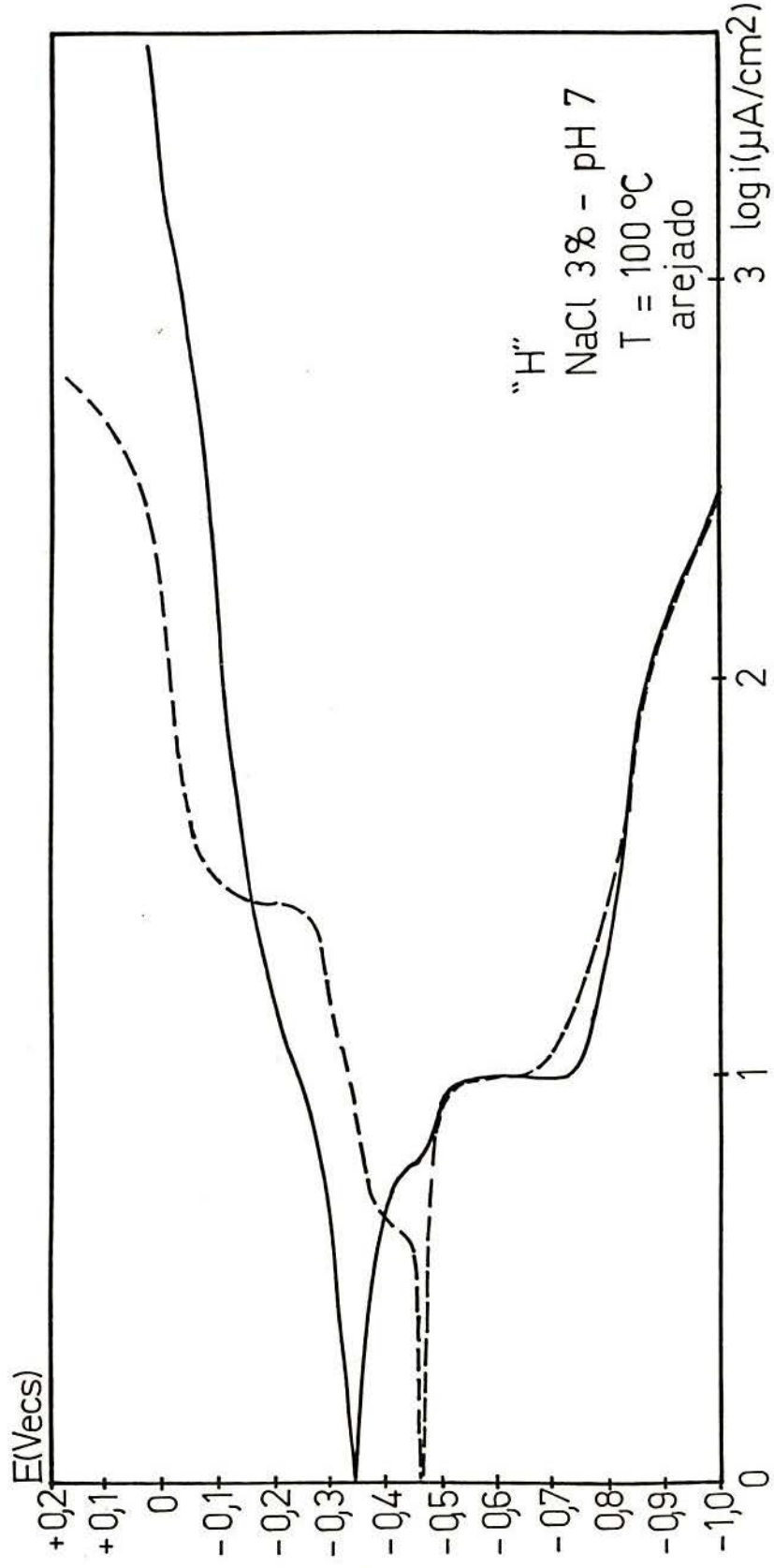


Fig.41 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 7,0 e meio arejado. H = homogeneizado.

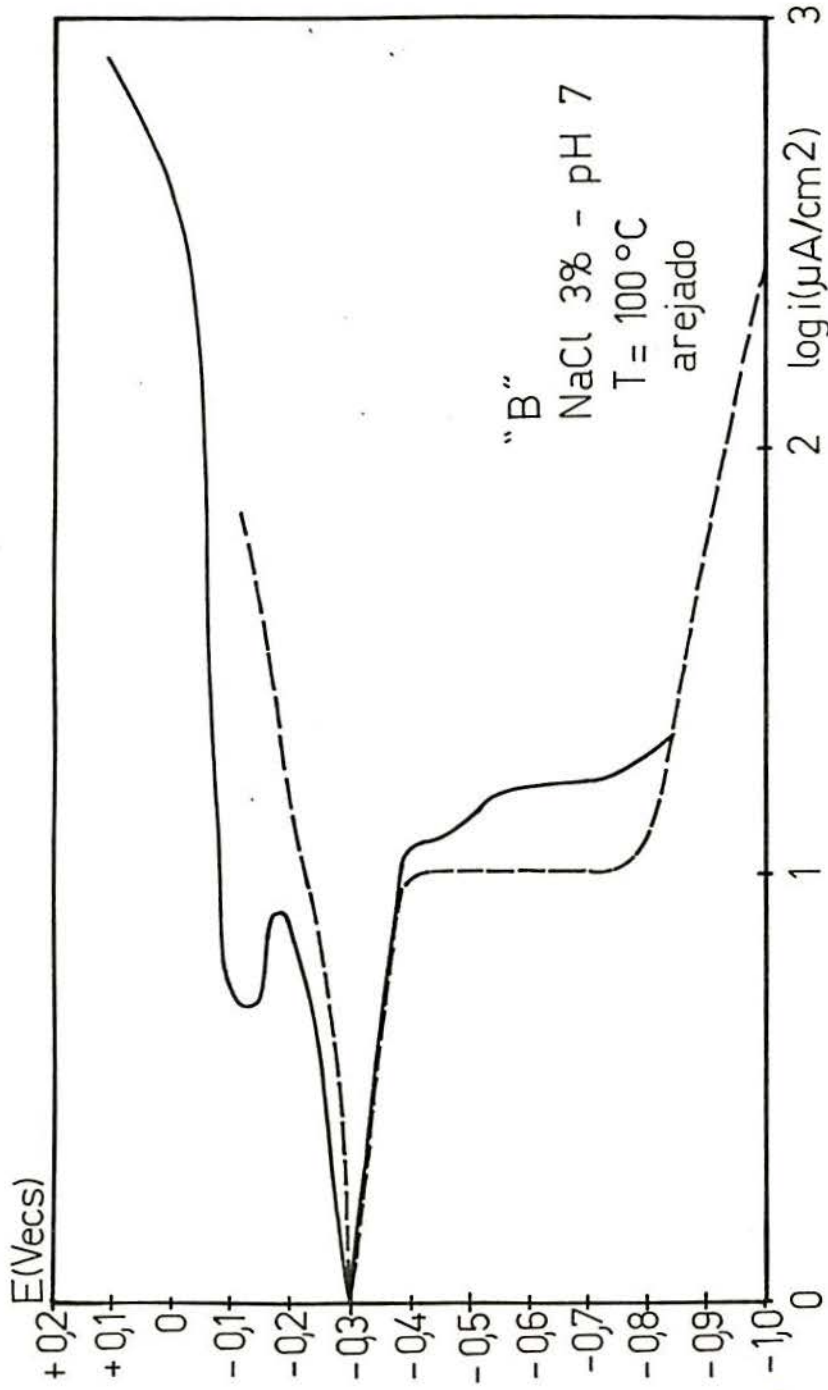


Fig. 42 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. B = sensibilizado 5 minutos.

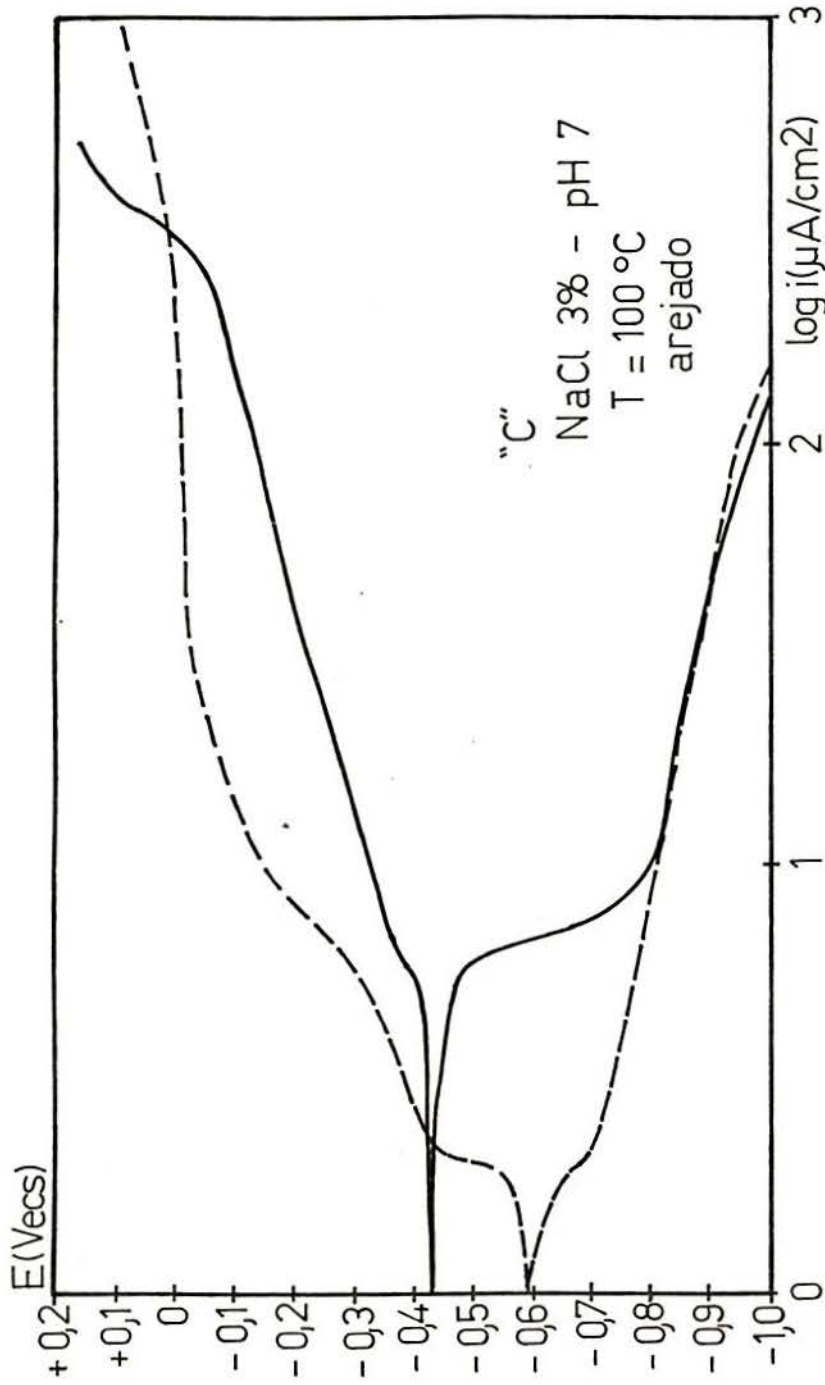


Fig.43 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. C = sensitizerizado 30 minutos.

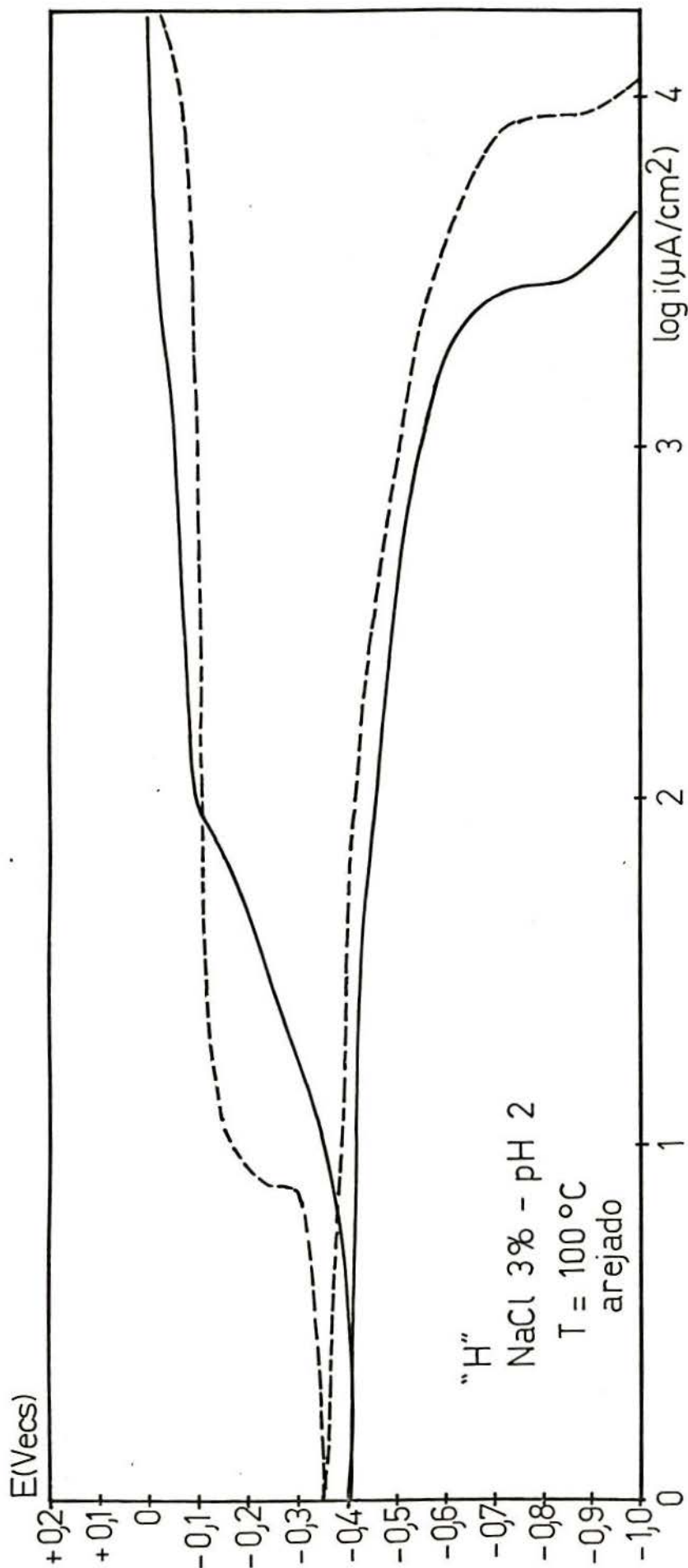


Fig. 44 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. H = homogeneizado.

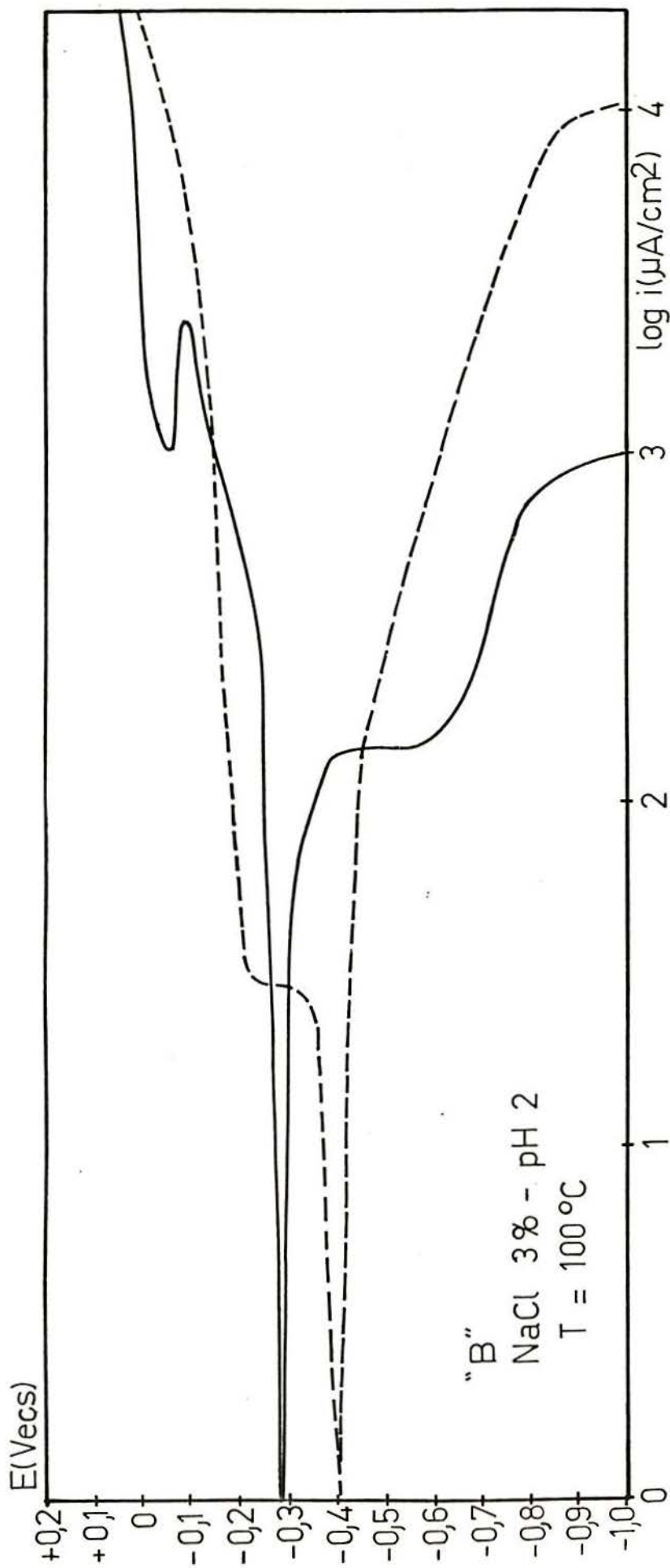
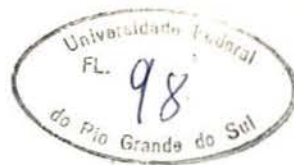


Fig. 45 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. B = sensibilizado 5 minutos.



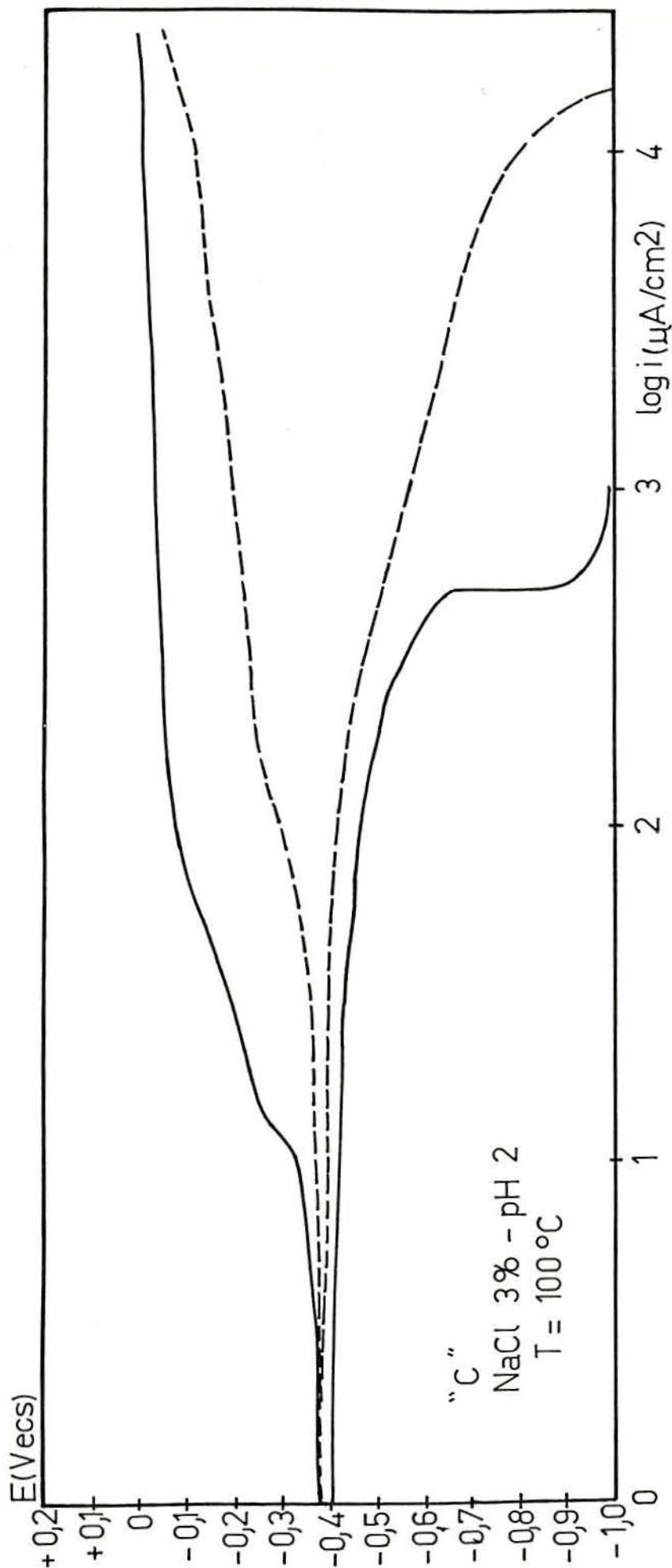


Fig.46 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. C = sensitizado 30 minutos.



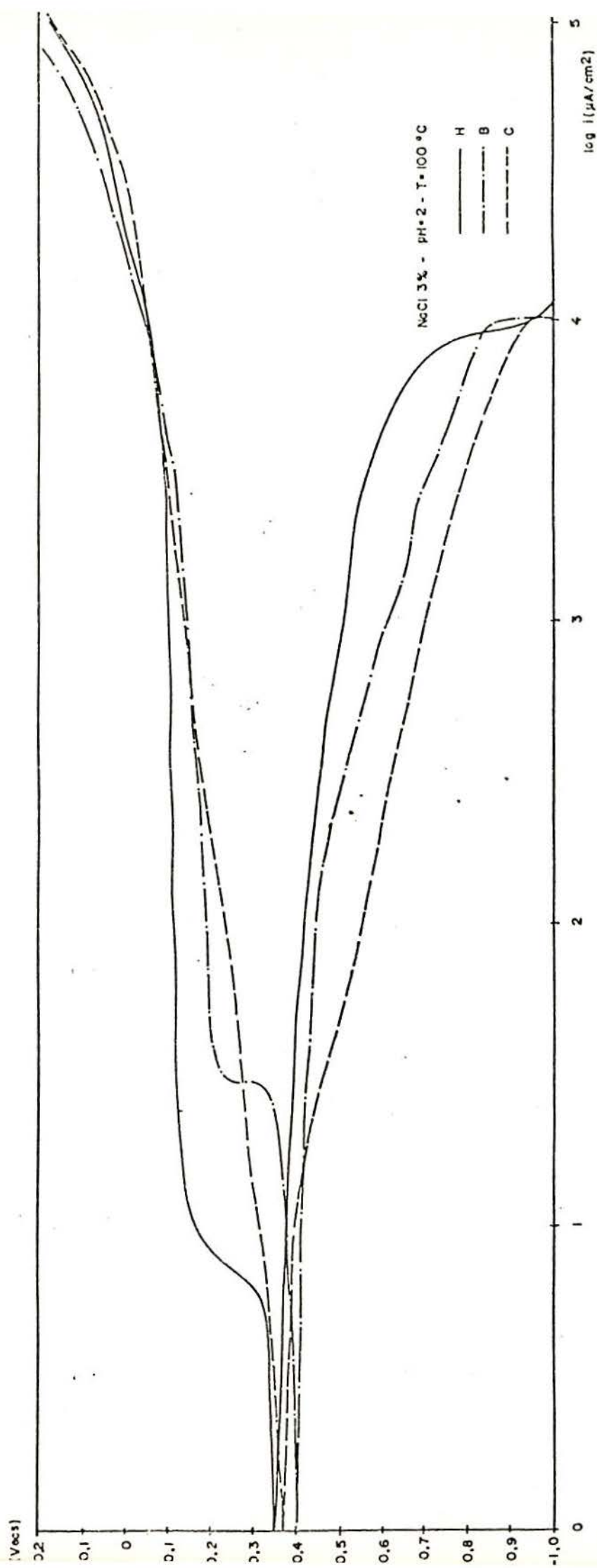


Fig.47 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 2,0 e em meio arejado. H, B e C



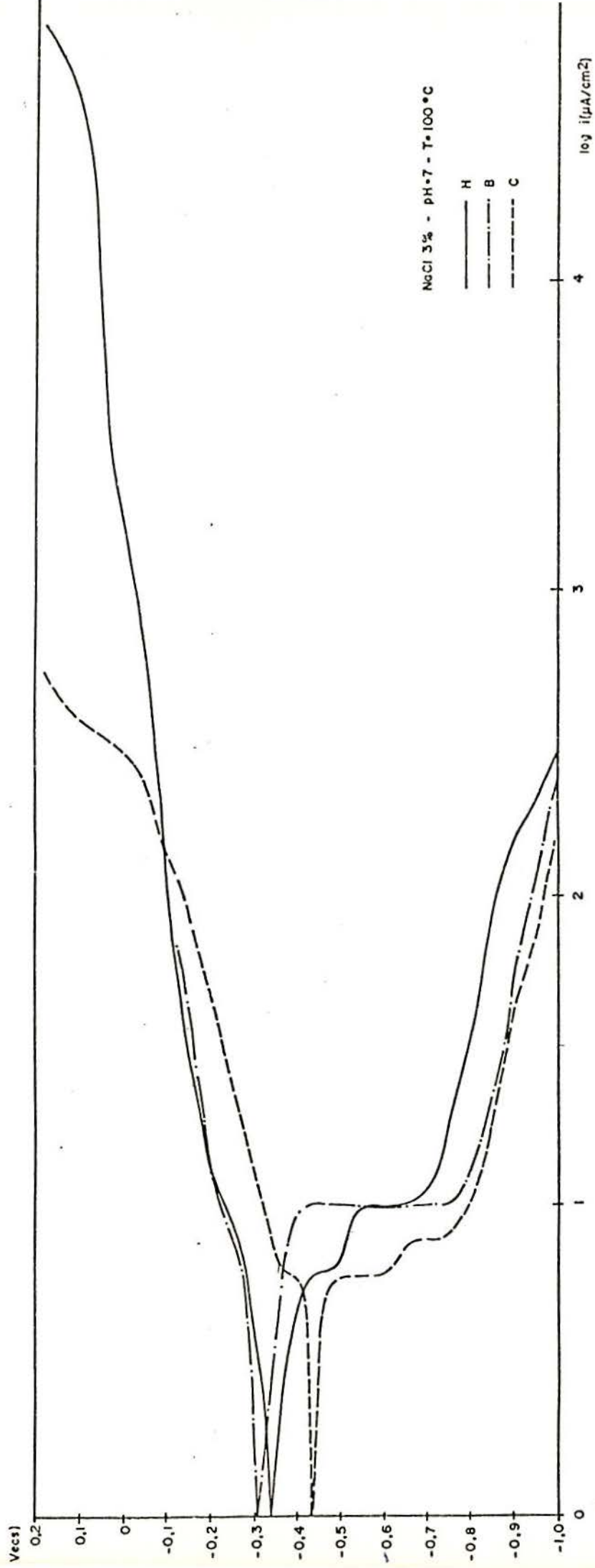


Fig.48 - Curvas de polarização potencioestática à temperatura de 100°C, em 3% NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B e C.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

FL. 101
Grande Pr. 32

os três tipos de tratamento térmico, e escolhendo aquelas com valores de potenciais críticos mais baixos, para que fosse possível encontrar diferenças nítidas entre os três tipos H, B e C.

3.2. ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS

Os ensaios galvanostáticos foram realizados a pH = 7,0, temperatura ambiente, com corpos de prova tensionados (c.p. em "U"), para os distintos tratamentos térmicos, e eram aplicadas densidades de corrente de 70, 150 e 300 A/cm².

Nestes ensaios foi acompanhado o desenvolvimento do potencial diariamente, durante no máximo 10 dias, e também foi observado o tipo de corrosão resultante.

Dois modos de imersão dos corpos de prova foram utilizados: no primeiro, o corpo de prova foi parcialmente imerso (a zona mais tensionada), tendo-se, portanto, a presença de uma "linha d'água"; no outro modo, o corpo de prova foi totalmente mergulhado na solução.

3.2.1. Corpos de prova com linha d'água

Para as três densidades de corrente aplicadas, os potenciais das amostras foram evoluindo com o tempo, de modo que H e B apresentaram valores mais elevados, e C e D valores mais baixos (figuras 49, 50 e 51).

Nas amostras homogenizadas haviam muitos pites em forma de túneis e quase todas as amostras não trincaram durante os 10 dias.

Os corpos de prova tipo B trincaram e apresentaram pites em forma de túneis e corrosão intergranular na linha d'água.

Quase todas as amostras sensitizadas apresentaram uma ruptura geral junto à linha d'água, apresentando-se normal

103

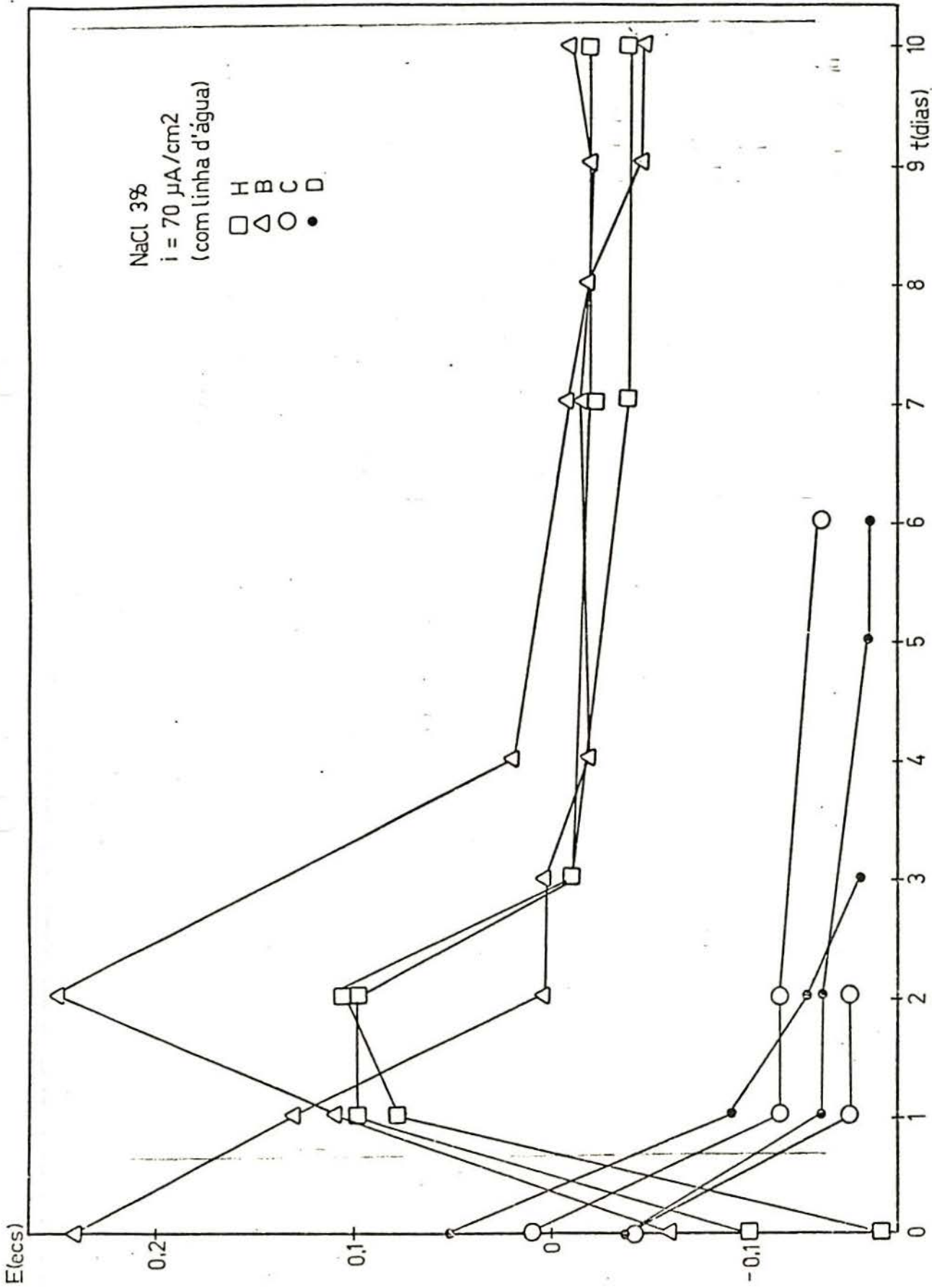


Fig. 49 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a $\text{pH} = 7,0$, em meio arejado, $i = 70 \text{ A}/\text{cm}^2$ e com linha d'água. H, B, C e D.

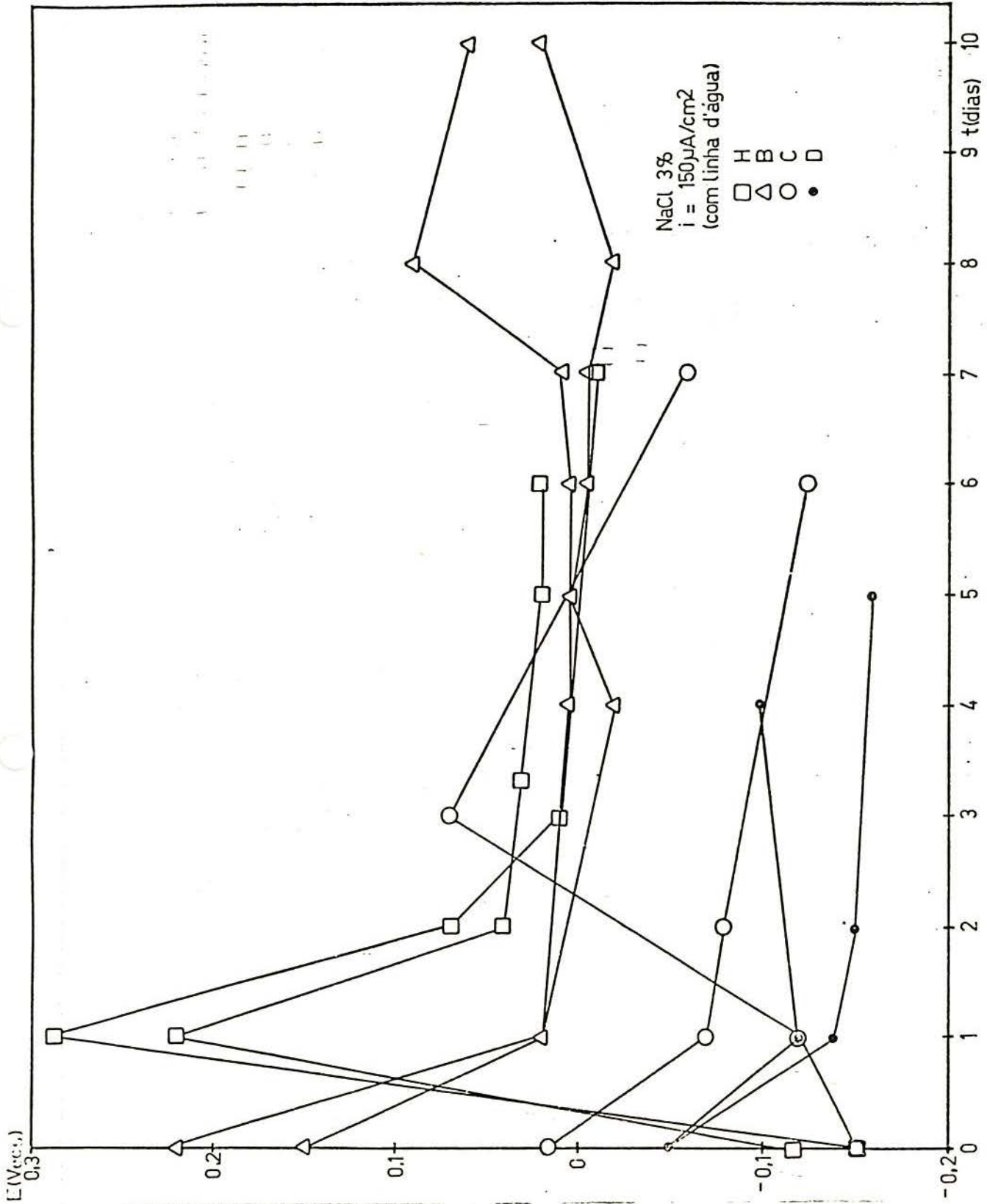


Fig. 50 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a $\text{pH} = 7,0$, em meio arejado, $i = 150 \text{ A}/\text{cm}^2$ e com linha d'água. H, B, C e D.

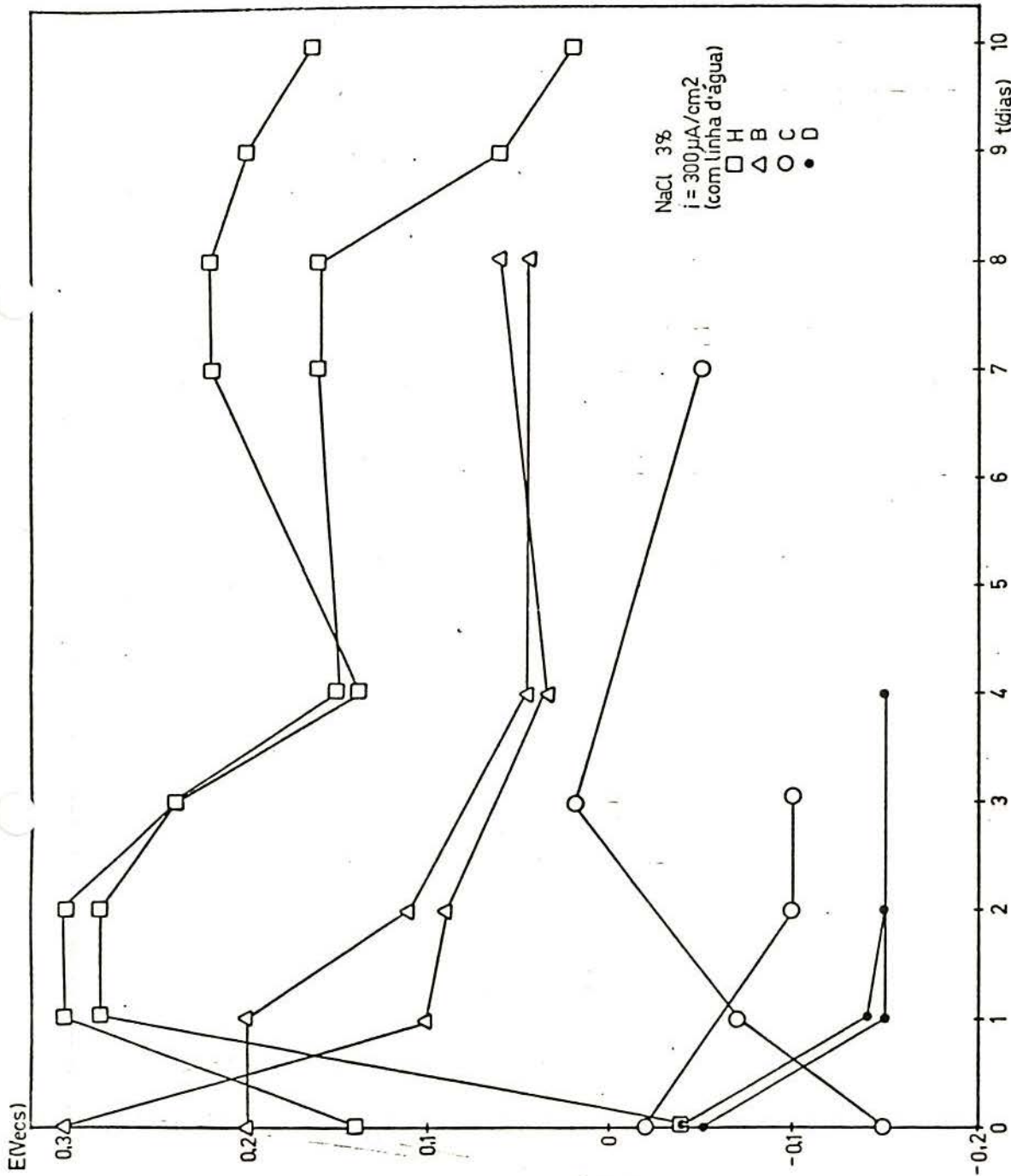


Fig.51 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 300 \text{ A}/\text{cm}^2$ e com linha d'água.

mente intergranular.

Das amostras D, nas três densidades de corrente aplicadas, houve casos em que romperam na parte tensionada.

3.2.2. Corpos de prova submersos

As amostras em "U" totalmente submersas na solução, foram tratadas galvanostaticamente de modo similar ao anterior, isto é, com densidades de corrente de 70, 150 e 300 A/cm². Os homogenizados não trincaram com até 10 dias de imersão, somente apresentaram pites em forma de túneis, localizados preferencialmente na zona tensionada. Seus potenciais permaneceram acima de - 60 mV_{ECS}. Os demais apresentaram fissuras na parte mais tensionada, normalmente de modo intergranular; porém em um caso, pelo menos, houve nítida fratura transgranular para tempo de sensitização de 5 minutos (ver figura 52).

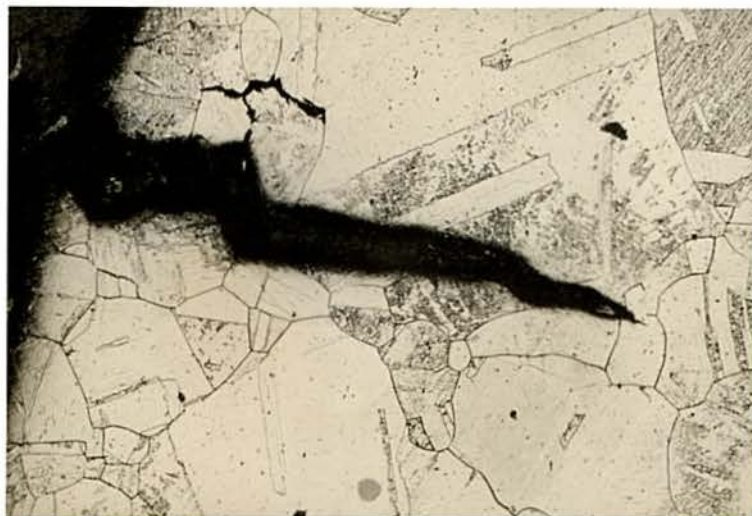


Fig.52 - Fissura transgranular de um corpo de prova tensionado submerso em solução de 3% NaCl, pH = 7,0 e sensitizado por 5 minutos. 100 X

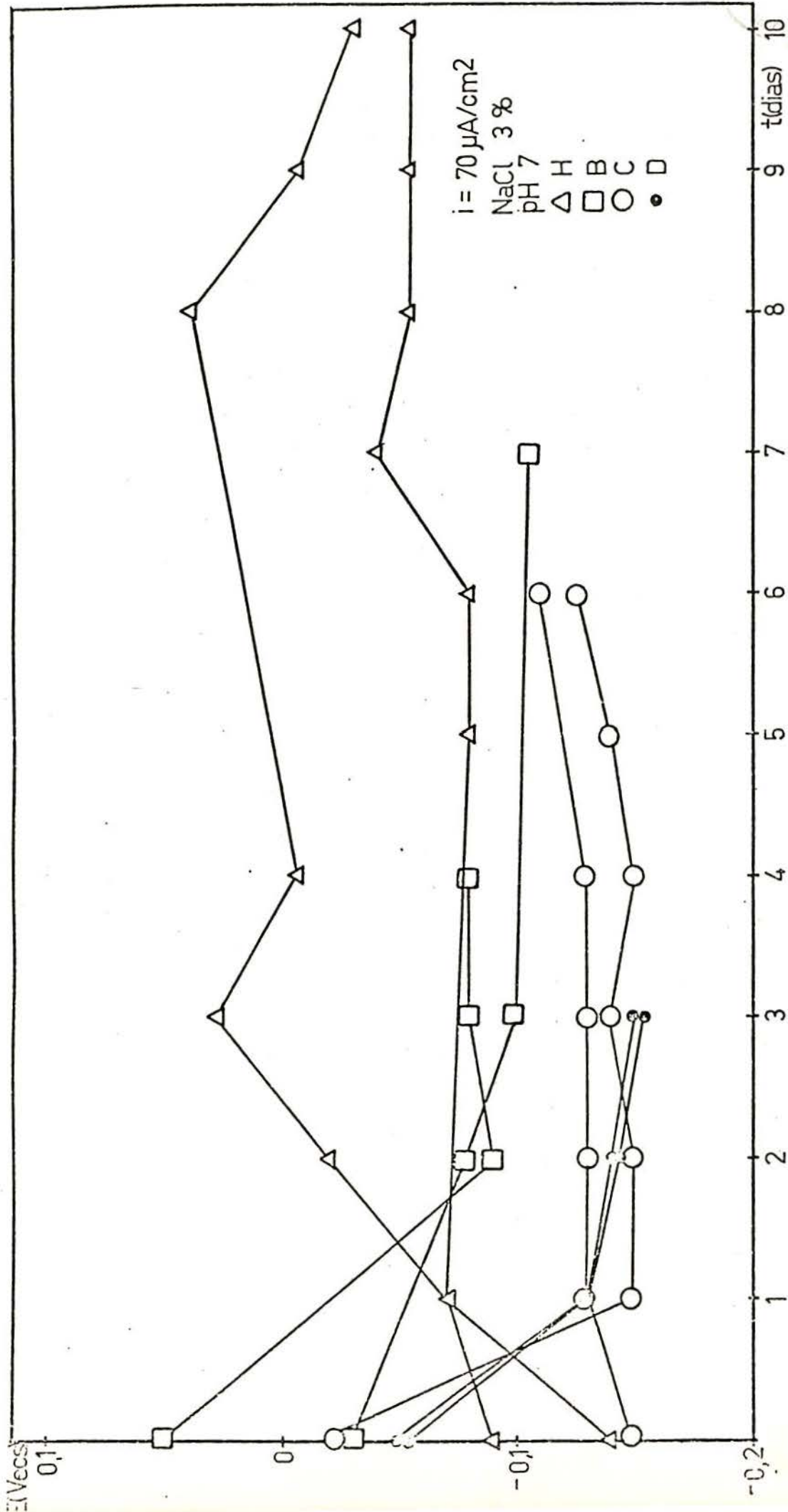


Fig. 53 -- Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 70 \text{ A}/\text{cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D.

107

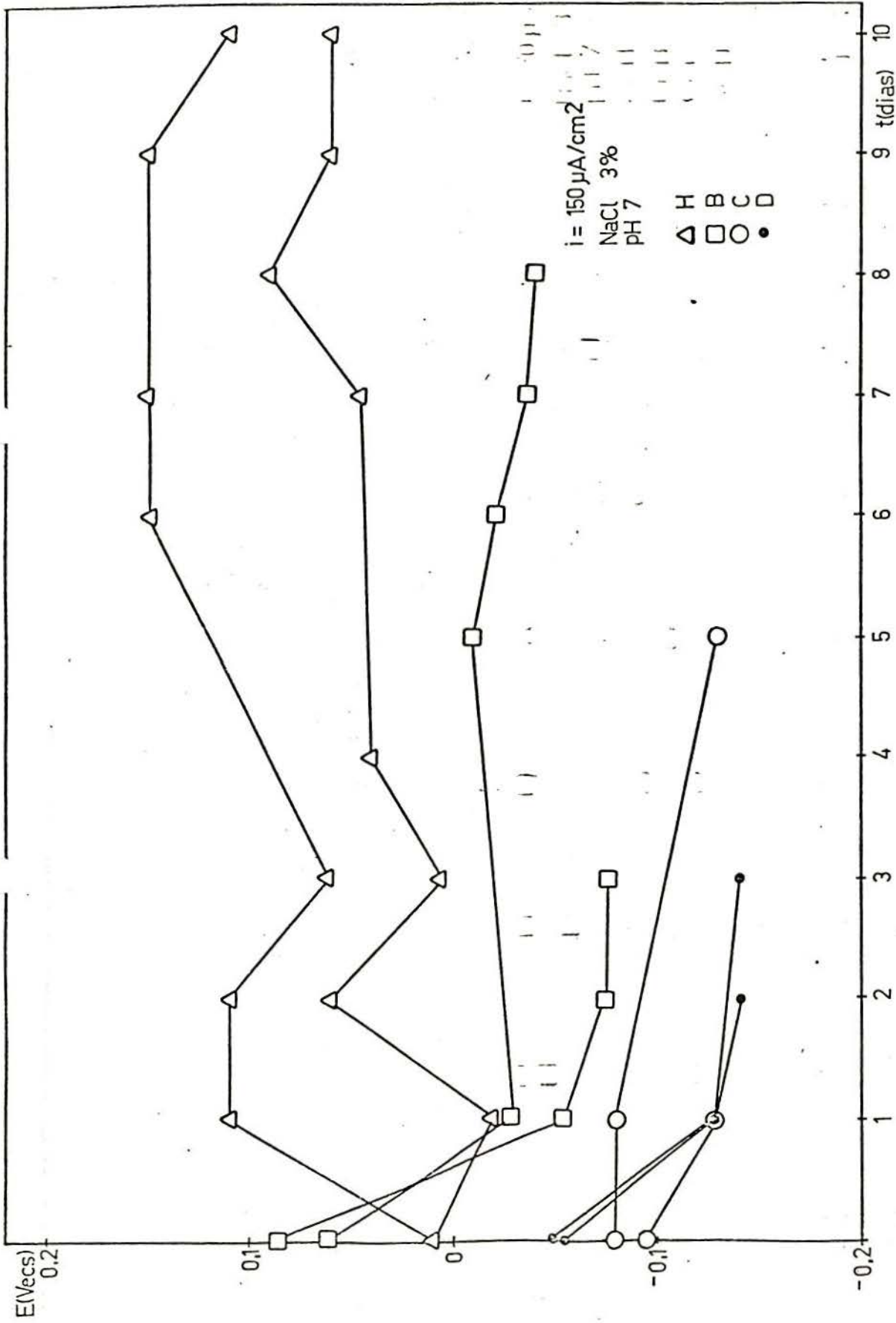


Fig. 54 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 150 \text{ A}/\text{cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D.

109

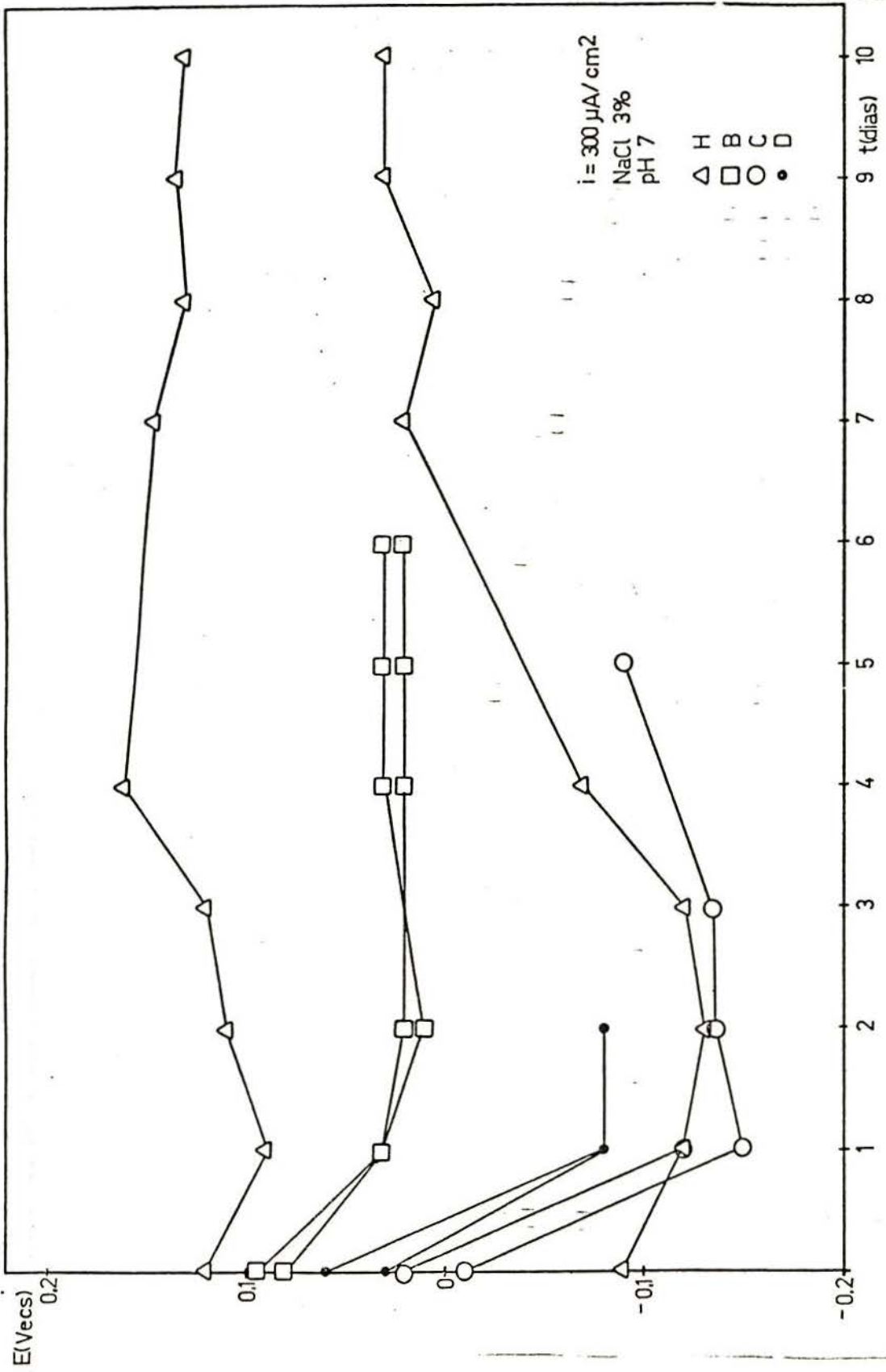


Fig. 55 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado, $i = 300 \text{ A}/\text{cm}^2$ e totalmente submerso. H, B, C e D.

110

Os potenciais deste material apresentaram-se de um modo geral tanto mais negativos quanto maior o tempo de sensibilização. Tipicamente foi observada uma sequência de - 50, - 90, - 120 e - 150 mV_{ECS} para amostras tipo H, B, C e D (figuras 53, 54 e 55). Também o tempo levado para fissurar o material variava tipicamente de modo inverso ao tempo de sensibilização (figura 56).

3.2.3. Amostras a 100 °C

Foram feitos também ensaios galvanostáticos ($i = 300 \text{ A/cm}^2$) à temperatura de 100 °C, a pH = 2,0 e pH = 7,0 para amostras tipo H, B e C. Não se pode observar diferença significativa no valor dos potenciais atingidos pelos materiais homogenizados e sensibilizados a pH = 7,0, permanecendo depois de 10 dias entre - 180 a - 100 mV_{ECS} (figura 57). Porém, depois deste tempo, os homogenizados não trincaram e apresentaram somente pites em forma de túneis. Os demais apresentaram-se quase todos fissurados na parte mais tensionada, de modo intergranular e transgranular.

A pH = 2,0 o potencial variava de modo errático para H entre - 240 a - 100 mV_{ECS} (figura 58), tendo para B e C baixado mais abruptamente, até romper o corpo de prova. Os H apresentaram pites em forma de túneis, sendo que um apresentou também corrosão transgranular (figura 59). Os sensibilizados todos romperam e apresentaram trincas de forma transgranular.

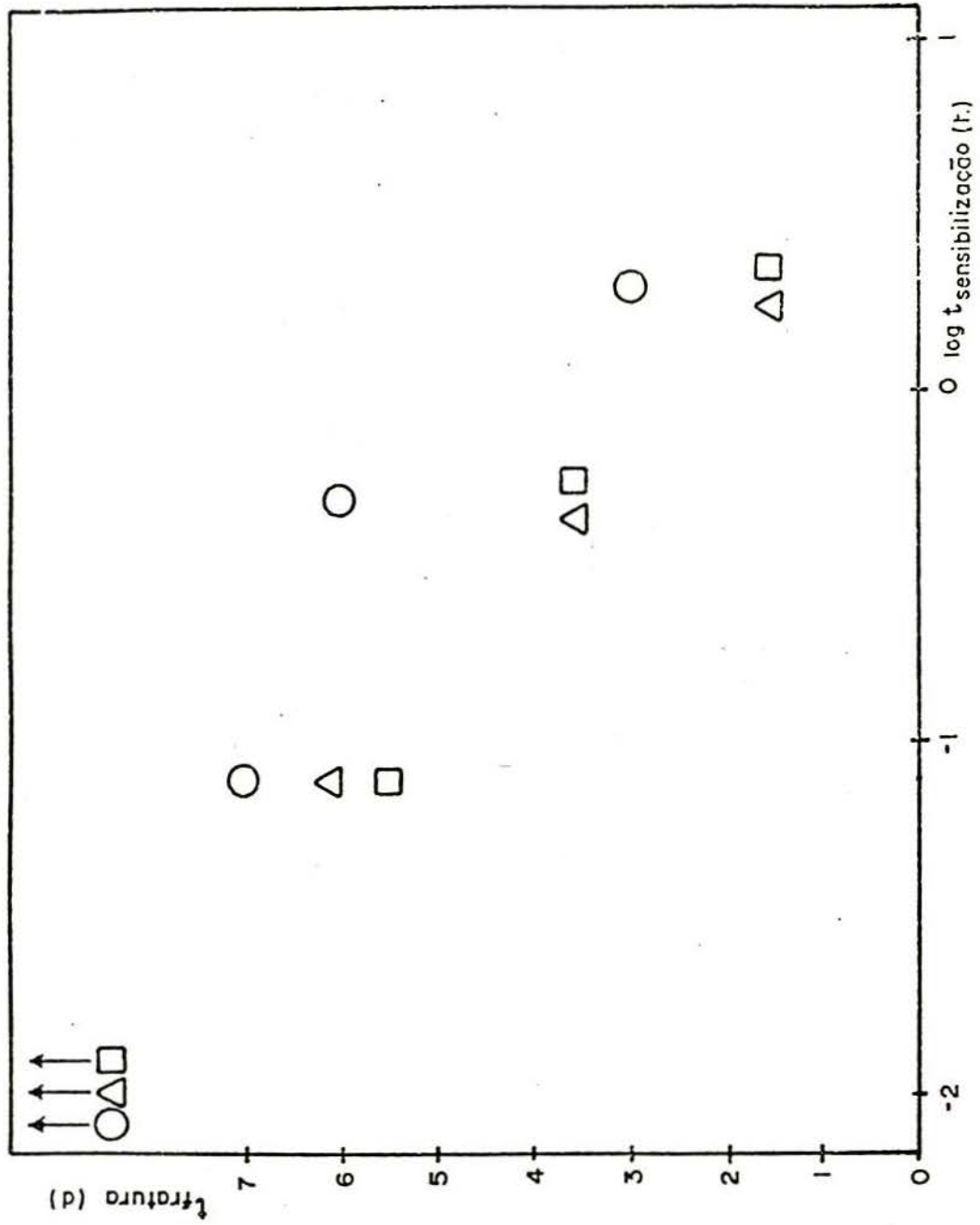


Fig.56 - Variação de tempos de fratura de corpos de prova em "U", em função do tempo de sensibilização, à temperatura ambiente em 3% NaCl, a pH = 7,0, em meio arejado. O, Δ e \square ensaios diferentes.

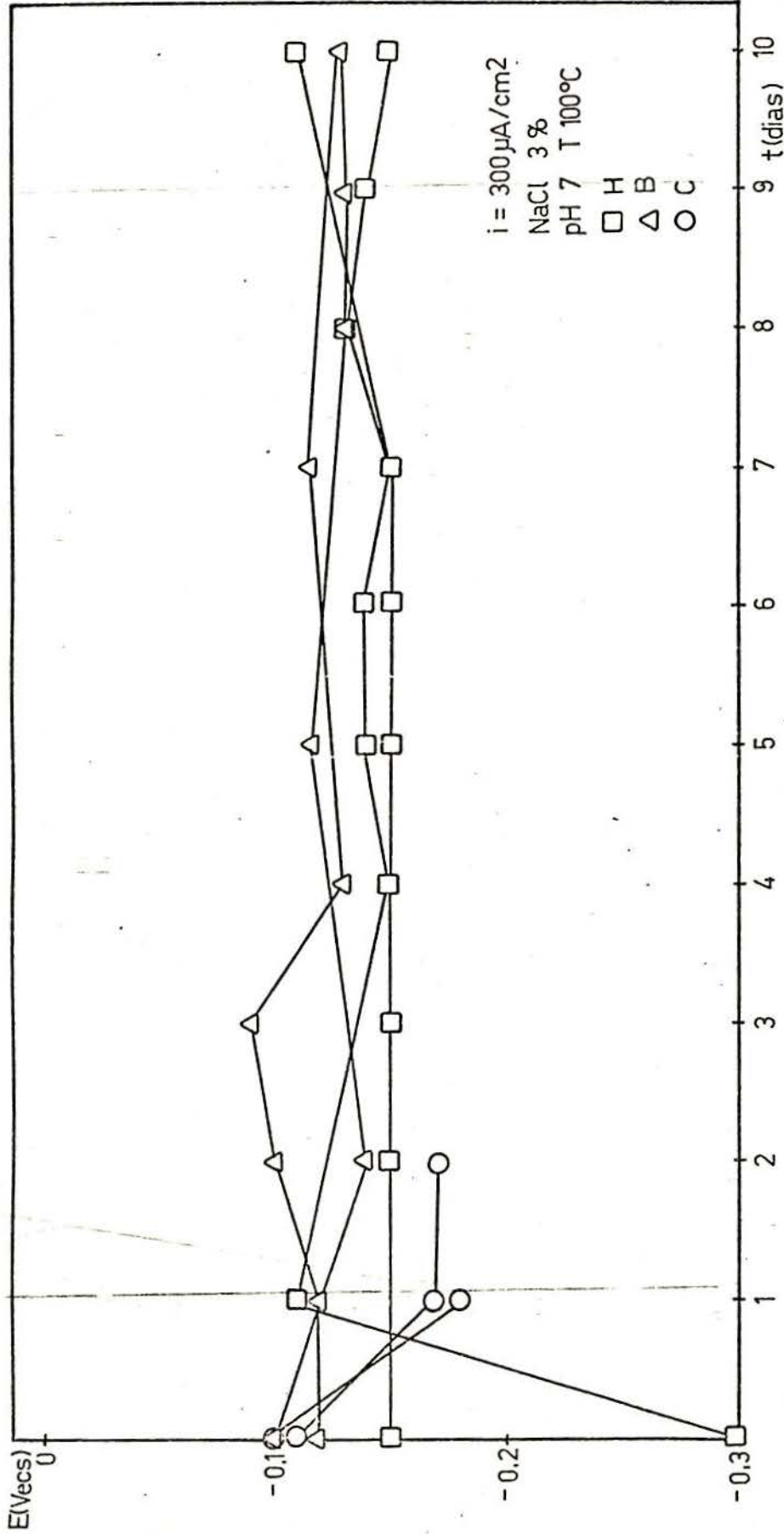


Fig. 57 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura de 100°C em 3% de NaCl, a pH = 7,0, em meio $i = 300 \text{ A}/\text{cm}^2$ e totalmente submerso. H, B e C.

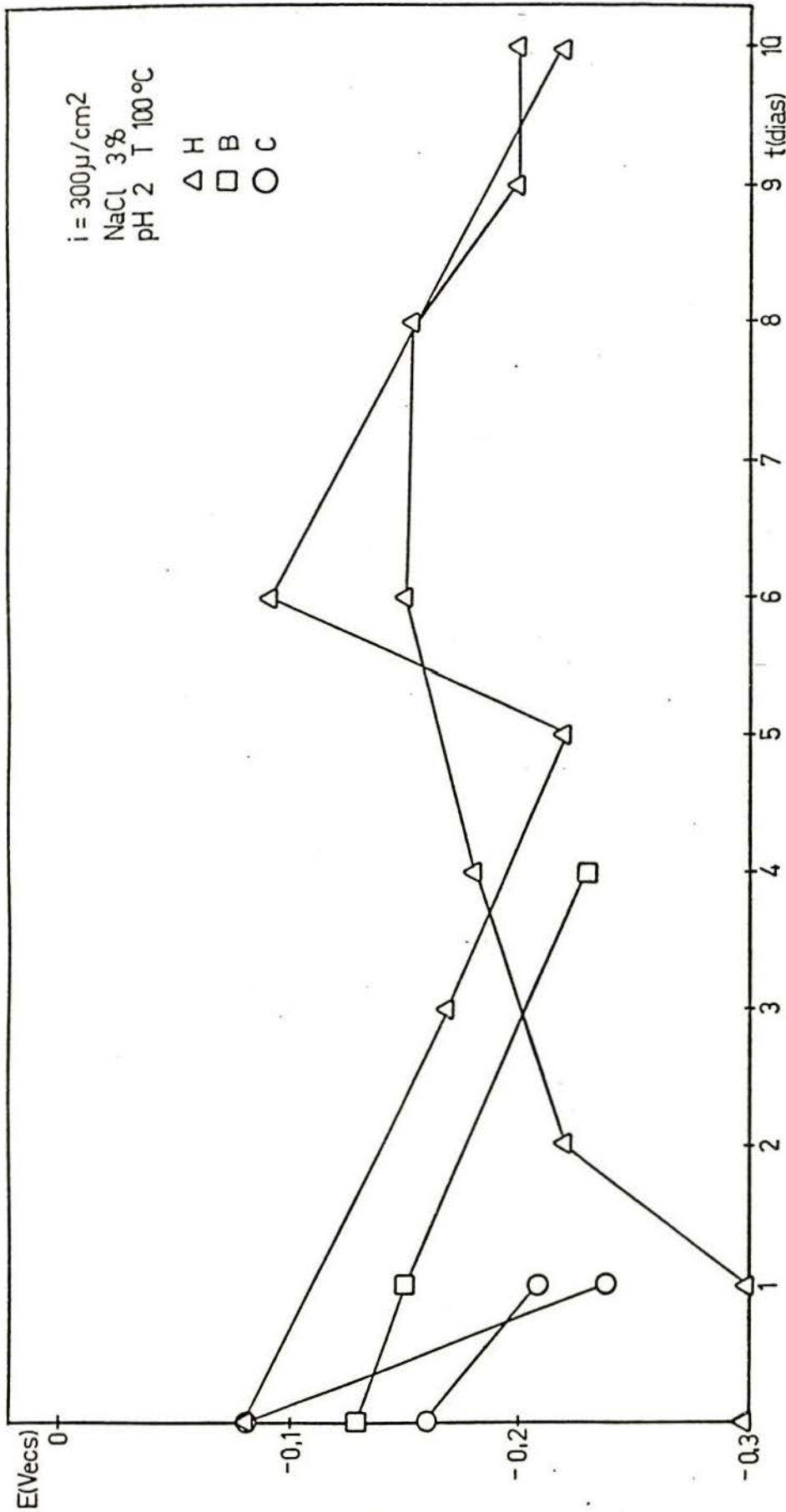


Fig. 58 - Curvas cronopotenciométricas à temperatura de 100°C em 3% de NaCl, a pH = 2,0, em meio arejado, $i = 300 A/cm^2$ e totalmente submerso. H, B e C.



Fig.59 - Fissura transgranular de um corpo de prova tensionado submerso em solução de 3 % de NaCl à 100 °C, a pH = 2,0, para material homogenizado. 100 X



3.3. ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS

Foram submetidos corpos de prova em "U", com diversos tratamentos térmicos, aos potenciais constantes de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, à temperatura ambiente, observando-se a evolução da corrente com o tempo e o comportamento da corrosão. Todos apresentaram valores elevados de corrente, maiores a $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ que a $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, aumentando do material homogenizado para os tempos crescentes de sensitização (figuras 60 e 61).

Para o potencial constante de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ os corpos de prova H não trincaram, apresentando pites em forma de túneis; já B, C e D trincaram, sendo B por pites tipo tunel e C e D de modo intergranular.

Para o potencial constante de $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ todos os corpos de prova trincaram, sendo H devido aos pites tipo tunel e os demais, B, C e D, por corrosão intergranular na parte tensionada do corpo de prova.

Foi observado que o tempo necessário para o colapso decresce para a sensitização maior e para potencial mais elevado.

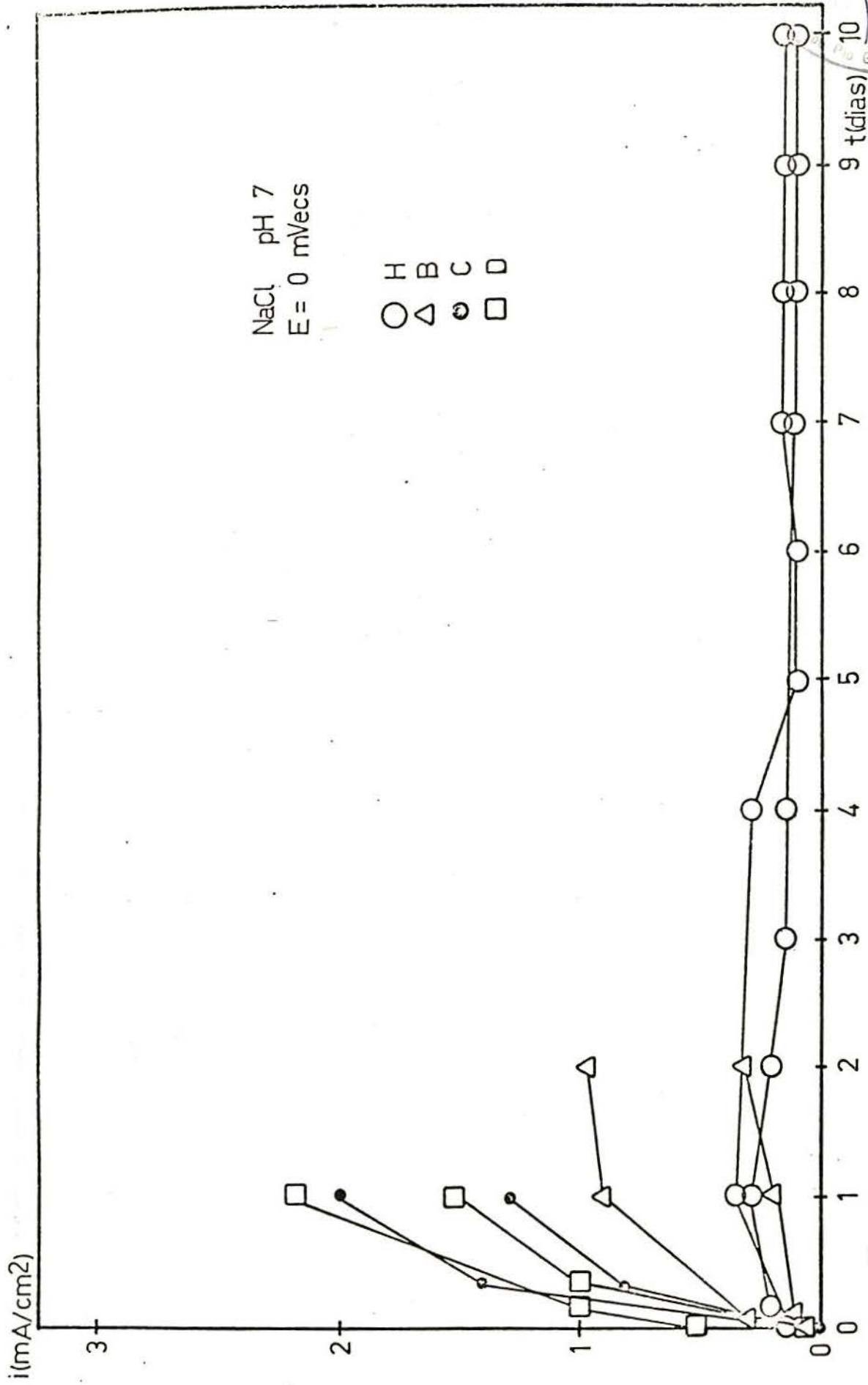


Fig. 60 - Curvas cronogalvanométricas com um potencial aplicado de 0 mV_{ecs} à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B, C e D.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

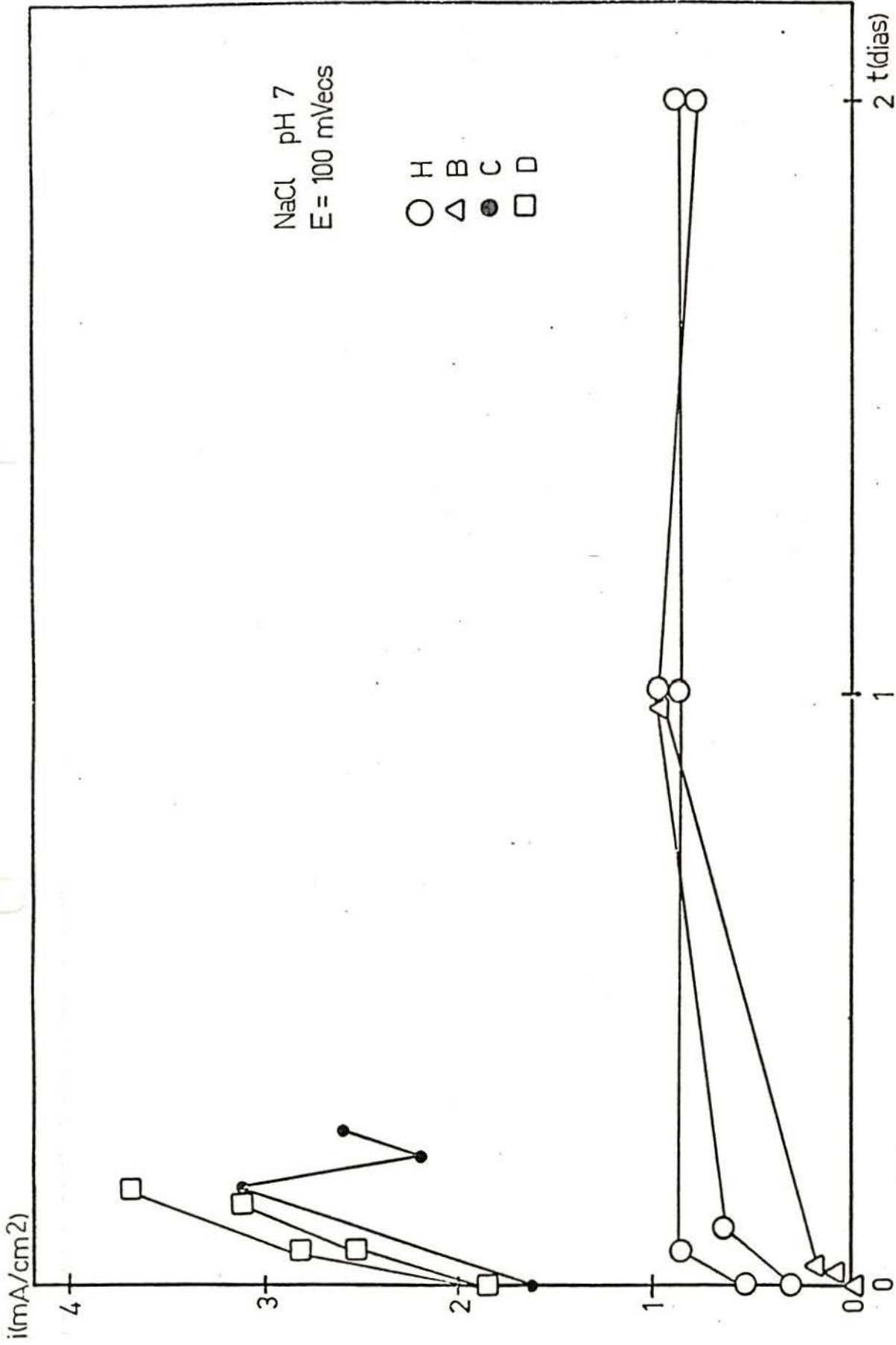


Fig.6.1 - Curvas cronogalvanométricas com um potencial aplicado de + 100 mV_{ECs} à temperatura ambiente em 3% de NaCl, a pH = 7,0 e em meio arejado. H, B, C e D.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO À TEMPERATURA AMBIENTE

A tabela IV apresenta valores que foram observados para os potenciais críticos nas curvas de polarização, algumas das quais estão representadas nas figuras 39 e 40, para os diferentes tipos de tratamento térmico. Estes dados, para cada tipo de tratamento térmico, mostram uma falta de reprodutividade nos potenciais de pites obtidos. Diferenças de até 180 mV são encontradas, evidenciando deste modo os resultados pouco confiáveis que se obtêm quando se usa este método para testar a resistência a pites de aços inoxidáveis.

A falta de reprodutividade na determinação do potencial de pite está associada a uma condição superficial, que dificilmente é reproduzida de um ensaio para outro.

A idéia de que um tempo de indução longo fosse necessário para penetração da película passiva pelo íon agressivo, levou a testar o método de raspagem, onde se expõe propositalmente o metal desnudo à solução (33). Observou-se uma diferença nos potenciais de pite quando se usou este método de avaliação. Notou-se que nos tipos de corpo de prova H e B, em alguns casos houve nucleação de pites sobre o traço do estilete e em outros não, mostrando de tal maneira que a sua eficácia como núcleo para pites é variável. Já nos casos dos corpos de prova tipo C e D sempre houve nucleação de pites sobre o traço do estilete. Pode-se concluir que, nestes últimos, com a retirada do filme protetor de óxido, ao ficar exposto o metal desnudo à solução, a parte pobre em cromo, ao redor dos carbonetos formados com o tratamento térmico, é um sítio susceptível ao ataque localizado.

Mesmo neste método, no entanto, os valores não se tornaram muito repetitivos, embora fossem em média mais baixos que os obtidos por curvas de polarização.

Castro (44,89) também determinou diferentes valores de potenciais de pites com diferentes tipos de método de avaliação do mesmo. Os valores de potenciais de pite obtidos nas curvas de polarização no aço inoxidável SAE 304 em 0,9 % NaCl a 37°C, foram: + 97, + 97 e + 46 mV_{ECS}. Este autor também usou o método de destruição da camada oxidada por meios mecânicos, com eletrodo em deformação, e a faixa de potenciais assim encontrada foi entre - 42 a 68 mV_{ECS} em 0,58 NaCl a 37°C.

Já Smialowska (90) contradiz a teoria de alguma interação química do filme de óxido com os íons cloreto e enfatiza o efeito de sítios susceptíveis a pites, notado na diferença considerável dos valores de potenciais de pite, que é explicado da seguinte maneira: a formação de filmes de óxidos protetores é característico de metais susceptíveis à passivação. Evidentemente, inclusões não metálicas são incapazes de formar tais filmes. Então, se uma inclusão ocorre na superfície do metal, esta será o sítio propício à dissolução, ou o contorno entre a inclusão e a fase metálica. Smialowska afirma, neste trabalho, que embora o potencial de pite seja bastante elevado, a solução não contém qualquer traço de íons de Fe⁺³. Isto quer dizer que uma reação direta não ocorre entre o filme de óxido passivo do aço inoxidável e o eletrólito, mas que as reações químicas diretas podem ocorrer entre as soluções de cloreto e as inclusões, isto é, os sulfetos. Há suposição de que pode ocorrer a difusão ou migração de íons cloreto ao longo do contorno entre a inclusão e o filme de óxido.

Pode-se considerar então que, se existe na superfície metálica uma inclusão de tal morfologia que favoreça a iniciação do pite, é possível obter valores de potenciais de pite inferiores aos obtidos no ensaio com risco (quando não haja tais inclusões).



Manning et alii (91) mostraram para os aços inoxidáveis do tipo SAE 304, que a cinética de dissolução dos sulfetos é influenciada pelas seguintes variáveis: a condução do teste de iniciação do pite, a morfologia das inclusões expostas ao eletrólito e a composição e temperatura do eletrólito. Os potenciais de pite determinados neste trabalho, em 5,8 % de NaCl são de + 260 mV_{ECS}, tanto para pH = 7 como pH = 2, para temperatura de 22°C.

É sabido que o potencial crítico de pite obtido nas curvas de polarização, para os aços inoxidáveis, é dependente, inclusive, da velocidade de varrido do potencial (92). Manning et alii observaram que o potencial de pite potenciodinâmico em 5,8 NaCl, pH = 4,0 a 22°C, foi 160 mV mais nobre que o potencial de pite potenciostático. A iniciação de pite na interface do metal com a inclusão do sulfeto, apresenta um longo período de incubação; então o teste potenciostático favorece a dissolução do sulfeto para cada composição e morfologia das inclusões de sulfetos expostas ao eletrólito.

Mann e Gabe (93) realizaram um estudo do potencial de pite para os aços inoxidáveis SAE 304, usando técnica potenciodinâmica em 3% NaCl em diferentes temperaturas, e verificaram os seguintes valores:

T (°C)	E _p (mV _{ECS})
25	+250
100	-250

Schroeder (94), para o mesmo aço, determinou o potencial de pite para dois tipos de tratamento térmico, um homogeneizado a 1050°C e o outro sensitizado durante 20 minutos a 650°C, em solução de 1 N NaCl a temperatura de 25°C. Apresentou os seguintes valores, obtidos a partir de ensaios potenciostáticos (1 hora a cada potencial):

Tipo de tratamento térmico	E _p (mV _{ECS})
Homogeneizado a 1050°C	0
Sensitizado durante 20 min a 650°C	-150

Observando os valores dos potenciais de pite do presente trabalho, que são mais altos do que os encontrados pelos autores anteriormente citados (44, 89, 91, 92 e 94), pode-se propor que isto seja consequência dos seguintes fatores: a) o pequeno tamanho das inclusões de sulfeto e a pequena quantidade destes presentes na superfície metálica; b) o método utilizado para a determinação do potencial de pite com avanço relativamente rápido do potencial; e c) o fino acabamento superficial dos corpos de prova, eliminando desta maneira sítios favoráveis à corrosão localizada (que, no presente trabalho, foi polimento com óxido de cromo, contrastando com o lixamento, em geral utilizado nos demais trabalhos).

4.2. CURVAS DE POLARIZAÇÃO A 100°C

Das curvas de polarização para três diferentes tratamentos térmicos à temperatura de 100°C com dois valores de pH (pH = 2 e pH = 7), em meio arejado (figuras 41, 42, 43, 44, 45 e 46), se torna difícil a determinação de um potencial crítico, devido à presença da reação catódica de redução do oxigênio; porém tudo indica que, neste caso, o potencial crítico corresponde muitas vezes praticamente ao potencial de corrosão, já que, para potenciais levemente anódicos, a corrente aumenta rapidamente. Em alguns casos, porém, se observa uma pequena zona passiva com posterior aumento da corrente.

Nas figuras 41, 42, 43, 44, 45 e 46, os potenciais de pite para os diferentes tipos de tratamento térmico, estariam entre os valores abaixo:

pH	$E_p = H$ (mV _{ECS})	$E_p = B$ (mV _{ECS})	$E_p = C$ (mV _{ECS})
7,0	- 300 a - 50	- 360 a - 60	- 400 a - 100
2,0	- 350 a 0	- 380 a -200	- 370 a - 150

Nota-se, pelas figuras 47 e 48, que não houve muita diferença nos potenciais de pite para os três diferentes trata-



mentos térmicos, apenas uma leve tendência a diminuir com o aumento de sensitização.

Manning et alii (91), no seu trabalho, determinaram valores de potenciais de pite para o material homogeneizado a temperatura de 90°C, que são os seguintes:

pH	E_p (mV _{ECS})
2,0	- 100
7,0	- 90

Já se viu que a 22°C o valor de potencial de pite que encontraram era de +260 mV_{ECS} e mostraram, pois, o efeito da temperatura e do pH no potencial de pite, e concluíram que à medida que a temperatura aumenta, o potencial de pite desloca-se para a direção ativa, porém permanece constante numa faixa de pH = 2,0 até 8,0, à temperatura de 22°C, e numa faixa de pH = 2,0 até 11,0, à temperatura de 90°C para o aço homogeneizado.

Cragolino, Lin e Smialowska (95) determinaram o potencial de pite igual a +80 mV_{ECS} para o aço SAE 304 sensitizado durante 12 horas a 650°C, em solução de 0,0058% NaCl, a 100°C, em meio desarejado, o que está de acordo com o fato conhecido de que o potencial de pite aumenta para soluções mais diluídas de cloretos.

Schroeder (94) determinou o potencial de pite em solução de 5,8% NaCl a 90°C, em meio desarejado, em aço inoxidável, igual a:

Tratamento térmico	E_p (mV _{ECS})
Homogeneizado a 1050°C	- 150
Sensitizado 20 min a 650°C	- 200

Comparando os potenciais de pite à temperatura ambiente e à temperatura de 100°C, do presente trabalho, nota-se que o potencial de pite se torna mais negativo no último caso, o que está de acordo com os dados de Manning et alii (91),

bem como com os de Man e Gabe (93).

Verifica-se, pois, que os potenciais de pite determinados a 100°C, tanto a pH = 2,0 como pH = 7,0, são da mesma ordem dos potenciais de pite encontrados por outros autores (92, 94 e 95), embora haja muitas discrepâncias entre os diversos dados publicados.

Nota-se também que, neste trabalho, não se pode observar a influência do pH nas curvas de polarização anódica à temperatura de 100°C, por causa da sobreposição da reação catódica de evolução de hidrogênio, o que encobre grande parte da zona passiva; nas catódicas observa-se a presença da redução do oxigênio em pH = 7,0, o que não é visível nas de pH = 2,0.

4.3. ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS A TEMPERATURA AMBIENTE

Até o momento são escassos os dados de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis sensitizados à temperatura ambiente em meios contendo cloretos, portanto se torna difícil a comparação dos resultados deste trabalho.

As figuras 53, 54 e 55 apresentam valores de potenciais em função do tempo, à temperatura ambiente, em ensaios galvanostáticos com corpos de prova tensionados submersos, para diferentes tratamentos térmicos.

Através destes ensaios, observou-se o efeito do tratamento térmico no potencial final obtido, no tempo de fratura, bem como na morfologia da corrosão observada.

Herbsleb (96), para aço inoxidável em 0,5 M NaCl, sob carga constante, mostra que, para diferentes tempos de sensitização e para uma dada tensão nominal (porém para temperatura elevada - ebulição), o potencial limite, ou seja, o valor de potencial abaixo do qual não ocorre corrosão sob tensão, é independente do tempo de sensitização.

No presente caso, à temperatura ambiente, observou-se que o potencial final obtido torna-se, de um modo geral, tan

to mais negativo quanto maior o tempo de sensitização, porém os valores são mais altos para correntes maiores. O tempo de fratura se torna menor com o aumento do tempo de sensitização, como se vê na figura 56; isto é observado com mais evidência com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Em todos os corpos de prova tem-se um tipo de corrosão localizada mais evidenciada na parte tensionada do corpo de prova.

Truman (97) mostra, no seu trabalho, para os aços inoxidáveis austeníticos homogeneizados, a influência do pH, temperatura e conteúdo de cloreto na corrosão sob tensão. Usou nesse trabalho também o teste de deformação constante, e concluiu que a temperatura é um fator muito importante. Nos vários testes realizados não ocorreu corrosão sob tensão à temperatura abaixo de 60°C, onde só se apresentaram pites, embora trabalhasse ao potencial de corrosão.

Nos presentes ensaios, à temperatura ambiente também os corpos de prova tipo H não trincaram, tal como foi observado por Truman (98).

Como é de se esperar que não ocorra corrosão sob tensão à temperatura abaixo de 60°C, para material homogeneizado, é importante observar o efeito do pequeno tempo de sensitização e o aparecimento da corrosão sob tensão transgranular nos corpos de prova tipo B, como se vê na figura 52. A morfologia da fissura mostra tratar-se efetivamente de corrosão sob tensão, o que poderia ser dificilmente identificável no caso das fissuras intergranulares.

Os tipos C e D apresentam maior facilidade para a fissura intergranular, porque o fator dominante no processo de fissuração deve ser eletroquímico, isto é, a maior facilidade de corrosão localizada nos constornos de grão. Nota-se aqui, porém, ainda assim, a importância da tensão, já que muitas vezes ocorrem fissuras preferencialmente na zona mais tensionada e pode-se falar, no caso das fissuras intergranulares, pelo menos de corrosão "assistida" pela tensão.

Nas figuras 49, 50 e 51 apresentam-se valores de potenciais em função do tempo, à temperatura ambiente, de ensaios galvanostáticos com corpos de prova parcialmente submersos, isto é, apresentando uma linha d'água, para os quatro tipos de tratamento térmico.

Nestas figuras, observou-se que o potencial final obtido, assim como foi observado nos corpos de prova totalmente submersos, torna-se tanto mais negativo quanto maior o tempo de sensitização, e também tanto mais elevado quanto maior a corrente aplicada. O tempo de fratura se torna também menor com o aumento do tempo de sensitização.

Em todos os corpos de prova tem-se um tipo de corrosão localizada, mais evidenciada na parte da linha d'água do corpo de prova como pites, pites tipo tunel, corrosão por fresta e corrosão intergranular.

Os corpos de prova tipo H não trincaram na maioria das vezes, e os tipos B, C e D todos trincaram num período igual ou menor que 10 dias. O local das trincas foi muitas vezes na linha d'água, onde B apresentou pites tipo tunel e C e D trincaram de modo intergranular.

Pode-se, então, concluir a importante influência das células de aeração diferencial que podem produzir o colapso do material antes de atuar algum mecanismo de corrosão sob tensão na parte mais tensionada do corpo de prova.

Não se pode, porém, descartar uma influência da tensão mesmo no presente caso, pois o tempo de ruptura do material é curto, e uma vez iniciada a corrosão na face externa do corpo de prova na linha d'água deve haver um relaxamento das tensões, o que dificulta a ação na zona previamente tensionada, e assim não chega a se observar um ataque mais intenso nesta última.

Poder-se-ia ainda aventar a hipótese de que a corrosão na linha d'água exerça um efeito de "proteção catódica" no restante do corpo de prova, inibindo o início de fissuras na região tensionada. Resultado semelhante foi reportado por Bednar (98) que, em corpos de prova em U, encontrou que a presença de

corrosão em frestas junto às extremidades do U, devido ao recobrimento com material inerte, inibia a formação de fissuras no corpo de prova.

Greeley et alii (99), no seu estudo do mecanismo da corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos em presença de cloretos, citaram que o fenômeno de corrosão sob tensão em amostras que apresentam linha d'água é aumentado, devido à diferença de concentração de oxigênio; porém, é citado também a importância dos produtos de corrosão, resultado da corrosão na linha d'água, como incentivo à corrosão sob tensão, possivelmente devido ao efeito de cunha neste caso, somando-se às tensões já existentes.

TABELA V - Potenciais finais em ensaios galvanostáticos com corpos de prova em U, com linha d'água

	$i = 70 \text{ A/cm}^2$ $E \text{ (mV}_{ECS})$	$i = 150 \text{ A/cm}^2$ $E \text{ (mV}_{ECS})$	$i = 300 \text{ A/cm}^2$ $E \text{ (mV}_{ECS})$
H	- 20	+ 10	+ 180
	- 30	0	+ 20
B	- 10	+ 60	+ 60
	- 60	+ 10	+ 50
C	- 120		- 50
	- 140	- 110	- 100
D		- 100	
	- 140	- 120	- 150

Nos ensaios galvanostáticos, tanto com os corpos totalmente submersos como os de linha d'água, pode-se observar o aumento sensível do potencial com o aumento da densidade da corrente aplicada, como se vê nas tabelas V e VI.

TABELA VI - Potenciais finais em ensaios galvanostáticos com corpos de prova em U submersos

	$i = 70 \text{ A/cm}^2$ E (mV _{ECS})	$i = 150 \text{ A/cm}^2$ E (mV _{ECS})	$i = 300 \text{ A/cm}^2$ E (mV _{ECS})
H	- 30	+ 110	+ 130
	- 50	+ 80	+ 30
B	- 90	- 30	+ 30
	- 100	- 90	+ 20
C	- 110	-	- 90
	- 120	- 120	- 110
D	- 145	-	-
	- 150	- 130	- 90

No caso particular onde foi aplicado uma densidade de corrente igual a 150 A/cm^2 e com um tempo de sensitização igual a 5 minutos (caso B), com corpos de prova submersos, foi observado o abaixamento do potencial final obtido, comparado com o caso do corpo de prova homogeneizado, o qual apresentou somente pites, enquanto que o caso B apresentou corrosão sob tensão transgranular. Devido ao fato que o caso B apresente tão baixo tempo de sensitização, não é de se esperar que esta diminuição de potencial seja devida só a uma diminuição do potencial de pite pelo efeito do empobrecimento em cromo ao longo do contorno de grão.

Parece então se confirmar viável a hipótese de Staehle et alii (39, 42), de que a corrosão sob tensão tende a ocorrer a potenciais mais baixos que os potenciais em que os pites se propagam.

4.4. ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS A 100°C E PH = 7,0

Na figura 57 apresentam-se valores de potenciais em função do tempo, à temperatura de 100°C, de ensaios galvanostáticos com corpos de prova tensionados e submersos a pH = 7,0.

Através destes ensaios, observou-se também, como foi visto à temperatura ambiente, que o potencial final obtido torna-se, de um modo geral, tanto mais negativo quanto maior for o tempo de sensitização; e, nestes testes, a faixa de valores de potenciais para os três tipos H, B e C se tornou mais negativa, isto é, de - 110 a - 180 mV_{ECS}. Notou-se também que o tempo de fratura se torna menor com o aumento de sensitização, o que está de acordo com os resultados de Herbsleb (96).

Nos presentes ensaios galvanostáticos, nenhum corpo de prova homogeneizado trincou durante os dez dias do ensaio, apresentando somente pites tipo túnel.

Truman (97), para aços inoxidáveis, pH = 7,0, à temperatura de ebulição, testados em deformação constante, observou que todos os corpos de prova trincaram em 24 horas, ao potencial de corrosão, para concentrações maiores que 1% de NaCl. Vale lembrar que os corpos de prova usados por Truman não eram tratados termicamente após a conformação mecânica, portanto apresentando tensões maiores.

Bednar (98), no seu trabalho de corrosão sob tensão, realizado com aços inoxidáveis austeníticos (T 301 e T 305) homogeneizados, de variadas composições, em 3,3% de NaCl, e usando corpos de prova em "U", obteve as mesmas formas de pites tipo túnel obtidos no presente trabalho e também fissuras, variando desde muito finas até largas e entremeadas de pites. Bednar relacionou a morfologia do ataque com a maior ou menor estabilidade do filme passivo conseguida, quer seja por alteração da concentração e composição da solução, quer pela composição da liga. Assim, filmes muito estáveis (ricos em cromo e ferro) facilitariam o aparecimento de fissuras muito finas de progresso rápido. Filmes pouco estáveis (pobres em cromo e mais ricos em Ni) facilitariam a deslocalização do ataque com o aparecimento de pites ou fissuras pouco agudas.

Herbsleb (96), em solução de 0,5 M NaCl em ebulição e com uma tensão nominal $\zeta_a = 1,75 \zeta 0,2$ aplicada aos corpos de prova, determinou um potencial crítico abaixo do qual não ocorre corrosão sob tensão para diferentes tempos de sensitização e para material homogeneizado. Este valor foi igual a $-350 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para testes sob carga constante, independente do tempo de sensitização, porém dependente da tensão aplicada. Somente para concentrações bem maiores de Cl^- (0,01 M), Herbsleb conseguiu identificar diferenças no potencial crítico, que era tanto mais negativo quanto maior o tempo de sensitização.

Nota-se que os valores de potenciais finais obtidos nos presentes testes galvanostáticos, foram maiores que o potencial mínimo citado por Herbsleb para 0,5 M NaCl. Afirma este autor que as fraturas obtidas em seus ensaios nesta concentração, eram difíceis de atribuir com segurança à corrosão sob tensão, devido à intensidade de corrosão por pites simultaneamente. Em soluções mais diluídas encontrou, a potenciais pouco nobres, típica ruptura por corrosão sob tensão intergranular, enquanto a potenciais bem mais nobres havia também fissuras transgranulares e pites. O aumento do tempo de sensitização, por outro lado, aumentava a tendência à corrosão sob tensão intergranular e diminuía o aparecimento das outras formas (transgranular e pites).

Os presentes resultados com corpos de prova em "U", mostram inequivocamente a influência da tensão, comprovada pelo fato de a fissura ocorrer na zona mais tensionada do corpo de prova. Embora o material homogeneizado não trincasse, os tipos B e C trincaram no máximo em dez dias, de modo transgranular e/ou intergranular, e o local da trinca prevaleceu na parte tensionada.

Vê-se, dos dados dos diversos autores acima citados como também dos deste trabalho, que existe diferença em valores de potenciais, morfologia de trincas e de tempo de ruptura, porém, diferentes foram os testes utilizados para obtê-los. Daniels (100) realizou um estudo comparativo dos dados obtidos a partir de diferentes técnicas de ensaio de corrosão sob tensão.



Concluiu que para três técnicas estudadas, isto é, corpos de prova com deformação constante, teste com taxa de deformação lenta, e ensaio com tensão de fluência constante, frequentemente resultam dados diferentes e, para predizer com confiança a corrosão sob tensão, é necessário realizar mais do que um tipo de teste.

Este autor fez ensaios em 3,5% NaCl, pH = 7,0, com aços homogeneizados, ao potencial de corrosão, e observou o seguinte: no teste de tensão de fluência constante (semelhante ao de carga constante usado por Herbsleb (97)), os corpos de prova não trincaram em 1000 horas, enquanto que no teste de velocidade de deformação lenta e nos corpos de prova em "U", o material trincou de modo transgranular, ao potencial de corrosão. Isto mostra que, pelo menos neste caso, estes dois últimos são mais severos que o primeiro.

Cragolino et alii (95) também determinaram um potencial crítico de corrosão sob tensão intergranular para aços inoxidáveis SAE 304 sensitizados, durante 12 horas, a 650°C, em uma solução de 0,01 M NaCl a 100°C. Este valor é igual a $-165 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, e concluíram que a fissura intergranular inicia de pites, ocorrendo a potenciais superiores ao potencial de pite.

No presente trabalho, nota-se que os potenciais finais obtidos estão dentro da faixa de potenciais de pite já registrados nas curvas de polarização e que se aproximam do menor valor encontrado para este potencial; e poder-se-ia associar a presença das trincas intergranulares ao potencial de pite, o que levaria a supor ser o processo de formação de pite condição necessária para geração da trinca. No entanto, vale sempre lembrar a dificuldade de caracterizar o potencial de pite com segurança.

É de notar, no presente caso, o aparecimento de algumas trincas transgranulares em material sensitizado tipo B e C. Seguramente para estes tempos de tratamento térmico não há suficiente modificação do contorno de grão para levar a fissura a seguir este caminho. No entanto a sensitização joga um papel, pois a fratura ocorre de modo sistemático, ao contrário do material homogeneizado, em que não se encontrou caso de fratura no tempo limitado do ensaio. Poder-se-ia supor, embora não tenha sido cla

ramente visualizado, que a sensitização facilita inicialmente a corrosão em uma frente estreita, ao longo do contorno de grão, até promover as condições necessárias, seja de composição da solução ou de concentrações de tensões no vértice da fissura gerada, para permitir o avanço transgranular.

Para tempos maiores de sensitização, a diferença química do contorno de grão é suficiente para facilitar a propagação da fissura ao longo desse contorno, como já foi encontrado por Cragolino et alii (95) e por Herbsleb (96).

4.5. ENSAIOS GALVANOSTÁTICOS A 100°C - PH = 2,0

Para os ensaios galvanostáticos de corpos de prova tensionados e totalmente submersos, tem-se o comportamento do potencial em função do tempo, a 100°C, como se vê na figura 58.

Através destes resultados, observa-se que o tempo até a ruptura diminui com o aumento do tempo de sensitização, assim como foi observado a pH = 7,0, porém apresentam-se menores tempos de ruptura em relação aos encontrados para este valor de pH. A mais rápida ruptura a pH = 2,0 que a pH = 7,0 aponta a importância de um pH baixo na propagação da fissura. Também em soluções de $MgCl_2$ é conhecida a influência do pH sobre o tempo de ruptura (101). Truman (97), ao contrário, havia encontrado, com algumas anomalias, que o tempo para início de fissura em corpos de prova era menor a pH = 7,0 que a pH = 2,0.

Os potenciais registrados encontram-se em um intervalo de 240 a - 200 mV_{ECS}, e que corresponde a valores menores aos obtidos em pH = 7,0. Os potenciais finais obtidos estão dentro da faixa de potenciais de pite das curvas de polarização, a 100°C, já registrados.

Truman (97) mostrou que os corpos de prova dos aços inoxidáveis homogeneizados, em soluções de 3% NaCl e a pH = 2,0, trincaram ao potencial de corrosão, para temperaturas acima de 60°C; é o que ocorreu também com os do tipo H, neste trabalho. Houve casos, porém, em que os de tipo H não trincaram, apresen-

tando somente pites tipo túnel.

A grande diferença observada em relação aos ensaios galvanostáticos a $\text{pH} = 7,0$, a 100°C , foi que a maioria dos corpos de prova que falharam a $\text{pH} = 2,0$, o fizeram de modo transgranular, inclusive os sensitizados.

Bianchi et alii (43), no seu trabalho de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos homogeneizados e sensitizados, registraram a presença de trincas transgranulares em soluções de ácido clorídrico, e observaram que os resultados são similares aos obtidos em soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ e $\text{HClO}_4 + \text{NaCl}$, o que mostra que o fator importante é o pH e não o tipo de ânion do ácido. Estes autores afirmam que a corrosão sob tensão transgranular em soluções ácidas, se dá para potenciais da zona ativa da curva de polarização. Neste caso, a superfície estaria isenta de óxido, não havendo células ativo-passivas causadas pela diferença das regiões do longo dos contornos de grão, mesmo para o material sensitizado, como o que é justificada uma fissura não intergranular.

Galvele et alii (46), porém, contestaram esta explicação, mostrando em curvas de corrente x tempo, com o potencial constante, em corpos de prova tensionados, que existe formação de um filme em condições de corrosão sob tensão (pelo menos para material homogeneizado). Galvele et alii propuseram, então, que a corrosão sob tensão ocorre devido ao processo de ruptura do filme e com o começo de fissuras no metal nú exposto nas linhas de deslizamento.

Este processo, se for responsável pelas falhas no material sensitizado, deve ser bastante importante e rápido a $\text{pH} = 2,0$, para que seja predominante e não haja corrosão sob tensão intergranular, que é encontrada no meio neutro. É possível, como sugerido por Bednar (98), que as propriedades diferentes da película de óxido em meio neutro e meio ácido sejam responsáveis, pelo menos em parte, pelo comportamento diferente do material nos dois meios.

4.6. ENSAIOS POTENCIOSTÁTICOS À TEMPERATURA AMBIENTE

A figura 60 apresenta o comportamento da corrente em ensaios a potencial constante de corpos de prova tensionados, aplicando potencial de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Observa-se que o tempo de fratura diminui com o aumento do tempo de sensitização, ao passo que as correntes se mostram bem maiores no material sensitizado do que no homogeneizado.

Os corpos de prova H não trincaram, enquanto que os tipos B, C e D romperam, os B por pites tipo túnel e os C e D de modo intergranular, todos porém na parte mais tensionada.

Quando aplicado um potencial de $+ 100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, figura 61, observa-se que o tempo de ruptura diminui drasticamente e que a densidade de corrente aumenta ainda mais. Neste caso, todos os corpos de prova romperam, os tipo H trincaram em dois dias, algumas vezes na parte tensionada, outras no lado dos corpos de prova. Estes apresentaram grandes pites tipo túnel, que provavelmente foram a causa do colapso. Os tipos B, C e D apresentaram fissuras intergranulares na parte tensionada. Como o potencial aplicado foi provavelmente acima do potencial de pite, notou-se também muitos pites (que se localizaram no contorno de grão) e, com a tensão exercida sobre os corpos de prova, provavelmente foram elas que os fizeram trincar. Pode-se dizer, neste caso, que se trata de uma corrosão intergranular "assistida" pela tensão.

Comparando os potenciais aplicados nos ensaios potenciostáticos com os ensaios galvanostáticos, ambos com corpos de prova tensionados, observa-se que os potenciais finais obtidos nos primeiros estabilizaram-se em torno de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, isto é, abaixo dos valores de potencial aplicado nos testes potenciostáticos.

Os potenciais de pite, na realidade, devem estar abaixo dos valores encontrados nas curvas de polarização de corpos de prova não tensionados, pois, nos ensaios galvanostáticos em que se obtiveram pites nos corpos de prova além das fissuras, o potencial não alcançou os valores elevados encontrados nas curvas de polarização.

Através dos ensaios potenciostáticos a $+ 100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$,

nota-se que o tempo de ruptura diminui rapidamente em relação ao potencial aplicado de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, e existe semelhança ao encontrado por Herbsleb (96) a 100°C , de onde se pode concluir que este potencial, estando muito acima do potencial de pite, fêz aumentar a velocidade de corrosão do material, facilitando a ruptura deste.

No entanto, tanto a $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ como a $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a influência da tensão continua notável, pois sempre propiciou falha do material na zona mais tensionada. A localização da corrosão no contorno de grão aparece com mais ênfase a $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, não só verificado pelas correntes maiores, mas também pelo modo de romper do material levemente sensibilizado, que a $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ rompeu como consequência de pites profundos e a $100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ rompeu de modo intergranular. Esta tendência de apresentar corrosão intergranular a mais alto potencial havia sido verificada também por Herbsleb (96), porém para material muito sensibilizado, em $0,5 \text{ M}$ de NaCl em ebulição.

5. CONCLUSÕES

Do que ficou anteriormente exposto, se pode concluir o que segue:

- 1 - O potencial de pite determinado por curvas potencioestáticas em aços inoxidáveis em meios cloretados, é pouco reprodutível com ou sem raspagem.
- 2 - Há influência de temperatura no potencial de pite do aço SAE 304 homogeneizado e sensitizado em 3% de NaCl e a pH = 7,0. O potencial de pite torna-se mais negativo com o aumento de temperatura.
- 3 - Em ensaios galvanostáticos a pH = 7,0 há também influência da temperatura sobre o potencial final obtido; este se torna mais negativo com o aumento da temperatura.
- 4 - A temperatura de 100°C favorece a formação de fissuras transgranulares, que foram observadas com frequência nesta temperatura, e muito raramente à temperatura ambiente.
- 5 - O pH possui importante influência sobre a morfologia das fissuras à temperatura de 100°C, obtendo-se fissuras transgranulares a pH = 2,0 e intergranulares na maioria das vezes, ou intergranulares e transgranulares a pH = 7,0.
- 6 - De um modo geral, em ensaios galvanostáticos o potencial de corpos de prova tensionados torna-se mais negativo quanto maior for o tempo de sensitização.
- 7 - O tempo de fratura se torna menor para tempos maiores de sensitização.
- 8 - A fratura tende a ser intergranular com o aumento do grau de sensitização.
- 9 - Potenciais mais elevados propiciam o aparecimento de ruptura intergranular no material sensitizado à temperatura ambiente.



6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1 - Realizar ensaios que comparem a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à corrosão por pites com carga constante ou com lenta taxa de deformação a potenciais constantes.
- 2 - Realizar ensaios com material com maiores tempos de sensibilização, para observar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à corrosão por pites.
- 3 - Realizar ensaios com diferentes temperaturas e valores de pH, para observar com maior clareza a importância destes sobre a morfologia das trincas e a susceptibilidade à corrosão sob tensão para material sensibilizado.



BIBLIOGRAFIA

1. PETERSON, M.H., BROWN, B.F., NEWBEGIN, R.L. e GROOVER, R.E., Stress corrosion cracking of high strength steels and titanium alloys in chloride solutions at ambient temperature. Corrosion, 23: 142, 1967.
2. BECK, T.R., Stress-corrosion cracking of titanium alloys, I. Ti-8-1-1 Alloys aqueous solution. Journal of the Electrochemical Society, 114 : 551, 1967.
3. SCULLY, J.C. e POWELL, D.T., The stress corrosion cracking mechanism of titanium alloys at room temperature. Corrosion Science, 10 : 719, 1970.
4. RION, Jr.W., Ind. Eng. Chem. 49 : 73A, 1957. In: CRAGNOLINO, A.G., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
5. MAZZA, F. e GREENE, N.D. "Comptes Rendus du 2 eme Symposium sur les Inhibiteurs de Corrosion", 401, 1965. Ferrara. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
6. HARSTON, J.D. e SCULLY, J.C., Stress corrosion of type 304 steel in H₂SO₄/NaCl environments at room temperature. Corrosion, 25 : 493, 1969.
7. MURATA, T., Tese Ohio State University 1970. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
8. STAEHLE, R.W. Nato meeting on stress-corrosion cracking, 1971. Portugal. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
9. BROWN, R.F., Metallurgical Review, 13 : 171, 1968. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
10. WEI, R.P., Conference on fundamental aspects of stress corrosion cracking. NACE, 104, 1969. In: CRAGNOLINO, G. A. ,



- Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
11. LEKIE, H.P., Conference on fundamental aspects of stress corrosion cracking. NACE, 411, 1969. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 12. BROWN, B.F., NRL Report, 7168, 1970. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 13. HOAR, T.P. e WEST, J.M., Proc. Roy Soc., 268, 304, 1962. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 14. HINES, J.G. e HOAR, T.P., J. Appl. Chem. 8, 764, 1958. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 15. HOAR, T.P. e 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.
 16. SCULLY, J.C. e HOAR, T.P., Second International Congress on Metallic Corrosion, 184, 1963. New York. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 17. HOAR, T.P. e GALVELE, J.R., Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solution. Corrosion Science, 10: 211, 1970.
 18. DUNHAMM, J.T. e KATO, H., Bureau of Mines e Report of Investigation, 5784. U.S. Depart. of Interior, 1961. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
 19. PUGH, E.N., GRAIG, J.V. e SEDRIKS, A.J., Conference on fundamental aspects of stress corrosion cracking. NACE, 118, 1969. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.



20. COPSON, H.R., Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. Interscience 1959, New York. In: CRAGNOLINO, G. A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
21. BEDNAR, L., Effects of some alloyings and environmental variations on the stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel. Corrosion, 33 : 321, 1977.
22. PARKINS, R.N., Br. Corrosion J. 7 : 15, 1971. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, 1972. Argentina.
23. SMIALOWSKA, S.Z. The pitting of iron - chromium - nickel alloys. Localized Corrosion, NACE, 3 : 312, 1974.
24. BIRLEY, S.S. e TROMANS, D., Stress-corrosion cracking of 304 L austenitic steel and the martensite transformation, Corrosion, 27 : 63, 1971.
25. PARKINS, R.N., Br. Corrosion J., 7 : 15, 1971. In: SEMINO, C. J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. de Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
26. MEARS, R.B., BROWN, R.N. e DIX, E.H., ASTM-AIME, Symposium on stress corrosion cracking of metals, 323, 1944. 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. EVANS, V.R., The corrosion and oxidation of metals. Londres, 1960. 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. MAZZA, J. e GALVELE, J.R., Nuclear Materials, 13 : 92, 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.
29. PARKINS, R.N., Metallurgical Rev., 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.
30. SHREIR, L.L., Ed. Corrosion, G. Newes Ltd., Londres, 1963. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
 31. KEATING, F.H., Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, 31, Ins. Metals, Londres, 1948. In: SEMINO, C. J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
 32. HARWOOD, J.J., Stress corrosion cracking and embrittlement. J.Wiley, Londres, 1956. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
 33. HENTHONE, M. e PARKINS, R.N., Some aspects of stress-corrosion cracking propagation in mild steel. Corrosion Science, 8 : 357, 1966.
 34. NEILSEN, N.A., The physical metallurgy of stress-corrosion cracking fracture. Ed. T.N. Rhochin, 121, Interscience, New York, 1959. In: SEMINO, C.J., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado, Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
 35. HOAR, T.P., Stress-corrosion cracking. Corrosion, 19 : 331, 1963.
 36. HOAR, T.P. e HINES, J.G., J. Iron Steel Inst., 182 : 124 , 1956. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, Buenos Aires, 1972.
 37. WEST, J.M., Eletrodeposition and Corrosion Processes, 155, Van Nostrand Co., London, 1965. In: CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de metalurgia, Buenos Aires, 1972.
 38. SWANN, P.R. e EMBURY, J.D., High Strength Materials, 327, Ed. V.F. Zackay J. Wiley and Sons., New York, 1965. In:

141

- CRAGNOLINO, G.A., Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso pa
namericano de metalurgia, Buenos Aires, 1972.
39. SMITH, T.J. e STAEHLE, R.W., Role of slip step emergence in
the early stages of stress-corrosion cracking in face cente
red iron-nickel-chromium alloys. Corrosion, 23 : 117, 1967.
40. VERMILYA, D.A., Conference on fundamental aspects of stress
corrosion cracking. NACE. Ohio, 1969. In: CRAGNOLINO, G.A.,
Corrosion bajo tensiones. Oitavo curso panamericano de meta
lurgia, Buenos Aires, 1972.
41. STAEHLE, R.W., ROYUERA, J.J., RAREDON, T.L., SARRATE, E.,
MORIN, C.R. e FARRAR, R.V., Effect of alloy composition on
stress corrosion cracking of Fe-Cr-Ni base alloys. Corrosion,
26 : 451, 1970.
42. STAEHLE, R.W., NATO Metting on Stress-Corrosion Cracking.
Portugal, 1971. In: MATTOS, O.R., Estudos do comportamento
do aço AISI 304 na soluçãõ do interior dos pites desse mate
rial. Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, 1977.
43. SCULLY, J.C., Stress-corrosion cracking propagation. A cons
tant charge criterion. Corrosion Science, 15 : 207, 1975.
44. CAS TRO, M., Contribuiçãõ ao mecanismo da corrosãõ sob ten
sãõ e sua relaçãõ com o potencial de pite ao aço inoxidãvel
austenítico. Tese de Mestrado, ITA, 1972. In: MATTOS, O.R.,
Estudos do comportamento do aço AISI 304 na soluçãõ do inte
rior dos pites desse material. Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ,
1977.
45. BIANCHI, G., MAZZA, F. e TORCHIO, S., Stress-corrosion cra
cking of austenitic stainless steel in hydrochloric acid
media at room temperature. Corrosion Science, 13 : 165, 1973.
46. GALVELE, J.R., WEXLER, S.B. e GARDIAZABAL, I., Film rupture
mechanism for stress corrosion cracking fo AISI 304 in HCl
solution. Corrosion, 31 : 352, 1975.
47. KAESCHE, H.Z., Physir Chem. New Folge, 34 : 187, 1962. In:
SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion
published since 1960. Corrosion, 27 : 223, 1971.



48. VETTER, K.J. e STEHBLOW, H.H., Ber Bunsenges Physik Chem., 74: 449, 1970. In: AVILA, A.P., Contribuição ao estudo do mecanismo da corrosão por pite do alumínio em soluções de NO_3 , PPGEMM, UFRGS, 1977.
49. SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
50. POURBAIX, M., KLIMZACK-MATHIEU, L., MARTENS, C., MEUNIER, J., VANLEUGENHAGHE, C., MUNCK, L., LAUREYS, J., NELLMANS, L. e WARZU, M., Potentiokinetic and corrosion simetric investigations of the behavior of alloys steels. Corrosion Science, 3: 239, 1963.
51. SMIALOWSKA, S.Z. e CZACHOR, M.J., Brit Corrosion J., 4: 138, 1969. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
52. STOLICA, N.D., Pitting corrosion on Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys. Corrosion Science, 9: 455, 1969.
53. ROSENFELD, I.L. e METALLOY, Z., Lokalnyje korrosionnyje procesy, Izd. Metallurgia, 1970. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
54. STUFFELS, H. e SHWENK, W., Werkst u Korr, 12: 493, 1961. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
55. KOLOTYRTIN, J.M., Pitting corrosion of metals. Corrosion, 19: 261, 1963.
56. FORCHHAMMER, P. e ENGELL, H.J., Werkst u. Korr., 20: 1, 1969. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
57. UHLIG, H.H. e LECKIE, H.P., Environmental factors affecting in 18-8 stainless steel. Journal of the Electrochemical Society, 113: 1261, 1966.
58. UHLIG, H.H. e GILMAN, J.R., Phys. Chem., 226: 127, 1964. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting

143

- corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
59. UHLIG, H.H. e BÖHNI, H., Environment factors affecting critical pitting potential of aluminium. Journal of the Electrochemical Society, 116: 906, 1969.
 60. SCHWENK, W., Werkst u. Korr., 19: 791, 1968. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
 61. KOLOTYRKIN, J.M., GOLOVINA, G.V. e FLORIANOVICH, G.M., D.A.N., SSSR, 148: 1106, 1963. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
 62. GALVELE, J.R., Transport process in passivity breakdown - II Full hydrolysis of the metal ions. Corrosion Science, 21: 551, 1981.
 63. ROSENFELD, I.L. e DANILOV, I.S., Electrochemical aspects of pitting corrosion. Corrosion Science, 7: 129, 1967.
 64. SEMINO, C.T., Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Tese de Doutorado. Univ. Buenos Aires, Buenos Aires, 1972.
 65. KOLOTYRKIN, J.M. e GILMAN, W.A., D.A.N., SSSR, 137: 642, 1961. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of the literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
 66. WILDE, B.E. e ARMIJO, I.S., Influence of sulfur on the corrosion resistance of austenitic stainless steel. Corrosion, 23: 208, 1967.
 67. WAGNER, G.H., DESESTRET, A., CORIOU, H. e GRALL, L., Compt. Rend., 270, Serie C, 1093. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of the literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
 68. WRANGLÉN, G., Review article on the influence of sulphide inclusion on the corrodibility of Fe and steel. Corrosion Science, 9: 585, 1969.



69. SEHWENK, W., Theory of stainless steel pitting. Corrosion, 20: 129, 1964.
70. BRAUNS, E. e SCHWENK, W., Arch. Eisenhüttenw, 32: 387, 1961. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of the literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
71. ROSENFELD, I.L. e DANILOV, I.S., Zashchita Metallov, 6, Nr.1, 1970. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
72. ENGELL, H.J. e STOLICA, N.D., Z.Phys.Chem. N.F., 20: 113, 1959. In: SMIALOWSKA, S.Z., Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Corrosion, 27: 223, 1971.
73. STOLICA, N.D., Pitting Corrosion on Fe-Cr alloys. Corrosion Science, 9: 205, 1969.
74. HOAR, T.P., Trans. Faraday Soc., 33: 1152, 1937. In: AVILA, A.P., Contribuição ao estudo do mecanismo da corrosão por pites do alumínio em soluções de NO_3 , PPGEMM, UFRGS, 1977.
75. HOAR, T.P., MEARS, D.C. e ROTHWELL, G.P., The relation ships between anodic passivity brightening and pitting. Corrosion Science, 4: 279, 1965.
76. HOAR, T.P., The production and breackdown of the passivity of metals. Corrosion Science, 7: 341, 1967.
77. KOLOTYRKIN, J.M., Effects of anions on the dissolution kinetics of metals. Journal of the Electrochemical Society, 108: 209, 1961.
78. GALVELE, J.R., Transport process and the mechanism of pitting of metals. Journal of the Electrochemical Society, 123: 464, 1976.
79. VETTER, K.J. e STREHBLow, H.H., Pitting corrosion in an early stage and its theoritical implications. Localized corrosion NACE, 3: 240, 1974.
80. WILDE, B.E., On pitting and protection potentials: theirs uses and possible misures for predicting localized corrosion

- resistence of stainless alloys in halide media. The U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion. Virginia, USA, 1971. In: GALVELE, J.R. e VITORIA NETO, P., Estudos sobre "crevice corrosion". Segundo encontro nacional de corrosão e eletroquímica, São José dos Campos, SP, 1973.
81. ROSENFELD, I.L. e MARKASHOV, I.K., Mechanism of crevice corrosion. Corrosion, 20: 115, 1964.
82. ROSENFELD, I.L., Crevice Corrosion. The U.R. Evans International Conference on Localized Corrosion. Virginia, USA, 1971. In: GALVELE, J.R. e VITORIA NETO, P., Estudos sobre "crevice corrosion". Segundo encontro nacional de corrosão e eletroquímica, São José dos Campos, 1973.
83. PICKERING, H.W. e FRANKENTHAL, R.P., Mechanism of pit and crevice propagation on iron and stainless steel. The U. R. Evans International Conference on Localized Corrosion. Virginia, USA, 1971. In: GALVELE, J.R. e VITORIA NETO, P., Estudos sobre "crevice corrosion". Segundo encontro nacional de corrosão e eletroquímica, São José dos Campos, SP, 1973.
84. GALVELE, J.R. e VITORIA NETO, P., Estudos sobre "crevice corrosion". Segundo encontro nacional de corrosão e eletroquímica, São José dos Campos, SP, 1973.
85. SUZUKI, T. e KITAMURA, Y., Critical potential for growth of localized corrosion of stainless steel in chloride media. Corrosion, 28: 1, 1972.
86. SUZUKI, T., YAMABE, M. e KITAMURA, Y., An electrochemical testing method for stress corrosion cracking by separating crack anode from cathode. Corrosion, 29: 70, 1973.
87. SUZUKI, T. e KITAMURA, Y., Boschoku Gijutzu, 23: 331, 1974. In: MATTOS, O.R., Estudos do comportamento do aço AISI 304 na solução do interior dos pites desse material. Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, 1977.
88. ZAKIPOUR, S. e LEYGRAF, C., Critical film composition for the initiation of crevice corrosion of type 304 and 316 stainless steel. Corrosion, 37: 363, 1981.



89. CASTRO, M.A.C., A corrosão localizada nos aços inoxidáveis austeníticos em presença dos íons cloreto. Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, 1977.
90. SMIALOWSKA, S.Z., The pitting of iron-chromium-nickel alloys. Localized Corrosion, 3: 312, 1974.
91. MANNING, P.E., DUQUETTE, D.J. e SAVAGE, W.F., The role of sulfide inclusion morphology in pit initiation of several type 300 series stainless steels. Corrosion, 36: 313, 1980.
92. MANNING, P.E., DUQUETTE, D.J. e SAVAGE, W.F., The effect of test method and surface condition on pitting potential of single and duplex phase 304 L stainless steel. Corrosion, 35: 151, 1979.
93. MAN, H.C. e GABE, D.R., The study of pitting potential for some austenitic stainless steel using a potentiodynamic technique. Corrosion Science, 21: 713, 1981.
94. SCHROEDER, R.M., Contribuição ao estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável austenítico AISI 304 em meios aquosos contendo cloretos. Tese de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, 1982.
95. CRAGNOLINO, G.A., SMIALOWSKA, S.Z. e LIN, L.F., Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in sulfate and chloride solutions at 250°C and 100°C. Corrosion, 27: 312, 1981.
96. HERBSLEB, G., The stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steel and nickel-base alloys. Corrosion Science, 20: 243, 1980.
97. TRUMAN, J.E., The influence of chloride content, pH and temperature of test solution on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel. Corrosion Science, 17: 737, 1977.
98. BEDNAR, L., Effects of some alloying and environmental variations on the stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel. Corrosion, 33: 321, 1977.

FL 147

99. GREELEY, P.J., RUSSO, V.J., SAXER, R.K. e MEYERS, J.R., The effect of cold work on the stress-corrosion cracking of type 302 austenitic stainless steel. Corrosion, 21: 327, 1965.
100. DANIELS, W.J., Comparative findings using the slow strain-rate, constant flow stress, and U-bent stress corrosion techniques. In: UGIANSKY, G.M., e PAYER, J.H. eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique, ASTM, STP 610, 347, 1979.
101. DEAN Jr., S.W., Review of recent studies on the mechanism of stress-corrosion cracking in austenitic stainless steels. In: Stress Corrosion - New approaches. American Society for Testing and Materials, 308, 1976 (ASTM, STP 610).

UNIVERSITY OF ENGINEERING
BIBLIOTECA