

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

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO-SOB-TENSÃO
DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO SAE 304 EM $MgCl_2$ A $125^{\circ}C$ POR
MEIO DO ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE ALONGAMENTO

por

NESTOR CEZAR HECK

Engenheiro Metalúrgico

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO-SOB-TENSÃO
DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO SAE 304 EM $MgCl_2$ A $125^{\circ}C$ POR
MEIO DO ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE ALONGAMENTO

Dissertação

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


MESTRE EM ENGENHARIA METALÚRGICA

por

NESTOR CEZAR HECK

Engenheiro Metalúrgico

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

Orientadora: 
Iduvirges Lourdes Müller
Doutora em Engenharia

Banca Examinadora: Doutor Stephan Wolyneć
Doutor Adão Mautone
M.Sc. José Gerbase Filho (Co-orientador)
Doutora Iduvirges Lourdes Müller

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

Coordenador:

Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia

AGRADECIMENTOS

À orientadora e co-orientador pelo acompanhamento.
Aos professores, técnicos e colegas do PPGEMM ou a ele relacionados pelas sugestões, trabalhos e companheirismo.
Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - PRONUCLEAR) pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO E ABSTRACT	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. O ESTADO DA CORROSÃO-SOB-TENSÃO (CST)	2
3. TESTES CONVENCIONAIS PARA A AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CST.3	
4. O ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE ALONGAMENTO	5
5. MECANISMOS DE CST	9
5.1 - Caminho ativo	9
5.2 - Fragilização pelo hidrogênio	10
5.3 - Enfraquecimento de ligações por adsorção	11
5.4 - Ruptura e reformação de filmes	11
6. A CST DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM $MgCl_2$	12
6.1 - Influência do pH	12
6.2 - O $MgCl_2$ como meio de comparação de aços	13
6.3 - Morfologia da fratura	14
6.4 - Passividade dos aços inoxidáveis em $MgCl_2$	16
6.5 - Faixas de potenciais perigosos	17
6.6 - Filmes sob potenciais catódicos	18
6.7 - Curvas potencial-tempo	19
6.8 - Relações entre a CST e o ataque por pites	20
6.9 - Inibidores da CST em cloreto de magnésio	21
6.10- O potencial crítico	22
7. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO	26
7.1 - A máquina de tração	26
7.2 - A célula de trabalho	27
7.3 - Registro de dados	28
7.3.1 - Dados mecânicos	29
7.3.2 - Dados eletroquímicos	29
7.3.3 - Dados metalográficos e fractográficos	29
8. CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	30
8.1 - O corpo de prova (CP).....	30
8.2 - Sistemas metal-meio empregados	30

	Pág.
8.3 - Descrição do experimento	31
9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	33
9.1 - Normalização dos testes e avaliação dos CP	33
9.2 - Ensaios em $MgCl_2$ a $125^{\circ}C$	34
9.3 - Ensaios em solução de $MgCl_2$ adicionada de inibidor	35
9.3.1 - Faixas de potenciais perigosos	35
9.3.2 - Inibição da propagação de trincas pré-existentes..	36
9.3.3 - Comportamento da corrente durante a tração.....	38
9.4 - Ensaios em solução de NaCl a 101 e $107^{\circ}C$	39
10. DISCUSSÃO	41
10.1 - O grau de conformação a frio dos corpos de prova (CP)..	41
10.2 - Testes em solução de $MgCl_2$	42
10.3 - Testes em $MgCl_2$ adicionado de $NaNO_3$	43
10.3.1 - Análise dos potenciais perigosos	43
10.3.2 - Propagação e morfologia das trincas	44
10.3.3 - Correntes em potenciais maiores do que o crítico	46
10.4 - Ensaios com solução de NaCl	47
11. CONCLUSÕES	49
 ANEXOS	 89
1. PROJETO DA CÉLULA DE CARGA	90
2. INTERAÇÃO MÁQUINA - CORPO DE PROVA	93

RELAÇÃO DE FIGURAS

- Fig. 1 - Velocidade de propagação da trinca x fator intensidade de tensões (SCULLY, 1979).
- Fig. 2 - Variação da tensão (σ), alongação (ϵ), taxa de tensionamento ($\dot{\sigma}$) e taxa de alongação ($\dot{\epsilon}$), em função do tempo (VOGT, 1978).
- Fig. 3 - Temperatura de inibição das soluções aquosas de $MgCl_2$ em função da concentração de $MgCl_2$ (CASALES, 1967).
- Fig. 4 - Variação do pH da solução saturada de $MgCl_2$ em função da temperatura (RIECKE, 1978).
- Fig. 5 - Tempo de vida para várias ligas em função da temperatura T (concentração), da solução de $MgCl_2$ (ITO & YOSHINO, 1972)
- Fig. 6 - Curvas de polarização do aço inoxidável 18-8 em $MgCl_2$ a 144°C (BRAUNS & TERNES, 1968).
- Fig. 7 - Curva de polarização "verdadeira" para o SAE 304 em $MgCl_2$ a 154°C determinado pela análise da solução para o conteúdo de Fe, Cr e Ni. Também está mostrada a redução do íon hidrogênio (STAEHLE, 1971).
- Fig. 8 - Curva de polarização do aço inoxidável 18-8 em $MgCl_2$ a 154°C (STICHEL, 1975).
- Fig. 9 - Curvas de polarização do SAE 304 em $MgCl_2$ a 154°C feitos de imediato e após 3 horas de imersão na solução (STAEHLE, 1971).
- Fig.10 - Relação entre o potencial de corrosão livre (E_{cor}), o potencial de nucleação de pites (E_{np}), o potencial de corrosão generalizada (E_{gen}) e a concentração de $MgCl_2$ para a temperatura de 60°C (SZKLARSKA - SMIALOWSKA & GUST, 1979)
- Fig.11 - Efeito do potencial sobre o tempo de vida do aço inoxidável 18-8 conformado a frio em solução de $MgCl_2$ a 130°C com e sem adição de $NaNO_3$ (UHLIG & COOK, 1969).
- Fig.12 - Parâmetros utilizados na técnica de raspado: corrente máxima (i_m) e corrente a um tempo t (i) (RIMBERT & PAGETTI, 1980).
- Fig.13 - Relações entre o parâmetro i/i_m , a densidade de corrente sobre o metal nu (i_n) e a carga elétrica que flui no tempo t (Q), com o potencial. Também está mostrado o potencial crítico (RIMBERT & PAGETTI, 1980).

- Fig.14 - Vista geral do equipamento utilizado: a) máquina de tração; b) célula de vidro; c) potenciostato; d) termostato; e) célula de carga; f) sensor da elongação; g) amplificador do sinal da força; h) amplificador do sinal da elongação; i) registrador x-y.
- Fig.15 - Vista da máquina de tração com a célula de trabalho.
- Fig.16 - Vista da montagem da célula de trabalho com o sistema garras em "U", cabeças de articulação e pinos.
- Fig.17 - Célula de trabalho sem eletrólito, com o CP em posição de tração, tendo atarraxadas nas extremidades as cabeças de articulação.
- Fig.18 - Célula de trabalho.
- Fig.19 - Vista da rolha superior com o sistema de entrada e saída de gases, condensador de refluxo e pontes salinas. O eletrodo de referência é parcialmente visível à direita.
- Fig.20 - Corpos de prova (CP). Em baixo, no estado bruto. Em cima já tendo sido polido eletroliticamente e recoberto com resina epóxi e fita de polímero fluorocarbonado.
- Fig.21 - Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado em óleo a 125°C.
- Fig.22 - Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado em óleo a 125°C.
- Fig.23 - Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado ao ar a 25°C.
- Fig.24 - Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%). $MgCl_2$ puro a 125°C, -110 mV_H.
- Fig.25 - Trincas transgranulares. Microscópio ótico, 100 x. $MgCl_2$ puro, - 110 mV_H.
- Fig.26 - Superfície de fratura transgranular. MEV, 1000 x. $MgCl_2$ puro, - 110 mV_H.
- Fig.27 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2$ puro, - 110 mV_H.
- Fig.28 - Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%). $MgCl_2$ puro a 125°C. - 160 mV_H.
- Fig.29 - Superfície de fratura dútil (borda). MEV, 500 x. $MgCl_2$ puro. - 160 mV_H. São perfeitamente visíveis os "dimples" característicos deste tipo de fratura.

- Fig.30 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2$ puro, - 160 mV_H .
- Fig.31 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2$ puro a 125°C. Feita sob PCL (- 140 mV_H).
- Fig.31a - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2$ puro, PCL (- 140 mV_H).
- Fig.32 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. Feita sob PCL (- 145 mV_H).
- Fig.33 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. PCL (- 145 mV_H).
- Fig.34 - Superfície de fratura dútil. MEV, 200 x. $MgCl_2 + NaNO_3$, ao PCL (- 145 mV_H). Devido à posição de observação (verticalmente sobre a superfície), a faixa superior, rugosa, corresponde à borda do CP.
- Fig.35 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. - 60 mV_H .
- Fig.36 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. - 70 mV_H .
- Fig.37 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. - 80 mV_H .
- Fig.38 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. - 90 mV_H .
- Fig.39 - Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). $MgCl_2 + NaNO_3$ a 125°C. - 100 mV_H .
- Fig.40 - Variação da tensão máxima σ (MPa) alcançada pelo CP no ensaio de tração em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig.41 - Variação do alongamento uniforme máximo para o CP no ensaio de tração em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig.42 - Variação da redução em área na estrição em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig.43 - Variação da razão da energia por volume, necessária ao rompimento do CP em um meio corrosivo com o mesmo parâmetro em um meio neutro, em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig.44 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. - 60 mV_H .
- Fig.45 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. - 70 mV_H .
- Fig.46 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. - 80 mV_H .
- Fig.47 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. - 90 mV_H .

- Fig.48 - Aspecto geral do CP. 20 x. $MgCl_2 + NaNO_3$. - 100 mV_H .
- Fig.49 - Superfície de fratura intergranular. MEV, 100 x. $MgCl_2 + NaNO_3$, - 70 mV_H .
- Fig.50 - Superfície de fratura transgranular. MEV, 200 x. $MgCl_2 + NaNO_3$, - 90 mV_H . É perfeitamente visível a transição entre a fratura frágil e a fratura dútil, o que corresponde ao vértice da trinca.
- Fig.51 - Variação da razão entre a força suportada pelo CP pré-trincado em um dado instante e a força inicial, em função do tempo. Junto está graficada a evolução do PCL para o CP deixado sob este potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig.52 - Trincas presentes na superfície do CP deixado ao PCL, após o experimento. (Aspecto semelhante ao do início do ensaio.) 20 x.
- Fig.53 - Trincas da figura 52 observados ao MEV. 1000 x.
- Fig.54 - Variação da razão entre a força suportada pelo CP pré-trincado em um dado instante e a força inicial em função do potencial. O valor - 100 mV_H é mais ativo do que o potencial crítico e - 60 mais nobre.
- Fig.55 - Variação da corrente registrada durante o estiramento do CP para vários potenciais com o tempo. Para - 110 mV_H , solução $MgCl_2$; para os outros potenciais: $MgCl_2 + NaNO_3$.
- Fig. 56 - Trincas transgranulares. Microscópio ótico, 200 x. NaCl 10%. Estas trincas situam-se fora do CP, entre a região útil e a região da cabeça do corpo de prova. A matriz não se encontra deformada.
- Fig.57 - Trincas transgranulares. Microscópio ótico, 200 x. NaCl 10%. Trincas localizadas sobre o CP, fora da zona de estrição. Matriz circundante deformada.
- Fig.58 - Trincas transgranulares, visão superficial. MEV, 50 x. NaCl 10%. Situadas sobre o CP. Mesmas trincas observadas na figura 57.
- Fig.59 - Variação de diversas propriedades mecânicas com a quantidade de trabalho a frio contido no metal (BRICKNER & DEFILIPPI, 1977).

ANEXO 1

Fig. 1 - Corte da célula de carga.

Fig. 2 - Elongamento radial e tangencial em função do raio.

ANEXO 2

Fig. 3 - Diagrama esquemático de um ensaio força \times tempo.

RESUMO

Um estudo sobre a susceptibilidade à corrosão-sob-tensão do aço inoxidável austenítico SAE 304 foi feito utilizando-se principalmente uma solução aquosa de MgCl_2 a 125°C pelo método da tração com baixa taxa de alongamento ($5,6 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$). Para tanto montou-se um sistema que pudesse realizar os testes, constituído por uma máquina de tração e acessórios.

Constatou-se a eficácia deste sistema por meio de ensaios onde se procuravam os potenciais críticos para a solução pura ou adicionada de NaNO_3 . Os potenciais críticos encontrados para a solução de MgCl_2 pura estiveram entre -145 e -160 mV_H , e entre -90 e -100 mV_H para a solução adicionada de 2,5% de NaNO_3 .

A comparação destes resultados com outros provindos de testes com carga constante mostrou haver uma boa correlação.

Usando-se soluções aquosas de NaCl em concentrações de 10 e 25%, os resultados mostraram-se pouco claros, devido ao uso de uma taxa de alongamento inadequada.

ABSTRACT

A study has been made of the stress corrosion cracking susceptibility of type 304 austenitic stainless steel mainly in aqueous solution of MgCl_2 at 125°C using the slow strain-rate technique. A system was built up which constitutes of a tensile test machine and the peripheric equipment.

The efficacy of this system has been tested by running experiments for determination of critical potentials in MgCl_2 with or without additions of NaNO_3 . Critical potentials were found be between -145 and -160 mV_H for pure MgCl_2 and between -90 and -100 mV_H for MgCl_2 plus 2,5% NaNO_3 .

From comparisons of these results with others of constant load tests a good agreement was found.

With aqueous solution of 10% and 25% NaCl the results were not clear due to the inadequacy of the imposed strain-rate.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de um fenômeno como o da corrosão-sob-tensão encontra o seu primeiro obstáculo na enumeração das variáveis necessárias que devem estar sob controle durante a elaboração de um ensaio experimental para que se possa separar das irrelevantes, as causas reais que o provocam.

Uma vez superada satisfatoriamente esta etapa, necessita-se de um teste cuja concepção permita a aplicação das variáveis escolhidas, possivelmente em um número reduzido, para que seja possível avaliar a dependência do fenômeno com estas.

Normalmente, procura-se obter o maior número de informações em um reduzido espaço de tempo. Estes ensaios são adjetivados de acelerados. Para isto, utiliza-se condições muito mais agressivas que as encontradas em serviço, acreditando-se que os materiais que as suportem possam sobreviver longo tempo sob condições mais amenas.

O método do ensaio de tração com baixa taxa de alongamento usado para se avaliar a susceptibilidade à corrosão-sob-tensão também enquadra-se nesta categoria.

Com o objetivo de se iniciarem trabalhos com este tipo de ensaio montou-se um sistema composto basicamente de uma máquina de tração, com baixa velocidade de afastamento das mordças e de uma célula de trabalho que permitiu o controle e a manutenção das condições metal-meio durante o ensaio.

Devido as dificuldades da comparação dos parâmetros fornecidos por este método com os fornecidos por outros ensaios, a força de afirmação deste método deve ser testada indiretamente. Com este objetivo, o presente trabalho também inclui dentro de suas metas a determinação da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão de uma determinada liga em um dado sistema metal-meio. Com isto os resultados, independentes da metodologia empregada, podem ser comparados e por consequência pode-se avaliar a confiabilidade do método.

Para tanto, utilizou-se o aço inoxidável austenítico SAE 304 em soluções cloretadas a quente.

2. O ESTUDO DA CORROSÃO-SOB-TENSÃO

A corrosão-sob-tensão (CST) representa uma das formas mais intensas de corrosão localizada já encontrada. É usualmente definida em termos de um processo de fratura frágil por trincamento, que requer a ação simultânea de tensões de tração e de um meio ambiente corrosivo, em geral um tanto específico para um dado material. Para os aços inoxidáveis austeníticos são meios propícios: soluções aquosas de cloretos, hidróxidos, brometos, sulfatos e ácidos politiônicos (HERBSLEB, 1978).

A CST assume as proporções de um problema industrial de grande importância. Há uma longa história de casos, particularmente na indústria química e de transporte. Na indústria nuclear constituiu-se em uma fonte potencial de falhas. Já se observou a CST em aços inoxidáveis austeníticos em condições semelhantes as encontradas em reatores nucleares: água de alta pureza contendo íons cloreto no nível de partes por bilhão (SCULLY, 1979).

No estudo da CST três disciplinas devem ser consideradas para se obter os detalhes mecânicos dos fatores que a produzem:

a) Metalurgia física. Todas as ligas metálicas comerciais são policristalinas. Mesmo a rede de um único destes cristais contém defeitos pontuais e de linha. As ligas, além de conterem elementos adicionados propositalmente, possuem também uma variedade de elementos metálicos ou não, incorporados a ela durante os processos de fabricação ou provindos da matéria prima. A deformação plástica aumenta a densidade de discordâncias e esta pode desempenhar um papel importante na propagação de trincas. O caminho preferencial da fissura pode ser transgranular ou intergranular. Em algumas ligas um predomina, em outras há uma mistura ou uma dependência com o meio ou do nível de tensões mecânicas. A observação do modo de fratura fornece informações valiosas sobre o mecanismo, uma vez que ele pode indicar a relativa importância da tensão, da dissolução

química, da composição da liga, etc.

b) Eletroquímica. Em soluções aquosas contendo íons dissolvidos, ocorrem reações eletroquímicas sobre a interface metal-meio (eletrodo). A velocidade com qual estas se dão, afeta diretamente a susceptibilidade de uma liga à CST. A variável mais importante neste caso é o potencial de corrosão do espécimen, resultante da polarização das reações anódicas e catódicas. Variações do potencial vão sempre afetar as reações eletroquímicas. A condutividade, o pH, o nível de oxigênio, a composição da solução e a temperatura são fatores importantes.

c) Mecânica das fraturas. A maneira pela qual uma amostra é tensionada pode afetar a susceptibilidade. Sob condição de tensões planas (obtida quando a espessura do corpo de prova (CP) está acima de um determinado valor relacionado com a sua resistência mecânica) ela pode apresentar muito mais susceptibilidade do que sob outras condições. A ramificação da trinca pode ser prevista em alguns casos pela taxa de liberação da energia de deformação. A agudeza do vértice da fissura influi de algum modo sobre a sua propagação. A profundidade da trinca é importante pelo fato de aumentar a concentração das tensões. Um critério de profundidade crítica já foi tentado como consideração em projeto mecânico.

3. TESTES CONVENCIONAIS PARA A AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CST

As falhas ocorridas em serviço por CST normalmente foram ocasionadas por tensões residuais originadas dos processos de fabricação, montagem, solda etc. Em laboratório, nos diversos métodos, em geral a tensão é aplicada externamente, por permitir uma melhor quantificação e controle.

Talvez os poucos recursos colocados à disposição dos corrosionistas os tenham encorajado a usar experimentos simples e econômicos antes que sofisticados e dispendiosos. Uma testemunha evidente desta situação obtém-se ao ser invocada a chapinha de metal

dobrada sobre si mesma (mais conhecida como corpo de prova em "U"), um dos primeiros métodos usados para a determinação da susceptibilidade à CST.

Cutros tipos de ensaios se seguiram, tentando trazer à luz respostas sobre questões que não podiam ser dadas por tal arranjo, principalmente relacionados com a quantificação da tensão e alongação. Os novos testes, ditos de "carga constante" e "alongamento total constante" tiveram em comum com o anterior o fato de fornecerem como resultado o "tempo de vida" ou seja, o tempo durante o qual o CP resiste sem fraturar imerso no meio corrosivo. Intrinsecamente a esta conceituação está a desvantagem principal destes testes: a definição do "tempo limite" (tempo final de duração do teste), a partir do qual considera-se que o CP que tenha resistido as condições corrosivas até aquele momento, possa ser considerado imune ao ataque da CST.

A partir destes ensaios dois fatos emergiram: o primeiro foi a observação de que o tempo de vida para CP carregados acima da tensão de escoamento era praticamente um mesmo valor constante. Abaixo no entanto o tempo de vida tendia rapidamente ao tempo limite. O segundo, foi a impossibilidade de ser totalmente esclarecida a existência ou não de uma tensão limite, abaixo da qual não ocorreria a CST.

Trabalhos de BRAUNS & TERNES (1968) feitos com potencial sob controle mostraram que mesmo para tensões tais como 2 Kg/mm^2 já se pode observar a CST em aços inoxidáveis, desde que o teste fosse feito acima de um potencial limite. Deixando o material ao potencial de corrosão livre (PCL), SPÄHN & STEINHOFF mostraram a existência de uma tensão limite nítida, da ordem de 15 Kg/mm^2 (WENDLER-KALSCH, 1978). Pouco mais tarde, HERBSLEB & SCHWENK (1970) tentaram mostrar a inter-relação entre os dois parâmetros.

Examinando-se com detalhe estes fenômenos, chegou-se a conclusão de que o tempo de vida era composto por duas parcelas, o tempo de indução e o tempo de propagação das trincas. Em alguns

casos, o tempo de indução era muito maior do que o tempo de propagação (BLECKMANN & ZITTER, 1974).

Na prática, o tempo de iniciação pode não ser relevante, desde que o material já contenha muitos riscos superficiais ou defeitos semelhantes que podem ser considerados trincas adventícias.

O desenvolvimento das teorias de mecânica da fratura, possibilitou a associação do tamanho da trinca com o nível de tensão, num parâmetro denominado de fator intensidade de tensão (K). Na mesma linha de pensamento, preocupando-se só com a propagação costuma-se realizar ensaios a partir de CP já trincados por fadiga. Neste tipo de ensaio, é comum se relacionar K com a velocidade com que a trinca se propaga.

Os resultados típicos observados estão generalizados na figura 1. Abaixo de um valor denominado K_{1CST} , a CST não se observa. A utilidade deste parâmetro (para sistemas em que ele existe), é a possibilidade de ser associado à profundidade máxima que as trincas adventícias podem ter em um dado material sem que seja ultrapassado o K_{1CST} . (O número 1 provém do modo com que se aplica a tensão).

4. O ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE ELONGAMENTO

No começo dos anos sessenta, R. N. PARKINS elaborou o que viria a ser chamado de teste de tração com baixa taxa de alongamento (daqui em diante abreviado para método da BTE). Em linhas gerais, este método procura deformar lentamente um CP sem entalhes até a ruptura em um meio corrosivo, usando-se para isto uma baixa velocidade de alongamento. (A velocidade de afastamento das mordças em geral é constante).

Foi usado inicialmente como uma maneira rápida e efetiva de se obter uma escala entre várias ligas ou composição química em um mesmo tipo de aço. Recentemente entendeu-se que o alongamento dinâmico que este método proporciona pela tração com baixa veloci-

dade, apresenta uma correlação com a susceptibilidade à CST não imaginada no início do seu desenvolvimento. Prova disto é a extrema dificuldade (as vezes a impossibilidade) de se promover a CST por testes com alongamento total constante em aços ao carbono com NaOH em ebulição, enquanto que é relativamente fácil de fazê-lo com o método da BTE (PARKINS, 1979).

SCULLY (1980) mostrou a existência de um relacionamento entre a taxa de alongamento e um parâmetro não conhecido totalmente que é função da velocidade de repassivação, de tal modo que a razão entre as duas variáveis determina a velocidade de propagação das trinças em alguns meios.

O resultado desta nova maneira de se estudar o processo da CST levou a uma revisão dos métodos utilizados anteriormente. Embora se considerasse que os metais estivessem estáticos, em um estado de equilíbrio, sabe-se hoje que tal não acontece. O material encontra-se em um estado transiente, mesmo em testes de carga ou alongação total constante. Nestas condições, o material sofre uma lenta deformação dinâmica, maior ou menor, dependendo do valor inicial da tensão e de alguns parâmetros que governam a fluência. Este fenômeno, associado frequentemente a alta temperatura também ocorre em baixa temperatura, bastando que uma estrutura esteja carregada. Nestas condições, a taxa de fluência tende a exaustão com o passar do tempo, a não ser que se iniciem trinças relacionadas com a CST (HERBSLEB & SCHWENK 1970, BLECKMANN & ZITTER 1974).

Ao longo do uso do método da BTE foi se caracterizando a existência de uma faixa de taxas de alongação que deve ser utilizada ao se testar um dado sistema metal-meio sob pena de, fora dela, não serem obtidos resultados satisfatórios. Neste caso, o material rompe-se de maneira dútil, embora possa atingir tensões mecânicas acima das ditas limites para as quais, testes do tipo carga constante mostraram o aparecimento da CST.

É importante também levar-se em conta que, no caso de usar-se CP com uma zona útil de seção reduzida, existe uma região de

transição entre esta e as cabeças do CP na qual a taxa de alongação tende a diminuir. Além disto, com o aparecimento da estricção na altura da tensão de resistência do material, a taxa de alongamento no local pode aumentar de até uma ordem de grandeza. Isto pode fazer com que nestas duas regiões, a taxa local entre ou saia na faixa adequada.

Uma explicação para a existência desta faixa deverá considerar os dois limites da mesma, o superior e o inferior. Usando-se uma taxa de alongação acima da faixa, a velocidade de processo de corrosão é preferivelmente ultrapassado pela cinética do processo de fratura mecânica dútil, que constitui na nucleação e coalescimento de vazios. Normalmente este limite é o mais fácil de ser explicado e determinado. Para uma taxa de alongação menor do que a faixa, a explicação torna-se mais difícil.

DIEGLE & BCYD (1979) enumeraram três possíveis explicações: na primeira, supõem que um filme novo, continuamente substitui o filme inicial que está sendo tensionado pela tração. Dentro da faixa de taxas de alongamento perigosos, este relaxamento de tensões do filme não seria suficientemente veloz para acompanhar o incremento de tensão, somente abaixo do limite inferior é que ele se tornaria efetivo.

Na segunda, propuseram que com baixas velocidades de deformação, filmes com boas qualidades protetoras podem se estabelecer em tempo evitando a dissolução do metal.

A terceira, baseia-se na possibilidade provinda da observação de LEACH, NEUFELD e BRADHURST de que aparentemente a mobilidade iônica facilita a deformação de filmes de corrosão e que possivelmente também o inverso seja verdadeiro. Se o alívio das tensões resultar no incremento da mobilidade iônica criado pela deformação de um filme em crescimento, então um relaxamento das tensões pode ocorrer para taxas de alongamento inferiores à faixa crítica, o que reduzirá ou mesmo evitará a ruptura do filme. Supondo-se que esta difusividade (incentivada pela deformação) não cresça proporcio-

nalmente com a taxa de alongamento, a tensão de tração no filme para uma determinada deformação irá crescer com o aumento da taxa de alongação. Assim, para valores crescentes, ao ser atingida a taxa de deformação mínima, a tensão no filme atingirá o valor da tensão de ruptura iniciando a fratura do filme.

É razoável supor que dentro da faixa crítica existe um balanço ideal entre a quantidade de metal nú (sem filme) que está sendo criado pela deformação e a taxa no qual o vértice da trinca é tornado inativo pelas reações eletroquímicas. As taxas de alongamento limites são francamente dependentes do meio onde o metal se encontra, o que vale dizer que uma mesma taxa pode não dar os mesmos resultados em diferentes sistemas metal-meio (PARKINS, 1979).

Uma observação importante diz respeito ao fato de que estas faixas de taxas de alongamento estão em uma proporção direta para com a velocidade de propagação de trincas em diversos meios (NUTTER et alii, 1979). Assim, para materiais com velocidade de propagação de trincas elevada, as taxas de alongamento que compõem a faixa para a qual o material apresenta a CST também é alta.

Faixas citadas na literatura para o SAE 304 são, por exemplo: 10^{-3} a 10^{-7} s^{-1} para 44% $MgCl_2$ (DESESTRET & OLTRA, 1980), 10^{-6} a 10^{-7} para água pura acima de $100^\circ C$, 10^{-5} a 10^{-8} s^{-1} para $MgCl_2$ a $123^\circ C$ (MOM et alii, 1979). Taxas próximas ao limite superior para várias concentrações de NaCl: 20%, 8×10^{-8} s^{-1} ; 10% 7×10^{-9} s^{-1} (DANIELS, 1979).

A variação das grandezas mecânicas com o tempo no decorrer de um ensaio com o método da BTE pode ser acompanhada na figura 2. A alongação total cresce a uma velocidade constante com o tempo até que ocorra a fratura. A alongação elástica, após ser ultrapassado o limite de escoamento cresce quase que imperceptivelmente. A alongação plástica começa o seu crescimento linear no início do escoamento e progride até o início das trincas, quando então tende a diminuir o seu crescimento. Também está mostrada a parcela "d" na alongação total, causada pela abertura das trincas. A taxa de e-

longação plástica se comporta de uma maneira inversa. A variação da tensão com o tempo é constante até o escoamento. A partir daí sofre um decréscimo até atingir um ponto de mínimo (para a tensão verdadeira) na fase plástica, antes do aparecimento das trincas (VOGT, 1978).

5. MECANISMOS DE CST

Uma série de mecanismos propostos emerge de um grande número de trabalhos e revisões já publicados. De qualquer modo parece cada vez mais evidente que diferentes mecanismos podem atuar em casos distintos.

Deixando-se de lado o microcosmo dos fenômenos, pode-se distinguir quatro grandes grupos gerais. Antes de abordá-los deve-se dizer que estas quatro categorias podem ser perfeitamente subdivididas e que não se excluem mutuamente. Assim, não há razão para que a fratura não ocorra pela combinação de dois ou mais destes mecanismos gerais.

5.1 - Caminho ativo

Uma das primeiras suposições considerou que as trincas da CST eram o resultado da dissolução preferencial por caminhos pré-existent. Isto parece ser verdade para alguns sistemas metal meio, porém onde estes caminhos não existem, outra explicação faz-se necessária. Pode-se sugerir que estes caminhos sejam gerados durante a deformação.

Mudanças locais da composição química na rede cristalina ao redor dos empilhamentos de discordâncias poderiam tornar estas áreas mais facilmente solúveis. Estes processos poderiam dar origem a corrosão por túneis. Com o coalescimento destes haveria o colapso da seção restante (SCAMANS & SWANN, 1978).

O processo eletroquímico da CST pode ser analisado em termos

da lei de Faraday. Considerando-se que o processo de propagação da fissura ocorra unicamente devido à dissolução metálica, teremos que a velocidade de propagação das trincas deve ser dada pela função:

$$v = \frac{J}{F \cdot d} \cdot i$$

onde J é o equivalente químico, F a constante de Faraday, d a densidade da liga e i a densidade de corrente (ENGELL, 1971).

Para alguns sistemas, entre os quais os aços inoxidáveis, existe uma boa correlação entre os valores de i e v o que mostra a importância do fator eletroquímico no avanço da fissura.

A idéia da ruptura de filmes por escalões de deslizamento que irrompem na superfície do metal encaixa-se perfeitamente bem neste raciocínio. A cada ruptura, tem-se uma corrente transiente que pode ser traduzida em termos de carga elétrica ou quantidade corroída de metal. A CST ocorreria pela passagem de uma carga elétrica mínima, nem tão alta a ponto de provocar a corrosão generalizada, nem tão baixa a ponto de servir somente para a repassivação do metal nú (SPAEHLE et alii 1970, SCULLY 1975).

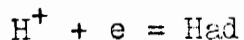
Da integração das correntes unitárias, originadas pela ruptura e repassivação do filme obtém-se a corrente total. Com esta foi possível delinear o formato da curva da figura 1.

Ainda foi proposto que a relação existente entre as correntes sobre o metal nú e o metal filmado deve estar correlacionada com o formato da trinca. Relações maiores dariam lugar a trincas agudas, relações menores redundariam em trincas abertas, pouco profundas e ataque generalizado.

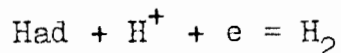
5.2 - Fragilização pelo hidrogênio

No vértice da fissura, em muitas ligas acredita-se que ocorra a descarga de hidrogênio devido ao valor do potencial e da acidificação local do eletrólito.

Propôs-se em muitos casos que o material trinca como consequência da adsorção do hidrogênio provindo da reação catódica:



à qual se seguiria a penetração de parte deste hidrogênio adsorvido para dentro da matriz metálica antes que a dessorção ocorra segundo:



A proporção de hidrogênio absorvido em relação ao que evolue sob a forma de bolhas parece responder a certos elementos de liga. Após ser absorvido pelo metal, o hidrogênio atômico pode se recombinar em certas falhas internas do material e causar localmente o aumento da pressão produzindo bolhas e fissuras. Pode também formar hidretos que interagem com a rede atômica impedindo o deslocamento de discordâncias e causando clivagem.

O efeito do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas é um assunto complexo e o indicado até aqui foram apenas efeitos gerais.

Outra constatação que torna difícil a explicação da fragilização pelo hidrogênio se relaciona com a velocidade de difusão. Frequentemente esta é muito baixa para que possa promover as taxas de propagação de trincas observadas.

5.3. - Enfraquecimento de ligações por adsorção

Este mecanismo, proposto por UHLIG & COCK (1969) entre outros, supõe que a interação entre espécies do meio corrosivo adsorvidas no vértice da trinca e os átomos metálicos pode causar a redistribuição dos elétrons nos orbitais atômicos, enfraquecendo as ligações químicas entre os átomos do reticulado cristalino.

Não é possível citar-se dados experimentais diretos que suportem este conceito, embora a sua ausência possa ser considerada como o reflexo das dificuldades de obtenção de tais dados.

5.4 - Ruptura e reformação de filmes

Este mecanismo supõe a formação no fundo da trinca, de um

filme relativamente espesso, que, ao ser solicitado por tensões mecânicas, rompe-se, originando nova área nua e propagando a trinca. Uma vez formado o novo filme, repete-se o ciclo.

A evidência deste mecanismo não é muito clara. Películas espessas encontradas sobre o aço comum e latões parecem ter sido formadas por precipitação a partir da solução, antes que originadas diretamente do metal. Caso isto seja verdadeiro, a dissolução inicial que precede a precipitação encaixa-se no mecanismo do caminho ativo proposto.

É fundamental que o filme formado seja suficientemente protetor de modo a impedir a contínua dissolução do metal, tornando a sua ruptura importante como mecanismo de propagação da trinca.

Uma questão que resta a ser analisada é porque com este tipo de fratura, a morfologia mostra-se normalmente intergranular.

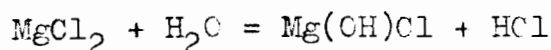
6. A CST DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM $MgCl_2$

A maior parte dos trabalhos realizados em CST de aços inoxidáveis austeníticos utilizou soluções aquosas de cloreto de magnésio em ebulição. Desde que M. A. SCHEIL usou-a pela primeira vez em 1945, passando pela normalização pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM G 36-73), vem provocando uma série de controvérsias. Sua popularidade mantém-se não só por que seu uso proporciona resultados rápidos, mas também por que a extensa bibliografia que a cita possibilita uma comparação entre testes de vários laboratórios.

O ponto de ebulição do $MgCl_2$ é normalmente referenciado nos trabalhos científicos, pois é relacionado com a concentração do sal como pode ser visto na figura 3 (CASALES, 1967).

6.1 - Influência do pH

A agressividade desta solução parece dever-se ao ácido clorídrico originado da hidrólise do $MgCl_2$ (SILCOCK, 1979).



O baixo valor do pH resultante deixa a solução em condições semelhantes às encontradas no interior de pites¹. Se fervida em frasco aberto, o HCl formado tende a perder-se para o meio ambiente, ocasionando um aumento considerável no tempo de vida de amostras tensionadas por carga constante (KCHL, 1967).

BAKER et alii (1970) mostraram que corpos de prova em "U" trincaram rapidamente com ausência de tempo de indução em soluções com pH menor do que 2,5. Uma solução de MgCl_2 fervendo (sozinha) a 125°C não conseguiu baixar o seu pH suficientemente. Adicionando FeCl_3 ou outros cloretos estes autores fizeram a solução atingir valores menores de pH e que na presença de um CP, este estabilizou-se por volta de 1,2 após uma hora. O pH no interior de trincas e frestas situou-se sempre entre 1,4 e 1,6 não importando qual fosse o seu valor na solução. Ainda, mostraram haver uma boa correlação entre o tempo de indução e o tempo requerido para a solução atingir o pH citado no interior das trincas adventícias, rugosidades ou frestas para o aço SAE 304.

A dependência que existe entre a temperatura de ebulição do cloreto de magnésio e o pH pode ser observado na figura 4 (AHLERS & RIECKE, 1978).

6.2 - O MgCl_2 como meio de comparação de aços

Uma objeção contra o MgCl_2 foi levantada ao utilizar-se a solução como meio de comparação entre vários aços. Com base nos resultados, concluiu-se que adições de silício acima de 2%, alto carbono e baixo cromo aumentaram sensivelmente a resistência à CST. Este efeito foi no entanto fracamente notado com NaCl em alta temperatura. Aparentemente, os resultados se correlacionavam com a estabilidade dos filmes nas respectivas soluções. Quando se passou de filmes mais estáveis para menos estáveis, favoreceu-se o apare-

¹ HERBSLEB, G. Instituto de Pesquisas Mannesmann (Comunicação pessoal).

cimento de pites e corrosão mais generalizada ao invés de trincas (BEDNAR, 1977).

SEDRIKS (1975) mostrou que as boas qualidades de resistência à CST promovidas pelo níquel não se restringiram apenas ao emprego da solução de $MgCl_2$.

Por fim, experimentos feitos com CP sob carga constante mostraram que a comparação entre várias ligas não pode ser feita à uma única concentração de cloreto de magnésio. (Ver figura 5). Os aços inoxidáveis tipo 304 e 316 mostraram um mínimo para o tempo de vida em $143^\circ C$ enquanto que ligas contendo alto C ou silício, resistentes à CST nesta mesma concentração tiveram um mínimo por volta dos $130^\circ C$ (ITO & YOSHINO, 1972).

6.3 - Morfologia da fratura

Encontrou-se o maior número de casos de CST na indústria em peças que ficaram em contato durante longo tempo com soluções cloretadas acima dos 60 ou $80^\circ C$. Observou-se que nestas condições as trincas tenderam a se propagar de modo transgranular, com partes seguindo planos de cisalhamento da rede austenítica (DEAN 1976, SEDRIKS 1979).

Observou-se que outros planos antes que o (111) (plano de menor energia superficial em condições teóricas para uma rede c.f.c. (AHLERS & RIECKE, 1978)), apresentaram-se como faces de trincas.

SCAMANS & SWANN (1978) mostraram que em alguns trabalhos houve interpretação errônea das superfícies de fratura. Houve confusão entre a superfície macroscópica e os pequenos planos que na realidade pertenciam a uma outra classificação.

Segundo eles, a nucleação do ataque ocorre principalmente ao longo de traços de cisalhamento onde o filme é fraturado. Nestes pontos, a trincheira formada pela corrosão do metal desenvolve túneis extremamente afilados, alinhados segundo as direções $\langle 111 \rangle$, que distorcem a matriz austenítica envolvente. Estes túneis alar-

gam-se, tendo como paredes limitantes os planos $\{111\}$. A fratura ocorre pelo coalescimento desta densa rede de túneis, sob o efeito de tensões externas. A face da fratura mostra-se deste modo serrilhada pelo aparecimento das paredes dos túneis, e sua aparência macroscópica pode inadvertidamente relacionar-se com outros planos cristalográficos.

Trincas transgranulares sempre foram relatadas em trabalhos com CP sob carga constante (BRAUNS & SERNES 1968, BLECKMANN & ZITTER 1974).

OKADA et alii (1971) observaram a passagem de fratura transgranular para intergranular na liga 16 Cr - 15 Ni - Fe, com a elevação do conteúdo de molibdênio de 1 para 4%, em $MgCl_2$ a $143^\circ C$. Para o tipo 316 mostraram que a iniciação da fratura se dava transgranularmente para depois passar a intergranular. Sob intensa polarização anódica, no entanto, a trinca era totalmente transgranular. Para o tipo 304 a fratura apresentava-se intergranular sob polarização catódica em $MgCl_2$ a $143^\circ C$ ou quando a temperatura do teste era $125^\circ C$.

A fratura tendeu a ocorrer quando a dissolução do metal era diminuída de alguma maneira. A razão da fratura intergranular seguir à transgranular, deveria ser possivelmente relacionada com o decréscimo da dissolução metálica, causada por um suprimento insuficiente de ânions agressivos (Cl^-) para o vértice da fissura (OKADA et alii, 1972).

DANIELS (1979) empregando o SAE 304 e ensaios de tração com velocidades de 0,036 e 0,36 mm/h em $MgCl_2$ a $130^\circ C$, também observou que trincas intergranulares apareceram em potenciais catódicos e transgranulares sob potenciais anódicos. Próximo ao potencial de corrosão livre (PCL), ocorreram ambos os modos.

A taxa de formação de escalões no filme não deve estar relacionada com o processo pelo menos em baixa temperatura. Fraturas intergranulares ocorreram numa ampla faixa de taxas de alongação para o SAE 304 em $MgCl_2$ a $128^\circ C$. Ao contrário, para maiores temperaturas, a fratura intergranular esteve associada com altas ta-

xas de alongação (TAKANO, 1972).

BIANCHI & MAZZA (1972) relataram que aços inoxidáveis austeníticos em soluções de ácido perclórico ou sulfúrico contendo íons cloreto, podem apresentar fratura inter ou transgranular em natureza, dependendo da concentração do cloreto na solução e demonstrando mais ou menos a tendência do processo ocorrer seguindo os contornos de grão ou os escalões de deslizamento.

STALDER & DUQUETTE (1977) trabalhando com SAE 304 e 304 L em duas concentrações de $MgCl_2$ obtiveram fratura intergranular para temperaturas de até $135^{\circ}C$ e transgranular para $154^{\circ}C$. Os ensaios foram feitos com máquina de tração sob taxa de alongamento de $1,67 \times 10^{-5} s^{-1}$.

Trabalhando com a mesma solução a $130^{\circ}C$ e realizando três tipos de testes, DANIELS (1979) observou que em ensaios de tração com velocidade de 0,036 e 0,36 mm/h, sob potenciais anódicos, a fratura era transgranular e sob potenciais catódicos, intergranular. Com corpo de prova em "U" e fluência constante (semelhante à carga constante, usando mola em vez de peso) os resultados foram: transgranular para potenciais anódicos e mista para potenciais catódicos.

6.4 - Passividade dos aços inoxidáveis em $MgCl_2$

Um dos pontos mais intrigantes foi estimar em qual condição se encontrava o aço inoxidável austenítico no cloreto de magnésio a quente: se no estado ativo ou passivo.

BARNART & VAN ROOYEN (1961) observaram que tanto o ferro puro quanto o cromo puro (sem tensão) se corroem rapidamente com evolução de hidrogênio em $MgCl_2$ a 42%. O níquel puro, não mostrando o mesmo comportamento, deixou os autores suporem que o aço inoxidável se recobria de uma camada rica em níquel.

Pela observação de curvas potencioestáticas feitas nesta solução a $130^{\circ}C$ com o SAE 304, UHLIG & COOK (1969) concluíram estar o aço neste meio, isento de filme passivo.

As curvas de polarização feitas em cloreto de magnésio mostram-se realmente diferentes das curvas conhecidas feitas em meios ácidos (ver figura 6.) (BRAUNS & TERRES, 1968). Isto se deve a que, nesta solução, a reação catódica (em soluções isentas de oxigênio: a reação de redução do íon hidrogênico) era muito maior do que a reação anódica para um dado intervalo de potenciais, encobrindo desta maneira a parte passiva da curva anódica (KAESCHE, 1979).

STAEHLE (1971), construiu uma curva de polarização "verdadeira", em condições similares, utilizando-se da perda de massa do metal. Esta curva pode ser observada na figura 7. Torna-se evidente a semelhança desta com os formatos clássicos de curvas anódicas em meios ácidos. Também está desenhada a curva catódica da redução do hidrogênio.

Algumas ligas de laboratório, entre outras a Fe - 15 Ni - 20 Cr, apresentaram em $MgCl_2$ a $154^\circ C$ uma acentuada queda no valor da corrente catódica por volta de $-600 mV_H$. Não existiu uma explicação razoável para esta anomalia da cinética da redução catódica. Assumindo-se que o processo catódico seja normal, conclui-se que a curva anódica apresenta neste ponto o pico de corrente, característico do processo de passivação, causando desta maneira a diminuição da corrente catódica. A curva anódica registrada por diversos autores, não seria então nada mais do que a zona correspondente a corrosão por pites (STAEHLE et alii, 1970).

6.5 - Faixas de potenciais perigosos

Na figura 6 pode-se observar junto com a curva potencios-tática, curvas potenciodinâmicas, feitas varrendo-se o potencial com uma certa velocidade ao mesmo tempo em que se registra a corrente.

Observa-se a presença de um pico anódico, a um potencial uns 100 mV mais ativo do que o potencial de corrosão inicial. Dependem da velocidade com que é feita a curva tanto a localização deste no-

vo potencial, bem como a grandeza da corrente. Com varreduras suficientemente rápidas observa-se que a corrente não mais volta a ser catódica.

STICHEL (1975) alternou uma rápida varredura de potencial numa extensão de apenas dez milivolts, com a espera de alguns minutos de modo a deixar a corrente atingir o valor de equilíbrio. O resultado (ver figura 8.) reproduziu basicamente o observado com a outra técnica.

É comum a idéia de que a presença destas faixas de potenciais, que apresentam uma acentuada diferença no valor das correntes, a depender da técnica que se utiliza para o seu registro, seria uma condição suficiente para o aparecimento da CST.

Pesquisas, utilizando o SAE 304 em $MgCl_2$ a 42% mostraram que esta técnica é um tanto falha. Encontrou-se uma falta de coincidência entre as previsões dela e os resultados obtidos com ensaios de corrosão-sob-tensão. Testes com CP sob carga constante apresentaram susceptibilidade à CST em duas faixas de potenciais, separadas uma da outra e limitadas no seu lado catódico respectivamente pelos potenciais de -115 e -145 mV_H . Testes com CP sob estiramento com taxa de alongação constante mostraram uma faixa contínua cujo limite inferior era -140 mV_H . Trincas paralelas ao eixo de tração foram ainda encontradas em potenciais de até -170 mV_H . (HERES-LEB et alii, 1979).

6.6 - Filmes sob potenciais catódicos

Uma pré-polarização catódica é muitas vezes utilizada na confecção de curvas potencioestáticas ou dinâmicas, tendo por objetivo a destruição do filme passivo que recobria o metal, antes do início do procedimento.

Com a idéia de observar qual a influência dos defeitos mecânicos do filme, STICHEL (1975) carregou um CP sob potencial catódico (sem filme), e esperou que o mesmo entrasse em repouso, ou seja, até que não fosse mais possível medir afluência ($\ll 10\mu$ /hora).

Polarizou então o material lentamente, de modo a construir um filme novo sem defeitos mecânicos. A observação do CP mostrou basicamente o mesmo tipo de comportamento de outro não carregado sob potencial catódico. Concluiu que a CST ocorreu sem a concorrência de um processo de deformação mecânica do filme. Observou que a camada passiva, foi destruída pela polarização catódica, e que, em seu lugar uma nova camada de hidróxido e cloreto básico de magnésio apareceu ($Mg(OH)_2$, $Mg_3Cl_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$ e $Mg_2Cl(OH)_3 \cdot 4H_2O$). A espessura desta cresceu com o aumento do tempo de polarização.

WILDE & KIM (1972) observaram que altas correntes catódicas protegeram o aço inoxidável não pela proteção catódica, mas pelo bloqueamento da superfície pelo $Mg(OH)_2$ resultante do grande aumento do pH.

A observação dos índices de refração complexos, obtidos por elipsometria em CP não tensionados em soluções de cloreto de magnésio a várias temperaturas e concentrações mostrou que a polarização catódica não induz a redução de filme de óxidos pré-existent na superfície dos aços inoxidáveis. Pelo índice de refração simples sugeriu-se que os filmes formados no potencial de corrosão são formados por sais e oxihidróxidos (SEKLARSKA-SNIALOWSKA & IUKOMSKI, 1978).

6.7 - Curvas potencial-tempo

Uma característica dos aços inoxidáveis mergulhados em $MgCl_2$ conhecida há muito tempo, é a variação do seu potencial de corrosão com o tempo.

Inicialmente tem-se uma pequena queda de alguns milivolts com imediata recuperação. Segue-se uma faixa estável que forma o primeiro patamar. Depois de uma subida na direção anódica forma-se um segundo patamar. Nestas condições, o CP rompe-se estando tensionado (HGAR & HINES, 1954).

Interpretou-se inicialmente esta arrancada na direção nobre, como sendo o resultado da competição entre duas tendências: a ace-

leração da cinética catódica ou o decréscimo da cinética anódica, com a preferência desta última. O primeiro patamar resulta da reforma do primeiro filme e depende da quantidade de níquel presente na liga. A subida do potencial até o patamar superior ocorre pela formação de um filme mais protetor com a consequente queda da corrente anódica (STAEHLE et alii, 1970).

Curvas potencioestáticas traçadas logo após o CP ser mergulhado na solução e três horas mais tarde parecem confirmar a hipótese (ver figura 9.) (STAEHLE, 1971).

6.8 - Relações entre a CST e o ataque por pites

A CST em cloreto de magnésio é frequentemente acompanhada por corrosão generalizada e pites. Algumas vezes as trincas se iniciam do fundo destes. Frequentemente se considera que os pites sejam pontos onde a tensão se concentra elevando-se a valores muito acima da média do metal que o rodeia.

SZKLARSKA-SMIALCOWSKA & GUST (1979) lançaram uma certa luz sobre a questão. Trabalhando com soluções aquosas de $MgCl_2$ em várias concentrações e temperaturas estes autores mostraram que a extensão daquelas formas de corrosão dependem da concentração, temperatura e da tensão. Se a superfície do aço encontra-se no estado passivo e as condições favorecem a nucleação de pites, então estes ocorrem. Na presença de tensões de tração com uma certa magnitude as trincas também podem nuclear. Isto ocorre em soluções diluídas, entre 40 e 90°C e soluções concentradas (ex: 30% $MgCl_2$) entre 40 e 60°C. Em contato com soluções quentes e concentradas (ex: 30% $MgCl_2$ a 90°C), a superfície do aço se recobre de produtos de corrosão, provavelmente sais e oxihidróxidos. Neste caso, as trincas partem diretamente da superfície polida do aço. Isto deve-se ao fato de que uma camada de produtos de corrosão não fornece proteção suficiente, o que mascara o processo de passivação. Assim, se um escalão emerge, é fortemente atacado pelo meio corrosivo.

Na figura 10, pode-se observar o relacionamento entre a concentração da solução e os potenciais: de corrosão, de aparecimento de pites e de corrosão generalizada.

6.9 - Inibidores da CST em cloreto de magnésio

UHLIG & COOK (1969) observaram que adições de diversos sais como o benzoato de sódio, NaI, NaNO_3 , inibiram a CST em MgCl_2 a 130°C . A condição necessária para a escolha do inibidor era a solubilidade na solução e a ausência de reação tanto com a solução quanto com o metal. Testes consecutivos feitos com o uso da mesma solução mostraram que o inibidor não reagiu (esvaindo-se desta) pois o tempo de vida de um segundo CP foi o mesmo que para o primeiro considerando-se a imprecisão normal do teste. A inibição mostrou-se em igual grau, independente do CP estar conformado a frio ou recozido.

Estes autores evidenciaram destes experimentos que a CST se verificou em uma faixa de potenciais apropriados, diferente para cada sistema metal-meio. O potencial mais catódico da faixa a partir do qual não mais se verificou a CST foi denominado de potencial crítico. A posição relativa do potencial de corrosão livre em relação ao potencial crítico; mais nobre ou mais ativo, era o que determinava a susceptibilidade (primeiro caso) ou não (segundo caso) do material à CST. A figura 11 exemplifica o efeito acima descrito para a solução de cloreto de magnésio adicionada de NaNO_3 .

Para o SAE 304 com 36% de conformação a frio nesta solução pura, o potencial de corrosão era -110 mV_H e o potencial crítico -145 mV_H . Com adição de 2 e 5% de NaNO_3 os potenciais de corrosão foram -60 e -80 mV_H e os críticos -90 e -70 mV_H respectivamente. A CST estava portanto inibida somente para o segundo caso.

Além disto, estes autores traçaram curvas de polarização com e sem inibidor (2% de NaI). Nenhuma diferença foi observada entre as duas situações.

W. POSCH, discutindo o trabalho de UHLIG comentou que adições de 0,01% de NaI foram suficientes para provocar a inibição da CST, enquanto que o último relatava um valor mínimo de 4%. Na réplica, este admitiu como fatores possíveis de modificar a quantidade de inibidor: a composição específica do aço (incluindo o seu conteúdo de impurezas, a soma das tensões residuais ou aplicadas, a presença ou ausência de oxidantes e o pH da solução (UHLIG, 1969)

STAEBLE (1971) sugeriu uma explicação para o relacionamento entre estes dois potenciais. Trabalhando com misturas de H_2SO_4 e HNO_3 observou que o íon NO_3^- produzia um aceleração da cinética de repassivação, de maneira que a quantidade de massa dissolvida por escalação de deslizamento (em correlação com a carga elétrica mínima) necessária ao aparecimento da CST só poderia ser alcançada com a polarização do CP na direção anódica.

Mostrou-se que a concentração de 0,1% de NaI, bem como de 0,6% de $NaNO_3$ foram suficientes para inibir a CST de CP tracionados com a taxa de alongamento de $6,4 \times 10^{-6} s^{-1}$ em $MgCl_2$ a $123^\circ C$ (MCM et alii, 1979).

6.10 - O potencial crítico

O potencial abaixo do qual não se encontram mais vestígios de corrosão sob tensão é denominado, muitas vezes, de "potencial crítico".

BARNARTT & VAN ROOYEN (1961) encontraram um potencial crítico de $-160 mV_H$ para o aço 18-8 recozido, em $MgCl_2$ a $146^\circ C$.

SMIALOWSKI & RYCHIK (1967) relataram o valor de $-150 mV_H$ para o SAE 302 recozido, em $MgCl_2$ a $125^\circ C$.

Utilizando ensaios de tração, MCM et alii (1979) encontraram um potencial crítico de $-135 mV_H$ para $MgCl_2$ a $123^\circ C$.

WINTER et alii (1977), tracionando CP com taxa de alongamento de $1,08 \times 10^{-6} s^{-1}$ em $MgCl_2$ a $144^\circ C$ obtiveram um potencial crítico de $-150 mV_H$.

UHLIG & COCK (1969) notaram que o potencial crítico não está relacionado com o PCL. Sugeriram que ele deve corresponder ao potencial no qual a adsorção do Cl^- ocorre nas imperfeições do vértice da trinca. Somente em potenciais mais nobres que o crítico

esta adsorção seria adequada. Para potenciais mais ativos, o Cl^- seria desorvido. No seu modelo, consideraram que se outros íons estão presentes e por si só não causam a CST, podem competir com o cloreto por sítios disponíveis. Deste modo, o potencial necessário para se atingir a adequada concentração de íons cloreto na dupla camada torna-se mais nobre do que o PCL, ocorrendo por consequência a inibição da CST. Além disto, supõem que o processo da CST ocorre por que os íons cloreto enfraquecem as ligações atômicas ou por que há uma redução da energia superficial permitindo o crescimento da trinca.

LEE & UHLIG (1970) observaram que a influência positiva que o níquel exerce no sentido de inibir a CST estando em concentrações superiores a 45% no aço, está relacionada com o potencial crítico.

Observaram que o potencial crítico tende a se tornar mais nobre que o PCL com a concentração crescente deste elemento. O ponto de interseção ocorreu em aproximadamente 26% de Ni. Explicando o porque deste ponto estar longe dos conhecidos 45%, os autores imputaram o fato à alta pureza das ligas utilizadas ou ao pouco tempo utilizado como limite para o experimento. Também observaram a ausência do potencial crítico para ligas com mais de 49,4% de Ni (provavelmente 45%), sugerindo que estas ligas devem ser imunes por razões estruturais relacionadas por exemplo com a disposição de discordâncias, a baixa solubilidade do nitrogênio ou fatores similares. Esta última conclusão era reforçada pela observação de que uma liga com 20% de Ni e baixo conteúdo de N não trincou mesmo polarizada anodicamente. Aparentemente a razão do potencial crítico tender subir para valores anódicos com o incremento de Ni, deveu-se à menor afinidade do íon cloreto com o níquel antes que com o ferro ou o cromo.

STAEBLE (1971) observou em ligas Fe - Ni que a energia de ativação para a dissolução na solução do níquel da liga, cresce com o aumento da concentração deste elemento. Isto sugere que a corren-

te de pico ao romper-se o filme deve diminuir com o aumento da concentração e portanto, reduzir a quantia de metal dissolvido para cada escalão formado na superfície. Necessitar-se-ia então de um maior potencial para se atingir a mesma corrente de pico.

RIMBERT & PAGETTI (1980) tentaram explicar a existência do potencial crítico baseando-se no critério da carga elétrica mínima (SCULLY, 1975). Este supõe que a propagação de uma trinca só ocorre se houver passagem de uma carga mínima durante um intervalo de tempo t , medido a partir da fratura do filme.

Como este tempo é muito pequeno, costuma-se medir a evolução da corrente com o tempo em um osciloscópio, cuja imagem está esquematizada na figura 12.

Em experimentos feitos usando a raspagem da superfície como meio de se romper o filme, aqueles autores apresentaram uma importante contribuição à compreensão dos fenômenos que acontecem ao ser ultrapassado o potencial crítico em $MgCl_2$ à $30^\circ C$ usando CP sob carga constante.

As medidas de i/λ_m durante um intervalo de 10 ms feitas em potenciais constantes, mostraram que há um valor mínimo para um dado potencial, onde a velocidade de repassivação é máxima. Este potencial coincidiu claramente com o potencial crítico, mV_H .

Uma outra variável também foi utilizada neste trabalho. Sabendo aproximadamente qual era a área nua exposta instantaneamente ao meio corrosivo pelo raspado, os autores definiram a densidade de corrente sobre o metal nú (i_n , como sendo a razão entre i_m e a área nua exposta. A variação deste parâmetro com o potencial mostrou-se sempre ascendente.

A medida da carga elétrica mostrou que esta variável engloba os dois utilizados anteriormente (ver figura 13). Quando o potencial empregado encontra-se abaixo do crítico, a carga mantém-se aproximadamente constante (lmC/cm^2) devido aos efeitos contrários de i/λ_m e i_n . Acima do potencial crítico, a carga começa a crescer devido aos efeitos somados das duas variáveis.

Ainda segundo os autores, as reações químicas correspondentes aos potenciais abaixo do crítico não devem envolver ânions adsorvidos na superfície metálica. Para potencial igual ou acima do crítico, os ânions que foram se adsorvendo atingem uma concentração crítica de modo que começam a catalizar reações de dissolução sobre o metal nú durante a formação do filme, ou promover a redissolução deste. Como segunda alternativa propõem que estes ânions se promoveram alterações físico-químicas das propriedades do filme inicial, provocam o seu crescimento tridimensional de uma maneira catastrófica, fazendo com que a carga elétrica necessária para a passivação do metal seja alta.

Usando a mesma solução, porém inibida com LiI, TALBOT et alii (1978) repetiram os experimentos. Os resultados mostraram que o inibidor modificava a posição relativa do potencial crítico e do PCI, aproximando o último do primeiro. Além disto, houve um aumento da cinética de repassivação e a diminuição da carga para um valor inferior ao da carga mínima.

Os autores imputaram estes resultados ao fato do ânion I^- se adsorver a partir do começo do crescimento da camada protetora, mas não puderam precisar se o efeito proveio de inibição da dissolução anódica ou pela promoção da formação de um filme mais protetor.

7. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Uma vista geral do equipamento montado, com os acessórios necessários ao controle e registro do ensaio pode ser observado na figura 14.

7.1 - A máquina de tração

Para se proceder ao estiramento dos CP com uma velocidade de tração constante montou-se uma máquina simples, com o uso de componentes encontráveis no mercado e de outros construídos especialmente para esta finalidade (projetados pelo Laboratório de Conformação Mecânica).

Partiu-se de uma gaiola rígida, composta por duas travessas paralelas de seção quadrada, separadas pela distância de 30 cm e ligadas entre si por meio de duas barras circulares. Dois furos em cada travessa possibilitavam que duas hastes introduzidas nestes servissem de trilhos sobre os quais a gaiola pudesse deslizar livremente em uma direção. Um eixo rosqueado atravessando uma das travessas da gaiola, prendeu-se na outra extremidade ao centro de uma roda dentada. O conjunto ficou de tal modo montado que, ao girar-se a roda, o eixo rosqueado movendo-se sobre si mesmo arrastava a gaiola num movimento longitudinal ao longo dos trilhos. Um CP, preso entre a outra travessa da gaiola e uma parte rígida e imóvel do sistema, era obrigado desta maneira a deformar-se com uma velocidade proporcional ao movimento circular fornecido à roda dentada.

Adicionou-se a este conjunto um grupo redutor (~390 000:1) e um motor assíncrono de 3/4 HP, 1680 RPM nominal. Todos os redutores e o motor foram ligados rigidamente por conexões metálicas (evitou-se o uso de polias e correias de borracha. O último redutor transmitia o movimento à roda dentada (ver figura 15).

O seguinte sistema foi usado para se prender o CP aos dois batentes de tração da máquina, ao mesmo tempo em que se garantiu a uniaxialidade das tensões durante o ensaio.

Em cada uma das extremidades do CP (provida de rosca) se a-tarraxou uma cabeça de articulação com rótula. O conjunto foi então introduzido num suporte em forma de "U" preso ao batente e atravessado transversalmente por uma haste com seção circular que ficou servindo de ponto de apoio para a rótula. Com a outra extremidade do CP repetiu-se a mesma operação.

O CP preso desta maneira à máquina pode ser observado na figura 16.

Medidas da velocidade de afastamento das mordças indicaram um valor de $0,42 \text{ mm/h} \pm 10\%$ independente da máquina estar funcionando vazia ou tracionando. Deve-se isto ao superdimensionamento do motor que tem o seu momento multiplicado no grupo reductor.

7.2 - A célula de trabalho

A figura 17 mostra o conjunto formado pela célula de vidro especial com paredes de 3 mm de espessura.

O projeto (ver figura 18) foi feito tendo-se em vista a possibilidade de serem feitas trações com temperaturas de até 150°C . Consta de um cilindro de eixo horizontal aberto nas extremidades, provido de uma abertura superior com um bocal para rolha.

Inferiormente é dotada de um tubo em forma de "U". Sobre uma das hastes é enrolada uma resistência elétrica que permite aquecer o líquido contido na célula por efeito de termo sifão. Com a finalidade de impedir perdas de calor para fora, revestiu-se todo este tubo com asbesto.

O aquecimento da resistência controlou-se por meio de um regulador de tensão do tipo "triac" (quando se usava a solução no seu ponto de ebulição) ou, juntando-se ao sistema um relé e um termostato (HARTMANN & BRAUN modelo M1-A) com o termopar colocado exteriormente (quando o líquido aquecido era óleo neutro). Conseguiu-se com isto controlar a temperatura do meio em até $\pm 1^\circ\text{C}$.

As tampas laterais da célula mostraram ser os pontos críti-

cos do sistema pois ao mesmo de garantirem a estanqueidade da célula, deveriam suportar a temperatura do teste e não reagir com o eletrólito. Numa solução de compromisso usou-se como matéria prima o "nylon". Uma ranhura ao longo do contato vidro-rolha proveu-se de um anel de borracha de silicone. A parte interna das tampas em contato com a solução, foi lixada grosseiramente de modo a se obter uma superfície rugosa que recebeu uma cobertura de resina epoxi (ARALDITE). No seu centro fez-se um furo cônico, onde se alojou uma sobre-rolha de borracha macia, portadora de um furo central de 10 mm de diâmetro por onde pudesse passar o CP. Este, recoberto por uma fita de polímero fluorocarbonado apresentou baixo atrito na zona de contato com a sobre-rolha.

Por orifícios existentes na rolha superior da célula permitiu-se a entrada e saída de N_2 purificado para o desarejamento da solução; a passagem de um contra eletrodo de platina; um termómetro; uma ponte salina para o eletrodo de referência e um condensador de refluxo. Este último foi colocado para evitar que a solução fosse concentrando com o tempo pela evaporação do solvente.

Para a leitura do potencial de eletrodo usou-se um sistema de pontes salinas (ver figura 19): a primeira colocada entre a célula de trabalho e um recipiente com a mesma solução, porém à temperatura ambiente; a segunda, desde este ponto até um bequer com uma solução saturada de KCl onde se colocou o eletrodo de calomelano saturado. A segunda ponte estava preenchida com esta mesma solução sob a forma gelatinosa (agár-agár). A extremidade da ponte junto ao CP terminava em capilar de Luggin, a extremidade oposta em tampão de vidro poroso. Um dispositivo central para o seu enchimento completava esta ponte.

Embora uma f.e.m. desconhecida originada do gradiente térmico ao longo das pontes pudesse existir foi desprezada. O eletrodo de referência manteve-se sempre a temperatura ambiente.

7.3 - Registro de dados

7.3.1 - Dados mecânicos

Em essência, o método da BTE consiste de um ensaio de tração. Para o registro de curvas carga-deslocamento projetou-se e se montou uma célula de carga tipo placa circular firmemente engastada para uma força máxima de 10.000 N.

O sinal do desequilíbrio dado por dois braços ativos da ponte de Wheatestone foi injetado num amplificador KRATOS modelo K - 1 provido de saída analógica. O alongamento foi medido por um sistema indutivo preso em uma das travessas em deslocamento. Como unidade amplificadora usou-se o modelo KWS/T-5 da HOTTINGER BALDWIN MESSTECHNICK. Os sinais correspondentes a carga e ao alongamento saídos destas unidades foram graficados no registrador x - y da PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo RECC74. Tomou-se o cuidado de se corrigir o valor da tensão para a área inicial do CP bem como de se retirar da elongação medida a parcela correspondente à deformação da máquina de tração que tinha a sua maior contribuição dada pela célula de carga.

7.3.2 - Dados eletroquímicos

Durante os ensaios, quando não se deixou ao potencial de corrosão livre (PCL) aplicou-se um potencial constante por intermédio do potenciostato WENKING 72 (BANK). O potencial aplicado foi lido em um milivoltímetro digital de alta impedância construído pelo laboratório de Eletrônica.

O PCL ou a corrente necessária para manter um determinado potencial aplicado foram registrados em função do tempo, em alguns casos, simultaneamente com a força por meio do registrador x - t da EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS DO BRASIL modelo RB102.

7.3.3 - Dados metalográficos e fractográficos

Sendo um dos propósitos do método encontrar condições que

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

causassem a CST foi necessária a confirmação desta a posteriori.

Duas técnicas foram empregadas para tanto: metalográfica e fractográfica. Para a primeira usou-se o procedimento de polimento normal. O ataque eletroquímico das amostras foi feito em ácido oxálico a 10% usando-se $1A/cm^2$ durante um minuto. O registro fractográfico foi feito por macrofotografia ótica ou em microscópio eletrônico de varredura (MEV) CAMBRIDGE. Nestes casos nenhum tipo de ataque ou recobrimento foi utilizado.

8. CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

8.1 - O corpo de prova (CP)

Na confecção do CP, o aço empregado foi SAE 304 (VEM A-500 PHOENIX) cuja composição nominal percentual é a seguinte: Cr 18,5; Ni 9,5; C 0,05 máx.; Mn 1,1; Si 0,7. O aço foi testado nas condições de recebimento.

Os CP foram usinados a partir de barras de 11 mm de diâmetro. Uma micrografia transversal da barra revelou sua boa homogeneidade. Os CP podem ser observados na figura 20. Apresentam uma seção central de trabalho reduzida ao diâmetro de $3,60 \text{ mm} \begin{matrix} + 0,05 \\ - 0,0 \end{matrix}$ e comprimento de $21 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Esta região foi lixada com lixa d'água nº 600, desengordurada em acetona e polida em uma solução de 10% de ácido perclórico e 90% de butilcelosolve a 25 V por 5 minutos a temperatura ambiente. Seguiu-se um desengraxe com tricloroetileno, acetona, álcool e lavagem com água destilada. Uma vez secos tiveram as partes que não deveriam entrar em contato com o eletrólito recobertas por resina epoxi. Após 24 horas de espera, por cima desta, colocou-se uma fita de fluorocarbene que permitiu um baixo atrito entre o CP e as tampas da célula de trabalho.

8.2 - Sistemas metal-meio empregados

A maioria dos testes empregou como meio básico uma solução de cloreto de magnésio em água, com ponto de ebulição de 125°C. Esta solução foi escolhida por diversos motivos: grande quantidade de informações sobre a CST de aços inoxidáveis em $MgCl_2$; facilidade na preparação; possibilidade de ser encontrada a CST intergranular em cloretos; melhor solubilidade de sais adicionados do que em soluções mais concentradas.

Na preparação desta, usou-se $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ p. a. e água destilada. Agitando-se lentamente a solução com excesso do sal e mantendo-se a temperatura em 25°C conseguiu-se uma solução saturada com aproximadamente 35% em peso (ponto de ebulição de 126,5°C). A vantagem desta concentração já está em se poder guardar a solução pronta, o que não ocorre em soluções mais concentradas, as quais a temperatura ambiente tendem a precipitar o excesso de sal, devendo ser preparadas somente na hora do uso. O pH desta solução situou-se a temperatura ambiente em 4,7.

Em alguns casos se adicionou $NaNO_3$ na proporção de 2,5% em peso, o que pouco alterou o seu ponto de ebulição. Este foi ajustado em todos os testes para 125°C com a adição de água destilada.

Também se empregou $NaCl$ nas concentrações de 10 e 25% em peso e temperaturas de ebulição de 101 e 107°C respectivamente.

Para a observação das propriedades mecânicas do aço nas temperaturas de trabalho, realizaram-se ensaios em óleo mineral neutro puro (fabricante SCHERING).

Todos os meios acima citados foram agitados e desarejados com nitrogênio purificado.

8.3 - Descrição do experimento

Uma vez estando o CP junto com a célula montado na máquina de tração procedia-se a retirada das folgas mais evidentes. Em seguida, ligava-se o aquecimento esperando-se aproximadamente uma ho-

ra para a solução entrar em ebulição. Neste mesmo tempo, o conjunto célula, CP e garras atingia o equilíbrio térmico. Já aos 50°C o potencial (em casos previstos) era mantido no valor desejado por meio do potenciostato. Ao ser confirmada a estabilidade eletroquímica do CP bem como as condições térmicas do conjunto, o motor era acionado dando início ao experimento.

Após o teste o CP era retirado com a brevidade possível lavado em água corrente, desidratado em acetona e seco em jato de ar quente.

9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

9.1 - Normalização dos testes e avaliação dos CP

Conforme citado anteriormente, uma característica mecânica tem-se revelado de grande sensibilidade na busca de condições metal-meio que provoquem a CST. É ela a energia necessária para se deformar até a ruptura um dado CP, medida normalmente como sendo a área sob a curva tensão-elongamento. É o mesmo parâmetro denominado algumas vezes tenacidade (DIETTER, 1976).

Com a finalidade de se fugir da dificuldade encontrada ao tentar interpretar parâmetros absolutos, preferiu-se a comparação dos resultados com um padrão. Supondo-se que na confecção dos padrões os mesmos erros experimentais se façam presentes, o efeito destes fica então diminuído.

Para esta normalização mediu-se as características mecânicas fornecidas pelo ensaio de tração para o material na mesma temperatura em que os testes seriam feitos, porém na ausência de um meio corrosivo. Este foi substituído por um óleo neutro, desarejado com N_2 .

As figuras 21 e 22 mostram duas curvas tensão-elongamento feitas em óleo para a temperatura de $125^\circ C \pm 2^\circ C$. As respectivas energias por unidade de volume deformado foram 262 e 266 MJ/m³. A média utilizada como norma para esta temperatura foi 264 MJ/m³.

Para se avaliar o grau de conformação a frio que o material apresentava na condição de recebimento, fez-se um ensaio ao ar, a temperatura ambiente de $25^\circ C \pm 5^\circ C$. Obteve-se o valor de 710 MPa para a resistência à tração e 71% para o alongamento uniforme (ver figura 23).

As propriedades mecânicas dos padrões ensaiados a temperatura de $125^\circ C$, apresentaram como valor médio: para a resistência mecânica, 520 MPa e para o alongamento uniforme, 42%.

Os Cp já ensaiados reagiam à presença de um ímã, indicando a possibilidade de ser encontrada martensita.

9.2 - Ensaios em $MgCl_2$ a $125^\circ C$

Para ensaios preliminares em ambiente agressivo, utilizou-se uma solução de $MgCl_2$ com ponto de ebulição de $125^\circ C \pm 1^\circ C$. Com base no trabalho de WINTER et alii (1977) se escolheu um potencial de $-110 mV_H$. Este potencial situou-se 40 mV mais anódico que o potencial crítico encontrado para estes autores. Na escolha deste potencial nenhuma razão especial existiu, simplesmente se desejou um potencial suficientemente anódico, que provocasse o aparecimento da CST.

A baixa energia necessária para fraturar o CP $28 MJ/m^3$ (ver figura 24), a presença de trincas e a pouca redução em área tornaram evidente o fenômeno da CST. Na análise micrográfica pode-se observar com clareza, a presença de trincas transgranulares (ver figura 25). Com o auxílio do microscópio eletrônico confirmou-se o fato. A figura 26 mostra um detalhe da borda. O aspecto geral pode ser observado na figura 27.

Outro ensaio foi feito ao potencial de $-160 mV_H$, 10 mV mais catódico do que o potencial crítico a $144^\circ C$. A alta energia necessária para romper o CP ($273 MJ/m^3$, ver figura 28) e a grande redução em área demonstraram o não aparecimento da CST. A figura 29 mostra um detalhe da borda observado ao MEV. São perfeitamente visíveis os "dimples" característicos da fratura dútil. O aspecto geral deste CP observa-se na figura 30.

Ao ser o CP deixado ao potencial de corrosão livre durante o ensaio (aproximadamente $-140 mV_H$), um valor intermediário de energia por unidade de volume foi alcançado. A curva tensão-elongamento foi como que interrompida na metade do percurso, se comparada ao ensaio anterior (figura 31). O aspecto físico do CP mostra a pouca redução em área bem como a presença de trincas, caracterizan-

do o aparecimento da CST (ver figura 31a).

Nota-se pela observação destes testes que o potencial crítico para o MgCl_2 puro a 125°C situa-se entre -140 e -160 mV_H .

9.3 - Ensaaios em solução de MgCl_2 adicionada de inibidor

9.3.1 - Faixas de potenciais perigosos

Conforme afirmado anteriormente a CST se verifica em uma série de sistemas metal-meio, dentro de uma faixa de potenciais apropriados e diferentes para cada caso. O potencial mais catódico a partir do qual não se verifica mais o aparecimento da CST é dito potencial crítico. Para a sua determinação o método da BTE parece ser muito apropriado. Para se testar esta hipótese, uma série de experimentos foi efetuada.

Sabe-se que o PCL pode se situar ou não dentro desta faixa de potenciais. Ocorrendo o segundo caso diz-se que a CST encontra-se inibida.

Usando testes de carga constante com duração máxima de 200 horas, UHLIG & COOK (1969) determinaram a ação inibidora de adições de mais de 2% de NaNO_3 em MgCl_2 a 130°C .

Adicionando 2,5% de NaNO_3 tentou-se afastar o PCL da faixa de potenciais perigosos para o MgCl_2 a 125°C . Um ensaio de tração nestas condições, ao PCL, confirmou plenamente que se havia atingido o objetivo. A figura 32 mostra a curva tensão-elongamento obtida. O aspecto físico (ver figura 33) e a observação ao MEV (figura 34) confirmam a fratura dútil do espécimen.

O potencial de corrosão manteve-se em aproximadamente -145 mV_H .

Cutros testes semelhantes foram realizados desde -60 mV_H a potenciais progressivamente mais catódicos. As figuras 35, 36, 37, 38, 39 mostram as curvas tensão-elongamento, respectivamente para -60 , -70 , -80 , -90 e -100 mV_H .

Observou-se nesta mesma ordem, um crescente aumento da energia necessária para se romper o CP: 2,3; 3,4; 3,5; 23,1 e 27,9 K μ mm³.

Uma análise da tensão máxima atingida para cada ensaio está graficada em função do potencial na figura 40. O alongamento máximo, também em função do potencial, pode ser observado na figura 41. Por último, a figura 42, mostra a redução em área sofrida pelo CP na estrição.

Da análise dos dois primeiros gráficos se deduz um potencial crítico que não concorda inteiramente com o definido pela redução em área. Este último parâmetro, embora bastante sensível ao fenômeno da CST é prejudicado por dificuldades de medição.

A figura 43 mostra a energia por volume utilizada no processo de fratura em meio corrosivo, normalizada em relação ao mesmo parâmetro em meio inerte. Desta curva emerge claramente o fato de o potencial crítico se localizar entre -90 e -100 mV_H, acima portanto do potencial de corrosão livre.

O aspecto geral dos CP concorda plenamente com esta afirmação (ver figuras 44, 45, 46, 47 e 48). Para os três primeiros potenciais, as trincas são abundantes. Para o quarto, as trincas já não são nítidas e observa-se a presença da estrição. No último potencial, a fratura é completamente dútil. Ao MEV observa-se que a fratura por CST para os potenciais mais anódicos é predominantemente intergranular (figura 49) enquanto que sob potenciais catódicos transgranular (ver figura 50).

9.3.2 - Inibição da propagação de trincas pré-existentes

Uma questão a respeito do efeito inibidor do NaNO₃ permanecia: se o mesmo teria capacidade de inibir trincas já iniciadas.

Usou-se o método da BTE para se obter as trincas iniciais. Para tanto, os CP foram tracionados sob um potencial agressivo (-60 mV_H) até o ponto onde a força alcançando um valor máximo tendesse

a diminuir, indicando o aparecimento das trincas. Para este potencial a força atingia um valor apenas ligeiramente superior ao correspondente à tensão de escoamento. Uma vez isto feito interrompia-se o tracionamento, sem no entanto descarregar a tensão que continuava atuando sobre o CP. Este arranjo, assemelhava-se ao teste de alongação total constante. Pequenas trincas já eram nitidamente visíveis. Em continuação alterava-se o potencial rapidamente e observava-se então o decaimento da força com o tempo, supondo que esta refletiria mais a propagação das trincas iniciais do que o relaxamento natural das tensões por fluência.

Experiências foram realizadas com três potenciais: um, mais ativo do que o crítico, um mais nobre e o último simplesmente o ICL.

O primeiro potencial era o mesmo usado na formação das trincas iniciais, isto é, não se alterava o potencial ao interromper a tração. Em poucas horas ocorreu a fratura do CP.

O segundo potencial usado foi de -100 mV_H (logo acima do potencial crítico).

Para o terceiro experimento, deixou-se o CP ao potencial de corrosão livre.

Os resultados estão resumidos na figura 51. Pode-se observar que tanto para o PCL quanto para o potencial de -100 mV_H o decaimento da força com o tempo foi suspenso após um alívio inicial. Junto está graficada a evolução do PCL com o tempo. Nota-se que este não alcançou mais o valor inicial de -145 mV_H . As trincas presentes na superfície do CP deixado ao PCL, após o ensaio, podem ser observadas nas figuras 52 e 53.

Antes de se interromper o segundo ensaio, depois de passadas 16 horas e em continuação, elevou-se bruscamente o potencial de -100 mV_H para -60 mV_H . A conseguinte queda da força com o tempo, indicou que as trincas recomeçavam a crescer. Ao voltar-se ao potencial inicial este valor tendia a uma constante, indicando que o processo se detinha. Novas tentativas tiveram efeitos semelhantes.

O experimento pode ser observado na figura 54.

9.3.3 - Comportamento da corrente durante a tração

Um metal que apresenta a passividade em um determinado meio encontra-se recoberto por um filme de natureza não totalmente definida que o protege satisfatoriamente de uma posterior dissolução. Ao romper-se mecanicamente este filme, reações anódicas ocorrem sobre a superfície nua do metal, que tanto podem levar à reconstrução do filme destruído (repassivação) quanto a dissolução do metal no meio.

Os elétrons fornecidos por estes dois tipos de reações são consumidos por reações catódicas que correspondem à redução de espécies diversas, normalmente íons hidrogênio, oxigênio e outros.

Na ausência de fonte ou sumidouro de corrente externa, o sistema assim formado possui um potencial dito de corrosão onde as diversas reações encontram-se perfeitamente balanceadas, de modo que os elétrons fornecidos e consumidos são todos oriundos das reações que ocorrem na interfase metal-meio.

Quando se polariza a superfície metálica impondo-se um potencial diferente do potencial de corrosão, há um desbalanceamento entre as reações que pode ser conseguido pelo incremento artificial, seja da parcela de oxidação (corrosão e passivação) ou seja da parcela de redução (redução dos íons disponíveis) através do uso de um eletrodo auxiliar por meio de um potenciostato.

Ao deformar-se mecanicamente um CP enquanto submetido a um potencial que se sabe estar entre os que provocam a sua passividade, pode-se romper o filme que o protege desencadeando-se os fatos descritos acima.

A leitura da corrente necessária para se manter o sistema no potencial desejado pode dar uma idéia quantitativa da diferença entre as correntes anódicas e catódicas que circulam sobre o metal. Uma quantificação absoluta de uma destas correntes não é possível,

pois uma parte dela é compensada pelas próprias reações de redução que ocorrem sobre o metal, não circulando portanto através do potenciostato.

As correntes registradas para vários potenciais aplicados enquanto se procedeu ao estiramento dinâmico do CP podem ser vistas na figura 55. Para o potencial de -110 mV_H a solução era MgCl_2 pura. Para os potenciais de -60 , -70 , -80 e -90 mV_H a solução estava adicionada de 2,5% de NaNO_3 .

9.4 - Ensaio em solução de NaCl a 101 e 107°C

Experiências realizadas utilizando-se soluções de NaCl desarejadas, nas concentrações de 10 e 25% em peso, nas temperaturas de ebulição de 101 e 107°C respectivamente, não mostraram resultados tão nítidos como os observados em presença de MgCl_2 .

Ensaio de tração foram realizados em soluções com 10% do sal para três condições: a primeira, sem nenhuma adição à solução, a segunda, com adição de HCl até o pH 1 e a terceira com a adição de 1% de NaNO_2 (agente oxidante).

Para a primeira e a terceira condição, os resultados foram praticamente idênticos. A segunda teve um alongamento uniforme 10% maior, semelhante ao encontrado em óleo a 101°C.

Uma segunda série de ensaios foi feita, em solução com 25% de NaCl, sob condições semelhantes a anterior (diferindo somente no pH da solução ácida, neste caso, com o valor 4).

Os resultados foram semelhantes entre si e idênticos aos obtidos para a solução de 10% de NaCl neutra.

Da análise dos CP, notou-se que apenas o ensaiado em solução com 10% de NaCl neutra apresentou trincas. Estas localizaram-se ou na zona de aumento de seção do CP (entre a região útil e a região de seção original) ou na própria seção reduzida, porém distante da área de estrição localizada. Micrografias podem ser observadas na figura 56, correspondendo ao primeiro caso e na figura 57 cor-

respondendo ao segundo. Observações feitas com o MEV mostraram que o aspecto superficial das trincas não permite que se as confundam com pites (ver figura 58).

10. DISCUSSÃO

10.1 - O grau de conformação a frio dos corpos de prova (CP)

Supos-se que o material de que foram feitos os CP tivesse sofrido um baixo grau de conformação mecânica a frio com o intuito de lhes ser adicionada resistência, pois sabe-se que os aços inoxidáveis são normalmente fornecidos com tratamento térmico de solubilização para se garantir que estejam livres de carbonetos característicos dos processos de solubilização.

Comparando-se o resultado obtido para a resistência a tração (71 Kg/mm^2) à temperatura ambiente com os valores da figura 59 pode-se esperar que o material tenha sofrido 10% de trabalho a frio.

A análise desses resultados não está no entanto em perfeito acordo com os resultados obtidos por SERRIANO & ALMEIDA (1974), que utilizando o mesmo material, recozido, com CP de 4 mm de diâmetro por 23 mm de comprimento, em ensaios de tração com taxa de alongamento de $3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ obtiveram para a resistência mecânica o valor de 75 a 79 Kg/mm^2 e alongação uniforme de 78% para a temperatura ambiente (valores aproximados).

Estes resultados, se transportados à figura 59 indicam para estes CP valores de conformação a frio que não condizem com a situação inicial de recozimento relatada por estes autores. Concluiu-se que os valores desta figura obtidos pela utilização de ensaios de tração sob outras condições, não possuem identidade com os presentes resultados.

Do trabalho citado anteriormente, pela interpolação entre 100 e 150°C obtém-se na temperatura de 125°C o valor de 51 Kg/mm^2 para a resistência mecânica e 54% para a alongação uniforme.

Em conformidade com estes resultados, deve-se concluir que o material apresentava uma quantia de trabalho a frio muito pequena. Além disto, para o tipo de testes a que ele se destinava, este fator não deveria ser fundamental pois, segundo UHLIG & COOK (1969), a inibição da corrosão-sob-tensão (CST) ocasionada pela presença

de um dado sal na solução de $MgCl_2$, não era modificada pelo grau de conformação mecânica apresentada pelos CP.

10.2 - Testes em solução de $MgCl_2$

A exemplo do que UHLIG & COCK (1969) observaram ao estudarem o comportamento do aço inoxidável austenítico tipo 18-8 em um meio semelhante, obteve-se no presente trabalho a nítida evidência da existência de faixas de potenciais perigosos (onde há possibilidade de ocorrência da CST para o material), limitadas no seu lado mais catódico por um potencial dito crítico.

Do mesmo modo observou-se que o potencial crítico não estava relacionado com o potencial de corrosão livre (PCL), podendo situar-se em regiões mais catódicas do que o último.

Os ensaios preliminares feitos com solução aquosa de $MgCl_2$ pura, mostraram que o material ao PCL (aproximadamente -140 mV_H) era susceptível à CST. Está pois este potencial, dentro da faixa de potenciais perigosos de modo que o potencial crítico deve se situar em um valor mais catódico. Um outro ensaio a -160 mV_H confinou o potencial crítico entre estes dois valores pois apresentou como resultado do teste uma fratura caracteristicamente dútil.

Este valor é perfeitamente comparável ao valor encontrado por UHLIG & COCK (1969) de -145 mV_H para o potencial crítico, ao realizarem testes de carga constante com limite de tempo de 100 horas em $MgCl_2$ a 130°C , o que demonstra a validade dos ensaios de tração para este tipo de teste.

WINTER et alii (1977) apesar de se utilizarem de solução de $MgCl_2$ a 144°C , por meio do método da BTE, com taxa de alongamento de $1,08 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$, obtiveram o valor de -150 mV_H , similar ao resultado obtido no presente trabalho. Para esta análise, os autores empregaram como parâmetro a energia por volume de material deformado.

O presente valor ainda é ligeiramente inferior ao citado por MOM et alii (1979), de pouco menos de -135 mV_H , encontrado ao efe-

tuarem medidas de alongação à ruptura com o método da BTE em MgCl_2 a 123°C (porém com concentração de 35,5%) com taxa de alongamento de $6,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Talvez a falta de coerência deste último dado com os anteriores possa ser explicada pelo tipo de variável utilizada na obtenção do resultado, embora não seja esta a opinião expressa daqueles autores.

10.3 - Testes em MgCl_2 adicionado de NaNO_3

10.3.1 - Análise dos potenciais perigosos

Pela análise da energia por volume deformado obteve-se para o potencial crítico um valor entre -90 e -100 mV_H para esta solução adicionada de inibidor (2,5% de NaNO_3).

Uma das metas a ser alcançada por este trabalho era a comparação deste índice de susceptibilidade à CST, com o obtido por testes feitos com carga constante em condições de meio e material semelhantes. Dos resultados de UHLIG & COOK (1969) que obtiveram para o potencial crítico o valor de -90 mV_H com 2% de NaNO_3 , obtem-se uma correlação válida. Apesar de serem ambos testes baseados em princípios tão diversos, a mesma tendência é observada. Deve-se levar em conta nesta análise o fato de que estes autores encontraram ser a adição de 2% de NaNO_3 insuficiente para inibir a CST, enquanto que MOM et alii (1979) em ensaios com o método da BTE, com taxa de alongamento de $6,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ em MgCl_2 a 123°C (35,5%) relataram a necessidade de se ter presente na solução apenas 0,6% de NaNO_3 .

Aparentemente para esta solução, o potencial de corrosão sofreria em maior grau a influência de outros fatores, enquanto que o potencial crítico se relacionaria preferencialmente com a concentração de NaNO_3 . Infelizmente, há falta de dados para que se possa confirmar ou descartar esta hipótese. É no entanto, revelador o fato de que o PCL citado em diversos trabalhos, para a so-

lução de $MgCl_2$ pura a $130^\circ C$, seja muito diferente do mostrado na figura 11, de $-110 mV_H$ (para o aço inoxidável 18-8 com 36% de conformação a frio). Em outro trabalho, LEE & UHLIG (1970) mostram o valor aproximado de $-130 mV_H$, DANIELS (1979) cita $-135 mV_H$, e no presente trabalho encontrou-se $-140 mV_H$. Além disto, STAEBLE et alii (1970) relataram que para CP sob carga constante, pequenas adições de $NaNO_3$ na solução de $MgCl_2$ a $154^\circ C$ baixaram levemente o PCL, aumentando o tempo de vida das amostras.

Concordando com este fato, a adição de 2,5% de $NaNO_3$ diminuiu o PCL de -140 para $-145 mV_H$, como pode ser observado nos resultados experimentais. Ao contrário, UHLIG & COCK (1969) mostram um aumento deste valor com a adição de $NaNO_3$.

10.3.2 - Propagação e morfologia das trincas

Usando CP pré-trincados por fadiga do aço SAE 304 em $MgCl_2$ a 144 a $130^\circ C$, LEFAKIS & ROSTCKER (1977) bem como SPEIDEL (1977) mostraram que devido ao baixo valor de K_{I0ST} , trincas de décimos de milímetros já eram suficientes para que à tensão de escoamento, o fator K_I no vértice da trinca ultrapassasse aquele limite iniciando assim a propagação desta.

À exemplo destes autores, verificou-se que as pequenas trincas provocadas pela tração de CP com o método da BTE, quando este era mantido em deformação total constante, foram suficientes para provocarem a sua fratura sob o potencial anódico de $-60 mV_H$ em $MgCl_2$ adicionada de $MgCl_2$ a $125^\circ C$.

A capacidade de inibir a propagação das trincas já existentes, apresentada tanto pela adição de 2,5% de $NaNO_3$ à solução bem como pela polarização do espécimen a potenciais mais ativos do que o crítico (ainda que anódicos em relação ao PCL) demonstra bem a interação que existe entre os fatores eletroquímicos e os fornecidos pela análise linear da mecânica da fratura elástica, mais conhecida como mecânica da fratura.

É de supor-se que o valor alcançado pelo ICL para o CP pré-trincado a -60 mV_H e abandonado ao potencial de corrosão poderia dever-se aos produtos de corrosão existentes no interior da trinca, observáveis a olho nú.

Na literatura não se relatam casos com os quais se possa comparar os resultados deste tipo de experimento.

Uma palavra final deve ser dita com respeito à morfologia das trincas. De um modo geral, para o SAE 304 em solução de MgCl_2 esta varia com a alteração de diversos parâmetros tais como a temperatura, a taxa de alongamento, a concentração do sal e a tensão.

Resultados reportados por vários autores divergem quando a fratura se dá em temperaturas não muito elevadas. STAIDER & DUQUETTE (1977) observaram somente fratura intergranular em temperaturas menores que 135°C .

OKADA et alii (1971) verificaram a fratura mista do SAE 304 a 125°C com maior evidência de trincas intergranulares a 115°C . DANIELS (1979) observou o comportamento da morfologia a 130°C em relação ao potencial aplicado. Concluiu que em ensaios de tração com velocidades de $0,036$ e $0,36 \text{ mm/h}$ a fratura era transgranular sob potenciais anódicos e intergranular para potenciais catódicos.

A exemplo deste autor observou-se a presença de trincas transgranulares para o potencial de -110 mV_H , bastante anódico em relação ao potencial de corrosão de -140 mV_H . A adição de $2,5\%$ de NaNO_3 à solução modificou a morfologia da fratura. As trincas sob potencial anódico de -60 mV_H ($\text{PCI} = -145 \text{ mV}_H$) mostraram-se na sua maioria intergranulares. Nesta mesma solução porém, CP polarizados ao potencial crítico de -90 mV_H fraturaram apresentando novamente trincas transgranulares.

De maneira semelhante OKADA et alii (1972) notaram que a adição de $0,5\%$ de NaNO_3 à solução de MgCl_2 a 143°C modificou a morfologia da fratura de transgranular para intergranular, não fazendo porém referência ao potencial. Relataram ainda que a fratura intergranular se deveria às condições de meio ambiente pouco cor-

rosivo como: baixa temperatura ou insuficiente suprimento de ânions agressivos (cloreto) para o vértice da trinca.

Partindo-se desta premissa de que a adição de NaNO_3 à solução tem como consequência amenizar as condições agressivas do meio ambiente, seria de esperar a presença de trincas intergranulares. Restaria no entanto saber a razão da fratura transgranular sob potenciais próximos ao potencial crítico. Sob estas condições, observa-se que tanto a deformação quanto a tensão no momento de ruptura, se situam em valores altos. Ao ser formulada uma hipótese talvez se devesse levar isto em consideração.

10.3.3 - Correntes em potenciais maiores do que o crítico

Imaginando-se que a taxa de destruição de certos pontos do filme passivo seja aproximadamente constante com o tempo (desde que o filme seja suficientemente frágil e se rompa a cada escalão de deslizamento que ocorra na superfície), pelo valor da corrente anódica pode-se avaliar o grau de dificuldade com que ocorre a repassivação do metal. Ocorrendo a repassivação facilmente, esta corrente tende a manter-se em níveis baixos. Caso contrário, o metal tende a dissolver-se com o tempo ocasionando a manutenção de um alto valor, ou o seu aumento com o tempo.

Pode-se pensar que esta corrente é originada pela integração de pequenas correntes resultantes de cada uma das rupturas do filme, pela emergência de discordâncias na superfície metálica. Há a necessidade da passagem de uma carga elétrica mínima durante um certo tempo, para que se observe o aparecimento da CST.

Nota-se no presente experimento uma tendência à diminuição dos valores da corrente para potenciais progressivamente mais ativos, mostrando que a repassivação tende a ocorrer com maior facilidade em potenciais menos nobres.

É interessante notar-se que duas curvas mostraram o mesmo comportamento geral, com valores semelhantes de corrente para o

mesmo tempo. Foram elas feitas uma a -110 mV_H em MgCl_2 puro e a outra a -60 mV_H em MgCl_2 adicionado de NaNO_3 . Em relação ao PCL situam-se respectivamente a 30 e 85 mV mais ativos. Ambas estão porém afastadas igualmente de 40 mV do potencial crítico.

Do conjunto destas informações evidencia-se a importância do potencial crítico em detrimento do PCL como elemento de destaque entre as variáveis eletroquímicas.

Quanto à cinética de repassivação, parece estar ela em conformidade com o relatado por STAEBLE (1971) para misturas de H_2SO_4 e HNO_3 . Utilizando-se de eletrodos em rápido estiramento, este autor em ensaios de curta duração mostrou o aceleramento que o íon NO_3^- provoca na repassivação tomando como parâmetro o tempo gasto para a corrente atingir de novo o valor observado antes da deformação.

O resultado geral da aceleração da cinética de repassivação seria a redução da carga elétrica utilizada nas reações eletroquímicas para um valor menor do que o mínimo necessário (atingido por volta do potencial crítico), com a conseqüente inibição do processo de fratura por CST.

Deve-se acrescentar que a partir dos dados colhidos não se pode explicar o mecanismo pelo qual o íon nitrato atuou.

10.4 - Ensaios com solução de NaCl

As fraturas claramente dúteis dos CP ensaiados em NaCl a quente trazem evidências de que a taxa de alongamento utilizada esteve possivelmente acima da faixa crítica de velocidades de deformação, para que pudesse ser visualizada a susceptibilidade à CST.

O fato de serem encontradas trincas na região onde o CP aumentava de seção, portanto fora do volume principal em deformação também confirmaria esta hipótese. É sabido que nesta região a presença de trincas sobre o próprio CP, mas fora da região de estrição demonstraram que estas trincas nuclearam após o início desta, pois é de se esperar que trincas provoquem uma redução da se-

ção transversal e um conseqüente aumento da tensão na zona em que se situam. Desta maneira tendem a provocar a fratura sobre si mesmas. Como a estrição ocorreu em um outro ponto qualquer, ocasionou neste mesmo ponto uma concentração da elongação, diminuindo a taxa de elongação sobre o restante do CP até ser atingida a faixa das taxas de elongação críticas para este sistema. Só então estas trincas devem ter sido nucleadas e começaram a se propagar.

Esta análise está de acordo com os resultados obtidos por DANIELS (1979), que usando o método da BTE em soluções neutras de NaCl relatou a necessidade de serem usadas velocidades da ordem de $3,6 \times 10^{-3}$ e $3,24 \times 10^{-4}$ mm/h respectivamente em 20 e 10% de concentração do sal, para evidenciar o aparecimento de trincas de CST. Estes valores são muito menores que a velocidade nominal de 0,42 mm/h (taxa de alongamento: $5,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) utilizada no presente trabalho.

Mesmo para soluções ácidas, ao contrário do que HERBSLIEB (1979) relatou para ensaios feitos com CP sob carga constante, não se obteve maior facilidade na identificação do fenômeno da CST.

11. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e dentro das condições em que foram desenvolvidos os testes, conclui-se que:

1. Testes feitos com o método de tração com baixa taxa de alongamento nos permitem verificar facilmente qual a faixa de potenciais perigosos para um determinado sistema metal-meio no qual ocorre a corrosão-sob-tensão, desde que a taxa de alongamento se encontre dentro da faixa crítica. A boa correlação encontrada na confrontação de resultados do presente experimento (taxa de elongação de $5,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) com outro tipo de ensaio, porém em condições ambientais semelhantes, permite concluir-se que este método possui suficiente força de afirmação para ser utilizado neste tipo de trabalho.

2. O parâmetro que apresentou a melhor sensibilidade na caracterização do potencial crítico foi a energia por unidade de volume deformado.

3. Os potenciais críticos para o SAE 304 em solução de MgCl_2 fervendo a 125°C encontram-se entre -145 e -160 mV_H para a solução pura e entre -90 e -100 mV_H para a solução adicionada de 2,5% de NaNO_3 . A corrosão-sob-tensão (CST) apresenta-se no último caso inibida para o potencial de corrosão livre.

4. A morfologia da fratura por CST para potenciais anódicos mostra-se: transgranular para a solução de MgCl_2 pura e predominantemente intergranular quando adicionada de NaNO_3 .

5. A adição de 2,5% de NaNO_3 inibe a propagação de trincas já iniciadas, nas condições testadas.

6. A taxa de elongação utilizada encontra-se acima da faixa crítica para o SAE 304 em soluções neutras de 10 e 25% de NaCl .

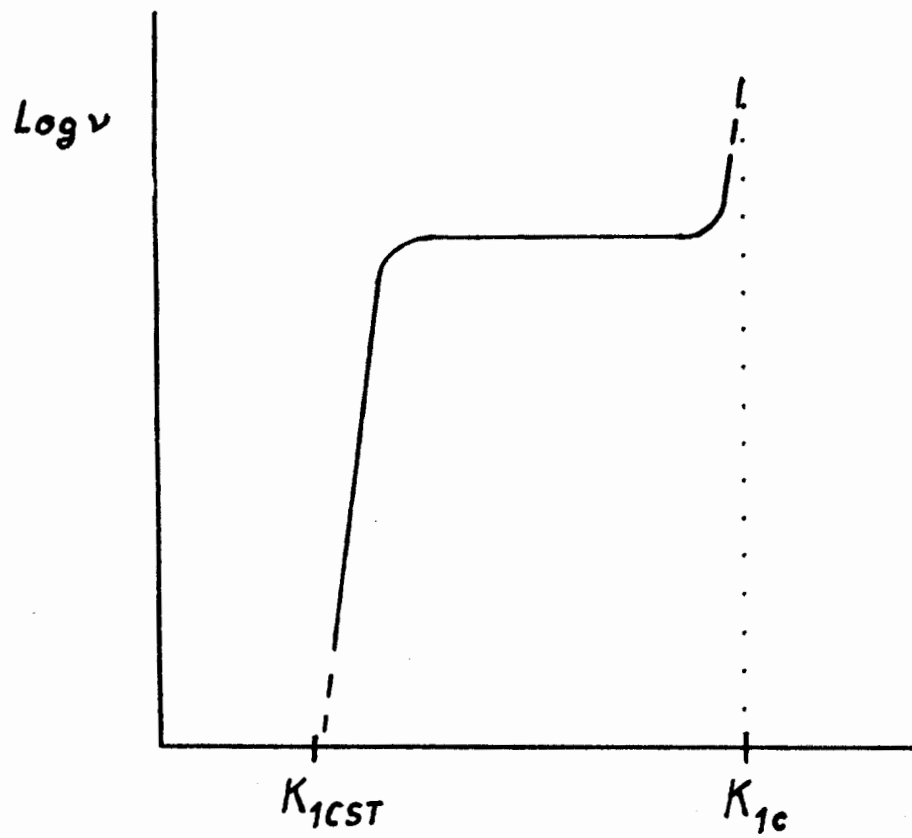


Fig.1. Velocidade de propagação da trinca x fator intensidade de tensão (SCULLY, 1979).

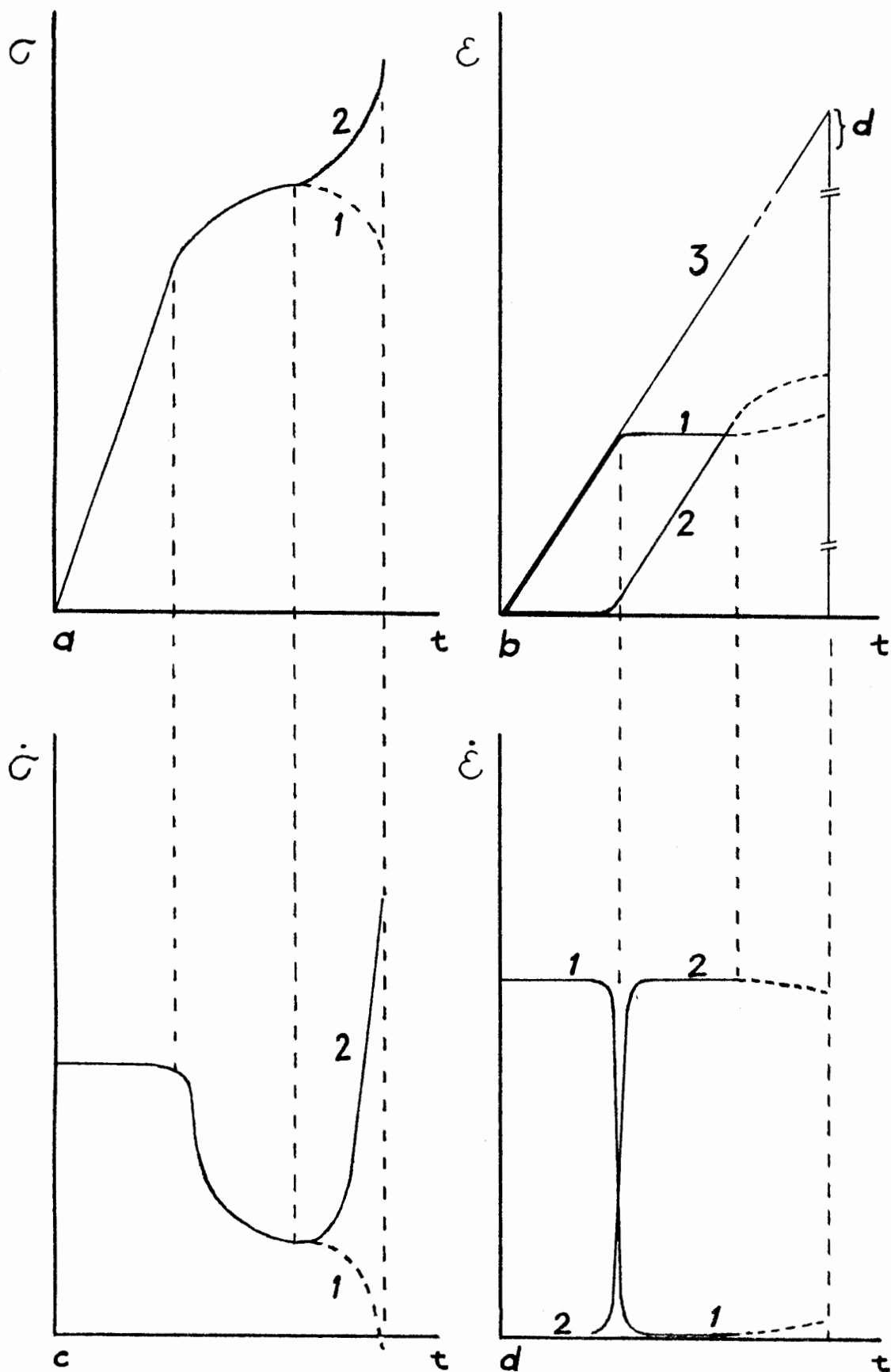


Fig.2. Variação da tensão (σ), alongação (ϵ), taxa de tensionamento ($\dot{\sigma}$) e taxa de alongação ($\dot{\epsilon}$) em função do tempo. (VCGT, 1978).

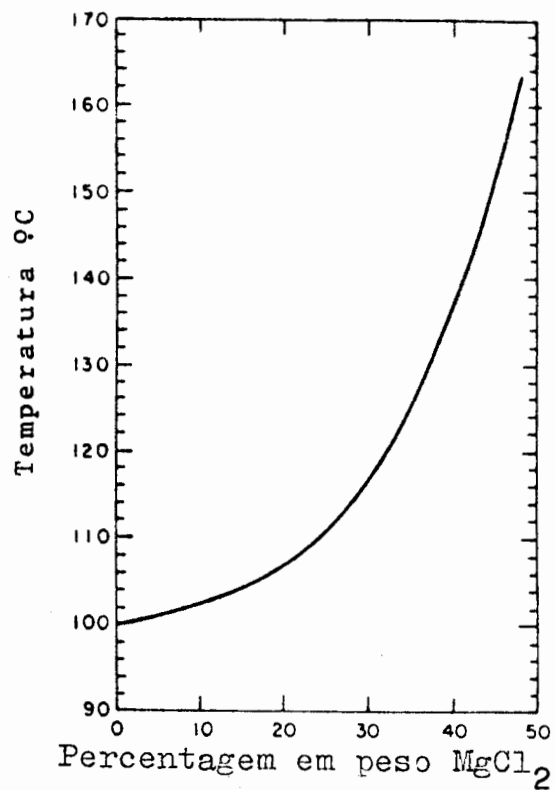


Fig.3. Temperatura de ebulição das soluções aquosas de MgCl₂ em função da concentração de MgCl₂ (CASALES, 1967).

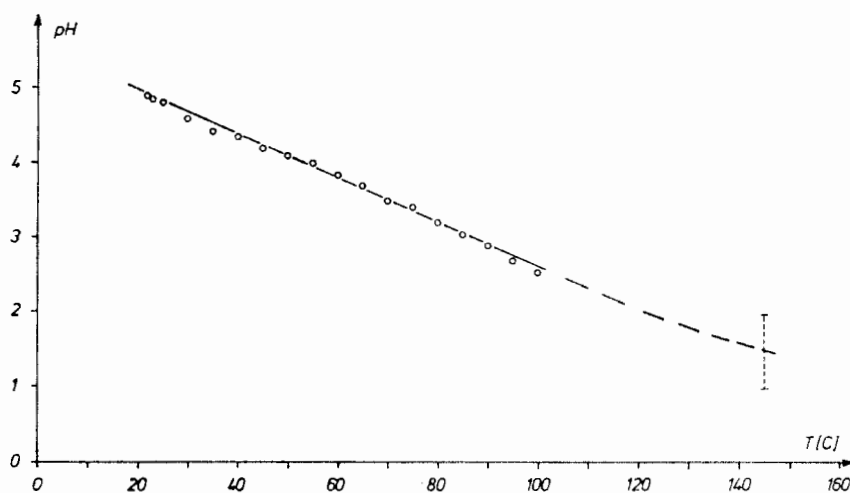


Fig.4. Variação do pH da solução saturada de MgCl₂ em função da temperatura (RIECKE, 1978).

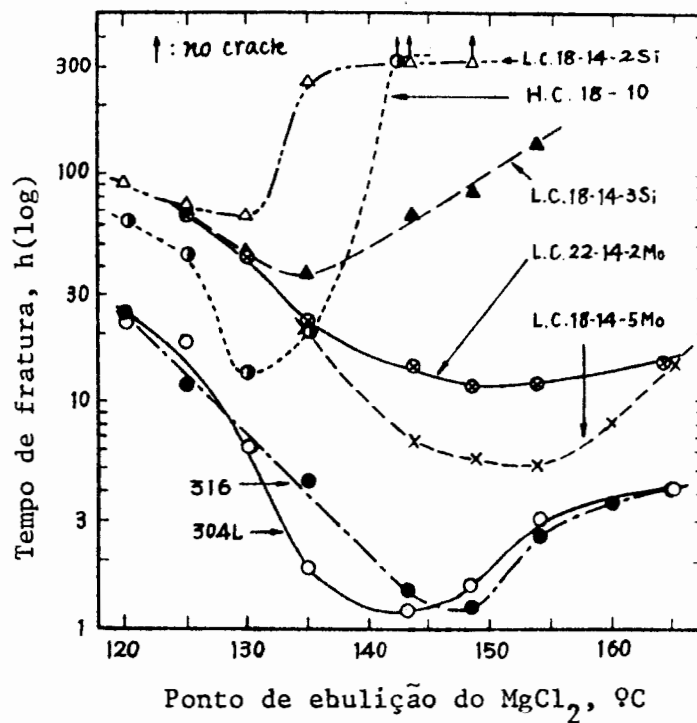


Fig. 5. Tempo de vida para várias ligas em função da temperatura T (concentração), da solução de MgCl₂ (ITC & YOSHINO, 1972)

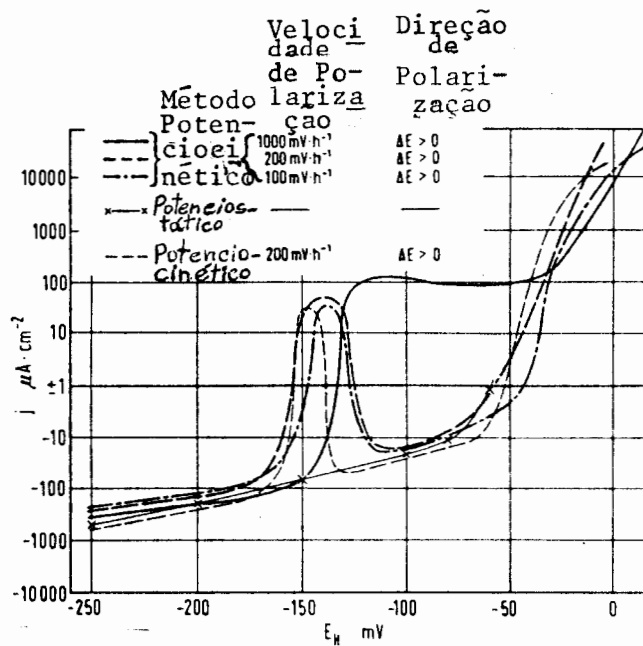


Fig. 6. Curvas de polarização do aço inoxidável 18-8 em MgCl₂ a 144 °C (BRAUNS & TERNES, 1968).

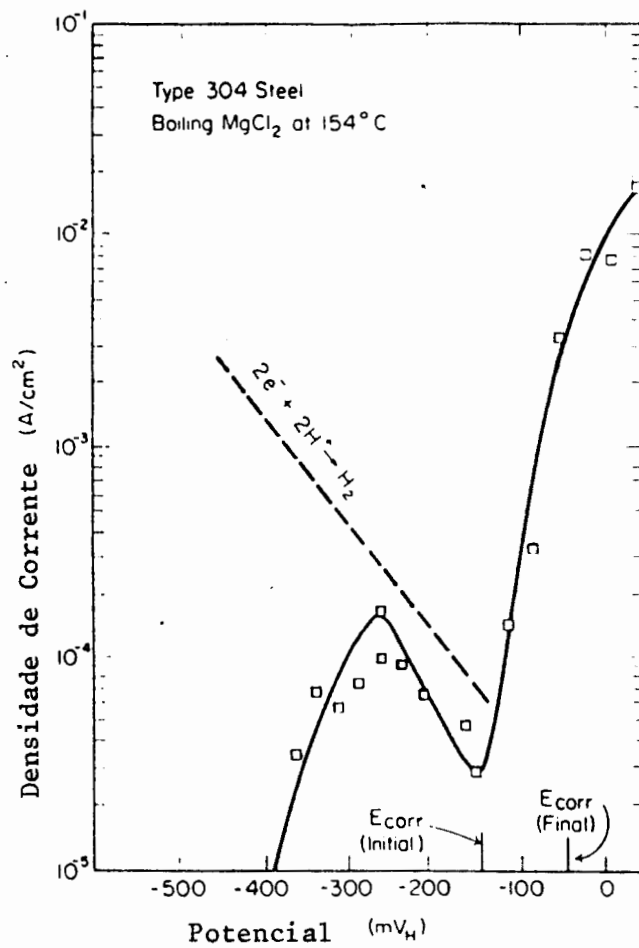


Fig.7. Curva de polarização "verdadeira" para o SAE 304 em MgCl₂ a 154°C determinada pela análise da solução para o conteúdo de Fe, Cr e Ni. Também está mostrada a redução do íon hidrogênio (STÄHLE, 1971).

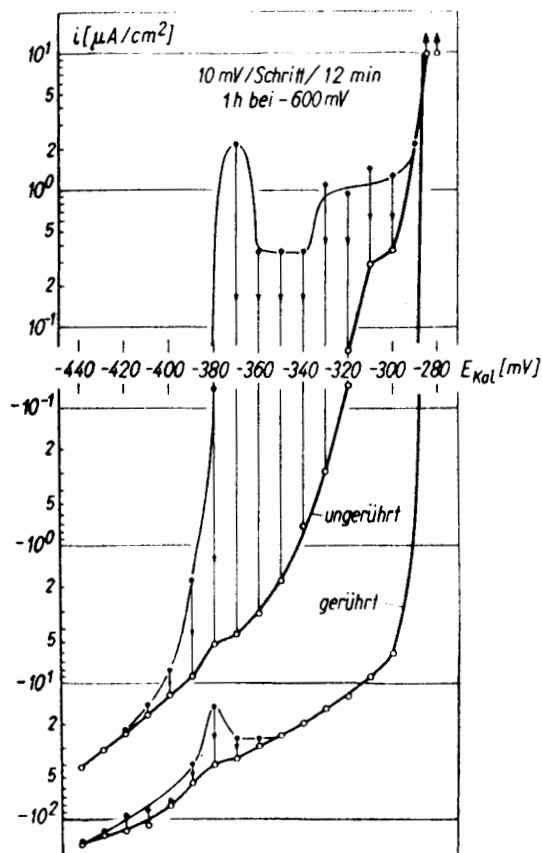


Fig.8. Curva de polarização do aço inoxidável 18-8 em MgCl₂ a 154°C (STICHEL, 1975).

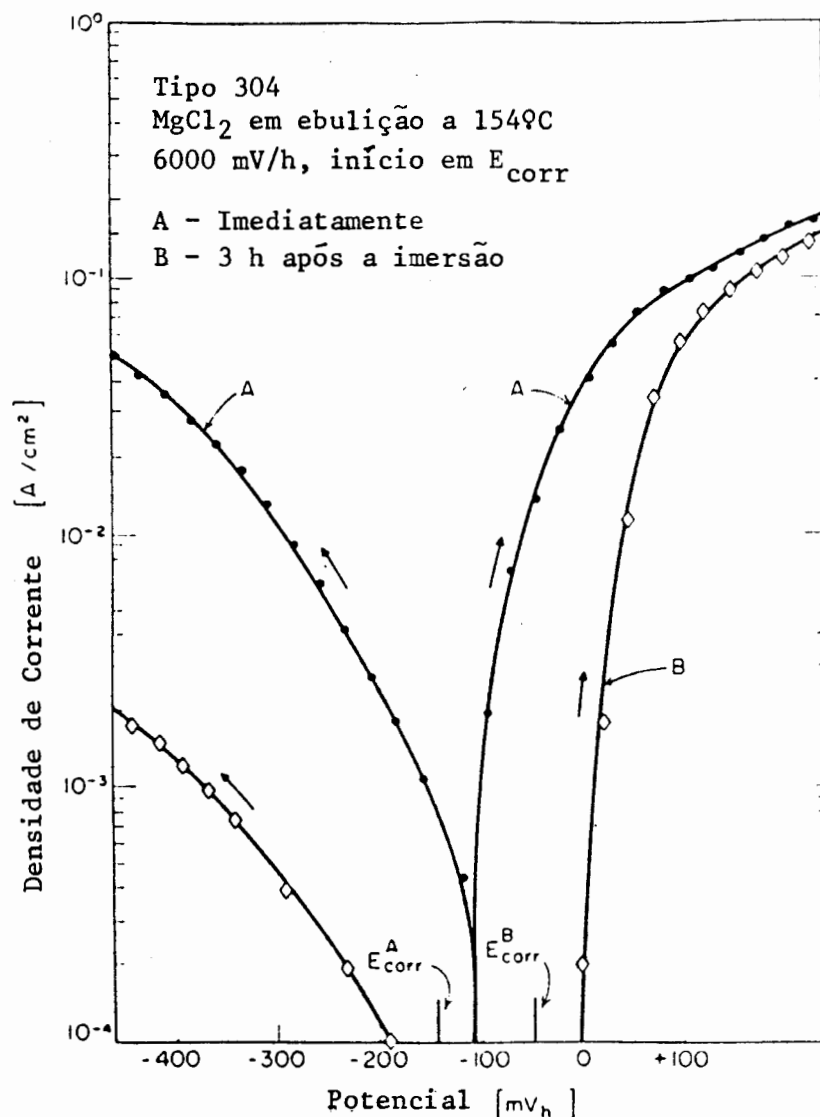


Fig.9. Curvas de polarização do SAE 304 em MgCl₂ a 154°C feitas de imediato e após 3 horas de imersão na solução (STAEHLE, 1971).

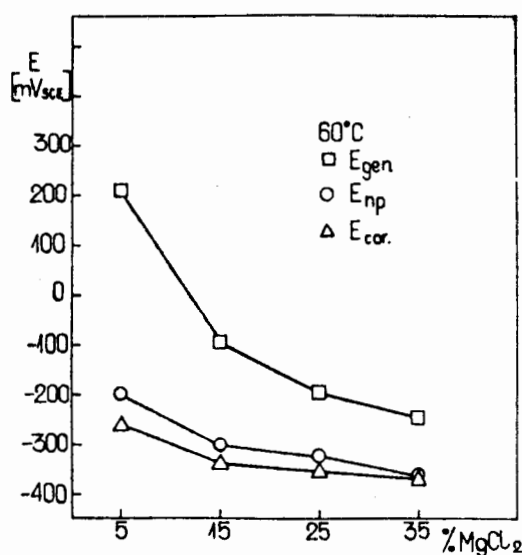


Fig.10. Relação entre o potencial de corrosão livre (E_{cor}), o potencial de nucleação de pites (E_{np}), o potencial de corrosão generalizada (E_{gen}) e a concentração de MgCl₂ para a temperatura de 60°C (SZKLARSKA-SMIAŁOWSKA & GUST, 1979).

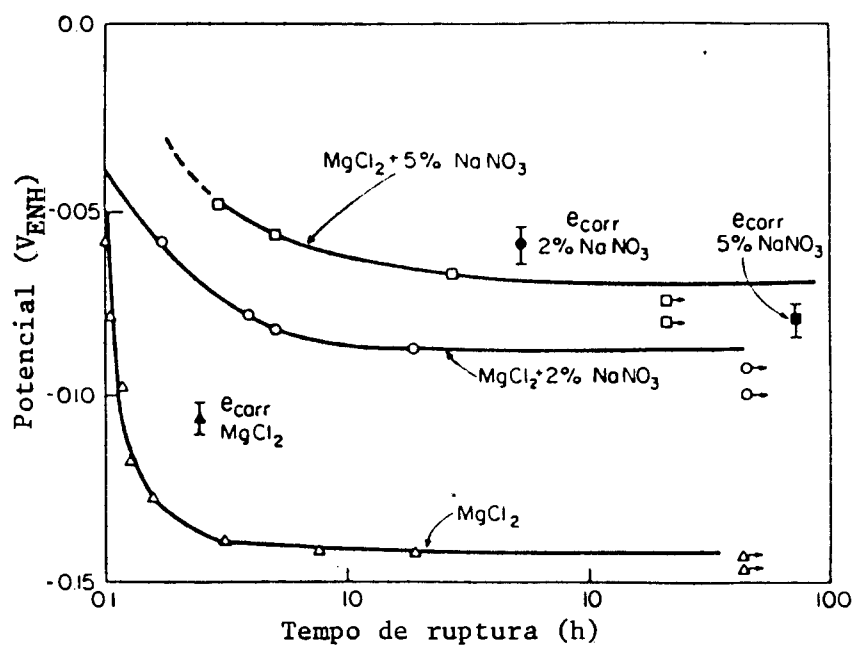


Fig.11. Efeito do potencial sobre o tempo de vida do aço inoxidável 18-8 conformado a frio em solução de $MgCl_2$ a $130^\circ C$ com e sem adição de $NaNO_3$ (UHLIG & COCK, 1969)

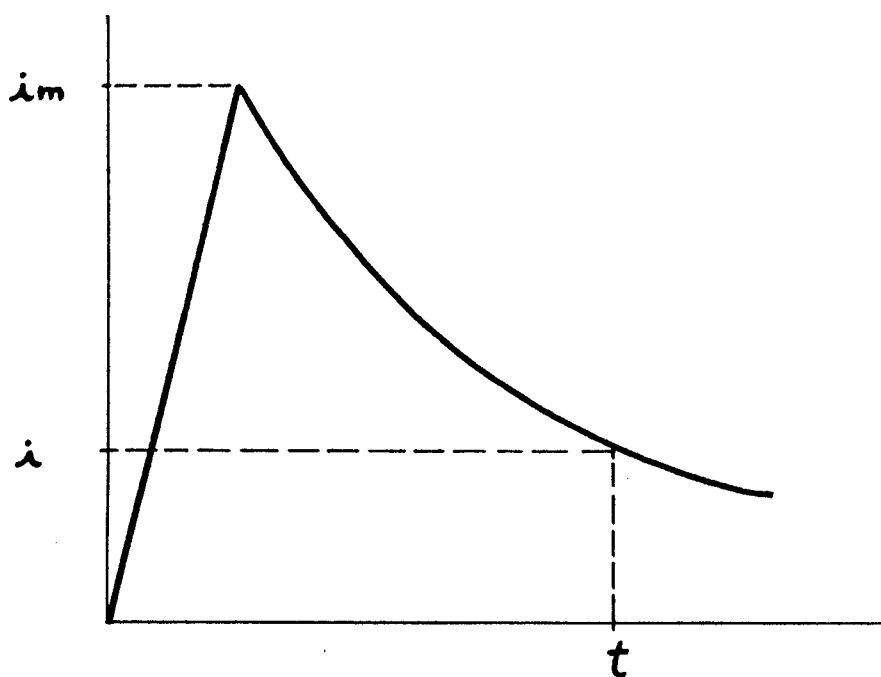


Fig.12. Parâmetros utilizados na técnica de raspagem: corrente máxima (i_m) e corrente a um tempo t (i) (RIMBERT & PAGETTI, 1980).

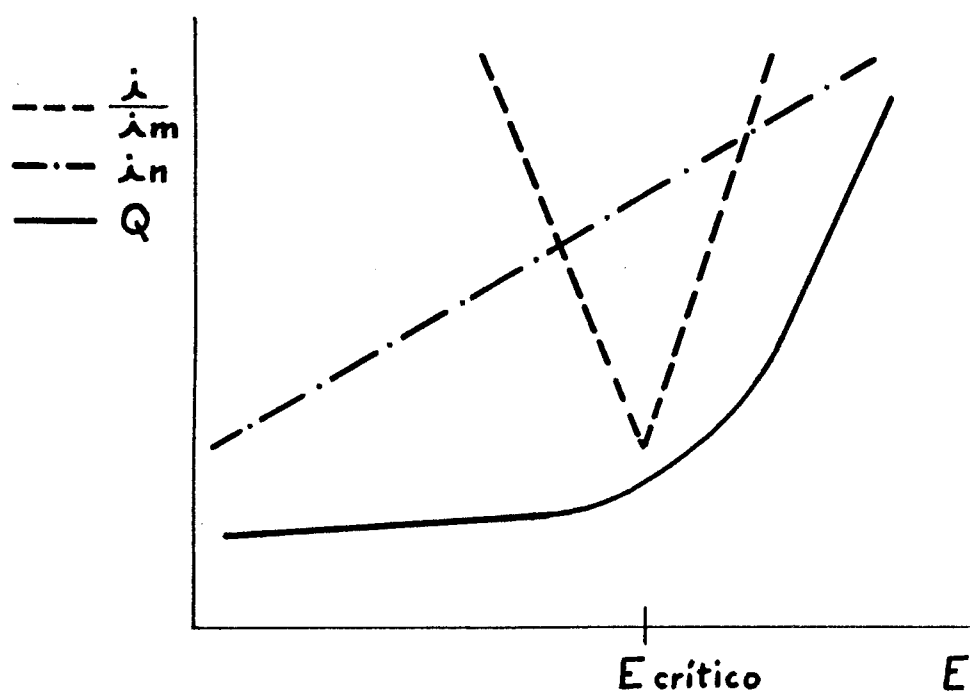


Fig.13. Relações entre o parâmetro i/i_m , a densidade de corrente sobre o metal nú (i_n) e a carga elétrica que flui no tempo t (Q), com o potencial. Também está mostrado o potencial crítico (RIMBERT & PAGETTI, 1980).

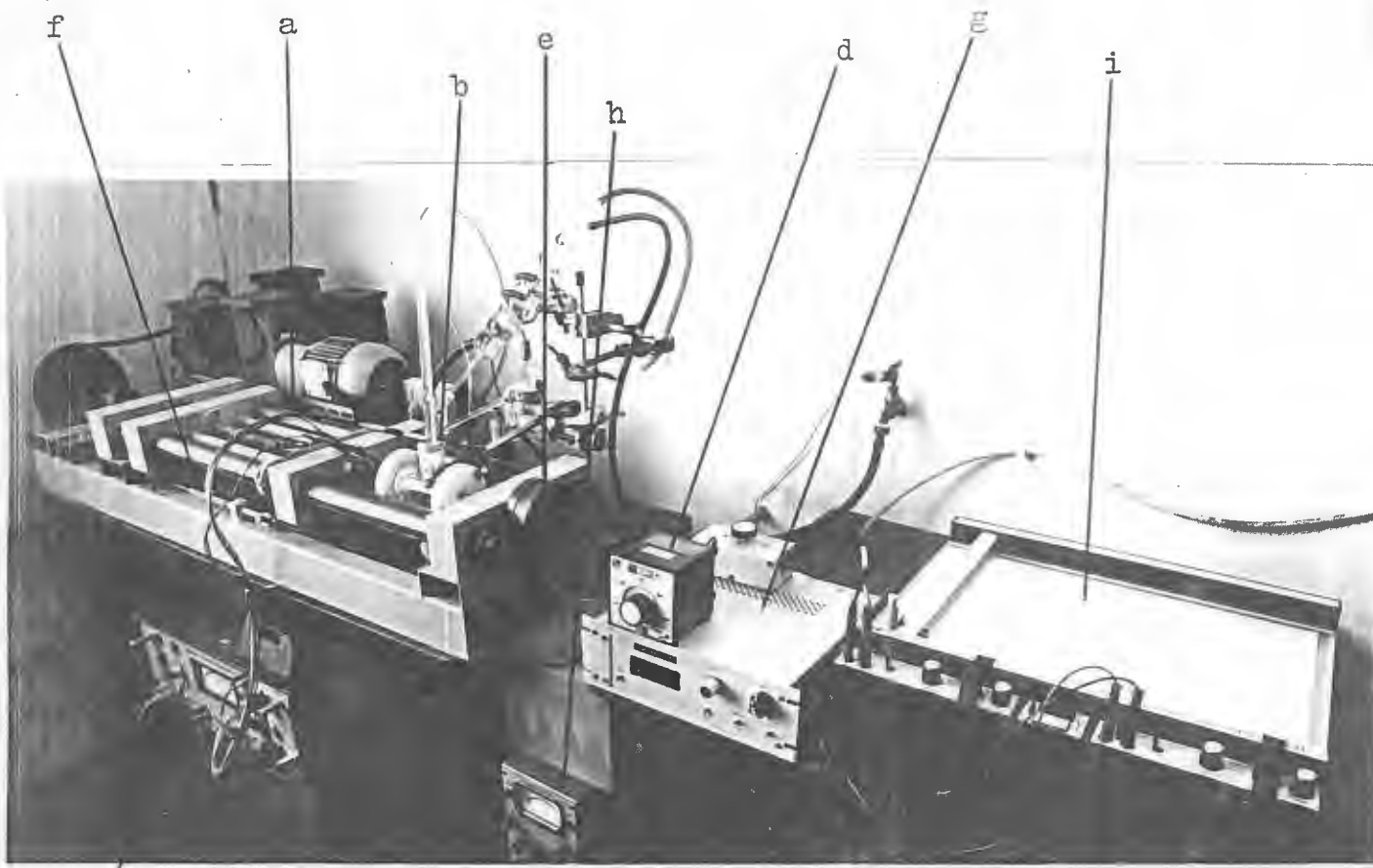


Fig.14. Vista geral do equipamento utilizado

c

- a- Máquina de tração
- b- célula de vidro
- c- potenciostato
- d- termostato
- e- célula de carga
- f- sensor de alongamento
- g- amplificador do sinal da força
- h- amplificador do sinal do alongamento
- i- registrador x-y

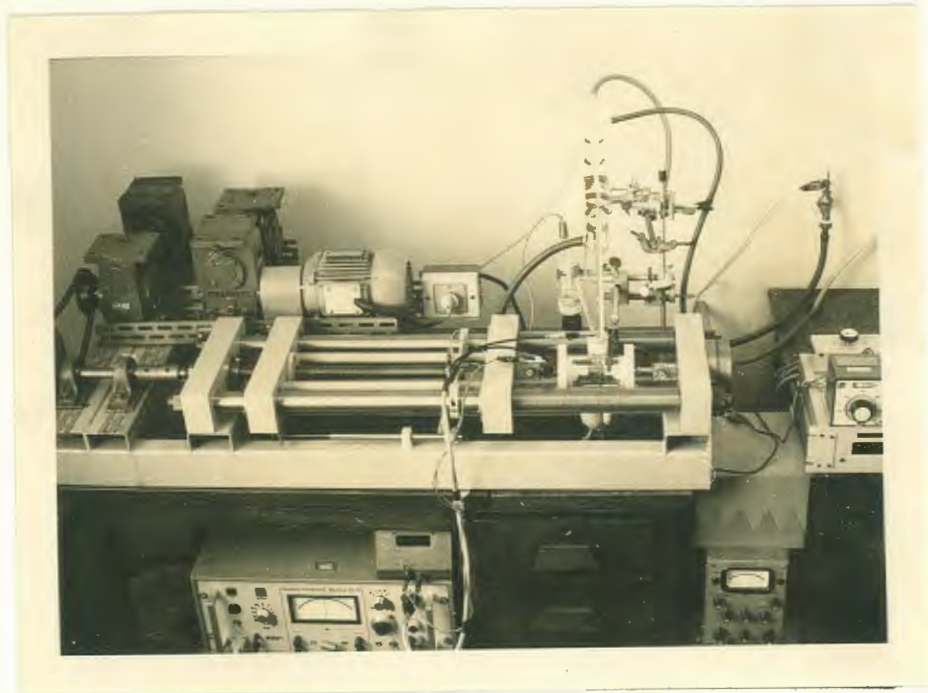


Fig.15. Vista da máquina de tração com a célula de trabalho.

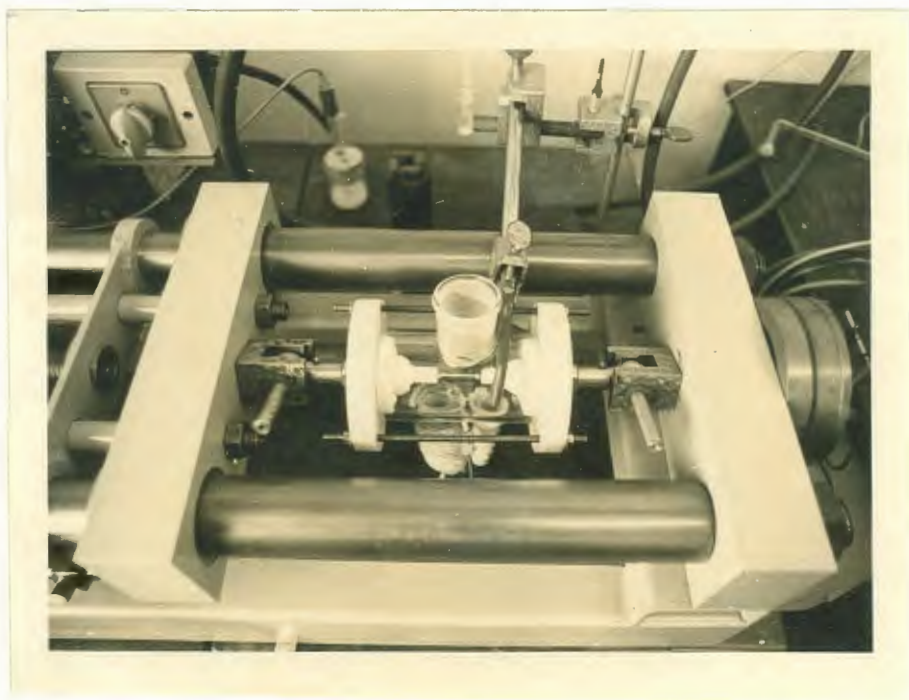


Fig.16. Vista da montagem da célula de trabalho com o sistema garras em "U", cabeças de articulação e pinos.

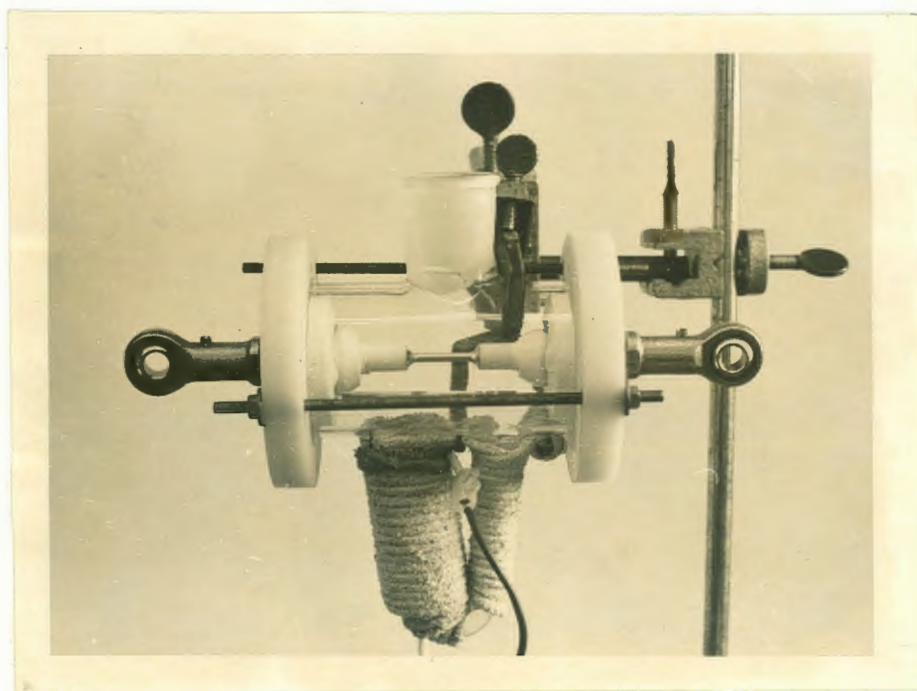


Fig.17. Célula de trabalho sem eletrólito, com o CP em posição de tração tendo atarraxadas nas extremidades as cabeças de articulação.

ESQUEMA DA CÉLULA DE TRABALHO.

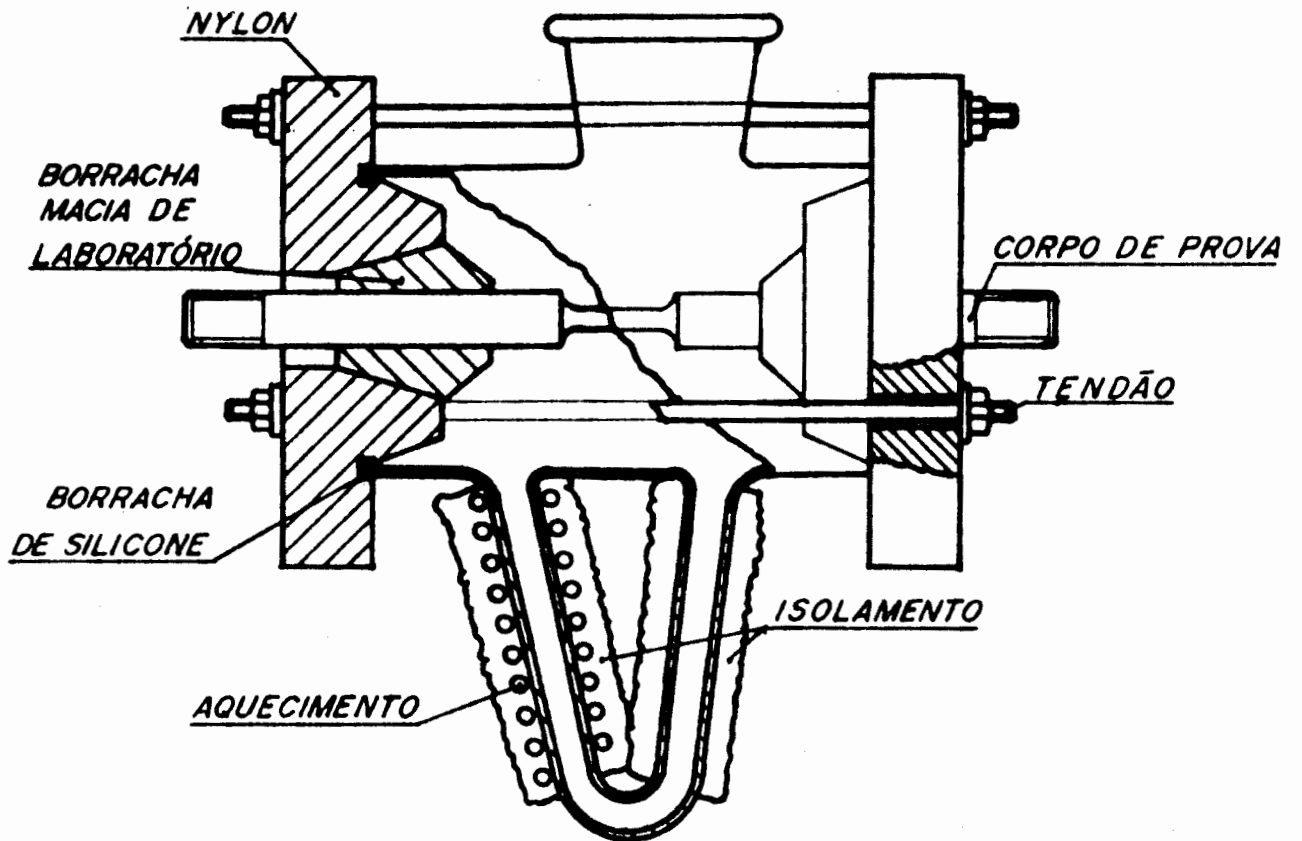


Fig.18. Célula de trabalho.

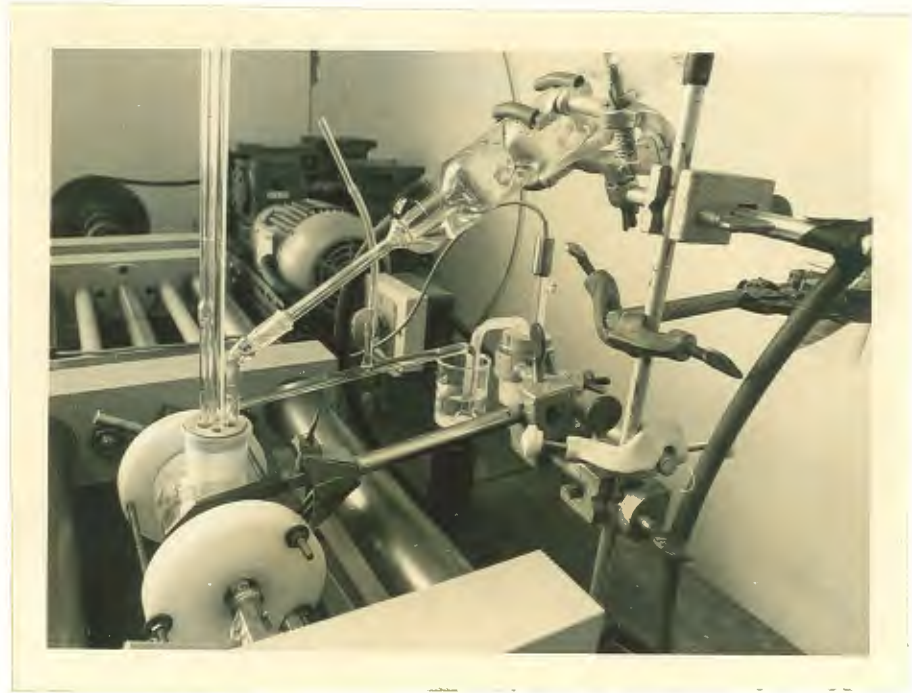


Fig.19. Vista da rolha superior com o sistema de entrada e saída de gases, condensador de refluxo e pontes salinas. O eletrodo de referência é parcialmente visível à direita.

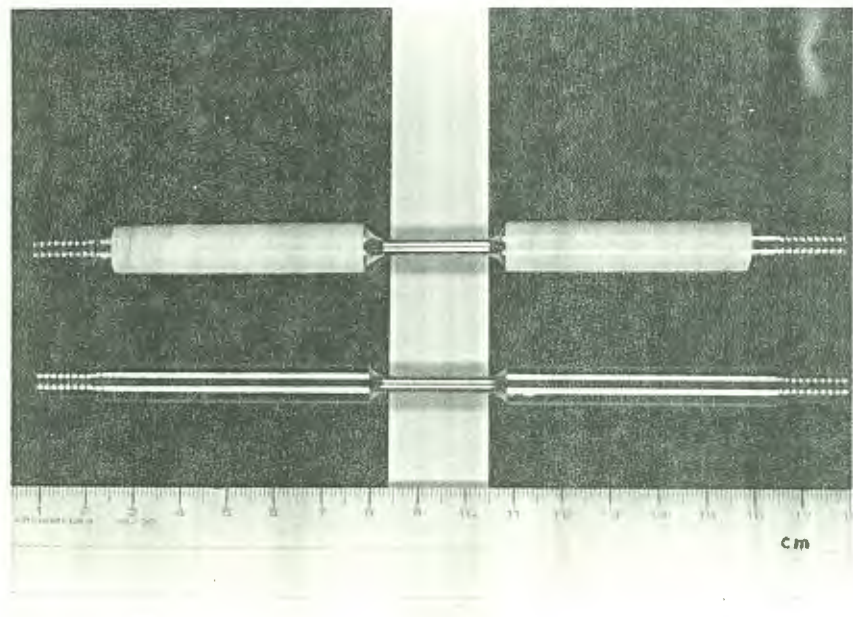


Fig.20. Corpos de prova (CP). Embaixo no estado bruto. Em cima já tendo sido polido eletroliticamente e recoberto com resina epóxi e fita de polímero fluorocarbonado.

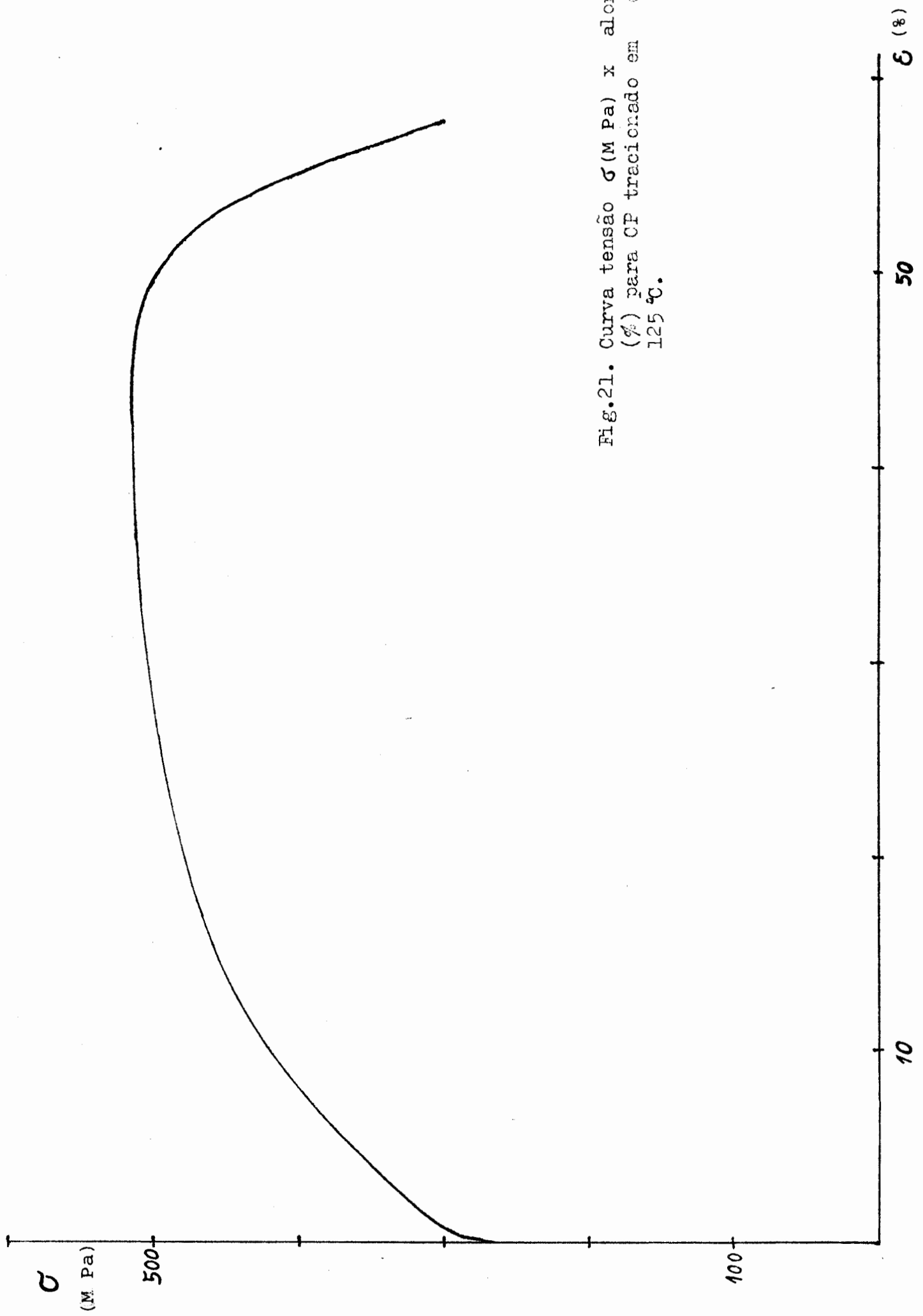


Fig.21. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado em óleo a 125 °C.

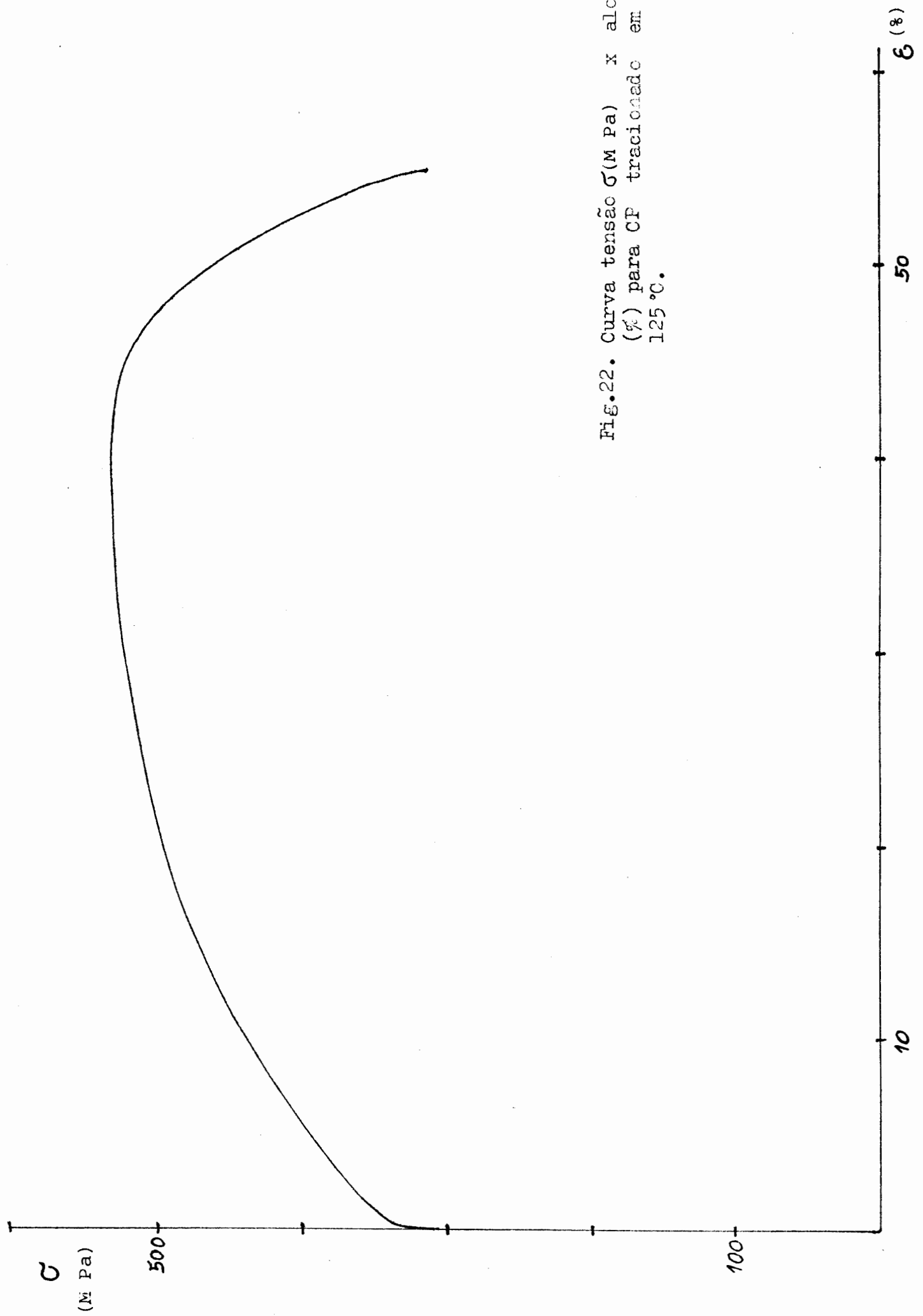


Fig.22. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado em óleo a 125°C.

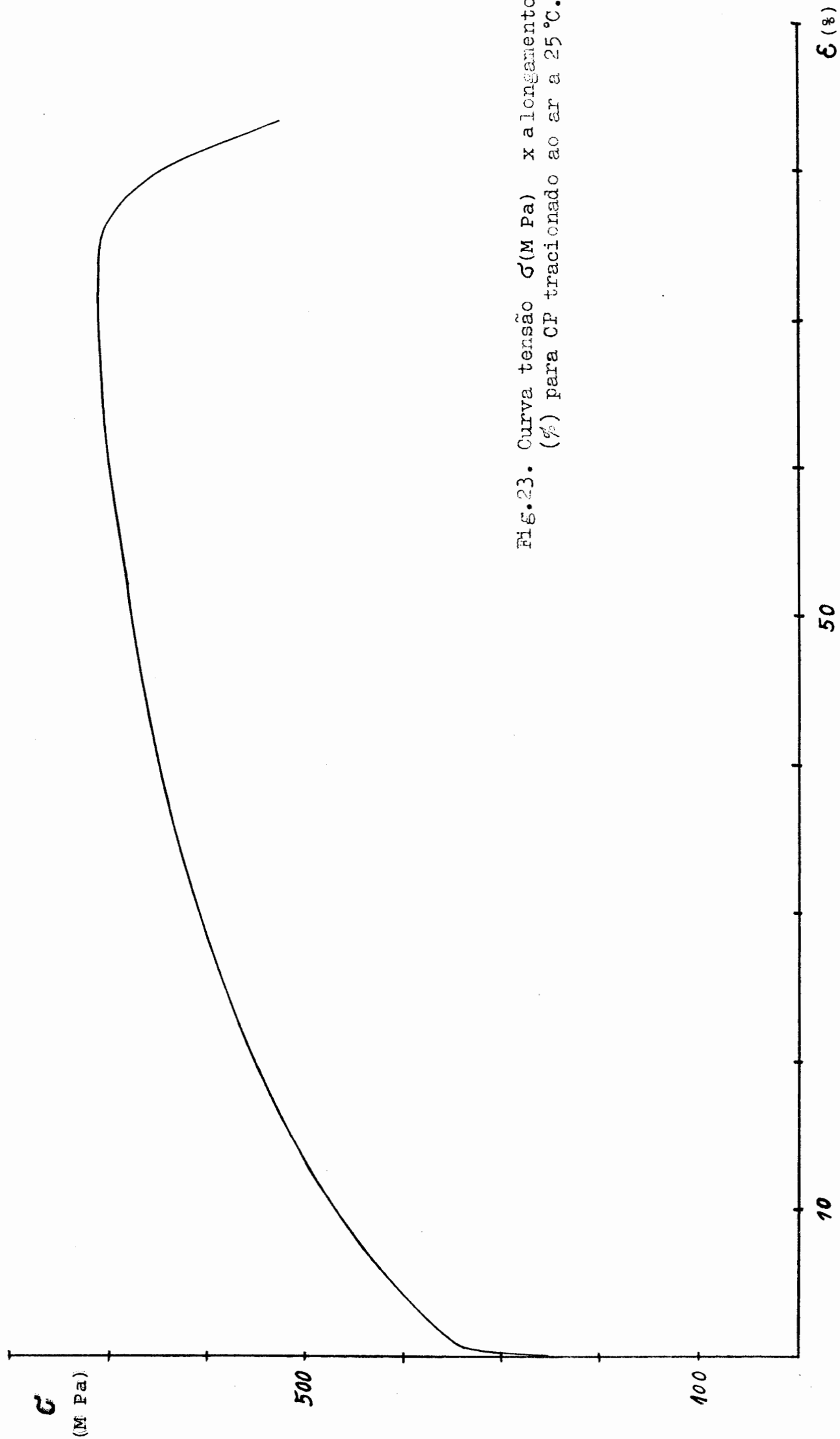


Fig. 23. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) para CP tracionado ao ar a 25°C.

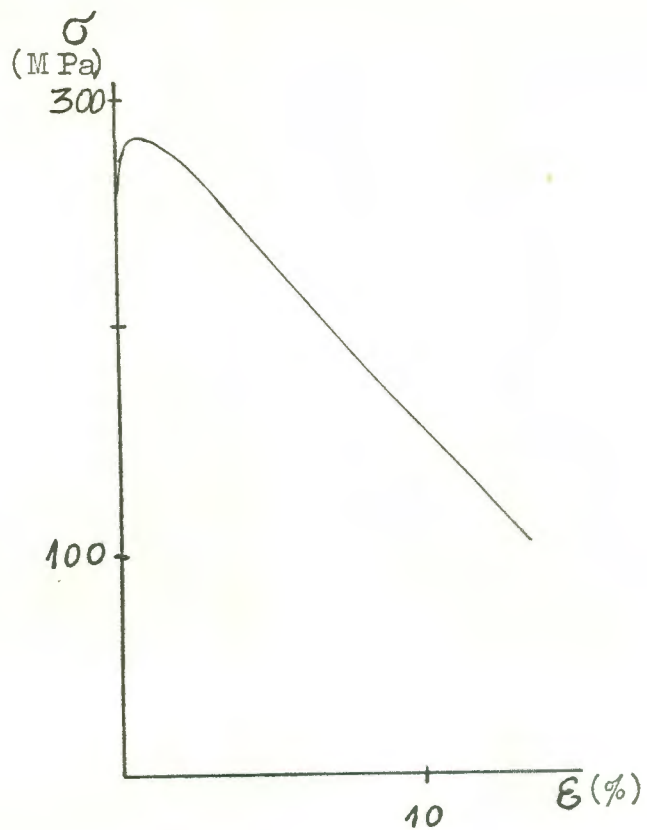


Fig.24. Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). MgCl_2 puro a 125°C . -110 mV_H .



Fig.25. Trincas transgranulares. Microscópio óptico, 100 x. MgCl_2 puro, -110 mV_H .

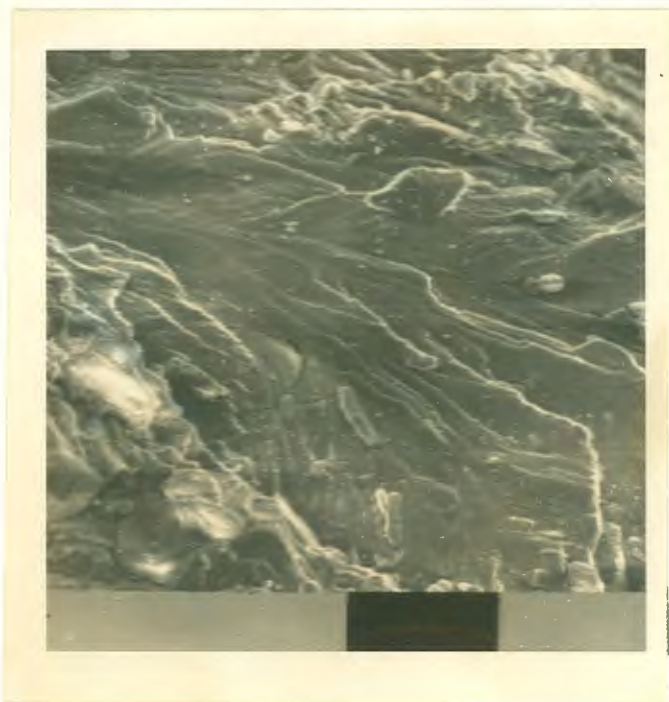


Fig.26. Superfície de fratura transgranular. MEV, 1000 x.
MgCl₂ puro, -110 mV_H.



Fig.27. Aspecto geral do CP. 20x. MgCl₂ puro, -110 mV_H.

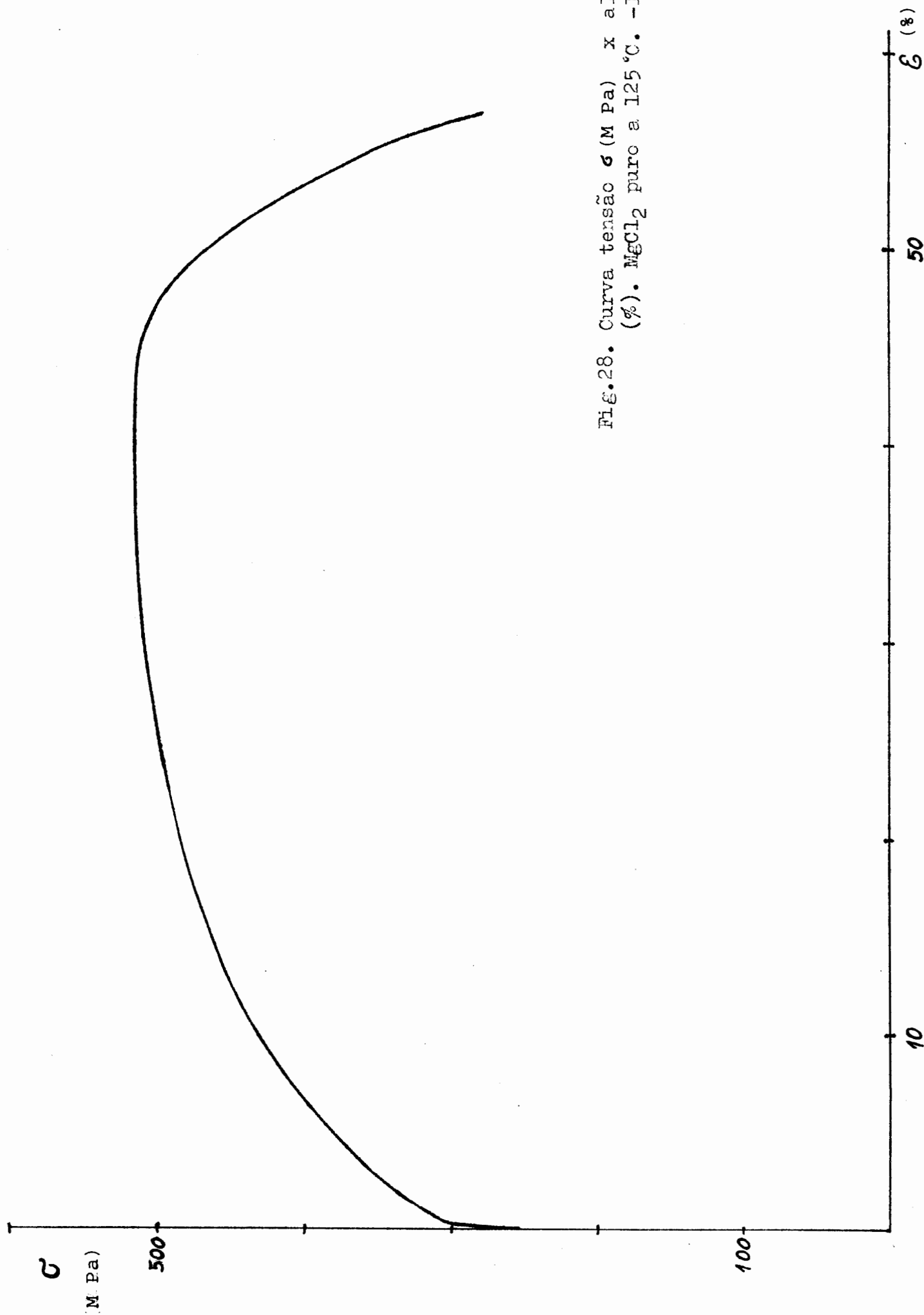


Fig.28. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) . MgCl_2 puro a 125°C . -160 mV_H .

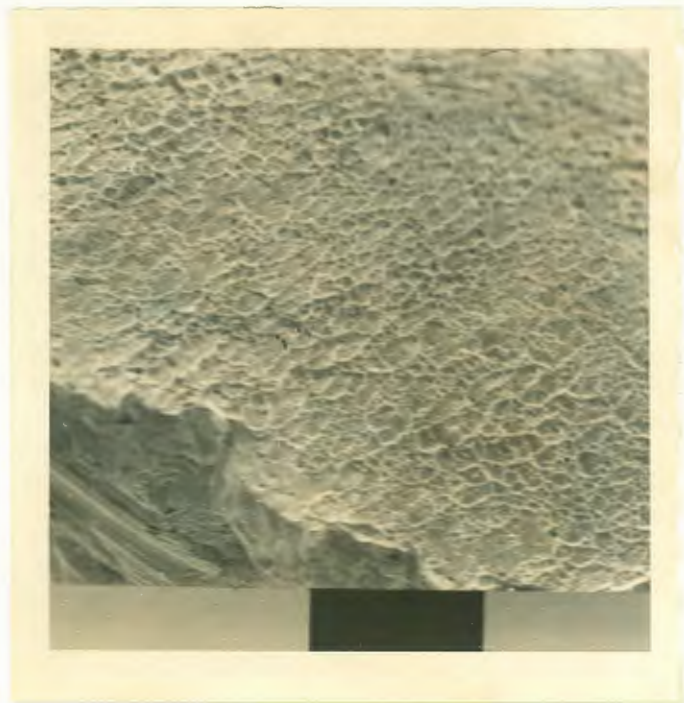


Fig.29. Superfície de fratura dútil (borda). MEV, 500 x. MgCl_2 puro. -160 mV_H . São perfeitamente visíveis os "dimples" característicos deste tipo de fratura.



Fig.30. Aspecto geral do CP. 20 x. MgCl_2 puro, -160 mV_H .

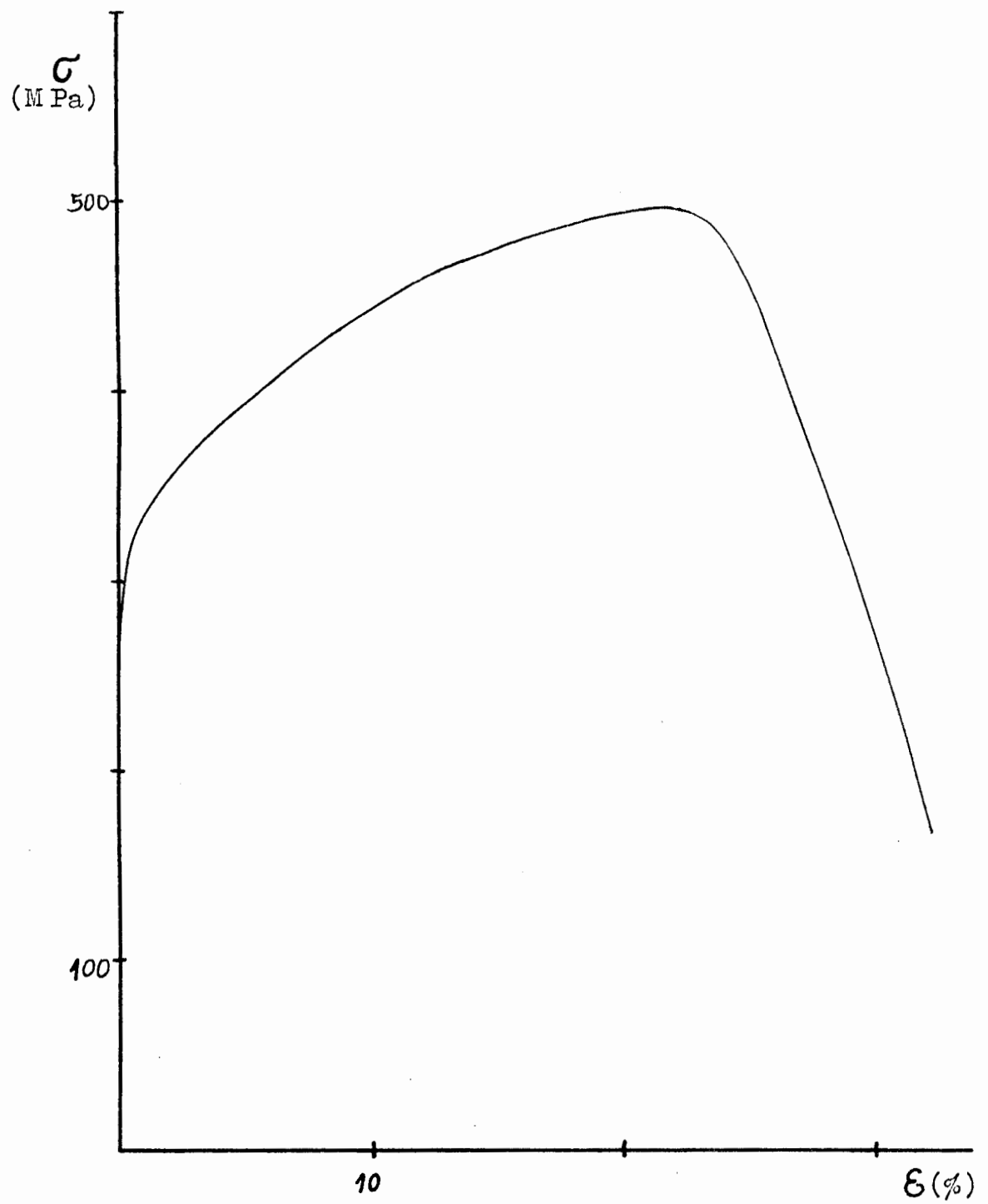


Fig.31. Curva tensão σ (MPa) x alongamento (%). MgCl_2 puro a 125°C . Feita sob PCL (-140 mV_H).



Fig.31a. Aspecto geral do CP. 20x. MgCl_2 puro, PCL (-140mV_H).

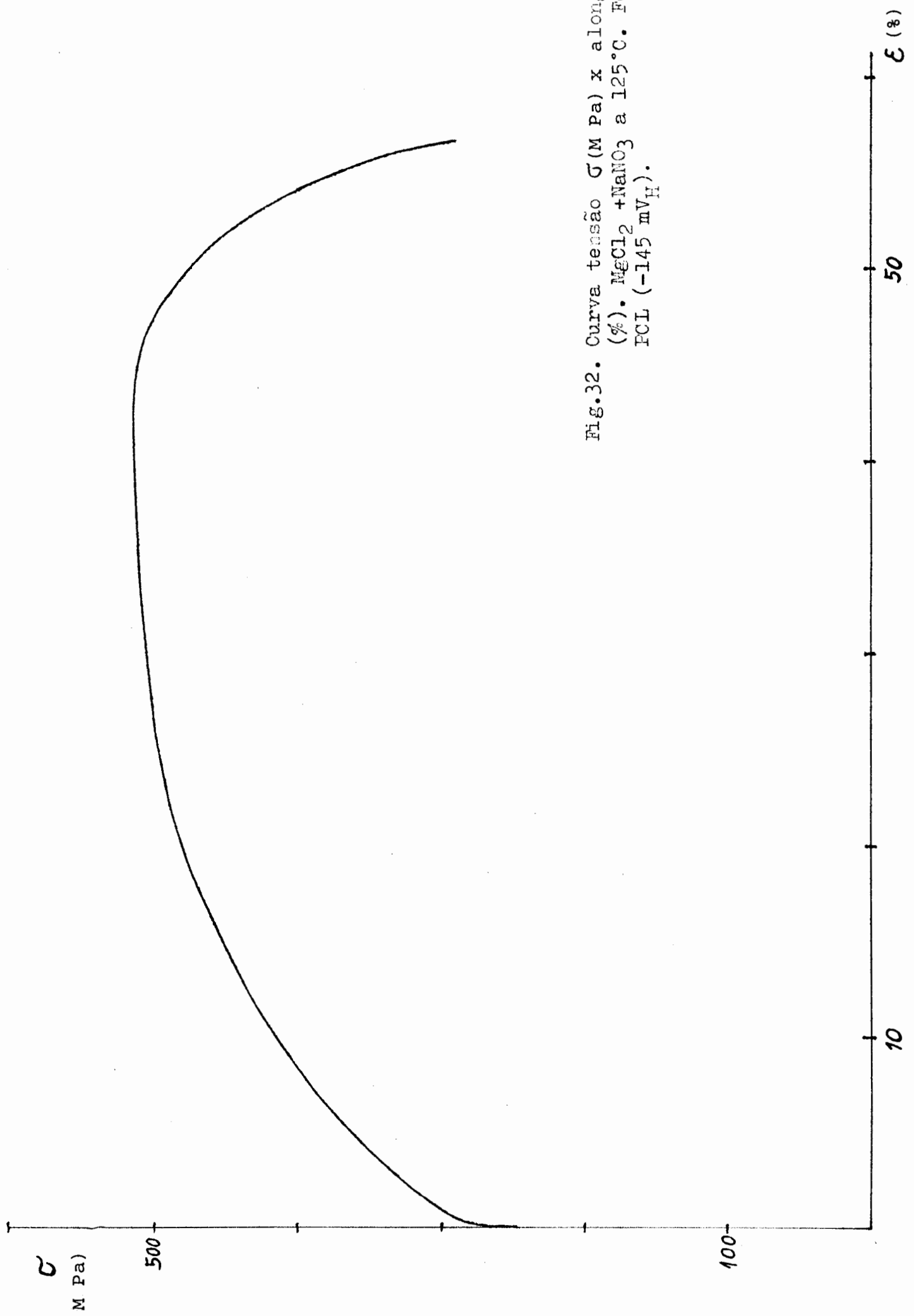


Fig.32. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) . $\text{MgCl}_2 + \text{NaN}_3$ a 125°C . Feita sob FCL (-145 mV_H).



Fig.33. Aspecto geral do CP. 20x. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$. PCL (-145 mV_H).

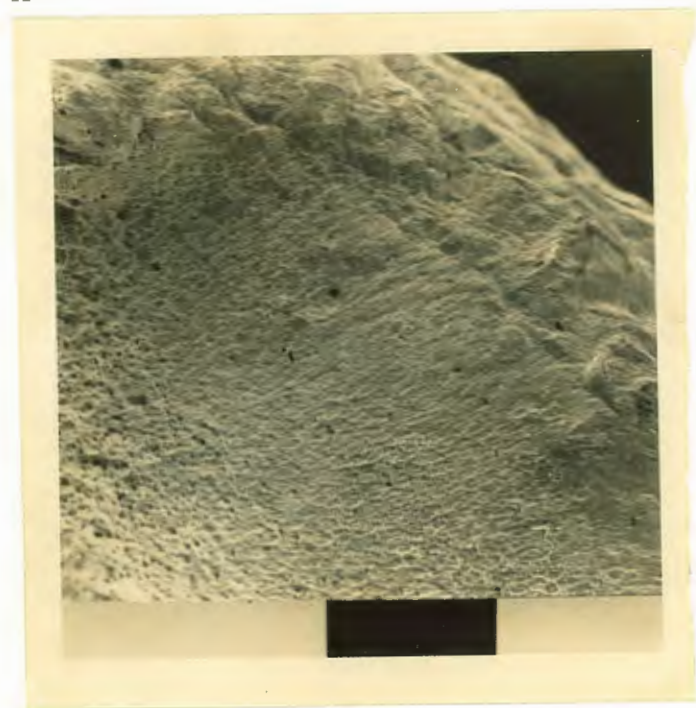


Fig.34. Superfície de fratura dútil. MEV, 200x. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$, ao PCL (-145 mV_H). Devido à posição de observação (verticalmente sobre a superfície) a faixa superior, rugosa, corresponde à borda do CP.

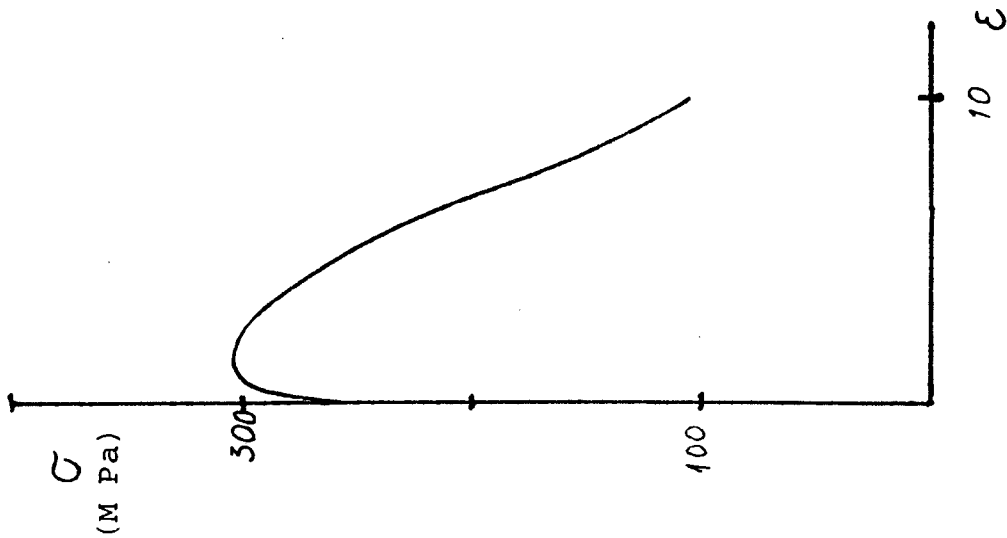


FIG.35. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$ a 125°C . -60 mVH .

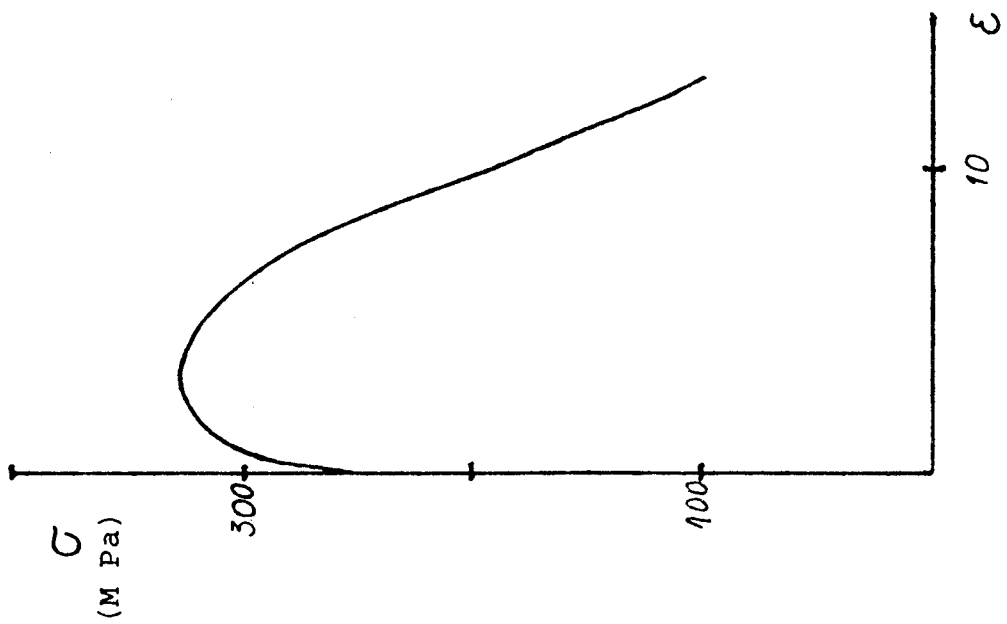


FIG.36. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$ a 125°C . -70 mVH .

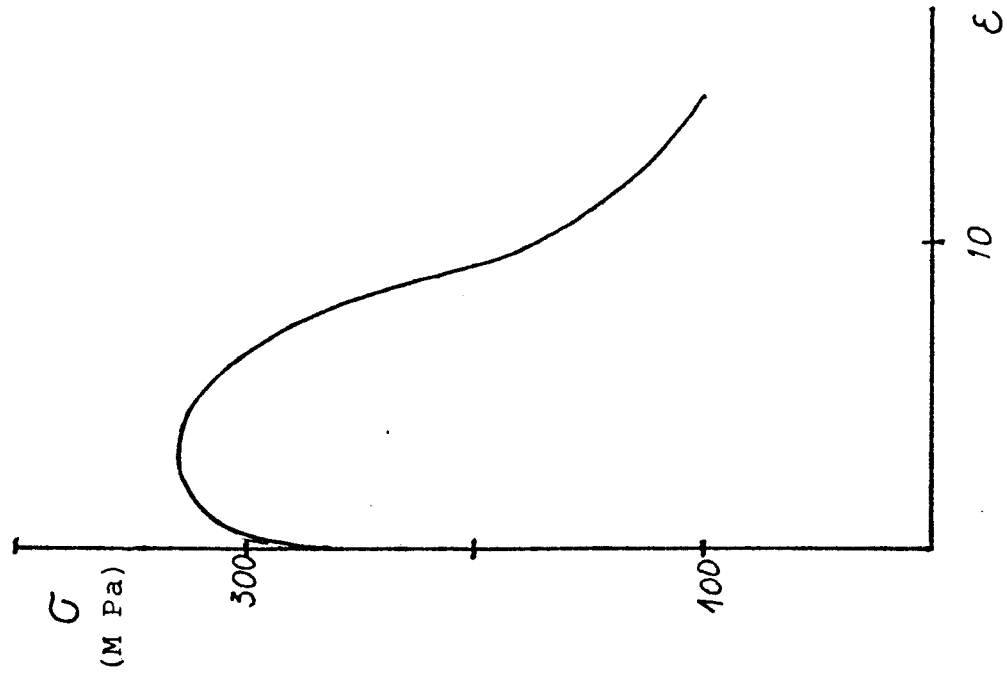


FIG.37. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$ a 125°C . -80 mVH .

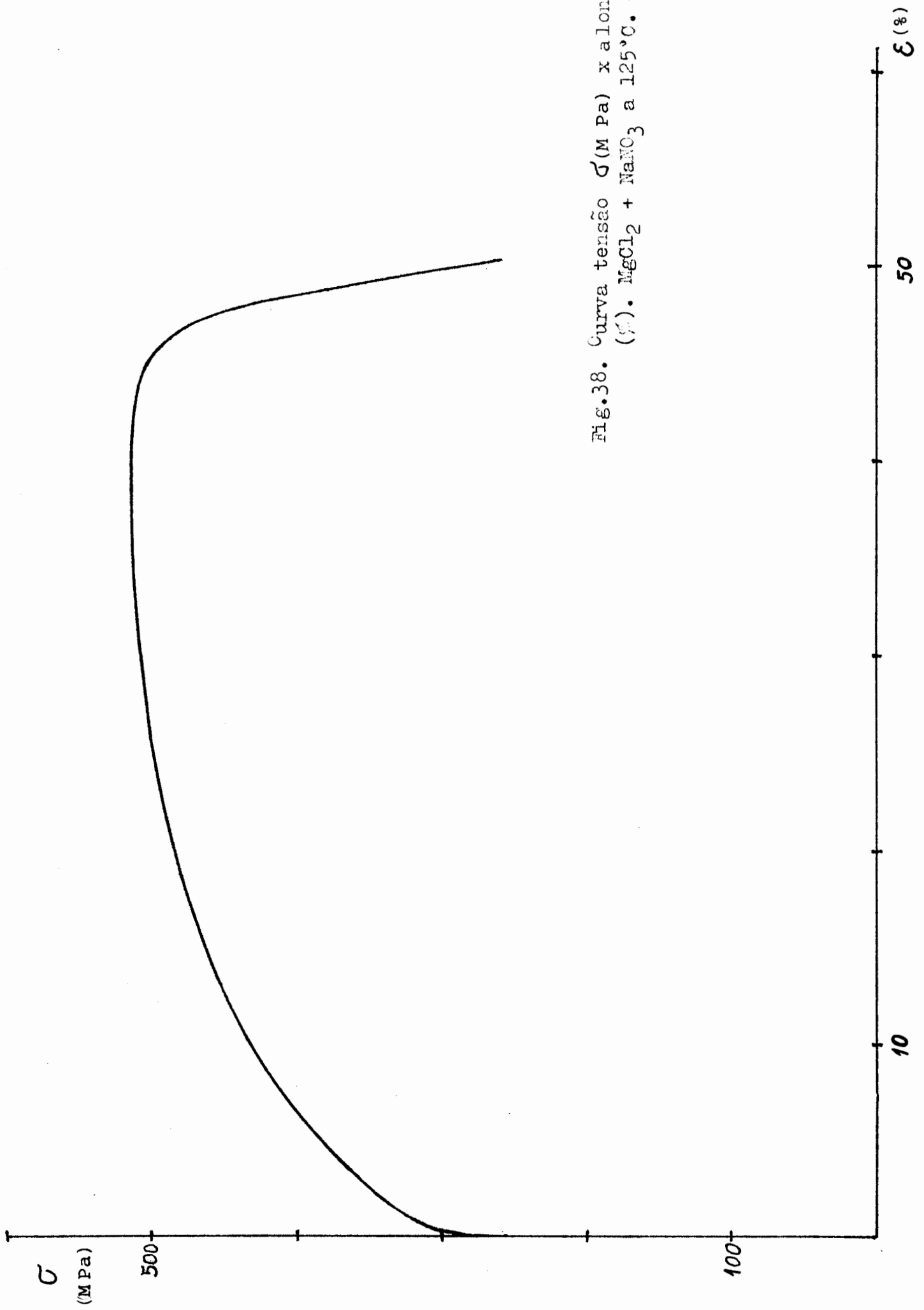


Fig.38. Curva tensão σ (M Pa) x a alongamento (%) . $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$ a 125°C . -90 mV_H .

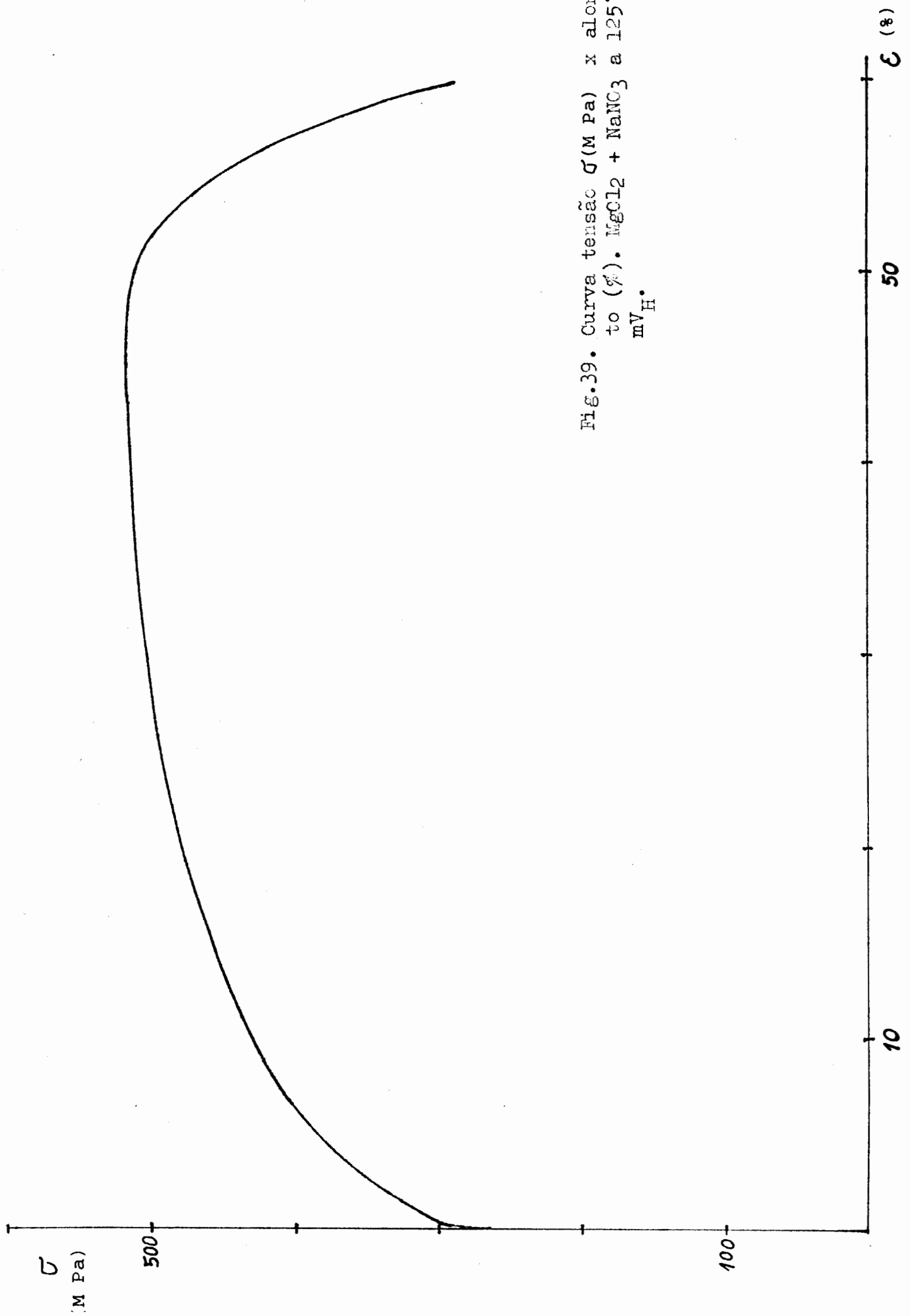


Fig.39. Curva tensão σ (M Pa) x alongamento (%) . $MgCl_2 + NaNO_3$ a $125^\circ C$. --100 mV_H .

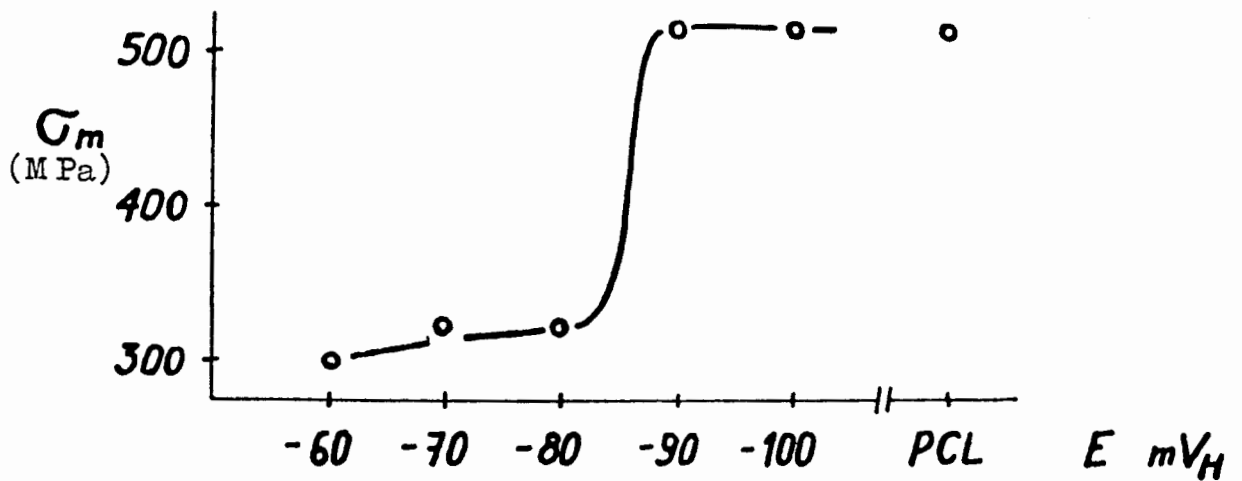


Fig. 40. Variação da tensão máxima σ (MPa) alcançada pelo CP no ensaio de tração em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.

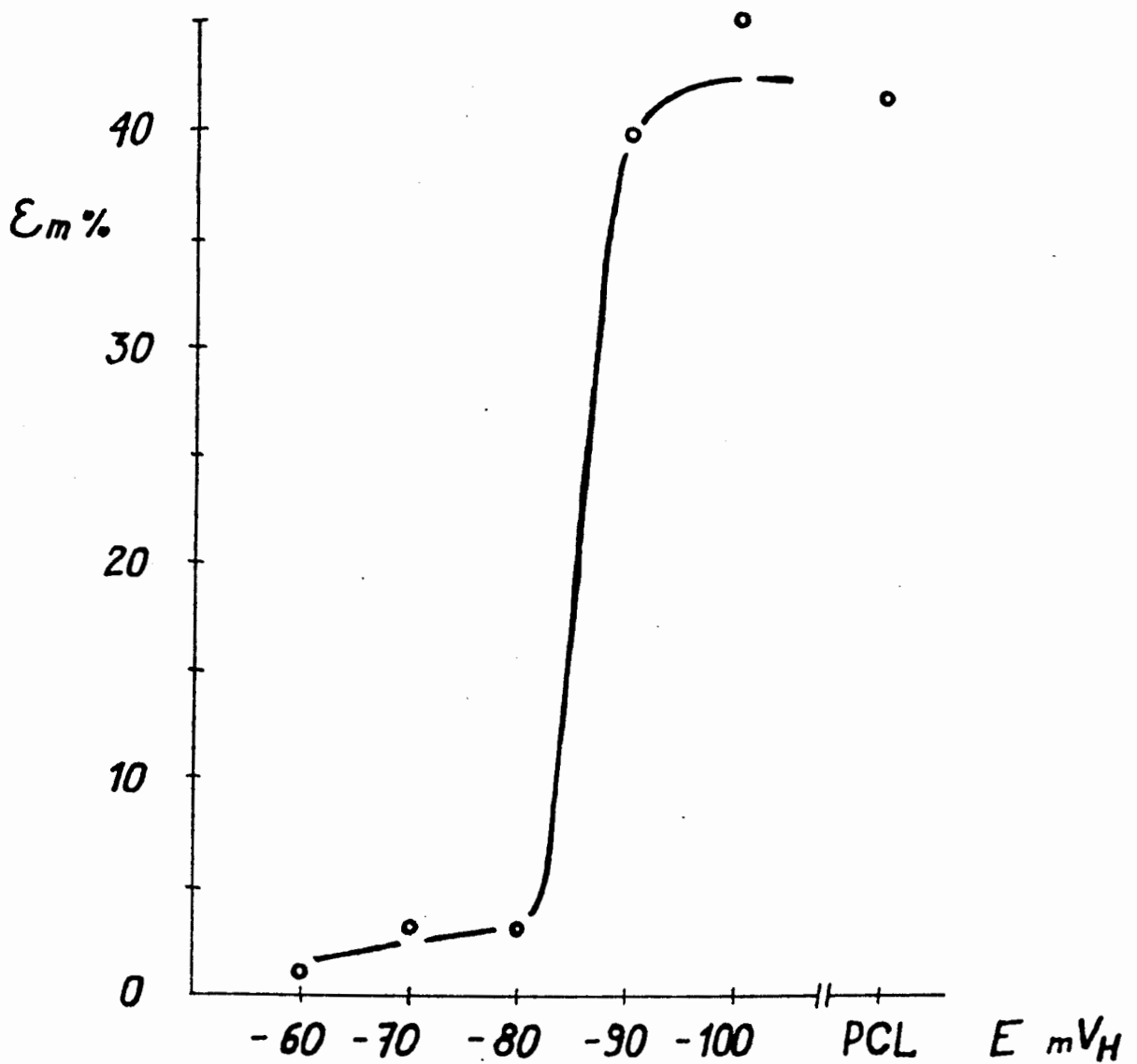


Fig. 41. Variação do alongamento uniforme máximo para o CP no ensaio de tração em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.

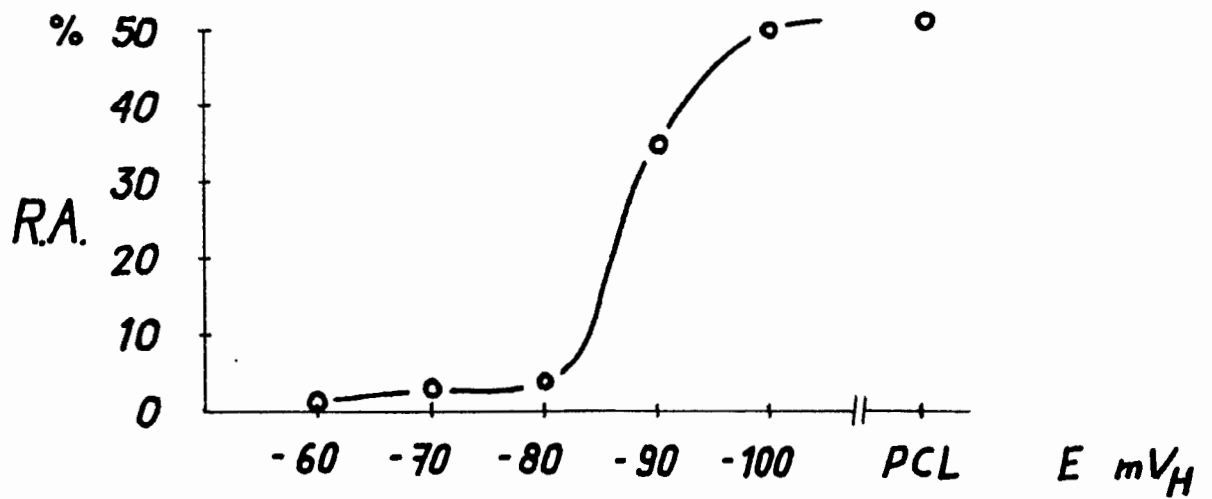


Fig.42. Variação da redução em área na estrição em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.

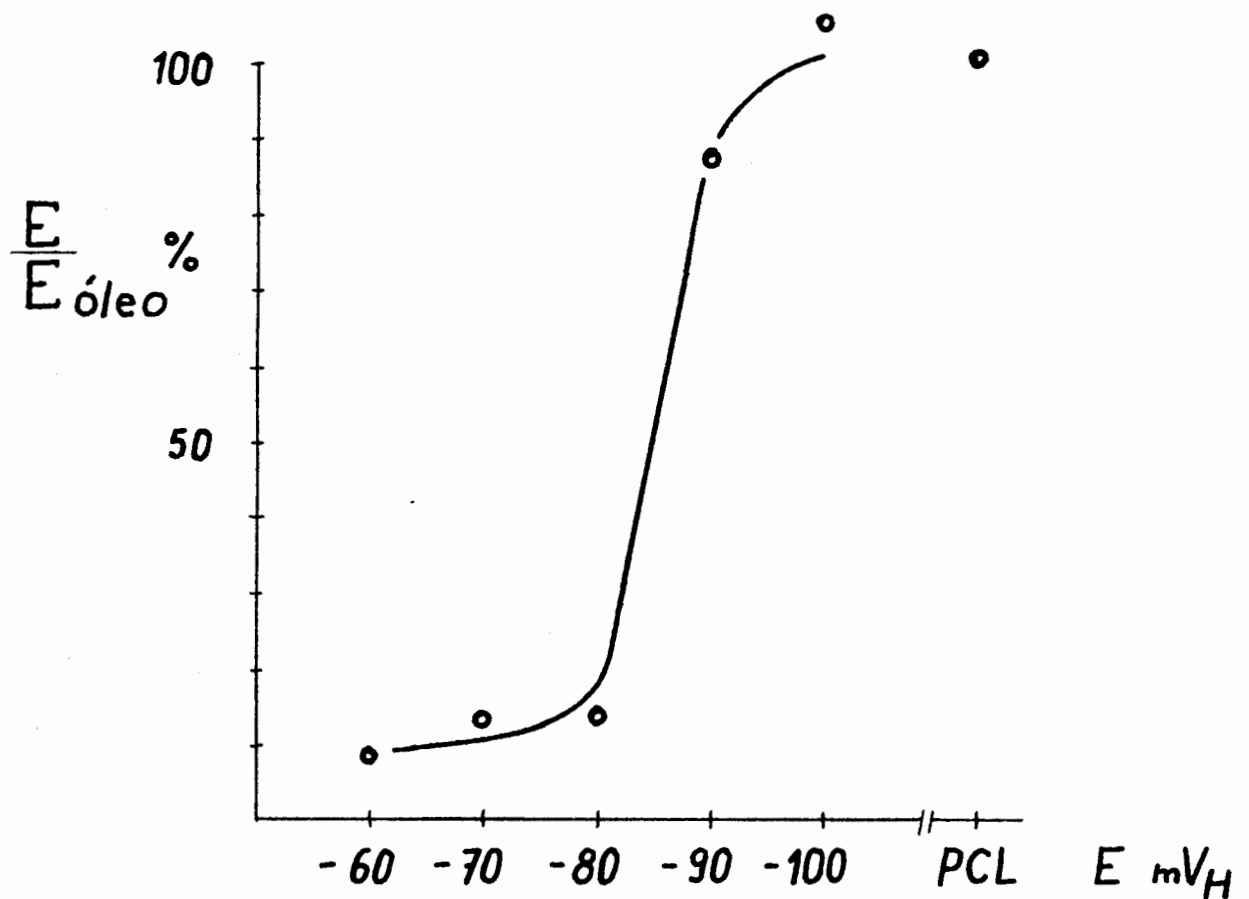


Fig.43. Variação da razão da energia por volume necessária ao rompimento do CP em um meio corrosivo com o mesmo parâmetro em um meio neutro, em função do potencial. $MgCl_2 + NaNO_3$.



Fig.44. Aspecto geral do CP. 20x. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$. -60mV_H .



Fig.45. Aspecto geral do Cp. 20x. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$. -70mV_H .



Fig.46. Aspecto geral do CP. 20x. $MgCl_2 + NaNO_3$. $-80 mV_H$.



Fig.47. Aspecto geral do CP. 20x. $MgCl_2 + NaNO_3$. $-90 mV_H$.



Fig.48. Aspecto geral do CP. 20x. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$. -100 mV_H .



Fig.49. Superfície de fratura intergranular. MEV, 100x. $MgCl_2$ + $NaNO_3$, $-70 mV_H$.

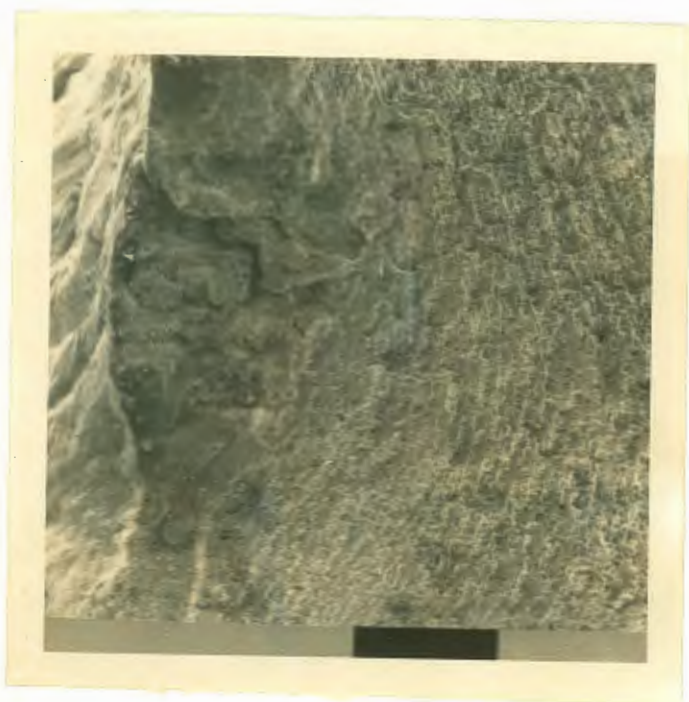


Fig.50. Superfície de fratura transgranular. MEV, 200x. $MgCl_2$ + $NaNO_3$, $-90 mV_H$. É perfeitamente visível a transição entre a fratura frágil e a fratura dútil, o que corresponde ao vértice de trinca.

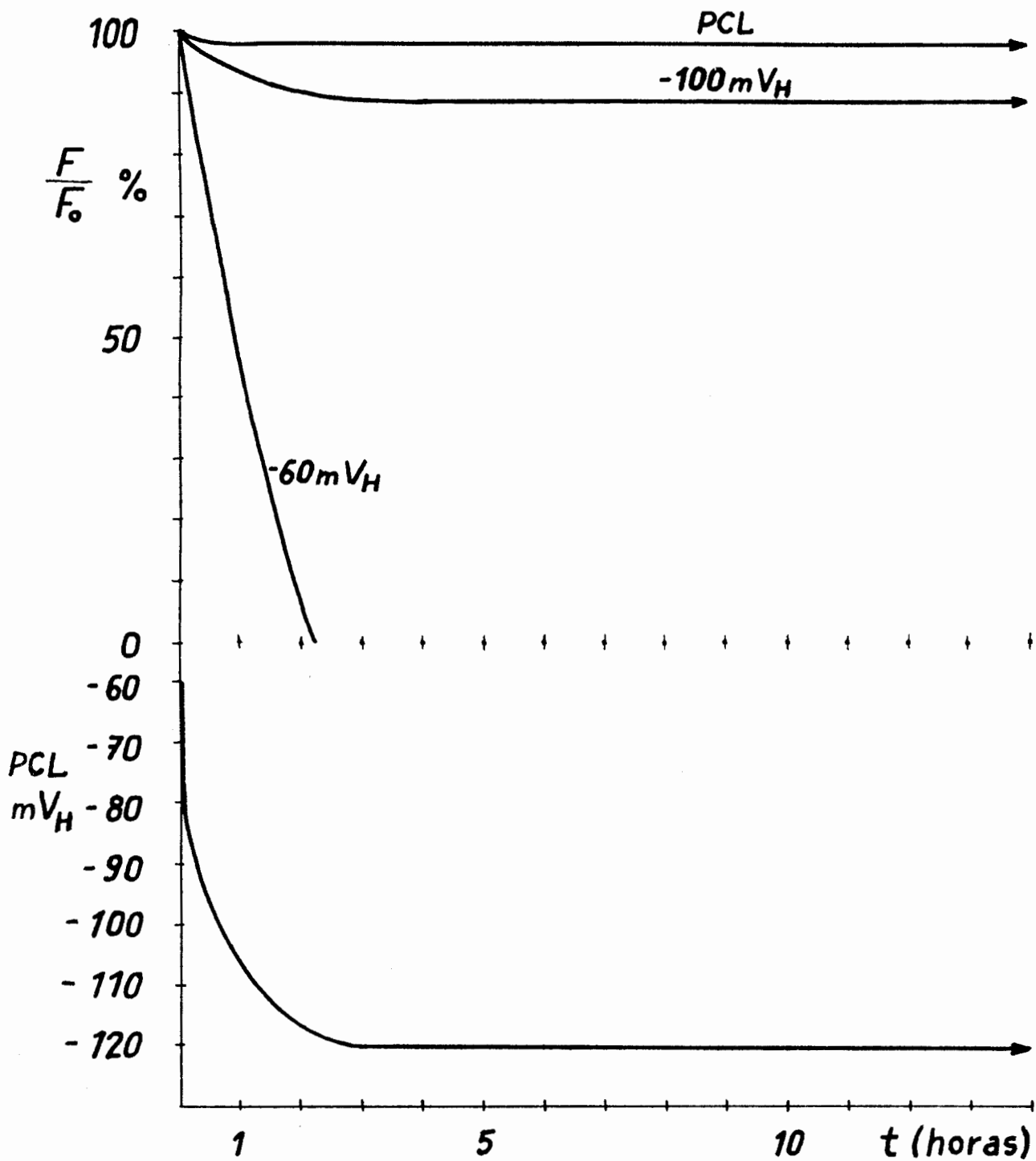


Fig.51. Variação da razão entre a força suportada pelo CP pré-trincado em um dado instante e a força inicial, em função do tempo. Junto está graficada a evolução do PCL para o CP deixado sob este potencial. $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$.

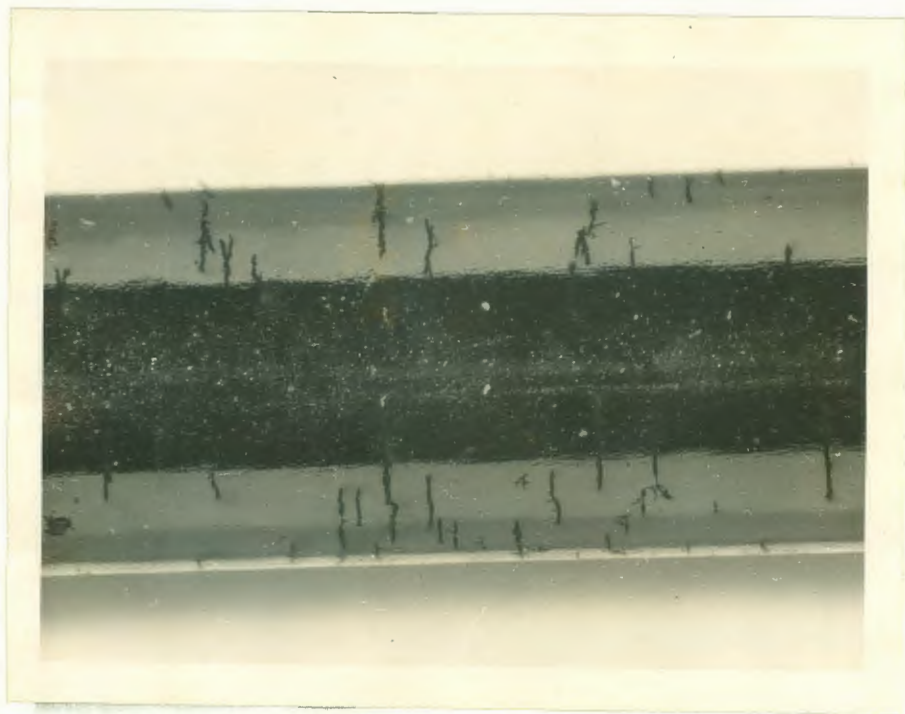


Fig.52. Trincas presentes na superfície do CP deixado ao PCl, após o experimento. (Aspecto semelhante ao do início do ensaio). 20x.

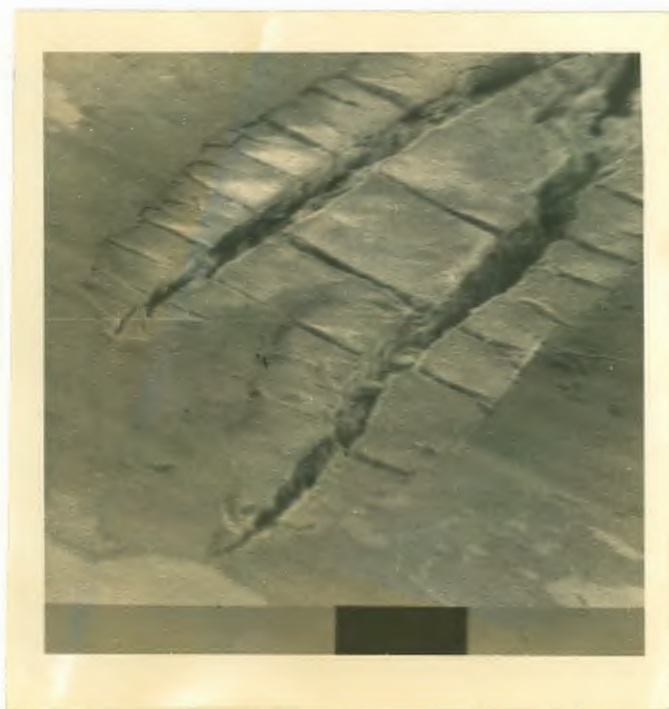


Fig.53. Trincas da figura 52 observadas ao MEV. 1000x.

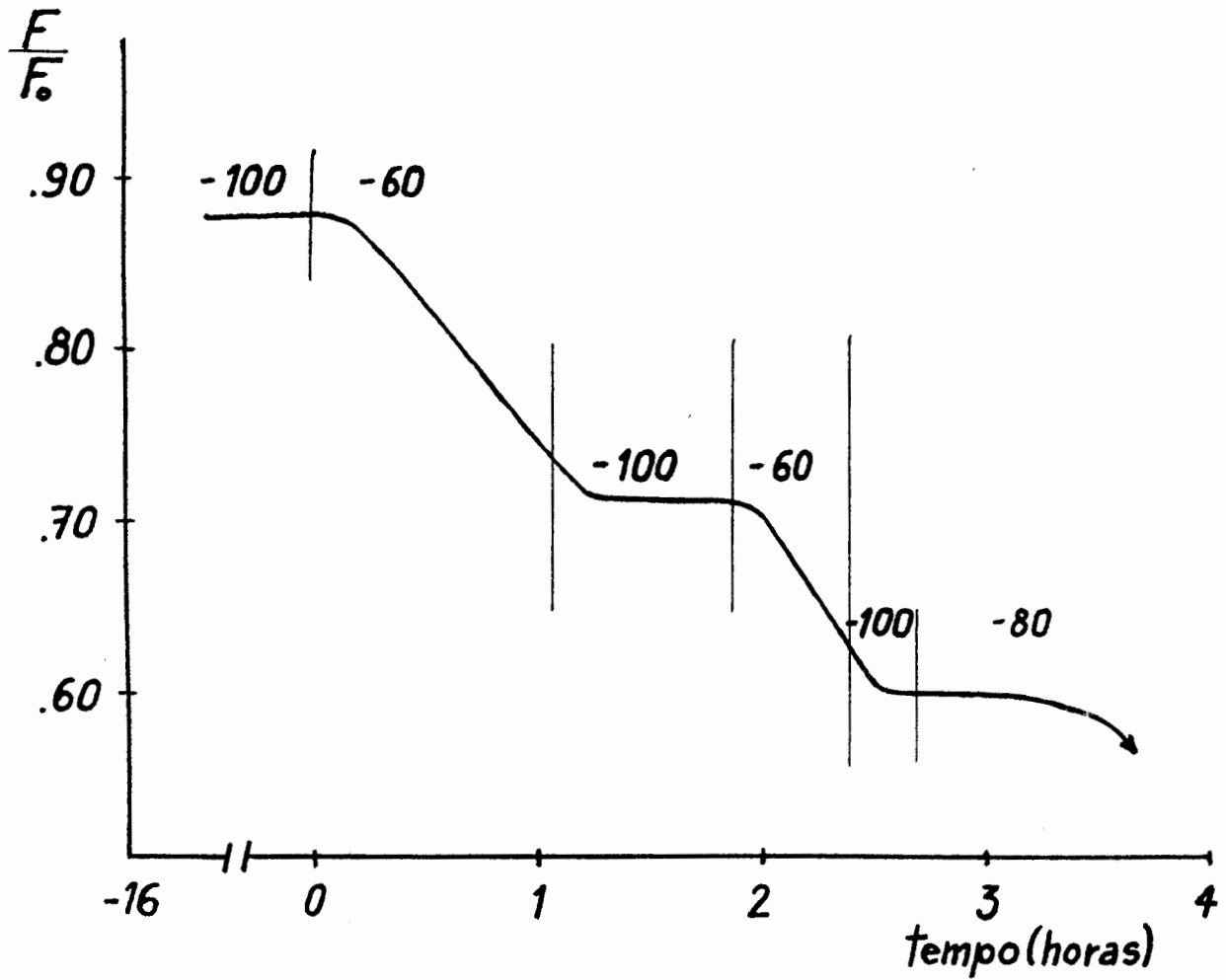


Fig.54. Variação da razão entre a força suportada pelo CP pré-trincado em um dado instante e a força inicial em função do potencial. O valor -100 mV_H é mais ativo do que o potencial crítico e -60 mais nobre.

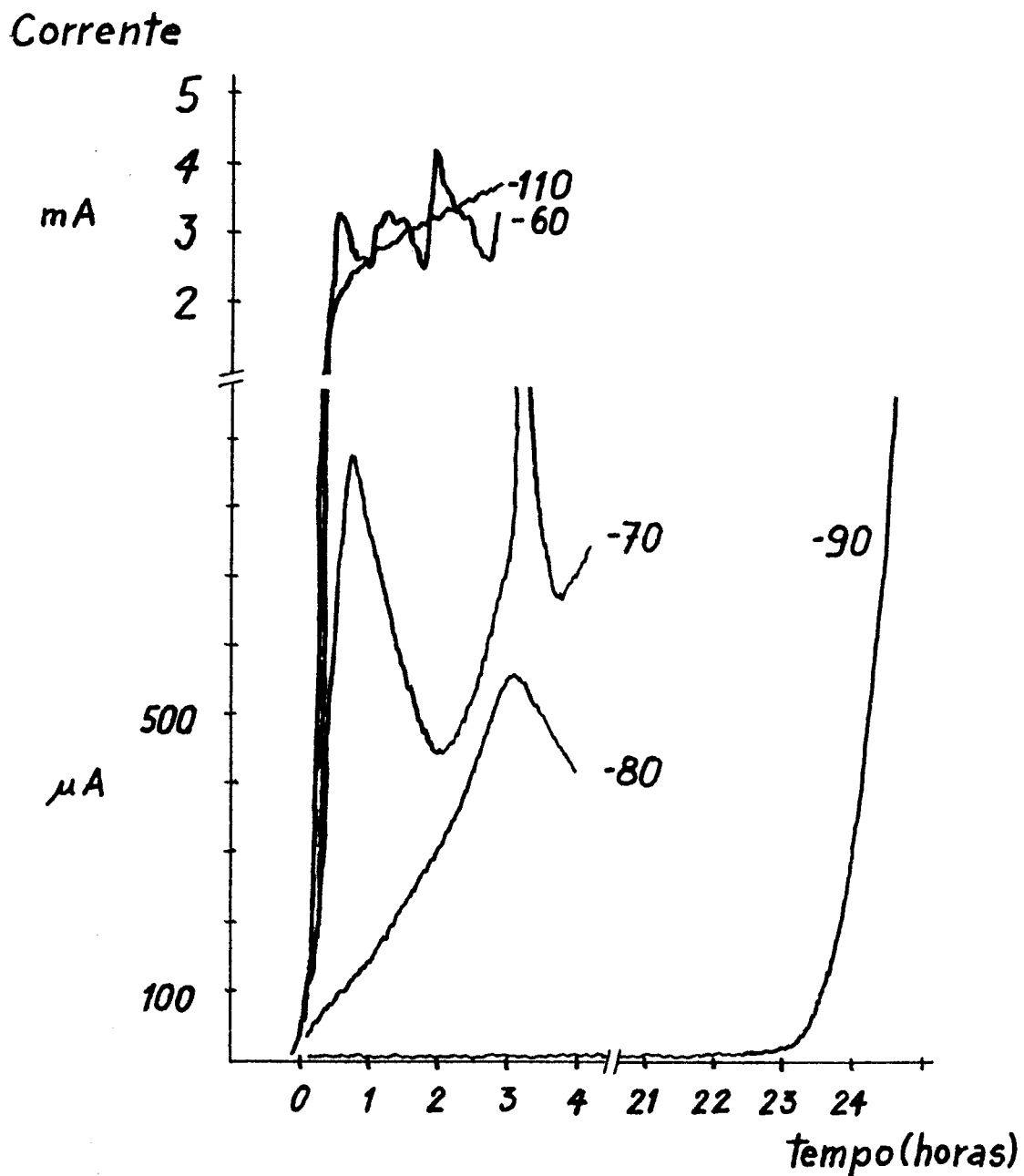


Fig.55. Variação da corrente registrada, durante o estiramento do CP para vários potenciais com o tempo. Para -110 mV_H , solução: MgCl_2 ; para os outros potenciais: $\text{MgCl}_2 + \text{NaNO}_3$.



Fig.56. Trincas transgranulares. Microscópio ótico, 200 x. NaCl 10%. Estas trincas situam-se fora do CP, entre a região útil e a região de seção original. A matriz não encontra-se deformada.



Fig.57. Trincas transgranulares. Microscópio ótico, 200 X. NaCl 10%. Trincas localizadas sobre o CP, fora da zona de estrição. Matriz circundante deformada.

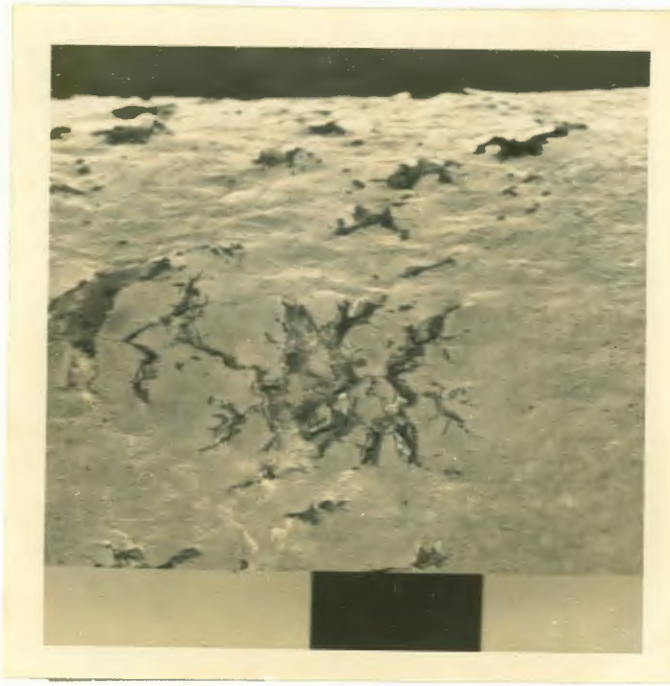


Fig.58. Trincas transgranulares, visão superficial. MEV, 50x. NaCl 10%. Situados sobre o CP. Mesmas trincas observadas na figura 57.

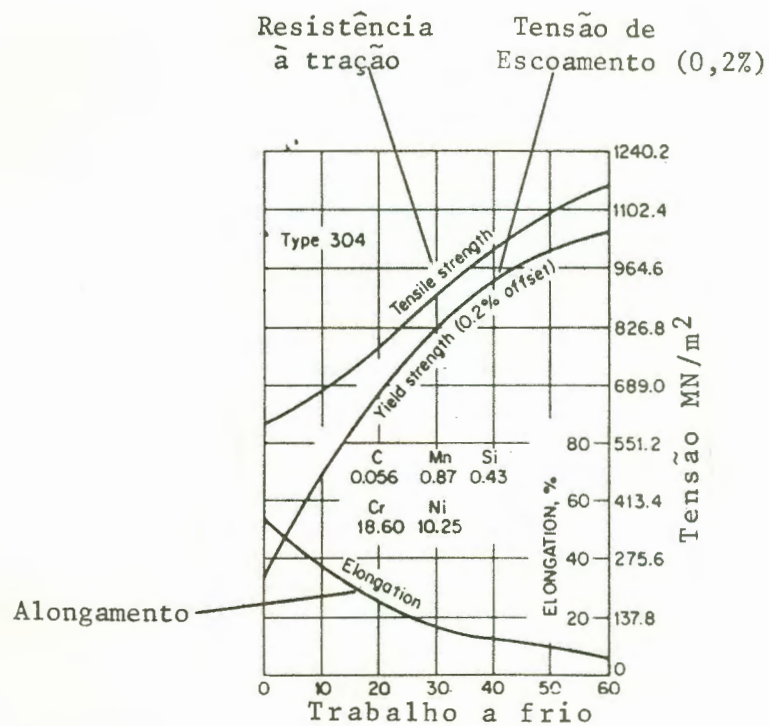


Fig.59. Variação de diversas propriedades mecânicas com a quantidade de trabalho a frio contido no metal (BRICKNER & DEFILIPPI, 1977).

ANEXOS

ANEXO 1

PROJETO DA CÉLULA DE CARGA

Este projeto baseia-se no trabalho de GERBASE F^o et alii (1976). Uma placa circular engastada ao longo da sua circunferência é obrigada a se deformar pela aplicação de uma força de tração no seu centro por intermédio de uma haste (ver figura 1).

Escolheu-se as medidas dos diâmetros que constam no projeto tendo-se em vista as limitações dimensionais do material encontrado à disposição. A espessura c da placa circular é um dado obtível a partir da formulação que será analisada a seguir e baseia-se principalmente na deformação mínima mensurável pela ponte amplificadora.

O cálculo das deformações tangenciais (1) e radiais (2) desta placa circular pode ser feito por meio das expressões:

$$\epsilon_t = \frac{1}{E} (\sigma_t - \nu \sigma_r) \quad (1)$$

$$\epsilon_r = \frac{1}{E} (\sigma_r - \nu \sigma_t) \quad (2)$$

E é o módulo de elasticidade e ν o módulo de Poisson.

As tensões radiais (3) e tangenciais (4) podem ser calculadas por:

$$\sigma_r = \frac{6Mr}{c^2} \quad (3)$$

$$\sigma_t = \frac{6Mt}{c^2} \quad (4)$$

onde c é a espessura da placa e M_r e M_t os momentos radial (5) e tangencial (6). Estes momentos são dados pelas expressões:

$$M_r = \frac{F}{4\pi} \left((1+\nu)\ln(b/r) - 1 - (a^2/r^2) \left[\frac{((1+\nu)\ln(b/a) - 1)(r^2(1+\nu) + b^2(1-\nu))}{b^2(1-\nu) + a^2(1+\nu)} \right] \right) \quad (5)$$

$$M_t = \frac{F}{4\pi} \left((1+\nu) - \nu - (a^2/r^2) \left[\frac{((1+\nu)\ln(b/a) - 1)(r^2(1+\nu) - b^2(1-\nu))}{b^2(1-\nu) + a^2(1+\nu)} \right] \right) \quad (6)$$

onde F é a força aplicada, r é o raio qualquer e a e b são os raios do furo central e da placa circular respectivamente.

Para uma força de 1000 Kg e uma espessura da placa de 3,5 mm obteve-se uma tensão máxima de 80 Kg/mm^2 . Para esta mesma espessura, com uma carga de 100 Kg graficou-se correspondente deformação em função do raio (ver figura 2). Os maiores valores já podem ser medidos por meio da deformação de extensômetros (strain-gauges) elétricos de resistência, colados nestes pontos e ligados entre si de modo a formar uma ponte de Wheatestone.

Usando-se o aço SAE D-6 temperado e revenido com dureza final de 50 Rc, considerou-se o valor máximo de tensão aceitável, frente a 140 Kgl/mm^2 , tensão de escoamento da placa circular. Os outros componentes da célula foram usinados a partir do SAE 1045.

Na ponte de Wheatestone foi usada uma ligação entre os extensômetros do tipo conhecido como "2 braços ativos". Este sistema aumenta a sensibilidade do conjunto e por estarem todos os elementos colados sobre a placa, possibilita a correção automática do sinal se houver variação da temperatura.

A célula de carga montada, foi calibrada com um anel dinâmico padrão da PGH KRAFTSMESSGERÄTE HALLE. Após a utilização em ensaios experimentais do equipamento foi novamente recalibrada com o ajuste de certos parâmetros na ponte amplificadora.

CÉLULA DE CARGA (1.000 kgf)

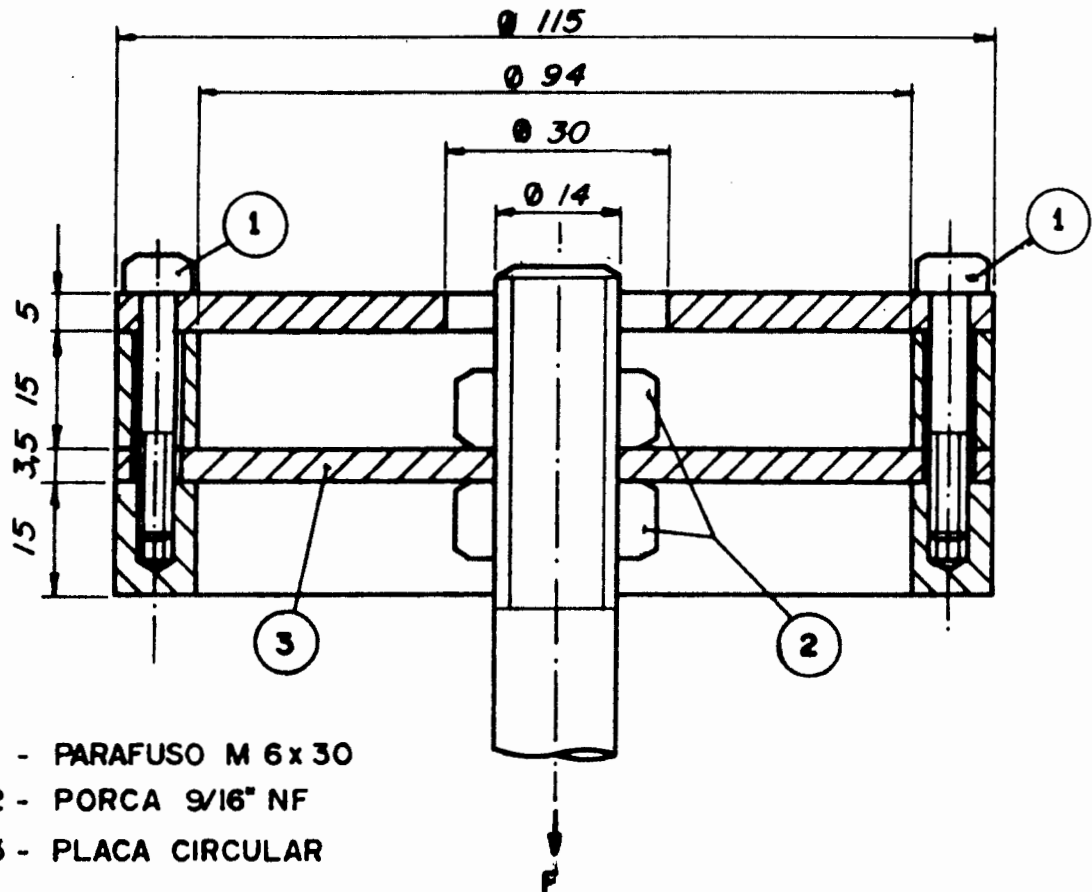


Fig.1. Corte da célula de carga.

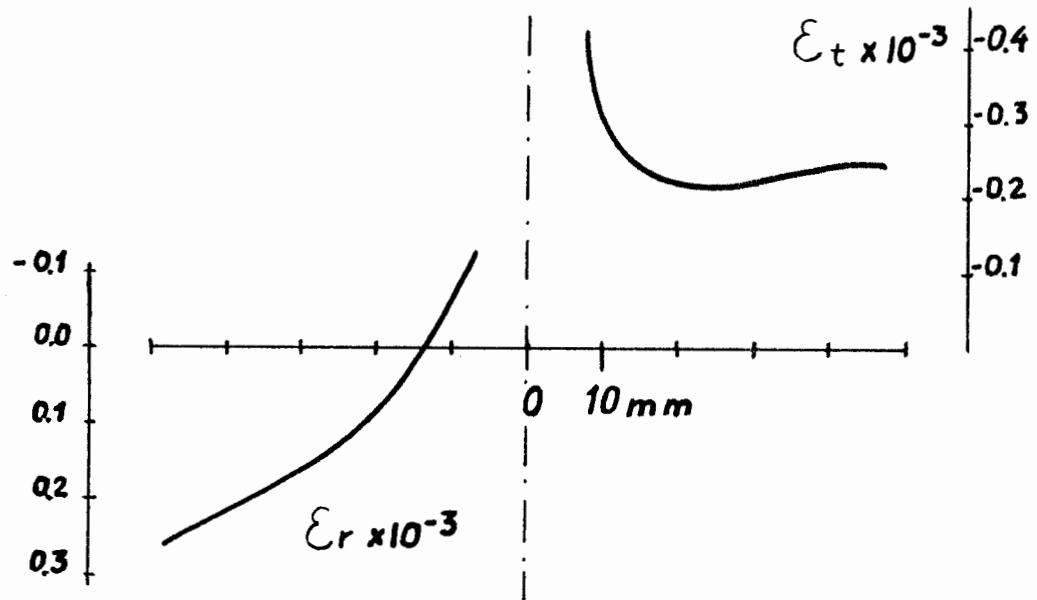


Fig.2. Alongamento radial e tangencial em função do raio.

ANEXO 2

INTERAÇÃO MÁQUINA - CORPO DE PROVA

Quando um CP é carregado numa máquina de tração a carga fica distribuída tanto no espécimen como na máquina de tração. Uma máquina que aplica uma velocidade constante de afastamento das mordças deforma um CP com uma taxa de alongamento (7) expressa em termos do alongamento convencional por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{L_0} \quad (7)$$

A taxa de alongação real (8) no entanto, diminui ao mesmo tempo em que o espécimen se alonga. A seguinte expressão é válida (DIETER, 1976)

$$\dot{\epsilon} = \frac{v}{L} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} \quad (8)$$

A rigidez da máquina de tração é muito menor do que a apresentada pelo CP. No presente caso, a célula de carga possui uma contribuição tão grande que a sua rigidez ($K_m = 585 \text{ Kg/mm}$) será daqui em diante considerada como sendo a de toda a máquina de tração.

A interação máquina-CP influencia a taxa de alongamento pois o espécimen não está fixo rigidamente em uma das pontas. O sistema pode ser imaginado como se composto por duas molas em série puxadas à uma velocidade v . Desta maneira, o comprimento do CP com o tempo (9) é dado pelo afastamento das mordças adicionado do comprimento inicial e diminuído da parcela $X(t)$ que representa o quanto a máquina cede devido ao esforço.

$$L(t) = vt + L_0 - X(t) \quad (9)$$

onde:

$$X(t) = \frac{F(t)}{K_m} \quad (10)$$

Esta última parcela varia com o tempo do mesmo modo que varia o carregamento $F(t)$ (11). Para a deformação unicamente elástica (ver figura 3) ela pode ser expressa por:

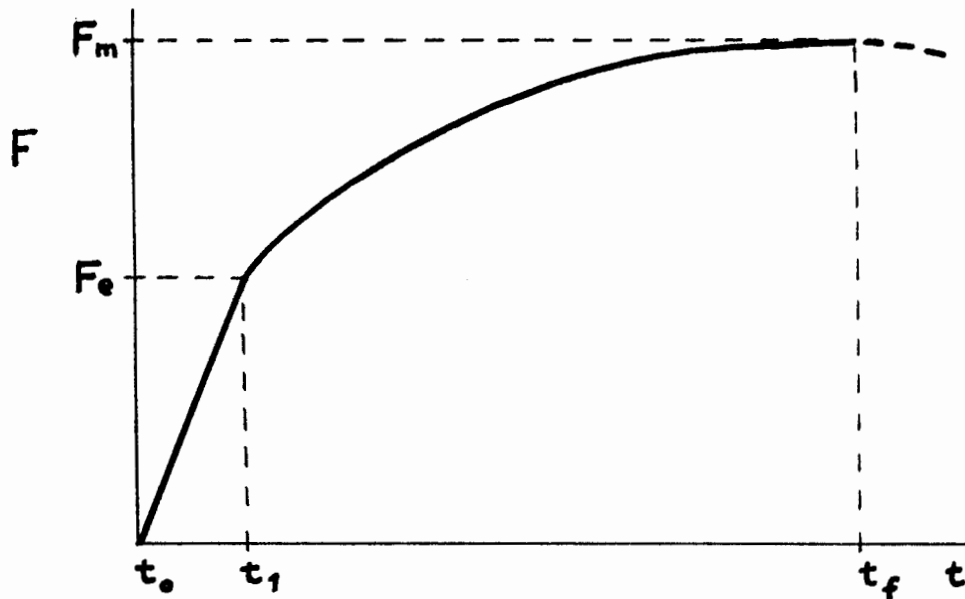


Fig.3. Diagrama esquemático de um registro força x tempo.

$$F(t) = \frac{F_e}{t_1} \cdot t \quad \text{com } t_0 \leq t \leq t_1 \quad (11)$$

Para a deformação que inclui a parte plástica (ver figura 3) o carregamento varia de modo aproximadamente linear com o logaritmo do tempo:

$$F(t) = \frac{F_m - F_e}{\log t_f - \log t_1} \cdot \log t \quad \text{com } t_1 \leq t \leq t_f \quad (12)$$

Substituindo-se as expressões (11) e (10) na (3), derivando-se o resultado em relação ao tempo e substituindo-se em (8) obtém-se que a taxa de alongamento real durante a deformação elástica pode ser dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \left[v - \frac{F_e}{t_1 K_m} \right] \quad (13)$$

Com os valores de $L = 21 \text{ mm}$ (praticamente igual no início e no fim do experimento), $v = 1,17 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$, $F_e = 333 \text{ Kg}$, $t_1 = 5650 \text{ s}$ e o K_m citado obtém-se para o valor $7,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Uma aproximação válida para a taxa de alongação real quando o CP encontra-se em deformação plástica (15) pode ser obtida derivando-se (14) em relação ao tempo e substituindo-se em (8):

$$L(t) = v \cdot t + L_0 - \frac{F_m - F_e}{K_m (\log t_f - \log t_1)} \cdot \log t \quad (14)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \left[v - \frac{F_m - F_e}{K_m (\log t_f - \log t_1)} \cdot \frac{1}{t} \right] \quad (15)$$

Com os valores de $F_m = 543$ Kg e $t_f = 79200$ s retirados do teste com CP a -90 mV_H em MgCl₂ adicionado de inibidor obtém-se para t_1 , $2,9 \times 10^{-6}$ s⁻¹ e t_f , $3,9 \times 10^{-6}$ s⁻¹.

A parte final da curva possui pouca confiabilidade pois apresenta além de outros fenômenos o franco progresso das trincas e localização da deformação no vértice das mesmas.

BIBLIOGRAFIA

1. AHLERS, Manfred & RIECKE, Ernst. Stress corrosion cracking in single crystals of Fe-25Cr-20Ni. Corrosion Science, Oxford, 18(1): 21-38, 1978.
2. BAKER, H.R. et alii. Film and pH effects in the stress - corrosion cracking of type 304 stainless steel. Corrosion, Houston, 26(10):420-6, Oct. 1970.
3. BARNARTT, S.; VAN ROOYEN, D. Anodic behavior of austenitic stainless steels and susceptibility to stress corrosion cracking. Journal of the Electrochemical Society, New York, 108(3):222-9, Mar. 1961.
4. BEDNAR, L. Effects to some alloying and environmental variations on the stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steels. Corrosion, Houston, 33(9): 321-8, Sept. 1977.
5. BIANCHI, G.; MAZZA, F.; TORCHIO, S. Stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel in hydrochloric acid media at room temperature. Corrosion Science, Oxford, 13(3):165-73, 1973.
6. BLECKMANN, I. & ZITTER, H. Inkubationzeit und Rissverlauf beider transkristalliner Spannungsrisskorrosion austenitischer Chrom-Nickel-Stähle in Magnesium-Chlorid-Lösungen. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 85:93, 1974.
7. BRAUNS, E. & TERNES, H. Untersuchungen über die transkristalline Spannungsrisskorrosion austenitischer Chrom-Nickel - Stähle in heissen Chloridlösungen. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 19(1):1-19, Jan. 1968.
8. BRICKNER, K.G. & DE FILIPPI, J.D. Mechanical properties of stainless steels at cryogenic temperatures and at room temperature. In: PECKNER, Donald & BERNSTEIN, J.M. Handbook of stainless steels. New York, McGraw-Hill, 1977.

9. CASALE, Ina B. Boiling temperatures of MgCl solutions - Their application in stress corrosion studies. Corrosion, Houston, 23(10):314-7, Oct. 1967.
10. DANIELS, W.J. Comparative findings using the slow strain-rate, constant flow stress, and U-ben stress corrosion cracking techniques. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979, p.347-61. (ASTM, STP 665)
11. DEAN Jr., S.W. Review of recent studies on the mechanism of stress-corrosion cracking in austenitic stainless steels. In: Stress corrosion - New approaches. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1976. p.308-37, (ASTM, STP 610)
12. DESESTRET, A. & OLTRA, R. The influence of plastic straining on localized and general corrosion of stainless steels. Corrosion Science, Oxford, 20(6):799-820, 1980.
13. DIEGLE, R.B. & BOYD, W.K. The role of film rupture during slow strain-rate stress corrosion cracking testing. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979. p.26-46. (ASTM, STP 665)
14. DIETER, George E. Mechanical metallurgy. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1976.
15. ENGELL, H.-J. The role of surface films on stress corrosion cracking of metals. Trabalho apresentado na NATO Science Committee Conference, 1971. p.86-103.
16. GERBASE F^o., J.; SCHAEFFER, L.; BORCHARDT, I.G. Projeto e construção de uma célula de carga para medição de força de trefilação. Revista Brasileira de Tecnologia, Brasília, 7(4):433-8, 1976.
17. HERBSLEB, Günter Von. Die Spannungsrisskorrosion austenitischer nichtrostender Stähle und von Nickellegierungen unter

besonderer Berücksichtigung des Verhaltens in Hochtemperaturwasser. Trabalho apresentado no Seminário sobre Spannungsrisskorrosion metallischer Werkstoffe, am 13.11. 1978 im Haus der Technik, Essen.

18. HERBSLEB, G.; PFEIFFER, B.; POPPERLING, R. Evaluation of potential ranges for susceptibility to SCC by electrochemical measurements, constant strain rate and constant load stress corrosion cracking experiments. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 30:1-8, 1979.
19. HERBSLEB, G. & SCHWENCK, W. Kritische Grenzbeanspruchungen zur Erzeugung einer Spannungsrisskorrosion von Werkstoff Nr. 4301 in siedender 42% iger $MgCl_2$ -Lösung. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 21(1):1-3, Jan. 1970.
20. HOAR, T.P. & HINES, J.G. The corrosion potential of stainless steels during stress corrosion. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 177:248, June 1954.
21. ITO, Naoya & YOSHINO, Mutsuei. Behavior of various stainless steels to stress corrosion cracking in boiling magnesium chloride solution. Trabalho apresentado no 5^o International Congress on Metallic Corrosion, NACE, 1972. p.163-4.
22. KAEDCHE, H. Die Korrosion der Metalle. Berlin, Springer, 1979 p.340-8.
23. KOHL, H. A contribution to the examination of SCC of austenitic stainless steels in magnesium chloride solutions. Corrosion, Houston, 23:39-49, 1967.
24. LEE, H.H. & UHLIG, H.H. Effect of nickel in Cr-Ni stainless steels on the critical potential for stress-corrosion cracking. Journal of the Electrochemical Society, New York, 117(1):18-22, Jan. 1970.
25. LEFAKIS, H. & ROSTOKER, W. Stress corrosion crack growth rates of brass and austenitic stainless steel at low stress intensity factors. Corrosion, Houston, 33(5):178-81, May 1977.

26. MENDES, S.C.T. & ALMEIDA, L.H. Propriedades trativas do aço AISI-304 a altas temperaturas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 1, Rio de Janeiro, 7-11 jan. 1974. Anais. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 1974. V.2, p.794-814.
27. MON, A.J.A. et alii. Some aspects of the stress corrosion testing of austenitic, martensitic, ferritic-austenitic and ferritic types of stainless steel by means of the slow strain-rate method. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1975. p.305-19. (ASTM, STP 665)
28. NUTTER, W.T.; AGRAWAL, A.K.; STAEHLE, R.W. Design and construction of an inexpensive multispecimen slow strain-rate machine. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979. p.375-87. (ASTM, STP 665)
29. OKADA, H.; HOSOI, Y.; ABE, S. Effect of Mo on stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 5, Tokyo, 1972. Proceedings. Tokyo, NACE, 1972. p.165-6.
30. _____. Scanning electron microscopic observation of fracture surface of austenitic stainless steels in stress corrosion cracking, Corrosion, Houston, 27(10):424-8, Oct. 1971.
31. PARKINS, R.N. Development of strain-rate testing and its implications. In: UGIANSKY, G.M. & PAYER, J.H., eds. Stress corrosion cracking - The slow strain-rate technique. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979, p.5-25. (ASTM, STP 665)
32. RIMBERT, J.F. & PAGETTI, J. Repassivation kinetics studies on an austenitic stainless steel in chloride media. Corrosion Science, Oxford, 20(2):189-210, 1980.

33. SCAMANS, G.M. & SWANN, P.R. High voltage electron metallography of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. Corrosion Science, Oxford, 18(11):983-95, 1978.
34. SCULLY, J.C. The interaction of strain-rate and repassivation rate in stress corrosion crack propagation. Corrosion Science, Oxford, 20(8/9):997-1016, 1980.
35. _____. Stress corrosion crack propagation: a constant charge criterion. Corrosion Science, Oxford, 15(4):207-24, 1975.
36. _____. Stress-corrosion cracking. In: BRUBAKER, George R. & PHIPPS, P. B.P., eds. Corrosion Chemistry. Washington, American Chemical Society, 1979, p.321-50.
37. SEDRIKS, A.J. Comparative stress corrosion cracking behavior of austenitic iron-base and nickel-base alloys. Corrosion, Houston, 31(9):339, Sept. 1975.
38. _____. Corrosion stainless steels. New York, John Wiley, 1979. p.139-92.
39. SILCOCK, J.M. Effect of acidity and applied potential on the stress corrosion cracking of type 316 austenitic steel in $MgCl_2$. British Corrosion Journal, London, 14(4):206-15, 1979.
40. SMIALOWSKI, M. & RYCHCIK, M. Effect of potential and stress on time to failure of austenitic stainless steels in magnesium chloride solutions. Corrosion, Houston, 23:218-21, 1967.
41. SPEIDEL, M.O. Stress corrosion crack growth in austenitic stainless steel. Corrosion, Houston, 33(6):199-203, June 1977.
42. STAEHLE, R.W. et alii. Effect of alloy composition on stress-corrosion cracking of Fe-Cr-Ni base alloys. Corrosion, Houston, 26(1):451-86, Nov. 1970.
43. _____. Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system. Trabalho apresentado na NATO Science Committee Conference, 1971. p.223-88.

44. STALDER, F. & DUQUETTE, D.J. Slow strain rate stress corrosion cracking of type 304 stainless steels. Corrosion, Houston, 33(2):67-72, Feb. 1977.
45. STICHEL, W. Spannungsrissskorrosionverhalten rostfreier Stähle nach Katodischer vorpolarisation. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 26(7):537-42, July 1975.
46. SZKLARSKA-SMIALOWSA, Z. & GUST, J. The initiation of stress corrosion cracks and pits in austenitic Cr-Ni steel in $MgCl_2$ solutions at 40-90°C. Corrosion Science, Oxford, 19(11):753-65, 1979.
47. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. & LUKOMSKI, N. Ellipsometric study of surface films grown on austenitic stainless steel in chloride solutions. Corrosion, Houston, 34(5):177-82, May 1978.
48. TAKANO, M. Relationship between stress corrosion cracking and strain rate. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 5, Tokyo, 1972. Proceedings, Tokyo, NACE, 1972. p.147-8.
49. TALBOT, J.; PAGETTI, J.; RIMBERT, J.F. Influence of an inhibiting compound (Lil) on the repassivation kinetics of a stressed 304L stainless steel in chloride medium. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 7, Rio de Janeiro, 4-11 out. 1978. Proceedings. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Corrosão, 1978. V.4, Seção 9, p.1867-77.
50. UHLIG, H.H. Factors affecting susceptibility to stress corrosion cracking. (Abstract). Trabalho apresentado no 4º International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, 1969. p.128-9.
51. UHLIG, H.H. & COOK, Jr., E.W. Mechanism of inhibiting stress corrosion cracking of 18-8 stainless steel in $MgCl_2$ by acetates and nitrates. Journal of the Electrochemical Society, New York, 116(2):173-7, Feb. 1969.
52. VOGT, G. Vergleichende Betrachtung von Belastungsart und Probenform bei Spannungsrissskorrosionsprüfungen. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 29:721-5, 1978.

53. WENDLER-KALSCH, E. Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet der klassischen Spannungsrisskorrosion. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 29(11):703-20, Nov. 1978.
54. WILDE, B.E. & KIM, C.D. The role of hydrogen in the mechanism of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels in hot chloride media. Corrosion, Houston, 28(9):350-6, Sept. 1972.
55. WINTER, C.-J.; BUNK, W.; BUHL, H. Spannungsrisskorrosions und Repassivierungsverhalten austenitischer Chrom-Nickelstähle in siedender MgCl₂-Lösung. Köln, Institut für Werkstoff-Forschung, Abteilung Korrosion, 1977. 57p.