

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

COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 À
CORROSÃO-SOB-TENSÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
NEUTRAS DE NaCl À TEMPERATURA DE EBULIÇÃO
UTILIZANDO A TÉCNICA DE CARGA CONSTANTE

por

LUIZ CLÁUDIO CÂNDIDO
Engenheiro Metalúrgico

*Trabalho realizado no Departamento de Engenharia
Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, den
tro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.*

Porto Alegre

- 1987 -

COMPORTAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 À
CORROSÃO-SOB-TENSÃO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
NEUTRAS DE NaCl À TEMPERATURA DE
EBULIÇÃO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE CARGA CONSTANTE

DISSERTAÇÃO

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

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

LUIZ CLÁUDIO CÂNDIDO
Engenheiro Metalúrgico

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller
- UFRGS -

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Emanuel Lopes Gomes
- UFOP -

Prof. Dr. Adão Mautone
- UFRGS -

Profa. Dra. Iduvirges Lourdes Müller
- UFRGS -

Coordenador do PPGEMM
Prof. Dr. Ivan Guerra Machado

"O homem, como ser racional, procura reduzir o mundo que o cerca a uma ordem mental que é, no fundo, uma explicação.

A ciência é um meio especial de constatação do mundo empírico, isto é, dos aspectos acessíveis à experiência humana. É uma atividade que cria determinado tipo de conhecimento e, neste sentido, ela se confunde com a Pesquisa".

À minha FAMÍLIA
À SORAIVA

AGRADECIMENTOS

À amiga Professora IDUVIRGES LOURDES MULLER pela orientação, apoio e estímulo prestados à realização deste trabalho.

Aos amigos Professor ITAVAHN ALVES DA SILVA e MARIA AUXILIADORA SANTOS DE MELO pelo auxílio, compreensão e dedicação que me prestaram durante este tempo.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão (LAPEC), e em particular, ROSANE RAUPP, GELSA EDITH ENGLERT e ROBERTO MOREIRA SCHROEDER tanto pelo auxílio, sugestões, como pelo companheirismo demonstrados.

Aos PROFESSORES, FUNCIONÁRIOS e COLEGAS do PPGEMM/UFRGS e DEMET/UFOP, e a TODOS que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À BIBLIOTECA da Escola de Engenharia da UFRGS pelo auxílio prestado.

Ao Conselho de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao COORDENADOR do Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD/UFOP), Professor VICENTE DE MELO.

À CIA. Aços Especiais de Itabira (ACESITA) pelo fornecimento, através de doação, da chapa metálica.

À CIA. Aços Finos Piratini pela realização da análise química do material.

À Sra. JANDYRA IRIARTE TERRA MOREIRA pela dedicação quanto ao serviço de datilografia.

RESUMO

Estudou-se o comportamento do aço inoxidável ABNT 304 à corrosão-sob-tensão (C.S.T.) em soluções aquosas com 0,1%, 3,5% e 20% de NaCl, na temperatura de 103C, através de ensaios de carga constante. Com auxílio das técnicas e conceitos de Mecânica de Fratura Linear Elástica e das análises eletroquímicas procurou-se encontrar as condições em que ocorre C.S.T. no sistema aço inoxidável austenítico/solução aquosa de NaCl a 103C. Utilizou-se o corpo-de-prova do tipo dupla viga em balanço (T-notch double cantilever beam: TN-DCB), com intuito de observar a influência do fator de intensidade de tensão, concentração da solução e potencial eletroquímico. Estimou-se o valor do fator de intensidade de tensão limite ($K_{I_{CST}}$) e a velocidade de propagação das trincas; também foram analisadas outras importantes características em termos mecanísticos. Definiu-se faixas de potenciais e valores de intensidade de tensão a partir dos quais ocorre o surgimento de trincas por C.S.T.. Fêz-se análises metalográficas dos corpos-de-prova onde se pode constatar trincas transgranulares bem típicas do fenômeno de C.S.T.. Foram feitos alguns testes em solução aquosa saturada de $MgCl_2$, em ebulição, para se comparar as diferentes soluções quanto ao fenômeno de C.S.T.. Alterou-se as dimensões do corpo-de-prova para avaliar a orientação da propagação das trincas por C.S.T..

ABSTRACT

Stress-corrosion cracking behavior of ABNT 304 stainless steel in 0,1%, 3,5% and 20% NaCl solutions at 103C was analysed through the constant charge method. With the help of the techniques and concepts of fracture mechanics linear elastic and electrochemical methods the conditions in which the SCC appeared in the system austenitic stainless steel/NaCl - aqueous solution (103C) were determined. T - notch double cantilever beam (TN-DCB) specimen was used to observe the influence of the charge intensity, solution concentration and electrochemical potential. Values for $K_{I_{SCC}}$ and the velocity of crack propagation were estimated. Values of K_I and potential ranges in which SCC appears were defined. Typical transgranular fractures were observed. Some tests were made in saturated boiling $MgCl_2$ solutions. Dimensions of TN-DCB specimens were modified to evaluate their influence on the direction of crack propagation.

SIMBOLOGIA

C.S.T.	- Corrosão-sob-tensão
C.P.	- Corpo-de-prova
σ_x	- Tensão <i>trativa</i> no vértice do entalhe na direção <i>x</i>
σ_y	- Tensão <i>trativa</i> no vértice do entalhe na direção <i>y</i>
τ_{xy}	- Tensão <i>cisalhante</i> no vértice do entalhe no plano <i>xy</i>
σ	- Tensão nominal total
<i>a</i>	- Metade do comprimento da trinca
<i>r</i>	- Distância do vértice do entalhe até o ponto que se deseja <u>ava</u> <u>liar</u> a tensão
θ	- Ângulo entre a distância <i>r</i> e o eixo <i>x</i>
<i>B</i>	- Espessura do corpo-de-prova
<i>W</i>	- Largura do corpo-de-prova
<i>P</i>	- Força aplicada ao corpo-de-prova
<i>K</i>	- Fator de intensidade de tensão
<i>F</i>	- Fator geométrico do corpo-de-prova
K_I	- Fator de intensidade de tensão para o modo de abertura da trinca
K_{II}	- Fator de intensidade de tensão para o modo de cisalhamento frontal da trinca
K_{III}	- Fator de intensidade de tensão para o modo de cisalhamento <u>pa</u> <u>ralelo</u> à aresta frontal da trinca

K_C	- Fator crítico de intensidade de tensão sob condições de tensão plana
K_{I_C}	- Fator crítico de intensidade de tensão sob condições de deformação plana
$K_{I_{CST}}$	- Fator de intensidade de tensão limite para propagação da fissura quando em contato com o meio corrosivo
E.P.T.	- Estado plano de tensão
E.P.D.	- Estado plano de deformação
Z.P.	- Zona plástica
r_p	- Comprimento da zona plástica
$\sigma_{m\acute{a}x}$	- Tensão normal máxima aplicada
ρ	- Raio de curvatura do entalhe ou trinca
K_σ	- Fator de concentração de tensão elástica
σ_a	- Tensão aplicada
z	- Distância da origem dos eixos de referência até o ponto que se deseja avaliar a tensão
u	- Deslocamento da trinca na direção x
v	- Deslocamento da trinca na direção y
G	- Módulo de cisalhamento
μ	- Coeficiente de Poisson
ϵ	- Deformação
C	- Compliância ou submissão elástica
R	- Rigidez elástica
Θ	- Energia de deformação liberada
E	- Módulo de Young
δ	- Deflexão
v, δ_t	- Abertura da trinca
$C_1, C_2, C_3 \dots$	- Constantes

f	- Função matemática de
ϵ_x	- Deformação na direção x
ϵ_y	- Deformação na direção y
σ_e	- Tensão de escoamento
η	- Polarização potencioestática
p'	- Trabalho plástico durante a extensão da trinca
α	- Fase
$\dot{\epsilon}_1$ e $\dot{\epsilon}_2$	- Taxas de deformação
n	- Coeficiente de encruamento
Δl	- Altura do degrau de deslramento
Δx_{filme}	- Espessura do filme superficial
F.H.	- Fragilização pelo hidrogênio
F.M.L.	- Fragilização por metais líquidos
D_s	- Coeficiente de difusão superficial
E	- Potencial eletroquímico
E_{pite}	- Potencial de pite
E_{Flade}	- Potencial de Flade
E_{cor}	- Potencial de corrosão
T_f	- Temperatura de fusão
K_{I_i}	- Fator de intensidade de tensão inicial aplicado
t, t_f	- Tempo de fratura (ruptura)
V_t	- Velocidade de trinca
K_M	- Fator de intensidade de tensão a partir da qual é possível <u>mi</u> croamifiação de trincas
K_P	- Fator de intensidade de tensão correspondente ao <u>in</u> ício do <u>se</u> gundo estágio da curva velocidade de trinca versus intensidade de tensão
K_B	- Fator de intensidade de tensão a partir da qual é possível <u>ma</u> croamifiação de trincas.

- $K_{I_i(360h)}$ - Fator de intensidade de tensão inicial aplicado corresponde a 360 horas de duração do teste
- $\sigma_{N_{CST}}$ - Tensão nominal correspondente ao $K_{I_{CST}}$
- i - Densidade de corrente
- TN-DCB - Corpo-de-prova do tipo dupla viga em balanço (T-notch double cantilever beam)
- H, L, ϕ - Dimensões corresponde ao corpo-de-prova TN-DCB
- DCB - Corpo-de-prova viga em balanço (double cantilever beam).
- Φ - Parâmetro de energia de deformação liberada no crescimento da trinca.
- q - Fator de restrição plástica
- m - Constante da mola.
- M.F.L.E. - Mecânica de fratura linear elástica.

SUMÁRIO

RESUMO -----	vii
ABSTRACT -----	viii
SIMBOLOGIA -----	ix
INTRODUÇÃO -----	001
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	004
1.1 - <u>Corrosão-Sob-Tensão</u> -----	004
1.1.1 - <u>Definição; Generalidades</u> -----	004
1.1.2 - <u>Esboço Histórico</u> -----	005
1.1.3 - <u>Características Gerais da C.S.T.</u> -----	006
1.2 - <u>Revisão de Mecânica de Fratura</u> -----	008
1.2.1 - <u>A Plasticidade no Vértice da Trinca e Efeitos As-</u> <u>sociados</u> -----	008
1.2.2 - <u>Determinação do Fator de Intensidade de Tensão -</u>	019
1.2.2.1 - <u>Derivação de K_I pela Análise da Tensão</u> -----	020
1.2.2.2 - <u>Derivação de K_I pela Compliância do c.p.</u> -----	023
1.2.3 - <u>Calibração de K_I</u> -----	028
1.2.4 - <u>Efeitos do Entalhe</u> -----	029
1.3 - <u>Fatores de Intensidade de Tensão Críticos</u> -----	033
1.4 - <u>Alguns Fatores que Influenciam a C.S.T.</u> -----	038
1.4.1 - <u>Influência do Potencial Eletroquímico</u> -----	038
1.4.2 - <u>Influência da Tensão e Deformação</u> -----	043
1.4.3 - <u>Efeito do Conteúdo de Impurezas e Elementos de Li-</u> <u>ga</u> -----	048
1.5 - <u>Testes Convencionais para a Avaliação da Suscepti-</u> <u>bilidade à C.S.T.</u> -----	051

1.5.1 - Ensaaios com c.p. sem Entalhes -----	052
1.5.1.1 - Com Deformação Total Constante -----	052
1.5.1.2 - Ensaaios com Eletrodo em Deformação com Elevada Taxa de Deformação -----	053
1.5.1.3 - Ensaaios com Eletrodo em Deformação com Baixa Taxa de Deformação -----	055
1.5.2 - Ensaaios com c.p. com Entalhes -----	056
1.5.2.1 - Ensaaios sob Carga Constante -----	056
1.6 - <u>O Papel do Filme Superficial</u> -----	057
1.7 - <u>Mecanismos de C.S.T.</u> -----	064
1.7.1 - Mecanismo de Dissolução Anódica -----	065
1.7.2 - Mecanismo de Fragilização pelo Hidrogênio -----	068
1.7.3 - Mecanismo de C.S.T. Baseado na Mobilidade Super- ficial das Espécies -----	071
1.8 - <u>Caracterização de K_I</u> -----	076
1.8.1 - K_I Versus Tempo para ^{CST} Fraturar -----	077
1.8.2 - Velocidade de Crescimento da Trinca Versus K_I --	080
1.9 - <u>C.S.T. dos Aços Inoxidáveis</u> -----	087
1.10 - <u>A Influência da Corrosão por Pites na C.S.T.</u> ----	090
1.11 - <u>Efeito do Tamanho do c.p. e Duração do Teste</u> ----	091
1.11.1 - Dimensões do c.p. -----	091
1.11.2 - Duração do Teste -----	093
2 - MATERIAIS, MÉTODOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTI- DOS -----	095
2.1 - <u>Materiais Utilizados</u> -----	095
2.1.1 - Preparação do c.p. -----	095
2.1.1.1 - Geometria do c.p. -----	096
2.1.2 - Célula de Polarização, Máquina de Tração e Equi- pamentos Auxiliares -----	098
2.1.3 - Eletrólitos -----	105
2.2 - <u>Teste de C.S.T.</u> -----	105
2.3 - <u>Métodos Experimentais</u> -----	106
2.3.1 - Curvas Potenciostáticas -----	106
2.3.2 - Calibração de K_I -----	106
2.4 - <u>Resultados Experimentais</u> -----	108
2.4.1 - Curvas Potenciostáticas -----	108

2.4.2 - Fator de Intensidade de Tensão Versus Potencial eletroquímico -----	112
2.4.3 - Soluções com $MgCl_2$ ($\approx 35\%$) -----	115
2.4.4 - Velocidade da Trinca -----	115
2.4.5 - Fractografias -----	117
3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS -----	125
3.1 - <u>Curvas de Polarização Potencioestática</u> -----	125
3.2 - <u>Efeito da Concentração da Solução</u> -----	127
3.3 - <u>Morfologia das Trinças</u> -----	131
3.4 - <u>Velocidade de Propagação da Trinca</u> -----	133
3.5 - <u>Análises do Comportamento do Material para as Diferentes Concentrações das Soluções</u> -----	136
3.5.1 - Soluções com 20% de NaCl -----	136
3.5.2 - Soluções com 3,5% de NaCl -----	142
3.5.3 - Soluções com 0,1% de NaCl -----	143
CONCLUSÕES -----	145
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS -----	147
BIBLIOGRAFIA -----	148

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 01 - Modelo das equações para as tensões num ponto próximo de uma trinca. ⁸ -----	008
Figura 02 - Modos de deformação das trincas ⁹ -----	011
Figura 03 - Variação de K_{Ic} , da proporção de fratura plana e do modo de ruptura com a espessura da chapa. ⁹ -----	014
Figura 04 - Elementos próximos ao vértice da trinca em condições de E.P.T. e E.P.D. ⁹ -----	015
Figura 05 - Variação da zona plástica no vértice da trinca através da espessura de uma chapa. ^{9,10} -----	018
Figura 06 - Formas da zona plástica (a) De acordo com o critério de Von Mises; (b) Critério de Tresca. ⁹ -----	019
Figura 07 - Trinca carregada normalmente e contida numa chapa infinita. ¹² -----	022
Figura 08 - Curvas para desenvolver a compliância. ¹² -----	027
Figura 09 - (a) Tensões elásticas sob um entalhe numa placa fina (E. P.T.) (b) Tensões elásticas sob um entalhe numa placa espessa (E.P.D.) (c) Distribuição de σ_z com z em $x = 0$ (deformação plana) (d) Distribuição de tensões durante o escoamento localizado (deformação plana). ⁸ -----	031
Figura 10 - Efeito do conteúdo de manganês sobre K_{Ic} e K_{IcST} para um aço martensítico em água do mar. ¹⁵ -----	035

- Figura 11 - Efeito da intensidade de tensão sobre o comportamento do aço 4340 em solução de NaCl 3% em um teste viga em balanço sob carga constante. Quando as trincas por C.S.T. crescem, o nível crítico de K, para fratura puramente mecânica, é atingido.¹⁰ ----- 037
- Figura 12 - Efeito de K na velocidade das trincas por C.S.T. para diferentes valores de polarização potencioestática, η , para a liga do tipo 18Cr-10Ni-0,5Ti na solução de LiCl. A polarização imposta é descrita como $\pm \eta$ em relação ao potencial de corrosão.¹⁷ ----- 039
- Figura 13 - Efeito da polarização eletroquímica externa η no valor limite de intensidade de tensão, $K_{I\text{CST}}$, para a liga do tipo 18Cr-10Ni-0,5Ti em soluções de LiCl.¹⁷ ----- 040
- Figura 14 - Efeito da polarização anódica e catódica no tempo para falhar de um aço Fe-18Cr-8Ni.²⁰ ----- 042
- Figura 15 - Influência da taxa de deformação na sensibilidade à C.S.T..²² ----- 044
- Figura 16 - Distribuição das tensões normais à frente do vértice da trinca. Zona hachurada é a região da deformação plástica δ_x - abertura da trinca; 1 - material idealmente plástico; 2 - material com coeficiente de encruamento $n = 0,1$; σ_e - tensão de escoamento.^{25,26,27} ----- 047
- Figura 17 - Efeito do Carbono no tempo para falhar de ligas austeníticas (sensitizadas por 24h a 596C) a 290C em água de alta pureza contendo 100ppm de oxigênio.²⁹ ----- 049
- Figura 18 - Ilustração esquemática do efeito do tamanho de grão na magnitude do degrau de deslramento emergente. Em (a) o degrau é alto e em (b) o degrau é "pequeno".⁴⁵ ----- 059
- Figura 19 - Representação esquemática da seqüência de eventos ocorrendo no vértice de uma trinca que se propaga por C.S.T.. O filme é rompido (B) e imediatamente inicia a repassivação (C) enquanto que a dissolução está ocorrendo. A completa repassivação ocorre em (D).⁵ ----- 060

Figura 20 - Representação esquemática da curva de polarização de uma liga que apresenta passividade e pite. São indicadas duas zonas onde C.S.T. pode ocorrer. ⁵ -----	062
Figura 21 - Esquema do modelo proposto por Smith e Staehle que mostra as condições para haver C.S.T.. ¹⁵ -----	067
Figura 22 - Representação esquemática do mecanismo de mobilidade superficial. ⁵¹ -----	072
Figura 23 - Coeficientes de auto-difusão superficial (D_s) para metais, a várias temperaturas, em função do ponto de fusão do metal, calculados analiticamente por Galvele. ⁵¹ -----	074
Figura 24 - Representação esquemática de dados de C.S.T. obtidos através de testes baseados no método do tempo para falhar. ¹² -	078
Figura 25 - Influência da geometria do c.p. no tempo para falhar para um aço do tipo AISI 4340. ⁶³ -----	079
Figura 26 - Representação esquemática de dados de C.S.T. obtidos pelo teste baseado no método da taxa de crescimento da trinca ⁶⁴	081
Figura 27a- Efeito do superenvelhecimento na velocidade de trinca por C.S.T. em uma liga de alumínio. ⁵ -----	083
Figura 27b- Representação esquemática da influência do pH na velocidade da trinca por C.S.T. em ligas de titânio. ⁵ -----	083
Figura 27c- Efeito da concentração da solução sobre a velocidade da trinca por C.S.T. em uma liga de alumínio. ⁵ -----	084
Figura 28 - Representação esquemática do efeito da intensidade de tensão na velocidade da trinca, microrramificação e macrorramificação. ⁶⁶ -----	086
Figura 29 - Efeito da espessura do c.p. (B) sobre a tenacidade à fratura (K_{Ic}) e o parâmetro de resistência à C.S.T. ($K_{I_{CST}}$) ¹⁰	093
Figura 30 - Dimensões e geometria do c.p. TN-DCB ^{65,68,70} . -----	097
Figura 31 - C.p. com resina epóxi e revestido de teflon, exceto na região dos entalhes -----	098
Figura 32 - Representação esquemática da célula eletrolítica -----	099
Figura 33 - Fotografia da célula eletrolítica durante o teste -----	100

Figura 34 - Vista esquemática da máquina de tração, unidade: mm -----	102
Figura 35 - Fotografia da máquina de tração empregada nos ensaios --	103
Figura 36 - Fotografia da máquina mostrando o duplo sistema de células eletrolíticas -----	104
Figura 37 - Calibração de K_I para o c.p. TN-DCB, mostrando dados experimentais e a curva empírica obtida da equação (32). ⁶⁵ --	107
Figura 38 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 20% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado. -----	109
Figura 39 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 3,5% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado -----	110
Figura 40 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 0,1% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado. -----	111
Figura 41 - Trinca com algumas ramificações e alguns pites. $E_{cor} = -390mV_{ecs}$; $K_I = 26 MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 8x (Neophot 2). -----	117
Figura 42 - Várias trincas que partem dos vértices dos entalhes. $E = -380 mV_{ecs}$; $K_I = 26 MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 8 x (Neophot 2). -----	118
Figura 43 - Idem à figura 42, com aumento de 50 x - ácido oxálico 10%. -----	118
Figura 44 - Trincas que partem de um pite, onde algumas emergem na superfície. $E = -370mV_{ecs}$; $K_I = 26 MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%. -----	119
Figura 45 - Trinca surgida próxima ao vértice do entalhe e alguns pites. $E = -360 mV_{ecs}$; $K_I = 26 MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 50 x - ácido oxálico 10% -----	119
Figura 46 - Trinca transgranular partindo de um pite. $E = -350 mV_{ecs}$; $K_I = 26 MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%. -----	120
Figura 47 - Trincas transgranulares partindo de pites; nota-se que elas se propagam com velocidades próximas. $E = -340 mV_{ecs}$; $K_I = 30MNm^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%. -----	120

Figura 48 - Trincas transgranulares partindo de uma região que sofreu alta dissolução através de pites. $E = -320 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 50x - ácido oxálico 10%.	121
Figura 49 - Trincas largas a partir de pites, e agudas em suas extremidades; $E = -360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 43 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%.	121
Figura 50 - Zona plástica nos vértices dos entalhes do c.p. da figura 49. Aumento 50 x.	122
Figura 51 - Pites e dissolução sob forma de túneis $E = +100 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 15 \text{ MNm}^{3/2}$; 0,1% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%.	122
Figura 52 - Trincas que partem dos entalhes e de um pite. $E = -50 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$; 0,1% NaCl - Aumento 8x.	123
Figura 53 - O mesmo c.p. da figura 52, com aumento de 50x, onde se vê as trincas partindo dos vértices dos entalhes - Ácido oxálico 10%.	123
Figura 54 - Maior aumento do c.p. visto na figura 52, 50x, onde pode-se ver as trincas partindo de um pite. Ácido oxálico 10%.	124
Figura 55 - Várias trincas que partem dos entalhes. $E_{\text{cor}} = -383 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$. Solução de MgCl_2 (35%) - Aumento 8x.	124
Figura 56 - Efeito do conteúdo de cloreto e temperatura no tipo de corrosão em solução de NaCl: pH inicial 7. ⁹¹	130
Figura 57 - Efeito da temperatura na velocidade de trinca por C.S.T. para o aço inoxidável em soluções concentradas de cloretos. ⁹⁴	134
Figura 58 - Representação esquemática do tipo de falha que o material sofreu utilizando-se diferentes valores de intensidade de tensão e potencial eletroquímico, para soluções com 20% de NaCl, em 103C.	137
Tabela I - Classificação da atividade de compostos metálicos à C.S.T., baseados na taxa de auto-difusão superficial que eles podem induzir no metal base. ⁵¹	075
Tabela II - Composição química do aço (% em peso)	095
Tabela III- Tipo de ataque em função de K_I , E , e %NaCl	112

INTRODUÇÃO

O estudo da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão (C.S.T.) de um determinado material, num meio corrosivo específico, tem tido grande ênfase nos últimos anos. Particularmente, pela sua importância e grande aplicação industrial, o estudo do fenômeno de C.S.T. nos aços inoxidáveis tem sido muito desenvolvido, principalmente, em soluções aquosas cloretadas em ebulição^{31, 34, 39, 41, 42, 65-70, 74, 93, 94, 99}.

Apesar das diferentes técnicas de deformação do eletrodo utilizadas atualmente (taxa de deformação total constante, baixa ou alta velocidade de alongamento do material, carga constante e outros), cada uma com sua particularidade e que nem sempre dão os mesmos resultados, ainda não se tem mecanismos universalmente aceitos quanto ao fenômeno de C.S.T. nos aços inoxidáveis.

É possível avaliar o comportamento do material quanto a susceptibilidade à C.S.T. através de aplicação de altas ou baixas velocidades de deformação do eletrodo, consumindo menos tempo que os testes mais convencionais³⁹, porém de acordo com a literatura⁴⁰, os ensaios sob carga constante (utilizados no presente trabalho) se aproximam mais da realidade do fenômeno de C.S.T.,

e os outros ensaios são relativamente mais severos afastando-se mais ou menos das condições de serviço do material.

Dada a importância em se avaliar as distribuições de tensões nos corpos-de-prova e o efeito da plasticidade nos vértices das trincas, atualmente, muitos autores tem dado grande importância à aplicação dos conceitos e técnicas da Mecânica de Fratura Linear Elástica (M.F.L.E.) no estudo de C.S.T..

Expressar o valor limite inicial de C.S.T. em termos de M.F.L.E., indica uma relação entre a tensão aplicada e o comprimento da trinca que indica o início do crescimento da trinca catastrófica em meios agressivos. Expressar velocidade de trinca por C.S.T. em termos de M.F.L.E. ajuda no desenvolvimento de intervalos de inspeção necessários para evitar a falha catastrófica.

Em decorrência da escassez de informações na literatura sobre C.S.T. nos aços inoxidáveis em meios aquosos neutros de NaCl, principalmente, através do uso da técnica de carga constante, procurou-se assim, neste trabalho, avaliar o comportamento do material quanto à C.S.T. empregando-se tal técnica para diferentes concentrações das soluções. Para isso, projetou-se e construiu-se uma máquina de tração com o objetivo de se iniciarem trabalhos aplicando-se esta técnica.

Assim, avaliou-se o valor aproximado do fator de intensidade de tensão limite a partir da qual ocorre C.S.T., estimou-se a velocidade média de propagação de trincas e faixas de potenciais eletroquímicos onde o material sofre algum tipo de corrosão localizada (C.S.T., pite ou fresta), além das aná-

lises metalográficas do material.

No primeiro capítulo do presente trabalho foi feito uma extensa revisão bibliográfica tanto de alguns conceitos de Mecânica de Fratura como também do fenômeno de C.S.T., por ser praticamente um dos poucos trabalhos desenvolvidos nesta área no país.

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Corrosão-Sob-Tensão

1.1.1 - *Definição; Generalidades*

Muitos materiais metálicos seja por projeto ou como resultado de fabricação, são submetidos a várias tensões. Estes materiais podem ser usados, às vezes, em meios relativamente corrosivos, sem qualquer problema sério de corrosão. Mas, frequentemente, a ação simultânea de tensão e corrosão leva ao processo de trincamento, com fissuras que se propagam numa taxa de poucos milímetros por ano até alguns milímetros por hora.¹

Este fenômeno conhecido como corrosão-sob-tensão (C. S.T.) é associado com uma combinação da tensão trativa estática e um meio corrosivo específico, em alguns sistemas e condições metalúrgicas, que levam o componente ao início e propagação de uma falha com uma certa taxa de trincamento.² Aços inoxidáveis, em particular, tem sofrido este tipo de falha porque sua resistência natural à corrosão tem propiciado uma extensa utilização em uma variedade de meios.³

A C.S.T. tem a aparência de fratura frágil, ainda que possa ocorrer em materiais altamente dúteis. Para ocorrer C.S.T. é necessário a presença de tensão trativa, residual ou aplicada, ou a combinação de ambas, e a presença de um meio específico. As trincas formam-se e se propagam grosseiramente em ângulos retos em relação a direção da tensão trativa para níveis de tensão muito menores do que aqueles necessários para fraturar o material na ausência do meio corrosivo.⁴

C.S.T. representa a forma mais altamente localizada de corrosão que é encontrado.⁵

Como um problema industrial, C.S.T. é de considerável importância. Grandes falhas catastróficas ocorreram particularmente na indústria química e na indústria de transporte, principalmente, em navios e aviões. Ela ocorre na indústria de energia nuclear em que, por exemplo, aço inoxidável austenítico pode falhar em água altamente pura contendo oxigênio e íons cloro em níveis de p.p.b., meio usual em reatores nucleares.⁵

1.1.2 - Esboço Histórico

O problema de C.S.T. foi primeiramente difundido com a introdução do trabalho a frio nos cartuchos de latão durante a última metade do século XIX.⁶ Daí, foram identificados outros sistemas onde o fenômeno de C.S.T. foi enfatizado em situações mais adversas possível.

O avanço nos entendimentos mecanísticos de C.S.T. ocor

reu em fases distintas. As primeiras foram através de uma fase de "identificação" até os anos 40 e 50, em que o problema foi identificado e categorizado em termos de pares específicos de "anion agressivo/liga" e uma fase "mecanística" nos anos 60 e próximo a 70 em que vários mecanismos foram propostos para explicar a morfologia da trinca, a dependência da trinca com os vários parâmetros eletroquímicos e metalúrgicos e a extensa faixa de taxa de propagação observada.² O uso da Mecânica de Fratura na C.S.T. é relativamente recente. A utilização de c.p. pré-trincado no estudo da C.S.T. foi introduzido por Brown e Beachem somente em 1965.

1.1.3 - Características Gerais da C.S.T.

Brown⁶ sumariza as características da C.S.T. do seguinte modo:

- a) São necessárias tensões trativas. Estas podem ser fornecidas através de cargas em serviço, trabalho a frio, tratamento térmico e pela ação de produtos de corrosão;
- b) Somente ligas são susceptíveis, metais puros não (embora poucas exceções desta regra tenham sido publicadas);
- c) As espécies responsáveis pela C.S.T., em geral, não precisam estar presentes em altas concentrações;

- d) Em certas combinações do sistema liga/meio, tal como titânio em cloreto de sódio, ou aço inoxidável austenítico em soluções de cloreto, temperatura substancialmente acima da temperatura ambiente pode ser requerida para ativar algum processo essencial para C.S.T.;
- e) Uma liga, na ausência de tensões, é usualmente quase inerte ao meio que causa C.S.T.;
- f) Trincas por C.S.T. são sempre macroscopicamente frágeis na aparência mesmo em ligas muito dúteis em testes de fratura puramente mecânica;
- g) Há um valor limite de intensidade de tensão abaixo da qual não ocorre C.S.T., para um dado sistema.

C.S.T. é encontrada em muitas ligas e muitos tipos de meios. Alguns dos melhores e mais conhecidos exemplos são:⁷

- i) Latão e outras ligas de cobre em meios amoniacais;
- ii) Aços ao carbono em meios alcalinos a quente e nitratos;
- iii) Aços inoxidáveis em meios com cloretos e alcalinos;
- iv) Ligas a base de alumínio em meios com cloretos.

Notavelmente, nenhum caso de C.S.T. em materiais frágeis ou metais puros foi confirmado. Mais importante, é que estes sistemas liga/meio que estão propensos à C.S.T. são os que

podem (com pequenas mudanças de condições) ou promover dissolução do metal ou formar um filme sólido protetor quando a interface é polarizada.

1.2 - Revisão de Mecânica de Fratura

A seguir será feito uma revisão de alguns conceitos de Mecânica de Fratura, por ser fundamental no estudo do fenômeno de C.S.T..

1.2.1 - A Plasticidade no Vértice da Trinca e Efeitos Associados

A distribuição de tensões no vértice de uma trinca, em uma chapa fina de um sólido elástico, em termos das coordenadas indicadas na figura 01, é dada pelas equações (01).⁸

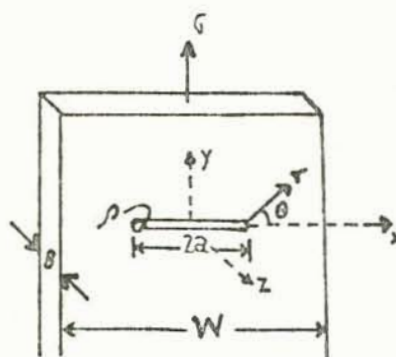


Figura 01 - Modelo das equações para as tensões num ponto próximo de uma trinca.⁸

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma \left(\frac{a}{2h}\right)^{1/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \right] \\ \sigma_y &= \sigma \left(\frac{a}{2h}\right)^{1/2} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \right] \\ \tau_{xy} &= \sigma \left(\frac{a}{2h}\right)^{1/2} \left(\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right)\end{aligned} \quad (01)$$

onde $\sigma =$ tensão nominal total $= P/WB$

Estas equações são válidas para $a > h > \rho$. Para uma orientação diretamente à frente da trinca ($\theta = 0$), ou seja,

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma \left(\frac{a}{2h}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \tau_{xy} = 0 \quad (02)$$

Irwin⁸ mostrou que as equações (01) indicam que as tensões locais perto da trinca dependem do produto da tensão nominal σ e da raiz quadrada da metade do comprimento da trinca, a . Ele chamou esta relação de fator de intensidade de tensões, K , onde para uma trinca aguda elástica, numa chapa infinitamente larga, K é definido como

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (03)$$

Usando-se essa definição para K , as equações (01) de Sneddon ou Irwin-Willians^{8,9} para o campo de tensões no vértice da trinca, podem ser escritas como

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right] \\ \sigma_y &= \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \right] \\ \tau_{xy} &= \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} \left(\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \right)\end{aligned}\tag{04}$$

O fator de intensidade de tensões, K , é uma maneira conveniente de descrever a distribuição de tensões em torno de uma falha. Se duas falhas, de diferentes geometrias têm o mesmo valor de K , então o campo de tensões em torno de cada uma das falhas é idêntico.⁸

Para o caso geral, o fator de intensidade de tensões é dado por

$$K = F\sigma\sqrt{\pi a}\tag{05}$$

onde F é um parâmetro que depende do corpo-de-prova (c.p.) e da geometria da trinca (será analisado com mais detalhes posteriormente).

Em relação ao fator de intensidade de tensões existem vários modos de deformação que poderiam ser aplicados para a trinca, os quais têm sido padronizados como mostra a figura 02. O modo I, modo de abertura da trinca, refere-se à tensão trativa aplicada na direção y normal às faces da trinca. Esse é o modo usual para o teste de tenacidade à fratura (resistência à fratu

ra), e um valor crítico de intensidade de tensões, isto é o valor mínimo necessário para que uma trinca se propague determinado para esse modo seria designado por K_{Ic} .

O modo II, modo de cisalhamento frontal, refere-se a uma tensão de cisalhamento aplicada no plano da trinca normal à aresta frontal da trinca. O modo III, modo de cisalhamento paralelo, é para tensões cisalhantes aplicadas paralelamente à aresta frontal da trinca.

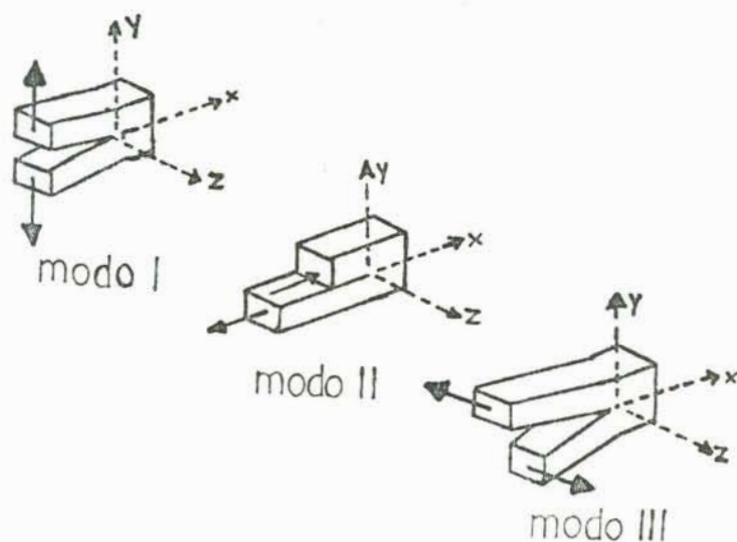


Figura 02 - Modos de deformação das trincas⁹

O modo I de carregamento é a situação mais usual, onde existem dois casos extremos. Com um c.p. do tipo de placa fina ocorre um estado plano de tensão (E.P.T.), enquanto que c.p. suficientemente espessos têm uma condição de estado plano de

deformação (E.P.D.).

Muitos problemas podem ser simplificados ao se considerar um E.P.T. (estado de tensões bidimensionais).⁸ Isto é feito freqüentemente na prática quando uma das dimensões do corpo é pequena em relação às demais. Por ex., ao se carregar uma chapa fina, no plano da chapa não existirá tensão atuando na direção perpendicular à superfície da chapa. O sistema de tensões será constituído por duas tensões σ_x e σ_y e uma tensão cisalhante τ_{xy} . Denomina-se tensão plana a condição de se possuir tensões nulas em uma das direções principais do material. Quando uma das deformações principais é nula, diz-se que o corpo está em E.P.D..

Se, por outro lado, o estado de tensões é tridimensional, esse consiste de três tensões principais desiguais atuando em um ponto. Se duas das três tensões principais são iguais, o estado de tensões é denominado cilíndrico, enquanto que se todas as três tensões principais são iguais, o estado de tensões é dito hidrostático ou esférico.⁸

A condição de E.P.D. representa o estado de tensões mais severo, e os valores de K_C são inferiores aos obtidos com c.p. com o E.P.T.. Valores do fator de intensidade de tensões crítico, K_{I_C} , para o caso de deformações planas, foram mostrados como sendo propriedades válidas, independentemente da espessura do c.p., isto é, propriedades intrínsecas, para vários materiais, como aços tratados termicamente, ligas de alumínio endurecidas e ligas de titânio.⁸

Isso é confirmado pela análise que Parker⁹ faz do com

portamento quanto aos tipos de falhas que se observa nos materiais. Metais e outros materiais podem romper-se sob várias formas. Metais macios tendem a deformar-se até uma estrição extrema (reduzem a secção transversal a um único ponto antes que a separação das duas partes tome lugar). No outro extremo estão os materiais muito frágeis tais como o aço temperado, com muito pouca deformação antes de falhar, que produz uma superfície de fratura macroscopicamente plana. Entretanto, é muito comum o tipo de fratura em que o material exibe alguma estrição ou deformação, para finalmente romper produzindo uma superfície de fratura característica chamada "taça-cone".

Um comportamento similar é observado na fratura de uma chapa moderadamente espessa com trincas através de sua espessura. A figura 03 ilustra esquematicamente os tipos de superfície de fratura, e variação de medidas experimentais de tenacidade à fratura, K_C , com a espessura da chapa. Claramente, o fator de intensidade de tensão crítico atinge um valor mínimo e torna-se independente geomêtricamente somente quando a chapa é suficientemente espessa. Esse valor mínimo de K_C é designado de K_{Ic} , a tenacidade à fratura em deformação plana. A superfície de fratura é quase totalmente plana (macroscopicamente) quando o valor de K_{Ic} é atingido. A curva pontilhada na figura 03 indica a proporção de superfície de fratura plana para diferentes espessuras da chapa.⁹

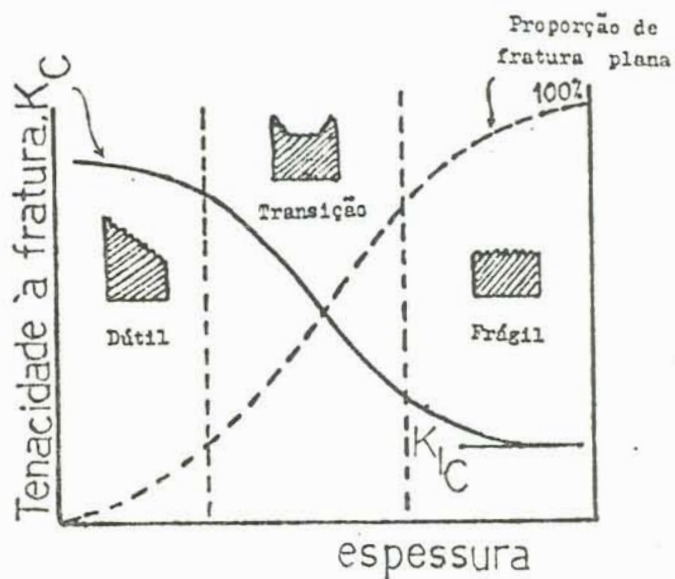


Figura 03 - Variação de K_{Ic} , da proporção de fratura plana e do modo de ruptura com a espessura da chapa.⁹

Para entender as razões desse aparentemente complexo mecanismo de falha, considere-se dois pequenos elementos retangulares do material, um no centro de uma chapa moderadamente espessa, próximo ao vértice da trinca, e o outro em uma posição similar relativo à trinca, mas na superfície livre do plano normal à frente da trinca (figura 04).

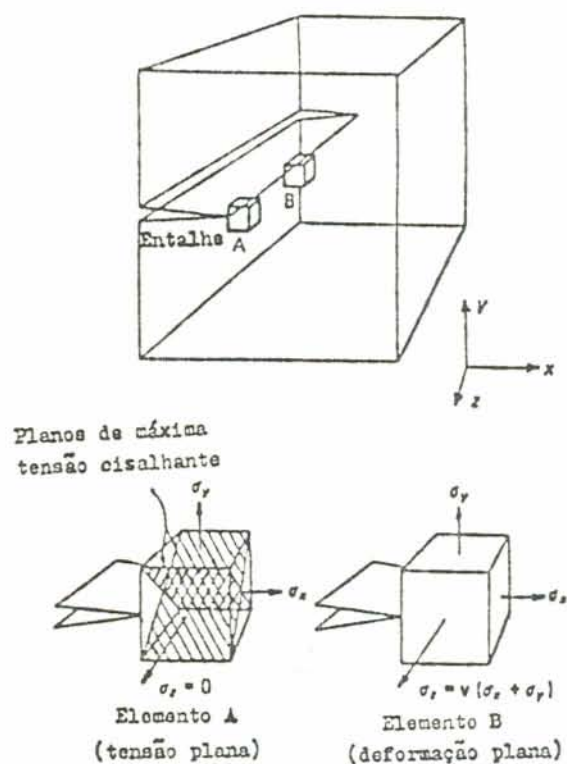


Figura 04 - Elementos próximos ao vértice da trinca em condições de E.P.T. e E.P.D.⁹

Quando o carregamento remoto é aumentado, cada um desses elementos "falhará" em algum nível particular de carga, por cisalhamento (deslissamento de um plano de átomos sobre outro) ou por clivagem (separação direta de um plano de átomos do outro causado pelo carregamento normal na eventual superfície de fratura). Segundo Parker⁹, existe um critério que indica que um estado hidrostático de tensão ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$) não pode produzir fratura dútil. Então, quando um nível de carga, que causará fratura do elemento (A) em tensão plana é atingido, no plano a mais

ou menos 45° no plano da trinca, como ilustrado na figura 04, o sistema "quase-hidrostático" solicitado pelo elemento (B) em deformação plana não será capaz de produzir fratura dútil até que uma grande carga seja aplicada. Neste caso, o elemento (B) pode falhar por clivagem, no plano da trinca, antes que ele seja capaz de alcançar um nível crítico de tensão cisalhante. Então, assofia-se a fratura através das bordas de cisalhamento (do inglês: shear lips) com uma fratura dútil nos planos inclinados, e uma fratura plana com separação por clivagem.⁹

Todos os metais e ligas, de uso estrutural, apresentam suficiente ductilidade tal que uma tensão sobre uma trinca nestes materiais produz uma zona plástica (Z.P.) na frente da trinca.¹⁰ Uma representação formal da Z.P. na vértice da trinca em uma chapa sob carregamento em tensão é representada na figura 05.

Se o material no qual a trinca está desenvolvendo pode deformar plásticamente, a forma do vértice da trinca altera-se devido à deformação plástica, ficando embotada; sendo que a quantidade de deformação plástica que pode ocorrer no vértice da trinca dependerá da rapidez com que a trinca está se movendo.¹¹

Na maioria dos materiais, é produzida deformação plástica localizada devido a tensões concentradas nas vizinhanças do vértice da trinca.

Assim, a deformação plástica próxima ao vértice da trinca embota-a e serve para relaxar a concentração de tensão pelo aumento do raio de curvatura. A deformação plástica localizada

pode, assim, melhorar a tenacidade de um material.¹¹

Como a trinca cresce, a zona plástica à frente do vértice da trinca também torna-se maior, permitindo menor restrição nos elementos internos através da espessura, aproximando-se às condições de tensão plana através da espessura. Sob estas condições a proporção de superfície de fratura plana reduz quando a trinca aumenta e a proporção de bordas de cisalhamento aumenta.

Na situação real, num c.p. trincado, que é espesso e capaz de produzir suficiente constrangimento, e portanto condições de deformação plana no interior, condições de tensão plana prevalecerão na superfície, desde que ela seja livre de tensões. Como resultado, a forma e tamanho da zona plástica mudam da apropriada deformação plana no interior, para a de tensão plana na superfície. Este efeito é mostrado na figura 05.⁹

Entretanto, se o carregamento é aumentado, então será o tamanho da zona plástica que tende a reduzir o constrangimento através da espessura, permitindo um desvio maior da zona plástica da condição de deformação plana. Então, grandes zonas plásticas permitem desenvolver condições de tensão plana.

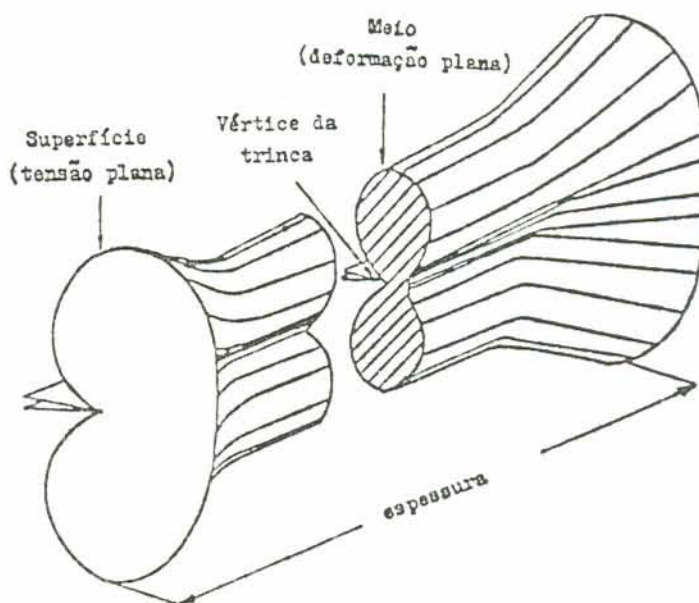


Figura 05 - Variação da zona plástica no vértice da trinca através da espessura de uma placa.^{9, 10}

A razão do tamanho da zona plástica para a espessura do c.p. deve ser menor que a unidade para predominar o E.P.D..

Considerando r_p , o comprimento da zona plástica, através de algumas considerações e cálculos⁹, chega-se a

$$r_p = \frac{K^2}{2\pi\sigma_e^2} \left\{ \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \left[1 + \operatorname{sen}\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right] \right\}^2 \text{ (tensão plana) } (06)$$

$$r_p = \frac{K^2}{2\pi\sigma_e^2} \cos^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \left[1 - \delta + \operatorname{sen}\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right]^2 \text{ (deformação plana) } (07)$$

A forma dos contornos da zona plástica de acordo com as equações (06) e (07) é mostrada na figura 06. Nota-se que a zona plástica em deformação plana é menor e, para certos valores de θ , muito menor, do que a zona equivalente em tensão plana.⁹

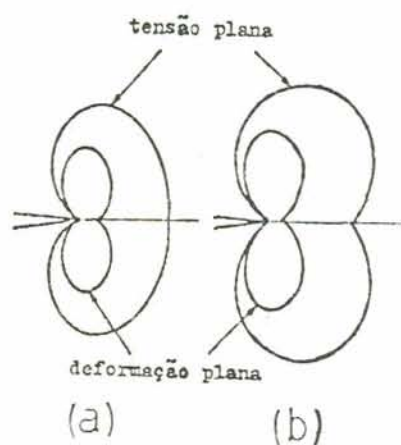


Figura 06 - Formas da zona plástica

(a) De acordo com o critério de Von Mises;

(b) Critério de Tresca.⁹

1.2.2 - Determinação do Fator de Intensidade de Tensão

É possível determinar o fator de intensidade de tensão para o modo de abertura, K_I , através de dois métodos: um método é baseado na análise da tensão, e outro é baseado na determinação da com

pliância do c.p..¹²

1.2.2.1 - Derivação de K_I pela Análise da Tensão

1.2.2.1.1 - Análise da Tensão de um Entalhe

Se a trinca é idealizada como um entalhe infinitamente agudo, K_I , é dado por

$$K_I = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{2} \sqrt{\pi\rho} \quad (08)$$

onde $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a tensão normal máxima aplicada e ρ é o raio de curvatura do entalhe.

Se o entalhe está contido em uma chapa de dimensões in finitas, a expressão para $\sigma_{m\acute{a}x}$ está contida no fator de concentração de tensão elástica, K_σ , como

$$K_\sigma = \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\sigma_a} \quad (09)$$

onde σ_a é a tensão aplicada. No caso particular em que a falha é elíptica e o comprimento do maior eixo é $2a$,

$$K_\sigma = 1 + 2 \sqrt{a/\rho} \quad (10)$$

Combinando as equações (08), (09) e (10), pode ser mos

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\pi a} \quad (11)$$

no limite quando $\rho \rightarrow 0$.¹²

1.2.2.1.2 - Análise da Tensão da Trinca

Expressões que distribuem a tensão normal σ_y na região do vértice da trinca podem ser sujeitas a um processo similar àquele desenvolvido na análise da tensão de um entalhe para fornecer uma solução para K_I . Essas expressões são encontradas usando a teoria elástica e uma função apropriada da tensão, ϕ , que deve satisfazer as equações de equilíbrio tão bem quanto as condições de contorno do problema. Então, σ_y é dada pela segunda derivada parcial de ϕ em relação a x . Essa abordagem é usada para fornecer as análises de uma chapa infinita, análogo àquele da chapa entalhada descrita anteriormente.¹² A tensão normal obtida é

$$\sigma_y = \frac{\sigma}{\sqrt{1 - (a/z)^2}} \quad (12)$$

onde a é a metade do comprimento da trinca e z é a distância $(a+z)$ ao longo do plano da trinca (figura 07).

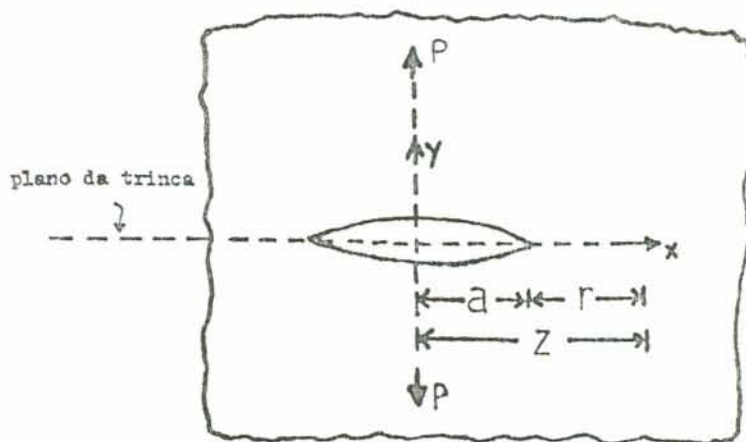


Figura 07 - Trinca carregada normalmente e contida numa chapa infinita.¹²

A equação (12) pode ser reescrita como

$$\sigma_y = \frac{\sigma_a \cdot a}{\sqrt{h(2a+h)}} + \frac{\sigma_a \cdot h}{\sqrt{h(2a+h)}} \quad (13)$$

Analisando a equação (13) e mais um número de equações proposto por Irwin, deduz-se que K_I está contido no caso limite quando h se aproxima de zero, tal que

$$K_I = \lim_{h \rightarrow 0} \sigma_y \sqrt{2\pi h} \quad (14)$$

Combinando as equações (13) e (14), tem-se que para uma chapa trincada

$$K_I = \sigma_a \sqrt{\pi a} \quad (15)$$

1.2.2.1.3 - Análise de Tensão Através de Elementos Finitos

As soluções para K_I para entalhes e trincas são exatas quando, no limite, r ou ρ se aproximam de zero. Entretanto, quando as chapas estruturais são mais complexas, não é possível obter uma solução exata; neste caso, Kobayashi et al.¹³, propuseram uma técnica numérica para conduzir a uma solução aproximada tornando possível a resolução. Esta técnica faz uso da análise dos elementos finitos para se obter uma estimativa dos deslocamentos \underline{u} e \underline{v} nas direções \underline{x} e \underline{y} , respectivamente, nas proximidades do vértice da trinca. Irwin¹⁴ afirma que para E.P.D., \underline{u} e \underline{v} em termos de K_I e r são dados por

$$u = \frac{K_I}{G} \sqrt{\frac{r}{2}} \cos \frac{\theta}{2} (1 - 2\mu + \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2}) \quad (16)$$

$$v = \frac{K_I}{G} \sqrt{\frac{r}{2}} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \left[2(1 - \mu) - \cos^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad (17)$$

onde G é o módulo de cisalhamento e μ é o coeficiente de Poisson. Kobayashi, propõe que substituindo nas equações (16) e (17) esses valores de \underline{u} e \underline{v} obtidos pela análise dos elementos finitos no ponto onde $r = a/5$ e $\theta = \pi$, a solução para K_I é encontrada algébricamente.

1.2.2.2 - Derivação de K_I pela Compliância do c.p.

A compliância (neologismo derivado de "compliance") é

definida como a recíproca da constante da mola m , que é a inclinação da curva P versus a deflexão δ . A constante da mola é dependente do módulo de Young e da geometria do c.p..¹²

De acordo com Dieter⁸, Chawla e Meyers¹¹ é possível definir compliância através dos conceitos da lei de Hooke onde esta pode ser apresentada, para um estado uniaxial de tensão, de uma maneira geral, como

$$\epsilon = C \sigma \quad (18)$$

onde C é a constante de proporcionalidade chamada compliância¹² ou submissão elástica.¹¹ A equação (18) pode ser posta sob forma

$$\sigma = R \epsilon \quad (19)$$

em que R é a rigidez elástica.

Caso o estado de tensões e deformações seja geral (triaxial), as compliâncias têm que ser modificadas; as tensões e deformações são tensores de segunda ordem (são especificados por nove componentes, cada um associado simultaneamente a dois eixos de referência). Cada componente da deformação está livremente relacionado com todos os componentes da tensão; assim em notação indicial

$$\epsilon_{ij} = C_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (20)$$

e

$$\sigma_{ij} = R_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (21)$$

onde C_{ijkl} é o tensor compliância e R_{ijkl} é a rigidez elástica (frequentemente denominada apenas constante elástica).¹¹ Tanto C_{ijkl} quanto R_{ijkl} são quantidades tensoriais de quarta ordem. Se se expandir a equação (20) ou (21), obtém-se nove equações, cada uma com nove termos, com um total de 81 constantes. Entretanto, sabe-se que ambos, ϵ_{ij} e σ_{ij} , são tensores simétricos, isto é, $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$, o que leva imediatamente a simplificações apreciáveis. Desta forma, devido à simetria dos tensores de tensão e deformação, somente 36 das componentes do tensor compliância são termos independentes e distintos. O mesmo acontece com o tensor de rigidez elástica.

Na abordagem de Smith e Piper¹², para a determinação de K_I , é feito uso do fato de que a energia liberada pelo crescimento da trinca é diretamente refletida no aumento global da compliância do c.p.. Irwin¹⁴ propõe que o parâmetro de energia de deformação liberada, ϕ , é derivado em termos de compliância e é relacionado com K_I .

A solução resultante para K_I em termos de compliância é dada por

$$K_I = P \left(\frac{E}{2B} \cdot \frac{dC}{da} \right)^{1/2} \quad (22)$$

onde P é a carga aplicada, E é o módulo de Young, B é a espessura, e C é a compliância (usualmente expressa em termos de uma função do comprimento da trinca a).

A presença de trinca altera a compliância; de fato, ela pode ser calibrada para a abertura da trinca (do inglês: cracking opening displacement - C.O.D.) v ao invés da deflecção

δ . A compliância pode ser medida experimentalmente ou derivada de considerações teóricas. A seguir será analisada a determinação experimental da compliância; as considerações teóricas podem ser encontradas em ¹².

1.2.2.2.1 - Determinação Experimental da Compliância

A compliância é determinada experimentalmente encontrando-se a deflecção elástica ou o C.O.D. causado por uma unidade de carga em um c.p. contendo um entalhe (representando uma trinca), da qual o comprimento é precisamente medido.¹² O entalhe é aumentado de alguma maneira, por exemplo serrando, e uma nova compliância é obtida. Esse procedimento é repetido para um número suficiente de valores de comprimento de trinca para incluir adequada e seguramente a faixa de interesse. Na figura 8a, é mostrado um número de curvas P - δ para diferentes valores de a . A compliância δ/P para cada uma dessas é plotado como uma função de a na figura 8b. Esta relação pode também ser apresentada em formas adimensionais, como na figura 8c, pela incorporação dos termos E e B na compliância e definindo o comprimento da trinca em termos de a/H ou a/W , onde H é a metade da altura e W é a largura do c.p..

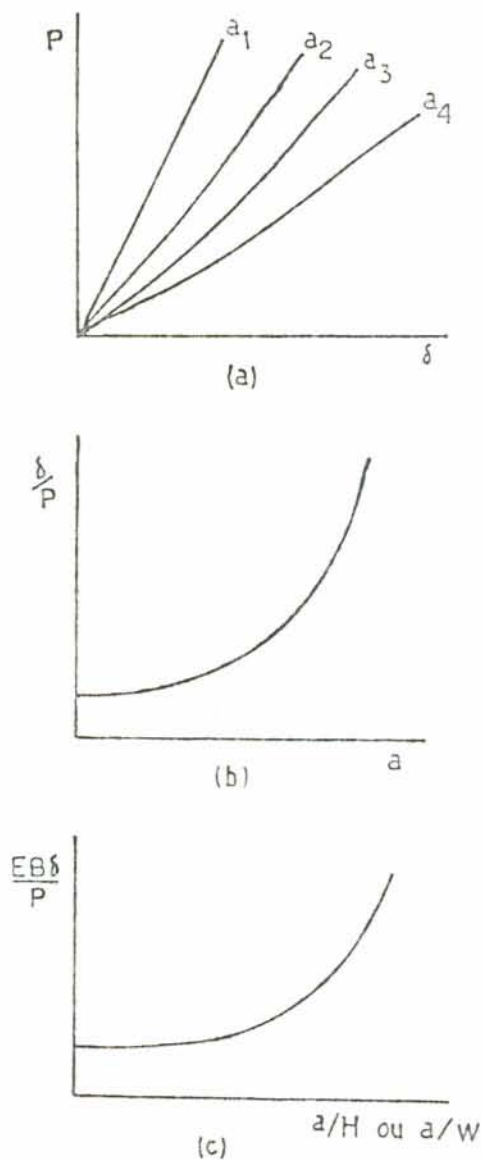


Figura 08 - Curvas para desenvolver a compliância.¹²

É conveniente encontrar a equação da curva da compliância pelo ajuste de dados de um polinômio geral; por exemplo:

$$\frac{EBv}{P} = C_1 + C_2 \left(\frac{a}{w}\right) + C_3 \left(\frac{a}{w}\right)^2 + C_4 \left(\frac{a}{w}\right)^4 + \dots \quad (23)$$

Os valores das constantes são encontradas pela resolução de um número apropriado de equações simultâneas. Quando a equação (23) é diferenciada em relação a a/w , e é substituída na equação (22), tem-se

$$K_I = \frac{P}{B} \left[\frac{1}{2w} \cdot \frac{d \left(\frac{EBv}{P} \right)}{d \left(\frac{a}{w} \right)} \right]^{1/2} \quad (24)$$

1.2.3 - Calibração de K_I

É importante notar que embora as soluções de K_I apareçam em muitas formas e graus de complexidade, é possível calibrar a expressão em termos de comprimento da trinca. Calibrações de K_I são apresentadas em formas adimensionais tais que a simples expressão derivada para um sistema particular (definido em termos de localização da trinca e do método de carregamento) pode ser usada para obtenção de valores de K_I de c.p. de diferentes dimensões e constantes elásticas.¹² Como um exemplo, a "expressão-tangente", segundo Irwin, fornece uma solução para K_I para a chapa trincada no centro, de largura finita, carregada remotamente na linha da trinca, como

$$K_I = \frac{P}{Bw} \sqrt{\pi a} \left(\frac{w}{\pi a} \operatorname{tang} \frac{\pi a}{w} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Esta expressão pode ser ajustada de tal modo que K_I seja calibrado em formas adimensionais com a/w pela função

$$\frac{K_I^{BW}}{P\sqrt{a}} = \left(\frac{w}{a} \operatorname{tang} \frac{\pi a}{w}\right) = f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (26)$$

onde $K_I^{BW}/P\sqrt{a}$ é plotado como uma função de a/w ; a curva obtida pode ser reexpressa como uma exponencial de ordem polinomial para que uma equação possa ser derivada na forma de

$$\frac{K_I^{BW}}{P\sqrt{a}} = C_1 + C_2 \left(\frac{a}{w}\right)^2 + C_3 \left(\frac{a}{w}\right)^3 + \dots \quad (27)$$

Usualmente, um gráfico obtido da equação (27) ou tabela de valores equivalentes fornecem uma conveniente condição de reduzir dados em que o processo de resolução da função trigonométrica é evitado. Em geral, a forma da equação (27) tem sido usada na calibração de K_I como uma função do comprimento da trinca. Quando mais de uma calibração existe para um c.p., essas são apresentadas graficamente por comparação.¹²

1.2.4 - Efeitos do Entalhe

As mudanças produzidas pela introdução de um entalhe têm importantes conseqüências nos processos de fratura. O escoamento plástico começa no vértice do entalhe quando a tensão local atinge a tensão de escoamento do material. O escoamento plástico alivia a alta tensão elástica e limita o pico de tensão ao

nível de tensão de escoamento do material. Entretanto, o efeito maior de um entalhe não é a introdução de uma concentração de tensões, mas a produção de um estado triaxial de tensões no entalhe.⁸

A distribuição de tensões elásticas é mostrada na figura 9a para um entalhe numa placa fina. A distribuição de tensões σ_y é mostrada quando a placa é carregada na direção y para uma tensão menor do que o limite elástico. Ao mesmo tempo é produzido uma tensão elástica transversal σ_x pela geometria do entalhe. Isso pode ser entendido fisicamente se se imaginar uma série de pequenos c.p. na ponta do entalhe. A distribuição de σ_y é dada pela figura 9a. Se cada um dos c.p. fosse capaz de se deformar livremente, ele sofreria uma deformação ϵ_y em resposta ao valor local de σ_y . Já que σ_y cai rapidamente conforme se afasta do vértice da trinca, existirá um gradiente de deformação plástica no entalhe. Entretanto, cada deformação trativa ϵ_y será também associada com uma contração lateral ϵ_x devido à relação de Poisson. Se cada elemento trativo é livre para se deformar independente dos seus vizinhos, a deformação é dada por $\epsilon_x = -\mu\epsilon_y$. Então, todas as interfaces entre os c.p. se romperiam. A fim de manter a continuidade, deve existir uma tensão trativa σ_x através de cada interface. Na superfície livre do fundo do entalhe ($x = 0$) o c.p. imaginário pode sofrer uma contração lateral sem qualquer restrição de um lado e $\sigma_x = 0$. A tensão lateral necessária para manter a continuidade aumenta com a distância à ponta do entalhe, mas diminui quando a distância aumenta muito, porque a diferença na deformação longitudinal entre elementos adjacentes se torna menor e a distribuição de σ_y se

abranda para grandes valores de x .⁸

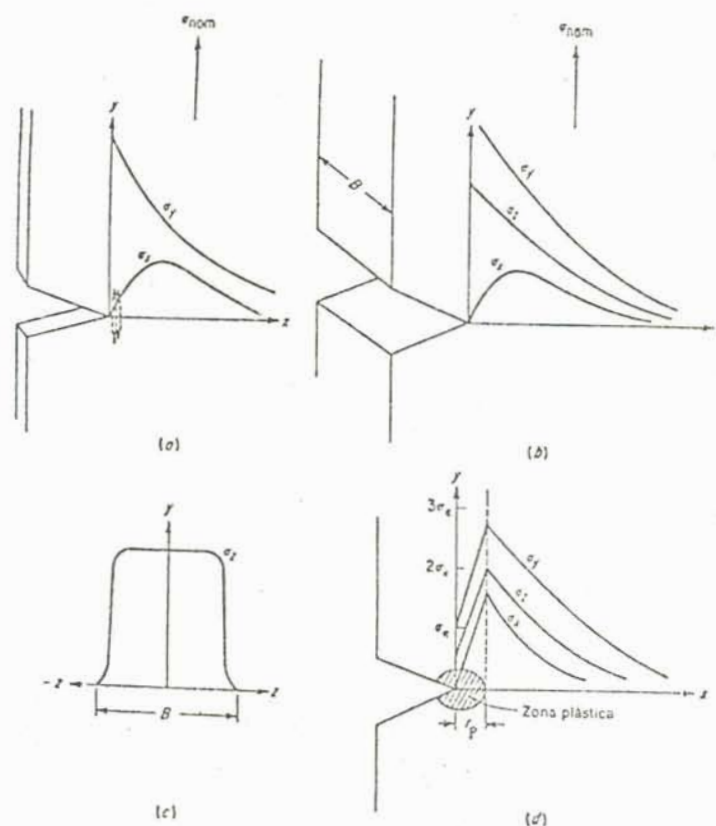


Figura 09 - (a) Tensões elásticas sob um entalhe numa placa fina (E.P.T.)

(b) Tensões elásticas sob um entalhe numa placa espessa (E.P.D.)

(c) Distribuição de σ_z com z em $x = 0$ (deformação plana)

(d) Distribuição de tensões durante o escoamento localizado (deformação plana).⁸

A distribuição de tensões elásticas ao longo do eixo x para uma placa grossa entalhada, carregada uniaxialmente na

direção y , é mostrada na Figura 9b. O valor de σ_z cai para zero em ambas as superfícies da placa ($z = \pm B/2$), mas aumenta rapidamente com a distância a partir da superfície. A distribuição de σ_z com z , no vértice do entalhe ($x = 0$), está mostrada na figura 9c. Os valores de σ_x e σ_y são aproximadamente independentes de z . A figura 9b mostra que o tensionamento de uma placa grossa provoca um alto grau de triaxialidade elástica. Conforme a espessura B diminui, os valores de σ_x e σ_y caem pouco menos de 10%, mas o pico do valor de σ_z é fortemente dependente de B .⁸

A distribuição das tensões principais com a distância do vértice da trinca está esboçada na figura 9d. Quando escoamento localizado ocorre, o valor de σ_y cai do seu alto valor elástico (figura 9b) para o valor de σ_e .⁸

Como um resultado do estado de tensões triaxial produzido pelo entalhe, a tensão de escoamento geral de um c.p. entalhado é maior do que a tensão de escoamento uniaxial σ_e , porque é mais difícil expandir a zona escoada na presença de tensões triaxiais. A razão da tensão de escoamento de um c.p. entalhado para um não-entalhado é denominada fator de restrição plástica, q . Então, o estado triaxial de tensão de um entalhe resulta num "endurecimento por entalhe" num metal dútil, mas num material propenso à fratura frágil o aumento das tensões trativas devido à restrição plástica pode exceder um valor crítico para a fratura antes que o material atinja um escoamento plástico generalizado.⁸

Os pronunciados gradientes de tensão que existem num

entalhe implicam também a existência de acentuados gradientes de deformação. Desta maneira, outro efeito do entalhe é produzir alta deformação localizada. O encruamento conseqüente pode levar à formação de vazios que podem se transformar em trincas frágeis. Outra conseqüência importante da concentração de deformação plástica num entalhe é que a taxa de deformação local será muito mais elevada do que a taxa de deformação média.⁸

Em resumo, um entalhe aumenta a tendência para a fratura de quatro maneiras importantes:

- i) Pela produção de altas tensões localizadas;
- ii) Pela introdução de um estado triaxial de tensões tratativas;
- iii) Pela produção de um alto encruamento localizado e de fissuração;
- iv) Pela produção de um aumento localizado da taxa de deformação.

1.3 - Fatores de Intensidade de Tensão Críticos

O parâmetro da Mecânica de Fratura que tem contribuído no tratamento da tensão no aspecto de C.S.T. é o fator de intensidade de tensão, K .

No aumento da magnitude de K devido ao aumento da tensão ou do comprimento da trinca, para um valor crítico suficientemente alto, designado K_C , surge a fratura drástica (instável). K_C é freqüentemente chamado de tenacidade à fratura; ele

varia com a composição da liga, orientação da trinca em relação à textura, temperatura e taxa de deformação.

K_C é o fator crítico de intensidade de tensão sob condições de tensão plana ($\sigma_2 = 0$), que é caracterizado por grande plasticidade no vértice da trinca. O constrangimento elástico através da espessura é desprezível. No entanto, K_{I_C} é o fator de intensidade de tensão sob condições de deformação plana, que é caracterizado por uma pequena plasticidade no vértice da trinca. Neste caso, há constrangimento elástico completo através da espessura. Os valores de K_C podem ser de duas a dez vezes maiores do que os dos K_{I_C} ¹¹.

Importantes testes experimentais indicam que pode existir outro valor crítico de K_I , inferior a K_{I_C} , abaixo da qual uma trinca não se propagará em um material particular, num meio corrosivo específico e dadas condições eletroquímicas. Este valor tem sido designado por $K_{I_{CST}}$.

A figura 10 ilustra, como exemplo, o efeito do conteúdo de manganês sobre K_{I_C} e $K_{I_{CST}}$ para um aço martensítico em água do mar. Observa-se que quanto maior o teor de manganês, menor é o valor de intensidade de tensão necessário para ocorrer trincamento por C.S.T., ao passo que K_{I_C} , praticamente, independe do teor de manganês¹⁵.

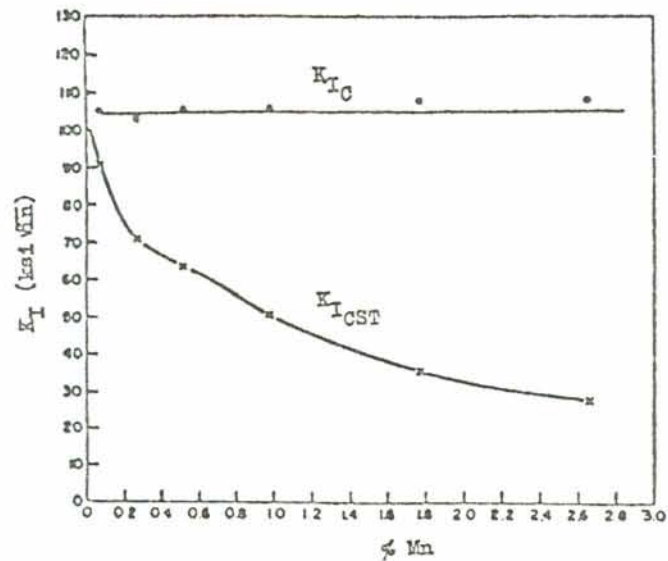


Figura 10 - Efeito do conteúdo de manganês sobre K_{I_C} e $K_{I_{CST}}$ para um aço martensítico em água do mar¹⁵.

Após K_{I_C} ter sido excedido a fratura propaga-se instavelmente numa velocidade aproximadamente 1/3 da velocidade do som. O efeito de K acima de K_{I_C} na velocidade de trinca tem sido de pouco interesse e o simples parâmetro é aceito como adequado na fratura puramente mecânica.

Pelo fato de serem lentas e devido ao custo das medidas experimentais das taxas de crescimento das trincas por C.S.T. sobre a faixa inteira de K até K_C , o valor limite inicial é obtido, colocando-se um número de c.p. no meio sob vários níveis iniciais de K onde se observa o comportamento da trinca.

Em função do avanço da trinca (e, portanto, em função de valores crescentes de K_I), a figura 11 mostra um resultado típico de tal estudo em um aço liga. O ponto plotado mostra o tempo para o término da ruptura do c.p. como uma função do K_I inicial. Quando a trinca cresce, os valores instantâneos de K_I aumentam (sob carga constante) até atingirem o valor crítico da fratura drástica, K_{Ic} . A mudança no aspecto da superfície fraturada, no início da fratura drástica, pode propiciar a medida das dimensões da trinca no início da instabilidade e assim estimar a tenacidade à fratura do material que permanece no fim do processo de C.S.T.. Estes valores são mostrados na figura 11, onde se demonstra claramente que embora a trinca por C.S.T. possa propagar-se para fatores de intensidade de tensão menores que K_{Ic} , isto não significa que C.S.T. reduz a tenacidade à fratura como foi afirmado na literatura¹⁰.

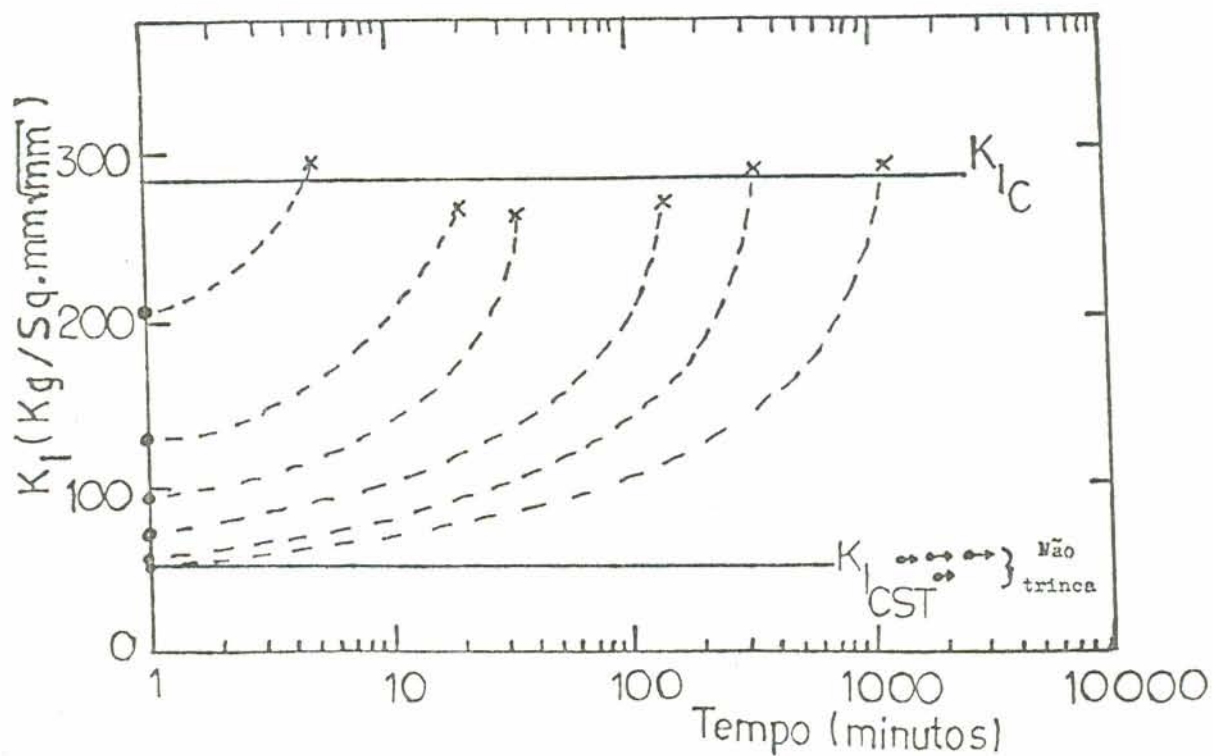


Figura 11 - Efeito da intensidade de tensão sobre o comportamento do aço 4340 em solução de NaCl 3% em um teste viga em balanço sob carga constante. Quando as trincas por C.S.T. crescem, o nível crítico de K , para fratura puramente mecânica, é atingido¹⁰.

Imhof e Barsom¹⁶ investigaram os efeitos dos tratamentos térmicos no comportamento de $K_{I_{CST}}$ para o aço 4340, e mostraram que o processamento termomecânico pode alterar o $K_{I_{CST}}$ para um dado material em um meio específico. Dados disponíveis

também mostraram que $K_{I_{CST}}$ para um dado material, processamento termomecânico, e meio pode ser diferente para diferentes texturas do c.p.. Este efeito é confirmado por Brown¹⁰.

1.4 - Alguns Fatores que Influenciam a C.S.T.

1.4.1 - Influência do Potencial Eletroquímico

Eremias e Maricev¹⁷ pesquisaram o efeito da polarização eletroquímica na velocidade da trinca por C.S.T. em aços auteníticos em soluções de cloretos a quente, onde se pode observar alguns resultados plotados na figura 12.

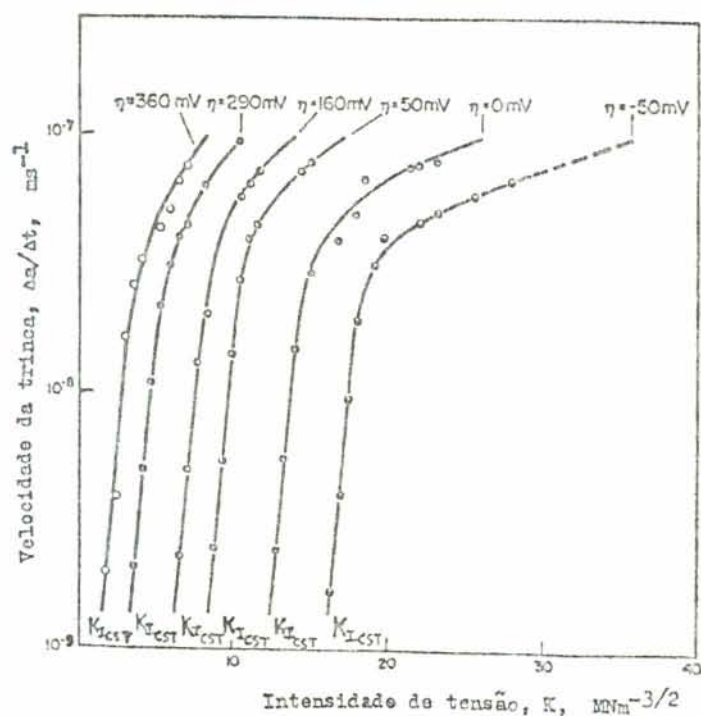


Figura 12 - Efeito de K na velocidade das trincas por C.S.T. para diferentes valores de polarização potencioestática, η , para a liga do tipo 18Cr-10Ni-0,5Ti na solução de LiCl. A polarização imposta é descrita como $\pm\eta$ em relação ao potencial de corrosão¹⁷.

Os resultados indicados na figura 13 ilustram alguma similaridade para uma equação de balanço de energia dada por West¹⁸, em que o autor propôs que a propagação da trinca por C.S.T. ocorre porque uma ação anódica concentrada no vértice da trinca fornece um componente eletroquímico adicional na energia de defor-

mação elástica.

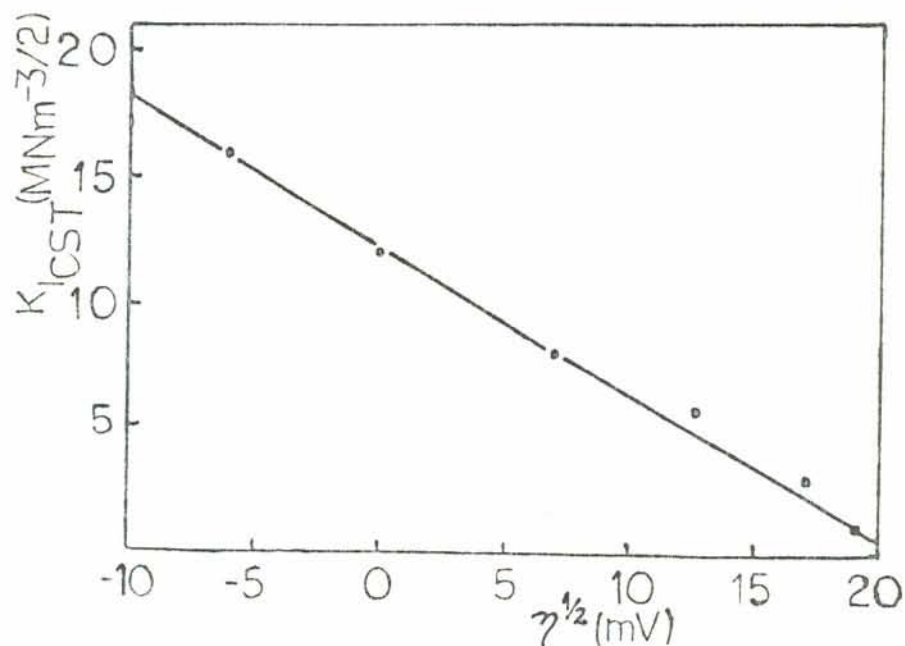


Figura 13 - Efeito da polarização eletroquímica externa η no valor limite de intensidade de tensão, $K_{I_{CST}}$, para a liga do tipo 18Cr-10Ni-0,5Ti em soluções de LiCl¹⁷.

De acordo com West¹⁸,

$$K_{I_{CST}} = K_1 (P - K_2 \eta)^{1/2} \quad (28)$$

onde K_1 e K_2 são constantes, $\eta = E - E_{corr}$, ($v_{\text{vertice}} > 0$) é a po

larização anódica no vértice da trinca que está crescendo, onde ocorre a reação localizada de dissolução anódica durante a C.S.T. e P^* é, sob condições de C.S.T., o valor (possivelmente) reduzido do termo trabalho plástico (durante a extensão da trinca é realizado uma certa quantidade de trabalho plástico, além do trabalho elástico); P^* é fixado pela relação,

$$P^* = K_{IC}^2 (1 - \nu^2) / E \quad (29)$$

A aparente similaridade da dependência funcional de K_{ICST} na polarização eletroquímica externa (figura 13) e a dependência funcional ilustrada pela equação (28) parece confirmar a suposição que o potencial no vértice de uma trinca em cres-cimento é constante sob condições de C.S.T., tal que a polariza-ção potenciostática somente aumenta ou reduz a contribuição da polarização anódica "interna" ao longo da trinca em crescimento durante a C.S.T..¹⁷

Da figura 13, sugere-se que a equação (28) seja apli-cável, no sistema metal/meio, também para as condições de pola-rização catódica ($\eta < 0$).

Os presentes resultados confirmam também o efeito da aceleração da polarização na região de altos valores de K .

Mears et al.¹⁹ encontraram que a fratura de um aço 18/8 em soluções de cloreto de sódio/peróxido de hidrogênio po-deria ser atrasada ou acelerada pela acoplagem de um segundo me-tal que era mais ou menos nobre. Resultados similares foram ob-tidos em 42% de $MgCl_2$ em ebulição, por Hines e Hoar²⁰, que tam

bém investigaram as condições de proteção catódica com mais detalhes.

Quando a proteção catódica era aplicada depois que a trinca tinha sido iniciada, a propagação cessava imediatamente se o aço era polarizado abaixo de um certo valor do potencial; para potenciais maiores, a taxa de propagação foi reduzida²⁰.

De acordo com Hines e Hoar²⁰, a polarização anódica reduz apreciavelmente o tempo de fratura, e aumenta o número de trincas formadas, mas ela tem pouco efeito na taxa de propagação da trinca. A figura 14 mostra a variação do $\log t_f$ com a densidade de corrente aplicada. A descontinuidade para baixa densidade de corrente catódica reflete a redução na probabilidade de uma trinca ser iniciada como um resultado da contração na área anódica que ocorre para baixas densidades de corrente²⁰.

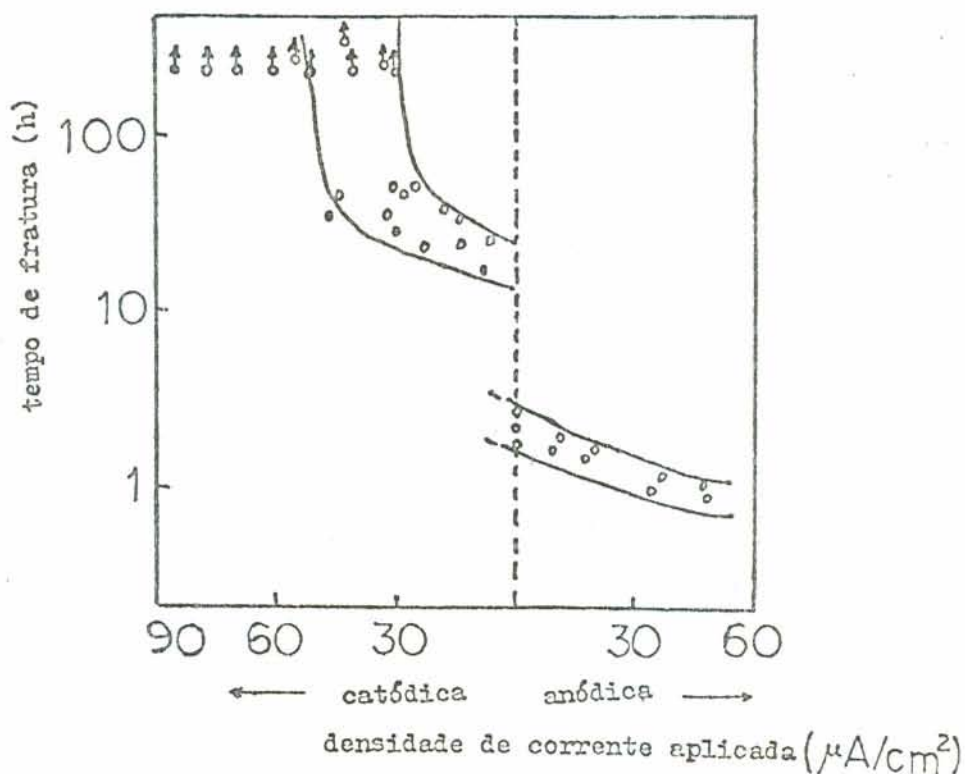


Figura 14 - Efeito da polarização anódica e catódica no tempo para falhar de um aço Fe-18Cr-8Ni²⁰.

A proteção catódica previne a C.S.T. dos aços inoxidáveis austeníticos em soluções de cloretos, do aço baixo carbono em soluções de nitrato e de ligas de alumínio, magnésio e cobre em vários eletrólitos²¹.

O fato de que sob polarização catódica o tempo para falhar nos aços de alta resistência em meios ácidos é muito menor do que quando não-polarizados, e o tempo para falhar de c.p. polarizados anódicamente é maior, indica a predominância do mecanismo de fragilização pelo hidrogênio (ver-se-á posteriormente os diferentes mecanismos de C.S.T.) no processo de C.S.T. de tais aços em meios ácidos²¹.

1.4.2 - Influência da Tensão e Deformação

Muitos dados experimentais indicam que a taxa de dissolução eletroquímica de um metal é consideravelmente aumentada por tensões trativas. A taxa de C.S.T. trativa depende das propriedades do metal e do eletrólito. Então, por exemplo, em soluções de cloreto a corrosão do ferro é acompanhada pela redução de oxigênio e a taxa de corrosão depende da taxa de difusão de oxigênio para os microcatodos. Fornecendo oxigênio para o metal tensionado, a corrosão aumenta consideravelmente, enquanto a corrosão de ferro tensionado é baixa se não há nenhum fornecimento de oxigênio. Então, a corrosão do aço em meio ácido é acompanhada pela redução de hidrogênio, onde a taxa de corrosão é consideravelmente aumentada pela tensão trativa. Em soluções ácidas contendo $NaCl$, tensões trativas aumentam a taxa de corrosão mais

do que em soluções ácidas puras²¹.

Tensões aceleram a dissolução dos metais não somente como resultado da ativação de trincas, mas também como um resultado de mudanças estruturais. Tensões trativas podem levar à de composição local de fases metaestáveis, por transformações de fases, pela ativação dos planos de deslramento e por empilhamento de discordâncias, ou outros processos que produzem caminhos anódicos para a propagação das trincas por corrosão. Por exemplo, a deformação dos aços inoxidáveis austeníticos produz uma fase α que é anódica em relação a sua matriz vizinha e sua precipitação localizada é considerada por alguns ser responsável pela C.S.T. dos aços inoxidáveis austeníticos²¹.

Para uma variedade de sistemas, C.S.T. ocorre somente se as taxas de deformação estão dentro de uma "faixa crítica", limitada pelos limites inferior e superior, $\dot{\epsilon}_1$ e $\dot{\epsilon}_2$ (figura 15)²². Não está óbvio na literatura se esses limites são válidos somente para a propagação ou para o início da trinca.

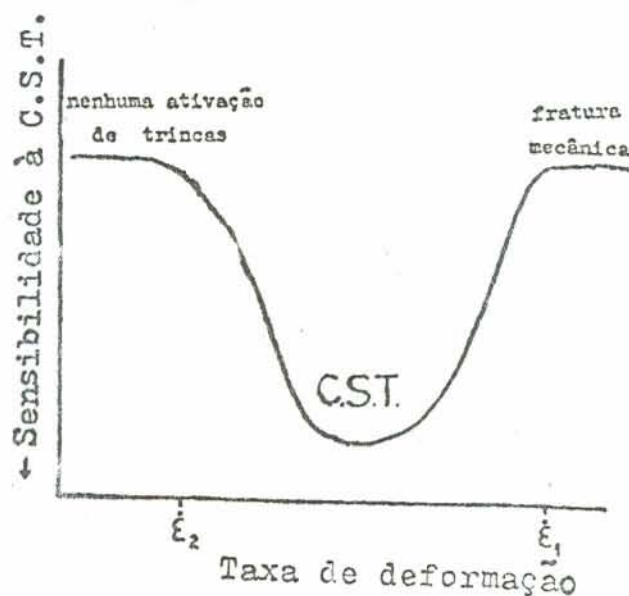


Figura 15 - Influência da taxa de deformação na sensibilidade à C.S.T.²².

Para altas taxas de deformação, processos mecânicos fazem com que a fratura ocorra mais rápido do que através das reações eletroquímicas (associadas ou não às mecânicas); então, a fratura mecânica toma lugar sem qualquer influência do meio corrosivo. Para taxas de deformação excessivamente baixas, processos mecânicos não são suficientemente efetivos para causar formação e propagação da trinca. Assim, as trincas nucleadas são remediadas pela passivação, ou nunca se formam, não havendo ativação das reações que levam ao crescimento da trinca ou fissuras já existentes no material²².

A existência de tensões trativas na superfície do metal é uma condição necessária para C.S.T.. Entretanto, o efeito quantitativo da tensão na cinética do processo de C.S.T. não é uma questão simples do ponto de vista da interação geométrica do c.p. com a cinética do processo de fragilização. Uma das questões mais interessantes relativa ao efeito da tensão é se há um valor limite de tensão abaixo da qual a C.S.T. não ocorre.

O efeito da tensão em um c.p. é causar deformação e esta deformação, provavelmente, faz com que o C.S.T. ocorra. Parkins²³ considerou a deformação plástica como um fator decisivo na ocorrência da fragilização. Muitos trabalhos de C.S.T. foram feitos com cargas acima do ponto de escoamento; mas baixos valores reportados para a tensão limite, fizeram parecer que a deformação plástica não fosse necessária para o processo de C.S.T.. Isso poderia ser um resultado aparentemente anômalo do fato de que altas tensões localizadas podem surgir nas vizinhanças de pites e em outras regiões de concentração de tensões. Então, deformações plásticas podem ocorrer nestas regiões levando ao iní

cio da fragilização que agravará o efeito da concentração de tensão. Entretanto, Dean³, sugere que a questão da deformação ser uma condição necessária para o processo de C.S.T. precisa de trabalhos futuros para possíveis esclarecimentos.

Se o mecanismo de C.S.T. é causado pelo caminho de dissolução anódica, a função da tensão seria induzir desl^{is}amento e ruptura do filme no vértice da trinca tal que a trinca possa propagar-se via dissolução anódica no metal nu²⁴. Desde que, tensão compressiva possa também causar o desl^{is}amento e ruptura do filme, o processo de dissolução anódica poderia ocorrer sob tensão compressiva. Já em 1944, Scheil, reportou um exemplo de C.S.T. de aço inoxidável sob tensão compressiva. O trabalho de Chu, Yao e Hsiao²⁴ mostra que tensão compressiva, incluindo tensão residual, pode induzir C.S.T. do aço AISI 304SS em solução com 42% de $MgCl_2$ em ebulição. Entretanto, o período de incubação de C.S.T. sob tensão compressiva seria uma ou duas ordens de magnitude maior do que se fosse sob tensão trativa, e a taxa de propagação da C.S.T. sob tensão compressiva seria muito menor do que sob tensão trativa; entretanto, C.S.T. sob tensão compressiva não ocorre ou não é possível se a tensão trativa está também presente no c.p. ou na estrutura. Então, em geral, tensão compressiva não é tão importante como a tensão trativa na causa da falha por C.S.T. de uma estrutura ou c.p.. Talvez esta seja uma das razões porque C.S.T. sob tensão compressiva não seja considerada e porque há suposição incorreta de que tensão compressiva não induz C.S.T..

A distribuição da tensão em frente de uma trinca ini-

cialmente aguda e estacionária sob condições de deformação plana foi calculado por Rice e Johnson^{25,26,27}. Eles consideraram que o significado da carga no vértice da trinca poderia ser caracterizado pelo fator de intensidade de tensão, K_I . Os resultados para um material macio e para um material duro, com um coeficiente de encruamento, $n = 0,1$, estão dispostos na figura 16. Eles concluíram que a máxima tensão hidrostática ocorre a uma distância à frente do vértice da trinca, igual a duas vezes a abertura do vértice da trinca, $2\delta_t$. A Mecânica de Fratura clássica preve que δ_t está relacionado com a intensidade de tensão, por

$$\delta_t = 0,5 \frac{K^2}{E\sigma_e} \quad (30)$$

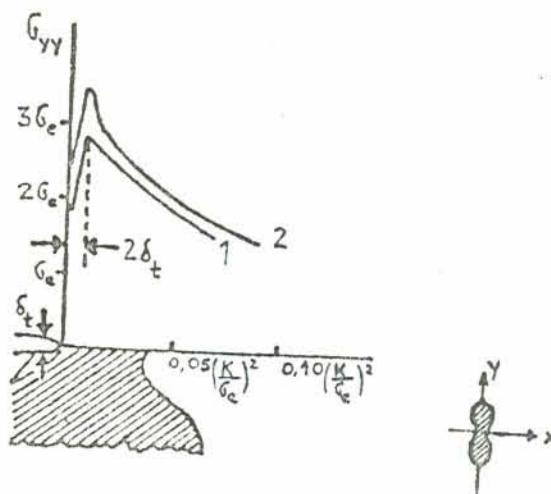


Figura 16 - Distribuição das tensões normais à frente do vértice da trinca. Zona hachurada é a região da deformação plástica. δ_t - abertura da trinca; 1 - material idealmente plástico; 2 - material com coeficiente de encruamento $n = 0,1$; σ_e - tensão de escoamento^{25,26,27}

Rice e Johnson determinaram quantitativamente a distância de difusão do hidrogênio próximo ao vértice da trinca, com base na distribuição de tensões através das análises dos métodos dos elementos finitos. Da figura 16, vê-se que a tensão triaxial máxima encontra-se dentro da zona plástica e não em seus limites como inicialmente acreditava-se ser²⁷.

Padmanabhan e Wood²⁵, mostraram que o local do pico de tensão triaxial à frente do vértice da trinca é independente do tamanho de grão para uma dada intensidade de tensão aplicada.

As equações de Irwin-Willians (04) são quantitativamente exatas apenas nas regiões tensionadas elásticamente. Para pequenos valores de η , i.e., para locais muito próximos ao vértice da trinca, devido ao escoamento do material em função de grandes tensões ali existentes, ocorre a formação de uma zona plástica, adquirindo também o vértice da trinca um raio de curvatura, ρ , maior do que zero. As tensões serão, portanto, no interior da zona plástica, inferiores aos valores previstos pelas equações de Irwin-Willians. Em E.P.T., caso o material não possua alto grau de encruamento, as tensões não excederão em muito a tensão de escoamento do material. Ao passo que sob E.P.D., as tensões normais atingirão o valor máximo no interior da zona plástica, aproximadamente, $3,5 \sigma_e$. Para valores maiores de η as tensões seguirão novamente as equações (04)²⁸.

1.4.3 - Efeito do Conteúdo de Impurezas e Elementos de Liga

Wilde e Weber²⁹, utilizando uma liga de alta pureza

com uma composição básica de 17%Cr - 9%Ni, investigaram o efeito do carbono na susceptibilidade à C.S.T. intergranular em água de alta pureza a 290C contendo 100ppm de oxigênio. Os resultados mostrados na figura 17 indicam que a susceptibilidade à C.S.T. intergranular aumenta com o aumento da concentração de carbono. A liga de 0,02%C foi resistente à C.S.T. durante aproximadamente 300 horas de teste.

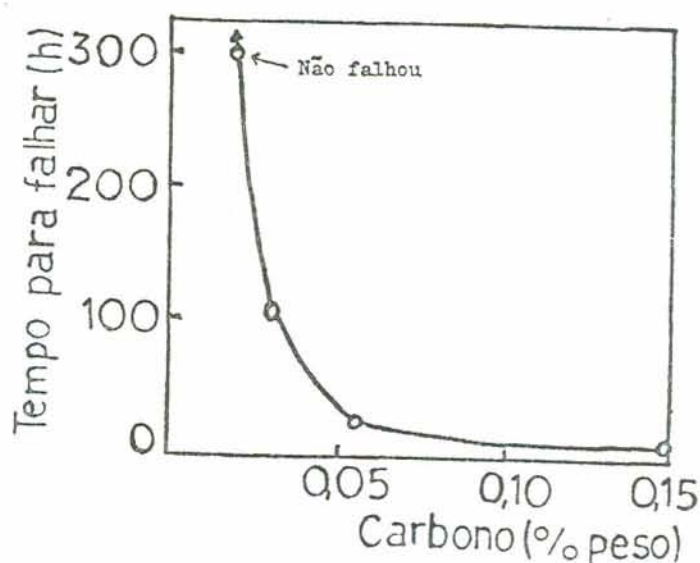


Figura 17 - Efeito do Carbono no tempo para falhar de ligas austeníticas (sensitizadas por 24h a 596C) a 290C em água de alta pureza contendo 100ppm de oxigênio²⁹.

Foi sugerido que o fósforo e enxofre segregados nos contornos de grão exercem um efeito nocivo adicional na resis-

tência do aço inoxidável sensitizado à C.S.T. intergranular, mas não há nenhuma evidência direta para esta hipótese, embora Okada et al.³⁰ mostraram que uma diminuição de 0,025 para menos que 0,005% no conteúdo de fósforo e de 0,012 para menos que 0,007% no conteúdo de enxofre produz um decréscimo significativo na susceptibilidade à C.S.T. intergranular nos aços inoxidáveis tipo 304 (com conteúdo de carbono menor que 0,002%) quando testados em água pura contendo 50ppm de oxigênio a 300C.

A resistência dos aços inoxidáveis austeníticos (20% Cr e 20%Ni) à C.S.T. pode ser fortemente reduzida pela adição de 0,3% de fósforo. Estudos em microscópios eletrônicos mostraram que a adição de fósforo leva a distribuição planar de discordâncias, *i.e.*, a mesma distribuição encontrada nos aços inoxidáveis com 8% de Ni. Adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis tem efeito similar²¹.

Por causa da grande influência das discordâncias, considerável atenção tem sido dada para a relação entre a susceptibilidade dos metais à C.S.T. e sua submicroestrutura de discordância. Metais com uma submicroestrutura de discordância celular são pouco ou nada susceptíveis à C.S.T. transgranular. Entretanto, metais em que a deformação plástica fixa as discordâncias nos planos de deslramento iniciais (com o resultado de que um arranjo coplanar é formado), são altamente susceptíveis à C.S.T.. Por outro lado, a estrutura das discordâncias dos metais é influenciada pela energia de falha de empilhamento e por outros fatores.

Se o conteúdo de níquel do aço inoxidável austenítico

(18/8) é aumentado, a energia de falha de empilhamento aumenta e causa uma transição gradual de distribuição de discordância planar para uma distribuição celular²¹.

Uma correlação entre a estrutura da discordância e a susceptibilidade à C.S.T. foi encontrada para as ligas à base de cobre. Cobre puro tem uma distribuição celular de discordâncias, portanto, não é susceptível à C.S.T.. Entretanto, adição de zinco, alumínio e outros elementos, que diminuem a energia de falha de empilhamento e produzem uma distribuição planar de discordâncias, aumentam a susceptibilidade do cobre à C.S.T.. Esta susceptibilidade é proporcional ao conteúdo dos elementos de liga²¹.

1.5 - Testes Convencionais para a Avaliação da Susceptibilidade à C.S.T.

Segundo Cragolino¹⁵, os diferentes métodos para tensionar o c.p. para avaliar, em um dado meio corrosivo, a susceptibilidade à C.S.T. podem ser classificados de acordo com a geometria do c.p..

1.5.1 - Ensaíos com c.p. sem Entalhes

1.5.1.1 - Com Deformação Total Constante

É o ensaio mais antigo, que consiste em deformar plásticamente o material, dobrando o c.p. de maneira que tome a forma de U , a fim de induzir tensões trativas sobre a superfície convexa para uma deformação total constante. Este método apresenta sérias limitações, já que é difícil avaliar a determinação correta do grau de deformação imposto e a falta de controle das tensões aplicadas, pois elas se relaxarão de maneira indeterminada quando a fissura se propagar. Tem a vantagem da sua simplicidade operacional. Em geral, a variável que se determina é o tempo para o qual aparecem fissuras visíveis, habitualmente observadas com instrumentos óticos. Portanto, este tipo de ensaio é usado quando se deseja detectar, de maneira simplificada, o aparecimento de trinca para um dado material, num meio específico. Por exemplo, utilizando esta técnica, Müller, Schroeder e Cândido³¹ avaliaram o papel do benzoato de sódio como inibidor de C.S.T. do aço inoxidável ABNT 304 em soluções de $MgCl_2$ em ebulição.

Geralmente, é utilizado na prática, a norma ASTM G30-79 (1979)³² ou outra equivalente para se garantir uma certa homogeneidade na obtenção dos c.p. em forma de U .

1.5.1.2 - Ensaíos com Eletrodo em Deformação com Elevada Taxa de Deformação

Hoar e West³³ utilizaram pela primeira vez em 1958 os ensaios com eletrodo em deformação com elevada taxa de deformação para o aço inoxidável. Estes autores encontraram forte des-polarização quando o aço inoxidável era deformado em soluções de $MgCl_2$ ³⁴. Hoar e Scully³⁵ reportaram o aumento na corrente quando o aço inoxidável era deformado em soluções de $MgCl_2$ sob potencial constante. Scully e Hoar³⁶, encontraram uma correlação qualitativa entre o aumento de corrente do metal deformado e sua susceptibilidade à C.S.T.. Sempre que um metal era susceptível à C.S.T., era observado um alto aumento na corrente sob deformação. Por outro lado, metais que não eram susceptíveis à C.S.T. não poderiam mostrar tais aumentos de correntes. Hoar e Galvele³⁷, fizeram uma correlação quantitativa entre o aumento de corrente e a taxa de propagação da trinca para um aço doce em soluções de $Ca(NO_3)_2$, para taxas de deformação na ordem de 100%/minuto, e calcularam a densidade de corrente na superfície do metal nu. Hoar e Jones³⁸ fizeram observações similares do aço doce em soluções de $NaOH$. C.S.T. ocorreu somente quando foi verificada alta taxa entre a densidade de corrente na superfície do metal nu e aquela do metal estático.

Mais tarde, Galvele et al.³⁹ mostraram que a razão de densidade de corrente no metal nu para aquela do metal estático era uma boa indicação da morfologia da trinca. Altas razões de corrente, acima de 10, foram indicadas para trincas agudas, enquanto baixas razões de corrente, abaixo de 5, foram associadas

com corrosão generalizada e superfícies com trincas largas (do inglês: "*trenching*").

Tem sido apontado que C.S.T., sendo uma reação eletroquímica heterogênea, esta deve incluir vários passos em seu processo. Uma das etapas é a dissolução anódica, que faz com que a avaliação da C.S.T. seja por evolução das técnicas eletroquímicas. Sob certas condições a dissolução anódica do metal no fundo da trinca tornar-se-ia o passo controlador em numerosos sistemas de C.S.T.. Através da técnica potenciostática de deformação do metal seria possível estudar convenientemente o fenômeno de C.S.T. de maneira quantitativa. Assim, os experimentos das técnicas de eletrodo sob deformação são utilizados com intuito de prever as taxas de propagação da trinca e morfologias da trinca quando a dissolução anódica é o passo determinante em C.S.T. Segundo Galvele et al.³⁹, o teste de deformação fornece a mesma informação encontrada nos testes mais convencionais, com a vantagem de que consome consideravelmente menos tempo. Porém, Parkins et al.⁴⁰ afirmam que os ensaios sob carga constante (ver-se-á posteriormente) se aproximam mais da realidade do fenômeno de C.S.T., embora consumam muito tempo, e que os outros ensaios são relativamente severos não se aproximando às condições de serviço do material.

Schroeder e Müller⁴¹, utilizando-se esta técnica obtiveram idéias qualitativas da importância dos processos anódicos na influência da corrosão localizada de um aço inoxidável tipo 304 em soluções aquosas cloretadas. Por exemplo, eles observaram que a taxa de repassivação deste aço aumenta da ordem de 10

vezes acima do potencial de transição (onde ocorre um aumento na taxa de repassivação), quando se passa de 90C para 25C e também quando a 90C se passa de 1N para 0,1N de NaCl.

1.5.1.3 - Ensaios com Eletrodo em Deformação com Baixa Taxa de Deformação

Depois de se utilizar o eletrodo em deformação como descrito acima, começou-se a empregá-lo tracionando com velocidades muito lentas, para detectar a susceptibilidade à C.S.T.. Como variáveis a determinar pode-se empregar o tempo de fratura, t_f , as medidas de ductilidade, tais como redução percentual da secção, a percentagem de alongação ou outra propriedade mecânica de tração que seja afetada. A vantagem deste tipo de ensaio é que se elimina o tempo necessário para o início da fissura, já que a deformação que se impõe ao material permite nuclear com facilidade o ataque localizado. Além do mais é um tipo de ensaio severo que origina sempre a fratura do material, seja por fratura dútil ou por C.S.T..

Heck⁴² utilizando esta técnica estudou o comportamento do aço inoxidável austenítico SAE 304 quanto à susceptibilidade à C.S.T. em soluções aquosas de $MgCl_2$ a 125C, encontrando os potenciais críticos onde ocorre C.S.T. em solução pura ou com adição de $NaNO_3$.

1.5.2 - Ensaíos com c.p. com Entalhes

Nos ensaios que envolvem c.p. entalhados, em muitos casos, a partir do entalhe, inicia-se uma fissura por fadiga para depois continuar a sua propagação no meio corrosivo. Este tipo de c.p. permite aplicar os conceitos de Mecânica de Fratura.

Pré-trincar um c.p. plano na preparação para o teste de C.S.T. implica em¹²:

- i) Eliminação das incertezas associadas com o crescimento da corrosão por pite;
- ii) Fornecimento de uma falha geométrica para que a análise de tensões seja possível através da Mecânica de Fratura;
- iii) Produção de dados de C.S.T. que são potencialmente mais úteis para prever o comportamento de um grande número de componentes estruturais, para que a tenacidade a fratura seja um fator de projeto.

Parkins et alii⁴⁰ consideram o fato de que as propriedades superficiais têm um efeito significativo na iniciação da C.S.T., e o uso de c.p. pré-trincados supera tais influências.

1.5.2.1 - Ensaíos sob Carga Constante

Básicamente, estes ensaios consistem em aplicar-se uma carga constante que originará esforços de tração sobre a seção do c.p.. A variável que habitualmente se determina é o tem-

po de fratura para um dado nível de carga aplicada. É interessante salientar que a vantagem deste método está baseada no fato de que, como a carga aplicada tem um valor constante, varia-se esta carga de um ensaio para o outro, verificando, por exemplo, o tempo de fratura do material para um dado potencial eletroquímico, temperatura e concentração da solução. Este método assim como o de deformação total constante tem o inconveniente de que a medida do tempo de fratura (correspondente ao aparecimento da primeira fissura visível) compreende o tempo requerido para nuclear a fissura e o tempo de propagação. Portanto, é necessário uma medida independente para discriminá-los.

Como o objetivo deste trabalho é a aplicação deste tipo de ensaio, retornar-se-á a ele posteriormente com maiores detalhes.

1.6 - O Papel do Filme Superficial

A boa resistência do aço inoxidável à corrosão generalizada é uma consequência da sua capacidade de tornar-se passivo. Passividade é um conceito altamente complexo, onde esta implica que sob circunstâncias especiais um metal ou liga perderá sua reatividade química e tornar-se-á um metal inerte⁴³.

Os filmes passivos ou apassivadores dos aços inoxidáveis são muito finos sendo a espessura de 10 a 50Å⁰. Quando comparados com a composição da matriz, os filmes são enriquecidos com Cr, Si e Mo. Normalmente, os filmes são virtualmente isen-

tos de poros, mas sua estabilidade pode ser enfraquecida considerando-a localmente⁴³.

Acredita-se que o início e a propagação de trincas por C.S.T. estejam associados à destruição localizada da superfície do filme protetor, como um resultado da tensão e/ou efeitos da corrosão²¹.

Pelo fato de que a estrutura de rede do metal não é coerente com o reticulado do filme protetor, esta camada superficial, provavelmente, seria um possível obstáculo ao movimento de discordâncias, por ser geralmente um composto inorgânico, com estrutura ordenada, onde haverá poucos sistemas de deslramento em relação ao metal. Assim, estes fatores propiciarão um acúmulo de discordâncias na interface metal/camada protetora superficial, até que a tensão gerada com este empilhamento possa romper a película⁴⁴.

Os filmes protetores podem ser rompidos por processos químicos ou mecânicos. A fragilização química do filme protetor pode ser associada com o fenômeno do pite, ataque intergranular, corrosão por fresta, desgaste geral e corrosão galvânica. A ruptura mecânica do filme protetor está associada com o importante fenômeno tecnológico de C.S.T. e outros tipos de corrosão associados a efeitos mecânicos. Basicamente, podem existir defeitos onde a rede metálica é exposta a tensões mecânicas ou quando bandas de deslramento atingem a superfície^{43, 45}.

A altura dos degraus de deslramento formados no filme que cobre o metal depende entre outros fatores do tamanho de grão e da interação do processo de deslramento com o filme pro

tetor. A figura 18 ilustra os dois extremos de cada comportamento. Um único degrau pode romper mais facilmente o filme protetor; ao passo que se o deslissamento for distribuído este poderá não romper o filme, especialmente para filmes mais plásticos ou de maiores espessuras⁴⁵.

A altura do degrau tende a aumentar quando o tamanho do grão aumenta. Este efeito foi demonstrado por Yamamoto⁴⁶.



Figura 18 - Ilustração esquemática do efeito do tamanho de grão na magnitude do degrau de deslissamento emergente. Em (a) o degrau é alto e em (b) o degrau é "pequeno".⁴⁵

Segundo a teoria de Smith e Staehle a aplicação da tensão gera um degrau de deslissamento e este rompe o filme passivo que está em equilíbrio com a solução. Se o degrau é alto devido a existência de discordâncias coplanares no material isto é, muito maior do que a espessura do filme, este, supostamente frágil, é rompido e a reação ocorre entre a superfície do metal nu e o

meio (figura 19). O tempo disponível para que a reação ocorra é determinado pelo tempo de reparação do filme. Tão logo que o filme se rompe, ele tenderá a ser refeito desde que a condição de equilíbrio da superfície é aquela em que ela é filmada. Se a repassivação ocorre rapidamente, não haverá tempo para que a reação de dissolução seja capaz de ocorrer e causar um aumento no crescimento da trinca, ao passo que, se ela ocorre lentamente, então a dissolução pode ocorrer preferencialmente diminuindo a agudez da trinca e formando pites em lugar de trinças. O importante fator seria o tempo de repassivação desde que ele determina por quanto tempo o metal e o meio podem interagir⁵. Uma velocidade intermediária de repassivação seria a condição ideal para a propagação da trinca.

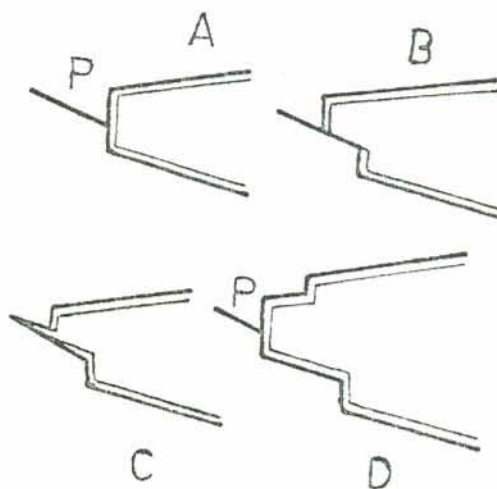


Figura 19 - Representação esquemática da seqüência de eventos ocorrendo no vértice de uma trinca que se propaga por C.S.T.. O filme é rompido (B) e imediatamente inicia a repassivação (C) enquanto que a dissolução está ocorrendo. A completa repassivação ocorre em (D)⁵.

A deformação plástica que gera o degrau de deslizamento seria geradora da superfície do metal nu. Ela será governada pelos fatores mecânicos e metalúrgicos. O processo que causa a formação do filme é eletroquímico, portanto dependente do potencial e de todos os outros fatores eletroquímicos. É possível considerar que C.S.T. ocorra quando há um desequilíbrio crítico entre esses dois processos - a geração da área de metal nu e a cobertura daquela área através de um filme⁵.

A importância da repassivação constitui a essência de muitos mecanismos de C.S.T.. Como repassivação é um fenômeno eletroquímico, pode ser esperado que o desequilíbrio necessário para promover C.S.T., ocorrerá somente sobre uma faixa restrita de potencial, correspondendo a uma estreita gama de taxas de repassivação. Tais faixas podem ser esperadas em regiões de potencial onde há passagem de faixa passiva, para uma faixa de pite ou para uma faixa ativa, *i.e.*, onde o filme altera suas características de estabilidade. As zonas de potencial onde a ruptura poderia ser esperada são mostradas na figura 20. O local exato dessas regiões depende de um certo número de fatores eletroquímicos⁵.

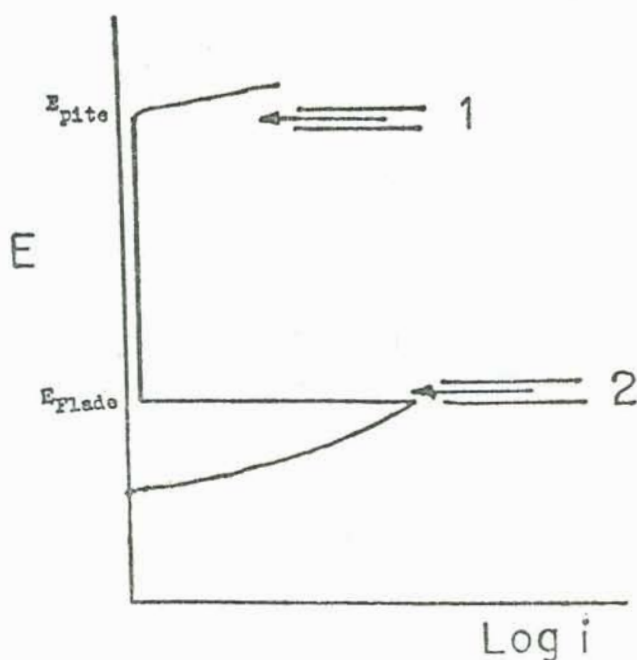


Figura 20 - Representação esquemática da curva de polarização de uma liga que apresenta passividade e pite. São indicadas duas zonas onde C.S.T. pode ocorrer⁵.

Ainda que tenham sido feitas sugestões sobre a competitividade da adsorção de espécies passivantes ou agressivas (por ex., íons Cl^-) durante a corrosão por pites, as condições eletroquímicas para ocorrer C.S.T. devem ser mais restritas; então, somente poucos ânions agressivos promovem trincas, ao passo que um grande número causa pites em ligas que não são necessariamente susceptíveis à C.S.T., e também, em metais puros, que normal

mente são resistentes à C.S.T.⁴⁷.

Se a repassivação ocorre mais lentamente do que o processo de afloramento do degrau de deslizamento, então, qualquer liga que for tensionada em certa condição, para uma dada temperatura, terá um tempo mínimo para repassivação, que, se excedido, resultará na propagação da trinca. Esta é a mínima condição necessária, mas não suficiente. Entretanto, o passo importante que leva a formação do filme passivo, pode ser uma adsorção crítica de íons que formam uma monocamada e esta precederá a nucleação e o estágio de crescimento do filme.

Não se pode negar que nenhum outro íon causa C.S.T. em tantos metais e ligas como o íon cloreto; brometo e iodeto podem ter atividades semelhantes comparados neste respeito⁴⁷. Por outro lado, cloretos são os clássicos agentes na corrosão por pites de metais passiváveis como Cr, Ni, Fe, Al e suas ligas. Isto pode ser devido ao fato de que cloretos podem destruir, localmente, os filmes passivos e retardar sua formação, e que ambos processos são necessários para o pite e C.S.T..

A mudança de uma superfície ativa para passiva pode ser retardada pelo tipo de dissolução que ocorre. O íon cloreto, por ex., provavelmente dissolve aços com 18Cr - 8Ni por processos incluindo a formação de íons complexos que são formados seguindo a adsorção química dos íons Cl^- na superfície do metal nu, um processo que favorece a solvatação do íon metálico e facilita a transferência eletrônica.

Sendo assim, Scully⁴⁷ faz análises entre a diferença de atuação do íon Cl^- em relação a outros ânions agressivos, co

mo o Bh^- e o I^- , onde os íons complexos formados aumentariam o tempo de formação da camada protetora através de movimentos atômicos e do processo de ionização que acompanham a formação de tais íons. No caso dos íons Bh^- e I^- , esses teriam uma capacidade de adsorção inferior ao Cl^- , diminuindo o tempo de re-passivação, ou é o mesmo que dizer que uma maior concentração de íons passivantes pode ser necessário para cobrir a superfície do metal nu com íons Cl^- do que uma superfície coberta com Bh^- ou I^- .

A rápida formação do filme protetor, segundo Karpenko e Vasilenko²¹, pode parar o processo de corrosão. A propagação da trinca por corrosão é possível se a taxa de dissolução exceder a taxa de formação do filme protetor do vértice da trinca.

Alguns autores²¹ acreditam que a destruição do filme superficial seja o principal fator responsável para C.S.T. dos aços inoxidáveis.

1.7 - Mecanismos de C.S.T.

Numerosas teorias tem sido propostas para explicar os processos de C.S.T.. Keating⁴⁸ sugeriu que a propagação da trinca por C.S.T. fosse uma combinação de passos que incluem de formação plástica, fratura frágil e corrosão localizada. Evans⁴⁹, sugeriu que o hidrogênio seria responsável pelo processo de propagação da trinca, ou pela formação de hidretos ou pela de-

coesão do metal através do hidrogênio induzido. Uhlig⁵⁰ sustentou a teoria do mecanismo de redução da energia superficial pela adsorção na superfície do metal. Galvele⁵¹ propôs recentemente o mecanismo de C.S.T. baseado na mobilidade superficial das espécies.

Uma das grandes limitações de muitos dos mecanismos disponíveis é que, como apontado por vários autores, grandes similaridades são encontradas no fenômeno fragilizante, mas nenhum dos mecanismos disponíveis parece dar uma explicação satisfatória de tais similaridades. Outra séria limitação é aquela em que os mecanismos disponíveis não são ainda capazes de prever novos casos de sistema material/meio sensíveis à fratura⁵¹.

Dada a importância dos diferentes mecanismos, a seguir serão feitas algumas análises dos mesmos.

1.7.1 - Mecanismo de Dissolução Anódica

Muitos resultados experimentais de C.S.T. obtidos por diversos autores tem sido explicados pelo modelo de dissolução anódica, cujas primeiras idéias foram dadas por Hoar e Hines¹⁵. Segundo estes, devido a uma concentração de tensões no vértice da fissura o metal se dissolveria com velocidades de 1000 a 10000 vezes superiores ao resto da superfície, incluídas as paredes laterais da mesma.

As experiências realizadas por Hoar, West, Scully e

outros¹⁵ utilizando a técnica do eletrodo em deformação foram consideradas como uma demonstração unívoca da existência de um processo de dissolução anódica afetado pela deformação imposta.

O ataque preferencial nos degraus de deslissamento foi observado pela primeira vez por Swann e Emburry⁵² mediante o microscópio eletrônico de transmissão, em uma liga, deformada plásticamente e exposta em meio corrosivo. Com a mesma técnica demonstrou-se que as discordâncias estáticas não apresentavam um ataque preferencial.

Estes estudos sugeriram o modelo que é representado na figura 21, devido a Smith e Staehle⁵³, onde se tem um dado que não foi levado em conta por Hoar et al.,¹⁵ que é a existência de uma película que pode ser rompida pelo acúmulo de discordâncias na superfície metálica, no vértice da fissura e que é uma prévia condição para se chegar a uma fissuração.

Dependendo de fatores como tamanho do degrau de deslissamento, da agressividade do meio, do potencial do eletrodo e da velocidade de repassivação do filme, pode haver um ataque nesse degrau. Esse processo se repetiria por algumas vezes fazendo com que a trinca avançasse em passos. Isto aparece representado na figura 21.

O processo seria então controlado por uma dissolução anódica nessas áreas.

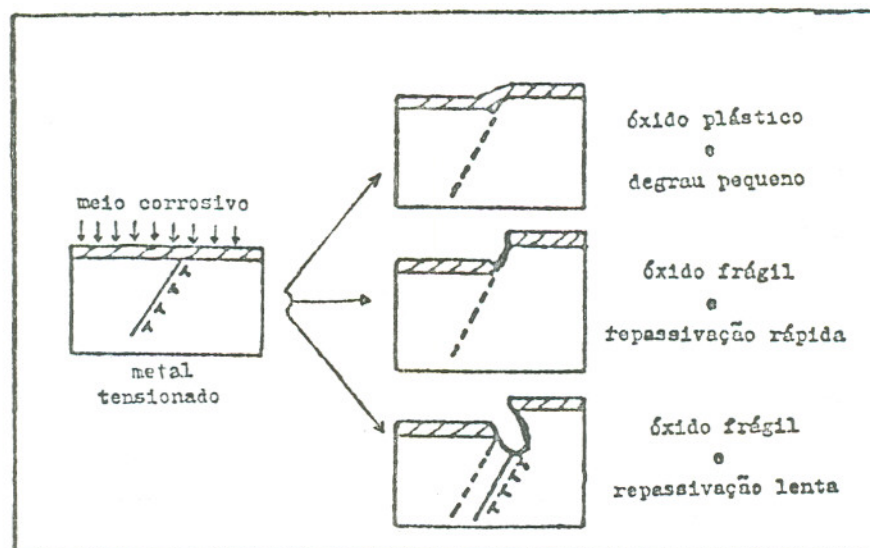


Figura 21 - Esquema do modelo proposto por Smith e Staehle que mostra as condições para haver C.S.T.¹⁵.

Se os fatores citados acima não forem favoráveis, ou seja, alta velocidade de repassivação (não ocorre dissolução a precíavel), potencial catódico, ou muito anódico, degrau pequeno ou meio pouco agressivo (o íon Cl^- provavelmente retarda a formação do filme protetor), há o aparecimento do degrau de deslisamento, mas não há o aparecimento de trincas.

Se o percentual de Cl^- for muito elevado, o ataque pode passar a um pite, pois o tempo de repassivação da zona sem filme seria muito elevado.

1.7.2 - Mecanismo de Fragilização pelo Hidrogênio

Vários metais e ligas podem apresentar perdas em suas propriedades mecânicas, quando submetidos à presença de hidrogênio, resultando em uma menor energia necessária à fratura. A ocorrência de fragilização pelo hidrogênio (F.H.) não é exclusiva nos aços de alta resistência, tendo sido verificada e analisada também em materiais metálicos de baixa resistência, como aços de baixo teor de carbono, ferro puro, ligas de alumínio, etc²⁸.

A penetrabilidade do hidrogênio no ferro e o efeito do mesmo nas propriedades mecânicas do aço foram descobertas há mais de cem anos atrás. O volume de dados da literatura sobre o problema de F.H. está constantemente crescendo. Em 1939, Zappfle e Sims, foram os autores da primeira teoria de F.H.. No momento, em torno de 100 artigos sobre este problema aparecem em cada ano²⁷.

Os importantes efeitos do hidrogênio no comportamento mecânico dos metais são os que induzem alguma forma de trinca-mento ou perda crítica da tenacidade normal. Quando ocorre uma supersaturação da rede com hidrogênio, o excesso que não é gasto deve ser acomodado pela interação com várias imperfeições estruturais ou pela recombinação do hidrogênio atômico dissolvido formando o hidrogênio molecular nos sítios internos disponíveis. O resultado destas reações é a formação de descontinuidades internas⁵⁴.

Os efeitos nocivos do hidrogênio nas propriedades dos

aços inoxidáveis foram notados por Whiteman e Troiano⁵⁵, que mostraram as fraturas atrasadas dos aços inoxidáveis austeníticos causadas pelo hidrogênio.

Okada et al.⁵⁶ mostraram através de resultados experimentais que nos aços inoxidáveis, quando endurecidos, formam-se trincas finas na superfície devido ao carregamento catódico de hidrogênio e, que essas trincas devido ao hidrogênio formam-se paralelamente às linhas de deslizamento. Entretanto, foi bem estabelecido que o tempo de fratura dos aços inoxidáveis austeníticos em C.S.T. é aumentado pela polarização catódica, o que implica que a C.S.T. dos aços inoxidáveis austeníticos não é atribuível diretamente ao hidrogênio.

Existem numerosas revisões dos mecanismos propostos para F.H., e o papel do hidrogênio em outros fenômenos de fragilização, tais como C.S.T. e corrosão sob fadiga é ainda um assunto de controvérsias⁵⁴.

Geralmente, é aceito que há três principais mecanismos propostos que necessitam ser considerados:

- a) O mecanismo das pressões de Zappfle, onde o hidrogênio dissolvido na rede difunde nos vazios internos ou defeitos onde se recombina para formar o hidrogênio molecular, seguido por um aumento substancial da pressão;
- b) O mecanismo de Petch sugerindo que a F.H. seria causada pelo abaixamento da energia superficial provocada pelo hidrogênio adsorvido;

- c) O mecanismo da energia coesiva proposta por Troiano et al.⁵⁷ e desenvolvido por Oriani⁵⁸, onde o hidrogênio diminui a energia coesiva entre átomos nas regiões de maior concentração de hidrogênio, i. e., no vértice da trinca.

Está estabelecido que o hidrogênio pode ser efetivamente retido em muitas imperfeições na rede cristalina, incluindo contornos de grão, discordâncias, discordâncias em "floresta", interfaces com uma segunda fase, inclusões não-metálicas, e outros solutos e vazios. Algumas armadilhas podem ser inócuas, enquanto que outras constituem os locais de início da trinca. Aucouturier et al.⁵⁹, mostraram, pela técnica da autoradiografia, que as interfaces precipitado-matriz são os locais mais prováveis para armazenagem do hidrogênio, seguidas pelos contornos de grão.

Scully, Harston, Takano e Staehle²⁶ mostraram o principal papel das diferentes variedades do mecanismo eletroquímico de C.S.T. (dissolução anódica localizada, falhas sucessivas dos filmes superficiais formados no vértice da trinca, túneis, etc). Uma análise exaustiva da teoria de F.H. como um fenômeno de C.S.T. dos aços austeníticos é dada nas revisões de Sidorov et al.⁶⁰ e Staehle⁶¹. Os autores rejeitam a teoria de F.H. para estes materiais e postulam o papel principal da dissolução anódica como o mecanismo de C.S.T..

Assim, apesar de numerosas investigações já desenvolvidas, ainda não há nenhum entendimento claro dos mecanismos de F.H.; seu papel na C.S.T. e em outros casos de falha não tem siu

do esclarecido e nenhum método efetivo de proteção tem sido desenvolvido, em particular, para os materiais de alta resistência.

1.7.3 - Mecanismo de C.S.T. Baseado na Mobilidade Superficial das Espécies

Galvele⁵¹, cita um novo mecanismo fragilizante que, embora ainda muito especulativo na natureza, tem as seguintes qualidades atrativas:

- a) Ele dá explicação de muitas observações experimentais em C.S.T. e fragilização por metais líquidos (F.M.L.);
- b) Ele junta C.S.T., F.M.L. e alguns casos de F. H. em um único mecanismo;
- c) Ele pode ser estendido para sólidos não-metálicos;
- d) Ele é susceptível a uma simples verificação experimental.

O presente mecanismo sugere que sob certas condições, se uma mobilidade superficial suficientemente alta for induzida pelo meio, as tensões serão relaxadas pelo crescimento das trincas dentro do material; tal mecanismo é desenvolvido supondo que as trincas crescerão pela chegada de lacunas superficiais, ou emissão de átomos adsorvidos (do inglês: adatoms) do fundo da trinca. De acordo com Rhead⁶² a alta mobilidade superficial é produzida pelo baixo ponto de fusão dos contaminantes na superfície

metálica.

A figura 22 mostra esquematicamente a distribuição dos átomos no fundo da trinca tensionada.

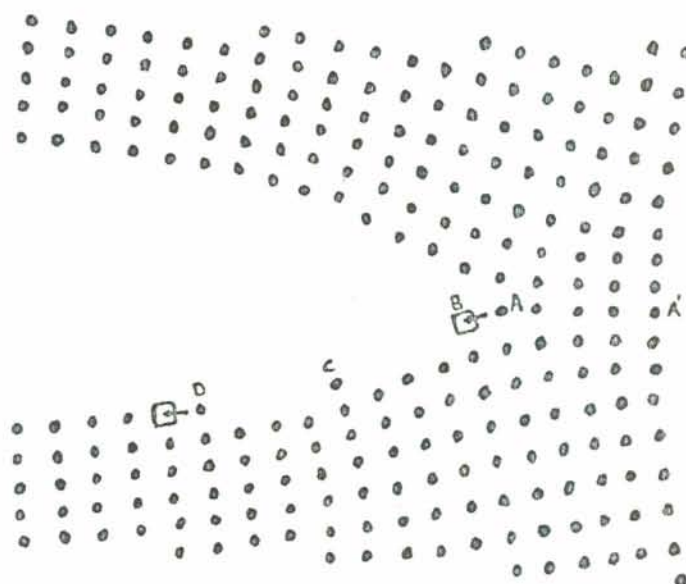


Figura 22 - Representação esquemática do mecanismo de mobilidade superficial⁵¹

A transição A-B, na figura 22, introduz uma lacuna no sítio A da rede e será favorecida pelas tensões trativas. Mas, na presença de uma superfície atômica limpa, e na temperatura considerada, o coeficiente de difusão superficial, D_s , é tão baixo que deste modo seu efeito permanecerá inalterável. Se, por outro lado, o coeficiente de difusão superficial é alto o átomo obtido pela troca A-B moverá ao longo da superfície B-C-D, dando

caminho para novas trocas A-B. Estas trocas A-B introduzirão um excesso de concentração de átomos adsorvidos na superfície da trinca, C, que serão reintegrados na rede tão logo esses átomos atinjam os sítios na superfície D.

Quando uma lacuna ocupa o lugar A, a rede tensionada relaxará parcialmente, e a trinca avançará de um passo atômico. Isso levará ao processo de propagação da trinca, que na figura 22, será equivalente a recolocação dos átomos no plano AA'. A figura 22 mostra a propagação de uma trinca transgranular, mas a mesma razão é válida se um contorno de grão está presente ao longo de AA'.

Galvele⁵¹, calculando a velocidade de propagação da trinca, considerando a velocidade mínima de $10^{-11} \text{ m s}^{-1}$ ($\approx 1 \text{ mm em } 3 \text{ anos}$), estimou, através de ábacos, o coeficiente de difusão superficial, D_s , de $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e o considerou como limite de segurança. Assim, para temperatura ambiente, 25C, nota-se (figura 23) que este limite é obtido para compostos superficiais com temperatura de fusão de 1200C. Compostos que fundem nesta temperatura e acima, podem ser considerados protetores, já que possibilitam uma baixa mobilidade superficial. Para produtos com menor ponto de fusão, espera-se C.S.T.; mas a velocidade da trinca será função de D_s .

Óxidos, usualmente, têm altos pontos de fusão, e se eles são formados pela reação direta com o metal, eles protegerão contra a C.S.T..

Potenciais anódicos favorecerão a formação de compostos com baixo ponto de fusão, portanto, acelerarão a C.S.T., mas

o grau de cobertura pode ser limitado pela competição com as reações anódicas. Se o composto com baixo ponto de fusão é muito solúvel, altas coberturas serão seguidas pela rápida dissolução do metal, e um processo de corrosão generalizada competirá com a nucleação da C.S.T..

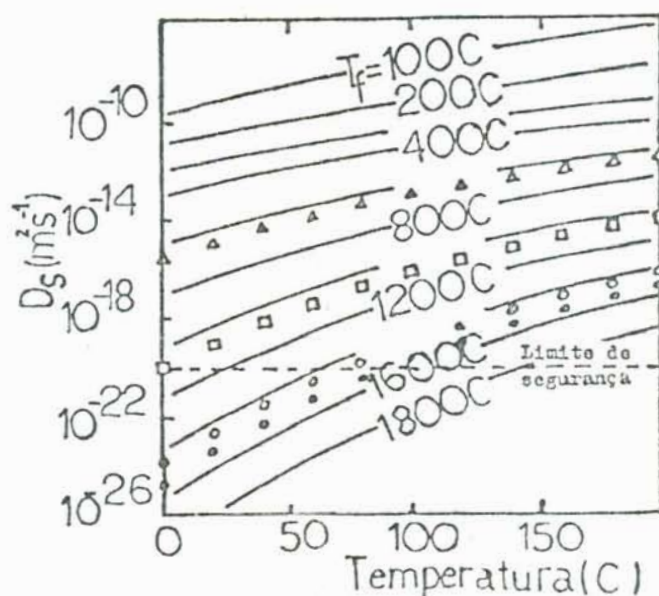


Figura 23 - Coeficientes de auto-difusão superficial (D_s) para metais, a várias temperaturas, em função do ponto de fusão do metal, calculados analiticamente por Galvele⁵¹

Dependendo do grau de cobertura, o composto poderá ser perigoso ou inócuo. De acordo com isto, tomar-se-ã os compostos com ponto de fusão entre 1200 e 800C como sendo compostos inseguros. Finalmente, todos os compostos com pontos de fusão me-

nores que 800C serão classificados como compostos perigosos.

Diante de tais considerações, Galvele, apresenta certas tabelas que mostram uma boa correlação com a informação disponível sobre a susceptibilidade à C.S.T..

No caso das ligas Fe-Cr-Ni, como os aços inoxidáveis austeníticos, a tabela I mostra que na presença de íons halogeneto a susceptibilidade à C.S.T. pode ser devido aos haletos de ferro, com pontos de fusão inferiores a 700C. Por outro lado, para altos potenciais, na região transpassiva, espera-se C.S.T., como é o caso, por causa da formação de CrO_3 com ponto de fusão de somente 196C.

Tabela I - Classificação da atividade de compostos metálicos à C.S.T., baseados na taxa de auto-difusão superficial que eles podem induzir no metal base.

COMPOSTOS PERIGOSOS		COMPOSTOS INSEGUROS	COMPOSTOS PROTETORES		
Fe ($0,5T_f=631C$)	$T_f(C)$			$T_f(C)$	
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	60,5	FeF_2	1020	FeS	1199
$Fe(ClO_4)_2$	$d>100$	FeF_3	1027	FeO	1420
$FeCl_3$ (ou $FeCl_6$)	306	$FeSiO_3$	1146	$FeSiO_4$	1503
FeI_2	594	FeS_2	1171	Fe_3O_4	1597
$FeCl_2$	670			Fe_2O_3	1565
$FeBr_2$	689				

Galvele, enumera vários outros elementos caracterizando-os quanto a susceptibilidade à C.S.T. e, também, afirma que

nenhuma contradição foi encontrada nos dados previstos da tabela e os reportados na literatura. Ele afirma que a boa coincidência entre a previsão e a experiência dão um grande suporte para o mecanismo proposto da mobilidade superficial. Salienta, também, que a aplicação do presente mecanismo em meios aquosos não é tão direta como é para F.M.L. ou para meios gasosos.

Na ausência de substâncias adsorvidas, que podem inibir a mobilidade superficial, pequenos valores de intensidade de tensão levam a um grande aumento na velocidade de propagação da trinca. Na prática isso raramente ocorre. Adsorção de oxigênio ou vapor d'água levarão à adsorção superficial de produtos com alto ponto de fusão, que impedirão o processo de propagação da trinca. Quando os filmes de óxido são formados, altos valores de K_I são necessários para iniciar a trinca.

1.8 - Caracterização de $K_{I_{CST}}$

Testes que usam c.p. pré-trincados podem ser classificados em termos de que o fator de intensidade de tensão, K_I , aumenta, diminui ou permanece constante com o aumento da trinca¹². Em todos os métodos o objetivo é estabelecer o fator de intensidade de tensão limite, $K_{I_{CST}}$, para C.S.T.. Em certas ligas de alumínio, tensão residual ou gerada no vértice da trinca pela ação dos produtos de corrosão, ou ambas, propiciam a C.S.T. sem uma tensão aplicada. Este comportamento tem conduzido a adoção de no mínimo dois critérios para caracterizar o valor limite de C.S.T., como se verá a seguir.

1.8.1 - K_{I_i} Versus Tempo para Fraturar

As geometrias dos c.p. que são geralmente empregados nestes ensaios onde K_I aumenta com o aumento do tamanho da trinca, são mostrados na classificação global dada por Smith e Piper¹². Para medir a resistência à C.S.T., estes c.p. são mantidos, na presença do meio, sob aplicação de uma tensão com intuito de selecionar níveis iniciais de intensidade de tensão abaixo da tenacidade à fratura, K_{I_c} , da liga. Os níveis de K_{I_i} são calculados pela substituição da medida do comprimento inicial da trinca, da tensão aplicada ou momento de dobramento, e as dimensões pertinentes do c.p. dentro da equação que descreve a calibração de K_I para o c.p.. O tempo de ruptura, para cada c.p., é então plotado versus o correspondente K_{I_i} . Um valor mínimo de K_I é assim determinado para que o crescimento da trinca por C.S.T. não ocorra após um tempo arbitrariamente determinado.

Formas de curvas de C.S.T. de K_{I_i} versus tempo para fraturar são esquematicamente apresentadas na figura 24. A curva A é típica das ligas de Ti e a curva B é típica de aços; entretanto, nenhuma forma é peculiar para qualquer sistema de liga. O deslocamento da curva B em direção a tempos maiores para romper é específico para a combinação particular liga/meio e supõe-se que indique diferentes propriedades de iniciação da trinca.

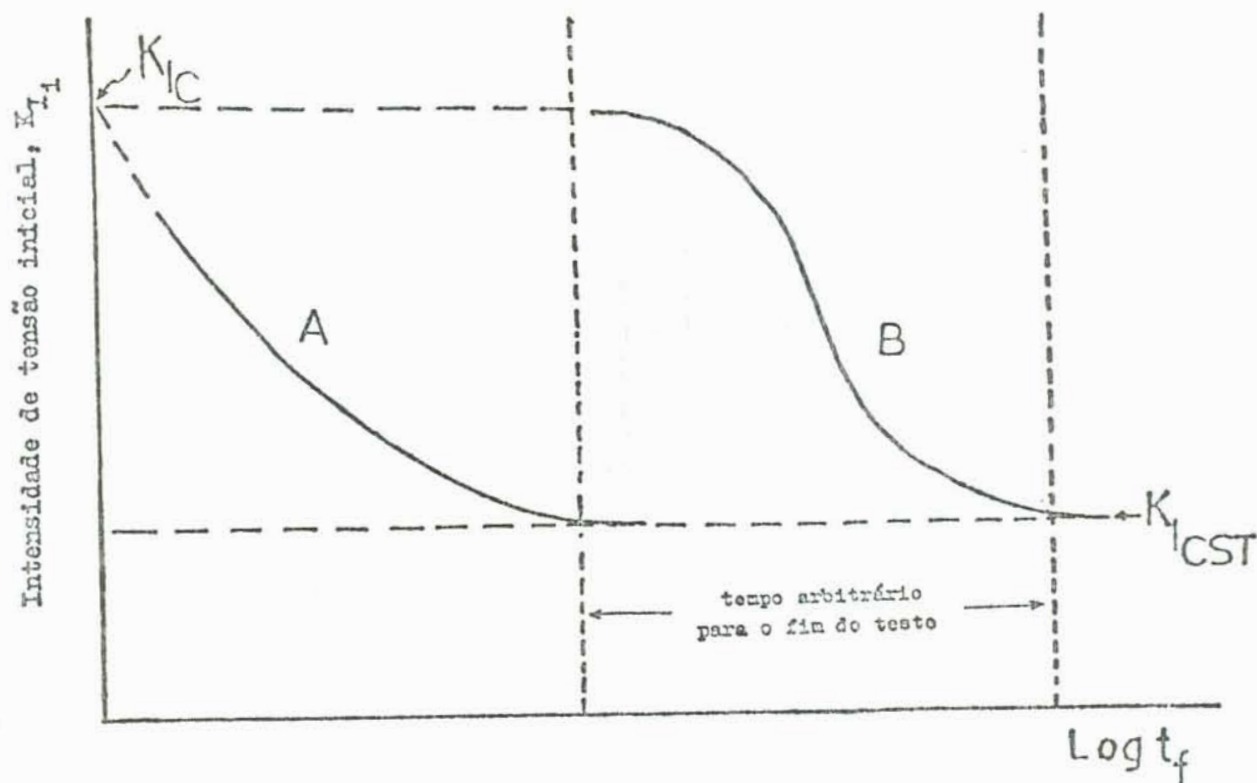


Figura 24 - Representação esquemática de dados de C.S.T. obtidos através de testes baseados no método do tempo para falhar¹²

Foi demonstrado que a forma da curva fornece uma indicação qualitativa da relação entre intensidade de tensão e taxa de crescimento da trinca ou velocidade da trinca¹².

O procedimento de iniciação da trinca requer o uso de vários c.p. para medir $K_{I_{CST}}$. Em outra versão do mesmo procedimento, é utilizado um único c.p. e este é mantido carregado em um nível de K_{I_i} abaixo do previsto $K_{I_{CST}}$. Depois de um período

do de tempo pré-estabelecido o c.p. é examinado na superfície com intuito de evidenciar o crescimento da trinca. Se não há crescimento da trinca, é feito uma pré-trinca por fadiga e subsequentemente carregado o c.p. em um nível maior de K_{I_i} . Este procedimento é repetido até que o aumento da trinca é observado para um nível de K_{I_i} designado por $K_{I_{CST}}^{12}$.

Brown e Beachem⁶³ investigaram o $K_{I_{CST}}$ para sistemas material/meio usando várias geometrias de c.p. Seus resultados (figura 25) mostram que foram obtidos idênticos valores de $K_{I_{CST}}$ para um dado sistema material/meio usando c.p. trincados no centro, c.p. trincados na superfície e c.p. do tipo dupla viga em balanço (do inglês: double cantilever beam).

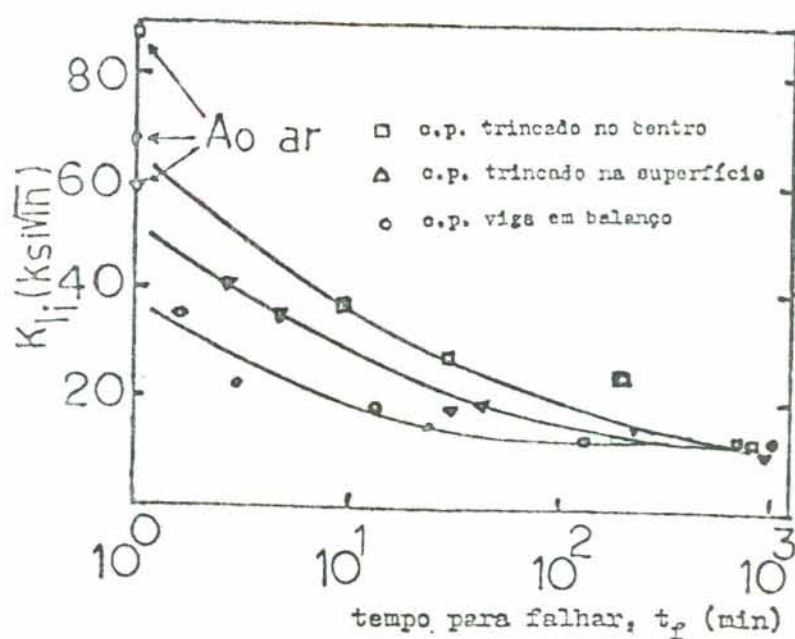


Figura 25 - Influência da geometria do c.p. no tempo para falhar para um aço do tipo AISI 4340⁶³.

Resultados de alguns testes obtidos por Novak e Rolfe⁶⁴ mostraram que $K_{I_{CST}}$, para um sistema específico material/meio era independente do tamanho do c.p. acima de um limite geométrico mínimo prescrito. Por outro lado, a tensão nominal correspondente ao $K_{I_{CST}}$, $\sigma_{N_{CST}}$, era altamente dependente da geometria do c.p., particularmente, c.p. com dimensões planas tal como a altura de um c.p. viga em balanço e o comprimento da trinca. Assim, os resultados precedentes indicam que $K_{I_{CST}}$, para um sistema específico material/meio, é uma propriedade do sistema particular.

1.8.2 - Velocidade de Crescimento da Trinca Versus K_I

Para medir a velocidade de crescimento da trinca o c.p. pré-entalhado é fixado na máquina e o meio é aplicado na ponta do entalhe. Os braços do c.p. são defletidos (colocando um dardo, inserindo um pino ou segurando com um anel) até que apareça uma trinca através de um "estalo" (do inglês: pop-in) à frente do entalhe. Se o c.p. for pré-trincado por fadiga ele é defletido na presença do meio para um determinado valor de K_{I_i} . A abertura da trinca (do inglês: Cracking Opening Displacement - C.O.D.), v , é medida ao longo da linha de aplicação da carga e é mantida ao mesmo nível durante a realização do teste. Uma vez que o meio é aplicado no c.p., o comprimento da trinca é monitorado como uma função do tempo decorrido do "pop-in" ou a deflexão. O resultado deste procedimento é causar um decréscimo no fator de intensidade de tensão quando a trinca aumenta sob a in

fluência do meio. A inclinação da curva comprimento de trinca versus tempo, para qualquer comprimento de trinca, fornece a taxa de crescimento da trinca¹².

Os dados são plotados como logaritmo da velocidade da trinca versus fator de intensidade de tensão. Geralmente, três estágios de taxa de crescimento de trinca podem ser identificados nos resultados de C.S.T. apresentados nesta maneira. Eles são mostrados, esquematicamente, na figura 26, pois a relação real entre taxa de crescimento da trinca e intensidade de tensão é uma função da composição da liga, estrutura metalúrgica e das características eletroquímicas do sistema⁶⁴.

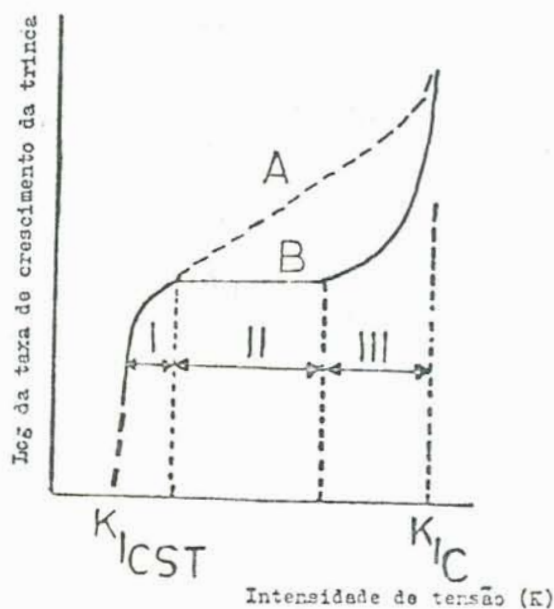


Figura 26 - Representação esquemática de dados de C.S.T. obtidos pelo teste baseado no método da taxa de crescimento da trinca⁶⁴

O primeiro estágio da curva ocorre para baixos valores de intensidade de tensão onde a taxa de crescimento da trinca é fortemente dependente de K_I . Geralmente, a trinca aumenta com uma velocidade extremamente lenta e $K_{I_{CST}}$ é definido para uma velocidade de trinca arbitrariamente pequena. O segundo estágio da curva ocorre para valores de intensidade de tensão intermediários onde a taxa de crescimento da trinca é independente da intensidade de tensão. O terceiro estágio ocorre quando a intensidade de tensão atinge o valor de K_{I_c} , onde a taxa de crescimento torna-se dependente da intensidade de tensão.

O estágio II, é geralmente interpretado como sendo causado pelo controle exercido pela reação química ou eletroquímica no vértice da trinca, sendo limitada pela difusão de reagentes ou produtos críticos. A idéia é sustentada pela observação de que o aumento da viscosidade da solução propicia um abaixamento da velocidade patamar. O estágio III é raramente observado, mas quando aparece ocorre, principalmente, por razões mecânicas⁵. Tromans e Russel⁶⁵ afirmam que o comportamento na região III não é observado nos aços inoxidáveis austeníticos.

A taxa de C.S.T., na região correspondente ao estágio II, para muitos sistemas é moderadamente dependente da magnitude de K_I , tipo A na Figura 27⁶⁴.

Através de resultados e análises experimentais torna-se possível determinar o efeito de pequenas variações na composição, mudanças no tratamento térmico, no meio e nas variáveis eletroquímicas. Exemplos típicos são mostrados nas figuras 27.

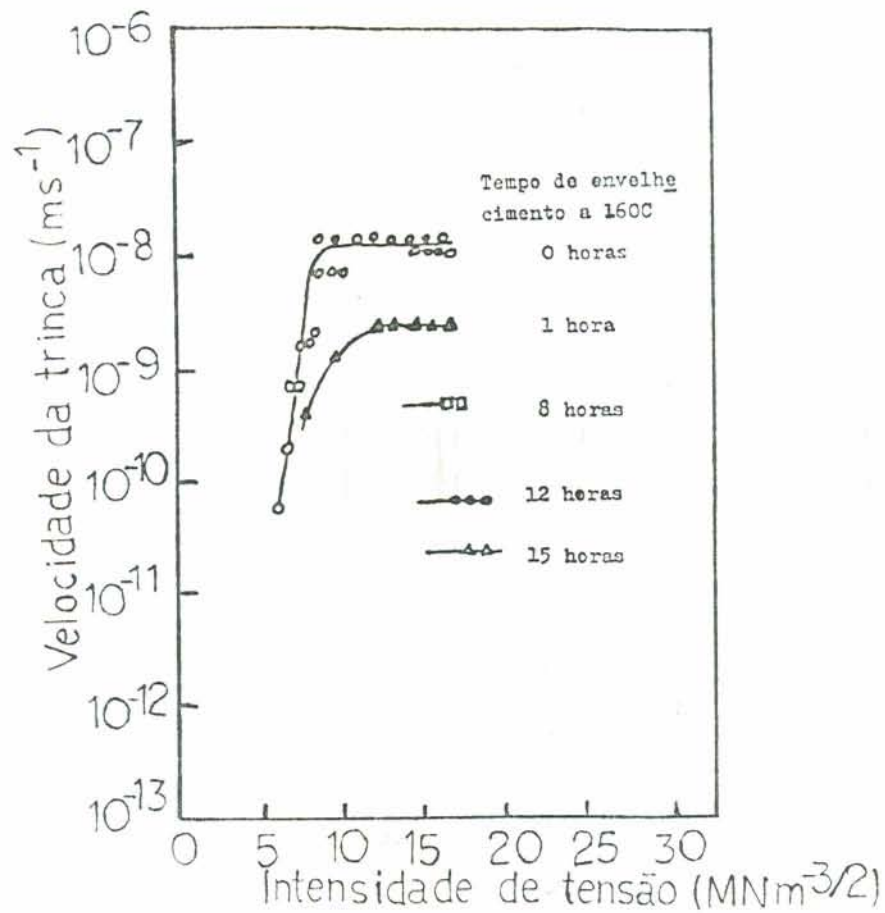


Figura 27a - Efeito do superenvelhecimento na velocidade de trinca por C.S.T. em uma liga de alumínio⁵

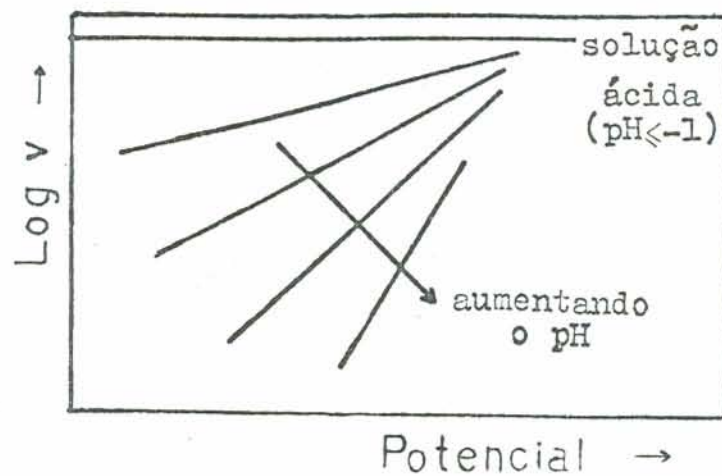


Figura 27b - Representação esquemática da influência do pH na velocidade da trinca por C.S.T. em ligas de titânio⁵

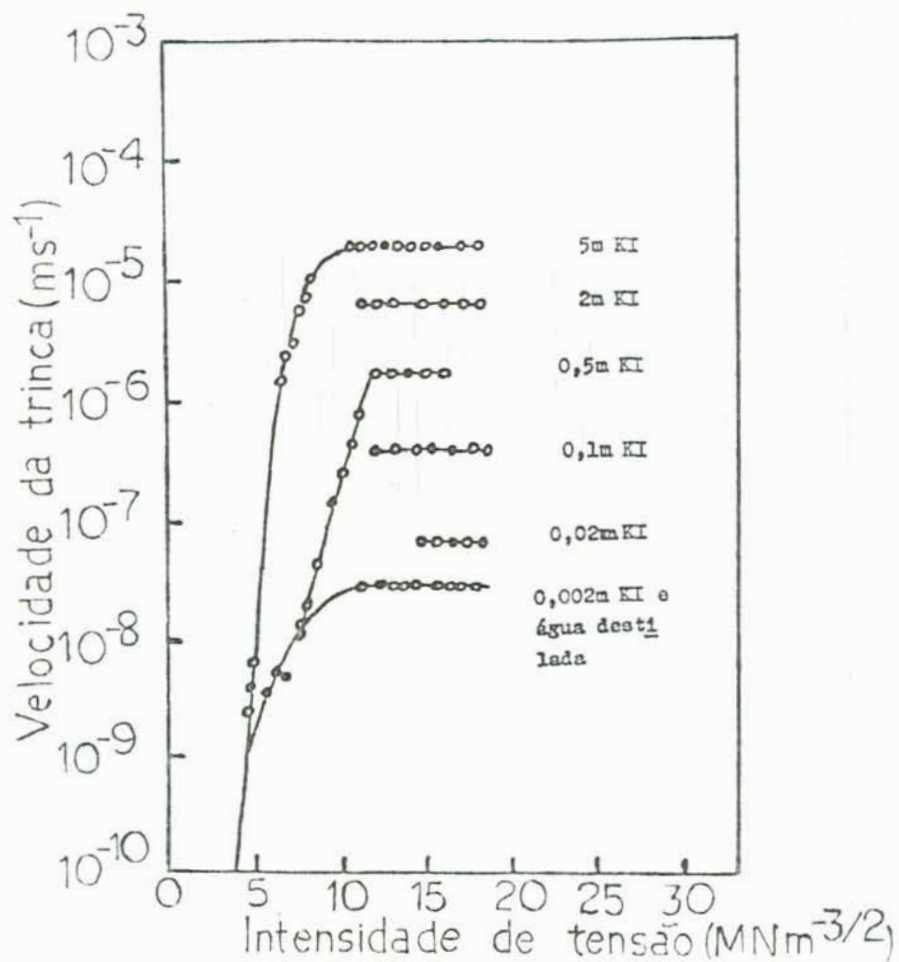


Figura 27c - Efeito da concentração da solução sobre a velocidade da trinca por C.S.T. em uma liga de alumínio⁵

Speidel⁶⁶, analisando o crescimento de trincas por C.S.T. no aço inoxidável austenítico do tipo 304L em soluções aquosas de $MgCl_2$ a 130C, observou o comportamento das trincas quanto as ramificações para um dado nível de intensidade de tensão aplicado (figura 28). Para $9 \leq K \leq 19MNm^{-3/2}$ observou-se uma única trinca, com ocasional ramificação microscópica. Com

$20 \leq K \leq 60 \text{ MNm}^{-3/2}$ e níveis maiores, observou-se uma ramificação macroscópica das trincas. Utilizando-se valores de K superiores a $60 \text{ MNm}^{-3/2}$, o número de trincas ramificadas aumentou e uma nova forma de trincas foi observado: trincas circulares.

Speidel define microramificações como sendo aquelas muito menores do que o tamanho da zona plástica no vértice da trinca. Tais microramificações param rapidamente ao serem excedidas pela trinca principal. Trincas ramificadas macroscopicamente, por sua vez, podem ser definidas como duas ou mais trincas geradas por uma única fonte e crescendo com aproximadamente a mesma velocidade. Vê-se através da figura 28 as formas segundo as quais as trincas podem aparecer. De acordo com Speidel⁶⁶, trincas macroscópicas ramificadas não são formadas até que K seja maior que $\approx 1,4$ vezes a intensidade de tensão no início do patamar da curva V_{t-K_I} .

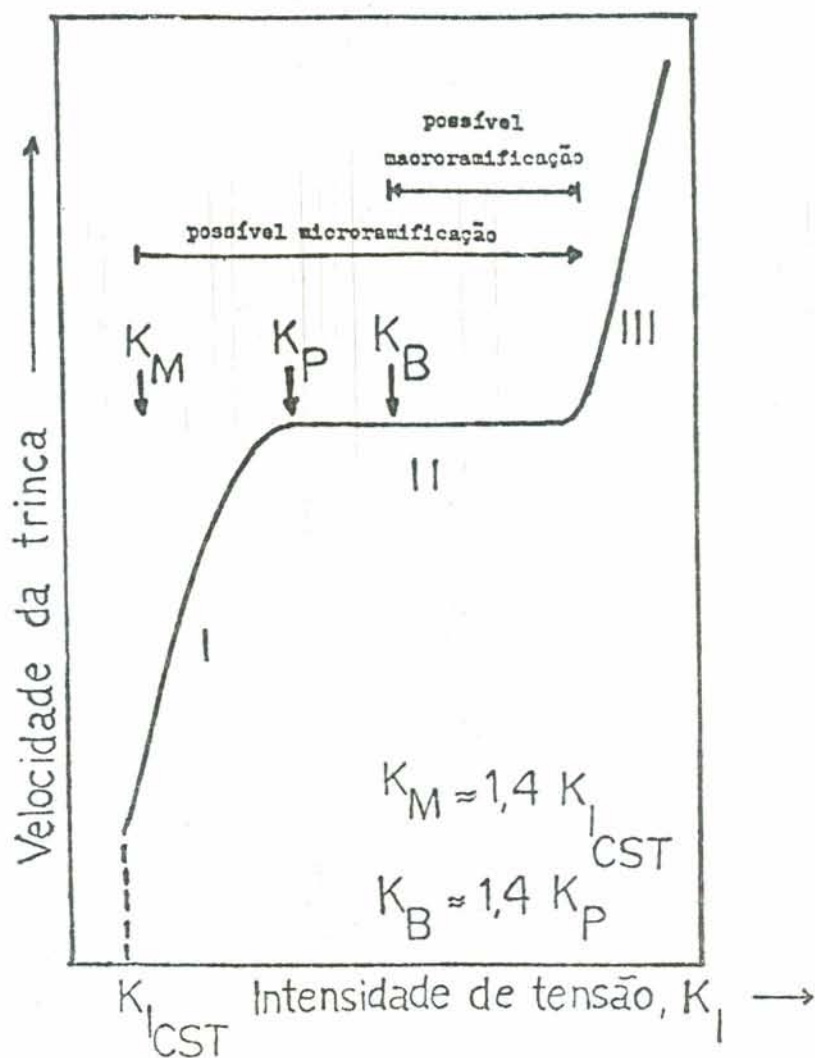


Figura 28 - Representação esquemática do efeito da intensidade de tensão na velocidade da trinca, microramificação e macroramificação⁶⁶

O problema de ramificações de trincas macroscópicas tem realmente dissuadido vários pesquisadores no esforço de usar técnicas fractomecânicas nos testes de C.S.T. dos aços ino-

xidáveis austeníticos. A figura 28 mostra como evitar o problema da ramificação pela aplicação de valores de intensidade de tensão somente médios ou pequenos. Assim, a informação contida na figura 28 pode também ser útil nas análises de fraturas desde que mostre que as trincas altamente ramificadas propagam-se para altos valores de K enquanto que uma única trinca deveria propagar-se para baixos valores de K . Os critérios de ramificação ilustrados na figura 28 são considerados necessários, mas não suficientes para a ramificação ocorrer. Em outras palavras, trincas não-ramificadas são as vezes observadas para K maiores do que a ramificação limite mostrado na figura 28.

Supõe Speidel ainda que as trincas circulares sejam causadas pela deformação (e conseqüentemente ruptura do filme de óxido) devido à contração lateral na zona plástica próximo ao vértice de uma trinca altamente tensionada, no aço inoxidável austenítico.

1.9 - C.S.T. dos Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável, em presença de íons cloreto, sofre C.S.T. transgranular, geralmente, em temperaturas maiores que $70C^3, 67$; estando esses íons muitas vezes presentes em meios aquosos naturais, os aços inoxidáveis aí empregados tem sofrido falhas catastróficas.

A C.S.T. dos aços inoxidáveis austeníticos em soluções aquosas em ebulição contendo íons cloreto é um importante sistem

ma prático e muitos estudos de C.S.T., neste sistema, tem sido desenvolvidos⁶⁸. Segundo Speidel⁶⁶, o aço inoxidável austenítico e soluções de cloretos, principalmente de $MgCl_2$, em ebulição, formam a melhor e mais conhecida combinação do sistema material/meio susceptível à C.S.T..

O emprego de soluções de $MgCl_2$ foi descrito primeiramente por Scheil em 1945⁴. Pelo fato de que a fragilização em cloretos ter sido a primeira notada nos aços inoxidáveis austeníticos, e estes são mais usados, estes meios tem recebido maior ênfase nos estudos. O teste com soluções de $MgCl_2$ tem sido favorecido pelos pesquisadores pelo fato de ser rápido, pois as fraturas ocorrem com facilidade, e por fornecer uma comparação simples dos resultados de diferentes laboratórios⁴.

É freqüente encontrar dados na literatura sobre C.S.T. de aços inoxidáveis utilizando soluções de $MgCl_2$ em ebulição^{31, 65, 68, 69, 70} e outros, mas artigos tornam-se escassos quando se utiliza meios neutros (solução aquosa de $NaCl$), que são rotineiramente encontrados na natureza.

Outro meio amplamente encontrado que causa fragilização nos aços inoxidáveis é a solução cáustica concentrada e aquecida³.

Acello e Greene⁷¹ reportaram C.S.T. intergranular em soluções de ácido sulfúrico contendo cloretos à temperatura ambiente. Este trabalho confirmou observações de outros que notaram a tendência dos aços inoxidáveis austeníticos trincarem intergranularmente em soluções de cloretos a temperaturas menores do que se nota normalmente em trincas transgranulares. Trincas

intergranulares também tem sido notadas em soluções aquosas a alta temperatura.

De acordo com Uhlig, Osozawa e Engell⁷², a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é um resultado do alto grau de estabilidade do estado passivo conferido pela presença de cromo em quantidades >12%. Entretanto, em alguns meios, especialmente em soluções com halogenetos, esta resistência à corrosão é diminuída, como evidenciado pelo início do intenso ataque localizado, por ex., através de pites.

Nos últimos anos, a aplicação de técnicas e conceitos de Mecânica de Fratura Linear Elástica para o estudo de C.S.T. tem fornecido dados que permitem quantificar a susceptibilidade à C.S.T.. Estes estudos tem envolvido a determinação da relação entre a velocidade da trinca e o fator de intensidade de tensão para o modo de abertura, K_I , juntos com os efeitos da temperatura e/ou potencial eletroquímico. Entretanto, com exceção de alguns pesquisadores (Robinson, Scully, Lefakis, Rostoker, Speidel, Bursle) poucos trabalhos tem adotado a Mecânica de Fratura para abordar o estudo de C.S.T. nos aços inoxidáveis austeníticos.⁶⁵

Maier e Galvele³⁴ afirmam que os potenciais críticos para C.S.T. do aço inoxidável tipo 304 são bem conhecidos para soluções de $MgCl_2$, o mesmo ocorrendo para soluções de $NaCl$ a temperaturas superiores a 280C onde o aço normalmente apresenta-se sensitizado.⁷³ Entretanto, para soluções a base de $NaCl$ em meios neutros, a 100C, os potenciais perigosos para C.S.T. do aço inoxidável não estão ainda bem definidos, talvez pelas con

dições restritas de potencial, taxa de deformação, pH, concentração de cloretos, etc, em que C.S.T. aparece nesses meios⁷⁴.

1.10 - A Influência da Corrosão por Pites na C.S.T.

O pite é uma forma de corrosão localizada, que tem como característica principal uma alta taxa de perda de massa nos pontos onde os mesmos ocorrem, em contraste com a corrosão do resto da superfície, em alguns casos, até desprezível⁷⁵.

O pite se produz quando no meio agressivo se encontram determinados anions denominados "agressivos", dos quais os mais comuns são os halogenetos, além dos percloratos, sulfocianetos, nitratos e sulfatos⁷⁶. É necessário uma concentração mínima do anion agressivo para que se tenha pite.

É fato aceito pela maioria dos pesquisadores que este tipo de corrosão localizada está associado a um potencial (potencial de pite) que é característico do metal e da solução em que ocorra o fenômeno. Acima desse valor de potencial há o aparecimento de pites; abaixo não⁷⁷.

As trincas partindo de pites podem estar associadas à acidificação interna desses, ou através da concentração de tensões que ocorre naquela zona. A primeira hipótese parece mais viável, pois é sabido que em meios acidificados a base de cloretos, a incidência de trincas parece aumentar^{78, 79}.

A literatura tem sugerido em numerosas ocasiões que C.S.T. em aços inoxidáveis inicia depois da corrosão por pites⁸⁰.

Foi encontrado uma correlação entre pite e C.S.T. pela comparação do tempo de indução do pite para amostras tensionadas e não tensionadas. Na maioria dos casos, o tempo de indução para C.S.T. provou ser maior do que o de pite. Este fato dá a evidência adicional que as trincas podem ser desenvolvidas de pites de corrosão.

1.11 - Efeito do Tamanho do c.p. e Duração do Teste

Normas para ensaios de C.S.T. estão ainda sendo estabelecidas. Discussões dos importantes parâmetros que devem ser considerados para garantir a validade dos ensaios de C.S.T. tem sido apresentadas em várias publicações⁶⁴. Os dois parâmetros mais importantes são as dimensões do c.p. e a duração do ensaio.

1.11.1 - Dimensões do c.p.

$K_{I_{CST}}$ é o fator de intensidade de tensão limite para C.S.T. sob condições de deformação plana. Para assegurar as condições de E.P.D. no vértice da trinca, os c.p. para $K_{I_{CST}}$ tal como para K_{I_C} , devem satisfazer as exigências de tamanho mínimo. A ausência de normas padronizadas para os ensaios, as exigências no tamanho do c.p. e a duração do teste tem sido a causa de erros significantes nos testes de $K_{I_{CST}}$. Uma investigação sistemática da influência do estado de tensão nas vizinhanças do vértice da trinca não tem sido reportado amplamente. Entretanto,

dados disponíveis indicam que o valor aparente de $K_{I\text{CST}}$, para um dado sistema material/meio, aumenta quando o desvio das condições de E.P.D. fica caracterizado, e este pode ser obtido pela mudança unicamente na espessura do c.p.. Dados de C.S.T. sob condições de E.P.T. são complicados porque alguns materiais exibem crescimento subcrítico de trinca em meios inertes sob essas condições de tensão. Para evitar os problemas associados com o tamanho do c.p., Novak⁸¹ sugeriu uma classificação para avaliar dados de $K_{I\text{CST}}$ que é baseada no grau de condições de deformação-plana existentes em c.p. geométricamente proporcionais.

Se existe interesse em quantificar a intensidade de tensão responsável pela C.S.T., o c.p. deve ser suficientemente espesso para que os efeitos da zona plástica em E.P.T. sejam desprezíveis. Esta espessura depende tanto da intensidade de tensão que se deseja utilizar no teste, quanto da tensão de escoamento do material. As recomendações mais conservadoras sugerem que a espessura deva ser $B \cong 2,5(K/\sigma_e)^2$, o que é compatível com a norma ASTM E399-70T⁸². Boyle et al.⁸³, reportaram que seria suficiente $B \cong 2/\pi(K/\sigma_e)^2$. Freed e Krafft⁸⁴, recomendam que o valor deva ser de $B \cong 2,5\pi(K/\sigma_e)^2$.

A figura 29 mostra um parâmetro de resistência à C.S.T. $K_{I\text{CST}}$ determinado para as ligas de titânio usando c.p. de várias espessuras em água do mar. Nota-se que $K_{I\text{CST}}$ aproxima-se do valor de $K_{I\text{C}}$ quando os c.p. tornam-se mais finos. Com c.p. suficientemente finos a trinca não se propaga até que as condições de $K_{I\text{C}}$ sejam atingidas, e então a fratura será puramente mecânica¹⁰.

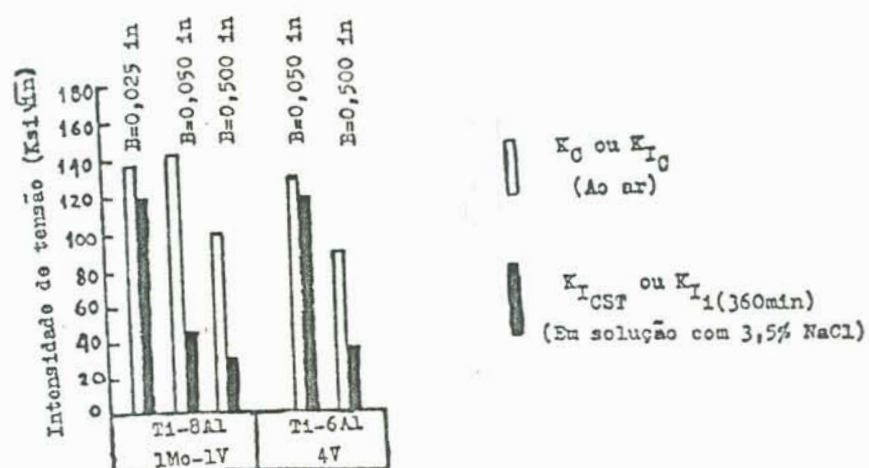


Figura 29 - Efeito da espessura do c.p. (B) sobre a tenacidade à fratura (K_{I_C}) e o parâmetro de resistência à C.S.T. ($K_{I_{CST}}$)¹⁰

1.11.2 - Duração do Teste

Duração do teste é o segundo parâmetro que deve ser entendido para assegurar os resultados corretos dos testes.

A obtenção de $K_{I_{CST}}$ pelo uso de c.p. do tipo viga em balanço sugere que o nível real de $K_{I_{CST}}$ é estabelecido com duração de teste acima de 1000 horas. Testes cuja duração é inferior a 200 horas pode resultar em valores aparentes de $K_{I_{CST}}$ que são maiores que o valor real. Os dados mostram que um aumento na

duração do teste de 100 para 10000 horas diminui o valor aparente de $K_{I_{CST}}$ de $170ksi\sqrt{in}$ para $25ksi\sqrt{in}$. Duração adequada do teste depende da configuração do c.p., tamanho do c.p., natureza do carregamento e também do sistema material/meio. Em geral, durações dos testes para titânio, aços e ligas de alumínio tem sido reportados na ordem de 100, 1000 e 10000 horas respectivamente⁶⁴. É altamente aconselhável que os c.p. que resistirem ao período de teste estipulado sejam rompidos ao ar e examinados para evidências do comprimento da trinca que não foram visíveis na superfície do c.p.¹².

As diferenças na duração do teste para diferentes ligas metálicas estão relacionadas até certo ponto com o tempo de incubação da C.S.T. para o sistema particular material/meio.

2 - MATERIAIS, MÉTODOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS OBTIDOS

2.1 - Materiais Utilizados

2.1.1 - Preparação do c.p.

Os c.p. utilizados foram de aço inoxidável comercial tipo ABNT 304, na forma de chapa retangular com (65x110x3)mm de largura, comprimento e espessura, respectivamente.

A composição química do material é dada pela tabela II.

Tabela II - Composição química do aço (% em peso)

C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	V	Mo	Cu	Co
0,044	18,49	8,70	0,48	1,40	0,041	0,005	0,03	0,44	0,12	0,12

Os c.p. foram convenientemente lixados até a lixa

600, polidos com politriz mecânica utilizando-se alumina com granulometria de 1 μm e desengraxados antes do teste, consecutivamente, com tricloretileno, acetona, álcool e posteriormente secados.

O material foi ensaiado no estado como recebido, portanto, sem qualquer tipo de tratamento térmico. A 0,2% "offset" a tensão de escoamento do material, σ_e , à temperatura ambiente, foi de 320MPa.

2.1.1.1 - Geometria do c.p.

A geometria e as dimensões do c.p. são mostrados na figura 30. Esta geometria foi designada como "dupla viga em balanço (do inglês: T - notch double cantilever beam = TN-DCB)" 65, 68,70 . O comprimento inicial do entalhe de 4,0mm foi feito por uma máquina de eletroerosão (modelo 200 EDM ENGESPARK), com voltagem na faixa de 80 a 100V e corrente elétrica em torno de 2A, utilizando-se eletrodo de cobre eletrolítico. Eventualmente, se fêz uso de serra de joalheiro para variar a agudez do entalhe. O corte vertical foi feito inicialmente também através da máquina de eletroerosão, mas posteriormente serrou-se o c.p. manualmente.

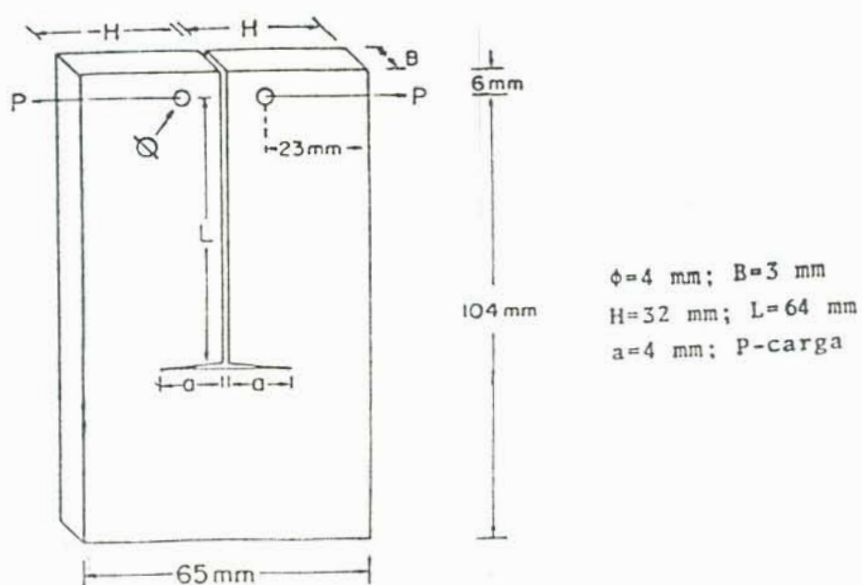


Figura 30 - Dimensões e geometria do c.p. TN-DCB ^{65, 68, 70}

Esta geometria de c.p. foi escolhida porque quando os c.p. do tipo DCB foram empregados por Tromans et al. ⁶⁸, havia uma grande tendência de formação de trincas laterais onde estas se propagavam perpendicularmente à direção da trinca principal.

O c.p. todo, exceto nas regiões próximas aos entalhes, foi protegido com resina epóxi sendo esta revestida com fita de teflon, para prevenir o início de pites e/ou trincas secundárias (figura 31).



Figura 31 - C.p. com resina epóxi e revestido de teflon, exceto na região dos entalhes

2.1.2 - Célula de Polarização, Máquina de Tração e Equipamentos Auxiliares

A figura 32 mostra em corte o conjunto formado pela célula eletrolítica, de "pyrex", c.p., solução eletrólítica e hastes da máquina, sendo os principais componentes os seguintes:

- 1 e 2 - contra-eletrodos de grafita
 3 - termômetro
 4 - entrada/saída de gás (se necessário)
 5 - capilar de Luggin
 6 - refluxo
 7 - rolha vedante (nº 32)
 8 - hastes da máquina

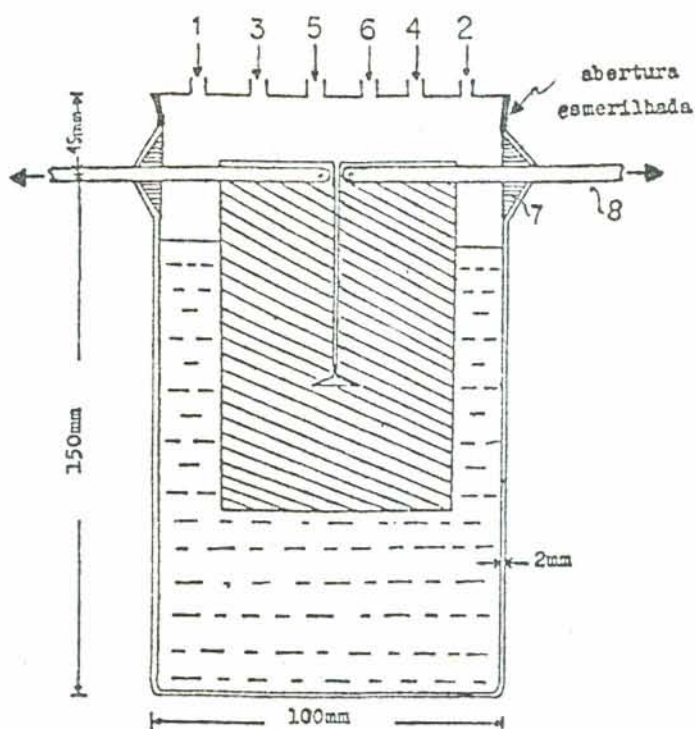


Figura 32 - Representação esquemática da célula eletrolítica

A figura 33 mostra a fotografia da célula eletrolítica durante o ensaio.

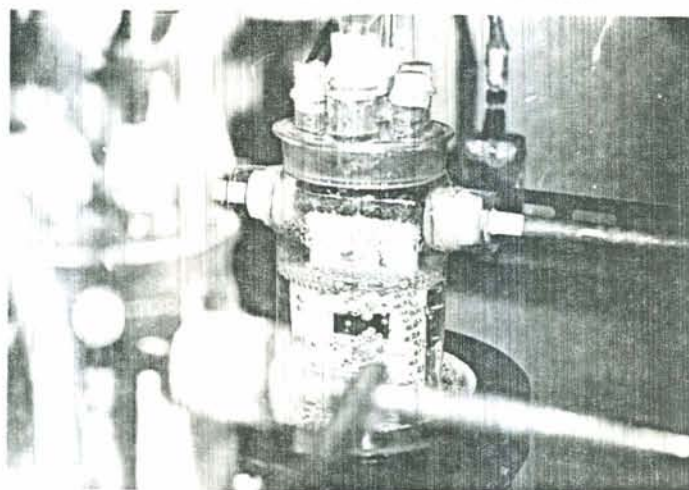


Figura 33 - Fotografia da célula eletrolítica durante o teste

O potencial eletroquímico foi aplicado com um potenciostato Wenking ST 72. O capilar de Luggin foi posicionado em torno de 2mm da trinca, ficando entre os entalhes.

Para a leitura do potencial do eletrodo usou-se um sistema de pontes salinas, a primeira colocada entre a célula de trabalho e um recipiente com a mesma solução, no entanto, a temperatura ambiente; já a segunda, desde este recipiente até um bequer com uma solução saturada de KCl onde se colocou o eletrodo de calomelano saturado. O contato foi feito através de

uma solução sob a forma gelatinosa (agár-agár).

A máquina de tração utilizada para promover esforços trativos nos c.p. sob condições de carga constante, foi projetada e construída com intuito de favorecer sua forma operacional de maneira mais simples possível. Um esquema detalhado é apresentado na figura 34, onde aparecem seus componentes principais:

- 1 - estrutura da máquina
- 2 - hastes
- 3 - braço de alavanca
- 4 - peso estático
- 5 - sistema de amortecimento
- 6 - rótulas para alinhamento do c.p.
- 7 - sistema de aquecimento.

A figura 35 mostra o equipamento com todos seus componentes, incluindo o potenciostato.

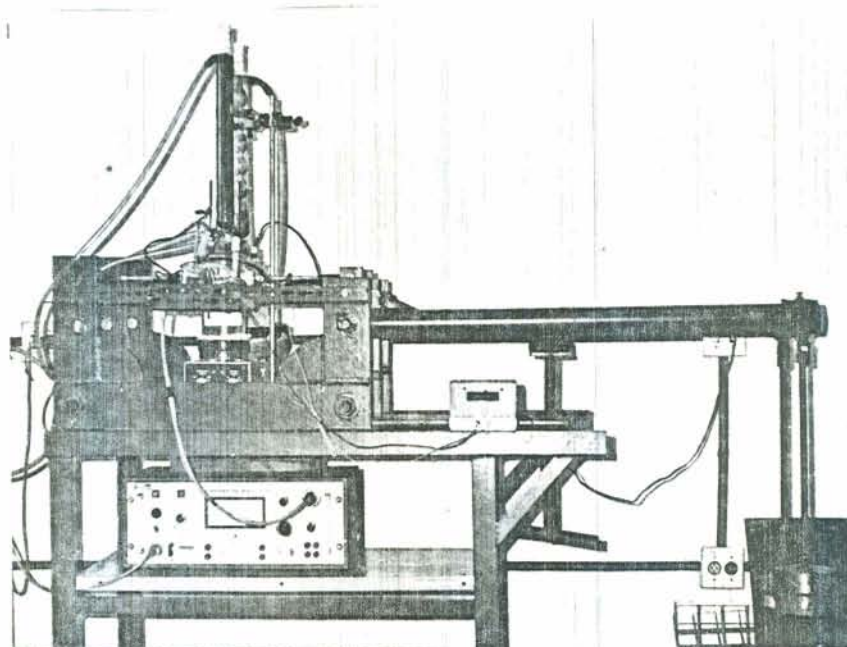


Figura 35 - Fotografia da máquina de tração empregada nos ensaios

A máquina dispõe de um conjunto de duplo sistema, onde é possível operar simultaneamente dois ensaios de maneira independente, como é visto na figura 36.

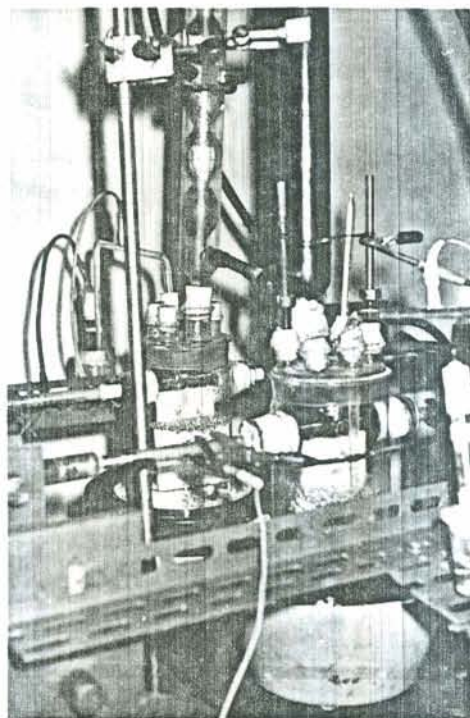


Figura 36 - Fotografia da máquina mostrando o duplo sistema de células eletrolíticas

Inicialmente, calibrou-se a máquina com a utilização de uma célula de carga e esta foi acoplada a um amplificador de sinal Kratos. Foram utilizados vários pesos, onde estes foram combinados, com objetivo de se ter diversos níveis de tensão nos c.p..

2.1.3 - Eletrólitos

Basicamente, os meios utilizados foram soluções aquosas de NaCl com concentrações, de 20%, 3,5% e 0,1%, todas a 103°C e MgCl_2 saturado (35%) a temperatura de ebulição.

Estas soluções foram preparadas com água bidestilada, e para dissolução dos solutos foi utilizado um agitador magnético.

2.2 - Teste de C.S.T.

Inicialmente, os ensaios foram desenvolvidos com intuito de adequação da máquina e manipulação dos equipamentos.

A carga P é aplicada ao c.p. através de um sistema de braço de alavanca e este é interligado ao c.p. através de hastes de aço inoxidável (tipo 304) que são articuladas por rótulas para garantir o alinhamento do c.p.; as hastes são revestidas com resina epóxi nas partes em que ficam dentro da célula eletrolítica. A fixação do c.p. às hastes é feita através de pinos de aço inoxidável. A capacidade volumétrica da célula é aproximadamente de 800ml de solução.

Assim que o c.p. é imerso na solução, sob deformação, e verificado os contatos elétricos, a solução eletrolítica é aquecida.

Através de uma lupa é possível acompanhar periódica-

mente o processo de propagação das trincas ou qualquer outro e feito no c.p.. Geralmente, durante os testes, ambas as trincas, a, se propagam em direção a outro lado dos braços do c.p.. As observações podem ser conduzidas simultaneamente nas duas trincas.

Procurou-se estipular um tempo mínimo (360 horas) para avaliação final dos resultados com os c.p.. A duração foi de até 720 horas em situações onde o potencial era o de corrosão. Após o término dos testes os c.p. foram limpos ultrasonicamente em álcool, lavados e secados. Assim que os c.p. foram analisados em lupas, eles foram preparados convenientemente para análises metalográficas, onde se utilizou para ataque eletrolítico ácido oxálico (10%).

2.3 - Métodos Experimentais

2.3.1 - Curvas Potenciostáticas

Para se traçar as curvas de polarização utilizou-se o potenciostato Wenking ST 72. O potencial foi alterado de 10 em 10mV a cada minuto.

2.3.2 - Calibração de K_I

De acordo com Tromans e Russel^{68, 70}, a forma de K_I

para o c.p. TN-DCB é dada pelas tensões nominais tratativas, σ , através da equação (31).

$$K_I = F \sigma a^{1/2} \quad (31)$$

onde F é uma função empírica de a/H e $\sigma = 6PL/8H^2$.

Calibrações experimentais de K_I para o fator geométrico do c.p., F , foram obtidas usando a técnica de compliância do c.p., de Irwin e Kies^{12, 85, 86}. Estes dados experimentais são mostrados na figura 37. Os pontos foram ajustados para um polinômio do quarto grau produzindo uma equação empírica onde F é dado pela equação (32), para valores de a/H até 0,625.

$$F = 2,43 - 3,62(a/H) + 14,5(a/H)^2 - 24,6(a/H)^3 + 26,5(a/H)^4 \quad (32)$$

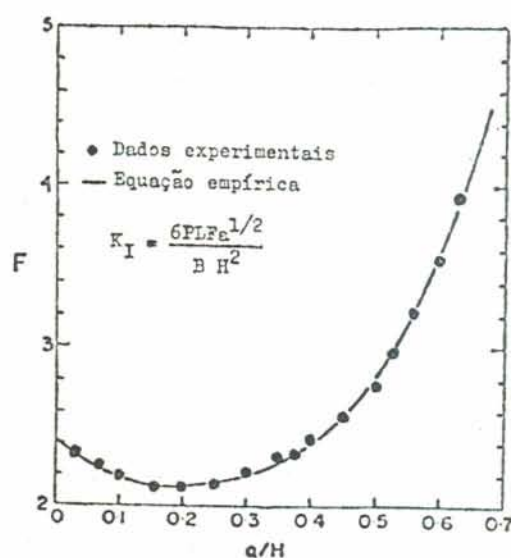


Figura 37 - Calibração de K_I para o c.p. TN-DCB, mostrando dados experimentais e a curva empírica obtida da equação (32)⁶⁵.

Assim, verificou-se a influência de diferentes níveis de carga aplicada, portanto diversos fatores de intensidade de tensão, K_I , sobre o c.p., para vários potenciais eletroquímicos, para uma dada concentração e temperatura do eletrólito.

2.4 - Resultados Experimentais

2.4.1 - Curvas Potenciostáticas

Nas figuras (38), (39) e (40) estão representadas as curvas potenciostáticas anódicas para as concentrações de 20%, 3,5% e 0,1% de NaCl, respectivamente, a temperatura de 103C, onde se utilizou os mesmos c.p., mas sem submetê-los a tensão.

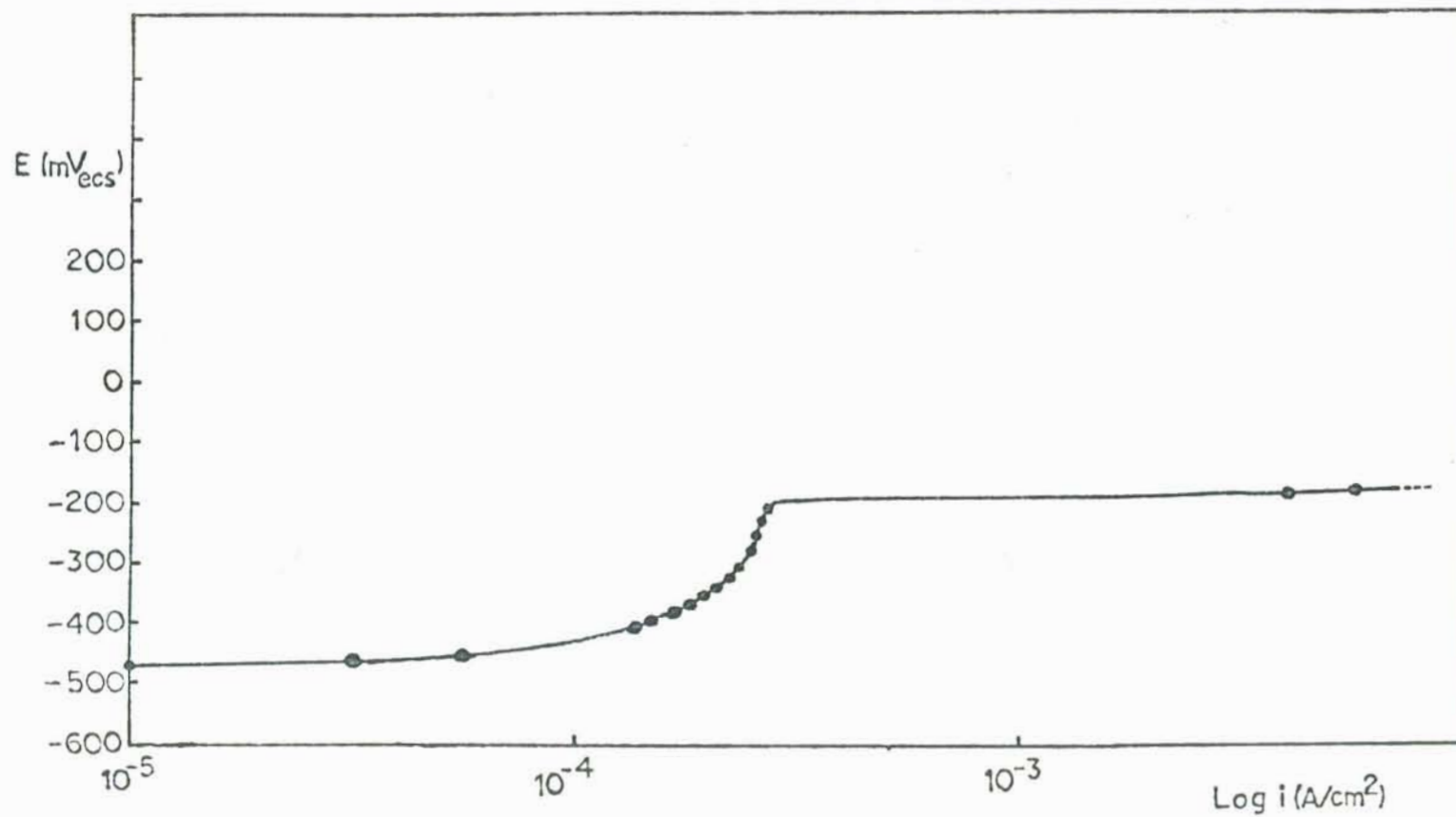


Figura 38 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 20% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado.

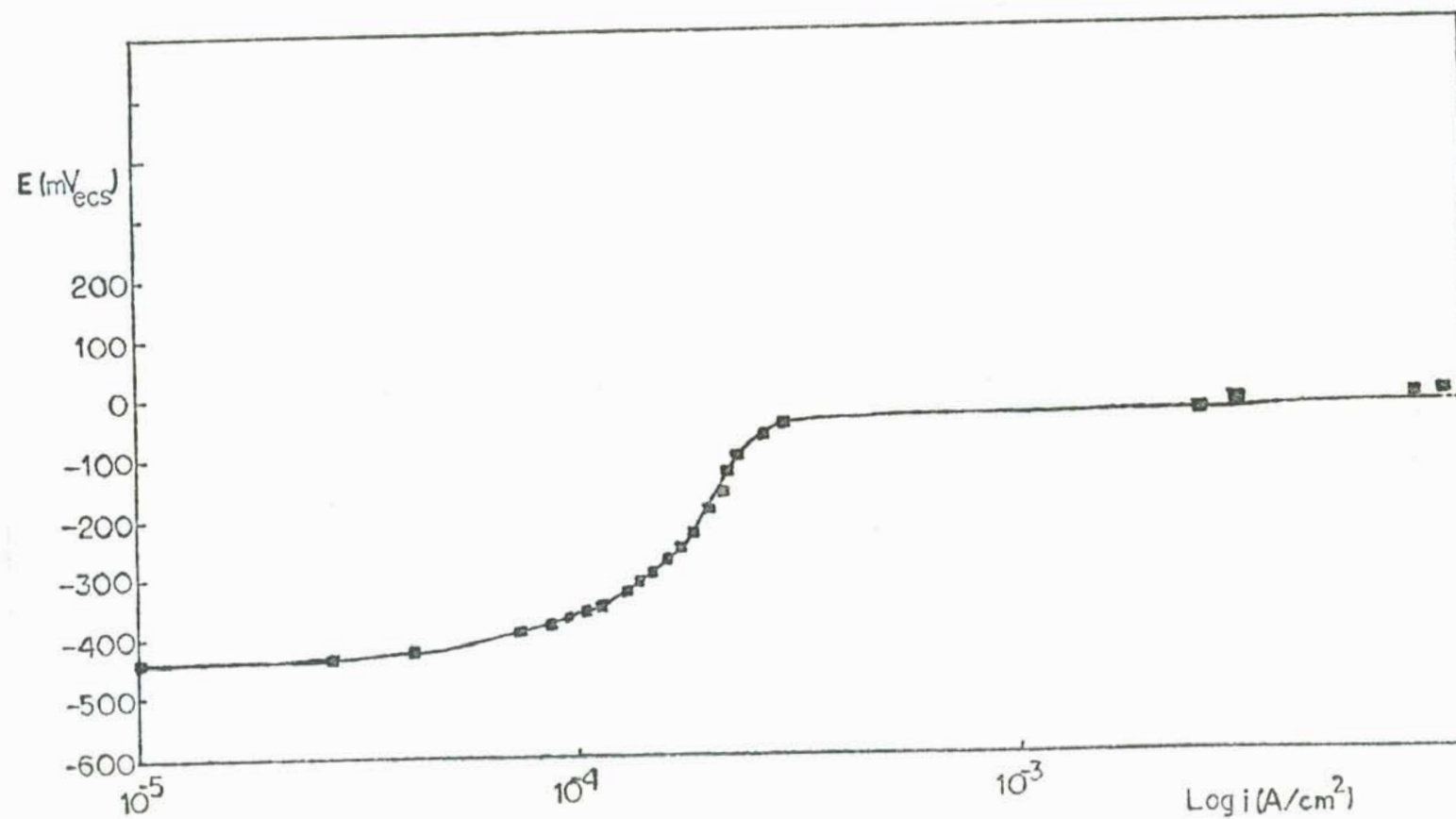


Figura 39 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 3,5% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado.

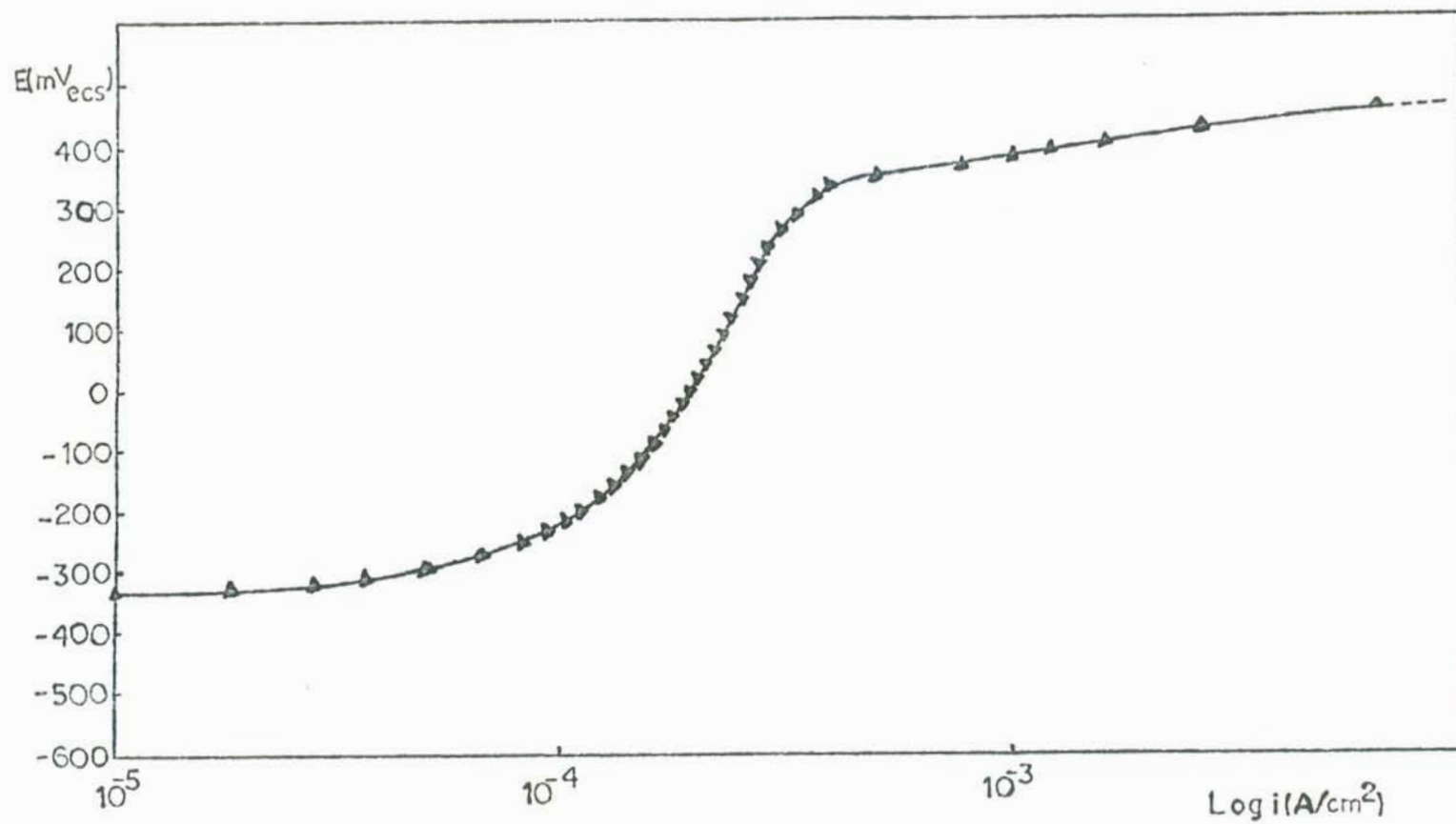


Figura 40 - Curva de polarização potencioestática anódica para o aço ABNT 304 em 0,1% de NaCl à temperatura de 103C, em meio arejado.

2.4.2 - Fator de Intensidade de Tensão Versus Potencial Eletroquímico

Na tabela III aparece uma descrição do tipo de ataque em função do potencial eletroquímico (E), intensidade de tensão (K_I) e da concentração da solução de cada ensaio, para uma dada temperatura.

Tabela III - Tipo de ataque em função de K_I , E , e $\%NaCl$

Carga (N) / K_I ($MNm^{-3/2}$)	$E_{Aplicado}$ (mV_{ecs})	$\% NaCl$	TIPO DE ATAQUE
555/9,5	$E_{cor} = -358$	20	Não falhou
760/13	$E_{cor} = -362$	20	Não falhou
760/13	-330	20	Trincas largas e excessiva dissolução do material
875/15	-380	20	Surgiram frestas; não trincou
875/15	-360	20	Pites e trincas a partir dos mesmos; surgiu também corrosão por fresta.
875/15	$E_{cor} = -364$	20	Trincas e pites
995/17	$E_{cor} = -365$	20	Trincas e alguns pites
1230/21	$E_{cor} = -370$	20	Pites, frestas e trincas a partir de pites
1230/21	-360	20	Dissolução através de pites e trincas a partir dos mesmos
1520/26	-400	20	Não falhou
1520/26	$E_{cor} = -390$	20	Trinca com algumas ramificações; alguns pites nos vértices das mesmas (figura 41).
1520/26	-380	20	Várias trincas típicas de C.S.T. a partir dos vértices dos entalhes (figuras 42 e 43).
1520/26	-370	20	Trincas que partiram de um pite, surgido no vértice do entalhe (figura 44).

Carga(N)/ K_I (MNm ^{3/2})	E_{Aplicado} (mV _{ecs})	% NaCl	TIPO DE ATAQUE
1520/26	-360	20	Trinca surgida próxima ao vértice do entalhe, com poucas ramificações, acompanhada de alguns pites (figura 45).
1520/26	-350	20	Forte ataque nas regiões próximas aos entalhes, através de pites, e trincas bem características de C.S.T. a partir dos mesmos (figura 46).
1520/26	-330	20	Forte ataque ao longo dos entalhes e trincas a partir de pites e dos próprios entalhes.
1760/30	-360	20	Dissolução nos vértices dos entalhes
1760/30	-340	20	Forte ataque por pites nas regiões dos entalhes e trincas a partir dos mesmos (figura 47).
1760/30	-320	20	Alta dissolução nas regiões dos entalhes e em toda parte exposta ao eletrólito, e trincas que foram protegidas, provavelmente, pelo revestimento protetor (figura 48).
1760/30	-300	20	Excessiva dissolução do material, sem qualquer evidência de trincas
2520/43	-360	20	Trinca a partir de um pite, inicialmente, larga, seguida por alguns pites e posteriormente bem aguda; a trinca surgiu próxima à zona plástica (figura 49).
2520/43	-320	20	Excessiva dissolução do material; não trinco.
940/16	-200	3,5	Não falhou
995/17	$E_{\text{cor}} = -455$	3,5	Não falhou
1760/30	-380	3,5	Não falhou
1760/30	$E_{\text{cor}} = -305$	3,5	Não falhou
1870/32	-250	3,5	Não falhou
1870/32	-200	3,5	Pites nas regiões dos entalhes, e frestas
2460/42	$E_{\text{cor}} = -335$	3,5	Não falhou
875/15	-50	0,1	Não falhou

$\frac{\text{Carga (N)}}{K_I (\text{MNm}^{-3/2})}$	E_{Aplicado} (mV _{ecs})	% NaCl	TIPO DE ATAQUE
875/15	+100	0,1	Pites e dissolução sob forma de túneis (figura 51).
1760/30	$E_{\text{cor}} = -385$	0,1	Alguns pites
1760/30	-170	0,1	Não falhou
1760/30	-50	0,1	Trincas a partir dos entalhes e de um pite; alguns pites (figuras 52, 53 e 54).
1760/30	-100	0,1	Não falhou
1760/30	-70	0,1	Não falhou
2520/43	-70	0,1	Não falhou
700/12	$E_{\text{cor}} = -375$	MgCl ₂ (35%)	Algumas trincas bem agudas que surgiram dos vértices dos entalhes.
1520/26	$E_{\text{cor}} = -383$	MgCl ₂ (35%)	Várias trincas bem características de C.S.T., que surgiram dos entalhes, com acentua <u>das ramificações</u> (figura 55).

2.4.3 - Soluções com $MgCl_2$ ($\approx 35\%$)

Este meio mostrou-se muito mais agressivo que os meios neutros de $NaCl$, pois além de se conseguir detectar trincas em níveis de intensidade de tensão inferiores ($K_I = 12 MN\bar{m}^{3/2}$), notou-se que o tempo para ocorrer trincamento foi extremamente inferior (duas a três horas), em relação aos ensaios com soluções aquosas de $NaCl$ (em média em torno de 200 a 250 horas).

A incidência de ramificações, a quantidade e a propagação das trincas ficaram bem caracterizadas para estes ensaios, em condições semelhantes aos das soluções com $NaCl$.

Para os níveis de intensidade de tensão empregados, notou-se o modo de fratura transgranular, sendo que as trincas se apresentaram bem agudas, caracterizando o fenômeno de C.S.T.

Para $K_I = 30 MN\bar{m}^{3/2}$, a velocidade média de propagação das trincas foi da ordem de $10^7 m\bar{s}^{-1}$.

Não se observou o surgimento de pites para estas soluções, no entanto, para soluções com $NaCl$ a incidência ficou bem caracterizada para alguns sistemas.

2.4.4 - Velocidade da Trinca

Em decorrência do interesse em se quantificar as velocidades de propagações das trincas, desenvolvidas durante os experimentos, estimou-se velocidades médias de alguns testes. Apesar do simples acompanhamento visual através de uma lupa (au

mento 4 vezes), notou-se dificuldades nas medições não só pela lentidão nas quais as trincas se desenvolviam (etapas de nucleação e propagação), como também pelo aspecto geométrico da célula eletrolítica dificultando as leituras por ofuscamento, e por causa do sistema de duplo entalhe, as eventuais ramificações das trincas e, também, situações em que as soluções encontravam-se escuras devido a alta dissolução do material. Por isto, quando necessário, os c.p. eram retirados dos ensaios periodicamente para análises visual e/ou através de lupas.

Assim que as trincas se nucleavam, notou-se propagações mais acentuadas num determinado período, no entanto, com o passar do tempo, provavelmente, devido ao relaxamento de tensões, formação de pites ou diminuição da agudez nos vértices das trincas, ou outros efeitos associados, as velocidades das mesmas eram reduzidas.

Observou-se que os testes onde as temperaturas das soluções foram superiores a 103C, de maneira geral, diminuiu-se o tempo de nucleação das trincas.

Para níveis de intensidade de tensão de $26 \text{ MNm}^{3/2}$, em soluções com 20% de NaCl, e no potencial de corrosão ($-390 \text{ mV}_{\text{ecs}}$), a 103C, estimou-se velocidade média da trinca (V_t) na ordem de 10^{-8} a 10^{-9} m s^{-1} . Aplicando-se potenciais anódicos ($-360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) e $K_I = 43 \text{ MNm}^{3/2}$, $V_t \approx 10^8 \text{ m s}^{-1}$, e para o mesmo potencial, porém com $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$, $V_t \approx 3 \times 10^9 \text{ m s}^{-1}$; e, para $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$, $E = -50 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ em solução com 0,1% de NaCl, $V_t \approx 10^8 \text{ m s}^{-1}$. Já para soluções de MgCl_2 ($\approx 35\%$) com $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$, $V_t \approx 10^7 \text{ m s}^{-1}$.

2.4.5 - Fractografias

A seguir serão apresentadas as fotografias referentes a alguns ensaios citados na tabela III.

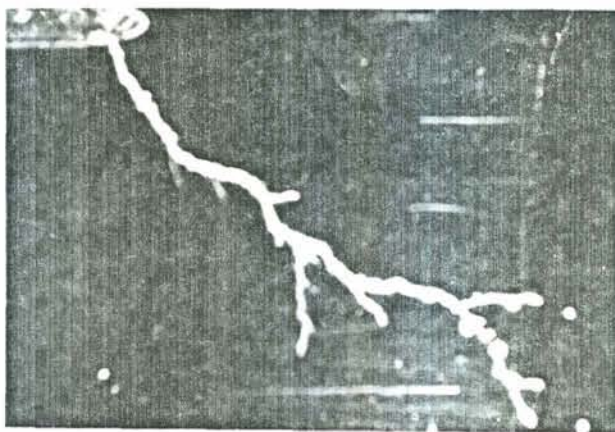


Figura 41 - Trinca com algumas ramificações e alguns pites. $E_{cor} = -390mV_{ecs}$; $K_I = 26 MN\bar{m}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 8x (Neophot 2).

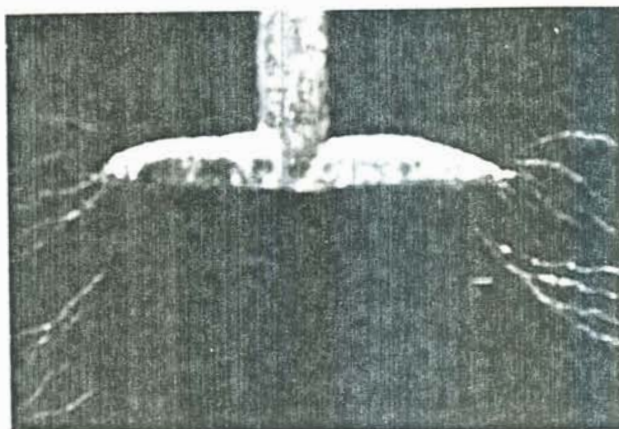


Figura 42 - Várias trincas que partem dos vértices dos entalhes. $E = -380 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 26 \text{ MNm}^{-3/2}$; 20% NaCl - Aumento 8x (Neophot 2).

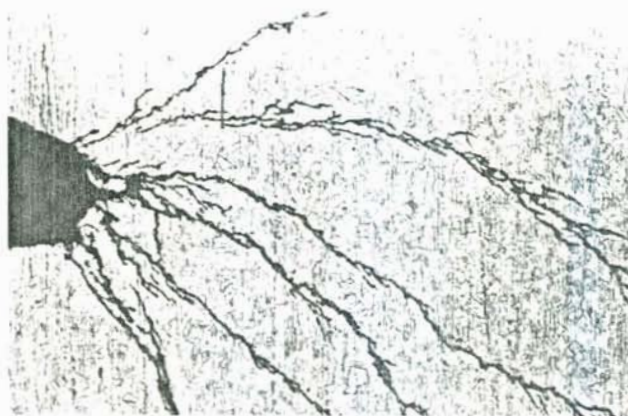


Figura 43 - Idem à figura 42, com aumento de 50x - ácido oxálico 10%.

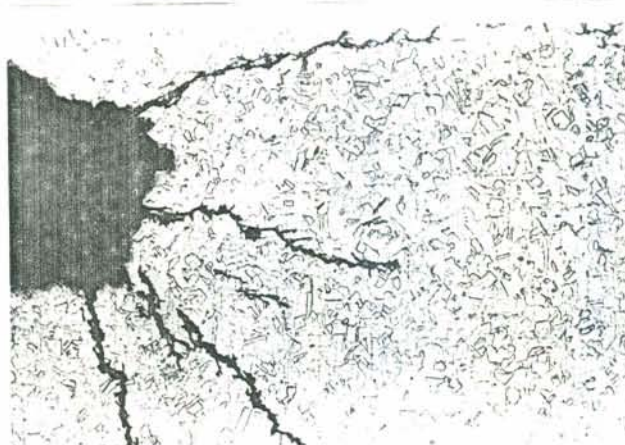


Figura 44 - Trincas que partem de um pite, onde algumas emergem na superfície. $E = -370 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%.

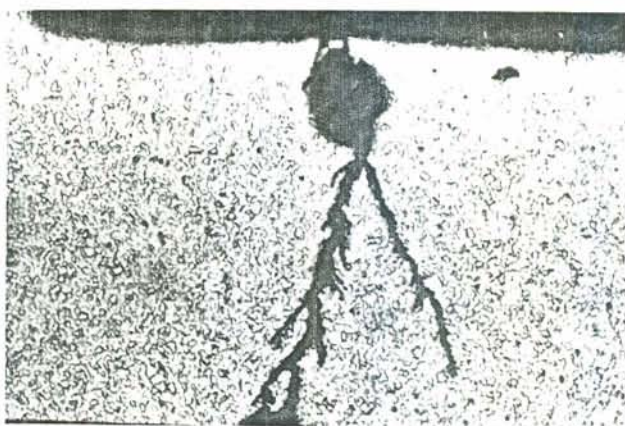


Figura 45 - Trinca surgida próxima ao vértice do entalhe e alguns pites. $E = -360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 50 x - ácido oxálico 10%



Figura 46 - Trinca transgranular partindo de um pite. $E = -350 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100x-ácido oxálico 10%.

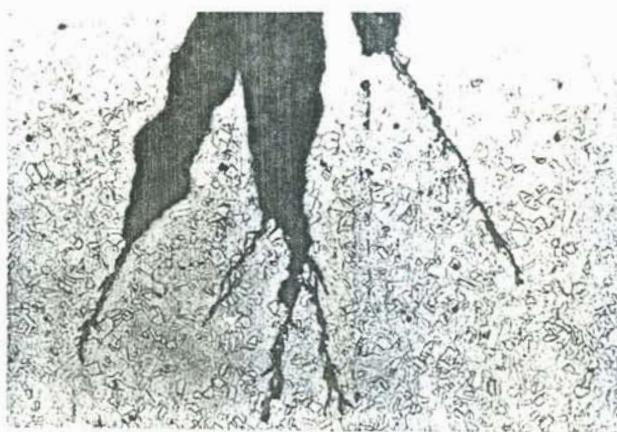


Figura 47 - Trincas transgranulares partindo de pites; nota-se que elas se propagam com velocidades próximas. $E = -340 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100x-ácido oxálico 10%.

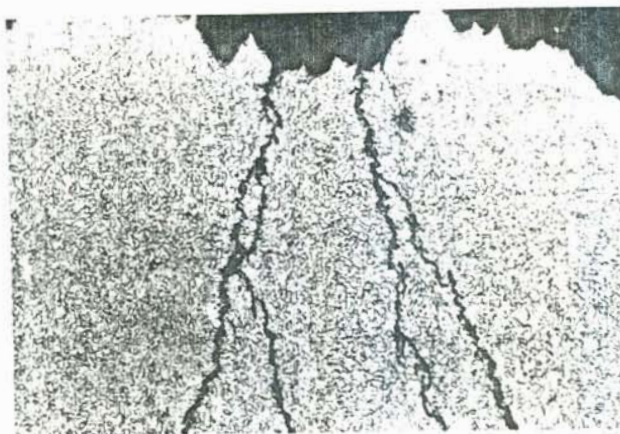


Figura 48 - Trincas transgranulares partindo de uma região que sofreu alta dissolução através de pites. $E = -320 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 30 \text{ MNm}^{-3/2}$; 20% NaCl - Aumento 50x - ácido oxálico 10%.



Figura 49 - Trincas largas a partir de pites, e agudas em suas extremidades; $E = -360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 43 \text{ MNm}^{-3/2}$; 20% NaCl - Aumento 100 x - ácido oxálico 10%.



Figura 50 - Zona plástica nos vértices dos entalhes do c.p. da figura 49. Aumento 50x

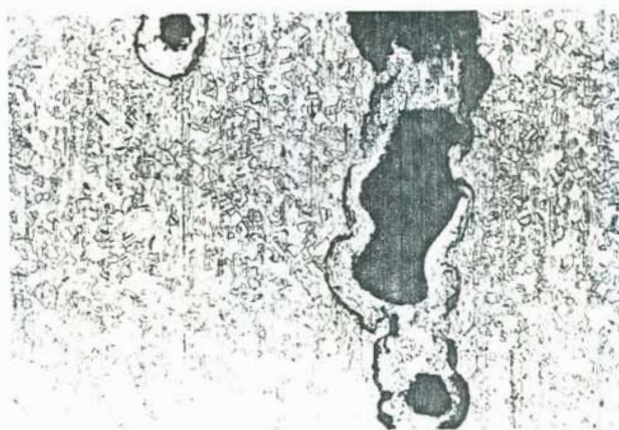


Figura 51 - Pites e dissolução sob forma de túneis
 $E = +100 \text{ mV}_{ecs}$; $K_I = 15 \text{ MNm}^{3/2}$; 0,1% NaCl -
 Aumento 100x - ácido oxálico 10%.

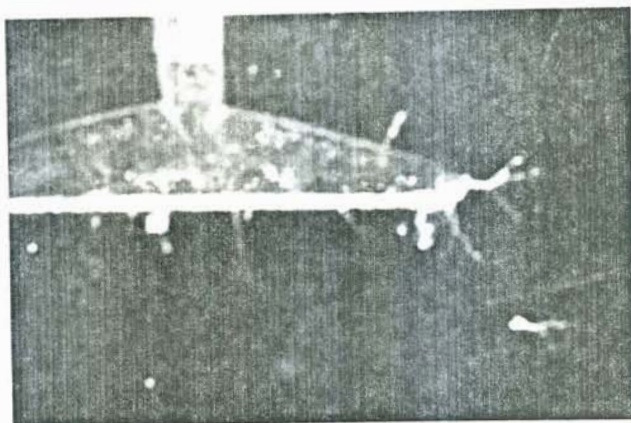


Figura 52 - Trincas que partem dos entalhes e de um pite. $E = -50 \text{ mV}_{\text{ecs}}$; $K_I = 30 \text{ MNm}^{-3/2}$; 0,1% NaCl - Aumento 8x.

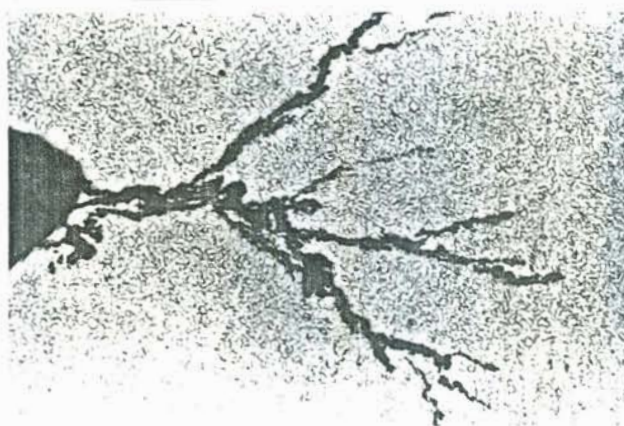


Figura 53 - O mesmo c.p. da figura 52, com aumento de 50x, onde se vê as trincas partindo dos v̄rtices dos entalhes - Ácido oxálico 10%.



Figura 54 - Maior aumento do c.p. visto na figura 52, 50x, onde pode-se ver as trincas partindo de um pite. Ácido oxálico 10%.



Figura 55 - Várias trincas que partem dos entalhes.

$$E_{\text{cor}} = -383 \text{ mV}_{\text{ecs}}; K_I = 26 \text{ MNm}^{-3/2}.$$

Solução de MgCl_2 (35%) - Aumento 8x.

3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 - Curvas de Polarização Potenciostática

A partir das curvas potenciostáticas (figura 38, 39 e 40) nota-se que para a correspondente à concentração 0,1% de NaCl surgiu nítida região de passividade e a evidência de um potencial de pite, em torno de $300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$. De forma semelhante, porém com região passiva menor, verifica-se através da figura 40, que para solução com concentração 20% NaCl, há também uma certa evidência de um potencial de pite ($\approx -200 \text{ mV}_{\text{ecs}}$), valores comparáveis aos encontrados por Andrade⁸⁷ utilizando 0,1, 1 e 3M de NaCl a 95C, porém com diferentes valores de densidades de corrente.

Analisando conjuntamente as três curvas nota-se que foram desenvolvidas densidades de corrente maiores para mais altas concentrações de NaCl, num dado potencial eletroquímico, e que foi necessário a aplicação de potenciais mais nobres para o aumento progressivo da corrente em baixas concentrações de cloreto de sódio.

Observa-se também que para a maior concentração de NaCl (20%), o potencial de corrosão está mais próximo ao pro-

vável potencial de pite, o que de certa forma justifica a maior incidência de pites utilizando-se esta concentração. Esta aproximação relativa dos potenciais de corrosão e pites, explica, provavelmente, o aparecimento de pites no potencial de corrosão durante os testes realizados no presente trabalho. Por outro lado, com o material sob deformação o E_{pite} diminuiu acentuadamente, por exemplo, para $K_I = 15 \text{ MNm}^{-3/2}$, $E = 100 \text{ mV}_{ecs}$ e 0,1% de NaCl, o c.p. sofreu pites, no entanto, para esta concentração o potencial de pite do material sem deformação foi avaliado em torno de 300 mV_{ecs} .

Vários autores tem-se manifestado sobre a dificuldade de determinar o potencial de pite de aços inoxidáveis, aparentemente por vários motivos, dos quais os mais importantes seriam: a dificuldade de nucleação, o efeito pouco repetitivo das inclusões de sulfetos e outras nesta nucleação, a influência do tratamento prévio da superfície; por exemplo, Konrad⁸⁸ encontrou grande falta de reprodutibilidade na obtenção dos potenciais de pites para os aços inoxidáveis em meios cloretados com ou sem a aplicação do método de raspagem do material. Ela associou essa falta à condição superficial. Expondo propositadamente o metal desnudo à solução eletrolítica, Konrad notou que os valores não se tornaram muito mais repetitivos, porém foram em média mais baixos que os obtidos por curvas de polarização sem raspagem.

Um método utilizado por Galvele et alii³⁴ para determinar o E_{pite} era justamente o de tracionar o material com a idéia de eliminar a dificuldade de nucleação travada por um

filme de óxido muito protetor. No entanto, não foi considerado por estes autores a possibilidade de a própria deformação plástica de algum modo poder influir na corrosão localizada.

Schroeder⁸⁹ determinou, para o mesmo tipo de aço do presente trabalho, o potencial de pite do material homogeneizado (temperatura de 1050C), em solução de 1N de NaCl a temperatura de 25C, a partir de ensaios potenciostáticos (1 hora a cada potencial), que foi de 0mV_{ecs} , e a 90C, em meio desarejado, $E_{\text{pite}} = - 150 \text{mV}_{\text{ecs}}$.

Vale lembrar que o meio do presente trabalho não foi desarejado com o que o potencial de corrosão foi em grande parte definido pela reação catódica de redução de oxigênio dissolvido, tendendo a se aproximar do potencial de pite.

3.2 - Efeito da Concentração da Solução

Os resultados da tabela III, assim como as análises metalográficas mostram que o aço inoxidável ABNT 304, sob forma de c.p. TN-DCB é susceptível à C.S.T. em meios neutros de NaCl, utilizando-se a técnica de carga constante na temperatura de 103C, para diferentes concentrações das soluções.

Ficou bem claro o efeito da diminuição da concentração da solução propiciar maior resistência à C.S.T. do material, pois, para concentração de 20% NaCl, detectou-se que o tempo em média para trincar foi em torno de 200 a 250 horas para um determinado valor de intensidade de tensão e potencial ele-

troquímico; no entanto, para as concentrações de 0,1 e 3,5% NaCl, no E_{coh} , para o mesmo K_I , os c.p. não trincaram em 720 horas de teste. Da mesma forma, porém utilizando a técnica de deformação total constante, Andrade⁸⁷, com c.p. em U , também detectou maior resistência à C.S.T. do aço inoxidável AISI 304, no estado como recebido, em baixas concentrações de cloreto (0,1 e 0,01M de NaCl), pois somente encontrou fissuras em solução com 3M após 34 dias e em solução 1M com 56 dias de teste. O mesmo aço, porém sensitizado, mostrou-se susceptível à C.S.T. intergranular em todas as soluções empregadas.

Herbesleb⁷³ salienta o fato de que as zonas críticas de potenciais para C.S.T. do aço inoxidável 304 sensitizado, ensaiado em solução com 0,5M de NaCl, são aquelas correspondentes a valores próximos e superiores ao potencial de pite ($\bar{E} = -350 \text{ mV}_{ecs}$).

O efeito da concentração de cloreto no potencial de pite pode ser visto nas figuras 38, 39 e 40, onde o aumento da concentração de NaCl propiciou uma diminuição do E_{pite} , como também foi observado por Andrade⁸⁷ e Schroeder⁸⁹. Assim, para altas concentrações das soluções, as trincas foram possivelmente favorecidas em suas nucleações em decorrência dos pites e dissolução generalizada, portanto, diminuição localizada do pH, onde são propiciadas também regiões de concentrações de tensões.

Dai, a maior incidência de pites e conseqüentemente o aparecimento de trincas de maneira mais favorável para 20% de NaCl do que para as outras concentrações das soluções. Isso é

exatamente o que afirma Bednar⁹⁰ dizendo que quando se submete um aço inoxidável a um meio de $NaCl$ em concentrações elevadas, ocorre uma grande desestabilização do filme superficial fazendo com que o ataque tenda a um pite ou trincas largas, pois ao passar de concentrações de 2 para 0,1 e 0,01% observou que o ataque passa de pites largos a trincas largas e por fim a trincas finas. Isso foi compatível, de certa forma, com os resultados do presente trabalho, pois a medida que se diminuiu a concentração de $NaCl$ as trincas tornaram-se bem finas, portanto, bem características do fenômeno de C.S.T..

Como também observado por Andrade⁸⁷, notou-se no presente trabalho que o efeito da diminuição da concentração da solução induziu um aumento no valor do potencial de corrosão do material. De fato, esta tendência é confirmada através de dados da tabela III, onde além da concentração, o decréscimo do nível de intensidade de tensão também aumentou o potencial de corrosão. Parece ficar evidente que a tensão influi de qualquer modo no mecanismo de corrosão.

No trabalho de Truman⁹¹, através da técnica de deformação constante, é possível verificar o efeito da concentração de cloretos e temperatura no tipo de corrosão em solução de $NaCl$, com pH inicial 7, como mostrado na figura 56, onde C, P, S e θ correspondem a trincamento, pite, resistência à corrosão e nenhum efeito, respectivamente.

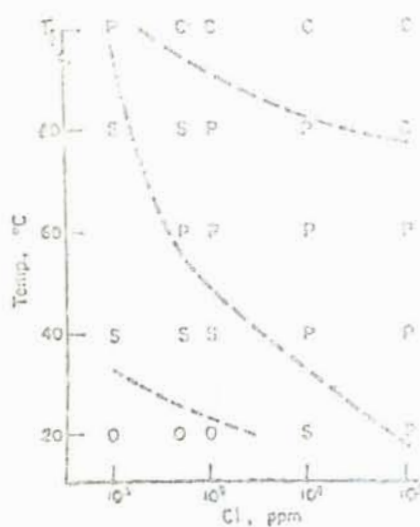


Figura 56 - Efeito do conteúdo de cloreto e temperatura no tipo de corrosão em solução de NaCl: pH inicial 7⁹¹.

Vê-se que a medida que a temperatura aumenta, a faixa de concentração de cloreto que propiciará o surgimento de trincas por C.S.T. aumenta. Assim, pela figura 56 é possível obter trincas para concentrações de 0,1% de NaCl, o que corresponde a 10^3 ppm de Cl^- , na temperatura de ebulição da solução; isso está coerente com os resultados do presente trabalho. A figura 56 também mostra que é possível ocorrer trincamento na temperatura de 80°C desde que a concentração da solução seja da ordem de 10^5 ppm de Cl^- (corresponde a solução de 10% NaCl). Truncan

ainda mostra, através de outra figura, que é possível trincar o aço inoxidável tipo 304 na temperatura de 600 desde que o conteúdo de cloreto seja da ordem de 10^4 ppm e o pH da solução 2.

3.3 - Morfologia das Trincas

Observou-se que, de um modo geral, houve dois tipos de ataque distintos sobre os c.p., além das eventuais corrosão por fresta e pites. As trincas agudas, típicas do fenômeno de C.S.T. (figura 46), que provavelmente surgiram a partir de pites (figura 44) ou dos próprios entalhes (figura 43) e, também, o ataque se deu através de trincas largas (do inglês: trenches) (figura 49). De maneira geral, o ataque manifestou-se predominantemente na região dos entalhes, onde o efeito da deformação havia sido mais acentuado. Portanto, genericamente, as trincas, os pites e a dissolução desenvolveram-se principalmente ao redor dos vértices dos entalhes.

Para este tipo de sistema aço inoxidável austenítico recozido/solução aquosa de NaCl em ebulição, assim como encontrado por Truman ⁹¹, Gragnolino et alii ⁹², Daniels ⁹³ e Speidel ⁹⁴, detectou-se nos c.p. a presença de trincas essencialmente transgranulares. Através das figuras 44, 46 e 47 podem ser vistas algumas micrografias correspondentes. No entanto, como enfatizado por Speidel ⁹⁴ e analisado por Konrad ⁸⁸, para o mesmo material porém sensitizado, e para baixas temperaturas e baixas concentrações de cloretos o material é susceptível ao modo de fratura intergranular. Kaneko e colaboradores ⁹⁵ observa

ram fratura intergranular para o aço inoxidável tipo 304 sensi-
tizado, em solução com 20% de $\text{NaCl} + 1\% \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na
temperatura de ebulição usando o teste de carga constante.

Ficou caracterizado a influência do nível de tensão
aplicado ao c.p. em termos de ramificações de trincas. Como tam-
bém observado por Speidel⁶⁶, porém em soluções saturadas de
 MgCl_2 , em ebulição, para baixos valores da intensidade de ten-
são predominou a formação de uma única trinca e eventuais mi-
croramificações, no entanto, para níveis de K_I maiores, notou-
-se maior incidência nas ramificações das trincas (figuras 42
e 43), mesmo utilizando-se este tipo de c.p., que foi adotado
por Tromans et alii^{65, 68, 70} com intuito de minimizar a for-
mação de macroramificações de trincas.

Para a concentração de 0,1% de NaCl , $K_I = 15 \text{ MNm}^{3/2}$ e
 $E = + 100 \text{ mV}_{\text{e.c.s.}}$, detectou-se durante a realização do teste ao re-
dor dos pites um tipo de dissolução sob a forma de túneis (fi-
gura 51). Speidel⁶⁶ observou uma configuração semelhante, mas
sob forma de trincas circulares, porém para altos valores de
 $K_I (\geq 60 \text{ MNm}^{3/2})$.

Deve-se ressaltar ainda que geralmente as trincas ti-
veram o caráter "passante", ou seja, desenvolveram-se ao longo
de toda a espessura do c.p..

Verificou-se que ao se diminuir as dimensões corres-
pondentes a largura do c.p., ou seja, os valores de H , para o
mesmo comprimento, a tendência das trincas foi de se propaga-
rem horizontalmente em relação aos entalhes dos c.p. (paralelo
à direção de aplicação da carga). Contrariamente, aumentando-se

H e/ou diminuindo-se o comprimento do c.p. as trincas tenderam a se propagar verticalmente ao longo do c.p.. Este fato foi destacado por Dick²⁸ e demonstrado por Ripling et alii⁹⁶ os quais mostraram que o desvio da trinca ocorre principalmente em c.p. longos devido à rigidez de ligamento (pois é desejável que sob condições de ensaio a trinca permaneça no plano mediano do c.p.); isso facilita as medições da velocidade de avanço e K_I .

Um dos mecanismos comumente sugerido para explicar o trincamento transgranular do aço inoxidável austenítico em soluções com cloreto tem sido a dissolução ou ruptura do filme no vértice da trinca. Isto é baseado na idéia de que as trincas se propagam pela dissolução anódica do metal nu formado na trinca devido a fratura de um filme pela deformação plástica localizada.

3.4 - Velocidade de Propagação da Trinca

Através de medidas e análises de velocidade média de propagação de trincas, não em termos absolutos pois não foram considerados separadamente os tempos de incubação e nucleação da trinca, estimou-se a velocidade média para as condições inicialmente estipuladas (K_I , E , temperatura); por ex., para $K_I = 26 \text{ MNm}^{3/2}$, $E_{\text{cor}} = -390 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e 20% NaCl, esta velocidade foi em torno de 10^{-8} a 10^{-9} ms^{-1} , e para $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$, $E = -50 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e 0,1% NaCl foi da ordem de 10^8 m s^{-1} , o que está praticamente de acordo com a previsão de Schroeder⁸⁹ que utilizando a técnica de alta taxa de deformação do eletrodo, em solução de 1 e 0,1N

de NaCl , a 90°C , encontrou que a velocidade estimada de propagação da trinca seria da ordem de 10^9 a 10^{10} m s^{-1} , para diferentes potenciais eletroquímicos. Já, para as soluções saturadas de MgCl_2 ($\approx 35\%$), encontrou-se no presente trabalho, para $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$ e E_{cor} , que a velocidade da trinca foi em torno de 10^7 m s^{-1} , valor bem próximo ao encontrado por Speidel⁹⁴ utilizando o c.p. DCB, em soluções saturadas de MgCl_2 (42%) a 130°C . Inclusive, nesse trabalho, Speidel mostra o efeito da maior agressividade das soluções saturadas de MgCl_2 em relação às soluções de NaCl (22%) quanto às velocidades de propagações das trincas por C.S.T. em função do valor de intensidade de tensão aplicado.

O efeito da temperatura na velocidade no segundo estágio da curva $V_t \times K_I$ do aço inoxidável do tipo 304, recozido e sensitizado, e para o 304L recozido, em soluções arejadas com 22% de NaCl é mostrado, de acordo com Speidel⁹⁴ na figura 57.

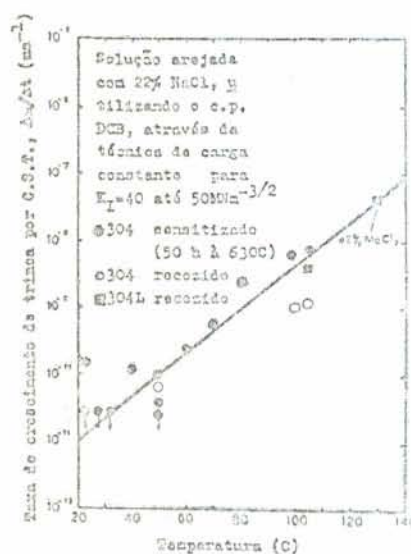


Figura 57 - Efeito da temperatura na velocidade da trinca por C.S.T. para o aço inoxidável em soluções concentradas de cloretos⁹⁴.

Pode-se notar através desta figura que os valores de velocidade de propagação de trincas desenvolvidos em soluções de $MgCl_2$ saturadas são maiores que para soluções de $NaCl$ (22%).

Os resultados estimados, no presente trabalho, de velocidade de propagação de trinca, V_t , para solução com 20% de $NaCl$, na temperatura de 103C, são comparáveis aos da figura 57, pois como se estimou anteriormente, por ex., para $K_I = 26 \text{ MN}\bar{m}^{3/2}$, $V_t \approx 10^8 \text{ a } 10^9 \text{ m}\bar{s}^{-1}$ e $K_I = 42 \text{ MN}\bar{m}^{3/2}$, $V_t \approx 10^8 \text{ m}\bar{s}^{-1}$.

Pode-se notar através da figura 47 que as trincas em bora tenham surgido de pites, e como se apresentam praticamente num mesmo tamanho, provavelmente, propagaram-se com a mesma velocidade.

Conforme foram confeccionados os c.p., os entalhes foram posicionados perpendiculares à direção de laminação e isso, de acordo com Clarke et alii⁹⁷, aumenta o tempo para trincar na ordem de 15 a 20 vezes em relação aos que são posicionados paralelos à direção de laminação. Isso, provavelmente, se deveria, de acordo com os autores, aos efeitos das inclusões não-metálicas e precipitados.

Deve ser salientado que testes em que as trincas ficaram expostas ao meio durante um longo período de tempo, estas foram atacadas lateralmente, ficando com aspecto de trincas largas.

Vale frisar que os c.p. que não trincaram para um determinado K_I , E e concentração da solução, não necessariamente manteriam a mesma forma após um período de ensaio muito maior que o estipulado, de 720 horas, do presente trabalho.

3.5 - Análises do Comportamento do Material para as Diferentes Concentrações das Soluções

3.5.1 - Soluções com 20% de NaCl

A exemplo do que Tromans et alii^{65, 68, 70} observaram ao estudarem o comportamento do aço inoxidável austenítico, para as mesmas dimensões e geometria do c.p., porém em soluções aquosas saturadas de $MgCl_2$, obteve-se no presente trabalho a evidência da existência de faixas de potenciais onde há possibilidade de ocorrência de C.S.T. no material (potenciais perigosos). Assim, como ilustrado na figura 58, para potenciais na faixa de -390 a -320 mV_{eCs} e $K_I = 26$ $MNm^{3/2}$, foram detectadas trincas transgranulares bem típicas do fenômeno de C.S.T. e também pites. Para potenciais próximos ao potencial de corrosão ($-390mV_{eCs}$) notou-se maior incidência de trincas (figura 42 e 43), e a medida que se aplicava potencial mais nobre aumentou-se o aparecimento de pites e, eventualmente, a dissolução total na região dos entalhes. Portanto, notou-se que o efeito do aumento do potencial, para um dado K_I aplicado implicou numa maior taxa de dissolução através de pites e estes eventualmente foram seguidos por trincas.

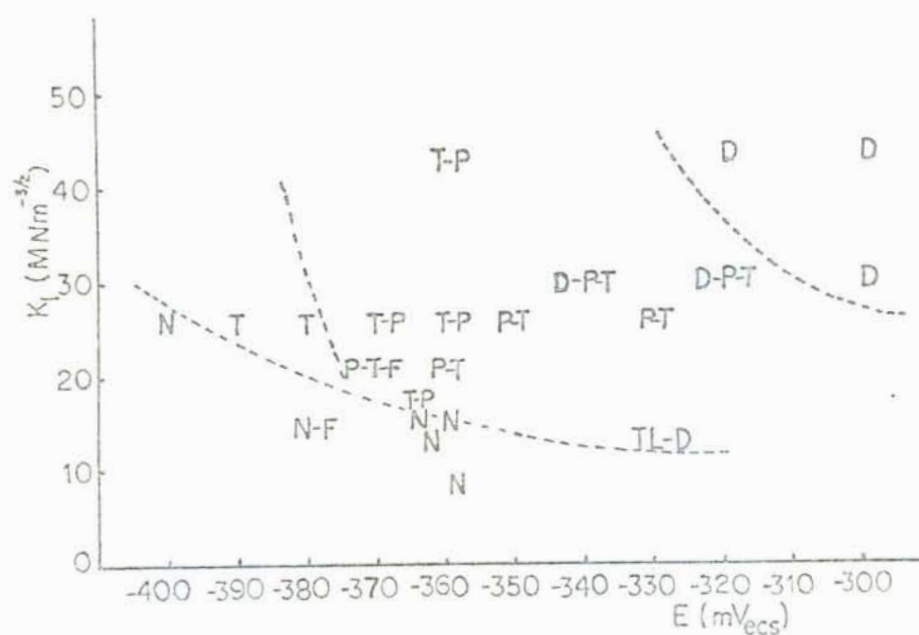


Figura 58 - Representação esquemática do tipo de falha que o material sofreu utilizando-se diferentes valores de intensidade de tensão e potencial eletroquímico, para soluções com 20% de NaCl, em 103C.

Onde, N - não trincou; T - trincas; TL - trincas largas; P - pites; D - dissolução generalizada e F - corrosão por fresta.

Observação: Quando o material sofreu dois ou três tipos de ataque, a notação continuou a mesma, porém agrupada; por ex., T-P, significa que o material trincou e sofreu pites simultaneamente.

Para $K_I = 30MN \bar{m}^{3/2}$ e o potencial de $-320 mV_{eCS}$ observou-se uma alta dissolução na região do c.p. em contato com o eletrólito, porém na parte protegida pela resina foi detectada uma trinca larga e algumas trincas bem típicas de C.S.T. Já para o mesmo nível de K_I , mas com potencial de $-300 mV_{eCS}$ houve uma excessiva dissolução do material sem qualquer evidência de trincas. Portanto, o efeito do aumento do potencial propiciou uma grande dissolução do c.p., inibindo o fenômeno de C.S.T..

Aumentou-se K_I para $43MN\bar{m}^{3/2}$ mantendo-se o mesmo potencial de $-300 mV_{eCS}$, onde também não se observou trincas. Portanto, para altos potenciais, o aumento do nível de intensidade de tensão não implicou no aparecimento de trincas por C.S.T.

Para potenciais controlados catodicamente, notou-se que os c.p. não trincaram durante aproximadamente 360 horas de teste, para valor de K_I de $26 MN\bar{m}^{3/2}$.

Os resultados do presente trabalho estão de acordo com os obtidos por Daniels⁹³, utilizando uma técnica semelhante de deformação do eletrodo, porém com c.p. sob forma de C com dimensões de (4,5 x 0,5 x 0,1) cm; com a utilização de potenciais controlados de 10 a 20 mV mais nobres que o potencial de corrosão, os c.p. exibiram trincas transgranulares e forte ataque por pites. Já para o potencial de corrosão, Daniels não detectou pites e sim somente trincas transgranulares, utilizando as técnicas de baixa taxa de alongamento do eletrodo, taxa de deformação total constante e carga constante.

Utilizando a técnica de baixa taxa de alongamento do

eletrodo, Heck ⁴², não detectou trincas na parte útil do c.p., para esta mesma concentração, provavelmente, pelo fato de ter utilizado alta velocidade nominal (0,42 mm/h, o que corresponde a taxa de alongamento de $5,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), que deveria ser, de acordo com Daniels ⁹³, de $8,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para evidenciar o aparecimento de trincas por C.S.T.. Analogamente, Schroeder e Müller ⁷⁴ não detectaram trincas típicas de C.S.T. utilizando a técnica de baixa taxa de alongamento, com velocidade de $2,2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, e sim, pites. Como no presente trabalho detectou-se trincas a esta concentração, para diferentes potenciais e K_I , fica caracterizado que os diversos tipos de ensaios não dão resultados absolutos. Logo, o efeito geométrico do c.p., a presença dos entalhes como concentradores de tensões e o método de aplicação da carga (o que deve corresponder a uma determinada taxa de deformação), são características importantes no fenômeno de C.S.T. neste meio, o que é também comprovado por Daniels ⁹³.

Mantendo-se o potencial em $-380 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e diminuindo-se K_I de 26 para $15 \text{ MNm}^{-3/2}$ (para esse nível de intensidade de tensão o $E_{\text{cor}} = -365 \text{ mV}_{\text{ecs}}$) não houve trincamento, mas com $E = -360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ surgiram pites e trincas. Já para $-360 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e $K_I = 43 \text{ MNm}^{-3/2}$ notou-se o surgimento de trincas bem características de C.S.T.; logo, o efeito do aumento de K_I implicou num favorecimento ao surgimento das trincas.

Diminuindo-se os valores de K_I de 13 até $9,5 \text{ MNm}^{-3/2}$ não se detectou trincas por C.S.T. para esta concentração e no potencial de corrosão; portanto, encontrou-se o valor aproximado para $K_{I \text{ CST}}$ em torno de $14 \text{ MNm}^{-3/2}$, enquanto Speidel ⁹⁴, uti-

lizando um c.p. de aço inoxidável 304 no estado recozido, do tipo DCB, com dimensões de (100 x 60 x 10) mm, em solução aquosa com 22% de NaCl a temperatura de 105C, encontrou $K_{I\text{CST}}$ acima de $35 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$, com modo de fratura transgranular, porém sensibilizado, $K_{I\text{CST}} \approx 9 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$ e modo de fratura intergranular. Já para o aço inoxidável do tipo 304L, para as mesmas condições citadas acima, ele encontrou o valor de $K_{I\text{CST}}$ em torno de $19 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$, mostrando que as soluções de NaCl são menos agressivas ao surgimento do fenômeno de C.S.T. do que as soluções saturadas de MgCl_2 .

Acredita-se que essas diferenças nos valores de $K_{I\text{CST}}$ encontrados por Speidel e os resultados estimados no presente trabalho sejam, provavelmente, pela diferença de composição química, tipo de tratamento térmico prévio a que o material foi submetido (não se sabe o histórico do material utilizado), grau de encruamento residual do processo de conformação mecânica, diferentes espessuras e geometrias dos c.p. (DCB e TN-DCB), texturas diferentes dos c.p., e outros efeitos associados.

Tromans et alii⁶⁸ e Speidel⁹⁴ encontraram o valor de $K_{I\text{CST}} \approx 9 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$ para os aços inoxidáveis do tipo 310, 316 (de mesma geometria e dimensões do presente trabalho) e 304L, porém com soluções saturadas de MgCl_2 em ebulição. Através de testes complementares, com a utilização das mesmas soluções aplicadas por eles, com o intuito de se comparar com dados do presente trabalho, detectou-se surgimento de trincas para K_I de $12 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$, não ramificadas, e como era previsto para níveis de intensidade de tensão dessa ordem, poucas trincas.

Para se avaliar o efeito do potencial eletroquímico no valor de $K_{I_{CST}}$, semelhante às análises que Eremias e Maricev¹⁷ fizeram, onde, tanto para potenciais anódicos quanto catódicos detectaram diferentes valores de $K_{I_{CST}}$ (figura 12), aplicou-se o potencial de $-330 \text{ mV}_{e.c.s}$ para o nível de intensidade de tensão inferior ao encontrado para o potencial de corrosão ($K_{I_{CST}} = 14 \text{ MNm}^{-3/2}$), ou seja, $13 \text{ MNm}^{-3/2}$. Notou-se o surgimento de trincas largas e também uma excessiva dissolução; portanto, a aplicação do potencial anódico propiciou de certa forma a diminuição de $K_{I_{CST}}$, embora as trincas não tenham ficado com aspecto típico de trincas por C.S.T..

Vale frisar que adotando-se o critério de Brown, Srawley⁹⁸ e da norma ASTM E399-70T⁸², a espessura ($B=3,0 \text{ mm}$) do c. p. deveria ser $\geq 2,5(K_I/\sigma_e)^2$, o que corresponderia a $K_I \leq 11 \text{ MNm}^{-3/2}$ para se garantir o estado plano de deformação, no entanto, a maioria dos níveis de intensidade de tensão aplicada, no presente trabalho, propiciou provavelmente condições para se ter um estado plano de tensão, de acordo com este critério, desviando-se de certa forma das condições de deformação plana. Assim, apesar de se observar trincas por C.S.T. a partir do nível de intensidade de tensão limite de $14 \text{ MNm}^{-3/2}$, não se pode assegurar que este seja, seguramente, o valor de $K_{I_{CST}}$, pois o estado de tensão desenvolvido nesta condição provavelmente foi o E.P.T.. Isso porque, como visto na revisão bibliográfica, ao se ter um E.P.D. ter-se-á um estado de tensões mais severo atuando nos vértices dos entalhes, portanto, as tensões serão maiores que para as condições de E.P.T., logo, favorecerão o de

envolvimento das trincas. Daí, o interesse de se utilizar c. p. com espessuras maiores que 3,0mm. Speidel⁹⁴, mesmo utilizando c.p. de aço inoxidável recozido do tipo 304 com espessura de 10mm e com $\sigma_e = 240 \text{ MPa}$, somente desenvolveu condições de E.P.D. para níveis de $K_I \leq 15 \text{ MN}\bar{m}^{3/2}$, sendo que o valor de K_I publicado por ele situou-se bem acima desse valor ($>35 \text{ MN}\bar{m}^{3/2}$), ou seja, em condições de E.P.T., segundo o mesmo critério citado acima.

3.5.2 - Soluções com 3,5% de NaCl

Daniels⁹³ fez testes utilizando a técnica de carga constante, na concentração de 3,5% NaCl, em potenciais controlados anodicamente em aproximadamente 50 mV acima do potencial de corrosão, onde ocorreu severa corrosão por fresta e pites, em 100 horas de duração do teste. Analogamente, para potenciais controlados catodicamente e, também num único teste com 1000 horas de duração, no potencial de corrosão ($E = -326 \text{ mV}_{ecs}$), nada foi detectado em termos de trincas. Estes resultados estão completamente coerentes com o presente trabalho, onde se testou além do potencial (-335 mV_{ecs} , para $K_I = 42 \text{ MN}\bar{m}^{3/2}$), com duração de 720 horas, outros diferentes níveis de intensidade de tensão (desde 16 até 42 $\text{MN}\bar{m}^{3/2}$), potenciais controlados anodicamente até 100 mV acima do potencial de corrosão. Entretanto, Daniels encontrou trincas utilizando testes de baixa taxa de alongamento do eletrodo (para velocidade nominal de tração muito baixa - $9 \times 10^{-11} \text{ m}\bar{s}^{-1}$, o que corresponde a taxa de alonga

mento de $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) e também através da técnica de deformação total constante (c.p. em U).

Schroeder e Müller⁷⁴ não encontraram trincas finas e sim somente largas e pites utilizando-se esta mesma concentração, porém com a técnica de baixa taxa de alongamento do eletrodo, mas com maior velocidade de deformação do eletrodo ($5,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$), em relação aos testes desenvolvidos por Daniels⁹³.

Para $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$ e $E_{\text{coh}} = -305 \text{ mV}_{\text{ecs}}$, não houve trincamento durante 720 horas de teste e, também, no E_{coh} para $K_I = 17 \text{ MNm}^{3/2}$ (nível de tensão suficiente para trincar com 20% de NaCl) nada ocorreu. Assim, ficou claro o efeito da diferença de concentração de 20 para 3,5% de NaCl no aspecto de surgimento de trincas por C.S.T..

Aplicando-se potenciais mais nobres, por exemplo, $E = -200 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ para $K_I = 32 \text{ MNm}^{3/2}$, notou-se apenas pites. E, para o mesmo potencial, porém com valor de $K_I = 16 \text{ MNm}^{3/2}$ o material também sofreu pites, mas com menor intensidade em relação ao anterior.

3.5.3 - Soluções com 0,1% de NaCl

De maneira semelhante às outras concentrações empregadas, variou-se os níveis de intensidade de tensão em diferentes potenciais eletroquímicos. Por exemplo, para $K_I = 30 \text{ MNm}^{3/2}$ e $E_{\text{coh}} = -385 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ não foram observadas trincas para um tempo de 720 horas de teste, e sim, somente alguns pites.

Com aplicação de potenciais mais nobres, de -170 a $-70\text{mV}_{\text{ecs}}$ para $K_I = 30\text{MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$, os c.p. não falharam. Somente com $E = -50\text{mV}_{\text{ecs}}$ (aproximadamente 400mV acima do E_{cor} do material) e $K_I = 30\text{MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$ foram observadas trincas típicas de C.S.T. e alguns pites. As trincas surgiram dos entalhes (figuras 52 e 53) e também de um pite (figuras 52 e 54) o que significa que a propagação das trincas, independe de certa forma do K_I aplicado, pois elas ramificaram-se em quaisquer direções.

Diminuindo-se K_I para $15\text{MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$, para potencial de $-50\text{mV}_{\text{ecs}}$ não houve falhas, no entanto, em $E = +100\text{mV}_{\text{ecs}}$ (200mV abaixo do E_{pite} do material sem deformação) o c.p. sofreu uma dissolução onde se observou uma alta concentração de pites ao redor dos entalhes, o que caracterizou o fato de que são favorecidos pela deformação, e estes foram contornados por figuras sob a forma de túneis (aspecto semelhante às trincas circulares) (figura 51).

Assim, de forma semelhante à concentração de 3,5% de NaCl, o efeito da diminuição de 20 para 0,1% implicou numa maior dificuldade ao aparecimento de trincas por C.S.T.. Isso pode ser comprovado pela necessidade de aplicação de potenciais mais nobres ($-50\text{mV}_{\text{ecs}}$) para o surgimento de trincas por C.S.T. nesta concentração, para um dado K_I aplicado.

Para estas condições notou-se trincas finas e agudas partindo diretamente dos entalhes do c.p., e isto foi também observado por Schroeder e Müller⁷⁴ utilizando a técnica de baixa taxa de deformação do eletrodo.

CONCLUSÕES

- Altas concentrações de cloretos favorecem o trinca-
mento de aço inoxidável austenítico em soluções aquosas neu-
tras em ebulição;

- Aumentando-se o potencial eletroquímico há uma ten-
dência de surgimento de pites e, eventualmente, surgimento de
trincas a partir de pites em corpos-de-prova submetidos a car-
ga constante;

- Para níveis de intensidade de tensão relativamente
altos, há maior tendência das trincas evoluírem com macrorami-
ficações;

- No potencial de corrosão ($\bar{E} = -365 \text{ mV}_{\text{eCS}}$), para 20%
de NaCl, na temperatura de 103C, $K_{\text{I}_{\text{CST}}} = 14 \text{ MNm}^{-3/2}$.

- Aplicando-se potencial anódico de $-330 \text{ mV}_{\text{eCS}}$, pa-
ra 20% de NaCl, a 103C, $K_{\text{I}_{\text{CST}}}$ foi de $13 \text{ MNm}^{-3/2}$, porém as trin-
cas apresentaram-se largas;

- Para soluções com 20% de NaCl detectou-se trincas
e pites na faixa de potencial $-320 \leq E \leq -390 \text{ mV}_{\text{eCS}}$ para dife-
rentes valores de K_{I} ;

- Em soluções com 3,5% de NaCl não se observou trin-

cas numa extensa faixa de potencial e intensidade de tensão;

- Para soluções com 0,1% de NaCl detectou-se trincas e pites, apenas com $K_I = 30 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$ e $E = -50 \text{ mV}_{\text{e.c.s.}}$, e para $K_I = 15 \text{ MN}\bar{\text{m}}^{3/2}$ e $E = +100 \text{ mV}_{\text{e.c.s.}}$ observou-se um tipo de dissolução sob forma de túneis;

- Aumentando-se a concentração da solução, o fator de intensidade de tensão ou a temperatura da solução, diminuiu-se o tempo de nucleação das trincas;

- As trincas detectadas foram transgranulares;

- Alterando-se fatores geométricos do c.p. "TN-DCB", muda-se a orientação das trincas;

- Em soluções saturadas de MgCl_2 ($\approx 35\%$), em ebulição, há maior incidência de trincas, excessiva ramificações das mesmas, menor tempo de nucleação das trincas e maior velocidade de propagação das mesmas em relação às desenvolvidas em soluções de NaCl.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar corpos-de-prova de maior espessura que a do presente trabalho, para se garantir, numa extensa faixa de valores de intensidade de tensão, condições de deformação plana no material; com isso, os valores de $K_{I_{CST}}$ encontrados serão mais representativos. Além disso, será possível aplicar maiores cargas sem problemas de desalinhamento do c.p.;

- Aumentar o tempo de duração dos testes para os corpos-de-prova que não sofreram o fenômeno de C.S.T., para no mínimo 1000 horas; para isso, se necessário, triplicar o sistema de tração da máquina, de tal sorte que mais testes possam ser realizados;

- Avaliar a curva velocidade de propagação da trinca versus fator de intensidade de tensão aplicado. Deve-se medir convenientemente o tamanho da trinca, através de um instrumento ótico adequado, ou um sistema de medida por queda ôhmica. Usar, preferencialmente, um c.p. do tipo viga em balanço (DCB), que deverá apresentar uma pré-trinca inicial obtida por fadiga;

- Pesquisar possíveis inibidores que sejam favoráveis a evitar a C.S.T. no sistema metal/meio empregado.

BIBLIOGRAFIA

- 01 - GALVELE, J. R. Review of stress corrosion cracking. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, 54(1-4): 79-96, Nov. 1980.
- 02 - FORD, F.P. Stress corrosion cracking. In: PARKINS, R.N. Corrosion processes. London, Applied Science, 1982. Cap. 6, p. 271-309.
- 03 - DEAN Jr., S.W. Review of recent studies on the mechanism of stress-corrosion cracking in austenitic stainless steels. In: SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION - NEW APPROACHES, Montreal, June 1975. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1976. p.308-37. (ASTM. STP, 610).
- 04 - SEDRICKS, A. J. Stress corrosion. In: _____. Corrosion of stainless steels. New York, John Wiley, 1979. Cap. 7, p. 139-91.
- 05 - SCULLY, J. C. Stress corrosion cracking, In: BRUBAKER, G. R. & PHIPPS, P.B.P. Corrosion chemistry. Washington, American Chemical Society, 1979. Cap. 10, p.321-50.
- 06 - BROWN, B.F. A preface to the problem of stress corrosion cracking. In: SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION CRACKING OF METALS - A STATE OF THE ART, Detroit, 1971. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1972. p. 3-15. (ASTM. STP, 518).
- 07 - HOAR, T.P. Stress-corrosion cracking: some electrochemical contributions. In: SCULLY, J.C. The theory of stress-corrosion cracking in alloys. Cambridge, Department of Metallurgy, University of Cambridge, 1971.
- 08 - DIETTER, G.E. Mechanical metallurgy. New York, McGraw-Hill, 1963.
- 09 - PARKER, A.P. The mechanics of fracture and fatigue - an introduction. London, E. & F.N. Spon, 1981.

- 10 - BROWN, B.F. Application of fracture mechanics to stress-corrosion cracking. Metallurgical Reviews, London, 13: 171-83, Dec. 1968.
- 11 - MEYERS, M.A. & CHAWLA, K.K. Princípios de metalurgia mecânica. São Paulo, Edgard Blücher, 1982. 505 p.
- 12 - SMITH, H.R. & PIPER, D.E. Stress-corrosion testing with precracked specimens. Seattle, Boeing Commercial Airplane Group, 1970. 74p.
- 13 - KOBAYASHI, A.S. et alii. Application of finite element analysis methods to two-dimensional problems in fracture mechanics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE, 2, Brighton, apr. 1969. Apud SMITH, H.R. & PIPER, D.E. Stress-corrosion testing with precracked specimens. Seattle, Boeing Commercial Airplane Group, 1970. 74p.
- 14 - IRWIN, G.R. Analysis of stress and strain near the end of a crack traversing a plate. Journal of Applied Mechanics, New York, ASME, 24: 361-4, 1957. Apud SMITH, H.R. & PIPER, D.E. Stress-corrosion testing with precracked specimens. Seattle, Boeing Commercial Air. Group, 1970. 74 p.
- 15 - CRAGNOLINO, G.A. Corrosion bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros. Buenos Aires, Universidad de Buenos Aires, 1975. Tese dout.
- 16 - IMHOF, E.J. & BARSOM, J.M. Fatigue and corrosion-fatigue crack growth of 4340 steel at various yield strengths. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1973. (ASTM. STP, 536). Apud ROLFE, S.T. & BARSOM, J.M. Fracture and fatigue control in structures - applications of fracture mechanics. Englewood-Cliffs, N. J., Prentice-Hall, 1977. p.292-316.
- 17 - EREMIAS, B. & MARICEV, V.V. Electrochemical aspects of stress corrosion crack growth in austenitic stainless steel. Corrosion Science, Oxford, 20(3):307-29, 1980.
- 18 - WEST, J.M. A general model for stress-corrosion cracking. Metal Science Journal, 7:169-72, 1973. In: EREMIAS, B. & MARICEV, V.V. Electrochemical aspects of stress Corrosion Crack growth in austenitic stainless steel. Corrosion Science, Oxford, 20(3):307-29, 1980.
- 19 - MEARS, R.B. et al. Proceedings of the Symposium on Stress Corrosion Cracking, Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs/ASTM, Philadelphia and New York, p. 323, 1954. Apud HINES, I.G. Stress corrosion cracking of stainless steels. In: SHREIR, L.L. Corrosion. London, Newnes. Butterworths, 1963. v.1, cap.8 p.47-61.

- 20 - HINES, J.G. & HOAR, T.P. Journal of Applied Chemistry, London, 8:764, 1958. Apud HINES, J.G. Stress corrosion cracking of stainless steels. In: SHREIR, L.L. Corrosion. London, Newnes - Butterworths, 1963. v.1, cap.8, p.47-61.
- 21 - KARPENKO, G.V. & VASILENKO, I.I. Stress corrosion cracking of steels. 2. ed. rev. Aedermannsdorf, Trans. Tech. Publication, 1979. 185p.
- 22 - HERBSLEB, G. & SCHWENK, W. The influence of dynamic mechanical parameters on stress-corrosion of steel - a review. Corrosion, Houston, 41(8):431-7, 1985.
- 23 - PARKINS, R.N. Stress-corrosion cracking. Metallurgical Reviews, London, 9(35):201-59, 1964. Apud DEAN Jr., S.W. Review of recent studies on the mechanics of stress corrosion cracking in austenitic stainless steels. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1976. p.308-37. (ASTM. STP, 610).
- 24 - CHU, W.Y.; YAO, J.; HSIAO, C.M. Stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel under compressive stress. Corrosion, Houston, 40(6):302-6, 1984.
- 25 - PADMANABHAN, R. & WOOD, W.E. Stress-corrosion cracking behavior of 300M steel under different heat treated conditions. Corrosion, Houston, 41(12):688-99, 1985.
- 26 - MacDONALD, D.D. & CHUNG, H.H. A study of transient crack growth in AISI4340 steel in NaCl solution. Corrosion, Houston, 41(3):151-9, 1985.
- 27 - MARICHEV, V.A. Hydrogen embrittlement of construction materials. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 33:1-14, 1982.
- 28 - DICK, L.F.P. Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em um aço de alta dureza. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1986. Diss. maestr.
- 29 - WILDE, B.E. & WEBER, J.E. Intergranular stress-corrosion resistance of austenitic stainless steels in water oxygen environments: accelerated test procedure. British Corrosion Journal, London, 4(1):42, 1969. Apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA, S. & CRAGNOLINO, G. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in oxygenated pure water at elevated temperatures (review). Corrosion, Houston, 36(12):653-65, Dec. 1980.

- 30 - OKADA, H. et alii. Proceedings of the International Congress on Metallic Corrosion, 7., Rio de Janeiro, 1978. Apud SZKALARSKA - SMIALOWSKA, S. & CRAGNOLINO, G. Stress-corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in oxygenated pure water at elevated temperatures (review). Corrosion, Houston, 36(12):653-65, 1980.
- 31 - MÜLLER, I.L.; SCHROEDER, R.M.; CÂNDIDO, L.C. Comportamento do benzoato de sódio como inibidor da corrosão-sob-tensão do aço inoxidável 304 em soluções de $MgCl_2$ à temperatura de ebulição, utilizando-se várias técnicas experimentais. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 14., São Paulo, 1987, p.241-51.
- 32 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for making and using U-bend stress corrosion test specimens: G 30-79. In: Annual book of ASTM standards, 1979. Philadelphia, Pa., 1979, p.860-8.
- 33 - HOAR, T.P. & WEST, J.M. Nature, London, 181: 835, 1958. Apud HOAR, T.P. & GALVELE, J.R. Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solutions. Corrosion Science, Oxford, 10:211-24, 1970.
- 34 - MAIER, I.A. & GALVELE, J.R. Straining metal electrode technique as a stress-corrosion cracking test type 304 stainless steel in $NaCl + H_2SO_4$ solutions. Corrosion, Houston, 36(2):60-6, 1980.
- 35 - HOAR, T.P. & SCULLY, J.G. Mechanochemical anodic dissolution of austenitic stainless steel in hot chloride solution at controlled electrode potential. Journal of the Electrochemical Society, 111:348, 1964. Apud MAIER, T.P. & GALVELE, J.R. Straining metal electrode technique as a stress-corrosion cracking test type 304 stainless steel in $NaCl + H_2SO_4$ solutions. Corrosion, Houston, 36(2):60-6, 1980.
- 36 - SCULLY, J.C. & HOAR, T.P. Proceedings of the 2nd International Congress on Metallic Corrosion, NACE, Houston, 1966. p. 184. In: SEMINO, C.J. Corrosion bajo tensiones del acero AISI 4340 en agua del mar. Buenos Aires, Universidad de Buenos Aires, 1972. Tese dout.
- 37 - HOAR, T.P. & GALVELE, J.R. Anodic behavior of mild steel during yielding in nitrate solutions. Corrosion Science, Oxford, 10:211-24, 1970.
- 38 - HOAR, T.P. & JONES, R.W. The mechanism of caustic cracking of carbon steels - influence of electrode potential and film formation. Corrosion Science, Oxford, 13:725-38, 1973.

- 39 - GALVELE, J.R.; LÓPEZ PEREZ, E.; MAIER, I.A. Straining metal electrode as a stress-corrosion cracking test type 304 stainless steels in $MgCl_2$, $CaCl_2$ and $LiCl$ solutions. Corrosion Science, Oxford, 22(6):537-50, 1982.
- 40 - PARKINS, R.N.; BEAVERS, J.A.; BERRY, W.E. Standard test procedure for stress-corrosion cracking threshold stress determination. Materials Performance, Houston, 25:9-17, 1986.
- 41 - SCHROEDER, R.M. & MÜLLER, I.L. Comportamento anódico do aço AISI 304 em deformação em soluções aquosas cloretadas. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROÇÃO, 10, Rio de Janeiro, 1983. p. 291-8.
- 42 - HECK, N.C. Contribuição ao estudo da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão do aço inoxidável SAE 304 em $MgCl_2$ a $125^\circ C$ por meio do ensaio de tração com baixa taxa de alongamento. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1981. Diss. mest.
- 43 - WALLÉN, B. & OLSSON, J. Corrosion resistance in aqueous media. In: PECKNER, D. & BERNSTEIN, I.M. Handbook of stainless steels. New York, McGraw-Hill, 1977. Cap. 16, p. 1-89.
- 44 - ENGELL, H.C. The role of surface films on stress-corrosion cracking of metals. Max-Planck-Institut für Eisenforschung - Düsseldorf. In: SCIENCE COMMITTEE CONFERENCE, NATO, 1971. p. 86-103.
- 45 - STAEHLE, R. W. Mechanical rupture of protective films on iron base alloys in aqueous environments. In: SEMINÁRIO LATINOAMERICANO EN EL NIVEL POST-DOCTORAL, 9., Buenos Aires, 1983. Corrosion bajo tension. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1983. p. 177-82.
- 46 - YAMAMOTO, K. Theory of the straining electrode and effect of surface treatments on the straining electrode. Ohio, Ohio State University, 1974. Diss. maestr. Apud STAEHLE, R.W. Mechanical rupture of protective films on iron base alloys in aqueous environments. In: SEMINÁRIO LATINOAMERICANO EN EL NIVEL POST-DOCTORAL, 9., Buenos Aires, 1983. Corrosion bajo tension. Buenos Aires, Comisión Nacional de Energía Atómica, 1983. p. 177-82.
- 47 - SCULLY, J.C. The electrochemical parameters of stress-corrosion cracking. Corrosion Science, Oxford, 8:513-23, 1968.
- 48 - KEATING, F.H. Symposium on internal stresses in metals and alloys. London, Institution of Metals, 1948. p.311. Apud GALVELE, J.R. Review of stress corrosion cracking. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, 54(1-4):79-96, Nov. 1980.

- 49 - EVANS, V.R. The corrosion and oxidation of metals. London, Edward Arnold, 1960. p.689. Apud GALVELE, J.R. Review of stress corrosion cracking. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, Cordoba, 54(1-4):79-96, Nov. 1980.
- 50 - UHLIG, H.H. Proceedings of the International Conference on Stress-Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, Unieaux-Firmini, 1973. Apud GALVELE, J.R. Review of stress corrosion cracking. Boletín de la Academia Nacional de Ciencias, Cordoba, 54(1-4):79-96, Nov. 1980.
- 51 - GALVELE, J.R. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. Corrosion Science, Oxford, 27(1):1-33, 1987.
- 52 - SWANN, P.R. & EMBURRY, J.D. Highs strength materials. New York, John Wiley, 1965. p.327. Apud CRAGNOLINO, G.A. Corrosion bajo tensiones del circonio y de sus aleaciones en presencia de cloruros. Buenos Aires, Universidad de Buenos Aires, 1975. Tese dout.
- 53 - SMITH, T.J. & STAEHLE, R.W. Role of slip step emergence in early stages of stress corrosion cracking in face centered iron-nickel-chromium alloys. Corrosion, Houston, 23(5):117-29, 1967.
- 54 - KEYS, L.H. The effects of hydrogen on the mechanical behaviour of metals. Metals Forum, Rushcutters Bay, 2(3):164-73, 1979.
- 55 - WHITEMAN, M.B. & TROIANO, A.R. Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel. Corrosion, Houston, 21(2):53-6, 1965. Apud OKADA, H.; HOSOI, Y.; ABE, S. Formation of cracks in austenitic stainless steels cathodically charged with hydrogen. Corrosion, Houston, 26(7):183-6, 1970.
- 56 - OKADA, H.; HOSOI, Y.; ABE, S. Formation of cracks in austenitic stainless steels cathodically charged with hydrogen. Corrosion, Houston, 26(7):183-6, 1970.
- 57 - TROIANO, A.R.; JOHNSON, H.H.; MORLET, J.G. Hydrogen, crack initiation and delayed failure in steels. Journal of the Iron and Steel Institute, London, 37:189, 1958. Apud KEYS, L.H. The effects of hydrogen on the mechanical behaviour of metals. Metals Forum, Rushcutters Bay, 2(3):164-73, 1979.
- 58 - ORIANI, R.A. A mechanistic theory of hydrogen embrittlement of steels. Berichte der Bunsengesellschaft, 76(8):848-57, 1972. Apud KEYS, L.H. The effects of hydrogen on the mechanical behaviour of metals. Metals Forum, Rushcutters Bay, 2(3):164-73, 1979.

- 59 - AUCOUTURIER, M. et alii. Observation of hydrogen trapping in Fe-0,15Wt%Ti alloy by high resolution autoradiography. Corrosion, Houston, 34(2):39, 1978.
- 60 - SIDOROV, V.P.; RYABCHENKO, A.V.; GERASIMOV, V.I. Itogi Nauki i Tekniki. In: KOLOTYRKIN, Y.M. Corrosion and corrosion protection. V.5, p.48, 1976. Apud MARICHEV, V.A. Hydrogen embrittlement of construction materials. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 33:1-14, 1982.
- 61 - STAEHLE, R.W. Theory stress corrosion cracking in alloys. Brussels, 1971. p.223. Apud MARICHEV, V.A. Hydrogen embrittlement of construction materials. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 33:1-14, 1982.
- 62 - RHEAD, G.E. Diffusion on surfaces. Surface Science, Amsterdam, 47(1):207-21, 1975. Apud GALVELE, J.R. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. Corrosion Science, Oxford, 27(1):1-33, 1987.
- 63 - BROWN, B.F. & BEACHEM, C.D. Specimens for evaluating the susceptibility of high strength steels to stress corrosion cracking. Washington, U.S. Naval Research Laboratory, 1966. Apud ROLFE, S.T. & BARSOM, J.M. Fracture and fatigue control in structures - applications of fracture mechanics. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1977. p.292-316.
- 64 - ROLFE, S.T. & BARSOM, J.M. Fracture and fatigue control in structures - applications of fracture mechanics. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1977. p.292-316.
- 65 - TROMANS, D. & RUSSEL, A.J. A fracture mechanics study of stress corrosion cracking of type 316 austenitic steel. Metallurgical Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science, New York, 10A:1229-38, 1979.
- 66 - SPEIDEL, M.O. Stress corrosion cracking growth in austenitic stainless steel. Corrosion, Houston, 33(6):199-203, 1977.
- 67 - SHAMAKIAN, R.L.; TROIANO, A.R.; HEHEMANN, R.F. Influence of chloride concentration on stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in LiCl solutions. Corrosion, Houston, 36(6):279-84, 1980.
- 68 - DICKSON, J.I.; RUSSELL, A.J.; TROMANS, D. Stress corrosion crack propagation in annealed and cold worked 316 and 316 austenitic stainless steels in boiling (154°C) aqueous MgCl₂ solution. Canadian Metallurgical Quarterly, Ontario, 19:161-7, 1980.

- 69 - SCHROEDER, R.M. & MÜLLER, I.L. Estudo da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão do aço inoxidável ABNT 304 em solução de $MgCl_2$ com e sem $NaNO_3$ através de ensaios de deformação rápida e lenta do eletrodo. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 12., Salvador, 1985. p.226-37.
- 70 - RUSSELL, A.J. & TROMANS, D. Stress corrosion cracking of austenitic steels - region II behaviour. Metallurgical Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science, New York, 12A:613-21, Apr. 1981.
- 71 - ACELLO, S.J. & GREENE, N.D. Anodic protection of austenitic stainless steels in sulfuric acid-chloride media. Corrosion, Houston, 18(8):286-90, 1962.
- 72 - CURLEY-FIORINO, M.E. & SCHMID, G.M. The effect of the Cl^- ion on the passive film on anodically polarized 304 stainless steel. Corrosion Science, Oxford, 20(3):313-29, 1980.
- 73 - HERBSLEB, G. The stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels and nickel-base alloys. Corrosion Science, Oxford, 20(2):243-68, 1980.
- 74 - SCHROEDER, R.M. & MÜLLER, I.L. Comportamento do aço inoxidável ABNT 304 em solução aquosa de NaCl à temperatura de ebulição utilizando a técnica de baixa taxa de alongamento. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 13., Rio de Janeiro, 1986, p.34-45.
- 75 - CASTRO, M.A.C. de. A corrosão localizada nos aços inoxidáveis austeníticos em presença dos íons cloreto. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1977. Tese dout.
- 76 - MÜLLER, I.L. Efecto de los aleantes sobre el potencial de picado de aluminio. Rosario, Universidad Nacional de Rosario, 1974. Tese dout.
- 77 - MATOS, O.R. Estudos do comportamento do aço AISI-304 na solução do interior de pites desse material. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1977. Diss. maestr.
- 78 - MAIER, I.A.; MANFREDI, C.; GALVELE, J.R. The stress corrosion cracking of an austenitic stainless steels in HCl + NaCl solutions at room temperature. Corrosion Science, Oxford, 25(1):15-34, 1985. Apud SCHROEDER, R.M. & MÜLLER, I.L. Comportamento do aço inoxidável ABNT 304 em solução aquosa de NaCl à temperatura de ebulição utilizando a técnica de baixa taxa de alongamento. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 13., Rio de Janeiro, 1986. p.34-45.
- 79 - BAKER, H.P. et alii. Film and pH effects in the stress-corrosion cracking of type 304 stainless steel. Corrosion, Houston, 26(10):420-6, Oct. 1970.

- 80 - SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. & LUNARSKA, E. The effect of sulfide inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. Werkstoffe und Korrosion, Berlin, 32:478-85, 1981.
- 81 - NOVAK, S.R. Effect of prior uniform plastic strain on the K_{ISCC} of high-strength steels in sea-water. Engineering Fracture Mechanics, Oxford, 5(3):727-63, Sept.1973. Apud ROLFE, S.T. & BARSOM, J.M. Fracture and fatigue control in structures - applications of fracture mechanics. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1977. Cap. 10, p.292-316.
- 82 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Tentative method of test for plane-strain fracture toughness of metallic materials: E399-70T. In: Annual book of ASTM standards, 1970. Philadelphia, Pa., 1970. p.911-27.
- 83 - BOEYLE; R.W.; SULLIVAN, A.M.; KRAFT, J.M. Determination of plane strain fracture toughness with sharp notched sheets. Welding Journal, Miami, 41:428s-32s, 1962. Apud BROWN, B.F. The application of fracture mechanics to stress-corrosion cracking. Metallurgical Reviews, London, 13:171-83, 1968.
- 84 - FREED, C.N. & KRAFT, J.M. Effect of side grooving on measurements of plane-strain fracture toughness. Journal of Materials Science, London, 1(4):770-90, 1966.
- 85 - IRWIN, G.R. & KIES, J.A. Critical energy analysis of fracture strength. Welding Journal, Miami, 33:193s-8s, 1954.
- 86 - KNOTT, J.F. Fundamentals of fracture mechanics. London, Butterworths, 1973. Apud RUSSEL, A.J. & Tromans, D. A fracture mechanics study of stress corrosion cracking of type-316 austenitic steel. Metallurgical Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science, New York, 12A:1229-38, 1979.
- 87 - ANDRADE, C.A. Estudos de corrosão sob tensão do aço inoxidável AISI 304 em meios de cloretos com adições de inibidores. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1985. Diss. maestr.
- 88 - KONRAD, I. B. Influência do pH, temperatura e tratamento térmico na corrosão localizada do aço SAE 304 em soluções cloretadas. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1982. Diss. maestr.
- 89 - SCHROEDER, R.M. Contribuição ao estudo da susceptibilidade à corrosão-sob-tensão do aço inoxidável AISI 304 em meios aquosos contendo cloretos. Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 1982. Diss. maestr.

- 90 - BEDNAR, L. Effects of some alloying and environmental variations on the stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel. Corrosion, Houston, 33:321-8, 1977.
- 91 - TRUMAN, J.E. The influence of chloride content, pH and temperature of test solution on the occurrence of stress corrosion cracking with austenitic stainless steel. Corrosion Science, Oxford, 17(9):737-46, 1977.
- 92 - CRAGNOLINO, G. & MacDONALD, D.D. Intergranular stress corrosion cracking of austenitic stainless steel at temperature below 100°C - a review. Corrosion, Houston, 38(8):406-24, 1982.
- 93 - DANIELS, W.J. Comparative finding using the slow strain-rate, constant flow stress, and U-bend stress corrosion cracking techniques. In: SYMPOSIUM ON STRESS CORROSION CRACKING-THE SLOW STRAIN-RATE TECHNIQUE, Toronto, May 1977. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1979. p.347-61. (ASTM, STP, 665).
- 94 - SPEIDEL, M.O. Stress corrosion cracking of stainless steel in NaCl solutions. Metallurgical Transactions A. Physical Metallurgy and Materials Science, New York, 12A:779-89, 1981.
- 95 - KANEKO, S.; KURIMOTO, A.; OOKI, S. Boshoku Gijutsu, 129:128, 1980. Apud CRAGNOLINO, G. & MacDONALD, D.D. Intergranular stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel at temperature below 100°C - a review. Corrosion, Houston, 38(8):406-24, 1982.
- 96 - RIPLING, E.J.; MOSTOVOY, S.; GROSLEY, P.B. Use of crack-line-loaded specimens for measuring plane strain fracture toughness. Journal of Materials Science, London, 2(3):661-81, 1967. Apud STELLWAG, B. Kinetik der Wassertoffinduzierten spannungsrieko eines hochfesten stahles. Tese dout.
- 97 - CLARKE, W.L. & GORDON, G.M. Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, 1972, NACE, p. 884.
- 98 - BROWN Jr., B.F. & SCRAWLEY, J.E. Plane strain crack toughness testing of high strength metallic materials. Philadelphia, Pa., American Society for Testing and Materials, 1966. (ASTM, STP, 410). Apud DICKSON, I.J.; RUSSEL, A.J.; TROMANS, D. Stress-corrosion cracking propagation in annealed and cold worked 310 and 316 austenitic stainless steels in boiling (154°C) aqueous MgCl₂ solution. Canadian Metallurgical Quarterly, Ontario, 19:161-7, 1980.

- 99 - CÂNDIDO, L.C. & MÜLLER, I.L. Comportamento do aço inoxidável ABNT 304 à corrosão-sob-tensão em soluções aquosas com diferentes concentrações de NaCl à temperatura de ebulição utilizando-se o método de carga constante. In: ENCONTRO DE TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DOS AÇOS NACIONAIS, II, Rio de Janeiro, 1987. p. 497-513.