

10. Corrosão sob tensão e corrosão-fadiga em meios aquosos

A corrosão sob tensão ou a corrosão-fadiga é uma degradação do material e de propriedades do material que se manifesta na forma de uma ou mais fissuras provocadas pela ação conjunta da corrosão e de uma tensão (ou deformação) mecânica. Na corrosão sob tensão, a tensão (ou deformação) é constante, podendo ser residual e/ou provocada por uma solicitação mecânica externa, enquanto que na corrosão-fadiga a tensão (ou deformação) é variável no tempo.

10.1. Corrosão sob tensão em meios aquosos

A Figura 10.1 mostra as três condições necessárias para que a corrosão sob tensão (CST) possa se manifestar em um material. Em primeiro lugar é necessário que o material seja suscetível à corrosão sob tensão no meio. Caso contrário, o meio não tem influência na iniciação e/ou propagação de fissuras no material. Isso significa que a corrosão sob tensão depende do sistema material-meio. Para um sistema onde o material é suscetível à corrosão sob tensão, a fissuração induzida pelo meio inicia a partir de um determinado valor de tensão que depende do meio e do material. Portanto, para um sistema material(suscetível)-meio existe uma tensão mínima necessária para a corrosão sob tensão se manifestar. Essa tensão é menor do que a tensão mínima necessária para iniciação e/ou propagação de fissuras no mesmo material em um meio inerte para o mesmo modo de solicitação mecânica.

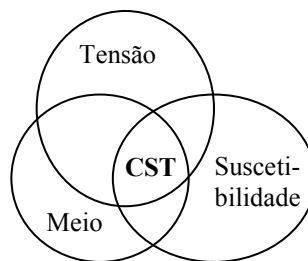


Figura 10.1. Condições necessárias para ocorrência da corrosão sob tensão em um material.

Nas aplicações práticas a corrosão sob tensão se manifesta para tensões inferiores à tensão de escoamento do material metálico. Dependendo do meio, das tensões residuais e dos defeitos de superfície, ou locais de concentração de tensão, a tensão mínima necessária para a corrosão sob tensão se manifestar pode ser bem inferior à tensão de escoamento do material. Em presença de tensões residuais de tração na superfície do material a corrosão sob tensão pode ocorrer mesmo na ausência de solicitação mecânica externa, dependendo do meio, do material e das tensões residuais de tração.

10.1.1. Origem das tensões ou deformações em materiais metálicos

As tensões (ou deformações) nos materiais podem ser de origem artificial (causada pelo

homem) ou natural. Tensões artificiais estão presentes em materiais usados para fins estruturais tais como materiais de fixação (rebites, parafusos, cintas, etc.), dispositivos e carcaças de reatores, de aeronaves, de caldeiras, estruturas metálicas tais como as usadas em pontes, linhas aéreas de transmissão de energia elétrica, etc. As tensões residuais em materiais metálicos também são geradas pelo homem e normalmente resultam do processo de fabricação por conformação mecânica (extrusão, laminação, forjamento, trefilação, estampagem/embutimento), usinagem, acabamento de superfície (usinagem, jateamento, lixamento/polimento mecânico), tratamento (térmico, termoquímico, termomecânico), soldagem e montagem/reparação de dispositivos e sistemas mecânicos. Essas operações podem provocar tensões residuais devido à deformação plástica, transformação de fase, precipitação e/ou dilatação/contração do material durante o aquecimento e o resfriamento.

Tensões de origem natural são aquelas geradas pelo meio tais como as solicitações mecânicas provocadas por intempéries (vento, chuva, gelo/neve), movimento ou circulação de águas naturais, deslocamento ou acomodação natural do solo, terremotos, raízes de árvores, etc. As tubulações enterradas tais como oleodutos e gasodutos estão sujeitas a tensões provocadas pelo crescimento de raízes de árvores e/ou por acomodações localizadas do solo que podem ocorrer em determinadas partes da tubulação.

10.1.2. Suscetibilidade à corrosão sob tensão

A Tabela 10.1 mostra exemplos de alguns sistemas material-meio onde foi observada a corrosão sob tensão. Um dos primeiros casos de corrosão sob tensão foi constatado no aço-carbono utilizado em caldeiras no início da era industrial. O hidróxido de sódio (NaOH) era usado para corrigir o pH da água utilizada nas caldeiras de produção de vapor [1]. O ferro e o aço-carbono apresentam boa resistência à corrosão em soluções alcalinas devido à formação de um filme de óxido/hidróxido de ferro, mas ficam suscetíveis à corrosão sob tensão nessas soluções.

Os aços baixa liga do tipo API 5L X52, X60, X65, X70, X80, etc., são muito usados em oleodutos ou gasodutos. Normalmente esses aços são protegidos contra a corrosão por meio de revestimentos e de proteção catódica. Quando uma tubulação de aço API 5L é enterrada, principalmente em grandes profundidades, ela fica exposta em um meio onde não há oxigenação. Na ausência de soluto oxidante no meio, a reação catódica é a de redução do hidrogênio da água ($\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$). Assim, a utilização de proteção catódica em tubulações de aço aumenta a reação de redução do hidrogênio da água contida no solo, aumentando o pH do meio em locais onde o revestimento está danificado ou onde o revestimento permite o contato do meio com o aço da tubulação. Em presença de CO_2 no meio ocorre a formação de uma solução complexa de carbonato-bicarbonato deixando o aço suscetível à corrosão sob tensão [2].

Além de aumentar o pH do meio a reação de redução produz hidrogênio atômico (H), que pode penetrar no aço ou se desprender na forma de gás ($\text{H} + \text{H} = \text{H}_2$). Quando o aço interage com o hidrogênio atômico ele fica suscetível à fissuração sob tensão induzida (ou influenciada) por hidrogênio. Portanto, em presença de um meio aquoso de carbonato-bicarbonato e/ou na

ocorrência de interação do aço API 5L com hidrogênio atômico, o aço fica suscetível à fissuração sob tensão induzida pelo meio.

Nos aços API 5L a corrosão sob tensão foi observada para valores de pH em torno do neutro (entre 5,5 e 8/8,5) ou entre 8/8,5 e 10,0. Por causa dessas duas faixas de valores de pH, a corrosão sob tensão desses aços passou a ser conhecida como corrosão sob tensão em baixo pH ou em alto pH, respectivamente [2-4].

Tabela 10.1. Exemplos de corrosão sob tensão de alguns sistemas material-meio.

Material	Meio	T (°C)	Referência
Aços-carbono	Solução de NaOH	105 a 125	[1]
	Água do mar	Ambiente	[5]
Aços baixa liga	Solução de carbonato-bicarbonato	Ambiente	[2]
Aços inoxidáveis ferríticos	Água aerada contendo traços de cloreto	90	[6]
Aços inoxidáveis austeníticos	Solução de cloreto de magnésio (42% em massa)	143, 154	[7,8]
	Solução de tetrionato de potássio (pH = 2,2)	Ambiente	[9]
	Solução de tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃) 0,5 M	Ambiente	[10]
	Água pura (com 2 ppm de O ₂ dissolvido (OD) ou inferior a 5 ppb de OD)	288	[11]
Ligas à base de níquel	Água pura (com OD inferior a 5 ppb + 1200 ppm (em massa) de B (H ₃ BO ₃) + 2 ppm (em massa) de Li (LiOH))	320 a 340	[12]
	Água pura com 10% em massa de NaOH + 0,1 g·L ⁻¹ de PbO	330	[13]
Ligas à base de alumínio	Solução de cloreto	Ambiente	[14]
	Ar atmosférico	Ambiente	[15]
Cobre	Meio contendo compostos de nitrogênio	Ambiente	[16]
	Solução de KNO ₂ 1 M	75	[17]
Ligas de Cu-Zn	Solução de nitrato de sódio 1 M	Ambiente	[18]

onde ppm = parte por milhão e ppb = parte por bilhão.

Os aços inoxidáveis e as ligas inoxidáveis à base de níquel são amplamente usados na fabricação de tubos, componentes e reatores utilizados nos setores petrolíferos, químicos e nucleares [7-13]. A corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis em meios contendo cloreto é um dos exemplos mais bem conhecidos e estudados [6-8]. Íons cloreto estão presentes nas águas naturais, nos fluidos corpóreos e na água utilizada em sistemas de engenharia ou em processos industriais. O cloreto, mesmo presente em pequenas concentrações na água utilizada em sistemas de engenharia ou em processos industriais, pode, com o tempo, se acumular em determinadas

partes dos materiais metálicos em concentrações suficientes para provocar a corrosão sob tensão.

A água, mesmo de alta pureza, com oxigênio dissolvido inferior a 5 ppb (parte por bilhão), mas em temperaturas elevadas como aquela do circuito primário de reatores nucleares pode provocar a corrosão sob tensão em componentes de aço inoxidável austenítico [11] e de ligas à base de níquel [12]. Concentrações maiores de oxigênio dissolvido, da ordem de 2 ppm (parte por milhão), na água pressurizada a aproximadamente 290 °C deixam esses materiais mais suscetíveis à corrosão sob tensão [11].

A corrosão sob tensão tem sido a causa de fratura de componentes e estruturas metálicas de ligas de alumínio usadas em aeronaves na década de 1950 [14]. As ligas à base de alumínio, principalmente as de alta resistência mecânica, são particularmente suscetíveis à corrosão sob tensão em meios contendo cloreto ou ao ar atmosférico úmido [14,15]. Normalmente a corrosão sob tensão se manifesta por uma fissuração intergranular por causa da sensitização em serviço ou sensitização durante os tratamentos térmicos ou termomecânicos utilizados para aumentar a resistência mecânica das ligas. Uma característica agravante das ligas de alumínio é que a difusão de soluto e/ou de impurezas para os contornos dos grãos pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas, deixando o material suscetível à corrosão sob tensão intergranular.

A corrosão sob tensão do cobre e de latões é ocasionada principalmente em meios atmosféricos úmidos ou em meios aquosos em presença de compostos contendo nitrogênio [16-18]. Embora a corrosão sob tensão é mais comum em latões conformados contendo concentrações superiores a 10% ou 15% (em massa) de zinco [18], ela também pode ocorrer no cobre de alta pureza assim como em outras ligas à base de cobre [16,17].

O termo “estação de fratura” ou “temporada de fratura” (“*season cracking*”) foi usado pelos militares britânicos para descrever a fissuração/fratura, observada pela primeira vez no final do século XIX, em cartuchos de latão estocados em estábulos durante a estação de chuvas (monções) na Índia. Muitos cartuchos eram encontrados fissurados/fraturados após o período de chuvas. O fenômeno de fissuração/fratura somente foi esclarecido algumas décadas mais tarde por Moore *et al.* [19]. A amônia, proveniente da urina dos cavalos, combinada com a umidade do ar atmosférico, em conjunto com as tensões residuais nos cartuchos, fabricados por conformação mecânica, eram as causas da corrosão sob tensão dos cartuchos [19]. Além de meios aquosos contendo amônio, a corrosão sob tensão do cobre e de latões pode ocorrer em presença de nitrato, nitrito, cloreto ou de acetado no meio aquoso [18,20].

10.1.2.1. Potenciais elétricos de maior suscetibilidade à corrosão sob tensão

Normalmente os materiais metálicos usados sem revestimento polimérico/cerâmico em aplicações de engenharia são materiais que se passivam naturalmente no meio de trabalho do material. Em sistemas onde não há fissuração sob tensão induzida por hidrogênio os materiais são mais suscetíveis à corrosão sob tensão em potenciais próximos do potencial de ativação/passivação (faixa de potenciais F1 da Figura 10.2a) ou em torno do potencial de transpassivação (faixa de potenciais F2 da Figura 10.2b).

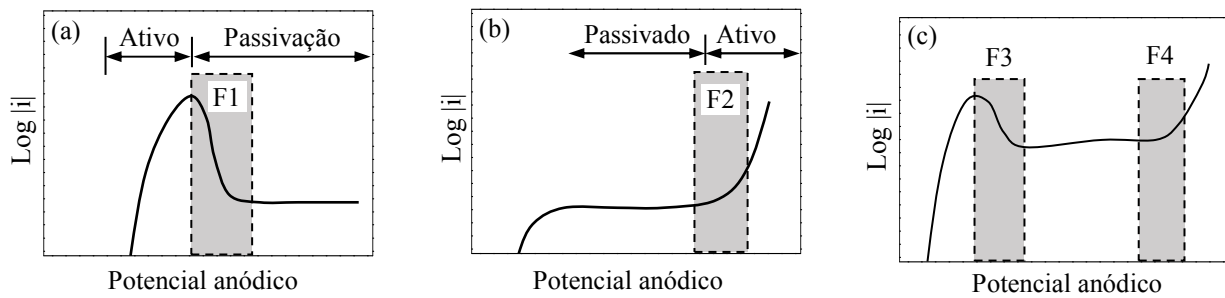


Figura 10.2. Faixas (F) de potenciais mais suscetíveis à corrosão sob tensão de sistemas não suscetíveis à fissuração sob tensão induzida por hidrogênio. Faixa de potenciais críticos próximos do potencial de ativação/passivação (a, c) e em torno do potencial de transpassivação (b, c).

A corrosão sob tensão para potenciais próximos do potencial de ativação/passivação (na faixa F1) é típica dos aços-carbono em soluções alcalinas ou de aços baixa liga em soluções de carbonato-bicarbonato [21]. A corrosão sob tensão para potenciais na faixa F2 (Figura 10.2b) normalmente está associada ao potencial de pite em meios contendo ânions agressivos. É o caso da corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis [6-8] ou ligas de alumínio [14] em meios aquosos contendo cloreto onde os pites favorecem a nucleação de fissuras. Nos aços inoxidáveis ou ligas de alumínio sensibilizados o ataque preferencial nos contornos dos grãos, associado a tensões residuais e/ou de serviço, levam a uma fissuração intergranular. Contudo, a formação de pites não é uma condição necessária para a nucleação de fissuras. A corrosão sob tensão pode ocorrer para potenciais inferiores ao potencial de pite (veja na subseção 10.1.5).

Um material pode ser mais suscetível à corrosão sob tensão em mais do que uma faixa de potenciais. A Figura 10.2c mostra duas faixas de potenciais do material, passivo-ativo (F3) e passivo-transpassivo (F4), onde a suscetibilidade à fissuração sob tensão é maior. É o caso de aços inoxidáveis em meios aquosos (veja na Figura 10.30). O maior risco de corrosão sob tensão é quando o potencial de corrosão do material passivado ou o potencial aplicado está próximo do potencial de ativação/passivação (faixa de potenciais F3) ou em torno do potencial de transpassivação (faixa de potenciais F4).

As faixas de potenciais F1 a F4 da Figura 10.2 apresentam como característica comum uma faixa de potenciais críticos onde o material pode facilmente passar do estado passivo ao estado ativo e *vice-versa*. Na prática, a corrosão sob tensão é favorecida, então, quando o potencial de corrosão (E_{cor}) se situa em uma das faixas de potenciais críticos das Figuras 10.2a a 10.2c, ou quando o ensaio de corrosão sob tensão é realizado com a aplicação de um potencial anódico dentro da faixa de potenciais F1, F2, F3 ou F4 da Figura 10.2 de acordo com a curva de polarização anódica correspondente do sistema eletrodo-eletrólito.

Para sistemas suscetíveis à corrosão sob tensão induzida por hidrogênio, a fissuração é favorecida com a aplicação de um potencial catódico em meios onde há reação de redução de hidrogênio na superfície metálica. Portanto, o uso de proteção catódica em aços suscetíveis à fragilização por hidrogênio favorece a fissuração sob tensão induzida por hidrogênio em meios deaerados ou em meios com pH inferior a 4, pois em meios aerados com pH acima de

aproximadamente 4 a reação de redução é do oxigênio dissolvido no eletrólito. Tendo em vista que o pH de solos ou de águas naturais da superfície da terra, ou de águas subterrâneas, normalmente é maior que 4, a corrosão sob tensão de aços, induzida por hidrogênio nesses meios naturais, ocorre quando o aço se encontra em locais deaerados.

10.1.2.2. Influência da temperatura

O aumento da temperatura tende a aumentar a suscetibilidade à corrosão sob tensão. Por um lado, ela tende a aumentar o potencial de passivação dos materiais, e por outro lado, ela diminui a estabilidade do filme passivo em presença de ânions agressivos, restringindo a estabilidade do filme em uma faixa menor de potenciais. Assim, um material com potencial de corrosão dentro da faixa de potenciais de estabilidade do filme passivo à temperatura ambiente pode apresentar um potencial de corrosão em uma das faixas de potenciais críticos das Figuras 10.2a a 10.2c para temperatura do eletrólito acima da temperatura ambiente.

No caso de ligas de alumínio existe a possibilidade de um envelhecimento (precipitação) em temperaturas relativamente baixas. A precipitação, mesmo sendo lenta, pode provocar a sensitização do material com o tempo, deixando o material suscetível à corrosão sob tensão intergranular.

Quando a corrosão sob tensão é induzida por hidrogênio, um aumento na temperatura pode favorecer significativamente a difusão do hidrogênio atômico, e no caso da corrosão sob tensão pelo mecanismo de mobilidade de superfície (veja na subseção 10.1.5 – grupo (3)), o aumento na temperatura pode aumentar significativamente a difusão de lacunas na superfície metálica.

10.1.3. Características da ruptura provocada pela corrosão sob tensão

A característica básica da ruptura de um material metálico dúctil por esforço mecânico é a formação e coalescência de microcavidades por deformação plástica. Uma ruptura/fratura por deformação plástica é chamada de ruptura/fratura dúctil. Normalmente as microcavidades se formam nos contornos dos grãos e na interseção dos planos de escorregamento. Na corrosão sob tensão a ruptura de um material metálico dúctil apresenta características bem distintas. Ela ocorre pela nucleação e propagação de uma ou mais fissuras. A fissuração inicia na superfície do material e se propaga perpendicularmente à direção da tensão de tração para solicitação mecânica de tração.

A Figura 10.3 mostra imagens, realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das fissuras formadas durante os ensaios de corrosão sob tensão em solução de MgCl_2 42% em massa a 143 °C [7]. Os ensaios foram realizados em corpos de prova de aço inoxidável austenítico AISI 321, previamente entalhados, com uma tensão de tração constante (σ) a 90° da direção do entalhe (Figura 10.3a) ou a 45° da direção do entalhe (Figura 10.3b). Pode-se observar que a fissuração avança por um caminho principal, perpendicularmente à direção da tensão de tração, e geralmente apresenta ramificações e/ou pequenas fissuras (algumas ou várias)

nas proximidades da fissura principal. Fissuração com nenhuma ou poucas ramificações é uma característica da ruptura transgranular induzida por hidrogênio.

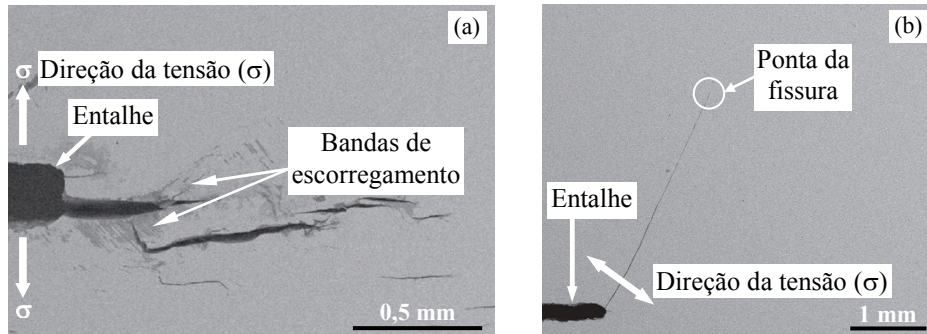


Figura 10.3. Imagens realizadas por MEV mostrando a propagação das fissuras em função da direção da tensão de tração (σ) em amostras previamente entalhadas de aço inoxidável austenítico AISI 321: ensaio de 6 horas com tensão de tração de 48 MPa a 90° da direção do entalhe (a) e ensaio de 13 horas com tensão de tração de 27 MPa a 45° da direção do entalhe (b). Ensaio realizado em solução de MgCl_2 42% em massa a 143 °C [7].

A fissuração segue um caminho microscópico pelos contornos dos grãos (Figura 10.4) ou através dos grãos (Figura 10.5) levando a uma fratura intergranular ou transgranular, respectivamente. Em determinadas situações a fratura intergranular pode conter uma determinada fração de fratura transgranular e *vice-versa*. Fraturas mistas (intergranular e transgranular) são menos frequentes, mas podem acontecer, dependendo do material e das condições de ensaio/serviço. A fissuração transgranular normalmente ocorre através de planos cristalográficos de baixos índices tais como $\{100\}$ e $\{110\}$ [7].

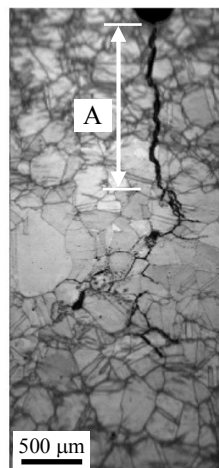


Figura 10.4. Imagem realizada por microscopia eletrônica da seção longitudinal polida de um corpo de prova de aço inoxidável austenítico 316NG, pré-fissurado por fadiga (fissura A), mostrando a fissuração intergranular ocorrida durante o ensaio de corrosão sob tensão em água pura contendo traços de oxigênio dissolvido. O ensaio foi realizado a 288 °C com um fator de intensidade de tensão (K_I) de $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [11].

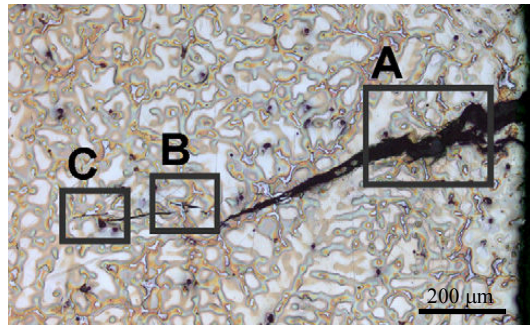


Figura 10.5. Imagem realizada por microscopia óptica mostrando a fissuração transgranular em um corpo de prova de uma liga de magnésio (AZ91), pré-fragilizado por hidrogênio. O ensaio de corrosão sob tensão foi realizado em água pura por meio do ensaio de tração com uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [23].

O modo de ruptura mais comum na corrosão sob tensão é a intergranular, principalmente nos aços inoxidáveis e nas ligas à base de alumínio. As principais causas da ruptura intergranular desses materiais são a presença de microsegregações nos contornos dos grãos e os tratamentos térmicos ou termomecânicos que resultam em uma precipitação preferencial nos contornos dos grãos.

Nos aços inoxidáveis austeníticos usados em centrais nucleares a corrosão sob tensão intergranular também pode estar relacionada com a criação de defeitos pela radiação, principalmente discordâncias nos contornos dos grãos, quando os materiais são expostos aos elementos radioativos [22]. A corrosão intergranular é a origem mais provável da corrosão sob tensão intergranular desses materiais.

A fissuração provocada pela corrosão sob tensão é caracterizada por uma ruptura/fratura do tipo frágil, independentemente do modo de ruptura (intergranular/transgranular) ou da ductilidade inicial do material metálico. As Figuras 10.6 a 10.8 mostram exemplos de fratura intergranular, transgranular e mista após ensaios de corrosão sob tensão, respectivamente. Pode-se observar que a ruptura ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica. No caminho onde passa a fissura praticamente não há deformação plástica. A ruptura intergranular (Figura 10.6) parece acontecer por decoesão intergranular enquanto que a ruptura transgranular (Figura 10.7) ocorre por clivagem ou quase clivagem, semelhante à ruptura somente por esforço mecânico em materiais frágeis.

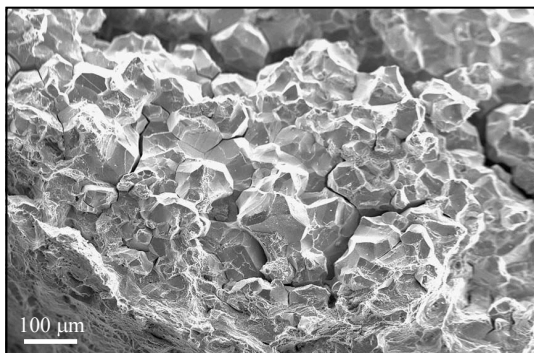


Figura 10.6. Imagem realizada por MEV da superfície de fratura de um aço inoxidável de alta resistência mecânica (Fe - 25% Ni - 15% Cr (% em massa)) mostrando a fratura intergranular devida à corrosão sob tensão intergranular em água pura, contendo H_2 dissolvido. O ensaio foi realizado em uma autoclave à temperatura de 289°C e pressão de 151 bar com uma tensão de tração de 78,6% da tensão de escoamento [24].

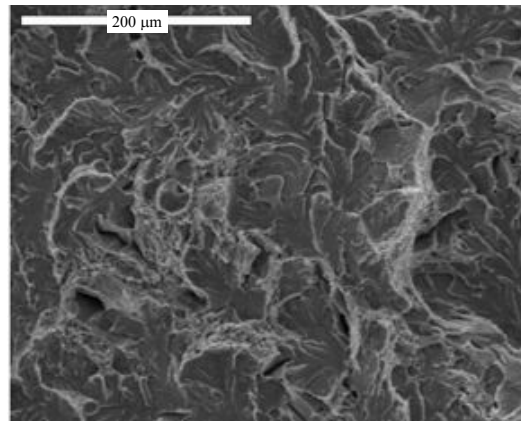


Figura 10.7. Imagem realizada por MEV da superfície de fratura de um corpo de prova pré-entalhado de aço perlítico modificado mostrando a fratura transgranular por corrosão sob tensão em solução de bicarbonato de sódio. O ensaio foi realizado com polarização anódica e com tensão de tração de 80% da tensão de escoamento [25].

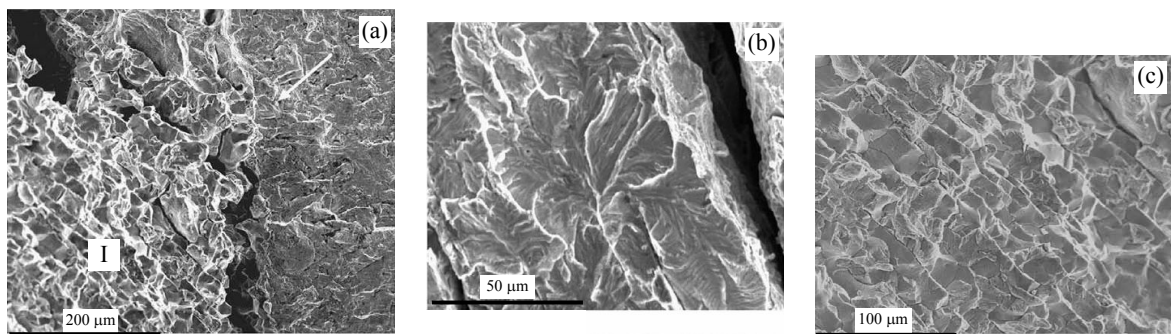


Figura 10.8. Imagens realizadas por MEV da superfície de fratura de um corpo de prova pré-fissurado de aço inoxidável AISI 304 mostrando a fratura mista por corrosão sob tensão em solução de MgCl_2 42% em massa a 154°C para $K_I = 20,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Região com fratura transgranular indicada pela flecha (a) e ampliações mostrando fratura transgranular (b) e intergranular da região I da Figura 10.8a (c) [8].

10.1.4. Nucleação e propagação das fissuras

A corrosão sob tensão é um processo de fissuração que pode levar à fratura (corrosão sob tensão fraturante) ou não (corrosão sob tensão não fraturante) do material. Na primeira situação, a fissura principal (mais profunda) se propaga até um comprimento (avanço efetivo) crítico a partir do qual ocorre a ruptura instantânea do restante do material, e na segunda situação, a propagação da(s) fissura(s) pára antes de atingir o comprimento crítico e, portanto, não há fratura do material.

A corrosão sob tensão pode ser dividida em dois estágios: nucleação e propagação da(s) fissura(s), sendo que a nucleação inclui um período de incubação, que é o tempo mínimo necessário antes do início da formação da(s) fissura(s). O tempo de nucleação de uma fissura corresponde ao período de tempo necessário para geração ou formação da fissura até um tamanho crítico necessário para se tornar estável (que permita sua propagação).

10.1.4.1. Nucleação das fissuras

O tempo necessário para a nucleação de uma fissura depende da tensão (ou deformação), do meio, do material e de seu estado de superfície, e do mecanismo global de nucleação e propagação da fissura. Pontos de concentração de tensão são locais propícios para a nucleação e a propagação de fissuras. Pontos de concentração de tensão podem ser gerados por gradientes de tensões residuais, pela corrosão localizada (veja no Capítulo 9), geometria do material e irregularidades ou defeitos (riscos, porosidades, dobras, microfissuras, etc.) presentes na superfície metálica quando o material é solicitado por esforços mecânicos.

A corrosão localizada pode criar defeitos ou aumentar o tamanho de defeitos preexistentes na superfície metálica, gerando ou modificando a concentração de tensão nos locais atacados. Quanto maior o tamanho e mais pontiagudo for o fundo (ponta) do defeito, maior é a intensidade da tensão na ponta do defeito. A dissolução metálica pode arredondar a ponta (fundo) do defeito e diminuir a intensidade da tensão na ponta do defeito. Por outro lado, o aumento da profundidade do defeito pela corrosão, aumenta a intensidade da tensão na ponta do defeito do material tensionado.

A Figura 10.9 mostra um exemplo prático de local de concentração de tensão, criado/alterado pela corrosão, suscetível à nucleação e propagação de fissuras. A corrosão localizada formou um pite na superfície externa de um gasoduto enterrado de aço API 5L X60, favorecendo a nucleação de fissuras no fundo do pite [26]. As tensões na tubulação podem ser residuais e/ou provenientes de esforços provocados pelo solo ou raízes de árvores.

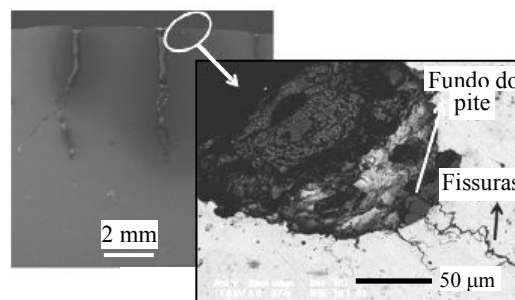


Figura 10.9. Imagens realizadas por MEV mostrando as fissuras formadas no fundo de um pite em uma tubulação de gás enterrada, fabricada em aço API 5L X60 [26].

Defeitos na superfície metálica também podem ser criados em materiais com superfície fragilizada por hidrogênio, no momento em que o material é solicitado por um esforço mecânico. A fragilização pode ocorrer durante tratamentos químicos ou eletrolíticos de superfície tais como limpeza, decapagem, fosfatização, eletrodeposição, etc. Quando o material é submetido a um esforço mecânico, pode haver a formação de microfissuras na superfície do material devido à fragilização por hidrogênio.

Todos esses locais de concentração de tensão constituem caminhos suscetíveis à fissuração sob tensão induzida pelo meio. Por causa dos múltiplos caminhos de nucleação

possíveis e da influência do meio é muito difícil prever o tempo de início da fissuração.

Turnbull *et al.* [27] estudaram a influência de tensões residuais oriundas de acabamentos de superfície do material na nucleação das fissuras. Amostras de aço inoxidável AISI 304 foram inicialmente homogeneizadas por tratamento térmico, e depois foram desbastadas, lixadas ou polidas. Em seguida, as amostras foram submetidas a um ensaio de flexão com deformação constante (em torno do limite de elasticidade) em solução metanólica de MgCl_2 ($5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $10 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a 60°C e 45% de umidade relativa. Os autores observaram que a densidade de pites é influenciada pelo acabamento de superfície (tensões residuais) e que a maioria das fissuras observadas estava associada à formação de pites. Embora a ruptura mecânica do filme passivo possa dar origem à nucleação de um pite, na corrosão sob tensão as evidências científicas mostram que os pites é que são precursores das fissuras [27,28]. As fissuras podem se formar tanto no fundo quanto na boca (entrada) do pite (no nível da superfície externa do material) [27]. Os autores também observaram que a fissuração é influenciada pelas tensões residuais, principalmente em locais de maior deformação plástica.

A Figura 10.10 é de uma seção longitudinal polida de um corpo de prova mostrando uma região próxima da superfície com maior deformação plástica nas proximidades de contornos de grãos devido ao acabamento de superfície. As linhas escuras e paralelas que emergem da superfície do material (parte inferior da imagem) são de planos de escorregamento, formados devido à deformação plástica. Chama-se de **banda de escorregamento** o conjunto de planos paralelos de escorregamento. Pode-se observar que a fissura formada na superfície do material se situa em um plano de escorregamento próximo a um contorno de grão. A direção de propagação das fissuras não depende somente da direção da tensão provocada pelo esforço mecânico externo, mas também da direção e sentido das tensões residuais que estão na superfície e logo abaixo da superfície.

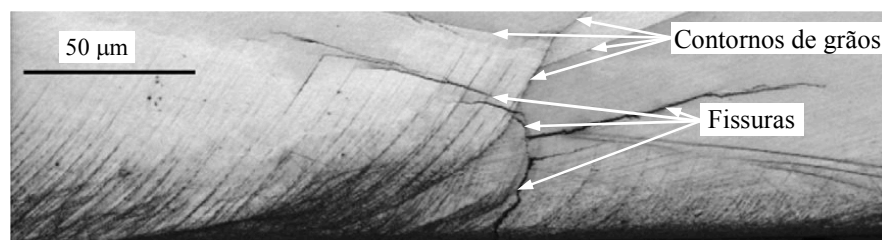


Figura 10.10. Imagem realizada por microscopia eletrônica da seção longitudinal polida de um corpo de prova de aço inoxidável AISI 304 mostrando a deformação plástica devida ao acabamento de superfície e as fissuras formadas nas proximidades dos contornos de grãos durante o ensaio de corrosão sob tensão [27].

Os estudos de Turnbull *et al.* [27], entre outros, mostram que os processos de preparação e conformação mecânica a frio deixam os aços inoxidáveis mais suscetíveis à corrosão por pites em meios contendo ânions agressivos. Por consequência, os pites formados e as tensões residuais de tração favorecem a corrosão sob tensão.

O modo de fissuração sob tensão de aços inoxidáveis em meios contendo cloreto não

muda para conformação mecânica com baixo grau de deformação plástica [11,29]. A fissuração sob tensão do aço inoxidável AISI 304 induzida por meios contendo cloreto é intergranular quando o grau (porcentagem) de deformação plástica é igual ou inferior a 10% e transgranular quando o grau de deformação plástica é superior a 30% [29]. Para graus de deformação plástica entre 10% e 30% a fissuração é mista (intergranular e transgranular).

Nos processos industriais de conformação mecânica a deformação plástica não é homogênea, gerando gradientes de tensões residuais. Se não for realizado nenhum tratamento térmico de homogeneização, os locais da superfície de maior tensão residual de tração são os pontos mais suscetíveis à corrosão sob tensão, com ou sem solicitação mecânica externa de tração.

As tensões operacionais de tração aliadas a tensões residuais de tração deixam os materiais mais suscetíveis à corrosão sob tensão, pois elas se somam. Por outro lado, tensões residuais de compressão tais como aquelas criadas pelo jateamento mecânico ou pelas ondas de choque por *laser* (*laser shock processing* ou *laser peening*) [30] deixam o material, solicitado em serviço por tração, menos suscetível à corrosão sob tensão porque as tensões residuais de compressão geradas pelo tratamento de superfície se opõem às tensões operacionais de tração. A tensão de tração resultante na superfície do material é, então, menor em presença de tensões residuais de compressão do que na ausência delas. O tratamento por *laser* também provoca um refinamento dos grãos na superfície metálica, melhorando ainda mais a resistência à corrosão sob tensão [30].

10.1.4.2. Fator de intensidade de tensão (K)

De acordo com a teoria da mecânica da fratura, inicialmente desenvolvida por Griffith, os defeitos presentes no material atuam como pontos de concentração de tensão, favorecendo a ruptura do material por solicitação mecânica. Um defeito na superfície metálica pode ser representado por um entalhe/fissura, como ilustrado na Figura 10.11a. O entalhe/fissura é usado para simular um defeito que gera concentração de tensão quando o material é solicitado mecanicamente. No caso da Figura 10.11, a tensão no defeito é de tração (σ). A Figura 10.11a mostra o perfil da intensidade da tensão na frente da ponta do defeito (σ_y). Ela é maior na ponta do defeito e diminui até se tornar constante com a distância (x) à frente dele.

A intensidade da tensão na ponta de um defeito pode ser quantificada por meio do fator de intensidade de tensão (K). Para os ensaios de tenacidade à fratura em materiais metálicos foram padronizados corpos de prova entalhados e fissurados. Portanto, considera-se uma fissura como defeito preexistente para estudar a tenacidade à fratura de materiais metálicos. Os corpos de prova são entalhados e, em seguida, fissurados por meio de um pré-ensaio de fadiga.

A propagação de uma fissura somente ocorre quando o fator de intensidade de tensão na ponta da fissura ultrapassa um valor limite (ou limiar), chamado de fator de intensidade de tensão limite (K_L), que é característico de cada material. A propagação de uma fissura pode ocorrer por solicitação de tração e/ou de cisalhamento. O valor de K limite ($K = K_L$) depende, então, do tipo de solicitação no defeito. Para o caso da Figura 10.11, o defeito está sendo

solicitado por tração e a sollicitação mecânica é chamada de modo *I* (tração). Dessa forma, o fator de intensidade de tensão para sollicitação de tração (em modo *I*) é representado por K_I .

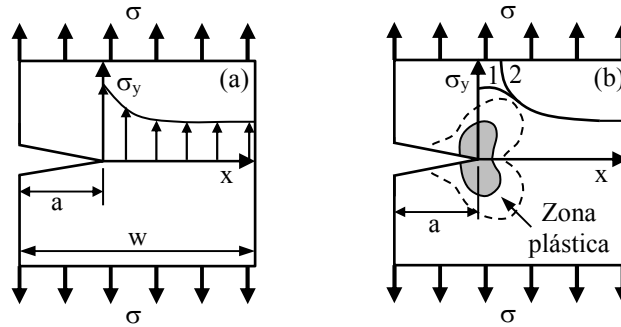


Figura 10.11. Concentração de tensão devida a um defeito na superfície metálica. Deformação elástica (a) e deformação elástica mais plástica na ponta do defeito quando $\sigma_y \geq \sigma_{esc}$ (tensão de escoamento) na ponta do defeito (b). Perfil da intensidade da tensão na frente da ponta do defeito em presença (1) ou ausência (2) de deformação plástica na ponta do defeito (b). A parte sombreada representa a região de maior deformação plástica e a linha tracejada representa o limite da zona plástica.

De acordo com a teoria da mecânica da fratura, para sollicitação em modo *I* e para a condição de deformação plana (Figura 10.11a), a tensão de tração na frente da ponta da fissura, σ_y , em função da distância x a partir da ponta da fissura, é diretamente proporcional (\propto) ao fator de intensidade de tensão na ponta da fissura (K_I), que por sua vez é diretamente proporcional à tensão na fissura (σ) e à raiz quadrada do comprimento da fissura (a), todos inversamente proporcionais à raiz quadrada de x :

$$\sigma_y \propto \frac{K_I}{\sqrt{x}} \propto \frac{\sigma \sqrt{a}}{\sqrt{x}} \quad (10.1)$$

Em materiais metálicos dúcteis ocorre deformação plástica microscópica na região da ponta do defeito quando σ_y ultrapassa a tensão (limite) de escoamento do material (σ_{esc}) (Figura 10.11b). O tamanho e a geometria da zona plástica dependem da tensão σ no defeito, do material e da geometria do corpo de prova para um mesmo tipo de defeito. A deformação plástica nada mais é do que um escorregamento de planos atômicos ou deslocamento de discordâncias nos planos de escorregamento. As discordâncias são defeitos de empilhamento atômico que se deslocam em determinados planos cristalinos chamados de planos de escorregamento durante a deformação plástica (veja na Figura 10.3). As discordâncias se deslocam por ruptura passo a passo da ligação metálica que está à sua frente. A própria deformação plástica gera discordâncias aumentando a densidade desses defeitos durante a deformação plástica.

De acordo com a Equação 10.1, a deformação plástica microscópica na ponta da fissura depende somente da tensão na fissura (σ) e da profundidade (comprimento) da fissura (a), para

um mesmo material e tipo de corpo de prova pré-fissurado.

Devido à concentração de tensão, a deformação plástica microscópica na ponta do defeito ocorre antes da deformação plástica macroscópica do material. Quanto menor é a zona plástica, maior é a intensidade da tensão na ponta do defeito e, portanto, mais fácil é a ruptura local do material. Os materiais frágeis ou fragilizados na região do defeito apresentam alta concentração de tensão na ponta do defeito, porque apresentam pouca ou nenhuma deformação plástica.

A Figura 10.11b mostra a distribuição da tensão na frente da ponta do defeito em presença (1) ou ausência (2) de uma zona de deformação plástica. Em materiais dúcteis, a formação de uma zona de deformação plástica limita o valor da intensidade da tensão (σ_y) na ponta do defeito (caso 1), pois ela delimita o valor de x na Equação 10.1. Já os materiais frágeis (ou fragilizados) não têm deformação plástica (ou muito pouca) e a intensidade da tensão aumenta exponencialmente em direção à origem da coordenada x da Figura 10.11b (caso 2).

Em qualquer situação, a taxa instantânea de propagação da fissura aumenta com o aumento de K_I para $K_I > K_{IL}$ até quando o fator de intensidade de tensão na ponta da fissura atinge um valor crítico, K_C (fator de intensidade de tensão crítico) – K_{IC} para sollicitação em modo I , onde ocorre a ruptura instantânea do restante do material (Figura 10.12). O K_C é uma propriedade mecânica e está diretamente relacionado com a tenacidade à fratura do material.

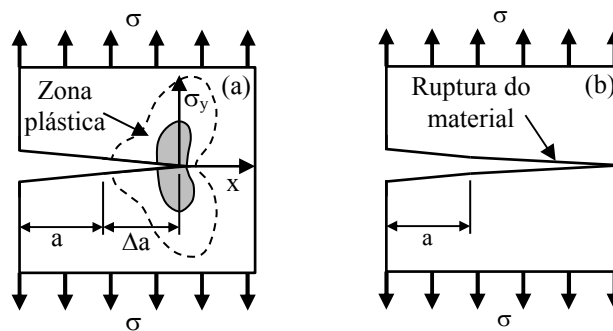


Figura 10.12. Propagação da fissura em um material metálico dúctil para $K_I > K_{IL}$ (a), e ruptura instantânea quando $K_I \geq K_{IC}$ (b).

Em materiais metálicos dúcteis a propagação da fissura é intermitente (passo a passo). Entre um passo e outro, a fissura se propaga instantaneamente através da zona de deformação plástica e pára, iniciando, em seguida, um novo ciclo de deformação plástica e ruptura localizada (Figura 10.12a). A fissura avança dessa forma até quando o fator de intensidade de tensão atinge o valor crítico ($K_I = K_{IC}$), onde a fissura se propaga instantaneamente até a ruptura total do material (Figura 10.12b). Em materiais frágeis ou que têm deformação plástica desprezível a taxa instantânea de propagação da fissura aumenta muito rapidamente com o aumento do fator de intensidade de tensão na ponta da fissura para $K_I > K_{IL}$ e rompe repentinamente quando $K_I \geq K_{IC}$.

Chama-se de fator de intensidade de tensão limite para a corrosão sob tensão em modo I ($K_{IL,CST}$) o fator de intensidade de tensão limite em modo I de materiais suscetíveis à corrosão sob tensão. A fissuração induzida pelo meio ocorre para um fator de intensidade de tensão limite inferior àquele do mesmo material em um meio inerte (K_{IL}) ($K_{IL,CST} < K_{IL}$ – modo I).

A fissuração induzida pelo meio pode ocorrer sem deformação plástica na ponta da fissura, mesmo em materiais inicialmente dúcteis. Os ensaios experimentais de tenacidade à fratura permitem avaliar o efeito do meio no fator de intensidade de tensão limite. A fissuração induzida pelo meio inicia quando $K_I > K_{IL,CST}$, sendo que $K_{IL,CST} < K_{IL}$. A causa desta diferença no comportamento mecânico é o efeito do meio, mas como isso acontece é assunto de muitas publicações e discussões pela comunidade científica. O objetivo dos estudos sobre os mecanismos de corrosão sob tensão é entender como ocorre essa degradação nas propriedades mecânicas dos materiais e como é possível mantê-la sob controle.

10.1.5. Mecanismos de fissuração sob tensão induzida por meios aquosos

Os mecanismos de corrosão sob tensão são estudados a muitas décadas e durante todo esse tempo muitos modelos têm sido propostos para explicar os mecanismos de nucleação e de propagação das fissuras. Todos os modelos teóricos propostos desafiaram as controvérsias e as observações práticas e somente uma fração deles é considerada relevante. Embora ainda existam dúvidas sobre esses mecanismos, eles conseguem explicar várias situações observadas na prática. Porém, nenhum deles consegue prever o fenômeno de fissuração e também nenhum deles se aplica em todas as situações, pois o mecanismo de corrosão sob tensão depende do sistema material(suscetível)-meio-tensão.

Os mecanismos de fissuração sob tensão induzidos pelo meio de materiais metálicos podem ser resumidos em três grupos:

Grupo (1) – Fissuração sob tensão induzida por oxidação de metal na ponta do defeito/fissura - Existem basicamente três mecanismos de fissuração sob tensão relacionados com a dissolução/oxidação de metal. O primeiro deles é o da **dissolução ativa**, desenvolvido inicialmente por Parkins [31]. Esse mecanismo pode ser subdividido em dois mecanismos: dissolução ativa devida à corrosão, chamado de modelo de dissolução anódica (*anodic dissolution model*), e dissolução ativa devida ao mecanismo de ruptura do filme passivo por escorregamento de planos – modelo de escorregamento-dissolução (*slip-dissolution model*).

O modelo de **dissolução anódica** considera a existência de um caminho criado pela corrosão localizada, como é o caso da corrosão por pites ou intergranular. A corrosão mantém a ponta da fissura ativa e a fissuração segue o caminho da dissolução metálica induzida pela deformação microscópica na ponta da fissura.

O mecanismo de dissolução anódica na ponta da fissura faz com que a propagação da fissura seja contínua. A velocidade de propagação da fissura por meio desse mecanismo é proporcional à dissolução metálica na ponta da fissura [7]:

$$i(\sigma) = i_A \exp\left(\frac{M\sigma^2}{2E_pRT}\right) \quad (10.2)$$

onde M é a massa molar do metal, σ é a tensão de tração no defeito, E é o módulo de Young, ρ é a densidade do material, R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura em Kelvin e $i(\sigma)$ e i_A são as densidades de correntes anódicas com e sem a tensão de tração no defeito (σ), respectivamente.

O modelo de **escorregamento-dissolução** (*slip-dissolution model*) foi proposto para explicar a nucleação e a propagação de fissuras por dissolução de metal na ausência de um caminho criado pela corrosão localizada [31,32]. De acordo com o modelo, a deformação plástica do material metálico é a responsável pela ruptura local do filme passivo. A ruptura localizada do filme passivo expõe o metal diretamente ao meio dando início à nucleação e propagação da fissura (Figura 10.13a). As rupturas sucessivas do filme na ponta da fissura induzem uma dissolução continuada de metal fazendo a fissura avançar de acordo com o ciclo: (i) ruptura do filme, (ii) dissolução de metal, (iii) repassivação local, início de um novo ciclo (i).

O modelo de escorregamento-dissolução também pode ser aplicado para a nucleação de fissuras na fase de crescimento metastável dos pites formados pela corrosão, quando eles podem se repassivar. A ruptura do filme por deformação plástica no fundo do pite facilitaria o seu crescimento estável. Assim, a corrosão sob tensão pode ter início em um potencial inferior àquele do potencial de pite estável na ausência de tensão.

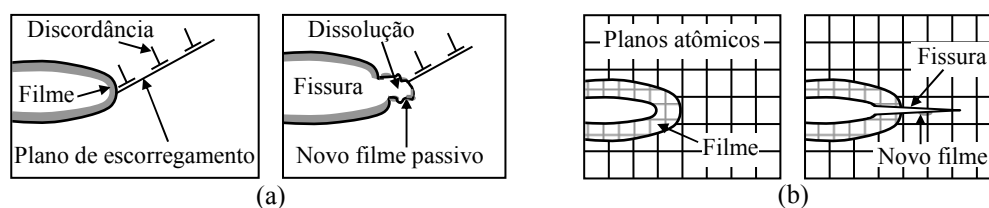


Figura 10.13. Propagação da fissura pelo mecanismo de escorregamento-dissolução (a) e pelo mecanismo de clivagem induzida pela ruptura do filme (b).

Nos dois modelos, a fissuração pode se propagar por dissolução ativa de metal na ponta da fissura. Contudo, na segunda situação há a necessidade de deformação plástica do material na ponta da fissura para romper o filme passivo. Na primeira situação sabe-se que a deformação plástica induz a dissolução de metal, mas ainda não se tem comprovação científica se a deformação plástica é uma condição necessária ou não. A deformação elástica somente tem influência na dissolução se ela provocar algum grau de instabilidade atômica na ponta do defeito/fissura. A deformação elástica, principalmente nas proximidades do limite de elasticidade do material, dilata a malha cristalina. Essa dilatação tende a enfraquecer as ligações atômicas e pode deixar os átomos mais suscetíveis à dissolução.

O terceiro mecanismo, chamado de **clivagem induzida pelo filme** (*Film-induced cleavage*), tem sido proposto para explicar a ruptura descontínua (passo a passo) de materiais passivados [33]. Neste modelo, assume-se que a fissura inicia/avança por ruptura frágil do filme que induz a ruptura por clivagem de ligações interatômicas do metal adjacente ao filme, no local de ruptura do filme, expondo uma nova área do metal diretamente ao meio (Figura 10.13b). Produtos de corrosão insolúveis se formam novamente sobre o metal exposto diretamente ao

meio, repetindo o ciclo de ruptura e formação do filme na nova área exposta do metal fazendo com que o processo de fissuração seja intermitente/descontínuo (passo a passo).

Grupo (2) – Fissuração sob tensão induzida/influenciada por hidrogênio – Em meios aquosos o hidrogênio atômico (H) pode se formar pela reação de redução de cátions de hidrogênio em meios ácidos deaerados ou em meios aerados com pH inferior a aproximadamente 4 (Reação 10.3). A reação de redução do hidrogênio da água em meios neutros ou básicos não aerados/deaerados (Reação 10.4) pode ocorrer por meio da aplicação de um potencial catódico ou quando o potencial de corrosão do material é menor (menos nobre) do que o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio no meio aquoso.



A reação de redução ocorre na superfície do material metálico e o hidrogênio atômico adsorvido (H) pode se difundir para dentro do material ou formar H_2 . As moléculas de H_2 formam bolhas de hidrogênio que crescem e se desprendem da superfície do material metálico.

A dissolução de espécies ácidas em meios aquosos não aerados/deaerados provoca uma despolarização catódica, viabilizando ou favorecendo a formação de hidrogênio atômico na superfície de materiais em contato com esses meios. A corrosão sob tensão de aços em águas geotérmicas e de poços de petróleo e de gás é atribuída ao hidrogênio proveniente principalmente da dissolução de CO_2 e/ou de H_2S no meio aquoso (veja nas subseções 12.2.3.2 a 12.2.3.4).

O hidrogênio dissolvido no material metálico interfere nos mecanismos de deformação plástica, alterando o comportamento do material na região situada à frente da ponta do defeito/fissura. Brocks *et al.* [5] fizeram uma simulação por elementos finitos do efeito do hidrogênio dissolvido na deformação plástica do aço estrutural de designação alemã FeE 690T. Eles usaram um corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração (ASTM E 399) para simular a influência do hidrogênio na deformação plástica na região da ponta da fissura (zona plástica) por solicitação mecânica em modo I. A influência do hidrogênio na zona plástica pode ser observada na Figura 10.14 onde estão apresentados os isocontornos de deformação plástica obtida por elementos finitos, sem a presença de hidrogênio (Figura 10.14a) e com a presença de hidrogênio dissolvido no aço por difusão (Figura 10.14b) [5]. O maior contorno delimita a extensão da zona plástica. Em presença de hidrogênio dissolvido no aço (Figura 10.14b), a extensão da zona plástica diminui quando comparada com aquela do aço sem hidrogênio dissolvido (Figura 10.14a), para o mesmo avanço da fissura ($\Delta a = x_2 - x_1$) em ambos os casos, mostrando que houve fragilização pelo hidrogênio dissolvido (*hydrogen embrittlement* – HE).

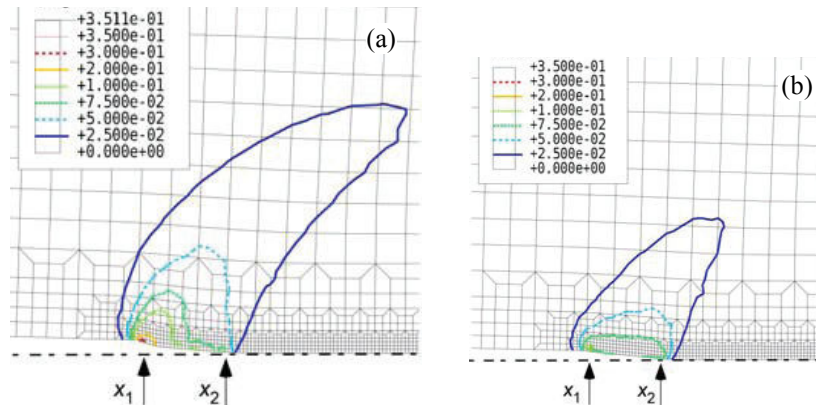


Figura 10.14. Simulação por elementos finitos da deformação plástica na região adjacente à ponta da fissura para sollicitação mecânica em modo *I* em um corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração de aço FeE 690T. Isocontornos de deformação plástica na ausência (a) e na presença (b) de hidrogênio dissolvido no aço: x_1 é a posição inicial da ponta da fissura e x_2 é a posição da ponta da fissura após avanço de 1,5 mm ($\Delta a = 1,5$ mm) [5].

Existem vários mecanismos que foram propostos para explicar a fissuração sob tensão induzida por hidrogênio (*hydrogen-induced stress cracking - HISC*). Os principais mecanismos propostos são os seguintes: decoesão atômica induzida por hidrogênio, aumento da plasticidade localizada devido ao hidrogênio, emissão de linhas de discordâncias induzida por hidrogênio adsorvido, fragilização por hidretos ou fratura através de precipitados de hidreto.

Decoesão atômica induzida por hidrogênio (*Hydrogen-induced decohesion* ou *Hydrogen-enhanced decohesion – HEDE*) – O mecanismo considera que o hidrogênio que se dissolve na região de concentração de tensão dilata a malha cristalina da matriz metálica e causa um enfraquecimento das ligações atômicas [34]. Consequentemente, a tensão necessária para iniciar ou propagar a fissura é menor em presença de hidrogênio dissolvido do que na ausência dele. O hidrogênio fica dissolvido em posição intersticial na estrutura cristalina e provoca uma ruptura plana (clivagem) entre os planos atômicos (Figura 10.15).

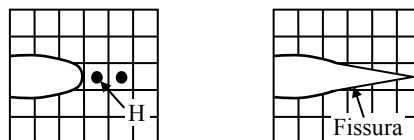


Figura 10.15. Propagação da fissura pelo mecanismo HEDE.

Tendo em vista a presença de defeitos planares (bidimensionais) nos materiais metálicos como, por exemplo, contornos de grãos e discordâncias, a dissolução de hidrogênio ocorre mais facilmente nos defeitos bidimensionais do que nos defeitos pontuais. Sendo assim, Troiano [35] e Oriani [36] postularam que a fissuração induzida por hidrogênio dissolvido ocorre pelos defeitos bidimensionais, pois são os locais mais suscetíveis à fragilização por hidrogênio.

Aumento da plasticidade localizada devido ao hidrogênio ou plasticidade localizada aumentada por hidrogênio (*Hydrogen-enhanced localised plasticity – HELP*) – Este mecanismo está baseado na suposição de que o hidrogênio dissolvido provoca um aumento na plasticidade em escala microscópica [37]. Louthan *et al.* [38] e Beachem [39] sugeriram que um acúmulo de hidrogênio na estrutura cristalina pode facilitar a mobilidade das discordâncias. O hidrogênio pode se acumular nas discordâncias formando o que se chama de nuvem/atmosfera atômica (de H) em torno das discordâncias. Durante a deformação plástica, as discordâncias móveis encontram obstáculos pelo caminho tais como precipitados e/ou discordâncias imóveis (paradas – que estão em outras direções). Esses obstáculos seriam ultrapassados mais facilmente pelas discordâncias móveis contendo a nuvem atômica de H, aumentando a deformação plástica. Um aumento na deformação plástica resulta em um aumento na coalescência de microcavidades. Quanto maior as microcavidades, maior é a concentração de tensão nesses defeitos e, por consequência, mais fácil é a ruptura localizada do material.

Emissão de linhas de discordâncias induzida por hidrogênio adsorvido (*Adsorption-induced dislocation emission – AIDE*) – Por este mecanismo a fissuração inicia e se propaga devido ao hidrogênio atômico adsorvido e não devido ao hidrogênio atômico dissolvido no material [40]. Este mecanismo sugere que o hidrogênio adsorvido na superfície e entre as primeiras camadas atômicas enfraquece as ligações interatômicas (como no mecanismo HEDE), facilitando a emissão (criação) de discordâncias na ponta do defeito/fissura (Figura 10.16a). A emissão dessas discordâncias na ponta do defeito/fissura provoca deformação plástica pelo deslocamento dessas discordâncias em planos de escorregamento alternados situados na frente da ponta do defeito/fissura, conforme mostra a Figura 10.16a. Nos pontos de interseção entre esses planos de escorregamento ocorre, então, a formação e coalescência de microcavidades levando à ruptura localizada do material através das microcavidades formadas à frente do defeito/fissura (Figura 10.16a). A propagação da fissura é intermitente (passo a passo), sendo que cada ciclo corresponde à adsorção de hidrogênio, emissão de discordâncias a partir da ponta da fissura, formação e coalescência de microcavidades por deformação plástica até a ruptura localizada do material, fazendo a fissura avançar um passo.

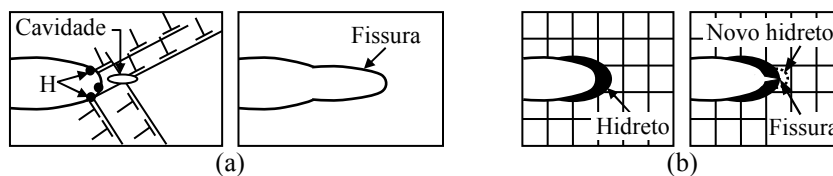


Figura 10.16. Propagação da fissura pelo mecanismo AIDE (a) e DHC (b).

Fragilização por hidretos ou Fratura através de precipitados de hidreto (*delayed hydride cracking - DHC*) – O hidrogênio atômico pode reagir com determinados metais e formar hidreto metálico. Neste caso, a iniciação e propagação da fissura em uma região de concentração de tensão ocorre passo a passo de acordo com o seguinte ciclo [40]: (i) difusão de hidrogênio atômico (H) adsorvido na superfície, (ii) precipitação de hidreto quando a concentração de H

ultrapassa o seu limite de solubilidade no material, (iii) fratura do hidreto (Figura 10.16b), novo ciclo a partir de (i).

A formação de hidreto em regiões de concentração de tensão tal como na ponta de um defeito/fissura favorece a iniciação/propagação da fissura por causa de sua fragilidade. A fratura ocorre através do hidreto formado na ponta do defeito/fissura, sendo que a tensão necessária para iniciar/propagar a fissura é menor em presença de hidreto do que na ausência dele.

Brocks *et al.* [5] mediram experimentalmente o avanço da fissura em um corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração de aço FeE 690T contendo hidrogênio dissolvido e depois simularam o avanço da fissura por elementos finitos considerando o avanço da fissura pelo mecanismo HEDE ou HELP. Os ensaios experimentais e a simulação foram feitos com três velocidades de tração: $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, $10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ e $100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Uma boa aproximação entre os resultados experimentais e simulados foi encontrada somente para o mecanismo HEDE com velocidade de $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ e para o mecanismo HELP com velocidade de $100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Os autores sugeriram que a inclusão dos dois mecanismos no modelo teórico permite prever com melhor precisão a fissuração sob tensão induzida por hidrogênio dissolvido.

Arnoux [24] fez uma simulação em nível atômico da corrosão intergranular entre dois cristais (grãos) de níquel contendo hidrogênio dissolvido no contorno dos grãos. Os cálculos mostraram que a força de tração entre os grãos devida à pressão do(s) produto(s) de corrosão formado(s) dentro da fissura provoca ruptura frágil no contorno dos grãos do níquel. O modelo teórico foi desenvolvido para simular a corrosão sob tensão intergranular de aços inoxidáveis usados em componentes de reatores nucleares que trabalham com água pressurizada a alta temperatura, contendo traços de $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiOH} + \text{H}_2$. Os resultados teóricos sugerem um mecanismo de corrosão intergranular que envolve quatro etapas, conforme mostra a Figura 10.17 [24]:

- (1) Transporte do oxidante através do(s) produto(s) de corrosão.
- (2) Crescimento do(s) produto(s) de corrosão submetendo a ponta da fissura a uma tensão de tração.
- (3) Ruptura intergranular induzida por hidrogênio (H) dissolvido na região adjacente à ponta da fissura – propagação da fissura com formação de um microvazio.
- (4) Penetração do oxidante para dentro da fissura aberta dando continuidade ao crescimento do(s) produto(s) de corrosão existente(s).
- (5) Novo ciclo a partir de (1).

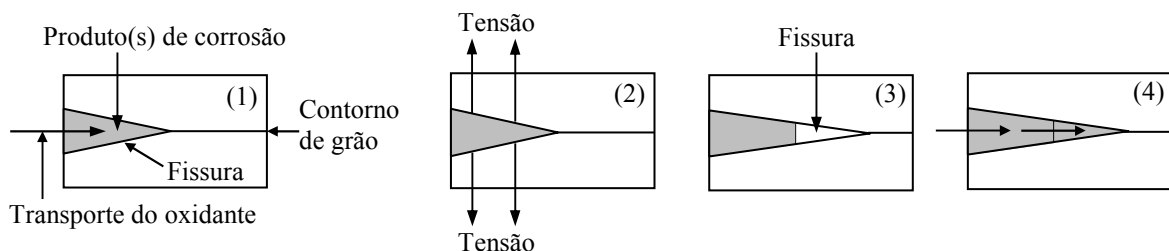


Figura 10.17. Mecanismo de propagação da fissura por formação de produto(s) de corrosão dentro da fissura associada com o hidrogênio dissolvido na região adjacente à ponta da fissura.

Arnoux [24] também fez ensaios de corrosão sob tensão com deformação constante de 10% em corpos de prova em forma de U de aço inoxidável (Fe - 25% Ni - 15% Cr (% em massa)) em condições similares ao da água do circuito primário de reatores nucleares e encontrou evidências condizentes com o modelo proposto de corrosão sob tensão. Os ensaios foram realizados por imersão dos corpos de prova em água de alta pureza, contendo H_2 dissolvido, em uma autoclave à temperatura de 289 °C e pressão de 151 bar.

A Figura 10.18 mostra uma fissura formada na frente da ponta de uma fissura contendo óxido(s) em um componente de aço inoxidável 316L que estava em contato com a água pressurizada do circuito primário de um reator nuclear. De acordo com o mecanismo proposto, a propagação da fissura é descontínua e ocorre por clivagem intergranular de ligações atômicas à frente da ponta da fissura. A ruptura ocorre pela pressão interna do(s) produto(s) de corrosão, induzida por hidrogênio dissolvido nos contornos de grãos do material.

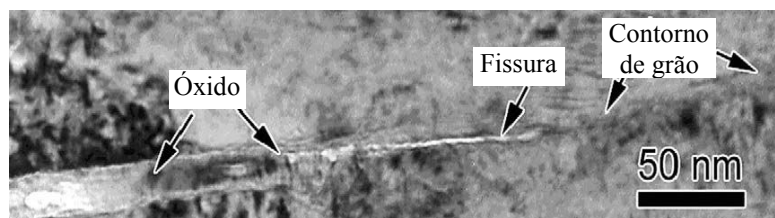


Figura 10.18. Imagem realizada por microscopia eletrônica de transmissão da ponta de uma fissura formada em um componente de aço inoxidável 316L que estava em contato com a água pressurizada do circuito primário de um reator nuclear [24].

Esses trabalhos mostram que a fissuração sob tensão induzida por hidrogênio pode ocorrer por um ou mais dos mecanismos propostos. A fissuração pode inclusive ocorrer pela combinação de mecanismos do grupo (1) e do grupo (2). A fissuração sob tensão de aços usados em oleodutos e gasodutos pode ocorrer pelos mecanismos de dissolução anódica e de fragilização por hidrogênio [3,4,41,42].

Grupo (3) – Fissuração sob tensão induzida pela mobilidade lacunar de superfície – Desenvolvido por Galvele [43], este mecanismo, chamado de mobilidade de superfície, está baseado na suposição de que a presença de contaminantes na superfície metálica, tais como produtos de corrosão, aumentam a mobilidade lacunar de superfície do material de acordo com os seguintes postulados:

Primeiro postulado: “o meio afeta o material metálico por meio de mudanças na autodifusividade de superfície do material.” Este postulado baseia-se em observações experimentais, onde foi constatado que os meios que aumentavam a mobilidade de superfície também eram responsáveis pela corrosão sob tensão.

Segundo postulado: “a temperatura na qual a corrosão sob tensão se manifesta é menor do que $0,5 \times T_m$ (T_m é a temperatura de fusão em Kelvin do material considerado).” A principal

consequência deste postulado é que a difusão pela estrutura (no interior) do material metálico pode ser desprezada.

Terceiro postulado: “somente as tensões elásticas são relevantes no processo de corrosão sob tensão.” Este postulado se baseia nas análises das superfícies de fratura onde foi observado que a deformação plástica é muito pequena ou desprezível, mesmo em materiais inicialmente dúcteis. De acordo com o autor [43], a deformação plástica é provavelmente importante no processo inicial da corrosão sob tensão, mas não é relevante, do ponto de vista do mecanismo, no processo de propagação da fissura.

Quarto postulado: “a corrosão sob tensão ocorre por captura de lacunas pela ponta da fissura” (Figura 10.19). “A captura de uma lacuna na ponta da fissura leva à propagação da fissura da ordem de uma distância interatômica e a um relaxamento parcial da malha cristalina tensionada.”

A fixação de lacunas na ponta da fissura, cuja estrutura cristalina está sob tensão, corresponde à etapa elementar do processo de corrosão sob tensão pelo mecanismo de mobilidade de superfície. A propagação da fissura ocorre pelo fluxo de lacunas para a ponta da fissura e não pela dissolução de metal na ponta da fissura. À medida que a fissura avança, devido à mobilidade de lacunas para a ponta da fissura, novas áreas metálicas são expostas ao meio. A interação do meio com a superfície interna da fissura constitui a fonte de lacunas (Figura 10.19). Assim, a velocidade de propagação da fissura é diretamente proporcional ao fluxo de lacunas para a ponta da fissura [43,44]:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp(\frac{\sigma a^3}{kT}) - 1] \quad (10.5)$$

onde V_p é a velocidade de propagação da fissura ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), D_s é o coeficiente de autodifusão da superfície metálica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), L é a distância de difusão das lacunas (em torno de 10^{-8} m), σ é a tensão de tração na fissura ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$), a é o tamanho do átomo (m), k é a constante de Boltzmann ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

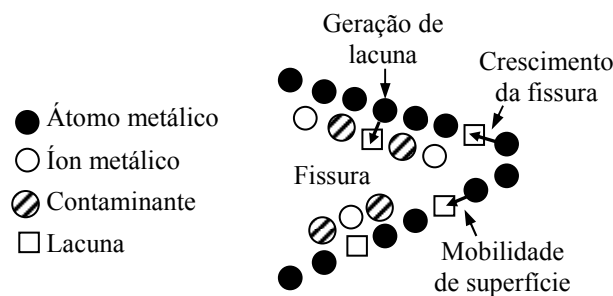


Figura 10.19. Ilustração do fluxo de lacunas da superfície metálica contaminada para a ponta da fissura.

O valor de D_s pode ser estimado em função do contaminante presente na superfície metálica de acordo com a seguinte equação [43]:

$$D_s = 740 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{30T_m}{RT}\right) + 0,014 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{13T_m}{RT}\right) \quad (10.6)$$

na qual R é a constante dos gases perfeitos ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T_m é a temperatura de fusão do contaminante (K).

Influência do hidrogênio dissolvido na estrutura metálica – sabe-se que o hidrogênio, quando presente na estrutura metálica, é capaz de interagir com as lacunas, pois elas atuam como sítios (locais) de fixação do hidrogênio. Por analogia com os átomos de carbono intersticiais que aumentam a autodifusão do ferro gama, Gibala [45] sugeriu que o hidrogênio, ao interagir com lacunas, também aumentaria a autodifusão do metal. Um efeito similar poderia ser esperado para a autodifusão de superfície. Contudo, mesmo assumindo um efeito similar, a presença de baixas concentrações de hidrogênio na estrutura do sólido induziria somente um aumento moderado no valor de D_s . Porém, pode-se encontrar concentrações mais elevadas de hidrogênio nas regiões deformadas elasticamente, como aquela à frente da ponta da fissura [45,46], onde o hidrogênio teria por efeito reduzir a energia de formação de lacunas, aumentando significativamente o valor de D_s . Para levar em consideração a influência do hidrogênio na velocidade de propagação de uma fissura, foi sugerida a seguinte modificação da Equação 10.5 [43,44]:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp(\frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{kT}) - 1] \quad (10.7)$$

onde α é um parâmetro adimensional que quantifica a diferença no grau de saturação de lacunas entre a região tensionada e a região isenta de tensão, ambas com hidrogênio dissolvido, e E_b é a energia de ligação do hidrogênio atômico com as lacunas do material metálico.

O valor de α depende da tensão e pode variar entre 0 e 1. A energia de ligação do hidrogênio (H) com monolacunas de níquel no níquel é de 0,43 eV. Para o ferro, o valor encontrado foi de 0,53 eV para a ligação do H com monolacunas de ferro e 0,71 eV para a ligação do H com pequenos aglomerados (*clusters*) de lacunas de ferro [47].

De acordo com a Equação 10.7, para $\alpha = 1$, a velocidade de propagação da fissura no níquel é de $2,2 \times 10^7$ vezes maior do que aquela para $\alpha = 0$, enquanto que no caso do ferro o incremento é da ordem de $1,1 \times 10^9$ vezes [43]. De acordo com a Equação 10.7, a velocidade de propagação da fissura no níquel ou no ferro é maior em presença de hidrogênio do que na ausência dele [43,44].

Sanchez *et al.* [25] determinaram experimentalmente e teoricamente a taxa média de propagação das fissuras em amostras de dois aços perlíticos após os ensaios de corrosão sob tensão. Corpos de prova circunferenciais para ensaio de tração foram usinados, revestidos com

resina e, em seguida, entalhados. Cada corpo de prova foi tracionado com tensão constante a 80% de sua tensão de escoamento, imerso em solução de bicarbonato de sódio 0,05 M à temperatura constante de 25 °C seguido da aplicação de potencial anódico constante durante 100 h. Em seguida, os corpos de prova foram removidos, secados e rompidos por tração em ar ambiente com baixa taxa de deformação para medir o avanço máximo da fissura ocorrida durante o ensaio de corrosão sob tensão em cada corpo de prova. A diferença de morfologia de fratura produzida durante o ensaio de corrosão sob tensão (fratura frágil) e durante o ensaio de tração em ar ambiente (fratura dúctil) permitiu visualizar a profundidade máxima de penetração que teve a fissura durante o ensaio de corrosão sob tensão. A parte fraturada por corrosão sob tensão deixou uma marca na superfície de fratura de cada corpo de prova devido à fratura frágil. Dessa forma, foi possível medir o comprimento (avanço) máximo das fissuras nos corpos de prova rompidos, por meio da microscopia eletrônica de varredura, possibilitando a determinação experimental da taxa média máxima de propagação da fissura durante a corrosão sob tensão em cada corpo de prova.

A velocidade de propagação da fissura em cada material também foi calculada com as Equações 10.5 a 10.7 considerando propagação em linha reta (taxa média de propagação) e a formação de óxidos de ferro (contaminantes) na superfície metálica. Os valores obtidos experimentalmente para os dois aços ficaram entre $1,24 \times 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $8,44 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e entre $1,11 \times 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $2,67 \times 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. Os valores calculados com a Equação 10.7, considerando a presença de hidrogênio dissolvido na região adjacente à ponta da fissura, para a hematita (Fe_2O_3) e/ou magnetita (Fe_3O_4) como contaminantes, ficaram próximos daqueles obtidos experimentalmente. Na ausência de hidrogênio, os valores calculados (Equação 10.5) foram menores e da ordem de $10^{-13} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $10^{-12} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para a formação de hematita e/ou de magnetita na superfície dos aços.

Uma das limitações do mecanismo de mobilidade de superfície é a falta de conhecimento atual da autodifusão de superfície dos metais contaminados. Outra limitação importante é a falta de comprovação experimental da validade do quarto postulado.

10.1.6. Ensaio de corrosão sob tensão em meios aquosos

Os ensaios de corrosão sob tensão são realizados com corpos de prova pré-fissurados ou não. Os corpos de prova pré-fissurados são usados para ensaios de tenacidade à fratura em materiais metálicos, ou compósitos à base de metal, na ausência ou presença de um meio corrosivo. Não deve-se confundir fissura com entalhe, o qual pode ser usado para favorecer e/ou localizar a fissuração em corpos de prova não fissurados.

Nos ensaios de corrosão sob tensão os corpos de prova são submetidos a uma carga constante ou deformação constante, ou a uma taxa de deformação constante ou velocidade de ensaio constante.

Para eliminar o encruamento devido à deformação plástica produzida durante a fabricação dos materiais e/ou preparação dos corpos de prova é necessário fazer um tratamento térmico de recozimento.

Os corpos de prova em forma de U são geralmente chapas retangulares dobradas 180° com um punção de ponta arredondada. Os corpos de prova dobrados por deformação plástica e livres de esforços externos contém somente deformação plástica e são usados para estudar a corrosão sob tensão somente com tensões residuais. Para ensaio com deformação plástica mais deformação elástica, ou somente com deformação elástica, o corpo de prova é preparado e, em seguida, é submetido a uma deformação constante por meio de um dispositivo tal como um parafuso fixado nas duas extremidades da chapa dobrada em U conforme mostra a Figura 10.20a.

Os ensaios de corrosão sob tensão também podem ser realizados com corpos de prova em forma de C. Eles podem ser facilmente obtidos de tubos de seção transversal circular ou retangular e submetidos a uma deformação constante por meio de um parafuso (Figuras 10.20b e 10.20c) ou a uma carga constante por meio de um parafuso e mola (Figura 10.20d). O estudo somente com deformação plástica pode ser realizado diretamente nos corpos de prova retirados dos tubos fabricados por conformação mecânica, sem a aplicação de esforço externo.

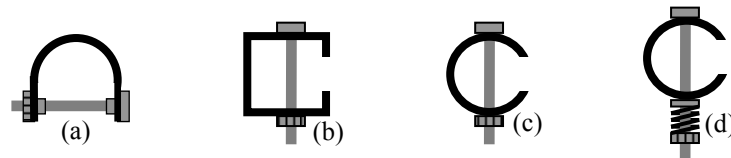


Figura 10.20. Corpos de prova utilizados para ensaios de corrosão sob tensão em forma de U (a) ou C (b, c, d) com deformação constante (a, b, c) ou com carga constante (d).

A fissuração sob tensão induzida pelo meio inicia na superfície da parte externa do corpo de prova, na linha de centro entre os dois pontos de apoio do esforço externo, onde a deformação é máxima. Nesse local pode-se fazer um pequeno entalhe antes do ensaio para localizar e/ou favorecer a fissuração. Isso pode facilitar os ensaios em situações onde as fissuras iniciam em várias regiões ou quando o material apresenta alta resistência à corrosão sob tensão. Quando o ensaio é feito sem a aplicação de esforço externo, a fissuração inicia nas regiões mais encruadas.

Muitas vezes a fissuração pára antes da ruptura total do corpo de prova nos ensaios realizados com aplicação de deformação constante, pois a fissuração leva a uma relaxação da tensão/deformação no corpo de prova. Nesses ensaios, o tempo necessário para início da fissuração (*cracking time*) é o parâmetro mais importante para caracterizar a resistência à corrosão sob tensão. As normas ASTM G 30 e G 38 fornecem as dimensões dos corpos de prova, procedimentos de fabricação, procedimentos para ensaios com aplicação de carga ou deformação constante em corpos de prova em forma de U e C, respectivamente. As normas também fornecem metodologias para inspeção das fissuras. Os eletrólitos, condições e procedimentos de ensaio dos materiais de engenharia mais suscetíveis à corrosão sob tensão podem ser encontrados nas normas ASTM G 35, G 36, G 37, G 41, G 44, G 58 (soldas), G 103 e G 123.

Uma das vantagens dos ensaios com corpos de prova em forma de U ou C é a possibilidade de fabricação de pequenos corpos de prova, o que permite o alojamento de várias amostras no mesmo compartimento de ensaio. Os ensaios de corrosão sob tensão a alta pressão

e/ou temperatura do eletrólito são realizados em autoclave ou compartimento que permite pressurização e/ou aquecimento e controle dos parâmetros de ensaio.

A dissolução de hidrogênio na estrutura metálica antes do ensaio (*hydrogen pre-charging*) pode ser realizada por aquecimento dos corpos de prova em atmosfera pressurizada de hidrogênio [23] ou por polarização catódica em solução aquosa onde há redução de hidrogênio para estudar a influência do hidrogênio dissolvido na corrosão sob tensão.

A norma ASTM G 39 fornece dispositivos para ensaio de flexão com aplicação de deformação elástica constante em corpos de prova retos. De acordo com a norma, os ensaios de flexão podem ser realizados com dois, três ou quatro pontos de apoio. A norma também mostra um exemplo de aparato experimental com a fixação de múltiplos corpos de prova flexionados para ensaio de corrosão sob tensão no meio de interesse.

A Figura 10.21a mostra um dispositivo típico de ensaio de flexão em três pontos usado em laboratório. A deformação elástica é aplicada por meio de um parafuso a meia distância entre os apoios laterais do corpo de prova. A norma ASTM G 39 fornece as equações para calcular a tensão de tração e a deformação elástica na superfície da parte central convexa do corpo de prova. Para acelerar o ensaio a amostra é submetida a uma deformação elástica próxima de seu limite elástico. Também é possível realizar ensaios com deformação elástica mais plástica por flexão com os dispositivos de ensaio de flexão.



Figura 10.21. Dispositivo para teste de corrosão sob tensão por flexão em três pontos com deformação constante (a) e microcapilar para ensaio eletroquímico localizado [9] (b). EA = eletrodo auxiliar e ER = eletrodo de referência.

Por meio da técnica de microcapilaridade eletroquímica é possível realizar ensaios eletroquímicos localizados no corpo de prova flexionado, onde o contato do corpo de prova com o eletrólito é feito por meio de um capilar (tubo) de vidro com diâmetro entre 1 μm e 1000 μm (Figura 10.21b) [9]. Um pequeno capilar de silicone é acoplado na ponta do capilar de vidro para vedar o contato do capilar sobre o corpo de prova. O capilar contendo o eletrólito é posicionado sobre o corpo de prova permitindo o contato do eletrólito com uma região microscópica do corpo de prova. Quando o dispositivo é acoplado a um microscópio óptico é possível posicionar a ponta do capilar em um ponto específico da superfície do corpo de prova, como por exemplo, sobre um grão, contorno de grão, fase, etc. Isso permite estudar a corrosão sob tensão em um local específico do material por meio de ensaios eletroquímicos.

Os ensaios de corrosão sob tensão por tração são realizados em corpos de prova com seção transversal circular ou retangular. A Figura 10.22 mostra dois dispositivos que podem ser usados para ensaios de corrosão sob tensão por tração com deformação constante (Figura 10.22a) ou com tensão constante (Figura 10.22b). A menos que se indique, a tensão de tração mencionada é a **tensão convencional** (ou **de engenharia**), que é a carga (ou força) de tração

dividida pela área da seção transversal do corpo de prova antes do ensaio. Portanto, nos ensaios com aplicação de carga constante, a tensão (convencional) também é constante.

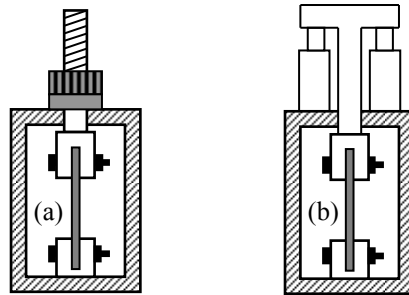


Figura 10.22. Desenho em forma esquemática de dispositivos para ensaio de corrosão sob tensão por tração com deformação constante (a) ou com aplicação de carga constante por meio de pistão hidráulico (b).

Antes dos ensaios de corrosão sob tensão é necessário o gráfico de tração *Tensão versus Deformação*. Assim, nos ensaios com tensão constante é possível saber qual é a carga a ser aplicada no corpo de prova em função da tensão de ensaio desejada. Nos ensaios com deformação constante é necessário fixar um extensômetro no corpo de prova e, em seguida, tracionar o corpo de prova até a deformação desejada, ou tracionar o corpo de prova até a tensão correspondente à deformação desejada com o conhecimento prévio da curva de tração *Tensão versus Deformação*. Tendo em vista que o comportamento mecânico de um material pode variar entre um corpo de prova e outro, o primeiro método (com extensômetro) é mais preciso, pois é possível verificar a deformação no corpo de prova.

Os ensaios de tração com tensão constante também podem ser realizados pela aplicação direta de um peso, por sistema de roldanas, ou por meio de um braço de alavanca como é feito nos ensaios de fluência por tração.

Os ensaios de tração com aplicação de carga constante por meio de uma mola (ASTM G 49) podem não ser muito precisos porque o alongamento do corpo de prova devido à fissuração pode provocar uma descompressão significativa da mola, levando a uma queda na força de tração. Ensaios mais precisos de corrosão sob tensão por tração podem ser realizados por meio de uma máquina universal de ensaios mecânicos. Para ensaio com tensão constante pode-se registrar o gráfico *Deformação (ou Alongamento) versus Tempo*. Observando-se a evolução da curva registrada durante o ensaio pode-se determinar o tempo de início da fissuração e o tempo de fratura do corpo de prova conforme mostra a Figura 10.23. O alongamento ou a deformação, registrados durante os ensaios com aplicação de carga constante (tensão constante), são aparentes porque eles correspondem basicamente à ruptura localizada provocada pela fissuração. Portanto, o aumento da deformação após aproximadamente 15,2 dias, observado na Figura 10.23, corresponde ao tempo de início da fissuração.

Na Figura 10.23 é possível identificar os dois estágios da corrosão sob tensão: nucleação e propagação, sendo que a nucleação inclui também o tempo de incubação. Para a nucleação (primeiro estágio) são necessários aproximadamente 15,2 dias, enquanto que a propagação

(segundo estágio) leva aproximadamente 17 dias. Portanto, o tempo para a fratura do corpo de prova foi de aproximadamente 32 dias.

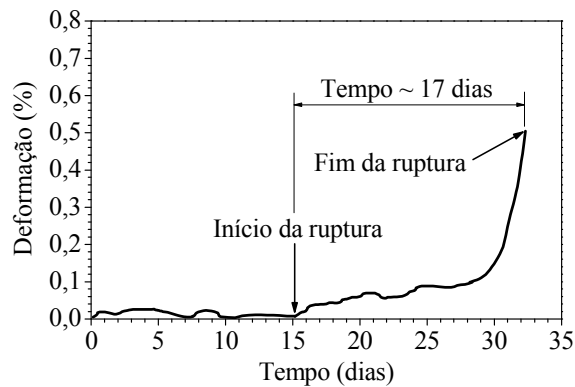


Figura 10.23. Curva de deformação *versus* tempo de um aço inoxidável (Fe - 25% Ni - 15% Cr (% em massa)) ensaiado por tração com tensão constante de 550 MPa (78,6% da tensão de escoamento) em água pura, contendo H₂ dissolvido. O ensaio foi realizado em uma autoclave à temperatura de 289 °C e pressão de 151 bar [24].

Quando o ensaio é feito com deformação constante, a carga registrada em função do tempo permite determinar o tempo de início da fissuração, pois ela ocorre quando observa-se uma queda na carga registrada. Quando há fratura do corpo de prova também é possível determinar o tempo de fratura.

Fazendo-se ensaios com diferentes tensões constantes ou com diferentes deformações constantes pode-se fazer gráficos de tensão, ou de deformação, em função do tempo de início da fissuração, respectivamente. Com esses gráficos pode-se determinar a **tensão limite** ou a **deformação limite** de corrosão sob tensão, respectivamente. A tensão limite, ou a deformação limite, é a tensão mínima necessária, ou a deformação mínima necessária, para haver corrosão sob tensão, respectivamente, ou, é a tensão limite, ou a deformação limite, abaixo da qual o material tem vida infinita, respectivamente.

Dependendo do objetivo geral do estudo, pode-se realizar ensaios de corrosão sob tensão por tração com um pequeno entalhe na superfície da parte central do corpo de prova para gerar um local artificial de concentração de tensão. A fissuração inicia no fundo do entalhe, o qual pode ser usado para favorecer e/ou localizar a fissuração. A norma ASTM E 602 - 03 especifica corpos de prova de seção transversal circular com entalhe no perímetro para ensaio de tração.

O compartimento com o eletrólito deve ser inerte ou apresentar alta resistência à corrosão ou alta resistência à corrosão sob tensão em caso de autoclave onde os ensaios são realizados a alta pressão e/ou temperatura. A Figura 10.24 mostra um exemplo de uma autoclave que pode ser utilizada para ensaios de corrosão sob tensão por tração em meios aquosos [4]. A norma ASTM G 142 - 04 fornece informações sobre a fabricação de autoclave para estudar a fragilização de materiais metálicos em meios gasosos contendo hidrogênio. As informações contidas na norma também servem para ensaios de corrosão sob tensão em meios aquosos.

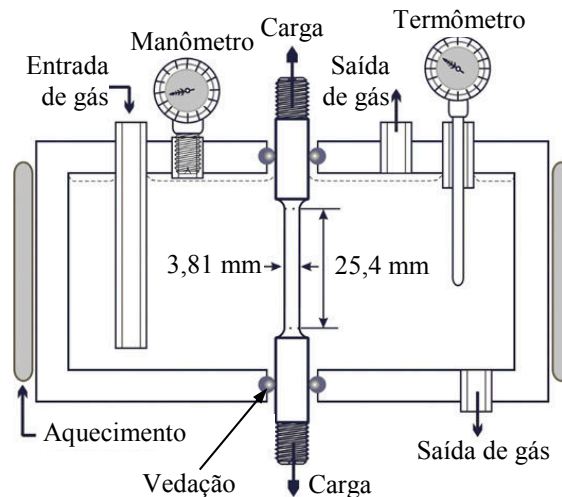


Figura 10.24. Seção transversal de uma autoclave que pode ser utilizada para ensaios de corrosão sob tensão por tração em corpos de prova circunferenciais [4].

Nos ensaios de tração com carga constante sempre ocorre a fratura do corpo de prova depois de um determinado tempo de início da fissuração, permitindo medir o tempo de fratura, o que nem sempre é possível nos ensaios com deformação constante onde a fissuração provoca um relaxamento da tensão/deformação no corpo de prova. Portanto, materiais que devem manter uma deformação constante ou uma carga por deformação constante falham na sua função quando inicia a fissuração. Nesses casos pode-se considerar o tempo de início da fissuração como critério de falha em serviço. No caso de materiais com carga (tensão convencional) constante a falha em serviço acontece quando há a ruptura total do material e, portanto, o critério de falha corresponde ao tempo de fratura do material.

Os ensaios mecânicos de tração ou flexão com deformação crescente do corpo de prova normalmente são realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos impondo-se uma velocidade constante do cabeçote (travessa) móvel da máquina, ou impondo-se uma taxa de deformação constante. A taxa de deformação utilizada nos ensaios de corrosão sob tensão fica entre 10^{-4} s^{-1} e 10^{-8} s^{-1} . Informações sobre os ensaios mecânicos de tração com baixa taxa de deformação para estudar a corrosão sob tensão de materiais metálicos constam nas normas ASTM G 129 e ISO 7539.

A avaliação da corrosão sob tensão é realizada comparando-se as propriedades mecânicas do material em diferentes meios ou diferentes condições de ensaio, ou comparando-se as propriedades mecânicas entre os diferentes materiais de interesse para o mesmo meio e mesmas condições de ensaio. As curvas de tração registradas durante os ensaios permitem uma avaliação qualitativa direta. A quantificação pode ser feita determinando-se determinadas propriedades mecânicas como limite (tensão) de escoamento, limite de resistência (tensão máxima), alongamento específico após fratura e/ou coeficiente de estricção.

Quando o ensaio de tração é realizado em um meio não condutor, o início da fissuração pode ser detectado monitorando-se o potencial elétrico do corpo de prova em função da tensão/deformação no corpo de prova. Aplica-se uma corrente elétrica (I) de aproximadamente

5 A e registra-se o potencial elétrico (E) durante o ensaio [23]. A Figura 10.25 mostra a variação do potencial elétrico em função da tensão no corpo de prova durante o ensaio de tração realizado com diferentes taxas de deformação em uma liga de magnésio (AZ31). Os corpos de prova de tração foram ensaiados com a parte útil (parte que se deforma durante o ensaio) imersa em água destilada naturalmente aerada à temperatura ambiente [23]. O potencial elétrico aumenta linearmente com a deformação homogênea por causa da redução progressiva da seção transversal do corpo de prova (aumento progressivo da resistência elétrica (R)), conforme mostram as retas tracejadas na Figura 10.25. A mudança na inclinação da linha de tendência indica o início da fissuração. A fissuração aumenta a resistência elétrica do corpo de prova e, por consequência, o potencial elétrico, pois $E = RI$.

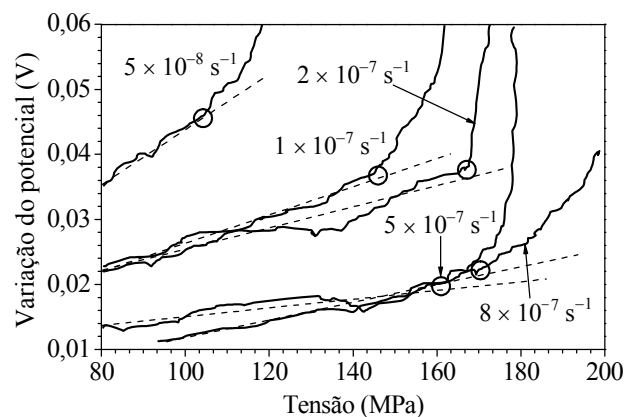


Figura 10.25. Variação do potencial elétrico em função da tensão de tração em corpos de prova da liga AZ31 imersos em água destilada aerada para corrente elétrica de 5 A e diferentes taxas de deformação [23]. Os círculos indicam a tensão de início da fissuração.

A Figura 10.25 mostra a tensão limite de início da fissuração, indicada pelos círculos sobre as linhas da figura. A fissuração nos corpos de prova inicia para tensões inferiores à tensão de escoamento do material que é de 180 MPa [23]. Os menores valores de tensão limite ocorrem para as menores taxas de deformação, pois quanto mais lento é o ensaio, maior é o tempo de exposição do corpo de prova ao meio. A fissuração sob tensão também pode ser detectada por emissão acústica ou ruído eletroquímico [48,49].

De acordo com o que foi apresentado na subseção 10.1.4.2, a corrosão sob tensão também pode ser avaliada por meio de ensaios de tenacidade à fratura. As normas ASTM G 168 e E 1681 especificam corpos de prova e procedimentos padronizados para determinação do comprimento (profundidade efetiva) da fissura (a) e do fator de intensidade de tensão limite para a corrosão sob tensão ($K_{IL,CST}$) de materiais metálicos. Os corpos de prova usados nos ensaios de tenacidade à fratura são entalhados e previamente fissurados por fadiga, conforme já foi mencionado na subseção 10.1.4.2. Detalhes sobre a fabricação dos corpos de prova podem ser encontrados nas normas ASTM G 168, E 1681, E 399 ou ISO 7539-6. Qualquer corpo de prova padronizado para ensaio de tenacidade à fratura pode ser usado para ensaio de corrosão sob tensão. O corpo de prova do tipo compacto para tração (*compact tension* - CT) é um dos mais utilizados no estudo da corrosão sob tensão de materiais metálicos pelas normas da ASTM

(Figura 10.26a).

Outro corpo de prova utilizado no estudo da corrosão sob tensão é o corpo de prova para tração com seção longitudinal variável na altura, na direção de propagação da fissura (*tapered* (ou *contoured*) *double cantilever beam* – TDCB (ou CDCB)) (Figura 10.26b). A geometria do corpo de prova faz com que haja uma relação linear entre o módulo de flexibilidade (*compliance*) e o comprimento da fissura (a). Assim, é possível determinar a força crítica de início de propagação da fissura para cada passo de propagação da fissura por meio do ensaio de Força de tração *versus* Abertura da boca do entalhe-fissura sem necessidade de monitorar o comprimento da fissura durante o ensaio. A primeira força crítica corresponde ao início do primeiro passo de propagação da fissura. Quanto maior a força crítica, maior é a tenacidade do material.

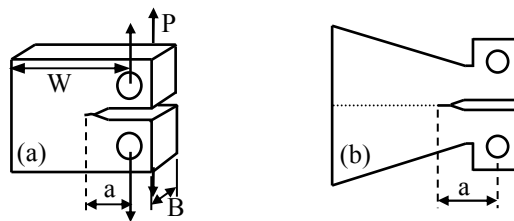


Figura 10.26. Corpo de prova do tipo compacto ($W = 2B \approx 2a$) (a) e do tipo TDCB (b) para ensaio de tenacidade à fratura por tração: a = comprimento da fissura, B = espessura, W = largura ou comprimento do corpo de prova e P = carga aplicada ou força de resistência do corpo de prova.

Para ensaio com aplicação de carga constante em um corpo de prova do tipo TDCB, o K_I na ponta da fissura se mantém constante durante a propagação da fissura. Portanto, é possível comparar a taxa de propagação da fissura entre materiais diferentes em um determinado meio para um mesmo valor de K_I , ou comparar a taxa de propagação da fissura de um material em diferentes meios para um mesmo valor de K_I . Para um determinado material também é possível estudar a influência da concentração de hidrogênio dissolvido, ou de tensões residuais, ou de sua microestrutura ou orientação cristalina na taxa de propagação da fissura em um determinado meio para um mesmo valor de K_I .

As normas fornecem as dimensões dos corpos de prova e as fórmulas para calcular o fator de intensidade de tensão (K_I). As técnicas e metodologias para determinação experimental da abertura da boca do entalhe-fissura e do comprimento da fissura durante o ensaio estão relatadas nas normas ASTM G 168, E 399, E 647, E 1290 e E 1681.

Corpos de prova maciços de seção transversal circular também podem ser utilizados para ensaios de tenacidade à fratura por tração. Corpos de prova circunferenciais com um entalhe na superfície da parte central dos corpos de prova foram propostos em 1996 por Sarchany *et al.* [50] e em 1998 por Valiente e Elices [51] para ensaios de tenacidade à fratura por tração. Mais recentemente [8] a técnica tem sido aprimorada e validada comparando-se os resultados dos ensaios realizados com corpos de prova circunferenciais com aqueles realizados com corpos de prova tradicionais da mecânica da fratura.

O corpo de prova proposto por Pal e Raman [8] tem diâmetro externo de 9,5 mm e um entalhe em V de 60° no perímetro, reduzindo o diâmetro do corpo de prova para 7 mm no entalhe. Antes do ensaio de corrosão sob tensão o corpo de prova é pré-fissurado por fadiga em uma máquina de fadiga por flexão rotativa. A metodologia de ensaio e as equações para calcular o K_I e a taxa instantânea de propagação da fissura constam na referência [8].

Os corpos de prova circunferenciais apresentam algumas vantagens com relação aos corpos de prova tradicionais da mecânica da fratura. Dependendo das dimensões dos materiais nem sempre é possível confeccionar corpos de prova com as geometrias tradicionais dos corpos de prova usados nos ensaios de tenacidade à fratura devido à necessidade de dimensões mínimas para satisfazer a condição de deformação plana. O estudo da tenacidade à fratura de pequenos componentes, como por exemplo, fios, arames metálicos ou pequenos componentes soldados, pode, então, ser realizado com corpos de prova circunferenciais.

A norma ASTM E 740 especifica corpos de prova de seção transversal retangular (chapas) com uma fissura no centro para ensaios de tenacidade à fratura com deformação crescente do corpo de prova.

Na prática, são realizados basicamente dois tipos de ensaios de tenacidade à fratura para avaliar a corrosão sob tensão de materiais metálicos: ensaio com carga constante ou ensaio com velocidade de ensaio constante. O primeiro deles, ensaio com **carga constante**, é realizado para determinar o $K_{IL,CST}$ e/ou a taxa instantânea de propagação da fissura. Os ensaios com carga constante consistem em submeter o corpo de prova a uma carga constante e medir o tempo de fratura do corpo de prova, ou medir a abertura da boca do entalhe-fissura, ou o comprimento da fissura (a), com o tempo de ensaio (t). Com a carga aplicada determina-se o K_I .

Com os resultados de ensaio pode-se plotar, em escala linear, o gráfico K_I versus Tempo de fratura para determinar o $K_{IL,CST}$, ou plotar o gráfico K_I versus t para determinar o $K_{IL,CST}$ e/ou plotar o gráfico a versus t para determinar a taxa instantânea de propagação da fissura. De acordo com a norma ASTM E 1681 o tempo de ensaio máximo para determinar o $K_{IL,CST}$ varia entre 1000 horas e 10000 horas em água do mar natural, ou simulada (ASTM D 1141), dependendo do material.

O valor de $K_{IL,CST}$ é o valor de K_I mínimo necessário para iniciar a propagação da fissura, ou, é o valor limite abaixo do qual não há propagação da fissura. A Figura 10.27 mostra o valor de $K_{IL,CST}$ do aço inoxidável AISI 304 sensitizado, obtido por tração com carga constante em corpos de prova circunferenciais imersos em solução de MgCl 42% em massa a 154 °C [8]. Os pontos no gráfico representam o tempo de fratura dos corpos de prova. Quanto menor a carga aplicada, menor é o valor de K_I e maior é o tempo de fratura do corpo de prova. Para valores de $K_I < K_{IL,CST}$ não há propagação da fissura e, portanto, não há fratura do corpo de prova.

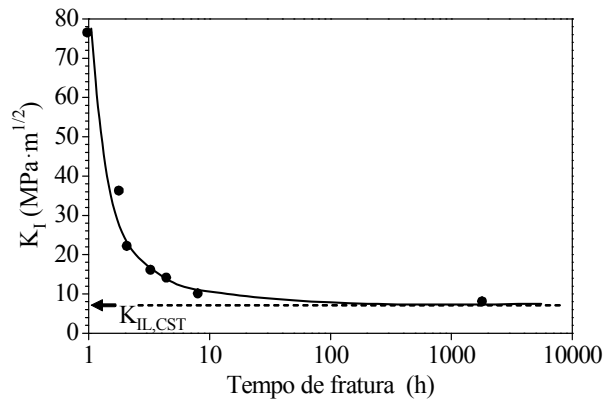


Figura 10.27. Gráfico de K_I em função do tempo de fratura, obtido por tração com carga constante em corpos de prova circunferenciais, de aço inoxidável AISI 304 sensitizado, imersos em solução de MgCl 42% em massa a 154 °C [8].

O tempo de início de propagação da fissura em função de K_I pode ser determinado experimentalmente monitorando-se a abertura da boca do entalhe-fissura durante o ensaio por meio das técnicas que constam nas normas de ensaios de tenacidade à fratura (mencionadas a oito parágrafos atrás). Para determinar o tempo de início de propagação da fissura em função de K_I pode-se submeter o corpo de prova a uma carga constante e monitorar a abertura da boca do entalhe-fissura. O tempo de início de propagação da fissura corresponde ao momento em que ocorre um aumento da abertura da boca do entalhe-fissura.

Pela linha de tendência dos pontos experimentais no gráfico **K_I versus Tempo de início de propagação da fissura** pode-se observar o valor de K_I abaixo do qual não há propagação da fissura, que é o valor de $K_{IL,CST}$. É necessário realizar ensaios até quando a linha de tendência dos pontos experimentais tende a um patamar como foi feito com os resultados experimentais mostrados na Figura 10.27. O valor de $K_{IL,CST}$ corresponde ao valor de K_I da linha do patamar.

A derivada da/dt da equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais de a em função de t ($a = f(t)$) corresponde à equação da taxa instantânea de propagação da fissura. A taxa instantânea de propagação da fissura para cada instante de tempo (t_i) corresponde ao coeficiente angular da reta tangente à curva do gráfico a versus t (em escala linear) para cada instante de tempo t_i ($(da/dt)|_{t_i}$) (Figura 10.28a). Com a carga (P) aplicada e com o valor de a para cada instante de tempo (a_i) determina-se o fator de intensidade de tensão para cada instante t_i pelas equações da mecânica da fratura ou com as fórmulas fornecidas pelas normas ($K_I|_{t_i} = f(P, a_i)$). A evolução da taxa instantânea de propagação da fissura em função do fator de intensidade de tensão na ponta da fissura, para cada instante t_i , é observada plotando-se em escala log-log o gráfico da/dt versus K_I (Figura 10.28b). O gráfico da/dt versus K_I pode ser obtido com qualquer corpo de prova da mecânica da fratura, exceto para o corpo de prova TDCB, pois o K_I na ponta da fissura para esse tipo de corpo de prova é constante para carga P constante.

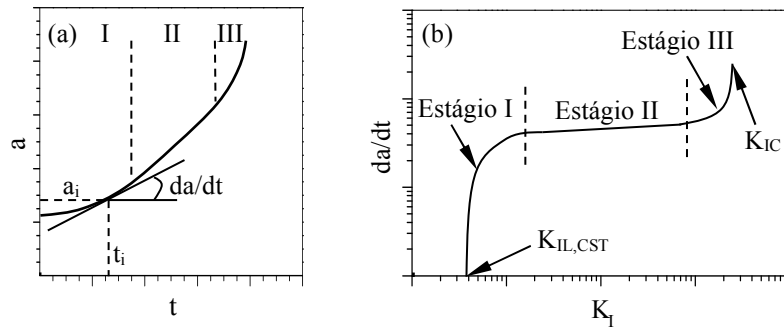


Figura 10.28. Gráficos ilustrativos de a versus t (a) e da taxa instantânea de propagação da fissura (da/dt) em função do fator de intensidade de tensão em modo I (K_I) (b).

Em corpos de prova circunferenciais a taxa instantânea de propagação da fissura é calculada com a seguinte expressão [8]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{dK_I}{dt} \frac{da}{dK_I} \quad (10.8)$$

na qual dK_I/dt é o coeficiente angular da reta tangente à curva do gráfico K_I versus t para cada ponto da curva, e da/dK_I é o coeficiente angular da reta tangente à curva do gráfico a versus K_I para cada ponto da curva. Este último gráfico é obtido calculando-se os valores de K_I para valores atribuídos de a , iniciando com o comprimento de a antes do ensaio ($a_{inicial}$) até o valor de a onde K_I é igual ao fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}). A metodologia e as equações constam na referência [8].

A taxa instantânea de propagação da fissura em função do fator de intensidade de tensão, em modo I (K_I), apresenta três estágios distintos (Figura 10.28):

Estágio I – corresponde ao estágio inicial onde a taxa instantânea de propagação da fissura aumenta rapidamente com K_I , a partir do momento que $K_I \geq K_{IL,CST}$.

Estágio II – corresponde ao estágio onde a taxa instantânea de propagação da fissura é constante ou quase constante, caracterizado por um patamar ou quase patamar no gráfico da/dt versus K_I , em escala log-log.

Estágio III – corresponde ao estágio crítico de propagação da fissura com aumento da taxa instantânea de propagação até quando $K_I = K_{IC}$, onde ocorre a ruptura instantânea do restante do material.

A Figura 10.29 mostra um exemplo da taxa instantânea de propagação da fissura em função de K_I durante a corrosão sob tensão em um corpo de prova da liga amorfa $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (% atômica). O ensaio foi realizado com carga constante em um corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração em solução naturalmente aerada de NaCl 0,5 M à temperatura ambiente [52]. A figura mostra os estágios I e II da taxa instantânea de propagação da fissura em função do fator de intensidade de tensão, em modo I. A taxa instantânea de propagação da fissura aumenta rapidamente com o tempo (estágio I) e logo em

seguida tende a estabilizar (estágio II). O estágio II é caracterizado por uma linearidade ou quase linearidade no gráfico a versus t , independentemente do valor de K_I , resultando em um patamar ou quase patamar no gráfico da/dt versus K_I , independentemente do material metálico ser cristalino ou amorfo [52].

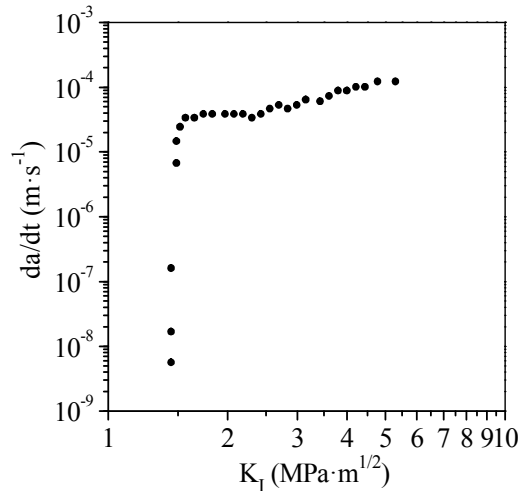


Figura 10.29. Taxa instantânea de propagação da fissura (da/dt) em função de K_I durante a corrosão sob tensão em um corpo de prova da liga amorfa $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (% atômica). Ensaio realizado com carga constante em um corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração em solução naturalmente aerada de NaCl 0,5 M à temperatura ambiente [52].

O segundo tipo de ensaio de tenacidade à fratura, com **velocidade de ensaio constante**, é realizado com uma velocidade constante do cabeçote (travessa) móvel da máquina universal de ensaios mecânicos, entre $1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ e $100 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ($0,001 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ e $0,1 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$). Durante o ensaio monitora-se a abertura da boca do entalhe-fissura, e/ou o comprimento da fissura, em função da força de resistência (notação P ou F) do corpo de prova. A avaliação da corrosão sob tensão pode ser feita por meio de um ou mais dos seguintes gráficos: gráfico de P (ou F) em função da abertura da boca do entalhe-fissura, gráfico de P (ou F) em função de Δa ($\Delta a = a - a_{\text{inicial}}$) e gráfico da abertura da boca do entalhe-fissura em função de Δa . O Δa corresponde ao avanço total efetivo (propagação em profundidade) da fissura durante o ensaio.

10.1.7. Influência do potencial elétrico na fissuração sob tensão

Ensaio eletroquímicos em corpos de prova entalhados/fissurados ou não tem sido utilizados em associação com ensaios mecânicos para estudar a corrosão sob tensão. A fissuração sob tensão induzida pelo meio é influenciada pelo potencial imposto ou pela corrente imposta. Uma polarização catódica potencioestática (ou galvanostática) favorece a corrosão sob tensão de materiais suscetíveis à fissuração sob tensão induzida por hidrogênio em meios onde há desprendimento de hidrogênio. Uma das metodologias utilizadas para avaliar a corrosão sob tensão induzida por hidrogênio consiste em aplicar uma polarização catódica potencioestática

antes ou durante o ensaio para provocar a dissolução de hidrogênio no material metálico quando imerso em um meio onde há redução de hidrogênio.

Por outro lado, uma polarização anódica inibe ou suprime a reação catódica de desprendimento de hidrogênio e, conseqüentemente, a fissuração sob tensão induzida por hidrogênio. O uso de proteção anódica em materiais passiváveis por polarização anódica pode inibir ou eliminar a corrosão sob tensão de sistemas suscetíveis à fissuração sob tensão induzida por hidrogênio. Contudo, o potencial de proteção tem que ficar fora das faixas críticas de potenciais de passivação de maior risco de corrosão sob tensão apresentadas na Figura 10.2.

A Figura 10.30 mostra a curva de polarização anódica de um corpo de prova de aço inoxidável AISI 304 em solução de H_2SO_4 1 M + NaCl 1 N a 30 °C [29]. Antes do ensaio de polarização o corpo de prova foi deformado com 40% de deformação plástica por tração uniaxial e submetido a um tratamento térmico de sensibilização a 675 °C durante 60 min. O ensaio eletroquímico foi realizado por meio das seguintes etapas: imersão por 30 s com circuito aberto, 2 min de polarização anódica a -200 mV com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), 5 min de pausa com circuito aberto, 1 min de limpeza catódica a -600 mV com relação ao ECS, e por fim, polarização anódica potenciodinâmica a $30 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ [29]. A curva mostra duas faixas de potenciais de transição onde o material conformado e sensibilizado é mais suscetível à fissuração sob tensão induzida pelo meio [29], conforme explicado por meio da Figura 10.2. Portanto, o potencial de proteção anódica fica aproximadamente entre $-0,2$ V e $0,0$ V.

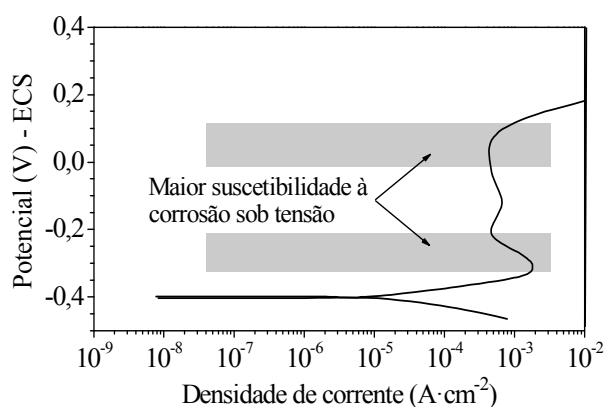


Figura 10.30. Curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço inoxidável AISI 304 conformado a frio (40% de deformação plástica à temperatura ambiente) e sensibilizado (675 °C por 60 min), obtida a $30 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$ em solução de H_2SO_4 1 M + NaCl 1 N a 30 °C [29].

Sempre que a fissuração sob tensão é induzida por oxidação de metal, um sobrepotencial anódico favorece a corrosão sob tensão, ao contrário de um sobrepotencial catódico, que inibe ou suprime a corrosão sob tensão induzida por oxidação de metal. Nesta situação pode-se utilizar um sobrepotencial catódico para proteger ou aumentar a resistência à corrosão sob tensão de sistemas não suscetíveis à corrosão sob tensão induzida por hidrogênio na faixa de potenciais de proteção catódica.

A Figura 10.31 mostra o tempo de início da fissuração em função do potencial aplicado em um tubo de cobre submetido a uma tensão de tração de 40 MPa em solução naturalmente

aerada de KNO_2 1 M a 75°C [53]. O tempo de início da fissuração foi determinado por inspeção visual periódica. Para uma polarização potencioestática inferior a -300 mV com relação ao ECS não há fissuração, pois a polarização catódica suprime a reação anódica e não há fissuração induzida por hidrogênio. Entre -200 mV e 150 mV o cobre fica coberto por um filme passivo de óxido de cobre e o início da fissuração ocorre aproximadamente entre 4 dias e 7 dias [53]. Para potenciais acima de 150 mV a polarização anódica induz a dissolução de metal favorecendo a corrosão sob tensão e a corrosão generalizada [53].

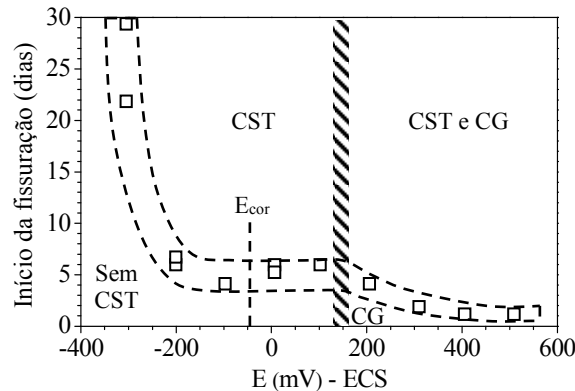


Figura 10.31. Tempo de início da fissuração em função do potencial aplicado em um tubo de cobre submetido a uma tensão de tração de 40 MPa em solução de KNO_2 1 M a 75°C [53]. CST = corrosão sob tensão, CG = corrosão generalizada, ECS = eletrodo de calomelano saturado.

Liu *et al.* [42] realizaram ensaios de tração com baixa taxa de deformação ($5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) em corpos de prova previamente polarizados (pré-polarizados) com diferentes potenciais catódicos constantes para estudar os mecanismos de fissuração sob tensão do aço API 5L X70 usado em oleodutos/gasodutos com proteção catódica. Primeiramente, os corpos de prova foram submetidos a diferentes polarizações catódicas potencioestáticas por 24 horas em solução NS4 (veja na Tabela 12.1), com pH de 6,3, à temperatura ambiente. Em seguida, os ensaios de tração com taxa de deformação constante foram realizados ao ar ambiente ou em solução NS4. Para cada pré-polarização catódica potencioestática foram feitos três ensaios ao ar ambiente e três ensaios em solução NS4 à temperatura ambiente. A suscetibilidade à corrosão sob tensão foi avaliada pelo fator de coeficiente de estricção (F_{ce}) entre os corpos de prova ensaiados na solução NS4 e aqueles ensaiados ao ar ambiente [42]:

$$F_{ce} = [1 - (\varphi_{sol}/\varphi_{ar})] \quad (10.9)$$

onde φ_{sol} e φ_{ar} são os coeficientes de estricção dos corpos de prova pré-polarizados ensaiados em solução NS4 e ao ar ambiente, respectivamente.

A Figura 10.32a mostra os valores médios de F_{ce} para cada tratamento prévio de polarização catódica. Quanto maior o valor de F_{ce} , maior é a suscetibilidade à corrosão sob tensão em solução NS4.

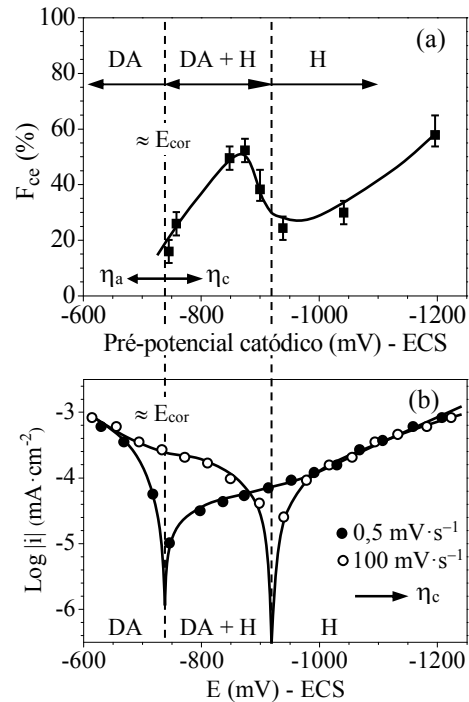


Figura 10.32. Valores médios de F_{ce} do aço API 5L X70 em função do pré-potencial catódico em solução NS4 à temperatura ambiente (a) e curvas de polarização do aço API 5L X70 em solução NS4 à temperatura ambiente, obtidas com varredura de potenciais de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ com eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) (b) [42]. DA e H representam os mecanismos de fissuração sob tensão induzida por dissolução anódica e por hidrogênio, respectivamente, η_a é sobrepotencial anódico e η_c é sobrepotencial catódico.

Em paralelo com os ensaios de tração também foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica no aço API 5L X70 em solução NS4 à temperatura ambiente com velocidade de varredura de potenciais de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 10.32b). Os ensaios foram realizados com baixa velocidade de varredura de potenciais (condições quase estacionárias) e com alta velocidade de varredura para simular situações fora das condições estacionárias do sistema eletrodo-eletrólito. De acordo com a Figura 10.32b, o potencial de corrosão inicial é de -730 mV com relação ao ECS. Portanto, o potencial de proteção catódica é inferior a -730 mV . Se durante o tempo de serviço da tubulação o potencial de corrosão diminuir para -920 mV com relação ao ECS, haverá dissolução anódica se o potencial de proteção catódica usado está entre -730 mV e -920 mV com relação ao ECS. Dentro desta faixa de potenciais o potencial que era catódico (de proteção) passa a ser anódico e o aço fica suscetível à fissuração sob tensão induzida por dissolução anódica e por hidrogênio. Se o potencial de proteção catódica usado é inferior a -920 mV com relação ao ECS, o potencial na tubulação é catódico e o aço fica suscetível à fissuração sob tensão induzida por hidrogênio. Pode-se observar na Figura 10.32a que a suscetibilidade à fissuração sob tensão é maior para um potencial de aproximadamente -870 mV com relação ao ECS ou para altos sobrepotenciais catódicos.

10.2. Corrosão-fadiga em meios aquosos

A corrosão-fadiga não se limita a sistemas específicos metal-meio corrosivo como acontece com a corrosão sob tensão. A vida em fadiga de um material metálico depende do meio, do tipo de ensaio mecânico e dos parâmetros de ensaio quando o meio não é inerte. Em meios corrosivos, a magnitude e frequência da variação da tensão/deformação têm influência na iniciação e propagação de fissuras.

Tensões (ou deformações) variáveis podem ocorrer em materiais utilizados em sistemas de engenharia tais como tubulações ou sistemas com fluidos sob pressão/temperatura variável, em rotores, hélices, turbinas, eixos, elementos de máquinas, etc. Tensões variáveis em elementos de máquinas ocorrem quando eles são submetidos a esforços dinâmicos, ou a cargas constantes, mas em elementos que se movimentam, pois, dependendo do movimento, pode haver variações de tensão no elemento de máquina.

Tensões variáveis também podem ser provocadas por forças de origem natural tais como forças oriundas de ventos, águas naturais, variações de temperatura, etc. Em determinadas situações as vibrações provocadas por máquinas/equipamentos, ou por fluidos ou sistemas artificiais de engenharia induzem flutuações de tensão nos materiais afetados pela vibração, provocando a corrosão-fadiga nesses materiais quando em contato com um meio corrosivo.

As solicitações mecânicas dinâmicas em serviço raramente seguem um padrão, dificultando os estudos em laboratório da vida em fadiga dos materiais. A solicitação mecânica nos ensaios experimentais de fadiga segue uma função periódica do tipo senoidal, triangular, quadrática, trapezoidal, etc. Os ensaios de fadiga são realizados com controle da tensão/força ou com controle da deformação no corpo de prova por meio dos seguintes ensaios: ensaio de tração ou tração-compressão, ensaio de flexão simples, ensaio de flexão rotativa, ensaio de torção ou ensaio de cisalhamento por esforço cortante. Os ensaios mais comuns em materiais metálicos são os de tração, flexão simples e flexão rotativa.

Os ensaios de fadiga são realizados com corpos de prova não fissurados ou com corpos de prova pré-fissurados. Os ensaios com corpos de prova não fissurados são usados para estudar a vida (resistência) em fadiga de materiais enquanto que os ensaios com corpos de prova pré-fissurados são usados para determinar o fator de intensidade de tensão limite e a taxa instantânea de propagação da fissura em materiais metálicos, ou compósitos à base de metal.

10.2.1. Ensaios de fadiga com corpos de prova não fissurados

A vida em fadiga de um material é determinada registrando-se o número de ciclos (N) da tensão (ou deformação) nos corpos de prova para cada solicitação mecânica periódica aplicada nos corpos de prova. A representação gráfica da tensão (ou deformação) em função do número de ciclos é chamada de gráfico de Wöhler. Os resultados experimentais são obtidos com corpos de prova específicos e com parâmetros de ensaio pré-estabelecidos por meio de uma máquina de ensaios de fadiga. Os ensaios são realizados de acordo com recomendações normalizadas, sendo a ASTM uma das principais normas utilizadas nos ensaios em materiais metálicos

(ASTM E 466, E 467, E 468, E 739 e D 671 (flexão simples em polímeros – mesma geometria de corpo de prova para ensaios de flexão simples em materiais metálicos)). Os ensaios podem ser realizados em meio líquido, gasoso, ar atmosférico natural ou a vácuo.

Para ensaios com tensão axial (σ), impõe-se uma variação de tensão de acordo com uma função periódica (mais comum senoidal ou triangular) entre σ_{\min} (tensão mínima) e σ_{\max} (tensão máxima) com uma determinada frequência (f) em cada corpo de prova e a máquina registra o número de ciclos. Os ensaios são realizados mantendo-se constante (cte) a razão entre a tensão mínima e a tensão máxima: $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = \text{cte}$. Portanto, os valores de f e de R são parâmetros de ensaio pré-estabelecidos. Por exemplo, para $R = 0$ significa que os ensaios são realizados mantendo-se $\sigma_{\min} = 0$, variando-se somente σ_{\max} nos corpos de prova. Para $R = -1$ os ensaios são realizados com tensões axiais alternadas de tração (positiva)-compressão (negativa) onde $|\sigma_{\min}| = |\sigma_{\max}|$, e para $R = 0,3$, por exemplo, as tensões σ_{\min} e σ_{\max} são positivas (tensões axiais de tração) e a tensão durante o ensaio flutua entre $0,3 \times \sigma_{\max}$ (σ_{\min}) e σ_{\max} em cada corpo de prova. As tensões axiais nos corpos de prova ocorrem quando eles são solicitados por esforços mecânicos de tração, de tração-compressão ou de flexão (simples ou rotativa).

Os resultados são apresentados no gráfico de Wöhler plotando-se, na ordenada, σ_{\max} ou a amplitude da tensão ($\Delta\sigma/2$) ou $\Delta\sigma$ (menos frequente), onde $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$, em escala aritmética (linear) ou logarítmica, e na abscissa, o número de ciclos (N), em escala logarítmica (Figura 10.33). Deve-se relatar o tipo de solicitação mecânica (tipo de ensaio mecânico), função de variação da tensão, meio, temperatura, umidade relativa para ensaios realizados em ar atmosférico, e os valores de R e de f para saber as condições de ensaio. Existem máquinas que permitem variar, de maneira programada, os parâmetros R e f durante o ensaio, possibilitando estudar a influência desses parâmetros de ensaio no comportamento em fadiga dos materiais.

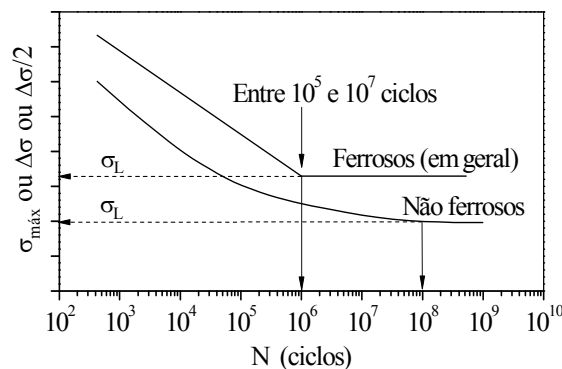


Figura 10.33. Representação de Wöhler da vida em fadiga de materiais metálicos de engenharia para tensões cíclicas axiais (σ). Limite de fadiga (σ_L) de materiais metálicos em ar ambiente.

Para ensaios de fadiga por torção/esforço cortante a tensão no material é de cisalhamento (τ). Os ensaios são realizados com o mesmo procedimento utilizado nos ensaios de fadiga com tensão axial nos corpos de prova. Os resultados são apresentados no gráfico de Wöhler plotando-se τ_{\max} versus N ou $\Delta\tau/2$ (ou $\Delta\tau$) versus N , onde $\Delta\tau$ é a tensão de cisalhamento máxima (τ_{\max}) menos a tensão de cisalhamento mínima (τ_{\min}).

Os ensaios de fadiga podem ser realizados seguindo o mesmo procedimento, mas com controle da deformação (ε) nos corpos de prova (ASTM E 606) ao invés de controle da tensão. Impõe-se uma variação de deformação de acordo com uma função periódica e registra-se o número de ciclos. No gráfico de Wöhler plota-se, então, ε_{\max} versus N ou $\Delta\varepsilon/2$ (ou $\Delta\varepsilon$) versus N , onde $\Delta\varepsilon$ é a deformação máxima (ε_{\max}) menos a deformação mínima (ε_{\min}).

No gráfico de Wöhler σ_{\max} (ou τ_{\max}) versus N , a tensão mínima necessária para fraturar o material por fadiga, ou, a tensão limite abaixo da qual o material tem vida infinita é chamada de limite de fadiga, representada por σ_L ou τ_L para tensão axial ou de cisalhamento no material, respectivamente. Os materiais ferrosos apresentam mais comumente limite de fadiga entre 10^5 e 10^7 ciclos em ar ambiente. Para outros metais ou ligas não ferrosas foi arbitrado um limite de fadiga de 10^8 ciclos em ar ambiente, pois eles não apresentam um limite definido no gráfico de Wöhler (Figura 10.33). É importante salientar que a tensão/deformação limite (limite de fadiga) no gráfico de Wöhler depende do tipo de ensaio mecânico, independentemente do meio.

Os corpos de prova normalizados são polidos e não apresentam concentrações de tensão devido às dimensões e geometria. Nos projetos mecânicos o limite de fadiga é corrigido com fatores de concentração de tensão de acordo com o acabamento de superfície, dimensões, geometria, etc. do material. Essas concentrações de tensão diminuem o limite de fadiga, pois elas favorecem a nucleação de fissuras.

10.2.2. Ensaios de fadiga com corpos de prova pré-fissurados

Neste tipo de ensaio utiliza-se corpos de prova da mecânica da fratura, que estão especificados na norma ASTM E 399 ou ISO 7539-6, para determinar o fator de intensidade de tensão limite e a taxa instantânea de propagação da fissura em materiais metálicos com solicitações mecânicas cíclicas.

O fator de intensidade de tensão limite, também chamado de fator de intensidade de tensão limiar (*threshold stress-intensity factor*), é determinado experimentalmente monitorando-se o comprimento da fissura (a) em função da solicitação mecânica. Teoricamente, o fator de intensidade de tensão limite por fadiga em modo I ($K_{IL,F}$) é o valor mínimo necessário de intensidade de tensão na ponta da fissura para iniciar a propagação da fissura, ou, é o valor limite abaixo do qual o material tem vida infinita. Na prática, o fator de intensidade de tensão limite (ou limiar) é determinado para uma taxa instantânea de propagação da fissura de 10^{-10} m \times ciclo $^{-1}$, de acordo com a norma ASTM E 647.

Para determinar a taxa instantânea de propagação da fissura por fadiga monitora-se o comprimento da fissura (a) em função do número de ciclos da solicitação mecânica e os resultados são plotados no gráfico a versus N (Figura 10.34a). A derivada da/dN da equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais de a em função de N ($a = f(N)$) corresponde à equação da taxa instantânea de propagação da fissura. A taxa instantânea de propagação da fissura para cada valor de N corresponde ao coeficiente angular da reta tangente à curva do gráfico a versus N (em escala linear) para cada valor de N (Figura 10.34a). Para cada valor de a correspondente a cada valor de N também determina-se a variação do fator de

intensidade de tensão ($\Delta K_I = K_{I,\text{máx}} - K_{I,\text{mín}}$, para solicitação em modo *I*) com a variação da força (ΔP) do ensaio ($\Delta K_I = f(a, \Delta P)$). Os fatores de intensidade de tensão máximo ($K_{I,\text{máx}}$) e mínimo ($K_{I,\text{mín}}$) podem ser calculados separadamente com a força máxima, $P_{\text{máx}}$ ($K_{I,\text{máx}} = f(a, P_{\text{máx}})$), e com a força mínima, $P_{\text{mín}}$ ($K_{I,\text{mín}} = f(a, P_{\text{mín}})$), aplicadas no corpo de prova, respectivamente. A norma ASTM E 647 fornece os procedimentos e as equações para determinar a taxa instantânea de propagação da fissura e o ΔK_I na ponta da fissura para corpos de prova pré-fissurados para ensaio de tração ou de flexão por fadiga.

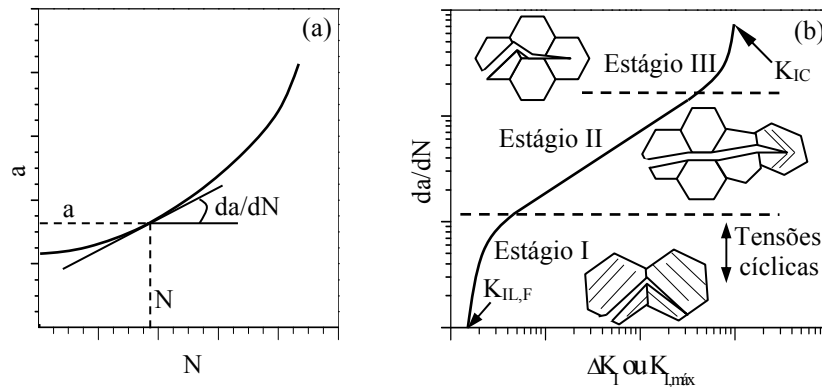


Figura 10.34. Gráficos ilustrativos de a versus N (a) e da taxa instantânea de propagação da fissura por fadiga (da/dN) em função de ΔK_I (ou $K_{I,\text{máx}}$) em materiais metálicos dúcteis ou com uma determinada ductilidade (b). $K_{IL,F}$ é o fator de intensidade de tensão limite por fadiga em modo *I*.

A representação gráfica da/dN versus ΔK_I (ou $K_{I,\text{máx}}$) em escala log-log permite avaliar a taxa instantânea de propagação da fissura por fadiga, em modo *I*, em função de ΔK_I (ou $K_{I,\text{máx}}$) na ponta da fissura, conforme mostra a Figura 10.34b. A taxa instantânea de propagação da fissura em função de ΔK_I (ou $K_{I,\text{máx}}$) em materiais metálicos apresenta três estágios (Figura 10.34b):

Estágio I – propagação inicial onde a taxa instantânea de propagação da fissura é baixa. No limite (limiar) a taxa instantânea de propagação da fissura é da ordem de $10^{-10} \text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$. De acordo com a norma ASTM E 647, o valor de $\Delta K_{IL,F}$ (limite/limiar) ou de $K_{IL,F}$, é o valor de ΔK_I ou de $K_{I,\text{máx}}$, respectivamente, correspondente a uma taxa instantânea de propagação da fissura de $10^{-10} \text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$. Portanto, a taxa instantânea de propagação da fissura aumenta para valores de ΔK_I (ou $K_{I,\text{máx}}$) acima do limite (limiar). Chama-se de fator de intensidade de tensão limite por fadiga pura ou fadiga mecânica ($K_{IL,FM}$) quando a influência do meio na propagação da fissura é inexistente ou desprezível.

Estágio II – a taxa instantânea de propagação da fissura em função de ΔK_I segue a lei de Paris, $da/dN = c(\Delta K_I)^m$, na qual m é o coeficiente angular da reta do estágio II do gráfico, em escala log-log, e c é uma constante da equação da reta. No estágio II está a principal diferença na taxa instantânea de propagação da fissura entre corrosão sob tensão e fadiga mecânica ou corrosão-fadiga. Na corrosão sob tensão a taxa instantânea de propagação da fissura é caracterizada por um patamar ou quase patamar (veja nas Figuras 10.28 e 10.29) enquanto que na fadiga mecânica e na corrosão-fadiga a taxa instantânea de propagação da fissura no estágio II

é caracterizada por uma reta inclinada (veja nas Figuras 10.42, 10.45a, 10.46a e 10.47a).

Estágio III – caracterizado por uma aceleração da propagação da fissura até atingir comprimento (avanço total efetivo) crítico onde ocorre a ruptura instantânea da parte do material ou do corpo de prova que sustenta o esforço externo.

10.2.3. Nucleação e propagação de fissuras por fadiga em ar ambiente

A nucleação de fissuras por fadiga se manifesta preferencialmente em pontos de concentração de tensão do material, como acontece com a corrosão sob tensão (veja na subseção 10.1.4.1). Contudo, a nucleação e a propagação de uma fissura por fadiga apresentam características específicas. A nucleação ocorre por meio de deformação plástica microscópica em pontos de concentração de tensão ou em locais mais suscetíveis à deformação plástica. Portanto, a nucleação de fissuras pode ocorrer em defeitos de acabamento de superfície (rugosidade/riscos da usinagem, lixamento, polimento, etc.) e/ou em locais de tensões/deformações residuais provenientes da preparação da superfície, de tratamentos de superfície, da fabricação ou soldagem.

Embora seja raro, a nucleação pode ser induzida por algum defeito existente abaixo da superfície do material como inclusão, cavidade, etc. Contudo, a superfície metálica é mais suscetível à nucleação de fissuras por causa da geometria, de maiores tensões/deformações residuais e dos defeitos de superfície provocados pelo acabamento e preparação dos materiais. Além disso, quando o material é solicitado em flexão e/ou torção a tensão máxima fica na superfície do material.

A deformação plástica ocorre pelo deslocamento das discordâncias em planos cristalográficos ativos (planos de escorregamento) situados a aproximadamente 45° da direção da tensão axial (σ), onde a tensão de cisalhamento (τ) entre os planos de escorregamento é máxima (Figura 10.35). No caso de esforço externo de torção ou esforço cortante (cisalhamento), os planos de escorregamento são paralelos à direção do esforço externo.

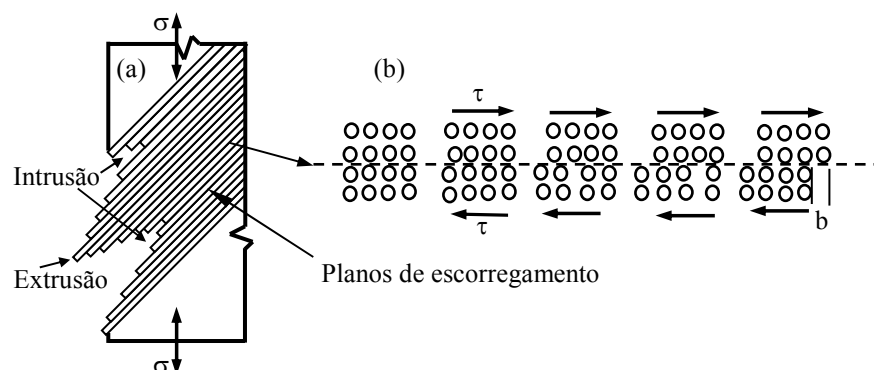


Figura 10.35. Representação em forma esquemática da formação de intrusões e extrusões em uma banda de escorregamento devido às tensões cíclicas axiais ($\Delta\sigma$) (a). Ampliação mostrando a deformação plástica por escorregamento de planos em um sentido (formação e deslocamento de discordâncias), onde b é a distância de escorregamento de planos, provocada pela passagem de uma discordância (b).

As discordâncias avançam por cisalhamento sucessivo das ligações atômicas (uma por uma) nos planos de escorregamento (Figura 10.35b). O movimento cíclico de vai-e-vem dos planos de escorregamento, provocado pelas tensões cíclicas, cria saliências e reentrâncias microscópicas na superfície metálica no local (ou locais) de deformação plástica, chamadas de extrusões (*extrusions*) e intrusões (*intrusions*), respectivamente (Figura 10.35a) [54]. As bandas (conjunto de planos paralelos) de escorregamento responsáveis pela formação de intrusões e extrusões são chamadas de bandas de escorregamento persistentes (*persistent slip bands - PSB*).

Postula-se que as fissuras se formam pelo mecanismo de extrusão-intrusão, sendo as intrusões sítios preferenciais de nucleação por causa da concentração de tensão. Uma ou mais fissuras se formam em uma banda de escorregamento persistente (BEP) no limiar da propagação da fissura. Mesmo havendo a formação e propagação de mais de uma fissura em uma BEP no estágio I de propagação das fissuras, no estágio II normalmente há a propagação de uma única fissura em uma BEP. Evidentemente que em outros locais da superfície do material pode haver a nucleação e propagação de fissuras em bandas de escorregamento persistentes. Aquela que nuclear e/ou propagar mais rapidamente é que leva à fratura do material.

A fissura avança de maneira intermitente (passo a passo) de acordo com os ciclos de solitação mecânica e apresenta três estágios de propagação, conforme mostra a Figura 10.34b para modo I de solitação:

Estágio I – a propagação ocorre por ruptura de ligações atômicas nos planos de escorregamento, através de um ou alguns grãos do material. No estágio I a fissura se propaga microscopicamente em zigue-zague de acordo com a orientação dos planos de escorregamento (aproximadamente a 45° da direção da tensão de tração) conforme mostra a Figura 10.34b.

Estágio II – a propagação da fissura ocorre por quase clivagem em planos de clivagem situados a aproximadamente 90° da tensão de tração (veja na Figura 10.34b). Os planos de clivagem apresentam morfologia na forma de facetas (veja nas Figuras 10.36 e 10.41c) e são caracterizados pela presença de estrias. As estrias são marcas de deformação plástica que ocorrem na ponta da fissura durante os ciclos da solitação mecânica (Figura 10.37).

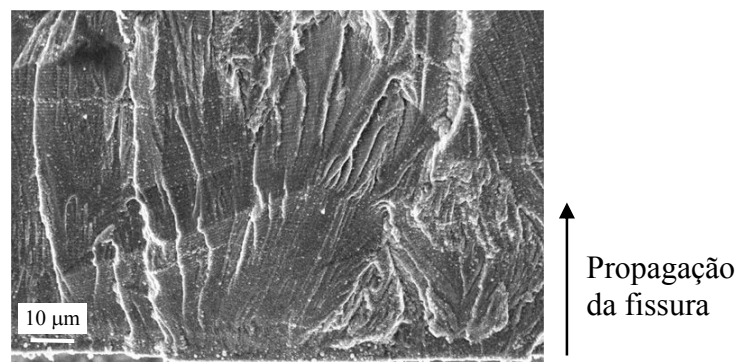


Figura 10.36. Imagem realizada por MEV mostrando a morfologia típica da fratura transgranular por fadiga ou corrosão-fadiga em modo I (facetas com estrias). Propagação da fissura em corpo de prova pré-fissurado do tipo compacto para tração de aço inoxidável 316L. Ensaio realizado em água pura contendo H₂ dissolvido a 288 °C [55].

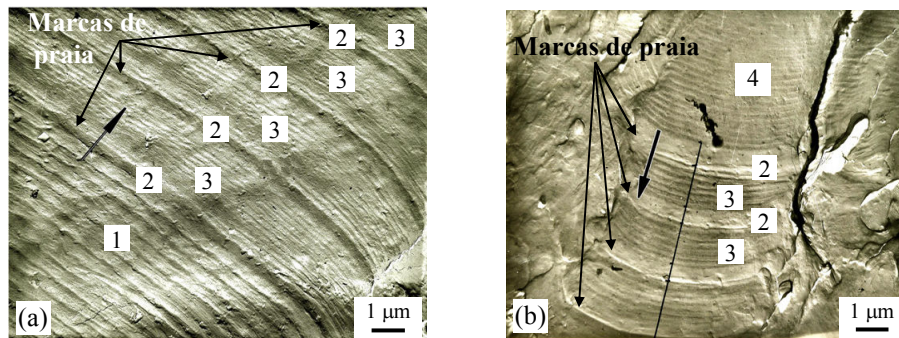


Figura 10.37. Imagens realizadas por MEV da superfície de fratura de um corpo de prova de liga de alumínio (D16T) ensaiado por fadiga em ar ambiente [56]. As imagens mostram as estrias (marcas menores) entre as marcas de praia (marcas maiores) sem formação de degraus (a) e com formação de degraus (b). Os números representam diferentes valores de R de ciclos de tração-compressão (1, 2 e 4) e subciclos de tração (3). As flechas indicam o sentido de propagação da fissura passando primeiro em (a) e, em seguida, em (b).

Vários modelos de formação de estrias foram propostos sendo que um dos mais recentes está apresentado na Figura 10.38 [56]. A fissura abre a partir de uma determinada tensão de tração provocando deformação plástica na região adjacente à ponta da fissura (Figura 10.38a). O relaxamento da tensão de tração cria planos de escorregamento perpendiculares aos planos de escorregamento formados durante a tração (Figura 10.38b1). Ao iniciar um novo ciclo de tração ocorre a ruptura por clivagem da região endurecida por deformação plástica entre a ponta da fissura e o ponto de interseção dos planos de escorregamento formados na frente da fissura, expondo as protuberâncias (saliências) microscópicas de deformação plástica (estrias) conforme mostra a Figura 10.38c1. O mecanismo de formação das estrias pode sofrer pequenas alterações se houver mudança no sinal (+/-) do R durante a sollicitação mecânica, conforme mostra a Figura 10.38 (a, b2, c2).

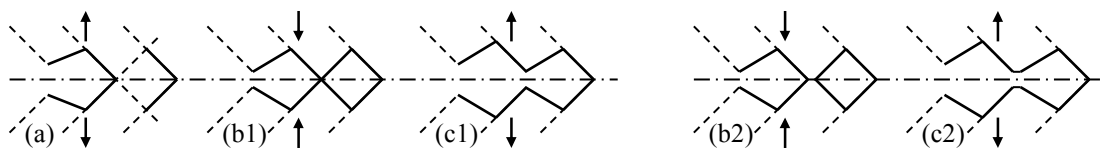


Figura 10.38. Mecanismo de formação das estrias por deformação plástica na região adjacente à ponta da fissura durante a sollicitação mecânica cíclica para R positivo ou negativo (a, b1, c1), e para mudança do sinal de R entre (a) e (b2) (a, b2, c2) [56].

A distância entre uma estria e outra corresponde à distância de propagação da fissura para cada ciclo de sollicitação mecânica. A distância e a morfologia das estrias dependem das condições de sollicitação mecânica [56]. Dependendo do material metálico e das condições de ensaio pode ser difícil reconhecer as estrias nas análises metalográficas.

Se houver variações significativas no parâmetro R durante o ensaio de fadiga ou em serviço ocorrem marcas no material, chamadas de marcas (ou linhas) de praia pela semelhança com as marcas da água do mar na areia da praia (Figura 10.37). Isso ocorre devido a uma maior

deformação plástica e/ou devido a um desvio do caminho de propagação da fissura, caracterizado pela formação de degrau conforme mostra a Figura 10.37b. Pode-se observar na Figura 10.37 que as marcas de praia se distinguem das estrias, que são as marcas menores que ficam entre as marcas de praia.

As marcas de praia são comuns na fadiga de materiais em serviço por causa das variações das condições de trabalho. Marcas semelhantes com marcas de praia também podem se formar em serviço quando o material fica em repouso por um determinado tempo, chamadas de linhas de repouso/parada.

A morfologia da fratura por fadiga é caracterizada por facetas de quase clivagem (ruptura frágil com estrias de deformação plástica) e por regiões de ruptura dúctil. As partes claras ou mais salientes situadas nas bordas das facetas da Figura 10.36 ou da Figura 10.41c são locais onde houve ruptura por deformação plástica, formando desníveis entre os planos de clivagem. Às vezes essas marcas de deformação plástica ficam orientadas formando marcas parecidas com as marcas formadas no solo pelo escoamento da água, chamadas de marcas de rios (veja nas Figuras 10.36 e 10.41c).

A fratura por fadiga à temperatura ambiente é tipicamente transgranular, mas pode conter uma fração de fratura intergranular. A fração intergranular tende a aumentar com a temperatura, principalmente a altas temperaturas onde os mecanismos de fluência tornam-se relevantes [57,58].

Estágio III – a intensidade de tensão na ponta da fissura se aproxima do valor crítico e a zona de deformação plástica na região adjacente à ponta da fissura aumenta. O estágio III é caracterizado por uma aceleração da propagação da fissura. Portanto, a distância de propagação da fissura aumenta para o mesmo ciclo de solitação mecânica. Isso significa que a distância entre as estrias aumenta ou que o passo de propagação da fissura inclui a formação de duas ou mais estrias por ciclo [56]. A alta intensidade de tensão associada a uma maior deformação plástica provoca desvios de caminho da fissura levando a uma ruptura menos plana do que no estágio II. Quando a intensidade de tensão na ponta da fissura atinge o valor crítico (K_{IC}) ocorre a ruptura instantânea do restante do material.

10.2.4. Fadiga em meios aquosos corrosivos

10.2.4.1. Ensaio de corrosão-fadiga

Os ensaios de corrosão-fadiga em meios aquosos corrosivos são ensaios de fadiga realizados em uma solução aquosa corrosiva. Neste caso é necessário um compartimento para manter o corpo de prova em contato com o meio aquoso, como nos ensaios de corrosão sob tensão.

A Figura 10.39 mostra a vida em fadiga de um aço inoxidável com 12% de cromo (% em massa) ensaiado por flexão rotativa em diferentes meios [59]. Pode-se observar que em solução de cloreto de sódio (NaCl) o limite de fadiga é menor do que em ar ambiente ou água destilada. O limite de fadiga diminui com a corrosividade do meio e é da ordem de 4 vezes menor em

solução de NaCl 3×10^{-2} % em massa do que em ar ambiente ou água destilada à temperatura ambiente.

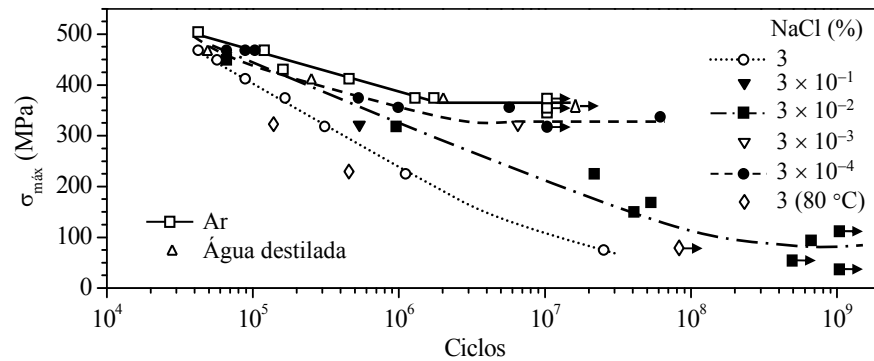


Figura 10.39. Gráfico de Wöhler de um aço inoxidável com 12% de cromo (% em massa) obtido por flexão rotativa ($R = -1$, $f = 60$ Hz) em diferentes meios: ar ambiente ou água destilada à temperatura ambiente ($18\text{ }^{\circ}\text{C}$), solução de NaCl com diferentes concentrações (% em massa) a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ e solução de NaCl 3% em massa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [59]. As flechas indicam que o ensaio foi finalizado, sem fratura do corpo de prova.

O aumento da temperatura também diminui a vida em fadiga do aço inoxidável em meio contendo cloreto porque ela diminui o potencial de pite. Os pites se formam mais facilmente criando pontos de concentração de tensão suscetíveis à nucleação de fissuras. Pode-se observar na Figura 10.39 que o número de ciclos até a fratura do aço em solução de NaCl 3% em massa é menor a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do que à temperatura ambiente ($18\text{ }^{\circ}\text{C}$) para uma mesma tensão. De modo geral, quanto mais corrosivo é o meio, menor é o tempo de fratura do material para as mesmas condições de solicitação mecânica.

Os ensaios com corpos de prova pré-fissurados permitem avaliar a influência do meio e dos parâmetros de ensaio no fator de intensidade de tensão limite (limiar) e na taxa instantânea de propagação da fissura em função do fator de intensidade de tensão na ponta da fissura. A avaliação da taxa instantânea de propagação da fissura em função do fator de intensidade de tensão na ponta da fissura para solicitação em modo I é realizada por meio dos gráficos da/dN versus ΔK_I (ou $K_{I,máx}$). Chama-se de fator de intensidade de tensão limite (ou limiar) para a corrosão-fadiga em modo I ($K_{IL,CF}$) o valor do fator de intensidade de tensão máximo ($K_{I,máx}$) correspondente a uma taxa instantânea de propagação da fissura de $10^{-10}\text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$, conforme especificado na norma ASTM E 647.

Para determinar o $K_{IL,CF}$ de um material em um determinado meio corrosivo é necessário construir a parte inicial do gráfico da/dN versus ΔK_I (ou $K_{I,máx}$). De acordo com a norma ASTM E 647 são necessários, pelo menos, cinco pontos no gráfico. Com a equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais determina-se o valor de ΔK_I (ou $K_{I,máx}$) para $da/dN = 10^{-10}\text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$. Os valores de ΔK_I e $K_{I,máx}$, determinados para $da/dN = 10^{-10}\text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$, correspondem, então, aos valores limites $\Delta K_{IL,CF}$ e $K_{IL,CF}$ nos gráficos da/dN versus ΔK_I e da/dN versus $K_{I,máx}$, respectivamente. Com os dados experimentais pode-se construir qualquer

um desses gráficos, pois ΔK_I e $K_{I,máx}$ estão matematicamente correlacionados conforme mostrado na subseção 10.2.2: $\Delta K_I = K_{I,máx} - K_{I,min} = K_{I,máx} (1 - R)$, onde $R = K_{I,min}/K_{I,máx}$.

Em meios corrosivos o fator de intensidade de tensão limite por fadiga de um material depende do meio e dos parâmetros R ($P_{min}/P_{máx}$ ou $K_{I,min}/K_{I,máx}$) e f (frequência) do ensaio de fadiga, ao contrário de um meio inerte, onde o fator de intensidade de tensão limite por fadiga de um material independe de R e f . Em meios inertes ou a vácuo foi adotada a notação $K_{IL,FM}$ (fator de intensidade de tensão limite por fadiga mecânica/pura) e em meios corrosivos foi adotada a notação $K_{IL,CF}$ (fator de intensidade de tensão limite para a corrosão-fadiga) para designar o fator de intensidade de tensão limite por fadiga em modo I ($K_{IL,F}$). O símbolo $K_{IL,F}$ está sendo usado como símbolo geral para designar o fator de intensidade de tensão limite por fadiga em qualquer meio.

Os ensaios de fadiga em materiais metálicos em meios aquosos podem ser assistidos por ensaios eletroquímicos de polarização anódica ou catódica para estudar a influência da polarização na iniciação/propagação da fissura. Para exemplificar, a Figura 10.40 mostra a taxa instantânea de propagação da fissura em corpos de prova da liga amorfa $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (% atômica) em solução de NaCl 0,5 M a 22 °C em função do potencial potencioestático aplicado durante o ensaio de fadiga. O ensaio foi realizado em modo I (tração), com $R = 0,1$ e $f = 25$ Hz, em dois corpos de prova pré-fissurados do tipo compacto para tração [52]. A polarização potencioestática foi iniciada com potencial catódico após propagação inicial da fissura de aproximadamente 300 μm . O potencial foi aumentado passo a passo (+ 100 mV) para cada aumento de aproximadamente 400 μm no comprimento da fissura. Os símbolos diferentes na Figura 10.40 representam os resultados experimentais de dois corpos de prova do mesmo material.

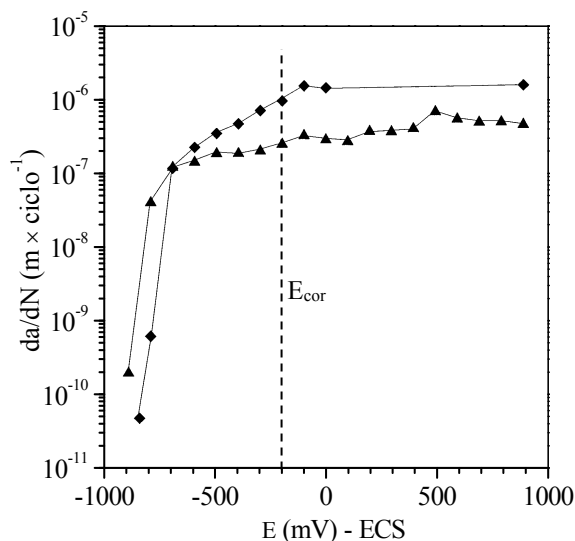


Figura 10.40. Taxa instantânea de propagação da fissura em dois corpos de prova da liga amorfa $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (% atômica) em solução de NaCl 0,5 M a 22 °C em função do potencial potencioestático aplicado durante o ensaio de fadiga. O ensaio foi realizado em modo I (tração), com $R = 0,1$ e $f = 25$ Hz, em corpos de prova pré-fissurados do tipo compacto para tração [52].

O potencial de corrosão (E_{cor}) da liga amorfa em solução de NaCl 0,5 M é de aproximadamente -200 mV com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Pode-se observar na Figura 10.40 que a taxa instantânea de propagação da fissura é muito baixa para altos sobrepotenciais catódicos, mesmo para um potencial catódico de -900 mV *versus* ECS, mostrando que a fissuração não é induzida por hidrogênio. Isso significa que o material pode ser protegido por meio de proteção catódica. Os potenciais anódicos praticamente não tem influência no mecanismo de fissuração nas condições do ensaio, pois a taxa instantânea de propagação da fissura tende a um patamar para potenciais acima do potencial de corrosão.

10.2.4.2. Mecanismos de nucleação e de propagação de fissuras

Na ocorrência de deformação plástica microscópica por fadiga, a nucleação de fissuras ocorre pelo mecanismo de intrusão-extrusão induzida pelo meio em pontos de concentração de tensão ou nos locais mais suscetíveis à deformação plástica. Em um meio corrosivo a nucleação de uma fissura pode ser induzida por diversos mecanismos tais como dissolução anódica, escorregamento de planos e dissolução, fragilização por hidrogênio e formação de produtos de corrosão insolúveis em planos de escorregamento.

Os estudos realizados por Zhao *et al.* [60] mostram como produtos de corrosão aderentes podem interferir na nucleação de uma fissura durante solicitações cíclicas. Eles estudaram a fase inicial de propagação da fissura (estágio I) no aço API 5L X80 em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa e observaram a formação de produtos de corrosão aderentes (Fe_3O_4) em planos de escorregamento. Os autores concluíram que os produtos de corrosão se formam sobre os planos de escorregamento virgens quando eles são expostos ao meio durante o movimento cíclico de extrusão, do mecanismo extrusão-intrusão. No movimento cíclico de intrusão, os produtos de corrosão aderidos provocam danos locais irreparáveis nos planos de escorregamento favorecendo a formação de fissuras.

A nucleação e a propagação de fissuras por corrosão-fadiga resultam do efeito sinérgico da fadiga mecânica e de interações entre o material metálico e o meio. A interação entre o material metálico e o meio durante a solicitação mecânica ainda não é bem conhecida, mas acredita-se que ela possa ocorrer por mecanismos similares àqueles da corrosão sob tensão. Em presença de deformação plástica os mecanismos mais prováveis de fissuração por fadiga induzida pelo meio são os de dissolução anódica, escorregamento de planos e oxidação (dissolução ou formação de produtos de corrosão insolúveis) e/ou fragilização por hidrogênio [61].

A propagação de uma fissura em materiais metálicos dúcteis ou com uma determinada ductilidade, sob solicitações mecânicas cíclicas em modo I em meios aquosos, apresenta os mesmos três estágios de propagação observados na fadiga em modo I desses materiais em ar ambiente, mostrados na Figura 10.34. A morfologia da fratura de materiais ensaiados em meios aquosos também é similar àquela dos mesmos materiais ensaiados em ar ambiente. A fratura também é tipicamente transgranular à temperatura ambiente, mas pode conter também uma pequena fração de fratura intergranular. Proporções maiores de fratura intergranular

normalmente ocorrem a altas temperaturas.

A Figura 10.41a mostra a fratura mista por corrosão-fadiga em uma tubulação de água-vapor de água contendo cloreto a 250 °C. O tubo foi fabricado em aço inoxidável (contendo 25% Cr - 20% Ni (% em massa)) e a fratura por corrosão-fadiga foi provocada pelas flutuações cíclicas de tensão no tubo em contato com o meio corrosivo pressurizado [62]. Pode-se observar na Figura 10.41a que a fratura é menos plana por causa da ruptura intergranular. Nas imagens ampliadas é possível ver estrias e planos de clivagem da ruptura por corrosão-fadiga (Figuras 10.41b e 10.41c).

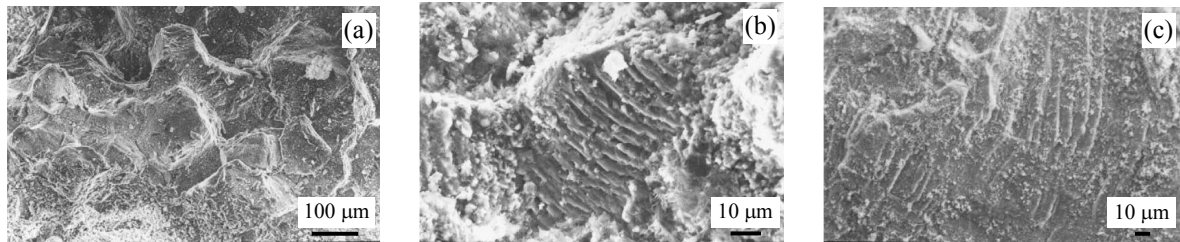


Figura 10.41. Imagens realizadas por MEV mostrando a fratura em serviço de um tubo de aço inoxidável (com 25% Cr - 20% Ni (% em massa)) em contato com água-vapor de água a 250 °C [62]: imagem mostrando fratura mista, intergranular-transgranular (a), e imagens ampliadas mostrando estrias e planos de clivagem (b, c).

Embora menos frequente, fratura predominantemente intergranular pode ocorrer sob solicitações mecânicas cíclicas. A anisotropia provocada pelo processo de conformação mecânica é uma das causas de fratura intergranular quando a tensão de tração é perpendicular à orientação cristalina [63].

No estágio III de propagação da fissura o meio tem pouca ou nenhuma (mais perto de K_{IC}) influência na ruptura por causa da alta taxa de propagação da fissura. Quando a intensidade de tensão na ponta da fissura atinge o valor crítico – K_{IC} (propriedade do material), tem-se a ruptura repentina do restante do material. Nesta região a ruptura é mecânica porque o meio não tem tempo para interagir com o material.

A diferença fundamental entre fadiga mecânica e corrosão-fadiga está no fator de intensidade de tensão limite. Em um meio inerte ou a ultra-alto vácuo a propagação da fissura ocorre pelo mecanismo de fadiga mecânica (FM). Neste caso, o fator de intensidade de tensão limite independe dos parâmetros R e f (curva tracejada na Figura 10.42). Quando a fissuração é induzida pelo meio, o fator de intensidade de tensão limite depende dos parâmetros R e f .

Em meios de baixa ou muito baixa corrosividade, como por exemplo, em ar seco ou em água destilada à temperatura ambiente, a influência dos parâmetros R e f no fator de intensidade de tensão limite é menor do que em meios mais agressivos. Em materiais com baixa sensibilidade ao meio o fator de intensidade de tensão limite para altas frequências e baixos valores de R é muito próximo daquele em um meio inerte. Portanto, o fator de intensidade de tensão limite de um material metálico sob solicitações mecânicas cíclicas depende do meio, de f e de R .

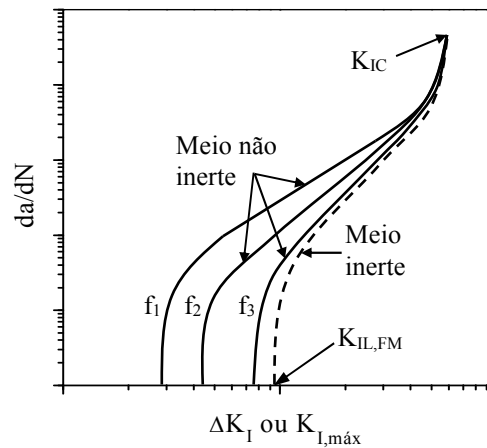


Figura 10.42. Influência do meio e da frequência no fator de intensidade de tensão limite de um material metálico sob solicitações mecânicas cíclicas em modo *I*, onde $f_3 > f_2 > f_1$.

A frequência tem influência no tempo de interação entre o material e o meio. Pode-se observar na Figura 10.42 que o fator de intensidade de tensão limite diminui com a diminuição da frequência, pois o meio tem maior tempo para agir. Por outro lado, quanto maior a frequência, menor é a interação do material com o meio e, por consequência, o fator de intensidade de tensão limite fica cada vez mais próximo do fator de intensidade de tensão limite por fadiga mecânica ($K_{IL,FM}$).

Além dos mecanismos de propagação da fissura por fadiga mecânica e por corrosão-fadiga foi observado que a propagação da fissura sob solicitação mecânica cíclica em modo *I* pode ser governada pela corrosão sob tensão [64,65].

McEvily e Wei [64] identificaram pela primeira vez os mecanismos de propagação da fissura baseados no comportamento das curvas de propagação da fissura no gráfico de taxa instantânea de propagação da fissura (da/dN) em função do fator de intensidade de tensão máximo em modo *I* ($K_{I,máx}$) (Figura 10.43). A classificação dos tipos de comportamentos das curvas de propagação da fissura foi realizada considerando que o fator de intensidade de tensão limite sob solicitação mecânica cíclica, em modo *I*, é menor do que o fator de intensidade de tensão limite para a corrosão sob tensão ($K_{IL,CST}$). As curvas com linhas tracejadas na Figura 10.43 representam os casos de propagação da fissura pelo mecanismo de fadiga mecânica, que ocorre quando o ensaio é feito em um meio inerte (ou a ultra-alto vácuo), ou quando o meio não tem influência no mecanismo de fissuração.

De acordo com os autores, os comportamentos das curvas de propagação da fissura no gráfico da/dN versus $K_{I,máx}$, com seus correspondentes mecanismos de propagação da fissura, foram classificados em três tipos (Figura 10.43):

Tipo A – o meio tem influência no fator de intensidade de tensão limite e a base da curva de propagação da fissura no gráfico da/dN versus $K_{I,máx}$ é deslocada para a esquerda (Figura 10.43a). O fator de intensidade de tensão limite para a corrosão-fadiga ($K_{IL,CF}$) é significativamente menor do que aquele por fadiga mecânica ($K_{IL,FM}$). No estágio II a fissuração induzida pelo meio corrosivo segue a lei de Paris, sem mudar de comportamento, mesmo quando

$K_{I,m\acute{a}x} \geq K_{IL,CST}$. Porém, a reta é menos inclinada e, em seguida, a curva se junta àquela do ensaio em meio inerte quando o fator de intensidade de tensão na ponta da fissura se aproxima de K_{IC} . A sobreposição das curvas significa que o meio não interfere mais no mecanismo de propagação da fissura.

O comportamento do tipo A corresponde à propagação da fissura pelo mecanismo de corrosão-fadiga, processo que depende do tempo de interação do material com o meio.

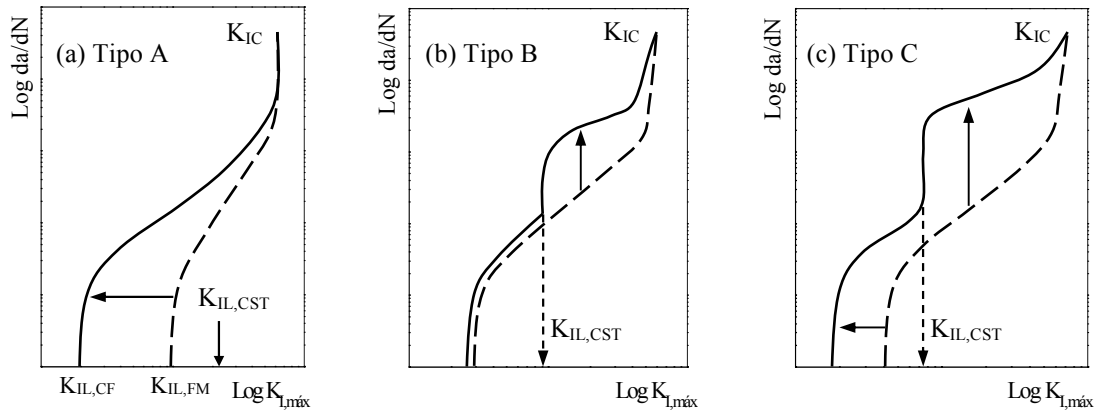


Figura 10.43. Gráficos ilustrativos de da/dN versus $K_{I,m\acute{a}x}$ mostrando os tipos de curvas de propagação da fissura de materiais metálicos em um meio inerte e em meios não inertes, de acordo com a classificação realizada por McEvily e Wei [64]. Linha tracejada = propagação da fissura por fadiga mecânica e linha contínua = propagação sob sollicitação mecânica cíclica induzida pelo meio.

Tipo B – a influência do meio no fator de intensidade de tensão limite é muito pequena. A propagação da fissura ocorre basicamente pelo mecanismo de fadiga mecânica para $K_{I,m\acute{a}x} < K_{IL,CST}$ (Figura 10.43b). A partir do momento que $K_{I,m\acute{a}x} \geq K_{IL,CST}$ o mecanismo de corrosão sob tensão se sobrepõe ao mecanismo de fadiga mecânica – um patamar típico da corrosão sob tensão é observado no gráfico da/dN versus $K_{I,m\acute{a}x}$. Portanto, o comportamento do tipo B corresponde a uma propagação pelo mecanismo de fadiga mecânica para $K_{I,m\acute{a}x} < K_{IL,CST}$ e a uma propagação pelo mecanismo de corrosão sob tensão para $K_{I,m\acute{a}x} \geq K_{IL,CST}$.

A propagação da fissura somente será governada pelo mecanismo de corrosão sob tensão para $K_{I,m\acute{a}x} \geq K_{IL,CST}$ se a taxa de propagação da fissura por corrosão sob tensão for predominante. Tendo em vista que a corrosão sob tensão é um processo que ocorre sob carregamento constante, o mecanismo de corrosão sob tensão é favorecido para R próximo da unidade (valor próximo de um). Contudo, para sistemas com tendência à corrosão sob tensão, o mecanismo pode se manifestar mesmo para baixos valores de R (veja a Figura 10.44).

Tipo C – é uma combinação dos comportamentos do tipo A e do tipo B (Figura 10.43c). A propagação da fissura ocorre pelo mecanismo de corrosão-fadiga para $K_{I,m\acute{a}x} < K_{IL,CST}$ e por um mecanismo que envolve uma mistura de corrosão-fadiga com corrosão sob tensão para $K_{I,m\acute{a}x} \geq K_{IL,CST}$.

Existem vários modelos teóricos tais como o modelo da superposição [66], modelo da competição [67] e modelo sinérgico [68] que são usados para determinar a equação matemática da linha de tendência dos pontos experimentais plotados no gráfico da da/dN versus $K_{I,máx}$. Os modelos incluem uma combinação matemática dos mecanismos de fadiga mecânica, corrosão-fadiga e/ou corrosão sob tensão que permitem estudar a contribuição parcial de cada mecanismo na propagação da fissura por simulação dos resultados experimentais.

As curvas de propagação da fissura em ar e em água deionizada naturalmente aerada da Figura 10.44 correspondem ao tipo A da Figura 10.43. Porém, sem o ensaio de referência não é possível avaliar a influência do meio. A curva de propagação da fissura em solução naturalmente aerada de NaCl 0,5 M apresenta um patamar característico da corrosão sob tensão (veja também as Figuras 10.29 e 10.40). A taxa instantânea de propagação da fissura aumenta quase que verticalmente até o patamar mostrando que o fator de intensidade de tensão limite para a corrosão sob tensão está muito próximo ou abaixo daquele da corrosão-fadiga.

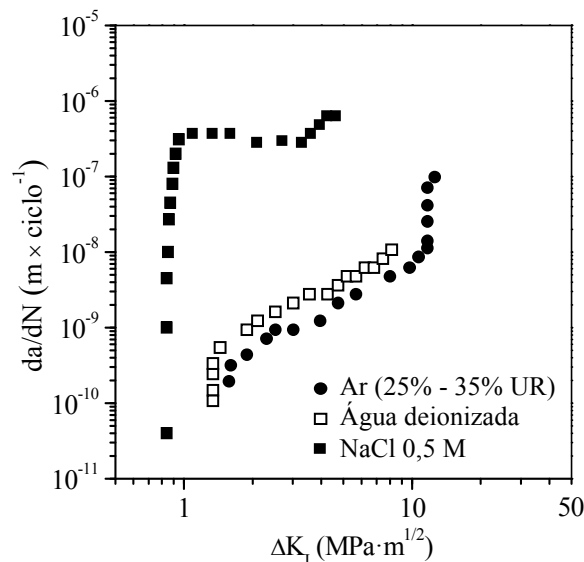


Figura 10.44. Curvas de propagação da fissura obtidas por ensaio de fadiga em modo *I* em corpos de prova da liga amorfa $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ (% atômica) em diferentes meios naturalmente aerados para $R = 0,1$, $f = 25$ Hz e temperatura ambiente de 22 °C [52]. UR = umidade relativa.

Vasudevan e Sadananda [65] desenvolveram um método mais preciso para identificar os mecanismos de propagação da fissura sob solicitações mecânicas cíclicas em modo *I*. De acordo com os autores, a metodologia pode ser aplicada em uma ampla gama de materiais, incluindo materiais não metálicos. O método está baseado na trajetória formada pelos pontos plotados no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$, onde $\Delta K^* = \Delta K_I - \Delta K_{IL,F}$ e $K_{máx}^* = K_{I,máx} - K_{IL,F}$.

Para construir o chamado “**mapa da trajetória da taxa instantânea de propagação da fissura**” de um material em um determinado meio são necessários os dados experimentais de comprimento da fissura em função do número de ciclos da solicitação mecânica em modo *I* (a em função de N). Os valores de ΔK_I e $K_{I,máx}$ são calculados com as equações que constam na

norma ASTM E 647. Os valores de $\Delta K_{IL,F}$ e $K_{IL,F}$ são determinados pela linha de tendência dos pontos experimentais da parte inicial do gráfico da/dN versus ΔK_I (ou $K_{I,máx}$). O valor de ΔK_I (ou $K_{I,máx}$) correspondente a $da/dN = 10^{-10} \text{ m} \times \text{ciclo}^{-1}$ é o valor de $\Delta K_{IL,F}$ (ou $K_{IL,F}$). Determinando $\Delta K_{IL,F}$ calcula-se $K_{IL,F}$, ou *vice-versa*, pois $\Delta K_I = K_{I,máx} - K_{I,mín}$ e $R = K_{I,mín}/K_{I,máx}$ (veja nas subseções 10.2.2 e 10.2.4.1).

A representação gráfica dos valores de ΔK^* em função de $K_{máx}^*$, em escala linear, forma uma linha de tendência, que foi chamada de trajetória da taxa instantânea de propagação da fissura (da/dN), pois cada ponto do gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$ está relacionado com um valor de da/dN . De acordo com essa metodologia, os mecanismos de propagação da fissura são identificados em função da “trajetória de da/dN ” no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$. Os autores do método identificaram cinco tipos de trajetória de da/dN no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$ [65]:

Trajetoária do tipo I – corresponde ao mecanismo de propagação da fissura por fadiga mecânica, também chamada de fadiga pura (ou ideal). A taxa instantânea de propagação da fissura em função de ΔK_I (ou $K_{I,máx}$) independe de R e de f (Figura 10.45a).   o que acontece quando o ensaio é realizado em um meio inerte ou a ultra-alto vácuo. É o caso das curvas em linha tracejada da Figura 10.43 onde o meio não tem influência na propagação da fissura.

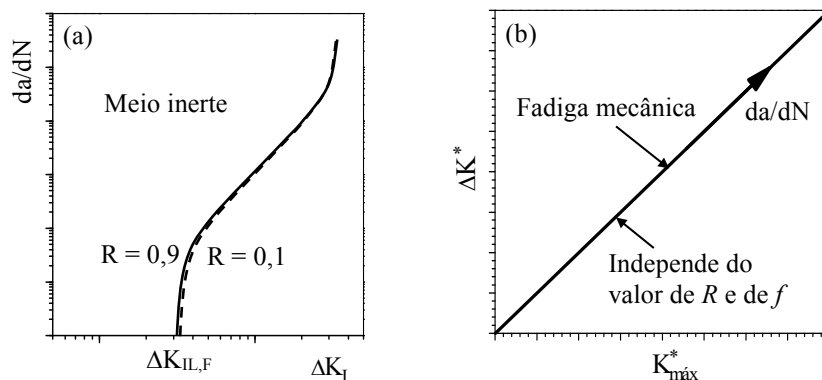


Figura 10.45. Representação em forma esquemática das curvas de propagação da fissura no gráfico da/dN versus ΔK_I (a) e mapa correspondente da trajetória de da/dN no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$ (b) para valores extremos de R usados nos ensaios de fadiga em modo I em um meio inerte ou a ultra-alto vácuo [65].

Quando o meio não tem influência na propagação da fissura tem-se que $\Delta K^* = K_{máx}^*$, independentemente do valor de da/dN , conforme mostra a Figura 10.45b. Portanto, pelo método de Vasudevan e Sadananda [65] não h a a necessidade de fazer um ensaio de referência em um meio inerte ou a ultra-alto vácuo, pois a trajetória da taxa instantânea de propagação da fissura por fadiga mecânica no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$ é sempre uma reta de aproximadamente 45  (veja na Figura 10.46b).

A Figura 10.46a mostra as curvas de propagação da fissura em uma liga de alumínio

ensaiada a vácuo ($\sim 10^{-8}$ torr) e em ar ambiente ($\sim 30\%$ de umidade relativa) para dois valores de R (0,1 e 0,5) [69]. A vácuo os resultados independem de R enquanto que em ar ambiente a influência do parâmetro R é pequena e se manifesta para baixas taxas de propagação da fissura. Quanto menor o valor de R , menor é a influência do meio corrosivo na propagação da fissura e a curva de propagação da fissura se aproxima daquela do material ensaiado a vácuo.

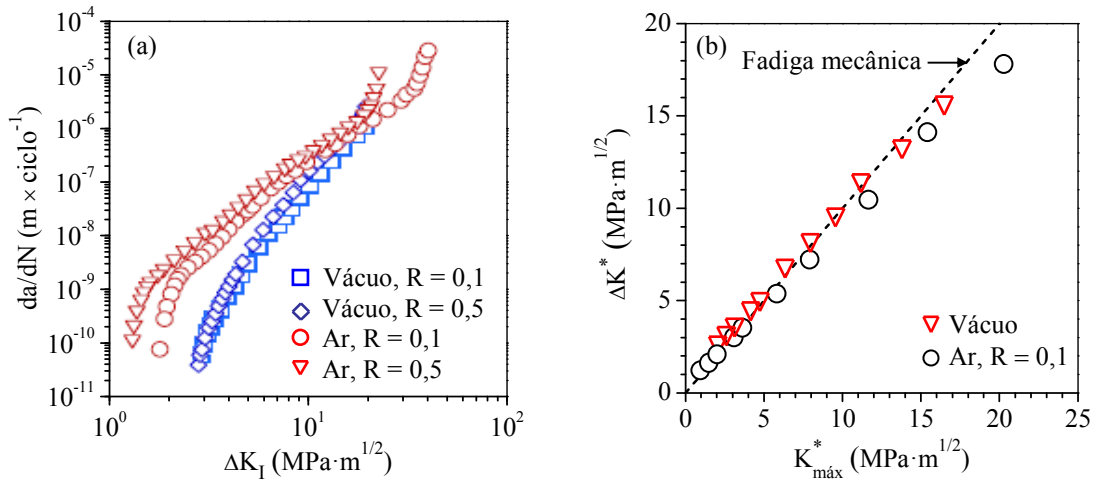


Figura 10.46. Curvas de propagação da fissura em uma liga de alumínio fabricada por metalurgia do pó (Al com 7% em massa de Mg), ensaiada por fadiga em modo I, a vácuo ($\sim 10^{-8}$ torr) e em ar ambiente ($\sim 30\%$ de umidade relativa), para dois valores de R (a) [69], e mapa da trajetória de da/dN mostrando comportamento do tipo I para os ensaios realizados a vácuo e em ar ambiente para $R = 0,1$ (b) [65].

No mapa da trajetória, a taxa instantânea de propagação da fissura na liga de alumínio em ar ambiente para $R = 0,1$ forma uma reta muito próxima daquela do ensaio a vácuo, chamada de reta ideal ou trajetória ideal (Figura 10.46b). Portanto, a propagação da fissura na liga de alumínio ensaiada em ar ambiente com aproximadamente 30% de umidade relativa para $R = 0,1$ corresponde essencialmente a uma fissuração pelo mecanismo de fadiga mecânica (Tipo I).

Trajétória do tipo II – corresponde ao mecanismo de corrosão-fadiga (tipo A da Figura 10.43). O meio corrosivo tem maior influência a baixas taxas de propagação da fissura, sendo que o fator de intensidade de tensão limite (limiar) diminui com a diminuição de f e/ou com o aumento de R . Para altas taxas de propagação da fissura o meio não tem influência na fissuração e a propagação da fissura ocorre por fadiga mecânica, independentemente dos valores de R e de f .

A Figura 10.47a mostra as curvas de propagação da fissura em um aço (SM 41B) ensaiado em ar ambiente com dois valores diferentes de R [70]. O R não tem influência para altas taxas de propagação da fissura. No mapa da trajetória ocorre um desvio significativo na trajetória inicial de da/dN com relação à trajetória ideal mostrando que o meio tem influência significativa no estágio inicial da propagação da fissura mesmo para baixo valor de R (Figura 10.47b e 10.48).

A trajetória do tipo II no gráfico ΔK^* versus $K_{máx}^*$ é caracterizada por um desvio inicial da trajetória de da/dN com relação à trajetória ideal (Figuras 10.47b e 10.48). Quanto maior o R e

menor o f , maior é o desvio inicial da trajetória de da/dN com relação à trajetória ideal. Para altas taxas de propagação da fissura não há desvio da trajetória de da/dN com relação à trajetória ideal porque a propagação da fissura ocorre por fadiga mecânica e, portanto, ela independe de R e de f .

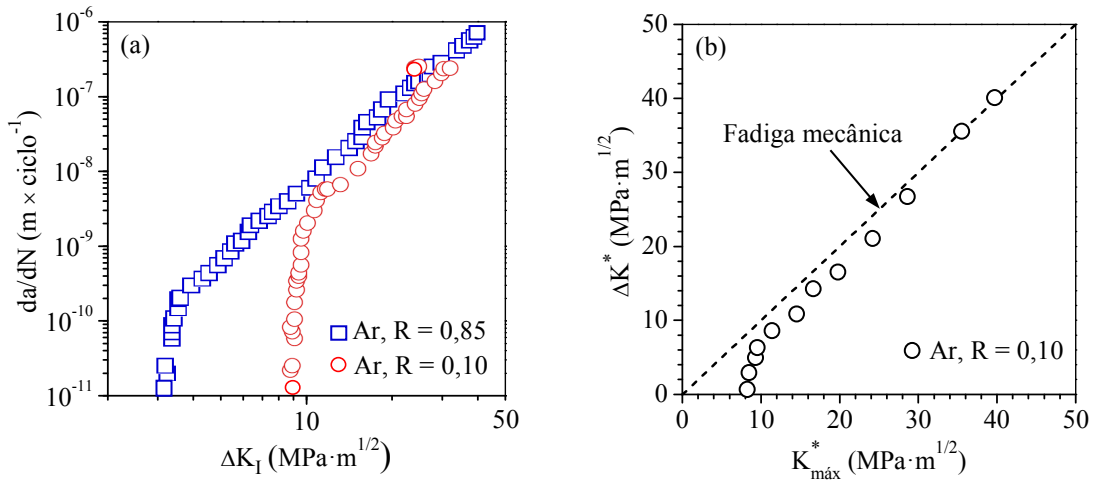


Figura 10.47. Curvas de propagação da fissura obtidas por ensaio de fadiga em modo I no aço SM 41B para dois valores de R (0,10 e 0,85) em ar ambiente (a) [70], e mapa da trajetória de da/dN mostrando inicialmente trajetória do tipo II seguida de trajetória do tipo I para $R = 0,10$ (b) [65].

Trajetoária do tipo III – a contribuição do meio corrosivo é constante, independentemente da taxa instantânea de propagação da fissura (corrosão-fadiga constante). A linha de tendência dos pontos experimentais no gráfico da/dN versus ΔK_I , em escala log-log, é paralela àquela em um meio inerte. No mapa da trajetória de da/dN esse comportamento é caracterizado por uma reta paralela à reta ideal (veja na Figura 10.48).

Comportamento do tipo III dificilmente é encontrado na prática. Contudo, há materiais que apresentam inicialmente uma trajetória do tipo II seguida de trajetória do tipo III, ou inicialmente trajetória do tipo III seguida de trajetória do tipo IV ou V (veja na Figura 10.50).

Trajetoária do tipo IV e do tipo V – a trajetória do tipo IV corresponde a um mecanismo de propagação misto. É o comportamento do tipo C da Figura 10.43 para $K_{I,máx} \geq K_{IL,CST}$. Porém, ao contrário do método de McEvily e Wei [64], pelo método de Vasudevan e Sadananda [65] é possível observar o efeito do parâmetro R no mecanismo preponderante de propagação da fissura.

A trajetória do tipo V, que é um caso extremo do tipo IV, corresponde ao mecanismo de propagação da fissura por corrosão sob tensão. É o comportamento do tipo B da Figura 10.43 para $K_{I,máx} \geq K_{IL,CST}$. O coeficiente angular da reta da trajetória do tipo V tende a zero no mapa da trajetória conforme mostra a Figura 10.48.

A inclinação da reta formada pela trajetória do tipo IV mostra que o valor de $K_{máx}^*$ é maior do que o valor de ΔK^* (Figura 10.48). Pela inclinação da reta da trajetória do tipo IV é possível observar a influência do parâmetro R na propagação da fissura. Quanto maior o R , a reta

torna-se cada vez menos inclinada no mapa da trajetória de da/dN . Isso significa que a propagação da fissura depende cada vez mais de $K_{máx}^*$ do que de ΔK^* e, portanto, a propagação da fissura depende cada vez mais do mecanismo de corrosão sob tensão. No limite, quando o coeficiente angular da reta da trajetória do tipo IV é igual a zero significa que a propagação da fissura depende somente de $K_{máx}^*$. No limite, a trajetória é do tipo V e, portanto, a propagação da fissura é governada pela corrosão sob tensão (Figuras 10.48 e 10.50b). O mecanismo misto de propagação da fissura correspondente à trajetória do tipo IV foi chamado de **corrosão assistida por tensão** (*stress-assisted corrosion*) [65].

Na prática os materiais podem apresentar uma trajetória de da/dN com diferentes transições, tais como trajetória do tipo I \rightarrow IV ou V, II \rightarrow III \rightarrow IV ou V, ou III \rightarrow IV ou V [65]. A Figura 10.48 mostra um mapa geral dos tipos de trajetória de da/dN apresentados por Vasudevan e Sadananda [65]. Ele permite identificar o mecanismo de propagação da fissura em função de cada reta da trajetória de da/dN e em que ponto de da/dN ocorrem as transições. As linhas pontilhadas no final das trajetórias III, IV e V representam quedas na trajetória de da/dN devido a outros mecanismos preponderantes de propagação da fissura que podem ocorrer tais como fluência, clivagem, porosidade, etc.

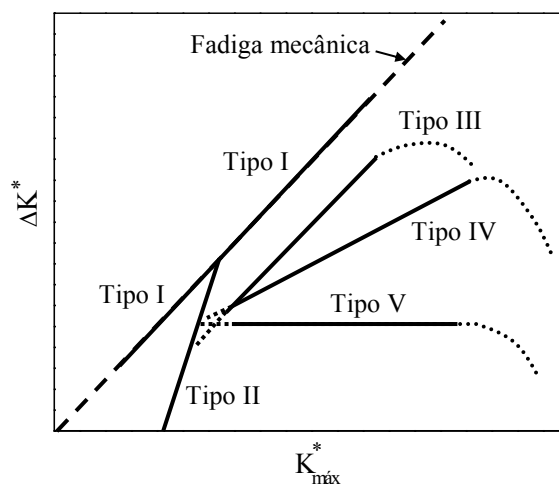


Figura 10.48. Mapa geral da trajetória da taxa instantânea de propagação da fissura (da/dN) mostrando os cinco tipos de trajetória de da/dN para solicitações mecânicas cíclicas em modo I [65]: tipo I = fadiga mecânica (ou pura), tipo II = corrosão-fadiga, tipo III = corrosão-fadiga constante, tipo IV = corrosão assistida por tensão e tipo V = corrosão sob tensão. As curvas pontilhadas representam propagação preponderante por outros mecanismos.

A Figura 10.49 mostra um exemplo de trajetória do tipo I \rightarrow IV em uma liga de alumínio ensaiada em ar ambiente para $R = 0,8$. Inicialmente, a taxa instantânea de propagação da fissura segue uma trajetória do tipo I e, em seguida, a propagação da fissura apresenta uma trajetória do tipo IV (Figura 10.49b). Neste caso, a trajetória do tipo IV forma uma reta com inclinação de aproximadamente 43 graus ou 27 graus com relação à reta da trajetória do tipo I ou do tipo V, respectivamente. Isso significa que a contribuição da corrosão sob tensão é maior do que a

contribuição da fadiga mecânica para a propagação da fissura. Portanto, a propagação da fissura ocorre preponderantemente pelo mecanismo de corrosão sob tensão na trajetória IV.

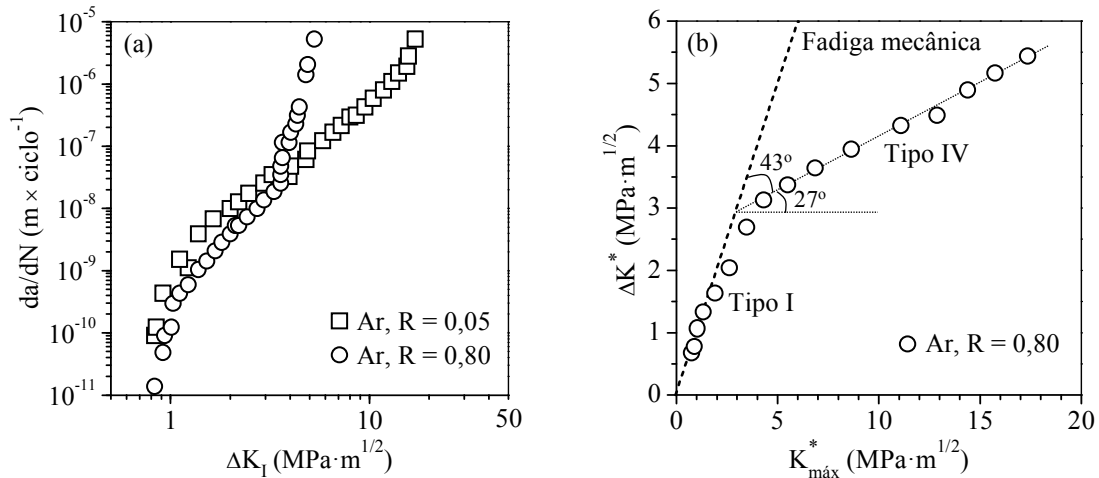


Figura 10.49. Curvas de propagação da fissura obtidas por ensaio de fadiga em modo *I* na liga de alumínio 9021-T4 para dois valores de *R* (0,05 e 0,80) em ar ambiente de laboratório (a) [71], e mapa da trajetória de da/dN mostrando comportamento do tipo I e IV para $R = 0,8$ (b) [65].

A Figura 10.50 mostra um exemplo de trajetória do tipo III \rightarrow V em outra liga de alumínio ensaiada em ar ambiente para $R = 0,8$. Os mecanismos de propagação da fissura podem ser observados no mapa da trajetória de da/dN (Figura 10.50b). Inicialmente, a propagação da fissura ocorre pelo mecanismo de corrosão-fadiga, caracterizada pela reta paralela à reta ideal no mapa da trajetória de da/dN (tipo III). Em seguida, a trajetória de da/dN tende a um patamar, mostrando que a propagação da fissura ocorre basicamente pelo mecanismo de corrosão sob tensão (tipo V).

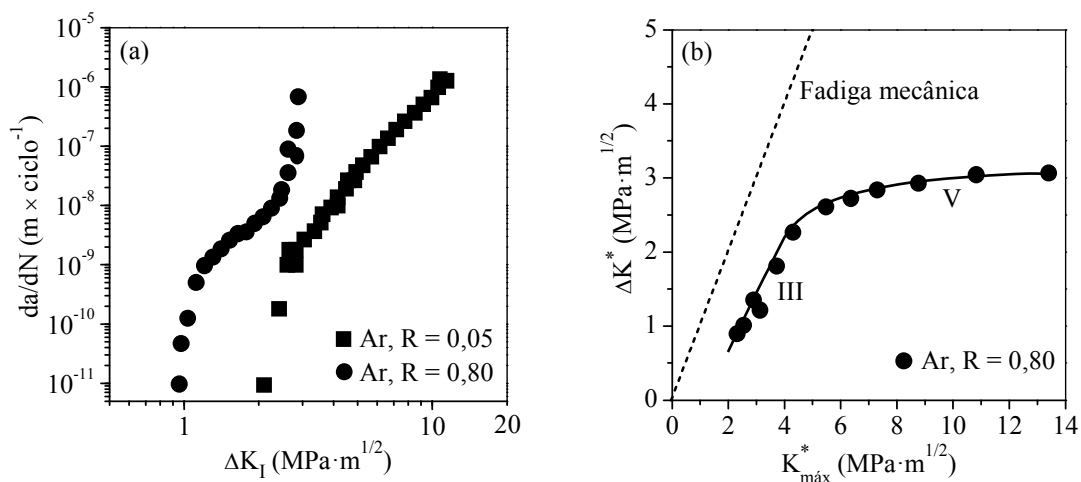


Figura 10.50. Curvas de propagação da fissura obtidas por ensaio de fadiga em modo *I* na liga de alumínio 7090-T6, fabricada por metalurgia do pó, para dois valores de *R* (0,05 e 0,80) em ar ambiente de laboratório (a) [71], e mapa da trajetória de da/dN mostrando comportamento do tipo III e V para $R = 0,8$ (b) [65].

Referências

- [1] UHLIG, H.H.; REVIE, R.W. *Corrosion and Corrosion Control*. New York: John Wiley, 3ª edição, 1985, p. 138.
- [2] ARAFIN, M.A.; SZPUNAR, J.A. *Corrosion Science*, 51, p. 119, 2009.
- [3] LIANG, P.; DU, C.-W.; LI, X.-G.; CHEN, X.; LIANG, Z. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16, p. 407, 2009.
- [4] CONTRERAS, A.; HERNÁNDEZ, S.L.; OROZCO-CRUZ, R.; GALVAN-MARTÍNEZ, R. *Materials and Design*, 35, p. 281, 2012.
- [5] BROCKS, W.; FALKENBERG, R.; SCHEIDER, I. *Procedia IUTAM*, 3, p. 11, 2012.
- [6] TURNBULL, A.; ZHOU, S. *Corrosion Science*, 52, p. 2936, 2010.
- [7] QIAO, L.J.; GAO, K.W.; VOLINSKY, A.A.; LI, X.Y. *Corrosion Science*, 53, p. 3509, 2011.
- [8] PAL, S.; RAMAN, R.K.S. *Corrosion Science*, 52, p. 1985, 2010.
- [9] BREIMESSER, M.; RITTER, S.; SEIFERT, H.-P. *Corrosion Science*, 55, p. 126, 2012.
- [10] KOVAC, J.; ALAUX, C.; MARROW, T.J.; GOVEKAR, E.; LEGAT, A. *Corrosion Science*, 52, p. 2015, 2010.
- [11] LU, Z.; SHOJI, T.; MENG, F.; QIU, Y.; DAN, T.; XUE, H. *Corrosion Science*, 53, p. 247, 2011.
- [12] LU, Z.; SHOJI, T.; YAMAZAKI, S.; OGAWA, K. *Corrosion Science*, 58, p. 211, 2012.
- [13] HOU, J.; PENG, Q.J.; SHOJI, T.; WANG, J.Q.; HAN, E.-H.; KE, W. *Corrosion Science*, 53, p. 2956, 2011.
- [14] KNIGHT, S.P.; BIRBILIS, N.; MUDDLE, B.C.; TRUEMAN, A.R.; LYNCH, S.P. *Corrosion Science*, 52, p. 4073, 2010.
- [15] HUANG, T.-S.; FRANKEL, G.S. *Corrosion Science*, 49, p. 858, 2007.
- [16] PANTAZOPOULOS, G.; VAZDIRVANIDIS, A.; TSINOPOULOS, G. *Engineering Failure Analysis*, 18, p. 649, 2011.
- [17] MORI, G.; SCHERER, D.; SCHWENTENWEIN, S.; WARBIHLER, P. *Corrosion Science*, 47, p. 2099, 2005.
- [18] FERNÁNDEZ, S.A.; ALVAREZ, M.G. *Corrosion Science*, 53, p. 82, 2011.
- [19] MOORE, H.; BECKINSALE, S.; MALLINSON, C.E. *Journal of the Institute of Metals*, XXV, p. 59, 1921.
- [20] MACIEJEWSKI, J.; AKYUZ, B. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 8, p. 249, 2008.
- [21] SONG, F.M. *Corrosion Science*, 51, p. 2657, 2009.
- [22] WAS, G.S.; FARKAS, D.; ROBERTSON, I.M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, p. 134, 2012.
- [23] WINZER, N.; ATRENS, A.; DIETZEL, W.; RAJA, V.S.; SONG, G.; KAINER, K.U. *Materials Science and Engineering A*, 488, p. 339, 2008.
- [24] ARNOUX, P. *Corrosion Science*, 52, p. 1247, 2010.
- [25] SANCHEZ, J.; FULLEA, J.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. *Corrosion Science*, 49, p. 4069, 2007.

- [26] MERESHT, E.S.; FARAHANI, T.S.; NESHATI, J. *Engineering Failure Analysis*, 18, p. 963, 2011.
- [27] TURNBULL, A.; MINGARD, K.; LORD, J.D.; ROEBUCK, B.; TICE, D.R.; MOTTERSHEAD, K.J.; FAIRWEATHER, N.D.; BRADBURY, A.K. *Corrosion Science*, 53, p. 3398, 2011.
- [28] TURNBULL, A.; WRIGHT, L.; CROCKER, L. *Corrosion Science*, 52, p. 1402, 2010.
- [29] GARCÍA, C.; MARTÍN, F.; DE TIEDRA, P.; HEREDERO, J.A.; APARICIO, M.L. *Corrosion Science*, 43, p. 1519, 2001.
- [30] LU, J.Z.; LUO, K.Y.; YANG, D.K.; CHENG, X.N.; HU, J.L.; DAI, F.Z.; QI, H.; ZHANG, L.; ZHONG, J.S.; WANG, Q.W.; ZHANG, Y.K. *Corrosion Science*, 60, p. 145, 2012.
- [31] PARKINS, R.N. *Metal Environmental Reactions*. Boston: Newness-Butterworths, 1976.
- [32] NEWMAN, R.C.; HEALEY, C. *Corrosion Science*, 49, p. 4040, 2007.
- [33] SIERADZKI, K.; NEWMAN, R.C. *Philosophical Magazine A*, 51, p. 95, 1985.
- [34] GANGLOFF, R.P. *Hydrogen Assisted Cracking of High Strength Alloys*, em *Comprehensive Structural Integrity*, MILNE, I.; RITCHIE, R.O.; KARIHALOO, B. (Editores). Oxford: Elsevier, 2003, p. 31.
- [35] TROIANO, A.R. *Transactions of the American Society of Metals*, 52, p. 54, 1960.
- [36] ORIANI, R.A. *Physical Chemistry*, 76, p. 848, 1972.
- [37] CROLET, J.L.; BONIS, M.R. *Revisiting hydrogen in Steel. Part I: Theoretical Aspects of Charging, Stress Cracking and Permeation*, NACE, Houston, 067, 2001.
- [38] LOUTHAN jr., M.R.; CASKEY, G.R.; DONOVAN, J.A.; RAWL jr., D.E. *Materials Science and Engineering*, 10, p. 357, 1972.
- [39] BEACHEM, C.D. *Metallurgical Transactions*, 3, p. 437, 1972.
- [40] LYNCH, S.P. *Metal Forum*, 3, p. 189, 1979.
- [41] JAVIDI, M.; HOREH, S.B. *Corrosion Science*, 80, p. 213, 2014.
- [42] LIU, J.Y.; LI, X.G.; CHENG, Y.F. *Corrosion Science*, 55, p. 54, 2012.
- [43] GALVELE, J.R. *Corrosion Science*, 27, p. 1, 1987.
- [44] GALVELE, J.R. *Corrosion Science*, 35, p. 419, 1993.
- [45] GIBALA, R. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, em *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, STAEHLE, R.W.; HOCHMANN, J.; MCCRIGHT, R.D.; SLATER, J.E. (editores). Houston: NACE, 1977, p. 244.
- [46] WINZER, N.; ATRENS, A.; DIETZEL, W.; SONG, G.; KAINER, K.U. *Materials Science and Engineering A*, 466, p. 18, 2007.
- [47] NORSKOV, J.K.; BESENBACHER, F.; BOTTIGER, J.; NIELSEN, B.B.; PISAREV, A.A. *Physical Review Letters*, 49, p. 1420, 1982.
- [48] RAMADAN, S.; GAILLET, L.; TESSIER, C.; IDRISSE, H. *Applied Surface Science*, 254, p. 2255, 2008.
- [49] KOVAC, J.; ALAUX, C.; MARROW, T.J.; GOVEKAR, E.; LEGAT, A. *Corrosion Science*, 52, p. 2015, 2010.
- [50] SARCHANY, D.; BURNS, M.G.; NADKARNI, A. *Investigation Into the Use of Miniature Specimens for the Determination of K_{IC} and K_{ISCC} Values*, em *Proceedings of the 11th European*

Conference on Fracture (ECF 11) - Mechanisms and Mechanics of Damage and Failure, v. III, Poitiers, França, 1996.

[51] VALIENTE, A.; ELICES, M. *Engineering Failure Analysis*, 5, p. 219, 1998.

[52] SCHROEDER, V.; GILBERT, C.J.; RITCHIE, R.O. *Materials Science and Engineering A*, 317, p. 145, 2001.

[53] MORI, G.; SCHERER, D.; SCHWENTENWEIN, S.; WARBIHLER, P. *Corrosion Science*, 47, p. 2099, 2005.

[54] SURESH, S. *Fatigue of Materials*. Cambridge: University Press, 2ª edição, 2004.

[55] SEIFERT, H.P.; RITTER, S.; LEBER, H.J. *Corrosion Science*, 59, p. 20, 2012.

[56] SHANYAVSKIY, A.A.; BURCHENKOVA, L.M. *International Journal of Fatigue*, 50, p. 47, 2013.

[57] YU, Z.; XU, X.; DING, H. *Engineering Failure Analysis*, 14, p. 110, 2007.

[58] HÉNAFF, G.; MENAN, F.; ODEMER, G. *Engineering Fracture Mechanics*, 77, p. 1975, 2010.

[59] EBARA, R. *Procedia Engineering*, 2, p. 1297, 2010.

[60] ZHAO, W.; WANG, Y.; ZHANG, T.; WANG, Y. *Corrosion Science*, 57, p. 99, 2012.

[61] MENAN, F.; HÉNAFF, G. *Procedia Engineering*, 2, p. 1441, 2010.

[62] SHI, X.; SHI, Y. *Engineering Failure Analysis*, 10, p. 297, 2003.

[63] SUNDARA RAMAN, S.G.; KITSUNAI, Y. *Engineering Failure Analysis*, 11, p. 293, 2004.

[64] MCEVILY, A.J.; WEI, R.P. *Fracture Mechanics and Corrosion Fatigue*, em *Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure*, DEVEREUX, O.F.; MCEVILY, A.J.; STAEHLE, R.W. (editores). Houston: NACE-2, 1972, p. 381.

[65] VASUDEVAN, A.K.; SADANANDA, K. *International Journal of Fatigue*, 31, p. 1696, 2009.

[66] CHOOKAH, M.; NUHI, M.; MODARRES, M. *Reliability Engineering and System Safety*, 96, p. 1601, 2011.

[67] SHIM, G.; YOSHIKAZU, N.; WEI, R.P. *Corrosion Fatigue and Electrochemical Reactions in Steels*, em *Basic Questions in Fatigue*, WEI, R.P.; GANGLOFF, R.P. (editores), v. II, Philadelphia, ASTM STP 924, American Society for Testing and Materials, 1988, p. 211.

[68] KNOP, M.; HEATH, J.; STERJOVSKI, Z.; LYNCH, S.P. *Procedia Engineering*, 2, p. 1243, 2010.

[69] PAO, P.S.; HOLTZ, R.L.; JONES, H.N.; FENG, C.R. *International Journal of Fatigue*, 31, p. 1678, 2009.

[70] TANAKA, K. *Mechanics and Micromechanics of Fatigue Crack Propagation*, em *Fracture Mechanics: Perspectives and Directions*, WEI, R.P.; GANGLOFF, R.P. (editores), Philadelphia, ASTM STP 1020, American Society for Testing and Materials, 1989, p. 151.

[71] MINAKAWA, K.; LEVAN, G.; MCEVILY, A.J. *Metallurgical Transactions A*, 17, p. 1787, 1986.