

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

*Comportamento Eletroquímico e Susceptibilidade à Corrosão Sob
Tensão do Aço ABNT 1080 Utilizado em Armaduras de Concreto
Protendido.*

ROBERTO MOREIRA SCHROEDER

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
1999

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

*Comportamento Eletroquímico e Susceptibilidade à Corrosão Sob
Tensão do Aço ABNT 1080 Utilizado em Armaduras de Concreto
Protendido.*

ROBERTO MOREIRA SCHROEDER
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
1999

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADORES:

Prof^a Dra Iduvirges Lourdes Müller
PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. José Rodolfo Galvele
Departamento de Materiales – CNEA
Comisión Nacional de Energia Atómica
Argentina

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a Dra Iduvirges Lourdes Müller
PPGEM – UFRGS

Prof. Dr José Rodolfo Galvele
Departamento de Materiales – CNEA
Comisión Nacional de Energia Atómica
Argentina

Prof. Dr Geraldo Cechella Isaía
Universidade Federal de Santa Maria – RS

Prof.^a Dra. Denise Schermann Azambuja
Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr Luis Frederico Pinheiro Dick
PPGEM – UFRGS

COORDENADOR DO PPGEM :

Prof. Dr Telmo Strohaecker

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

- Aos meus filhos, Natasha e Roberto
- E à mulher amada, Lena.

AGRADECIMENTOS :

Aos orientadores Prof^a. Dra. I.L. Müller e Dr. José R. Galvele, pela dedicação, acompanhamento, apoio financeiro e estímulos prestados a realização deste trabalho.

Aos colegas do CNEA (Comisión Nacional de Energia Atómica) pelo auxílio, sugestões e companheirismo demonstrados durante o período de realização deste trabalho naquela instituição, em especial aos Drs. Gustavo Duffó e Gustavo Bianchi .

Ao Prof. José Gerbese Filho pelas sugestões e projetos da máquina de fadiga.

Aos colegas e estagiários do LAPEC que de alguma maneira contribuíram com a execução deste trabalho .

Ao Técnico da PUC (Pontifícia Universidade Católica) Sérgio Alegre, pelo apoio prestado na fase final deste trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro.

ÍNDICE

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>VII</i>
<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>IX</i>
<i>LISTA DE SÍMBOLOS</i>	<i>X</i>
<i>RESUMO</i>	<i>XII</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>XIII</i>
<i><u>I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></i>	<i>1</i>
<i>1 INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2 CORROSÃO EM CONCRETO</i>	<i>3</i>
<i>3 CARBONATAÇÃO DO CONCRETO</i>	<i>6</i>
<i>4 EFEITO DOS ÍONS SULFATO</i>	<i>10</i>
<i>5 EFEITO DOS ÍONS SULFETO</i>	<i>11</i>
<i>6 EFEITO DOS ÍONS CLORETO</i>	<i>13</i>
<i>7 CORROSÃO SOB TENSÃO EM CONCRETO</i>	<i>19</i>
<i>8 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO</i>	<i>27</i>
<i>8.1 MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO</i>	<i>29</i>
8.1.1 Teoria da pressão interna.....	29
8.1.2 Modelo de abrandamento do escorregamento.....	29
8.1.3 Modelo da Energia Superficial.....	30
8.1.4 Modelo da Formação de Hidretos.....	31
8.1.5 Teoria da descoesão.....	31
<i>8.2 EFEITO DA TEMPERATURA</i>	<i>31</i>
<i>8.3 INFLUÊNCIA DAS ARMADILHAS</i>	<i>35</i>
<i>8.4 INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS</i>	<i>39</i>
<i>8.5 FATORES QUE CONTROLAM O PROCESSO DE FRAGILIZAÇÃO</i>	<i>40</i>
<i>9 MECANISMOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO</i>	<i>43</i>
<i>9.1 MECANISMOS DE PROPAGAÇÃO POR CLIVAGEM</i>	<i>47</i>
<i>10 MOBILIDADE SUPERFICIAL</i>	<i>49</i>
<i>10.1 DIFUSÃO SUPERFICIAL COM ESPÉCIES ADSORVIDAS</i>	<i>54</i>
10.1.1 Difusão Superficial com Halogênios Adsorvidos.....	57
<i>11 TEORIA DA MOBILIDADE SUPERFICIAL APLICADA A FISSURAS INDUZIDAS PELO MEIO</i>	<i>59</i>
<i>11.1 CÁLCULO DE D_s PARA SUPERFÍCIES CONTAMINADAS</i>	<i>64</i>
<i>11.2 EFEITO DO HIDROGÊNIO CONSIDERANDO O MODELO DE MOBILIDADE SUPERFICIAL</i>	<i>70</i>
<i>11.3 MECÂNICA DA FRATURA E O MECANISMO DA MOBILIDADE SUPERFICIAL</i>	<i>71</i>

II - PARTE EXPERIMENTAL	73
1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO	73
1.1. ENSAIO DE TRAÇÃO A VELOCIDADES INTERMEDIÁRIAS	74
1.2. ENSAIOS DE TRAÇÃO LENTA	75
1.2.1. Com Arames.....	75
1.2.2. Com corpos de prova usinados:.....	75
1.3. ENSAIOS DE CST UTILIZANDO OS CONCEITOS DE FRACTOMECÂNICA	76
III - RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO	80
1.1. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO SATURADO	80
1.2. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO SATURADO MAIS CONTAMINANTES	83
1.2.1. Efeito da adição de cloretos:.....	83
1.2.2. Efeito da adição de sulfatos:.....	90
1.2.3. Efeito do oxigênio dissolvido.....	92
1.3. Curvas de polarização em tiocianato de amônio:	93
2. ENSAIOS DE TRAÇÃO A VELOCIDADE INTERMEDIÁRIAS	96
3. ENSAIOS DE TRAÇÃO À VELOCIDADE LENTAS (baixa taxa de deformação): ..	100
3.1. COM ARAMES ESFEROIDIZADOS	100
3.2. COM CORPOS DE PROVA USINADOS E TEMPERADOS	103
3.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO LENTA	115
4. ENSAIOS DE CST UTILIZANDO OS PRINCÍPIOS DE FRACTOMECÂNICA	119
4.1. ENSAIOS REALIZADOS NO POTENCIAL DE CORROSÃO	122
4.1.1. Ensaio com NH_4CNS	122
4.1.2. Ensaio com solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado mais contaminantes.....	123
4.2. EFEITOS da TEMPERATURA sobre os ENSAIOS FRACTOMECÂNICOS	125
4.2.1. Ensaio realizado no potencial de corrosão.....	125
4.2.2. Ensaio fractomecânico realizado sob polarização anódica e catódica.....	126
4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIDO	134
4.4. EFEITO DO pH	136
IV CONCLUSÕES	137
V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	140

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1</i> Formação de uma pilha de corrosão em armadura de concreto.....	05
<i>Figura 2-</i> Diagrama de Pourbaix mostrando a despassivação que sofre a armadura de concreto pela diminuição do pH devido a carbonatação pelo CO ₂	06
<i>Figura 3-</i> Profundidade de carbonatação em função do tempo para diversas condições de umectação.....	07
<i>Figura 4-</i> Variação do Ecor do sistema antes e depois da carbonatação (A e B respectivamente) com adição de cloreto(C) e com adição de nitrito (D).(11).	09
<i>Figura 5-</i> Comparação entre as condições necessárias para a ocorrência de pites e C.S.T. em armadura de concreto protendido.....	21
<i>Figura 6-</i> Regimes de alto e baixo pH para corrosão sob tensão.	22
<i>Figura 7-</i> Resistência a C.S.T. como função do pH e teor de cloretos.	22
<i>Figura 8-</i> Curva potencial versus tempo de ruptura de um aço de alta resistência mostrando as duas zonas de potenciais susceptíveis a C.S.T., uma anódica e outra catódica.	23
<i>Figura 9-</i> Curva de Vp versus 1/T mostrando a queda no avanço da fissura acima de determinada temperatura e a inclinação característica destas curvas quando o mecanismo está associado à participação do hidrogênio.	33
<i>Figura 10-</i> Curva Vp x 1/T mostrando queda acentuada no valor de Vp em determinada temperatura, voltando a crescer mas com pendente diferente da anterior.	34
<i>Figura 11-</i> Efeito das armadilhas quando se trata de fragilização do tipo HEE ou do tipo IHE.(57)	38
<i>Figura 12-</i> Valores do coeficiente de difusão superficial em função da temperatura reduzida para diversos metais cúbicos de face centrada.	53
<i>Figura 13-</i> Valores de Ds (auto difusão superficial) considerando a temperatura de fusão do composto superficial e não do metal do substrato, em comparação com a curva básica de Gjostein.....	56
<i>Figura 14-</i> Efeito de iodeto, cloreto e brometo sobre os valores de auto difusão superficial do cobre : curva a - cloreto; b - brometo; c - iodeto ; d e e - cobre limpo.....	58
<i>Figura 15 -</i> Descrição esquemática do mecanismo de fissuração por mobilidade superficial. Tensões no vértice da fissura favoreceria a troca A ⇒ B introduzindo uma vacância naquela região.	60
<i>Figura 16-</i> Velocidade de propagação em função da tensão no vértice da trinca e do coeficiente de auto difusão superficial Ds calculado pela equação 13.....	64
<i>Figura 17-</i> Coeficiente de auto-difusão superficial (Ds) para metais em várias temperaturas como função do ponto de fusão do metal, calculado com a equação 15 (76).	66

<i>Figura 18- Efeito previsto do fator de intensidade de tensões sobre a velocidade de propagação da fissura para dois valores diferentes de D_s. Comparação com alguns valores experimentais.(76)</i>	72
<i>Figura 19- Aspecto dos corpos de prova utilizados nos ensaios fractomecânicos</i>	76
<i>Figura 20- Corpo de prova aberto no plano da fissura mostrando as três zonas típicas: Fadiga, C.S.T. e ruptura mecânica final</i>	79
<i>Figura 21- Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado aerada e desaerada</i>	80
<i>Figura 22- Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado em diferentes pH (12.74, 12.74 desarejada, 13 e 13.5) a 25°C</i>	81
<i>Figura 23- Efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado pH=12,74</i>	82
<i>Figura 24- Efeito da temperatura sobre curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado pH=13,5 (temperaturas de 40, 60 e 80°C)</i>	82
<i>Figura 25- Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado +0.02M de NaCl, aerada e desaerada mostrando a influência da presença do oxigênio dissolvido sobre o potencial de pite</i>	83
<i>Figura 26- Comparação entre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado +0.02M NaCl, aerada e desaerada a 25°C</i>	84
<i>Figura 27- Ilustração esquemática do comportamento do aço no concreto para diferentes potenciais e teores de cloreto.</i>	85
<i>Figura 28- Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.05M de NaCl, aerada e desaerada a 25°</i>	85
<i>Figura 29- Comparação entre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado , Ca(OH)_2 saturado + 0.05M NaCl e Ca(OH)_2 saturado + 0.02M NaCl a 25°C</i>	86
<i>Figura 30 – Potenciais de pite em diferentes concentrações de NaCl (92)</i>	87
<i>Figura 31- Ilustração do comportamento anódico do aço em concreto na presença de cloretos (91)</i>	88
<i>Figura 32- Potencial de pite em diferentes temperaturas para o aço ST 37 em 0,1 N de NaCl (26)</i>	88
<i>Figura 33- Efeito da temperatura nas curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.02M Na_2SO_4 aerada e desaerada na temperatura de 25°C e aerada nas temperaturas de 20, 40, 60 e 80°C</i>	90
<i>Figura 34- Comparação entre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.2M Na_2SO_4 aerada e desaerada</i>	91
<i>Figura 35- Efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.2M de Na_2SO_4 aerada e desaerada a 20°C e aerada em 40, 60 e 80°C</i>	92
<i>Figura 36- Curvas de polarização em Tiocianato de Amônio a 20% nas temperaturas de 20° e 50° C</i>	93

- Figura 37—Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.05M NaCl pH=11.5 na temperatura de 20°C..... 94
- Figura 38— Curva de polarização em Ca(OH)_2 saturado + NaCl (1 g/l de Cl) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS) 95
- Figura 39- Velocidade de propagação de fissura estimada versus potencial em Ca(OH)_2 saturado na temperatura ambiente..... 96
- Figura 40— Variação da velocidade de propagação estimada com o potencial aplicado obtida pelo ensaio de tração intermediária do eletrodo para as soluções de Ca(OH)_2 + 0,02 M de Na_2SO_4 , Ca(OH)_2 + 0.2M Na_2SO_4 e Ca(OH)_2 sat. na temperatura ambiente 97
- Figura 41- Variação da velocidade de propagação estimada em função do potencial obtida através do ensaio de tração intermediária para as soluções de Ca(OH)_2 sat. e Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0,02M e Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0,05 M na temperatura ambiente 99
- Figura 42— Fissuras encontradas em arames esferoidizados no potencial de -0.01 V_{en}h na solução de Ca(OH)_2 + 0.05 M de NaCl . Aumento: 320X..... 102
- Figura 43 —Trincas pouco profundas não detectáveis no corte metalográfico mas que podem influenciar na ruptura. E= 0.96 V_{en}h Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5 Aumento: 400 X 104
- Figura 44— Efeito do potencial sobre o tempo de ruptura utilizando a técnica de baixa taxa de deformação a temperatura ambiente em Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5 (temperatura de revenido de 470°C C.P. sem entalhe) 105
- Figura 45—Aspecto transgranular da superfície de fratura nos potenciais intermediários da curva da figura 47. Aumento: 800X. Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5 106
- Figura 46—Aspecto intergranular da fissura nos ensaios realizados em potenciais nos extremos anódico e catódico da curva da figura 47. Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5 a temperatura ambiente..... 107
- Figura 47— Efeito do potencial sobre o tempo de ruptura utilizando a técnica de baixa taxa de deformação (temperatura de revenido de 150°C c.p. entalhado) Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5 a temperatura ambiente 108
- Figura 48—Fissuras rasas na zona do entalhe após a tração do CP no ensaio de tração lenta que não são detectáveis no corte metalográfico. Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M Aumento: 320X..... 109
- Figura 49— Pites nucleados em corpos de prova tracionados após tratamento de passivação prévio seguido de exposição em potencial acima do de pite. Conforme descrito na pág. 113. Aumento:160X Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5..... 111
- Figura 50— Pites que podem ter colaborado com o processo de ruptura. Os pites foram gerados pelo mesmo processo da figura anterior. Aumento:160X..... 113
- Figura 51—Aspecto intergranular da ruptura obtida a 90° C após tração lenta do corpo de prova entalhado no potencial de -0.96 V_{en}h que foi temperado e revenido a 150° C. Sol.: Ca(OH)_2 sat. + NaCl 0.05 M pH:11.5. Aumento: 140X..... 117

- Figura 52—Aspecto da fratura transgranular obtido após tração lenta do corpo de prova no potencial de $-0.96 \text{ V}_{\text{NHE}}$ que sofreu tempera e revenido a 600° C . Sol.: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + NaCl 0.05 M $\text{pH}: 11.5$. Aumento: $1280X$ 118
- Figura 53—Variação da temperatura de revenido com teor de hidrogênio absorvido pelo aço..... 120
- Figura 54—Três zonas (fadiga c.s.t. e fratura mecânica) que aparecem nos corpos de prova após abertos no plano que contém a fissura. Aumento: $1X$ 121
- Figura 55—Aspecto transgranular da ruptura obtida nos testes fractomecânicos realizados em tiocianato de amônio a 20% a 50° C no potencial de corrosão. Aumento: $800X$ 122
- Figura 56—Variação de V_p em função de K_I aplicado a 50° C em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 124
- Figura 57—Temperatura versus velocidade de propagação para dois valores de K_I aplicados (30 e $60 \text{ MPa m}^{1/2}$) no potencial de corrosão em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 126
- Figura 58—Efeito da temperatura sobre o tamanho da fissura no potencial catódico de $-0.96 \text{ V}_{\text{NHE}}$ em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 127
- Figura 59—Temperatura versus tamanho da fissura para o potencial anódico de $-0.06 \text{ V}_{\text{NHE}}$ em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 129
- Figura 60—Aspecto aparentemente transgranular (apesar de conter muitos produtos de corrosão na superfície) da zona de CST do corpo de prova do ensaio realizado em potencial anódico na temperatura de 100° C em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 131
- Figura 61—Aspecto transgranular da zona de ruptura associada a zona de CST obtida no teste fractomecânico em potencial anódico de $-0.06 \text{ V}_{\text{NHE}}$ em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-). Aumento: $420X$ 132
- Figura 62—Aspecto transgranular da ruptura associada a zona de CST em potenciais catódicos em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 133
- Figura 63—Aspecto transgranular da zona de ruptura associada a zona de CST no potencial de corrosão em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-). 133
- Figura 64—Efeito da temperatura de revenido sobre o tamanho da fissura para os potenciais de -0.96 e $-0.06 \text{ V}_{\text{NHE}}$ em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + NaCl (1 g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5 g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1 g/l de CNS^-)..... 136
- Figura 65—Variação da dureza Rockwell escala C com a temperatura de revenido para o aço ABNT 1080..... 136

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Efeito da presença de íons cloreto e da carbonatação do concreto em relação à corrosão das armaduras de aço.</i>	16
<i>Tabela 2 – Classificação das armadilhas para fissuras assistidas pelo hidrogênio.</i>	37
<i>Tabela 3 – Alguns exemplos de sistemas susceptíveis à corrosão sob tensão que formam produtos de corrosão de baixo ponto de fusão.</i>	69
<i>Tabela 4 – Composição química dos aços protendidos</i>	76
<i>Tabela 5 – Tipos de ataques observados e tempos de ruptura dos ensaios lentos de tração em arames à temperatura ambiente</i>	101
<i>Tabela 6 – Tempo e aspecto da fratura para corpos de prova entalhados e revenidos a 150° C tracionados no potencial de – 0,96 V_{en} em diversas temperaturas. Sol. Ca(OH)₂sat 0,05M de NaCl pH 11,5.</i>	116
<i>Tabela 7 – Tempo de ruptura e aspecto das fraturas de corpos de prova entalhados e revenidos a 600°C tracionados no potencial de – 0,96 V_{en} em diversas temperaturas Sol. Ca(OH)₂sat 0,05M de NaCl pH 11,5.</i>	118

Lista de Símbolos

Y - profundidade de carbonatação

i - densidade de corrente

K - coeficiente de carbonatação

t – tempo

E_{cor} - potencial de corrosão

T – tempo

V_p - velocidade de propagação de trinca

E_b - energia de ligação

E_s - calor de dissolução do hidrogênio no ferro

C_k - concentração crítica de hidrogênio

C_h - concentração de hidrogênio aprisionada

C.S.T – corrosão sob tensão

Γ - frequência de salto

D – coeficiente de difusão

a – distância de salto atômico

α - número igual a 3 para difusão no seio do material, igual a 2 para difusão em duas dimensões, e 1 para difusão ao longo de uma linha.

J – Fluxo de átomos

$\partial C/\partial x$ - Gradiente de Concentração

$\partial u/\partial x$ - Gradiente de Potencial químico.

KT - Energia Térmica

N - Densidade de átomos

X - distância média de difusão estimada depois de um tempo t

C - constante da ordem de 1 que depende da geometria do experimento

Q_d - Energia de ativação para a difusão

D_0 - Fator pré-exponencial

γ_i - energia livre de superfície

A – área

D_s - coeficiente de difusão superficial

T_m - temperatura de fusão do

C - concentração de vacâncias em equilíbrio em regiões tensionadas.

C_o - concentração de vacâncias em equilíbrio térmico em regiões sem tensão

L - Distância que um átomo tem que percorrer até achar uma posição estatal

J_v - fluxo de vacâncias

D_v - coeficiente de difusão de vacâncias

K_{ISCC} - Fator de intensidade de tensão mínima para a propagação de fissuras

K_I - Fator de intensidade de tensões

ϕ - Deslocamento de linha de carga

E - Módulo de elasticidade

a - Tamanho da fissura considerando o entalhe

B - Espessura inicial

B_n - Espessura considerando o "side groove"

$\mu = \{ B / B_n \}^{0.5}$ - Correção devido a canaleta lateral

V_{enh} - Volts em relação ao eletrodo normal de hidrogênio

V_{ecs} - Volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

DCB - Duple Cantilever Beam

K_{Ic} - Fator de intensidade de tensão crítica

σ_y - Tensão de escoamento

RESUMO :

Estudou-se o comportamento à corrosão e à corrosão-sob-tensão do aço eutetóide empregado em concreto protendido utilizando diversas técnicas experimentais, como curvas de polarização, ensaios de tração com velocidades de deformação média, e ensaios fractomecânicos. Utilizou-se como meio, simulando, o que é usualmente encontrado nos poros do concreto, o Ca(OH)_2 saturado, contaminado com diversos teores de cloreto e sulfatos. Com fins comparativos, utilizou-se a solução de tiocianato de amônia padronizada para avaliar a susceptibilidade de aços à fragilização por hidrogênio de aços em concreto. A influência de parâmetros como potencial, temperatura (entre 0° e 90°) e temperatura de revenido, entre outros são avaliados. O mecanismo de ruptura é avaliado tendo o hidrogênio uma participação importante neste processo.

ABSTRACT :

The corrosion and stress corrosion behaviour of AISI 1080 steel employed in concrete prestressed tendon was studied with different experimental techniques. A simulated solution usually found in concrete with and without contaminants as chlorides and sulphates was used. For comparison purpose the standard ammonium thiocyanate solution was employed in some Polarization tests , constant extension rate tests with intermediate velocities and fractomechanic tests . The influence of parameters like potential, temperature (between 0° and 90°) , temperature of the steel, was studied. The results showed that the fracture mechanism is associated with hydrogen action in the stress corrosion cracking process.

I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 INTRODUÇÃO

O concreto é uma mistura de cimento água e aglomerantes, sendo um dos materiais mais importantes no campo da construção, devido às propriedades em aceitar a forma desejada pelo projetista e de ter sua resistência aumentada gradativamente com o tempo de cura, além de excelente resistência à compressão. No entanto sua resistência à tração é pobre, o que gerou o aparecimento de um novo material chamado de concreto armado, onde a deficiência existente foi compensada pela combinação de dois materiais, relativamente baratos superpondo suas propriedades mecânicas. O aço de baixo carbono endurecido a frio além de ter boa resistência à tração apresenta ótima aderência ao concreto, fazendo com que os esforços aplicados ao componente estrutural sejam transmitidos de um material ao outro, aumentando a resistência do conjunto.

Um dos fatores da longa durabilidade deste material está associado à resistência à corrosão que a armadura apresenta devido às condições protetoras que o concreto oferece ao aço que em geral são de dois tipos.

- O recobrimento oferece um impedimento físico à passagem de elementos e substâncias agressivas até a superfície do aço.

- A solução que preenche os poros do concreto, quando bem executado, possui um pH alcalino em torno de 12,6 (1) o que mantém o aço no estado passivo.

No entanto é normal, devido ao excesso de água necessária para manter a trabalhabilidade do concreto, que este apresente poros, o que permitiria a difusão de espécies corrosivas quando o meio exterior for muito agressivo, como em estruturas submersas em água do mar, ou onde é necessário adicionar sal para acelerar o degelo. Nessas condições os contaminantes podem deslocar-se em direção a armadura gerando corrosão. Outra fonte de elementos corrosivos pode ser o próprio concreto se preparado com componentes contaminados como quando se usa água do mar como água de amassamento ou ainda quando se emprega cloreto de cálcio como acelerador da hidratação do cimento, entre outras fontes.

Com a intenção de diminuir o peso das estruturas e evitar o trincamento que em geral ocorre no concreto armado, quando sujeito a ação de cargas, desenvolveu-se o concreto protendido onde as armaduras são de aço de alta resistência, sendo pré-tensionados antes de adicionar o concreto a um valor de 70 a 80% da sua tensão de ruptura. Devido às altas tensões que são mantidas as barras dentro da estrutura, uma preocupação adicional acompanha os projetistas que optam pelo emprego dos protendidos que é a fragilização causada pelo meio ambiente, nos casos em que as condições necessárias estejam presentes.

Aparentemente necessita-se ter condições muito específicas para nuclear fissuras em laboratório neste sistema, ou seja há uma pequena faixa de pH e teor de cloreto, entre outros parâmetros, onde se detecta corrosão sob tensão (C.S.T.) (2). Este comportamento é comum quando se trata de caracterizar a susceptibilidade de um sistema à C.S.T. em laboratório, em condições semelhantes as encontradas na prática (3). Nestes casos, para que se possa concluir com segurança, muitos ensaios devem ser levados a cabo.

Suspeita-se que o hidrogênio tenha participação atuante no processo de ruptura devido às altas resistências mecânicas apresentadas pelos protendidos, no entanto não há uma comprovação deste fato, desde que a observação das fissuras nem sempre tem sido fácil pois as zonas de ataque freqüentemente estão cobertas por produtos de corrosão . Em geral os trabalhos se resumem a fazer observações a respeito do tipo de fratura do sistema em estudo (aços ao carbono eutetóides em presença de hidróxido de cálcio saturado mais contaminantes) quando comparados à outros onde sabidamente o mecanismo que os leva à ruptura é o da fragilização por hidrogênio. Ou seja não há na literatura comprovação do mecanismo atuante, apenas indícios e suspeitas (4) .

2 CORROSÃO EM CONCRETO.

Um concreto de boa qualidade proporciona excelente proteção anticorrosiva ao aço nele embutido. Entretanto quando os produtos que compõem o concreto apresentam contaminantes e a mistura não está nas proporções adequadas, ou no caso do ambiente externo ser agressivo, um processo corrosivo pode se estabelecer na armadura de aço reduzindo a vida útil inicialmente projetada para a estrutura.

Diversos fatores influem para a corrosão do concreto, entre eles pode-se citar:

- Heterogeneidades no concreto (porosidades);
- pH da água contida nos poros do concreto;
- Carbonatação da pasta do cimento;
- Reserva alcalina apresentada pelo concreto;
- Fissuras no concreto;
- Correntes de fuga.

Quando o cimento portland é hidratado os silicatos reagem com a água produzindo silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio



Um cimento portland bem hidratado pode conter de 15 a 30 % em peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em relação ao peso de cimento original (5). Este teor é chamado de reserva alcalina do concreto. Quanto maior esta reserva maior a possibilidade da armadura permanecer passivada durante a vida da estrutura.

Desta forma uma série de fatores intrínsecos ao concreto devem ser observados, pois desempenham papel relevante na velocidade de corrosão, tais como:

- Espessura do recobrimento das armaduras (maior impedimento à passagem das espécies agressivas);
- Resistividade elétrica;
- Permeabilidade do concreto;
- Tipo de cimento utilizado.

De maneira geral se observa a formação de uma pilha de corrosão entre o local da armadura onde a passividade foi destruída pela ação das espécies agressivas (umidade, íons cloretos, oxigênio, dióxido de carbono, etc.) que penetram ou já estavam nos constituintes que compõe o concreto. A concentração dessas espécies varia ao longo das armaduras o que cria uma diferença de potencial entre a parte corroída e a que permanece protegida. Em geral a parte protegida é muito maior que a anódica, acelerando a deterioração desta última. (figura 1)

Os produtos resultantes da corrosão do aço ocupam um volume entre 2,2 a 10 vezes superior ao volume ocupado pelo material original. Devido a este aumento de volume, se desenvolvem pressões superiores a 15 MPa na interface entre o concreto e o aço provocando o fissuramento do primeiro. O progressivo lascamento e trincamento favorece ainda mais a penetração de agentes agressivos e a difusão de CO_2 e O_2 acelerando cada vez mais o processo corrosivo (6).

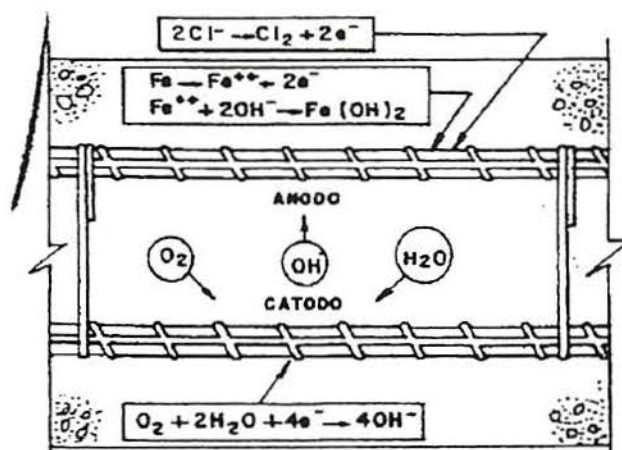


Figura 1 Formação de uma pilha de corrosão em armadura de concreto.(6)

Isecke (7) também sugere a formação de uma célula de corrosão. Em um meio suficientemente úmido (ou seja, com umidade relativa entre 50 e 80 %) o ataque é mais severo em zonas onde o acesso de O_2 é dificultado, do que onde o O_2 apresenta facilidade em aproximar-se da armadura, que se tornam zonas catódicas. As regiões anódicas e catódicas devem ter conexão elétrica o que é facilitada por estruturas que tenham as barras muito próximas. A área catódica é constituída por parte do aço da armadura, próxima ao processo corrosivo, (zonas muito afastadas tem sua ação limitada pela queda ôhmica) onde é possível o acesso de umidade e oxigênio.

3 CARBONATAÇÃO DO CONCRETO

A carbonatação é a mudança gradual do pH da solução que está nos poros do concreto pela reação dos produtos de hidratação do cimento (hidróxido de cálcio) com o CO_2 do ar produzindo CaCO_3 . Esta reação começa na superfície e se dirige em direção a armadura, podendo baixar o pH a valores próximos a 8 (8) despassivando o aço e portanto permitindo que se inicie um processo de corrosão (Figura 2).

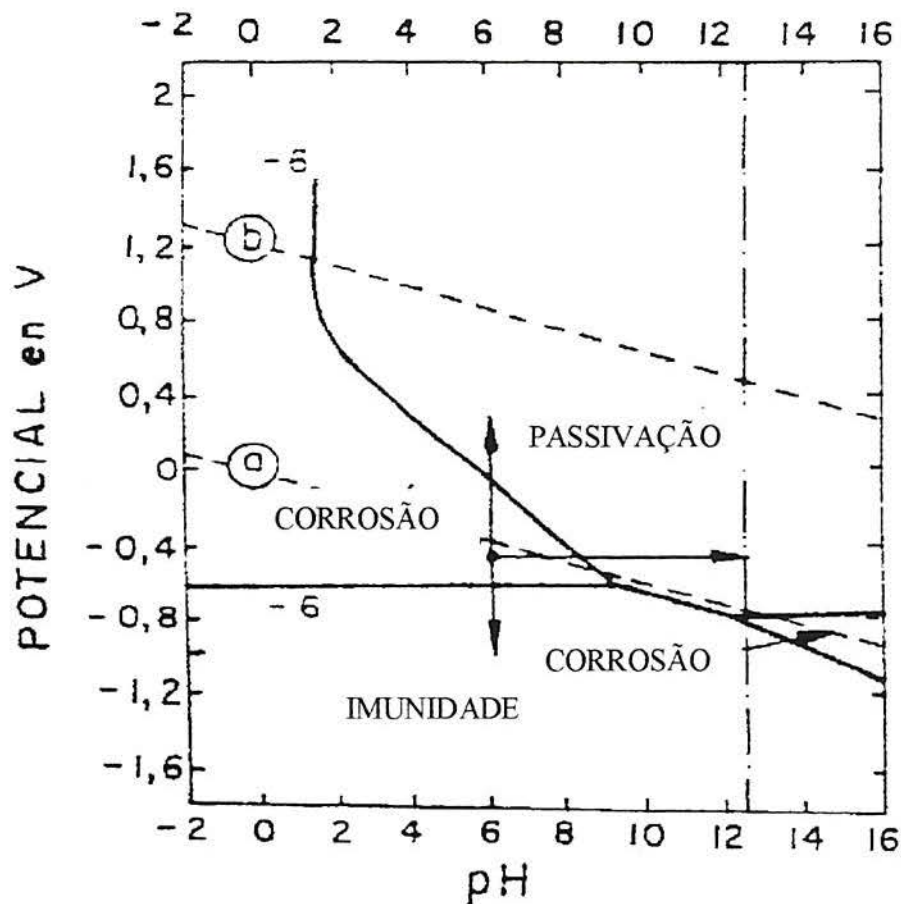


Figura 2- Diagrama de Pourbaix mostrando a despassivação que sofre a armadura de concreto pela diminuição do pH devido a carbonatação pelo CO_2 . (8)

A frente de carbonatação progride para o interior da massa de concreto mais lentamente a medida que o CO_2 do ar penetra pelos poros. A passagem deste gás torna-se cada vez mais difícil uma vez que a precipitação de carbonato formado vai fechando os poros da zona já carbonatada. A profundidade de carbonatação, após estudos de diversos concretos com várias idades (em anos) segue uma lei matemática do tipo $y = K\sqrt{t}$ onde y é a profundidade de carbonatação (em mm) K é o coeficiente de carbonatação em mm/ano (freqüentemente este valor é de 0,5) e t é o tempo em anos. O valor de K varia de concreto para concreto e é característica da pasta de cimento. Assim conhecendo a profundidade de carbonatação e a idade do concreto pode-se determinar o valor de K , sendo então possível prever a evolução do processo de carbonatação (9).

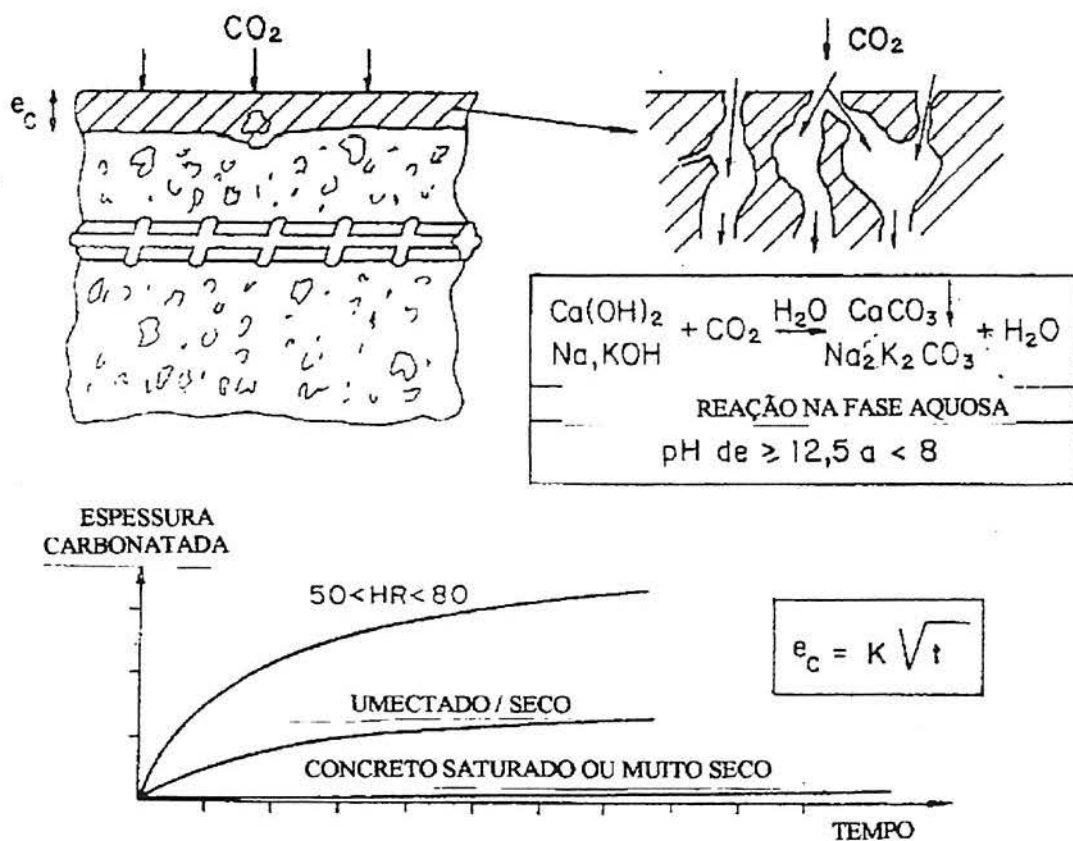


Figura 3- Profundidade de carbonatação em função do tempo para diversas condições de umectação (8).

Segundo Locke (10), a velocidade de carbonatação depende da pressão parcial de CO_2 na atmosfera, da permeabilidade do concreto, do tipo de cimento e do teor de cimento no concreto. A velocidade, segundo este autor, varia com o quadrado do tempo e não com o inverso da raiz do tempo (informação obtida pela derivada da expressão que relaciona a profundidade de carbonatação com o tempo) como sugerido por Bauer e Bauer (9).

A umidade relativa do ar influencia o grau de carbonatação. Umidades relativas altas e baixas são menos prejudiciais que valores intermediários entre 50 e 80% (8)(figura 3) . Já Gonzales et. al. (11) comentam que a carbonatação do cimento não pode por si só promover corrosão apreciável, necessitando para tanto que a umidade relativa esteja acima de um valor crítico que estaria por volta de 50%.

Segundo a formula de Nernst, $E = E_0 + 0,059 \log a_{\text{H}^+}$, a diminuição de uma unidade de pH corresponderia a 59 mV de aumento no potencial de corrosão. A variação de pH = 13 a pH = 7 deveria resultar em um acréscimo de 250 a 300 mV no potencial de corrosão (E_{cor}). No entanto isto somente se observa em concretos contendo nitritos, onde o filme passivo se mantém inalterado devido a ação do inibidor que é oxidante, ocorrendo um aumento no E_{cor} com a carbonatação. O que se verifica na maioria dos casos, no entanto, é um decréscimo do E_{cor} a valores mais ativos devido a despassivação da armadura. A presença de cloretos associada à carbonatação diminuiria ainda mais o E_{cor} pois despolarizariam a reação anódica de dissolução (11) como pode-se ver na figura 4.

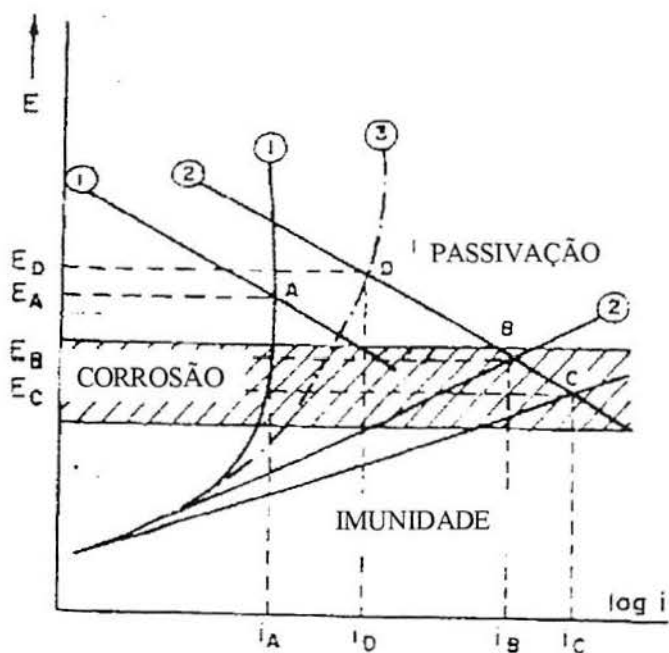
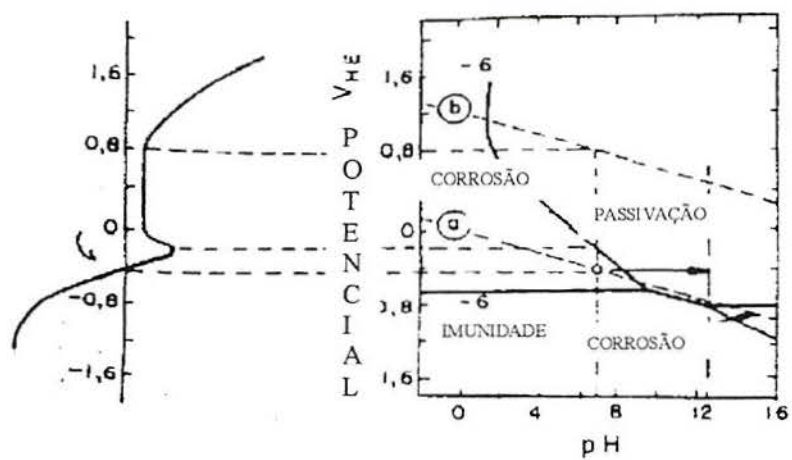


Figura 4- Variação do Ecor do sistema antes e depois da carbonatação (A e B respectivamente) com adição de cloreto(C) e com adição de nitrito (D). (11).

4 EFEITO DOS ÍONS SULFATO

O íon sulfato está sempre presente, pois ele faz parte do gesso adicionado ao “*clinker*” durante o processo de fabricação do cimento portland. Ele aparece na fase aquosa do concreto em maior quantidade nos primeiros dias após sua mistura, diminuindo de teor à medida que prosseguem as reações de hidratação do cimento.

No entanto, mesmo após muito tempo ainda se detecta a sua presença na análise de águas de estruturas concretadas em teores próximos a 4000 ppm (7).

Segundo Patel (12) estes íons são muito agressivos ao filme de óxido formado sobre o aço carbono em uma larga faixa de pHs testados, (3 a 14). Estudos elipsométricos indicaram que o sulfato se adsorve sobre o filme diminuindo sua capacidade protetora sem alterações na espessura deste. Estes íons participariam na formação de sítios de produtos de ferro, que seriam caminhos de alta difusibilidade para os íons ferrosos. Na faixa de pHs de 11 a 14 os íons sulfato mostram-se mais prejudiciais ao filme que os íons cloreto e nitrato.

Boah et al (13) através de medidas de impedância eletroquímica em solução saturada de Ca(OH)_2 com quantidades variando de 0,1 a 1,0% de Na_2SO_4 , observaram que o processo é controlado por transferência de carga mesmo com o aumento do teor de contaminante adicionado, ao contrário do que ocorre neste mesmo meio quando se aumenta o teor de cloretos. O filme de oxi-hidróxido existente seria substituído, em presença de íons sulfato, por outro menos protetor, composto por sulfato de ferro. Esta afirmação está baseada no fato de, com o aumento do teor desses íons de 0,1 a 1% a resistência à transferência de carga decresce de 26 Kohms x cm^2 para 6.4 Kohms x cm^2 , indicando um aumento no I_{cor} em presença de SO_4^{-2} . Esses autores encontraram uma queda no E_{cor} no meio citado, e um aumento no valor da corrente passiva,

evidenciando a tendência da armadura se corroer em concretos contaminados com quantidades crescentes de sulfato.

Segundo Acha et al (14) trabalhando com aços para concreto protendido em solução de Ca(OH)_2 saturado com adições de 0,01 a 0,2 M de sulfato, este íon atuaria como ânion agressivo mesmo em meio de elevado pH como o encontrado em concretos, impedindo a formação da camada passiva em algumas zonas do metal. O sulfato, da mesma forma que o cloreto, necessita uma concentração mínima para iniciar o processo corrosivo. Este valor estaria por volta de 0,025 M. Esses autores identificaram o tipo de corrosão por faixas de potencial eletroquímico. Até o valor de -400 mVecs o aço permanece passivo, entre -400 e +200 mVecs se desenvolveria um ataque localizado estendido e pouco profundo sobre a superfície. Acima de +200 mV predominaria a formação de pites. O sulfato, segundo esses mesmos autores apresenta forte tendência a promover corrosão por frestas. Keitelman e Galvele (15) detectaram corrosão localizada por pites em ferro puro em solução com pH 10 contendo 0,5M de sulfato. O potencial de pite estaria associado ao potencial de corrosão do ferro na solução a pH 2,7 que normalmente é encontrada no interior dos pites. O potencial encontrado para 0,5 M de SO_4^{-2} foi de -650 mVecs.

5 EFEITO DOS ÍONS SULFETO

(1) Além do sulfato, o sulfeto que possa existir no concreto conjuntamente às inclusões de sulfeto do aço, combinado com o cálcio podem promover a geração de sulfeto de hidrogênio no concreto úmido o que pode ser um acelerador do processo de fragilização (16). No entanto, o gás sulfídrico somente é formado em pH ácidos o que não é habitualmente encontrado na solução dos poros do concreto que apresenta pH superior à 12,5 (17) No entanto em pHs básicos são estáveis os íons HS^- e S^{2-} que também aceleram o processo de fragilização, se bem que em menor intensidade que a espécie H_2S . Segundo Ranganatham (18) qualquer alteração na

armadura utilizada no concreto que cause acidificação localizada e que possa portanto favorecer a liberação de sulfeto de hidrogênio, como decapagem fosfatização e galvanização por imersão das armaduras devem ser evitados para não acelerar a fragilização do aço. Concentrações de S tão baixas como $60\mu\text{g/mL}$ aumentam o ingresso de hidrogênio por um fator de 10. O efeito seria mais pronunciado em pH de 2 a 6 que é a faixa encontrada no interior dos pites acidificados, sendo estes portanto, pontos prováveis de nucleação de gás sulfídrico devido ao baixo pH (19).

6 EFEITO DOS ÍONS CLORETO

Os íons cloreto atuam rompendo a barreira protetora e estável que se forma a partir da solução alcalina dos poros do concreto sobre o aço despassivando-o e portanto, permitindo a corrosão. O teor máximo de cloreto permissível dentro da estrutura difere principalmente em função da quantidade de aluminato tricálcico (C_3A) que é produto das reações de hidratação do cimento. Sua percentagem depende fundamentalmente da característica de cada cimento e da relação água/cimento da mistura. O C_3A reage com o íon cloreto formando complexos como o cloroaluminato de cálcio, por exemplo, reduzindo sua concentração efetiva neste meio. No entanto, íons cloreto adicionados externamente ao concreto, já endurecido, não se combinam com os seus compostos, ou se reagem, seria em quantidades mínimas se comparado ao número de íons cloreto que interagem com o concreto fresco (20).

Os íons cloreto são considerados a força motora da corrosão do aço em concreto armado, sendo que os mecanismos de atuação destes íons podem ser agrupados como segue (21):

- 1 - Penetração no filme de óxido que em outras condições era protetor.
- 2 - Adsorção preferencial de Cl^- em vez de espécies passivantes.
- 3 - Efeito do campo elétrico causados pelos íons Cl^- adsorvidos na superfície alterando a dupla camada e forçando a saída de íons Fe^{++} para fora do metal.
- 4 - Catálise da reação de corrosão pela estrutura tipo ponte.

5 - Formação de complexos entre os íons cloretos e alguma forma de ferro.

Segundo Rosemberg e Gaidis (21), nas condições de interesse para a corrosão em concreto, ou seja aços ao carbono em meios com alto pH, um filme de óxido com 17 a 50 Å de espessura cobre a superfície sendo o responsável pela natureza passiva do metal. Os íons cloreto aumentariam de alguma maneira o transporte de íons ferrosos do metal para a solução. Os íons férricos que compõem o filme seriam previamente reduzidos a ferrosos antes de serem dissolvidos, pois não foi detectada a presença de Fe^{+3} na solução.

Parece haver um consenso de que é necessário ultrapassar uma quantidade mínima dos agentes agressivos para que ocorra corrosão. Gouda e Halaca (22) utilizando quantidades crescentes de cloretos em concreto feito com cimento portland, detectaram a perda da passividade para concentrações maiores que 0,75%. Com a alteração do tipo de cimento, substituindo o portland por outro a base de escória, o limite de concentração passa a estar entre 0,25 e 0,5% ,talvez por ação sinérgica com os sulfetos que estão presentes no segundo tipo de cimento citado. A forma de preparação da amostra parece influenciar levemente este valor, passando a 1% quando o meio é uma suspensão hidratada de cimento. A influência da condição superficial do aço também foi analisada por esses autores indicando uma queda na concentração crítica de cloreto para 0,15% em presença de produtos de corrosão, fruto da oxidação atmosférica previa das barras. Fernandez e Perdrix (23) reúnem concentrações limites de cloretos para que ocorra corrosão, citadas por diversos autores em soluções saturadas de $Ca(OH)_2$ e em argamassas. Observa-se que os valores limites, além de apresentarem pequenas discrepâncias entre os autores, de uma maneira geral, em solução saturada são bem menores que os valores em argamassa.

Os primeiros se situam por volta de 0,02 Mólis/litro de cloretos enquanto os segundos chegam a valores próximos a 1%. Isto se deve a ação complexante do aluminato tricálcico sobre o cloreto já comentada. Uma das causas das diferenças encontradas entre os diversos autores pode estar associada ao cátion. Este parece influenciar o poder corrosivo e a difusibilidade do íon cloreto. O cloreto de cálcio, por exemplo, rompe a película passiva em menor concentração de cloreto que quando adicionado na forma de cloreto de sódio. Além disso, a velocidade de difusão do ânion em questão, quando adicionado como CaCl_2 , é cerca de duas vezes a velocidade dele próprio no caso do sal ser o NaCl . A consequência dessas diferenças entre os dois cátions é um maior teor de cloretos na solução dos poros do concreto quando o íon é o cálcio do que quando é o sódio (11). Outra possível explicação para as disparidades entre o valor mínimo de cloreto que deve estar presente para romper a camada passiva pode estar relacionada ao efeito sinérgico que parece haver entre a presença de cloretos e a carbonatação pelo CO_2 (24). Este efeito pode ser apresentado como descrito na tabela 1, abaixo.

O íon cloreto segundo Boah et al (13) participaria na ruptura do filme passivo do aço formado em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, incorporando-se na película, e ocupando vacâncias iônicas de oxigênio do filme passivo causando um decréscimo de vacâncias aniônicas acompanhado de aumento de vacâncias catiônicas.

Tabela 1- Efeito da presença de íons cloreto e da carbonatação do concreto em relação à corrosão das armaduras de aço.

PERCENTAGEM DE ÍONS CLORETO	ESPESSURA CARBONATA DA INFERIOR A DO RECOBRIMENTO DAS ARMADURAS	ESPESSURA CARBONATA SUPERIOR AO RECOBRIMENTO DAS ARMADURAS
BAIXA (ATÉ 0,4)	baixo risco em qualquer circunstância	Risco moderado em presença de umidade
MÉDIA (0,4 A 1,0)	risco moderado em presença de umidade	alto risco, majorado em presença de umidade e em concreto de má qualidade
ALTA (MAIOR QUE 1,0)	alto risco majorado em presença de umidade em concretos de má qualidade	alto risco majorado em presença de umidade em concretos de má qualidade

Esses autores são favoráveis à teoria de que a ruptura da passividade é causada pela difusão de vacâncias catiônicas da interface filme-solução para a interface filme-metal. Se a difusão das vacâncias catiônicas excede a quantidade que está sendo consumida na interface filme-metal forma condensados de vacâncias nesta interface. Quando o vazio ultrapassa determinado valor crítico, o filme colapsa. Utilizando técnica de impedância eletroquímica, esses mesmos autores determinaram que para teores de cloretos até 1% as reações que ocorrem nos aços em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado são controladas por transferência de carga. A medida que esta concentração aumenta de 1 a 6%, as reações na interface passam a ser controladas por difusão, sendo que em concentrações maiores que 6% se observaria uma completa quebra do filme passivo, aumentando a taxa de

corrosão onde as reações eletroquímicas passam novamente a ser governadas por transferência de carga. Esses autores também mostram que o potencial de corrosão diminui com o acréscimo do teor de cloretos, e que a ruptura da zona passiva ocorre a potenciais mais baixos à medida que a quantidade desses íons aumenta na solução até que por volta de 10% não se observa nenhuma tendência a passivação do aço.

Outro efeito do íon cloreto, apontado por Dehghanian e Locke (20) seria diminuir a resistividade do concreto à medida que o teor de sal aumenta, diminuindo a queda ohmica e acelerando o processo corrosivo. Quando trabalharam com concreto contendo entre 0,1 e 0,5% de NaCl, o potencial de corrosão se situou acima de -350 mV em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄ portanto dentro da faixa passiva, pois -350 mV é considerado como limite para que ocorra corrosão. O aço estaria na condição de passividade se o valor está acima ou dissolvendo-se se o potencial de corrosão se encontra abaixo deste limite. A adição de 1 a 2% de cloretos leva o E_{cor} para valores mais ativos que -350 mV indicando corrosão das armaduras.

Outro tipo de corrosão causada pelos cloretos no ferro é a corrosão por pites. A pHs alcalinos maiores que 10, segundo Alvarez e Galvele (25), o potencial de pite aumenta com o pH segundo a equação $E = -0.590 + 0.020 \text{ pH}$. A reta possui uma inclinação de 0.020 V/por unidade de pH que deve ser a inclinação de Tafel para o ferro na solução ácida do interior dos pites formados.

Henriksen (26), estudando o aço em presença de Ca(OH)₂ saturado contaminado com NaCl, encontra que o potencial de pite varia com a concentração de cloreto, pH, temperatura, e até certo ponto com o teor de oxigênio dissolvido. Para concentrações de cloreto menores que 0,03 N acontecerá a repassivação dos pites ativos, não progredindo devido a taxa de

corrosão insuficiente para que ocorra hidrólise na velocidade necessária para manter a solução do pite corrosiva, fazendo subir o pH no seu interior, levando-o a passivação. Para concentrações superiores a 0,03 N a taxa de dissolução do ferro seria suficientemente alta para conservar o pH menor que 10 mantendo o pite ativo.

7 CORROSÃO SOB TENSÃO EM CONCRETO.

Nas estruturas de concreto protendido o aço é tensionado a valores que chegam a 55% da resistência à tração (U.T.S.) do material antes do endurecimento da massa nos moldes para inibir as fissuras da estrutura concretada e ao mesmo tempo aumentar a carga admissível.

A corrosão sob tensão (C.S.T.) é uma das causas que pode encurtar a vida útil de uma estrutura se esta possui armadura protendida. O risco de acidentes por C.S.T. nessas estruturas preocupa a projetistas, construtores e usuários da obra, não sendo raros os casos de ruptura de cabos de protensão por este tipo de corrosão, causando catástrofes (27) e perdas materiais (28).

Os aços normalmente utilizados são eutetóides (com aproximadamente 0,8% de carbono) e sofrem um tratamento térmico de patenteamento em banho de chumbo ou de sais antes de sofrerem conformação por trefilação. Podem ser utilizados em três estados: laminado a quente, laminado a frio seguido de um alívio de tensões ou temperados e revenidos. A resistência a tração varia de 1080 a 1900 MPa.

As estruturas protendidas bem projetadas e construídas podem comportar-se sem sérios problemas de corrosão por um longo período de tempo. No entanto, erros de construção, execução deficiente de componentes estruturais, presença de meios agressivos e usos de aços protendidos com alta susceptibilidade a C.S.T., podem causar falhas prematuras nas armaduras de concreto. Ensaios em laboratório tem mostrado que as condições necessárias para reproduzir as fissuras são muito específicas neste sistema.

O pH parece ter uma importância fundamental, sendo necessária uma acidificação localizada para que ocorra C.S.T. na ausência de íons agressivos. O comportamento do aço no potencial de corrosão em Ca(OH)_2 saturado na faixa de pH de 7 a 12,4 foi estudado por Mc Guinn e Griffiths (30), utilizando corpos de prova tipo dupla viga em balanço (DCB) e outro adaptado a partir de um arame empregado para concreto protendido, de 7 mm. de diâmetro. Encontrou como pH crítico um valor entre 12,2 e 12,3 , acima do qual não ocorreria C.S.T. O pH crítico para C.S.T. é bem superior ao valor limite para corrosão generalizada que seria de 9 na ausência de cloretos como indica o diagrama de Pourbaix. No entanto, polarizando a amostra a potenciais catódicos em solução de Ca(OH)_2 saturada com pH de 12,5 Parkins et al (29) encontraram uma redução no tempo de fratura que passou de 125 horas em torno do potencial de corrosão para valores próximos a 60 horas em potenciais inferiores a 1000 mV, utilizando a técnica de baixa taxa de deformação. Para pHs menores que 12,5 aparece uma redução no tempo de ruptura a potenciais anódicos também. Em presença de íons agressivos como o cloreto, o valor do pH que representa imunidade a C.S.T. em Ca(OH)_2 saturado aumenta com teores crescentes de cloretos, podendo chegar a pH de 12,8 para altas concentrações destes íons (30). No entanto, se o teor de cloretos alcança valores da ordem de 0,1%, corrosão localizada tipo pite ocorre conjuntamente à C.S.T.(figura 5).

McGuinn e Aballe (31) mostram uma zona de altos pHs onde também ocorre C.S.T. a partir de pH 14,7 em meios isentos de sais agressivos, enquanto que com cloreto presente o pH crítico para C.S.T. seria 14,0 como pode-se ver nas figuras 6 e 7).

Alguns autores (7 , 19) pressupõem a necessidade de que ocorra algum tipo de ataque localizado como pites sobre as armaduras como condição necessária para que ocorra C.S.T nos potenciais de corrosão e anódicos . Nesses pontos de corrosão haveria uma queda de potencial abaixo do potencial de equilíbrio da reação de redução do íon hidrogênio, além da diminuição do valor de pH, facilitando o ingresso deste elemento no aço .

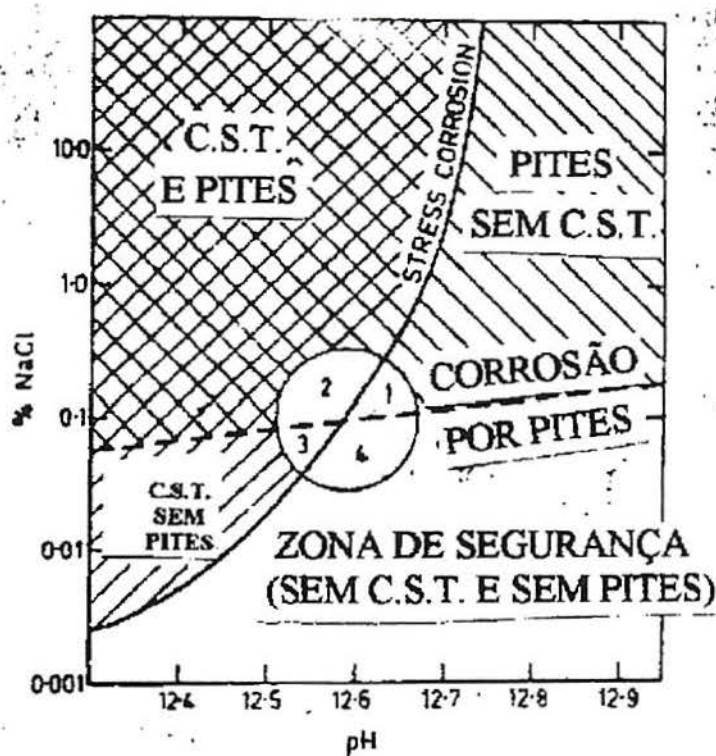


Figura 5- Comparação entre as condições necessárias para a ocorrência de pites e C.S.T. em armadura de concreto protendido (30)

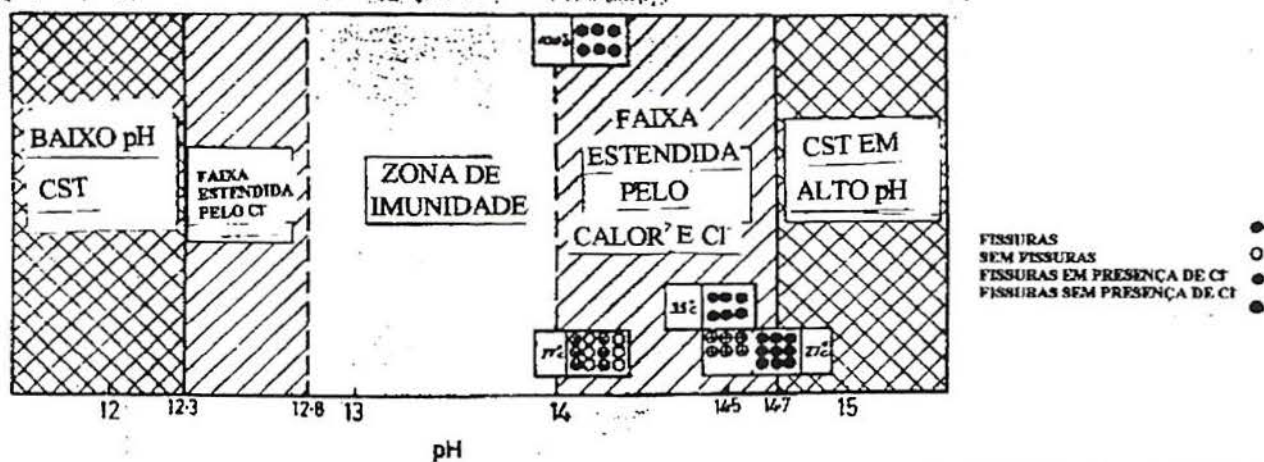


Figura 6- Regimes de alto e baixo pH para corrosão sob tensão.(31)

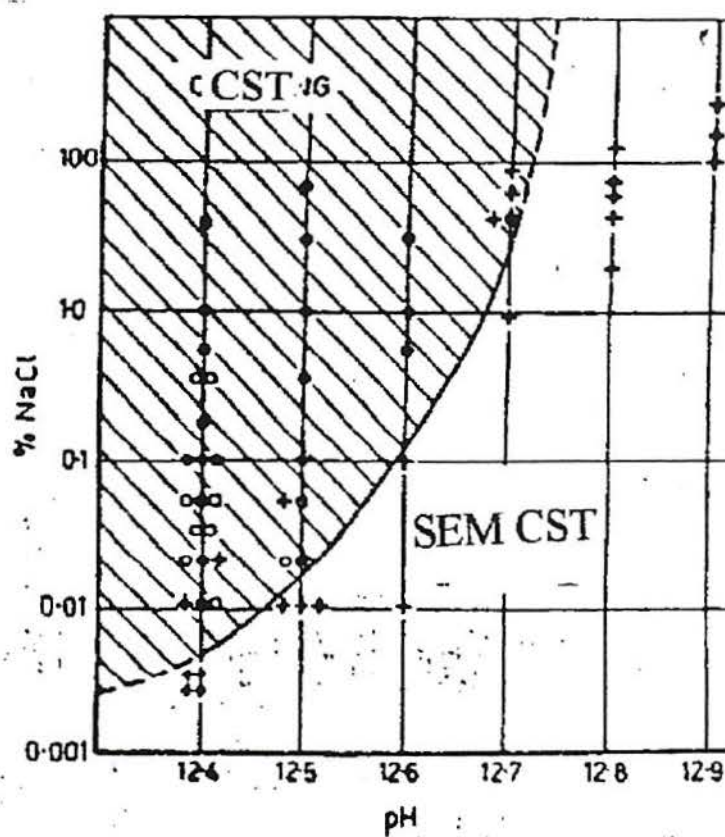
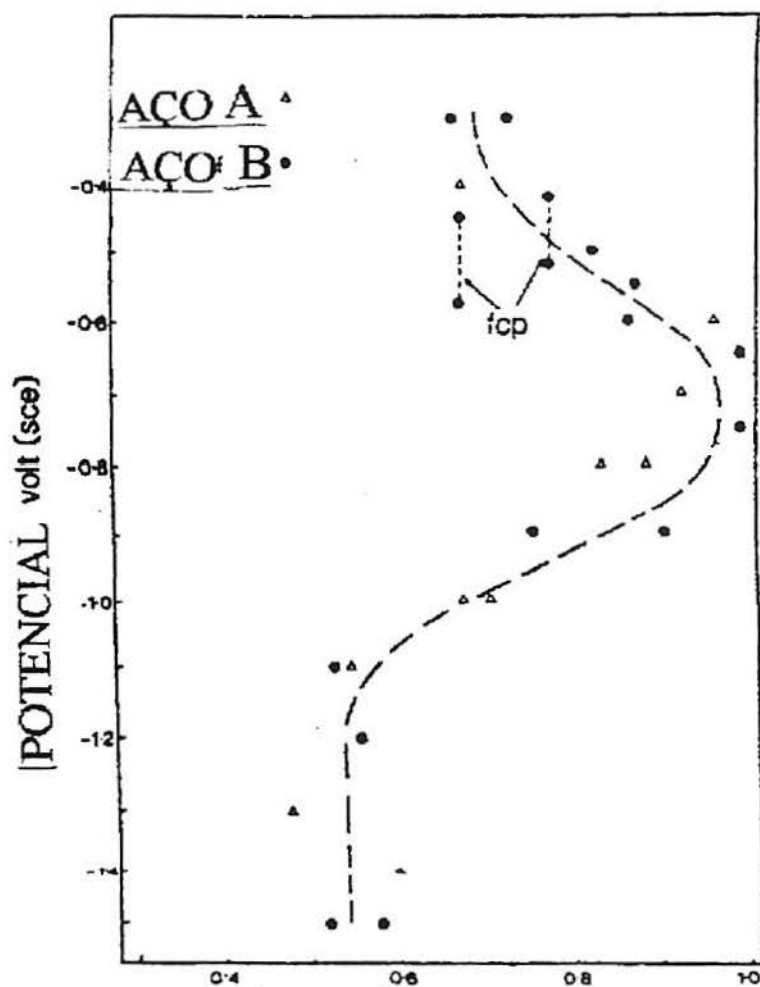


Figura 7- Resistência a C.S.T. como função do pH e teor de cloretos.(31)

Materiais com alta resistência mecânica são muito susceptíveis a sofrer fratura assistida pelo hidrogênio e, em geral, apresentam duas zonas de potencial perigosas; uma em valores catódicos e outra no grupo de potenciais anódicos apresentando uma zona intermediária não susceptível ao processo de C.S.T., como pode-se ver na figura 8 (29, 32, 33).



CARGA DE RUPTURA NA SOL. / CARGA DE RUPTURA AO AR

Figura 8- Curva potencial versus tempo de ruptura de dois aços de alta resistência mostrando as duas zonas de potenciais susceptíveis a C.S.T., uma anódica e outra catódica.(29)

Segundo Lancha e Elices (34) em potenciais catódicos tanto a nucleação como a propagação das trincas seria devido à participação do hidrogênio, enquanto a potenciais anódicos estas iniciariam por dissolução passando a propagar-se também por efeito do hidrogênio.

Esta conclusão se deve ao fato de que em ambas zonas de potencial (anódica e catódica) foram encontradas velocidades de propagação muito semelhantes, sugerindo, talvez, mecanismos parecidos de propagação.

Alonso et al. (4) ensaiando os aços utilizados para concreto protendido em bicarbonato de sódio também mostram a existência de duas zonas de potenciais perigosos em termos de C.S.T., em potenciais catódicos e anódicos. Na primeira zona o mecanismo de propagação seria, como outros autores também afirmaram, por fragilização pelo hidrogênio, no entanto na segunda o início da fissura aconteceria a partir de pites ou por um mecanismo fundamentado em dissolução anódica. À medida que a fissura avança ela atingiria um tamanho crítico onde o hidrogênio gerado na solução da ponta da fissura pode difundir para dentro do aço acelerando o processo de fragilização. Uma comparação entre as morfologias das fraturas em potenciais catódicos e anódicos faz crer aos autores que o mecanismo seja o mesmo em ambas as zonas.

Como já comentado, é necessário que existam condições adequadas para que ocorra o fenômeno de C.S.T.. Por esta razão se pode inferir da literatura (30, 35) que em situações realísticas, que procurem simular um caso prático é muito difícil reproduzir fissuras em laboratório, nas mesmas condições que aparecem na estrutura, ou seja, entre outros fatores, utilizando corpos de prova lisos (não entalhados).

Devido principalmente a este fato, foi desenvolvido um ensaio padronizado pela FIP (Federación Internacional de Pretensados) para classificar os aços de alta resistência com relação a sua susceptibilidade a C.S.T.(36). Neste ensaio utiliza-se uma

solução de tiocianato de amônio na concentração de 20% a 50°C e aplica-se uma carga constante de 80% da tensão de ruptura do aço.

O CNS^- é um veneno da reação catódica de formação do H_2 o que o torna um meio muito agressivo quanto a C.S.T. uma vez que o hidrogênio tem participação no processo de ruptura desses aços em concreto. Mesmo que o mecanismo que atue nos dois sistemas (no concreto e no meio padronizado) seja o mesmo, parâmetros como K_{ISCC} (fator de intensidade de tensões limite para que ocorra C.S.T.), velocidade de difusão no interior do aço e velocidade de propagação de fissuras, serão função da fugacidade do íon hidrogênio na superfície do material. Desta forma, não é provável que se tenha um mesmo comportamento nos dois sistemas. Efetivamente os tempos medidos nos ensaios que empregam tiocianato de amônio não tem relação com a durabilidade dos aços protendidos em concreto (35, 37). Este ensaio, no entanto é bastante utilizado com fins comparativos, para escolher, entre vários tipos de aços em diferentes condições, qual o menos susceptível à fragilização pelo hidrogênio.

Galligo e Climent (38) apoiam o uso do método com tiocianato de amônio e destacam que a utilização deste ensaio pode revelar imediatamente:

- Estados microestruturais de um mesmo aço muito sensível à presença de hidrogênio, por exemplo tensões internas.
- Defeitos superficiais de fabricação, como trincas transversais de trefilação, superfície queimada pela fiação, ou marcas de trefilação.
- Uma relação de microestruturas por ordem de sensibilidade à presença de hidrogênio. A microestrutura temperada e revenida é mais sensível que a no estado trefilado, por exemplo.

Normalmente, o uso de corpos de prova baseados nos princípios da fractomecânica se faz necessário para avaliar-se pequenas influências e diferenças no meio e no material, uma vez que em corpos de prova lisos parece ser difícil nuclear fissuras típicas de C.S.T.(35, 30, 39). Dificuldade em nucleação, não significa necessariamente dificuldade em propagação, uma vez que são duas etapas aparentemente independentes do processo. Desta forma a utilização de um método de ensaio que empregue os princípios de fractomecânica parece ser o mais indicado para análise do sistema em questão, apesar da utilidade dos outros métodos em restringir variáveis ou zonas mais propícias a C.S.T. devido principalmente a maior rapidez dos ensaios.

8 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Fragilização por hidrogênio é a degradação das propriedades mecânicas de um material com perda da ductilidade devido a presença de hidrogênio em excesso na rede cristalina, podendo a liga sofrer fratura frágil dependendo da sua natureza e do teor de H absorvido. O hidrogênio, para penetrar no material, deve estar sob a forma atômica exigindo em geral uma ou mais etapas de adsorção deste elemento sobre a superfície metálica como íon H^+ para reduzir-se a H.

O hidrogênio pode ser absorvido pelos metais tanto durante seu processo de fabricação quanto durante o uso do produto final, difundindo-se intersticialmente na maioria dos metais devido ao seu pequeno diâmetro atômico.

Gray (40) classifica em três tipos distintos a participação do hidrogênio como fragilizante da estrutura.

- Fragilização por Hidrogênio Interno Reversível (IHE)
- Fragilização por Hidrogênio do meio ambiente (HEE)
- Fragilização por Reação do Hidrogênio (HRE)

A IHE acontece quando o metal é carregado com hidrogênio antes de seu uso em alguma etapa de sua fabricação tais como soldagem, decapagem, fundição entre outros, e somente se manifesta em carregamentos lentos, como em fadiga estática e no teste de baixa taxa de deformação, indicando que a difusão de hidrogênio dentro da rede é o passo controlador deste tipo de fragilidade. Esta é reversível ou seja a ductilidade pode ser recuperada desde que se retire a tensão aplicada e o hidrogênio através de tratamento térmico adequado e não existam microtrincas já iniciadas. As fissuras, neste caso de fragilidade, nucleiam internamente abaixo da raiz do entalhe na região de maior triaxialidade de tensões. A perda da ductilidade é mais severa em valores próximos à temperatura ambiente.

A fragilização por HEE ocorre quando o hidrogênio está presente no meio no momento do carregamento, exigindo que ocorram etapas de adsorção física, dissociação, adsorção química e absorção antes que passe a fragilizar o reticulado. Gray (40) comenta que há alguma controvérsia entre os pesquisadores quanto a se este tipo de fragilização não seria uma outra forma de IHE ou se realmente é um tipo distinto de fragilidade. Para que estas duas formas de deterioração sejam consideradas equivalentes, o passo controlador dos processos deveriam ser iguais. No entanto, enquanto a fragilização por HEE parece ser controlada por adsorção na superfície metálica (41), no caso de IHE é devido a absorção ou difusão na rede metálica, uma vez que o hidrogênio já se encontra presente na rede cristalina do material quando solicitado mecanicamente.

A fragilização por HRE inclui a formação de compostos através da reação do hidrogênio com elementos presentes na matriz levando o material a perder suas características originais. Embora as fontes de hidrogênio possam ser qualquer uma das mencionadas antes, este tipo de fragilidade é bastante diferente dos discutidos acima. O hidrogênio pode reagir com ele mesmo, com a matriz ou com elementos estranhos, presentes na matriz (inclusões). As novas fases formadas são muito estáveis e portanto não reversíveis. Como exemplo deste tipo de fragilidade pode-se citar: a formação de hidretos frágeis com elementos da matriz (MH_x) como no caso do titânio ou a formação de H_2 molecular gerando o defeito que aparece durante o processamento ou soldagem dos aços chamado de olhos de peixe (*fish eyes*) ou reagindo com o carbono presente nos aços em temperaturas altas (temperatura em geral deve ser superior a 400°C) produzindo bolhas de metano. Pode-se citar ainda a fragilidade que aparece no cobre quando o oxigênio presente se combina com o H gerando vapor d'água o que conduz a formação de *blisters* e porosidades.

Já uma outra corrente de pesquisadores acha que a diferença entre os processos se resume a que em um dos casos o hidrogênio aparece em quantidades uniformes no metal (fragilidade interna) e em outro os que apresentam um gradiente deste elemento desde a superfície em direção ao centro (fragilização externa). No

entanto o mecanismo geral seria o mesmo apesar de diferenças no grau e no tipo de manifestação da fragilidade. A única exceção seria o ataque a temperaturas elevadas com a formação de bolhas de metano e a conseqüente descarbonetação.

8.1 MECANISMOS DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Hirth (42) apresenta uma revisão dos principais mecanismos e formas de degradação envolvendo a deterioração dos metais pelo hidrogênio que se enumera a seguir:

8.1.1 Teoria da pressão interna

Formação de hidrogênio supersaturado em vazios ou outros defeitos preexistentes, tensionando a rede cristalina que, auxiliado pela tensão aplicada, pode levar o material a romper-se em um nível de carga inferior ao esperado. Este mecanismo proposto inicialmente por Zapffe e Sims (43), não é aceito como uma explicação geral do fenômeno de fragilização uma vez que exigiria altas pressões externas para atingir as concentrações necessárias no interior do metal. No entanto, pode haver propagação de fissuras mesmo a pressões menores que a atmosférica. O movimento de discordância poderia acelerar o transporte de íons hidrogênio facilitando o aumento da fugacidade interna do gás. Este mecanismo é em geral aceito para a formação de "*blisters*" na ausência de tensões e em presença de alta pressão externa de hidrogênio.

8.1.2 Modelo de favorecimento do escorregamento

Proposto por Beachem (44), confere ao hidrogênio o papel de facilitar o movimento de discordância, ou seja o deslizamento ocorre a tensões menores. O aumento da facilidade de escoar do material inclui uma maior mobilidade das discordâncias em hélice o que aumenta a injeção de discordância na superfície livre

e promove instabilidade quanto ao cisalhamento. No entanto, o aumento da dureza também pode ser observado com a introdução de hidrogênio na rede cristalina; além disso, para nuclear uma trinca em uma inclusão, por exemplo, necessita-se de hidrogênio e de movimento de discordâncias. Desta maneira acelerar o movimento de discordâncias não deve ser considerado um modelo mas um fator que contribui com o mecanismo de degradação do material. Kimura e Birnbaum (45) comprovaram experimentalmente que o hidrogênio aumenta a mobilidade das discordâncias gerando plasticidade localizada ocasionando um acúmulo deste elemento nessas regiões fazendo cair a tensão de cisalhamento necessária para gerar deslizamentos

8.1.3 Modelo da Energia Superficial

O modelo de Petch e Stables (46) sugere que a absorção de hidrogênio baixaria a energia superficial das superfícies criadas durante a propagação da trinca, diminuindo a energia necessária (ou trabalho) para a fratura e conseqüentemente produzindo fissuras. Contra esta teoria pode-se indicar os seguintes argumentos:

O trabalho gasto com a fratura é subestimado sendo que a energia superficial contribui com uma parcela muito pequena quando comparada à energia consumida para formar a zona plástica na ponta de uma fissura.

Não explica a possibilidade da propagação da fissura ser descontínua, como concluíram alguns autores (47), utilizando ensaios de emissão acústica.

Não explica como a propagação pode ser interrompida com a remoção da tensão aplicada.

O oxigênio possui maior calor de adsorção que o hidrogênio, no entanto, além de não causar o trincamento do material impede a ação do hidrogênio neste sentido acima de determinada concentração.

8.1.4 Modelo da Formação de Hidretos

Neste mecanismo, proposto por Westlake (48), a fissura poderia ser precedida da formação de hidretos próximos ao vértice da trinca. O campo de tensões quase hidrostático que existe nesta zona poderia estabilizar o hidreto mesmo quando ele é instável na ausência de tensões. Como este tipo de composto, em geral, é muito frágil ele poderia facilitar o avanço da fissura. Algumas ligas não ferrosas, incluindo nióbio e titânio poderiam sofrer fragilização baseado neste mecanismo. Para ligas ferrosas foi encontrado que nenhum hidreto é estável até pressões de hidrogênio externas muito altas equivalentes a 2 GPa, desta maneira, este modelo não tem sido considerado para ferro e aço.

8.1.5 Teoria da descoesão

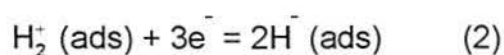
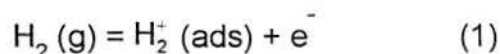
Desenvolvida originalmente por Troiano (49), o acúmulo de hidrogênio na zona de maior triaxialidade de tensões, produziria uma descoesão por acréscimo do espaço interatômico da rede cristalina que causa um aumento da repulsão entre os átomos, facilitando o aparecimento de fissuras. Este tipo de alteração nas forças eletrostáticas envolvidas e nas distâncias entre os átomos deveria resultar em modificação no módulo de elasticidade o que não foi observado

8.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Em processos de fragilização por HEE, as fissuras que se propagam em aços de alta resistência governadas pelo mecanismo de fragilização pelo hidrogênio, apresentam em geral um aumento crescente de velocidade de propagação com a temperatura até atingir um máximo, sofrendo uma queda brusca para valores superiores a esta temperatura. Este efeito se observa em meios gasosos (50) e em meios aquosos (51), sendo que as energias de ativação nos dois processos nas temperaturas em que a velocidade de propagação, V_p , (da/dt) aumenta com T é de 18 KJ/mol (52,53) para o primeiro caso e aproximadamente 38 kJ/mol para o segundo (51, 53).

Esses valores são independentes da tensão de escoamento e da pressão de hidrogênio. No entanto, o valor da temperatura onde se verifica a queda brusca em V_p cresce com o aumento da pressão (ou fugacidade) de hidrogênio contido no meio externo e com a resistência mecânica do aço, como observa-se na figura 9.

A velocidade de propagação aumenta segundo a relação $da/dt \propto (pH_2)^m$ sendo que o valor reportado de m varia na faixa de 0,5 a 2, mostrando uma certa disparidade entre os pesquisadores. Esta variação poderia ser devido à interação conjunta pressão - temperatura, uma vez que este índice muda quando se altera a temperatura de ensaio; " m " aumenta com o aumento de T . (52). Outro fator que influencia o valor de máximo de da/dt é a resistência mecânica do aço. A temperatura de transição aumenta com o aumento da tensão do material (54). Ranson e Ficalora (50) são autores de uma possível explicação para o formato da curva $V_p \times 1/T$. A reação de hidrogênio pode ser descrita como uma seqüência de duas etapas:



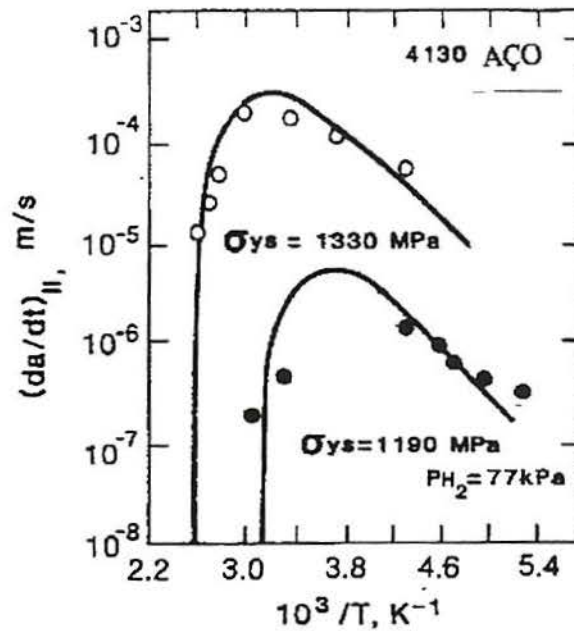
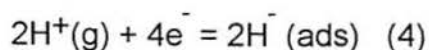
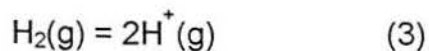


Figura 9- Curva de V_p versus $1/T$ mostrando a queda no avanço da fissura acima de determinada temperatura e a inclinação característica destas curvas quando o mecanismo está associado à participação do hidrogênio. (50)

A reação (2) seria a que controla o processo em temperaturas baixas pois nesta faixa existiria suficiente H adsorvido para dar seqüência ao processo de ingresso de hidrogênio no metal. O aumento da temperatura causaria um incremento na cinética de formação de H e conseqüentemente na velocidade de propagação de fissuras. Para valores maiores que determinada temperatura limite a adsorção de moléculas de H passaria a ser o passo controlador, gerando uma queda acentuada em V_p por falta de oferta de H conforme reações (1) e (2). Esta hipótese tem suporte em testes realizados com o hidrogênio produzido na forma dissociada por estar em contato com um filamento aquecido de tungstênio. Nestes casos não se observa a queda apresentada e V_p aumenta continuamente com o inverso da temperatura ($1/T$) pois a reação de adsorção de hidrogênio passaria a ocorrer em apenas uma etapa conforme aparece indicado abaixo pois desapareceria o passo limitante (reação 1) comentado acima.



Glangloff e Wei (52) sugerem uma explicação similar a de Ransom e Ficalora (50) citada acima. A zona de crescimento de $V_p \times 1/T$ seria devido ao recobrimento total da superfície pelo hidrogênio quimicamente adsorvido (recobrimento = 1). O início da queda estaria associado a um grau de recobrimento menor que 1 a temperaturas mais altas, e a queda acentuada a uma transição na estabilidade termodinâmica da fase hidrogênio adsorvido à superfície. Desta forma, acima da temperatura de transição a fase precursora torna-se termodinamicamente instável não podendo mais ocorrer a adsorção química, interrompendo portanto a propagação da fissura. No entanto esta teoria tem sido contestada na medida que não se observa redução no fluxo de permeação de hidrogênio em ligas ferrosas quando se eleva a temperatura de ensaio.

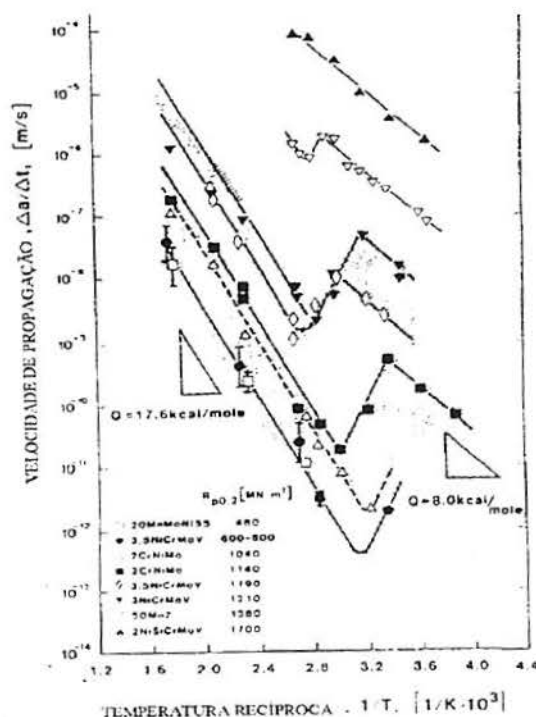


Figura 10- Curva $V_p \times 1/T$ mostrando queda acentuada no valor de V_p em determinada temperatura, voltando a crescer mas com pente diferente da anterior. (50)

Magdowsky e Speidel (51), ensaiando aços para turbina em água quente, encontraram três zonas distintas na curva $da/dt \times 1/T$. Um aumento linear de V_p com T , uma queda acentuada por volta de 70°C voltando a aumentar para temperaturas maiores. Assim, pareceria, segundo esses autores, que atuam dois processos diferentes termicamente ativados, responsáveis pela forma da curva (figura 10) quais sejam: fragilização pelo hidrogênio em temperaturas baixas (até 70°C) com energia de ativação de 36 KJ/mol e dissolução anódica a altas temperaturas com energia de ativação de $17,6 \text{ Kcal/mol}$ ($73,7 \text{ KJ/mol}$). Nas baixas temperaturas, a energia de ativação encontrada estaria associada a nucleação e crescimento do óxido em presença de H_2O sugerindo que nesta faixa de temperatura uma reação de oxidação controlaria a produção de hidrogênio responsável pela propagação subcrítica das trincas, sendo portanto o passo controlador do fenômeno.

8.3 INFLUÊNCIA DAS ARMADILHAS

Vários sítios presentes no material se comportam como descontinuidades e podem interagir com o hidrogênio em ligas ferrosas, como armadilhas deste elemento induzindo o material a perda de ductilidade. Esses sítios incluem (55):

- ◆ Defeitos pontuais: átomos do soluto, vacâncias.
- ◆ Defeitos de linha (discordâncias): em cunha, em hélice.
- ◆ Interfaces e superfícies: contornos de grão, interface matriz-partícula, trincas e superfície externa.
- ◆ Defeitos de volume: vazios, partículas de segunda fase.

Existem dois tipos de armadilhas, as reversíveis que permitem troca de hidrogênio com a matriz e as irreversíveis em que o hidrogênio permanece aprisionado. Quando o valor da energia de ligação (E_b) é menor que o valor do calor de dissolução do hidrogênio no ferro (E_s) a armadilha é fraca; sendo igual, ela é considerada moderada e sendo maior as armadilhas são ditas fortes. O valor de E_s

segundo Gibala e DeMiglio (55) estaria por volta de 29 KJ/mol. Desta forma para valores de $E_b > E_s$ a armadilha se comportaria de maneira irreversível. Defeitos que possuam comportamento moderado ou fraco seriam armadilhas reversíveis, ou seja, que teriam taxa de escape de hidrogênio apreciável. Na tabela 2, aparece uma relação dos principais defeitos e suas características.

Tabela 2- Classificação das armadilhas para fissuras assistidas pelo hidrogênio.(55)

PRINCIPAIS ARMADILHAS MICROESTRUTURAIS	NATUREZA DAS ARMADILHAS	SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR H
Átomos de soluto Microvazios Contornos de pequeno ângulo Discordâncias Precipitados coerentes	Fraca/moderada Reversível $E_b \leq 60$ KJ/mol	Fissura não é favorecida ao longo de interfaces bem definidas
Microtrincas pré-existentes em propagação Contornos de alto ângulo Precipitados e interfaces incoerentes	Forte Irreversível $E_b \geq 60$ KJ/mol	Fissuras são favorecidas ao longo das interfaces que são armadilhas irreversíveis

Segundo Pressouyre (56) é necessário atingir uma concentração crítica C_k de hidrogênio para que inicie uma fissura em algum defeito. Logo, a concentração de hidrogênio aprisionada C_h deve ser maior que o valor de C_k para que a trinca avance. O valor de C_k depende de diversos fatores como:

- Forma do defeito; se a inclusão é alongada C_k é menor do que se é esférica.
- Coerência; contornos de grão pouco coerentes são mais susceptíveis que outros mais coerentes.

- Direção da tensão; se ela é aplicada perpendicularmente a inclusão alongada de MnS, por exemplo, baixa o valor de C_K .
- Impurezas na interface defeito-matriz.
- Temperatura etc..

Da mesma maneira o valor de C_H é influenciado por tempo, tensão, temperatura, quantidade de hidrogênio disponível (depende da fugacidade externa), número de outras armadilhas etc..

Inclusões como sulfeto de manganês e óxidos são reconhecidos como os principais sítios de nucleação de fissuras.

Chavane et al (57) comentam que a adição de armadilhas fortemente irreversíveis resultaria em menor difusividade de hidrogênio através do material (conseqüentemente retardando a nociva acumulação de hidrogênio em defeitos críticos) e resultaria em uma distribuição mais homogênea deste elemento em todos os defeitos que atuam como armadilhas (incluindo sítios de fissuras em potencial). Esses autores citam exemplos de elementos que quando presentes nos aços, confeririam a estes uma boa resistência a fragilização. Em ordem decrescente de resistência ao efeito de hidrogênio, pode-se citar: aços contendo carboneto de vanádio, aços contendo nitrogênio, boro e nióbio (apesar de a combinação nitrogênio-boro em aços mostrar baixa resistência destes ao hidrogênio) e aços contendo fósforo e enxofre em baixos teores o que propicia inclusões arredondadas, finas e bem distribuídas.

O hidrogênio se movimenta no reticulado com muita facilidade devido ao seu pequeno tamanho, possuindo elevadíssimo coeficiente de difusão. Este movimento pode ocorrer através de saltos intersticiais (processo de difusão normal) o que acontece de forma menos rápida e pouco energética (0,08 eV) ou por atmosferas de discordâncias onde se move com mais rapidez, sendo a interação hidrogênio-discordância mais energética (0,25 eV). Desta maneira a população de

armadilhas se comportará de maneiras distintas dependendo das condições de ensaio.

Por exemplo, supondo que o hidrogênio seja externo ao material (HEE) e se mova preferencialmente através de discordâncias, todas as armadilhas reversíveis ou irreversíveis, atuarão como absorvedores de hidrogênio, permitindo que pouco deste elemento chegue até a falha em potencial, retardando a fragilização.

Desta forma o primeiro caso exigiria mais tempo para o valor de C_H atingir o valor de C_K , ou seja, de iniciar a fissura do que no segundo caso (figura 11).

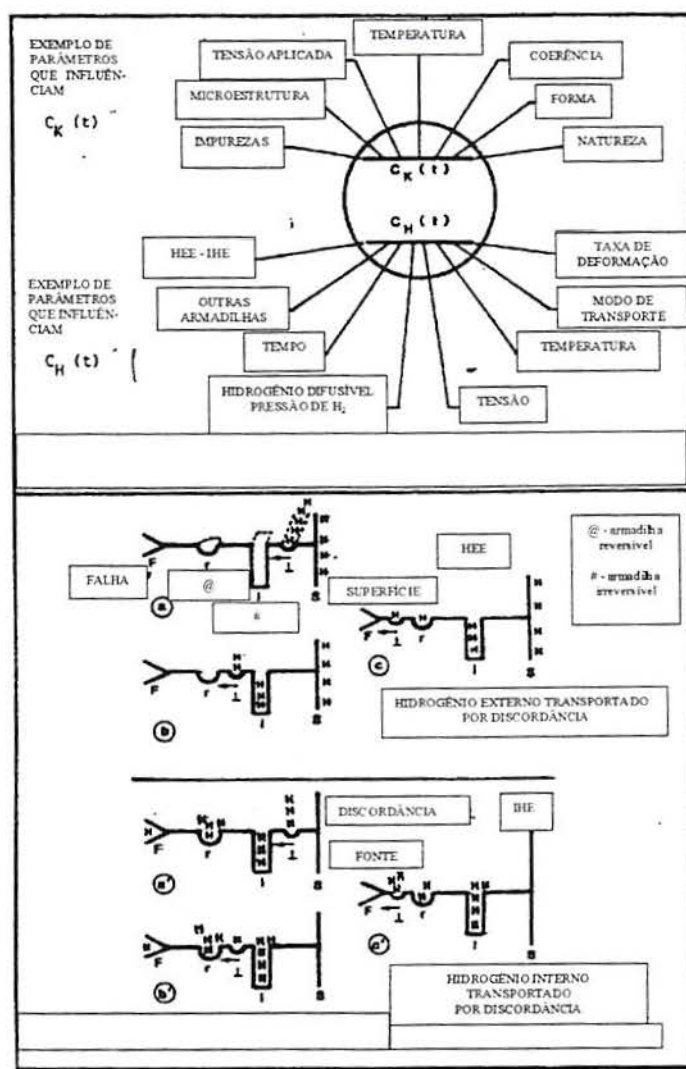


Figura 11- Efeito das armadilhas quando se trata de fragilização do tipo HEE ou do tipo IHE. (58)

No caso do material haver sido pré-carregado antes com hidrogênio (IHE) as armadilhas reversíveis se comportariam como fontes deste elemento, abastecendo as discordâncias com hidrogênio antes que ele seja absorvido pela falha em potencial.

Outro exemplo que mostra a importância das armadilhas é o caso de dois materiais contendo hidrogênio em sua rede cristalina (IHE) que estão sendo deformados plasticamente (transporte por discordâncias) e que tenham os mesmos tipos de armadilhas mas em diferentes quantidades. O material que tenha maior número de armadilhas do tipo irreversível vai ser menos susceptível a IHE do que o outro uma vez que o valor de C_k será mais alto.

Stevens et. al. (58) comenta que alta densidade de discordâncias facilitaria o transporte de hidrogênio, gerando uma grande população de armadilhas reversíveis deste elemento. Esses mesmos autores fizeram um estudo da participação das armadilhas na susceptibilidade a fissuração em um aço no qual adicionaram um percentual controlado de titânio e de carbono. O titânio é conhecidamente uma armadilha reversível enquanto o TiC é uma irreversível. A presença destes carbonetos na matriz foi responsável por uma diminuição da susceptibilidade a fragilização. No entanto essas armadilhas irreversíveis podem saturar-se em longos períodos de carga, devolvendo a susceptibilidade original ao material.

8.4 INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

O hidrogênio pode causar dois efeitos antagônicos ao mesmo tempo sobre as propriedades mecânicas dos materiais; amolecimento ou endurecimento durante carregamento catódico dependendo das condições experimentais (59). O amolecimento é devido a um aumento na mobilidade das discordâncias devido a presença de hidrogênio em solução. Este efeito seria de caráter reversível, ou seja

quando se suspende o carregamento de hidrogênio, o material volta a recuperar suas propriedades iniciais. O endurecimento apresentado seria de natureza permanente e estaria relacionado ao aumento na densidade de discordâncias acompanhada da formação de vazios devido a precipitação de hidrogênio. Embora uma fração das discordâncias criadas possa contribuir com um aumento na densidade de discordâncias móveis, o papel principal dessas será tornarem-se obstáculos ao escorregamento das já existentes no material que é o mecanismo responsável pela deformação macroscópica que se observa nos materiais em deformação.

8.5 FATORES QUE CONTROLAM O PROCESSO DE FRAGILIZAÇÃO

Novokshchenov (19) fez uma revisão dos diversos fatores que influem no processo de fragilização:

-Concentração de Hidrogênio – Este seria o mais importante fator em relação à fragilização. A concentração de hidrogênio na rede do aço dependeria de uma variedade de fatores ambientais e de fabricação. Quando se atinge a saturação de hidrogênio (aproximadamente $4 \text{ cm}^3 / 100\text{g}$) em um aço de alta resistência haveria uma queda na sua resistência à tração de 2655 Mpa para 241 Mpa e uma diminuição no alongamento máximo de 14% para zero e na redução de área de 44% para zero após a absorção de hidrogênio.

- Teor de carbono – O aumento do teor de carbono aumenta a solubilidade do hidrogênio no aço. Isto se deve ao aumento da presença de cementita e portanto da área da interface ferrita-cementita que funciona como armadilha para o hidrogênio na rede cristalina

- Trabalho a frio e dureza – A quantidade de hidrogênio absorvido aumenta com o grau de deformação a frio passando de $5 \text{ cm}^3 / 100\text{g}$ sem nenhum encruamento para $30 \text{ cm}^3 / 100\text{g}$ quando a redução por deformação a frio atinge 70%. O teor de hidrogênio absorvido acompanha o acréscimo de dureza gerado pela deformação. Esta seria responsável pela criação de imperfeições cristalinas na rede do aço gerando novas armadilhas para o hidrogênio.

- Alívio de tensões – Os arames utilizados em concreto protendido são mais susceptíveis à ruptura quando têm suas tensões aliviadas do que no estado em que se encontram após a conformação mecânica. A explicação para este fato poderia estar ligada à maior absorção de hidrogênio que ocorre na temperatura de revenido de 300°C que segundo o autor é uma temperatura muito utilizada para alívio de tensões. O aumento da área de interface entre ferrita-cementita com o aumento da quantidade de hidrogênio aprisionado seria o responsável pelo aumento da susceptibilidade do aço.

- Concentração de cloretos – A tendência a fissuração aumenta com a concentração de cloreto de sódio e depende fortemente do pH do meio, aumentando com a disponibilidade de hidrogênio para a reação catódica.

- Efeito da temperatura – A fragilização por hidrogênio aumentaria, segundo o autor desta revisão, até 25°C diminuindo para temperaturas maiores. Em temperaturas baixas a taxa de hidrogênio gerado por corrosão e a difusão de hidrogênio para dentro do aço é muito baixa para gerar uma pressão de risco dentro das armadilhas. Em temperaturas mais altas a solubilidade do hidrogênio na rede cristalina do aço é aumentada. Como resultado a pressão do gás aprisionado nas armadilhas, que está em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida, é reduzida.

- Presença de venenos - Algumas substâncias promovem a absorção de hidrogênio pelos aços e são chamadas de venenos da reação catódica do hidrogênio, por dificultarem o 2º passo da reação de Volmer –Tafel, isto é a

formação do H_2 molecular. Elas são: enxofre, fósforo, antimônio, selênio, telúrio e arsênio, sendo o enxofre mais efetivo. Os compostos mais comuns de serem encontrados em concreto são o dióxido de enxofre e o gás sulfídrico. Uma adição de enxofre tão baixa quanto $60 \mu\text{g/ml}$ aumenta o ingresso de hidrogênio por um fator de 10, sendo seu efeito mais pronunciado na faixa de pH entre 2 e 6. Esta faixa de pH é a normalmente encontrada no interior dos pites do sistema. Esses venenos atuam diminuindo a força das ligações entre o ferro e o hidrogênio e facilitando o ingresso de hidrogênio no aço.

9 MECANISMOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO

Uhlig (60), faz uma revisão das teorias que foram desenvolvidas até 1969 sendo que algumas por terem apenas valor histórico, serão citadas rapidamente, outras que até hoje são propostas serão analisadas com mais detalhes.

Esse autor divide as teorias em dois grupos:

- a - Teoria Eletroquímica
- b - Teoria de adsorção

a - Teoria Eletroquímica:

Dix (In Uhlig H.H. 60) em 1945 propôs que os pares galvânicos formados entre as partículas intermetálicas precipitadas no contorno de grão ou em caminhos preferenciais dentro dos grãos, e o metal adjacente acelerariam a dissolução nestas áreas auxiliados pela tensão que abriria a fissura. Se observou mais tarde que várias ligas (por exemplo aço inox 18-8, aços carbono, ligas Ag-Au e latão) sofrem C.S.T. em diversos meios e não apresentam partículas precipitadas. Outros sistemas sofrem fratura transgranular que não poderiam ser explicadas a luz desta teoria.

Engell e Baumel (In Uhlig H. H. 60) encontraram que a propagação de fissuras em arames de aço era de forma descontínua e em velocidades muito elevadas, o que impediria que este tipo de avanço fosse causado por dissolução, apenas. No entanto, mais tarde esse tipo de propagação descontínua foi associado a "*creep*" e não a C.S.T..

Segundo Uhlig (60), a teoria eletroquímica falha pois alguns metais se fissuram somente em alguns meios específicos enquanto sofrem dissolução eletroquímica em uma grande variedade de meios. Além disso não há explicação para o fato de que ânions estranhos pudessem agir como inibidores, como, por exemplo, cloretos e acetatos para aços carbono em presença de nitrato.

O mecanismo de ruptura do filme superficial foi apresentado por Dix e modificado e estendido por Logan (In Uhlig H. H. 60) para vários metais; prevê a ruptura contínua do filme superficial por ser mais frágil que o metal, sofrendo ataque químico no material sem a proteção do mesmo, quando tensionado em contato com a solução. No entanto, existem algumas ligas que não apresentam filmes superficiais em alguns meios e apresentam C.S.T.. E o caso de latão em NH_4OH e ligas Cu-Au e Ag-Au em FeCl_3 ou aço inoxidável 18-8 em 42% de MgCl_2 .

b- Teoria da adsorção:

Esta teoria foi indicada pelo autor da revisão naquela data (60) (Uhlig-1969) como a que mais pontos em comum possuía, até então, com os casos práticos observados. O mecanismo se baseia no enfraquecimento das ligações atômicas tensionadas, pela adsorção química de espécies que compõem o meio, reduzindo a energia superficial e portanto facilitando a ruptura do metal. Segundo este autor, a especificidade dos ambientes que causam C.S.T. está de acordo com a especificidade da adsorção química. Além disto, a ação inibidora do processo de fissuração que alguns ânions apresentam, podem ser explicadas por deslocarem, através de uma adsorção competitiva as espécies agressivas. Da mesma forma, em potenciais catódicos, quando se cruza o potencial de carga zero, as espécies negativas (normalmente as agressivas) já não poderiam se adsorver e a incidência de C.S.T. seria muito diminuída, ocorrendo o contrário com potenciais anódicos.

Foi sugerido por Keating e por Harwood (In Galvele J. R. 61) um processo eletroquímico-mecânico de propagação da fissura. A propagação seria mecânica mas existiriam barreiras onde se requereria uma dissolução química para a trinca prosseguir. No entanto quando se retira o meio agressivo durante a propagação de uma fissura, o restante da fratura sob aumento da carga se processa de maneira dúctil. Galvele (61) propõe que este mecanismo só explica propagação transgranular de fissuras e não a intergranular. Nestes casos, estas estariam associadas à dissolução anódica e não ao mecanismo eletroquímico-mecânico.

Scully (62) em uma publicação mais atual classifica os mecanismos de C.S.T. apenas em:

- a - Corrosão sob tensão em caminho ativo
- b - Corrosão sob tensão por fragilização pelo hidrogênio.

a - Corrosão sob tensão em caminho ativo:

Este mecanismo foi considerado durante muito tempo e ainda hoje por alguns autores como o mais próximo de explicar o fenômeno de C.S.T.. Nesta teoria a tensão teria a função de romper o filme superficial em algumas partes enquanto o meio corrosivo se encarregaria de dissolver os integrantes da liga através de caminhos preferenciais. Estes poderiam ser preexistentes no material como contornos de grão por exemplo, ou gerados pela deformação plástica do metal causando o ataque nos planos de deslizamento. Este caso é comumente tratado como caminho induzido pela deformação. Este mecanismo é também muito conhecido como C.S.T. por dissolução anódica uma vez que o passo controlador (e portanto o mais lento) do processo de C.S.T. seria a dissolução de metal. Ainda segundo esta teoria, somente ocorreria um processo de C.S.T. no caso de a velocidade de reformação do filme superficial ser intermediária. No caso de velocidade de repassivação muito rápida, esta impediria a

progressão da fissura e uma muito lenta arredondaria a fissura levando-a a um pite ou mesmo à corrosão generalizada.

Galvele (61) que estudou este mecanismo coloca as seguintes objeções a esta teoria:

1 - Não há, segundo proposto, (63, 64) uma velocidade de repassivação intermediária característica do fenômeno de C.S.T..

2 - Através do uso de trações rápidas de corpos de prova se pode obter o valor da corrente na zona desprovida de filme superficial durante a sua deformação. Usando a Lei de Faraday se pode estimar a velocidade de propagação de prováveis fissuras existentes naquelas condições. Para grandes velocidades de avanço (considerando somente a dissolução anódica como causa de sua extensão) a corrente deveria ser de vários ampères por centímetro quadrado. Uma corrente tão elevada geraria mais íons que a pequena quantidade de solução que existe dentro da fissura poderia dissolver. Assim, os precipitados devidos à saturação da solução deveriam obstruir a passagem de novos íons para a solução diminuindo a taxa de dissolução e portanto a velocidade de avanço da fissura. Segundo Beck (65) os valores de corrente encontrados para a zona de metal sem filme encontrados para o titânio, podem alcançar valores da ordem de 1000 A/cm^2 . Valores desta magnitude corresponderiam a velocidades em torno de 1 cm/min que seriam muito elevadas para este sistema. Além disso, este mesmo autor observou que as densidades de corrente eram as mesmas para as ligas susceptíveis e para as não susceptíveis à C.S.T..

3- As fissuras obtidas por um processo de C.S.T. são sempre muito agudas tendo uma relação largura/comprimento maior que 100. Pelo mecanismo de dissolução anódica (caminho ativo) considerando as dimensões do filme superficial, dos escalões

de deslizamento e da profundidade dos ataques observados, esta razão seria muito menor que a observada em casos práticos.

4- Além das razões citadas acima, Galvele (61) conclui que esta teoria não explica a semelhança na morfologia entre as fissuras de corrosão sob tensão com as de fragilização pelo hidrogênio e fragilização por metais líquidos, onde é impossível atuar um mecanismo como o de dissolução anódica.

b- Corrosão Sob Tensão por Fragilização pelo Hidrogênio:

Este mecanismo foi extensivamente abordado no item 7.

9.1 MECANISMOS DE PROPAGAÇÃO POR CLIVAGEM

Siradski e Newman (66) desenvolveram um mecanismo para tratar de explicar o processo de C.S.T. transgranular. Esses autores consideram o processo como descontínuo baseados em observações de emissão acústica e de transientes de corrente, relacionando os dois registros obtidos, ou seja cada pico no valor de corrente corresponderia a um ruído associado a um incremento no tamanho da fissura. Esses avanços seriam devido a um processo de clivagem induzido por uma dissolução preferencial do elemento menos nobre no caso de ligas (corrosão seletiva - C.S.) ou pela presença de um filme de óxido no caso de metais puros como o do cobre em presença de nitritos por exemplo. Esses filmes seriam responsáveis por modificar localmente os estados de tensões e deformação facilitando a propagação de uma trinca por clivagem através deste filme que, por um efeito dinâmico seguiria avançando pelo metal não atacado. Cada evento se estenderia por 1 mm de comprimento.

Fritz et al. (67) estudando a liga Cu 18% Au observaram que tensionando amostras que sofreram corrosão seletiva prévia, estas se fissurariam facilmente na camada atacada, no entanto esta trinca somente avançava através da liga original quando um grande sobrepotencial era aplicado sobre a liga de cobre. Analisando a ponta da fissura nesses casos, não observaram a corrosão seletiva indicada por Newman e colaboradores como o gatilho das microclivagens que fariam as trincas progredir. Esta camada teria que ser menor que 0,5 mm para impossibilitar sua detecção. Além disso, este mecanismo é aplicado somente para trincas transgranulares, sendo que quando estas são intergranulares, o mecanismo é atribuído a dissolução anódica. Outra falha que se pode apontar deste mecanismo é que, no caso de ligas, a película responsável pela clivagem seria formada por corrosão seletiva enquanto que para metais puros como o cobre seria um filme de óxido. Ora, películas de características tão distintas não deveriam produzir os mesmos efeitos sobre o material base. Outra limitação é que este mecanismo não permite prever em que condições se pode esperar a formação de uma película que induza a C.S.T..

Uma teoria recente que tenta explicar as trincas nucleadas por C.S.T. transgranulares é a de Flanagan et. al. (68). Esses autores sugerem que uma dissolução seletiva na ponta da trinca levaria a uma diminuição no valor de K_{IC} o que conduziria a um processo de clivagem controlado por dissolução. O crescimento dessas trincas nucleadas por corrosão, seria devido a uma "explosão" de discordâncias empilhadas (pile up) que fluem em direção ao "Lomer-Cottrell lock", processo usual de nucleação de fissuras. Trata-se do encontro de dois planos $(1\ 1\ \bar{1})$ e $(1\ 1\ 1)$ inclinados em $35,3^\circ$ em relação a $(1\ 1\ 0)$ permitindo que se nucleiem fissuras nos planos $(1\ 1\ 0)$

10 MOBILIDADE SUPERFICIAL

A difusão superficial é um tema bastante estudado ao longo da história, onde Langmuir e Taylor (69) foram pesquisadores bastante importantes, entre outros, no início do século. Desde esta data até hoje se chegou a diversas equações elementares que servem para qualquer processo de difusão, quais sejam:

$$D = \frac{1}{2\alpha} a^2 \Gamma \quad (1)$$

D - Coeficiente de Difusão.

a - Distância de Salto Atômico (Distância Interatômica).

Γ - Freqüência de Salto.

α - numero igual a 3 para difusão no seio do material. Igual a 2 para difusão em duas dimensões, e 1 para difusão ao longo de uma linha.

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad J = -D \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot \frac{N}{K \cdot T} \quad (2)$$

J - Fluxo de Átomos.

$\partial C / \partial x$ - Gradiente de Concentração.

D - Coeficiente de Difusão.

$\partial u / \partial x$ - Gradiente de Potencial químico.

KT - Energia Térmica.

N - Densidade de átomos.

$$X = C \sqrt{Dt} \quad (3)$$

X - distância média de difusão estimada depois de um tempo t.

t - tempo de difusão.

C - constante da ordem de 1 que depende da geometria do experimento.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{KT}\right) \quad (4)$$

Q_d - Energia de ativação para a difusão.

D₀ - Fator pré-exponencial.

A eq. (1) descreve o coeficiente de difusão em função da distância de saltos atômicos. A eq. (2) é chamada de Primeira Lei de Fick que define o coeficiente de difusão de uma maneira formal em relação a variação de N (densidade de átomos). A eq. (3) indica uma forma de estimar a distância de difusão média após um tempo "t". A eq. (4) relaciona o coeficiente de difusão com a temperatura e geralmente segue uma lei tipo Arrhenius. Um dos principais objetivos do trabalho que envolve difusão é obter valores corretos de energia de ativação Q e do fator pré-exponencial D e interpretá-los teoricamente.

Para utilizar estas equações para difusão em superfícies deve-se ter muito cuidado, uma vez que na eq. (1) se trata de saltos atômicos individuais, não se considerando os movimentos correlacionados. No seio de soluções onde a concentração de defeitos e impurezas são muito baixas, os movimentos correlacionados não são importantes. Na superfície, a concentração de espécies de difusão pode ser muito maior. A última equação (eq. 4) pode sugerir que, pelo fato de

se obter experimentalmente um gráfico tipo de Arrhenius, o processo de difusão seria controlado simplesmente por ativação, o que nem sempre será o caso. Além disso todos os formalismos e teorias como a do método de probabilidade dos caminhos não foram devidamente examinados para serem adaptados à difusão superficial .

Para estudar o fenômeno de difusão superficial, utiliza-se normalmente três áreas de trabalho que são:

1 - Estudos por Microscopia de Campo Iônico (MCI).

Esta técnica se baseia em evaporar alguns átomos do emissor de campo e segui-los com grande aumento em uma tela fluorescente pela presença de elétrons emitidos por um alto campo elétrico sobre a superfície composta dos mesmos elementos a uma temperatura muito baixa 20 K para congelar o movimento desses átomos. O objetivo é segui-los em temperaturas crescentes em uma condição bastante favorável, pois se teria somente um adatomo em um substrato do mesmo elemento. Desta forma não ocorrem movimentos correlacionados nem interações com outros átomos formando pares.

2- Estudo da difusão com traçadores radioativos e com impurezas.

Em experimentos de difusão em que se usa impurezas ou traçadores, onde as espécies difusíveis são colocadas sobre o substrato, pode não ficar claro qual o valor de D_s que se está medindo.

Por exemplo se os defeitos superficiais já estão contaminados com outras impurezas, então é provável que se obtenha o valor intrínseco para D_s , ou seja, que envolve somente a componente de energia de ativação de migração das espécies (no valor de energia de ativação de D_s está contido tanto a energia de formação das espécies difusíveis como a energia de ativação para a migração). No entanto, se os defeitos estão livres, podem agir como armadilhas, aprisionando os elementos estranhos adicionados e reduzindo as espécies difusíveis. Neste caso a energia de ativação calculada conterá uma parcela responsável pela liberação dos átomos das armadilhas (por exemplo *steps* ou *kinks*). Ambas as situações podem acontecer neste tipo de ensaio.

Experimentalmente, os métodos utilizando traçadores radioativos são de difícil aplicação para estudos de superfície, porque pode haver perda do traçador por difusão para o interior da amostra, bem como por evaporação. A evaporação se encarrega de limitar a temperatura máxima que se pode usar neste método.

3 - Estudos por transporte de massa:

Métodos que utilizam transporte de massa dependem de uma mobilidade atômica suficientemente alta, pois nesse caso a topografia superficial mudará buscando uma situação de energia superficial mínima, se obviamente esta superfície já não estiver em uma situação de equilíbrio.

A energia de superfície total é definida como $\sum \gamma_i A_i$ onde γ_i é a energia livre de superfície específica e A_i é a área superficial ocupada por um elemento do sistema. Herring (72) mostrou que difusão superficial em distâncias suficientemente pequenas normalmente até 20 μm , é o processo de difusão dominante em superfícies. Desta

forma, a difusão superficial controla uma variedade de processos superficiais, os quais tem sido usados para medir coeficientes de difusão superficial.

O problema experimental mais sério desta forma de tratar com difusão superficial é a presença de contaminantes que alteram muito o valor do coeficiente encontrado. Mesmo em alto vácuo, pode-se estar lidando com superfícies não completamente limpas.

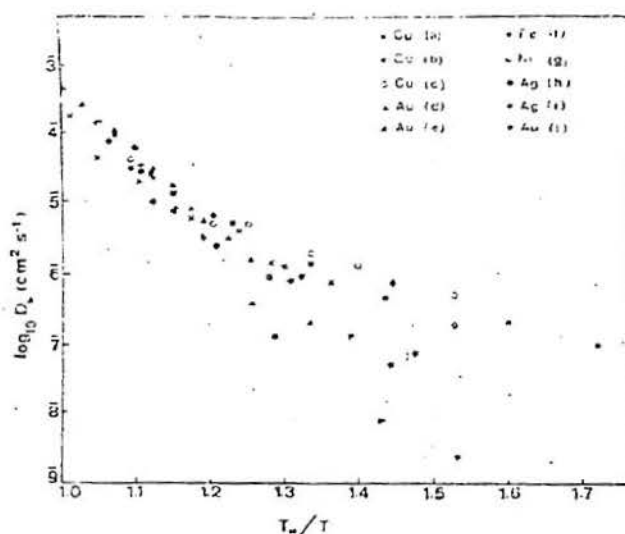


Figura 12- Valores do coeficiente de difusão superficial em função da temperatura reduzida para diversos metais cúbicos de face centrada.(70)

Gjostein (70) mostrou que o coeficiente de difusão superficial (D_s) varia linearmente com a temperatura recíproca reduzida (temperatura de fusão padrão absoluta dividida pela temperatura do experimento) para diferentes metais, e além disto, excluindo-se pequenos desvios caíam todos sobre uma mesma reta (figura 12). Os desvios encontrados, segundo Rhead (71), poderiam ser associados à contaminantes superficiais presentes nos ensaios.

Desta curva básica pode-se fazer duas observações importantes:

- Todos os metais ensaiados apresentam o coeficiente de difusão superficial similar em seus respectivos pontos de fusão, algo em torno de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

- Para metais com estrutura cúbica de faces centradas aparece uma mudança na inclinação da curva citada por volta de $0,75 T_m$ (T_m é a temperatura de fusão do metal). Acima deste valor há uma variação na energia de ativação que indica uma alteração na forma como ocorre a difusão acima de determinada temperatura. A teoria de Gjostein (70) sugere que para baixas temperaturas, a difusão na superfície se processaria através de vacâncias enquanto em altas temperaturas (acima de $0,75 T_m$) se daria por átomos adsorvidos. Uma teoria posterior (73), sugere que os elevados valores para as difusividades encontradas em temperaturas mais altas seriam devidas a migração de "trímeros" (três átomos ligados entre si estabilizados por movimentos rotacionais).

Rhead (71) faz uma crítica aos modelos apresentados acima, pois dados obtidos para prata e ouro não mostram esta alteração na pendente f $0,75 T_m$. Os mesmos resultados foram encontrados para o cobre e níquel em dados obtidos mais recentemente. Este mesmo autor comenta que as discrepâncias encontradas nos resultados pode ser devido, tanto em um caso como no outro, à presença de impurezas superficiais.

10.1 DIFUSÃO SUPERFICIAL COM ESPÉCIES ADSORVIDAS

A adsorção de impurezas pode tanto aumentar como diminuir o valor do coeficiente de difusão superficial. Os compostos superficiais com temperatura de fusão superiores ao do metal base diminuiriam a difusão superficial, enquanto que compostos

com pontos de fusão inferiores aumentariam a difusão superficial (73). Para metais sem contaminantes superficiais, como já se viu, o valor máximo para o coeficiente de difusão superficial se situa por volta de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, próximo ao ponto de fusão desses metais (70).

Rhead (74) supõe este valor como o máximo possível, considerando um salto de difusão de uma distância interatômica (3Å) e uma frequência de saltos igual à máxima frequência de Debye. No entanto quando existe um contaminante superficial de baixo ponto de fusão, pode-se alcançar valores de D_s da ordem de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, (por exemplo Ag contaminada com sulfeto) bem superior ao considerado como máximo para metais puros. Para explicar este fato, o mesmo autor apresenta duas hipóteses possíveis.

1 - Átomos em presença de contaminantes superficiais poderiam ter um salto de difusão muito maior que o considerado para o cálculo mostrado acima, devido a formação entre o adsorbato e o substrato de uma liga ou de um composto superficial onde os átomos do substrato não estariam tão fortemente ligados (Se se formassem compostos com maior força de ligação o valor de D_s decresceria).

2 - Esses compostos superficiais poderiam formar o que se chama de "líquido bidimensional" comportando-se como se fossem uma monocamada líquida onde evidentemente espera-se uma mobilidade maior. Quando se determina portanto os valores de D_s em função de T_m/T (T_m sendo a temperatura de fusão do metal base) de uma superfície contendo uma espécie adsorvida os valores obtidos são bem diferentes da curva básica encontrada por Gjostein (70) onde a maioria dos metais sem contaminantes se situam.

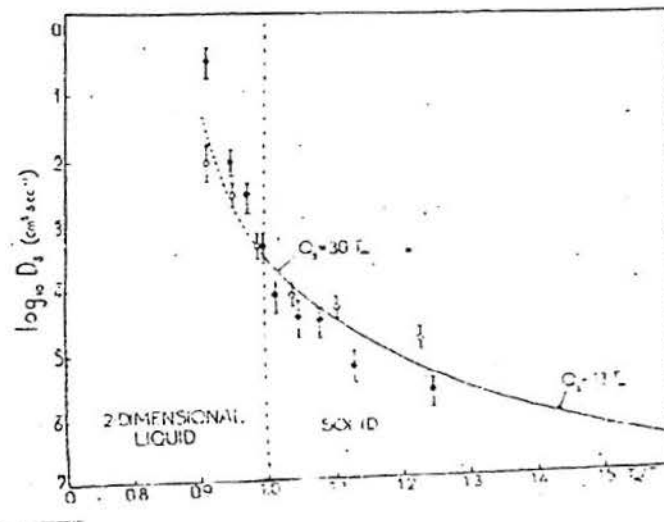


Figura 13- Valores de D_s (auto difusão superficial) considerando a temperatura de fusão do composto superficial e não do metal do substrato, em comparação com a curva básica de Gjostein (74).

No entanto quando se representa $D_s \times T_m/T$, considerando T_m como sendo a temperatura de fusão do composto superficial, os valores obtidos são muito próximos ao da reta citada acima, como pode se ver na figura 13, acima.

Acima da temperatura de fusão do composto superficial (no caso AgS = 800°C e liga Cu-Pb = 940°C) ocorre um aumento acentuado na pendente da curva e se atinge o valor limite de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ em temperaturas muito próximas à temperatura de fusão do composto superficial. Para AgS se observa o valor de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ a temperatura de 800°C enquanto o ponto de fusão do AgS é de 825°C. Para Pb em cobre foram obtidos valores extremamente elevados para D_s , da ordem de $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ e a curva de $D_s \times T_m/T$ repete a curva básica se o valor escolhido para T_m for de 940°C, muito próximo do ponto de fusão de uma grande gama de composições de ligas Cu-Pb.

10.1.1 Difusão Superficial com Halogênios Adsorvidos

A presença de halogênio aumenta consideravelmente a difusão superficial. Delamare e Rhead (75) estudaram a influência de cloretos, brometos e iodetos sobre o valor de D_s em superfície de cobre, em condições de máximo potencial químico quando ainda ocorre a adsorção do halogênio, ou seja imediatamente antes da formação de sais de cobre massivos sobre a superfície. Esse controle é feito através de pequena diferença de temperatura (5°C) entre a amostra do halogênio (mais quente) e o cobre (mais frio). O halogênio formado por dissociação térmica é então carregado por um fluxo de argônio purificado em um forno contendo magnésio entrando em contato com a amostra.

Os resultados obtidos encontram-se na figura 14, onde pode-se ver um acréscimo acentuado (aumento de até 10 vezes) no valor da difusão superficial quando existe a contaminação com halogênios (curvas a, b e c) comparados aos valores de D_s para cobre sem contaminantes superficiais (curvas d e e).

Para explicar valores tão altos de mobilidade superficial seriam necessários saltos de migração de átomos da ordem de 100 distâncias atômicas. Uma possibilidade seria o mecanismo de "*skating*" onde um átomo do substrato subiria até o topo da camada adsorvida podendo então difundir livremente (77).

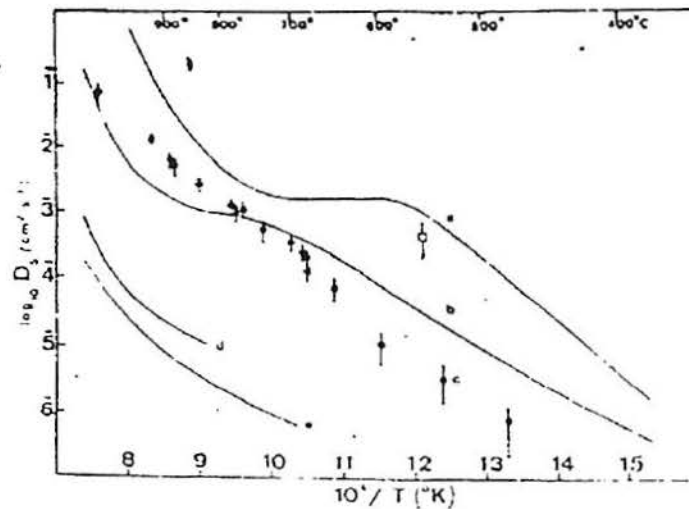


Figura 14- Efeito de iodeto, cloreto e brometo sobre os valores de auto difusão superficial do cobre : curva a - cloreto; b - brometo; c - iodeto ; d e e - cobre limpo. (76)

No entanto, quando se usa a curva básica de Gjostein para as curvas $D_s \times T_m/T$ usando como valores de T_m os pontos de fusão dos compostos superficiais, as diferenças nos valores obtidos para D_s com halogênios como contaminantes e sem a presença daqueles íons cai para 10. Na mesma figura acima pode-se ver a existência de um patamar por volta de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e portanto compatível com o valor para máxima difusão no estado sólido. Isto parece indicar o aparecimento de um líquido bidimensional formado pelo composto adsorvido. As temperaturas são parecidas com as do início do platô observado para Cu-Cl 580°C ($T_f = 430^\circ\text{C}$) e Cu-I 750°C ($T_f = 605^\circ\text{C}$), no entanto para o sistema Cu-Br 780°C ($T_f = 492^\circ\text{C}$) estão um pouco afastados. Esses autores (75) concluíram que a hipótese do líquido bidimensional é a mais provável. Mais tarde Oda e Rhead (76) repetiram o mesmo procedimento em Níquel medindo valores para D_s em presença de Cl^- , Br^- e I^- .

11 TEORIA DA MOBILIDADE SUPERFICIAL APLICADA A FISSURAS INDUZIDAS PELO MEIO

Esta teoria desenvolvida por Galvele e colaboradores (77, 78, 79, 80) procura explicar em nível atômico o mecanismo de propagação em metais de fissuras geradas por fenômenos do tipo corrosão-sob-tensão, fragilização pelo hidrogênio e fragilização por metais líquidos. Alguns autores (81, 82, 83) têm destacado as semelhanças entre os três tipos de falha; no entanto, devido à grande gama de meios empregados, se tem tratado de estudá-los separadamente. Estes processos de ruptura teriam um fator comum que é um brusco aumento na mobilidade superficial causado pela formação de compostos superficiais de baixo ponto de fusão entre a solução eletrolítica e o metal. Este mecanismo justifica o aparecimento de fissuras em temperaturas abaixo de $0,5 T_m$ (Temperatura absoluta do metal em graus Kelvin) onde não há a interferência de processos puramente mecânicos como a fluência do material ("*creep*") por exemplo, pois estes são quase inexistentes a baixas temperaturas. Uma peça metálica, quando tensionada, tem diversas formas de relaxar as suas tensões. Uma delas é pelo movimento de discordâncias durante o escoamento plástico do material, por fluxo difusional. Outra poderia ser o desenvolvimento de uma trinca perpendicular ao eixo de tração. Assim, se o composto superficial formado induz suficiente acréscimo à mobilidade superficial, as tensões serão relaxadas pelo crescimento de uma fissura transversal. Bianchi e Galvele (80), para testar o efeito da presença de contaminantes superficiais sobre o processo de ruptura de arames de cobre, executaram uma experiência semelhante à que já havia feito Delamare e Rhead (75) mas tracionando corpos de prova a 200°C . Inicialmente em argônio puro e após em argônio contaminado com cloreto cuproso. O corpo de prova que rompeu em argônio puro apresentou uma redução de área de 75 a 78% onde a existência de dimples mostra uma fratura do tipo dúctil. Na presença de contaminantes, a redução em área foi de apenas 55 a 59% podendo-se visualizar fissuras transgranulares na superfície dos arames de cobre mostrando que a presença de impurezas através do aumento na mobilidade superficial pode acelerar a ruptura introduzindo trincas superficiais. O

equilíbrio da concentração de vacâncias é diferente quando se tem um cristal tensionado ou um isento de tensões. Se as tensões são de compressão, o número de vacâncias diminui, mas se são de tração, aumenta (84). Na figura 15, pode-se ver uma distribuição atômica esquemática do fundo da fissura.

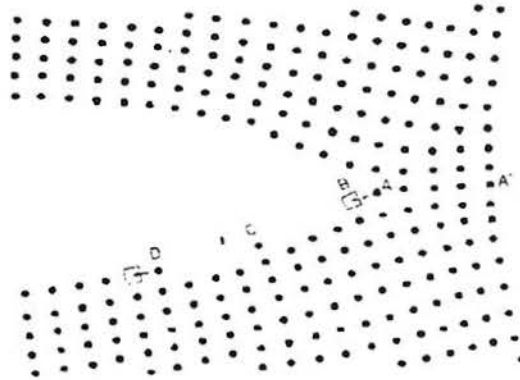


Figura 15- Descrição esquemática do mecanismo de fissuração por mobilidade superficial. Tensões no vértice da fissura favoreceriam a troca $A \Rightarrow B$ introduzindo uma vacância naquela região. (77)

Se a energia de criação de uma vacância para uma região sem tensões é U_v , em uma zona tensionada como a ponta de uma fissura, o trabalho gasto para remover um átomo será $U_v - \sigma a^3$, onde σ é a tensão e a^2 é a área ocupada por um átomo e σa^3 é o trabalho executado pela tensão para retirar este átomo. Assim, a concentração de vacâncias "C" em equilíbrio térmico será:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) \quad (8) \quad \text{onde:}$$

C - concentração de vacâncias em equilíbrio em regiões tensionadas.

C_0 - concentração de vacâncias em equilíbrio térmico em regiões sem tensão.

T - temperatura em K.

k - constante de Boltzmann.

Da figura 15, pode-se ver que a transição $A \Rightarrow B$ introduz uma vacância na rede cristalina. Esta transição será favorecida pelo fato do vértice da fissura estar tensionado. Em função do valor de D_s (coeficiente de auto-difusão superficial), o movimento do átomo A pode ser bastante rápido se D_s é grande através de C e D permitindo novas trocas entre as posições A e B e portanto causando a progresso da trinca. Se D_s é pequeno o movimento do átomo A será desprezível inibindo o crescimento da fissura.

Utilizando os conceitos vistos acima, é possível calcular a velocidade de propagação de fissuras V_p quando ela ocorre por este mecanismo. O excesso de vacâncias na ponta da fissura pelo fato de ela estar tensionada será:

$$C - C_0 = C_0 \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

A distância que um átomo tem que percorrer até encontrar uma posição estável (um *kink*) na parede de uma zona não tensionada da fissura, pode-se chamar de "L". Muitos átomos que difundem do vértice não terão que percorrer toda esta distância "L" pois poderão sofrer dissolução pelo meio ou, se um ataque preferencial está acontecendo com algum elemento da liga, uma nova vacância se criará na rede cristalina, permitindo que o átomo aí se coloque. As últimas reações citadas são reações eletroquímicas e envolvem portanto troca de elétrons, o que explicaria as correlações encontradas por alguns autores (85, 86, 87, 88), para alguns sistemas, entre as velocidades de propagação calculadas através das correntes geradas pela tração de corpos de prova e as medidas experimentalmente.

A concentração de vacâncias pode ser expressa por:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

onde o fluxo de vacâncias por unidade de tempo seria $J_v = D_v dc/dx$ (11)

onde: D_v - coeficiente de difusão de vacâncias

J_v - fluxo de vacâncias

Pode-se substituir o valor de D_v por D_s/C_0 onde D_s é o coeficiente de auto-difusão superficial. Colocando a concentração de vacâncias por unidade de volume teremos:

$$J_v = \frac{D_s}{La^3} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

Se v/a^2 é o número de átomos por unidade de área, então quando se moverem v vacâncias para a ponta da fissura ou saírem v adátomos do vértice desta trinca, ela terá avançado uma distância "a". A velocidade da trinca será dada por ,

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3}{KT}\right) - 1 \right] \quad (13)$$

V_p = velocidade de propagação da trinca em m/s;

D_s = coeficiente de auto-difusão superficial em m^2/s ;

L = Distância de difusão dos adátomos ou vacâncias em m;

σ = tensão superficial elástica na ponta da trinca em N/m^2 ;

a = raio atômico em m;

Na figura 16 pode-se ver a velocidade de propagação teórica calculada pela equação 13 em função da tensão para diversos valores de D_s .

Como $\sigma a^3 \ll kT$ para baixas tensões a equação acima pode ser aproximada para

$$V_p = \frac{D_s \sigma a^3}{L kT} \quad (14)$$

Analisando-se esta equação geral para o cálculo de V_p , pode-se ver que a velocidade de propagação de fissuras aumenta com:

- aumento da tensão na ponta da trinca ;
- aumento do coeficiente de auto difusão superficial;
- parâmetro de rede;

a diminuição do caminho que o átomo tem a percorrer (L).

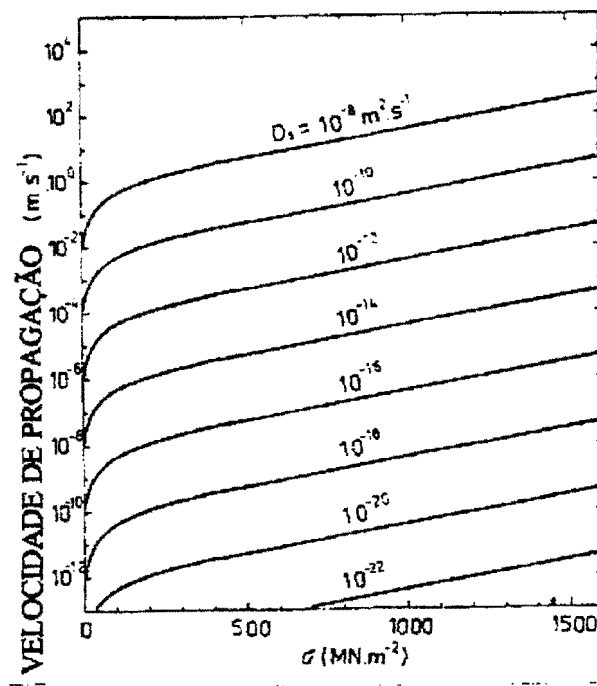


Figura 16- Velocidade de propagação em função da tensão no vértice da trinca e do coeficiente de auto difusão superficial D_s calculado pela equação 13.(77)

Os valores que podem ser usados para o cálculo são: $L = 10^{-8}$ m $a = 2,5 \times 10^{-10}$ m $K = 1,380662 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ $T = 298$ K para o caso do sistema se encontrar a temperatura ambiente. No entanto quando estão presentes contaminantes na superfície os valores de D_s , de uma maneira geral não estão disponíveis na literatura necessitando-se então, de uma aproximação.

11.1 CALCULO DE D_s PARA SUPERFÍCIES CONTAMINADAS

Como já foi mencionado anteriormente, os valores de D_s para superfícies puras representadas em relação a T_m/T (T_m - temperatura de fusão) se situam próximos a uma curva base determinada por Gjostein (70) (figura 12). Nesta curva existem duas pendentes que se aproximam de funções de Arrhenius, uma para valores de D_s acima de $0,75 T_m$ e outra para valores abaixo.

Rhead (74) observou que quando a superfície está contaminada os valores de D_s aumentavam muito, no entanto quando se considerava no cálculo de D_s a temperatura de fusão do contaminante, em vez da do metal base, os valores de D_s em função de T_m/T voltavam a cair sobre a mesma curva básica. Desta forma, como não existem dados sobre valores de D_s para metais com substâncias adsorvidas superficialmente, e considerando que nos casos de fratura assistidos pelo meio ambiente sempre tem-se presente algum tipo de contaminante, Galvele (77) utiliza a soma das duas curvas de Arrhenius, com a transformação introduzida por Rhead (74) no cálculo de D_s para superfícies contaminadas, ou seja:

$$D_s(\text{m/s}) = 740 \times 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{30 T_m}{RT}\right) + 0.014 \times 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{13 \cdot T_m}{RT}\right) \quad (15)$$

$R = 1987$ (Kcal/Mol·K); T - temperatura; T_m = ponto de fusão do composto superficial.

O primeiro termo estaria associado a processos de difusão à temperaturas maiores que $0,75 T_m$ e o segundo para temperaturas menores que $0,75 T_m$. Os valores assim calculados contém erros, mas representam os valores mais próximos da realidade de que se dispõe até o momento.

Através das equações citadas acima para D_s (coeficiente de auto-difusão superficial) pode-se construir um gráfico como o da figura 17 para diferentes pontos de fusão de diversos contaminantes superficiais hipotéticos em função da temperatura do ensaio. Aparecem também nesta mesma figura os valores de D_s para alguns metais Al, Cu, Ni, e Fe sem contaminantes. Considerando uma velocidade de propagação de fissuras desprezível como sendo da ordem de 10 m/s (aproximadamente 1 mm em 3 anos), pode-se demarcar uma linha limite de segurança para C.S.T., uma vez que para

uma tensão média no vértice da fissura de 600 MPa esta velocidade corresponderia a um coeficiente de difusão superficial da ordem de 10 m/s.

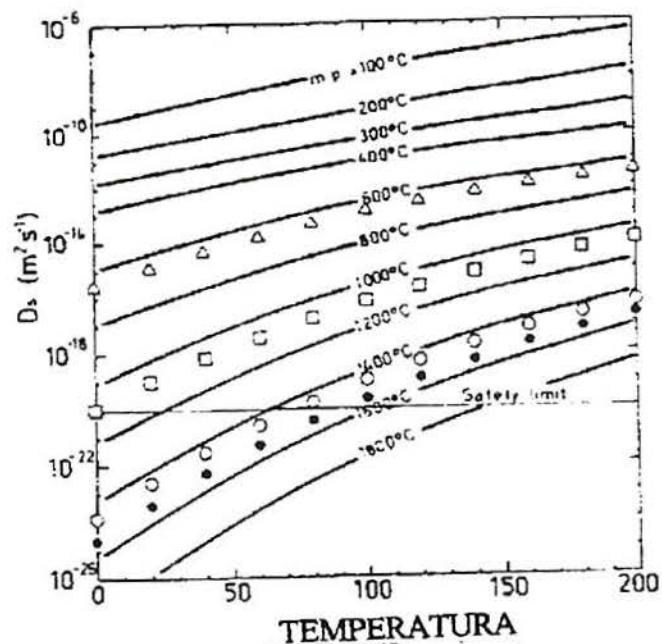


Figura 17- Coeficiente de auto-difusão superficial (D_s) para metais em várias temperaturas como função do ponto de fusão do metal, calculado com a equação 15 (77).

A partir da figura acima uma série de considerações podem ser feitas:

- O alumínio em meios neutros exibe uma camada de óxido superficial cujo ponto de fusão é bastante elevado (aproximadamente 2050°C) e portanto com valores de D_s muito baixos o que inibiria o processo de C.S.T.. No entanto se esta camada por qualquer razão se desfaz, o meio entra em contato com o alumínio que não necessitará formar nenhum composto de baixo ponto de fusão para sofrer C.S.T. com velocidades altas de propagação (10^{-6} m/s) pois o próprio alumínio já apresenta uma mobilidade superficial elevada. Este comportamento é definido como "susceptibilidade intrínseca à C.S.T.".

- A 25°C, considerando o valor limite de velocidade de propagação para que ocorra C.S.T. seria necessário uma mobilidade superficial mínima de 10^{-19} m²/s o que corresponde a uma temperatura de fusão do composto superficial de 1200°C. Assim para esta temperatura (25°C) o ponto de fusão citado pode ser considerado como um valor limite para prever-se ou não a fissuração de um material.

- O ferro a 25°C, segundo este modelo, necessariamente deveria sofrer a adsorção de uma espécie química ou a formação de um composto superficial para que se tenha um acréscimo no valor de D_s e portanto um aumento na velocidade de propagação acima do valor limite estabelecido. Esta situação onde o meio deve ser necessariamente um promotor de altos valores de mobilidade superficial para que ocorra o trincamento do metal chama-se de "susceptibilidade específica" à C.S.T..

Em meios aquosos, gasosos e de metais líquidos, os valores de D_s serão dependentes do potencial químico e portanto do grau de cobertura da superfície pela espécie adsorvida. Para os meios aquosos, o grau de cobertura superficial pode influenciar diretamente o processo de C.S.T.. Ele vai depender do processo do eletrodo pois em potenciais onde a formação do óxido seja estável, não se esperaria encontrar C.S.T. uma vez que estes compostos normalmente tem alto ponto de fusão. Já em faixas de potencial onde estes filmes tornam-se instáveis como nas transições ativo-passivo e passivo-pites pode haver uma competição com outros compostos possíveis de se formar conduzindo ao fissuramento do metal. Além disto se o composto é muito solúvel, altos graus de recobrimento conduzirão a uma dissolução generalizada que competirá com o processo de C.S.T.. Assim em meios aquosos os valores de D_s e conseqüentemente de V_p serão fortemente dependentes do potencial de eletrodo e do grau de recobrimento da superfície. Levando-se em conta o exposto, pode-se fazer uma divisão entre compostos considerados muito perigosos, (os que apresentarem ponto de fusão inferior a 800°C), compostos medianamente perigosos (aqueles que tem ponto de fusão entre 800°C e 1200°C) e inofensivos (os que possuem ponto de fusão acima de 1200°C).

Desta forma, conhecendo-se o ponto de fusão dos prováveis compostos superficiais pode-se fazer tabelas para cada metal ou liga indicando em quais meios determinado material será mais ou menos susceptível à fissuração (77).

Através deste método, pode-se encontrar compostos com ponto de fusão baixo, que caracterizam sistemas muito conhecidos da literatura como susceptíveis à C.S.T., entre estes pode-se citar os que aparecem na tabela 3, abaixo:

Tabela 3- Alguns exemplos de sistemas susceptíveis à corrosão sob tensão que formam produtos de corrosão de baixo ponto de fusão.(77)

METAL	MEIO	COMPOSTO	P. DE FUSÃO (°C)
Alumínio	Cloretos	$AlCl_3$	190
Alumínio	Brometos	$AlBr_3$	97.5
Alumínio	Iodetos	AlI_3	191
Cobre	Meios Amoniacais	$Cu(NH_3)_4(NO_2)_2$	97
Cobre	Percloratos	$CuClO_4$	82.3
Cobre	Nitrato	$CuNO_3 \cdot 3H_2O$	114.5
Ferro	Nitrato	$Fe(NO_3) \cdot 6H_2O$	60.5
Ferro	Cloretos	$FeCl_3 - FeCl_2$	306 - 670
Ferro	Alcalis	C.S.T. Intrínscica	-----
Aço inoxidável	Diversos	CrO_3 Reg. Transpassiva	196
Aço inoxidável	Cloretos	$FeCl_3 - FeCl_2$	306 - 670
Aço inoxidável	Brometos	$FeBr_2$	689
Aço inoxidável	Iodetos	FeI_2	594
Magnésio	Cloretos	$MgCl_2$	708
Magnésio	Brometos	$MgBr_2$	700
Magnésio	Iodetos	MgI_2	650

11.2 EFEITO DO HIDROGÊNIO CONSIDERANDO O MODELO DE MOBILIDADE SUPERFICIAL

O hidrogênio, segundo o modelo proposto acima tem dois efeitos sobre a propagação de fissuras: o primeiro seria por redução do filme de óxido presente na superfície do metal, e que normalmente apresenta alto ponto de fusão, permitindo portanto o aparecimento de C.S.T. intrínseca devido a um acréscimo de mobilidade superficial nesses pontos; segundo e mais importante, estaria relacionado com a interação hidrogênio-vacâncias. Esta interação aumentaria a auto-difusão do metal, similarmente ao que acontece ao carbono intersticial que aumenta a auto-difusão do ferro γ (89).

Como no vértice de uma fissura se deve ter alta concentração de hidrogênio devido a interação comentada acima com as vacâncias, pode-se esperar uma redução na entalpia de ativação para auto-difusão considerando o efeito do hidrogênio na propagação de fissuras semelhante ao que exercia a tensão sobre as vacâncias. Assim a velocidade de propagação de fissuras pode ser calculada por:

$$V_p = \frac{Ds}{L} \left[\exp\left(\frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{KT}\right) - 1 \right] \quad (16)$$

onde E_b é a energia de ligação da interação hidrogênio - vacâncias e α é uma função adimensional, cujo valor está entre 0 e 1, que indica a diferença no grau de saturação das vacâncias pelo hidrogênio entre a zona tensionada e a zona isenta de tensões.

11.3 MECÂNICA DA FRATURA E O MECANISMO DA MOBILIDADE SUPERFICIAL

O uso de princípios básicos de mecânica da fratura tem sido usados em testes de corrosão sob tensão (90, 91) para a determinação da velocidade de propagação de fissuras em função do fator de intensidade de tensões aplicadas K na ponta de um entalhe normalmente com uma pré-fissura feita por fadiga. Neste mesmo tipo de ensaio determina-se o fator de intensidade de tensões mínimo abaixo do qual não ocorre C.S.T. chamado de K_{ISCC} .

Entre as vantagens de usar-se corpos de prova entalhados pode-se citar (30):

Tempos de iniciação muito grandes são evitados (associa-se freqüentemente o início de fissuras em corpos de prova lisos ao aparecimento de pites. A pré-fissura se comportaria como um pite pré-existente).

Desde que meios reais ou simulados podem ser usados, existe menor dificuldade em relacionar dados de laboratório a condições de serviço com este tipo de técnica.

Reprodutibilidade dos dados é melhorada.

Galvele (77) faz uma comparação entre os valores preditos para V_p pela teoria de mobilidade superficial considerando dois valores para D_s ; $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para o caso de fragilização por metais líquidos e $D_s=10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ que corresponde a $T_m = 550^\circ\text{C}$ ou seja dentro da faixa dos casos considerados muito perigosos.

Os valores calculados para $V_p \times K_I$ aparecem na figura 18 onde se vê que na ausência de substâncias adsorvidas que possam coibir a mobilidade superficial, valores pequenos de intensidade de tensões conduziriam a um forte aumento em V_p . Na pratica sempre existe alguma espécie adsorvida como oxigênio e vapor d'água que conduzem a formação de produtos superficiais de alto ponto de fusão. As exceções seriam os sistemas Al-Hg e Ti-Hg que por não haver a formação de nenhuma espécie de filme se aproximam bastante da curva teórica calculada (figura 18).

A região II da curva $V_p \times K$ apresenta um "platô" que segundo a teoria da mobilidade superficial seria devido a um máximo de tensão que poderia ser atingido na ponta da fissura acima de determinado K em função do embotamento que o vértice da trinca poderia sofrer devido a chegada de discordâncias nesta zona. Neste caso os valores de V_p no platô seriam dependentes da tensão de escoamento, uma vez que o tamanho da zona plástica estaria associado a esta propriedade do material .

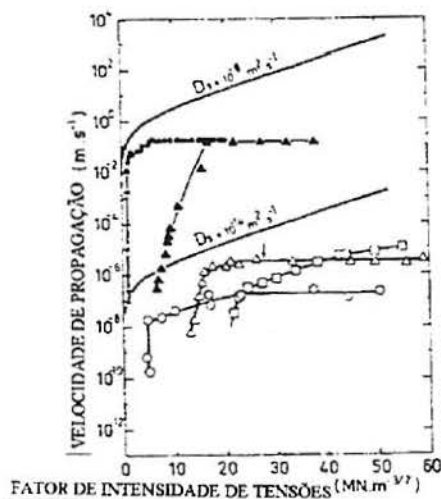


Figura 18- Efeito previsto do fator de intensidade de tensões sobre a velocidade de propagação da fissura para dois valores diferentes de D_s . Comparação com alguns valores experimentais. (77)

Em alguns sistemas o valor de V_p da região II sofre forte influência do potencial de eletrodo. Esta dependência, de acordo com a presente teoria, estaria relacionada ao grau de cobertura do filme superficial anódico que varia com o potencial eletroquímico e por sua vez altera o valor de D_s , modificando também o valor de V_p .

II - PARTE EXPERIMENTAL

1. CURVAS DE POLARIZAÇÃO:

Utilizou-se aços eutetóides com 0,8% de carbono empregados em concreto protendido comercial, em barras de 4mm de diâmetro, que foram laminadas a frio até uma seção quadrada de 1,7 mm de lado, onde foi aplicado um tratamento térmico de esferoidização a 750° C por 24 horas em atmosfera de argônio para redução da dureza e fragilidade associados ao encruamento da conformação. Esses arames eram presos à fios de cobre revestidos com um tubo de vidro e recobertos com resina epoxi de tal forma que aproximadamente 1 cm² fique exposto à solução.

Ensaíram-se as seguintes soluções :

1-Ca(OH)₂ saturado pH = 12.5

2-Ca(OH)₂ saturado pH = 12.75

3-Ca(OH)₂ saturado pH = 13,5

4-Ca(OH)₂ saturado + NaCl 0,02 M (0.1 %)

5-Ca(OH)₂ saturado + NaCl 0,05 M (0.3 %)

6-Ca(OH)₂ saturado + Na₂SO₄ 0,02M (0.3 %)

7-Ca(OH)₂ saturado + Na₂SO₄ 0,2 M (3.0 %)

8-Ca(OH)₂ saturada + NaCl 0,05 M pH = 11,5

9-Ca(OH)₂ + Cl⁻ (0.5g/l)+ SO₄⁻ (5g/l) + tiocianato de amônio (1g/l)

Utilizou-se um sistema da Princeton Applied Research (P.A.R.) composto de um potenciostato, um programador e um registrador X-Y para executar as curvas de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,2 mV/segundo partindo de -0,96 Venh até 1,04 Venh. Realizou-se curvas em meios arejados e desarejados e, com o objetivo de conhecer bem o sistema trabalhou-se

à temperatura ambiente a 40° C, 60° C e 80° C para algumas das soluções enumeradas. O controle de temperatura foi feito com um banho termostático em uma célula com camisa. Os potenciais foram medidos com um eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) e estão referidos nos gráficos e no Texto ao eletrodo normal de hidrogênio (E.N.H.).

1.1. ENSAIO DE TRAÇÃO A VELOCIDADES INTERMEDIÁRIAS

Foi feito um tratamento térmico de esferoidização a 750° C por 24 horas em atmosfera de argônio. O objetivo deste tratamento era o de diminuir a resistência mecânica para poderem ser tracionados em função da potência máxima da máquina de tração.

Empregou-se a técnica de tração do eletrodo a velocidades intermediárias e a potencial constante a uma velocidade de tração de 28,5 % / min. ($4,75 \times 10^{-3}$ segundo⁻¹) nas soluções de números 1;3;4;5;6;7, já citadas no item anterior, mas somente a temperatura ambiente. Espera-se 15 min, para que estabilize o potencial de corrosão; depois de aplicar o potencial desejado, se espera outros 15 min. até que a corrente fique constante, antes de iniciar a tração do corpo de prova. Com o registro da corrente total pode-se calcular a parcela de corrente que passa pela zona onde rompe o filme de óxido superficial, e pela lei de Faraday se obtém um valor estimado de V_p de uma provável fissura. A relação entre a corrente na área com e sem película de óxido indica a intensidade do ataque e se esta é maior que um valor próximo a 10, o ataque corrosivo será suficientemente agudo para formar uma fissura. Quando esta relação é menor do que 10 este tende a ser do tipo pite ou corrosão generalizada. Uma descrição mais completa desta técnica se encontra na literatura (3)

1.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO LENTA

1.2.1 Com Arames

Nas soluções de números 1;4;5;7; já citadas no item anterior, à temperatura ambiente, foram tracionados corpos de prova prismáticos lisos, de seção quadrada de 1,7 mm de lado, com uma velocidade de $3,7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Conforme sugerido por Parkins et al (24), esta seria uma velocidade adequada para conseguir fissuras típicas de CST para este sistema. O tratamento térmico foi o mesmo usado para as curvas de polarização

1.2.2 Com corpos de prova cilíndricos:

Utilizou-se corpos de prova usinados, lisos e com entalhes. Os tratamentos térmicos empregados foram os seguintes, já que a máquina de tração lenta apresentava maior potência que a anterior.

- Austenitização a 800° C por duas horas, temperado em óleo e revenido 1 hora a 470° C .
- Austenitização a 800° C por duas horas, temperado em óleo e revenido 1 hora a 150° C .

A solução empregada nesses ensaios foi Ca(OH)_2 saturada + NaCl 0,05 M $\text{pH} = 11,5$ (número 8 da lista de soluções) . A velocidade de tração foi de $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Com este tipo de ensaio nesta solução, avaliou-se a influência de dois parâmetros:

- a) Efeito do potencial: Mediu-se o tempo até a ruptura para ambos os tratamentos térmicos para diversos potenciais desde catódicos até anódicos a temperatura ambiente.
- b) Efeito da temperatura: variou-se a temperatura entre 0° C e 90° C para avaliar seu efeito sobre os tempos de ruptura obtidos e quantificar a participação do hidrogênio no processo de ruptura.

1.3 ENSAIOS DE CST UTILIZANDO OS CONCEITOS DE FRACTOMECÂNICA

Utilizou-se um corpo de prova do tipo DCB (Double Cantilever Beam) (dupla viga em balanço) carregado por deslocamento constante usando dois parafusos contrapostos. O corpo de prova foi usinado a partir de barras de seção quadrada com 4,5 cm de lado, extraídas de passos intermediários no processo de fabricação dos protendidos de altas resistência. A composição química (% em peso) destes aços é a que aparece abaixo na tabela 4.

Tabela 4- Composição química dos aços protendidos (% em peso)

C	Mn	Si	S	P	Al	Mo	Cr	Cu	Ni	V
0,85	0,65	0,23	0,012	0,02	0,06	0,01	0,025	0,022	0,015	0,003

A figura 19 com as dimensões de um dos corpos de prova empregados neste trabalho aparecem indicadas abaixo :

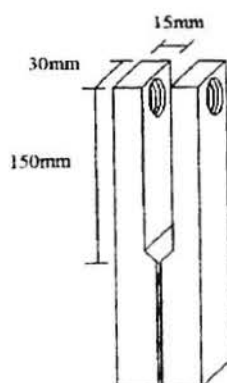


Figura 19- Aspecto dos corpos de prova utilizados nos ensaios fractomecânicos

Foram utilizados dois corpos de prova de igual forma (figura 19) mas com dimensões distintas conforme aparecem discriminadas abaixo.

Largura de um braço (H) = 15 mm, Espessura (B) = 30 mm,

Comprimento (W) = 150 mm

Dimensões do Side Groove = 1.5 mm e 3.0 mm

Largura de um braço (H) = 7.5 mm, Espessura (B) = 15 mm,

Comprimento(W) = 75 mm

Os corpos de prova, nas duas dimensões apresentadas, estão na condição de deformação plana conforme requerido pela ASTM E 399 ($B > 2,5 (K_{Ic}/\sigma_y)^2$) e, por terem um coeficiente de dureza alto proveniente do processo de fabricação, se executou um tratamento térmico de esferoidização e para permitir a usinagem. Em seguida receberam o tratamento térmico final em atmosfera controlada, que consistiu em uma têmpera em óleo desde 825° C, seguido de um revenido a 325° C durante 1 hora. Para avaliar-se a influência da temperatura de revenido sobre o comportamento do material, em alguns corpos de prova utilizou-se as temperaturas de 400° C, 500° C, e 600° C. O corpo de prova é então lixado para remoção dos óxidos, e pré-fissurado por fadiga em uma máquina universal de ensaios (MTS) ou em uma máquina de fadiga do tipo excêntrica, onde a profundidade da pré-fissura foi de aproximadamente 2,0 mm. Antes do ensaio usinava-se uma canaleta lateral (“side groove”) de 1,5 mm e 3.0 mm, respectivamente, para cada tamanho dos corpos de prova citado, de cada lado para que a fissura não se desviasse para a superfície lateral do corpo de prova durante o experimento. A fórmula empregada para o cálculo de K_I aplicado aparece indicada abaixo:

$$K_I = \frac{\phi \cdot E \cdot H^{3/2} \cdot \mu \cdot h \cdot \{ 3 \cdot (a+0,6H)^2 + H^2 \}^{1/2}}{4 \cdot \{ (a + 0,6 H)^3 + H^2 \cdot a \}}$$

$$\mu = \{ B / B_n \}^{0.5}$$

Sendo:

K_1 - Fator de intensidade de tensões

ϕ - Deslocamento de linha de carga

E - Módulo de elasticidade

H - Metade da largura do corpo de prova

a - Tamanho da fissura considerando o entalhe

μ - Correção devido ao "side groove"

B - Espessura inicial

B_n - Espessura considerando o "side groove"

O deslocamento, que determina cada K_1 , foi medido em um microscópio com um aumento de 400 vezes, e com uma precisão de um centésimo de milímetro. Como nos ensaios anteriores, utilizou-se uma célula de vidro de corpo duplo acoplado a um banho termostático para controle de temperatura da solução. A duração do ensaio foi de 64 horas. Depois dos ensaios os corpos de prova são abertos no plano que contém a fissura (figura 20). Mede-se o tamanho máximo alcançado por ela com uma lupa graduada com precisão de décimo de milímetro. Se divide pelo tempo de ensaio e se obtém a velocidade média de avanço

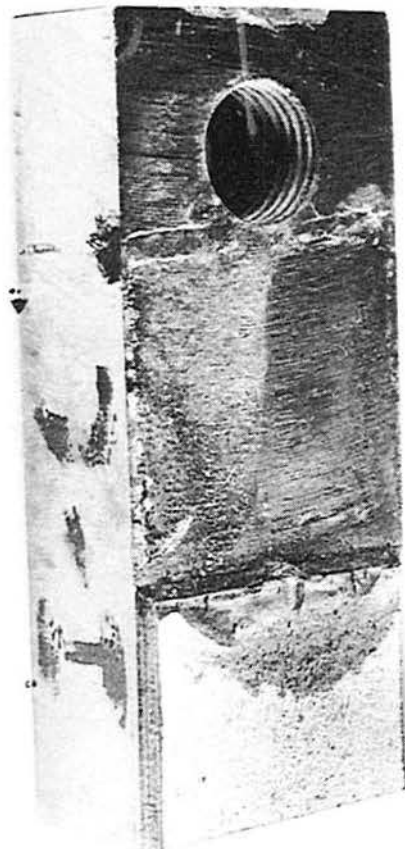


Figura 20- Corpo de prova aberto no plano da fissura mostrando as três zonas típicas: Fadiga, C.S.T. e ruptura mecânica final

Para a grande maioria dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração e fractomecânicos foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) , tanto a superfície lateral como a zona da ruptura, e sempre fotografados os detalhes de interesse de cada amostra.

III - RESULTADO E DISCUSSÕES

1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

1.1 HIDRÓXIDO DE CÁLCIO SATURADO.

O aço eutetóide polarizado anódicamente em soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado puro, se encontra no estado passivo desde o potencial de corrosão (- 0.46V_{enh}) até o potencial de despreendimento de oxigênio na faixa de pH desde 12.5 até 13.5 em todas as temperaturas ensaiadas (25 a 80°C) em meios arejados e desarejados . As correntes passivas se situaram por volta de 2×10^{-6} A / cm^2 (FIGURAS 21, 22, 23 e 24).

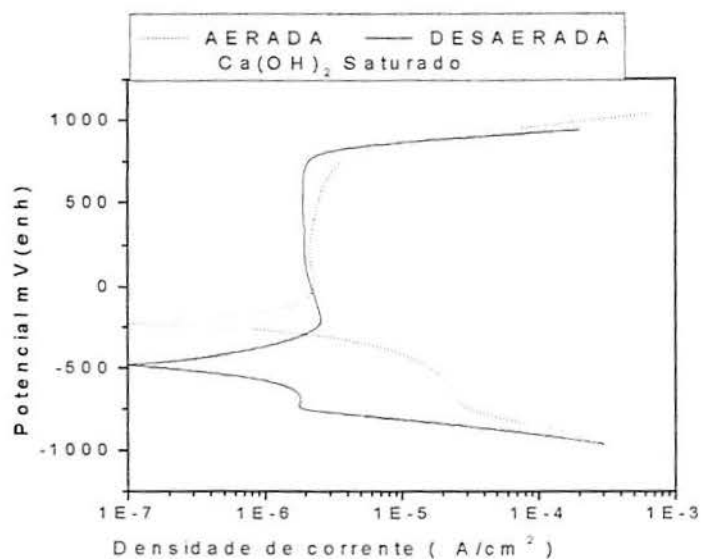


Figura 21 – Curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado Aerada e desaerada

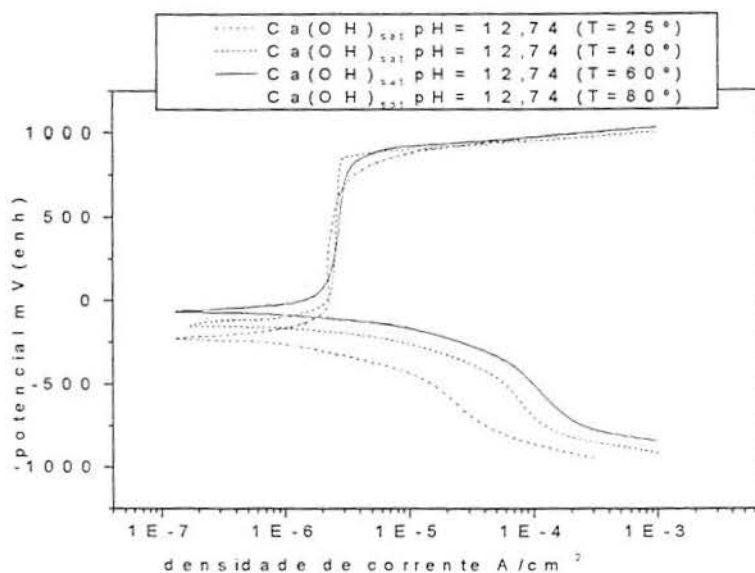
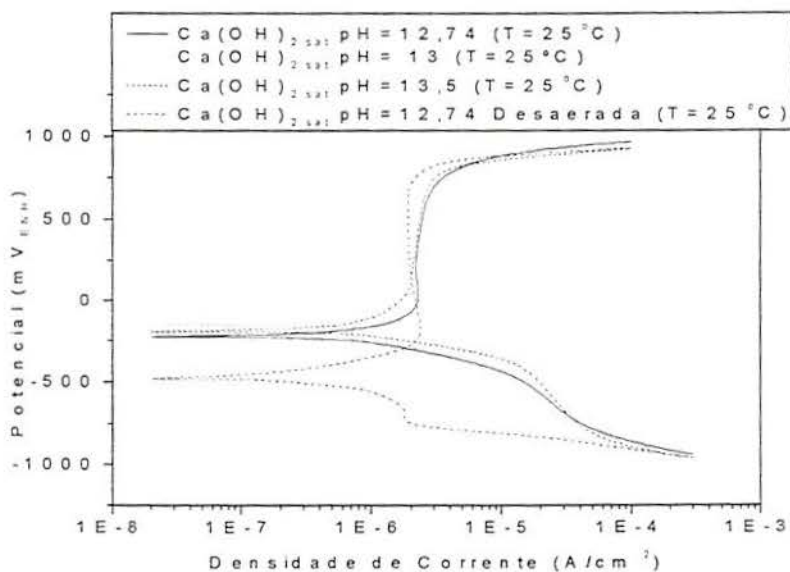


Figura 22– Curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado à 25°C em diferentes Ph (12.74, 12.74 des., 13.0 e 13.5)

Figura 23 – Efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado $\text{pH}=12.74$

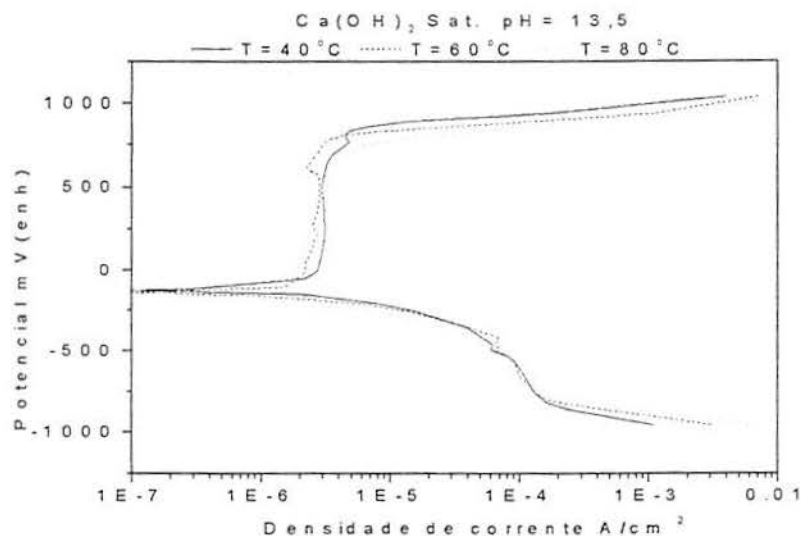


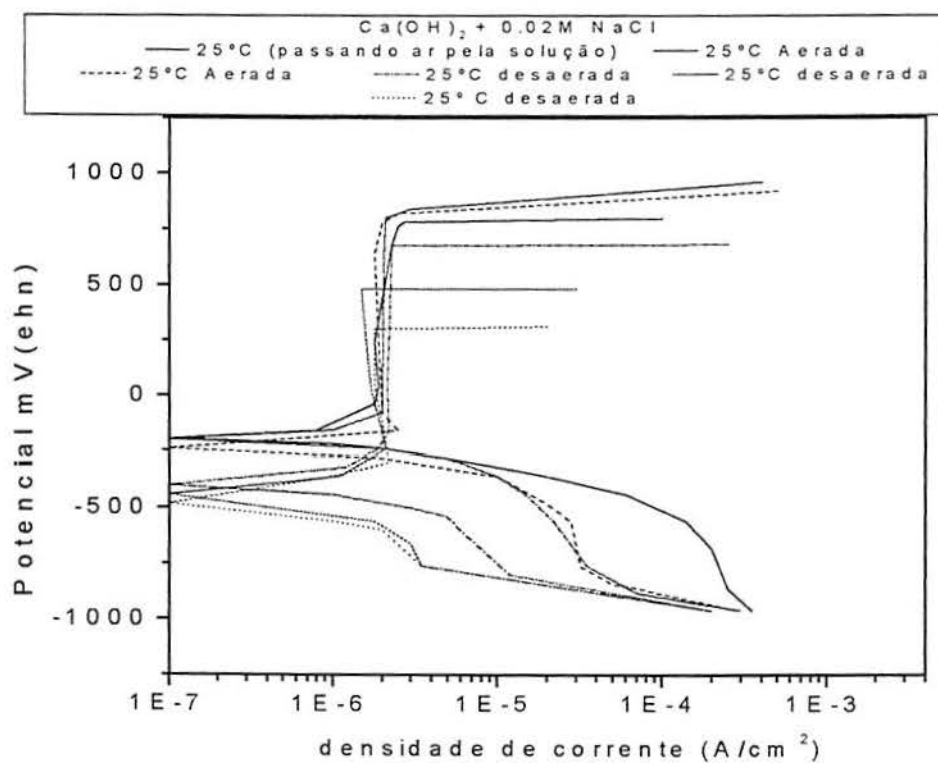
Figura 24 – Efeito da temperatura sobre curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado pH=13.5 (temperaturas de 40, 60 e 80°C).

Este resultado está de acordo com o verificado em casos práticos onde não se observa ataque corrosivo nas armaduras a menos que existam contaminantes presentes na massa de concreto acima de determinado percentual mínimo (1). O aumento da temperatura influenciou muito pouco essas curvas mantendo os valores da corrente passiva e reduzindo em poucos milivolts o potencial de evolução de oxigênio, mostrando que a temperatura não é um fator importante na corrosão das armaduras quando a massa de concreto está isenta de contaminantes.

1.2 HIDRÓXIDO DE CÁLCIO SATURADO MAIS CONTAMINANTES.

1.2.1 Efeito da adição de cloretos:

Ao adicionar NaCl até uma concentração de 0.02 M (~0.1%) produziram-se pites a temperatura ambiente com um potencial de pite $E_p = 0.30\text{V}_{\text{enh}}$ em soluções desarejadas (figura 26) e $0.70\text{V}_{\text{enh}}$ para arejadas (FIGURAS 25 e 26).



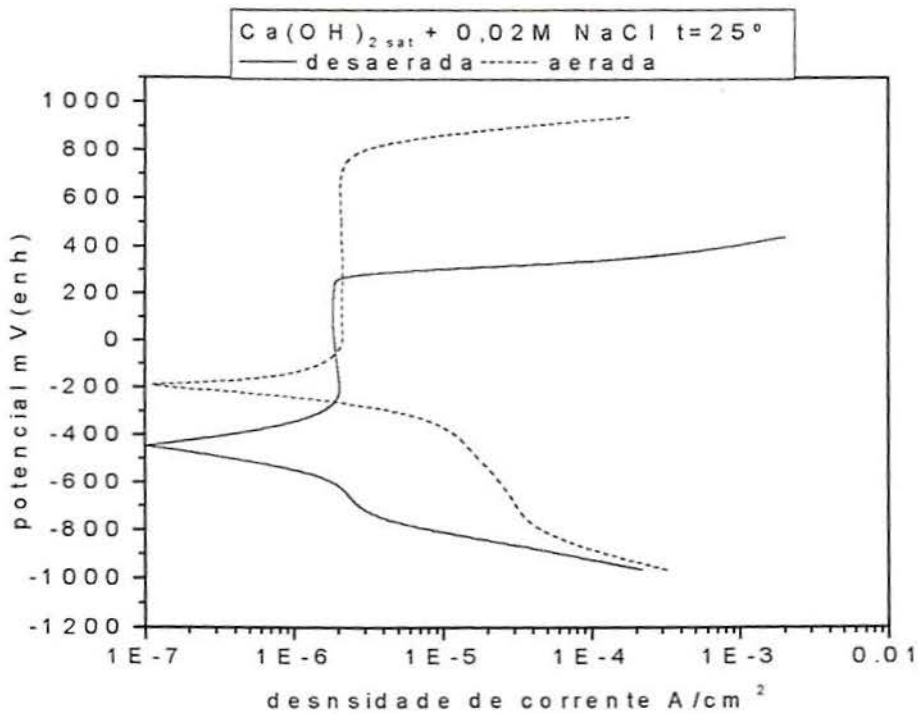


Figura 25—Curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado +0.02M de NaCl , aerada e desaerada a 25°C, mostrando a influência da presença do oxigênio dissolvido sobre o potencial de pite.

Figura 26—Comparação entre as curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado +0.02M NaCl, aerada e desaerada a 25°C.

Pedefferri (92) indica um valor de 0.74V_{enh} como o potencial acima do qual ocorre a nucleação e propagação de pites para a mesma concentração indicada acima. Segundo este autor, para potenciais com valores entre 0.44 e 0.74V_{enh} o pite não nuclearia mas poderia propagar (FIGURA 27). Já Hausmann (93) encontrou o valor de 0.12V_{enh} e Heriksen (26) o valor de 0.06V_{enh} ambos para a concentração de 0.02 M (~0.1%)

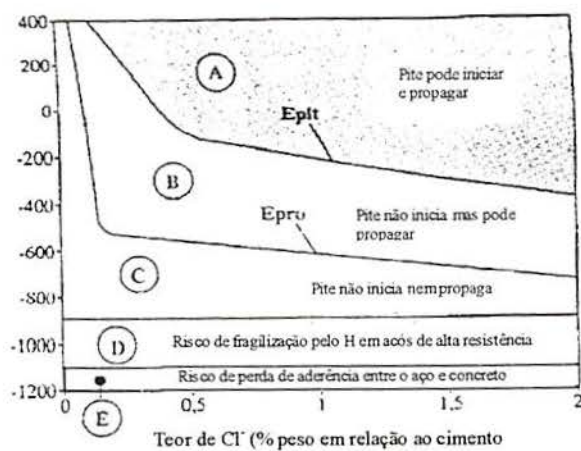


Figura 27- Ilustração esquemática do comportamento do aço no concreto para diferentes potenciais e teores de cloreto.(92)

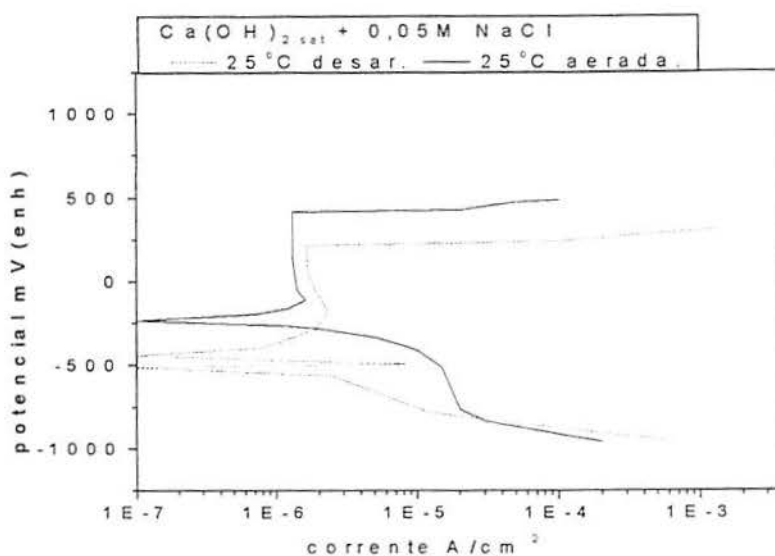


Figura 28- Curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + 0.05M de NaCl , aerada e desaerada a 25°C

Em relação a concentração de 0.05 M (aproximadamente 0.3%) o potencial de pite é mais reprodutível e como poderia se esperar em função da maior concentração de cloretos, diminui para 0.2Venh (FIGURAS 28 e 29).

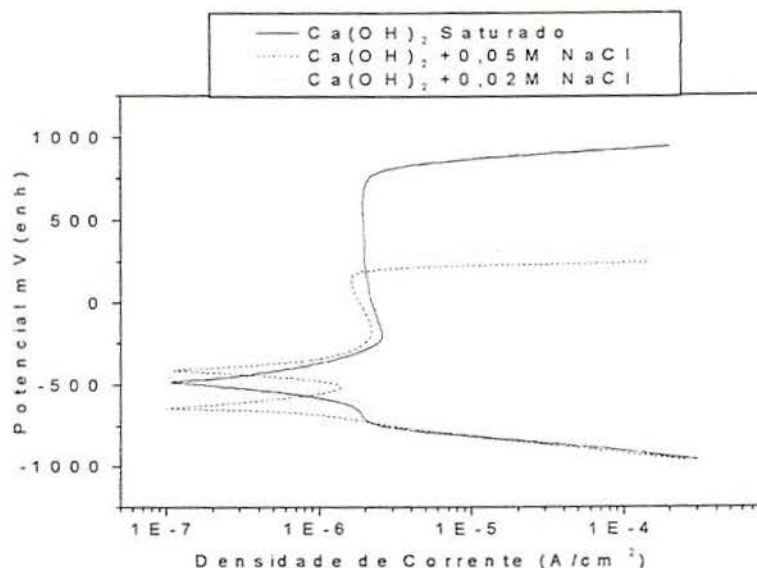


Figura 29 – Comparação entre as curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + 0.05M NaCl e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + 0.02M NaCl a 25°C

Para esta concentração Pedferri (92) também encontra valores próximos aos determinados neste trabalho, por volta de 0.24Venh para nucleação de pites e entre -0.3 Venh e 0.24 Venh onde o pite não nucleia mas poderia propagar (figura 27). Já Hausmann (93) encontrou o valor de -0.06Venh e Heriksen (26) o valor de -0.04Venh nesta mesma concentração (FIGURA 30). Segundo Pedferri (92) não ocorre pite, mas somente a evolução de oxigênio para concretos não contaminados no potencial de 0.84Venh (potencial de evolução de oxigênio neste pH). À medida que o teor de contaminantes aumenta, o potencial de pite se reduz até valores de -0.259Venh para concretos com alta concentração de cloretos. (FIGURA 31). A queda seria de 0.1 V por ordem de magnitude na concentração de cloretos. A pouca reprodutibilidade nos valores encontrados para os potenciais de pite em cloretos neste trabalho e em outros citados acima como os de Pedferri (92) de Hausmann (93) e de Heriksen (26) parece ser uma característica deste sistema, sendo influenciado por pequenas alterações no processo.

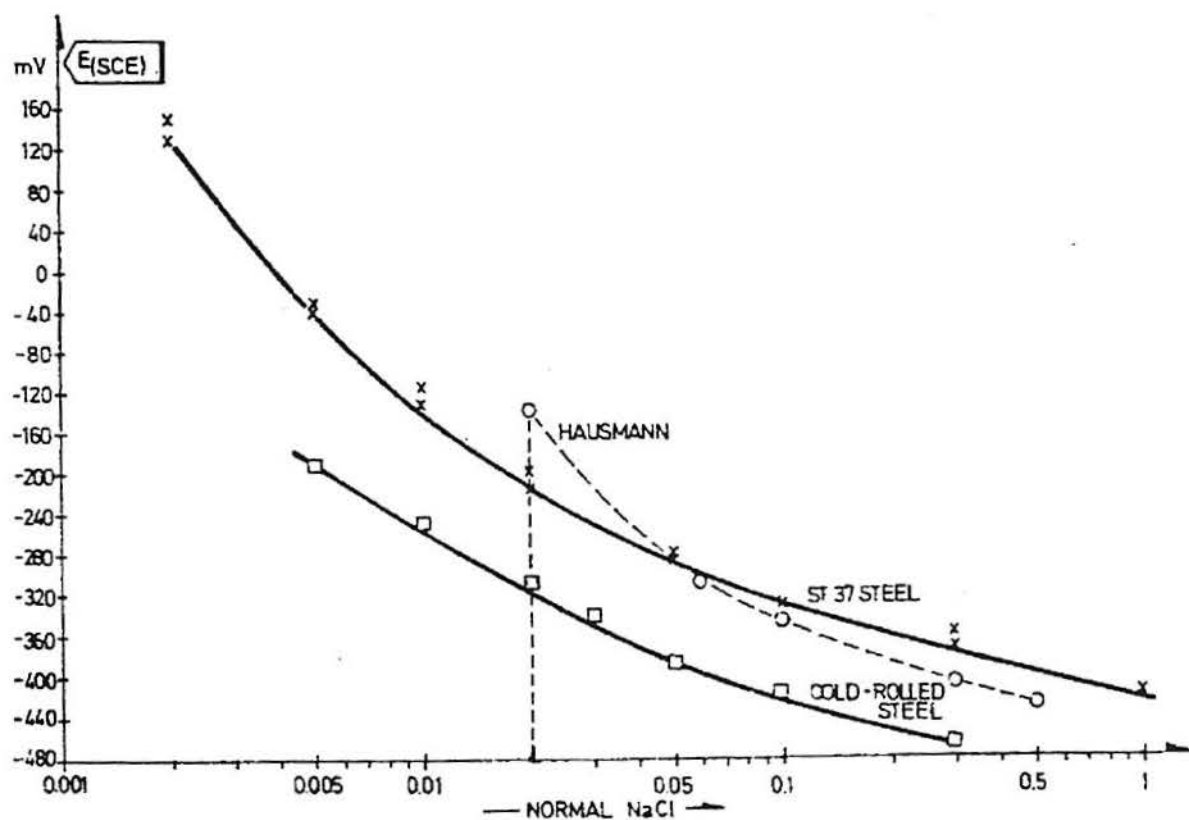


Figura 30 – Potenciais de pite em diferentes concentrações de NaCl (93)

Existe uma diferença da ordem de 120 mV nos valores de E_p entre um aço encruado por laminação a frio e outro normalizado por laminação a quente por exemplo(26). Além disto , segundo Rengaswamy et. al. (94) expor a superfície do aço empregado para concreto protendido ao impacto de granalhas de aço (Jato-percussão) faz subir o potencial de pite em mais de 100mV . A reserva alcalina do concreto, e o pH por conseqüência, também tem influência marcante sobre o potencial de pite neste sistema (92).

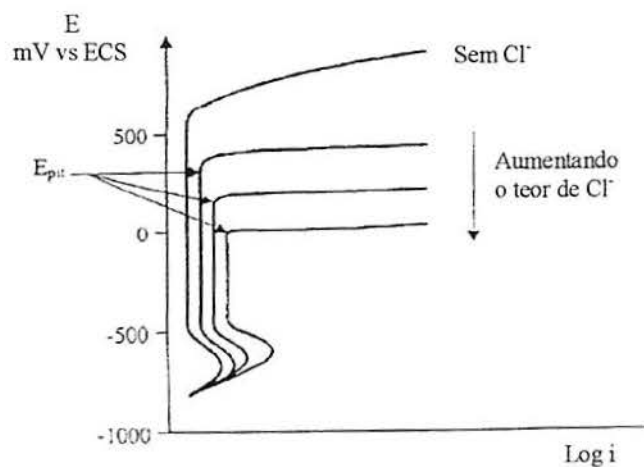


Figura 31– Ilustração do comportamento anódico do aço em concreto na presença de cloretos (92)

Em relação ao efeito da temperatura da solução de hidróxido de cálcio mais cloretos sobre o aço em questão, não se observa alterações. A perda da passividade não ocorre em um potencial bem definido não mostrando uma tendência clara com a variação da temperatura do teste (20 °C à 40 °C). Já Henriksen (26) encontrou uma relação linear com pente negativa entre o potencial de pite e a temperatura na faixa de 10 a 65°C, utilizando o aço ST 37, que é utilizado em concreto armado, mas em soluções de 0.1N de cloreto sem hidróxido de cálcio (32).

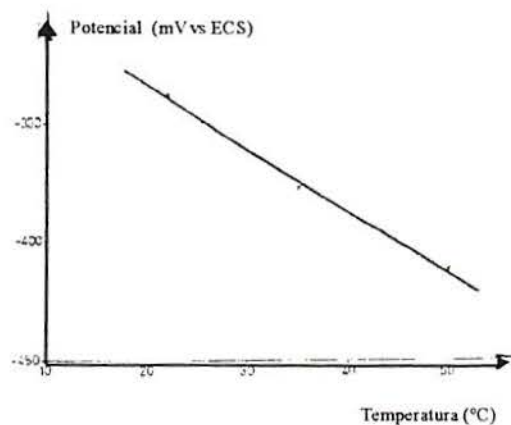


Figura 32_ Potencial de pite em diferentes temperaturas para o aço ST 37 em 0,1 N de NaCl (26)

Em soluções contendo cloretos, em todas as condições a passividade é rompida menos a 25° C em solução contendo 0.02 M (0.1%) arejada. Estes resultados podem indicar que o limite na concentração de cloreto capaz de causar despassivação em soluções saturadas esteja próximo à este valor . Gouda e Halaca (22) encontraram o valor de 0.75% de cloreto, no entanto, utilizaram nos testes cimento portland e não solução saturada de hidróxido de cálcio . Quando o cimento utilizado foi à base de escória, o limite de cloreto cai para percentuais entre 0.25% e 0.5% . Quando existem produtos de corrosão na superfície das barras o limite de cloreto necessário se situa em 0.15% . Esses resultados (22) reforçam a idéia, já analisada acima, de que o potencial de pite ou de despassivação deste sistema é fortemente influenciado por pequenas alterações realizadas no meio ou no material. A média dos teores limites de cloreto apresentados por Fernandez e Perdrix (23) em hidróxido de cálcio saturado estão próximos aos 0.02 M encontrados neste estudo, enquanto os valores determinados em argamassa ficam por volta de 1% como já comentado no capítulo 6 da revisão bibliográfica. Pedferri (92) sugere curvas de polarização hipotéticas com a existência de zona ativa que atinge densidades de corrente maiores para teores de cloreto crescentes. No entanto esta estaria encoberta pela parte catódica da redução de oxigênio necessitando um completo desarejamento pois a zona ativa se encontra próxima do potencial de equilíbrio da reação do hidrogênio. Nas curvas de polarização realizadas neste trabalho não foi observada uma zona ativa significativa tanto nas curvas arejadas como desarejadas, talvez pelo insuficiente desarejamento das soluções.

O íon cloreto mostrou-se muito mais agressivo no que diz respeito a ruptura da passividade do que o sulfato nas concentrações ensaiadas .

1.2.2 Efeito da adição de sulfatos:

Os meios contendo sulfato nas concentrações adicionadas (0.02 e 0.2M respectivamente, por volta de 0.3 e 3%) se mostraram bastante menos agressivos ao aço, que os cloretos, apresentando pites, somente em temperaturas da ordem de 80° C .(FIGURA 33)

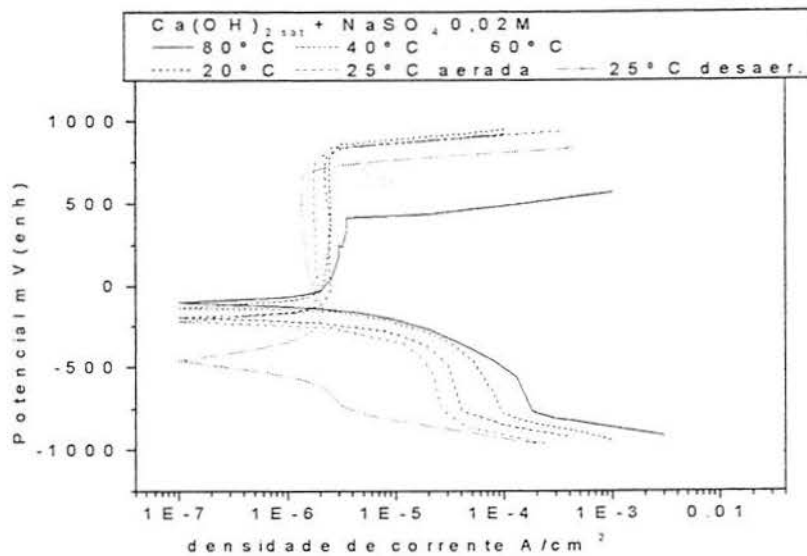


Figura 33– Efeito da temperatura nas curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + $0,02\text{M Na}_2\text{SO}_4$ aerada e desaerada na temperatura de 25°C e aerada nas temperaturas de $20, 40, 60, \text{ e } 80^\circ\text{C}$

Eickemeyer J.(95) ,através de medidas eletroquímicas, encontrou um poder de ativação muito pequeno deste íon sobre a superfície dos aços de baixa liga passivados. Gouda e Halaka (22) citam concentrações da ordem de 0.2% a temperatura ambiente, como suficientes para romper a passividade quando em soluções de extrato de cimento ou de hidróxido de cálcio saturado. No entanto, quando o sulfato está imerso em uma pasta de cimento os autores admitem uma concentração necessária para romper a passividade de até 8%. A explicação para esta diferença de concentração máxima admissível apresentada pelo sulfato seria muito semelhante a utilizada para o caso do cloreto que possui o mesmo comportamento. Ou seja, uma parte do sulfato reagiria com a alumina contida no cimento formando sais duplos sulfo-aluminatos reduzindo a concentração efetiva de íons disponíveis no cimento para interagir com a camada passiva.

Não ocorrem rupturas na passividade nas curvas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + Na_2SO_4 arejadas a temperatura ambiente. Já as curvas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + Na_2SO_4 desarejadas a 25°C , apresentam despassivação indicando que também no caso

do sulfato um mínimo de oxigênio é necessário para formar bem a película protetora (FIGURA 34).

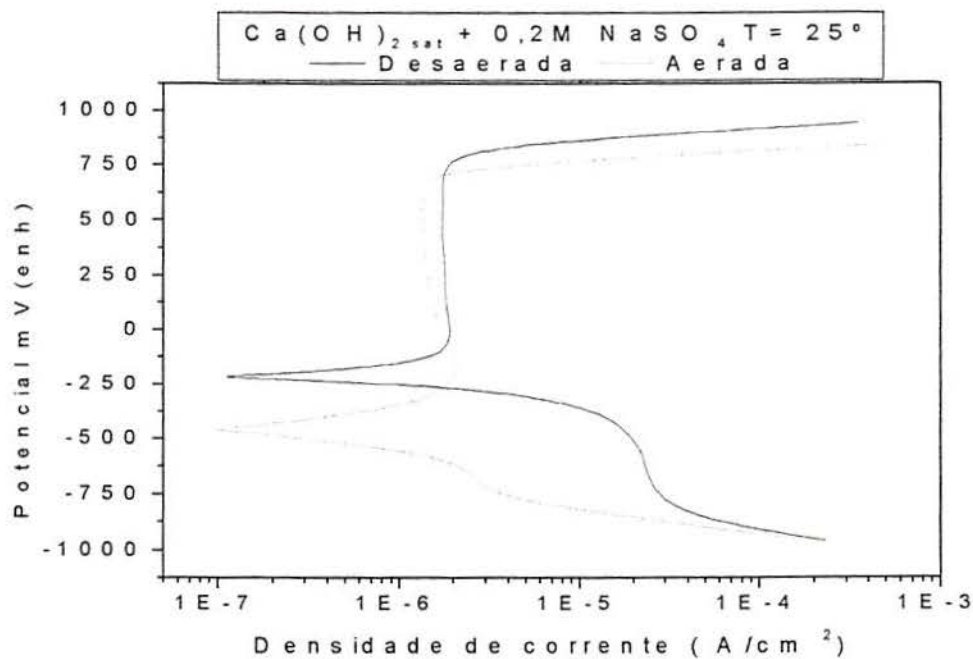


Figura 34– Comparação entre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + $0,2\text{M Na}_2\text{SO}_4$, aerada e desaerada a 25°C

Na concentração de $0,02\text{M}$ ($0,3\%$) de sulfato de sódio, o aumento da temperatura até 60°C não interfere nas curvas de polarização. Acima desta temperatura a corrente aumenta em um potencial inferior ao de evolução de oxigênio indicando a presença de pites a $0,4\text{V}$ em 80°C . Este comportamento aparece na FIGURA.33

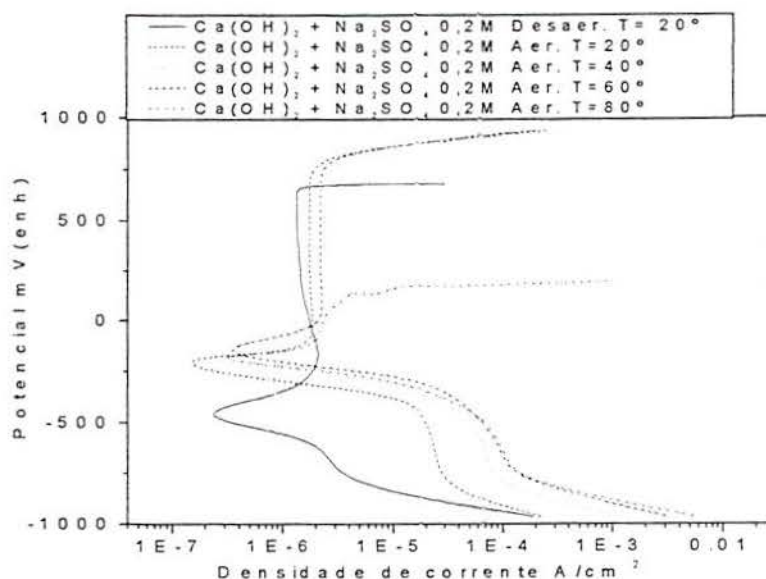


Figura 35– Efeito da temperatura sobre as curvas de polarização em Ca(OH)_2 saturado + 0.2M de Na_2SO_4 aerada e desaerada a 20°C e aerada em 40, 60, e 80°C

Considerando o efeito da temperatura na concentração de 0.2M (3%) de sulfato, pode-se ver na figura 35 que a passividade somente é rompida em temperaturas da ordem de 80°C, como na concentração de 0.02M (0.3%), mas no potencial de 0.1V_{enh}, portanto, inferior ao encontrado para a menor concentração (0.4V_{enh} para 0.02M (0.3%) de sulfato a 80°C), como se poderia esperar.

1.2.3 Efeito do oxigênio dissolvido:

As curvas potencioestáticas desarejadas, mostram perdas da passividade em potenciais inferiores às arejadas, em presença de Cl^- e SO_4^- . O oxigênio deve ter participação na formação do filme superficial. Alonso M.C. et al.(4) comentam que um baixo teor de oxigênio na solução pode ser insuficiente para formar um filme passivo protetor transformando sistemas que são passivos em meios arejados, em ativos em meios desarejados. O trabalho de Locke C. E. (10)) vai ao encontro do citado acima, citando ser possível diminuir a taxa de corrosão

reduzindo a disponibilidade de oxigênio nas proximidades do aço, no entanto, algum oxigênio deve estar disponível para formar o filme passivo. No entanto, Henriksen, (26) borbulhando através de solução de hidróxido de cálcio saturado misturas desde 0.1%O₂ + 99.9%N₂ até 20%O₂ + 80%N₂ encontrou influência oposta do teor de oxigênio. Até teores de 2% ocorre uma diminuição no potencial de pite com o aumento do teor de oxigênio na mistura. Deve-se considerar que em soluções desarejadas com nitrogênio puro, como neste trabalho, o percentual de O₂ residual na solução é muito inferior ao que se espera encontrar na solução onde foi borbulhada a mistura com o limite mínimo utilizado por Henriksen podendo, no primeiro caso, estar abaixo do necessário para formar adequadamente a película passiva.

1.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM TIOCIANATO DE AMÔNIO:

As curvas de polarização executadas a 20° C e a 50° C, com o aço temperado e revenido a 150° C em presença de NH₄CNS 20%, mostraram um comportamento muito mais agressivo desta solução em relação aos meios com contaminantes comentados acima, mostrando que o ensaio da F.I.P. não simula as condições, em termos eletroquímicos, encontradas no concreto. (FIGURA 36)

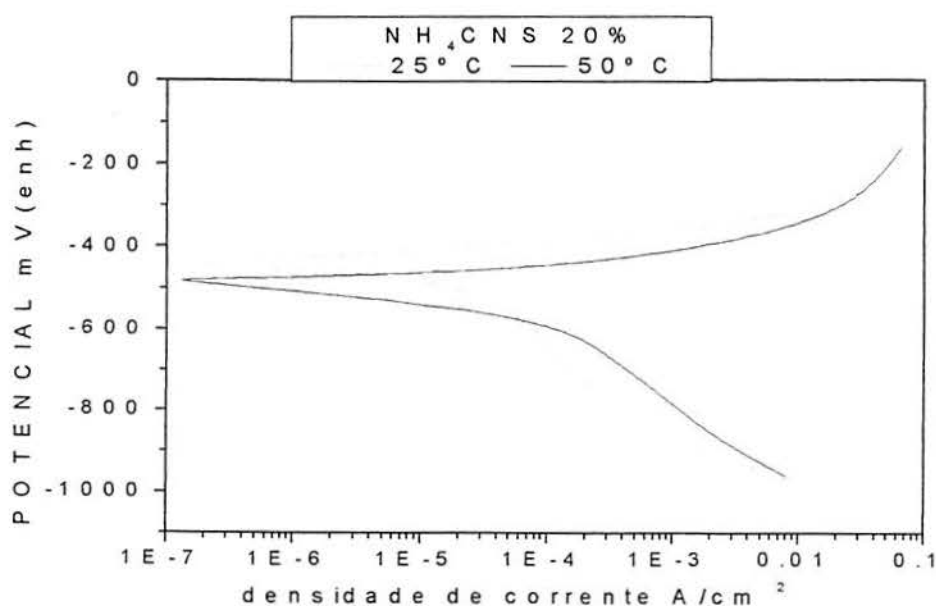


Figura 36- Curvas de polarização em Tiocianato de Amônia 20% nas temperaturas de 20° e a 50° C

Na temperatura de 50°C as correntes são bem superiores às encontradas a 25°C justificando a indicação da F.I.P para a realização do ensaio padronizado por esta entidade, nesta temperatura.

Outras curvas de Polarização:

Foram feitas ainda curvas de polarização com as seguintes soluções :

A)Hidróxido de cálcio saturado + cloreto 0.05 M pH 11.5 (FIGURA 37).

B)Hidróxido de cálcio saturado + cloreto 1g/l + sulfato 5g/l + tiocianato 1g/L (FIGURA 38).

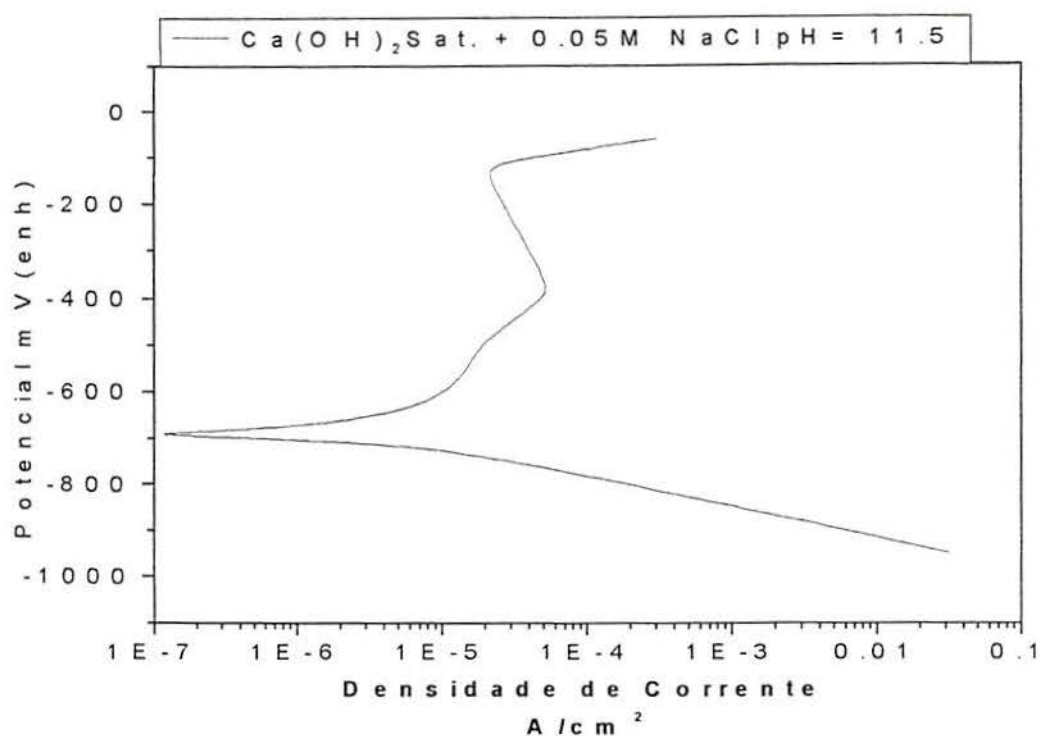


Figura 37– Curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado + 0.05M NaCl pH= 11.5na temperatura de 20°C

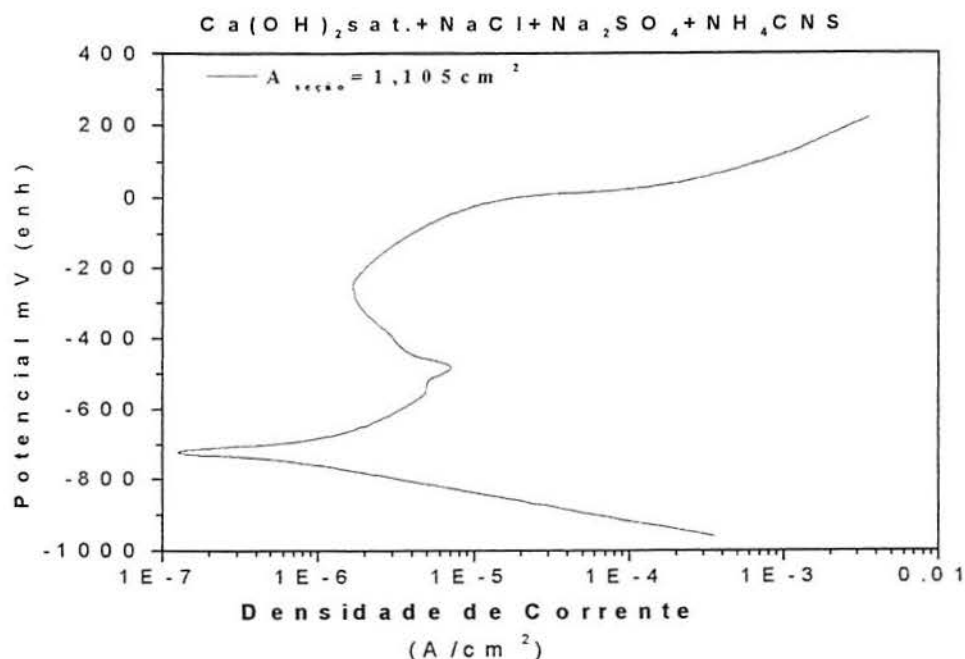


Figura 38– Curva de polarização em Ca(OH)_2 saturado + NaCl (1g/l de Cl^-) + Na_2SO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS^-) pH 12.5 na temperatura de 20°C.

Em relação à curva da solução “A”, utilizada nos ensaios de tração lenta, pode-se ver na figura que há uma tentativa de passivação, mas as correntes permanecem muito altas (próximas à 10^{-4} A) mostrando um aumento de atividade da superfície e um potencial de pite inferior (-0.15 Venh), devido ao pH menor, em relação aos valores encontrados na curva feita no pH de 12.5 (FIGURA 37).

Quanto à curva da solução “B” empregada nos ensaios fractomecânicos, apresenta um comportamento e uma agressividade em termos de corrosão similares à anterior, mas com corrente passiva e potencial de pite levemente menores (-0.2 Venh).

2 ENSAIOS DE TRAÇÃO A VELOCIDADE INTERMEDIÁRIAS

Empregou-se a técnica de tração do eletrodo a velocidades intermediárias e a potencial constante, a fim de obter uma estimativa da susceptibilidade a CST do material nos meios estudados, a temperatura ambiente em função do potencial aplicado. A velocidade de penetração do ataque daí determinado, V_p , nas soluções da Ca(OH)_2 saturado, sem contaminantes, nos pHs 12,5; 12,75 e 13,5 se mantém da ordem de 10^{-10} m/s para todos os potenciais ensaiados (FIGURA 39), o que segundo Galvele e Col (96) caracteriza uma velocidade muito baixa para indicar aparecimento de fissuras em casos práticos. Este resultado foi posteriormente confirmado nos ensaios de baixa taxa de deformação, onde nenhuma fissura foi detectada nestas soluções. Utilizando corpos de prova do tipo fractomecânico, Eickemeyer (95) não encontrou propagação estável de fissuras em Ca(OH)_2 saturado sem contaminantes até cerca de 90% do valor de K_{IC} ratificando o resultado encontrado neste trabalho.

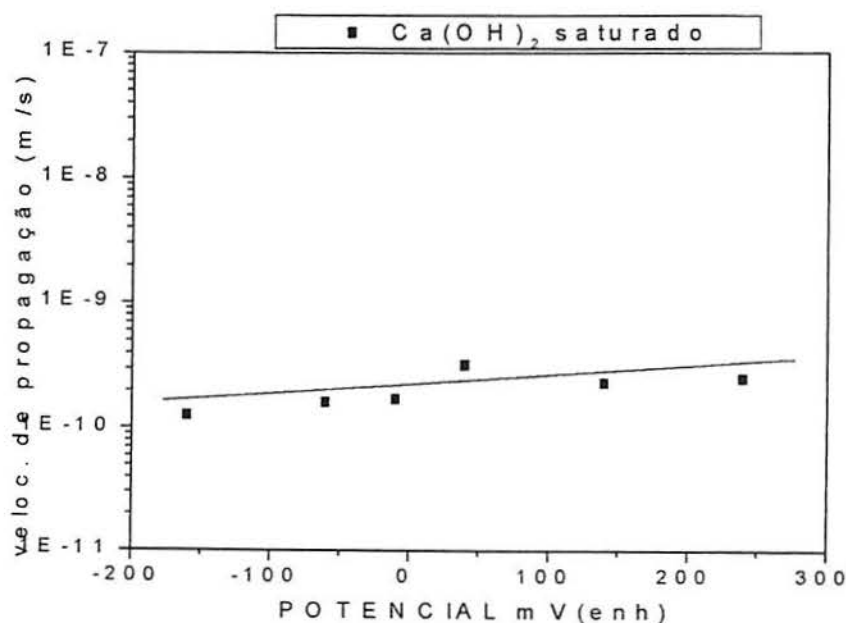


Figura 39- Velocidade de propagação de fissura estimada versus potencial em Ca(OH)_2 saturado na temperatura ambiente.

Observa-se, na solução contendo baixo teor de Na_2SO_4 um lento aumento de V_p com o potencial. A presença de 0,02 M (0.3 %) de SO_4^- adicionado ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. altera levemente os valores de V_p , para potenciais mais anódicos, no entanto não passam de 10^{-9} m/s o que indicaria portanto, o não surgimento de fissuras (FIGURA 40).

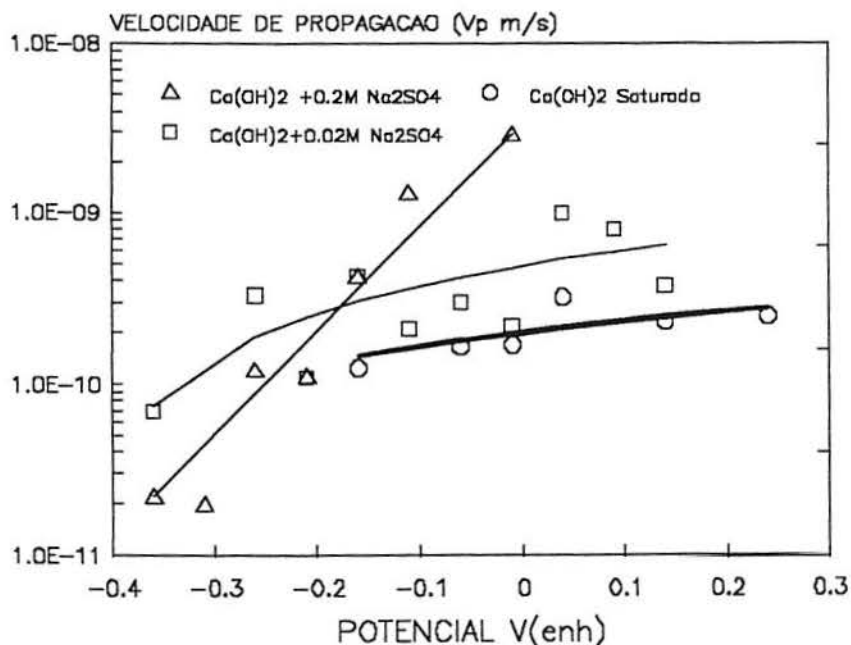


Figura 40- Variação da velocidade de propagação estimada com o potencial aplicado obtida pelo ensaio de tração intermediária do eletrodo para as soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,02\text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.2\text{M Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat na temperatura ambiente.

Ao aumentar a concentração de sulfatos a 0,2 M (3.0%) se observa um aumento crescente quase linear de V_p com o potencial, chegando-se a valores da ordem de 10^{-8} m/s em potenciais por volta de 0,0 V_{enh} (FIGURA 40), indicando valores maiores de propagação para potenciais superiores.

Apesar do íon sulfato interferir muito pouco nas curvas de polarização quando adicionado ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (rompendo a passividade somente para a concentração de 0,2 M (3.0%) de SO_4^- e em potenciais levemente inferiores a evolução de oxigênio) ele tem grande influência sobre as curvas de tração

intermediárias, gerando aumentos bastante expressivos nos valores de corrente sob tração. O SO_4^{2-} deve agir sobre a dissolução dos íons ferro mais que na ruptura do filme. A presença de um risco no corpo de prova ou de uma pré-trinca feita por fadiga pode favorecer a ação dos íons sulfato segundo Eickemeyer (95). A tração de arames gera um efeito muito semelhante ao sugerido por Eickemeyer, o que poderia explicar os aumentos acentuados encontrados em V_p nas soluções contendo sulfato, mesmo sem ter correspondência nas curvas de polarização. Boah et al (13) encontraram que a ação dos íons sulfato estaria relacionada com a diminuição da resistividade da película formada sobre o aço em presença desses íons, tornando-a menos protetora, e facilitando portanto a dissolução dos íons de ferro.

No caso dos íons cloreto nota-se um acréscimo pronunciado nos valores de corrente, na solução que contém 0,02 M (0.1%) de NaCl, V_p se mantém da ordem de 10^{-10} m/s até chegar a 0,14 Venh, aumentando rapidamente a potenciais superiores. Quando o aço é solicitado sob tração, Figura 41 o que significaria um aumento na velocidade de propagação de fissura, para valores superiores a 10^{-9} m/s somente acima do potencial de pite (ou de despassivação) observado na curva de polarização na concentração de 0,02 M (0.1%) (E pite = 0.3Venh) (FIGURAS 25 e 26) Na concentração de 0,05 M (0.3%) de NaCl, por volta de 0,0 V a velocidade de propagação ultrapassa o valor a 10^{-9} m/s, ocorrendo um aumento em V_p entre - 0,16Venh e - 0,06 Venh chegando a valores da ordem de 2×10^{-9} m/s como se houvesse uma zona ativa, que não se observa na curva de polarização, sofrendo uma queda e voltando a aumentar para potenciais maiores que 0,14Venh provavelmente influenciado pelo potencial de pite do sistema (FIGURA 41).

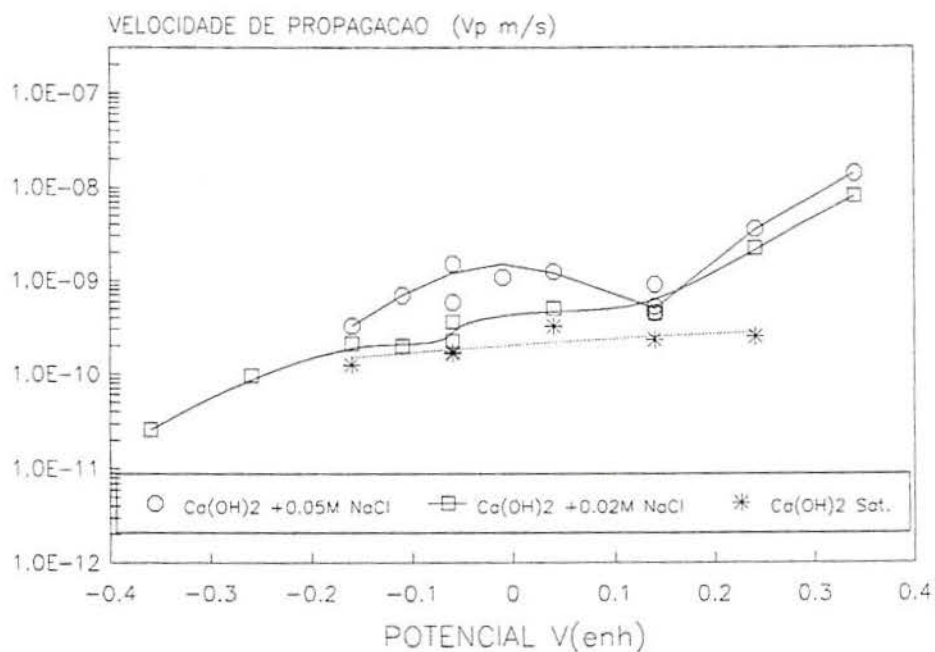


Figura 41- Variação da velocidade de propagação estimada em função do potencial obtida através do ensaio de tração em velocidade intermediária para as soluções de Ca(OH)₂ sat. e Ca(OH)₂ sat. + NaCl 0,02M e Ca(OH)₂ sat. + NaCl 0,05 M, na temperatura ambiente (20 °C)

Este potencial está em torno de 0,2V_{enh}, no entanto Pedferri (92) indica uma faixa de potenciais abaixo da de pite que iniciaria em -0,3 V_{enh} onde o pite uma vez iniciado poderia propagar. Portanto, segundo esta técnica de ensaio, o pite parece ser uma condição necessária para que a ativação da superfície ocorra, uma vez que somente se observa aumentos de corrente nos corpos de prova sob tração acima deste potencial. Segundo Eickemeyer (95) as adições de cloreto crescentes teriam mais efeito sobre o período de iniciação da fissura que sobre a velocidade de propagação das mesmas.

Essas velocidades de propagação de fissuras estimadas nas duas concentrações de sulfato e nas duas de cloreto ensaiadas com a técnica de

velocidade intermediária de deformação, mesmo na região de potenciais acima do de pite onde a taxa de dissolução aumenta e os valores de V_p em geral apresentam valores levemente maiores, estes ainda se encontram muito próximos ao limite proposto para o surgimento de fissuras, o que indica a dificuldade apresentada por este sistema para a nucleação deste tipo de ataque em laboratório quando se emprega soluções realísticas que simulam as encontradas nos poros do concreto, mesmo contendo contaminantes.

3 ENSAIOS DE TRAÇÃO A VELOCIDADE LENTAS (baixa taxa de deformação):

3.1 COM ARAMES ESFEROIDIZADOS

Efetua-se ensaios de tração aplicando valores de potencial nas zonas em que se esperaria uma maior velocidade de propagação do ataque, de acordo aos dados dos ensaios de tração a velocidades intermediárias. A tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5 - Tipos de ataque observados e tempos de ruptura dos ensaios lentos de tração em arames a temperatura ambiente

SOLUÇÃO	E(V,ENH)	Tempo de ruptura	Observações
Ca(OH) ₂ sat	- 1.06	54 hs	Não há ataque
Ca(OH) ₂ sat	- 0.06	46 hs 30 min	Não há ataque
Ca(OH) ₂ sat	0.04	47 hs	Não há ataque
Ca(OH) ₂ sat	0.64	46 hs 30 min	Não há ataque
Ca(OH) ₂ sat + 0.2M Na ₂ SO ₄	- 0.16	37 hs 35 min	Poucos pites
Ca(OH) ₂ sat + 0.2M Na ₂ SO ₄	- 0.06	40 hs	Pites e AG
Ca(OH) ₂ sat + 0.2M Na ₂ SO ₄	- 0.01	27 hs 45 min	Pites e AG
Ca(OH) ₂ sat + 0.02M NaCl	- 0.06	50 hs	Não há ataque
Ca(OH) ₂ sat + 0.02M NaCl	0.14	31 hs 10 min	CF zona fratura
Ca(OH) ₂ sat + 0.02M NaCl	0.24	33 hs 35 min	Pites e AG
Ca(OH) ₂ sat + 0.05M NaCl	- 0.01	20 hs	Fissuras e pites
Ca(OH) ₂ sat + 0.05M NaCl	- 0.01	16 hs 40 min	Fissuras e pites
Ca(OH) ₂ sat + 0.05M NaCl	0.14	19 hs 05 min	Pites e CF
Ca(OH) ₂ sat + 0.05M NaCl	0.24	8 hs 15 min	Pites e CF
Ca(OH) ₂ sat + 0.05M NaCl	0.24	10 hs	Pites

Obs.: AG - Ataque generalizado; CF - Corrosão em frestas

Se pode observar que em potenciais anódicos somente no valor de $- 0.01$ V na solução de Ca(OH)₂ + 0.05 M de NaCl, próximo da zona de ruptura apareceram fissuras correspondendo a uma velocidade de 5×10^{-10} m/s (FIGURA 42). Nas curvas de tração intermediárias, esta zona de potencial e nesta solução, foram as que apresentaram valores de corrente mais altos indicando velocidades de propagação também elevados da ordem de 10^{-7} s⁻¹ (FIGURA 41) mostrando a utilidade deste ensaio na investigação preliminar de certos parâmetros. Em todos os demais potenciais anódicos onde os íons sulfato e cloreto estão presentes, tempos de ruptura foram diminuídos por pites, corrosão generalizada ou ainda por

“crevice”, mas não por CST. Resultados similares foram obtidos por Cherry e Price (97) o que mostra a dificuldade em nuclear fissuras em corpos de prova lisos em meios de Ca(OH)_2 saturado, ainda que com contaminantes.



Figura 42– Fissuras encontradas em arames esferoidizados no potencial de $-0.01 \text{ V}_{\text{enh}}$ na solução de $\text{Ca(OH)}_2 + 0.05 \text{ M}$ de NaCl . Aumento: 320x

Em potenciais catódicos, onde o hidrogênio costuma participar como elemento fragilizante da estrutura, não se observou nenhum tipo de redução no tempo de ruptura devido a baixa dureza que apresenta o aço uma vez que sofreu um tratamento térmico de globulização para diminuir sua resistência mecânica devido a baixa potência da máquina de tração disponível. Parkins et al (29) encontraram uma diminuição nos tempos de ruptura em potenciais catódicos em Ca(OH)_2 saturado mas utilizaram um aço com um tratamento térmico que lhe conferia alta resistência mecânica, deixando-o suscetível a ação do hidrogênio .

3.2 COM CORPOS DE PROVA USINADOS E TEMPERADOS

Escolheu-se a solução da $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaCl}$ 0,05 M (0.3%), que mostrou maior agressividade nos ensaios realizados em trabalho anterior (5), e levou-se o pH a 11,5 para deixá-la um pouco mais agressiva de acordo com a publicação de McGuinn e Elices (2). Alterou-se o tratamento térmico para uma têmpera em óleo seguida de revenido a 470°C produzindo propriedades mecânicas superiores às obtidas nos arames globulizados empregados nos testes de tração com os arames. A condição de temperado e revenido é um dos três estados possíveis em que os arames para concreto protendido podem se apresentar. Este é o mais susceptível a sofrer C.S.T. e fragilização pelo hidrogênio, sendo por este motivo escolhido para este trabalho, pois caracteriza a situação mais drástica. Ensaiou-se em diversos potenciais (FIGURA 44) observando-se que existem duas zonas em que o tempo de ruptura diminui, uma catódica (valores menores que -0.63V) e outra anódica (para valores maiores que -0.35V) apresentando em função das propriedades conferidas por este tratamento térmico, fratura mista inter e transgranular nessas regiões, permanecendo transgranular nos potenciais intermediários. O potencial de corrosão localizou-se próximo aos $-0,25\text{V}$, ou seja, em uma região da curva onde os tempos de ruptura apresentam uma redução. No entanto não se detectou a presença de fissuras visíveis apesar de marcas na superfície do aço serem muito parecidas a trincas mas muito pouco profundas, não características de CST, (FIGURA 43) como pôde-se constatar no corte metalográfico.



Figura 43—Trincas pouco profundas não detectáveis no corte metalográfico mas que podem influenciar na ruptura. $E=0.96$ Venh Sol.: $\text{Ca(OH)} + \text{NaCl } 0.05 \text{ M}$ Aumento: $400 \times$

Supõe-se que a redução no tempo de ruptura das duas zonas de potencial é devido a presença do hidrogênio. Na catódica devido a reação de redução do íon hidrogênio à átomo e na anódica pela reação de hidrólise gerada pela corrosão do ferro e sua subsequente combinação com a água produzindo H^+ livres. Parkins et al. (7) também encontram essas duas zonas de potencial em que os corpos de prova se rompem em menor tempo para vários meios ensaiados.

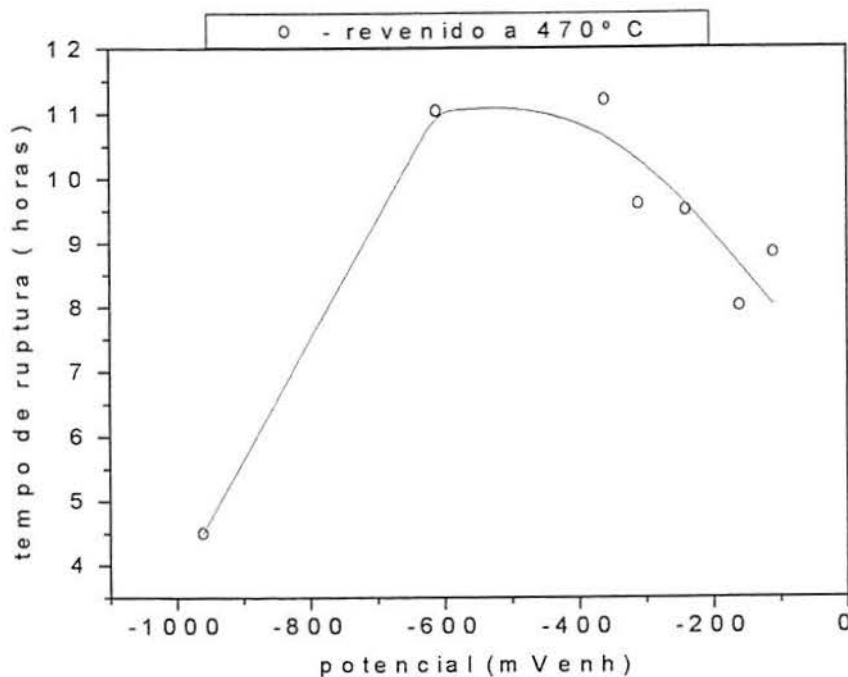


Figura 44– Efeito do potencial sobre o tempo de ruptura utilizando a técnica de baixa taxa de deformação (temperatura de revenido de 470°C, C.P. sem entalhe) . Sol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5 temperatura ambiente.

Outro tratamento térmico testado foi a têmpera em óleo desde 850 °C e revenido a 150° C durante uma hora onde ainda usinou-se um entalhe circular de 1,5 mm de profundidade no corpo de prova. Nessas condições repetiu-se os ensaios de tração em vários potenciais, encontrando resultados parecidos (FIGURA 47), no entanto com tempos de ruptura menores que no tratamento anterior. O aspecto da fratura com o material mais endurecido e com a presença de um entalhe, em relação aos testes com temperatura de revenido maior, muda de misto (transgranular – intergranular) a intergranular nos potenciais mais susceptíveis. Em função do potencial aplicado, os tempos de ruptura são maiores em potenciais intermediários (entre -0.6 V em h e -0.2 V em h) e o aspecto da fratura é transgranular (FIGURA 45), muito semelhante ao encontrado na fratura ao ar, enquanto que para potenciais mais anódicos, e mais catódicos são intergranulares (FIGURA 46). O interessante é que muda o aspecto de toda a superfície de

ruptura e portanto não se pode distinguir uma fissura como responsável pela fratura.

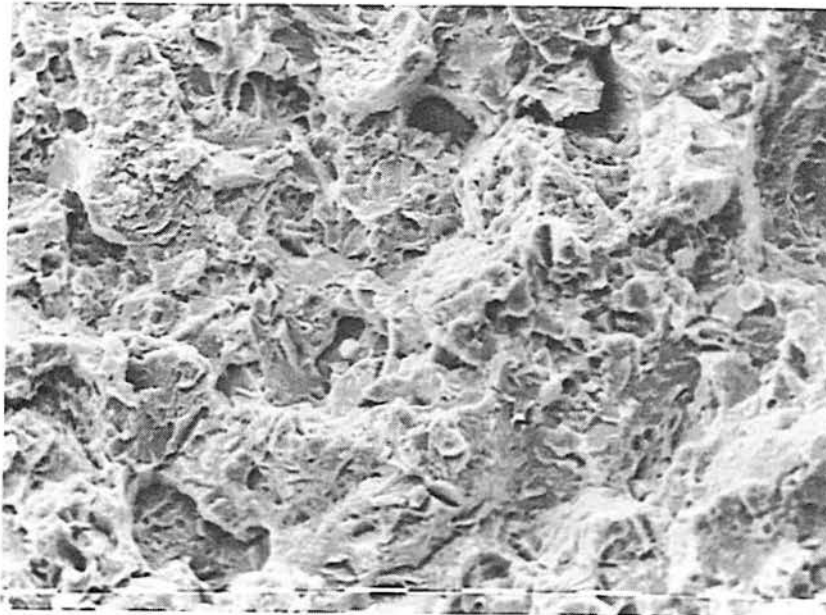


Figura 45— Aspecto misto entre dútil e transgranular da superfície de fratura nos potenciais intermediários da curva da figura 47, aumento: 800X. Sol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5.

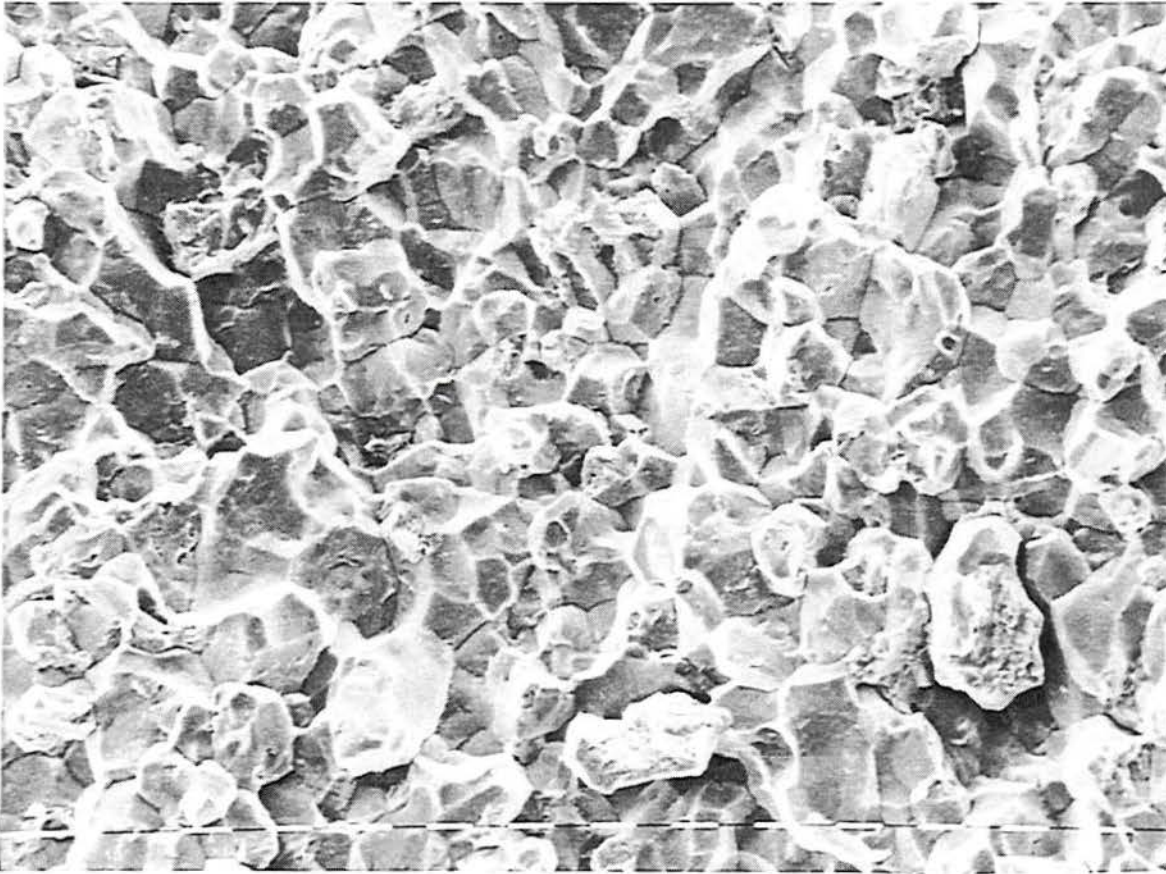


Figura 46—Aspecto intergranular da fissura nos ensaios realizados em potenciais nos extremos anódico e catódico da curva da figura 47, aumento 160X Sol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5.

Assim, ou essa fissura é muito pequena (alterando o aspecto da morfologia da zona de ruptura, por introduzir hidrogênio devido a concentração de tensões) ou o entalhe funciona como um concentrador natural das tensões fazendo o papel da fissura, iniciando a ruptura diretamente do vértice do entalhe. Van Leeuwen (98) apresenta um modelo de fissuras intergranulares geradas pelo hidrogênio em que desenvolve equações descrevendo a difusão e precipitação de hidrogênio nos

vazios lenticulares introduzidos pela descoesão dos precipitados nos contornos de grão. Nos potenciais anódicos onde a fratura foi intergranular o corpo de prova apresentou despassivação total ou parcial passando da cor metálica brilhante ao negro opaco.

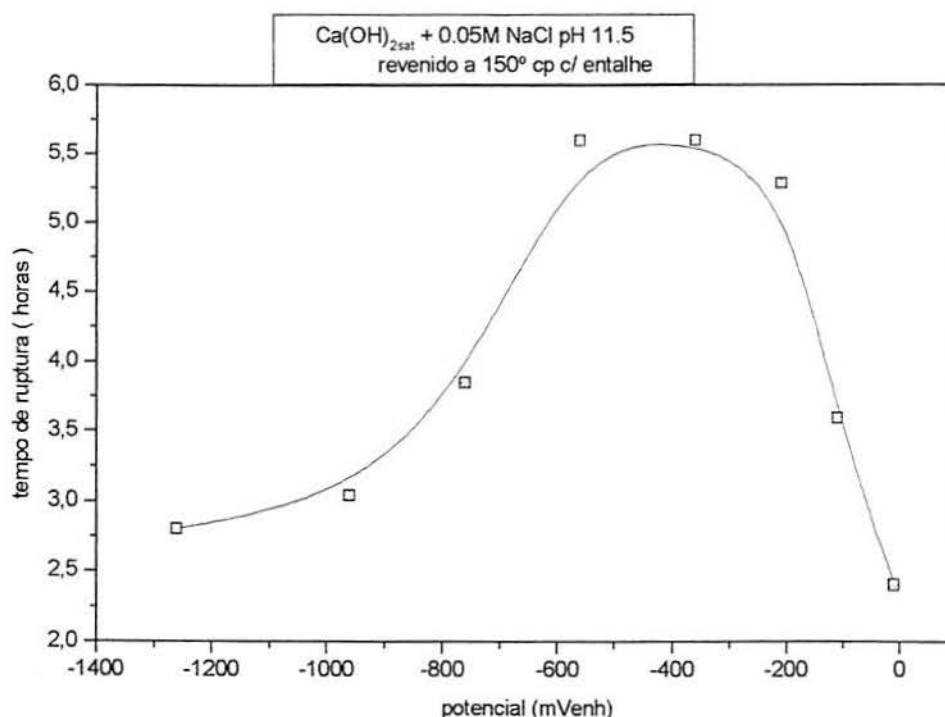


Figura 47– Efeito do potencial sobre o tempo de ruptura utilizando a técnica de baixa taxa de deformação (temperatura de revenido de 150 °C c.p. entalhado). Sol. Ca(OH)₂ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5 a temperatura ambiente.

Da mesma forma que em alguns ensaios realizados com o tratamento térmico anterior, o corpo de prova ensaiado a – 0,21 V parece apresentar fissuras na zona de entalhe, quando observado ao MEV, mas quando se executa o corte metalográfico não se observa trincas típicas da CST (FIGURA 48).

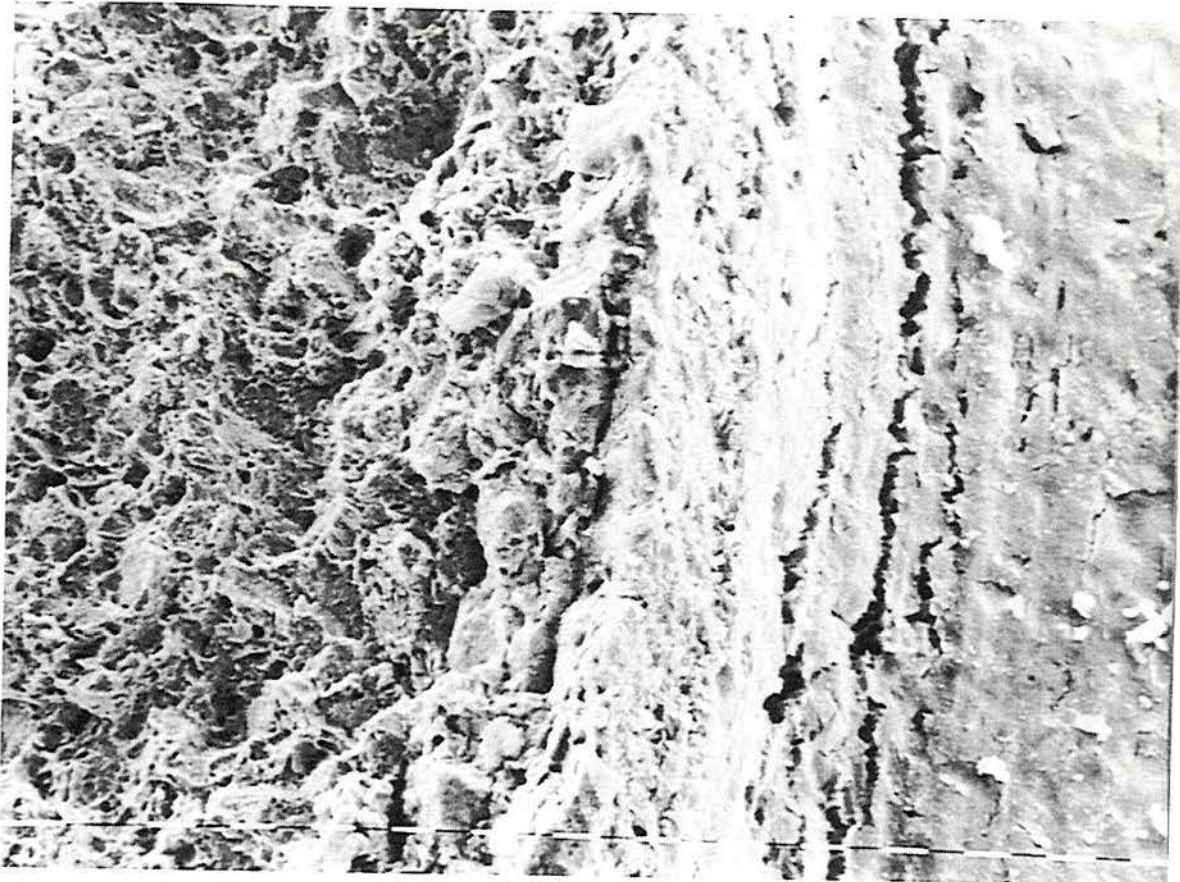


Figura 48—Fissuras rasas na zona do entalhe após a tração lenta do C.P entalhado, temperado e revenido a 150°C, no ensaio de baixa taxa de deformação, que não são detectáveis no corte metalográfico. Aumento 320X.). Sol. Ca(OH)₂ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5.

Para tratar de conseguir nuclear fissuras mensuráveis, procurou-se observar se esta nucleação não seria facilitada a partir de pites. Henriksen (26) propõe que a corrosão das armaduras teriam como passo inicial e portanto controlador do processo, a existência de pites sobre a superfície. Estes, uma vez gerados, facilitariam a corrosão mesmo a potenciais inferiores ao de pite, já que o eletrólito é localmente alterado. Segundo Novokshchenov (19), o mecanismo de ingresso de hidrogênio se daria, de forma muito facilitada a partir do fundo dos pites através de microcátodos. A acidificação no interior dos pites pode fazer o pH cair de valores entre 12,5 a 13,2 para entre 1,5 a 5,0 substituindo gradualmente a reação catódica de redução de oxigênio pela reação do hidrogênio. A queda de potencial associada à existência do pite pode ultrapassar o potencial de equilíbrio da reação do hidrogênio uma vez que a acidificação verificada em seu interior contribui neste sentido. Nessas condições de potencial e pH, as moléculas de H_2O se dissociariam nos sítios anódicos dentro dos pites formando prótons H^+ que migrariam para o cátodo sendo reduzidos à átomos H e adsorvidos à superfície do aço. Uma parte desses átomos se recombinariam formando moléculas de gás e sairiam do pite na forma de bolhas enquanto o restante dos átomos em condições favoráveis entrariam no aço e se acumulariam em imperfeições próximas ao pite. Como já comentado, em meios contendo cloretos, utilizando a técnica de tração intermediária (item III - 2), os valores de propagação de fissuras somente ultrapassaram o valor limite de 10^{-9} m/s, próximo ao potencial de despassivação ou de pite do sistema.

Desta forma, se tratou de avaliar a influência deste tipo de corrosão na possível nucleação de fissuras. A tendência do sistema em estudo nas várias curvas de polarização feitas, foi de sofrer uma despassivação em potenciais anódicos, que se estendia até cobrir todo o corpo de prova, não se encontrando pites localizados. Galvele e Semino (33) encontraram o mesmo comportamento para o aço AISI 4340 em meios com cloreto. Desta forma se recorreu a um tratamento de passivação antes do ensaio para alterar as propriedades do óxido

superficial, deixando-o mais estável permitindo o aparecimento de pites durante o ensaio de tração (FIGURA 49).

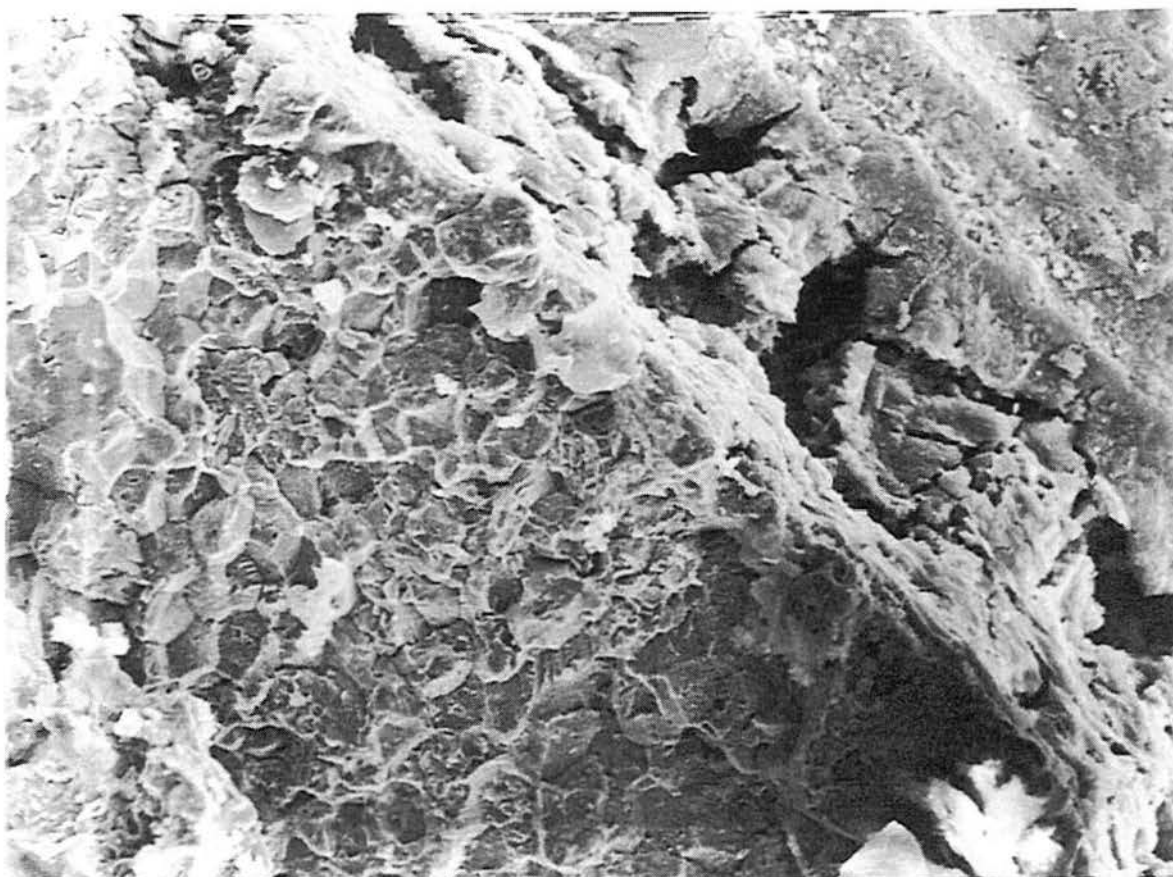


Figura 49- Pites nucleados em corpos de prova tracionados após tratamento de passivação prévio seguido de exposição em potencial acima do de pite conforme descrito na página 113. Aumento: 160X Sol. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5.

Para tanto, manteve-se o corpo de prova por 2 horas na faixa de potenciais passivos de curva de polarização antes da tração do corpo de prova (FIGURA 37). Estes ensaios foram levados a cabo nas seguintes condições:

PRÉ-TRATAMENTO	ENSAIO DE TRAÇÃO
2 horas a - 0,28 V	$E_{ap1.} = - 0.21 \text{ V}$ Tempo de ruptura = 6.72 horas Aspecto da fratura: 50% intergranular 50% transgranular Tempo de ruptura sem pré-tratamento: 5.28 h
2 horas a - 0,31 V	$E_{ap1.} = - 0.01 \text{ V}$ Tempo de ruptura : 4.5 horas Aspecto da fratura: quase toda intergranular Tempo de ruptura sem pré-tratamento: 2.42 h

Nos ensaios realizados, o tempo de ruptura foi maior, talvez porque o óxido mais espesso atue como uma barreira à passagem do hidrogênio. Mesmo que os pites sejam mais visíveis não se pode ver fissuras partindo dos mesmos na zona de ruptura apesar de parecer que a presença deles tem relação com o início da fratura (FIGURA 50).

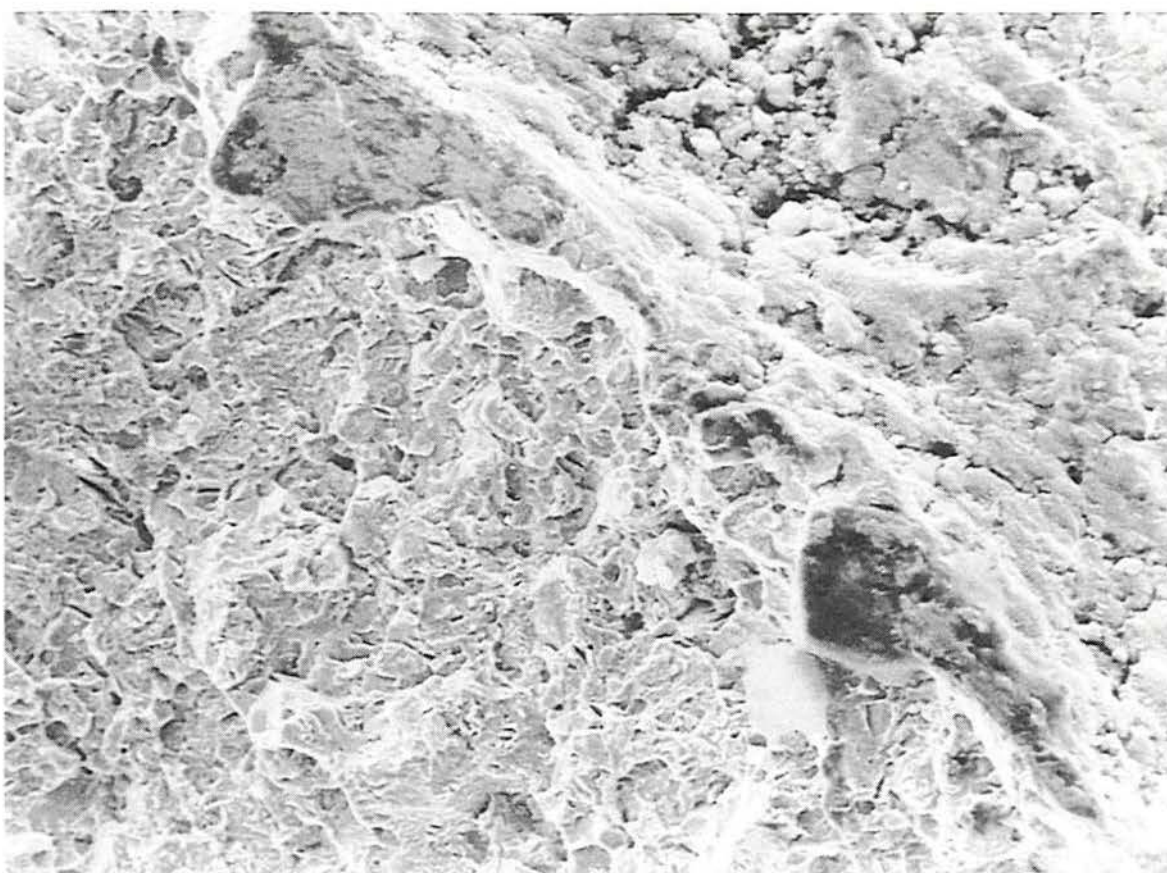


Figura 50– Pites que podem ter colaborado com o processo de ruptura. Os pites foram gerados pelo mesmo processo da figura anterior. Aumento 160X

Utilizando este mesmo tipo de corpo de prova entalhado, temperado em óleo e revenido a 150° C executou-se ensaios de tração em uma solução de

NH₄CNS a 20% a fim de comparar esses resultados com os já obtidos em soluções mais reais. Observou-se o seguinte:

Temperatura	Pot. de Corrosão	Tempo de Ruptura	Fratura
Ambiente	-0.45	4,6 horas	Transgranular
50° C	-0.46	2,05 horas	Trans. Corpo de prova muito sujo

Como pode-se inferir dos resultados da tabela acima, o aumento da temperatura para 50°C nesta solução não só aumenta a taxa de corrosão sobre este tipo de aço, como já abordado no capítulo relativo às curvas de polarização (cap. III – 1.3), como favorece a ruptura por fragilização pelo hidrogênio, abreviando muito o tempo de ruptura. Este tempo de ruptura é comparável aos obtidos na solução de hidróxido de cálcio saturada contendo 0,05 M de NaCl a pH 11,5, encontrados nos potenciais catódicos e anódicos nas mesmas condições de ensaio (FIGURA 47). Isto mostra que essas soluções são semelhantes em termos de agressividade quanto a C.S.T. e a fragilização pelo hidrogênio, mesmo que não o sejam em termos eletroquímicos (FIGURA 36).

3.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO LENTA

De acordo com o " Institute for Buildings Materials and Buildings Structure " a fragilização por hidrogênio é responsável por 35% das fraturas frágeis em estruturas de concreto protendido (19). Neste percentual não estão incluídos os casos onde há apenas suspeita da causa ser o hidrogênio.

Este dado, de certa forma, mostra a importância de se avaliar a participação deste íon nas rupturas em aços protendidos.

Segundo Townsend (99), a temperatura causaria um aumento de susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio até o valor de 25°C, diminuindo para valores de temperaturas maiores. Este máximo apresentado estaria relacionado à baixa taxa de geração de hidrogênio pela reação catódica e pequena velocidade de difusão dentro do aço para temperaturas menores do que 25°C o que ocasionaria uma pequena pressão dentro das armadilhas. Em temperaturas maiores que o máximo apresentado a solubilidade do hidrogênio na rede do aço é aumentada, causando uma redução da pressão de gás das armadilhas uma vez que esta está em equilíbrio com o hidrogênio em solução sólida.

Já outros autores (50) (51), apesar de concordarem com a existência de um máximo, dizem que esta temperatura seria dependente de alguns fatores específicos do sistema em estudo. Quando se propagam fissuras cujo mecanismo é governado pelo hidrogênio há uma mudança brusca na velocidade de avanço acima de determinada temperatura. Esta temperatura depende da estrutura e da resistência mecânica do aço, e da pressão parcial de hidrogênio quando se trata de meios gasosos ou da fugacidade deste elemento em meios aquosos.

À medida que aumenta a tensão de fluência do material, há uma tendência a aumentar a temperatura onde se produz a queda na velocidade de propagação.

No presente trabalho, tentou-se determinar esta variação brusca em V_p , utilizando os corpos de prova usinados nos ensaios de tração. Para tanto, fixou-se o potencial de $-0,96$ V no qual se sabe que o hidrogênio tem uma participação muito forte no processo de ruptura. Variou-se a temperatura entre 0° C e 90° C usando os mesmos corpos de prova entalhados. Os ensaios foram feitos a princípio com revenido a 150° C, os resultados estão na tabela 6 .

Tabela 6- Tempo e aspecto de fratura para corpos de prova entalhados e revenidos a 150° C tracionados no potencial de $-0,96$ V em diversas temperaturas. Sol. $Ca(OH)_2$ sat. + $0,05M$ NaCl pH 11,5.

TEMPERATURA	TEMPO DE RUPTURA	ASPECTO DA FRATURA
0° C	2 horas e 25 min	INTERGRANULAR
20° C	3 horas e 02 min	INTERGRANULAR
60° C	2 horas e 58 min	INTERGRANULAR
90° C	3 horas e 07 min	INTERGRANULAR
AR	6 horas e 56 min	TRANSGRANULAR

Da tabela se infere que os tempos de ruptura feitos no meio corrosivo foram semelhantes entre si e bem menores quando comparados ao tempo de ruptura ao ar além do tipo de ruptura passar de transgranular ao ar para intergranular nas demais condições reproduzindo o tipo de fratura que ocorreu neste potencial com os mesmos corpos de prova a temperatura ambiente (FIGURA 51).

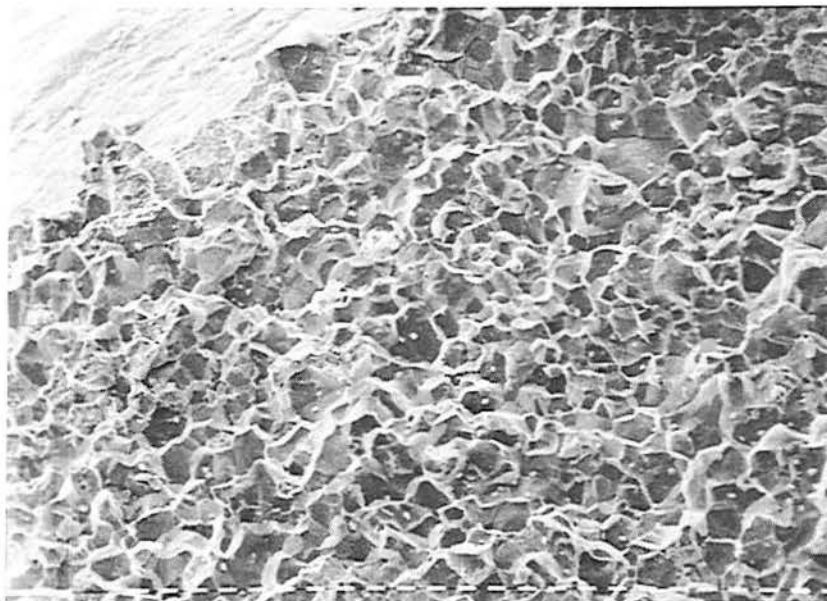


Figura 51—Aspecto intergranular da ruptura obtida a 90° C após tração lenta do corpo de prova entalhado, no potencial de -0.96 V_{enH}, que foi temperado e revenido a 150° C. Sol. Ca(OH)₂ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5. Aumento:140X

Se poderia pensar que a temperatura de mudança está acima dos 100° C como encontrou Garberich (54) para o aço AISI 4340 com 1620 Mpa de tensão de escoamento que apresenta temperatura limite de 120° C. Em função desta dependência, aumentou-se a temperatura de revenido para 600° C, diminuindo a tensão de escoamento, o que baixaria também a temperatura da queda em Vp. Os resultados encontrados estão na tabela 7.

Tabela 7- Tempo de ruptura e aspecto da fratura de corpos de prova entalhados e revenidos a 600°C tracionados no potencial de - 0.96V_{en} em diversas temperaturas. Sol. Ca(OH)₂ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5.

TEMPERATURA	TEMPO DE RUPTURA	ASPECTO DA FRATURA
0° C	4 horas e 10 min	=====
20° C	4 horas e 58 min	TRANSGRANULAR
60° C	5 horas e 03 min	TRANSGRANULAR
90° C	4 horas e 32 min	=====
AR	6 horas e 28 min	TRANSGRANULAR

Os tempos de ruptura continuam parecidos entre si mas muito mais próximos do tempo obtido ao ar além da morfologia da fratura serem semelhantes (transgranulares) entre estes dois casos. (FIGURA 52).

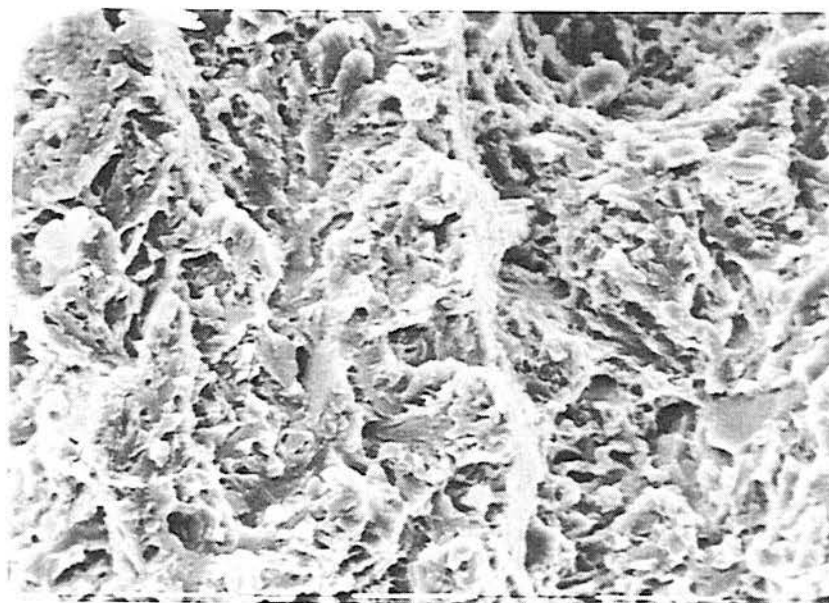


Figura 52—Aspecto da fratura transgranular obtido após tração lenta do corpo de prova, no potencial de 0.96 V_{en} que sofreu têmpera e revenido a 600°C. Sol. Ca(OH)₂ sat. + 0.05M NaCl pH 11.5. Aumento: 1280X

Deste modo a temperatura em que ocorre queda em V_p , pode haver diminuído muito, talvez a valores menores que zero graus. Assim se pode fazer duas suposições :

- 1 – O uso de corpos de prova entalhados não permite determinar a mudança de comportamento com a temperatura, devido ao método não ter sensibilidade suficiente para tanto.
- 2 – Pelas propriedades mecânicas do aço em consequência dos tratamentos térmicos empregados, a temperatura em que ocorre a queda em V_p , está fora da faixa de temperatura ensaiada.

4. ENSAIOS DE CST UTILIZANDO OS PRINCÍPIOS DE FRACTOMECAÂNICA

Como já foi comentado anteriormente, houve muita dificuldade em nuclear fissuras com os meios e métodos estudados com corpos de prova usinados, ainda que com um entalhe presente na superfície. Por esta razão, passou-se a utilizar corpos de prova pré-fissurados por fadiga onde o cálculo do fator de intensidade de tensões é feito através do uso dos conceitos de fractomecânica. Empregou-se o tratamento térmico de têmpera seguido de revenido. A temperatura escolhida foi a de 325° C, seguindo-se o critério adotado em todo o trabalho, de buscar a situação mais crítica para o sistema em estudo (FIGURA 53).

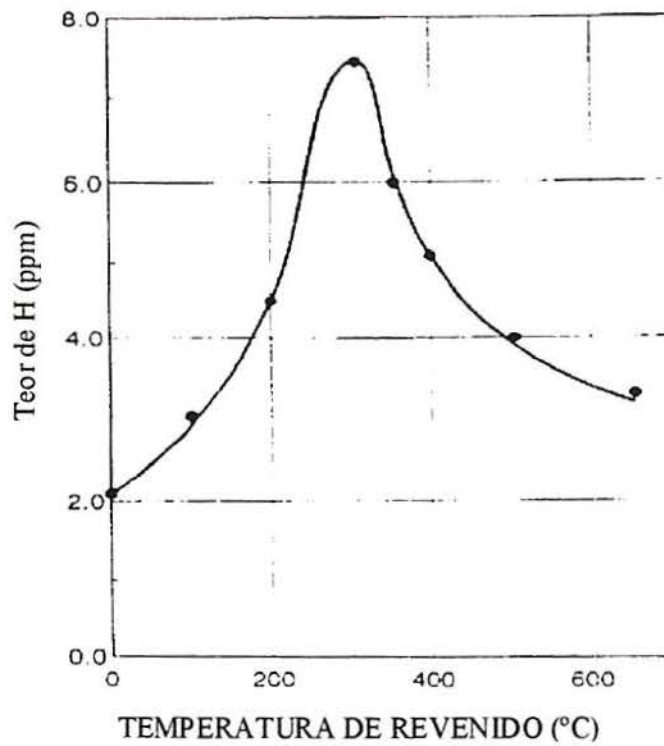


Figura 53– Variação do teor de hidrogênio absorvido pelo aço com a temperatura de revenido (19)

Na FIGURA 54, pode-se ver as três zonas encontradas nesses corpos de prova após o ensaio fractomecânico quando aberto na linha de propagação da fissura.

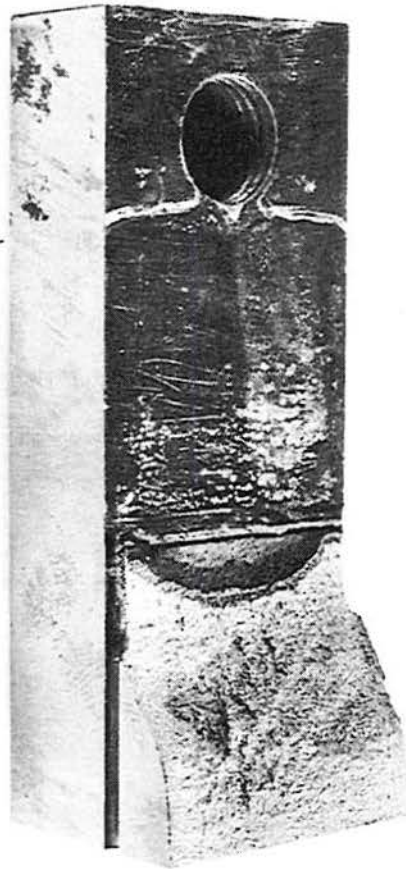


Figura 54—Três zonas (fadiga, c.s.t. e fratura mecânica) que aparecem nos corpos de prova após abertos no plano que contém a fissura. Aumento 1X .

4.1. ENSAIOS REALIZADOS NO POTENCIAL DE CORROSÃO

4.1.1. Ensaios com NH_4CNS

Foram realizados ensaios preliminares com uma solução de tiocianato de amônio a 20% a 50° C que atua como um veneno da reação de recombinação dos átomos de hidrogênio a gás (35).. Mediu-se velocidades de fissura de 6×10^{-8} m/s para K_I de 40 $\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e para o ensaio com K_I a 50 $\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ a velocidade real é provavelmente maior que a medida, uma vez que pelo fato de não existir ainda a canaleta lateral no corpo de prova a fissura de dirigia para a superfície lateral. Esse valor mínimo anotado foi de 2.08×10^{-7} m/s que aumentou bastante comparado ao K_I de 40 $\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ indicando que não está na zona II do gráfico $V_p \times K_I$ para este meio, necessitando ensaios com valores de K_I mais elevados. A morfologia da ruptura é transgranular parecida à da zona que corresponde à fratura mecânica final (FIGURA 57).

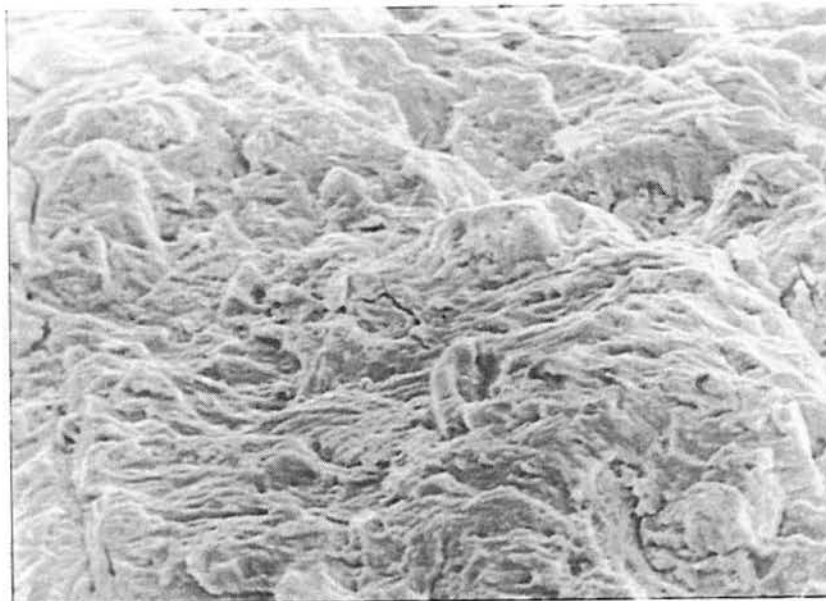


Figura 55—Aspecto transgranular da ruptura obtida nos testes fractomecânicos realizados em tiocianato de amônio 20% a 50 °C.no potencial de corrosão. Aumento:800X

4.1.2. Ensaio fractomecânico com solução de Ca(OH)_2 saturado mais contaminantes

Observou-se que em NH_4CNS a 20%, principalmente a 50° C, as fissuras se propagam a velocidades bastante elevadas devido a ação envenenadora do tiocianato já comentada. No entanto, é um meio pouco realístico do ponto de vista prático. Mesmo que o mecanismo que atue nos dois sistemas seja o mesmo, o valor de $K_{I(\text{ISCC})}$ (Fator de intensidade de tensões limite para que ocorra CST) será uma função da fugacidade do íon hidrogênio, assim não é provável que se tenha o mesmo comportamento em uma estrutura de concreto e em presença de uma solução concentrada de um veneno da reação deste íon. Além disto, os tempos nos ensaios que empregam tiocianatos de amônia não tem relação com a durabilidade de um aço protendido em concreto (35).

Passou-se a usar, então, uma solução saturada de Ca(OH)_2 contendo Cl^- (0.5g/l) e SO_4^{2-} (5g/l); que são teores freqüentemente encontrados em análises de águas extraídas de estruturas concretadas (7), e tiocianato de amônia (1g/l) que pode aparecer em alguns aditivos empregados como retardadores do fraguado ou liquefatores de concreto.

Os ensaios feitos com esta solução ao potencial de corrosão, geraram velocidades de propagação mais baixas, nestas condições mais próximas de um caso real. O primeiro objetivo desta parte do trabalho foi localizar a faixa de valores de K_I aplicados onde a velocidade de propagação é constante. Este patamar na curva $V_p \times K_I$, realizado à temperatura de 50°C, é conhecido como zona II, característica de quase todos os metais e ligas. Neste sistema a zona II se situou entre valores de K_I de 30 a 70 $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com o valor de propagação de 6×10^{-9} m/s (FIGURA 56). O valor de $K_{I(\text{ISCC})}$ está entre 10 e 20 $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, sendo bastante baixo quando comparado a sistemas similares mas com potencial aplicado (34). Eickemeyer (95) no potencial de corrosão, com concentrações da

ordem de 10^{-3} M tanto de cloreto como de sulfato encontrou valores de K_{ISCC} da ordem de $62 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. Em teores de 0,01M de cloreto e de 0,0033M de sulfato o K_{ISCC} é de $31 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. Os valores de K_{ISCC} encontrados neste trabalho parecem coerentes com os já citados pois as concentrações em molar utilizadas neste trabalho foram de 0,05M de sulfato 0,014M de cloreto e 0,0172M de tiocianato, portanto, maiores que as empregadas por Eickemeyer justificando um K_{ISCC} menor.

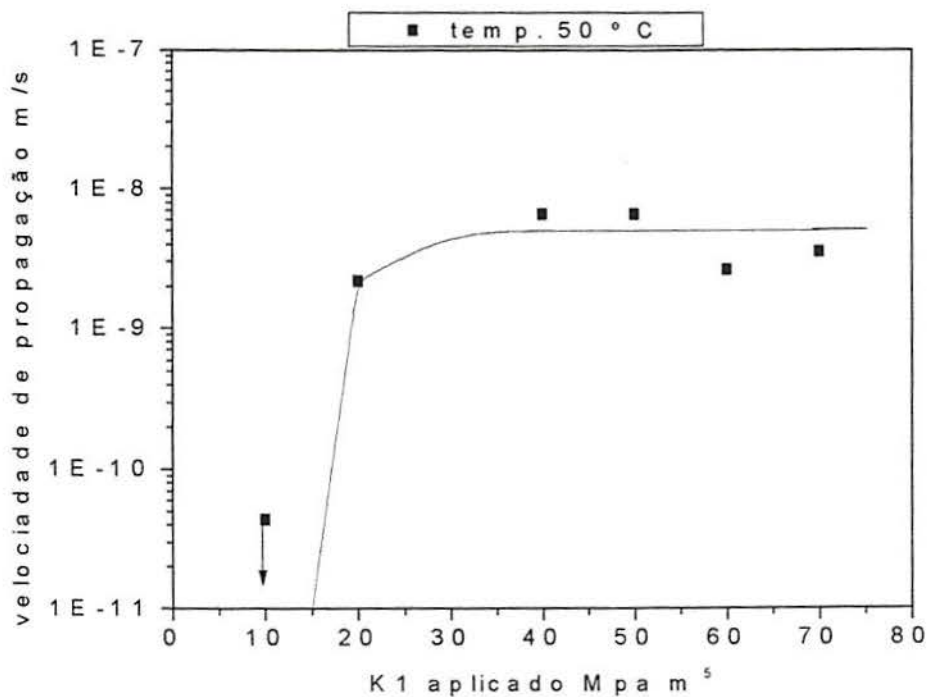


Figura 56– Variação do V_p em função de K_1 aplicado à 50°C em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + NaCl (1g/l de Cl^-) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS^-)

4.2. EFEITOS DA TEMPERATURA SOBRE OS ENSAIOS FRACTOMECÂNICOS

Como já comentado acima, os aços de alta resistência que sofrem fragilização pelo hidrogênio apresentam uma queda brusca na velocidade de propagação a partir de um dado valor de temperatura. Além disto, apresentam um valor de energia de ativação característico do processo para meio aquoso (53) que se obtém da inclinação da curva do gráfico $V_p \times 10^3 / T$.

4.2.1. Ensaios fractomecânicos realizados no potencial de corrosão

Variou-se a temperatura entre 0° C e 90° C para dois valores de K_I na zona II do gráfico $V_p \times K_I$ (Figura 56) que foram 30 e 60 $\text{Mpa.m}^{1/2}$ (FIGURA 57), podendo-se observar a queda brusca mencionada, para os dois fatores de intensidade de tensões, próxima aos 90° C onde os valores de V_p caem para zero. Se observa inicialmente uma pendente negativa mensurável cujo valor encontrado para a melhor reta que passa por estes pontos utilizando o método de regressão linear foi de 37,9 KJ/mol enquanto o valor indicado na literatura (53) para um processo governado pelo hidrogênio em meio aquoso é de 38 KJ/mol . Esses fatos parecem indicar o hidrogênio como o elemento responsável pela propagação das fissuras neste sistema. A 40° C esta tendência se inverte, passando a valores positivos. Para esclarecer esta inversão no gráfico deve-se realizar ensaios adicionais. Uma hipótese possível, mas sem confirmação neste trabalho seria a transição dútil – frágil para este aço coincidir com a temperatura de 40°C, o que explicaria a inversão da pendente encontrada na curva.

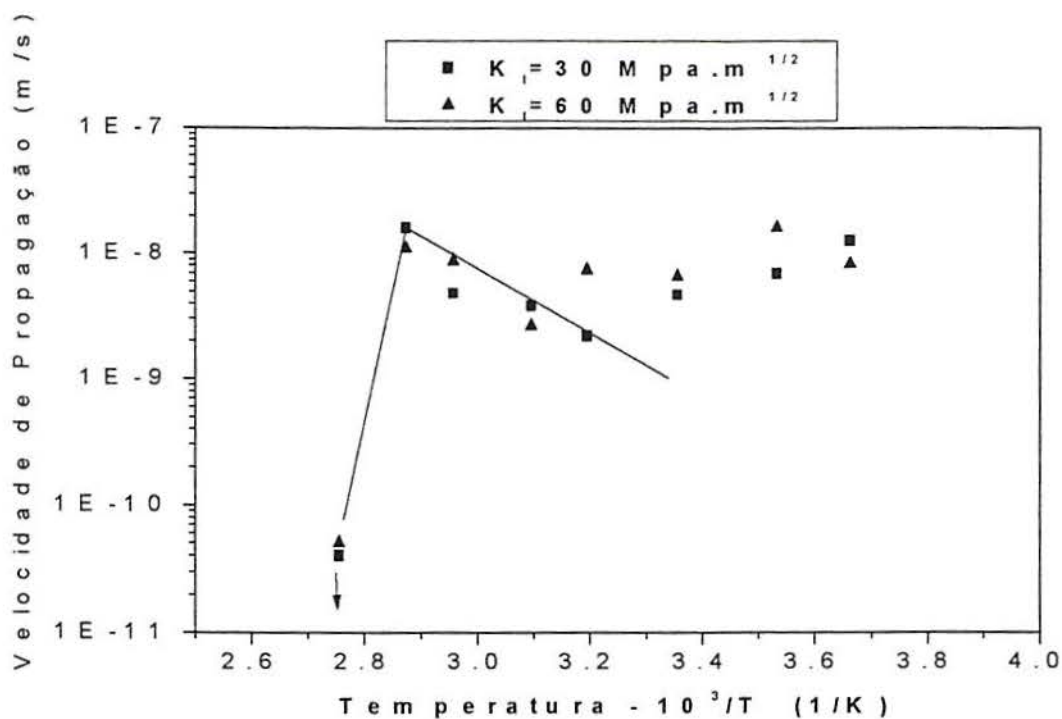


Figura 57– velocidade de propagação versus temperatura para dois valores de K_1 aplicados (30 e 60 MPa m^{1/2}) no potencial de corrosão, em meio de $\text{Ca(OH)}_2 \text{ sat} + \text{NaCl}$ (1g/l de Cl) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS)

4.2.2. Ensaios fractomecânicos realizados sob polarização anódica e catódica

Nos ensaios realizados nos potenciais anódico (-0,16 Venh) e catódico (-0,96 Venh) escolhidos, não se pôde identificar a inclinação da reta que indica a energia de ativação do processo porque mesmo com um “side groove” bastante profundo a fissura tendia para a borda do C.P. interrompendo prematuramente seu avanço, e se encaminhando para regiões do corpo de prova onde a distribuição das tensões é completamente diferente.

Mesmo que a fissura seguisse no plano correto do corpo de prova, o que ocorreu em alguns poucos ensaios, ainda assim provavelmente não se encontraria a inclinação buscada, pois o K_I aplicado neste tipo de C.P. (deslocamento constante) cai à medida que a fissura avança, somente se adaptando aos objetivos já citados para pequenas progressões, o que não se observou nos testes nos potenciais escolhidos (-0.16 Venh e -0.96 Venh), onde a fissura geralmente propagava bastante, saindo da região do patamar característico (zona II da FIGURA 56), ao contrário do que ocorreu nos ensaios feitos no Ecor para este mesmo sistema.

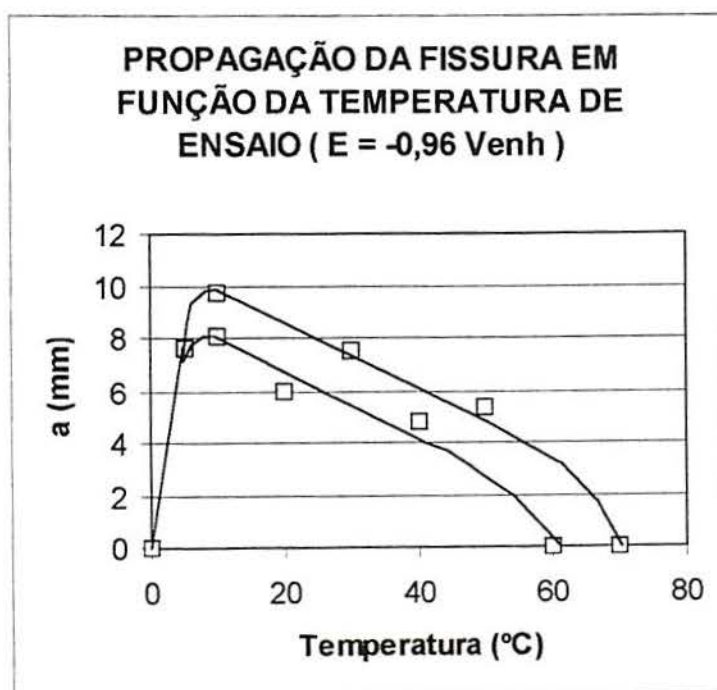


Figura 58– Efeito da temperatura sobre o tamanho da fissura no potencial de - 0.96 Venh em meio de $Ca(OH)_2$ sat + $NaCl$ (1g/l de Cl^-) + $NaSO_4$ (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS^-)

Observando-se a relação entre o comprimento da fissura ("a") e a temperatura para potencial de $-0,96\text{V}_{\text{enh}}$, FIGURA 58, não se pode identificar a inclinação da reta que indicaria a energia de ativação que controla o processo de avanço da fissura. Mesmo com um side groove bastante profundo a fissura tendia para a borda do C.P. interrompendo prematuramente seu avanço, como já comentado acima. O potencial utilizado nos ensaios catódicos, é um potencial abaixo do valor de $-0,66\text{V}_{\text{enh}}$ sugerido como de segurança em relação a fragilização pelo hidrogênio por Enos D.G. et alli (99). Este valor ($-0,66\text{V}_{\text{enh}}$) está relacionado ao potencial de reversão da reação de redução do íon hidrogênio que para pH 12,5 é de $-0,741\text{V}_{\text{enh}}$. Desta forma, se o material é susceptível à ação danosa do hidrogênio, neste potencial os indicadores já comentados que indicam a ação deste elemento deveriam ser detectados. Pelos motivos já expostos acima, não foi possível encontrar, pelo tipo de método de ensaio empregado, a inclinação típica do processo de fragilização. No entanto pode-se comprovar a participação do hidrogênio no processo de ruptura pela queda brusca na velocidade de propagação da fissura apresentada próxima de 60°C . No potencial de corrosão o valor de temperatura onde a propagação da fissura é interrompida passa para 90°C , como já comentado acima (FIGURA 57). Em potenciais anódicos ($-0,06\text{V}_{\text{enh}}$) não houve propagação para o K_I de $30\text{Mpa} \times \text{m}^{1/2}$, utilizado nos ensaios catódicos indicando uma modificação no valor de $K_{I\text{SCC}}$ encontrado no potencial de corrosão que foi de aproximadamente de $15\text{Mpa} \times \text{m}^{1/2}$ para valor superior a 30. Alterou-se portanto o valor de K_I para $50\text{Mpa} \times \text{m}^{1/2}$, sendo que nessas condições, não só não se observou a queda brusca como ocorreu um aumento na velocidade de propagação para valores altos de temperatura (FIGURA 61).

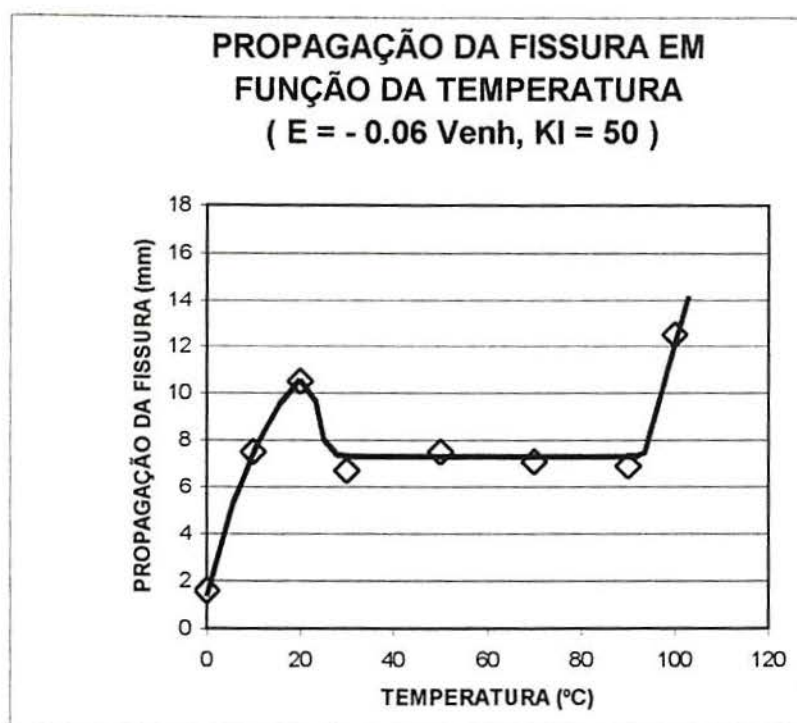


Figura 59- Tamanho da fissura em função da temperatura para o potencial anódico de -0.06 V_{enh}. em meio de $Ca(OH)_2$ sat + NaCl (1g/l de Cl⁻) + NaSO₄ (5g/l de SO₄²⁻) + NH₄CNS (1g/l de CNS).

Considerando que a fugacidade de hidrogênio tem influência direta sobre a temperatura onde a fissura deixa de propagar, quando o mecanismo de fragilização está relacionado à presença de hidrogênio, poderia-se supor que a quantidade de hidrogênio disponível para fragilizar o aço diminui na seguinte ordem :

E corrosão ----- E catódicos ----- E anódicos

No entanto, apesar da temperatura de queda no valor de V_p estar fora da faixa de temperaturas ensaiadas neste trabalho, pode-se supor que não se perceba a queda em V_p em potenciais anódicos devido a sobreposição de outro

mecanismo que poderia ser o causador da fissuração acima de determinada temperatura como o de dissolução anódica por exemplo, conforme sugerido por Magdowsky e Speidel (51). Esta é a explicação mais provável uma vez que a velocidade de propagação é nitidamente maior em potenciais anódicos e catódicos que no potencial de corrosão, o que de certa forma invalida a ordem de fragilização sugerida acima. O valor da temperatura onde ocorre a queda brusca na velocidade de propagação varia muito em função das propriedades dos aços e das condições dos ensaios, não demonstrando uma ligação nítida com a susceptibilidade a fissuração, conforme mostra Gerberich (54). Além disso esta mesma tendência mostrada nos ensaios fractomecânicos pode ser observado nos ensaios de deformação lenta (SSRT) realizado a temperatura ambiente no mesmo aço tratado em temperaturas de revenido próximas (150°C e 470°C) às empregadas nos testes fractomecânicos (325°C). Tanto em potenciais anódicos como catódicos havia redução no tempo de ruptura, em relação ao E_{corr} . (Figuras 37 e 38) para ambas as temperatura de revenido. Mesmo que atue outra tipo de mecanismo de propagação, acima de determinada temperatura, o tipo de fratura parece ser transgranular, apesar da superfície estar coberta por produtos de corrosão (FIGURA 60), semelhante a todos os testes fractomecânicos realizados.

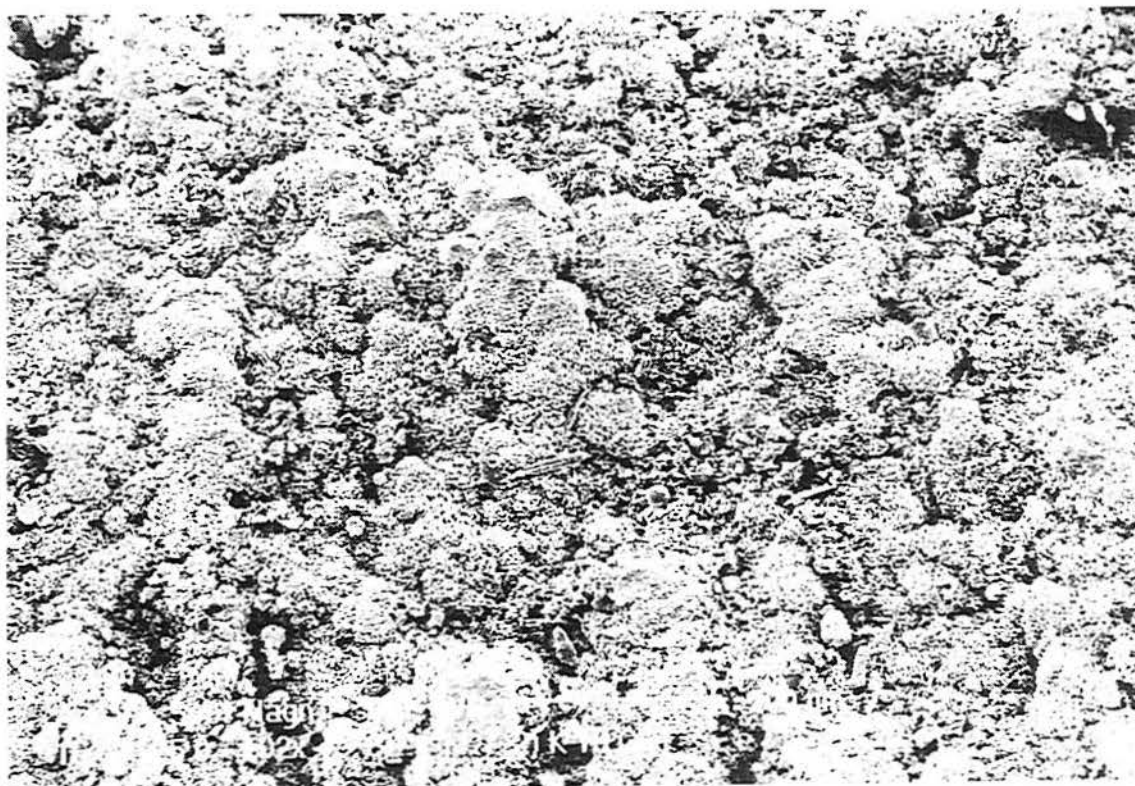


Figura 60— Aspecto aparentemente transgranular (apesar de conter muitos produtos de corrosão na superfície) da zona de CST do corpo de prova do ensaio realizado em potencial anódico na temperatura de 100°C. Aumento 125X. . em meio de Ca(OH)_2 sat + NaCl (1g/l de Cl⁻) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS).

O mecanismo de ingresso de hidrogênio em potenciais anódicos poderia ser o apresentado por Novockshchenov (19). A evolução de hidrogênio na interface aço-concreto em meios contendo cloretos consistiria na formação de células ocluídas com a descarga de íons H^+ para átomos H. As fraturas são sempre transgranulares, nas três zonas de potencial ensaiado, anódica, catódica e no potencial de corrosão em todos os testes fractomecânicos como se pode ver nas micrografias das FIGURAS 61, 62 e 63 em coincidência com o encontrado por Lancha e Elices (34).



Figura 61- Aspecto transgranular da zona de ruptura, associada à zona de C.S.T., obtida no teste fractomecânico em potencial anódico de -0.06VENH . Aumento: $420\times$. em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{sat} + \text{NaCl}$ (1g/l de Cl) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS).

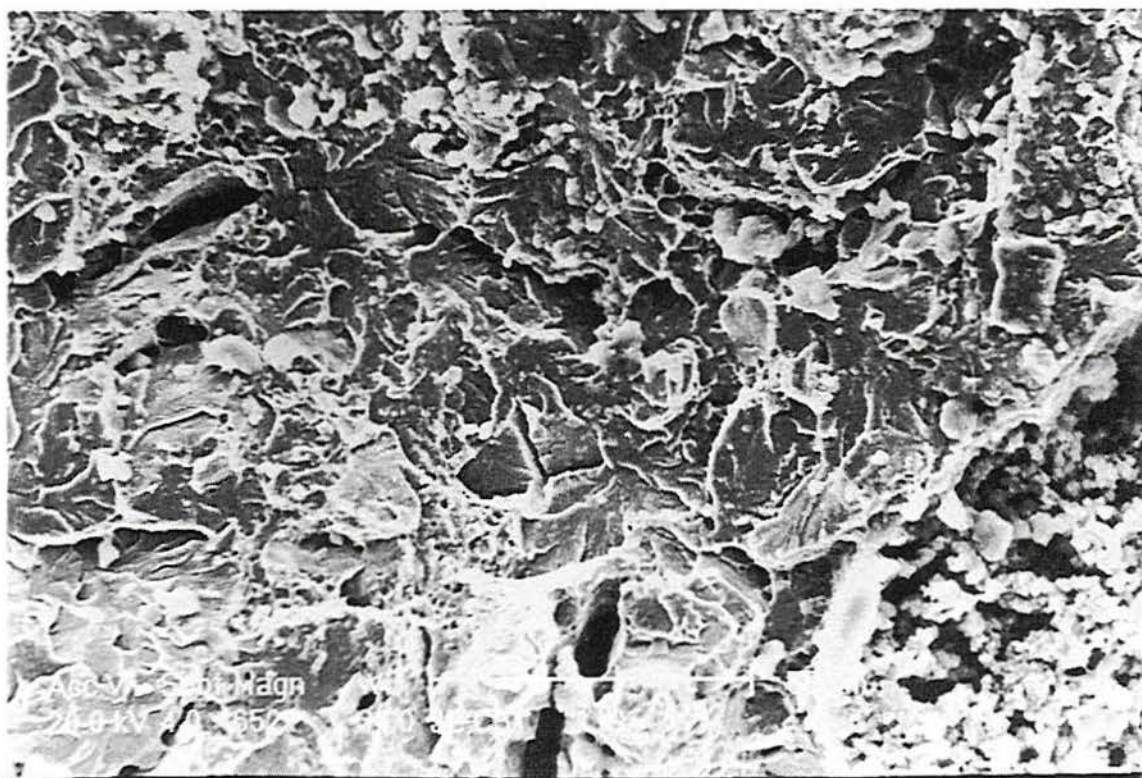


Figura 62— Aspecto transgranular da ruptura, associada à zona de C.S.T, em potenciais catódicos . Aumento 400X. . em meio de Ca(OH)_2 sat + NaCl (1g/l de Cl^-) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/lde CNS).

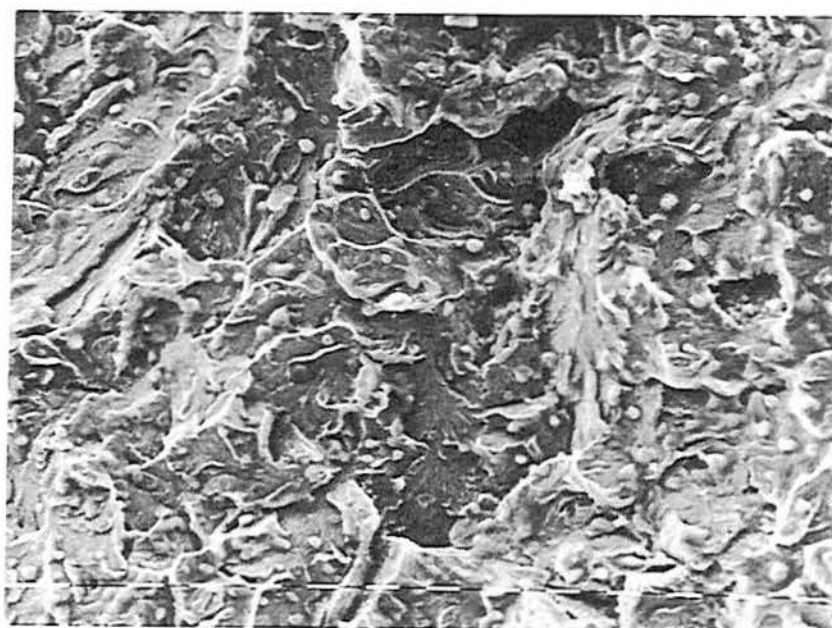


Figura 63— Aspecto transgranular da zona de ruptura, associada à zona de C.S.T, no potencial de corrosão. Aumento 260X. . em meio de Ca(OH)_2 sat + NaCl (1g/l de Cl^-) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/lde CNS).

O valor do potencial de corrosão situou-se entre $-0,32$ e $-0,36$ Venh, dependendo da temperatura de ensaio. Caballero e Elices (32), trabalhando em um potencial muito próximo ($-0,36$ Venh) em solução de Ca(OH)_2 1 g/l + NaCl 0,1 g/l sugere que a iniciação de fissura seria devida a um processo de dissolução anódica, enquanto que o hidrogênio condicionaria a cinética de propagação posterior. Já para $-0,96$ Venh, onde também encontraram fissuras, são defensores de um mecanismo onde o hidrogênio seria o único responsável pelo processo de CST.

4.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIDO

Observando-se o quanto propaga a fissura em função da temperatura de revenido escolhida para as amostras, pode-se definir qual o valor de temperatura seguro para que não se tenha possibilidade de fissuração em serviço. Esta observação está baseada no fato do teste fractomecânico ser muito drástico, uma vez que se parte de uma pré-fissura já existente. Além disto, o meio utilizado, apesar de representar o meio real, contém os percentuais máximos observados nas análises de soluções retirados dos poros do concreto, (7) sendo portanto um meio bastante corrosivo em termos do sistema em estudo. Os potenciais aplicados ($-0,96$ Venh e $-0,06$ Venh) sendo um catódico e outro anódico tornam as condições do teste ainda mais agressivas em termos de CST, como os demais ensaios realizados com baixa taxa de deformação nestes potenciais em condições semelhantes mostraram (FIGURAS 37 e 38). Pode-se observar na FIGURA 64, que para o potencial catódico de $-0,96$ Venh e K_I de $30 \text{ MPa.m}^{1/2}$ a temperatura de revenido encontrada como de segurança estaria próxima aos 500°C o que corresponderia a uma dureza de 39 HRc (FIGURA 65).

Já no potencial anódico de $-0,06$ V_{enh}, utilizando-se o mesmo fator de intensidade de tensões empregado no potencial catódico não houve propagação da fissura, como já havia ocorrido em outros ensaios neste mesmo potencial. Utilizando-se então um K_I de $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ determinou-se o valor de temperatura de segurança nestas condições, que seria levemente superior aos 400°C o que representa por sua vez, uma dureza um pouco inferior aos 47 HRC. (FIGURA 65). Nota-se também no caso da avaliação deste parâmetro, que o potencial catódico mostrou-se mais fragilizante que o potencial anódico, uma vez que a temperatura de revenido necessária para não ocorrer propagação substancial da fissura é maior no primeiro caso que no segundo.

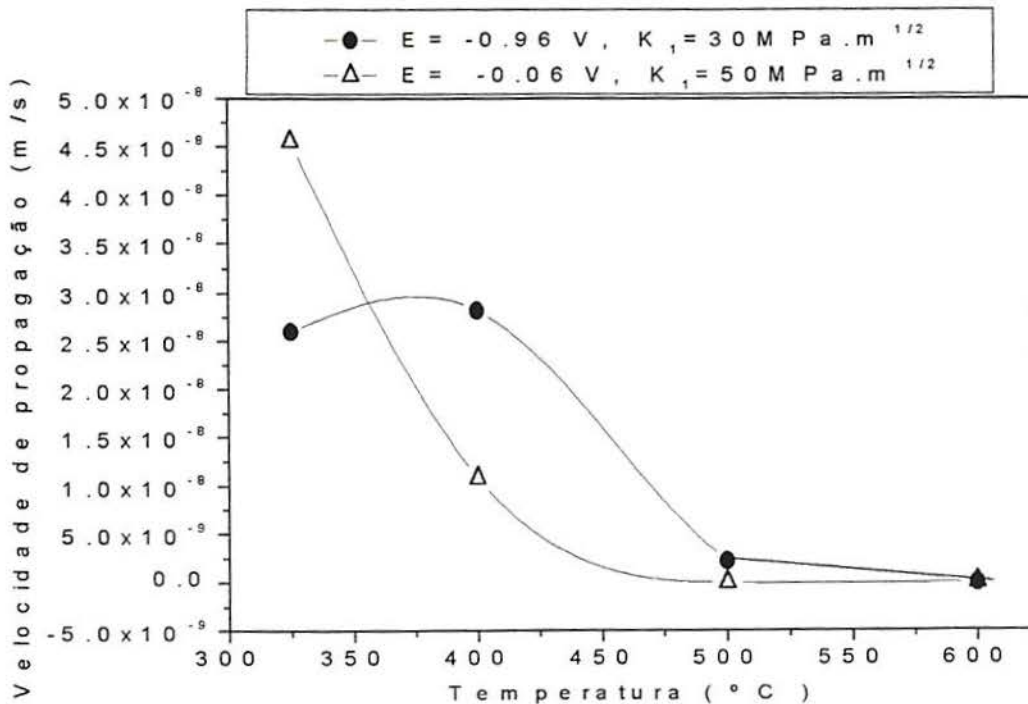


Figura 64- Efeito da temperatura de revenido sobre o velocidade de propagação para os potenciais de -0.96 e -0.06 V_{enh}, em meio de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + NaCl (1g/l de Cl) + NaSO_4 (5g/l de SO_4^{2-}) + NH_4CNS (1g/l de CNS).

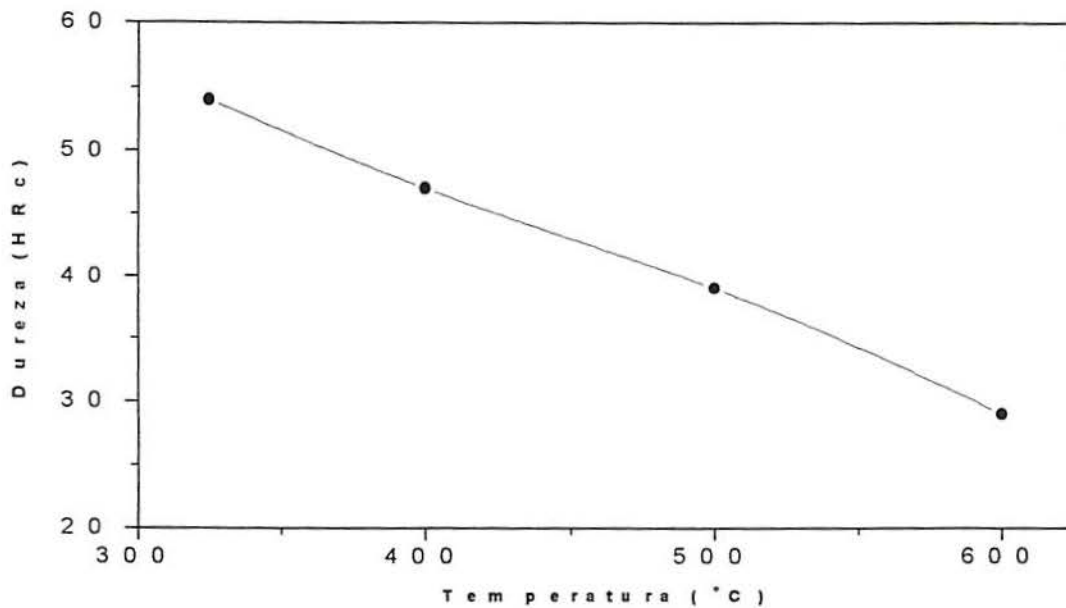


Figura 65– Variação da dureza Rockwell escala C com a temperatura de revenido para o aço ABNT 1080

Caso seja empregado o controle de dureza através da temperatura de revenido como forma de evitar a fragilização por hidrogênio e CST no sistema em estudo, recomenda-se que seja estudado uma adequação no diâmetro dos protendidos para compensar a menor resistência dos mesmos em função da queda da dureza apresentada. Como esta queda não é tão significativa o incremento de peso da estrutura não deve ser muito grande.

4.4. EFEITO DO pH.

O efeito do pH foi estudado, simulando uma possível carbonatação da estrutura do concreto, que pode chegar a pH 8 ou menor, dependendo da concentração de CO_2 na atmosfera. Devido à dificuldade experimental de carbonatar o meio levando-o exatamente ao pH desejado, se recorreu ao seguinte

procedimento: Primeiramente se fez circular CO_2 pela solução durante 20 minutos, o que fez atingir um pH da ordem de 6 , para em seguida ajustar o mesmo a 8 mediante a adição da mesma solução, sem carbonatar (de pH = 12,5) . O corpo de prova em presença deste meio sofre um ataque generalizado, o qual dá como resultado muitos produtos de corrosão, inversamente ao que ocorre a pH=12,5 , onde o corpo de prova se mantém passivo com um aspecto brilhante ao término de ensaio; o potencial de corrosão baixou a valores entre $-0,43$ e $-0,53\text{V}$, dependendo da temperatura. Apesar do reduzido número de ensaios realizados, no K_1 de $30 \text{ Mpa. m}^{1/2}$, os resultados dão idéia de que a menor pH o valor da queda brusca de V_p ocorre a temperaturas inferiores, da ordem de 75°C a pH = 8 comparado aos 90°C para pH = 12,5. No entanto, mais ensaios devem ser realizados para confirmar esta tendência.

IV - CONCLUSÕES

- O aço com 0.8%C submergido em solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada, se encontra passivado ao ser polarizado anódicamente até o potencial de desprendimento de oxigênio.
- O aumento da temperatura até 80°C não altera a forma das curvas de polarização em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sem contaminantes.
- A adição de NaCl produz pites na faixa de concentrações ensaiadas. A adição de SO_4^{-2} , não gerou pites à temperatura ambiente, mas sim nas curvas de polarização a 80°C e nos ensaios de tração.
- Os ensaios de tração a velocidade intermediária mostraram-se úteis na determinação preliminar dos potenciais mais propensos a sofrer CST, informação que pode servir de guia nos testes lentos de deformação do eletrodo.

- Nos ensaios de tração lenta com arames recozidos, somente obteve-se fissuras no potencial de -0.01 V_{en}h na solução de 0.05 M de Cl^- mas com pouca reprodutibilidade. Nos demais potenciais aplicados, apesar de haver diminuído o tempo de fratura nas soluções com adição de contaminantes, isto se deve a redução da seção dos corpos de prova por outro tipo de ataque localizado, ataque este gerado ao romper-se a camada protetora durante a tração, e não por CST.
- Nos ensaios de tração lenta com corpos de prova temperados e revenidos a 470° C e a 150° C com entalhe encontrou-se duas zonas de potencial, uma anódica e outra catódica, onde diminuí o tempo de ruptura, aumentando a fragilização do aço protendido.
- O aço sob o tratamento de revenido a 470° C, apresenta, nas regiões de potencial onde o tempo de ruptura é menor, fratura mista inter e transgranlar, e nos potenciais intermediários, onde ele é maior, fratura transgranular. Na condição de revenido a 150° C, em presença de um entalhe, o aço em questão rompe com morfologia intergranular nos potenciais onde o tempo de ruptura é menor e nos demais potenciais ensaiados, e nas demais condições, a fratura foi sempre transgranular.
- Ou o ensaio de tração lenta é pouco sensível para detectar a mudança brusca em V_p , que os aços de alta resistência apresentam acima de determinada temperatura, ou as estruturas geradas pelos tratamentos térmicos empregados alteraram a curva para valores fora da faixa de temperatura ensaiada.
- O pré-tratamento de passivação ajuda a nuclear pites nos corpos de prova usados no ensaio de tração, no entanto não se observou fissuras partindo deles. Nessas condições o tempo de ruptura foi maior que sem o pré-tratamento.

- O tiocianato de amônio mostrou ser um meio mais agressivo em termos eletroquímicos que os geralmente encontrados nos poros do concreto; no entanto, os tempos de ruptura, nos ensaios de tração, foram semelhantes, nos potenciais mais agressivos ensaiados, com hidróxido de cálcio mais contaminantes.
- O valor de K_{ISCC} a 50° encontrado para o sistema em estudo, no potencial de corrosão, foi de aproximadamente $15 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, enquanto que na zona II o K_I se localizou entre 30 e $70 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com velocidades de propagação da ordem de $6 \times 10^{-9} \text{ m/seg}$.
- O hidrogênio parece ser um elemento importante no mecanismo de propagação, já que, trabalhando com corpos de prova DCB, identificou-se a queda brusca de V_p a partir de determinada temperatura de ensaio tanto em potencial catódico como no de corrosão. A energia de ativação medida, no potencial de corrosão, entre 40° C e 75° C está muito próxima à energia correspondente a um processo de fissuração governado pelo hidrogênio.
- A temperatura de queda no valor de V_p foi de 90° C no potencial de corrosão, e 60° C no potencial catódico apesar das velocidades de propagação serem nitidamente superiores no segundo potencial em relação ao primeiro. Em relação ao potencial anódico ou esta queda está em temperaturas maiores que 100° C, ou outro mecanismo, como o de dissolução anódica, se sobrepõe ao de fragilização pelo hidrogênio a partir da temperatura de queda em V_p , mascarando-a.
- As temperaturas de revenido que conferiram ao aço propriedades mecânicas que podem evitar a sua fissuração em serviço, foram de 500° C e de 400° C para os potenciais catódico e anódico respectivamente.

V REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- NEWTON C.J. e Sykes J.M.; Corrosion Sci., Vol. 28, N° 11, pp. 1051 , 1988.
- 2- MACGUINN K.F. e Elices M.C. ; Br. Corros. J., Vol. 16, N° 3, pp. 132, 1981.
- 3- SCHROEDER R.M., Contribuição ao Estudo da Susceptibilidade à Corrosão - Sob -Tensão do Aço Inoxidável Austenítico AISI 304 em Meios Aquosos Contendo Cloretos, Dissertação de Mestrado, PPGEMM, UFRGS, Porto Alegre, 1982.
- 4- ALONSO M. C. Procter R.P.M. Andrade C. e Sáenz de Santa Maria M. Corrosion Sci., Vol. 34, N° 6, pp. 961, 1993.
- 5- LIMA N.A.; Anais do 3° Seminário de Corrosão na Construção Civil, ABRACO, 9 a 10 de novembro, Rio de Janeiro, 1988.
- 6- LABRE J.B. e Gomes L.P.; Anais do 3° Congresso Ibero-Americano de Corrosão e proteção - Congresso Brasileiro de Corrosão, pp. 995, 26 a 30 de junho, Rio de Janeiro, Brasil, 1989.
- 7- ISECKE B.; In Anais do Simpósio Internacional de Corrosión y Protección del acero en hormigon Armado, pp. 75, 3 a 6 de dezembro, Buenos Aires, 1990.
- 8- ANDRADE C.; In Anais do Simpósio Internacional de Corrosión y Protección del Acero en Hormigón Armado, pp. 43, 3 a 6 de dezembro, Buenos Aires, 1990.
- 9- BAUER L.A.F. e Bauer R.F.; In Anais do 3° Seminário de Corrosão na Construção Civil, pp. 101, 9 a 10 de Novembro, Rio de Janeiro, 1988.
- 10- LOCKE C.E.; Corrosion Steel in Portland Cement Concrete ; Fundamentals Studies; In Anais do International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 3, pp. 225, Toronto, Canadá, junho, 1984.
- 11- GONZALES J.A., Algaba S. Andrade C.; Br. Corros. J. Vol. 15, N° 3, 1980.
- 12- PATEL C; Corrosion Sci., Vol. 21, N° 2, pp. 145, 1981.
- 13- BOAH J. K., Somnah S.K. e LeBlanc P. Corrosion NACE, Vol. 46, N° 2, pp. 153, 1990.

- 14- ACHA M., Alonso M.C., Andrade M.C.; Anais do 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção; Congresso Brasileiro de Corrosão, pp. 941, 26 a 30 de junho, Rio de Janeiro, 1989.
- 15- KEITELMAN A. D. e Galvele J. R.; Corrosion Sci., Vol. 22, N° 8, pp. 739, 1982.
- 16- CVITANDVICOVÁ J. Miculev Z. Lazec S. ; Wire Industry maio de 1986
- 17- SALIE J.B. Medeiros F. A.S. . O que você deve saber sobre H₂S para dimensionar seu revestimento. In: Revista do 3º Seminário sobre revestimento e cimentação de poços petrolíferos. Petrobrás, Rio de Janeiro, pp. 75, 1989.
- 18- RANGANATHAM B.V. Transactions of the SAEST. Vol. 23 N° 2-3, 1988.
- 19- NOVOKSHCHENOV V. Corrosion NACE, pp. 477, 1994.
- 20- DEHGHANIAN C. e Locke C. E.; Corrosion NACE, Vol. 38, N° 9, pp. 494, 1982.
- 21- ROSEMBERG A.M. e Gaides J.M.; Materials Performance, Vol. 18, N° 11, pp. 45, 1979.
- 22- GOUDA V. K. e Halaka W.Y.; Br Corros. J. Vol. 5, N° 9, pp. 204, 1970.
- 23- FERNANDEZ J.A.G. e Perdrix C.A.; Teoria y Practica de la Lucha Contra la Corrosión, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1984.
- 24- HELENE P.R.L. e Oliveira E.S.P.; Anais do 3º Seminário de Corrosão na Construção Civil, pp. 82, 9 a 10 de novembro, Rio de Janeiro, 1988.
- 25- ALVAREZ M.G. e Galvele J.R.; Corrosion Sci. Vol. 24, N° 1, pp. 27, 1984.
- 26- HERINKSEN J.F.; Corrosion Sci., Vol. 20, pp. 1241, 1980.
- 27- ELICES M. C.; Anais do I Congresso Ibero-Americano de Corrosión y Protección, pp. 21, 1983.
- 28- PERIS M.G. e Garcia A.M.; Anais do 3º Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção - Congresso Brasileiro de Corrosão, 26 a 30 de Junho, Rio de Janeiro, Brasil, 1989.
- 29- PARKINS R.N., Elices M., Sanchez - Galvez V. e Caballero L.; Corrosion Science, Vol. 22, N°5, pp. 379, 1982.

- 30- MCGUINN K.F. e Griffiths J.R.; Br Corros. J., Vol. 12, N° 3, pp. 152, 1977.
- 31- MCGUINN K.F. e Aballe M.; Br Corros. J., Vol. 17, N° 1, pp. 15, 1982.
- 32- CABALLERO L e Elices M.; Rev. Iber. Corros. y Prot., Vol. XVII, N° 1, pp. 15, 1986.
- 33- GALVELE J.R., Semino C.J., II Simpósio Sulamericano de Corrosão Metálica, Guanabara, Novembro de 1971.
- 34- LANCH A.M. e Elices M.C.; Rev. Iber Corros. y Prot., Vol. XVII, N° 1, pp. 23, 1986.
- 35- MCGUINN K.F. e Elices M.C., Br. Corros. J., Vol. 16, N° 4, 1981.
- 36- UNE - 36 - 464; 1° Anteproyecto de Norma: Instituto Español de Normalización (IRANOR), Madrid, (1985).
- 37- REHM G., Nürnberg V. e Frey R.; "Study of Different Types of Stress Corrosion Tests " FMPA Baden - Württemberg Otto - Graf Institute, Stuttgart, Germany.
- 38- GÁLLIGO J. e Climent J.; " Mecanismos de Fissuración en los Ensayos de Corrosion Bajo Tension Propuestos por la F.I.P."; Laboratorio Central de Estructuras e Materiales, CEDEX, Mopo, Madrid.
- 39- SCHROEDER R.M., Mayer I e Galvele J.R.; "Comportamiento Electroquímico y Suscetibilidad a Corrosión Bajo Tensión de Aceros Eutectoides para Hormigón Pretensado", Jornadas Metalúrgicas, II Congreso ALAMET, Buenos Aires, 1991.
- 40- GRAY H. R.; In Hydrogen Embrittlement Testing, ASTM - STP 543, pp. 131, 1972.
- 41- NELSON H.G., Williams D.P. e Tetelman A.S.; Metallurgical Transactions , Vol. 2, N° 4, pp. 953, 1971.
- 42- HIRTH J. P.; In "Chemistry and physics of Fracture", Edited by Latanision R. M. e Jones R. H., NATO Serie ASI, Martinus Nijhof, Vol. 19A, pp. 1319, 1988.
- 43- ZAPFFE C. e Sims C.; Trans. AIME, Vol. 145, pp. 225, 1945.
- 44- BEACHEM C. D. Met. Trans. Vol. 3, pp. 437, 1972.
- 45- KIMURA A. e BIRNBAUM H.K.; Acta Metall, Vol 35, N° 5, pp. 1077, 1987.

- 46- PETCH N. J. e Stables P.; Nature, Vol. 169, pp. 842, 1952.
- 47- PUGH E. N.; Corrosion NACE, Vol. 41, N° 9, 1985.
- 48- WESTLAKE D. G. ; Trans. A.S.M., Vol. 62, pp. 1000, 1969.
- 49- TROIANO A. R.; Trans. A.S.M., Vol. 44, pp. 54, 1960.
- 50- RANSOM C. M. e Ficalora P.J.; Metallurgical Transactions, Vol. 11A, pp. 801, 1980.
- 51- MAGDOWSKI R. M. e Speidel M. D.; Metallurgical Transactions, Vol. 19 A, pp. 1593, 1988.
- 52- GANGLOFF R. P. e Wei R. P.; Metallurgical Transactions, Vol. 8A, pp. 1043, 1977.
- 53- SIMMONS G. W., Pao P. S. e Wei R. P.; Metallurgical Transactions, Vol. 9A, pp. 1147, 1978.
- 54- GERBERICH W. W.; "Micromechanics and Kinetics of Environmentally Induced Fracture ", In "Fracture Mechanics: Microstructures and Micromechanism" A.S.M. Materials Science Seminar, Cincinnati, Ohio, 10 - 11 de outubro, 1987.
- 55- GIBALA R. e DeMiglio D. S.; In "Hydrogen Effects in Metals", Edited by Bernstein and Tompson, AIME, pp. 113, 1983.
- 56- PRESSOUYRE G. M.; In "Hydrogen Effects in Metals", Edited by Bernstein and Tompson, AIME, 1983.
- 57- CHAVANE A., Habashi M., Pressouyre G. M. e Gallant J.; Corrosion NACE, Vol. 42, N° 1, 1986.
- 58- STEAVENS M. F., Bernstein I. M. e McInteer W. A.; In "Hydrogen Effects in Metals ", Edited by Bernstein and Tompson, AIME, pp. 341, 1983.
- 59- SHIN K. S., Park C. G. e Meshii M.; In "Hydrogen Effects in Metals " Edited by Bernstein and Tompson, AIME, pp. 209, 1983.
- 60- UHLIG H. H.; "An Evaluation of Stress Corrosion Cracking Mechanisms", In "Proceedings of Conference Fundamentals Aspects of Stress Corrosion Cracking" Edited by Staehle R. W., Forty A. J. e Van Rooyen D., Ohio State University, pp. 86, 1969.

- 61- GALVELE J. R.; Conferência Plenária, I Encuentro Binacional Argentino - Brasileño de Corrosión y Protección, Iguazu, Argentina, Outubro de 1988.
- 62- SCULLY J. C.; "Stress Corrosion Cracking ", In Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 23, "Corrosion: Aqueous Processes and Passivity Films" Edited by Scully, Academic Press, 1983.
- 63- CARRANZA R. M. e Galvele J. R.; Corrosion Sci., Vol. 28, pp. 233, 1988.
- 64- CARRANZA R. M. e Galvele J. R.; Corrosion Sci., Vol. 28, pp. 243, 1988.
- 65- BECK R. T.; In "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys ", Edited by Sculy J. C. NATO Brussels, pp. 64-83, (1971), In Scully J. C. , Stress Corrosion Cracking, Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 23, Corrosion: Aqueous Processes and Passivity Films Edited by Scully J.C. Academic Press, 1983.
- 66- SIRADSKI K. e Newman R. C.; Philosophical Magazine A, Vol. 51, N° 1, pp. 95, 1985.
- 67- FRITZ J. D., Parks B. W. e Peckering H. W.; Scripta Metallurgica, Vol. 22 , pp. 1063, 1988.
- 68- FLANAGAN W. F., Bastias P. e Lichter B. D.; Acta Metall. Mater., Vol. 39, N°4, pp. 695, 1991.
- 69- LANGMUIR I. e Taylor J. B.; Phys. Rev. Vol. 40, pp. 463, 1932.
- 70- GJOSTEIN N. A.; In Surface and Interfaces I, Edited by Burke J. J., Reed N. L. e Weiss V.; Syracuse Univ. Press, 1967.
- 71- RHEAD G. E.; Surface Sci., Vol. 47, pp. 207, 1975.
- 72- HERRING C.; J. Appl. Phys., Vol. 21, 1950, In Rhead G. E., Difusion on Surfaces, Surface Science, Vol. 47, pp. 207, 1975.
- 73- BONZEL H. P.; Surface Sci., Vol. 21, pp. 45, 1970.
- 74- RHEAD G. E.; Surface Sci., Vol. 15, pp. 353, 1969.
- 75- DELAMARE F. e Rhead G. E.; Surface Sci., Vol. 28, pp. 267, 1971.
- 76- ODA O. e Rhead G. E.; Scripta Metall., Vol. 13, pp. 985, 1979.
- 77- GALVELE J. R.; Corrosion Sci., Vol. 27, N° 1, pp. 1, 1987.
- 78- GALVELE J. R. ; J. Electrochem. Soc., Vol. 133, pp. 953, 1986.

- 79- DUFFÓ G. S. e Galvele J. R.; Anais do I° Congresso da Alamet e 3° Colóquio Latino Americano de Fadiga e Fratura dos Materiais, Vol. 1, pp. 02, Rio de Janeiro, Brasil, 27/11 a 02/12, 1988.
- 80- BIANCHI G. L. e Galvele J. R.; Corrosion Sci., Vol. 27, N°6, pp. 631, 1987.
- 81- STOLOFF N. F.; "Liquid and Solid Metal Embrittlement, In "Atomistic of Fracture ", Edited by Latanision R. M. e Pickens J. R., pp. 921, Plenum Press, New York, 1983.
- 82- LATANISION R. M., General Overview., Atomistics of Environmentally Induced Fracture In Atomistics of Fracture, Edited by Latanision R. M. e Pickens J. R., pp. 3, Plenum Press, New York, 1983.
- 83- LYNCH S. P.; Scripta Metall., Vol. 13, pp. 1051, 1979.
- 84- VAN BAUREN H. G.; Imperfections in cristals, pp. 366, North-Holland Amsterdam, 1960.
- 85- ALVARES M. G., Manfredi C., Giordano M., Galvele J. R.; Corrosion Sci., Vol. 25, pp. 15, 1985.
- 86- GALVELE J. R.; Anais do 7° Congresso Internacional de Corrosão Metálica, ABRACO, Vol. 1, pp. 65, Rio de Janeiro, 1978.
- 87- FORD F. P.; In Corrosion Processes Edited by Parkins R. N., pp. 271, Applied Science Publishers, London, 1982.
- 88- PARKINS R. N.; Br. Corros. J., Vol. 14, pp. 5, 1979.
- 89- GIBALA R.; In "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", edited by Staehle R. W., Hochmann J., Mac Cright R. D., Slater J. E., pp. 244, N.A.C.E., Houston, 1977.
- 90- CÂNDIDO L. C.; "Comportamento do Aço Inoxidável ABNT 304 à Corrosão sob Tensão em Soluções Aquosas Neutras de NaCl à Temperatura de Ebulição Utilizando a Técnica de Carga Constante ", Tese de Mestrado, PPGEMM, Porto Alegre, 1987.
- 91- MAGDOWSKI R. M., Uggowitzzer P. J. e Speidel M. O.; Corrosion Sci., Vol. 25, N° 8 e 9, pp. 745, 1985.
- 92- PEDEFERRI P. Construction and Building Materials, Vol. 10, N° 5, pp. 391, 1996.

- 93- HAUSMANN D. A. Materials Protection, Vol 8, pp. 23, 1969,
In referência 26.
- 94- RENGASWAMY N. S., Ramu S., Govindarajan S. e Balakrishnan K.
Corrosion Prevention & Control, pp. 101, 1991.
- 95- EICKENMEYER J. Corrosion Sci. Vol. 18, pp. 397, 1978.
- 96- GALVELE J. R. Wexler S. B. Gardiazabal I. Corrosion NACE Vol. 31,
pp. 352 , 1975.
- 97- CHERRY B. N. Price S. M. Corrosion Sci., Vol. 20, pp. 1163, 1980.
- 98- VAN LEEWEN H. P. Corrosion, NACE, Vol. 29, N° 5, pp. 197, 1973.
- 99- TAWNSEND Jr. H. E. Corrosion, NACE, Vol. 28, N° 2, pp. 39, 1972
- 100- ENOS D. G. Williams Jr A J. e Scully J. R. Corrosion NACE Vol. 53,
N° 11, pp. 891, 1997.