

ALGUMAS OBSERVAÇÕES SOBRE A CORROSÃO DO INCOLOY 800<sup>(1)</sup>.W. Baptista<sup>(2)</sup>L. Sathler<sup>(2)</sup>O.R. Mattos<sup>(2)</sup>RESUMO

Estudou-se as características químicas e eletroquímicas de soluções sintéticas similares às aquelas existentes no interior de cavidades de corrosão localizada (pites, crêvices, fissuras de corrosão sob tensão, etc) do incoloy 800, a 25°C. As soluções foram preparadas pela dissolução de quantidades crescentes da mistura de sais de cloreto de Fe, Cr e Ni, na proporção em que estes metais estão presentes na liga, em água pura isenta de oxigênio. O pH foi medido em função da concentração de íons metálicos na solução. Amostras de ferro, cromo, níquel, incoloy 800 e platina foram introduzidas na solução para medidas de potencial de eletrodo em função do pH. O incoloy 800, o níquel e a platina foram polarizados catodicamente em algumas das soluções estudadas.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão localizada é conhecida como uma forma de ataque corrosivo que ocorre com mais frequência na prática. Os diferentes metais e ligas utilizados na engenharia - aços ao carbono, aços de alta resistência mecânica, aços inoxidáveis, ligas Fe-Cr-Ni, ligas de alumínio, ligas de cobre, ligas de titânio - são sensíveis à corrosão localizada em presença de soluções contendo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , entre outros.

Independentemente da forma de manifestação da corrosão localizada - corrosão por pite, corrosão por crêvice, corrosão fissurante sob tensão, corrosão sob depósitos, corrosão intergranular - uma característica fundamental da corrosão localizada é de se produzir frequentemente em condições de difusão restrita. Foi por esta razão que BROWN<sup>(1)</sup> propôs de agrupar estas diversas manifestações da corrosão localizada sob a designação genérica de "occluded cell corrosion O.C.C." (Célula de corrosão oclusa C.C.O.). As características químicas da solução existente dentro das cavidades mais ou menos perfeitamente fechadas podem ser muito diferentes daquelas existentes no meio corrosivo, mas é muito provável que, para cada uma das formas de C.C.O., estas características são aproximadamente similares como foi proposto por POURBAIX<sup>(2)</sup> num estudo termodinâmico e cinético do problema. Assim, segundo EVANS<sup>(3)</sup> o pH da solução de

(1) Contribuição Técnica a ser Apresentada no 12º Seminário Nacional de Corrosão da ABRACO.

(2) Laboratório de Corrosão "Prof. Manoel de Castro" CJPPE/UFRJ.

uma "célula de corrosão em difusão restrita" pode tornar-se muito ácido devido a hidrólise dos íons metálicos formados inicialmente pela corrosão, enquanto que o pH no meio da solução é neutro ou básico. Por outro lado, o potencial do metal no fundo da C.C.O. pode ser muito diferente daquele do metal em contato com a solução exterior. Esta dupla dissimetria de pH da solução e de potencial de eletrodo do metal pode conduzir a uma forte corrosão.

A maior parte das C.C.O. implicam na existência simultânea de catodos passivos e de anodos ativos. Os catodos passivos são frequentemente os lugares de redução de oxigênio com aumento do pH da solução. Os anodos ativos são as superfícies situadas no interior das cavidades de corrosão localizada onde o metal corroi seguido, normalmente, de hidrólise dos íons metálicos com diminuição do pH. A ocorrência simultânea das reações catódicas e anódicas provoca uma transferência de ânions dos catodos externos em direção aos anodos internos. Esta transferência está associada à circulação de uma corrente elétrica entre as duas regiões de maneira a manter a eletroneutralidade das soluções dentro dos dois compartimentos. Se a solução corrosiva contém cloreto, os ânions assim transferidos devem ser o  $\text{Cl}^-$  e se o metal que corroi é uma liga composta de Fe-Cr-Ni, predominantemente, uma solução de mistura de  $\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{CrCl}_3$  se formará no interior da C.C.O. Por outro lado SUZUKI et alii<sup>(4)</sup> e PIPLOR<sup>(5)</sup> verificaram que os íons metálicos em solução no interior de pites e crêvices de aços inoxidáveis e Inconel 600, respectivamente, estão aproximadamente na mesma proporção em que se apresentam na liga.

Por ocasião de um estudo sobre a termodinâmica e a cinética da corrosão localizada do ferro em presença de cloreto, POURBAIX<sup>(2)</sup> propôs que reproduziríamos, provavelmente, a solução existente no interior de pites, fissuras de corrosão sob tensão, etc. do ferro se saturássemos em  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a água pura isenta de oxigênio. Acrescentou ainda que medindo o potencial de eletrodo do ferro e o pH da solução resultante, assim como a concentração dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Fe}^{++}$ , identificando as espécies sólidas formadas e determinando as curvas de polarização do ferro dentro dessa solução, poderíamos realizar um estudo profundo dos fenômenos de corrosão e de proteção em difusão restrita.

O presente trabalho é uma contribuição ao estudo das características químicas e eletroquímicas do incoloy 800 em presença de soluções similares às que existem no interior de C.C.O. deste material em meio  $\text{Cl}^-$ . O método de estudo utilizado é aquele proposto por POURBAIX<sup>(2)</sup> e já aplicado com sucesso nos sistemas  $\text{Fe}-\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ <sup>(6,7)</sup>,  $\text{Fe}-\text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>(8)</sup> e  $\text{Cr}-\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ <sup>(9)</sup>, todos a 25°C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os materiais metálicos utilizados neste trabalho foram o incoloy 800, ferro

ARMCO, níquel, cromo e platina polida. Estes materiais foram empregados como recebidos, ou seja, sem tratamento térmico.

Os corpos de prova foram confeccionados soldando-se um fio de cobre em uma das faces da amostra e em seguida montando o conjunto em um suporte de vidro, fixo com resina polimerizável a frio. Os corpos de prova foram polidos em papel abrasivo de nºs 100 a 600, exceto a Pt, lavados em água destilada e álcool, e finalmente secos. Antes de serem colocados na célula, os corpos de prova de incoloy 800, Ni e Fe foram decapados em solução 10% de  $H_2SO_4$  e os de Cr em solução 15% de HCl.

As experiências foram realizadas em uma célula cilíndrica construída em vidro pirex, a qual permite a reprodução em escala conveniente das condições eletroquímicas existentes no interior de C.C.O. Através da tampa de vedação foram colocados o eletrodo de trabalho, eletrodo de vidro para medida de pH, eletrodo de platina polida utilizado como contraeletrodo e para medida de potencial redox, capilar de Luggin, dispositivos para entrada de solução e para entrada e saída de gás, termômetro e dispositivo para agitação mecânica da solução. A célula foi imersa em banho termostaticado a  $25 \pm 0,5^\circ C$ . Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

As soluções de ensaio foram preparadas de duas formas distintas. A primeira teve início com água pura bidestilada desaerada e mantida isenta de oxigênio por um constante borbulhamento de  $N_2$  purificado. A esta água foram feitas sucessivas adições, primeiro de ferro em pó, e depois de uma mistura de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O + NiCl_2 \cdot 6H_2O + CrCl_3 \cdot 6H_2O$  com os cátions na proporção da liga incoloy 800 até à saturação da solução no sal menos solúvel (esta mistura é chamada daqui em diante simplesmente mistura de sais). Cada adição foi feita após completa estabilização do sistema e na ausência de  $O_2$ . Antes de cada nova adição foi retirada uma amostra da solução para análise química dos íons  $Cl^-$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Ni^{++}$  e  $Cr^{+++}$ . No fim deste experimento, a solução saturada foi oxigenada com borbulhamento de oxigênio puro. Destes ensaios foram deduzidas as relações entre pH e concentração e entre potencial de eletrodo e pH. A segunda série de soluções foi preparada com concentrações próximas àquelas alcançadas nos ensaios anteriores em condições estacionárias. Para isso foram utilizados dois frascos, um com água bidestilada e outro com mistura de sais. A água foi transferida para o frasco contendo os sais sob-vácuo, e após o equilíbrio da pressão com  $N_2$  purificado a solução foi então transferida para a célula que já continha o ferro em pó. Tais soluções foram utilizadas nos ensaios de polarização. O ferro em pó utilizado nestes experimentos tem por finalidade a redução de  $Fe^{+++}$  presente como impureza no cloreto ferroso.

Os ensaios de polarização tiveram início no potencial de corrosão e a técnica utilizada foi a potenciocinética (20 mv/min). Os equipamentos empregados nos ensaios foram aqueles clássicos usados no estudo da corrosão.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 - Evolução do pH da solução e do potencial do incoloy 800 em função do aumento de concentração da mistura $FeCl_2 + NiCl_2 + CrCl_3$ .

A figura 1 representa o efeito do aumento gradual de concentração de uma solução agitada de mistura de sais, isenta de  $O_2$  e em contacto com ferro em pó, sobre a evolução, de um lado, do pH da solução obtida (parte superior), e de outra parte, do potencial de eletrodo do incoloy 800 ao abandono.

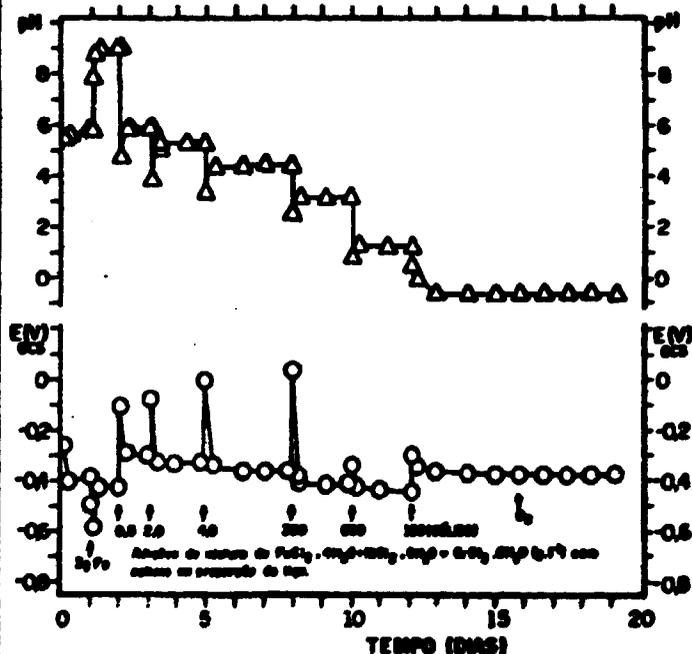


Fig. 1 - Efeito do aumento gradual de concentração de uma solução de mistura  $FeCl_2 + NiCl_2 + CrCl_3$ , contendo ferro em pó isenta de oxigênio sobre o pH da solução e o potencial do incoloy 800.

Como pode ser visto na figura 1, após uma elevação natural do pH de 5,4 a 5,8, o pH passou bruscamente de 5,8 a aproximadamente 9,0 com a adição de ferro em pó. Após estabilização da solução, o pH diminui regularmente com a adição de quantidades gradualmente crescentes da mistura de sais, passando de 9,0 (água contendo ferro em pó) a -0,6 para a solução saturada no sal menor solúvel e isenta de  $O_2$ . Paralelamente ao abaixamento do pH podemos notar uma variação não uniforme do potencial de eletrodo do incoloy 800 ao abandono. Observa-se que o borbulhamento de  $O_2$  na solução não alterou as características de pH e potencial de eletrodo na saturação.

As seguintes relações foram estabelecidas com base no estudo acima menciona-

do:

a) Relação entre o pH e a soma da concentração dos cátions  $Fe^{++}$ ,  $Ni^{++}$  e  $Cr^{+++}$ .

A figura 2 representa a relação entre o pH e a soma da concentração dos cátions, desde o pH em torno de 9 (água pura contendo ferro em pó) até ao pH de aproximadamente -0,6 (solução saturada no sal menos solúvel). Uma relação linear entre o pH e o logaritmo da soma de concentração é observada para pH entre 6,3 e 3,1. Esta relação é da forma:  $pH = 2,8 - 1,0 \log C$  ( $6,8 \times 10^{-4} < C < 5,9 \times 10^{-1}$ ), onde  $C$  é o número correspondente à soma da concentração de cátions em solução.

A solução resultante da ação da água pura isenta de  $O_2$  sobre o ferro em pó tem um pH em torno de 9,4 e contém cerca de 0,47 ppm de ferro dissolvido. A solução saturada no sal menos solúvel apresenta um pH de aproximadamente -0,6 e contém cerca de 9,8  $mg.l^{-1}$  em  $Cl^-$ . A análise do produto condensado feita por difração de raios X revelou a presença de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  e  $Fe$ .

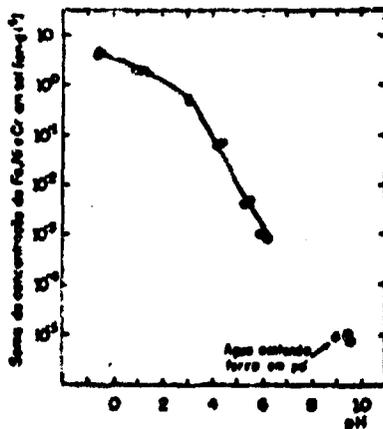


Fig. 2 - Relação entre o pH e a soma da concentração de Fe, Ni e Cr em soluções isentas de oxigênio.

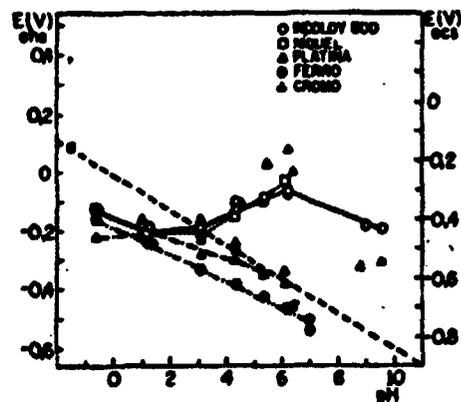


Fig. 3 - Relação entre o potencial de eletrodo e o pH de soluções de mistura  $FeCl_2 + NiCl_2 + CrCl_3$ .

b) Relação entre potencial do eletrodo e o pH.

A figura 3 representa a relação entre o potencial a circuito aberto dos materiais incoloy 800, Fe, Ni, Cr e Pt e o pH de soluções de mistura de sais isentas de  $O_2$  e em contato com pó de ferro.

Como pode ser visto nesta figura, o incoloy 800, o níquel e a platina apresentam potenciais superiores ao potencial do eletrodo de hidrogênio a pH superiores a aproximadamente 3,0; abaixo deste pH, o potencial passa a ser inferior à linha (a) de equilíbrio  $H^+/H_2$ . Por outro lado, o potencial do Fe e Cr permanecem sempre abaixo da linha (a) nas soluções estudadas. Na satura-

ção, pH=0,6, o potencial do eletrodo de hidrogênio é - 204 mV<sub>ecs</sub> e os potenciais médios de eletrodo dos materiais são os seguintes:

Incoloy 800	- 370 mV <sub>ecs</sub>
Ni	- 375 mV <sub>ecs</sub>
Fe	- 390 mV <sub>ecs</sub>
Cr	- 460 mV <sub>ecs</sub>
Pt	- 370 mV <sub>ecs</sub>

### 3.2 - Polarização catódica do incoloy 800, Ni e Pt em soluções de mistura de sais.

A figura 4 apresenta as curvas de polarização catódica potenciocinéticas (20 mV/min) do incoloy 800, do níquel e da platina em presença da solução saturada isenta de oxigênio (pH=0,6; conc. Cl<sup>-</sup>=9,8 iong. l<sup>-1</sup>). Esta figura mostra que estes materiais apresentam praticamente o mesmo comportamento no meio considerado. Em solução mais diluída, concentração em Cl<sup>-</sup> 4,3 iong. l<sup>-1</sup> e pH = 1,2, estes materiais apresentam também o mesmo tipo de comportamento catódico como pode ser visto na figura 5.

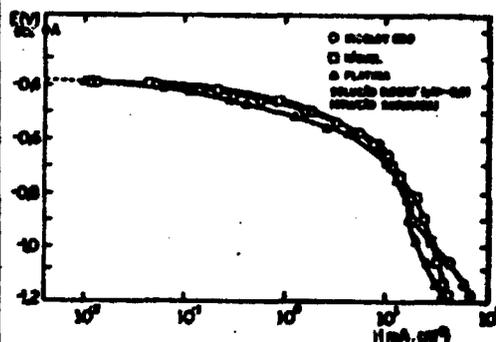


Fig. 4 - Polarização catódica em solução 9,8 M Cl<sup>-</sup>, pH=0,6.

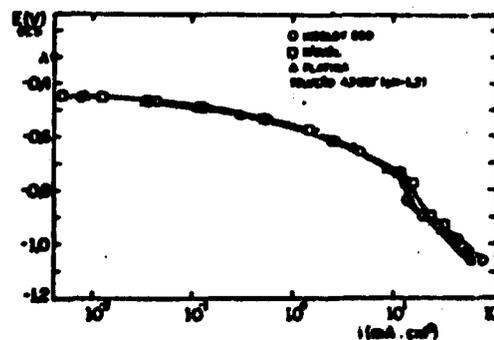


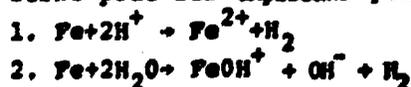
Fig. 5 - Polarização catódica em solução 4,3 MCl<sup>-</sup>, pH = 1,2.

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1 - Variação do pH de soluções de mistura de sais

#### a) Água pura em presença de ferro metálico.

Os três pontos isolados na figura 2 em pH próximo de 9,4 representam as condições de equilíbrio alcançadas no sistema Fe-H<sub>2</sub>O, na ausência de oxigênio. O aumento do pH da água pura isenta de oxigênio em contato com pó de ferro pode ser explicado pelas seguintes reações de alcalinização:



O pH da solução atinge um valor máximo quando forma um precipitado de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe(OH)<sub>2</sub> por reações de hidrólise (7,10).

Os resultados de pH da água pura contendo pó de ferro (pH 9,0 a 9,6) e a concentração de ferro dissolvido (0,37 a 0,55 ppm), são mais elevados do que os obtidos por COREY e FINNEGAN<sup>(11)</sup> pH = 8,3; concentração 0,2 ppm e por POURBAIX<sup>(12)</sup> pH = 8,8; concentração 0,2 ppm, no sistema água pura/eletrodo maciço de ferro. Nossos resultados são mais próximos daqueles encontrados por SATHLER et alii<sup>(7)</sup>, pH 8,6 a 9,5 e concentração 0,4 a 1,8 ppm. Conforme proposto por SATHLER et alii<sup>(7)</sup>, estas diferenças de pH e concentração em relação aos resultados de COREY e FINNEGAN<sup>(11)</sup> e POURBAIX<sup>(12)</sup> podem ser devido ao ferro em pó que apresenta uma superfície mais ativa do que o eletrodo maciço usado por aqueles autores.

b) Soluções aquosas de mistura de sais em presença de ferro em pó.

Os picos de abaixamento de pH na figura 1, observados quando da adição de mistura de sais, é devido às reações de hidrólise dos íons  $Fe^{+++}$  presentes como impureza do cloreto ferroso, conforme proposto por FUJII<sup>(6)</sup> e SATHLER<sup>(13)</sup>. A elevação rápida de pH até a um valor inferior àquele de partida é devido à reação 1 alcalinizante da corrosão do ferro<sup>(6,13)</sup>.

Por outro lado, o abaixamento lento e regular do pH final das soluções sucessivamente obtidas desde aproximadamente 9,4 até -0,6 é devido às reações de hidrólise que sofrem os íons  $Fe^{++}$ ,  $Ni^{++}$  e  $Cr^{+++}$  formados pela dissolução dos sais de cloreto destes cátions. As reações químicas que podem se produzir quando da dissolução da mistura de sais em água, assim como suas condições de equilíbrio termodinâmico foram estudadas por POURBAIX<sup>(10)</sup>, SATHLER et alii<sup>(7)</sup> e YANG e POURBAIX<sup>(9)</sup>. Algumas destas equações e outras do sistema considerado são apresentadas na tese de BAPTISTA<sup>(14)</sup>. Essas reações de hidrólise são acidificantes e podem explicar o abaixamento de pH da solução de aproximadamente 9,4 à -0,6. O pH final - 0,6 é próximo daquele encontrado por YANG e POURBAIX<sup>(9)</sup>, em solução saturada de  $CrCl_3$ , pH -0. Entretanto este valor é sensivelmente inferior ao obtido por SATHLER et alii<sup>(7)</sup> para solução saturada de  $FeCl_2$  isenta de oxigênio, pH = 3,8. Segundo YANG e POURBAIX<sup>(9)</sup> a hidrólise de  $CrCl_3$  é capaz de diminuir o pH muito mais que a hidrólise de íons  $Fe^{++}$ . É possível que, na solução de mistura  $FeCl_2 + NiCl_2 + CrCl_3$ , a hidrólise de  $CrCl_3$  seja a que mais contribui para o abaixamento de pH.

4.2 - Variação de potencial de eletrodo em função do pH

Os resultados apresentados na figura 3 mostram que o potencial de eletrodo do incoy e do Ni apresentam uma mudança de comportamento em função do pH, passando de valores acima da linha (a) de equilíbrio  $H^+/H_2$  para valores inferiores a esta linha, a pH de aproximadamente 3,0. Este comportamento pode

ser devido à dissolução de filmes residuais existentes na superfície do eletrodo, com o abaixamento de pH e o aumento de concentração da solução em  $\text{Cl}^-$ . Em estudo mais amplo do problema, BAPTISTA<sup>(14)</sup> verificou que o incoloy apresenta um domínio de passivação que se estende desde o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}} = -350 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ ) até aproximadamente  $+300 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  em soluções de mistura de sais a pH 5,4 e 4,3. Por outro lado, a pH 3,1 e inferiores a liga apresenta inicialmente um comportamento ativo<sup>(14)</sup>. Resultados semelhantes foram obtidos por TRAVALLONI et alii<sup>(15)</sup> para o incoloy 800 em mistura de sais. Através de polarização com eletrodo rotatório, os autores observaram a ocorrência de passivação da liga a partir do potencial de corrosão em soluções de pH superiores a 2,8 ( $0,5 \text{ M Cl}^-$ ); para pH = 2,1 ( $2,0 \text{ M Cl}^-$ ) e inferiores o material apresenta inicialmente um comportamento ativo. No presente trabalho, os resultados obtidos sugerem que a pH inferiores a aproximadamente 3,0 o incoloy e o níquel apresentam uma superfície ativa no potencial a circuito aberto. De fato, o exame dos corpos de prova imersos nestas soluções apresentaram sinais de corrosão generalizada.

Por outro lado, o potencial de eletrodo do ferro é sempre inferior à linha (a) e varia linearmente com o pH ( $E_{\text{corr}}/\text{pH} = -46 \text{ mV/pH}$ ). Resultados semelhantes foram obtidos por SATHLER et alii<sup>(7)</sup> para o Fe em soluções de  $\text{FeCl}_2$  isentas de oxigênio. Estes autores mediram potenciais de eletrodo abaixo da linha (a) e encontraram uma relação linear entre potencial e pH com inclinação de  $-59 \text{ mV/pH}$  para  $6,3 < \text{pH} < 9,5$ . Para o cromo, as medidas de potencial de eletrodo indicam que o metal está ativo nas soluções estudadas e corroi com desprendimento de  $\text{H}_2$  nos potenciais abaixo da linha (a). Na solução de pH  $-0,6$ , concentração em  $\text{Cl}^-$   $9,8 \text{ M}$ , a corrosão do Cr é intensa.

Nas soluções de pH 1,2 e  $-0,6$  os diferentes materiais apresentam praticamente o mesmo potencial de eletrodo exceto para o Cr em solução de pH  $-0,6$  que é cerca de  $90 \text{ mV}$  mais ativo. Estes resultados sugerem que nestas soluções concentradas e de baixo pH, a reação catódica de redução de hidrogênio determina o valor destes potenciais, independente da natureza do eletrodo.

#### 4.3 - Polarização catódica em solução de mistura de sais

A redução de hidrogênio na superfície do eletrodo ocorre mesmo no potencial a circuito aberto em soluções de pH 1,2 ( $4,3 \text{ M Cl}^-$ ) e  $-0,6$  ( $9,8 \text{ M Cl}^-$ ). A polarização catódica acelera a reação de desprendimento de hidrogênio que é comum para os eletrodos de incoloy, níquel e platina. A partir de um determinado potencial de eletrodo ocorre a reação simultânea de redução de  $\text{H}^+$  e  $\text{Fe}^{++}$  na superfície do eletrodo. Para a solução de pH  $-0,6$  foi verificado que a deposição de ferro tem início a cerca de  $-600 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  para os três mate

risis. Estes resultados indicam que os processos catódicos ocorrendo na superfície dos eletrodos são os mesmos para os materiais estudados e as curvas são coincidentes. Isto é, no potencial a circuito aberto e no início da polarização ocorre a redução de hidrogênio; a potenciais inferiores ocorrem simultaneamente as reações de deposição de ferro e de desprendimento de hidrogênio.

##### 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho é uma contribuição ao estudo do comportamento eletroquímico do incoloy 800 em presença de soluções de mistura  $FeCl_2 + NiCl_2 + CrCl_3$  similares àquelas existentes no interior de cavidades de corrosão localizada.

Quando o incoloy sofre corrosão localizada em presença de  $Cl^-$ , uma solução de cloreto de cátions metálicos se forma no interior da cavidade de corrosão localizada. Esta solução torna-se progressivamente mais concentrada e atinge, quando saturada no sal menos solúvel, uma concentração de aproximadamente  $9,8 \text{ iong. l}^{-1} Cl^-$ .

A adição de quantidades crescentes de mistura de cloreto de Fe, Ni e Cr, com cátions na mesma proporção da liga, à água pura isenta de oxigênio e na presença de ferro em pó, diminui o pH de aproximadamente 9,4 a -0,6. Esta acidificação é devido às reações de hidrólise dos íons metálicos.

Na solução de pH - 0,6 ( $9,8 \text{ iong. l}^{-1} Cl^-$ ) o incoloy, o ferro, o níquel e a platina apresentam praticamente o mesmo potencial a circuito aberto ( $E_{I=0} = 370 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ ); o potencial do cromo neste meio é  $-460 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ . Neste pH, o potencial de hidrogênio é  $-204 \text{ mV}_{\text{ecs}}$  o que sugere que, nesta solução concentrada e de baixo pH, a reação catódica de redução de hidrogênio determina o valor destes potenciais, independente da natureza do eletrodo. As curvas de polarização catódica do incoloy, Ni e Pt nas soluções concentradas de mistura de sais são coincidentes, indicando a ocorrência de processos comuns. No potencial a circuito aberto e no início da polarização ocorre o desprendimento de  $H_2$ ; a potenciais mais baixos ocorre simultaneamente a redução de  $H^+$  e a deposição de ferro.

##### 6. BIBLIOGRAFIA

1. BROWN, B.F. - Concept of the Occluded Corrosion Cell Corrosion, 26, p. 249-250 (1970).
2. POURBAIX, M. - Electrochemical Aspects of Stress - Corrosion Cracking, Rapports Techniques CEBELCOR, 118, RT 199, 1971.
3. EVANS, U.R. - The Corrosion and Oxidation of Metals. Ed. Arnold London (1960), p. 119.

4. SUZUKI, T, YAMAKA, M. e KITAMURA, Y., Composition of Analyte Within Pit Anode of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solution, Corrosion, 29, p. 18-22 (1973).
5. TAYLOR, D.F. - Crevice Corrosion of Alloy 600 in High Temperature Aqueous Environments, Corrosion, 35, p. 550-559 (1979).
6. FUJII, C.T. - Electrochemical and Chemical Aspects of Localized Corrosion, Rapports Techniques CEBELCOR, 123, RT 213 (1974).
7. SATHLER, L., MUYLDER, J.V., WILAND, R. e POURBAIX, M. - Electrochemical Behavior of Iron in Localized Corrosion Cells in the Presence of Chloride, Proc. 7<sup>th</sup> International Congress on Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, 1978, Vol. 2, 705-717, Publ. ABRACO (1979).
8. SATHLER, L. - Corrosão Localizada do Ferro em Presença de Ions Sulfato: Características Eletroquímicas e Termodinâmica do Sistema  $Fe-SO_4^{2-} \cdot H_2O$ , à 25°C. Projeto CNPq nº 40.0300/79, COPPE/UF RJ (1979).
9. YANG, W. and POURBAIX, A. - Effect of Chromium and Molybdenum on the Propagation of Localized Corrosion of Steels, Rapports Techniques CEBELCOR, 141, RT 262 (1981).
10. POURBAIX, M. - Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Texas (1974).
11. COREY R.O. e FINNEGAN, T.J. - Proc. Am. Soc. Testing Materials, 39, 1242 (1939).
12. POURBAIX, M. - "Corrosion Passivité et Passivation du Fer. Le Role du pH et du Potential," (Thesis Brussels, 1945, Extrait), Memoires Soc. Roy. Bolge Ingenieurs Industriels, 1 - Mars (1951).
13. SATHLER, L. - Contribution à l'étude du Comportement Electrochimique du fer en Présence de Solutions de Chlorure Ferreux, en Liaison Avec la Corrosion Localisée - Tese de Doutorado (1978), Université Libre de Bruxelles.
14. BAPTISTA, W. - "Alguns Aspectos da Corrosão Localizada do incoloy 800 em presença de cloreto. Tese de Mestrado em andamento, COPPE/UF RJ.
15. TRAVALLONI, A.M., SATHLER, L., MATOS, O.R. - Estudo da Polarização do Incoloy 800 e do Aço AISI 304 em Mistura de Cloretos de Ferro, Níquel e Cromo, -Trabalho Aceito para Publicação no 12º SENACOR, ABRACO (1985).