



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP – CETEC – UEMG

**“Avaliação de técnicas eletroquímicas
para quantificação de graus de
sensitização de um aço AISI 304.”**



Dissertação de Mestrado

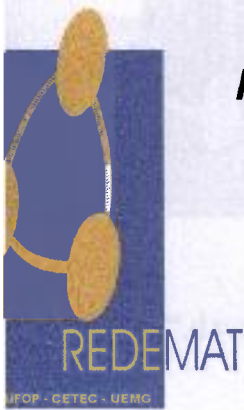


Autor: Jadir Antônio Moreira Lopes

Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido



Ouro Preto, 14 de maio de 2004



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

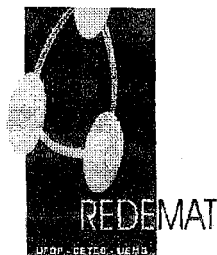
“Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensitização de um aço AISI 304.”

Jadir Antônio Moreira lopes

Orientador: Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido
Co-Orientador: Dr. Wagner Reis da Costa Campos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Ouro Preto, maio de 2004



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - CETEC - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

“Avaliação de Técnicas Eletroquímicas para Quantificação de Graus de Sensitização de Um Aço AISI 304”

Autor: Jadir Antônio Moreira Lopes

Dissertação defendida e aprovada, em 14 de maio de 2004, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido - Orientador
REDEMAT/Univ. Federal de Ouro Preto

Dr. Wagner Reis da Costa Campos – Co-Orientador
CDTN-Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear

Profª Drª Vanessa de Freitas Cunha Lins
Deptº de Engª Química/Univ. Federal de Minas Gerais

M.Sc. José Antônio Nunes de Carvalho
ACESITA-Aços Especiais Itabira

A minha esposa Jacy e aos meus filhos Henrique e José Ricardo, pela
compreensão, dedicação e carinho dedicados a mim ...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Luiz Cláudio Cândido pela orientação, incentivo e apoio durante a realização desta Dissertação de Mestrado.

Ao Tecnologista Wagner Reis da Costa Campos pela valiosa ajuda na realização dos trabalhos especialmente aquelas relacionadas a metalografia.

Aos professores e funcionários da REDEMAT pela competência e dedicação demonstrados durante todo o período de convivência, com destaque especial para o Professor Leonardo Godefroid que após as três disciplinas cursadas passou-me a sua visão abrangente da engenharia aplicada a ciência dos materiais metálicos.

A Direção do CDTN/CNEN pela permissão e apoio para a realização dos trabalhos, com destaque especial ao Tecnologista Tanius Rodrigues Mansur pelo incentivo desafiador para a realização deste curso.

Aos colegas do CDTN pelo incentivo e cooperação sem os quais este trabalho tornar-se-ia muito mais difícil.

Aos meus amigos e aos colegas da turma de 2002 da REDEMAT pela convivência fraterna que tornou mais leve o trabalho realizado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. E, a Deus por tudo.

RESUMO

O grau de sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos tem grande influências no comportamento destas ligas, quando submetidas a ambientes que causam o ataque intergranular e a corrosão sob tensão. Estes são dois mecanismos de degradação muito importantes quando estes materiais são usados em centrais núcleo-elétricas. A avaliação de técnicas eletroquímicas e de metalografia quantitativa, para a quantificação desta variável, foi realizada por intermédio de resultados de ensaios em materiais de diferentes graus de sensitização, provocados por tratamentos térmicos de curta duração (entre 1 e 60 minutos) em um aço AISI 304, em temperatura (675 °C) onde a cinética de precipitação dos carbonetos é mais rápida. As técnicas de quantificação avaliadas foram: duas técnicas de reativação eletroquímica e a aplicação de um programa analisador de microestruturas para a descrição quantitativa dos diferentes estados do material. A amplitude da faixa de valores obtidos para os diferentes estados de sensitização, revelaram bom potencial de utilização das três técnicas utilizadas para esta quantificação. Entretanto, a relação linear, que se poderia esperar entre indicadores coerentes de uma mesma quantidade, não foi constatada. Isto pode ser atribuído a ausência de medidas que atribuam valores absolutos aos estados de sensitização resultantes dos tratamentos térmicos, que não permitiu que se fizesse corresponder aos diferentes valores resultantes dos ensaios, um grau de sensitização específico, bem como, a escolha do parâmetro percentagem de área para descrever estes estados, quando da aplicação da metalografia quantitativa as estruturas resultantes do ensaio ao ácido oxálico.

ABSTRACT

The degree of sensitization of the austenitic stainless steels has great influence in the behavior of these alloys when they are submitted to environments which cause the intergranular attack and stress corrosion cracking. These are two mechanisms of degradation very important when these materials are used in nuclear power plant. The evaluation of electrochemical and quantitative metallography techniques to measure this variable was accomplished through intermediate of results of tests in materials of different degree of sensitization provoked by heat treatment of brief duration in temperature (675°C) where a kinetic of carbide precipitation is more quick. The quantification technique used were: two: electrochemical reactivation and the application of a analyzer software of microstructures to describe the different condition of the material. The wide range of values obtained for the different degree of sensitization, revealed a good potential of utilization of the three techniques for this quantification. However, the linear relation, that one could be to expect among coherent indicators of the same quantity, was not founded. This can be attached to inexistence of measurements that attached absolute values to the degree of sensitization that result of the heat treatment, what didn't permit that to each value obtained by the tests was related a specific degree of sensitization, and also, to the parameter % of area to describe this states, when applied the quantitative metallography to the structure revealed by the oxalic acid test.

INDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	3
3. OBJETIVOS	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1 - REATORES A ÁGUA PRESSURIZADA	5
4.1.1 - <i>Reatores PWR - Conceitos básicos.....</i>	<i>5</i>
4.1.2 - <i>Mecanismos de degradação de componentes de reatores PWR.....</i>	<i>6</i>
4.1.3 - <i>A química da água dos reatores PWR.....</i>	<i>9</i>
4.2 - FUNDAMENTOS DE CORROSÃO	10
4.2.1 - <i>Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão.....</i>	<i>10</i>
4.2.2 - <i>Corrosão Intergranular.....</i>	<i>12</i>
4.2.3 - <i>Corrosão Sob Tensão</i>	<i>13</i>
4.3 - CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS	16
4.3.1 - <i>Passivação de aços inoxidáveis.....</i>	<i>17</i>
4.3.2 - <i>Medida da passividade.....</i>	<i>20</i>
4.4 - ESTRUTURA METALÚRGICA E PASSIVIDADE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	22
4.4.1 - <i>Composição química</i>	<i>22</i>
4.4.2 - <i>Microestrutura.....</i>	<i>24</i>
4.5 - CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS EM REATORES PWR	25
4.5.1 - <i>Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	<i>26</i>
4.5.2 - <i>Cinética da Sensitização.....</i>	<i>29</i>
4.5.3 - <i>Sensitização de aços inoxidáveis na soldagem.....</i>	<i>31</i>
4.6 - CORROSÃO INTERGRANULAR DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	33
4.6.1 - <i>Ensaio de susceptibilidade a corrosão intergranular.....</i>	<i>34</i>
4.6.2 - <i>Quantificação da sensitização por metalografia quantitativa.....</i>	<i>35</i>

4.6.3 -	<i>O Programa Quantikov</i>	37
4.6.4 -	<i>Reativação potenciodinâmica</i>	38
4.6.5 -	<i>Quantificação eletroquímica da sensibilização</i>	40
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1 -	TRATAMENTO TÉRMICO	43
5.2 -	TÉCNICAS METALOGRÁFICAS	45
5.3 -	ENSAIOS POR REATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA	47
5.3.1 -	<i>Reativação eletroquímica potenciodinâmica - Norma ASTM G-108-94</i>	48
5.3.2 -	<i>Reativação por duplo loop</i>	50
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
7.	CONCLUSÕES	71
8.	TRABALHOS FUTUROS	72
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Esquema de central nuclear PWR, com alguns dados operacionais típicos. .5	
Figura 4.2 - Participação de geradores de vapor no tempo de indisponibilidade de centrais nucleares [Shah,1993]......8	
Figura 4.3 - Representação esquemática de curvas de polarização típicas, destacando a maneira de encontrar a densidade de corrente de corrosão, a partir da inclinação utilizando-se a equação de Tafel[Princeton Applied Research, 1982]12	
Figura 4.4 - Modelo de quebra de passivação por íons cloretos [Okamoto and Shibata, 1978]......19	
Figura 4.5 - Representação esquemática das variáveis metalúrgicas que afetam a passividade dos aços inoxidáveis [Sedriks, 1986]......20	
Figura 4.6 - Curva de polarização típica para sistemas materiais/meios que apresentam passivação [Greene, 1969]......21	
Figura 4.7 - Representação esquemática da influência dos principais elementos de liga em uma curva de polarização dos aços inoxidáveis [Sedriks, 1986].22	
Figura 4.8 - Perfil de concentração de Cr em relação ao contorno de grão numa amostra de aço AISI 316 sensitizada [Matula, 2001].27	
Figura 4.9 - Influência do teor de carbono na cinética de sensitização de aços de alta pureza com composição típica dos AISI 304 em diferentes temperaturas. Evidencia-se na figura que quanto maior o teor de carbono mais rápido é o processo de sensitização [Briant, 1982].30	
Figura 4.10 - Tempo de permanência da ZTA entre 500 e 800°C numa soldagem TIG pulsado mecanizado com dois tipos de juntas [Fricke, 2001].32	
Figura 4.11 - Aspectos de estruturas com diferentes graus de sensitização. a) estrutura em degraus, b) mista c) sensitizada, em valas. [ASTM 262 - 93].....36	

Figura 4.12 - Gráfico esquemático simulando curvas de reativação em material sensitizada e solubilizado [ASTM G 108 - 94].	39
Figura 4.13 - Gráfico esquemático do resultado do ensaio de reativação por duplo "loop" [Majidi, 1984].	41
Figura 5.1 - Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 utilizado neste trabalho. Ataque ao ácido oxálico a 10% (400X).	43
Figura 5.2 - Rampa de resfriamento no tratamento térmico.	44
Figura 5.3 - Rampa de aquecimento no tratamento térmico.	44
Figura 5.4 - Amostras embutidas em bakelite, com fios de cobre esmaltado soldados para contato elétrico para os ensaios metalográficos e eletroquímicos.	45
Figura 5.5 - Micrografia da amostra tratada por 10 minutos a 675°C; ataque: ácido oxálico 10%; estrutura mista com alguns carbonetos precipitados. 400X.	46
Figura 5.6 - Imagem em negativo da microestrutura mostrada na Figura 5.5. O programa Quantikov quantifica os parâmetros estruturais escolhidos a partir de imagens modificadas deste tipo.	47
Figura 5.7 - Microestruturas trabalhadas pelo programa Quantikov para medida do tamanho de grão das amostras aço AISI; 304; ataque eletrolítico ao ácido oxálico a 10%; aumento: 400X.	49
Figura 6.1 - Microestruturas resultantes do tratamento térmico à temperatura de 675°C, reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10% e suas imagens trabalhadas para quantificação pelo analisador Quantikov apresentadas em ordem crescente de tempo de tratamento (a/b = 1min, c/d = 2min, e/f = 3min, g/h = 5min, i/j = 10min, k/l = 15min, m/n = 20min, o/p = 30min, q/r = 60min, e s/t = sem tratamento), 400X.	55

Figura 6.2 - Folha de resultados do programa Quantikov com os diversos parâmetros microestruturais por ele fornecido.....	56
Figura 6.3 - Fração da área total das microestruturas descromizadas, em aço AISI 304, tratado a 675°C, em tempos variados, reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10%, em função do tempo de tratamento térmico.....	57
Figura 6.4 - Microestruturas revelando áreas empobrecidas em cromo conforme revelado no ensaio de reativação eletroquímica; ordem crescente de tempo de tratamento térmico (a =1 min, b = 2 min, c = 3 min, d = 5 min, e = 10 min, f = 15 min, g = 20 min, h = 30m in, i = 60 min, j = solubilizada).....	60
Figura 6.5 - Área relativa de regiões empobrecidas em cromo conforme revelado pelo ensaio de reativação eletroquímica. O crescimento da área empobrecida não parece ter sido concluído.	61
Figura 6.6 - Picos de reativação para as amostras que sofreram tratamentos térmicos com tempos diferentes (a=1min, b=10min, c=60min). As correntes geradas nos picos de reativação têm diferenças de uma ordem de grandeza, de acordo com seu grau de sensitização, respectivamente 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} A.	63
Figura 6.7 – Relação entre tempo de tratamento térmico e carga elétrica gerada durante o processo de reativação em amostras de aço AISI 304 tratadas a 675°C.	64
Figura 6.8 - Picos de passivação e reativação para amostras tratadas por 1, 10 e 60 min. Os picos maiores, resultantes do processo de passivação das amostras são da mesma ordem de grandeza para todas elas. Os picos de reativação eletroquímica apresentam valores que variam de aproximadamente 10^{-4} para tempo = 1 min para 10^{-2} para tempo = 60 minutos.....	66
Figura 6.9 - Reativação por duplo loop; relação I_r/I_a (corrente máxima na reativação/corrente máxima na ativação) para diferentes graus de sensitização.....	67

Figura 6.10 - Relação entre a porcentagem da área ocupada por carbonetos conforme revelado pelo ataque ao ácido oxálico em amostras de aço inoxidável 304 obtidas pelo método Quantikov e a relação I_r/I_a obtidas pelo método eletroquímico do duplo "loop".	68
Figura 6.11 - Relação entre os resultados obtidos pelos métodos do ataque ao ácido oxálico e reativação eletroquímica conforme norma ASTM G 108 - 94.	69
Figura 6.12 - Relação entre os valores da corrente de reativação corrente de ativação para o método do duplo "loop" e área empobrecida em cromo revelada pelo método do reativação eletroquímica.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 - Mecanismos de degradação de componentes de centrais nucleares.	6
Tabela 4-2 - Combinação materiais-meios susceptíveis a corrosão sob tensão	14
Tabela 5-1 - Composição química do aço inoxidável tipo AISI 304 (% peso).....	42
Tabela 5-2 - Propriedades a tração do aço inoxidável AISI 304.....	42
Tabela 6-1 - Fração da área ocupada por carbonetos em amostras de aço AISI 304 tratadas termicamente a 675° por diferentes tempos. Estruturas reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10%.	57
Tabela 6-2 – Fração de área empobrecida em cromo nos contornos de grão de aço tipo AISI 304 tratado termicamente a 675°C por tempos diferentes. Estruturas reveladas pelo ensaio de reativação eletroquímica.....	60
Tabela 6-3 - Valores da densidade carga elétrica por área de contorno de grão m função do tempo de tratamento térmico a 675°C de aço AISI 304.....	64
Tabela 6-4 - Valores médios de densidade de carga elétrica no ensaio de reativação resultantes do estudo de reprodutibilidade	65
Tabela 6-5 - Valores da razão I_f/I_a (corrente máxima na reativação/corrente máxima na passivação) em função do tempo de tratamento para amostras de aço AISI 304 tratadas termicamente a 675°C.....	67
Tabela 6-6 - Resumo de resultados dos diversos ensaios de quantificação do estado de sensitização do aço inoxidável AISI 304.....	68

LISTA DE NOTAÇÕES

σ	Fase metálica presente nos aços inoxidáveis
χ	Composto intermetálico presente nos aços inoxidáveis
σ_{esc}	Limite de escoamento
σ_{res}	Limite de resistência
AISI	<i>American Iron and Steels Institute</i>
A_s	Área da amostra no teste de reativação
ASME	<i>American Society for Mechanical Engineering</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Cr^{eff}	Valor equivalente do teor de cromo representado pela sua atividade. A contribuição de outros elementos nesta atividade é considerada.
CST	Corrosão sob tensão
<i>Duplo Loop</i>	Método de ensaio eletroquímico para medida do grau de sensitização
e	Base do logaritmo neperiano
EC2	Serviço de Integridade Estrutural
EPRI	<i>Electro Power Research Institute</i>
G	Tamanho de grão ASTM
I_a	Densidade de corrente máxima na passivação

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
I_r	Densidade de corrente máxima na reativação
KSCN	Tiocianato de potássio
P_a	Carga por unidade de área de contorno de grão
PWR	Reatores a água pressurizada
Q	Densidade de carga no pico de reativação
Quantikov	Programa para análise microestrutural
TIG	<i>Tungsten inert gas</i> . Um processo de soldagem.
USP	Universidade de São Paulo
ZTA	Zona termicamente afetada em processos de soldagem.

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos têm boa resistência à corrosão além de boas características mecânicas, sendo utilizados em diversos campos, desde câmaras de alta pressão em indústrias químicas e nucleares, até utensílios domésticos de utilização corriqueira. Sua resistência à corrosão deve-se à presença de um filme passivo muito estável e aderente à superfície do material. Este filme forma-se em ambientes aquosos e a estabilidade do mesmo nos vários meios determina a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

A composição destas ligas tem influência determinante no caráter inoxidável das mesmas. A concentração de cromo é o principal fator que afeta a estabilidade do filme, sendo que teores de níquel, manganês, molibdênio e nitrogênio também exercem influência na extensão do campo passivo. Os efeitos de cada um destes elementos são de natureza distintas. O cromo, o molibdênio, o nitrogênio e o níquel aumentam o potencial de pite. O cromo, o molibdênio e o níquel também diminuem a corrente no estado ativo sendo que o cromo e o níquel diminuem ainda a corrente na região de passividade [Sedricks, 1986]. O comportamento passivo manifesta-se a partir de um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo [Fontana, 1970], sendo que a estabilidade do filme aumenta com o teor deste elemento. Sob algumas condições específicas, estes filmes tornam-se instáveis e isto pode originar corrosão localizada.

A corrosão localizada nos aços inoxidáveis pode ser por pites, em frestas, intergranular e corrosão sob tensão. Destes tipos de corrosão localizada os dois primeiros, por pites e em frestas, são mais influenciados pelas condições ambientais locais [Danko, 1987]. Corrosão intergranular e corrosão sob tensão intergranular sofrem influência muito forte das características metalúrgicas do material [Sieradzki, 1987]. O aquecimento dos aços inoxidáveis austeníticos a temperaturas entre 450°C e 850°C [Berry, 1987] torna estes materiais sensíveis a corrosão intergranular devido a formação de carboneto de cromo ($M_{23}C_6$) nos contornos de grão [Joshi, 1972]. Este fenômeno é chamado sensitização e caracteriza-se por facilitar ataques localizados, que podem se constituir de trincas finas, cuja propagação pode causar sérias conseqüências à estabilidade das estruturas.

A monitoração apropriada do grau de sensitização destes materiais é portanto uma necessidade não só para a previsibilidade do seu comportamento em corrosão sendo ainda um parâmetro determinante da vida útil de componentes fabricados com estes materiais. O estado de sensitização pode ser avaliado por espectroscopia de raios-X, por observações metalográficas ou por técnicas eletroquímicas. Entre estas últimas, as chamadas de reativação potenciodinâmica, apresentam algumas vantagens relativas que devem ser salientadas: são não destrutivas, aplicáveis no campo e fornecem resultados quantitativos do grau de sensitização. As outras técnicas são destrutivas e/ou qualitativas.

Este trabalho propõe-se a testar o grau de discriminação de graus leves de sensitização de duas destas técnicas de reativação: uma já normalizada, [ASTM G 108-94] cuja principal limitação para a utilização em campo é a exigência de uma preparação superficial extremamente cuidadosa (polimento com pasta de diamante de 1 μm) e uma técnica proposta por Akashi et al. [Akashi, 1980] testada e aperfeiçoada por outros autores [Majidi, 1984] cuja principal característica é a tolerância quanto à preparação superficial que torna seu emprego no campo muito mais conveniente. Complementando o trabalho, empregou-se um programa com analisador de imagens "Quantikov" [Pinto, 1996] para quantificação de estruturas resultantes do ataque ao ácido oxálico. Este procedimento de ensaio descrito como Prática A, da norma [ASTM A 262-93], caracteriza-se por ser um ensaio qualitativo de aceitabilidade.

2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O ataque intergranular e a corrosão sob tensão são mecanismos importantes de degradação dos vasos de pressão, das tubulações de geradores de vapor e de pressurizadores de reatores nucleares refrigerados a água [Shah, 1993]. Nos aços AISI 304 estes dois processos são provocados pela sensitização microestrutural. As condições de operação de um reator a água pressurizada submetem estes materiais a uma temperatura máxima próxima a 320°C [Oldekop, 1974] não existindo portanto as condições necessárias para a sensitização em serviço. Como materiais sensitizados não são aceitos para a montagem dos circuitos termohidráulicos de reatores, resta uma provável causa para o aparecimento desta estrutura nos materiais utilizados em reatores, os processos de soldagem utilizados na montagem devem ser a fonte de tais problemas. Estas soldagens envolvem normalmente materiais espessos o que implica na utilização de processos de soldagem em passos múltiplos. Os ciclos térmicos dos processos de soldagem em passes múltiplos são difíceis de serem descritos. Uma descrição quantitativa da estrutura resultante nas zonas termicamente afetadas por estes processos é portanto uma variável importante e extremamente útil na análise de desempenho destes componentes. Medidas desta característica na pós-montagem são portanto um parâmetro de grande utilidade e devem ser determinadas.

Os graus de sensitização provocados pelos processos de soldagem correspondem a tratamentos térmicos de curtíssima duração. Como são estas as estruturas provavelmente presentes nos materiais que sofrem ataque intergranular ou corrosão sob tensão, a descrição quantitativa de uma microestrutura particular que simule estas características e sua confirmação por métodos alternativos deve ser buscada.

3. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho são:

- a produção de amostras de aço inoxidável AISI 304 com graus crescentes de sensitização, através de tratamentos térmicos de tempos curtos, em uma temperatura crítica (675°C), cujo resultado sejam estruturas similares às encontradas em zonas termicamente afetadas de cordão de solda;
- a caracterização quantitativa destes estados metalúrgicos através de técnicas eletroquímicas e de metalografia quantitativa;
- a comparação dos resultados das técnicas utilizadas para a avaliação do grau de sensitização.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma breve revisão sobre temas que serão tratados neste trabalho.

4.1 - Reatores a Água Pressurizada

Reatores a água pressurizada constituem-se na maioria dos reatores em operação no mundo para a produção de energia elétrica de origem nuclear. As características principais destas instalações serão resumidas no tópico seguinte.

4.1.1 - Reatores PWR - Conceitos básicos

Reatores a água pressurizada são, juntamente com os reatores a água leve fervente, a base para o aproveitamento econômico da energia nuclear em centrais elétricas. No Brasil as duas centrais nucleares em operação, Angra I e II, são do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), ou seja reatores a água pressurizada. A estrutura básica de uma central nuclear com reator a água pressurizada é ilustrada na Figura 4.1.

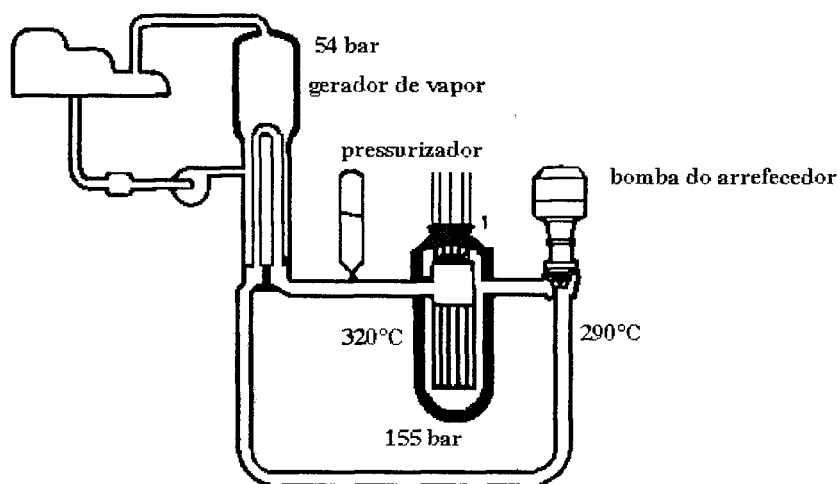


Figura 4.1 - Esquema de central nuclear PWR, com alguns dados operacionais típicos.

As unidades PWR compreendem basicamente um vaso de pressão, onde se localiza o núcleo e acontece a transformação da energia nuclear em calor, os geradores de vapor e os pressurizadores, que constituem a parte nuclear das centrais. Estes componentes são

ligados por tubulações, dispõem de bombas para a circulação forçada da água e formam dois circuitos: o primário e o secundário. O primário é um circuito fechado em que a água aquecida pela reação nuclear que se processa dentro de varetas estanques localizadas no vaso de pressão circula entre este e o gerador de vapor. Neste componente gera-se o vapor que vai movimentar as turbinas, também formando um circuito fechado, o secundário. Acoplado as turbinas ficam os geradores elétricos.

Aços inoxidáveis austeníticos e ligas a base de níquel são amplamente usados nestes reatores. Tubos, válvulas, bombas, revestimento do vaso de pressão, estruturas de suporte e trocadores de calor, todos componentes do circuito primário são construídos com estes materiais [Herbsleb, 1980].

4.1.2 - Mecanismos de degradação de componentes de reatores PWR

Durante a vida útil de uma central nuclear (aproximadamente 40 anos), estes componentes são submetidos a situações operacionais que causam sua degradação. A cada componente correspondem mecanismos de degradação específicos como mostrado na Tabela 4-1 [Shah, 1993].

Tabela 4-1 - Mecanismos de degradação de componentes de centrais nucleares [Shah, 1993].

COMPONENTE	MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO
Vaso de pressão	Fragilização por irradiação. Fadiga ambiental. Trincamento por fadiga. Corrosão sob tensão. Corrosão por ácido bórico.
Tubulação do circuito primário	Fadiga de baixo ciclo. Fragilização térmica.
Bocais e linhas de pulverização	Fadiga térmica de alto e baixo ciclo. Fadiga mecânica de alto ciclo.
Bocais de injeção de segurança	Fadiga térmica de alto e baixo ciclo. Fadiga mecânica de alto ciclo.
Geradores de vapor	Corrosão sob tensão. Ataque intergranular. Fadiga de baixo ciclo. Corrosão fadiga. Pites. Erosão.

Como mostrado anteriormente, os mecanismos de degradação pertencem basicamente a dois grupos: os com causas mecânicas e aqueles provocados por corrosão. As causas mecânicas (fadiga térmica e mecânica de alto e baixo ciclo, e fragilização por irradiação ou térmica) são as principais responsáveis por problemas em vasos de pressão e demais componentes do circuito primário.

Geradores de vapor são componentes particularmente sujeitos a processos de degradação. Estima-se que aproximadamente 25% das paradas não programadas de reatores PWR têm como causa defeitos em geradores de vapor [Danko, 1987]. Nos reatores PWR, os geradores de vapor são grandes trocadores de calor que usam o calor gerado no núcleo onde é conduzido pelo circuito primário para produzir vapor no lado secundário. Uma central nuclear típica tem de dois a quatro destes componentes por reator. Constitui-se numa caldeira cuja água é aquecida por um conjunto de alguns milhares de tubos trocadores de calor. A água do circuito primário passa por estes tubos produzindo vapor no lado secundário e retornando ao núcleo. Esta concepção confina ao circuito primário a radioatividade dos nêutrons ativados e dos produtos de fissão oriundos de elementos combustível danificados, nas condições de normalidade operacional. Como a pressão no circuito primário é maior que no secundário, qualquer defeito nos tubos trocadores de calor implica em fuga de material do primário para o secundário, sendo que o rompimento dos tubos pode levar a liberação de radioatividade para o meio ambiente através das válvulas de alívio do circuito secundário. Baseados nas propriedades mecânicas e térmicas necessárias, o material mais recomendado pareceu ser os aços inoxidáveis austeníticos sendo que as primeiras centrais nucleares foram construídas com os tubos dos geradores de vapor de aços do tipo AISI 304, 316 e 347 [Berger, 1981]. Diversos problemas operacionais originados por corrosão sob tensão levou a troca destes aços por outras ligas austeníticas, especialmente Inconel 600 e Inconel 690. Mesmo assim, corrosão sob tensão intergranular destas ligas ainda se manifesta, tanto originada no circuito primário quanto no secundário [Garud, 1986]. Existe consenso generalizado que não há um fator causativo único para este fenômeno, mas sim uma combinação de condições ambientais, do material e das variáveis de carregamento que podem causar corrosão intergranular nestes componentes.

A Figura 4.2 mostra a participação dos geradores de vapor no tempo total de indisponibilidade de centrais nucleares.

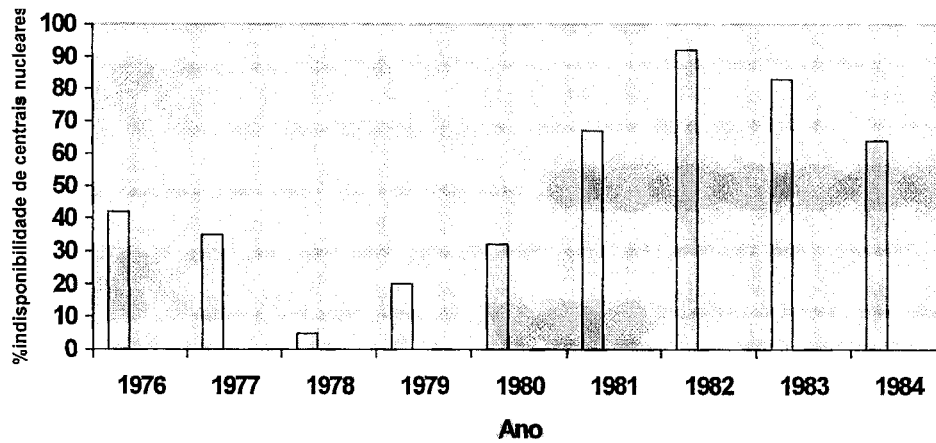


Figura 4.2 - Participação de geradores de vapor no tempo de indisponibilidade de centrais nucleares [Shah,1993].

Geradores de vapor sofrem desgastes induzidos mecanicamente (estratificação térmica, vibração excessiva, erosão) bem como danos devido a corrosão (ataque intergranular, corrosão sob tensão e pites nas superfícies externas dos tubos e corrosão sob tensão nas superfícies internas). Problemas deste tipo causam paradas não programadas nas centrais e os reparos têm custo elevado. Geradores de vapor já foram trocados após 10 a 12 anos de uso, o que é considerado um tempo muito curto para uma expectativa de vida de 40 anos de uma central nuclear.

Dados históricos mostram que praticamente nenhuma central nuclear opera por mais que 5 anos sem apresentar falhas nos geradores de vapor. As principais causas destas falhas são devidos aos vários tipos de corrosão localizada (pite, corrosão sob tensão, corrosão intergranular) sendo as duas últimas responsáveis por mais de 80% destes problemas [Danko, 1987]. Corrosão intergranular e corrosão sob tensão são fenômenos que se caracterizam por sofrerem influência da estrutura metalúrgica do material, do ambiente em que este material está e das tensões a que ele se acha submetido. A corrosão intergranular nos aços austeníticos, por exemplo, requer que o material apresente uma estrutura sensibilizada e esta mesma estrutura facilita a nucleação de trincas que se propagam por corrosão sob tensão [Clarck, 1973; Kim, 2002]. O grau de sensibilização dos materiais, as variáveis químicas do meio e as tensões constituem portanto variáveis relevantes para a avaliação do comportamento operacional destes componentes. As tensões de projeto a que se acham submetidos estes componentes são regidas por códigos próprios, por exemplo, *ASME - Boiler and Pressure Vessel Code*,

que garantem uma operação segura dentro das condições especificadas. Tensões residuais surgidas durante os processos de fabricação, incluindo as que envolvem soldas, não são facilmente controláveis podendo, algumas vezes apresentar valores superiores ao limite nominal de escoamento do material [EPRI, 1998]. Isto pode ser atribuído a possíveis encruamentos superficiais que aumentam o limite de escoamento do material. As variáveis químicas da água do circuito primário e secundário e a estrutura metalúrgica dos materiais também apresentam dificuldades no que diz respeito a um controle efetivo que impeça o aparecimento de condições que levem à degradação dos materiais. Apesar do rigoroso controle da química da água destes circuitos, sabe-se que não é possível garantir a inexistência plena de cloretos (elemento particularmente agressivo) em ambientes aquosos. Situações especiais, tais como geometria irregular de partes diversas incluindo recantos e/ou frestas, podem dificultar a circulação do meio refrigerante, criando, por intermédio da evaporação, ambientes algumas vezes bastante agressivos [Copson, 1968]. Do mesmo modo apesar das rigorosas exigências das especificações dos materiais, algumas estruturas metalúrgicas não são desejáveis, tais como a sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos e das ligas de níquel, que acabam por se fazer presente nos componentes após as várias etapas de montagem. São estas situações especiais as principais causas da degradação de estruturas.

4.1.3 - A química da água dos reatores PWR

Na água dos circuitos primário e secundário são adicionados certos produtos cada um com um objetivo específico, o que estabelece alguns parâmetros de fundamental importância para o comportamento dos materiais. Dentre estes, no circuito primário com relação a corrosão sob tensão e a corrosão intergranular, o parâmetro principal é a concentração de hidrogênio. Gás hidrogênio é adicionado numa concentração típica entre 2 e 4 ppm, para assegurar que produtos da decomposição radiolítica da água sejam neutralizados rapidamente por eficientes reações moléculas-íons e moléculas-radicais. Como consequência desta adição, os potenciais de corrosão dos materiais ficam próximos ao potencial redox do hidrogênio. Outros elementos que compõem a água deste circuito são o ácido bórico, um agente moderador que ajuda a controlar a reação nuclear e hidróxido de lítio usado para controlar o pH do sistema que é de $\approx 7,0$ a $7,2$ a 300°C [Scott, 2000].

Na água do circuito secundário, os aditivos têm como função garantir primordialmente uma taxa de corrosão mais baixa possível, principalmente nos materiais não inoxidáveis do circuito de alimentação evitando a chegada de produtos de corrosão nas superfícies trocadoras de calor. Estes objetivos são atingidos com a manutenção de um pH alcalino (≈ 10), obtido com a adição de amônia ou aminas orgânicas que reduzem o oxigênio a níveis mínimos. O hidrogênio proveniente das reações de corrosão generalizada e de outras fontes, por exemplo, decomposição térmica do N_2H_4 , misturam-se ao vapor e são liberados junto com outros gases no condensador. Assim o potencial de corrosão do lado secundário é mais positivo que no lado primário num valor de aproximadamente 200 mV. Neste circuito os principais problemas de corrosão localizadas são devido a impurezas que se depositam em frestas fechadas e superaquecidas dos tubos do gerador de vapor.

4.2 - Fundamentos de Corrosão

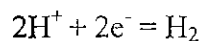
Corrosão constitui-se num dos mais importantes processos de degradação dos materiais e causa enormes problemas tanto técnicos quanto econômicos. A compreensão dos seus fundamentos é uma poderosa ferramenta para o combate objetivo e a solução destes problemas.

4.2.1 - Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão

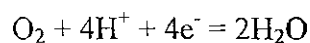
Embora corrosão de materiais metálicos constitua-se num processo complexo, as reações fundamentais podem ser explicadas com princípios químicos elementares. Os processos corrosivos podem ser agrupados em três categorias gerais; corrosão em ácidos, corrosão em soluções alcalinas ou neutras, e corrosão em situações mais específicas e particulares. As características comuns a cada um destes grupos são associadas à reação de redução necessariamente complementar à reação de oxidação do metal. As reações de redução associadas a cada meio citado são:

Meios ácidos:

Liberação de hidrogênio:



Redução do oxigênio:



Meios Neutros ou Alcalinos:



Outras Condições:



A característica particular presente em todas estas reações é a troca de elétrons que caracteriza uma reação eletroquímica. Corrosão é, portanto, um fenômeno basicamente eletroquímico. Reações de oxidação implicam um aumento da valência do material ou liberação de elétrons enquanto reações de redução consomem os elétrons gerados diminuindo a valência do elemento envolvido. Nestes processos as reações de oxidação são chamadas anódicas e as de redução são chamadas catódicas.

A reação anódica é sempre a oxidação do metal, genericamente ($M = M^{n+} + ne^-$) que deve necessariamente ser complementada por uma das reações acima citadas, que consomem os elétrons produzidos na dissolução do metal. Associado a estes processos, existe um potencial eletroquímico que tem relação com a energia liberada pela dissolução do metal.

A todo sistema metal/meio corrosivo corresponde um valor de potencial eletroquímico específico e particular. Este valor pode ser medido submetendo-se o metal e um eletrodo de referência a um meio e registrando-se a voltagem que se desenvolve entre eletrodo e metal em condição de estabilidade. Interferências externas que promovam variação deste valor podem retardar ou acelerar a reação. A aplicação de potenciais externos (sobrevoltagem) que provocam o desequilíbrio eletroquímico do sistema e a medição das modificações resultantes constituem a base para uma grande gama de ensaios, conhecidos genericamente como ensaios de polarização. Ensaios de polarização permitem medidas de taxas de corrosão para sistemas metal/meio de maneira relativamente confiável e em tempos normalmente curtos quando comparados a outras categorias de ensaios de corrosão. Geralmente à aplicação de potenciais crescentes

corresponde um aumento na taxa de dissolução do metal (corrosão) implicando num aumento da corrente elétrica constituída pelos elétrons liberados na dissolução do metal.

O registro sistematizado destas variações permite inferir-se o valor da densidade de corrente de corrosão e conseqüentemente a taxa de corrosão do material naquele meio. A Figura 4.3 mostra um exemplo de um ensaio para um sistema metal/meio que apresenta um comportamento normal de dissolução.

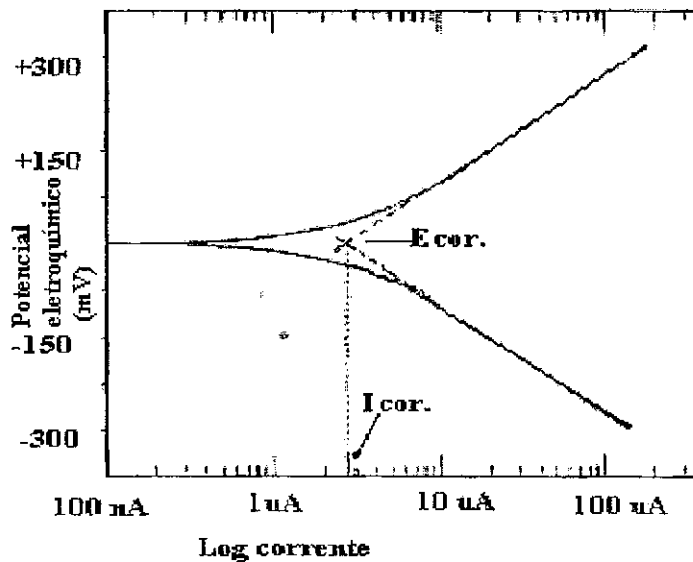


Figura 4.3 - Representação esquemática de curvas de polarização típicas, destacando a maneira de encontrar a densidade de corrente de corrosão, a partir da inclinação utilizando-se a equação de Tafel [Princeton Applied Research, 1982].

No entanto, alguns materiais não apresentam esta relação crescente entre potencial eletroquímico e corrente. Para certos sistemas material/meio, após um aumento inicial da densidade de corrente de corrosão (etapa de ativação) acontece uma queda significativa deste valor, chegando a valores da ordem de 1 a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, com o aumento do potencial. Este fenômeno é conhecido como passivação, e é particularmente utilizado com grandes benefícios em várias situações práticas.

4.2.2 - Corrosão Intergranular

Corrosão ou ataque intergranular é a dissolução seletiva de contornos de grão ou regiões adjacentes sem que o grão como um todo sofra dissolução apreciável. A característica mais danosa que este tipo de corrosão tem para as estruturas metálicas é o fato de que

elas se propagam como trincas finas o que fragiliza o material sem que haja uma perda perceptível de material. Diversas ligas metálicas são susceptíveis a este tipo de ataque quando expostas a ambientes específicos. A principal causa da ocorrência deste fenômeno é que contornos de grão são locais favoráveis a precipitação e segregação, o que torna suas características físicas e químicas muito diferentes do restante do grão. A diferença de potencial eletroquímico entre as diferentes regiões constituídas por precipitados, impurezas e/ou partículas de segunda fase é a responsável por este fenômeno. Mecanismos específicos de interferência são particulares a cada sistema metal/meio.

Precipitados formados durante o aquecimento produzidos por processos de produção, fabricação ou montagem de ligas metálicas nucleiam e crescem preferencialmente nos contornos de grão. Quando estes precipitados são ricos em elementos de liga a vizinhança destes precipitados torna-se empobrecida deste elemento. Se tais elementos garantem alguma característica particular, como por exemplo teor de cromo em relação a corrosão nos aços inoxidáveis, regiões adjacentes ao contorno tornam-se empobrecidas destes elementos causando uma mudança estrutural, que no exemplo citado é conhecida como sensitização, tornando os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos convencionais susceptíveis à corrosão intergranular.

Também impurezas segregadas nos contornos de grão podem promover o aparecimento de pares galvânicos com as regiões microestruturalmente distintas comportando-se como ânodo ou cátodo. Curvas de polarização para estas áreas distintas (região do contorno de grão/matriz) para um sistema metal/meio que apresente comportamento do tipo ativo/passivo apresentam como principal característica o fato da diferença de velocidade de corrosão do contorno e da matriz variarem com o potencial, sendo pequena nas regiões ativas e transpassivas e tendo um valor considerável na região passiva [Steigerwald, 1987]. Nesta região, superfícies metálicas sujeitas a um meio corrosivo sofrem uma dissolução seletiva caracterizando a corrosão intergranular.

4.2.3 - Corrosão Sob Tensão

Tensões de tração combinadas com ambientes agressivos constituem a causa de numerosas falhas em estruturas metálicas. A combinação entre tensões residuais e

aplicadas com ambientes corrosivos provocando o trincamento e, possivelmente, a fratura do material é conhecido como corrosão sob tensão (CST). Diversos materiais e ligas metálicas apresentam este fenômeno quando combinados com ambientes específicos. A exemplo da corrosão ou ataque intergranular a CST caracteriza-se pela nucleação e propagação de trincas (agudas) com pequena perda de massa do material. A Tabela 4-2 mostra alguns exemplos desta combinação de materiais-meios que podem levar a ocorrência da CST.

Tabela 4-2 - Combinação materiais-meios susceptíveis a corrosão sob tensão [Jones, 1995].

MATERIAL	AMBIENTE
Aços carbono	Nitratos quentes, hidróxidos, soluções de carbonato/bicarbonatos.
Aços de alta resistência	Eletrólitos aquosos, particularmente contendo H ₂ S.
Aços inoxidáveis austeníticos	Soluções de cloretos concentradas quentes, vapor contendo cloretos.
Ligas de alto níquel	Vapor de alta pureza.
Latão α	Soluções amoniacais.
Ligas de Alumínio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ .
Ligas de Titânio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , líquidos orgânicos, N ₂ O ₄ .
Ligas de magnésio	Soluções aquosas de Cl ⁻ .
Ligas de Zircônio	Soluções aquosas de Cl ⁻ , líquidos orgânicos, I ₂ a 350°C.

As tensões podem ser residuais ou de projeto, que quando combinadas podem atingir limites críticos levando a ocorrência da corrosão sob tensão. Com relação as estas tensões duas características gerais devem ser destacadas. A tensão deve ser trativa e pelo menos no ponto de nucleação da trinca ela deve ser maior que o limite de

escoamento do material provocando, portanto, deformações plásticas localizadas [Logan, 1969].

Os ambientes em que ocorre a CST apresentam normalmente condições corrosivas não tão agressivas. Na maioria dos casos a combinação metal/meio provoca a passivação do material que normalmente se dá pela formação de filmes inertes e aderentes à superfície do metal. As superfícies resultantes da propagação de trinca da corrosão sob tensão mostram evidências do processo corrosivo enquanto que o restante do material não apresenta qualquer indício de corrosão generalizada. Pode-se assim afirmar que a CST ocorre em materiais submetidos a condições em que, na inexistência de tensões o ambiente por si não causaria maiores danos ao material e que na ausência dos agentes corrosivos o estado de tensão não seria suficiente para provocar a fratura. Além disto pode-se ainda dizer que quando há corrosão generalizada não ocorre a CST.

Na sua origem as trincas, de CST, são microscópicas não apresentando em exames visuais evidências de sua presença. Quando se propagam, reduzem a seção do material podendo causar a ruptura por sobrecarga. As trincas deste processo são classificadas de acordo com suas características de propagação como trans ou inter granulares. Enquanto as transgranulares propagam-se através do interior do grão, as intergranulares acompanham preferencialmente os contornos de grão. Normalmente, existe uma predominância de uma destas maneiras de propagação numa determinada situação, embora esta característica não implique em que trincas primariamente inter cristalinas não propaguem-se pelo interior dos grãos ou que trincas trans cristalinas não se propaguem nos contornos. Numa determinada liga, o processo pode ser transgranular num meio e intergranular em outro ou ainda mudar sua característica em razão de mudanças de pH e/ou temperatura do meio.

Os mecanismos da corrosão sob tensão são uma combinação sinérgica entre aspectos mecânicos e eletroquímicos. No mecanismo conhecido como ruptura de filme, admite-se que as tensões causam ruptura da camada protetora expondo uma superfície que se torna anódica em relação ao restante da superfície passivada. Esta ruptura cria áreas vizinhas de caráter eletroquímico diferentes. A superfície recém exposta torna-se anódica em relação aquela que manteve o filme intacto. Como a diferença das áreas anódicas/catódicas é muito grande, a densidade de corrente é alta e a dissolução do

metal forma ranhuras cuja extremidade torna-se um concentrador de tensões. Com a propagação da trinca a superfície exposta da mesma sofre passivação formando uma área anódica muito próxima da superfície ativa o que acelera a reação de dissolução do metal. Com a propagação eletroquímica da trinca a concentração de tensão na extremidade é crescente até que seja armazenada uma quantidade suficiente de energia para promover o trincamento mecânico. Esta energia deve ser suficiente para deformar plasticamente o material e ainda criar as novas superfícies. Como o material deformado plasticamente torna-se cada vez mais resistente à fratura, a propagação mecânica torna-se inviável, tornando o processo de dissolução eletroquímico outra vez dominante. O processo torna-se assim auto catalítico provocando a propagação da trinca.

4.3 - Corrosão de Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro com um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo. Este é o elemento responsável pela resistência à corrosão, qualidade diferenciadora e principal responsável pela indicação destes materiais para suas diversificadas aplicações. Esta resistência à corrosão é garantida pela capacidade que têm estes materiais em tornarem-se passivos em uma grande gama de ambientes. A passividade acontece pela formação de uma camada de óxido/hidróxido de cromo muito fina e aderente a superfície da liga. Além do cromo estes materiais têm outros elementos de liga que ressaltam as suas propriedades em relação a corrosão ou melhoram sua resistência mecânica. Os principais elementos normalmente usados são: níquel, manganês, nitrogênio, molibdênio, vanádio, silício e tungstênio. Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a fase cristalina dominante na liga. Existem cinco classes principais que são: os austeníticos, os ferríticos, os duplex (contêm aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita), os martensíticos e os endurecidos por precipitação. Os elementos de liga determinam a fase dominante e as conseqüentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Algumas características importantes de cada uma destas categorias serão descritas a seguir, conforme [Jones, 1992].

1 - Aços Inoxidáveis Austeníticos. Estes materiais têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. A austenita é uma fase estável a altas temperaturas que é estabilizada pela adição de níquel, manganês e nitrogênio. Apesar de não apresentarem uma resistência mecânica elevada têm grande tenacidade à fratura e são usados numa grande

faixa de temperatura. Entre os inoxidáveis, são os mais consumidos em todo o mundo sendo conhecidos como aços da série 300.

2 - Aços Inoxidáveis Ferríticos. A ferrita é uma solução sólida de carbono no ferro- α , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Estes materiais podem ter uma maior resistência mecânica que os austeníticos, porém têm uma baixa tenacidade à fratura especialmente em temperaturas baixas.

3 - Aços Duplex. Estes aços têm teor de níquel menor que os austeníticos, sendo portanto, mais baratos. Possuem teor de carbono inferior a 0,03%, o que evita a precipitação de carbonetos. Para compensar a minimização do carbono, que é estabilizador da austenita, adiciona-se nitrogênio. Geralmente o teor dos elementos de liga e o tratamento térmico são escolhidos de modo a manter quantidades iguais das duas fases. A principal vantagem destes em relação aos austeníticos é uma maior resistência mecânica, maior resistência à CST e imunidade mais alta à sensitização.

4 - Aços Inoxidáveis Martensíticos. Estas ligas têm teores maiores de carbono, geralmente em torno de 0,5%, e baixo teor de níquel. São austeníticos em temperaturas altas sofrendo a transformação martensítica com resfriamento rápido. São muito resistentes, com baixa tenacidade à fratura e resistência à corrosão localizada inferior.

5 - Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação. São semelhantes aos aços da série 300 no que diz respeito ao teor de cromo e níquel. Além destes elementos eles contêm pequenas quantidades de cobre, alumínio ou titânio que podem formar compostos que precipitam com tratamentos térmicos adequados. Podem ser extremamente resistentes mantendo ainda boa resistência à corrosão.

4.3.1 - Passivação de aços inoxidáveis

Passividade é a mais espontânea forma de prevenção da corrosão uma vez que torna desnecessária todas as outras formas de controle, ou seja, a remoção de produtos de corrosão, os reparos por soldagem, a pintura ou recobrimento superficiais, a fixação de ânodos galvânicos ou a aplicação de corrente protetora. Tradicionalmente o uso desta característica como um meio de controle da corrosão tem sido considerado arriscado e caro [Sedriks, 1986]. A noção do risco deriva principalmente do fato que a quebra da

passividade resulta muitas vezes na ocorrência de severos ataques corrosivos localizados tais como; corrosão por pites, corrosão em frestas, corrosão intergranular e corrosão sob tensão, ataques cuja detecção é mais difícil, o que torna as falhas estruturais causadas por estes mecanismos muitas vezes catastróficas. A reputação de ser dispendiosa vem dos custos de produção relativamente altos representados pelos altos teores de elementos de liga e os cuidados na fabricação, elementos necessários para a obtenção da passividade. Passividade é definida como o estado da superfície metálica que se caracteriza por apresentar baixas taxas de corrosão em regiões de potenciais que são fortemente oxidantes para o metal [ASTM G 15 - 95]. Esta característica é resultado da formação de uma camada de filme superficial. Existem muitos modelos que procuram definir alguns parâmetros associados a este filme que o mantém intacto, permanecendo passivo o material ou que quebra esta camada levando a ataques localizados (pites, em frestas ou corrosão sob tensão). Nos aços inoxidáveis austeníticos usados em reatores nucleares um dos principais agentes de quebra deste filme são os íons cloretos. Um modelo que explica a quebra da passividade em soluções aquosas de cloretos é ilustrado na Figura 4.4.

Este modelo assume que o filme passivo é formado por óxido hidratado com uma estrutura gelatinosa (Figura 4-4-a). Quando a passividade se mantém, os íons metálicos produzidos pela dissolução anódica nas regiões desprotegidas formam um composto intermediário do tipo MOH^+ . Este íon é capturado pelas moléculas H_2O formando um filme gelatinoso (Figura 4-4-a') com a liberação de hidrogênio. Quando íons cloretos são introduzidos na solução eles substituem as moléculas da água com maior facilidade nas partes não protegidas do filme (Figura 4-4-b). A introdução destes íons nestas partes tem como resultado a formação de complexo metal cloreto solúvel que é removido do filme (Figura 4-4-b'). É esta reação que propicia a iniciação do ataque.

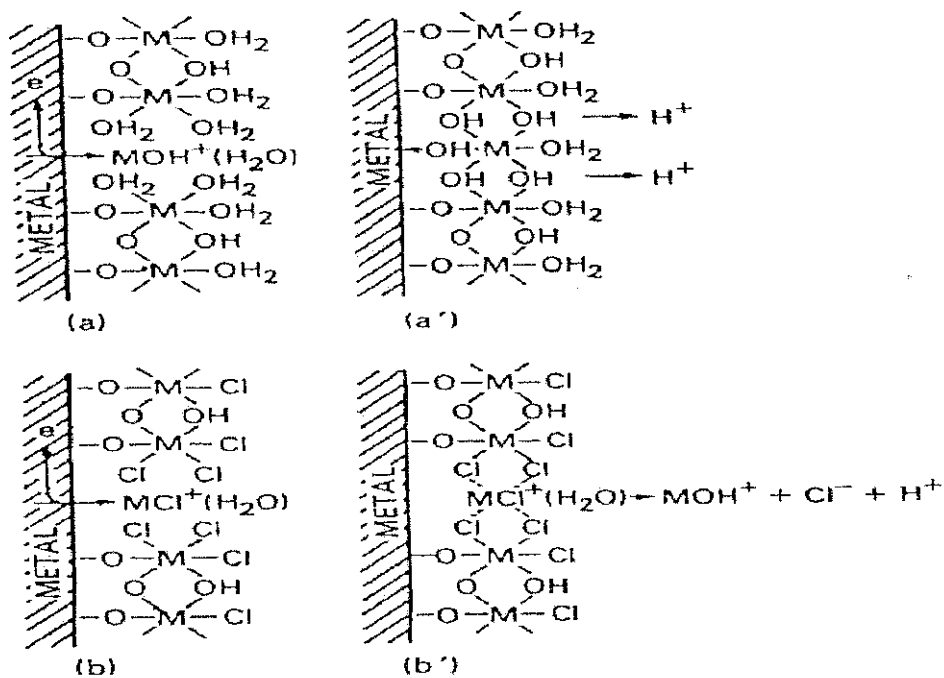


Figura 4.4 - Modelo de quebra de passivação por ions cloretos [Sedriks, 1986].

Qualquer que seja o modelo atômico que se aceite para a explicação do fenômeno da passividade ou sua quebra é importante que se leve em conta o fato de o chamado metal, superfície onde acontece a reação, é um ente heterogêneo. Isto implica em dizer que qualquer modelo para se aproximar do comportamento real deve levar em conta as variáveis metalúrgicas que estes materiais apresentam. Nos aços inoxidáveis produzidos comercialmente o substrato metálico é na verdade bastante complexo como pode-se ver esquematicamente na Figura 4-5.

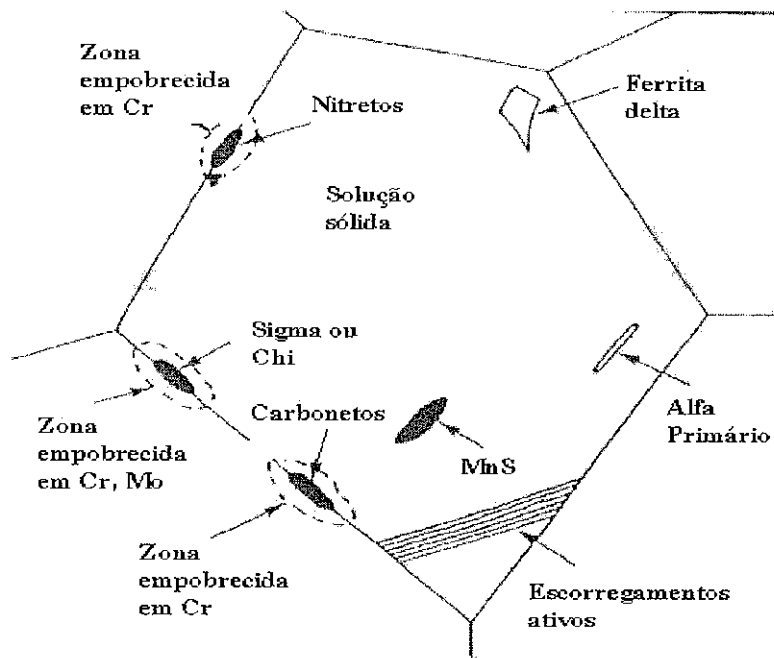


Figura 4.5 - Representação esquemática das variáveis metalúrgicas que afetam a passividade dos aços inoxidáveis
* [Sedriks, 1986].

Elementos de liga em solução sólida, segundas fases tais como σ e χ , sulfetos de manganês e carbonetos, além das regiões empobrecidas em cromo e molibdênio nas proximidades destes precipitados têm uma influência decisiva na manutenção ou quebra da passividade. Além destes aspectos metalúrgicos, em estruturas submetidas a tensões, os sistemas de escorregamento ativos, responsáveis pela deformação plástica, formam também um núcleo iniciador de quebra da passividade. Para trabalhar com esta série de fatores metalúrgicos e suas influências na passividade seria necessário idealmente medir a influência isolada de cada um deles para, num estágio posterior, desenvolver modelos que incorporassem tais efeitos. Para conseguir tal objetivo é necessário que a passividade e como medi-la sejam melhor definidas.

4.3.2 - Medida da passividade

Para estudar a influência dos vários fatores metalúrgicos neste fenômeno o usual é submeter estes aços a ensaios eletroquímicos em meios corrosivos em que estes estejam sujeitos a transição ativo/passivo e ao ataque por pites. As principais informações que estes ensaios propiciam são os potenciais eletroquímicos em que ocorre a transição ativo/passivo e em que começa o ataque por pite, a corrente máxima na região ativa e a corrente que predomina na região da passividade. A influência das diversas variáveis

metalúrgicas nestas grandezas são o objetivo e o resultado que se espera destes estudos. A Figura 4-6 apresenta uma curva polarização eletroquímica típica de um sistema metal/meio que apresenta o fenômeno da passividade.

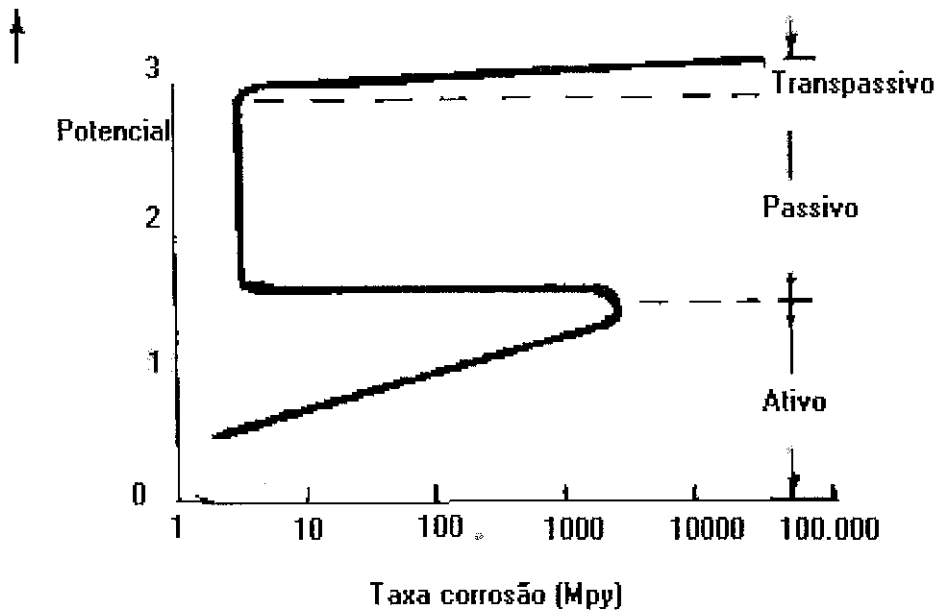


Figura 4.6 - Curva de polarização típica para sistemas materiais/meios que apresentam passivação [Greene, 1969].

De uma maneira geral gráficos de polarização de materiais que sofrem passivação caracterizam-se por apresentar três regiões distintas. Em potenciais eletroquímicos relativamente baixos, o material no seu estado ativo comporta-se como todos os demais; o aumento de potencial corresponde a um aumento na taxa de corrosão com um aumento correspondente da densidade de corrente. A partir de um determinado valor de potencial, acontece uma mudança de comportamento caracterizada por uma forte queda na densidade de corrente com o aumento do potencial. Este ponto representa o início do processo de passivação, onde a corrente de corrosão permanece praticamente constante e independente do potencial aplicado. A diferença de corrente entre estes dois estados é de algumas ordens de grandeza. Este comportamento é explicado pelo desenvolvimento de um filme que praticamente isola o material do meio agressivo. Nestas condições a taxa de corrosão é extremamente baixa. Na última região, onde ocorre grande evolução de oxigênio, que corresponde a altos potenciais eletroquímicos, o filme protetor se quebra expondo o metal ao meio corrosivo e promovendo um aumento na taxa de corrosão. Esta região é conhecida como de transpassividade.

4.4 - Estrutura Metalúrgica e Passividade dos Aços Inoxidáveis

Como mencionado em 4.3.1 o material tratado como metal nos vários modelos mecanísticos de passividade ou sua quebra, é na verdade uma combinação complexa de pequenas e grandes heterogeneidades representadas pelas várias fases presentes. Para que se entenda o fenômeno é necessário que se estude as diversas variáveis que tem seu papel neste processo. Assim, a composição, a natureza dos precipitados e fases presentes são primordiais para explicar a relação da estrutura com o meio agressivo. Na seqüência discutir-se-á brevemente a interação destas variáveis com os mecanismos de passividade.

4.4.1 - Composição química

Dentre as variáveis metalúrgicas que têm influência sobre o comportamento de aços inoxidáveis a mais importante é a sua composição química. A influência dos principais elementos de liga nos parâmetros que descrevem a passividade pode ser visualizada graficamente como exemplificado na Figura 4.7.

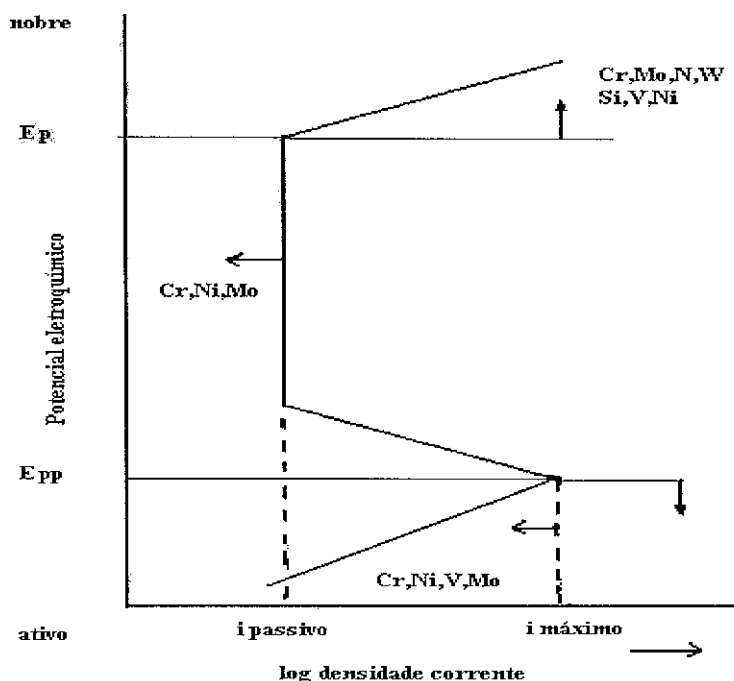


Figura 4.7 - Representação esquemática da influência dos principais elementos de liga em uma curva de polarização dos aços inoxidáveis [Sedriks, 1986].

Os mecanismos de atuação de cada um dos principais elementos de liga são peculiares

aos materiais e serão discutidos brevemente a seguir [Sedriks, 1986].

CROMO

Conforme já afirmado o comportamento passivo de aços inoxidáveis é derivado deste elemento. O potencial passivo do cromo puro pode ser de até 1,5 V em alguns meios. Este elemento move o potencial de passivação na direção ativa, eleva o potencial de início do ataque por pites expandindo conseqüentemente o intervalo de potencial passivo, reduzindo ainda a corrente passiva. Estes efeitos sofrem pequenas alterações dependendo do meio em que se dá o ataque.

MOLIBDÊNIO

Sabe-se que para um dado teor de cromo num aço inoxidável, a adição de molibdênio tem um efeito benéfico muito grande. Em termos dos parâmetros importantes o Mo aumenta o potencial de pite estendendo a região de potencial passivo. O mecanismo exato desta influência não é ainda totalmente conhecido sabendo-se apenas que abaixa ainda a cinética de crescimento de pites.

NITROGÊNIO

Para os aços sem molibdênio a adição de nitrogênio é benéfico para o desenvolvimento da passividade em soluções de ácido sulfúrico. Na presença do molibdênio este efeito é ainda mais notável. Este efeito combinado é usado no desenvolvimento de novas ligas.

MANGANÊS

Este elemento diminui o potencial de ataque por pites principalmente pela formação de sulfeto de manganês. O efeito combinado de nitrogênio/molibdênio anula esta influência maléfica.

NIQUEL

Nos teores em que este elemento aparece em aços inoxidáveis o efeito benéfico do níquel em termos de potencial de pites é limitado.

OUTROS

Vanádio e silício melhoram a resistência à corrosão localizada por pite sendo que altos teores de silício (até 4%) são usados em aços para aplicação em ambientes altamente oxidantes. Tungstênio também traz benefício pela extensão do intervalo de passividade e pela redução da densidade de corrente passiva. O cobre também é usado para melhorar a resistência dos aços inoxidáveis ao ácido sulfúrico.

4.4.2 - Microestrutura

A estrutura metalúrgica constitui uma variedade de variáveis que têm sua importância independentemente da composição, apesar das muitas interações sinérgicas entre composição/microestrutura. Entre estas variáveis as mais importantes são tamanho de grão, estrutura de deformação, segregação, precipitados e partículas de segunda fase [Hänninen, 1979]. O efeito do tamanho de grão no comportamento em corrosão é menor que seu efeito como modificador das propriedades mecânicas. A deformação plástica tem um efeito bastante similar ao do tamanho de grão uma vez que as dimensões dos empilhados de discordâncias nos contornos de grão têm aproximadamente uma correspondência linear com o tamanho médio de grão. O precipitados e partículas de segunda fase têm cada um suas características próprias e serão tratados individualmente.

CARBONETOS

Os principais carbonetos presentes nos diversos tipos de aços inoxidáveis são os de cromo, de nióbio e titânio. O comportamento eletroquímico de cada um destas fases em relação a uma determinada fase dominante é distinto. Com relação a estas fases estruturais, o mais importante fato é, na realidade, o empobrecimento de regiões vizinhas do elemento de liga formador de carbonetos.

FASES SIGMA E CHI

A fase σ e seu similar, o intermetálico χ , são fases ricas em cromo e molibdênio. Seu teor de cromo é de aproximadamente 45% [Zürn, 1977]. Como os teores de cromo destas fases são maiores que os da matriz ocorre, neste caso também, o empobrecimento em cromo da vizinhança o que pode provocar ataques localizados. Ressalta-se que estas fases apresentam uma cinética de precipitação extremamente lenta, geralmente, não ocorrendo em processos de uniões por soldagem.

SULFETOS

O principal sulfeto formado em aços inoxidáveis é o de manganês; uma forma de inclusões que cria condições de iniciação de pites. Esta é a principal influência deste constituinte microestrutural no comportamento em corrosão de aços inoxidáveis.

ALFA PRIMÁRIA e FERRITA DELTA

Nos aços inoxidáveis ferríticos a presença da fase α primária, e nos austeníticos a presença de ferrita δ reduzem o potencial de iniciação de pites diminuindo o intervalo de potenciais passivos.

Além das influências destes constituintes no comportamento em corrosão destas ligas, a existência de sistemas de escorregamento ativos em estruturas tensionadas na austenita são uma fonte de iniciação de processo de corrosão sob tensão.

4.5 - Corrosão de Aços Inoxidáveis Austeníticos em Reatores PWR

Os aços inoxidáveis austeníticos são muito usados em instalações industriais representando o principal material usado em vários ramos. Os tipos AISI 304 e 316 são mundialmente os mais utilizados, apesar da existência de cada vez maior variedade de ligas especificamente desenvolvidas para aplicações especiais. Os teores dos principais elementos de liga nestes aços são: cromo (13 – 25%), níquel (7 – 25%), manganês (1 - 10%) e silício (0,5 – 3%) [Hanninen, 1979]. Pelo alto teor de cromo, eles apresentam a melhor resistência à corrosão em relação aos de outras classes [Jones, 1995]. São muito usados na indústria química e em centrais nucleoeletricas.

Se submetidos a condições especiais, eles são suscetíveis a sofrer diversos processos corrosivos, a saber: corrosão generalizada, galvânica, por pites, em frestas, intergranular e corrosão sob tensão.

Um outro fenômeno que tem ainda grande relação com processos corrosivos é a fragilização ao hidrogênio, que consiste num processo de deterioração das propriedades mecânicas destes materiais devido a difusão deste elemento na rede cristalina seguida de precipitação de hidretos e/ou formação de hidrogênio molecular que criam tensões localizadas. Como alguns processos corrosivos envolvem a liberação do hidrogênio na

forma iônica, este torna-se disponível para se difundir na matriz metálica [Godard, 1977].

Corrosão generalizada só acontece quando estas ligas são submetidas a ambientes extremamente agressivos onde o filme perde sua estabilidade, como ácido sulfúrico a quente e cloreto de magnésio em ebulição condição esta em que, também ocorre trincamento por corrosão sob tensão A corrosão por pites acontece em descontinuidades do filme relacionados a defeitos estruturais tais como inclusões e/ou heterogeneidades química. Os principais agentes de ataque por pites são os halogenetos, sendo os cloretos os mais nocivos. Corrosão sob tensão e corrosão intergranular representam os principais processos de degradação destes materiais quando usados na indústria nuclear. A corrosão intergranular ocorre se a ‘microquímica’ de regiões da vizinhança de contornos de grão sofre alteração provenientes de tratamentos térmicos ou processos de soldagem. Este processo é chamado de sensitização e é um fenômeno muito importante nos componentes de centrais nucleoeletricas que sofrem corrosão intergranular e sob tensão.

4.5.1 - Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos

Quando aços inoxidáveis austeníticos são resfriados lentamente entre aproximadamente 850°C e 450°C podem tornar-se sensíveis a corrosão intergranular, provocada pelas diferenças físicas e químicas que se desenvolvem entre as regiões de contorno de grão e a matriz. Estas diferenças são consequência da precipitação de carbonetos nos contornos de grão, do empobrecimento em elementos de liga na matriz e da segregação de impurezas também na região dos contornos.

A precipitação de carbonetos pode ocorrer em diversos pontos da microestrutura sendo porém muito mais favorecida cineticamente nos contornos de grão e de macla em função da maior difusidade do carbono nestas regiões. A relação entre a temperatura crítica de precipitação de carbonetos e a de desenvolvimento da susceptibilidade a corrosão intergranular não é direta, ocorrendo uma defasagem entre faixa de temperatura da precipitação e faixa crítica de susceptibilidade.

Existem muitos modelos que procuram explicar como o processo de sensitização permite o desenvolvimento do ataque intergranular. Os mais importantes são: a teoria do empobrecimento da matriz em teor de cromo, o modelo de carbonetos nobres e o

modelo da segregação de solutos nos contornos de grão. O mais amplamente aceito é o do empobrecimento localizado da matriz em cromo, proposto por Straus [Straus, Schottky, Hinnuber, 1930] e por Bain e colaboradores em 1933 [Bain, Aborn, Rutherford, 1933], que explica várias observações experimentais já suficientemente provadas e cuja aceitação é ampla. Este modelo sugere que durante tratamentos térmicos no intervalo de temperatura crítico acontece a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Para o crescimento destes precipitados sempre existe carbono disponível devido a difusividade alta deste elemento na austenita. Como o cromo se difunde muito mais lentamente que o carbono ele é drenado de regiões vizinhas aos carbonetos, tornando-as empobrecidas neste elemento até o ponto de o teor ficar menor que $\cong 11\%$ e acontecer a perda da proteção contra a corrosão [Shaikh et alli., 2002]. Várias observações experimentais, tais como: a influência do teor de cromo e carbono no fenômeno, o papel do tratamento térmico e dos elementos estabilizadores de carbonetos no desenvolvimento de resistência ao processo de sensitização corroboram com este modelo [Hänninen, 1979], [Korostelev, 1996]. Além de todas estas evidências amplamente reconhecidas e comprovadas, microscopias eletrônicas de transmissão mostram a ocorrência do empobrecimento em cromo nas vizinhanças de contornos de grão de aços sensitizados. A Figura 4.8 apresenta resultados de uma destas observações.

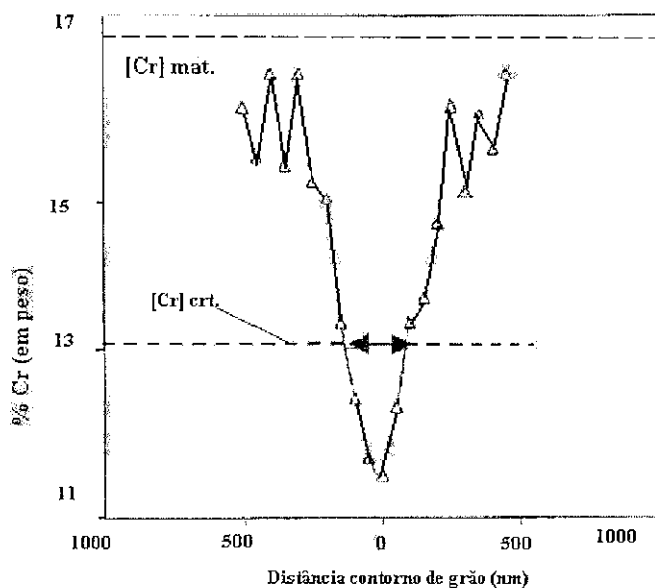


Figura 4.8 - Perfil de concentração de Cr em relação ao contorno de grão numa amostra de aço AISI 316 sensitizada [Matula, 2001].

Para a prevenção da sensitização devido a este empobrecimento, três classes de medidas são usualmente tomadas. Evitar a permanência do material no intervalo de temperatura crítica (450°-850°C), reduzir o teor de carbono e acrescentar ao aço elementos estabilizadores de carbonetos tais como titânio, nióbio, vanádio e cobalto. Estas duas últimas se utilizam do mesmo princípio ou seja tornar o carbono disponível para a formação do carboneto de cromo insuficiente e, conseqüentemente, evitando o empobrecimento da vizinhança deste elemento fundamental para a resistência à corrosão. Entretanto como cada uma destas ações corretivas exigem controles muito restritos, seja nos processos de fabricação seja nos de montagem, a sensitização continua sendo um grande problema para a indústria sendo, portanto, objeto de variadas pesquisas [Bennett, Pickering, 1988].

Alguns resultados experimentais não explicados adequadamente por esta teoria provocaram o aparecimento de teorias que propõem outros possíveis mecanismos como também responsáveis por este comportamento. A resistência à corrosão intergranular em alguns meios observada em aços com precipitados descontínuos e a baixa velocidade de ataque nos aços de alta pureza são algumas destas observações que, não sendo adequadamente explicadas pela teoria do empobrecimento, favorecem o modelo da segregação de solutos [Hänninen, 1979], [Ilyin, 1998]. Argumenta-se no primeiro caso (aços com precipitados descontínuos) que a precipitação dos carbonetos é acompanhada de difusão de átomos de impureza das regiões vizinhas para o contorno de grão, melhorando a resistência à corrosão intergranular. A maior resistência à corrosão de aços de alta pureza é uma evidência óbvia a favor do modelo da segregação de impurezas uma vez que a precipitação de carbonetos com conseqüente empobrecimento em cromo continua a ocorrer.

Nenhuma das teorias já desenvolvidas explica adequadamente resultados diferentes e até contraditórios o que leva a crer que existam diferentes mecanismos operando em situações distintas. Ensaio de polarização em diferentes meios também reforçam este enfoque. Potenciais correspondentes ao daquele produzido pela solução usada no ensaio de Strauss (cobre-sulfato de cobre-ácido sulfúrico), [ASTM A 262 – Prática E] são inteiramente compatíveis com a teoria do empobrecimento em cromo, enquanto que potenciais que correspondem aos dos meios altamente oxidantes como o usado no ensaio de Huei (ácido nítrico), [ASTM A 262 – Prática C] este fator empobrecimento

parece ter um efeito muito menor e a segregação de solutos parece ser mais importante [Hänninen, 1979].

Independente do modelo que melhor explique os mecanismos que tornam a sensitização um fenômeno indesejável, o fato primordial permanece sendo a tendência à corrosão intergranular que esta estrutura metalúrgica tem quando em contatos com certos meios corrosivos. Esta influência negativa faz com que a tendência a sensitização de aços inoxidáveis seja uma característica importante e por isto existem ensaios normalizados que detectam a susceptibilidade de aços inoxidáveis a sensitização. As características, as aplicações e limitações destes ensaios serão melhor vistos posteriormente.

4.5.2 - Cinética da Sensitização

Tanto trabalhos teóricos como experimentais comprovam que a causa primária da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos é o empobrecimento em cromo de regiões localizadas. Além desta constatação existem ainda evidências consideráveis que a sensitização, conforme é medida por ensaios específicos, não depende apenas dos teores de cromo e carbono, sendo função de outras variáveis que podem ser divididas em dois grupos. Num destes grupos estão aquelas variáveis que mudam a termodinâmica e/ou cinética da formação dos carbonetos nos contornos de grão. Entre estas pode-se citar o encruamento [Murr, 1990], a presença de martensita, o tamanho de grão, a adição de elementos que alteram de maneira significativa as atividades do cromo e do carbono na liga e ainda a adição de elementos que ao se segregarem nos contornos de grão retardam a nucleação dos carbonetos. Um segundo grupo incluem aquelas que mudam a susceptibilidade à corrosão sem a necessidade de mudanças microestruturais. Entre estas pode-se citar a dopagem de aços com fósforo que aumenta a resistência de aços inoxidáveis à corrosão em ambientes muito oxidantes [Briant, Mulford, Hall, 1982]. Todas estas causas tornam a previsão de ocorrência de sensitização muito difícil tornando a variabilidade entre corridas distintas de uma mesma liga muito grande. Isto implica num fator negativo nas aplicações industriais destas ligas por tornar incerto o real comportamento de cada material. Uma das causas mais exploradas deste comportamento é a composição que é exaustivamente estudada e sobre a qual existem algumas informações definitivas. Como a sensitização é consequência da formação de carbonetos, o teor de carbono tem papel fundamental na cinética do fenômeno. A

Figura 4.9 que apresenta o tempo de sensitização em função de teor de carbono para ligas Fe-Cr de alta pureza em três temperaturas 600, 650 e 700°C, sintetiza bem esta influência.

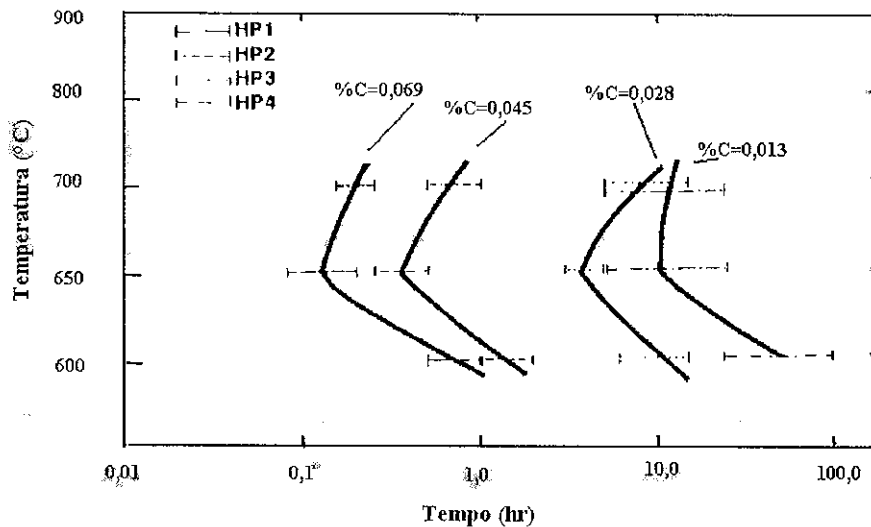


Figura 4.9 - Influência do teor de carbono na cinética de sensitização de aços de alta pureza com composição típica dos AISI 304 em diferentes temperaturas. Evidencia-se na figura que quanto maior o teor de carbono mais rápido é o processo de sensitização [Briant, 1982].

Os teores de carbono das ligas cujo comportamento está ilustrado na Figura 4.9 são respectivamente 0,069; 0,045; 0,028; 0,013 %C em peso. Como se pode ver esta variação de teor de carbono provoca variação de quase duas ordens de grandeza no tempo de início ou fim do processo de sensitização.

O carboneto que se forma tem a fórmula $M_{23}C_6$, onde 80% da parte metálica é cromo [Hall, 1984]. Como o carboneto que se forma é constituído principalmente de cromo pode-se esperar que o teor deste elemento tenha também um papel dominante na cinética da sensitização. Neste caso um conceito que se mostra de grande utilidade é o que trata o teor de cromo como um valor variável dependendo de teores de outros elementos. Como todo elemento exerce uma influência sinérgica nas atividade de outros, a idéia central do modelo é que a variável importante para a determinação do tempo necessário para a sensitização de uma liga é a atividade do cromo na interface entre os carbonetos e a matriz imediatamente após a precipitação. Quando esta atividade diminui, diminui também o tempo para a produção de uma estrutura sensitizada. A

atividade do cromo nesta interface não depende apenas do teor de cromo, mas também da concentração de outros elementos. Esta constatação levou a criação de um conceito que é conhecido como teor do cromo efetivo. O conceito de cromo efetivo foi proposto por Cihal e desenvolvido por Fullman através de relações matemáticas baseadas em dados empíricos que levam em consideração o efeito favorável ou contrário que cada elemento exerce sobre a atividade de cromo na interface carboneto/matriz; este valor pode ser determinado e é conhecido como cromo efetivo. Existem várias destas relações sendo que uma das mais completas, por envolver a contribuição de todos elementos de composição que têm alguma relevância para os aços austeníticos, é apresentada por [Parvathavarthini, 2002]. Esta equação engloba as contribuições de vários pesquisadores e representam quantitativamente as contribuições de cada elemento no cálculo da atividade do cromo. Esta equação é transcrita a seguir:

$$\text{Cr}^{\text{ef}} = \text{Cr} + 1,45\text{Mo} - 0,19\text{Ni} - 100\text{C} + 0,13\text{Mn} - 0,22\text{Si} - 0,51\text{Al} - 0,20\text{Co} + 0,01\text{Cu} + 0,61\text{Ti} + 0,34\text{V} - 0,22\text{W} + 9,2\text{N}.$$

Para efeito de cinética de sensitização, deve-se considerar o valor de cromo efetivo como o verdadeiro teor de cromo da liga. Resultados experimentais mostram que apesar deste valor não ter grande influência sobre a quantidade de carbonetos precipitados a sua influência na cinética de sensitização é muito grande.

4.5.3 - Sensitização de aços inoxidáveis na soldagem

Processos de soldagem introduzem heterogeneidades metalúrgicas no material soldado representadas pela zona fundida e pela zona termicamente afetada. Associado a cada processo de soldagem existe uma função caracterizada pelo ciclo térmico (evolução da temperatura no cordão de solda e no metal base ao longo do tempo), e uma função de repartição térmica (temperatura máxima alcançada em função da distância do eixo da solda) que permitem avaliar as transformações metalúrgicas que podem ocorrer neste processo com o auxílio de diagramas de equilíbrio, curvas temperatura, tempo, transformação e curvas de resfriamento contínuo. Os principais parâmetros do ciclo térmico são: temperatura de pico (T_p), que é a temperatura máxima atingida em um ponto e que revela a possibilidade de uma transformação microestrutural neste ponto, o tempo de permanência (t_c) acima de uma dada temperatura e a velocidade de

resfriamento [Modenesi, 1985].

Os ciclos e as curvas de repartição térmica são influenciados por múltiplos fatores tais como; processo de soldagem, geometria da peça, temperatura inicial, etc. [Modenesi, 1985]. Pelas suas características, geralmente, pode-se classificar os processos metalúrgicos ocorridos na soldagem com aqueles originados de tratamentos térmicos de curta duração. Os pesquisadores [Fricke, Keim, e Schmidt, 2001], calculam, usando método de elementos finitos, o tempo de permanência na região de sensitização (500 a 800°C) na zona termicamente afetada, numa tubulação de aço inoxidável AISI 316L, durante uma soldagem pelo processo TIG, com arco pulsado mecanizado e com dois tipos de preparação de juntas. Além do tratamento matemático eles monitoraram a distribuição de temperatura na ZTA nas duas situações. Em ambos os casos, o tempo de permanência neste intervalo de temperatura foi inferior a 250 s conforme pode ser verificado na Figura 4.10.

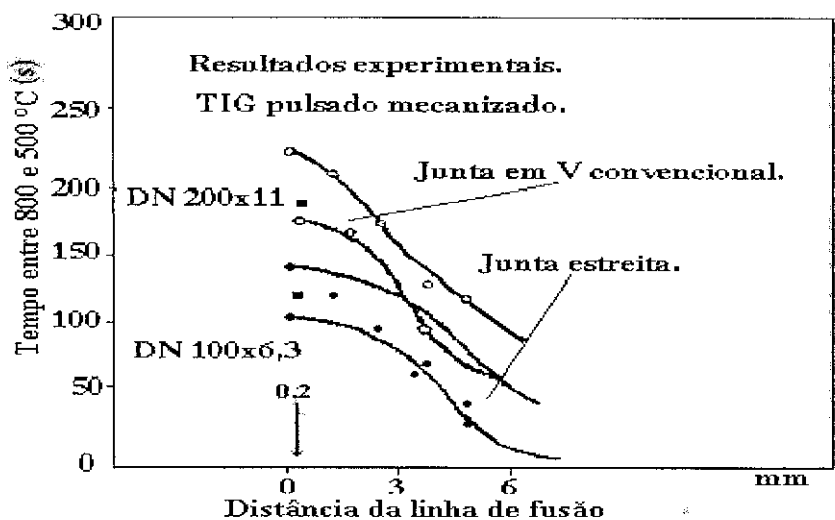


Figura 4.10 - Tempo de permanência da ZTA entre 500 e 800°C numa soldagem TIG pulsado mecanizado com dois tipos de juntas [Fricke, 2001].

Tendo em vista que a cinética de precipitação dos carbonetos tem a sua maior velocidade na faixa de $675 \pm 5^\circ\text{C}$ [Steigerwald, 1987], tratamentos térmicos de curta duração nesta faixa de temperatura, produzirão estruturas metalúrgicas semelhantes as

que devem surgir durante uma soldagem.

É razoável esperar que as estruturas resultantes dos tratamentos térmicos escolhidos sejam semelhantes aquelas produzidas pelos processos de soldagem. Estas microestruturas representam, portanto, uma amostragem válida para um ensaio de resolutividade de métodos de caracterização de graus de sensitização.

Esta sensitização que ocorre na zona termicamente afetada é a principal transformação metalúrgica com relação a resistência à corrosão [Parvathavarthini, 2002]. Num procedimento de soldagem em um único passe a região com maior probabilidade de apresentar um comportamento inadequado quanto a corrosão intergranular seria aquela submetida por maior tempo a temperatura de $675 \pm 5^\circ\text{C}$, que é a temperatura em que a cinética de precipitação do carboneto é mais rápida [Steigerwald, 1987]. Em procedimentos de soldagem com peças mais espessas, que implicam na utilização de vários passes, esta análise é muito mais complexa. Pode-se esperar porém que as estruturas sensitizadas nestes processos apresentarão estruturas semelhantes as obtidas pelos tratamentos escolhidos.

4.6 - Corrosão Intergranular dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os ensaios de susceptibilidade a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos usam artifícios que tornam visíveis ou quantificáveis as mudanças estruturais que acontecem no processo de sensitização. Estas mudanças são basicamente a precipitação de carbonetos e a conseqüente criação de zonas empobrecidas em cromo na sua vizinhança. Para cada ensaio uma destas características é revelada.

A norma [ASTM A 262 - 93] descreve procedimentos aplicáveis a detecção de susceptibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis. Estes ensaios destinam-se a detectar susceptibilidade a corrosão intergranular decorrentes de composição química e/ou processamento das ligas, não significando que materiais que se mostram susceptíveis nestes ensaios sofram ataque intergranular em outros meios. As respostas para estes questionamentos exigem ensaios específicos ou registros de ocorrência do fenômeno em situações reais. Como o processo de sensitização é basicamente governado por difusão, o grau de sensitização ou extensão da mudança estrutural depende fundamentalmente do tempo que o material permanece submetido a

temperaturas no intervalo crítico. Deve-se ressaltar que os ensaios descritos nesta norma aplicam-se unicamente a detecção da susceptibilidade ao ataque intergranular, não servindo para a previsão do comportamento do material quanto a corrosão generalizada, pite ou corrosão sob tensão. Quando aplicado como teste de recebimento estes ensaios destinam-se a conferir a efetividade do tratamento térmico final para a obtenção de uma estrutura imune ao fenômeno. Para testar a susceptibilidade de aparecimento destas estruturas em processos de soldagem, materiais com esta destinação passam por tratamentos em temperaturas críticas, cujo objetivo é a determinação da tendência do material a sensitização.

4.6.1 - Ensaios de susceptibilidade a corrosão intergranular

A norma [ASTM A 262 - 93] é constituída por um ensaio classificatório de microestrutura e quatro ensaios de imersão em soluções ácidas quentes que permitem o estabelecimento de critérios de aceitabilidade do material conforme sua resposta aos ensaios. Estes critérios são específicos a cada aplicação e são adotados segundo a conveniência do usuário. Cada uma destas práticas tem recomendações específicas e suas principais características são:

PRÁTICA A – Ataque ao Ácido Oxálico.

Este é um ensaio usado para aceitação e não para rejeição de material. Usado junto com outras avaliações provê um método rápido para identificação de material que não sofre ataque intergranular quando submetidos aos ensaios descritos nas demais práticas. Consiste num ataque eletroquímico em solução de ácido oxálico a 10%, análise e classificação da estrutura resultante, que pode ser classificada como em degrau, em vala ou mista. Os critérios de aceitação são estabelecidos na norma.

PRÁTICA B – Ataque ao Ácido Sulfúrico - Sulfato Férrico.

Este é um ensaio de 120 h numa solução contendo ácido sulfúrico 50% em peso, em ebulição, que detecta a susceptibilidade ao ataque intergranular associado primariamente com precipitados de carboneto de cromo. Não detecta a susceptibilidade associada a fase σ presente nos aços com molibdênio e que implica em ataque intergranular rápido quando em meio de ácido nítrico.

PRÁTICA C – Ataque ao Ácido Nítrico.

Ensaio de 240 h em ácido nítrico 50%, em ebulição; detecta a susceptibilidade associada à precipitação de carboneto ou fase σ . Esta última pode se formar em aços com molibdênio podendo ou não ser visível na estrutura.

PRÁTICA E – Ensaio do Cobre - Sulfato de Cobre- Ácido sulfúrico 16% em peso.

Ensaio de 24 h numa solução contendo 16% ácido sulfúrico e 6% sulfato de cobre em ebulição com a amostra rodeada de cobre metálico; detecta a susceptibilidade associada à precipitação de carbonetos.

PRÁTICA F – Ensaio do Cobre - Sulfato de Cobre - Ácido Sulfúrico 50% em peso.

Ensaio de 120 h em solução de sulfato de cobre e ácido sulfúrico 50% em ebulição; detecta a susceptibilidade associada à precipitação de carbonetos, não se aplicando a presença de fase σ .

Os resultados das práticas B, C e F são baseados na medida de perda de peso, dando consequentemente medidas quantitativas do desempenho relativo das amostras avaliadas. A prática E que se baseia em exame visual de amostras dobradas classificam as amostras como aceitáveis ou não em função do aparecimento de trincas sob dobramento. Algumas modificações na análise das amostras submetidas a esta prática já foram experimentadas para testar a possibilidade de quantificar estes resultados. Entre outras, a medida da profundidade das trincas e ensaios de tração das amostras ensaiadas são eventualmente usadas com objetivo de quantificar estes resultados.

4.6.2 - Quantificação da sensitização por metalografia quantitativa

A fabricação e montagem de estruturas e componentes metálicos normalmente envolvem processos de soldagem, e estes processos quando utilizam aços inoxidáveis austeníticos são potencialmente fontes de aparecimento de estruturas sensitizadas. O conhecimento do real estado da estrutura metalúrgica após a montagem final do componente é importante, particularmente em centrais nucleares onde esta variável faz parte de códigos de avaliação do desempenho de componentes. Nenhuma das práticas estabelecidas na norma ASTM A 262 preenche completamente as necessidades de

situações específicas onde rapidez, não destrutividade e quantificação são requisitos comuns. O ensaio ao ácido oxálico é rápido, não destrutivo, aplicável em campo, porém não é quantitativo. As práticas B, C e F todas envolvendo a imersão do material em soluções ácidas quentes por longos períodos de tempo dão resultados quantitativos, mas são por sua própria natureza demorados, destrutivos e inaplicáveis após a montagem final. Os resultados da prática E acumulam os dois inconvenientes de inaplicabilidade em campo e não quantificação.

O ensaio do ataque ao ácido oxálico é um método qualitativo que a partir da avaliação de microestrutura após ataque padronizado permite classificar a estrutura como sensitizada ou não sensitizada. Exemplos das possíveis estruturas resultantes são mostrados na Figura 4.11.

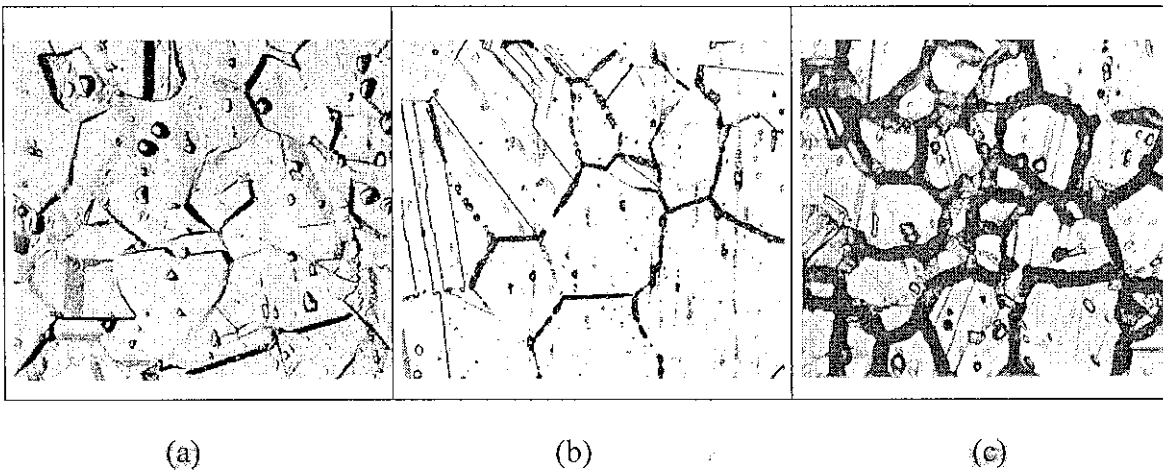


Figura 4.11 - Aspectos de estruturas com diferentes graus de sensitização. a) estrutura em degraus, b) mista c) sensitizada, em valas. [ASTM 262 - 93]

A Figura 4.11 (a) é de uma amostra solubilizada, ou seja sem precipitação de carbonetos e é conhecida como estrutura em degraus. A Figura 4.11 (c) é uma amostra com grande quantidade de carbonetos precipitados nos contornos de grão formando valas, que caracteriza uma estrutura sensitizada. A Figura 4.11 (b) mostra uma situação mista com contornos de grão com e sem precipitação de carbonetos. A classificação de estruturas deste tipo é mais difícil porque há a necessidade de se efetuar mais análises com o objetivo de descartar, com segurança a inexistência de qualquer grão completamente envolto em carbonetos.

Na tentativa de descrever quantitativamente estruturas com variados graus de

precipitação que são reveladas pelo ataque ao ácido oxálico, utilizou-se um programa analisador de imagens que trabalha com uma variada gama de parâmetros geométricos. A conceituação, as características principais e os resultados possíveis de serem obtidos com este programa são assunto da próxima seção.

4.6.3 - O Programa Quantikov

O programa *Quantikov* foi desenvolvido por um pesquisador do CDTN/CNEN e apresentado em um trabalho de Tese no IPEN-USP [Pinto, 1996]. Sua característica fundamental é a partir de distribuições planas de elementos microestruturais obter distribuições volumétricas, utilizando métodos estereométricos. Diferente de muitos outros analisadores microestruturais, este trabalha com medidas diferenciais e não com medidas integrais das quais um exemplo clássico é a medida de intercepto médio. É fundamentalmente um programa processador digital de imagens que incorpora elementos do método de *Saltykov* que permite a obtenção de parâmetros microestruturais em volume a partir de medições no plano.

O sistema oferece facilidade para a obtenção de distribuição de áreas e volumes de micropartículas como grãos ou poros, bem como outros parâmetros, a saber: fator de forma, perímetro, relação S_v (área superficial por unidade de volume) e intercepto linear médio. Permite a melhoria das imagens microestruturais pela aplicação de funções baseadas em processamento digital tais como: realce e suavização de bordas, erosão e dilatação de contornos, etc. É um sistema construído modularmente sendo que as principais características e funções de cada um serão detalhadas a seguir.

O MÓDULO QUANTIKOV MAIN

Este módulo oferece os recursos fundamentais para a quantificação de microestruturas. Entre seus recursos pode-se destacar a segmentação baseada em limiarização, afinamento de contornos, operações lógicas e aritméticas entre imagens, suavização de imagens ruidosas, determinação de interceptos horizontal, vertical e médio com base na norma [ASTM E 112], eliminação de grãos ou poros conforme a conveniência, processamento unitário de elementos, processamento automático e global de elementos em imagens segmentadas, desprocessamento de elementos, etc. Permite ainda a utilização do método de *Saltykov* e do método de amostragem por pontos.

O MÓDULO QtKIMPORT

Tem como objetivo a importação e exportação de imagens gravadas em formatos diferentes do *bmp*. Os formatos disponíveis são *bmp*, *pex*, *tif* e *jpg*.

O MÓDULO QtKGRAF

Após a quantificação, este módulo faz uma classificação dos elementos processados. Esta classificação pode ser por tamanho, por fator de forma, por perímetro ou outros parâmetros geométricos. Além de funções comuns a outros analisadores microestruturais, quais sejam, a classificação por área e por diâmetro equivalente, este módulo permite a obtenção de distribuição tridimensional de tamanhos pelo método *Saltykov*, frações volumétricas, relação S_v , intercepto linear médio, e ainda permite a construção automatizada de gráficos de distribuição bem como a geração de estatísticas dos valores medidos.

O MÓDULO QtKRGB

Este módulo converte imagens RGB (vermelho, verde, azul) em espectros de 256 tons de cinza. Possui ainda os recursos lápis e borracha para retoques nas imagens.

O MÓDULO QtKMICRON

Permite a determinação de distâncias em imagens monocromáticas, RGB ou outros desde que no formato *bmp*. Processa imagens múltiplas com resoluções especiais e aumentos diferentes e com tratamento estatístico acumulativo.

O MÓDULO QtKAJUDA

Hipertexto sobre técnicas e conceitos relativos ao processamento digital de imagens. É um manual *on-line* para consulta sobre PDI (processamento digital de imagem), microscopia quantitativa e utilização do sistema *Quantikov*.

4.6.4 - Reativação potenciodinâmica

Reativação potenciodinâmica eletroquímica é uma técnica de análise do grau de sensitização, que se baseia na quebra preferencial do estado de passivação das regiões

empobrecidas em cromo, nos aços inoxidáveis. A técnica foi primeiro aplicada aos aços austeníticos do tipo 304 e 304L, sendo constatado também que se aplica a outros aços inoxidáveis e a algumas ligas de níquel [ASTM G 108-94]. O procedimento consiste basicamente numa varredura do potencial eletroquímico de uma amostra de material que sofre passivação, de sua região passiva para a região ativa, utilizando-se um potenciostato, células eletroquímicas e eletrólitos apropriados. Esta quebra preferencial é iniciada por constituintes adicionados ao eletrólito com esta finalidade específica [Novak, 1974]. O eletrólito recomendado pela norma [ASTM G 108 - 94] é uma solução de H_2SO_4 com KSCN. A função do KSCN é ativar a região empobrecida em cromo (quebra preferencial da passividade) favorecendo o ataque eletroquímico e permitindo a quantificação do grau de sensitização. Com a utilização deste eletrólito a varredura da região passiva para ativa produz uma curva de polarização similar a curva resultante da passagem de ativo para passivo. A área sob esta curva representa a quantidade de carga elétrica liberada durante o processo, relacionando-se portanto com a corrosão de regiões empobrecidas em cromo, que cercam os precipitados de carbonetos. A Figura 4.12 mostra esquematicamente os diferentes gráficos resultantes deste ensaio para uma amostra solubilizada e outra sensitizada.

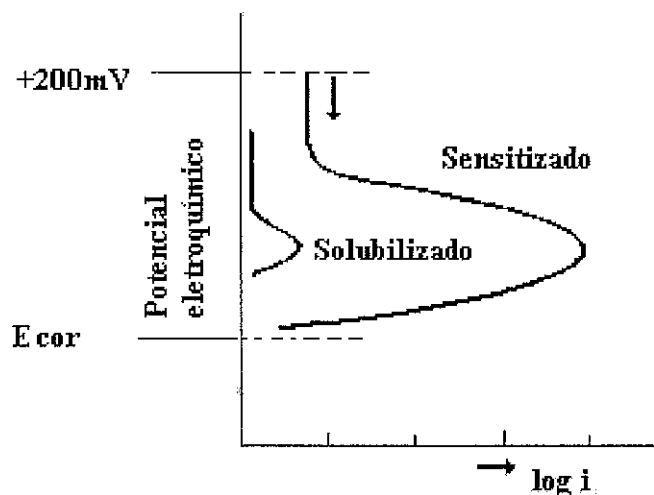


Figura 4.12 - Gráfico esquemático simulando curvas de reativação em material sensitizado e solubilizado [ASTM G 108 - 94].

Numa estrutura sensitizada a maior parte das partículas se encontra nos contornos de grão. Como regiões próximas a precipitados no interior do grão também contribuem para a carga elétrica medida, é necessário quantificar a proporção relativa de regiões

inter e transgranulares para que o resultado do ensaio de reativação seja significativo na avaliação do grau de sensibilização do material.

Os resultados dos ensaios são reprodutíveis a partir do controle da velocidade de varredura, composição e temperatura do eletrólito. Os fatores que afetam significativamente a quantidade de carga liberada são a composição, a condição termomecânica e o acabamento superficial do material [Majidi, 1984].

Os critérios usados para distinguir entre amostras sensibilizadas e solubilizadas são a densidade de carga Q (integral da curva de reativação) ou a corrente máxima na reativação (I_r). Aços sensibilizados apresentam valores maiores de Q e I_r que aqueles solubilizados. O valor de Q deve ser normalizado em função do tamanho da amostra e do tamanho de grão do material. O valor normalizado, P_a , representa a carga por unidade de área de contorno de grão permitindo comparações entre materiais cuja única diferença é o contorno de grão. *

4.6.5 - Quantificação eletroquímica da sensibilização

Para resolver problemas que as práticas contidas na norma ASTM A 262 são incapazes de resolver, diversos pesquisadores desenvolveram métodos eletroquímicos alternativos de diagnóstico do grau de sensibilização, que tem como principais vantagens a aplicabilidade em campo e a quantificação desta variável. Organismos normalizadores em diversos países têm reconhecido a aplicabilidade destes princípios, tendo, por exemplo, a *American Society for Testing and Material* um procedimento normalizado, [ASTM G-108-94], *Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI 304 and 316L Stainless Steel*], que padroniza procedimento para a obtenção de resultados quantitativos desta variável. Este procedimento de ensaio requer uma preparação superficial (polimento mecânico até pasta de diamante de 1 μm) que torna sua aplicabilidade em situações reais de montagem bastante limitada. Diversos autores desenvolveram outros métodos para tornar esta quantificação mais fácil. Um destes métodos (Reativação por *Duplo Loop*) pode ser aplicado com preparação superficial facilmente alcançável no campo (polimento mecânico até lixa de granulometria número 100). O pressuposto básico para a adoção deste procedimento é que partindo de superfícies num mesmo padrão de

polimento, o processo de corrosão que acontece durante o processo de passivação do material faz com que as superfícies atinjam uma condição que é comparável entre si. Neste caso o pico de reativação tem origem em superfícies de acabamento equivalentes. A Figura 4.13 esquematiza os resultados de um destes ensaios.

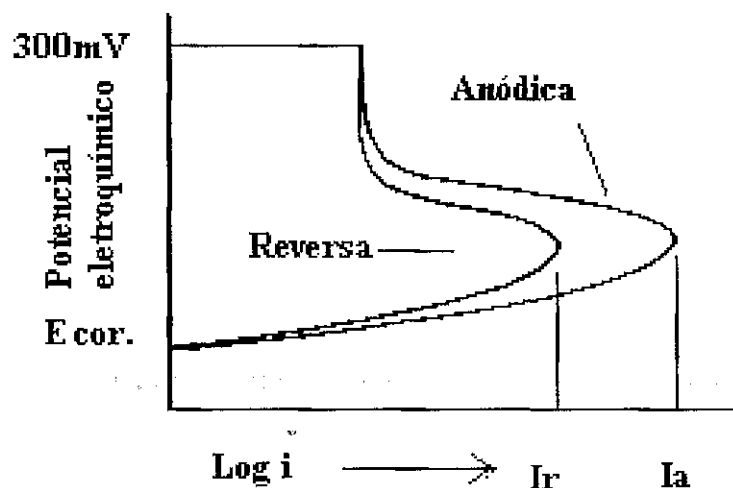


Figura 4.13 - Gráfico esquemático do resultado do ensaio de reativação por duplo "loop" [Majidi, 1984].

O poder discricionário e a eficiência do método de "duplo loop" na medição de graus leves de sensitização originados de tempos curtos de tratamentos térmicos, semelhantes aqueles experimentados pelos aços nos processos de soldagem, foram testados neste trabalho numa comparação de resultados com aqueles do método padronizado pela ASTM e pela aplicação de metalografia quantitativa às estruturas resultantes do ataque ao ácido oxálico (Prática A - ASTM A 262 - 93), e ao ensaio de reativação padronizado.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Um aço inoxidável do tipo AISI 304 com composição dada na Tabela 5.1 foi utilizado para a caracterização de graus de sensitização. A escolha do material obedeceu a dois requisitos básicos: primeiro a disponibilidade do material e segundo um material que atendesse ao requisito da composição (primordialmente teor de carbono) e fosse representativo de materiais usados quando da construção das instalações cuja integridade se procura garantir (20 a 30 anos). Para quem trabalha com avaliação de integridade e extensão de vida de instalações industriais nucleares ou não, como acontece com o EC2-CDTN (Serviço de Integridade Estrutural do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear), este segundo fator representa um aspecto importante na definição dos materiais que são objeto de investigação, porque os problemas que acontecem e são detectados nestas instalações, envolvem materiais com estas características. Isto significa que as propriedades destes materiais utilizados em passado recente formam o objeto básico de pesquisa.

Tabela 5.1 - Composição química do aço inoxidável tipo AISI 304 (% peso)

C	Cr	Ni	Mn	Mo
0,06	17,0	8,7	1,2	0,024

As propriedades mecânicas no ensaio a tração realizados numa máquina Instron Modelo TTDML, são os apresentados na Tabela 5.2

Tabela 5.2 - Propriedades a tração do aço inoxidável AISI 304 utilizado neste trabalho. (ASTM E – 8.)

$\sigma_{esc} = 320 \text{ MPa}$	$\sigma_{res.} = 700 \text{ MPa}$	Alongamento = 52%
----------------------------------	-----------------------------------	-------------------

A microestrutura do material solubilizado revelada pelo ataque ao ácido oxálico a 10%, é mostrada na Figura 5.1.

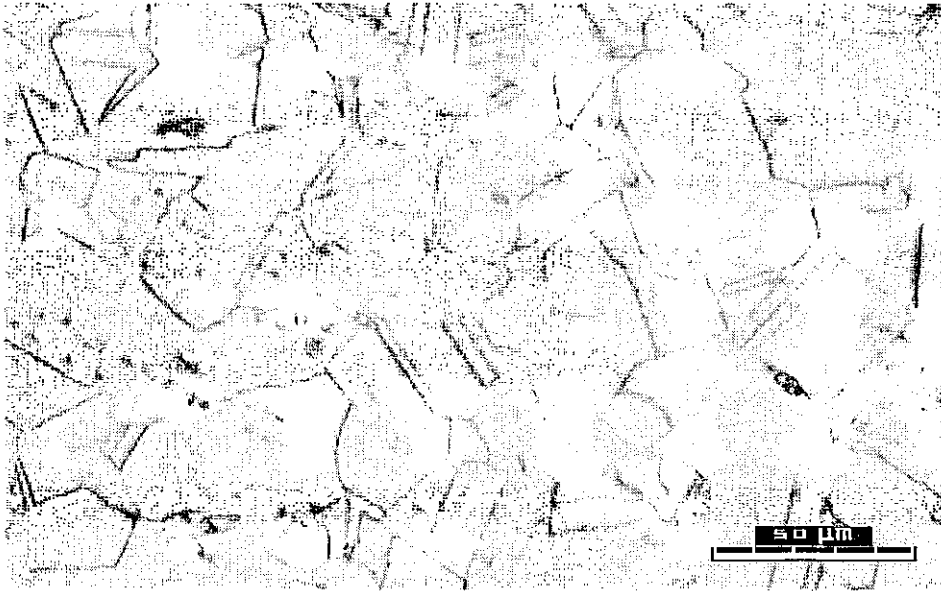


Figura 5.1 - Microestrutura do aço inoxidável AISI 304 utilizado neste trabalho. Ataque ao ácido oxálico a 10% (400X).

5.1 - Tratamento Térmico

Para a obtenção dos diferentes graus de sensitização, pequenos discos de 15 mm de diâmetro foram tratados termicamente em banho de chumbo à temperatura de $675 \pm 5^\circ\text{C}$ por tempos determinados. O uso de banho para o tratamento térmico permitiu que fosse possível a utilização de tempos curtos de tratamento sem que o período de aquecimento e resfriamento tivessem valores significativos mascarando os resultados dos tratamentos. Registros destas rampas de subida/descida da temperatura, realizados com uma Unidade de Chaveamento e Aquisição de Dados, marca Agilent, Modelo 3497A com intervalo de registro de 600 mili-segundos, Figuras 5.2 e 5.3, indicam que o tempo gasto na rampa em ambos os casos foi de aproximadamente 2 s, o que representa um valor menor que 4% do menor tempo de tratamento. O tratamento foi realizado num forno Heraeus com controlador tipo liga/desliga com o banho num cadinho de aço inoxidável. Após o banho atingir a temperatura desejada esperou-se uma hora para que o sistema atingisse um adequado equilíbrio térmico. As amostras que sofreriam tratamentos mais longos foram introduzidas na ordem inversa do tempo de permanência, ou seja, primeiro a de uma hora, depois a de 30 min, etc. Entre a colocação de cada uma das amostras, esperou-se cinco minutos para que o sistema retomasse o equilíbrio térmico. A temperatura foi medida e acompanhada

continuamente usando um termopar tipo K com um indicador digital da marca Markare Equipamentos Eletrônicos Ltda., Modelo MKI 100.

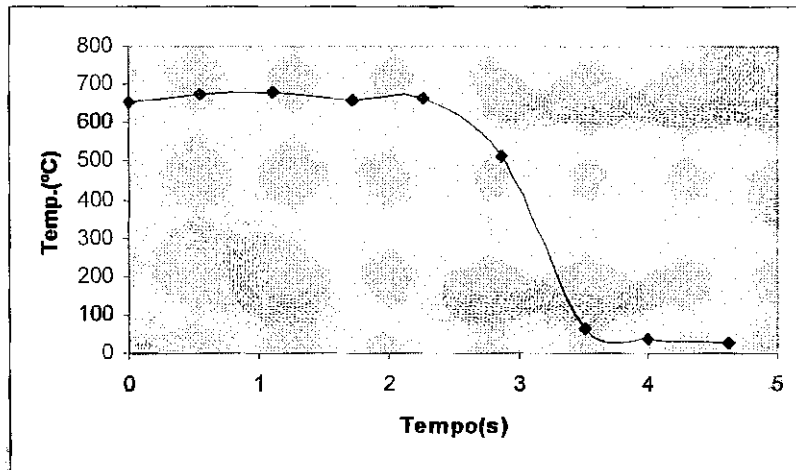


Figura 5.2 - Rampa de resfriamento no tratamento térmico.

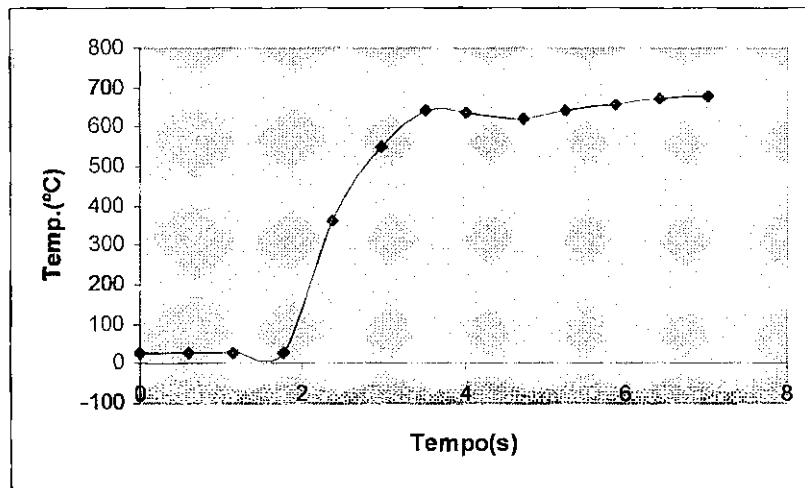


Figura 5.3 - Rampa de aquecimento no tratamento térmico.

Nesta faixa de temperatura, a cinética de precipitação de carbonetos é mais rápida [Steigerwald, 1987] sendo, então, um valor crítico para a sensitização do material. Regiões que passem algum período especificado de tempo nesta temperatura apresentarão um grau de sensitização maior que aquelas submetidas a uma outra temperatura por igual tempo. Para que as estruturas resultantes se aproximassem mais das resultantes de situações reais de soldagem os tempos de tratamento térmico escolhidos foram de curta e média duração. Estes tempos foram de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30 e 60 min. que produziram diversos níveis de precipitação de carbonetos, desde

elementos esparsos e isolados até a ocupação completa de contornos de grão, constituindo-se a amostragem representativa de uma grande variedade de situações microestruturais. Como os métodos por reativação eletroquímica perdem sua eficiência a partir de um determinado grau de precipitação, os tempos de 20, 30 e 60 min. serviram para obter estruturas que se mostraram insensíveis a esta quantificação.

5.2 - Técnicas Metalográficas

As amostras para análise metalográfica e posterior uso nos ensaios eletroquímicos, foram embutidas em *bakelite* com um terminal condutor soldado em uma de suas faces. Após o embutimento, as amostras foram polidas até a exposição dos terminais dos condutores, aos quais foram soldados fios de cobre esmaltados. As extremidades destes condutores foram raspadas para permitir o contato elétrico requerido para os ensaios eletroquímicos. Estes fios mostraram-se adequados ao propósito de isolamento elétrico nos ensaios eletroquímicos tendo ainda seu revestimento uma resistência mecânica suficiente ao manuseio. A Figura 5.4 mostra frente e verso de amostras preparadas para polimento.

Fig. 5.4

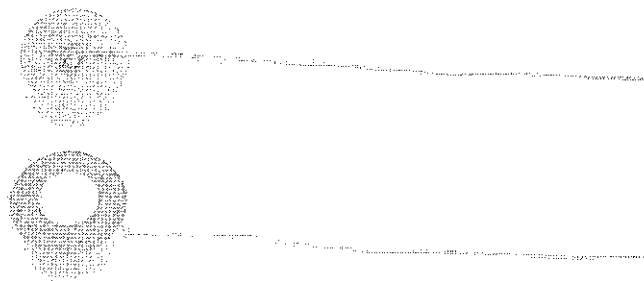


Figura 5.4 - Amostras embutidas em bakelite, com fios de cobre esmaltado soldados para contato elétrico para os ensaios metalográficos e eletroquímicos.

Conforme previsto na Prática A, da norma ASTM A 262 - 93 as amostras foram polidas mecanicamente até pasta de diamante de 1 μm . Os corpos-de-prova foram

submetidos ao ataque numa solução de ácido oxálico a 10% num equipamento da marca LECTROPOL com uma densidade de corrente de 1 A/cm². Foram fotografadas num microscópio marca LEITZ, modelo ORTHOLUX II-POL-BK, em que foi adaptado uma câmara digital marca CREATIVE, acoplada a um microcomputador para o registo automático das micrografias digitais. As imagens seleccionadas para a obtenção de resultados quantitativos de parâmetros estruturais com a aplicação do programa analisador microestrutural *Quantikov* foram feitas com um aumento de 400X em dois campos por amostra. A Figura 5.5 é uma amostra das micrografias resultantes.

O programa analisador de imagens *Quantikov* processa imagens como a da Figura 5.5 de uma maneira original. Automaticamente através do movimento do *mouse* do computador é possível realçar os aspectos que se deseja quantificar. Como o sistema conta sempre as partes claras da microestrutura existe um recurso para obter o negativo da imagem caso seja necessário. A Figura 5.6 exemplifica estes aspectos mostrando a foto da Figura 5.5 com as modificações com que foi quantificada.

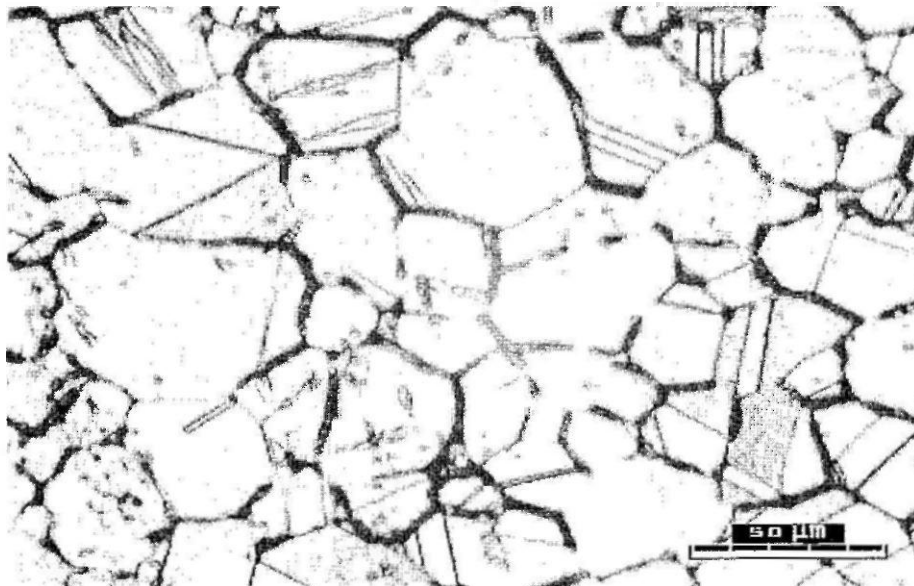


Figura 5.5 - Micrografia da amostra tratada por 10 minutos a 675°C; ataque: ácido oxálico 10%; estrutura mista com alguns carbonetos precipitados. 400X.

O parâmetro escolhido para descrever quantitativamente a microestrutura foi a área ocupada pelos carbonetos conforme revelado nesta imagem. No presente exemplo as valas e os contornos de grão atacados aparecem como áreas claras na figura. Para medir

o crescimento de área ocupado por valas após os tratamentos térmicos, uma micrografia do material totalmente solubilizado foi trabalhada, e a área ocupada por contornos de grão foi medida. Este valor foi tomado como referência para área que os contornos de grão ocupariam se não houvesse qualquer precipitação, sendo subtraído de todos os valores de área relativa obtidos.

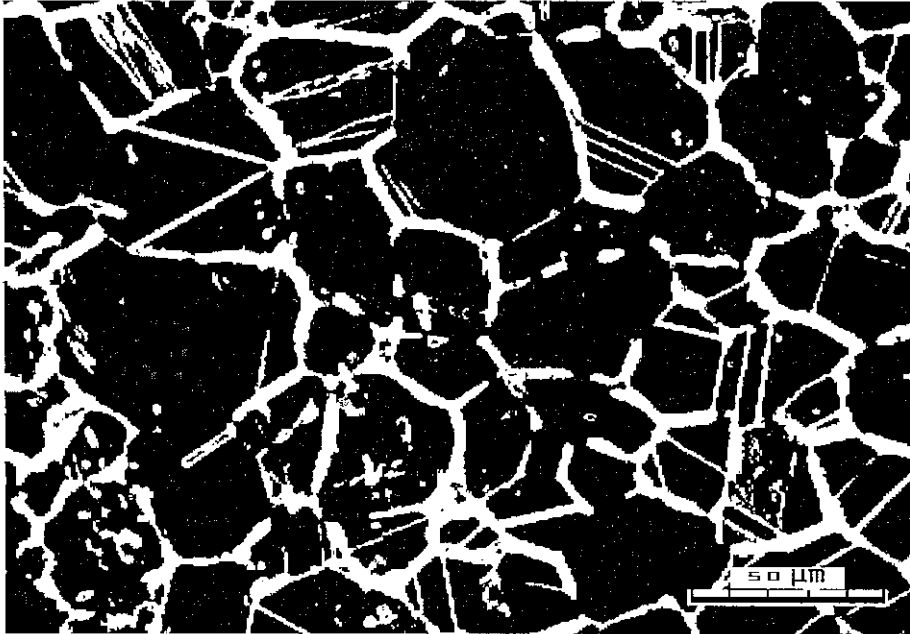


Figura 5.6 - Imagem em negativo da microestrutura mostrada na Figura 5.5. O programa *Quantikov* quantifica os parâmetros estruturais escolhidos a partir de imagens modificadas deste tipo.

5.3 - Ensaios por Reativação Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados num potenciostato *Eco Chemie B.V.* modelo Autolab PGSTAT10, através de um sistema de medidas eletroquímicas controlado por computador no ambiente *WindowsTM*. Os métodos de análise disponíveis foram voltametria cíclica e linear, cronoamperimetria, cronocoulombmetria e ensaios galvanostáticos. O programa *General Purpose Electrochemical System*, GPES, disponibiliza ainda alguns métodos de análise dos dados tais como: pesquisa de pico, gráficos cronoamperométricos e coulombométricos, regressão linear, análise de Tafel, taxa de corrosão, determinação de máximos e mínimos, interpolação e ajuste e simulação de curvas. Dispõe ainda de algoritmos de edição de dados entre os quais: a suavização de perfis de curvas, a mudança e cancelamento de pontos, subtração de dados inseridos ou de um segundo sinal, derivação e integração, e técnicas de

convolução. Os detalhes para os dois tipos de ensaios realizados serão descritos a seguir.

5.3.1 - Reativação eletroquímica potenciodinâmica - Norma ASTM G-108-94

Os procedimentos descritos na norma citada foram desenvolvidos para aços inoxidáveis dos tipos AISI 304 e 304L sendo, no entanto, aplicado com sucesso em outros aços e ligas de níquel que são susceptíveis ao processo de sensitização [ASTM G 108-94]. As condições otimizadas de ensaio e os critérios de avaliação devem ser estabelecidos caso a caso.

O processo de medição completa constitui-se de basicamente três etapas; medida da área superficial da amostra exposta na solução, medida do tamanho de grão do material e o ensaio eletroquímico de reativação propriamente dito. O ensaio eletroquímico mede a quantidade de carga acumulada durante o ciclo de reativação. Com o tamanho de grão e a área superficial da amostra, infere-se a quantidade de contorno empobrecida.

A medida da área superficial da amostra foi realizada num projetor de perfil *MITUTOYO* modelo PJ, operando no modo de leitura de superfície com uma ampliação de 10X. A exigência normalizada quanto a precisão da medida de área é de $0,1 \text{ mm}^2$, condição esta amplamente satisfeita pelo equipamento cuja discriminação é de $0,001 \text{ mm}$. A variabilidade intrínseca do processo de usinagem e polimento resultou em amostras que atenderam a este requisito.

Para a medida do tamanho de grão do material foi considerado que as condições de temperatura e tempo dos tratamentos térmicos não modificaram este valor e assim foram escolhidas entre as amostras aquelas que apresentassem melhores condições para esta medição. As amostras escolhidas foram as tratadas por cinco e dez minutos. Foram observados dois campos para cada amostra e o aumento usado foi de 400X. As imagens foram trabalhadas utilizando-se os recursos do programa analisador de imagens e seus aspectos finais são mostrados na Figura 5.7 (a-d).

Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando-se um potenciostato com uma célula eletroquímica padrão, utilizando como eletrodo de referência o calomelano saturado (ECS), um eletrodo de platina como contra-eletrodo e a amostra embutida como

eletrodo de trabalho.

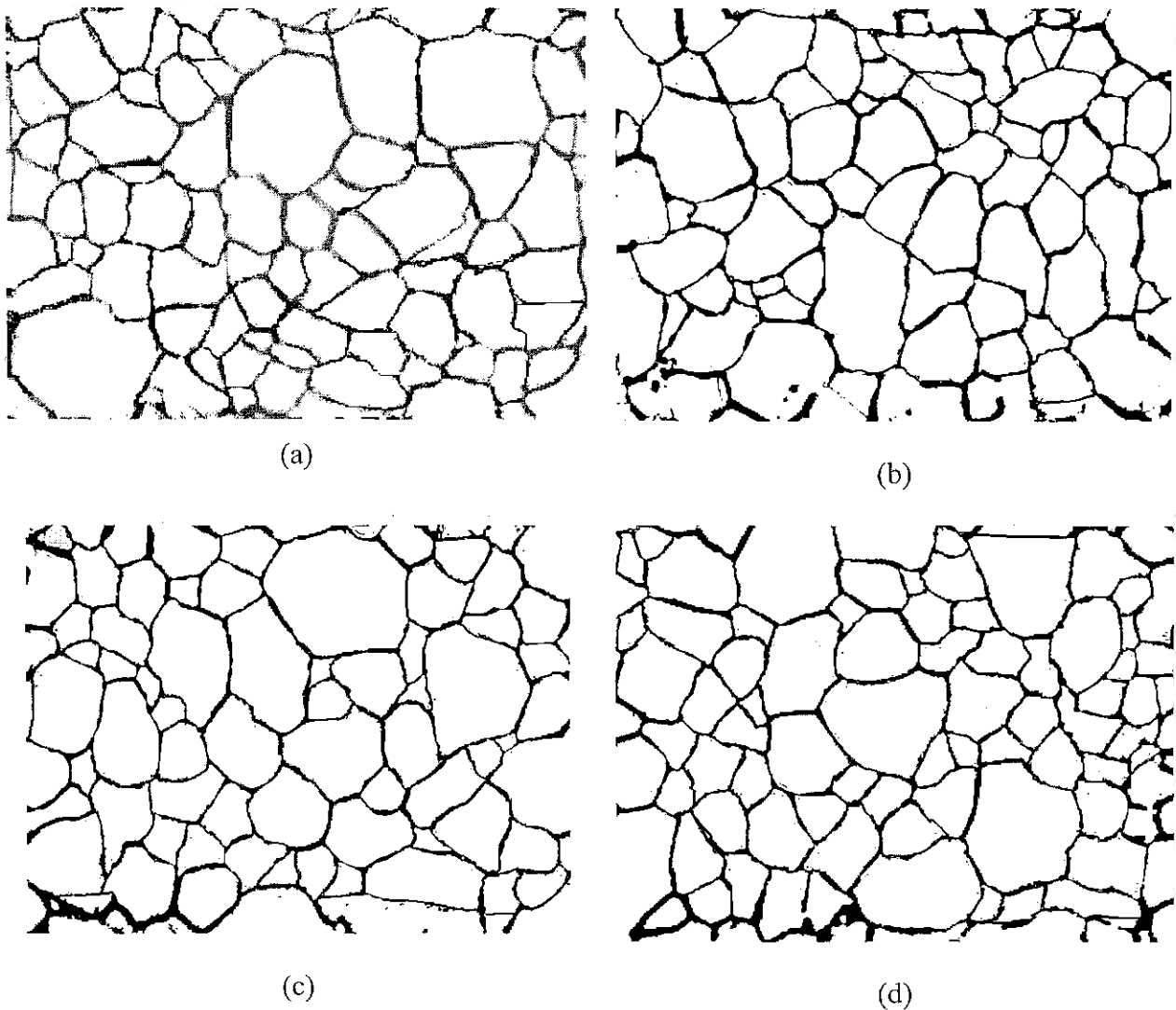


Figura 5.7 - Microestruturas trabalhadas pelo programa Quantikov para medida do tamanho de grão das amostras aço AISI; 304; ataque eletrolítico ao ácido oxálico a 10%; aumento: 400X.

As amostras, como mostrado na Figura 5.4, foram polidas mecanicamente até a pasta de diamante de 1 μm . A solução de 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M de KSCN foi preparada com antecedência de 24 horas e mantida no laboratório em condições de temperatura controlada para permitir a homogeneização da temperatura minimizando problemas de desequilíbrios térmicos. A solução foi desaerada com nitrogênio por uma hora, sendo descartada e substituída por uma nova após cada ensaio. O potencial de circuito aberto de corrosão era medido após um tempo de aproximadamente 2 min (tempo recomendado pela norma), e variou entre -340 e -360 mV_{ecs} para todas as amostras. Em

cada caso, o procedimento foi: montada a célula com os três eletrodos acrescentava-se a solução até que a superfície da amostra ficasse completamente submersa, e a solução desaerada. O potencial de corrosão era então monitorado por dois minutos e se a faixa pré estabelecida (340 a 360 mV_{ecs}) fosse atingida era iniciado o ensaio de polarização. O procedimento de ensaio programado consistia na aplicação de um potencial de +200mV_{ecs}, onde este foi mantido por dois minutos. Esta etapa é a responsável pela passivação da amostra. Após o tempo de dois minutos iniciou-se a varredura até -450 mV_{ecs}, numa taxa de 1,67 mV/s. O modo de varredura foi *Linear Sweep Voltametry, Staircase*. Este processo aplica um potencial variável em intervalos discretos (no presente trabalho, o intervalo foi de 0,00198 V) numa taxa determinada (1,67 mV/s) sendo que o potencial é mantido por intervalos de tempos e os valores de corrente e de carga elétrica são computados em cada intervalo. O tempo de integração em cada ponto é dado pela relação intervalo de potencial/taxa de varredura (1,98/1,67 s) ou 1,19 s. Neste modo de operação a faixa de +200 até -450 mV_{ecs} foi coberta por uma quantidade próxima de 330 pontos num tempo próximo de 7 minutos. A alta velocidade de varredura tem como propósito garantir que as áreas que contribuirão para a corrente de corrosão no processo da reativação sejam aquelas empobrecidas em cromo, que por terem o filme protetor atacado pelo KSCN, sofrem o ataque preferencial. Os resultados dos pares ordenados, densidade de corrente *versus* potencial eletroquímico, são armazenados e podem ser exportados para serem trabalhados em planilhas eletrônicas. A grandeza de interesse é a carga elétrica acumulada no pico de reativação e pode ser obtida por leitura direta dos dados armazenados ou pela integração da área sob a curva corrente *versus* tempo gerada através dos 330 pontos registrados. A planilha usada para este tratamento foi o *Excel™*.

Como complementação deste trabalho a estrutura revelada pelo processo foi documentada fotograficamente e trabalhada através do programa *Quanykov*. Este procedimento visou permitir uma comparação entre o processo de precipitação de carbonetos (revelado pelo ataque ao ácido oxálico) [ASTM A 262 - 93] e a extensão da região empobrecida em cromo evidenciada neste ensaio [ASTM G 108 - 94].

5.3.2 - Reativação por *duplo loop*

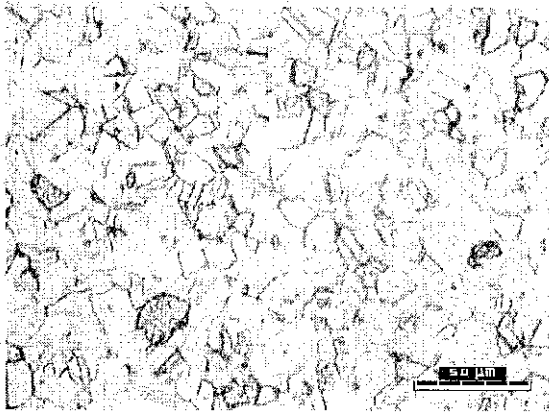
Para os ensaios em “*duplo loop*”, foi usada a mesma solução da reativação simples

(0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN), e as mesmas amostras já utilizadas. Como o preparo da superfície não é uma variável crítica neste procedimento, usou-se lixa 600 para proporcionar uma boa limpeza desta em relação aos trabalhos anteriores. O método de trabalho escolhido foi a Voltametria Cíclica. Neste método estabelece-se o potencial eletroquímico de início de varredura e um segundo potencial, chamado de potencial de *Vertex*, que quando atingido dá início ao processo de varredura reverso até o potencial inicial. No primeiro estágio, do potencial de corrosão até o potencial de *Vertex*, a amostra sofre passivação. Na varredura reversa há a quebra da passividade dando origem a um pico de reativação. A velocidade de varredura foi a mesma usada na reativação simples (1,67 mV/s). O potencial de início foi o potencial de corrosão (aproximadamente -350mV_{ecs}) e o potencial de *Vertex* foi de +200mV_{ecs} já na região de passivação. Após atingido este ponto, a varredura se revertia na mesma velocidade, até atingir a condição inicial. As grandezas de interesse no caso são a densidade de corrente máxima na passivação e na reativação. Como nos ensaios anteriores, os dados foram tratados em planilha eletrônica para a determinação destas correntes máximas.

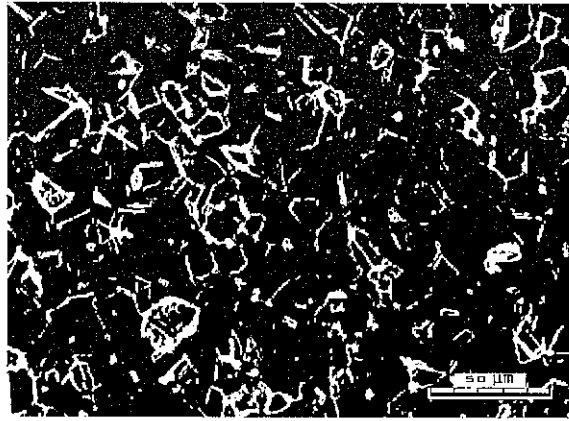
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ em contornos de grão do aço tipo AISI 304 é um fato bastante conhecido. Sabe-se que a distribuição destes constituintes não é uniforme variando significativamente de grão para grão e também ao longo de um mesmo contorno [Matula, 2001]. A cinética de precipitação caracteriza-se por apresentar um valor máximo de taxa de precipitação de carbonetos na faixa de temperatura de 650 a 700°C, o que pôde ser constatado pelo completo envolvimento dos grão por carbonetos a partir do tempo de tratamento de 30 min. Enquanto algumas técnicas revelam a presença dos carbonetos [ASTM A 262 - 93 Prática A] (ataque com ácido oxálico), outras como reativação eletroquímica revelam a zona empobrecida em cromo associado a esta precipitação. Como é este fato que permite o ataque intergranular pode-se esperar que em ensaios de susceptibilidade à corrosão intergranular, os resultados destas últimas sejam mais compatíveis com os resultados obtidos. Como não era este o objetivo do presente trabalho, todas as técnicas utilizadas mostraram-se capazes de revelar e quantificar a estrutura resultante e atribuir um parâmetro numérico a cada uma delas. A relação destes parâmetros com a propriedade de real interesse (susceptibilidade a corrosão intergranular) deve ser buscada em casos específicos. As diferentes baterias de ensaios permitiram atribuir parâmetros numéricos diferentes as diversas condições microestruturais distintas provocadas pelos tratamentos térmicos. Na seqüência, serão apresentados alguns aspectos gerais dos resultados obtidos.

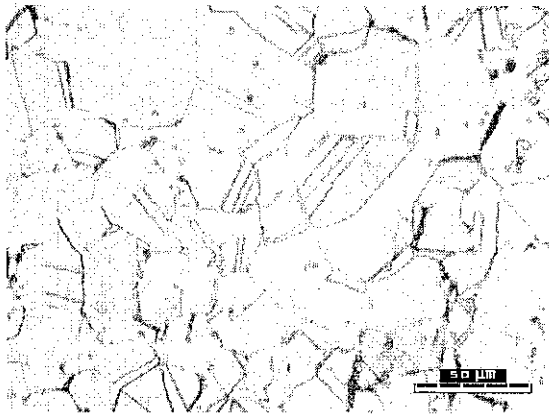
As estruturas resultantes do tratamento térmico e reveladas pelo procedimento de ataque eletroquímico ao ácido oxálico realizado conforme descrito na Prática A da norma ASTM 262 - 93, e a imagem modificada usada para a quantificação das áreas relativas ocupadas pelos carbonetos são mostradas na Figura 6.1 a-t. As fotomicrografias estão ordenadas segundo tempos crescentes de tratamento.



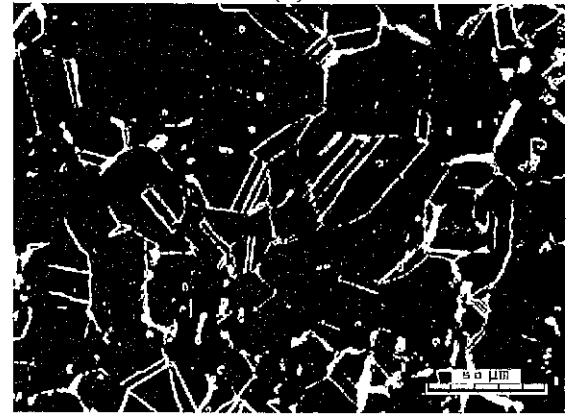
(a)



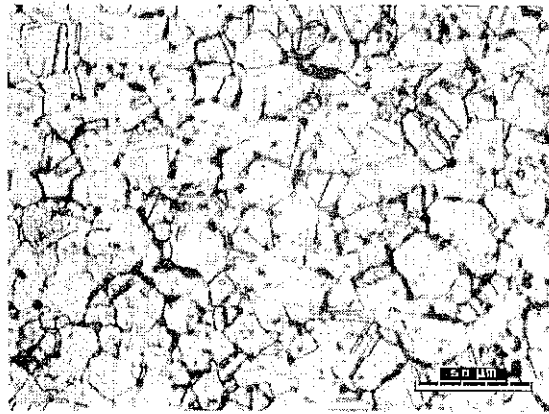
(b)



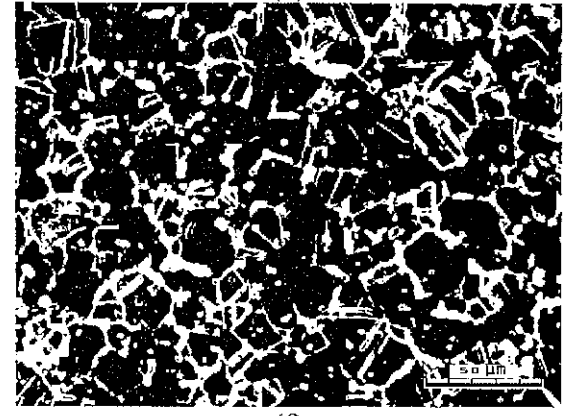
(c)



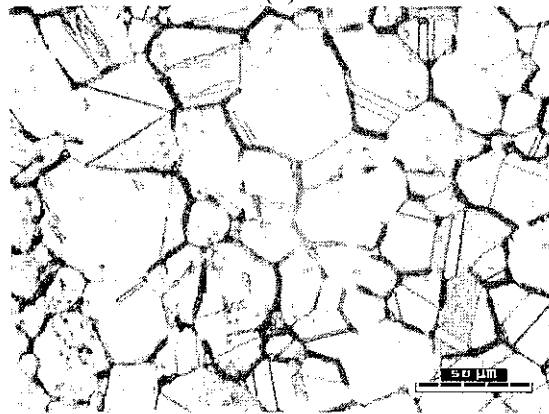
(d)



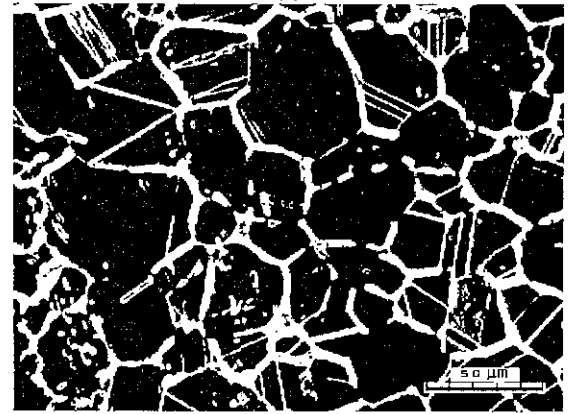
(e)



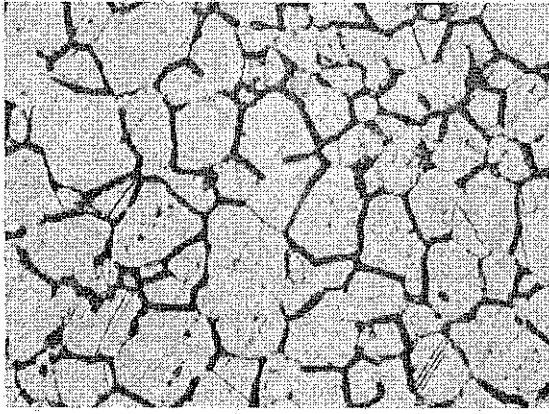
(f)



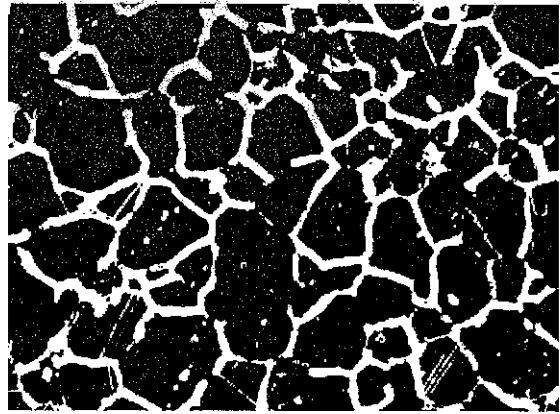
(g)



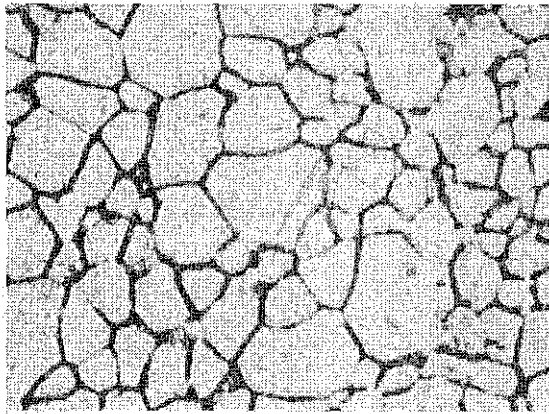
(h)



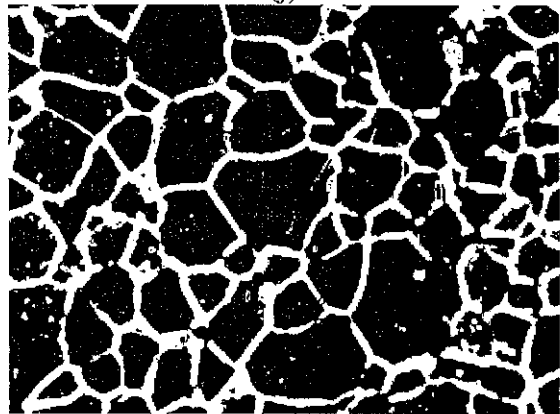
(i)



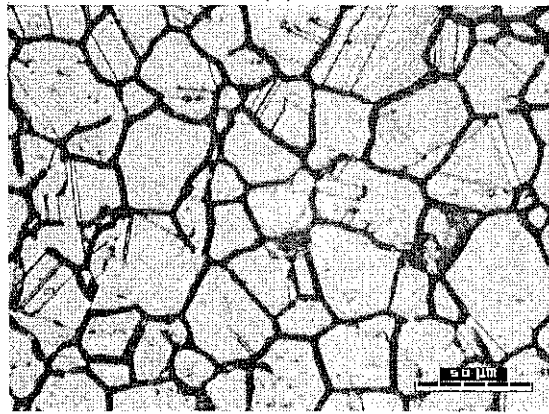
(j)



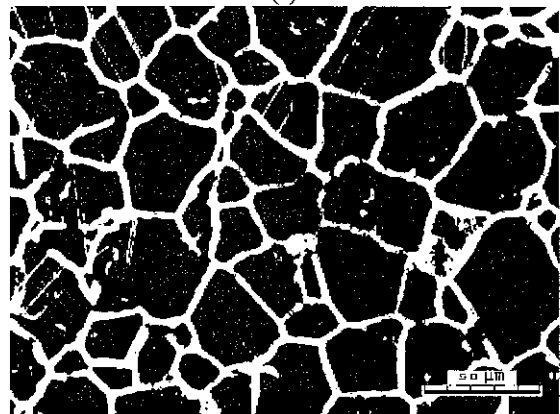
(k)



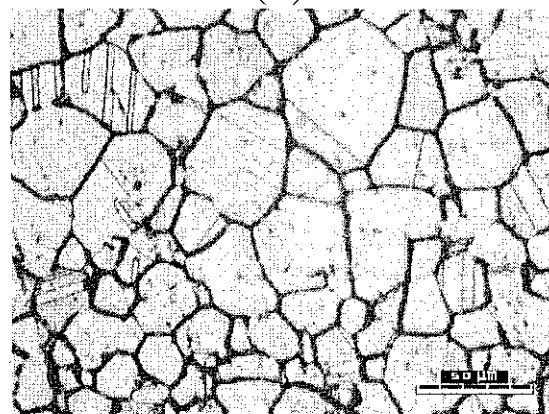
(l)



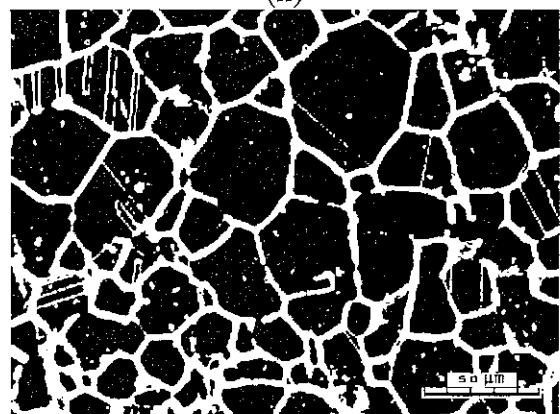
(m)



(n)



(o)



(p)

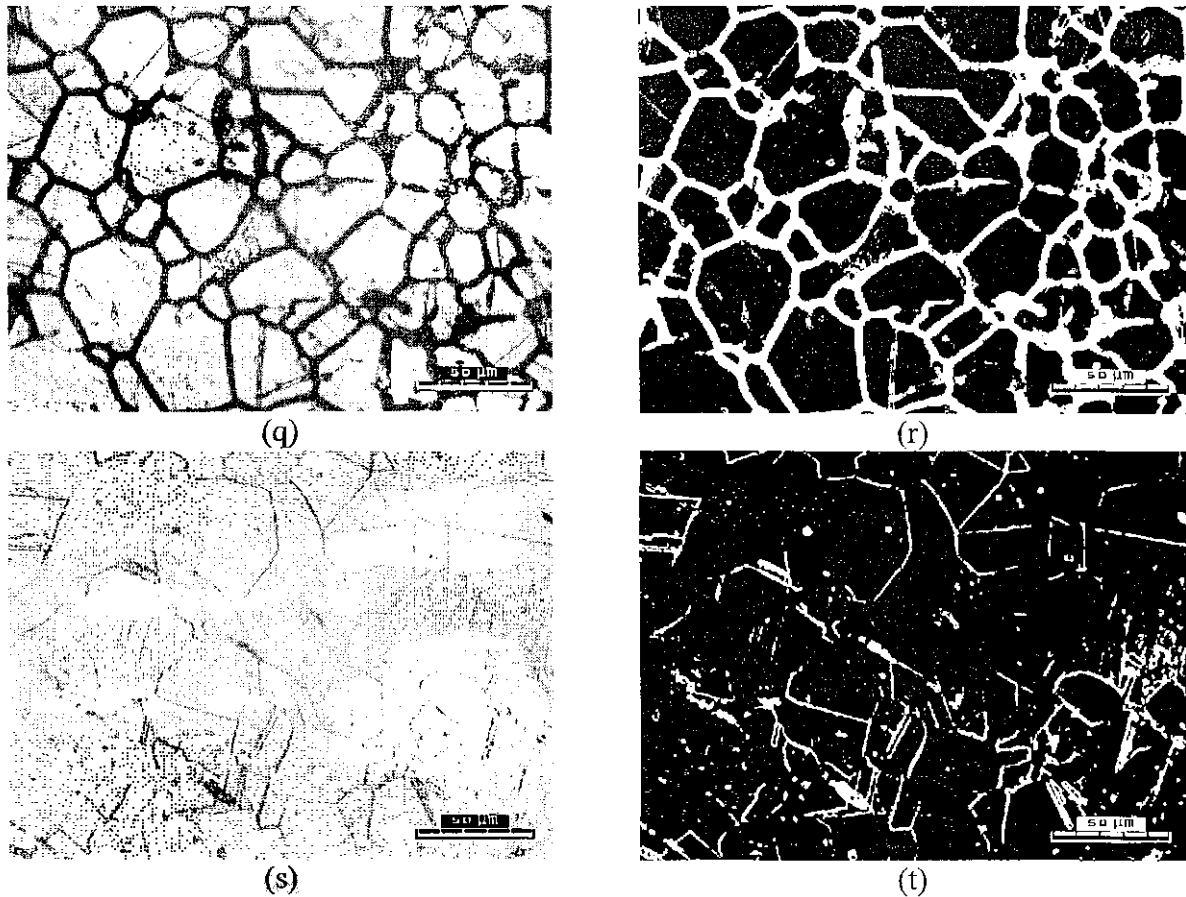


Figura 6.1 - Microestruturas resultantes do tratamento térmico à temperatura de 675°C, reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10% e suas imagens trabalhadas para quantificação pelo analisador Quantikov apresentadas em ordem crescente de tempo de tratamento (a/b = 1min, c/d = 2min, e/f = 3min, g/h = 5min, i/j = 10min, k/l = 15min, m/n = 20min, o/p = 30min, q/r = 60min, e s/t = sem tratamento), 400X.

Percebe-se pelas micrografias e Tabela 6-1 que a partir do tempo de tratamento de 20 min a maioria dos grãos apresentam-se completamente envoltos por carbonetos. Confirmou-se assim a adequação dos tratamentos térmicos realizados para a obtenção de estruturas metalúrgicas representativas dos estados solubilizado até a sensitização completa. Estes resultados estão em concordância com [Bennett et al, 1988] que desenvolveram um modelo da cinética de sensitização para aplicação aos aços tipo AISI 304 e que prevê uma sensitização completa com tempos de tratamento de 30 a 45 min na temperatura de 650°C. Neste artigo [Bennett et al, 1988] citam exemplos de resultados obtidos experimentalmente que corroboram os resultados obtidos com a aplicação do modelo.

A Figura 6.2 é uma amostra da folha de resultados que o programa Quantikov fornece.

Tabela de resultados do processamento

Analizador microestrutural Quantikov

11/12/2003

Quantikov

<u>Distribuição plana</u>			<u>Parâmetros geométricos</u> (micron)	
classe	Diâmetros	freqüência		
1	100.241	1	largura média	5.1078
2	104.660	0	desvio padrão da largura.....	20.356
3	101.080	0	área média	76.3078
4	97.499	0	desvio padrão da área.....	801.1271
5	98.918	0	perímetro médio	49.0795
6	90.337	0	desvio padrão do perímetro.....	462.307
7	86.756	0	maior área	9201.8531
8	83.175	0	menor área5211
9	79.594	0	diâmetro médio	2.7691
10	76.013	0	desvio padrão do diâmetro(micron)...	9.496
11	72.432	0	total de elementos processados.....	132
12	68.851	0	Area processada/area total [%].....	25.45
13	65.271	0		
14	61.690	0		
15	58.109	0		
16	54.528	0		
17	50.947	0		
18	47.366	0		
19	43.785	0		
20	40.204	0		
21	36.623	0		
22	33.043	0		
23	29.462	0		
24	25.881	1		
25	22.300	0		
26	18.719	0		
27	15.138	0		
28	11.557	0		
29	7.976	7		
30	4.395	123		

<u>Parâmetros estereométricos</u>	
<u>método de Salykov (distribuição tridimensional)</u>	
relação Sv0701
intercepto médio	28.515
Diâmetro Sauter	85.4505

classes Salykov

frações

imprime

micron

mm

Retorna

Figura 6.2 - Folha de resultados do programa Quantikov com os diversos parâmetros microestruturais por ele fornecido.

Como mostrado no item 4.6.3, o programa calcula vários parâmetros microestruturais. A existência destas diversas opções de parâmetros permite que uma breve análise indique aquela que se mostre mais adequada a situações específicas. O parâmetro escolhido para descrever quantitativamente as diferentes quantidades de carbonetos presentes nas diversas estruturas foi a razão área processada/área total. Este parâmetro pareceu mais adequado porque, para o programa analisador utilizado, área processada é a representada pelos campos em branco das imagens em negativo e assim esta razão quantifica neste caso, a fração da área da microestrutura ocupada por carbonetos. Este pareceu o mais óbvio dos parâmetros a ser atribuído as microestruturas para uma quantificação relativa do grau de sensitização. Os resultados desta quantificação quando aplicadas as estruturas resultantes da aplicação da Prática A da norma ASTM A 262 são apresentados pela Tabela 6.1 e Figura 6.2.

Tabela 6.1 - Fração da área descromizada em amostras de aço AISI 304 tratadas termicamente a 675° por diferentes tempos. Estruturas reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10%.

Tempo (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	60
% área	7,9	9,3	13,3	13,9	14,6	18,4	20,4	20,7	29,9

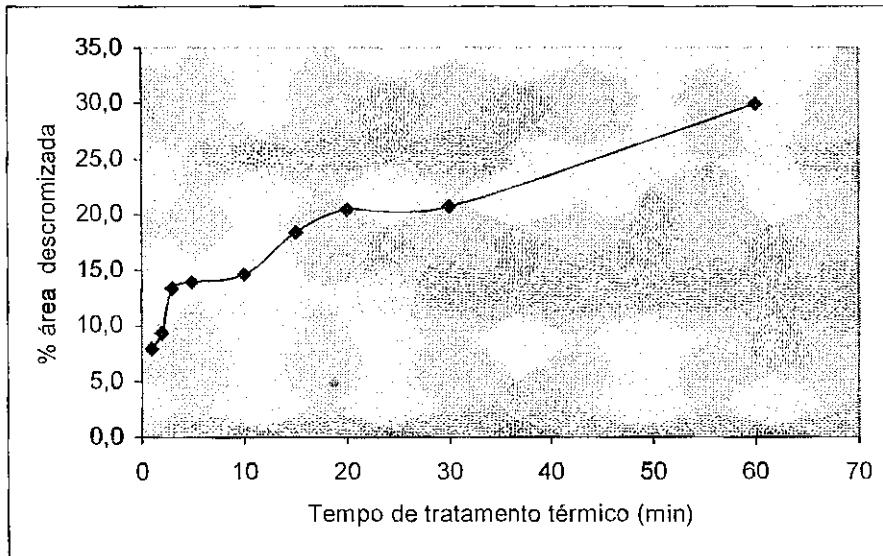


Figura 6.3 - Fração da área total das microestruturas descromizadas, em aço AISI 304, tratado a 675°C, em tempos variados, reveladas pelo ataque ao ácido oxálico a 10%, em função do tempo de tratamento térmico.

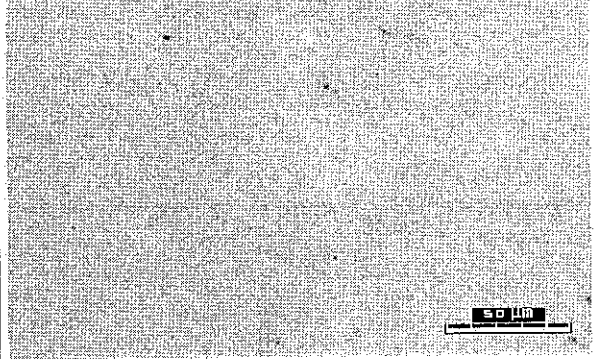
Numa primeira análise tanto o programa quanto o parâmetro escolhido como indicador das várias condições produzidas pelos tratamentos térmicos mostram-se adequados. O aumento da quantidade de carbonetos precipitados nos contornos de grão é crescente e a resposta indica este fato. A aplicabilidade da técnica em situações práticas, exige no entanto, vários outros passos tais como; a correlação destes resultados com ensaios de susceptibilidade a corrosão intergranular, as respostas obtidas na aplicação a materiais diferenciados, bem como estudo de repetibilidade e reprodutibilidade das medidas.

Medidas similares de quantificação de estruturas sensitizadas reveladas pelo ensaio ao ácido oxálico foram feitas por [Matula et alli, 2001] utilizando um método diferente de metalografia quantitativa. Neste caso o indicador do grau de sensitização foi representado pela relação entre o número de contornos de grãos com carbonetos precipitados interceptados por uma linha de teste e o número total de interceptos com

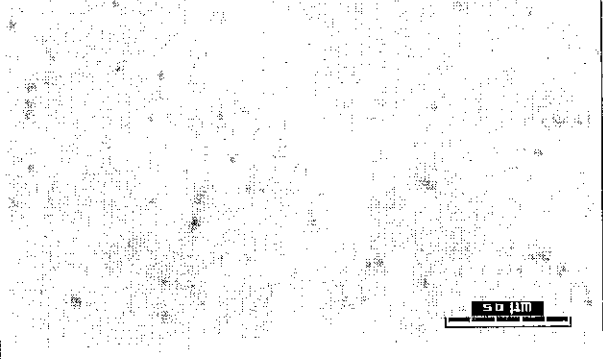
contornos de grão. Os tratamentos térmicos foram de longa duração (maiores que 100 horas a 650°C). Os valores obtidos variavam de 0, nenhum intercepto com carbonetos para material solubilizado a 64% de intercepto para materiais que apresentavam estrutura sensibilizada. Este valor de saturação foi obtido a partir do tempo de tratamento de 500 horas a 650 °C. Os resultados obtidos, taxa de crescimento decrescente da área descromizada sem, no entanto, atingir o ponto de saturação, parecem compatíveis com estes.

Os resultados demonstram compatibilidade com o processo físico em questão. Como pode ser observado existe um crescimento inicial rápido tendendo para uma saturação; um comportamento típico de fenômenos cuja cinética é regida pelos processos de nucleação e crescimento. Nos tempos curtos de tratamento surgem muitos núcleos de precipitados o que implica num grande aumento da área por eles ocupados com pequenas variações no tempo de tratamento térmico. Quando os tempos se tornam mais longos e todos os contornos de grão já estão ocupados pelos carbonetos este parâmetro apresenta um crescimento mais lento, uma vez que neste estágio o controle do aumento da área é exercido pelo crescimento dos carbonetos existentes, processo este que tende a ser mais lento que o processo inicial. Tratamentos em tempos mais dilatados provavelmente mostrariam a saturação da situação.

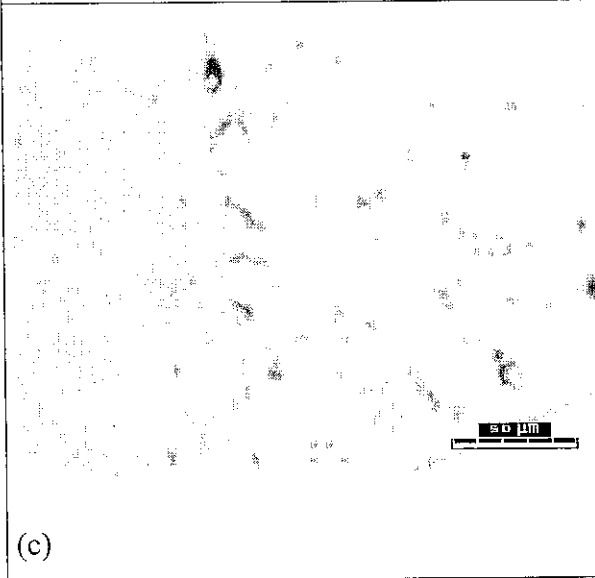
O ensaio por reativação eletroquímica além dos resultados eletroquímicos quantitativos, revela também uma estrutura metalográfica que é associada ao grau de sensibilização do material. Embora sua quantificação seja de fato revelada pela quantidade de carga elétrica acumulada no pico de reativação, que representa as regiões empobrecidas em cromo nas proximidades dos contornos de grão cuja passividade foi quebrada pelo eletrólito com a variação do potencial aplicado, a microestrutura revelada também pode ser objeto de quantificação. Deve-se ressaltar que, apesar de ligadas ao mesmo fenômeno as grandezas reveladas por estes dois ataques não são as mesmas. Enquanto que o ensaio ao ácido oxálico revela preferencialmente os carbonetos, as regiões atacadas no ensaio de reativação são aquelas correspondentes as regiões empobrecidas em cromo. A Figura 6.4 mostra as micrografias resultantes do processo.



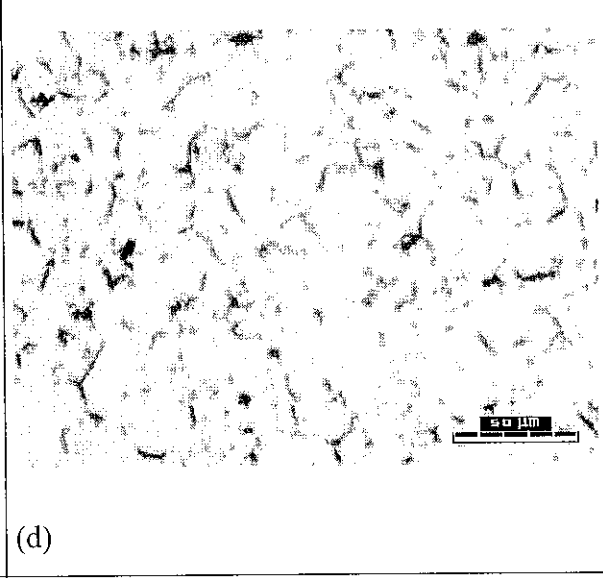
(a)



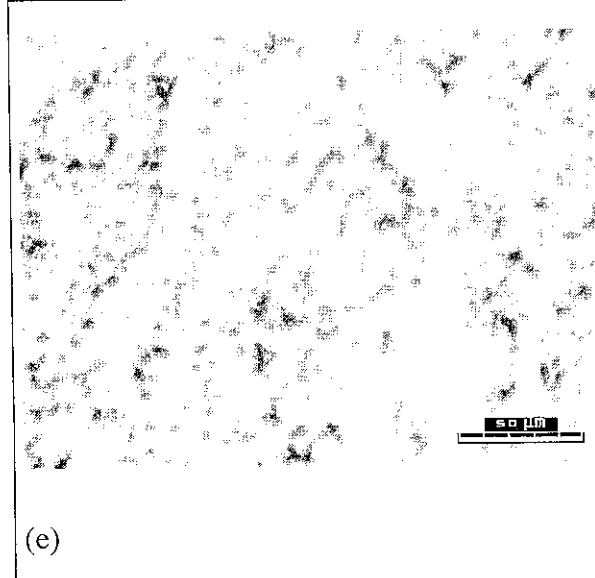
(b)



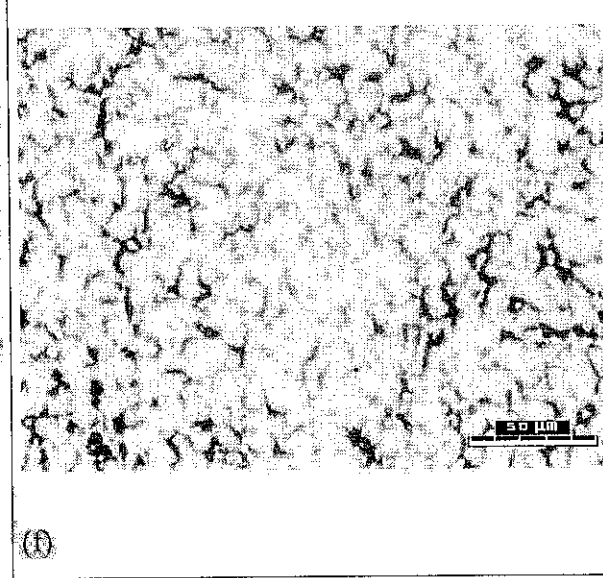
(c)



(d)



(e)



(f)

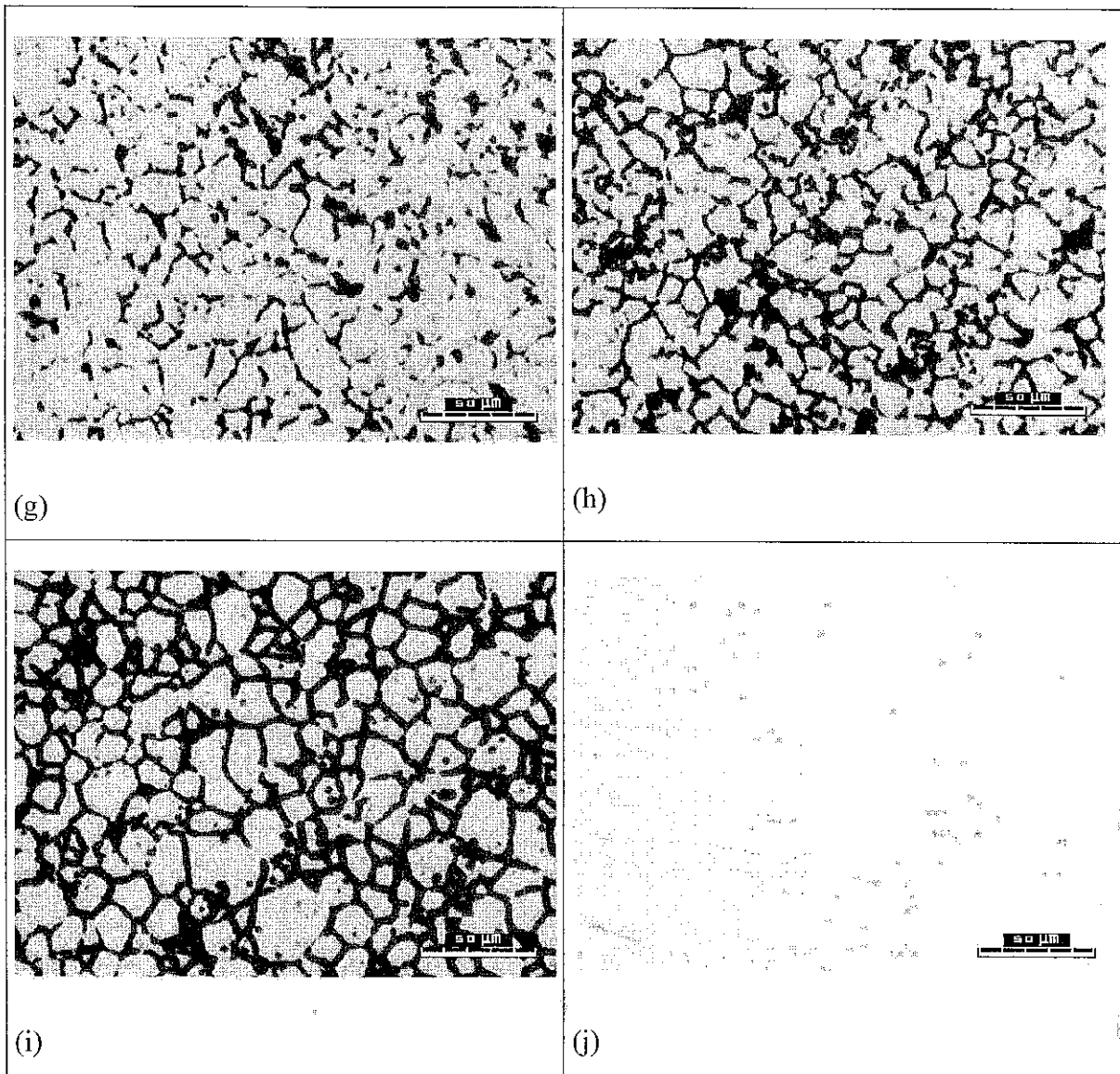


Figura 6.4 - Microestruturas revelando áreas empobrecidas em cromo conforme revelado no ensaio de reativação eletroquímica; ordem crescente de tempo de tratamento térmico (a = 1 min, b = 2 min, c = 3 min, d = 5 min, e = 10 min, f = 15 min, g = 20 min, h = 30 min, i = 60 min, j = solubilizada).

A aplicação do programa Quantikov a estas estruturas teve como resultado os dados apresentados na Tabela 6.2 e Figura 6.5.

Tabela 6.2 - Fração de área empobrecida em cromo nos contornos de grão de aço tipo AISI 304 tratado termicamente a 675°C por tempos diferentes. Estruturas reveladas pelo ensaio de reativação eletroquímica.

Tempo(min)	1	2	3	5	10	15	20	30	60
% área	0,5	1,1	1,1	7,1	10,9	15,6	18,8	31,3	48,8

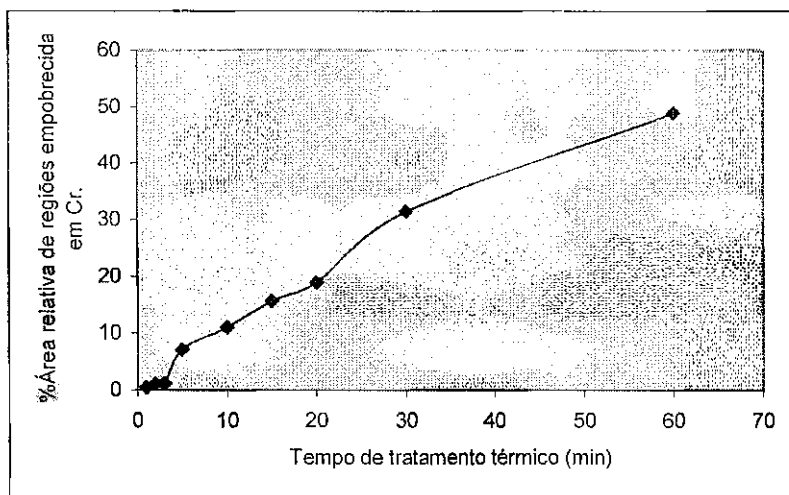


Figura 6.5 - Área relativa de regiões empobrecidas em cromo conforme revelado pelo ensaio de reativação eletroquímica. O crescimento da área empobrecida não parece ter sido concluído.

O gráfico da Figura 6.5 ilustra bem um fato interessante. A progressão da região empobrecida em cromo revelada pelo ataque não parece ter atingido ainda um limite superior. Este fato está de acordo com modelos e resultados publicados. O modelo de Stawstrom & Hillert [Hall, 1984] define uma largura mínima de 20nm para a faixa empobrecida (teor de cromo menor que 13%) como limite inferior que caracterize uma estrutura como sensitizada. Resultados obtidos com tempos longos de tratamento térmicos em temperaturas críticas em aços austeníticos resultaram em larguras destas zonas maiores que 300 nm [Matula, 2001]. Pode-se esperar que maiores tempos de tratamentos térmicos na temperatura utilizada poderiam resultar ainda em uma maior fração ocupada por estas áreas. Isto mostra que existe uma defasagem entre a precipitação de carbonetos e o crescimento de zonas empobrecidas em cromo, sendo este estágio mais lento que aquele, ou seja, a situação de equilíbrio não foi atingida com o tempo de 60 min a 675°C de tratamento térmico. Da análise dos resultados apresentados através da microscopia quantitativa fica a certeza que a possibilidade de quantificar os carbonetos precipitados e a região empobrecida em cromo de ambos os ensaios com a utilização de analisadores de imagens é um caminho promissor e o estudo deve ter continuidade.

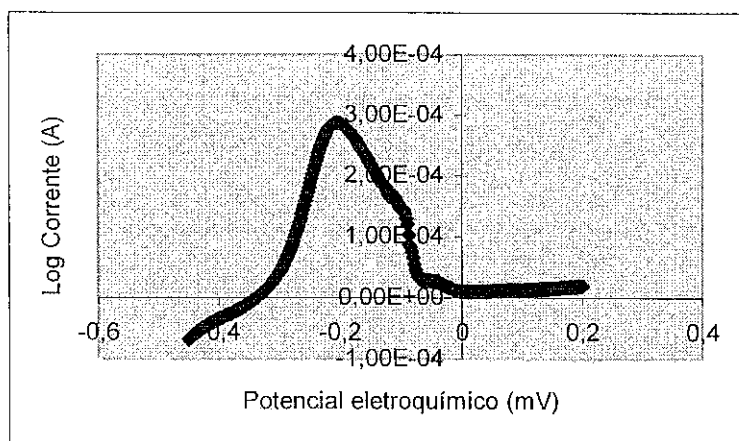
Os resultados dos ensaios eletroquímicos que serão apresentados mostram uma grande diferença entre valores estabelecidos pelas diferentes estruturas. O valor da corrente de reativação para o ensaio simples apresenta diferenças de algumas ordens de grandeza

em relação as amostras. Os gráficos da Figura 6.6 (a-c) e os dados da Tabela 6.3 exemplificam estas observações. Conforme visto, a variação da corrente máxima entre o estado menos sensitizado (1 min a 675°C) e o mais sensitizado (60 min a 675°C) é de duas ordens de grandeza. Os valores obtidos para os tratamentos de tempos mais curtos 1, 2 e 3 minutos são correspondentes a amostras não sensitizadas com uma densidade de corrente da ordem de microAmpère. Conforme evolui o grau de sensitização estes valores crescem e distinguem bem entre um estado e outros. Os dados da Tabela 6.3 e o gráfico da Figura 6.4 resume os valores obtidos nestes ensaios. Os valores apresentados são de carga elétrica gerada durante o pico de reativação. Para a normalização destes valores é necessário que se aplique a equação

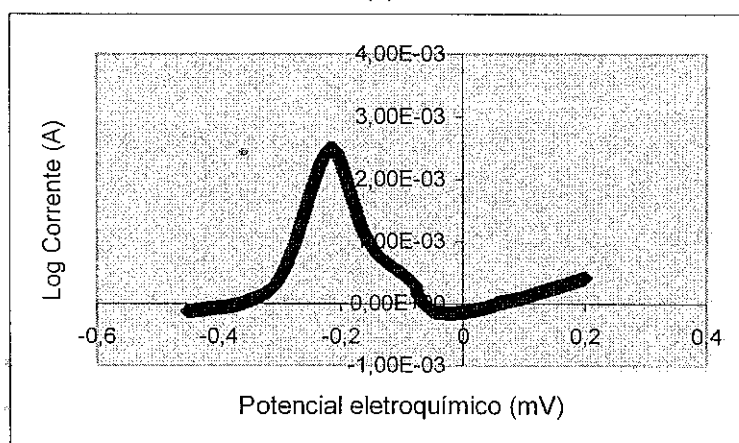
$$P_a = Q/X \quad \text{onde } X = A_s(5,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{0,35 \cdot G}) \quad (\text{eq. 6.1})$$

que leva em consideração a área da amostra A_s e o tamanho de grão ASTM G . O diâmetro das amostras teve um valor médio $d = 1,49$ cm com um desvio padrão de 0,02 cm que resultou numa área $A_s = 1,74$ cm². O tamanho de grão ASTM das amostras foi $G = 8,11$. O número do tamanho de grão foi obtido por interpolação. O valor do fator $X = 0,102$ cm². Como este valor é basicamente o mesmo para todas as amostras a quantidade de carga elétrica gerada durante o pico de reativação é que mostra a diferença de grau de sensitização entre as várias estruturas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.3 e no gráfico da Figura 6.7.

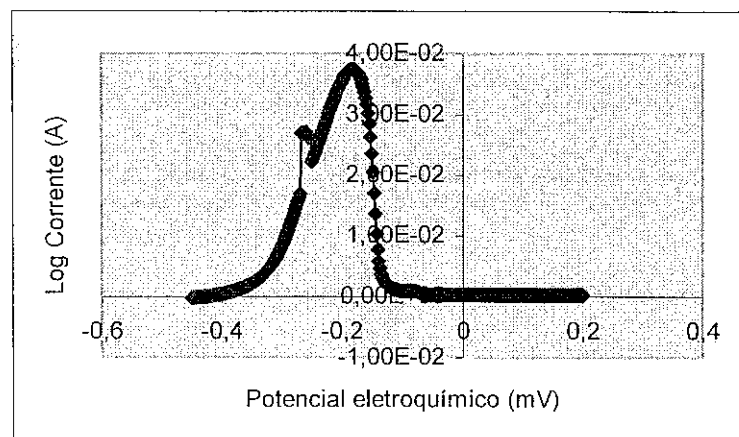
6



(a)



(b)



(c)

Figura 6.6 - Picos de reativação para as amostras que sofreram tratamentos térmicos com tempos diferentes ($a=1\text{min}$, $b=10\text{min}$, $c=60\text{min}$). As correntes geradas nos picos de reativação têm diferenças de uma ordem de grandeza, de acordo com seu grau de sensitização, respectivamente 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} A.

Tabela 6.3 - Valores da densidade de carga elétrica por área de contorno de grão em função do tempo de tratamento térmico a 675°C de aço AISI 304.

Tempo (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	60
Dens. de carga C/cm ²	0,036	0,037	0,222	0,479	0,605	0,853	1,224	1,822	2,804

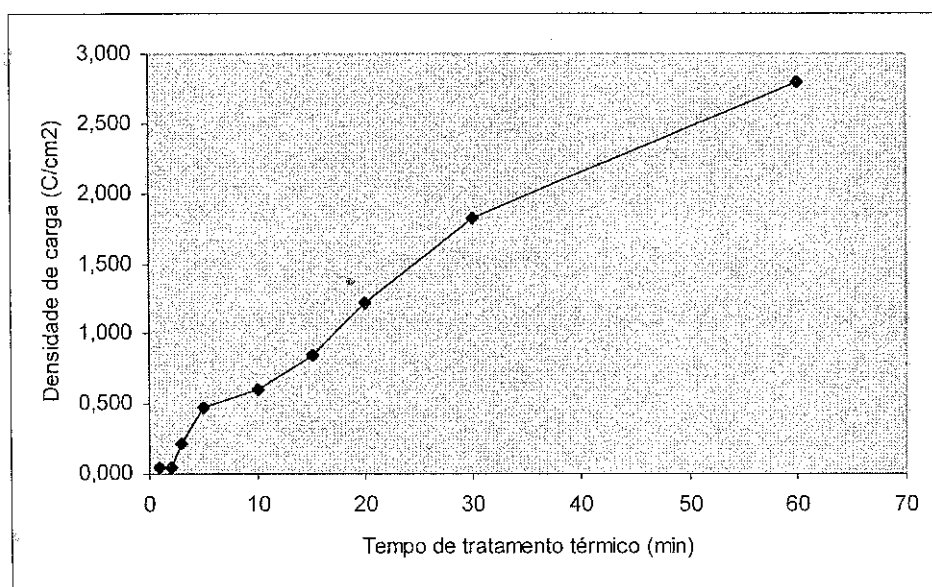


Figura 6.7 – Relação entre tempo de tratamento térmico e carga elétrica gerada durante o processo de reativação em amostras de aço AISI 304 tratadas a 675°C.

No programa de estudo de reprodutibilidade realizado pela “American Society for Testing and Materials” para a validação deste método de ensaio, foram usados dois aços inoxidáveis austeníticos tipo AISI 304 e 304L em quatro diferentes condições resultantes de tratamentos térmicos. A Tabela 6.4 mostra as condições dos tratamentos e os resultados médios dos valores obtidos pelos dez laboratórios participantes.

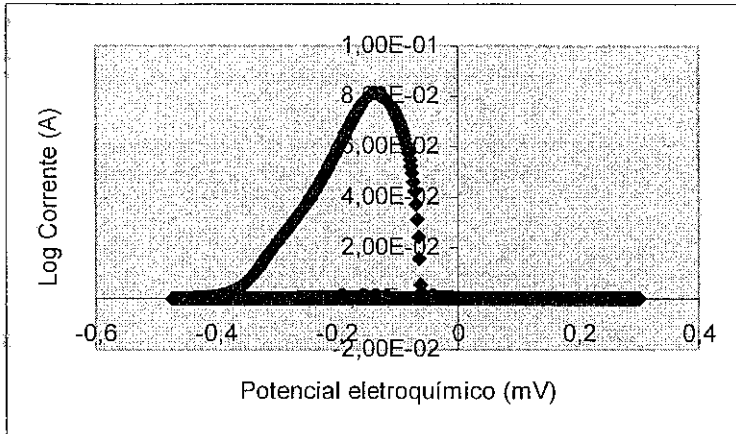
Pode ser visto que a densidade de carga por cor área de contorno de grão é maior que a determinada para a amostra mais sensibilizada deste trabalho o que sugere uma sensibilização incompleta no último caso. Também Clarke, [1980] obteve valores de densidade de carga de até 13C/cm² em aços AISI 304 soldados. Assim o poder de discriminação do ensaio para maiores graus de sensibilização não pode ser verificado.

Tabela 6.4 - Valores médios de densidade de carga elétrica no ensaio de reativação resultantes do estudo de reprodutibilidade [ASTM G 108 – 94].

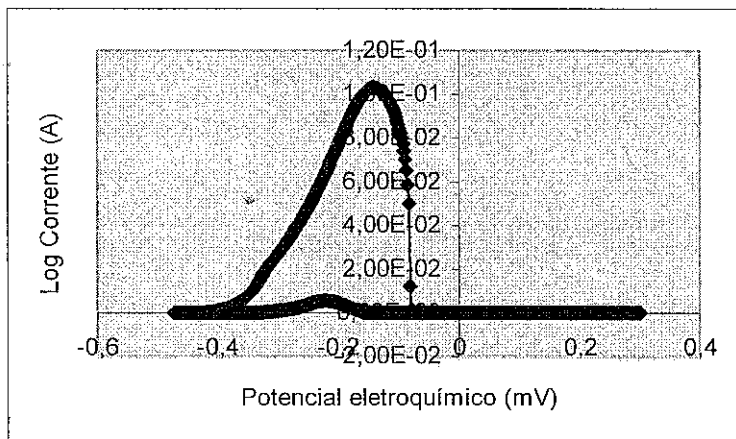
CONDIÇÃO	RECOZIDO		621°C/24 h		621°C/1 h		500°C/24 h	
AÇO AISI	304	304L	304	304L	304	304L	304	304L
MÉDIA (Q/cm ²)	0,0422	0,0190	11,7	4,19	0,253	0,471	0,107	0,106

Os resultados dos ensaios em “duplo loop” são bem coerentes com os apresentados por este. Os gráficos da Figura 6.8 a,b,c mostram resultados para as mesmas amostras apresentadas nos gráficos da Figura 6.6 a,b,c.

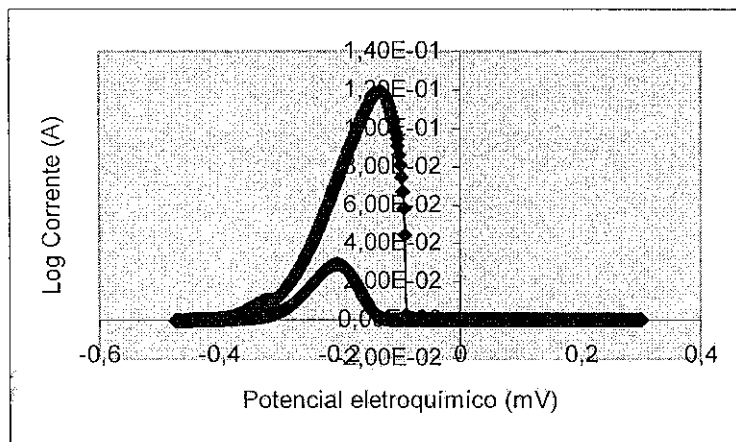
A corrente de passivação, I_a , é da mesma ordem de grandeza para os diferentes graus de sensitização, sendo de aproximadamente 10^{-1} A. As correntes de reativação, I_r , no entanto têm uma variação de duas ordens de grandeza. A Tabela 6.2 e o gráfico da Figura 6.9 apresentam os resultados obtidos nos ensaios por “duplo loop”.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.8 - Picos de passivação e reativação para amostras tratadas por 1, 10 e 60 min. Os picos maiores, resultantes do processo de passivação das amostras são da mesma ordem de grandeza para todas elas. Os picos de reativação eletroquímica apresentam valores que variam de aproximadamente 10^{-4} para tempo = 1 min para 10^{-2} para tempo = 60 minutos.

Tabela 6.5 - Valores da razão I_r/I_a (corrente máxima na reativação eletroquímica/corrente máxima na passivação) em função do tempo de tratamento para amostras de aço AISI 304 tratadas termicamente a 675°C.

Tempo (min)	1	2	3	5	10	15	20	30	60
I_r/I_a	0,003	0,004	0,008	0,016	0,059	0,139	0,333	0,323	0,244

Sobressai nestes resultados uma aparente incapacidade do teste em discriminar graus de sensitização maiores. Segundo [Majidi&Streicher, 1984] num dos trabalhos pioneiros na aplicação deste procedimento (“duplo loop”), este ensaio é realmente mais sensível a graus médios de sensitização, caracterizados pela não existência de qualquer grão totalmente envolto em carbonetos, do que para aqueles estados de sensitização mais severa. Em que pese esta informação, uma interferência de variáveis não adequadamente controladas tais como temperatura da solução ou acabamento superficial das amostras pode também ter contribuído para este resultado final.

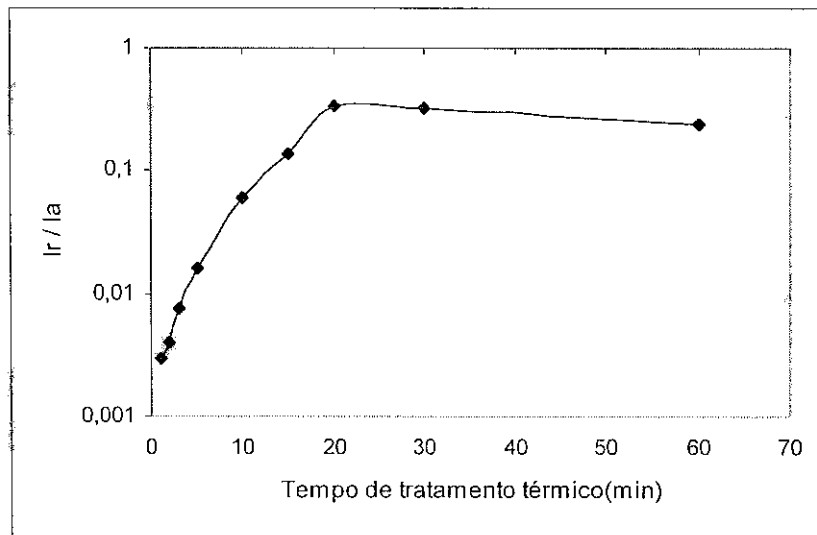


Figura 6.9 - Reativação por duplo loop; relação I_r/I_a (corrente máxima na reativação/corrente máxima na ativação) para diferentes graus de sensitização.

A Tabela 6.6 resume os resultados obtidos pelos diferentes procedimentos utilizados.

Tabela 6.6 - Resumo de resultados dos diversos ensaios de quantificação do estado de sensitização do aço inoxidável AISI 304 deste trabalho.

Tempo (min)	Carga (C/cm ²)	I _r /I _a	%área descromizada (EPR)	%área descromizada (ácido oxálico)
1	0,036	0,003	0,5	7,9
2	0,037	0,004	1,1	9,3
3	0,222	0,008	1,1	13,3
5	0,479	0,016	7,1	13,9
10	0,605	0,059	10,9	25,6
15	0,853	0,139	15,6	27,9
20	1,224	0,333	18,8	24,2
30	1,822	0,323	31,3	19,9
60	2,804	0,244	48,8	29,9

A análise da correlação entre os resultados dos métodos eletroquímicos e os de metalografia quantitativa foram realizados e apresentaram resultados diferenciados. Os gráficos das Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 mostram esta correlação.

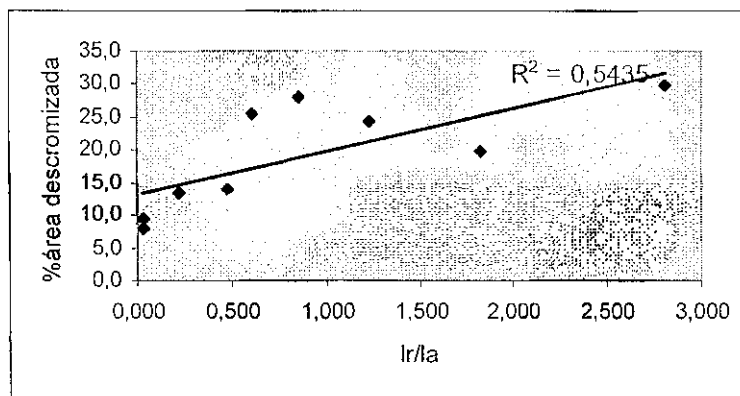


Figura 6.10 - Relação entre a porcentagem da área ocupada por carbonetos conforme revelado pelo ataque ao ácido oxálico em amostras de aço inoxidável 304 obtidas pelo método Quantikov e a relação I_r/I_a obtidas pelo método eletroquímico do duplo "loop".

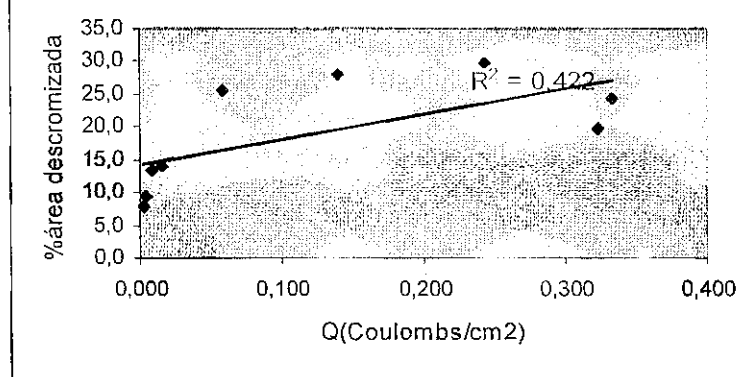


Figura 6.11 - Relação entre os resultados obtidos pelos métodos do ataque ao ácido oxálico e reativação eletroquímica conforme norma ASTM G 108 - 94.

Conforme mostrado nas Figuras 6.10 e 6.11 a correlação entre os valores obtidos pela aplicação da metalografia quantitativa as microestruturas resultantes da aplicação do ensaio ao ácido oxálico apesar de mostrar uma potencialidade de discriminação entre os diferentes graus de sensitização não apresentou resultados muito consistentes, que seriam esperados se estes sistemas de medidas do grau de sensitização revelassem medidas absolutas desta característica. A inexistência de um escala de valores padronizados que caracterizem os diversos estados do material, dificulta que a obtenção desta consistência entre os valores obtidos pelas diferentes técnicas. A correlação entre estes valores e os obtidos por ensaios de perda de peso que são os mais próximos valores que se pode assumir como padrão, faria com que a coerência buscada fosse obtida. Uma outra causa destes desvios pode ser buscada na escolha não totalmente adequada do parâmetro escolhido como o indicador desta característica. Neste caso, deve-se realizar trabalhos complementares, voltados principalmente no sentido de definir parâmetros que melhor descrevam o aumento das dimensões destes constituintes que poderiam ser, relação largura/comprimento, largura/perímetro ou outros que descrevam melhor o fenômeno da sensitização conforme revelado pelo ensaio.

A Figura 6.12 mostra a excelente relação entre os valores da percentagem de área empobrecida em cromo conforme revelada após o ensaio de reativação potenciodinâmica e a o percentual ocupado por esta área conforme revelado pelo método do duplo “loop”.

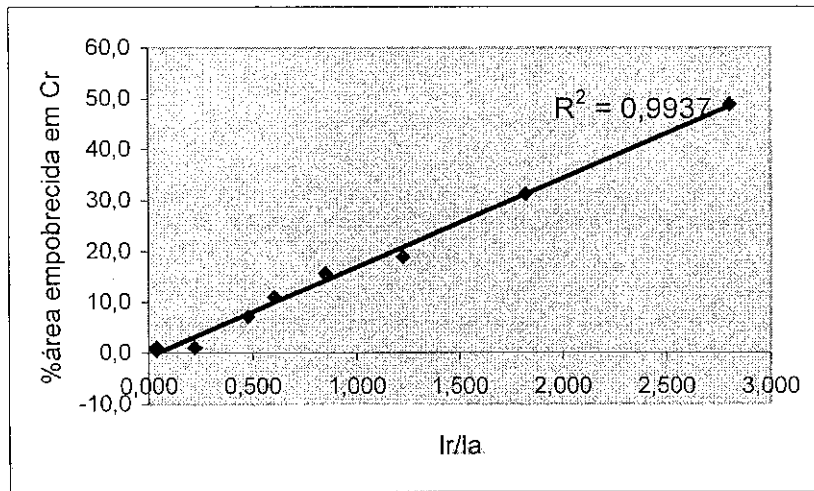


Figura 6.12 - Relação entre os valores da corrente de reativação corrente de ativação para o método do duplo "loop" e área empobrecida em cromo revelada pelo método do reativação eletroquímica.

Os resultados apresentados mostram que existe potencial nos métodos de metalografia quantitativa aplicadas a quantificação do grau de sensitização dos aços inoxidáveis. A escolha do parâmetro que descreveria esta característica aplicada neste trabalho não se mostrou no entanto suficientemente refinada para atingir tais objetivos.

Outra linha de trabalho que também necessitaria também ser trabalhada seria a relação destes parâmetros com os resultados da aplicação dos métodos tradicionais de quantificação do grau de sensitização.

7. CONCLUSÕES

A análise dos resultados permitem concluir que:

- O emprego do programa Quantikov para interpretar os resultados revelados pelo ensaio ao ácido oxálico e, através de técnicas de metalografia quantitativa medir o grau de sensitização do aço AISI 304 mostrou bom potencial de resolução desta variável.
- O parâmetro escolhido (percentagem de área) não se mostrou totalmente adequado para esta quantificação, devendo portanto ser objeto de outros estudos.
- Para graus leves de sensitização a técnica EPR (reativação eletroquímica potenciodinâmica) mostrou bom poder de discriminação nos dois procedimentos utilizados.
- Para estados de maior sensitização a técnica descrita no procedimento ASTM G 108 - 94 mostrou-se mais efetiva que a do duplo "loop".
- A inexistência de correlação linear entre os resultados obtidos pela metalografia quantitativa e os ensaios de reativação eletroquímica, podem estar relacionados tanto a falta de processo padrão de caracterização dos diferentes estágios da sensitização quanto ao parâmetro escolhido para a descrição deste estado revelado pelo ensaio ao ácido oxálico.

63

8. TRABALHOS FUTUROS

Futuros trabalhos a serem desenvolvidos deverão seguir algumas linhas gerais que são:

- Aplicação das técnicas a aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos de menores teores de carbono:
- A determinação de parâmetros geométricos volumétricos que podem representar melhor a estrutura do material,
- A realização de ensaios clássico de susceptibilidade (perda de peso) a corrosão intergranular conforme norma ASTM A 262 – 93 para a confirmação de resultados obtidos; e
- A realização de ensaios com deformação lenta para diferenciação de comportamento de combinações, materiais de composição ou estrutura distintas com meios diversos, com relação a susceptibilidade a corrosão intergranular.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKASHI, M., KAWAMOTO, T., UMEMURA, F., GIJUTSU, B., Corros. Engr., Vol.29, 1980.

ASTM A 262-93. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.

ASTM E 112 – 77, Estimating the Average Grain Size of Metals

ASTM G 15 – 95. Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing.

ASTM G-108-94. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI 304 and 304L Stainless Steel.

BENNETT, B. W., PICKERING, H.W., A Finite Difference Model for the Kinetics of Sensitization, Acta Metall., Vol. 36, N° 3, 1988

BERGE, Ph.; DONATI, J. R.; Materials Requirements for Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing., Nuclear Technology , Vol. 55, 1981

BERRY, W. E., WHITE, E. L., BOYD, W. K., Stress Corrosion Cracking of Sensitized Stainless Steel in Oxygenated High Temperature Water, Corrosion-Nace Vol. 29, N° 12, pp. 451-469, December, 1973.

BRIANTT, C. L.; MULFORD, R. A.; HALL, E. L., Sensitization of Austenitic Stainless Steels, Controlled Purity Alloys, Corrosion-Nace, Vol. 38 N° 9, 1982

BROWN, M. H., Behavior of Austenitic Stainless Steels in Evaluation Tests for the Detection of Susceptibility to Intergranular Corrosion, Corrosion-Nace, Vol. 30, N° 1, pp. 1-12, 1974.

BRUEMMER, S. M., AREY, B. W. and CHARLOT, L. A., Grain Boundary Chromium Concentration Effects on the IGSCC and IASCC of Austenitic Stainless Steels, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, 1993, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.

CLARKE, W. L., GORDON, G. M., Investigation of Stress Corrosion cracking Susceptibility of Fe-Ni-Cr Alloys in Nuclear Reactor Water Environments. Corrosion-Nace, Vol. 29, pp. 1-12, 1973.

CLARKE, W. L.; CARLSON, D. C., Nondestructive Measurement of Sensitization of Stainless Steel: Relation to High Temperature Stress Corrosion Behavior, Materials Performance, Vol., 1980.

COPSON, H. R.; ECONOMY, G., Effect of Some Environmental Conditions on Stress Corrosion Behavior of Ni-Cr-Fe Alloys in Pressurized Water, Vol. 24, N^o. 3, 1968.

DANKO, J. C.; Corrosion in the Nuclear Power Industry, Metals Handbook Vol. 13. Ohio: ASM, 1987.

EPRI TR - 10587S, Evaluation of Crack Growth in BWR Stainless Steel RPV Internals., Electric Power Research Institute, 1995

FONTANA, M. G., PEACOCK, J. H.; Materials for Corrosion Environments, Brasunas, A. de S., Nace Basic Corrosion Course, Houston, Texas. NACE, 1970, pp. 16-4.

FRICKE, S., KEIM, E., SCHMIDT, J., Numerical Weld Modeling - a Method for Calculating Weld-induced Residual Stress., Nuclear Engineering and Design, Vol. 206, Issue 2-3, 2001.

GARUD, Y. S.; MCILREE, A. R., Intergranular Stress Corrosion Cracking Damage Model: an Approach and its Development for Alloy 600 in High-Purity Water, Corrosion-Nace, Vol. 42, N° 2, 1986.

GODARD, H. P., Localized Corrosion, NACE Basic Corrosion Course, 8^a Ed. NACE, Houston, 1977.

HALL, E.L.; BRIANT, C.L., Chromium Depletion in the Vicinity of Carbides in sensitized Austenitic Steel, Metallurgical Transaction A, Vol. 15A, 1984.

HÄNNINEN, H. E., Influence of metallurgical variables on environment-sensitive cracking of austenitic alloys. International Metals Reviews, N° 3, pp. 85-135, 1979.

HERBSLEB, G., The Stress Corrosion Cracking of Sensitized Austenitic Stainless Steels and Nickel-Base Alloy. Corrosion Science, Vol. 20, pp. 243-268, 1980.

ILYIN, A. M., Some Features of Grain Boundary Segregations in Sensitized Austenitic Stainless Steel, Journal of Nuclear Materials, Vol. 252, 1998.

JOSHI, A., STEIN, D. F., Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, Corrosion-Nace, Vol. 28 N° 9, pp. 321-330, September, 1972.

KIM, Y. J., Effect of Variations in Boiling Water Reactor Water Chemistry on Type 304 Stainless steel Electrochemical Corrosion Potential. Corrosion, Vol. 58, N°3, pp. 208-215, 2002. (3)

KOROSTELEV, A. B., ABRAMOV, V. Y., BELOUS, V. N., Evaluation of Stainless Steels for their Resistance to Intergranular Corrosion, Journal of Nuclear Materials 233 -237, 1996.

LOGAN, H. L., Stress Corrosion, NACE Basic Corrosion Course, 8^a Ed. NACE, Houston, 1977.

MAJIDI, A. P., STREICHER, M. A., Potentiodynamic Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 and 304L Stainless Steels, Corrosion-Nace, Vol. 40, N° 8, 1984.

MAJIDI, A. P., STREICHER, M. A., The Double Loop Reactivation Method for Detecting sensitization in AISI 304 Stainless Steels, Corrosion-Nace, Vol. 40, N° 11, pp. 584-593, 1984.

MATULA, M., et al., Intergranular corrosion of AISI 316L steel, Materials Characterization, N° 46, pp. 203-210, 2001.

MÓDENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B. Curso de Metalurgia da Soldagem, 1985, Notas de Aula, EEUFMG, 1985.

MURR, L. E., ADVANI, A., SHANKAR, S., ATTERIDGE D. G., Effects of Deformation (Strain) and Heat Treatment on Grain Boundary Sensitization and Precipitation in Austenitic Stainless Steels, Materials Characterization, Vol. 24, 1990

NOVAK, P., STEFEC, R., FRANZ, F., Testing the Susceptibility of Stainless Steel to Intergranular Corrosion by a Reactivation Method, Corrosion - Nace, Vol. 31, N° 10, 1975.

OLDEKOP, W., Reatores a Água Pressurizada para Centrais Nucleares. Publicação interna Nuclebrás. 1974.

PARVATHAVARTHINI, N.; DAYAL, R. K., Influence of Chemical Composition, Prior Deformation and Prolonged Thermal Aging on the Sensitization Characteristics of Austenitic Stainless Steels, Journal of Nuclear Materials, Vol. 305, Issue 2-3, 2002

PINTO, L. C. M., Quantikov - Um Analisador Microestrutural para o Ambiente Windows, 1996, 160, Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 1996.

SCOTT, P.M., Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors- Interpretation, Modeling, and Remedies, Corrosion-Nace, Vol. 56, N° 8, 2000.

SEDRIKS, A. J., Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, Corrosion, Vol. 42, N° 7, pp. 376-389, July, 1986.

SHAH, V. N., MACDONALD, P. E., Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components., Cap. 2, Elsevier Science Publishers B. V., 1993.

SHAIKH, H.; et alli, Assessment of Intergranular Corrosion in AISI Type 316L Stainless Steel Weldments, British Corrosion Journal, Vol. 37, N° 2, 2002.

SIERADZKI, K., Newman, R. C., Stress Corrosion Cracking, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, N° 11, pp. 1101-1113. 1987.

STEIGERWALD, R., Metallurgically Influenced Corrosion, Metals Handbook, Vol. 13, 9^a Edition, ASM International, 1987.

ZÜRR, H. E. D., The Metallurgy of Stainless steels, Stoodly Company, California, 1977.