



REPETIBILIDADE DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS DE GRAU DE SENSITIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Jadir Antônio Moreira Lopes

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, e-mail: jaml@urano.cdtm.br

Marcílio Soares Moreira

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, e-mail: msm@urano.cdtm.br

Janáina Kizzi de Moraes Silva

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais

Resumo. *Aços inoxidáveis austeníticos e ligas a base de níquel são amplamente usados em reatores nucleares resfriados a água. Mecanismos de degradação específicos atuam nos diversos componentes das centrais durante sua operação. Corrosão sob tensão e corrosão intergranular incluem-se entre estes mecanismos de degradação. A corrosão intergranular acontece se o material apresenta uma estrutura sensibilizada. O conhecimento do grau de sensibilização dos materiais usados é assim uma variável relevante para a avaliação de riscos potenciais a integridade destes componentes. Métodos de ensaio para detecção desta variável caracterizam-se por serem destrutivos e inaplicáveis em campo. Métodos eletroquímicos que contornem estas restrições foram assim desenvolvidos. Neste trabalho foi testada a repetibilidade de dois destes ensaios. O descrito na norma ASTM G 108.94 e o da reativação por duplo loop.*

Palavras-chave: *sensibilização, reativação eletroquímica, aços inoxidáveis*

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis austeníticos e ligas a base de níquel são amplamente usados em reatores nucleares resfriados a água. Tubulações, bombas, revestimento dos vasos de pressão, estruturas de suporte e trocadores de calor são construídos com estes materiais e fazem parte do circuito primário, o que implica na necessidade de um rigoroso controle da qualidade destes componentes [Herbsleb-1980]. Durante a vida útil de uma central nuclear (aproximadamente 40 anos) estes componentes são submetidos a processos operacionais que causam sua degradação. Os mecanismos de degradação compreendem basicamente dois grupos: os que tem origem mecânica e aqueles relacionados ao processo de corrosão.

Entre os componentes sujeitos a estes processos, destaca-se os geradores de vapor, que são responsáveis por aproximadamente 25% das paradas não programadas de reatores a água pressurizada [Shah-1993]. Nestes componentes, desgastes induzidos mecanicamente tem como causas estratificação térmica, vibração excessiva de tubos e erosão, enquanto que danos devido aos processos de corrosão compreendem ataque intergranular, corrosão sob tensão e pitting.

Dados operacionais comprovam que praticamente nenhuma central nuclear opera por mais que 5 anos sem apresentar problemas nos geradores de vapor e que as principais causas destas falhas são corrosão sob tensão e corrosão intergranular [Shah-1993]. Para que um material sofra corrosão intergranular é necessário que sua estrutura metalúrgica esteja sensibilizada (estrutura caracterizada pela precipitação de carbonetos nos contornos de grão). Esta mesma característica estrutural, facilita a nucleação de trincas, que se propagam por corrosão sob tensão. Vê-se então que a sensibilização do material é potencialmente nociva a sua utilização em ambientes que promovam estes dois fenômenos de degradação.

O grau de sensibilização dos materiais usados nos geradores de vapor de uma central nuclear constitui portanto, uma variável relevante para a avaliação da expectativa de aparecimento de problemas relacionados ao fenômeno de corrosão nestes componentes.

A Norma ASTM-262-A, descreve métodos de ensaios para detecção e quantificação desta variável. Estes testes consistem principalmente na exposição dos materiais a soluções ácidas quentes e posterior medida da perda de peso. Pelas suas características estes métodos são destrutivos e inaplicáveis em campo, o que dificulta sua aplicabilidade em situações práticas. Para contornar estas restrições, métodos eletroquímicos de medida de grau de sensibilização, como o descrito na Norma ASTM G 108-94, foram desenvolvidos. A preparação superficial necessária (polimento mecânico até pasta de diamante de um micron), torna a aplicação deste método em campo, bastante limitada. O método da reativação eletroquímica por loop duplo foi desenvolvido para resolver estas restrições facilitando a aplicação destas caracterizações.

Neste trabalho foram testados a repetibilidade, em laboratório, das medidas de grau de sensibilização de aços inoxidáveis 304 com dois graus de sensibilização diferentes, obtidos por tratamentos térmicos a temperatura de 675°C. Os métodos testados foram os descritos na Norma ASTM G 108-94 e o do loop duplo descrito por Majidi & Streicher [Majidi-84].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a obtenção de estruturas com grau de sensibilização diferentes, amostras de aço inoxidável 304 (composição química na Tab. (1)), foram tratadas termicamente em banho de chumbo a 675°C por 5 (cinco) e 10 (dez) minutos.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável 304

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

As estruturas resultantes são mostradas nas Fig. (1) e Fig. (2).

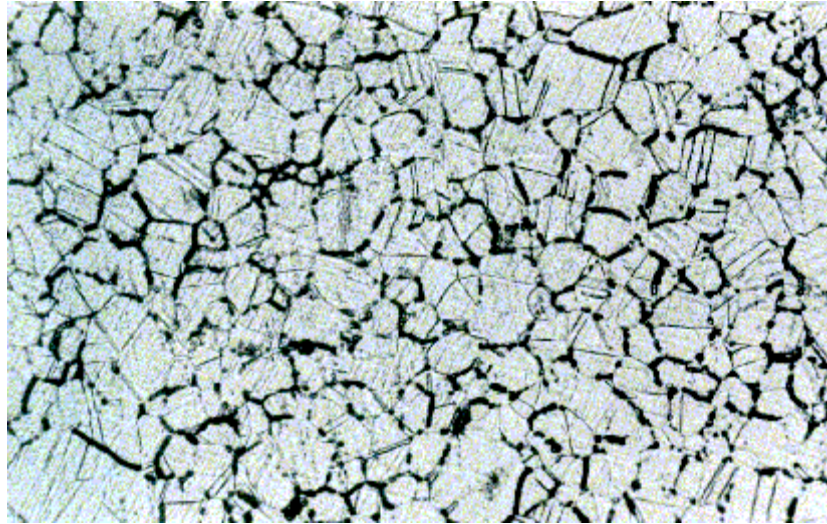


Figura 1. Aço inox 304 tratado térmicamente a 675°C, por 5 minutos. Ataque ao ácido oxálico (100x)

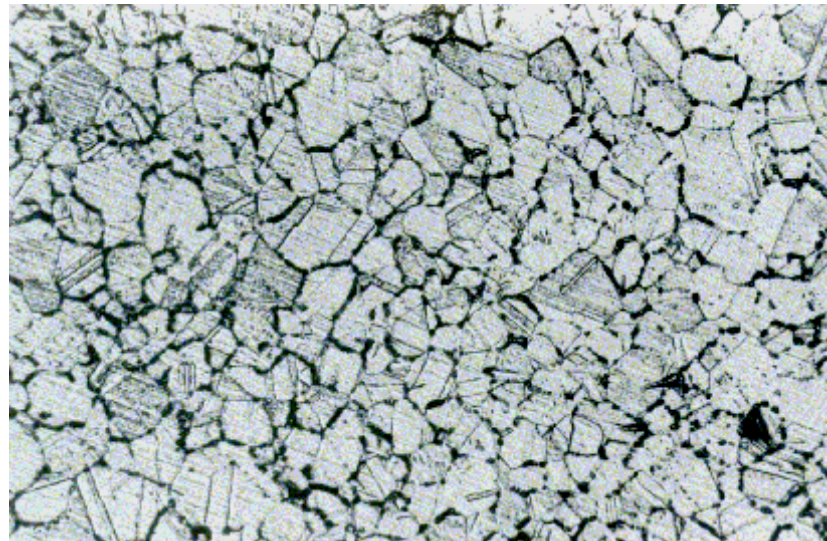


Figura 2. Aço inox 304 tratado termicamente a 675°C por 10 minutos. Ataque ao ácido oxálico (100x)

Pode-se constatar nas Fig. (1) e Fig. (2) que os materiais foram levemente sensibilizados não apresentando em nenhuma das estruturas quaisquer grãos completamente circundados por carbonetos precipitados.

2.2. Medidas Eletroquímicas do Grau de Sensitização

Testes de reativação eletroquímica consistem basicamente em submeter o material a uma varredura potenciodinâmica de um potencial na região passiva para um potencial em uma região em que o material torna-se ativo. A quantidade de carga medida na reativação correlaciona-se com a dimensão das regiões empobrecidas em cromo que cercam os carbonetos precipitados. Medindo-se esta quantidade de carga e assumindo certas condições que são especificadas na norma [ASTM E 108-94] obtêm-se valores numéricos para o grau de sensitização. A curva produzida por materiais sensibilizados durante o processo de reativação é bastante similar aquelas produzidas num ensaio de polarização normal. Materiais solubilizados submetidos as mesmas condições produzem curvas de reativação em que as densidades de corrente são muito menores. A relação entre carga elétrica produzida durante a reativação e o grau de sensitização do material é dado pela Eq. (1), que

normaliza a carga Q em função da área total de contorno de grão da amostra. O teste de loop duplo consiste numa polarização anódica do potencial de corrosão até a região passiva após o que inverte-se o processo obtendo-se então dois loops: um loop anódico e um loop de reativação. A razão entre as correntes máximas geradas em cada um dos loops I_r/I_a é usado como indicador do grau de sensitização. As vantagens deste método, além da preparação superficial permitida ser grosseira, é que não é necessário normalizar os valores em função da área de contorno de grão. Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um potenciostato modelo AUT20.FRA2-AUTOLAB fabricado por Eco Chemie B.V. e controlado por programa específico (GPES - General Purpose Electrochemical System). Para evitar problemas gerados pelo efeito fenda as amostras foram embutidas a quente em baquelite e posteriormente foi preparado um contato elétrico na parte de trás das mesmas. Foram realizadas cinco medidas para cada método. Entre cada medida as amostras foram repolidas mecanicamente, sendo que este procedimento consistiu em polimento em pasta de diamante de 3 e 1 micron nas medidas baseadas na norma ASTM e repolimento em lixa 320 nas medidas realizadas pelo método do loop duplo. Foi usada uma célula eletroquímica padrão com eletrodo de referência de calomelano e eletrodo contador de platina. A temperatura do eletrólito foi monitorada durante os ensaios e variou entre 23° e 24°C. A velocidade de varredura foi a indicada na norma (0,0164 V/min). Os métodos de varredura usados foram Linear Sweep Voltammetry - Normal para ensaios segundo norma ASTM e Cyclic Voltammetry para o método do duplo loop. As áreas das amostras foram medidas num projetor de perfil, utilizado no modo leitura de superfície. O tamanho de grão foi obtido por comparação, segundo [ASTM E 112] em amostra do mesmo material, tratada termicamente a 675°C por meia hora.

$$Pa = \frac{Q}{GBA} (\text{Coulomb} / \text{cm}^2) \text{ carga por área de contorno de grão} \quad (1)$$

$$GBA = As [5,09544 \times 10^{-3} e^{(0,34696x)}]$$

onde As é a área da amostra e x número de tamanho de grão ASTM.

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados médios e os desvios obtidos em um total de cinco medidas são mostrados na Tab. (2).

Tabela 2. Resultados das medidas eletroquímicas de grau de sensitização

Método	Amostra	Pa (C/cm ²)	Ir/Ia	Desvio padrão	Coefficiente de variação
ASTM	5 min	0,735		0,018	2,45%
DL	5 min		0,0107	0,001	9,35%
ASTM	10 min	1,48		0,07	4,70%
DL	10 min		0,0274	0,0036	13,14%

Tomando-se o coeficiente de variação como indicador do poder discriminatório dos processos de medição fica evidenciado que nas condições usadas o processo normalizado mostrou ter um poder de discriminação melhor que o processo do loop duplo. Conclui-se ainda que para estes graus de sensitização ambos os testes provêm uma medida quantitativa desta característica como pode ser atestado pelos valores médios inequivocamente distintos dos resultados, tanto da quantidade de carga por cm² quanto pela relação de correntes máximas de ativação/reativação. Levando-se em conta a simplificação na preparação superficial que representa a aplicação do método alternativo do loop duplo com perda não significativa da resolutividade do processo conclui-se que a

aplicabilidade deste método deve ser considerada quando da necessidade de medir grau de sensitização em campo.

4. BIBLIOGRAFIA

Herbsleb, G., "The Stress Corrosion Cracking of Sensitized Austenitic Stainless Steel and Nickel Base Alloys, Corrosion Science", Vol. 20, 1980.

Shah, V.N. and MacDonald, P.E. "Aging and Life Extension of Major Light Water Reactor Components". Cap. 9, ELSEVIER Science Publishers B.V., 1993.

Majidi, A.P. and Streicher, M.A., "The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels". CORROSION, Vol. 40, N° 11, 1984.

ASTM G 108-94 "Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels".

ASTM E 112 "Estimating the Average Grain Size of Metals".

ASTM A 262 "Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels".

REPEATABILITY OF ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS OF DEGREE OF SENSITIZATION OF AUSTENITICS STAINLESS STEELS

Jadir Antônio Moreira Lopes

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, e-mail: jaml@urano.cdtb.br

Marcílio Soares Moreira

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, e-mail: msm@urano.cdtb.br

Janaína Kizzi de Morais Silva

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, s/n, Cidade Universitária, Pampulha, Caixa Postal 941, CEP 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais

***Abstracts.** Austenitics stainless steel and Ni based alloys are widely used in water cooled nuclear reactor. Specifics degradation mechanisms operated in the various nuclear power plant components during its operation. Stress corrosion cracking and intergranular corrosion are any of these mechanisms. Intergranular corrosion happen if the materials present a sensitized microstructure. The knowledge of the degree of sensitization is relevant to estimate the potential risk of this components integrity. Tests methods to evaluate this characteristics are destructive and unapplied in field. Electrochemical methods were developed to contour this restrictions. In this work, the repeatability of two tests, the described in ASTM G 108-94 and the double loop test, were tested and the results are presented.*

***Keywords:** sensitization, electrochemical reactivation, stainless steels*