



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E  
AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM LIGAS DE  
NÍQUEL 182 DEPOSITADA EM DIFERENTES  
CONDIÇÕES DE APORTE TÉRMICO DE  
SOLDAGEM**

**Marcos Souza Chaim**

**Belo Horizonte - MG  
2011**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Marilene e Jonas, por todo o carinho e amor que sempre me deram, por nunca deixarem de acreditar no meu potencial e pelos esforços dedicados para que eu chegasse até este momento.

Ao meu irmão Ricardo, pela amizade e companheirismo, sempre ao meu lado, em qualquer que seja a situação.

À Monica, não apenas pela orientação e dedicação do seu tempo para execução deste trabalho, mas principalmente pelo ensinamento transmitido, pela paciência e pelas oportunidades oferecidas.

Ao professor Patterson, pela orientação, aprendizado e dedicação durante todo esse tempo de convívio, sempre com brincadeiras saudáveis (“*bica*”!) e sem nunca deixar faltar compreensão e profissionalismo.

Aos profissionais e colegas do CDTN, em especial do Laboratório de Corrosão, pelo apoio, pela boa convivência e contribuição para realização deste trabalho.

Ao CDTN pela colaboração na utilização de seus laboratórios.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

## LISTA DE ABREVIATURAS

IAEA – *Internacional Atomic Energy Agency*  
Ag – Prata  
AgCl – Cloreto de Prata  
AISI – *American Iron and Steel Institute*  
Al – Alumínio  
ASM – *American Society for Metals*  
ASTM – *American Society for Testing and Materials*  
BWR – *Boiling Water Reactor*  
CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear  
CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> – Tioacetamida  
CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CNTP – Condição Normal de Temperatura e Pressão  
CST – Corrosão sob Tensão  
Cr – Cromo  
DL-EPR - *Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*  
Ecorr – Potencial de Corrosão  
EPR – *Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*  
GS – Grau de Sensitização  
GTAW - *Gas Tungsten Arc Weldment*  
H<sup>+</sup> - Íon Hidrogênio  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrogênio  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido Sulfúrico  
Ia – Corrente de Ativação  
Icorr – Corrente de Corrosão  
Ir – Corrente de Reativação  
J – Joule  
KSCN – Tiocianato de Potássio  
M – Molaridade  
Mn – Manganês

Max. – Máximo  
Min. – Mínimo  
mm – Milímetro  
MPa – Megapascal  
mV – Milivolt  
MW – Megawatt  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Sulfato de Sódio  
Nb – Nióbio  
Ni – Níquel  
OCP – *Open Circuit Potential*  
TiN – Nitreto de Titânio  
pH – Potencial Hidrogeniônico  
PWR – *Pressurized Water Reactor*  
s – segundo  
Si – Silício  
SMAW - *Submerged Arc Welding*  
U – Urânio  
V – Volt  
µm – Micrometro

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	pg.
FIGURA 01 – Gráfico da Distribuição Percentual dos Reatores Nucleares em Funcionamento .....	4
FIGURA 02 – Esquema Representativo de uma Usina Nuclear do Tipo PWR .....	7
FIGURA 03 - Família de Ligas Metálicas à Base de Níquel .....	13
FIGURA 04 - Desenho Esquemático Evidenciando Algumas Juntas Soldadas Dissimilares Existentes no Circuito Primário de uma Usina Nuclear do Tipo PWR .....	16
FIGURA 05 – Diagrama Esquemático de uma Solda Dissimilar Utilizada no Pressurizador de Angra 1 .....	17
FIGURA 06 – Esquema Simplificado dos Processos Metalúrgico e Corrosivo em Metais .....	20
FIGURA 07 – Gráfico da Estimativa da Contribuição dos Diferentes Tipos de Meios para a Corrosão .....	21
FIGURA 08 - Esquema de Pilha Eletroquímica .....	23
FIGURA 09 - Curva Esquemática de Polarização para um Metal que Exibe uma Transição Ativa-Passiva .....	29
FIGURA 10 – Diagrama Representando uma Curva Típica de Polarização Obtida em Ensaios Eletroquímicos .....	32
FIGURA 11 - Curva de Polarização Potenciodinâmica com Diagrama Hipotético para um Sistema que Apresenta Passivação .....	34
FIGURA 12 - Esquema Ilustrativo das Correntes de Ativação ( $I_a$ ) e de Reativação ( $I_r$ ) em Função da Densidade de Corrente e do Potencial Aplicado no Ensaio DL-EPR .....	36
FIGURA 13 – Croquí do Bloco de Teste Utilizado para Deposição do Metal de Adição INCONEL 182 .....	37

FIGURA 14 - Fotografia Mostrando o Bloco Após Usinagem Inicial à partir da Barra do aço de baixa liga ASTM A-508 .....	38
FIGURA 15 - Fotografia de um dos Blocos após a Etapa de Amanteigamento com a Liga 82 .....	39
FIGURA 16 - Fotografia de um dos Blocos após as Etapas de Amanteigamento, Usinagem e Alívio de Tensões .....	39
FIGURA 17 - Fotografia do Bloco 1 Totalmente Preenchido com a Solda da Liga 182 .....	40
FIGURA 18 - Fotografia Mostrando o Bloco 3 Montado no Dispositivo de Resfriamento já Tendo Recebido os Primeiros Cordões de Solda da Liga 182 .....	40
FIGURA 19 - Aspecto das Três Amostras Preparadas e Embutidas em Resina Epóxi .....	41
FIGURA 20 - Modelo de Potenciostato Utilizado nos Ensaios Eletroquímicos .....	41
FIGURA 21 - Fotografia Mostrando a Vista Frontal e a Vista Superior da Célula Eletroquímica Utilizada .....	42
FIGURA 22- Aspecto Macrográfico Bloco de Teste 1 Evidenciando a Largura do Cordão e as Regiões da Solda .....	45
FIGURA 23 - Aspecto Macrográfico Bloco de Teste 2 Evidenciando a Largura do Cordão e as Regiões da Solda .....	45
FIGURA 24 - Aspecto Macrográfico Bloco de Teste 3 Evidenciando a Largura do Cordão e as Regiões da Solda .....	46
FIGURA 25 - Gráfico com as Curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica em 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	46
FIGURA 26 - Gráfico com as Curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica para as 3 Amostras Estudadas em 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48
FIGURA 27 - Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as Amostras em 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,003M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> .....	50
FIGURA 28 - Micrografias das 3 Amostras após ensaio DL EPR na	50

solução 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,003M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> evidenciando o ataque generalizado .....	
FIGURA 29 – Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as Amostras em 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> .....	51
FIGURA 30 – Micrografia das 3 Amostras Após Realização de Ensaio DL-EPR em Solução 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> .....	52
FIGURA 31 – Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as 3 Amostras em 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M KSCN .....	53
FIGURA 25 - Micrografia das 3 Amostras Após Realização de Ensaio DL-EPR em Solução 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M KSCN .....	53

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

	<b>pg.</b>
TABELA 01 – Composição Química da Água dos Circuitos Primários de Reatores do tipo PWR nas CNTP's .....	8
TABELA 02 – Limites de Composição Química das Ligas de Níquel .....	15
TABELA 03 - Potenciais de Eletrodo Padrão .....	25
TABELA 04 – Aporte Térmico e Características do Preenchimento para os Três Blocos de Teste Utilizados .....	38
TABELA 05 – Composição Química dos Metais (%) .....	44
TABELA 06 - Valores de potencial e corrente de corrosão, corrente anódica crítica, potencial e corrente de passivação em 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	47
TABELA 07 - Valores de potencial e corrente de corrosão, corrente anódica crítica, potencial e corrente de passivação em 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	48
TABELA 08 - Valores das Correntes de Reativação, de Ativação e os Graus de Sensitização (GS) para as Amostras em meio 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> .....	51
TABELA 09 - Valores das Correntes de Reativação, de Ativação e os Graus de Sensitização (GS) para as Amostras em meio 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M KSCN .....	52

## RESUMO

### **CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM LIGAS DE NÍQUEL 182 DEPOSITADA EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE APORTE TÉRMICO DE SOLDAGEM**

**CHAIM, M. S.; de SOUZA, P. P.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. M.**

As ligas de níquel (Inconel<sup>®</sup> 600), assim como seus metais de adição (Ligas 82 e 182), de composições similares, são empregadas na soldagem de materiais dissimilares, como tubulações de aços inoxidáveis (AISI 316L) e estruturas em aços de baixa liga (ASTM A-508) dos diversos vasos de pressão existentes nas usinas nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*). Sua utilização se deve, principalmente, ao fato destes materiais possuírem elevada resistência mecânica, grande ductilidade e alta resistência à corrosão nas condições de operação destas centrais nucleares. Porém, após longo período de operação, cerca de duas décadas, observou-se que estas ligas eram susceptíveis à corrosão nas condições de operação do circuito primário desses reatores. Este trabalho tem por objetivo caracterizar eletroquimicamente e avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular da Liga de Níquel 182 utilizada como metal de adição na soldagem de chapas de aço inoxidável 316L e de aço ASTM A-508. Para tal, foram produzidas três condições distintas de soldagem em laboratório: (a) com utilização da parametrização original de soldagem, (b) triplicando o aporte térmico utilizado originalmente e, (c) utilizando um sistema de resfriamento simultâneo à parametrização original, através de circulação de água, verificando se as variações destes fatores afetam o comportamento à corrosão deste material.

**Palavras-chave:** Eletroquímica, Liga 182, Corrosão Intergranular

# SUMÁRIO

	pg.
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Reatores de Fissão Nuclear .....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Reatores Nucleares do Tipo PWR .....	5
2.1.2 Composição Química da Água e Condições Operacionais .....	7
2.1.3 Usinas Nucleares no Brasil .....	9
2.1.4 Mecanismos de Degradação de Reatores PWR .....	10
<b>2.2 Ligas de Níquel .....</b>	<b>11</b>
2.2.1 A Família INCONEL® .....	12
2.2.2 As Ligas de INCONEL® em Usinas Nucleares .....	15
<b>2.3 Fundamentos da Corrosão .....</b>	<b>19</b>
2.3.1 Meios Corrosivos .....	21
2.3.2 O Processo Corrosivo .....	23
2.3.3 Potencial de Eletrodo .....	24
2.3.4 Tipos de Corrosão .....	26
2.3.4.1 <i>Corrosão Galvânica</i> .....	26
2.3.4.1 <i>Corrosão Sob Tensão</i> .....	27
2.3.4.1 <i>Corrosão Intergranular</i> .....	27
<b>2.4 Passivação e Sensitização .....</b>	<b>28</b>
2.4.1 Passivação .....	28
2.4.2 Sensitização .....	29
<b>2.5 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão .....</b>	<b>30</b>
2.5.1 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica .....	33
2.5.2 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética .....	35
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 A Liga 182 e o Procedimento de Soldagem Adotado .....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Preparação das Amostras .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 Equipamentos .....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica .....</b>	<b>42</b>
<b>3.3 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética .....</b>	<b>43</b>

<b>4. RESULTADOS .....</b>	
<b>4.1 Análises da Composição Química das Amostras .....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Análises Metalográficas .....</b>	<b>44</b>
<b>4.3 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica Anódica .....</b>	<b>46</b>
<b>4.4 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética .....</b>	<b>49</b>
4.4.1 Solução 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,003M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>	50
4.4.2 Solução 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>	51
4.4.3 Solução 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,0001M KSCN	53
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>57</b>

# 1. INTRODUÇÃO

A descoberta e o uso dos metais foi uma das mais importantes etapas no desenvolvimento da sociedade moderna. A dependência da utilização dos materiais metálicos para o desenvolvimento tecnológico, aliada ao seu uso em grande escala, faz com que as perdas provocadas pela corrosão fossem cada vez mais elevadas, necessitando-se cada vez mais estudos e compreensão de tais fatos.

O fenômeno da corrosão constitui-se num dos mais importantes processos de degradação de materiais e causa enormes problemas tanto técnicos quanto econômicos, além de poder colocar em risco vidas, pela falta de prevenção e acompanhamento dos materiais expostos a ela. A compreensão e estudo a respeito dos seus fundamentos, reações e mecanismos de ação, é uma poderosa ferramenta para o combate e solução deste problema (GENTIL, 1996).

Com o avanço industrial alcançado, os custos da corrosão tornaram-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de instalações industriais. Através da escolha do melhor projeto, seleção de materiais e emprego de técnicas de proteção, é possível minimizar a deterioração dos materiais em uso. A potencialidade de pesquisa em corrosão é grande e deve considerar os problemas de corrosão freqüentes que ocorrem nas mais variadas atividades como, por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, de construção civil, automobilística, etc.

Em uma central nuclear, a segurança é de extrema importância para proteger o público em geral dos riscos associados à liberação de radioatividade. O envelhecimento das estruturas e componentes de uma central nuclear deve ser gerenciado para garantir que as margens de segurança requeridas no projeto sejam mantidas durante a vida operacional da central (SILVA, 2010).

Uma vez detectada a degradação de um componente, sua integridade pode ser avaliada e decisões podem ser tomadas no sentido de reparar ou substituir o componente de forma a manter a instalação em operação segura. Entretanto, os reparos ou substituições precisam ser executados

com parada total das atividades da central nuclear, o que pode representar enormes prejuízos financeiros.

No Brasil, dados demonstram que o custo das paradas das usinas nucleares de Angra 1 e Angra 2, correspondente às despesas com pessoal, serviços contratados, equipamentos substituídos e número de dias de paralisação, variam dependendo dos serviços específicos programados para cada uma delas. Os valores das cinco últimas paradas foram da ordem de R\$ 30-40 milhões para Angra 1 e de R\$ 40-70 milhões para Angra 2, sem contabilizar as paradas para recarga do combustível (ELETRONUCLEAR, 2011).

Em usinas nucleares do tipo PWR, diversos componentes foram projetados a partir de ligas de níquel, principalmente Inconel<sup>®</sup> 600, durante as décadas de 1960-1980. Além desse material, a soldagem entre tubulações de aços inoxidáveis e estruturas em aços de baixa liga dos vasos de pressão é comumente realizada com metais de adição também de ligas de níquel, que possuem as classificações específicas de Inconel<sup>®</sup> 82 e 182 (MITEV *et al*, 2006).

A utilização desses materiais se deve, principalmente, ao fato de possuírem elevada resistência à corrosão nas condições de operação dessas centrais nucleares. Porém, após longo período de operação, observou-se que estas ligas estavam sujeitas a processos de degradação decorrentes da sensibilidade do material do qual são constituídos e às condições mecânicas e ambientais sob as quais operam.

O mecanismo de corrosão mais aceito é a teoria de empobrecimento no teor de cromo, produzido por precipitados ricos em cromo nos contornos de grão, o qual reduz localmente o teor de cromo nas regiões adjacentes a estes precipitados, fenômeno denominado sensitização. Esta redução impede a formação da película passiva e aumenta a susceptibilidade à corrosão intergranular e a corrosão sob tensão (SERNA-GIRALDO, 2006).

Neste trabalho foram realizados ensaios eletroquímicos para se avaliar e comparar a suscetibilidade à corrosão do metal de solda Inconel<sup>®</sup> 182, em três condições distintas de soldagem produzidas em laboratório, verificando se as variações do aporte térmico durante a soldagem afetam o grau de sensitização, o comportamento do material e sua susceptibilidade a corrosão intergranular.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Reatores de Fissão Nuclear

As usinas nucleares são centrais de geração de energia elétrica que utilizam a reação de fissão nuclear como fonte de calor para produção de energia. A reação de fissão nuclear é provocada quando um núcleo atômico, após se colidir com um nêutron, divide-se em dois ou mais fragmentos, ocasionando a liberação de energia.

O elemento químico mais comumente empregado como combustível é o urânio. Os núcleos dos átomos de urânio apresentam-se em duas configurações, ou isótopos, na natureza: o urânio 238 ( $^{238}\text{U}$ ), encontrado na proporção de 99,3% em minérios de urânio, e o isótopo 235 ( $^{235}\text{U}$ ), encontrado em proporções consideravelmente menores, na faixa de 0,7% apenas.

De modo geral, pode-se afirmar que os nêutrons possuem probabilidade muito maior de interagir com um núcleo de  $^{235}\text{U}$  quando sua velocidade é mais baixa. Dessa forma, a configuração mais recomendada para a criação de um reator nuclear é a utilização do  $^{235}\text{U}$  (combustível mais usualmente utilizado), combinado com o emprego de moderadores nos reatores, que servem como atenuadores da velocidade dos nêutrons emitidos pela fissão dos átomos de urânio (PERROTA, 1999).

Essa atenuação da velocidade dos nêutrons ocorre porque os mesmos perdem sua energia de movimento, cedendo-a aos núcleos dos moderadores, à medida que se chocam com eles. É importante ressaltar que, a transferência de energia cinética é tanto mais efetiva quanto mais leve for o núcleo dos moderadores.

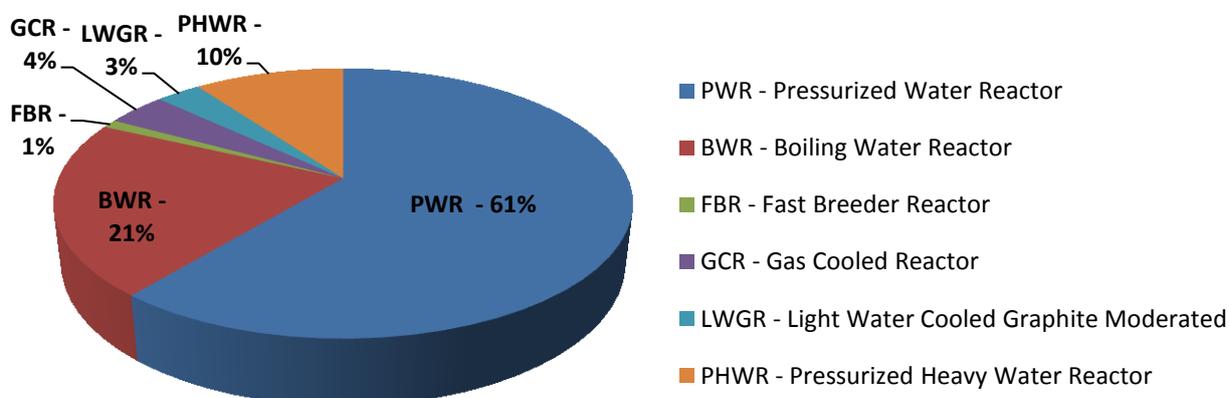
Atualmente, existem diferentes tipos de moderadores que são utilizados, primordialmente, de acordo com a configuração de cada um dos tipos de reatores nucleares. O moderador mais eficiente é a "água pesada", que contém átomos de deutério ao invés de átomos de hidrogênio na molécula de água, seguida pelo grafite puro. Ambos possuem boa eficiência por serem mais pesados que os nêutrons e conseguirem absorver grande parte de sua energia de movimento (CNEN, 2007).

A água leve (água comum) também pode ser utilizada como moderador, mas nesse caso é necessário que o urânio utilizado como combustível contenha, no mínimo, 3,2% de isótopos 235 do urânio (CNEN, 2007).

Os reatores podem ser classificados tanto quanto ao tipo de moderador utilizado quanto ao tipo de refrigerante utilizado no núcleo que, no caso, pode variar entre reatores refrigerados a gás, reatores refrigerados a água leve e, por fim, reatores refrigerados a água pesada.

Os reatores de fissão nuclear mais utilizados no mundo, segundo dados da Agência Internacional de Energia Nuclear (IAEA), são os modelos que utilizam água leve, tanto para a moderação dos nêutrons quanto para o resfriamento do núcleo, como pode ser observado na Figura 01 (ALVES, 2010).

Esses reatores, que compreendem mais de 80% dos 441 modelos de reatores nucleares em funcionamento atualmente, podem ainda ser classificados em dois tipos: reatores a água leve pressurizada (PWR – *Pressurized Water Reactor*) e reatores a água leve fervente (BWR – *Boiling Water Reactor*) (SCOTT *et al*, 2006).



**FIGURA 01 – Gráfico da Distribuição Percentual dos Reatores Nucleares em Funcionamento (ALVES apud IAEA, 2010)**

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. Esses componentes são ligados por tubulações e dispõem de bombas para a circulação forçada da água, formando dois circuitos: o primário e o secundário. O primário é um circuito

fechado em que a água aquecida pela reação nuclear  $a$ , aproximadamente 325 °C, mantém-se líquida devido a alta pressão imposta pelo pressurizador (entre 12,5 e 15,5 MPa) e circula entre o vaso de pressão (local onde ocorre a reação de fissão nuclear em cadeia) e o gerador de vapor. Neste segundo componente, que é um grande trocador de calor, vapor é gerado em um segundo circuito fechado, o circuito secundário, responsável por movimentar as turbinas acopladas aos geradores elétricos (SILVA, 2010).

As unidades BWR possuem basicamente a mesma configuração dos reatores PWR, com a única diferença que a água aquecida do vaso de pressão, presente no o circuito primário, é também a responsável pela movimentação das turbinas, sem a presença de um circuito secundário.

### **2.1.1 Reatores Nucleares do Tipo PWR**

Nos Reatores Nucleares do tipo PWR, é necessário haver a proporção de 32 átomos de  $^{235}\text{U}$  para 968 átomos de  $^{238}\text{U}$ , em cada grupo de 1.000 átomos de urânio, ou seja, 3,2% de  $^{235}\text{U}$ .

O urânio encontrado na natureza precisa ser tratado industrialmente, com o objetivo de elevar a proporção (ou concentração) de  $^{235}\text{U}$  para  $^{238}\text{U}$ , de 0,7% para 3,2%. Esse processo físico de retirada de  $^{238}\text{U}$  do urânio natural, aumentando, em consequência, a concentração de  $^{235}\text{U}$ , é conhecido como enriquecimento de urânio (CNEN, 2007).

Atualmente existem algumas técnicas para realizar o enriquecimento de urânio, sendo as mesmas de extrema importância para possibilitar a confecção do elemento combustível a ser utilizado no reator nuclear.

O elemento combustível é confeccionado à partir do enriquecimento do urânio, sendo o mesmo colocado em forma de pastilhas de 1 cm de diâmetro, dentro de tubos ou varetas, de 4 m de comprimento, feitos de uma liga especial de zircônio, denominada *zircalloy* (CNEN, 2007).

As varetas são fechadas, com o objetivo de não deixar escapar o material nelas contido (o urânio e os elementos resultantes da fissão) e são colocadas no interior do vaso de pressão (núcleo do reator).

O vaso de pressão de um reator PWR, que é a parte mais importante do sistema, geralmente possui a forma cilíndrica. Ele contém a água leve como

moderador e refrigerante, além das varetas contendo os elementos combustíveis.

Uma vez iniciada a fissão nuclear de um único átomo de  $^{235}\text{U}$ , inicia-se uma reação de fissão em cadeia, resultando, além dos núcleos menores, dois a três nêutrons, como consequência da absorção do nêutron que causou a fissão. Torna-se, então, possível que esses nêutrons atinjam outros núcleos de  $^{235}\text{U}$  sucessivamente, liberando muito calor.

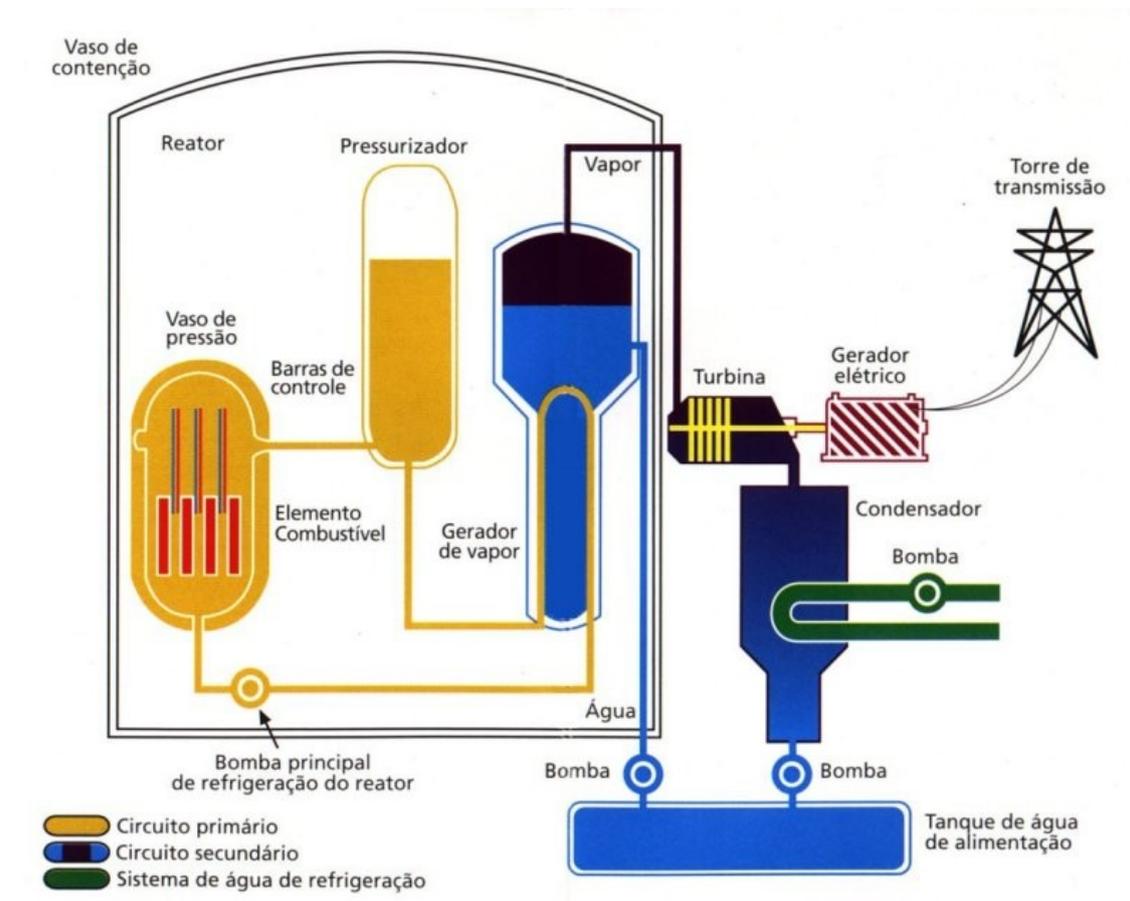
Se o grau de enriquecimento for muito alto (acima de 90%), isto é, se houver quase só  $^{235}\text{U}$ , possivelmente ocorrerá uma reação em cadeia muito rápida. Dessa forma, além de ser necessário um enriquecimento controlado do urânio para confecção dos elementos combustível (na ordem de 3,2% de  $^{235}\text{U}$ ), é extremamente importante que existam mecanismos para que essas reações de fissão em cadeia sejam cessadas quando necessário. A melhor maneira para cessá-las é consumindo todos os nêutrons disponíveis para reagir, uma vez que, ao eliminar o agente causador da fissão, não é mais possível haver reação de fissão em cadeia no reator.

No caso dos reatores do tipo PWR, são utilizadas varetas contendo boro na forma de ácido bórico, denominadas barras de controle, que servem para regular a potência do reator, uma vez que esse elemento tem a propriedade de absorver nêutrons (seu núcleo contém um número de nêutrons superior ao existente em seu estado natural, resultando na formação de isótopos de boro e de cádmio) cessando as reações nucleares quando necessário (CNEN, 2007).

O princípio de funcionamento de uma usina nuclear do tipo PWR baseia-se, portanto, no resfriamento do núcleo do reator por meio de um circuito fechado de água à elevada pressão, denominado circuito primário.

A água aquecida sob alta pressão no circuito primário passa por um trocador de calor, denominado gerador de vapor, onde irá aquecer e transformar a água de um segundo circuito (circuito secundário) em vapor, como pode ser observado na Figura 02. Essa transferência de calor de um circuito para o outro também serve como auxílio para evitar que a temperatura da água no núcleo do reator não tenda a aumentar constantemente (SILVA, 2010).

Esse vapor é responsável por movimentar uma turbina que aciona um gerador elétrico, fazendo com que a energia elétrica gerada seja levada até os consumidores finais através de redes de distribuição (SCOTT *et al*, 2006; CNEN, 2007).



**FIGURA 02 – Esquema Representativo de uma Usina Nuclear do Tipo PWR (Adaptado de CNEN, 2007)**

### 2.1.2 Composição Química da Água e Condições Operacionais

A água de refrigeração do circuito primário é um eletrólito de alta pureza, sendo desmineralizada e tratada quimicamente para torna-se adequada para o uso. Os parâmetros de controle da água do circuito primário são as concentrações de boro, lítio, hidrogênio e oxigênio dissolvidos e, por conseqüência, o pH da solução, como pode ser observado na Tabela 01.

**TABELA 01 – Composição Química da Água dos Circuitos Primários de Reatores do tipo PWR nas CNTP's**

<b>Parâmetros de Controle</b>	<b>Valor Típico</b>
Cloretos	<50 ppb
Fluoretos	<50 ppb
Hidrogênio Dissolvido	25 a 50 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /kg H <sub>2</sub> O
Oxigênio Dissolvido	<5 ppb
Lítio	2,0 a 2,5 ppm
Boro	1000 a 2500 ppm
Condutividade	24 a 30 $\mu$ S/cm
pH	6,4 a 7,4

FONTE: SCOTT *et al* (2006); BUCKTHORPE *et al* (1997)

O boro é adicionado na forma de ácido bórico com o objetivo de absorver nêutrons e controlar a reação de fissão. Os níveis de boro são relativamente altos, entre 1000 e 2500 ppm, no início do ciclo do combustível, porém são gradativamente reduzidos em cerca de 100 ppm/mês até níveis pré-programados de 1000 a 1400 ppm, durante a operação normal do reator. A concentração de lítio, adicionado na forma de hidróxido de lítio, é controlada de acordo com a concentração de ácido bórico, de forma a manter o pH<sub>330oC</sub> na faixa entre 6,4 e 7,4 (LIMA, 2011 *apud* IAEA, 2003).

Os níveis de oxigênio devem ser mantidos baixos para evitar a corrosão dos componentes por oxidação. O hidrogênio é adicionado à água para prevenir o acúmulo de dos produtos oxidantes (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) provenientes da radiólise da água (interação entre a radiação e as moléculas de água), principais responsáveis pela corrosão no circuito primário (LIMA, 2011 *apud* ROUT *et al*, 2008).

Além da composição química da água as condições de operações também são importantes. As condições operacionais normais de um reator do tipo PWR podem ser sumarizadas da seguinte forma: pressão de operação variando entre 12,5 e 15,5 MPa, importantes para manter a água do circuito

primário no estado líquido, e temperatura máxima da água de 330°C, decorrente da liberação de calor após as reações de fissão nuclear.

O controle dos parâmetros de qualidade da água e das condições operacionais são importantes para tentar minimizar a corrosão dos componentes e elementos combustível, controlar a dissociação radiolítica da água, minimizar os níveis de atividade no circuito primário e garantir que o desempenho do combustível esteja de acordo com o previsto em projeto (IAEA, 2003; GORMAN, 2005).

### **2.1.3 Usinas Nucleares no Brasil**

O reator nuclear PWR foi o tipo de reator de potência adotado pelo Brasil na construção de suas centrais nucleares. A Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto, localizada no município de Angra dos Reis, no estado do Rio de Janeiro, atualmente opera as usinas nucleares de Angra 1 e Angra 2.

A usina nuclear de Angra 1, primeira usina nuclear brasileira, possui capacidade de geração de energia de 657 MW, capaz de suprir as necessidades energéticas de uma cidade de 1 milhão de habitantes, estando em operação comercial desde 1985, gerando mais de 44 milhões de MWh.

A usina nuclear de Angra 2 possui capacidade de geração de 1350 MW e começou a funcionar comercialmente em 2001 (ELETRONUCLEAR, 2011).

Ambas as usinas em operação foram projetadas pela empresa americana Westinghouse. A usina de Angra 1 foi adquirida sob a forma de "turn key" (pacote fechado), que não previa a transferência de tecnologia por parte dos fornecedores. Entretanto, a usina de Angra 2 foi construída e operada com simultânea transferência de tecnologia para o país (SILVA, 2010).

Esse fato levou o Brasil a um desenvolvimento tecnológico próprio, além da experiência acumulada pela empresa Eletronuclear durante todos esses anos de operação, permitindo que o país tenha, atualmente, capacidade de realizar um programa contínuo de melhoria tecnológica e incorporar os mais recentes avanços da indústria nuclear, além de conseguir desenvolver o domínio sobre praticamente todas as etapas da produção do combustível nuclear.

Atualmente está em fase de construção Angra 3, a terceira usina nuclear brasileira. A mesma será uma réplica de Angra 2 e deverá entrar em

operação nos próximos anos, já tendo incorporado uma série de avanços tecnológicos. Um exemplo recente de desenvolvimento da tecnologia brasileira foi a possibilidade de realizar a troca de dois geradores de vapor na usina de Angra 1, fazendo com que o reator, inicialmente projetado para funcionar por cerca de 40 anos, pudesse estender o tempo de vida útil para 60 anos (ELETRONUCLEAR, 2011).

#### **2.1.4 Mecanismos de Degradação de Componentes de Reatores PWR**

Durante a vida útil de uma central nuclear, aproximadamente 40 anos, seus componentes são submetidos a situações operacionais que causam a sua degradação.

Os mecanismos de degradação pertencem basicamente a dois grupos: os com causas mecânicas e aqueles provocados por corrosão. As causas mecânicas são as principais responsáveis por problemas nos vasos de pressão e demais componentes do circuito primário (LOPES, 2004 *apud* SHAH, 1993).

Já os geradores de vapor, são componentes particularmente sujeitos a processos de degradação. Os mesmos podem sofrer desgastes induzidos mecanicamente, bem como danos devido à corrosão localizada (ataque intergranular, corrosão sob tensão e pites nas superfícies externas e corrosão sob tensão nas superfícies internas).

Os geradores de vapor são grandes trocadores de calor, constituindo-se numa caldeira cuja água é aquecida por um conjunto de milhares de tubos trocadores de calor, que usam o calor gerado no núcleo para produzir vapor no lado secundário. A água do circuito primário passa por esses tubos e retorna ao núcleo, confinando ao circuito primário a radioatividade dos nêutrons ativados e dos produtos de fissão. Como a pressão no circuito primário é maior que no secundário, qualquer defeito na tubulação implicaria em uma fuga indesejável do material do circuito primário para o secundário.

Problemas de degradação causam paradas não programadas nas centrais nucleares, sendo que os reparos acabam resultando em custos elevados. Estima-se que, aproximadamente 25% das paradas não programadas

centrais nucleares PWR, têm como causa defeitos nos geradores de vapor (LOPES, 2004 *apud* DANKO, 1987).

A troca dos mesmos pode ocorrer entre 10 e 12 anos de utilização, tempo muito curto tendo em vista a expectativa de vida de 40 anos de uma central nuclear. Entretanto, dados históricos mostram que praticamente nenhuma central nuclear operou por mais de 5 anos sem apresentar falhas nos geradores de vapor (LOPES, 2004 *apud* DANKO, 1987).

Baseado nas propriedades mecânicas e térmicas necessárias, o material mais recomendado, inicialmente, pareceu ser os aços inoxidáveis austeníticos, sendo as primeiras centrais nucleares PWR construídas com tubos de aços do tipo AISI 304, 316 e 347 (LOPES, 2004 *apud* BERGER, 1981).

Entretanto, diversos problemas operacionais originados por corrosão sob tensão levou a troca desses materiais por outras ligas austeníticas, principalmente Inconel 600 e Inconel 690. Mesmo assim, corrosão intergranular destas ligas ainda se manifesta, tanto originada no circuito primário quanto no secundário (GARUD, 1986).

Existe consenso que não há um fator causativo único para este fenômeno, mas sim uma combinação das condições do ambiente ao qual o material está exposto, da estrutura metalúrgica do material e das tensões ao qual o material está submetido, que podem causar corrosão intergranular e corrosão sob tensão nestes componentes.

## **2.2 Ligas de Níquel**

As ligas de níquel são de importância vital na indústria moderna, por sua capacidade de utilização em meios corrosivos, altas temperaturas, altas tensões e as combinações destes fatores. O níquel é uma base ideal para tais ligas, por apresentar estrutura cúbica de face centrada (CFC), tornando-as dúctil e maleável. O átomo de níquel, próximo de completar o sub-nível eletrônico  $3d$ , pode receber vários átomos distintos na sua estrutura, formando fases estáveis e propiciando o desenvolvimento de ligas especiais contendo diferentes elementos de liga.

De acordo com a Figura 03, é possível perceber o grande número de ligas de níquel existentes compostas pela combinação de diversos elementos, formando a família de ligas metálicas à base de níquel.

Os elementos mais utilizados, para formação das diversas ligas de níquel existentes são o cromo, cobre, ferro, cobalto e molibdênio. Desta forma, a variação da matéria-prima utilizada afeta diretamente o preço final do produto. Entretanto, pode-se dizer que o aspecto predominante para o preço final das ligas de níquel é o custo de processamento durante a sua fabricação (SPECIAL METALS CORPORATION, 2008).

Conseqüentemente, embora o cobalto tenha um custo da matéria prima maior que o do níquel, as ligas de níquel são freqüentemente mais caras, em função do uso de técnicas mais sofisticadas no processamento.

As ligas à base de níquel são classificadas de acordo com os elementos de liga adicionados e, em geral, são marcas registradas como, por exemplo, ligas níquel-cobre (*MONEL*<sup>®</sup>), ligas níquel-ferro-cromo-molibdênio (*INCALLOY*<sup>®</sup>), ligas níquel-cromo-ferro (*INCONEL*<sup>®</sup>), etc.

### **2.2.1 A Família INCONEL<sup>®</sup>**

As ligas de INCONEL<sup>®</sup> são uma família de ligas metálicas a base de níquel-ferro-cromo padronizadas, desenvolvidas pela empresa americana Inco Alloys International<sup>®</sup>, adquirida pelo grupo Special Metals Corporation<sup>®</sup>.

As ligas de INCONEL<sup>®</sup>, as quais contêm mais que 30% de níquel, são materiais largamente utilizados em aplicações que requerem alta resistência mecânica, resistência a temperaturas elevadas e a corrosão, possuindo ao mesmo tempo excelentes propriedades mecânicas, combinando, dessa forma, alta resistência e boa trabalhabilidade. Estas propriedades são superiores, por exemplo, às dos aços inoxidáveis e às dos aços de baixa liga.

Analisando a composição das ligas de INCONEL<sup>®</sup>, que possuem também altas concentrações de cromo na sua composição, é possível compreender os motivos que levam a mesma a possuir resistência a uma grande variedade de produtos corrosivos.

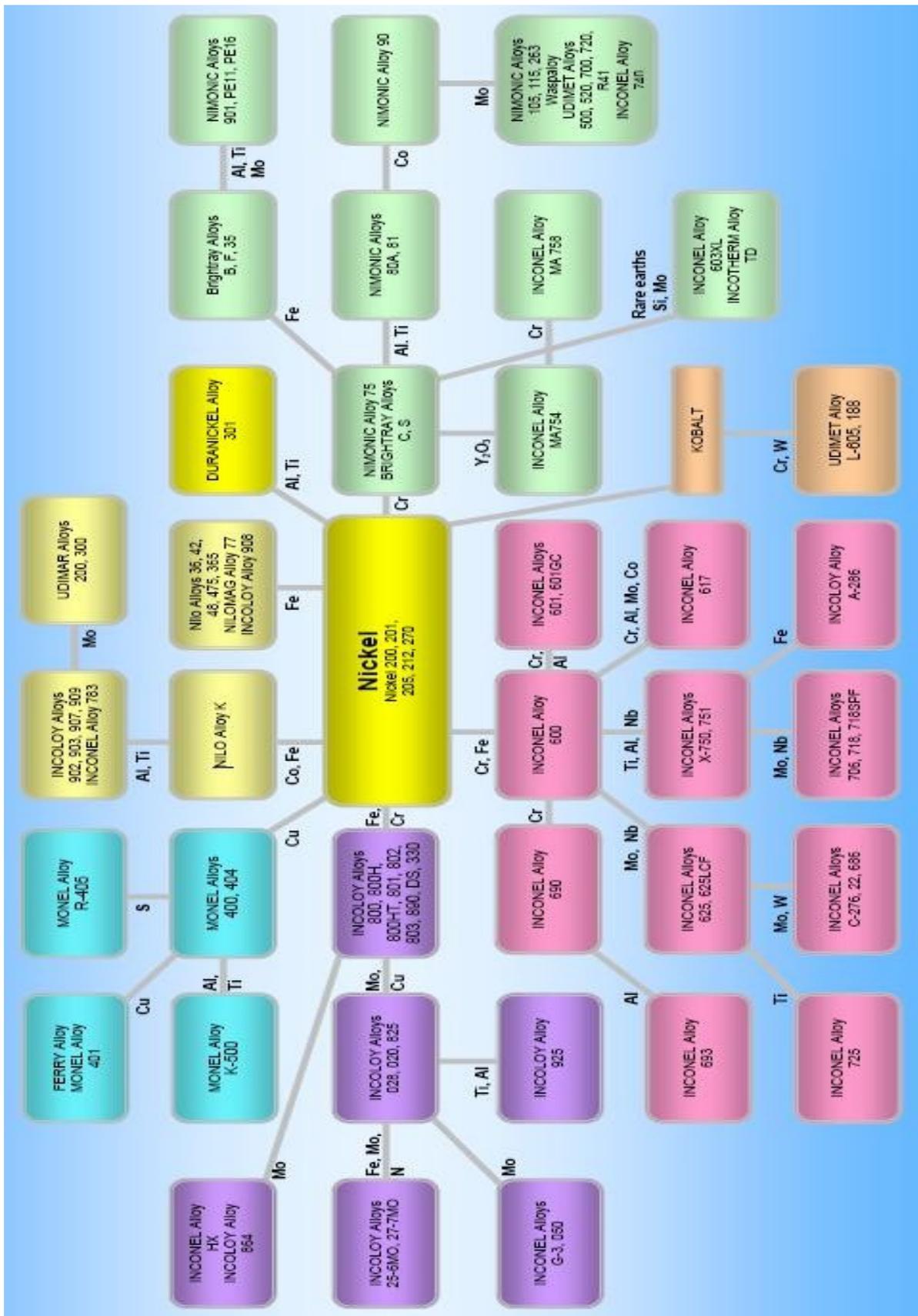


FIGURA 03 - Família de ligas metálicas à base de níquel

O primeiro fator mais relevante é a adição de cromo a sua composição, fazendo com que as ligas de INCONEL® tenham comportamento superior ao próprio níquel puro (comercial) sob condições oxidantes, além de conferir uma maior resistência a compostos de enxofre e também proporcionar resistência às condições oxidantes em altas temperaturas ou em soluções corrosivas (SPECIAL METALS CORPORATION, 2008).

Já o alto teor de níquel possibilita que a liga obtenha uma grande resistência sob condições redutoras. Assim, ele auxilia a liga a resistir à corrosão por muitos compostos orgânicos e inorgânicos, sobretudo soluções alcalinas, além de torná-lo imune aos íons cloreto, que poderiam provocar corrosão por pites ou corrosão sob-tensão no material (SPECIAL METALS CORPORATION, 2008).

A versatilidade das ligas de INCONEL® pode ser comprovada pela sua utilização em uma variedade de aplicações, que envolvem desde temperaturas criogênicas até aquelas acima de 1095 °C.

A liga é amplamente utilizada na indústria química, por sua força e resistência à corrosão. As aplicações incluem aquecedores, destiladores, torres de bolha e condensadores para a transformação de ácidos graxos; tubos do evaporador, folhas de tubo e bandejas de descamação para a produção de sulfeto de sódio; e equipamentos para manuseio de ácido abiético para o fabrico de pasta de celulose.

No campo da aeronáutica, as ligas são utilizadas para uma variedade de componentes do motor e estruturas que devem suportar altas temperaturas, como peças de frenagem, revestimentos e vedações de escape da turbina.

Na fabricação, recuperação e manutenção de peças e equipamentos, em geral, é necessário a utilização de processos de soldagem, exigindo-se alta qualidade nas juntas soldadas. A força e a resistência à oxidação das ligas de INCONEL® a tornam útil como metal de adição neste tipo de procedimento, uma vez que a mesma consegue suportar as muitas etapas que envolvam tratamento térmico a altas temperaturas.

Dessa forma, as ligas INCONEL® também são extremamente importantes pelo fato de serem aplicadas em peças complexas e de difícil usinabilidade, por propiciar flexibilidade de projeto, por reduzir custos de produção e

fabricação e pela facilidade em ser utilizadas no local de instalação do equipamento (SPECIAL METALS CORPORATION, 2008).

### 2.2.2 As Ligas de INCONEL® em Usinas Nucleares

A liga INCONEL® 600 possui classificação específica quando se trata de metais de adição para soldagem. A liga 82 é disponibilizada na forma de vareta para adição em processos de soldagem a arco manual GTAW e a liga 182 é disponibilizada como eletrodo revestido (AWS A5.11 EniCrFe-3), sendo os limites de composição química das mesmas apresentados na Tabela 02. (SPECIAL METALS CORPORATION, 2008)

**TABELA 02 – Limites de Composição Química das Ligas de Níquel**

<b>Elemento</b>	<b>Liga 600</b>	<b>Vareta Liga 82</b>	<b>Eletrodo Liga 182</b>
Níquel	72,0 (min)	67,0 (min)	59,0 (min)
Carbono	0,15 (max)	0,1 (max)	0,1 (max)
Manganês	1,0 (max)	2,5 a 3,5	5,0 a 9,5
Ferro	6,0 a 10,0	3,0 (max)	10,0 (max)
Enxofre	0,015 (max)	0,015 (max)	0,015 (max)
Cobre	0,50 (max)	0,5 (max)	0,5 (max)
Cromo	14,0 a 17,0	18,0 a 22,0	13,0 a 17,0
Titânio	---	0,75 (max)	1,0 (max)
Niôbio	---	2,0 a 3,0	1,0 a 2,5
Fósforo	---	0,03 (max)	0,03 (max)
Silício	0,50 (max)	0,015 (max)	0,015 (max)

FONTE: SPECIAL METALS CORPORATION (2008)

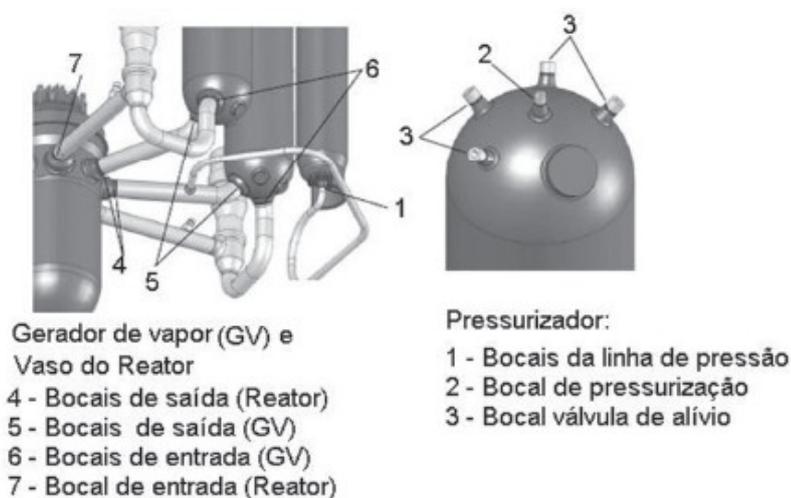
As ligas de níquel (INCONEL® 600), assim como seus metais de adição (INCONEL® 82 e INCONEL® 182), de composições similares, são comumente utilizadas na construção de usinas nucleares.

A liga INCONEL® 600 foi um material empregado na construção de diversos componentes presentes nos reatores nucleares fabricados nas décadas de 1960-1980. Quando destinada para esta finalidade, a liga é produzida com especificações precisas, adaptadas cuidadosamente ao projeto de cada um dos diversos tipos de usinas nucleares.

Os metais de adição são utilizados para soldagem e possuem excelente resistência, tanto à oxidação em altas temperaturas, quanto ao impacto em temperaturas criogênicas. Esses eletrodos são extremamente versáteis para processos de soldagem dissimilar (processo que envolve dois materiais diferentes), podendo ser utilizados em uma variedade de combinações, que envolvem, por exemplo, aços inoxidáveis, aços carbono, ligas INCONEL<sup>®</sup>, INCOLOY<sup>®</sup>, MONEL<sup>®</sup>, entre outros.

As características das juntas dissimilares dependem de uma série de fatores, entre eles, os materiais utilizados e, com maior destaque, o procedimento de soldagem (SCHVARTZMAN *et al*, 2008).

Dessa forma, as Ligas 82 e 182, são empregadas em processos de soldagem dissimilar, como conexão entre tubulações de aços inoxidáveis (AISI 316L) e estruturas em aços de baixa liga (ASTM A508 G3) dos diversos vasos de pressão (reator, gerador de vapor e pressurizador) existentes nas usinas nucleares do tipo PWR (Pressurized Water Reactor) (SILVA, 2010), como pode ser observado na Figura 04.



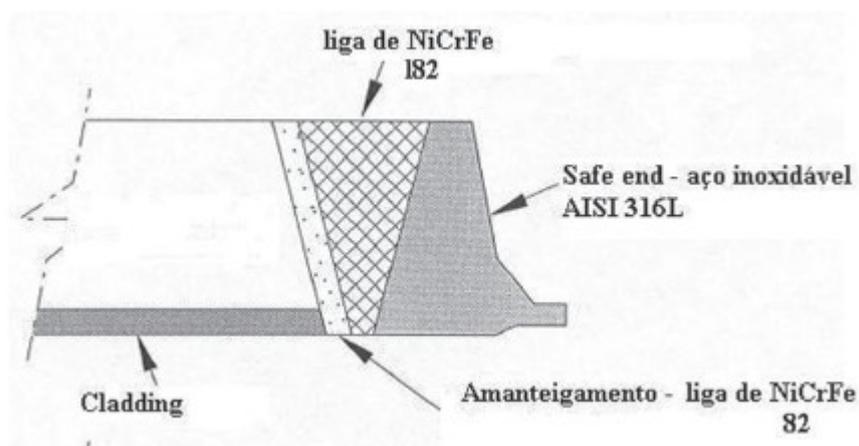
**FIGURA 04 - Desenho esquemático evidenciando algumas juntas soldadas dissimilares existentes no circuito primário de uma usina nuclear do tipo PWR (LIMA *et al*, 2010)**

Nesse caso, o procedimento de soldagem usualmente adotado, nas usinas nucleares brasileiras, consiste em fazer uma camada de amanteigamento com a Liga 82 antes da soldagem dos dois materiais dissimilares,

utilizando-se o processo GTAW sobre o aço de baixa liga (ASTM A 508 G3) seguido de alívio de tensões e usinagem do chanfro (LIMA *et al*, 2010).

Isto permite que o componente seja tratado termicamente para eliminar o efeito nocivo da zona termicamente afetada do aço de baixa liga, decorrente da operação de amanteigamento, fazendo-se, em seguida, o enchimento da junta pelo processo SMAW (eletrodo revestido), com a Liga 182.

Esta configuração elimina a necessidade de aliviar novamente as tensões após o processo de soldagem com as tubulações, evitando-se assim, expor o material do aço inoxidável à temperaturas onde o mesmo poderia tornar-se sensibilizado, criando-se áreas com maior susceptibilidade à corrosão (SILVA *et al*, 2010).



**FIGURA 05 – Diagrama esquemático de uma solda dissimilar utilizada no pressurizador de Angra 1 (LIMA *et al*, 2010)**

A utilização das Ligas 82 e 182 se deve, principalmente, ao fato destes materiais possuírem elevada resistência mecânica, grande ductilidade e alta resistência à corrosão nas condições de operação das centrais nucleares tipo PWR, além de apresentarem coeficiente de expansão térmica intermediário aos dos metais de base, por diminuir o gradiente de difusão do carbono do aço baixa liga para o metal de adição e por sua elevada resistência à corrosão.

Estas ligas também foram selecionadas por apresentarem coeficiente de condutividade térmica menor que os dos metais base, retendo localmente o

calor resultante da operação de soldagem por mais tempo, necessitando-se assim de uma menor quantidade de calor durante o processo de soldagem (SILVA *et al*, 2010).

As análises metalográficas dos metais de solda das ligas de níquel 82 e 182 mostram que as microestruturas consistem de grãos colunares de austenita separados em colônias de dendritas com orientações similares. Os contornos de grãos usualmente possuem a forma ondulada com aparência típica de uma estrutura soldada ou fundida. As dendritas formam-se paralelamente à direção do fluxo de calor durante a solidificação (LIMA *et al*, 2010).

Na liga de níquel 82 inclusões de nitretos de titânio (TiN) e óxidos ricos em alumínio (Al), manganês (Mn) e silício (Si) tendem a se formar nas regiões intergranulares. Inclusões de carbonetos e carbonitretos de nióbio e titânio também são observadas ao longo do contorno de grão. Os precipitados predominantes na liga de níquel 182 são carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e carbonetos à base de nióbio (Nb) e titânio (Ti) (ALEXANDREANU *et al*, 2008).

A distribuição destes carbonetos não é contínua nos contornos de grão. As inclusões presentes são em sua maioria óxidos de Ti e TiN que coincidem com as regiões com maior conteúdo de manganês (ALEXANDREANU *et al*, 2008).

Alguns dos fatores microestruturais que afetam o comportamento destas ligas, principalmente frente à corrosão sob tensão, são a distribuição de carbonetos, precipitação ou segregação de impurezas nos contornos de grão e as condições de solidificação das microestruturas causadas pela operação de soldagem.

Quando submetidas ao calor, dependendo da temperatura e do tempo, essas ligas de níquel podem sofrer o fenômeno da sensitização ou precipitação de carbonetos/nitretos de cromo, preferencialmente nos contornos de grão, provocando a formação de regiões empobrecidas em cromo (ou sensitizadas). A insuficiência de cromo nessas regiões inviabiliza a formação de uma película passiva protetora, tornando o material susceptível à corrosão intergranular. É possível ainda que a própria dissolução dos carbonetos e de impurezas segregadas nos contornos de

grão possam também interferir no ataque intergranular, levando as mesmas a sofrerem corrosão sob tensão nas usinas nucleares (SILVA, 2010).

### **2.3 Fundamentos da Corrosão**

O fenômeno da corrosão constitui-se num dos mais importantes processos de degradação de materiais e causa enormes problemas, tanto técnicos quanto econômicos, além de poder colocar vidas em risco, pela falta de acompanhamento dos materiais expostos a ela e da ausência da sua prevenção.

A corrosão pode ser definida como a deterioração indesejável de um material, por ação química ou eletroquímica do meio em que se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais sofrida pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. (GENTIL, 1996)

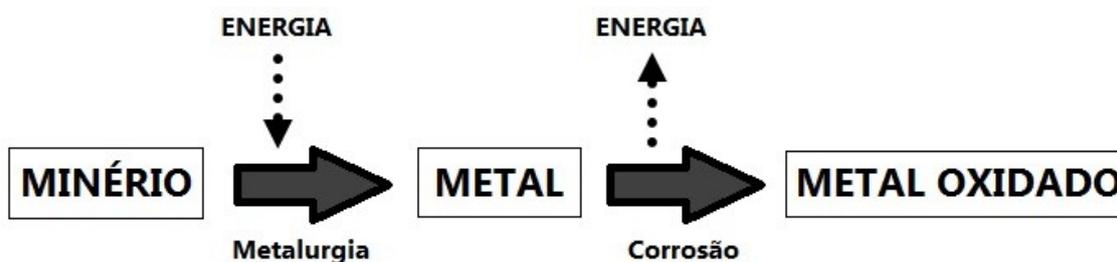
Por ser considerado um fenômeno de interface entre o material e o meio, a corrosão pode deteriorar tanto compostos inorgânicos quanto orgânicos, apesar dos últimos serem afetados em menor proporção. Dessa forma, a corrosão está quase sempre associada ao desgaste de materiais metálicos (metais e suas ligas), porém materiais como a borracha, os polímeros, as cerâmicas e a madeira, também são exemplos de materiais susceptíveis à deterioração pela corrosão.

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro ou a platina, que podem ocorrer no estado elementar, os metais, de maneira mais comum, se encontram na natureza sob a forma de óxidos e sulfetos metálicos, que possuem conteúdo energético inferior aos seus respectivos metais no estado elementar sendo, portanto, compostos mais estáveis.

A retirada de um metal do seu minério encontrado na natureza é, portanto, dependente de processos extrativos e metalúrgicos que envolvem a introdução de energia, geralmente na forma de calor, sendo cada um dos processos variável de acordo com o minério disponível e o metal de interesse ao qual deseja-se extrair. Esse processo, por ser não-espontâneo, faz com que os metais, que quando encontrados na natureza encontravam-

se na forma de compostos energeticamente mais estáveis, tendam a retornar aos seus estados iniciais. Assim, pode-se dizer que a corrosão, de uma maneira geral, é o mecanismo que faz com que os metais retornem ao seu estado inicial, através de perda energética, tornando-os novamente estáveis.

Está é, portanto, a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão, que busca transformar os metais em compostos mais estáveis. Em alguns casos pode-se até admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo principal objetivo é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o mesmo, como observado na Figura 06. Assim, muitas vezes o produto da corrosão de um metal é bem semelhante a forma ao qual o metal se encontrava no minério do qual é originalmente extraído.



**FIGURA 06 – Esquema simplificado dos processos metalúrgico e corrosivo em metais**

Para retornar as suas formas mais estáveis, os metais tendem a reagir espontaneamente com o meio em que são colocados.

Apesar de termodinamicamente haver uma tendência a corrosão, nem sempre temos informação a respeito da cinética destas reações, ou seja, qual a velocidade aos quais essas reações irão ocorrer. Sendo assim, uma vez que a maioria das velocidades das reações de corrosão são lentas, opta-se pela utilização de metais nas mais diversas aplicações do cotidiano (WOLYNEC, 2003).

Sabe-se que, mesmo os metais mais resistentes à corrosão, podem facilmente serem corroídos caso colocados em meios corrosivos específicos ou sob condições operacionais extremas. Assim, para sabermos a

aplicabilidade de um determinado material, deve-se fazer um estudo do conjunto: material metálico, condição operacional e meio corrosivo.

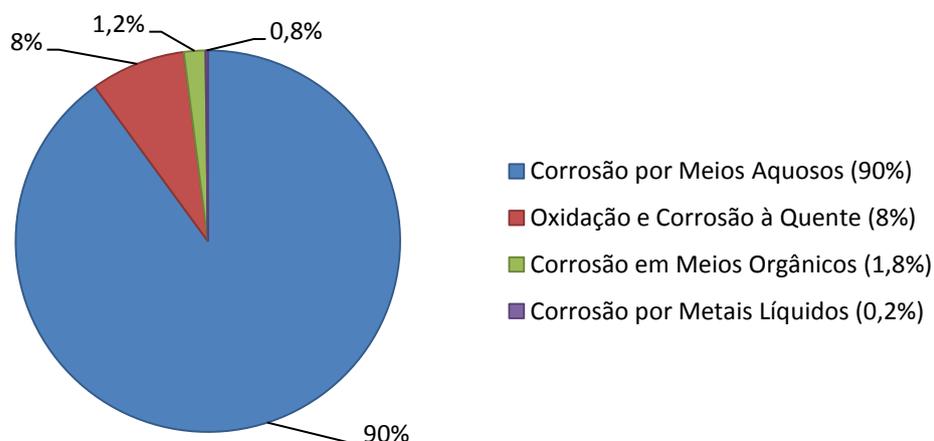
Desde que a corrosão passou a ser um fenômeno conhecido, muitos estudos foram realizados por pesquisadores e cientistas da área, em busca de compreender os mecanismos envolvidos nos processos corrosivos.

Hoje em dia, reconhece-se que a corrosão manifesta-se similarmente em diversos casos, ou seja, possui mecanismos ou características comuns de atuação que podem, ao serem devidamente conhecidos e classificados, auxiliar para que sejam tomadas medidas de proteção para controlar a propagação daquele tipo específico de corrosão (GENTIL, 1996).

Dessa forma, tornou-se conveniente categorizar ou classificar a corrosão em grupos específicos. Os processos mais comuns aos quais a corrosão pode ser classificada são: (a) segundo o meio em que se desenvolvem, uma vez que neste caso são estudados prioritariamente os mecanismos ou causas do ataque e, (b) segundo sua morfologia, utilizada principalmente para avaliar os danos produzidos pela corrosão, a localização do ataque e/ou os fatores mecânicos associados.

### 2.3.1 Meios Corrosivos

É possível afirmar que a corrosão pode manifestar-se em diferentes tipos de meios. Entretanto, nota-se que, de longe, a corrosão em meios aquosos é a mais freqüente, como pode ser observado na Figura 07.



**FIGURA 07 – Gráfico da Estimativa da Contribuição dos Diferentes Tipos de Meios para a Corrosão (WOLYNEC, 2003)**

Apesar dos diferentes tipos de meio ao qual a corrosão pode ocorrer, percebe-se que a maioria dos meios em que a corrosão se manifesta é de natureza aquosa. O meio corrosivo está intimamente ligado ao mecanismo ao qual a reação de corrosão irá preferencialmente adotar, podendo ser de natureza *eletroquímica* ou *química*.

Atualmente, sabe-se que os dois primeiros grupos são caracterizados por processos especificamente *eletroquímicos* (WOLYNEC, 2003).

Nos processos *eletroquímicos*, as reações ocorrem através de transporte simultâneo de eletricidade (transferência de cargas ou elétrons) através do meio corrosivo. O meio corrosivo, também chamado de eletrólito, pode ser qualquer meio condutor de corrente elétrica, podendo estar solubilizado em água (umidade, soluções aquosas em geral - ácidas, alcalinas ou salinas, solo úmido) ou fundido (GENTIL, 1996).

Nos mecanismos de natureza *química*, diferentemente da eletroquímica, as reações químicas que ocorrem não possuem uma interface líquida para transferência de cargas. Ou seja, essa denominação é dada a todos aqueles casos em que o material reage diretamente com um meio corrosivo, sempre em meio não aquoso (corrosão seca).

Essa distinção entre os dois processos, corrosão aquosa e corrosão seca, justifica-se por algumas diferenças nos mecanismos da reação de natureza eletroquímica que ocorre em soluções aquosas, comparadas com a formação da fina camada de óxido em contato com o ar ou outra atmosfera oxidante a altas temperaturas (GENTIL, 2003; ASM Handbook, 2003).

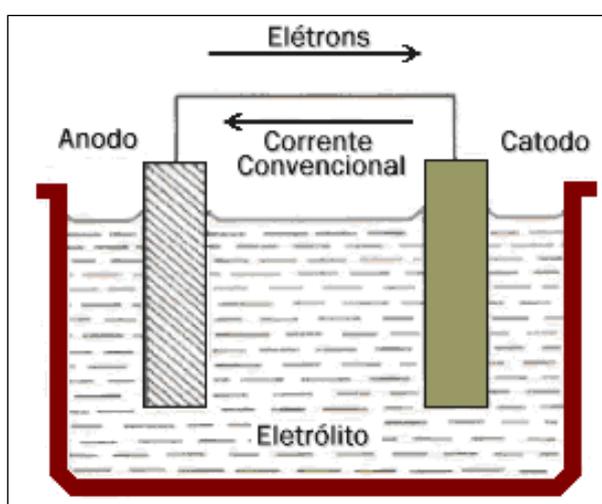
As principais variáveis que influenciam no processo de corrosão eletroquímica e que estão relacionadas aos meios corrosivos são: a velocidade do fluido, a temperatura, a concentração e o pH. Sabe-se que estas variáveis podem ter uma influência decisiva no comportamento frente à corrosão dos materiais que estão em contato com ele (LIMA, 2010).

Na maioria das vezes, por exemplo, um aumento da velocidade do fluido eleva a taxa de corrosão, devido principalmente ao processo erosivo. Sabe-se também que, na corrosão eletroquímica, a taxa das reações eletroquímicas aumenta com o aumento da temperatura, influenciando diretamente no processo corrosivo. Além disso, o aumento na concentração das espécies corrosivas, como por exemplo, íons de hidrogênio em soluções

ácidas, em muitas situações também aumenta a taxa de corrosão (LIMA, 2010).

### 2.3.2 O Processo Corrosivo

Os processos de corrosão eletroquímica se caracterizam basicamente por ocorrer formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica, como representado na Figura 08. Neste processo, reações eletroquímicas provocam mudanças de valência nas espécies envolvidas.



**FIGURA 08 - Esquema de pilha eletroquímica (Gentil, 2003)**

Para que as reações se processem é necessário que haja um circuito elétrico completo, constituído de quatro elementos, os quais formam a denominada "pilha de corrosão": ânodo, cátodo, eletrólito e circuito metálico. O ânodo e o cátodo são dois elementos metálicos (duas peças metálicas diferentes ou duas regiões da mesma peça), também denominados eletrodos, em contato com o eletrólito. Já o eletrólito pode ser qualquer meio condutor de corrente elétrica.

A corrosão normalmente ocorre em uma taxa determinada pelo equilíbrio entre reações eletroquímicas opostas. A primeira é a reação anódica, na qual o metal é oxidado, liberando elétrons para o meio corrosivo. A outra é a reação catódica, na qual uma espécie da solução (geralmente  $O_2$  ou  $H^+$ ) é reduzida, removendo elétrons do metal. Quando estas duas reações estão

em equilíbrio, o fluxo de elétrons de cada reação é balanceado e nenhum fluxo líquido de elétrons ocorre (Gamry, 2001).

O aparecimento destas pilhas de corrosão, no caso do processo corrosivo, é conseqüência da diferença de potencial entre o material e o meio corrosivo. As reações da corrosão eletroquímica envolvem, portanto, o metal atuando como redutor, ou seja, disponibilizando sua superfície como área anódica (reações de oxidação), ocasionando a passagem do metal da forma reduzida para a forma iônica liberando elétrons. Esses elétrons serão recebidos por uma espécie oxidante do meio corrosivo, formando uma área catódica (reações de redução), onde será desencadeado o processo de redução dessas espécies do meio corrosivo.

### **2.3.3 Potencial de Eletrodo**

Em um processo corrosivo, pode-se dizer que o metal que se encontra submerso em um meio eletrolítico é um eletrodo e seu potencial é medido pelo sistema formado pelo metal e pela solução eletrolítica vizinha (adjacente) à superfície do metal.

O potencial de eletrodo ocorre quando as taxas com que ocorrem as reações catódicas e anódicas passam a ser iguais e constantes, o potencial que o eletrodo adquire em relação ao eletrólito (meio corrosivo) atinge um valor estacionário e estabelece-se um equilíbrio termodinâmico.

O potencial de eletrodo é utilizado para mostrar a tendência de uma reação se passar no eletrodo e a medida da facilidade com que os átomos do eletrodo perdem elétrons ou a facilidade com que os íons da solução recebem elétrons

O potencial de eletrodo é um importante parâmetro do processo de corrosão. Este potencial é usado nos cálculos de corrosão e pode ser medido tanto em laboratório, quanto em campo (Gentil 2003; ASM Handbook 2003).

O potencial de um eletrodo pode ser determinado pela medida do potencial em uma célula eletroquímica entre este eletrodo e um eletrodo de potencial constante, denominado eletrodo de referência. Assim os valores relativos de potenciais podem ser determinados experimentalmente usando-se o

eletrodo padrão de hidrogênio que foi escolhido como referência e, arbitrariamente fixado como tendo potencial zero. O potencial de eletrodo padrão de um elemento é a diferença de potencial, expressa em volt, entre o elemento e uma solução 1M de seus íons em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. A Tabela 03 representa as tendências de corrosão de vários metais, sendo aqueles na parte superior mais nobres ou quimicamente inertes e, ao mover para baixo na tabela, os metais tornam-se cada vez mais ativos, ou seja, mais suscetíveis a sofrer oxidação (CALLISTER, 2002).

**TABELA 03 - Potenciais de Eletrodo Padrão**

<b>Reação do Eletrodo</b>	<b>Potencial Padrão de Redução (25°) E (V)</b>
$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$	1,50
$Pd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd$	0,987
$Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg$	0,854
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	0,800
$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 2 Hg$	0,789
$Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$	0,521
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0,337
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0,000 (Referência)
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	-0,136
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0,250
$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co$	-0,277
$Tl^{+} + e^{-} \rightarrow Tl$	-0,336
$In^{3+} + 3e^{-} \rightarrow In$	-0,342
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	-0,403
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0,440
$Ga^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Ga$	-0,530
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr$	-0,740
$Cr^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cr$	-0,910
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0,763
$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mn$	-1,180
$Zr^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Zr$	-1,530
$Ti^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ti$	-1,630
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1,660
$Hf^{4+} + 4e^{-} \rightarrow Hf$	-1,700

---

$U^{3+} + 3e^{-} \rightarrow U$	-1,800
$Be^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Be$	-1,850
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2,370
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2,710
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ca$	-2,870
$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	-2,930
$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	-3,050

---

Fonte: ASM HANDBOOK (1993)

### 2.3.4 Tipos de Corrosão

Os tipos (ou formas) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. A caracterização da forma de corrosão auxilia na compreensão e no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de prevenção.

Segundo (ASM HANDBOOK, 2003), as formas de corrosão podem ser classificadas como:

- **Corrosão generalizada:** caracterizada pelo ataque uniforme, sendo que dentro deste grupo inclui-se ainda a *corrosão atmosférica*, a *corrosão induzida por microorganismos*, a *corrosão galvânica*, a *corrosão em metal líquido*, a *corrosão a altas temperaturas*, a *oxidação*, etc;
- **Corrosão localizada:** caracterizada pela localização do ataque, sendo que este grupo compreende a *corrosão por pite*, a *corrosão filiforme*, etc;
- **Corrosão associada a efeitos metalúrgicos:** classificação baseada na influência dos efeitos metalúrgicos na forma de ataque, sendo a *corrosão intergranular* a mais importante do grupo;
- **Corrosão associada a efeitos mecânicos:** são as formas de corrosão que contém a associação do meio corrosivo com solicitações mecânicas simultaneamente. Nesse grupo, incluem-se a *corrosão sob tensão* (CST), a *corrosão por atrito*, a *corrosão fadiga*, entre outras.

#### 2.3.4.1 Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica pode ocorrer quando dois metais diferentes, em contato, são expostos a uma solução condutora. Durante a união galvânica,

a corrosão do metal menos resistente à corrosão aumenta e a superfície se torna anódica, enquanto que a corrosão do metal mais resistente à corrosão diminui e a superfície se torna catódica. A relação entre a área catódica e anódica possui grande influência na corrosão galvânica. Deve-se obter uma relação menor possível para ter uma baixa densidade de corrente na parte do metal, anodo, que está sendo corroída e conseqüentemente um desgaste menor e mais uniforme.

#### **2.3.4.2 Corrosão sob Tensão**

Na corrosão sob tensão (CST) tem-se a deterioração de materiais devido a ação combinada de tensões residuais de tração ou aplicadas e meios corrosivos. De acordo com Gentil (2003), existe uma ação sinérgica da tensão e o meio corrosivo, ocasionando a fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e da corrosão.

O termo corrosão sob tensão é usado para descrever falhas em ligas metálicas e metais puros. Contudo outras classes de materiais também exibem este tipo de falha, como os materiais cerâmicos e poliméricos (ASM HANDBOOK, 2003).

O tempo necessário para ocorrer CST fraturante de um dado material depende de alguns fatores, como tensão; concentração ou natureza do meio corrosivo, temperatura, estrutura e composição do material (GENTIL, 1996).

#### **2.3.4.3 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 principal causa da ocorrência deste fenômeno é que os contornos de grão são locais favoráveis a precipitação e segregação, o que torna suas características 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. (ASM HANDBOOK, 2003).

Essa forma de corrosão pode ser causada por impurezas nos contornos de grãos, enriquecimento em um dos elementos de liga ou esgotamento desses elementos em regiões próximas aos contornos de grãos.

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonitretos, nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) e carbonetos de cromo (principalmente  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Este empobrecimento de cromo produz muitas células galvânicas localizadas.

Átomos de cromo desta região, que se encontravam em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos e nitretos, diminuindo a resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular (WOLYNEC, 2003).

## **2.4 Passivação e Sensitização**

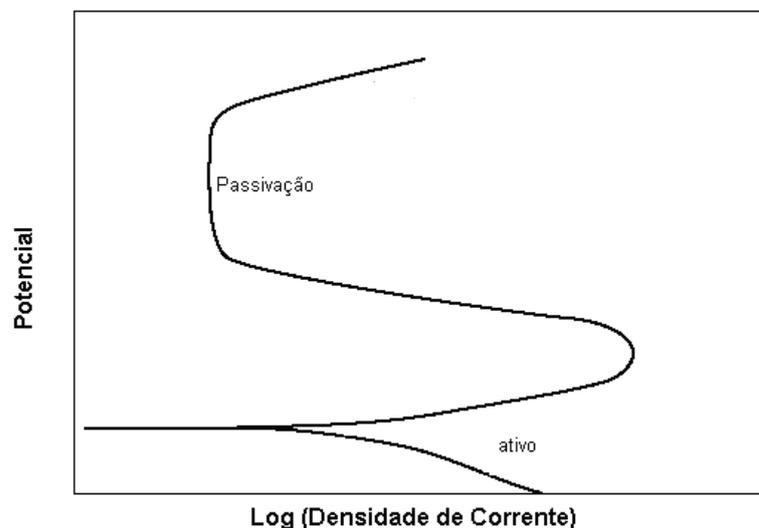
### **2.4.1 Passivação**

O fenômeno de passividade metálica se refere à perda de reatividade química que alguns metais e ligas apresentam em determinados meios. Ou seja, alguns sistemas metálicos passam a se comportar como metais nobres em determinados meios eletrolíticos, sendo que o processo de passivação é variável e depende exclusivamente do material e do meio.

Geralmente admite-se que o comportamento de passivação seja resultado da formação de um filme óxido aderente muito fino na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo (BOTTREL, 1992; CALLISTER, 2002; GENTIL, 2003).

O fenômeno de passivação pode ser explicado em termos de curvas do potencial de polarização em função do logaritmo da densidade de corrente. A Figura 09 ilustra a curva de polarização para um metal que se passiva em um determinado meio. Para valores de potencial relativamente baixos, ou seja, dentro da região ativa, o comportamento é linear. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente diminui repentinamente até um valor

muito baixo, que permanece independente do potencial. Essa é a denominada região passiva e diz-se que o material está passivado. Assim pode-se definir a passivação como um estado da superfície do metal caracterizado pela baixa taxa de corrosão em uma região que é fortemente oxidante para o metal (CALLISTER, 2002; ASM HANDBOOK, 2003).



**FIGURA 09 - Curva esquemática de polarização para um metal que exibe uma transição ativa-passiva (adaptado de ROBERGE, 1999)**

#### 2.4.2 Sensitização

A sensitização é um termo usualmente empregado para descrever o fenômeno de alteração química de regiões próximas aos contornos de grãos, que podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular. O mecanismo mais aceito para explicar a sensitização se baseia na precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão.

O aparecimento de carbonetos de cromo precipitados no contorno de grão faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo, susceptível ao ataque preferencial num meio corrosivo. As regiões com deficiência em cromo formadas devido a precipitação dos carbonetos são uma consequência da diferença nas velocidades de difusão do cromo e do carbono na austenita.

Para que o material não fique sujeito à corrosão intergranular, a região adjacente ao contorno de grão não deverá apresentar teor de cromo inferior a 10,5%. A insuficiência de cromo nos contornos de grão facilita a quebra

localizada do filme passivo protetor, rico em cromo, conferindo a susceptibilidade à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão.

A sensibilização pode resultar de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento através da faixa de temperatura de sensibilização ou de condições de trabalho nesta faixa. É comum a utilização de ensaios para se verificar a integridade dos componentes após a realização de processos que envolvem aquecimento do material a fim de atender aos fatores de projeto, previamente estabelecidos.

## **2.5 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão**

A avaliação das características comportamentais de materiais metálicos frente à corrosão é fundamental para se estimar a vida útil dos mesmos, bem como para se estabelecer as condições de manutenção e reposição das partes danificadas.

A maioria dos processos de corrosão em materiais metálicos ocorre através de reações eletroquímicas que acontecem na interface entre o metal e uma dada solução.

Portanto, sabendo que a corrosão é um processo que envolve reações eletroquímicas de oxidação e redução é possível estudar os materiais e avaliar o seu comportamento em relação à corrosão em escala laboratorial utilizando métodos eletroquímicos de análise (PRINCETON, 2001).

Os ensaios de corrosão são, portanto, uma importante ferramenta de avaliação, sendo utilizados em diversas aplicações científicas e tecnológicas.

As modificações no potencial de eletrodo resultante da polarização provocam mudanças no valor deste potencial alterando o ponto de equilíbrio, fazendo com que o potencial anódico desloque no sentido catódico e vice-versa.

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de equilíbrio (potencial de corrosão) apresenta interesse tanto prático como teórico. Entre os numerosos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, o ensaio de polarização é fundamental (WOLYNEC, 2003; GENTIL, 1996).

Para a realização desses ensaios é necessário o uso de uma célula eletroquímica e um potenciostato.

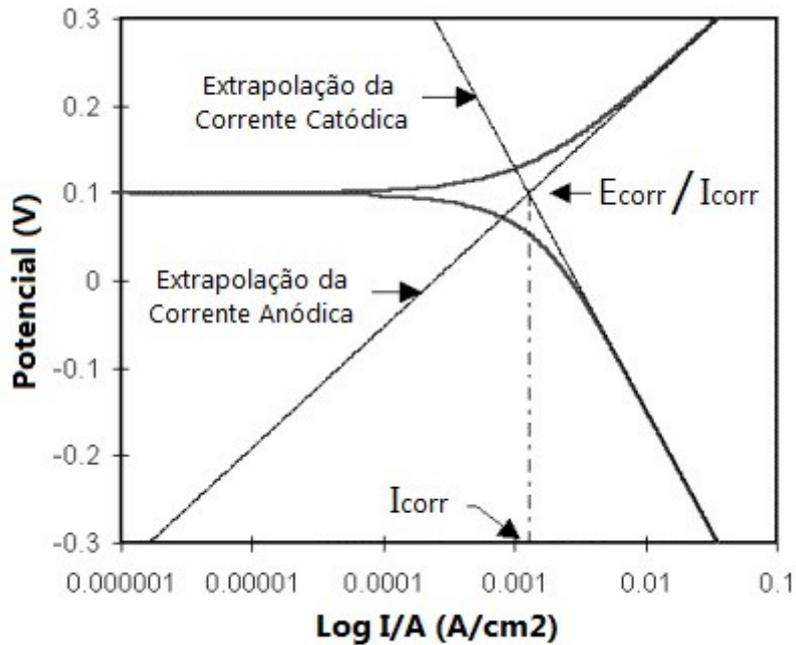
Uma célula eletroquímica é composta de um eletrodo de trabalho que é o material a ser estudado, um eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, geralmente de platina ou grafite.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Um eletrodo auxiliar fornece a corrente ao eletrodo de trabalho (amostra testada) a fim de polarizá-lo. Por meio de um potenciostato consegue-se o controle adequado do potencial de eletrodo (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou o controle da corrente (valores de potencial em função da corrente). Obtêm-se as curvas de polarização – representação gráfica da relação de potencial em função da corrente ou da corrente em função do potencial. Essas curvas são representações globais de todas as reações que ocorrem em um eletrodo (GENTIL, 2003; ASM HANDBOOK, 2003).

À medida que o eletrodo de trabalho sofre variações de potencial, a diferença gerada em relação ao potencial fixado em uma fonte de tensão variável será detectada no potenciostato que fará circular uma corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho. Com um amperímetro conectado mede-se a corrente alcançada em determinado potencial.

O potenciostato conectado à célula de teste pode ser controlado por um computador com *software* adequado para fornecer os dados e gráficos gerados durante o ensaio, permitindo a análise dos resultados.

Na Figura 10 pode ser observado um diagrama deste processo. O eixo vertical é o potencial, enquanto o eixo horizontal é o logaritmo da corrente. As correntes teóricas para as reações anódica e catódica estão representadas como linhas retas. A linha curva é a corrente total, ou seja, a soma das correntes anódica e catódica. Quando deseja-se medir a corrente gerada ao varrer uma certa faixa de potencial do metal (eletrodo), a curva gerada deverá ter esse aspecto. A ponta afiada na curva é o ponto onde os sinais da corrente mudam, assim como as reações mudam de anódica para catódica, ou vice-versa (GAMRY, 2001).



**FIGURA 10 – Diagrama Representando uma Curva Típica de Polarização Obtida em Ensaios Eletroquímicos**

A determinação experimental da curva de polarização de um certo material, num dado eletrólito, pode ser pelo método *galvanostático* ou pelo método *potenciocinético* ou *potenciodinâmico*.

O método galvanostático é o método mais simples, que é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência. Apresenta como variante o método galvanocinético no qual a corrente varia continuamente ou em degraus e registra-se o potencial (GENTIL, 2003).

Já o método potenciocinético ou potenciodinâmico é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente, como no modo galvanostático. Tem-se uma variação contínua do potencial de eletrodo, em função do tempo,  $t$ , e registra-se a variação de corrente  $\Delta i$ , que também varia de uma forma contínua. Apresenta como variante o método potenciostático no qual se tem a variação descontínua do potencial de eletrodo,  $E$ , em cada potencial, determina-se o valor da variação de corrente  $\Delta i$  (GENTIL, 2003; WOLYNEC, 2003).

### 2.5.1 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica (PA)

Este ensaio consiste em realizar uma polarização, em que se utilizam como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio é conduzido com potenciais de eletrodo controlado, corrente medida em função do potencial aplicado, em uma velocidade de varredura padronizada. Representa-se graficamente a relação  $I = f(E)$ , obtendo-se a curva de polarização potenciodinâmica (GENTIL, 2003).

A Figura 11 ilustra uma curva de polarização potenciodinâmica hipotética de um material que sofre passivação. Pode-se dividir a curva de polarização potenciodinâmica em três regiões, ativa, passiva e transpassiva. Na região ativa ocorrem duas reações, catódica (oxidação) e anódica (redução). Na reação catódica o metal oxida de seu estado metálico M para íons  $M^{n+}$ . Nesta reação, estado  $n+$  de oxidação do metal, indica que  $n$  elétrons foram tirados de cada átomo do metal. Para manter a neutralidade eletrônica estes elétrons devem ser adquiridos.

Em uma solução ácida, as cargas positivas de íons de hidrogênio são provavelmente os mais apropriados para cumprir esta função, ocorre a reação anódica. Nesta reação os íons de hidrogênio  $H^+$  em solução ganham os elétrons perdidos pelos átomos do metal para formar a molécula neutra de  $H_2$ . A corrente resultante da oxidação é a corrente anódica e é apresentada com uma polaridade positiva. A corrente resultante da redução é chamada corrente catódica e é mostrada com um polaridade negativa.

Devido ao grande fluxo de elétrons decorrente destas reações, pequenos aumentos no potencial causam um aumento rápido correspondente na corrente.

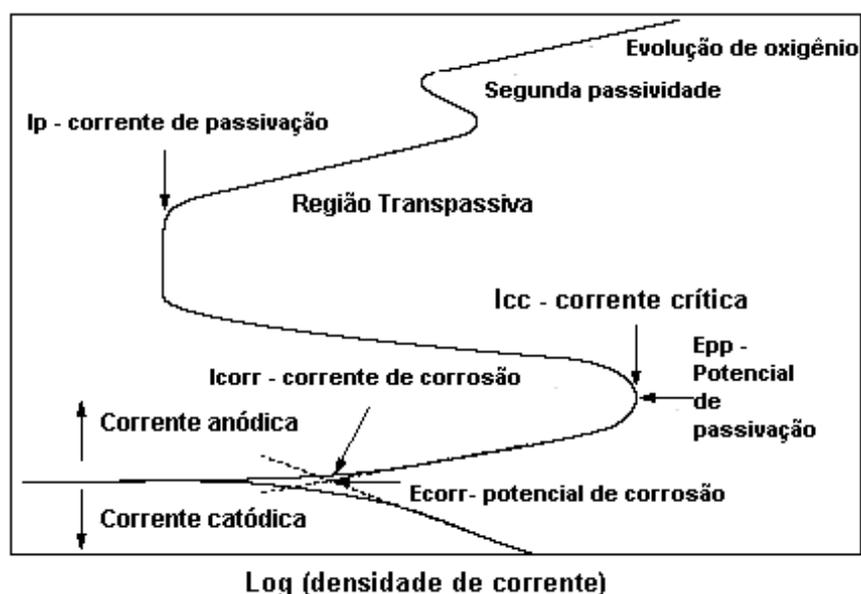
No potencial de corrosão a taxa do processo de oxidação é exatamente igual a do processo de redução, o sistema se encontra em equilíbrio. A partir de um certo ponto na curva, um aumento no potencial mostra um rápido decréscimo na corrente.

Este corresponde ao começo da região passiva, na qual a corrente se mantém muito pequena, numa faixa de potencial. O ponto que a corrente passiva permanece constante independente da variação de potencial depende das propriedades passivas em relação a solução eletrolítica. O

filme óxido formado anodicamente cria uma barreira entre o metal e o meio ocasionando uma menor oxidação.

Em um determinado potencial a corrente começa a aumentar novamente, esta é a região transpassiva, onde a barreira criada pelo filme óxido é quebrada, em soluções de concentrações suficientemente agressivas, há a formação de pites.

Baixas correntes na região passiva indicam um alto grau de passivação. A região passiva a potenciais mais positivos indicam um filme passivo mais estável. Depois dessa região, em um determinado potencial, o eletrólito começa a se oxidar. Em soluções aquosas é a oxidação da água em oxigênio. O aumento da corrente com o aumento do potencial nesta região descreve o aumento da taxa da evolução do oxigênio – formação de oxigênio (PRINCETON, 2006; SHREIR, 2000; GENTIL, 2003).



**FIGURA 11 - Curva de polarização potenciodinâmica com diagrama hipotético para um sistema que apresenta passivação (adaptado de ROBERGE, 1999)**

Uma variação deste método é o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica, freqüentemente usado para avaliação da corrosão por pite. Este teste consiste no mesmo procedimento descrito acima e quando a densidade de corrente, após um aumento brusco, atinge um determinado

valor, faz-se a reversão da direção de varredura do potencial. A densidade de corrente volta a diminuir e a varredura continua até obter-se o cruzamento das curvas ou passar a assumir valores negativos. A resistência frente à corrosão é avaliada em relação ao formato da curva (WOLYNEC, 2003; ROBERGE, 1999).

### **2.5.2 Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciocinética de Duplo-Loop (DL-EPR)**

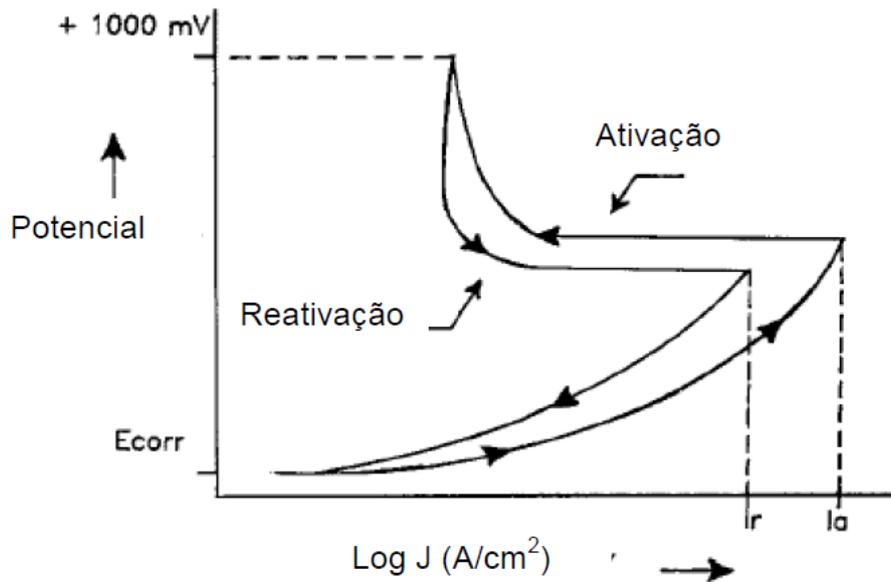
O ensaio de reativação potenciocinética duplo ciclo (DL-EPR) é empregado para avaliar o grau de sensitização de materiais metálicos. A corrosão intergranular nas ligas de níquel é geralmente resultado da sensitização, termo empregado para descrever o fenômeno de alteração química de regiões próximas aos contornos de grãos, que podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular, que é considerada como um dos fatores de início da corrosão sob tensão.

A técnica de Reativação Potenciocinética Duplo Ciclo, método DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) é geralmente utilizada de modo quantitativo e não destrutivo para a determinação do grau de sensitização dos aços inoxidáveis (SILVA, 2010 apud LYM et al, 2001). Ela consiste em uma alteração do método original EPR (*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) com a finalidade de torná-lo mais simples

Este método eletroquímico envolve a polarização da superfície metálica desde o potencial de circuito aberto na região ativa até um potencial existente na faixa de passivação, seguido da polarização reversa na direção oposta voltando para o potencial de circuito aberto, resultando com isto dois picos de corrente: Corrente de ativação ( $I_a$ ) e Corrente de reativação ( $I_r$ ). Na Figura 12 é representado um esquema ilustrativo das correntes de ativação e reativação em função da densidade de corrente e do potencial aplicado no ensaio DL-EPR.

A determinação do grau de sensitização (GS) de uma amostra é feita pela razão entre os dois máximos de corrente  $I_r/I_a$ . Menores valores de GS significam menor sensitização e conseqüentemente menor susceptibilidade à corrosão intergranular.

A realização da polarização anódica dispensa um polimento mais fino da amostra, sendo suficiente um polimento com lixa 100, ao passo que em outros métodos seria necessário o polimento até a pasta de diamante com 1  $\mu\text{m}$ . A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra.



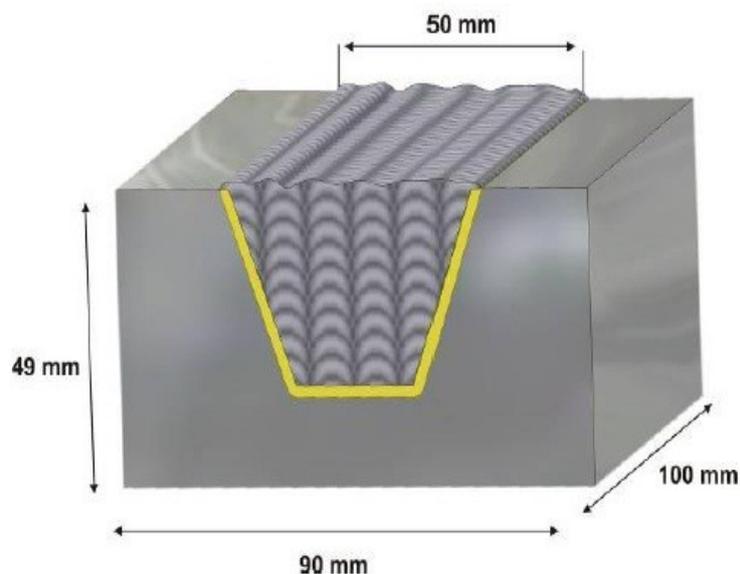
**FIGURA 12 - Esquema ilustrativo das correntes de ativação ( $I_a$ ) e de reativação ( $I_r$ ) em função da densidade de corrente e do potencial aplicado no ensaio DL-EPR (SILVA, 2010)**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 A Liga 182 e o Procedimento de Soldagem Adotado

Neste trabalho corpos-de-prova foram retirados de três blocos de teste preenchidos com a liga de níquel 182, cujo croqui está apresentado na Figura 13.

Durante o procedimento de soldagem, realizou-se uma operação inicial de amanteigamento utilizando-se o processo GTAW (*Gas Tungsten Arc Weldment*) com vareta de Liga de níquel 82, e, em seguida, realizou-se uma operação de tratamento térmico para alívio de tensões a 600 °C, seguida de uma usinagem para acerto de dimensões.



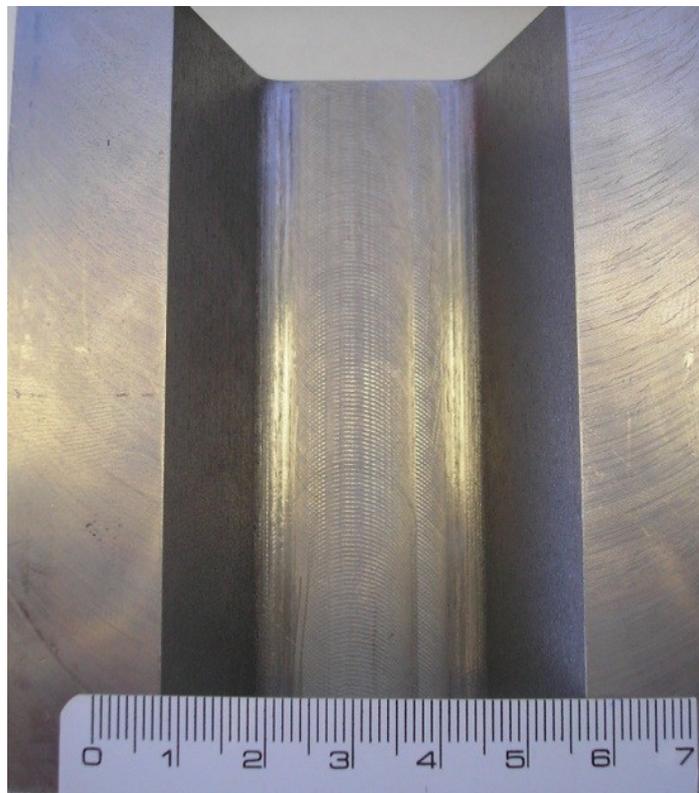
**FIGURA 13 – Croquí do Bloco de Teste Utilizado para Deposição do Metal de Adição INCONEL 182**

O mesmo procedimento foi repetido para os três blocos, sendo cada um deles preenchido, em seguida, através do processo SMAW com eletrodo revestido de Liga 182, de acordo com o esquema apresentado na Figura 13. Entretanto, o enchimento de cada um dos três blocos de teste foi realizado com um tipo de aporte térmico específico, de acordo com a Tabela 04.

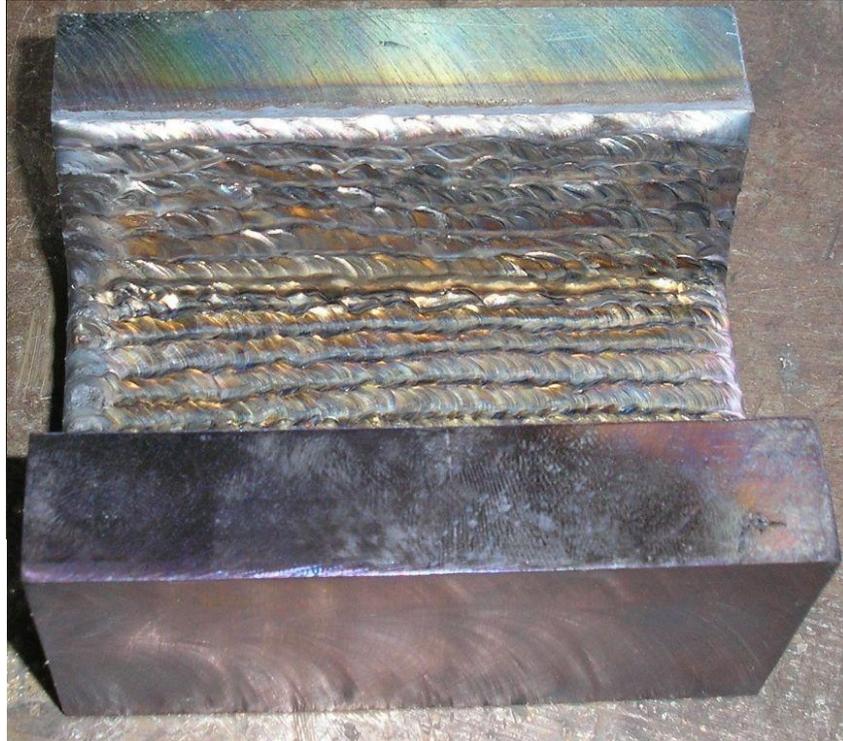
**TABELA 04 – Aporte Térmico e Características do Preenchimento para os Três Blocos de Teste Utilizados**

<b>BLOCO</b>	<b>APORTE TÉRMICO (J/mm)</b>	<b>CARCTERÍSTICAS DE SOLDAGEM</b>
1	845,7	Parametrização Normal de Soldagem
2	2496,8	Aporte Térmico 3 vezes Maior
3	982,2	Resfriamento com Circulação de Água

No bloco de teste 1, optou-se por executar um procedimento de soldagem que fosse o mais próximo das condições reais utilizadas quando da fabricação da usina nuclear de Angra I. Baseando-se nos parâmetros definidos para a soldagem do bloco de teste 1, triplicou-se o aporte térmico para o preenchimento com a solda no bloco de teste 2. No caso do bloco de teste 3, repetiu-se os mesmos parâmetros iniciais, com a utilização simultânea de um sistema de refrigeração da junta soldada, através de circulação forçada de água. As diversas etapas da preparação e soldagem dos blocos estão apresentadas na sequência fotográfica mostrada nas Figuras 14 a 18



**FIGURA 14 - Fotografia mostrando o bloco após usinagem inicial à partir da barra do aço baixa liga ASTM A-508**



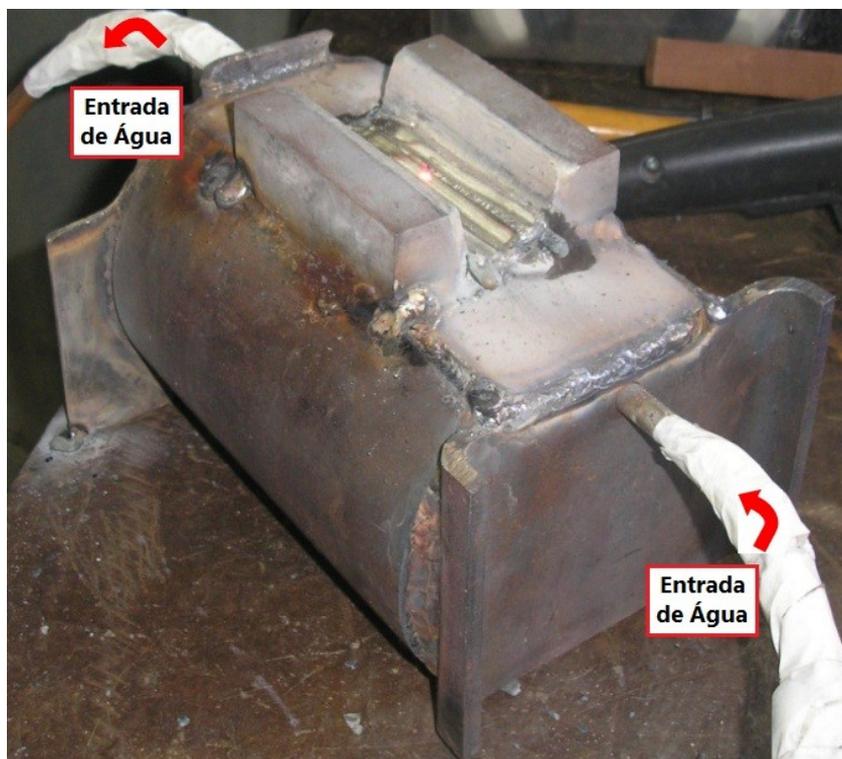
**FIGURA 15 – Fotografia de um dos blocos após a etapa de amantejamento com a Liga 82**



**FIGURA 16 – Fotografia de um dos blocos após as etapas de amantejamento, usinagem e alívio de tensões**



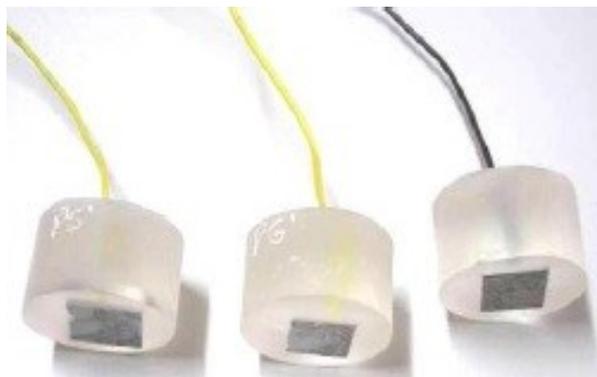
**FIGURA 17 – Fotografia do bloco 1 totalmente preenchido com a solda da Liga 182**



**FIGURA 18 – Fotografia mostrando o bloco 3 montado no dispositivo de resfriamento já tendo recebido os primeiros cordões de solda da Liga 182**

### 3.2 Preparação das Amostras para os Ensaios Eletroquímicos

Para realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras foram retiradas nas seções transversais das soldas dos três blocos de teste que foram preparados, sendo embutidas em resina epóxi, especificamente utilizadas para análise eletroquímica, como pode ser visto na Figura 19.



**FIGURA 19 – Aspecto das Três Amostras Preparadas e Embutidas em Resina Epóxi**

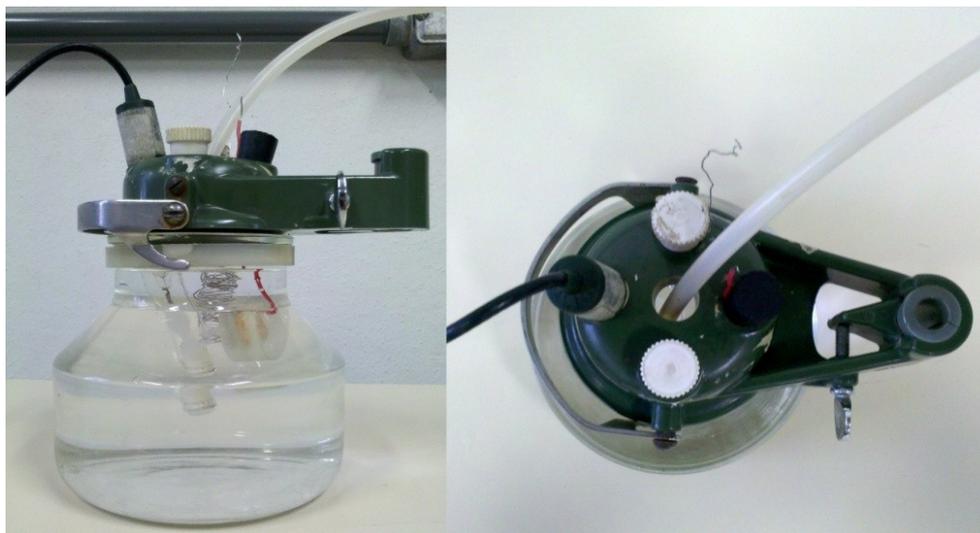
### 3.3 Equipamentos

Os ensaios eletroquímicos realizados para a avaliação do grau de sensibilização e para obtenção das curvas de polarização anódica potenciodinâmica foram realizados em um potenciostato da marca Autolab®, modelo PGSTAT20, como mostrado na Figura 20.



**FIGURA 20 – Potenciostato utilizado nos Ensaios Eletroquímicos**

A célula eletroquímica, representada na Figura 21, foi montada utilizando eletrodo de referência de Ag/AgCl 1,0 mol/L e contra-eletrodo de Platina em um recipiente de vidro, com uma tampa adaptada como suporte para os eletrodos, com vedação para evitar a entrada de oxigênio.



**FIGURA 21 – Fotografia mostrando a vista frontal e a vista superior da célula eletroquímica utilizada**

Após cada ensaio eletroquímico, as amostras foram analisadas metalograficamente, com o auxílio de interface gráfica, utilizando microscópio Leica DM 4500P e software Leica Application Suite V3.0., afim de se verificar a ocorrência do fenômeno de sensitização.

### **3.6 Ensaio de Polarização Potenciodinâmica Anódica**

Os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica foram conduzidos em dois meios eletrolíticos distintos: soluções de 0,05 M  $H_2SO_4$  e 0,1 M  $Na_2SO_4$  (preparadas com reagentes padrão analítico e água deionizada), desaeradas por 50 minutos com nitrogênio, à temperatura controlada de  $(30 \pm 1)^\circ C$ .

Cerca de 10 minutos antes, as amostras foram lixadas com lixa d'água até granulometria de 600 mesh, ficando em seguida imersas por 15 minutos na solução eletrolítica antes de cada ensaio, sem aplicação de potencial, para permitir a estabilização do potencial de corrosão.

A velocidade de varredura de potencial aplicada foi de 1,67 mV/s, sendo que variou-se o potencial de -0,2 V até +1,2V a partir do Potencial de Circuito Aberto (OCP). Os resultados obtidos a partir dessas curvas foram analisados obtendo-se parâmetros como a forma geral da curva, corrente e potencial de corrosão, obtidos através do método de extrapolação de Tafel, e por fim, regiões e potenciais de passivação e transpassivação.

### **3.7 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (DL-EPR)**

Como não foi encontrada bibliografia que apontasse uma solução eletrolítica ideal para ser utilizada na avaliação da sensitização de ligas de níquel, foram testadas 3 (três) diferentes soluções eletrolíticas. O objetivo seria descobrir qual possibilitaria um ataque preferencial que permitisse caracterizar a corrosão nos contornos de grãos (corrosão intergranular). As soluções eletrolíticas testadas foram:

- 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,003M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>
- 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001 M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>
- 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001 M KSCN

A taxa de varredura utilizada nos ensaios com as soluções eletrolíticas foi igual a  $1,67 \times 10^{-4}$  V/s. Cerca de 10 minutos antes de cada ensaio, as amostras foram lixadas com lixa d'água até granulometria de 600 mesh.

Ambos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em células eletroquímicas contendo a solução desaerada por 50 minutos com nitrogênio, mantendo-se a temperatura controlada em  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  e fluxo constante de nitrogênio sobre a solução eletrolítica, garantido a ausência de ambiente oxigenado.

## 4. RESULTADOS

Os materiais utilizados foram definidos por serem os mesmos aplicados nos circuitos primários dos reatores do tipo PWR, fabricados pela Westinghouse, especificamente nos bocais dos pressurizadores. Foram utilizados o aço baixa liga ASTM A508 G3 e os eletrodos da Liga 600: os metais de adição Vareta de Liga de Níquel 82 e Eletrodo Revestido de Liga de Níquel 182.

### 4.1 Análises da Composição Química das Amostras

Os resultados das análises químicas realizadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica dos metais, apresentados na Tabela 05, confirmaram que os materiais utilizados na produção das amostras estão dentro dos limites especificados por suas respectivas normas.

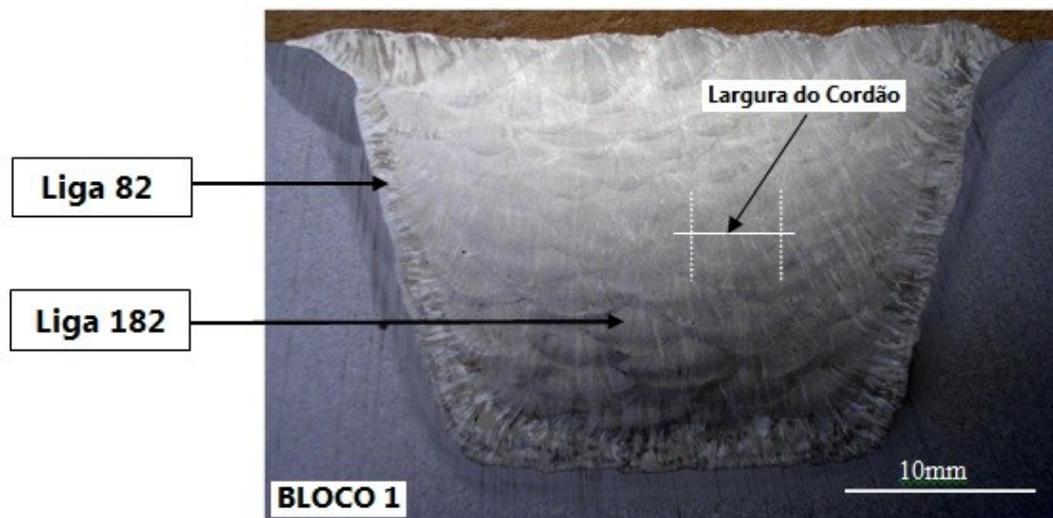
**TABELA 05 – Composição Química dos Metais (%)**

<b>Elemento</b>	<b>Aço ASTM A 508G3</b>	<b>Vareta Liga 82</b>	<b>Eletrodo Liga 182</b>
Carbono	0,2135	0,0400	0,0470
Manganês	1,3369	2,8100	5,8100
Silício	0,2274	0,0900	0,5720
Fósforo	0,0059	0,0030	0,0150
Enxofre	0,0034	0,0010	0,0060
Cromo	0,0892	19,6000	14,9300
Níquel	0,6823	73,1000	71,8200
Molibdênio	0,5054	--	--
Titânio	0,0014	0,3500	0,1830
Vanádio	0,0056	--	--
Nióbio	0,0022	2,4400	1,8900
Alumínio	0,0117	--	--
Ferro	Rest.	Rest.	Rest.

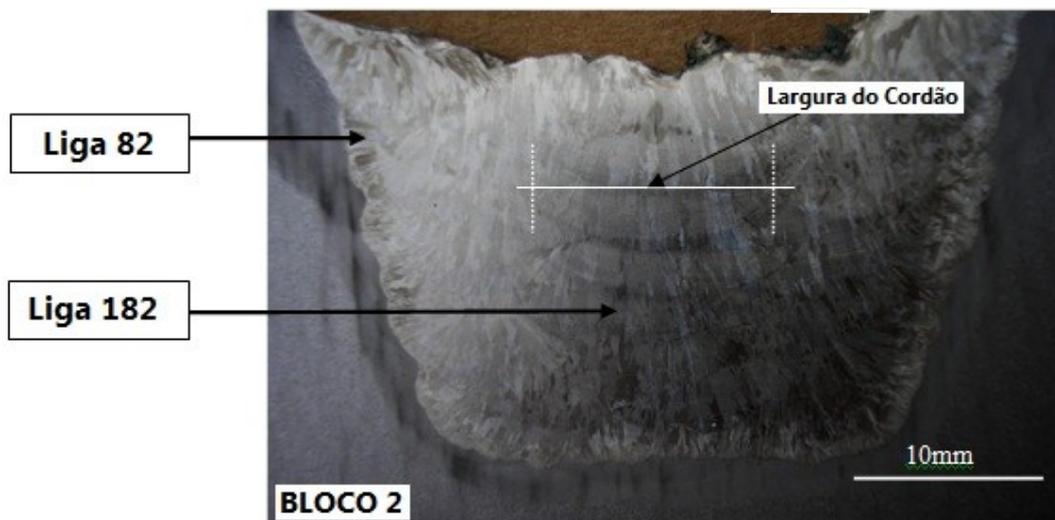
### 4.2 Análises Metalográficas

O ataque macrográfico revelou uma textura característica de união soldada, evidenciando a orientação de solidificação direcionada pelo fluxo térmico normal à direção de soldagem, composto de grãos de austenita.

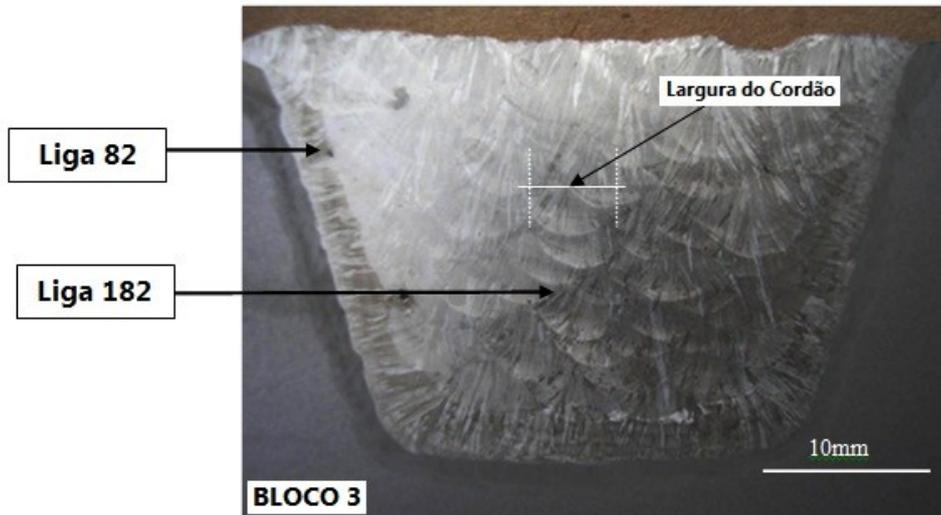
Foi possível verificar a diferença na largura dos cordões de solda em cada bloco de acordo com as Figuras 22 a 24. Nota-se, de acordo com o aspecto macrográfico das amostras, que a largura do cordão apresentado no bloco 2 é aproximadamente três vezes maior que a largura dos cordões nos blocos 1 e 3.



**FIGURA 22 – Aspecto macrográfico bloco de teste 1 evidenciando a largura do cordão e as regiões da solda**



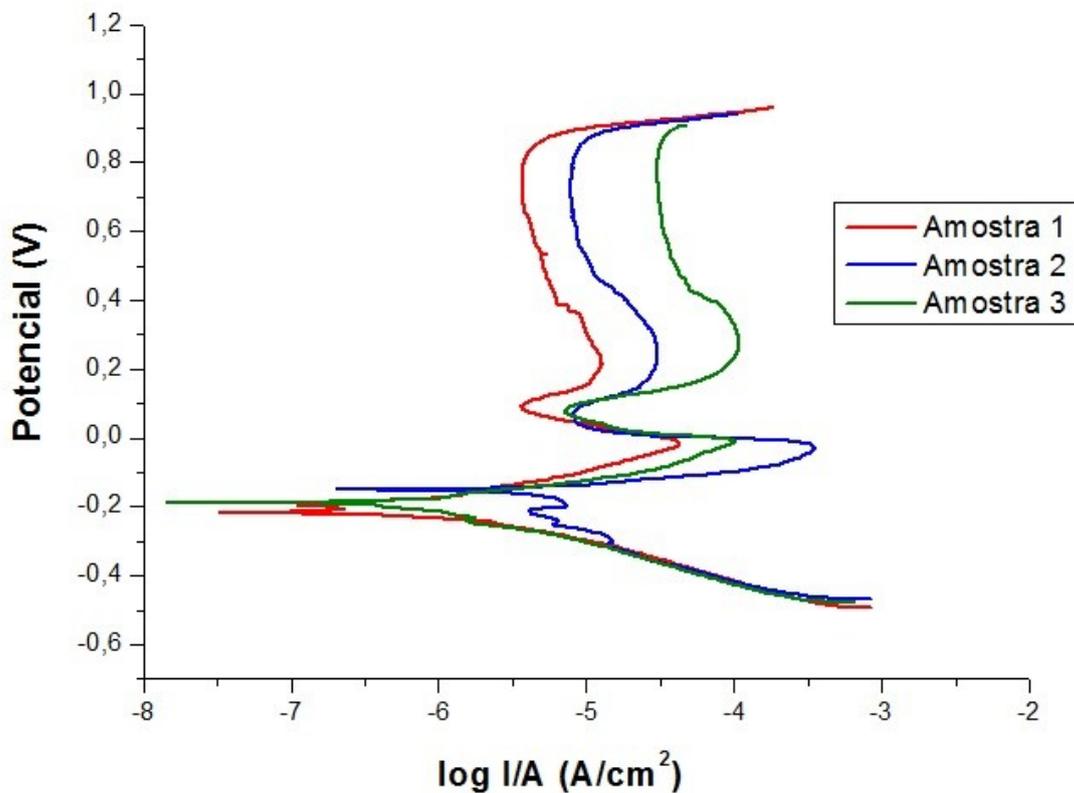
**FIGURA 23 – Aspecto macrográfico bloco de teste 2 evidenciando a largura do cordão e as regiões da solda**



**FIGURA 24 – Aspecto macrográfico do bloco de teste 3 evidenciando a largura do cordão e as regiões da solda**

#### 4.3 Ensaios de Polarização Anódica Potenciodinâmica

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as três amostras estudadas na solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**FIGURA 25 – Gráfico com as Curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica em 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Observa-se que as três amostras apresentaram comportamento similar em relação ao meio eletrolítico estudado, uma vez que todas apresentaram comportamento ativo-passivo.

Os valores do potencial de corrosão, corrente de corrosão, corrente anódica crítica e o potencial de passivação para as 3 amostras na solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são apresentados na Tabela 06.

**TABELA 06 - Valores de potencial e corrente de corrosão, corrente anódica crítica, potencial e corrente de passivação em 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

<b>Amostra</b>	<b>E<sub>corrosão</sub> (V)</b>	<b>I<sub>corrosão</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>I<sub>crítica</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E<sub>passivação</sub> (V)</b>	<b>I<sub>passivação</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
1	- 0,209	1,05 X 10 <sup>-6</sup>	4,21 X 10 <sup>-5</sup>	- 0,0165	3,71 X 10 <sup>-5</sup>
2	- 0,157	1,63 X 10 <sup>-5</sup>	3,5 X 10 <sup>-4</sup>	- 0,0364	7,9 X 10 <sup>-6</sup>
3	- 0,179	2,04 X 10 <sup>-6</sup>	9,53 X 10 <sup>-5</sup>	- 0,0082	3,11 X 10 <sup>-6</sup>

De acordo com os valores obtidos, pode-se perceber que o potencial de corrosão para a Amostra 2 apresenta valor superior às demais amostras, o que indica uma menor susceptibilidade ao início de um processo corrosivo neste meio para a amostra com maior aporte térmico de soldagem.

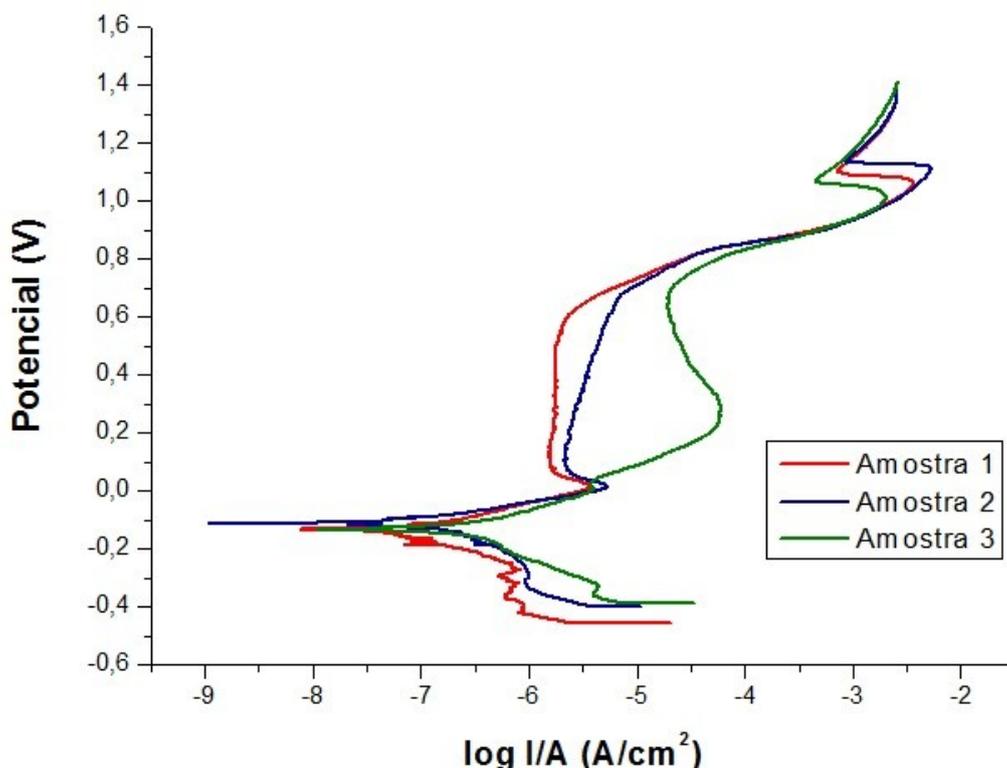
Entretanto, pode-se perceber que em relação ao comportamento passivo, a Amostra 1 foi a que apresentou menores valores de densidade de corrente no intervalo de potenciais aos quais os materiais encontravam-se passivados, indicando que o filme protetor formado sobre a superfície da amostra com parametrização original de soldagem é mais uniforme e protetor do que o filme formado sobre às demais amostras.

Na região de passivação, a densidade de corrente da Amostra 1 é da ordem de 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>, enquanto chega a ser da ordem de 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup> para a Amostra 3, indicando diferentes graus de passivação.

A Amostra 2, apesar de apresentar um maior potencial de corrosão e comportamento semelhante na região de passivação, demonstrou obter um valor de densidade de corrente passiva intermediário em relação as outras duas amostras.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as três amostras estudadas na solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Pode-se observar que, assim como na solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as três amostras apresentaram comportamento ativo-passivo, similar em relação ao meio eletrolítico estudado anteriormente.



**FIGURA 26 – Gráfico com as Curvas de Polarização Anódica Potenciodinâmica para as 3 Amostras Estudadas em 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Os valores do potencial de corrosão, corrente de corrosão, corrente anódica crítica e o potencial de passivação para as 3 amostras na solução 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são apresentados na Tabela 07.

**TABELA 07 - Valores de potencial e corrente de corrosão, corrente anódica crítica, potencial e corrente de passivação em 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Amostra	E <sub>corrosão</sub> (V)	I <sub>corrosão</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	I <sub>crítica</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	E <sub>passivação</sub> (V)	I <sub>passivação</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
1	- 0,128	1,0 X 10 <sup>-7</sup>	3,6 X 10 <sup>-6</sup>	0,017	1,92 X 10 <sup>-6</sup>
2	- 0,105	1,17 X 10 <sup>-7</sup>	4,98 X 10 <sup>-6</sup>	0,013	7,23 X 10 <sup>-6</sup>
3	- 0,134	3,1 X 10 <sup>-7</sup>	4,01 X 10 <sup>-6</sup>	0,017	1,87 X 10 <sup>-5</sup>

Assim como no meio anterior analisado, o potencial de corrosão para a Amostra 2 foi superior em relação as outras amostras, o que reafirma a

menor susceptibilidade ao início de um processo corrosivo em ambos os meios eletrolíticos estudados.

Entretanto, pode-se perceber que com relação ao comportamento passivo, a Amostra 3 apresentou comportamento bastante irregular na solução 0,1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o que demonstra uma fragilidade no filme protetor, apresentando valores de densidade de corrente aproximadamente 2 ordens de grandeza maiores que os das amostras 1 e 2 no intervalo de potenciais aos quais os materiais encontravam-se passivados.

Este ensaio ainda reafirma que o filme protetor formado sobre a superfície da Amostra 1 é mais uniforme e protetor dentre as 3 amostras estudadas, assim como no meio eletrolítico analisado anteriormente.

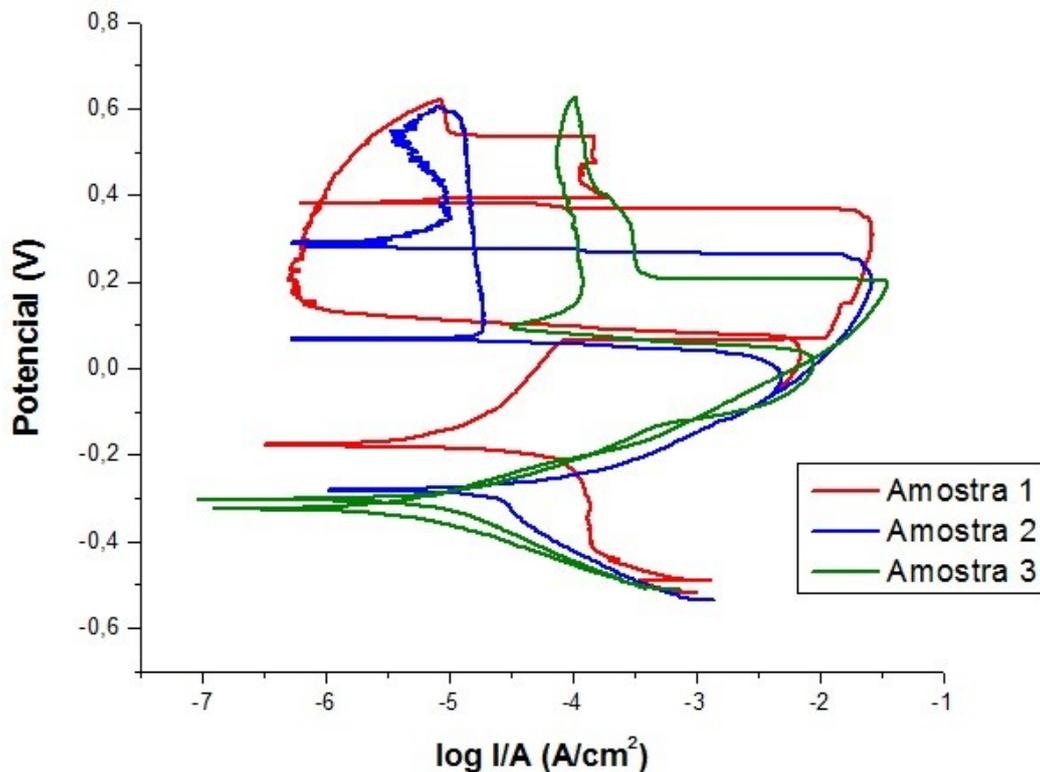
#### **4.4 Ensaios de Reativação Eletroquímica Potenciocinética (DL-EPR)**

Uma vez que as amostras apresentaram comportamento passivo mais estável durante os ensaios de polarização potenciodinâmica anódica no meio 0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , optou-se pela utilização desta solução aliada a adição de concentrações variadas de eletrólitos capazes de ativar a região empobrecida em cromo (quebra preferencial da passividade), favorecendo o ataque eletroquímico e permitindo a quantificação do grau de sensitização.

Foram testadas variações de concentração de dois eletrólitos,  $\text{KSCN}$  e  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , que segundo a literatura consultada foram os mais indicados para atacar preferencialmente os contornos de grão das amostras, possibilitando evidenciar a ocorrência de sensitização, principal indicador da corrosão intergranular.

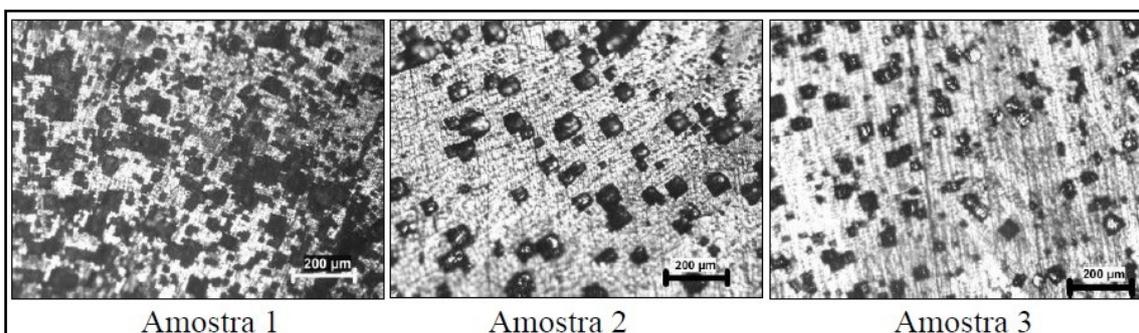
##### **4.4.1 Solução 0,05M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,003M $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$**

Inicialmente, as três amostras foram testadas com a solução eletrolítica composta por 0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,003M  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , sendo os resultados para as três amostras representadas na Figura 27.



**FIGURA 27 – Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as Amostras em 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,003M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>**

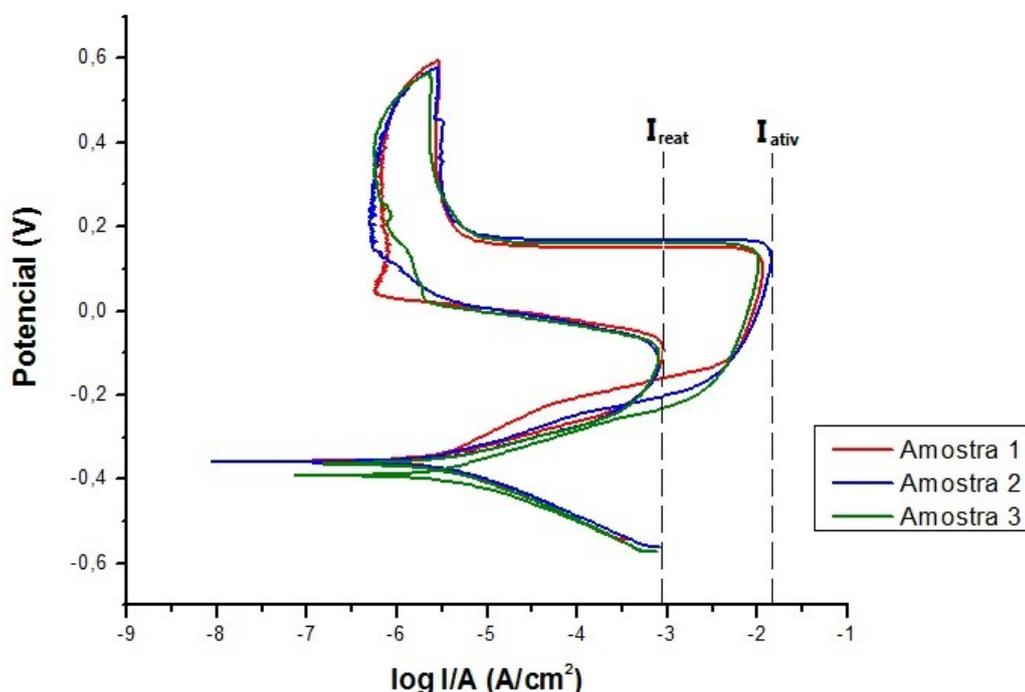
Entretanto, o ataque resultante neste ensaio foi considerado generalizado, pois não houve, em nenhuma das três amostras, um ataque que pudesse caracterizar metalograficamente uma corrosão nos contornos de grãos. Dessa forma, apesar de haverem sido verificadas diferentes correntes de ativação e reativação, os valores encontrados de GS foram desprezados, uma vez que o aspecto das amostras após ataque não evidencia nenhum ataque preferencial, como mostrado na Figura 28.



**FIGURA 28 - Micrografias das três amostras após ensaio DL EPR na solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,003M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> evidenciando o ataque generalizado**

#### 4.4.2 Solução 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001 M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>

A Figura 29 apresenta o resultado do ensaio DL-EPR das três amostras testadas nesta solução eletrolítica, enquanto a Tabela 08 apresenta os valores das *Correntes de Ativação (I<sub>a</sub>)*, as *Correntes de Reativação (I<sub>r</sub>)* e o *Grau de Sensitização (GS)* para as 3 amostras analisadas.



**FIGURA 29 – Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as Amostras em 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>**

**TABELA 08 - Valores das Correntes de Reativação, de Ativação e os Graus de Sensitização (GS) para as Amostras em meio 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>**

AMOSTRAS	I <sub>reativação</sub> (mA)	I <sub>ativação</sub> (mA)	GS = I <sub>r</sub> /I <sub>a</sub>
1	2,08	26,24	0,079
2	1,43	25,21	0,057
3	2,10	26,69	0,079

Os ensaios de DL-EPR realizados com a solução eletrolítica composta por 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001 M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, apresentou resultados satisfatórios com relação ao ataque preferencial no contorno de grão (os pontos mais escuros observados são os precipitados de carboneto de cromo), para todas as três amostras, como pode ser percebido nas microestruturas das amostras realizadas após o ensaio, que estão representadas na Figura 30.



**FIGURA 30 – Micrografia das 3 Amostras Após Realização de Ensaio DL-EPR em Solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>**

De acordo com os valores encontrados para os ensaios realizados na solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, percebe-se que a Amostra 2, apesar de possuir maior aporte térmico de soldagem, apresentou valor de grau de sensitização menor do que as demais amostras.

Entretanto, comprova-se que a região de solda (Liga 182), nas três condições de aporte térmico analisadas, apresentaram a mesma ordem de grandeza nos valores de GS.

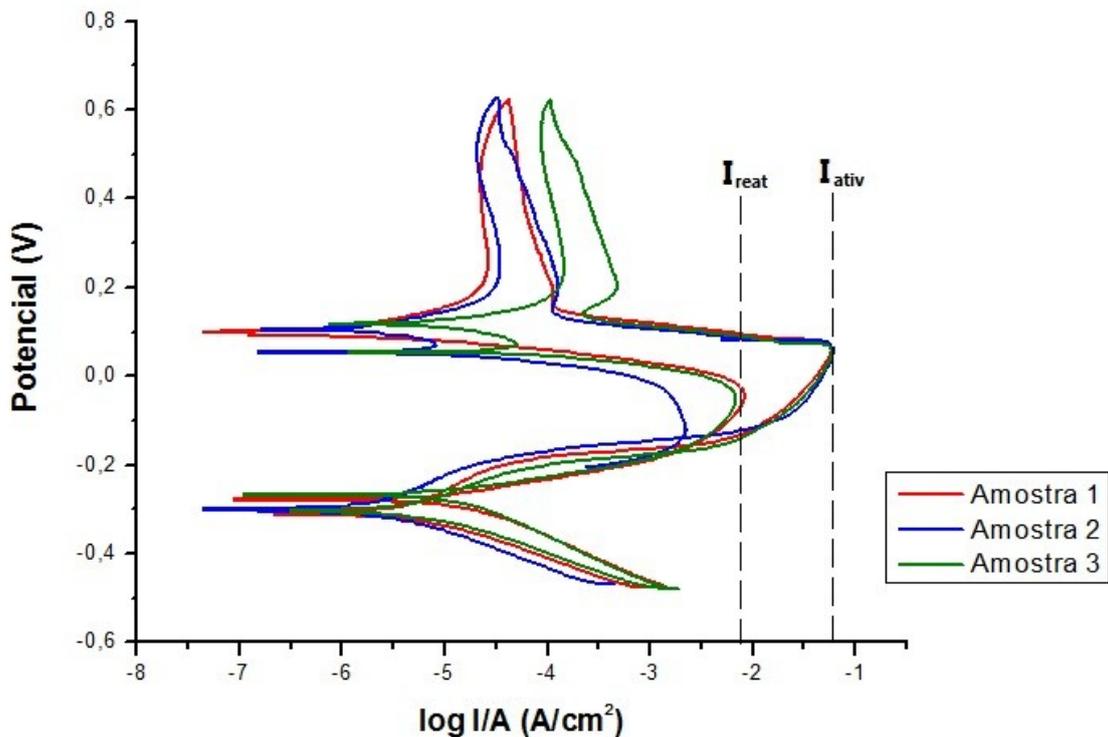
#### **4.4.3 Solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN**

Apesar da solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> ter conseguido evidenciar o ataque preferencial ao contorno de grão das amostras, optou-se por testar outro eletrólito que também atacasse o contorno de grão, e compará-los na quantificação do grau de sensitização em ligas de níquel.

A Figura 31 apresenta o resultado do ensaio DL-EPR das três amostras testadas nesta solução eletrolítica, enquanto a Tabela 09 apresenta os valores das *Correntes de Ativação (I<sub>a</sub>)*, as *Correntes de Reativação (I<sub>r</sub>)* e o *Grau de Sensitização (GS)* para as 3 amostras analisadas.

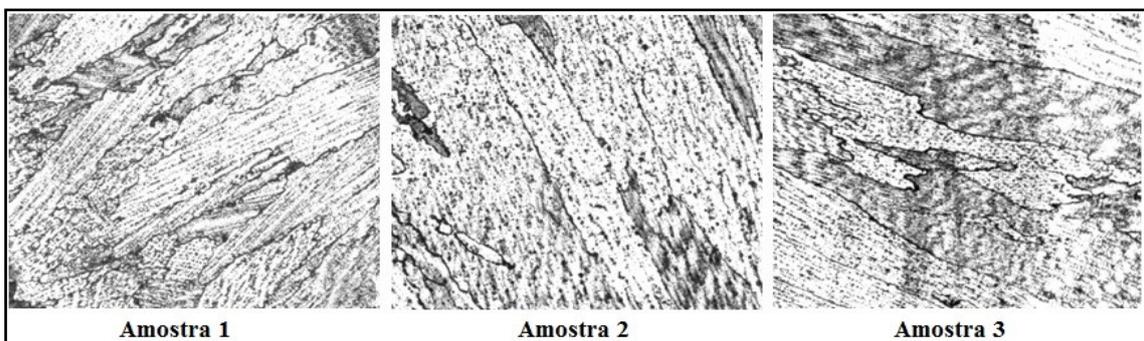
**TABELA 09 - Valores das Correntes de Reativação, de Ativação e os Graus de Sensitização (GS) para as Amostras em meio 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>I<sub>reativação</sub> (mA)</b>	<b>I<sub>ativação</sub> (mA)</b>	<b>GS = I<sub>r</sub>/I<sub>a</sub></b>
<b>1</b>	2,36	16,74	0,1410
<b>2</b>	0,64	17,39	0,0366
<b>3</b>	1,95	16,83	0,1159



**FIGURA 31 – Gráfico com as Curvas de DL-EPR para as 3 Amostras em 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN**

De acordo com as microestruturas reveladas após o ensaio eletroquímico de DL-EPR, foi possível perceber que a solução testada também foi eficiente para revelar um ataque preferencial aos contornos de grãos das 3 amostras, como pode ser observado na Figura 32.



**FIGURA 32 - Micrografia das 3 Amostras Após Realização de Ensaio DL-EPR em Solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN**

De acordo com os valores encontrados para os ensaios realizados na solução  $0,5M H_2SO_4 + 0,0001M KSCN$ , percebe-se com maior nitidez o menor valor de GS para a amostra 2 se comparada as demais amostras.

O menor valor no grau de sensitização é condizente com o fato da amostra com maior aporte térmico de soldagem ser a que possui menor susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST) segundo a literatura consultada (SILVA, 2010).

Entretanto, os valores encontrados para as outras duas condições de aporte térmico analisadas (amostras 1 e 3), não são expressivos para se afirmar que ocorreu um elevado grau de sensitização no material em cada uma das condições ao qual o mesmo foi submetido.

Dessa forma, é possível afirmar que o processo de soldagem em si não provoca ou permite uma grande migração e precipitação de cromo em forma de carbonetos nos contornos de grãos e não há evidência que esse seja o motivo para a menor susceptibilidade à CST da Amostra 2.

Nas condições de tempos de aquecimentos decorrentes destas três condições de soldagem, considera-se a hipótese de que a presença de nióbio na liga seja um fator limitador da precipitação de carbonetos de cromo, pois o nióbio reage preferencialmente com o carbono, dificultando a reação cromo-carbono.

Uma forte evidência que pode explicar o fato de não ocorrer uma ausência de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grão é o fato da Liga 182 possuir uma porcentagem elevada de cromo na sua composição, o que faz com que, mesmo que ocorra uma migração de cromo para as regiões de contorno de grão das amostras, uma quantidade suficiente ainda encontre-se presente nas suas adjacências, não caracterizando o fenômeno da sensitização, já bastante conhecido e relatado para os aços inoxidáveis, mas ainda pouco discutido para as ligas de níquel.

## 5. CONCLUSÃO

Sendo o metal de adição (Liga de Níquel 182) submetido a três condições distintas de soldagem, avaliou-se o comportamento eletroquímico do mesmo em duas soluções distintas: 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Verificou-se que este material, independente da variação do aporte térmico de soldagem, possui comportamento ativo-passivo em ambos os meios estudados, sendo que o filme protetor formado no meio 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentou maior estabilidade do que aquele formado no meio 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Verificou-se ainda outros comportamentos semelhantes dos materiais em ambos os meios, uma vez que a amostra com maior aporte térmico de soldagem (amostra 2) apresentou valores de potencial de corrosão superiores aos das outras amostras nos dois meios, assim como a amostra com parametrização original de soldagem (amostra 1) foi a que apresentou menores valores de densidade de corrente passiva.

Foram testadas três diferentes soluções aquosas para avaliar o grau de sensitização do metal de solda da Liga de Níquel 182. Verificou-se que a solução 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,003M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> não foi adequada a esta avaliação, pois não ocorreu o ataque localizado nos contornos de grão e sim o ataque generalizado na superfície do material.

As soluções 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>, e 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN se mostraram adequadas ao estudo da sensitização da Liga de Níquel 182, sendo que com a utilização da solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,0001M KSCN foi possível verificar de forma mais precisa a diferença entre os valores do grau de sensitização para as três amostras.

Entretanto, pode-se observar que nas três condições de aporte térmico de soldagem estudadas, o grau de sensitização não alcançou valores significativos. Acredita-se, portanto, que este material não apresenta diferentes comportamentos quando se avalia a corrosão intergranular e que são necessários outros parâmetros para explicar e avaliar a susceptibilidade a corrosão das amostras analisadas, uma vez que é comprovada na literatura a menor susceptibilidade a corrosão sob tensão das amostras com menor valor de aporte térmico de soldagem.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR METALS - **Metals Handbook** – In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. v.13A. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM Standard G5-94**: *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. Annual Book of ASTM Standards, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM Standard G108-94**: *Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization*. Annual Book of ASTM Standards, 2004.

ALEXANDREANU, B.; CHOPRA, O. K.; SHACK, W. J. *Crack Growth Rates and Metallographic Examinations of Alloy 600 and Alloy 82/182 from Field Components and Laboratory Materials Tested in PWR Environments*. Argonne National Laboratory (ANL), 2008.

ALVES, R. S. **Panorama da Energia Nuclear no Mundo**. Gerência de Planejamento Estratégico – Eletronuclear. 2010. Disponível em: <[http://www.eletronuclear.gov.br/imagens/uploads/File/051110-Panorama\(1\).pdf](http://www.eletronuclear.gov.br/imagens/uploads/File/051110-Panorama(1).pdf)>

ALY, O.F.; DE ANDRADE, A. H. P.; NETO, M. M.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M., Results on Modeling of Primary Water Stress Corrosion Cracking at Control Rod Drive Mechanism Nozzles of Pressurized Water Reactors. **Transactions**. Paper # G04/2, 2007.

BABOIAN, R. **Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering**. 1ª ed. Houston: National Assoc. of Corrosion Engineers, 1987.

BARBOSA, A.D. **Determinação das Condições de Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e não Estabilizados, Medidas Através da Técnica de EPR**. 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - UFOP/CETEC/UFMG, Ouro Preto/MG.

BARBOSA, A.D.; SOUSA, F. M.; CARVALHO, J. A. N.; ARAÚJO, C. R.; CÂNDIDO, L. C. Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e Não Estabilizados Usando-se a Técnica de Reativação Eletroquímica Potenciocinética em Meio Sulfúrico. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**. v.3, n. 2, p. 39-44, 2006.

BERGER, P.; DONATI, J. R. Material Requirements for Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing. **Nuclear Technology**. v.55, 1981.

BUCKTHORPE, D. *et al.* Final Report of the CEC-WGCS/AG2 Study Contract on Bi-metallic weldments. **ETNU-CT94-0133YK, NNC Document nº C9731/TR/002**. Issue v. 02, 1997.

CARDOSO, E. M. Apostila: Energia Nuclear. **Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN**. 2007. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas.asp>>

CHHIBBER, R.; ARORA, N.; GUPTA, S. R.; DUTTA, B. K. Use of Bimetallic Welds in Nuclear Reactors: Associated Problems and Structural Integrity Assessment Issues. **Journal of Mechanical Engineering Science**. v. 220, n. 8, p. 1121-1133, 2006.

DA SILVEIRA, H. C. K. **Análise de Integridade Estrutural de Tubos de Geradores de Vapor Deteriorados por Corrosão sob Tensão pelo Primário na Região de Transição de Expansão Junto ao Espelho**. 2002. 134 p. Tese (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - USP/IPEN, São Paulo/SP.

DANKO, J. C. Corrosion in the Nuclear Power Industry. **ASM Handbook**. v. 13, 1987.

DIAS, J. C. N.; REGINA, C. B. DE O.; CORREIA, A. N.; ABREU, H. F. G.; SOBRAL, A. V. C. Estudo da Ocorrência da Corrosão em Aços Inoxidáveis AISI 316L e 444 Utilizados na Indústria Petroquímica. In: *CONBRASCORR (Congresso Brasileiro de Corrosão)*, 22º., 2002, Salvador/BA.

FONSENCA, I. Electrochemical Methods in Corrosion. **Corrosão Proteção Materiais**, v. 7, n. 4, p. 139-147, 1988.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 1ª ed. New York, NY: McGraw Hill Book Co., 1986.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC (Livros Técnicos e Científicos Editora), 1996.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC (Livros Técnicos e Científicos Editora), 2003.

GORMAN, J. **Interim Review of the Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines**. Revision 5, EPRI. Palo Alto, 2005.

GORMAN, J. **Interim Review of the Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelines**. Revision 5, EPRI. Palo Alto, 2005.

HAL, V.; ŠTEFEC, R. On the Development of the Electrochemical Potentiokinetic Method. **Electrochimica Acta**. v. 46, n 24-25, p. 3867-3877, 2001.

IAEA - *International Atomic Energy Agency*. Assesment and Management of Ageing of Major Nuclear Plant Components Important to Safety – Primary Piping in PWRs. **IAEA – TECDOC 1361**, 2003.

IAEA - *International Atomic Energy Agency*. **Nuclear Power Reactors in the World**. Reference Data Series. N° 2. Vienna, 2009. Disponível em: <<http://www.cnem.gov.br/ensino/apostilas.asp>>

JANG, C.; *et al.* Mechanical Property Variation Within Inconel 82/182 Dissimilar Metal Weld Between Low Alloy Steel and 316 Stainless Steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. v. 85, n. 9, p. 635-646, 2008.

LIMA, L. I .L.; SILVA, G. M.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; QUINAN, M. A; CHILQUE, A. R. A. Caracterização Microestrutural De Soldas Dissimilares Dos Aços Astm A-508 E AISI 316L. **Soldagem & Inspeção**. v. 15, n. 2, p. 112-120, 2010.

LIMA, L. I. L. **Avaliação da Influência da Concentração de Hidrogênio na Suscetibilidade a Corrosão sob Tensão da Liga de Níquel 182 em Meio Similar ao Circuito Primário de um Reator Nuclear do Tipo PWR**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – UFMG, Belo Horizonte/MG.

LOPES, J, A, M. **Avaliação de Técnicas Eletroquímicas para Quantificação de Graus de Sensitização de um Aço AISI 304**. 2004. 77 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – UFOP, CETEC e UEMG, Ouro Preto, 2004.

MADAY, M. F.; MIGNONE, A.; VITTORI, M. The Application of the Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method for Detecting Sensitization in Inconel 600 - The Influence of Some Testing Parameters. **Elsevier**. v. 8, n. 1, p. 887-900, 1988.

MITEV, R.; TAYLOR, N. G. *General Review of Dissimilar Metal Welds in Piping Systems of Pressurized Water Reactors, Including WWER Designs*. European Commission DG-JRC/IE, 2006.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência - IBP/ABRACO, 2007.

PENG, Q.; *et al.* Intergranular Environmentally Assisted Cracking of Alloy 182 Weld Metal in Simulated Normal Water Chemistry of Boiling Water Reactor. **Corrosion Science**. v. 49, n. 6, p. 2767-2780, 2007.

PERROTA, J. A. **Curso de Introdução a Engenharia de Reatores**. 1999.

PEREIRA, P. A. S. **Estudo Preliminar da Aplicação das Técnicas de Correntes Parasitas Visando a Inspeção Submersa de Elementos Combustíveis**. 2007. 80 p. Tese (Mestrado em Ciência em Engenharia Oceânica) - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro/RJ.

PRINCETON APPLIED RESEARCH – **Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques - Application Note CORR-4**. Electrochemical Instruments. 2001. <Disponível em: <http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/088.pdf>>.

ROUT, D.; CHATTERJEE, G. BASU, S. K. **Water Chemistry in the Reliable Operation of Nuclear Power Plants**. 2008.

SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; QUINAN, M. A. D.; CAMPOS, W. R.; IGLÉSIAS, L. Lima, L. Avaliação da Suscetibilidade à Corrosão sob Tensão da ZAC do aço inoxidável AISI 316L em Ambiente de Reator Nuclear PWR. **Soldagem & Inspeção**. v. 14, n. 3, p. 228-237, 2008.

SCOTT, P. M.; COMBRADE, P. Corrosion in Pressurized Water Reactor. **ASM Handbook – Corrosion Environment and Industries**. v. 13C, p.362-385, 2006.

SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistência à Corrosão Intergranular UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. 2006. Tese - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo/SP.

SHAH, V. N.; MACDONALD, P. E. Aging and Life Extension of Major light Water Reactor Components. **Elsevier Science Publisher**. Cap. 2. 1993.

SILVA, G. M. **Estudo do Efeito do Aporte Térmico de Soldagem na Corrosão sob Tensão de Ligas de Níquel em Soldas Dissimilares no Ambiente de Reator Nuclear do Tipo PWR.** 2010. 130 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – UFMG, Belo Horizonte/MG.

SILVA, G.M., BRACARENSE, A. Q.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; COSTA, A. L. B. C.; PEREIRA, T. M.; CHAIM, M. S. **Determinação do Grau de Sensitização do Metal de Adição Inconel 182 Depositado em Diferentes Condições de Aporte Térmico de Soldagem.** In: *INTERCORR (Congresso Internacional de Corrosão)*, 30<sup>o.</sup>, 2010, Fortaleza/CE.

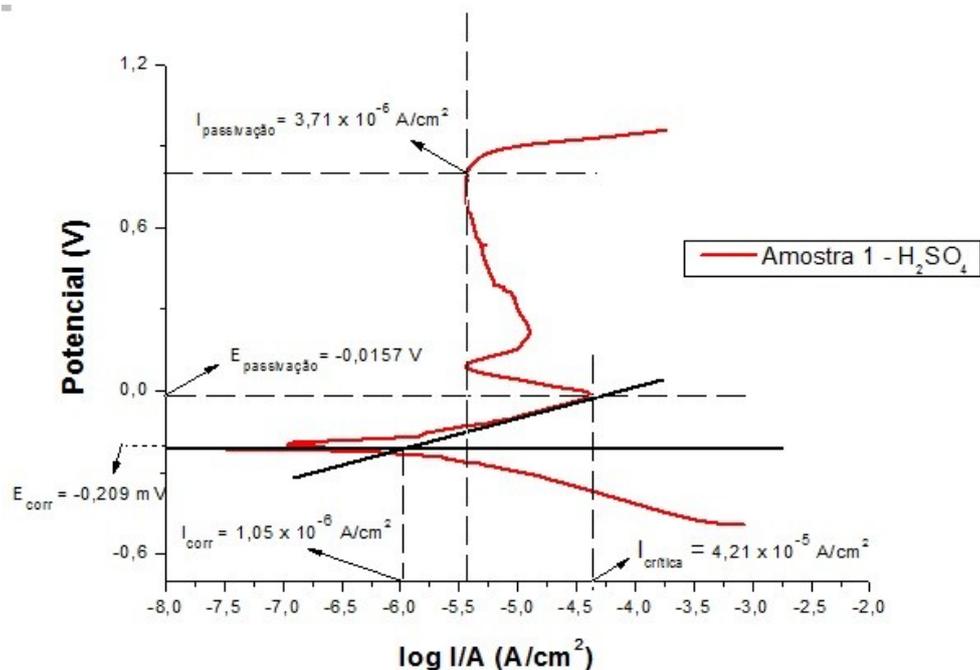
SPECIAL METALS CORPORATION. **Publication Number SMC-027.** 2008

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: EdUSP, 2003.

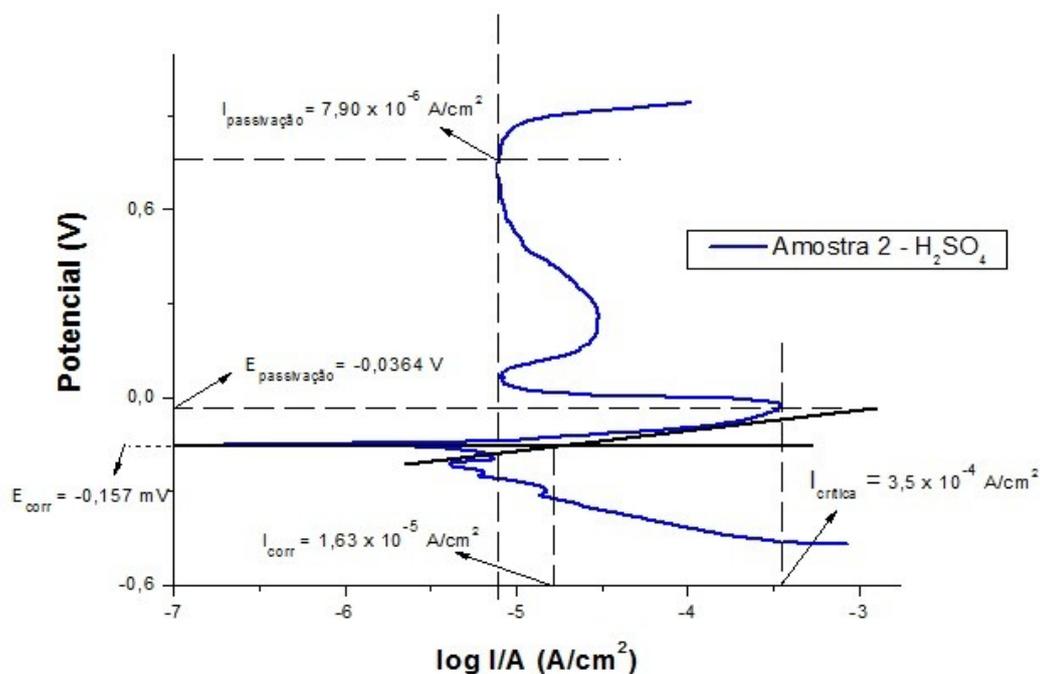
## ANEXOS

ANEXO 1 – GRAFICO CONTENDO OS VALORES DE POTENCIAL E CORRENTE DE CORROSÃO, CORRENTE ANÓDICA CRÍTICA, POTENCIAL E CORRENTE DE PASSIVAÇÃO EM 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

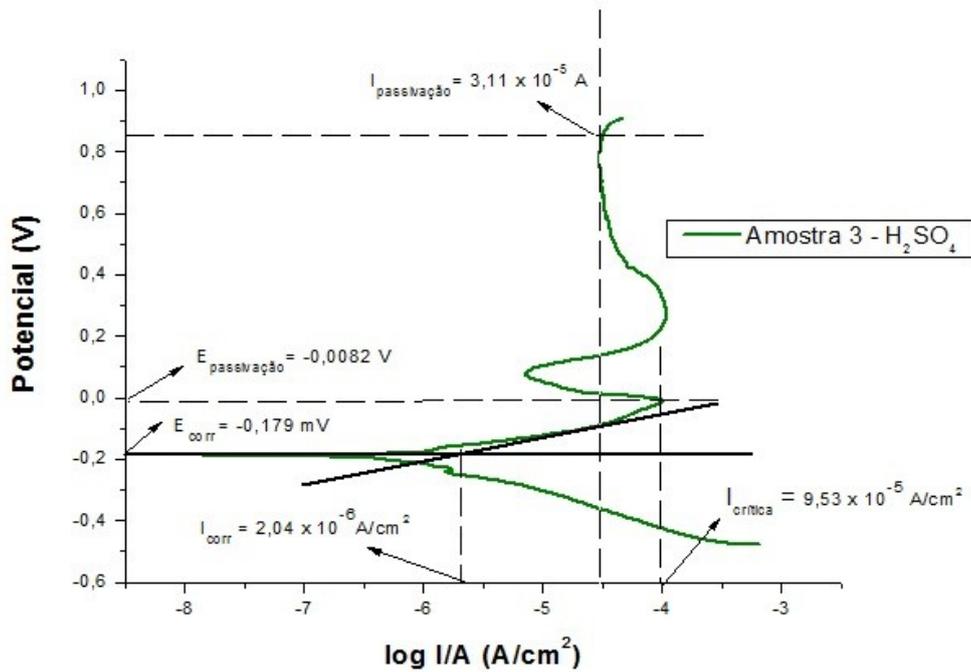
(a) Amostra 1



(b) Amostra 2

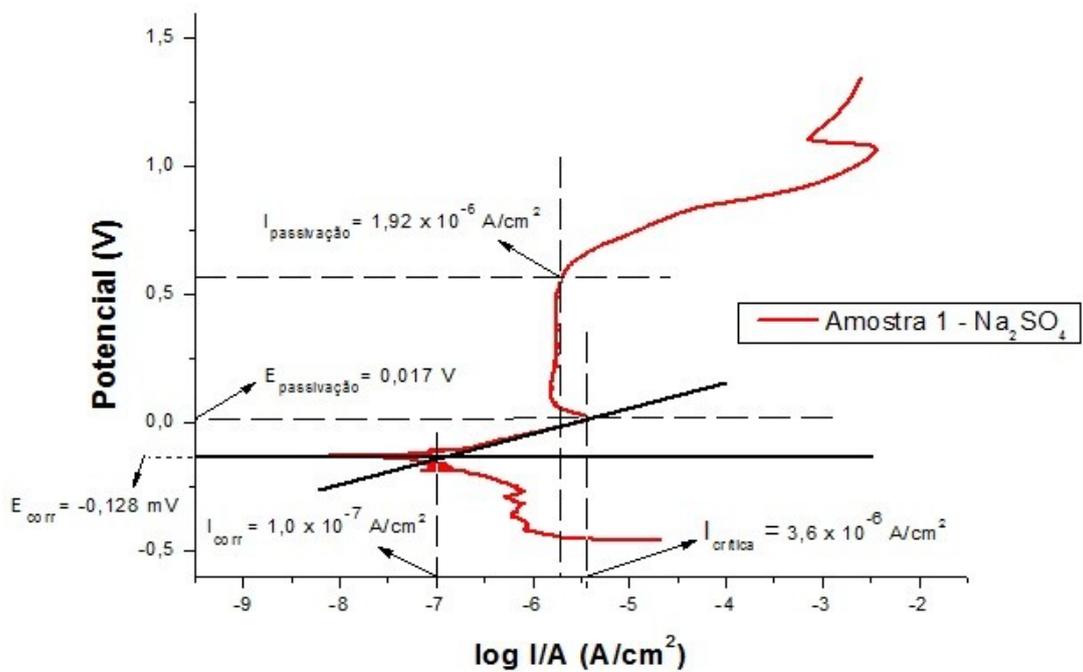


(c) Amostra 3

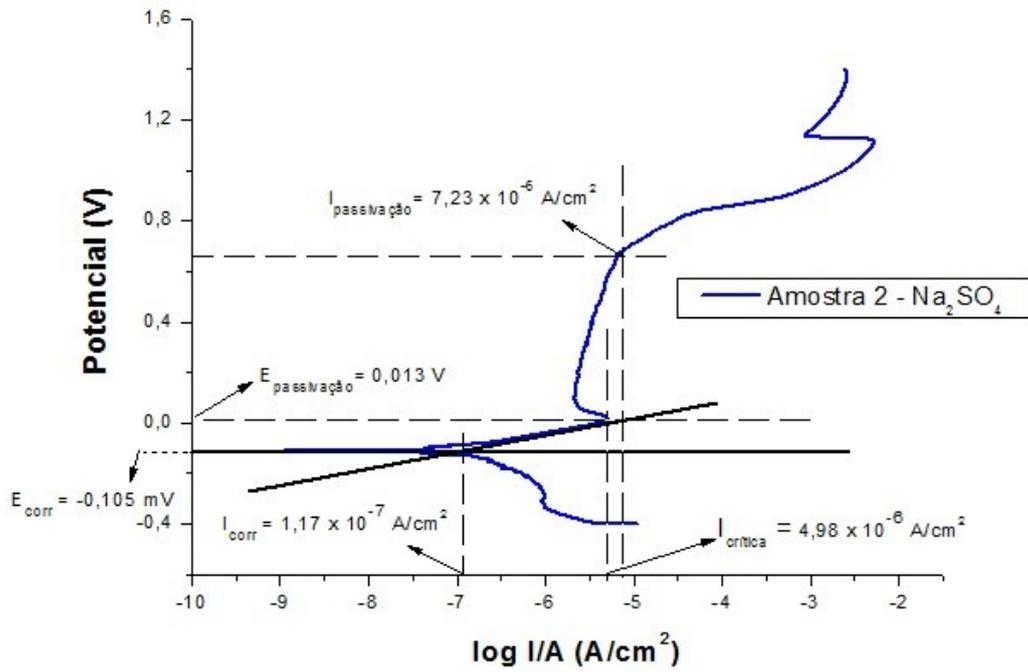


ANEXO 2 – GRAFICO CONTENDO OS VALORES DE POTENCIAL E CORRENTE DE CORROSÃO, CORRENTE ANÓDICA CRÍTICA, POTENCIAL E CORRENTE DE PASSIVAÇÃO EM 0,1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(a) Amostra 1



(b) Amostra 2



(c) Amostra 3

