

DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DA LIGA INCONEL 600 MA SUBMETIDO A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS¹

Luciana Iglésias Lourenço²

Adalberto Matias³

Marcílio Soares Moreira⁴

Célia de Figueiredo Cordeiro Neves⁵

Wagner Reis da Costa Campos⁵

Resumo

O Inconel 600 MA é empregado em componentes do circuito primário de refrigeração do reator nuclear de Angra I em ambiente aquoso sob alta temperatura e pressão. Nestas condições esta liga é susceptível à corrosão sob tensão (CST) e a sensitização é extremamente importante nesse processo. Este trabalho tem por objetivo avaliar o grau de sensitização da liga Inconel 600 MA submetida à diferentes tratamentos térmicos, utilizando-se a técnica de DL-EPR (*double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*) devidamente adaptada a este material. O comportamento das diversas amostras em relação à corrosão foi avaliado pela técnica eletroquímica de polarização anódica potenciodinâmica, que determina as características das regiões ativa e passiva para uma dada liga. O eletrólito utilizado neste trabalho (0,1 M H₂SO₄ + 0,001 M KSCN) mostrou-se o mais adequado segundo a análise microestrutural. Os valores obtidos da razão I_r/I_a , que expressa o grau de sensitização das amostras estudadas, foram coerentes com a análise microestrutural, o mapeamento de raios-X por microsonda eletrônica, os ensaios de polarização anódica e com dados de literatura. Isto indica que a técnica DL-EPR pode ser utilizada para determinar o grau de sensitização da liga Inconel 600 MA.

Palavras-chave: Inconel 600 MA; Grau de sensitização; Corrosão sob tensão; Técnica de reativação potenciocinética.

¹ Contribuição técnica para 60º Congresso Anual da ABM – Internacional. 25 a 28 de julho/2005 – Minas Centro - Centro de Convenções e Feiras - Belo Horizonte

² Engº Mecânica – Mestrando da PPGMec-UFMG

³ MSc. Engº Metalurgista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear /CNEN

⁴ Técnico – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear /CNEN

⁵ Dr., Tecnologista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear /CNEN

1 INTRODUÇÃO

A liga Inconel 600 MA tem sido largamente utilizada como material estrutural para sistemas de alta temperatura e pressão em componentes de reatores nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*), devido a sua excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Nestas condições tem sido constatado que a liga Inconel 600 MA é susceptível à CST (Maeng, 2004, p. 655). Em certas circunstâncias, pode também tornar-se sensível ao ataque intergranular associado com o fenômeno de sensitização. Na prática, a sensitização refere-se à dissolução anódica da região dos contornos de grão e é usualmente atribuída ao empobrecimento de cromo ao redor dos mesmos (Was, 1987, p.576). Segundo Teodoro (1998, p.79): “é possível que a própria dissolução de carbonetos e de impurezas segregadas no contorno de grão possa também contribuir no ataque intergranular” e também pode ser a causa da sensitização. A insuficiência de cromo nessa região inviabiliza a formação de uma película passiva protetora, tornando o material susceptível ao ataque intergranular, que pode se constituir de trincas, cuja propagação pode causar sérias conseqüências à estabilidade de componentes e estruturas. Apesar da existência de estudos de mecanismos de falha por CST da liga Inconel 600 MA não há um completo entendimento devido à sua complexidade. Geralmente é aceito que a susceptibilidade à CST depende da quantidade de carbono na liga, presença de carbonetos nos contornos de grão e da microestrutura (Kain, 2002, p. 50). A monitoração apropriada do grau de sensitização é portanto uma necessidade para prever o seu comportamento em corrosão e sendo também um parâmetro determinante da vida útil de componentes fabricados com a liga Inconel 600 MA.

Muitas técnicas químicas e eletroquímicas tem sido desenvolvidas para quantificar o grau de sensitização (DOS – *Degree of Sensitization*) de ligas. O teste de reativação eletroquímica potenciocinética (EPR - *Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) foi proposto por ser uma técnica rápida e quantitativa para estabelecer o DOS de ligas sensitizadas (Lim, 2001, p.1322). Esta técnica consiste de dois procedimentos – SL-EPR (*Single Loop*) e DL-EPR (*Double Loop*). Na técnica SL-EPR a quantidade de carga gerada durante a polarização do material desde a faixa de passivação até o potencial de corrosão ativo é utilizada para detectar a susceptibilidade ao ataque intergranular associado com a precipitação de carbonetos e de cromo nos contornos de grão. Uma modificação deste procedimento é a técnica de DL-EPR, que envolve a polarização da superfície metálica desde o potencial de circuito aberto na região ativa até o potencial na faixa de passivação, seguido da polarização reversa na direção oposta voltando para o potencial de circuito aberto. A razão da corrente máxima gerada na reativação pela corrente máxima gerada na varredura anódica (I_r/I_a) determina o grau de sensitização neste método. Materiais sensitizados apresentam maiores valores de I_r do que aqueles solubilizados. A principal vantagem desta técnica é a maior sensibilidade para determinar baixos graus de sensitização (Maday, 1988, p.888).

Alguns autores tem realizado estudos para otimizar a técnica de EPR para a liga Inconel 600 MA ao invés de utilizá-la nas mesmas condições usadas para avaliar o aço inoxidável 304. Wu *et.al.* (2001, p. 233) estudou o efeito da composição do eletrólito no comportamento de reativação eletroquímica potenciocinética da liga Inconel 600 MA. Roelandt *et.al.* (1986, p. 289) propôs uma técnica EPR modificada para avaliar a susceptibilidade da liga Inconel 600 MA à corrosão intergranular. Desde que o principal objetivo de otimizar a técnica de EPR é eliminar a corrosão

generalizada na matriz, parece lógico a modificação da concentração dos ácidos e o estudo da sua influência na microestrutura e nas curvas de reativação.

Este trabalho apresenta o resultado da avaliação do grau de sensibilização da liga Inconel 600 MA submetida a diferentes tratamentos térmicos, utilizando-se a técnica de DL-EPR adaptada a este material. O comportamento das diversas amostras em relação à corrosão foi avaliado pela técnica eletroquímica de polarização anódica potenciodinâmica, que determina as características das regiões ativa e passiva para uma dada liga.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada uma chapa de Inconel 600 MA, com espessura de 25 mm, com composição química fornecida pelo fabricante (*Allegheny Technologies Company*) mostrada na Tabela 1. Três tipos de amostras foram utilizadas para a realização do ensaio conforme mostra a Tabela 2. A temperatura utilizada no tratamento térmico da amostra 2 é a temperatura do circuito primário de Angra 1.

Tabela 1. Composição química da liga Inconel 600 MA (*Allegheny Technologies Company*).

Composição Química (% peso)											
C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Co	Cu	Fe	Al	Ti
0,042	0,22	0,008	0,0002	0,18	75,05	15,61	0,10	0,03	8,81	0,08	0,20

Tabela 2. Designação dos corpos de prova e os tratamentos térmicos aplicados.

Amostra	Seção (cm ²)	Tratamento
1	1,0	Como recebida
2	1,68	300 °C por 480h
3	1,0	Solubilização a 1050°C por 1h e resfriamento em água

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas até ¼ de µm para análise metalográfica e foram utilizados dois diferentes procedimentos de ataque metalográfico, um para revelar contornos de grão e outro para revelar precipitação de carbonetos, conforme mostrado na Tabela 3. As condições utilizadas nos ataques eletrolíticos foram baseadas no Metals Handbook (1973) e otimizadas em testes de laboratório. Para medir o tamanho de grãos foi utilizado o analisador microestrutural Quantikov, o qual utiliza o método Saltykov (Pinto, 1996).

Tabela 3. Condições de ataque metalográfico para revelar contornos de grão e precipitação de carbonetos.

	Contorno de Grão	Precipitação de Carbonetos
Eletrólito	Ácido Nítrico 5% (% volume)	H ₃ PO ₄ 10% (%volume)
Potencial Aplicado	3,0 V	2,9 V
Tempo de Ataque (s)	40 – 60	45

Para evidenciar o comportamento dos carbonetos nos contornos de grãos as amostras foram mapeadas por raios-X – em uma microsonda GEOL modelo JXA 8900 RL.

O grau de sensibilização das amostras foi avaliado através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética DL-EPR (*double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*). O teste DL-EPR foi conduzido em uma célula eletroquímica à

temperatura de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ em solução desaerada por 50 minutos com nitrogênio. O ciclo de polarização está mostrado na Tabela 4 e foi feito a uma taxa de varredura de 0,002 V/s. Antes de cada ensaio as amostras foram lixadas com lixa d'água até granulometria de 600 mesh. Após cada ensaio as amostras foram analisadas metalograficamente. O valor DL-EPR foi calculado através da relação I_r/I_a , onde I_r é a corrente máxima obtida na reativação e I_a é a corrente máxima obtida na polarização reversa (anódica).

Foram testadas as soluções (a) 0,05 M de H_2SO_4 + 0,005 M KSCN, (b) 0,1 M de H_2SO_4 + 0,01 M KSCN e (c) 0,1 M de H_2SO_4 + 0,001 M KSCN para verificar a mais adequada para o estudo. A solução escolhida foi 0,1 M H_2SO_4 + 0,001 M KSCN.

O comportamento das diversas amostras em relação à corrosão foi avaliado pela técnica eletroquímica de polarização anódica potenciostática, conduzida segundo a norma ASTM G5 – 94.

As medidas eletroquímicas foram obtidas por meio de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20, controlado pelo software GPES versão 4.4, utilizando-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina (Pt) como eletrodo auxiliar. Foram realizados no mínimo três ensaios para cada amostra.

3 RESULTADOS

Caracterização do Material

As micrografias obtidas através da análise metalográfica para revelar a presença de carbonetos estão apresentadas na Figura 1.

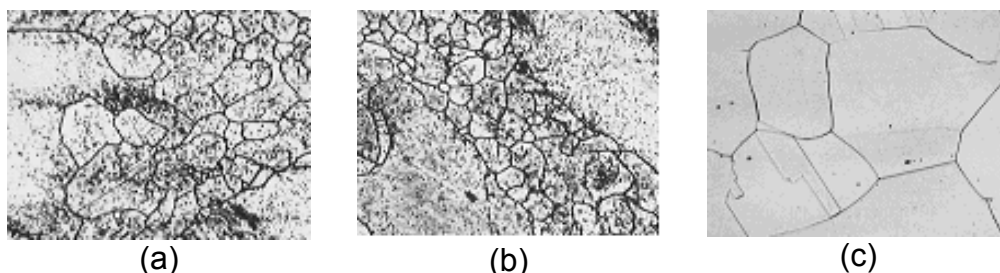


Figura 1. Metalografia da liga Inconel 600 MA: (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3, mostrando carbonetos na forma de precipitados. Aumento: 100x.

As micrografias 1(a) e 1(b) apresentam uma microestrutura com distribuição de tamanho de grão bastante irregular e presença de carbonetos na matriz e nos contornos de grão. O tamanho de grão médio das amostras foi de 22 μm para amostra 1 e 20,4 μm para a amostra 2. A micrografia 1(c) apresenta uma distribuição uniforme dos carbonetos ao longo dos contornos de grão e pequena quantidade de carbonetos na matriz. O crescimento de grãos observado é devido ao tratamento térmico. O tamanho de grão médio da amostra 3 foi de 109,5 μm .

As Figuras 2 e 3 apresentam o mapeamento de raios-X, feito nas amostras 1 e 3, respectivamente. Na Figura 2(a) nota-se a presença de grande quantidade de carbono nos contornos de grãos e na Figura 2(b) a presença de cromo, indicando formação de carbonetos nesta região. Na Figura 3 observa-se uma menor concentração de carbono nos contornos de grão, provavelmente na forma de carbonetos de cromo.

Apesar da diferença de escala no mapeamento, a distribuição de carbono é contínua ao longo dos contornos de grão na amostra 1, enquanto que na amostra 3 o carbono

aparece de forma descontínua, devido ao tratamento térmico a que foi submetida a amostra.

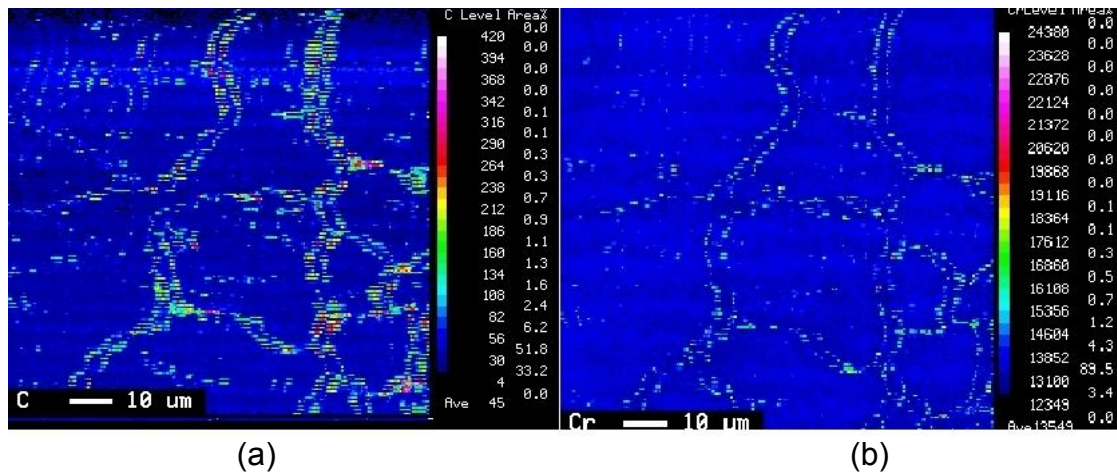


Figura 2. Mapeamento de raios-X amostra 1. (a) Nível de Carbono; (b) Nível de Cromo.

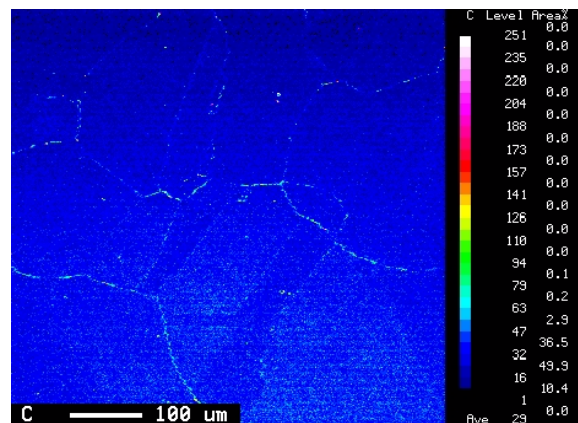


Figura 3. Mapeamento de raios-X amostra 3. Nível de Carbono.

Avaliação da concentração da solução para os ensaios de DL-EPR

A Figura 4 apresenta as micrografias da amostra 1, após os ensaios de DL-EPR, realizados em diferentes soluções.

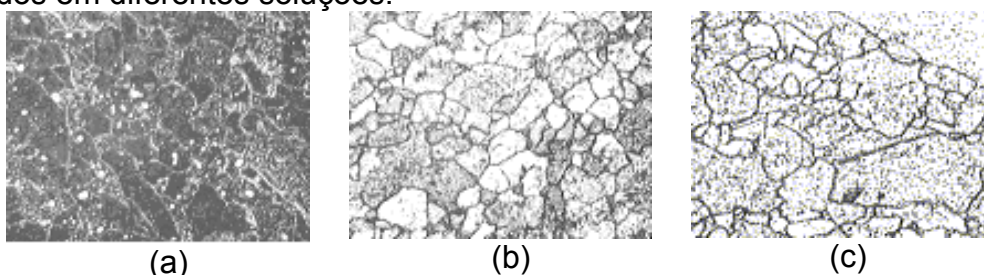


Figura 4. Micrografias da amostra 1 após os ensaios DL-EPR. (a) Solução de 0,05 M de H_2SO_4 + 0,005 M KSCN, (b) Solução de 0,1 M de H_2SO_4 + 0,01 M KSCN, (c) Solução de 0,1 M de H_2SO_4 + 0,001 M KSCN. Aumento: 100x.

A solução escolhida foi a 0,1 M de H_2SO_4 + 0,001 M KSCN, pois a análise metalográfica revelou que a amostra testada nesta solução apresentou pequena quantidade de pites e de corrosão na matriz.

Ensaio de DL-EPR

Na Figura 5 estão apresentadas as curvas dos testes de DL-EPR para as três amostras estudadas e a Tabela 5 mostra o resultado da razão I_r/I_a para cada amostra.

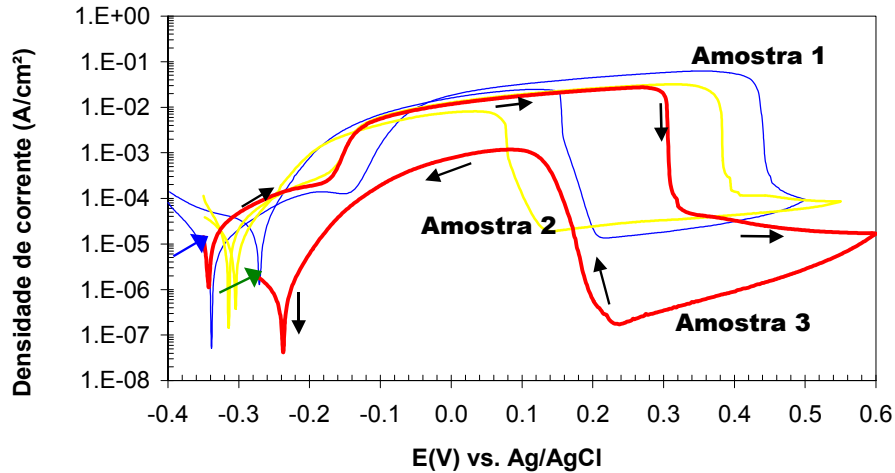


Figura 5. Curvas ensaio de DL-EPR para as três amostras estudadas. A seta azul indica o potencial de varredura anódica inicial e a seta verde o potencial de varredura reversa final. As setas pretas indicam o sentido de varredura para a liga Inconel 600 MA.

Tabela 5. Razão I_r/I_a para amostrassubmetidas a diferentes tratamentos térmicos

Amostra	I_r	$E(I_r)$	I_a	$E(I_a)$	I_r/I_a
1	0,023	0,121	0,053	0,353	0,39
2	0,013	0,07	0,054	0,316	0,24
3	0,001	0,139	0,027	0,458	0,037

As curvas observadas na Figura 5 apresentam patamares com densidades de corrente da mesma ordem de grandeza, enquanto que, na reativação, apresentam valores diferenciados, sendo que a amostra 1 apresentou a maior densidade de corrente e a amostra 3, a menor. Isto indica que a amostra solubilizada a 1050°C possui menor grau de sensitizerização do que a amostra tratada a 300°C por 480h e que a amostra como recebida. Os valores da razão I_r/I_a , mostrados na Tabela 5, confirmam este resultado. A Figura 6 mostra as micrografias das amostras após cada ensaio de DL-EPR.

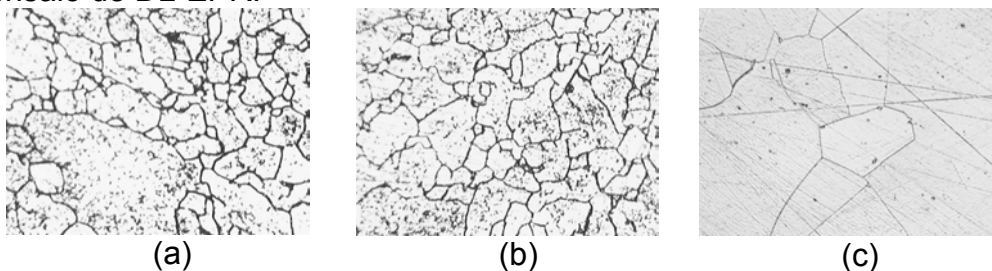


Figura 6. Micrografias após ensaio de DL-EPR. (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3. Aumento: 100x.

Observa-se pelas micrografias apresentadas na Figura 6 que a amostra 1 sofreu um ataque nos contornos de grão mais acentuado do que as amostras 2 e 3, evidenciando a ocorrência de carbonetos nos contornos de grão.

Ensaio de polarização anódica potenciodinâmica

A Figura 7 mostra as curvas de polarização anódica obtidas para as 3 amostras estudadas. Observa-se que as três amostras apresentaram comportamento similar em relação à corrosão, pois o potencial de corrosão, a corrente anódica crítica e o potencial de passivação primário obtidos foram de mesmo valor (+0,29 V vs. Ag/AgCl, $3,55 \times 10^{-3}$ A/cm² e cerca de $2,1 \times 10^{-3}$ V vs. Ag/AgCl, respectivamente). Entretanto, a densidade de corrente na região de passivação apresentou valores diferenciados para as três amostras, indicando diferentes graus de passivação. Observa-se que, enquanto as densidades de correntes são da ordem de 10^{-6} A/cm² para a amostra 3, para as amostras 1 e 2 são da ordem de 10^{-5} A/cm². Este comportamento é provavelmente o resultado da deficiência de cromo na região adjacente aos contornos de grão, levando a uma passivação incompleta das amostras 1 e 2.

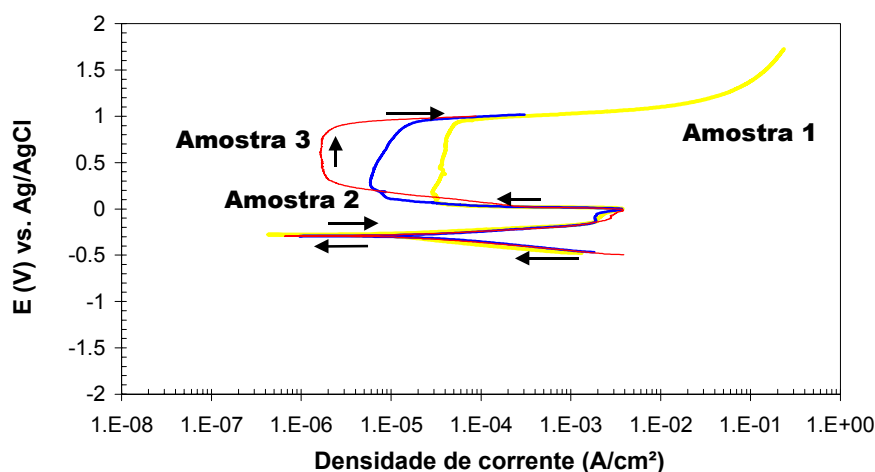


Figura 7. Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para as três amostras estudadas. As setas indicam o sentido de varredura para a liga Inconel 600 MA.

4 Discussão

A técnica EPR, desenvolvida como um método padronizado para avaliar o grau de sensibilização de aços inoxidáveis austeníticos, foi adaptada para avaliar o grau de sensibilização de ligas com alto teor de níquel, como o Inconel 600 MA. O eletrólito normalmente utilizado é uma solução contendo H₂SO₄ + KSCN em diversas concentrações. Uma parte importante deste trabalho foi a escolha do eletrólito mais adequado para os ensaios, pois segundo Roelandt (1986, p.294), o comportamento de reativação varia conforme o eletrólito empregado. No ensaio de SL-EPR, Wu (2001, p. 10) concluiu que os eletrólitos mais adequados são aqueles onde a razão H₂SO₄/KSCN é igual a 10 e as concentrações dos dois componentes químicos varia de 0,005 a 0,5 M. No ensaio DL-EPR, entretanto, as amostras testadas com a solução 0,05 M de H₂SO₄ + 0,005 M KSCN foram as que mais sofreram corrosão na matriz e apresentaram maior quantidade de pites. O eletrólito escolhido neste trabalho (0,1 M H₂SO₄ + 0,001 M KSCN), o mais adequado segundo a análise microestrutural, também foi utilizado por Teodoro (1998, p. 4) e por Maday (1988, p. 887), em ensaios de DL-EPR.

Os valores da razão I_r/I_a obtidos para as amostras 1, 2 e 3 estão coerentes com a análise microestrutural, o mapeamento por raios-X e os ensaios de polarização anódica, pois o maior valor obtido para a amostra 1 indica que ela possui o maior grau de sensibilização. O valor da razão I_r/I_a para a amostra 3 foi da mesma ordem de

grandeza do valor obtido por Teodoro (1998, p.4) para uma liga de Inconel 600 com composição similar à utilizada neste trabalho. Ele obteve o valor de 0,0161, porém para uma amostra solubilizada a 1140°C por 1 h, o que permitiu maior solubilização de carbonetos.

5 CONCLUSÃO

- A técnica de DL-EPR utilizada neste trabalho mostrou-se satisfatória para avaliar o grau de sensitização da liga Inconel 600 MA em diferentes tratamentos térmicos;
- Os resultados mostraram que a amostra como recebida (laminada e recozida) apresentou o maior grau de sensitização, indicado pela razão I_r/I_a e confirmado pela análise microestrutural e ensaios de polarização anódica;
- O tratamento térmico a 1050°C por 1 h não foi suficiente para a dissolução completa de carbonetos, pois a caracterização microestrutural revelou a presença de pequena quantidade de carbonetos;
- Foi observado que a amostra submetida ao tratamento a 300°C por 480 h apresentou uma pequena variação no grau de sensitização em relação à amostra como recebida. A elevada duração do tratamento pode ter provocado uma pequena homogeneização do teor de cromo nas regiões empobrecidas nesta amostra, hipótese que poderia ser confirmada por um mapeamento de raios-X da amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG e do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MAENG, W.Y, CHOI, M.S, KIM, U.C. Effect of dissolved oxygen on PWSCC susceptibility of Alloy 600 in high temperature water. **Journal of Materials Science**, v.39, p. 665-657, 2004.
- 2 WAS, G. S, RAJAN, V. B. On the relationship between the EPR test, sensitization, and IGSCC Susceptibility. **Corrosion**, v. 43, p. 576-579, 1987.
- 3 TEODORO, C. A, WOLYNEC, S. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROÇÃO -18º INTERNACIONAL MEETING ON CORROSION SCIENCE AND CONTROL TECHNOLOGIES – INCORR 95,1995, Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: ABRACO, 1998. v.1, p. 78-88.
- 4 KAIN, V, WATANABE, Y. Development of a single loop EPR test method and its relation to grain boundary microchemistry for alloy 600. **Journal of Nuclear Materials**, v. 302, p. 49-59, 2002.
- 5 LIM, Y. S, KIM, H. P, HAN, J. H, KIM, J.S, KWON, H. S. Influence of laser surface melting on the susceptibility to intergranular corrosion of sensitized Alloy 600. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1321-1335, 2001.
- 6 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. **Corrosion Science**, v. 28, n. 9, p. 887-900, 1998.

- 7 WU, T. F, CHENG, T. P, TSAI, W. T. Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600. **Journal of Nuclear Materials**, v. 295, p. 233-243, 2001.
- 8 ROELANDT, A, VERRECKEN, J. A modified electrochemical technique (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) for evaluating the susceptibility of Inconel 600 to intergranular corrosion. **Corrosion**, v. 42, p. 289-295, 1986.
- 9 PINTO, L. C. M. Quantikov – Um Analisador Microestrutural para um ambiente WindowsTM. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP/IPEN. 1996.
- 10 Annual Book of ASTM Standards, Designation G 5, ASTM, 1994, p.48.
- 11 American Society Metallurgy. In: SCULLY J.R, TAYLOR, D.W. Electrochemical Methods of Corrosion Testing.
- 12 Princeton Applied Research. Application Note Corr-4. Disponível em: <<http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/088.pdf>>. Acesso em 20 dez. 2004
- 13 LIM, Y.S, KIM, J.S, KWON, H.S. Effects of sensitization treatment on the evolution of Cr carbides in rapidly solidified Ni-base Alloy 600 by a CO₂ laser beam. **Materials Science and Engineering**, v. A279, p. 192-200, 2000.
- 14 ASM – American Society for Metals – Metals Handbook 8^o ed - In: Metallographic Technique for Specific Metals and Alloys, v. 8, p.101, 1973.
- 15 WU, T.F, CHENG, T.P, TSAI, W.T. The electrochemical potentiokinetic reactivation behavior of Alloy 600. **Materials Chemistry and Physics**, v. 70, p. 208-216, 2001.
- 16 WU, T.F, TSAI, W.T. Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behavior of sensitized Alloy 600 in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 45, p. 267-280, 2003.

DETERMINATION OF SENSITIZATION DEGREE OF ALLOY 600 MA SUBMITTED TO DIFFERENT THERMAL TREATMENTS ¹

*Luciana Iglésias Lourenço²
Adalberto Matias³
Marcílio Soares Moreira⁴
Célia de Figueiredo Cordeiro Neves⁵
Wagner Reis da Costa Campos⁵*

Abstract

Mill annealed (MA) nickel alloy 600 is used in structural components of primary coolant of Angra 1 nuclear power plant, where it is subject to a high temperature and pressure aqueous environment. In these conditions it is reported that the alloy is susceptible to stress corrosion cracking and can also be susceptible to intergranular attack due to sensitization phenomenon. The objective of this paper is to evaluate the degree of sensitization of alloy 600 MA submitted to different thermal treatments, by means of DL-EPR (double loop electrochemical potentiokinetic reactivation) technique duly adapted to this material. The corrosion behavior of the samples was investigated by the potentiodynamic anodic polarization technique, that is used to determine the active/passive characteristics of a given metal-solution system. The electrolyte used in this work (0,1 M H₂SO₄ + 0,001 M KSC) was the most appropriate according to microstructural analysis. The relation I_r/I_a of the samples evaluated, that expresses the degree of sensitization, were consistent with microstructural analysis, results of the composition mapping by WDX and the potentiodynamic anodic polarization techniques along with literature data. These results indicate that the DL-EPR could be used to determine the degree of sensitization of alloy 600 MA.

Key-words: Alloy 600 MA, degree of sensitization, stress corrosion cracking, potentiokinetic reactivation technique.

¹ *Technical contribution for the 60th Annual Congress of ABM - International. 25 to 28 of July/2005 - Minas Centro - Convention Center - Belo Horizonte*

² *Mechanical Engineer – Master Degree Student PPGMEC -UFMG*

³ *MSc. Metallurgical Engineer – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN*

⁴ *Chemistry Technical – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN*

⁵ *Dr., Research – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN*