

AVALIAÇÃO DO GRAU DE SENSITIZAÇÃO DA LIGA DE NÍQUEL 182 SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS UTILIZANDO ENSAIOS ELETROQUÍMICOS¹

Kelly Cristina Ferreira²

Ana Letícia Bhering de Carvalho Costa³

Luciana Iglésias Lourenço Lima⁴

Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman⁵

Marco Antônio Dutra Quinan⁵

Resumo

A liga de níquel 182 é empregada como metal de adição na soldagem de tubulações e componentes de usinas nucleares. Quando submetido a tratamentos térmicos, este material terá a sua microestrutura influenciada diretamente por: a temperatura e o tempo do tratamento. Estes fatores influenciam na formação de carbonetos de cromo, que causam a sensitização do material. Neste trabalho, compararam-se o grau de sensitização da liga de níquel 182 à partir de três amostras com diferentes microestruturas. O primeiro tipo de microestrutura utilizado foi o material após soldagem. Os outros dois tipos foram obtidas por meio de exposição do material à faixa de temperatura de solubilização do material por 1h e 24 horas, respectivamente. Os resultados mostraram que a amostra com maior tempo de exposição à temperatura de solubilização possui o menor grau de sensitização.

Palavras-chave: Liga 182; Grau de sensitização; Ensaios de duplo loop (DL); Tratamentos térmicos.

EVALUATION OF SENSITIZATION DEGREE OF NICKEL ALLOY 182 SUBMITTED TO DIFFERENTS HEAT TREATMENTS USING ELECTROCHEMICAL TESTS

Abstract

The Nickel Alloy 182 is used as addition metal in weldings of pipes and weldings of components from nuclear power plants. The effect of heat treatment and time's treatment on the microstructure and the sensitization of the material were evaluated in this work. Three specimens were studied. The first one was from the weld. The others ones were obtained through heat treatment in the range of solution temperature during 1h and 24 hours, respectively. Results have shown that time of heat exposure affects directly the degree of sensitization.

Key words: Alloy 182; Degree of sensitization; Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation technique; Heat treatment.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Graduanda em Engenharia Metalúrgica/UFMG – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear*

³ *Graduanda em Engenharia Química/UFMG – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear*

⁴ *Doutoranda; Eng^a. Mecânica – Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG*

⁵ *Dr. Tecnologista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear*

1 INTRODUÇÃO

A corrosão intergranular ocorre nas ligas de níquel e pode, na grande maioria das vezes, ser explicada através do mecanismo de empobrecimento do teor de cromo nas adjacências dos contornos de grão causado pela precipitação de carbonetos de cromo. Ao redor dos precipitados, são formadas regiões nas quais o teor mínimo de cromo (12%) necessário para ocorrer a passividade da liga não é atingido, podendo, portanto, ser atacadas por meios agressivos e ser suscetível à corrosão intergranular. Essa condição é normalmente denominada sensitização e pode ocorrer durante processamentos termomecânicos e em operações de soldagem quando o material austenítico é exposto a temperaturas entre 450°C e 870°C.^(1, 2)

Várias técnicas tem sido desenvolvidas para avaliar o grau de sensitização das ligas, e assim, prever a sua suscetibilidade ao ataque intergranular.⁽¹⁾ Geralmente, utilizam-se ensaios de imersão descritos na norma ASTM A763,⁽³⁾ como por exemplo a prática W que apresenta o procedimento para a realização do ataque metalográfico em ácido oxálico, o qual é capaz de revelar a presença de fases ricas em cromo, tais como os carbonetos de cromo. Porém, o elevado tempo de execução e o seu caráter destrutivo são os principais inconvenientes dos ensaios de imersão.⁽⁴⁾ Com isso, foram desenvolvidos métodos não-destrutivos que determinam o grau de sensitização (GS) tanto antes como depois das operações de soldagem. Como exemplo, têm-se os métodos eletroquímicos, que possuem algumas vantagens em relação aos de imersão normalizados pelo fato de serem mais rápidos; mais econômicos, mais precisos.⁽⁵⁾

O método chamado de Reativação Potenciodinâmica (*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation - EPR*) vem sendo utilizado de modo quantitativo e não destrutivo para avaliar a suscetibilidade à corrosão intergranular das ligas austeníticas. 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 suscetibilidade ao ataque intergranular associado com a precipitação de carbonetos 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.^(1,6-8)

Neste trabalho, são realizados ensaios eletroquímicos de duplo loop (DL) com a finalidade de se determinar o grau de sensitização da liga 182 utilizada como metal de adição na soldagem dos aços AISI 316L e ASTM A-508. Três tipos de amostras foram analisadas: a primeira como soldada (sem tratamento); as demais sofrendo tratamento térmico com o objetivo de solubilizar os carbonetos. Os tratamentos térmicos foram realizados na faixa de temperatura de 1.100°C a 1.200°C durante períodos de 1 h e 24 horas. Além disso, foi realizado um ataque eletrolítico para

revelar a microestrutura do material e avaliar a distribuição de carbonetos antes e após o tratamento térmico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas para caracterização microestrutural e ensaios eletroquímicos foram retiradas da zona fundida de um conjunto soldado de aço inoxidável AISI 316L unido ao aço carbono ASTM A-508, sendo a liga de níquel 182 utilizada como metal de adição. A composição da liga 182 é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química da liga 182.

Ni	Cr	Fe	Mn	C	Si	P	S	Nb	Ti	Cu
64,392	14,1	12,7	5,68	0,042	0,45	0,03	0,006	1,7	0,86	0,04

Para a retirada das amostras foi necessário realizar uma separação das regiões de solda -metal base (MB); zona afetada pelo calor (ZAC) e zona fundida (ZF). Pois as diferenças entre elas relacionada à composição e à microestrutura podem criar uma diferença de potencial eletroquímico, que pode vir a causar um erro nos resultados dos ensaios eletroquímicos. A identificação da zona fundida foi realizada utilizando-se um ataque eletrolítico do material com solução de ácido fosfórico 10% em volume.

Três tipos de amostras foram utilizadas para realização dos ensaios conforme descrito na Tabela 2. O tratamento térmico foi realizado ao ar, em forno tubular com estabilização da temperatura de tratamento térmico por 24h, sendo as amostras resfriadas imediatamente na água.

Tabela 2: Descrição das amostras e dos tratamentos térmicos aplicados.

Amostras	Tratamento Térmico
1	Sem tratamento
2	1.200°C por 1h resfriado na água
3	1.100°C por 24h resfriado na água

Após o tratamento térmico, as amostras foram embutidas em resina baquelite, lixadas e polidas utilizando pasta de diamante até 1 μm , como mostrado na Figura 1. Com o objetivo de revelar a distribuição de carbonetos, foi realizado ataque eletrolítico em solução de ácido fosfórico 10% em volume (1,5 V por 60s). Foram feitas micrografias das diferentes amostras com o auxílio de interface gráfica utilizando microscópio Leica DM 4500P e software Leica Application Suite V3.0.

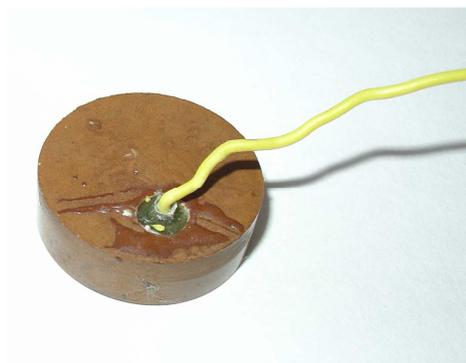


Figura 1: Imagem da amostra embutida em resina baquelite para a realização de ensaios eletroquímicos.

Os ensaios eletroquímicos realizados para a análise do grau de sensitização foram feitos em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT20, com eletrodo de Ag/AgCl 1,0 mol./L como referência e eletrodo de Platina como auxiliar, e taxa de varredura igual a 1,67 mV/s.

Primeiramente, realizaram-se ensaios de polarização anódica potenciodinâmica com o objetivo de se obter os valores do potencial de circuito aberto (OCP) a faixa de potencial no qual ocorre a passivação do material. Posteriormente, utilizou-se o método DL-EPR (Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method) com o potencial inicial aplicado igual ao OCP.

Ambos os ensaios foram conduzidos em células eletroquímicas contendo um eletrólito desaerado por 50 minutos em nitrogênio à temperatura de $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. Antes de cada ensaio as amostras foram lixadas com lixa d'água até granulometria de 600 mesh. A solução escolhida para o estudo consistiu de 0,05M H_2SO_4 contendo 0,003M de CH_3CSNH_2 .⁽⁹⁾ Não foi utilizado solução de H_2SO_4 contendo KSCN porque de acordo com Tsai, Yu e Lee.⁽⁹⁾ neste meio ocorre extensiva dissolução da matriz da solda.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Metalográfica

As micrografias das amostras da liga de níquel 182 obtidas após o ataque eletroquímico são apresentadas na Figura 2. Os pontos mais escuros observados são os precipitados de carboneto de cromo. Percebe-se que o tratamento térmico de 1200°C por 1 hora ocasionou uma melhora na sensitização, já que uma menor quantidade de precipitado é observada. Assim, este tratamento solubilizou parte do carboneto. Comparando com a amostra tratada por 24 horas de 1.100°C , nota-se que houve uma queda maior na quantidade de precipitado, como esperado.⁽⁶⁾ Portanto, quanto maior a permanência do material à temperatura de solubilização menor será a quantidade de precipitados de carboneto de cromo.

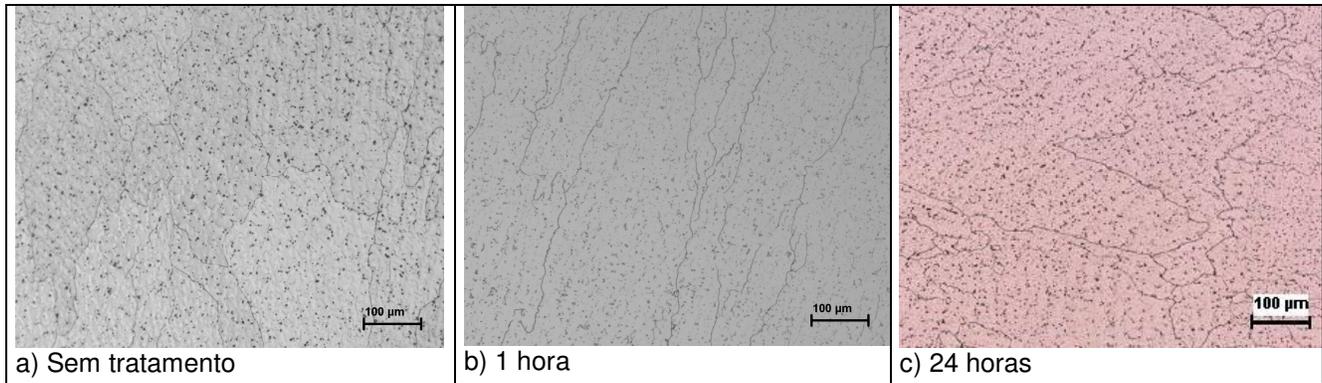


Figura 2: Micrografias das amostras a) sem tratamento, b) 1200°C por 1 hora e c) 1100°C por 24 horas.

3.2 Ensaio de Polarização Anódica Potenciodinâmica

A Figura 3 mostra as curvas de polarização anódica obtidas para as três amostras estudadas. Observa-se que elas apresentaram comportamentos eletroquímicos similares. Perceberam-se que o potencial de corrosão, o potencial de passivação primário, o logaritmo da densidade de corrente na região de passivação e a região de transpassivação apresentaram valores muito próximos.

Como os parâmetros do potencial e da corrente na região de passivação foram parecidos, pode-se afirmar que a estabilidade da camada passiva formada nas três amostras é semelhante.

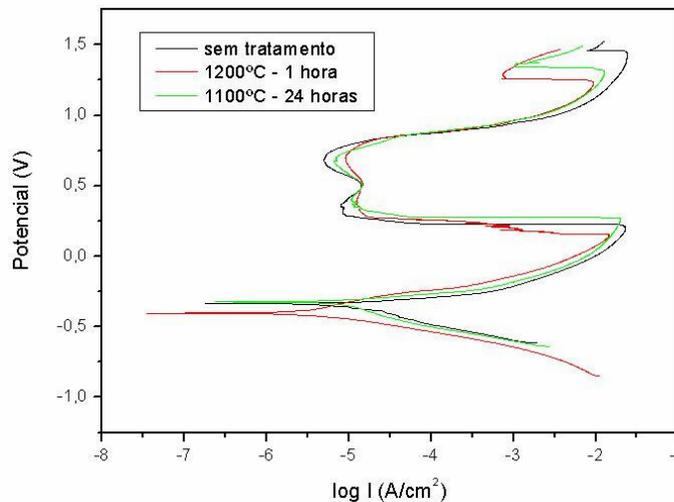


Figura 3: Gráfico das curvas obtidas pelos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica das amostras de liga de níquel na solução 0,05M H₂SO₄ contendo 0,003M de CH₃CSNH₂.

3.3 Ensaio de Duplo Loop (DL-EPR)

Na Figura 4, apresentam-se as curvas representativas dos ensaios de DL obtidas para as amostras com os diferentes tratamentos térmicos.

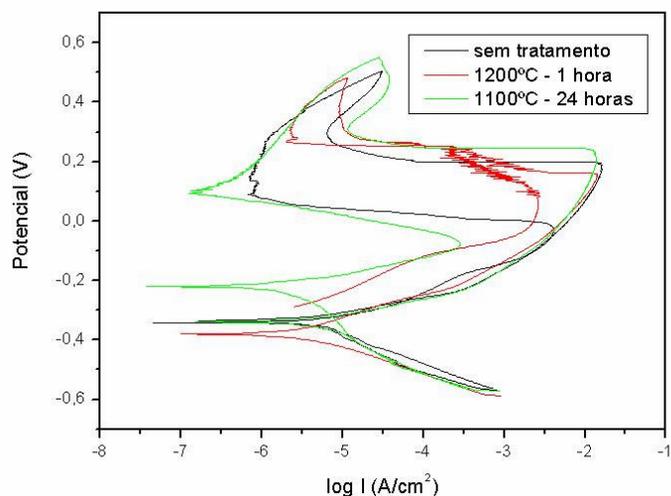


Figura 4: Gráfico das curvas obtidas pelos ensaios de Duplo-Loop das amostras de liga de níquel 182 na solução 0,05M H₂SO₄ contendo 0,003M de CH₃CSNH₂.

Como mencionado por Majidi e Streicher,⁽¹⁾ percebe-se que a corrente anódica (I_a) é praticamente independente do grau de sensitização, já que o comportamento na região ativa foi praticamente o mesmo para todas as amostras. As pequenas variações podem ser consequência das áreas de superfície observadas. Entretanto, a magnitude da corrente de reativação (I_r) varia com o grau de sensitização.

A Tabela 3 mostra os respectivos valores de I_a , I_r e do Grau de Sensitização ($GS = I_r/I_a$) para as amostras da liga de níquel 182 avaliadas.

Tabela 3: Parâmetros dos ensaios de Duplo-loop para determinação do grau de sensitização das amostras da liga de níquel 182

Amostras	I_a (mA)	I_r (mA)	GS
1	9,482	2,419	0,255
2	8,218	1,557	0,189
3	10,319	0,205	0,020

Ao avaliar os dados apresentados na Tabela 3, nota-se que o grau de sensitização diminuiu devido ao aumento do tempo de exposição da amostra a uma faixa de temperatura que proporciona a solubilização dos carbonetos de cromo. Isso pode ser corroborado pelas micrografias apresentadas na Figura 1, em que uma menor quantidade de precipitados é observada para a amostra submetida ao tratamento térmico de 1.100°C por 24 horas.

Este resultado é confirmado pelo trabalho de Lourenço et al.⁽⁶⁾ que afirma que a amostra solubilizada a uma temperatura de 1050°C possui menor grau de sensitização do que a amostra sem tratamento.

A Figura 5 apresenta as micrografias das amostras de solda após os ensaios de Duplo-loop. Observa-se pelas micrografias que a amostra sem tratamento sofreu um ataque mais acentuado em relação às amostras que foram expostas a tratamentos térmicos de solubilização de carbonetos. Comparando-se as duas amostras tratadas, percebe-se que a amostra com o tratamento térmico de maior duração sofreu um

menor ataque. Estes resultados estão de acordo com os obtidos pelo ensaio de Duplo-loop.

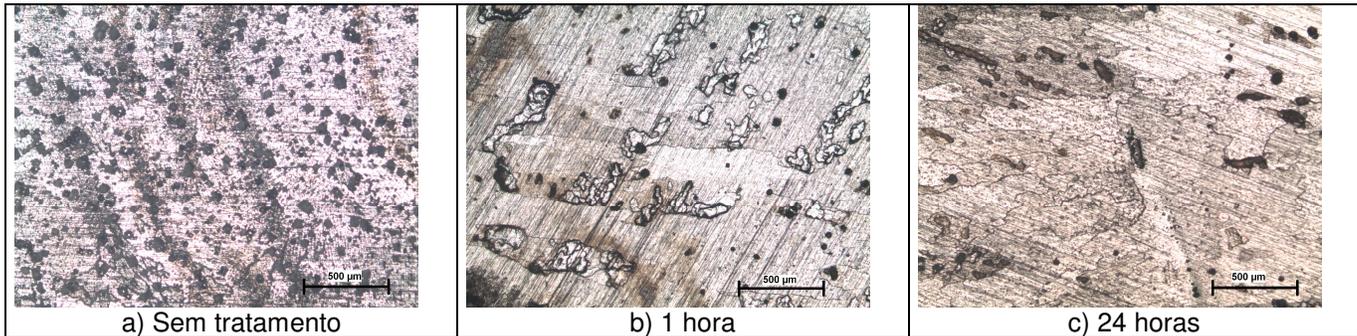


Figura 5: Micrografias das amostras de solda, a) sem tratamento, b) 1200°C por 1 hora e c) 1100°C por 24 horas após o ensaio de Duplo-loop.

4 CONCLUSÃO

O método eletroquímico duplo-loop (DL) juntamente com a análise metalográfica mostraram-se adequadas para avaliação e determinação da sensitização da liga 182 utilizada como metal de adição em soldas dissimilares.

Os tratamentos térmicos produziram diferentes graus de sensitização no material estudado. Sendo que a amostra sem tratamento apresentou o maior grau de sensitização com relação às amostras tratadas, 1.200°C por 1h e 1.100°C por 24 h. Além disso, a permanência do material por maior tempo, amostra de 1.100°C, levou a um menor grau de sensitização e a uma maior solubilização, embora esta condição não tenha proporcionado a solubilização completa do material soldado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG, do CNPq, da Financiadora de Estudos de Projeto (FINEP) e a Eletronuclear-Eletróbrás Termonuclear SA.

REFERÊNCIAS

- 1 MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steels. *Corrosion* v. 40, p. 584-593, 1984
- 2 SOUZA, S. A. Composição Química dos aços. Editora Edgard Blucher, 1ª edição, 2003.
- 3 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). Standard Practices for detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferric Stainless Steels. A763-93. Philadelphia, 1999.
- 4 GIRALDO, C. A. S.; FALLEIROS, N. A. Corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: Correlação entre ensaio de imersão e ensaio de reativação eletroquímica DL-EPR. *60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 2005.*
- 5 PIRES, R. F.; FALLEIROS, N. A. Corrosão Intergranular de aço inoxidável ferrítico: avaliação através de método eletroquímico. *Produção em iniciação científica da EPUSP*, São Paulo, 2002.

- 6 LOURENÇO, L. I.; MATIAS, A.; MOREIRA, M. S.; NEVES, C. F. C.; CAMPOS, W. R. C. Determinação do grau de sensitização da liga inconel 600 MA submetido a diferentes tratamentos térmicos. **60º Congresso Anual da ABM**, Belo Horizonte, 2005.
- 7 MATIAS A.; LIMA, L. I. L.; OLIVEIRA, L. C.; SCHVARTZMAN, M.A. M. Efeito dos tratamentos térmicos na evolução microestrutural da liga de níquel 600. **LatinCorr 2006**.
- 8 WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. In: *Palestra "Keynote" proferida no 59º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2004, São Paulo*.
- 9 TSAI, W.; YU, C.; LEE, J. Effect of heat treatment on the sensitization of alloy 182 weld. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 505-509, 2005.