

METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DE PITES DE CORROSÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO ¹

Jorge Eustáquio de Campos Filho²
Célia de Figueiredo Cordeiro Neves³
Wagner Reis da Costa Campos³
João Mário Andrade Pinto³

Resumo

Amostras de ligas de alumínio, que foram imersas na piscina do reator nuclear de pesquisas TRIGA IPR-R1, apresentaram corrosão na forma de pites. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a quantificação dos pites presentes nas superfícies das ligas, utilizando técnicas de microscopia ótica, análise digital de imagens e análise estatística. As ligas de alumínio utilizadas foram a 1050, 6061 e 5052 na forma de discos denominados cupons. A quantificação dos pites foi feita a partir de imagens digitais de áreas selecionadas da superfície de cada cupom. A determinação do número, da área e do tamanho médio dos pites foi realizada por meio do programa de análise gráfica Quantikov. A aplicação da metodologia para a contagem de pites em cupons de diferentes ligas de alumínio apresentou resultados esperados de corrosão por pites, demonstrando sua adequação. Apesar de trabalhosa, a metodologia desenvolvida é uma abordagem alternativa quando não se dispõe de recursos computacionais mais adequados para a contagem de toda a superfície do cupom.

Palavras-chave: Corrosão por pites; Alumínio; Combustível nuclear.

METHODOLOGY FOR DETERMINATION OF PIT DISTRIBUTION ON ALUMINUM ALLOYS

Abstract

Samples of aluminum alloys presented pitting corrosion when exposed to TRIGA IPR-R1 nuclear research reactor environment. The objective of this paper is to develop a methodology for pit distribution on aluminum alloys surfaces, using optical microscopy, digital image analysis and statistical techniques. The material used was 1050, 6061 and 5052 aluminum alloys in disc shape, the so-called coupons. The evaluation of pit distribution was made by means of digital images of selected areas on surfaces of each coupon. Determination of number, area and average diameter of pits was done by Quantikov graphical analysis software. Application of the methodology for evaluating coupons made of different aluminum alloys showed expected pitting corrosion results, indicating its adequacy. Although something laborious to apply, the developed methodology is an alternative approach to evaluate pitting corrosion. It can be used when computational resources to evaluate the whole coupon surface are not available.

Key words: Pitting corrosion; Luminum: Nuclear fuel.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Graduando pela UFMG, Bolsista de Iniciação Científica e Tecnológica – FAPEMIG/CDTN

³ DSc. Pesquisador. CDTN/CNEN

1 INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio são utilizadas em reatores nucleares de pesquisa como revestimento de combustível por sua baixa seção de choque, que permite a conservação de neutrons. A resistência do alumínio à corrosão é devida a um filme óxido que se forma sobre sua superfície, o qual é estável na faixa de pH de 4 a 10.⁽¹⁾ Quando esta proteção é danificada pode ocorrer corrosão localizada na forma de pites. Testes de imersão anteriores⁽²⁾ mostraram que amostras de ligas de alumínio sofreram corrosão por pites, quando expostas ao ambiente do reator nuclear de pesquisas Triga IPR R-1, localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear em Belo Horizonte, MG.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a quantificação dos pites presentes nas superfícies de ligas de alumínio, utilizando técnicas de microscopia ótica, análise digital de imagens e análise estatística. O trabalho apresenta o desenvolvimento da metodologia e os resultados obtidos com a sua aplicação na contagem de pites de diversos cupons de ligas de alumínio. Esta metodologia foi utilizada para comparar materiais de diferentes composições, podendo também ser utilizada para a determinação de um intervalo de confiança para o diâmetro, área e número de pites.

1.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é uma forma localizada de corrosão por meio da qual se formam cavidades ou buracos no material. Essa forma de corrosão é considerada mais perigosa do que a corrosão uniforme por ser mais difícil de detectar e prevenir. A formação de pites é o mecanismo predominante na corrosão do alumínio em meio aquoso. Geralmente o ataque se localiza em pequenos pontos na superfície e os pites aumentam com o tempo, enquanto o restante da superfície permanece praticamente inalterado. Além da perda localizada de espessura, os pites podem causar danos por agirem como concentradores de tensão, iniciando processos de fadiga e corrosão sob tensão. Os pites podem ter diversas formas, podendo ser profundos e estreitos, largos e rasos ou assumir formas completamente irregulares. A corrosão por pites pode ser iniciada por:⁽³⁾

- a- Um dano mecânico ou químico localizado no filme óxido protetor;
- b- Um dano localizado em um revestimento protetor ou uma aplicação não eficiente do mesmo;
- c- Descontinuidades como regiões ricas em impurezas, presença de heterogeneidades na estrutura do metal, como inclusões metálicas;
- d- Fatores na química da água como acidez, baixas concentrações de oxigênio dissolvido e altas concentrações de cloretos e sulfatos que podem causar a quebra do filme óxido.

1.2 Intervalos de Confiança

A metodologia de quantificação de pites é desenvolvida a partir do estudo de amostras. Devido à natureza aleatória envolvida no procedimento amostral, não é possível garantir que repetições de amostras produzam sempre resultados idênticos. Não se pode afirmar que um ou outro valor tenha maior probabilidade de ocorrência, mesmo que o valor médio seja calculado através de uma amostra da população. A flutuação nas respostas introduz incerteza na determinação dos parâmetros e nas

previsões feitas a partir dele. Contudo, pode-se quantificar essa incerteza e determinar *intervalos de confiança* para os valores estimados, que são intervalos dentro dos quais espera-se encontrar os parâmetros em questão.⁽⁴⁾ Supondo que θ seja um parâmetro desconhecido (como, por exemplo, o diâmetro de pites), o intervalo de confiança em torno dele será estimado por meio da equação 1:

$$\theta \pm t_{n-2} \times \text{desvio padrão de } \theta \quad [1]$$

onde a variável aleatória t_{n-2} segue a *distribuição t* ou *distribuição de Student*, com $n-2$ graus de liberdade. A distribuição t é válida para amostras aleatórias retiradas de uma população normal. O valor de t também depende do nível de confiança com que se deseja estimar o parâmetro θ , usualmente 95%.⁽⁵⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. As ligas de alumínio foram cortadas na forma de discos com 10cm de diâmetro e 3mm de espessura. Os discos, denominados cupons, contêm um furo central de 4cm de diâmetro, que permite sua montagem em um suporte de aço inoxidável. Os cupons foram separados por anéis de cerâmica, como mostra a Figura 1.



Figura 1. Montagem utilizada para imersão dos cupons.

Foram utilizados cupons da liga de alumínio 5052 imersos na piscina do reator TRIGA IPR-R1 na posição horizontal pelo período de três anos. Também foram utilizados cupons das ligas 1050 e 6061 expostos ao ambiente do reator na posição vertical, por seis meses. A composição das ligas está descrita na Tabela 1.

Métodos. A Figura 2 mostra cupons das ligas 1050 e 6061 após sua retirada do ambiente do reator. Antes de serem analisados, os cupons foram decapados com uma solução de ácido fosfórico 50ml/l contendo 20g de trióxido de cromo (7) para retirar a camada de óxido formada na superfície do cupom e permitir a visualização dos pites. Esta decapagem foi controlada para que o material base fosse afetado o menos possível.

Tabela 1. Composição nominal das ligas de alumínio (6).

Elemento	Al 5052 (%)	Al 1050 (%)	Al 6061 (%)
Al	97,25	Min. 99,5	98
Cr	0,15 – 0,35	–	0,04 – 0,35
Cu	Max. 0,1	Max. 0,05	0,15 – 0,40
Fe	Max. 0,4	Max. 0,4	Max. 0,7
Mg	2,2 – 2,8	Max. 0,05	0,8 – 1,2
Mn	Max. 0,1	Max. 0,05	Max. 0,15
Si	Max. 0,25	Max. 0,25	0,4 – 0,8
Ti	–	Max. 0,03	Max. 0,15
V	–	Max. 0,05	–
Zn	Max. 0,1	Max. 0,05	Max. 0,25



Cupom da liga 1050



Cupom da liga 6061

Figura 2. Cupons após 6 meses de imersão.

Na análise dos cupons foi utilizado o microscópio óptico (Ortholux II POL-BK, Leitz), com aumento de 100x, acoplado a uma câmera fotográfica digital para registro de imagens. O tratamento de imagens foi feito pelo *software* gráfico (Microsoft® Paint), que permite demarcar o contorno dos pites. A análise das imagens após tratamento foi feita no *software* Quantikov (8).

O Quantikov é um programa de processamento digital de imagem que permite determinar a área do pite e calcular o diâmetro de um círculo com área equivalente. Após o processamento das imagens, o Quantikov cria uma tabela com as principais características dos elementos analisados, tais como área média e seu desvio padrão, diâmetro médio e seu desvio padrão, total de elementos processados e área total dos elementos pela área total das imagens processadas. Utilizou-se o *software* MINITAB® para a análise do tamanho da amostra, por meio de uma curva característica operacional.

3 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

A metodologia de quantificação de pites foi baseada na análise digital de imagens de áreas selecionadas da superfície dos cupons. O processo de seleção das áreas considerou como variáveis o ângulo em relação a um referencial e a distância ao centro do cupom. O referencial escolhido como 0° para a marcação dos ângulos foi a marca de identificação do cupom. Esta marca é um referencial adequado por ser reproduzido em cada cupom e não sofrer alteração durante o processo de corrosão. O cupom foi demarcado por 8 linhas separadas entre si por ângulo de 45°, conforme mostra a Figura 3. As áreas foram selecionadas sobre as linhas, variando-se a distância por meio de números aleatórios, gerados no aplicativo Excel®.

Foi observado que os pites não se distribuíam de maneira homogênea nos cupons. Grande parte dos pites foram encontrados nas regiões próximas ao furo central e regiões próximas à borda externa, na maioria dos cupons. Em vista disto, foi necessário dividir a superfície do cupom em áreas denominadas estratos, desprezando a região em contato com o anel de cerâmica. Dentro de cada estrato a distribuição dos pites foi considerada homogênea. A Figura 3 também mostra a divisão do cupom em estratos.

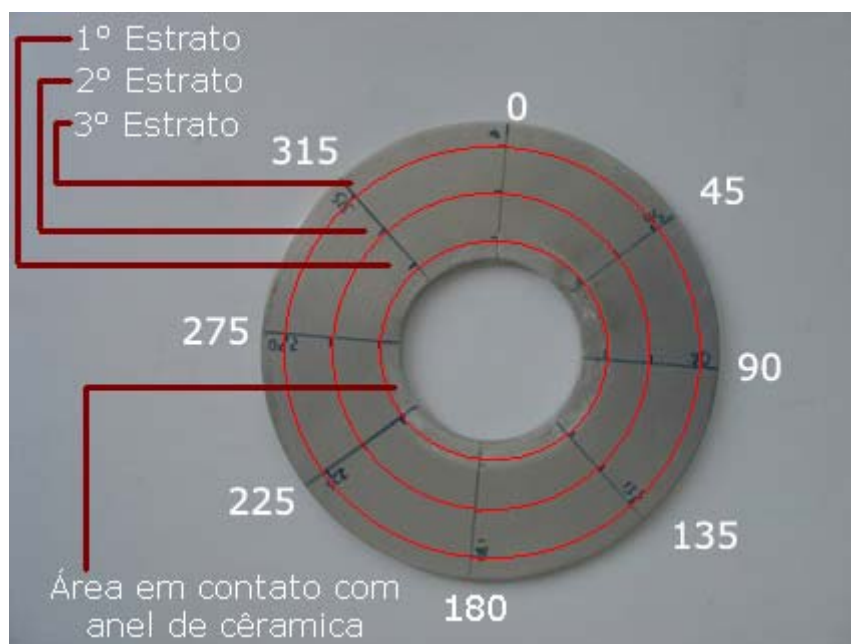


Figura 3. Cupom após divisão dos ângulos e estratos.

Para o cupom da Figura 3, o primeiro estrato marcado compreende a área distante em até 1cm da região delimitada pelo anel de cerâmica. O segundo estrato compreende a área do setor circular distante 1cm do estrato 1. O terceiro estrato foi delimitado pela área restante do cupom. A área de cada estrato pode ser vista na Tabela 2.

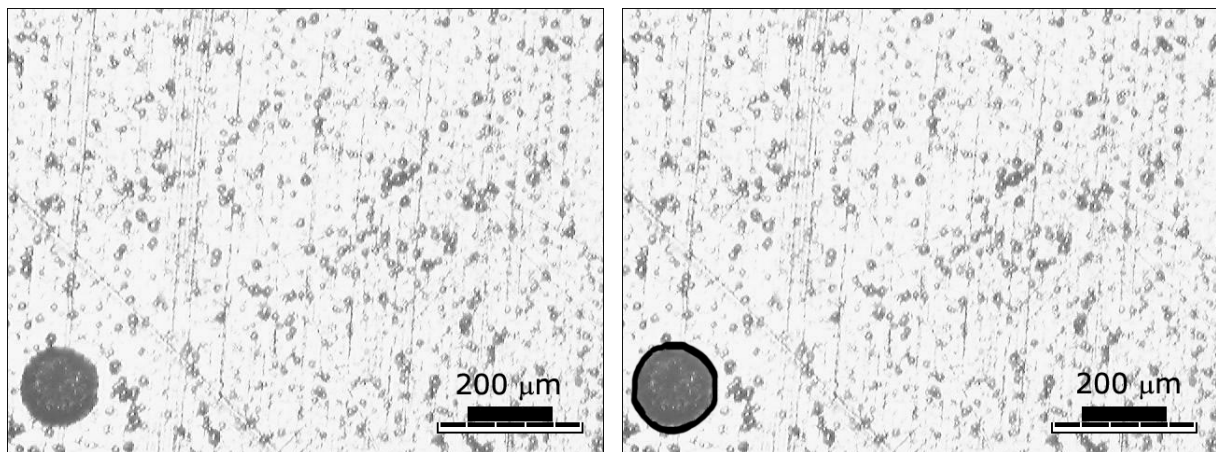
Tabela 2 . Valores de área para o cupom.

Superfície	Área (cm ²)
Estrato 1	18,9
Estrato 2	25,1
Estrato 3	14,9
Cupom*	58,9

*Excluída a área em contato com o anel de cerâmica.

Para cada estrato o número de imagens digitais adquiridas foi proporcional à área do estrato. Considerando um total de 24 fotos, o número de áreas fotografadas no primeiro estrato foi 8, no segundo 10 e no terceiro 6. Em cada estrato as áreas foram distribuídas nos ângulos marcados e a foto foi registrada na parte inferior da linha de marcação do ângulo. A posição na linha de marcação do ângulo, na qual a foto foi registrada, foi definida por números aleatórios.

Após a demarcação do contorno dos pites, exemplificado na Figura 4, as imagens foram processadas no Quantikov, que encontrou um total de 17 pites em 24 imagens. O *software* Quantikov foi programado para analisar somente os pites demarcados com diâmetro de no mínimo 30 µm.



Antes da demarcação do contorno

Após a demarcação do contorno

Figura 4. Demarcação do contorno dos pites.

Com base nesta aproximação, utilizando curvas características de operação (CCO), foi feito o dimensionamento da amostra, sendo considerado como coeficiente de confiança o valor de 95%, com o poder do teste o valor de 80% e a diferença mínima que se interessa detectar em relação ao valor de hipótese nula fixado em 20µm. Foi obtido o valor mínimo de 50 pites para serem analisados. Para se obter no mínimo 50 pites, com base na experiência anterior, o número estimado de áreas a serem fotografadas foi 70, distribuídas pelos estratos. Foram, então, registradas 23 fotos no primeiro estrato, 30 fotos no segundo e 17 fotos no terceiro e analisadas no Quantikov.

Utilizando os dados de diâmetro médio e desvio padrão, calculou-se um intervalo de confiança para o diâmetro dos pites analisados, por meio do modelo de t-student. Também foi calculado um intervalo de confiança para a área do pite, utilizando-se os dados de área média e desvio padrão. Para o cálculo da estimativa do número de pites utilizou-se o intervalo de confiança da área do pite e o parâmetro k (área total dos pites/área total processada). O parâmetro k representa a porcentagem de área ocupada por pites no cupom. O valor encontrado para a estimativa do número de pites foi calculado pela Equação 2.

$$\text{Intervalo de confiança estimado para o número de pites} = \frac{\text{Área do cupom} \times k}{\text{Área do maior pite}}; \frac{\text{Área do cupom} \times k}{\text{Área do menor pite}} \quad [2]$$

4 RESULTADOS DE APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

As Tabelas 3 e 4 apresentam os intervalos de confiança para o diâmetro e a área dos pites encontrados nos cupons, respectivamente. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para o parâmetro k e a tabela 6 apresenta o número estimado de pites para cada cupom.

Tabela 3. Intervalos de confiança para o diâmetro dos pites.

Cupom	Intervalos de confiança para o diâmetro dos pites (μm)
Liga 5052	34,0 – 64,1
Liga 1050	74,4 – 102,9
Liga 6061	33,3 – 41,4

Tabela 4. Intervalos de confiança para a área dos pites.

Cupom	Intervalos de confiança para a área dos pites (μm^2)
Liga 5052	866 – 3533
Liga 1050	4590 – 8409
Liga 6061	811 – 1388

Tabela 5. Valor do parâmetro k.

Cupom	Valor do parâmetro k
Liga 5052	0,0004
Liga 1050	0,0015
Liga 6061	0,0006

Tabela 6. Intervalos de confiança para o número estimado de pites.

Cupom	Intervalos de confiança para o número estimado de pites
Liga 5052	371 – 1515
Liga 1050	1050 – 1924
Liga 6061	1696 – 2903

5 DISCUSSÃO

Comparando-se os resultados de corrosão das ligas de alumínio 1050, 6061 e 5052, obtidos com a aplicação da metodologia, observou-se que a liga que apresentou maior ataque na forma de pites (maior diâmetro e porcentagem de área ocupada no cupom) foi a 1050. As demais ligas sofreram corrosão menos acentuada. Estes resultados estão de acordo com a literatura (9), que indica que as ligas 6061 e 5052 são mais resistentes à corrosão pela adição dos elementos de liga Mg e Si. Entretanto, o número estimado de pites na liga 6061 foi maior em seu intervalo de confiança em relação à liga 1050. A equação utilizada para a estimativa do número de pites considera o parâmetro k e o intervalo de confiança da área. Mesmo tendo o cupom da liga 6061 uma menor área ocupada por pites, esta liga apresentou maior número de pites devido à menor área de seus pites, em relação à liga 1050.

A metodologia desenvolvida mostrou-se adequada para avaliar os resultados de corrosão e comparar ligas de composições diversas. Entretanto, ela possui algumas limitações:

- as superfícies a serem analisadas devem estar livres de manchas e outras alterações que possam dificultar a visualização dos pites;
- a imagem deve ter boa definição para uma visualização adequada do contorno dos pites;
- quando os pites apresentam uma grande variação nos diâmetros, é necessário aumentar o tamanho da amostra para que o intervalo de confiança tenha uma pequena amplitude.

6 CONCLUSÕES

- Com o uso de técnicas de microscópica ótica, análise digital de imagens e análise estatística foi possível desenvolver uma metodologia para a quantificação de pites em ligas de alumínio.
- Esta metodologia aplicada a diferentes ligas de alumínio mostrou resultados esperados de corrosão por pites, conforme dados do Metals Handbook (9), demonstrando sua adequação.
- Apesar de trabalhosa, a metodologia desenvolvida é uma abordagem alternativa quando não se dispõe de recursos computacionais mais adequados para a contagem de toda a superfície do cupom.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro na forma de auxílio à pesquisa e bolsa de Iniciação Científica e Tecnológica e à Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) pelo fornecimento dos materiais.

REFERÊNCIAS

- 1 CHANDLER, G. T., SINDELAR, R. L., LAM, P. S. Evaluation of water chemistry on the pitting susceptibility of aluminum. In : ANNUAL CONFERENCE ON CORROSION AND EXPOSITION, 52, 1997, **Proceedings...** Houston: NACE, 1997. Paper n° 104. 1 CD-ROM.
- 2 NEVES, C. F. C., CAMPOS, W. R.C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M., MOREIRA, M. S., ATANAZIO FILHO, N. N. Monitoramento da corrosão de ligas de alumínio em ambiente de reator nuclear de pesquisa. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60, jul. 2005, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABM, 2005. 1 CD-ROM.
- 3 HOWELL, J.P. Corrosion fundamentals for aluminum-clad spent nuclear fuel. In : WORKSHOP ON CHARACTERIZATION, MANAGEMENT AND STORAGE OF SPENT FUEL FROM RESEARCH AND TEST REACTORS, May 2000. Swierk. **Proceedings...** Vienna: IAEA, 2001.
- 4 BROWNLIE, K.A. **Statistical theory and methodology**. 2.ed. New York: J. Wiley, 1965. p.590.
- 5 BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995. p.299 .
- 6 MatWeb: material property data. Disponível em: <<http://www.matweb.com>>. Acesso em: maio. 2005.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G1-99**: standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. In: _____. Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, 1996, v. 03.02, p. 9-14.
- 8 PINTO, L. C. M. **Quantikov**: um analisador microestrutural para o ambiente windowsTM . 1996. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 1996.
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and selection of metals. In: _____. **Metals Handbook**. 8th ed. Ohio: ASM, 1961. v. 1, p. 916-921.