

Ligas metálicas utilizadas no acondicionamento de resíduos radioativos

Ivana Aimara Cubakovic⁽¹⁾
Lorenzo De Micheli⁽²⁾
Silvia Maria L. Agostinho⁽³⁾
Arnaldo H. Paes de Andrade⁽⁴⁾

Resumo

Neste trabalho faz-se uma revisão bibliográfica concisa sobre o uso de diferentes ligas metálicas, no acondicionamento de resíduos radioativos de alto nível. Dá-se uma atenção especial ao efeito da radiação na microestrutura desses materiais e nas suas propriedades de corrosão em meios aquosos passíveis de serem encontrados nos locais repositórios daqueles resíduos. Amostras de aços inoxidáveis austeníticos tipo 304, 304L, 316 e 316L, não irradiados foram caracterizados microestruturalmente e submetidos a estudos potenciodinâmicos com velocidade de varredura de $0,1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, em meios de água natural e água bidestilada contendo $\text{NaCl } 0,01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os materiais estudados apresentaram potenciais de pite (E_{pite}) crescente na ordem $304\text{L} < 316 < 304 < 316\text{L}$ em água bidestilada e $304 \approx 304\text{L} < 316 < 316\text{L}$ em água natural.

Os valores de E_{pite} foram comparados e discutidos levando em conta a concentração de cloreto, a composição dos aços e a pureza da água utilizada.

Palavras-chave: corrosão, aços inoxidáveis, rejeitos radioativos

¹ Pós-graduanda - Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP)

² Pós-graduando - Inst. de Química USP

³ Pesquisadora Doutora - Inst. de Química USP

⁴ Pesquisador Doutor - Inst. de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP)

1 - Introdução

A preocupação em armazenar de maneira segura os rejeitos radioativos de alto nível gerados pela indústria nuclear tem acelerado as pesquisas na área de ciência dos materiais. Os aços inoxidáveis austeníticos merecem uma atenção especial, pois além de apresentarem elevada resistência à corrosão, têm sido amplamente pesquisados quanto ao seu desempenho na presença ou não de radiação γ . A interação dessa radiação com soluções aquosas produz muitas espécies moleculares, radicais e íons, incluindo O_2 , O_2^- , HO_2 e H_2O_2 que aumentam a natureza oxidante do ambiente.

Por outro lado, a presença de espécies químicas, em particular cátions e ânions inorgânicos, em águas naturais, a níveis de ppm, podem alterar o comportamento eletroquímico dos materiais em relação a sua resistência à corrosão. Torna-se, portanto, imprescindível um estudo prévio de caracterização destes materiais em diferentes águas naturais. No Brasil, um estudo visando esta caracterização, de acordo com nosso levantamento bibliográfico, ainda não foi realizado.

Este trabalho teve como objetivos: revisão bibliográfica detalhada das ligas que têm sido estudadas, quanto a seus comportamentos em relação à corrosão na presença de radiação γ ou de íons pesados; caracterização microestrutural dos materiais estudados; comparação através de estudos eletroquímicos, da resistência à corrosão desses materiais em amostras de água natural e bidestilada.

Foram empregados como materiais metálicos aços inoxidáveis austeníticos tipo 304, 304L, 316, 316L. A amostra de água natural proveio de um poço artesiano. Foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura, difração de raios-X, medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica.

2 - Revisão Bibliográfica

Glass e colaboradores⁽¹⁾ estudaram os efeitos da radiação γ na corrosão aquosa dos aços 304L e 316L em um virtual repositório situado em Yucca Mountain, Nevada, EUA. A solução de trabalho foi preparada simulando a água encontrada num manancial próximo ao local do repositório, cuja concentração de cloreto foi aumentada cerca de 100 vezes, para se ter um ambiente mais agressivo à corrosão por pite ($[Cl^-] = 650$ ppm). Concluíram que as espécies citadas acima deslocam os potenciais de corrosão (E_{corr}) desses aços a valores mais positivos, ficando em torno de 150 a 250 mV. Resultados obtidos através de curvas de polarização mostram que os potenciais de pite (E_{pite}) não são essencialmente alterados pela radiação γ , porém a diferença $E_{pite} - E_{corr}$ das soluções irradiadas diminui substancialmente com respeito ao valor obtido sem irradiação. Portanto, pode-se dizer que a resistência à corrosão por pite diminui.

Em outro trabalho⁽²⁾, feito com o aço 304L sob atmosfera de radiação, os autores verificaram um aumento de 200 a 300 mV no potencial de corrosão da liga e se deve, em parte, à despolarização catódica provocada pelos radicais oxidantes e espécies moleculares da radiólise, mas também pode envolver adsorção das mesmas na superfície do metal. Essa adsorção causa uma melhora nas propriedades protetoras da camada passivante de óxido. Os produtos da radiólise inibem o início da corrosão por

pites em baixos potenciais de eletrodo, mas não afeta a repassivação dos pites já existentes.

Maiya *et alli* ⁽³⁾ pesquisaram, além dos aços já citados, Cu (99,95%), Incoloy 825, Cu-30% Ni e Cu- 7% Al quanto a suscetibilidade à corrosão sob tensão fraturante (CSTF). Foram feitos testes em cada uma das ligas com taxas de deformação lenta ("slow strain rate tests- SSRT") em água, simulando aquela proveniente do manancial do sítio de Yucca Mountain. Com base nas taxas de tensão, obteve-se a relação dos materiais em ordem crescente de resistência à fratura, como se segue:

304L < 316L < liga 825 / Cu-30% Ni < Cu < Cu- 7% Al

Os mesmos materiais foram utilizados em outro trabalho ⁽⁴⁾ que visou analisar o desempenho das ligas quanto à corrosão uniforme, localizada e sob tensão fraturante (CSTF) em um cenário pior que o da degradação de um "container". Para as ligas austeníticas (304L, 316L e liga 825), a que se saiu melhor dentre as formas de degradação estudadas (efeitos do H, corrosão uniforme, por pite, CSTF, radiação etc.) foi a liga 825, que possui alto teor de níquel, seguida dos aços 316L e 304L. As ligas de cobre que melhor resistiram à degradação devido à radiação, por exemplo, foram o Cu, Cu- 7% Al e a que teve o pior comportamento foi a Cu- 30% Ni.

Yamamoto e colaboradores ⁽⁵⁾ testaram a resistência à corrosão do aço 304L, do Ti e da liga Ti- 5% Ta sob irradiação de raios γ em meio de HNO₃ 9N em condições de decapagem. Com a finalidade de se obterem dados para comparação, fizeram-se ensaios em meio sem irradiação. Os resultados dos testes de perda de massa mostraram que a radiação aumenta a corrosão do 304L enquanto a reprime nos outros materiais. A razão entre as velocidades de corrosão de espécimes irradiados e não irradiados foi 1,14, 0,89 e 0,63 para o aço inoxidável 304L, Ti e Ti-5% Ta, respectivamente. A análise superficial das amostras feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que o comportamento dos materiais em relação à corrosão é qualitativamente insensível à radiação γ .

A irradiação com íon pesado é um método usado para simulação e investigação dos efeitos produzidos pela radiação na microestrutura e subseqüentes propriedades de corrosão e eletroquímica dos materiais.

Bell *et alli* ⁽⁶⁾ estudaram o comportamento eletroquímico e microestrutural do aço inoxidável austenítico LS1A recozido (semelhante ao tipo 316) após irradiação a 515°C, para doses de 1, 10 e 30 dpa (deslocamentos por átomo). As mudanças nas propriedades eletroquímicas foram investigadas, em função da dose, pelo método de reativação potenciocinética eletroquímica. Este método utiliza-se do fato que em potenciais passivos, o filme passivo permanece intacto e torna-se metaestável, em temperatura ambiente, em potenciais ativos. Qualquer defeito (por exemplo: precipitado ou segregação induzida pela radiação) causa quebra do filme próximo à região do mesmo. O potencial relacionado com essa quebra chama-se potencial de Flade. A radiação provocou o ataque da face do grão devido ao empobrecimento de cromo, via segregação induzida pela radiação (SIR) nas discordâncias. Conforme outros autores ⁽⁷⁾ o ataque na face do grão é devido à difusão de vacâncias através do filme passivo. Verificou-se que o potencial de Flade do metal aumenta com o aumento da dose de radiação até 30 dpa.

Bruemmer e colaboradores⁽⁸⁾ utilizam-se da irradiação por íons Ni a 500°C na investigação dos efeitos da irradiação na eletroquímica e na resistência à corrosão do aço inoxidável 304. Foram utilizadas amostras do mesmo material porém com tamanhos de grão diferentes. Uma possuía grãos finos (~0,4µm) e outra, tamanho de grão macrocristalino (~400 µm). A radiação aumenta a densidade de discordâncias em ambos os materiais e alterou abruptamente a composição na região do contorno de grão do material de grãos finos. Houve um enriquecimento de Ni e Si, e um empobrecimento de Cr e Fe. Os prognósticos do modelo de SIR sugerem segregação dos elementos de liga principais (Fe, Cr, Ni e Si) e mostram semelhança em ambos os materiais. A resposta das curvas de corrente (i) vs. tempo (t) encontradas foram maiores para amostras irradiadas que para as não irradiadas. As primeiras mostraram altas densidades de corrente em todos os potenciais passivos e transpassivos examinados. A corrosão intergranular foi observada para amostras irradiadas nos potenciais ativo-passivo, passivo e transpassivo. Acredita-se que a resposta eletroquímica e a corrosão intergranular foram causadas pela SIR de impurezas e pelo empobrecimento de Cr na superfície e nos contornos de grão.

As características da deformação do aço 304L após irradiação por íons pesados (0, 1 e 5 dpa) a 500°C foram estudadas por Cole e Bruemmer⁽⁹⁾. Após irradiação as amostras foram deformadas a 25°C e 288°C. A amostra não irradiada tem uma densidade de discordâncias muito baixa e as irradiadas apresentam uma alta densidade de defeitos, levando a uma mudança no comportamento da deformação com aumento da dose e da temperatura. O deslizamento de discordâncias é o primeiro modo de deformação à temperatura ambiente em condições não irradiadas e em baixas taxas de dose de radiação. Com o aumento da dose a deformação por maclagem torna-se o modo dominante de acomodação de tensão. A suscetibilidade à fratura de metais irradiados pode ser muito influenciada pela localização da plasticidade próxima à irradiação.

Kenik⁽¹⁰⁾ realizou experimentos em aços inoxidáveis do tipo 304 com alta pureza (AP), cujo tamanho de grão era de ~8 µm, e com pureza comercial (PC), que possuía tamanho de grão de ~16 µm, a fim de constatar a existência de SIR nos contornos de grão. Os espécimes foram irradiados com uma taxa de dose de 1,7 dpa. Os resultados mostram que a magnitude da segregação é mais pronunciada no material de PC. A média dos teores de Cr nos contornos de grão indicaram ~15%, em porcentagem atômica, para a liga de PC e 18% para a liga de AP. Os aços de PC são mais empobrecidos em Cr e isto acarreta uma maior suscetibilidade à CSTF intergranular.

Os efeitos da água tritiada (³H₂O) na corrosão do aço 316L foram estudados por Bellanger e Rameau⁽¹¹⁾. O estudo foi feito usando voltametria cíclica. O ³H na ³H₂O decai para ³He com emissão de uma partícula β⁻ e a energia despreendida decompõe as moléculas de água, formando vários produtos radiolíticos dissolvidos H₂O₂, O₂, H₂ e ³H₂. Nas usinas de reprocessamento (o trabalho reproduz esse ambiente) é produzido HNO₃ na oxidação catalítica da fase vapor do gás ³H₂ com o ar, em ~450°C, levando o pH para 2. Este ácido é eliminado posteriormente e a água tritiada pode assumir diferentes valores de pH: ácido, neutro ou alcalino. Essas diferenças no pH mudam a altura e a forma dos picos voltamétricos. O E_{corr} localiza-se nos potenciais transpassivos do aço. Isso leva a uma desestabilização e a uma ruptura da camada

passiva de óxido. Conclui-se que a presença de pequenas rupturas localizadas na superfície resultantes da desestabilização da camada de óxido pela H_2O_2 e O_2 dissolvidos e pela energia das partículas β pode ser responsável pela corrosão localizada nos contornos de grão.

3 - Materiais e métodos

3.1 - Materiais

As soluções foram preparadas com NaCl de pureza analítica, água bidestilada e água natural provida de um poço artesiano. A tabela 1 fornece a composição química de cada 1 dos materiais metálicos estudados e na tabela 2 encontra-se a composição química da água natural.

Nas medidas eletroquímicas foram empregados:

- um béquer de 1000 mL como célula eletrolítica;
- um eletrodo auxiliar de platina;
- um eletrodo de referência de Ag/AgCl;
- eletrodos de trabalho dos aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L;
- um potenciostato 273 A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador;
- uma politriz modelo DP-10 da marca Panambra, para polimento dos eletrodos de trabalho, com lixas de SiC de grana 320, 400 e 600.

Nas análises microestruturais empregaram-se :

- um microscópio óptico Olympus-Vanox AHMT 3 acoplado a um microcomputador;
- um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips, modelo XL-30;
- um difratômetro de raios - X., modelo Rint, da marca Rigaku;
- uma politriz., para polimento dos eletrodos de trabalho até pasta diamante de $1\mu m$.

Na análise da composição da água do poço, foram utilizadas as técnicas:

- Espectrometria de absorção atômica para os cátions;
- Cromatografia de íons para os ânions.

Trabalhou-se à temperatura ambiente (25 ± 2) °C.

3.2 - Métodos

Antes de se realizarem os ensaios eletroquímicos foram feitas as caracterizações microestruturais dos materiais estudados. As soluções e técnicas empregadas no ataque das amostras seguiram as normas da ASTM⁽¹²⁾.

Na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica anódicas empregaram-se as seguintes soluções de trabalho : $[NaCl] = 1.10^{-2}$ M em água bidestilada ou em

água natural. A velocidade de varredura foi de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$. O levantamento das curvas só foi feito após a estabilização do potencial de circuito aberto, potencial de corrosão (E_{corr}), obtido num intervalo de tempo de 18 a 24 horas.

4 - Resultados e conclusões

4.1 - Caracterização microestrutural

As figuras 1, 2, 3 e 4 mostram as micrografias ópticas dos materiais, cujas superfícies apresentam uma baixa densidade de inclusões, possivelmente sulfetos⁽¹³⁾. A tabela 3 apresenta a porcentagem de inclusões para os aços 304, 304L, 316 e 316L e diminui da seguinte forma:

$$304 > 316 > 316L > 304L$$

Para analisar a microestrutura dos aços, os mesmos foram submetidos a ataque eletrolítico e as micrografias obtidas por MEV (figuras 5, 6, 7 e 8) mostram que se trata de estrutura austenítica. No interior de alguns dos grãos austeníticos verifica-se a presença de maclas e de algumas inclusões parcialmente dissolvidas, além de pites provocados pelo ataque eletrolítico.

As figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam os difratogramas das amostras das ligas estudadas. Comparando-se os valores de d obtidos experimentalmente, com os valores de d tabelados, temos mais uma confirmação, por outra técnica, de que a estrutura é essencialmente austenítica. Como foi relatado anteriormente, o teor de inclusões é muito baixo, implicando no não aparecimento de nenhum outro pico diferente dos picos de uma amostra austenítica pura.

4.2 - Ensaios potenciodinâmicos

As figuras 13 e 14 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas obtidas em solução de água bidestilada + NaCl 0,01 M (I) e em água natural + NaCl 0,01 M (II), respectivamente para os materiais em estudo.

Foram encontrados para E_{pite} os seguintes valores em água bidestilada: 500mV, 385mV, 425mV e 500mV vs. Ag/AgCl, para os aços 304, 304L, 316 e 316L, respectivamente; em meio de água natural os valores de E_{pite} para os referidos materiais, na mesma ordem foram, 425mV, 430mV, 580mV e 685mV.

Mesmo admitindo que os valores de E_{pite} apresentam para esses materiais, incertezas da ordem de $50\text{mV}^{(14)}$ os resultados mostraram que em meio de água natural estudada os materiais são mais resistentes à corrosão por pites do que em água bidestilada, em particular, os aços 316 e 316L.

Pode-se notar para a solução (I), levando em conta os valores de E_{pite} que o desempenho dos aços inoxidáveis quanto a resistência a este tipo de corrosão localizada se dá na seguinte ordem:

$$304L < 316 < 304 \approx 316L$$

Já para a água natural a ordem se dá:

$$304 \approx 304L < 316 < 316L$$

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o aço 316 é menos resistente do que o 304 quando a $[Cl^-] = 0,01$ M em água bidestilada. Esta inversão, quando se comparam esses resultados com a resistência ao pite destes mesmos materiais em água do mar ($[Cl^-] = 0,5$ M), pode ser atribuída à diferente dependência entre o E_{pite} e a $[Cl^-]$, conforme verificado por De Micheli⁽¹⁴⁾. O fato do aço 304 se mostrar mais resistente que o 304L pode ser atribuído ao menor teor de molibdênio deste último.

O estudo comparativo dessas ligas em água natural e bidestilada mostram que a presença de íons na água natural, mesmo em concentrações inferiores à do eletrólito (NaCl 0,01 M), atua modificando a ordem de resistência ao pite dos referidos materiais.

Estes estudos terão continuidade através do emprego de águas naturais brasileiras provenientes de outras fontes com o objetivo de ampliar a caracterização e de verificar que espécies químicas são as responsáveis pela mudança no comportamento eletroquímico. Os estudos também serão estendidos a meios aquosos contendo espécies resultantes da interação das soluções com a radiação γ , tais como H_2O_2 .

5 - Agradecimentos

À Fapesp e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

6 - Referências Bibliográficas

1. R.S.Glass, G.E.Overturf, R.D.McCright and R.V.Konynenburg, *Corrosion Science* **26**, 577 (1986)
2. G.P.Marsh, K.J.Taylor, G.Bryan and S.E.Worthinton, *Corrosion Science* **26**, 971 (1986)
3. P.S.Maiya, W.J.Shack and T.F.Kassner, *Corrosion* **46**, 954 (1990)
4. J.Farmer, G.E.Gdowski, R.D. McCright and H.S.Ahluwalia, *Nuclear Engineering* **129**, 57 (1991)
5. T.Yamamoto *et alli*, *Journal of Nuclear Materials* **228**, 162 (1996)
6. G.E.Bell, T. Inazumi, E.Kenik and T.Kondo, *Journal of Nuclear Materials* **187**, 170 (1992)
7. M.Urquidi Macdonald e D.D.Macdonald, *Journal of Electrochemical Society* **134**, 41 (1987)
8. S.M.Bruegger, B.W.Arcy, J.I.Cole and Windison Jr., *Corrosion* **51**(1), 11 (1995)
9. J.I.Cole and S.M.Bruegger, *Journal of Nuclear Materials* **225**, 53 (1995)
10. E.A.Kenik, *Journal of Nuclear Materials* **187**, 239 (1992)
11. G.Bellanger and J.J.Rameau, *Corrosion Science* **36**(3), 545 (1994)
12. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack on austenitic stainless steel, A 262-86, Philadelphia-Section 3, **03-02**, 1-18 (1990)
13. H.Colpaert, *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*, Ed. Edgard Blücher, 3ª Ed., 1974
14. L. De Micheli, Dissertação de mestrado apresentada ao IQUSP, 1994

Tabela 1: Composição química, em porcentagem peso, dos aços inoxidáveis austeníticos

Elementos	304L	304	316L	316
C	0,03	0,058	0,022	0,046
Cr	18,2	17,6	16,17	17,8
Ni	10,0	9,0	11,04	13,4
Mn	1,80	1,58	1,71	1,640
Si	0,40	0,32	0,50	0,520
Co	-	0,08	-	-
Mo	0,19	0,44	2,18	2,44
Cu	0,241	0,21	0,35	0,240
N	0,022	-	0,07	0,03
P	0,048	0,045	0,036	0,032
S	0,006	0,014	0,023	0,020
W	0,03	<0,05	-	<0,05

Obs.: (-) não determinados

Tabela 2: Composição química, em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ da água natural (pH=7,9) proveniente de poço artesiano

Espécies	Concentração
Ca	3,4
Mg	18,2
Fe	<1
Si	<10
Na	6,6
K	4,5
F	0,05
Cl ⁻	1,93
NO ₃ ⁻	6,36
SO ₄ ⁻	0,05

Tabela 3: Porcentagem de inclusões para os aços 304, 304L, 316 e 316L

Material	Quantidade de inclusões (%)
304	0,30
304L	0,18
316	0,23
316L	0,20

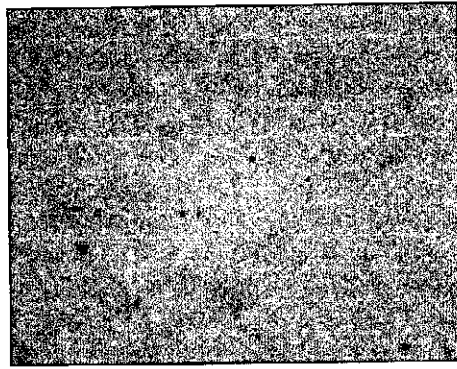


Figura 1: Micrografia óptica do aço inoxidável 304 polido até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125 X.

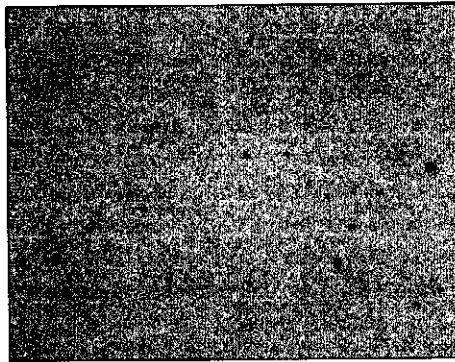


Figura 2: Micrografia óptica do aço inoxidável 304L polido até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125 X.

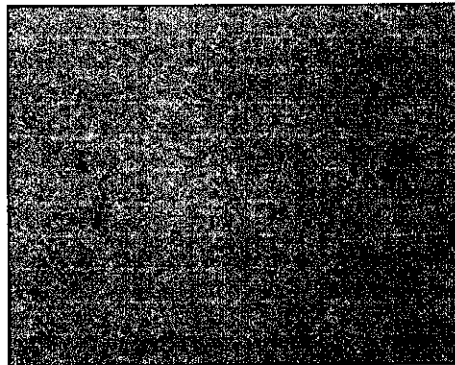


Figura 3: Micrografia óptica do aço inoxidável 316 polido até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125 X.

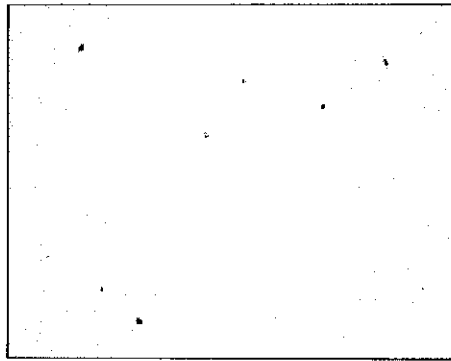


Figura 4: Micrografia óptica do aço inoxidável 316L polido até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125 X.

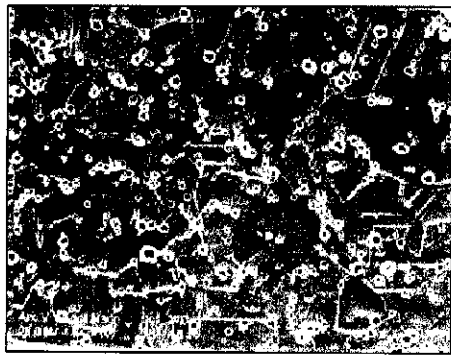


Figura 5: Micrografia do aço inoxidável 304, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV. Aumento de 310 X.



Figura 6: Micrografia do aço inoxidável 304L, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV. Aumento de 400 X.

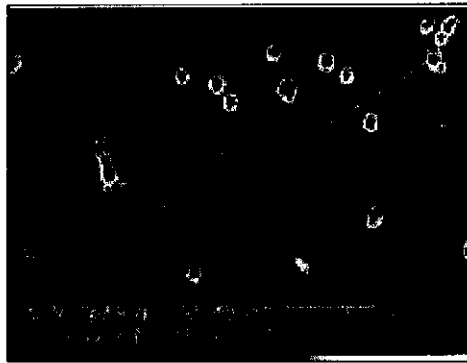


Figura 7: Micrografia do aço inoxidável 316, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV. Aumento de 417X.

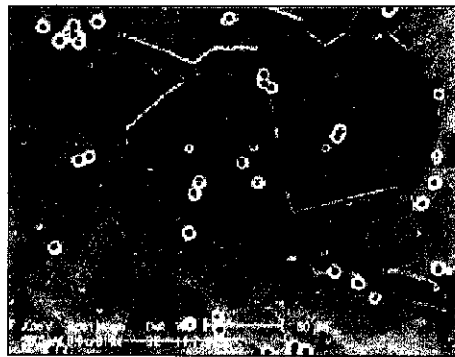


Figura 8: Micrografia do aço inoxidável 316L, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV. Aumento de 310X.

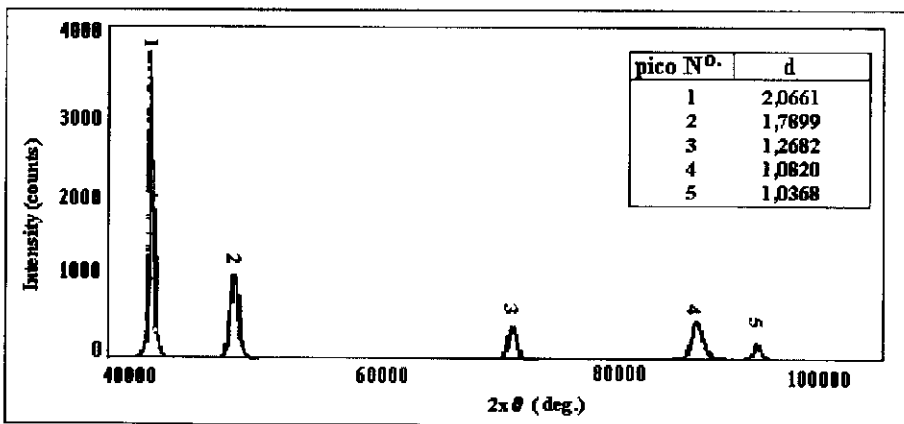


Figura 9: Difratoograma e valores de *d* para o aço inoxidável 304

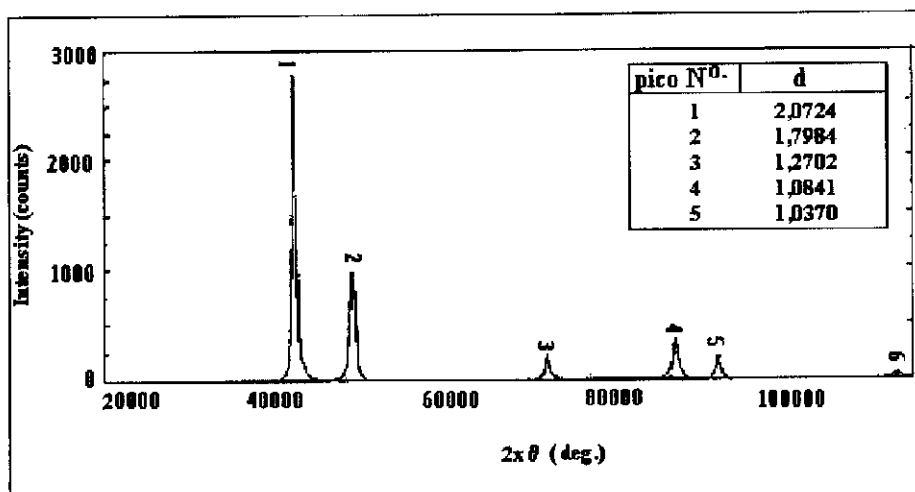


Figura 10: Difratoograma e valores de d para o aço inoxidável 304L.

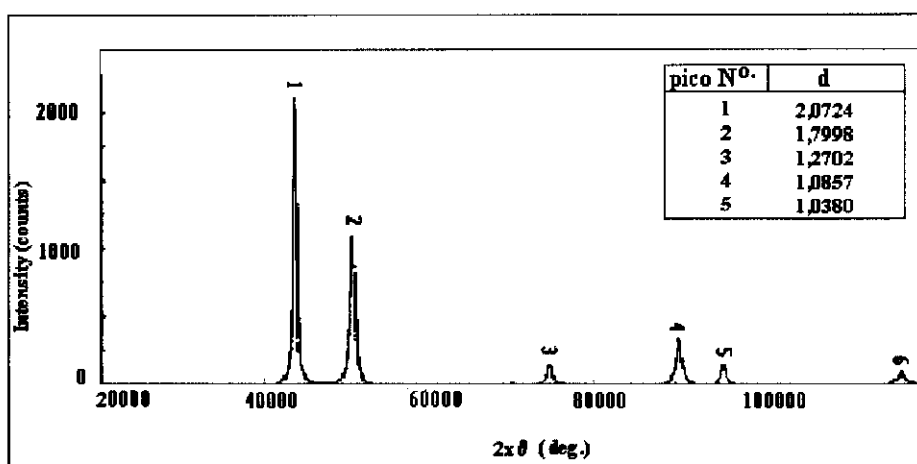


Figura 11: Difratoograma e valores de d para o aço inoxidável 316

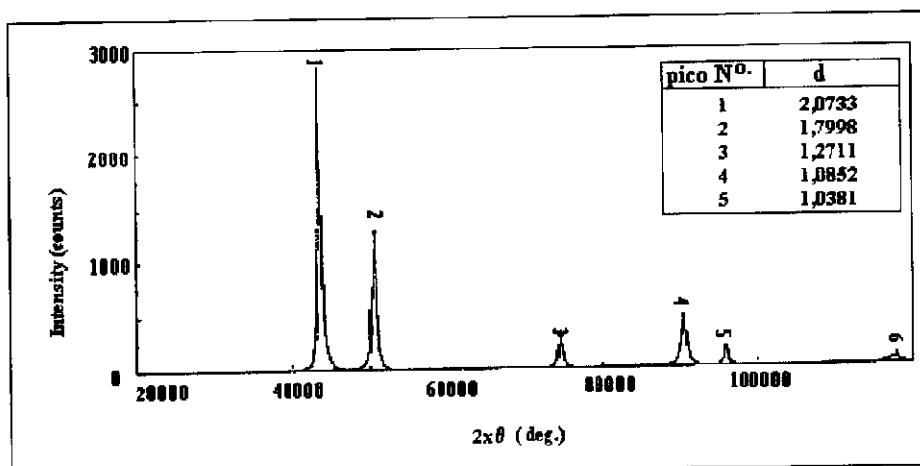


Figura 12: Difratoograma e valores de d para o aço inoxidável 316L

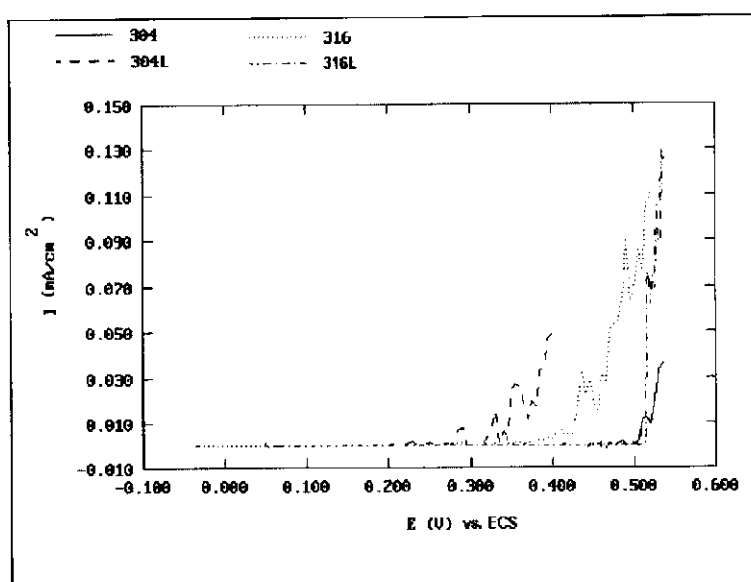


Figura 13: Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas para os aços inoxidáveis 304, 304L, 316 e 316L em solução de NaCl 0,01M

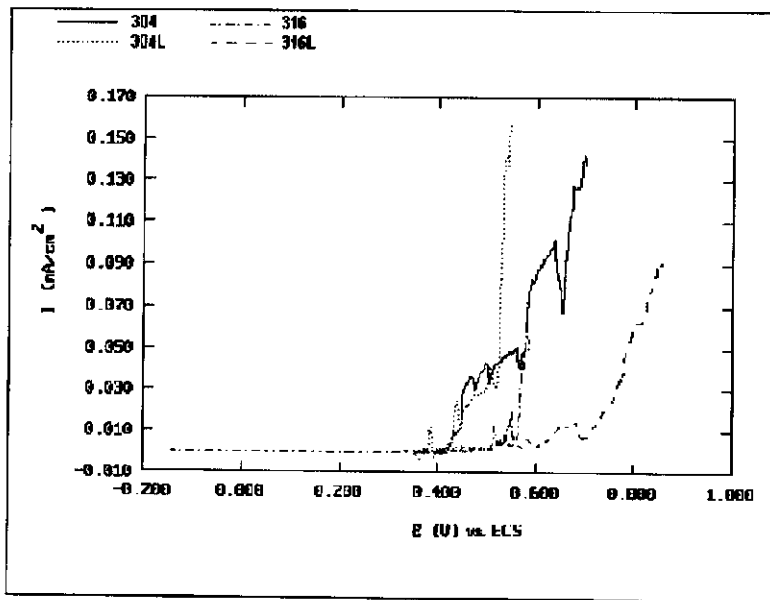


Figura 14: Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas obtidas para os aços inoxidáveis 304, 304L, 316 e 316L em água natural + NaCl 0,01 M

Metallic alloys used in radioactive waste disposal

Abstract

A concise review on the use of different metallic alloys in high level radioactive waste disposal containers is presented. A special emphasis is made on the effect of radiation on the microstructure of these materials and in their corrosion properties on those aqueous environments commonly found at repositories of those wastes. Samples of austenitic stainless steels (304, 304L, 316 e 316L), not irradiated, were microstructurally characterized and subjected to potentiodynamic studies at $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate were done in natural and bidistilled water both containing $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl. These materials present pitting potential values (E_p) which increase as $304\text{L} < 316 < 304 \approx 316\text{L}$ in bidistilled water and $304 \approx 304\text{L} < 316 < 316\text{L}$ in natural water. These E_p values were compared and discussed considering the chloride concentration, the SS composition and the purity of the solvent.

Keywords: corrosion, stainless steel, radioactive waste