

## TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE RUÍDO ELETROQUÍMICO E POTENCIAL DE CORRENTE CONTÍNUA REVERSA APLICADAS A ENSAIOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO

Omar Fernandes Aly<sup>(\*)</sup>, Arnaldo Paes de Andrade<sup>(\*)</sup>, Idalina Vieira Aoki<sup>(\*\*)</sup> e Miguel Mattar Neto<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP

Av. Lineu Prestes 2.242

05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

<sup>(\*\*)</sup>Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP

Av. Lineu Prestes 580

05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

### RESUMO

O objetivo deste trabalho é reunir informações e discutir as técnicas de medida de ruído eletroquímico (RE) e diferença de potencial em corrente contínua (CC) reversa, aplicadas a ensaios de corrosão sob tensão (CST) que poderão ser utilizadas para validar modelos para desenvolvimento da CST em corpos de prova de liga (Alloy) 600 (Inconel 600) e/ou liga (Alloy) 182, aplicáveis aos componentes da Usina Termonuclear de Angra I. A partir dessa discussão, pretende-se estabelecer um procedimento- padrão para ensaios que deverão se realizar por meio da autoclave recém adquirida no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (LEC - PQI- EPUSP).

Keywords: alloy 600, electrochemical noise measurement (ENM), reversing DC potential drop method, PWR nuclear power plant, stress corrosion

### I. INTRODUÇÃO

Ruído eletroquímico é a flutuação de potencial ou de corrente, normalmente de baixa frequência (menor do que 10Hz) e baixa amplitude. Ele se origina em parte de variações naturais na cinética eletroquímica durante o processo de corrosão, sendo considerado um fenômeno estocástico acoplado a uma cinética determinística [1].

A medição do ruído eletroquímico (RE) envolve a aquisição e a análise de dados adquiridos pela monitoração da evolução do processo de corrosão sem aplicação de sinal externo. Podem ser utilizados métodos potencioestáticos ou galvanostáticos para medir o ruído eletroquímico de potencial ou corrente respectivamente [1].

Na Fig. 1 vê-se um arranjo típico para ensaio de medida de RE.

É com o uso dessa configuração (para temperatura ambiente e tensão mecânica  $\sigma = 0$ ) que estão sendo realizados os ensaios preliminares para familiarização com a técnica, no LEC -PQI- EPUSP.

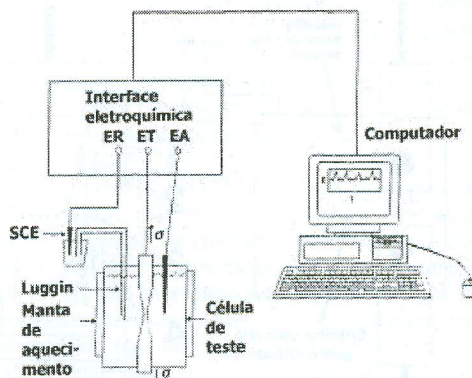


Figura 1. Esquema de arranjo experimental (ET, eletrodo de trabalho; ER, eletrodo de referência; EA, eletrodo auxiliar ou contraeletrodo) [2]

Com a chegada da autoclave ao LEC, o esquema deverá ser análogo, com a configuração indicada na Fig. 2.

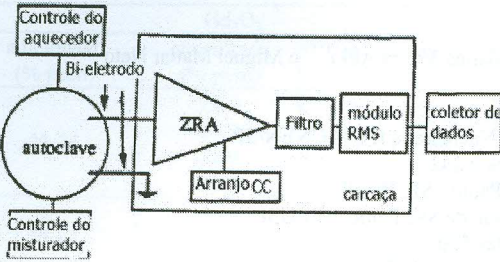


Figura 2. Esquema de analisador de ruído eletroquímico (ZRA= zero resistance ammeter; RMS= root mean square) [3].

Deve-se ressaltar que a técnica de medição de RE pode ser utilizada tanto para detectar fenômenos de nucleação de trincas, incluindo as de CST e defeitos que podem induzi-las (ex., pites) como para detectar o crescimento da trinca quando combinada com ensaios de Mecânica da Fratura [4].

Na Fig. 3 vê-se um esquema apropriado para acompanhamento do crescimento de trinca, através da monitoração de um corpo de prova, que pode ser por exemplo, dimensionado através da Norma ASTM E399.

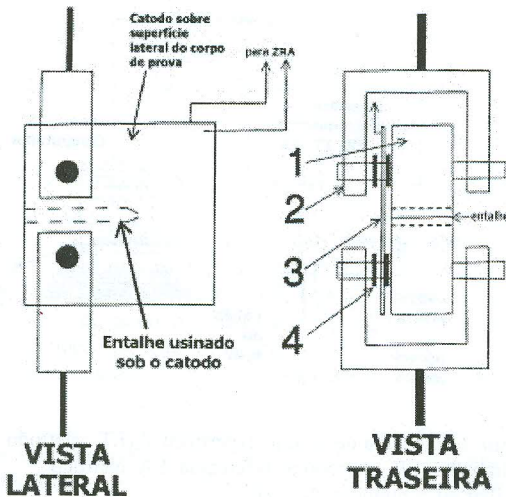


Figura 3. Esquema de corpo de prova do tipo "CT (compact test specimen)": (1) Corpo de prova, (2) Clevis, (3) Catodo, (4) Arruela de polifluorocarbono (PTFE) [3].

As técnicas de RE aplicadas à corrosão e eletroquímica surgiram já no início dos anos 60/70 e receberam tratamento teórico por Rangajaran e Serclathan, conforme citado na referência [5], sem considerar inicialmente os processos de corrosão em si. No final dos anos 70 e início dos 80, houve um aumento no interesse do uso dessa técnica, devido ao desenvolvimento tecnológico dos equipamentos digitais de coleta e análise de dados do ruído [5]. Esse interesse pode ser notado no crescente número de publicações descrevendo investigações científicas e aplicações práticas. Há também um crescente consenso de que o RE pode ser utilizado quantitativamente, tendo sido o "First International Symposium on Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications" patrocinado pela ASTM em 1994. Em resumo, há um reconhecimento de que as interpretações dos resultados de RE fornecem respostas científicas na pesquisa sobre corrosão e resolvem problemas práticos em engenharia de corrosão [5].

A técnica da diferença de potencial em corrente contínua (CC) reversa consiste basicamente na aplicação de CC no corpo de prova, monitorando a queda de potencial durante o crescimento da trinca e será mais discutida na Seção III.

## II. LEVANTAMENTO DE EXPERIÊNCIAS DE RE APLICADAS À CST

A maior parte das referências bibliográficas pesquisadas neste trabalho, refere-se a experiências de RE envolvendo investigações sobre CST. Uma delas, a referência [7] - embora tenha também utilizado as ligas 600 e 182 - não pode ser chamada de RE, embora envolva levantamento de curva de potencial versus tempo e ensaio em autoclave. Ela utiliza a curva potencial de maneira determinística para estudar apenas o crescimento da trinca no corpo de prova já pré-trincado por fadiga. No entanto, face ao interesse especial dessa referência para a presente pesquisa e porque muito do seu conteúdo pode ser aplicado aos ensaios a serem desenvolvidos a partir deste trabalho, será aqui descrita.

Na Figura 4 vê-se uma foto de corpos de prova pré-tensionados em anéis - C ("C rings") feitos de ligas 600 e 690, montados para teste em autoclave. Esta experiência será desenvolvida no LEC-PQI - EPUSP, tão logo passe a operar a autoclave recém adquirida.

Na referência [2] é relatada a experiência de medição de RE em aço inox martensítico a 90°C em solução de NaCl desaeada, para simular ambiente de trabalho de turbina a vapor. O arranjo utilizado foi o da Fig. 1. Foram levantadas curvas de potencial versus tempo, em meios com diferentes pH, sendo que com pH=7 não houve CST e com pH=3,

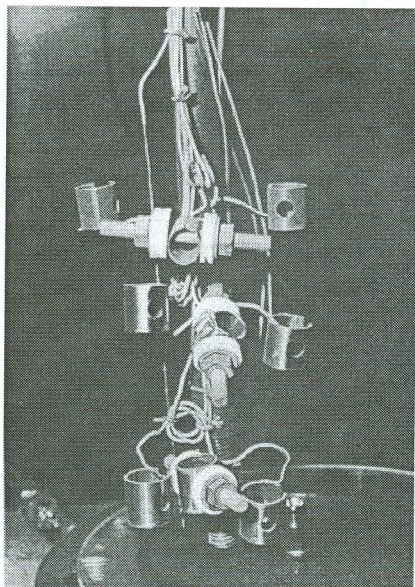


Figura 4. Corpos de prova montados em cabeçote de autoclave [6].

houve CST conforme vê-se na Fig. 5. Foram também levantadas curvas de densidade espectral de potência (PSD-power spectral density, medida em  $V^2/Hz$ ) versus frequência (Hz). No entanto, essas últimas curvas isoladamente não se mostraram confiáveis para predição da iniciação ou propagação das trincas por CST.

As flutuações de 1 ou 2 mV no início do carregamento, no gráfico (a) da Fig. 5 foram atribuídas a transientes anódicos associados com a ruptura da camada externa passiva de óxido. Um rápido aumento do RE seguido de um decaimento mais lento seria devido à ruptura brusca da camada de óxido seguida de repassivação mais lenta. À medida que se aumentou a tensão no corpo de prova, os transientes foram aumentando em intensidade (de cerca de 6mV até > 20 mV na carga máxima) mas voltaram a cair antes da ruptura final, embora nessa última condição tenha aumentado a frequência do RE. A superfície fraturada foi examinada com microscópio eletrônico de varredura (SEM). Observou-se a presença de trincas por CST transgranulares. Assim, a técnica de medição de RE foi considerada adequada para monitorar a nucleação e a propagação da trinca por CST nesse tipo de aço inoxidável martensítico[2].

Na referência [3] demonstra-se uma aplicação da técnica de medição de RE em um aço inoxidável tipo 304 SS sensitizado em água do ciclo de unidade termoeletrica supercrítica a alta temperatura (288°C). Mostrou-se que os resultados obtidos são reprodutíveis e confiáveis para monitorar a atividade de corrosão em situações como essa,

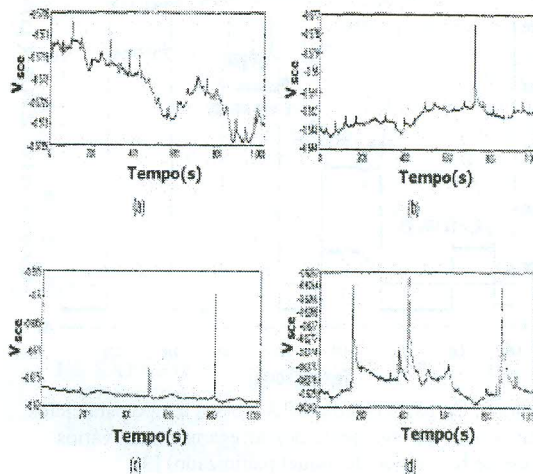


Figura 5. Comportamento do potencial vs. tempo do aço inox martensítico 17-4 PH carregado em NaCl 20%, pH 3 e 90°C, onde houve CST: (a) início do teste; (b) escoamento; (c) carga máxima; (d) condição antes da ruptura  $V_{SCE}$ = potencial relativo ao eletrodo padrão de calomelano [2].

revelando dados importantes sobre o mecanismo de crescimento da trinca. O arranjo utilizado foi uma combinação do que é mostrado nas Figuras 2 e 3. Foram levantadas curvas de corrente ZRA (iA) simultaneamente com carga aplicada (kg) versus tempo (h), para determinados fatores de intensidade de tensão no modo I,  $K_I$  variando entre 11 e 44  $MPa \cdot m^{1/2}$  em água à alta temperatura e pressão da ordem de 80 bar. Obteve-se o gráfico mostrado na Fig. 6.

Notar que para  $K_I=11MPa \cdot m^{1/2}$  não há resposta na corrente mas para  $K_I=22MPa \cdot m^{1/2}$  isso acontece, indicando que o valor do fator de intensidade de tensão crítico para ocorrer CST ( $K_{I,CST}$ ), está entre esses dois valores. Acima de  $K_I=33MPa \cdot m^{1/2}$  não há aumento significativo da corrente, fato consistente com os resultados da literatura para crescimento desse tipo de trinca no estágio II, para essa combinação material/meio. A corrente ZRA cresce diretamente com a propagação da trinca, dando assim essa técnica adequadas informações sobre o processo microscópico que leva à propagação da trinca. A partir desse gráfico obteve-se também um modelo para crescimento da trinca, como sendo

$$da/dt = (2g^2/L)f \quad (1)$$

onde

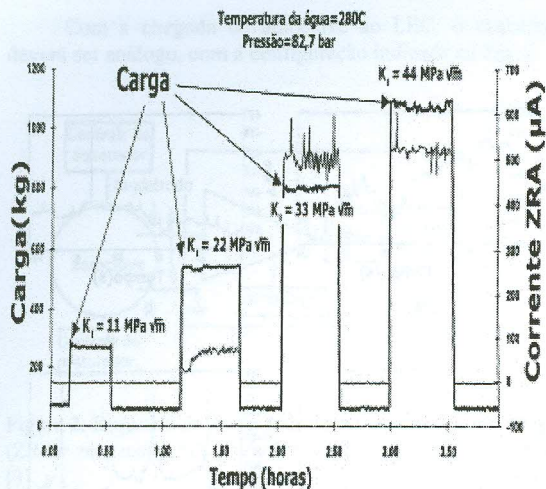


Figura 6. Carga e corrente ZRA versus tempo para ciclos múltiplos de carregamento/descarregamento em vários níveis de  $K_I$  (catodo de níquel platinizado) [3].

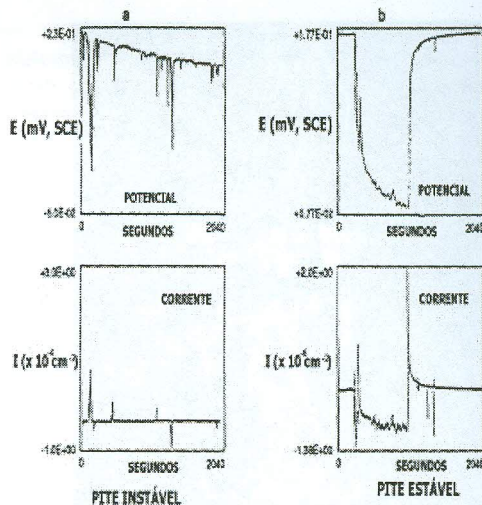


Figura 7. Transientes de ruído de corrente e potencial, mostrando: (a) iniciação de pite e pite instável; (b) pite estável [5].

$a$  = tamanho da trinca

$L$  = largura do corpo de prova

$f$  = frequência do evento (1 a 2 Hz)

$g$  = dimensão do evento de crescimento de trinca simples, de forma semicircular correspondente a cada pulso ("spike") no gráfico de RE.

Esse modelo teve sua consistência testada assumindo  $g$  como o valor obtido de 3im e calculando-se o valor de densidade instantânea no momento da fratura, 531A/cm<sup>2</sup> que é consistente com os resultados da literatura para aços inoxidáveis austeníticos [3].

Na referência [5] é dada ênfase aos processos de corrosão localizada – pite, inclusive com ação do H<sub>2</sub> e corrosão intergranular, que podem iniciar um processo de CST. Esses tipos de CST podem originar trincas maiores, especialmente nas zonas termicamente afetadas (ZTA) das soldas de ligas 600/182, tema do trabalho em desenvolvimento. São exibidos padrões que nem sempre têm referenciados os dados exatos de meio/temperatura/material, o que pode dificultar sua utilização para comparação com as experiências que serão feitas no LEC- PQI -EPUSP. No entanto, ao menos devem servir como modelos de comparação qualitativos.

Vê-se representado nas Figs. 7 e 8, o fenômeno da corrosão por pite. No trabalho ainda são mostrados os transientes catódicos que podem ser observados em alguns processos de CST, resultantes da reação de geração de hidrogênio que ocorre na superfície de novos metais fraturados numa trinca que se propaga. Também são mostradas as curvas de RE em microfissuras por corrosão sob tensão intergranular e/ou formação/ dissolução instável de filme passivo.

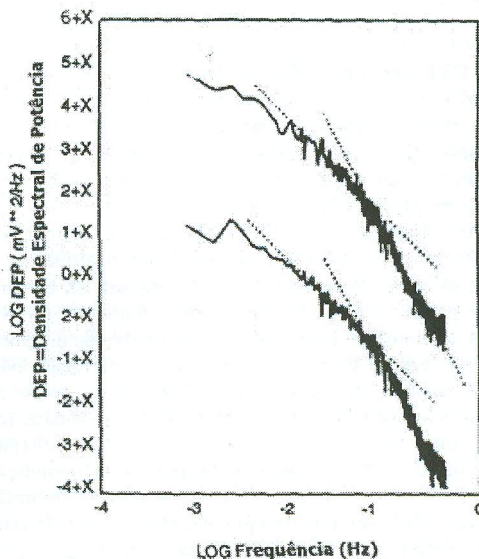


Figura 8. Ruído de potencial de corrosão livre na iniciação de pite e no pite metaestável: dados experimentais e simulação mostrando  $1/f^2$  e  $1/f^4$  [5].

Na referência [6] é relatada a experiência de medição de RE em ligas 690 e 600 (ver Tabela 1) em autoclave, previamente limpa mecanicamente e lavada com água deionizada, utilizando diferentes soluções de NaOH

desaerado, para simular ambiente de trabalho de caldeiras supercríticas. O arranjo utilizado para analisar o ruído e montar os corpos de prova são mostrados nas Fig. 2 e Fig. 4 respectivamente. Foram levantadas curvas de potencial e corrente versus tempo (até 500 horas), em meios com diferentes concentrações de NaOH (0,01M, 0,5M e 5M) a 300°C, para amostras de ligas 690 e 600 (provenientes de dois fabricantes diferentes e uma delas da liga 690 com microfissuras), pré-tensionadas em corpos de prova de formato “C” e não tensionadas. Os anéis “C” foram micrografados em seus pontos mais tensionados (ápices) com aumento de 100 vezes.

TABELA 1. Composição química parcial das ligas (Alloy) 600, 690 ensaiadas e 182 [6],[7].

%peso	Ni	Cr	Fe	Mn	C	Si	S
Liga 600	73,0	15,5	8,2	0,31	0,048	0,10	0,005
Liga 690	59,36	26,81	9,56	0,23	0,021	0,10	0,0003
Liga 182	67,5	14,8	7,35	7,55	0,029	0,42	0,004

Vê-se na Fig. 9, duas curvas típicas obtidas.

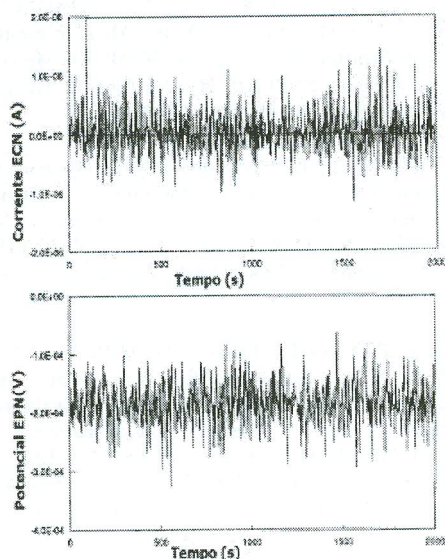


Figura 9. Gráficos típicos de corrente e potencial obtidos utilizando corpos de prova de Alloy 600 em solução 0,01M NaOH [6].

Os resultados mostraram que as amostras foram monitoradas por RE com sucesso, embora as diferenças de composição entre as ligas 690 e 600, praticamente não influíram nos resultados obtidos com essa técnica: cumpre lembrar aqui que a liga 690 apresenta como diferenças básicas em relação à liga 600, o teor de cromo que é superior e o tratamento termomecânico diferente, permitindo uma melhor proteção contra a sensitização. A liga 690 já está sendo utilizado em algumas usinas para substituir a liga 600 nos bocais do sistema de acionamento das barras de controle (CRDM) de usinas PWR, objeto de aplicação que estamos estudando e seu desempenho ainda está sendo observado. No entanto, a técnica de RE detectou bem as diferenças entre as amostras íntegras e as com microfissuras [6].

### III. EXPERIÊNCIA DE MONITORAÇÃO DE CRESCIMENTO DE TRINCA POR CST UTILIZANDO A TÉCNICA DE QUEDA DE POTENCIAL EM CC REVERSA

No Electric Power Research Institute (EPRI), foi feita experiência em autoclave com corpos de prova de Mecânica da Fratura utilizando a técnica de queda de potencial em CC reversa, para se estudar o crescimento da trinca por CST da liga 182 [7] (ver Tabela 1). Esta consiste basicamente na aplicação de CC no corpo de prova, monitorando a queda de potencial durante o crescimento da trinca.

Na referência [7] é relatada a experiência realizada com a liga 182, família a que pertencem os aços inoxidáveis, soldada com liga 600 – solda típica da aplicação que está sendo estudada – em autoclave, utilizando a água típica do ciclo PWR desaerada, com suprimento contínuo dessa água para a autoclave, para simular ambiente de trabalho dos bocais do CRDM. Foi também aplicada carga cíclica de  $R = 0,7$  ( $R = \text{carga mínima/carga máxima}$ ) a cada 3600 segundos. Chegou-se a resultados muito interessantes, através da obtenção de expressões analíticas correlacionando a queda de potencial com os parâmetros geométricos da trinca ( $a/W = f(E/E_0)$ ) e crescimento da trinca em função do fator de intensidade de tensões ( $da/dt = g(K)$ ), obtendo-se perfis da morfologia de frentes de trincas, conforme vê-se na Fig. 10.

Concluiu-se ainda que as trincas na liga 182 são mais raras do que na liga 600 mas quando ocorrem, são do tipo interdendríticas e atingem uma velocidade de crescimento de 5 a 10 vezes maior do que as da liga 600 [7].

Outros trabalhos têm sido feitos como o da referência [8], utilizando ensaio de taxa de deformação lenta (SSRT, “slow strain rate testing”), utilizando corpos de prova de solda de transição de aço inoxidável austenítico A508-309L/308L, em potenciais maiores que  $-880$  a  $-660$  mV (SHE, “standard hydrogen electrode”) que é a faixa de potencial de corrosão livre para CST, em águas do circuito

primário dopadas com sulfato,  $SO_4^{2-}$  em reatores tipo PWR a 292°C. Os resultados obtidos mostraram que a ZTA da solda tem maior susceptibilidade à CST do que os materiais base de aço inoxidável e de aço de baixa liga mas que nas águas de circuito primário típicas de reatores PWR a 292°C esse tipo de solda é imune à CST mesmo que haja uma ruptura no cladeamento da solda levando-a a um contacto direto com a água [8].

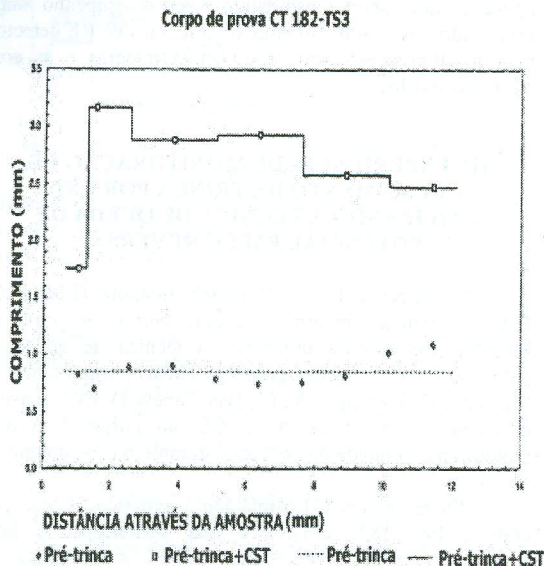


Figura 10. Exemplo de perfis de frentes de trinca para um corpo de prova soldado típico [7].

#### IV. CONCLUSÕES

Neste trabalho fez-se uma revisão bibliográfica mostrando a evolução da análise de trincas (nucleação e/ou propagação) por CST através da técnica de RE e de queda de potencial de CC aplicada para estudar apenas a propagação da trinca mas que será útil para subsidiar as experiências em desenvolvimento no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da EPUSP.

Com base nessas observações práticas serão coletados subsídios para elaborar um procedimento-padrão para esses ensaios, bem como aprender a interpretar os resultados obtidos através de comparações com os padrões da literatura, alguns dos quais mostrados neste trabalho.

Por outro lado, após a instalação do equipamento de ensaio de taxa de deformação lenta (SSRT) que está sendo adquirido pelo CDTN, Belo Horizonte-MG, poder-se-ão realizar ensaios mais completos, englobando a nucleação e a propagação da trinca e inclusive efetuarem-se

comparações entre todos os ensaios de nucleação de trincas, analisando assim sua repetibilidade e/ou consistência.

#### REFERÊNCIAS

- [1] KEARNS, J.R.; EDEN, D.A.; YAFFE, M.R.; FAHEY, J.V.; REICHERT, D.L.; SILVERMAN, D.C. **ASTM Standardization of Electrochemical Noise Measurement**. In: ELETROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT FOR CORROSION APPLICATIONS, 1996, Philadelphia. Proceedings...Philadelphia: ASTM, 1996. p.446-470 (STP 1277).
- [2] González-Rodríguez, J.G., Salinas-Bravo, V.M., García-Ochoa, E., Díaz-Sánchez, A. **Use of Electrochemical Potential Noise to Detect Initiation and Propagation of Stress Corrosion Cracks in a 17-4 PH Steel**, Corrosion Journal, v. 53, n.9, 1997.
- [3] MACDONALD, D.D.; LIU, C.; MANAHAN, M.P. **Electrochemical noise measurements on carbon and stainless steels in high subcritical and supercritical aqueous environments**. In: ELETROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT FOR CORROSION APPLICATIONS, 1996, Philadelphia. Proceedings...Philadelphia: ASTM, 1996. p.247-265 (STP1277).
- [4] COTTIS, R.A., AL-ANSARI, M.A., BAGLEY, G., PETTITI, A. **Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Studies**. In: ELETROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH VI PART 2. Hampshire: Hobbs the Printers Ltd, 1998. p. 741-754.
- [5] DAWSON, J.L. **Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?**. In: ELETROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT FOR CORROSION APPLICATIONS, 1996, Philadelphia. Proceedings...Philadelphia: ASTM, 1996. p.3-35 (STP1277).
- [6] DOHERTY, P.E.; PSAILA-DOMBROWSKI, M.J.; HARPER, S.L.; SCHNEIDER, W.G. **The Use of Electrochemical Noise Measurement in the Evaluation of Materials for Steam Generators**. In: ELETROCHEMICAL NOISE MEASUREMENT FOR CORROSION APPLICATIONS, 1996, Philadelphia. Proceedings...Philadelphia: ASTM, 1996. p.288-304 (STP1277).
- [7] EPRI, **Crack Growth of Alloy 182 Weld Metal in PWR Environments**, PWRMRP-21, 00000000001000037, EPRI, Palo Alto, CA, 2000.

[8] Li, G.F., Congleton, J. **Stress corrosion cracking of a alloy steel to stainless steel transition weld in PWR primary waters at 292°C.** Corrosion Science, v. 42, 2000, p. 1005-1021.

#### ABSTRACT

This paper aims to collect informations and to discuss the electrochemical noise measurements and the reversing dc potential drop method, applied to stress corrosion essays that can be used to evaluate the nucleation and the increase of stress corrosion cracking (SCC) in Alloy 600 and/or Alloy 182 specimens from Angra I Nuclear Power Plant. Therefore we will pretend to establish a standard procedure to essays to be realized on the new autoclave equipment on the Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo -Electrochemical and Corrosion Laboratory of the Chemical Engineering Department of Politechnical School of São Paulo University, Brazil.