



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E
ELETROQUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS
UTILIZADOS NO ACONDICIONAMENTO DE REJEITOS
RADIOATIVOS DE ALTO NÍVEL**

IVANA AIMARA CUBAKOVIC

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Prof. Dr. Arnaldo H. Paes de Andrade**

**São Paulo
2000**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E
ELETROQUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS
UTILIZADOS NO ACONDICIONAMENTO DE REJEITOS
RADIOATIVOS DE ALTO NÍVEL**

IVANA AIMARA CUBAKOVIC



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Prof. Dr. Arnaldo H. Paes de Andrade

**São Paulo
2000**

**Aos meus pais, Alice e Marijan, e às minhas tias
Bebé, Cema, Cida e Lena (*in memoriam*) e às “tias
madrinhas” Aracy (*in memoriam*) e Dirce.**

Se não houver frutos,
valeu a beleza
das flores.
Se não houver flores,
valeu a sombra
das folhas.
Se não houver folhas
valeu a intenção
da semente.

Henfil

Agradecimentos 1

- ◆ Ao IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade.
- ◆ Ao CNPq e à FAPESP, pelos auxílios concedidos.
- ◆ Ao Prof. Arnaldo, pela orientação.
- ◆ À Prof. Silvia Agostinho, pela co-orientação.
- ◆ Ao Paulinho e ao Nivaldo (IQUSP), pela confecção dos eletrodos.
- ◆ Ao Cebolinha, pelas análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV).
- ◆ Ao Glauson, Marina e Dileuza, pela ajuda na parte de microscopia óptica (MO) e ensaio de microdureza.
- ◆ Ao Luiz Galego e Marilene pela ajuda na Difração de Raios – X.
- ◆ À Marlene e a todos, que de uma forma ou de outra, tornaram possível a realização deste trabalho.

Agradecimentos 2

Em primeiríssimo lugar tenho que agradecer a **Deus**, pelos dons que Sua infinita bondade me concedeu e pelas oportunidades com as quais me agraciou com ternura.

Aos meus pais, por terem me ensinado coisas que escola alguma me daria, pela confiança, amor e dedicação.

Ao Fernando, que nunca me deixou desanimar e coloriu os meus sonhos.

Ao meu irmão, pela amizade, e por me ter dado, ao se casar, a irmã com a qual a filiação não me presenteou.

Aos meus amados sobrinhos, que me ensinam cada dia mais com suas travessuras e que me fizeram voltar a ver a vida com olhos de criança, e com isso, voltar a ser mais feliz.

Às minhas tias queridas, pelo amor, pelo carinho e por sempre terem acreditado em mim. Sem elas eu não teria chegado aonde cheguei.

Ao Prof. Arnaldo, que me permitiu caminhar sozinha e me auxiliou sempre que precisei e também pela amizade que solidificamos com o decorrer do tempo.

Tenho ainda que agradecer à **Prof. Silvia Agostinho, minha professora, minha co-orientadora, minha amiga**; ao meu amado mestre, Prof. Cecchini e ao querido Atílio. Ao Prof. Luís Filipe, por ser extremamente preocupado com a formação dos alunos e por ser humano, além de ser o “portuguesinho” do meu coração.

Aos meus amigos de infância, Paula, Magrinho, Mascarenhas, Dedé, Analu, Paulão, Anteninha, Lulubel Querida, Rubão, Zé Lelé, Robertinho, Marics, Zabararrá, Crush (*in memoriam*) por serem a minha segunda família. Por mais que o tempo passe, jamais me esquecerei de vocês...

Aos meus pais de plantão: D. Inês e “Seu” Antena, e D. Janete e “Seu” Riad, pelo amor e paciência.

Aos meus grandes irmãos Neidoca e Paulitcho, pela grande amizade e por me ajudarem a me formar!!!!!!

Aos meus mestres do Colégio de São Bento, onde fui extremamente feliz, e com os quais aprendi a viver em comunhão, a ser comedida sem ser reprimida, e a ser, simplesmente, ser. Em especial, agradeço ao meu queriiiiiiido Prof. Abrão, Prof. Freitas e D. Bernardo (*in memoriam*).

Agradeço ainda aos meus amigos, que eu adoro, Glaussinho, Wilber (Wesley), Xorxe (Jorge), Tunico, Gláucia, Izildinha, Alemão (Eliseu), Negão do meu coração, Gilberto, Luís Galego, Ronaldinho (Reinaldo). Aos gêmeos, Edson e Edilson que são especiais... Ao “outro” Edson e ao Guy, com os quais dei muitas risadas. À D. Jenê, minha mainha...

A todos do Laboratório de Eletroquímica II do IQUSP: Maurício, Lorenzo, Zé Maria, Lúcia, Ruth, Ísis e à Célia.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	01
Capítulo 1- Gerenciamento de rejeitos radioativos	
1.1- Rejeitos radioativos	03
1.2- Repositório final	07
Capítulo 2- Aços inoxidáveis	
2.1- Generalidades	09
2.2- Precipitação de carbonetos	09
2.3- Os elementos de liga e sua importância	10
2.4- Aços inoxidáveis austeníticos	12
Capítulo 3- Aços inoxidáveis e corrosão	
3.1- Corrosão	
3.1.1- Definição	14
3.1.2- Importância	15
3.1.3- Classificação	15
3.2- Aços inoxidáveis vs. Corrosão	
3.2.1- Corrosão por pites	16
3.2.2- Corrosão sob tensão	17
3.2.2.1- O processo da corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis austeníticos	18
Capítulo 4- Revisão bibliográfica	
4.1- Materiais utilizados na área nuclear	19
4.2- Materiais irradiados com íons pesados	27

Capítulo 5- Parte experimental

5.1- Materiais	31
5.2- Soluções	32
5.3- Equipamentos	33
5.4- Descrição dos métodos experimentais	
5.4.1- Análise microestrutural	
5.4.1.1- Metalografia óptica	34
5.4.1.2- Metalografia eletrônica (MEV)	34
5.4.1.3- Preparação de amostras	35
5.4.1.4- Difração de raios-X	36
5.4.2- Caracterização mecânica	
5.4.2.1- Microdureza	36
5.4.3- Caracterização eletroquímica	
5.4.3.1- Medidas potenciodinâmicas	37
5.5- Procedimentos experimentais	
5.5.1- Caracterização microestrutural	37
5.5.2- Caracterização mecânica	38
5.5.3- Caracterização eletroquímica	38

Capítulo 6- Resultados experimentais e discussão

6.1- Caracterização microestrutural	
6.1.1- Microscopia óptica	39
6.1.2- Microscopia eletrônica de varredura	43
6.1.3- Difração de raios-X	50
6.2- Caracterização mecânica	52
6.3- Caracterização eletroquímica	
6.3.1- Determinação do potencial de pite	55
6.3.2- Determinação do potencial de repassivação	64

Capítulo 7- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

7.1- Conclusões	
7.1.1- Caracterização microestrutural	73
7.1.2- Caracterização mecânica	73
7.1.3- Caracterização eletroquímica	74
7.2- Sugestões para trabalhos futuros	74
Referências bibliográficas	75
Apêndice A	78

Resumo

Neste trabalho é realizado um estudo experimental e uma revisão da literatura sobre algumas ligas metálicas utilizadas no acondicionamento de rejeitos radioativos de alto nível.

Amostras de aços inoxidáveis do tipo 304, 304L, 316 e 316L, não irradiados, foram caracterizados microestruturalmente por técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, além de difração de raios-X. Todos eles possuem estrutura austenítica e apresentam uma porcentagem muito pequena de inclusões (<1 %), provavelmente formadas por sulfetos.

Ensaio de microdureza revelam que o aço 316 L apresenta a maior dureza relativa.

Os estudos eletroquímicos consistiram de ensaios potenciostáticos anódicos e medidas de potencial de repassivação em meios aquosos naturais e água bidestilada contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto + 1 mM de peróxido. Este último meio visa simular o efeito causado pela radiólise. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) tornam-se mais positivos em meios com peróxido, sofrendo um aumento de 100 a 150 mV.

A tendência observada para os valores de E_{corr} pode também ser notada para os valores de potencial de pite (E_{pite}), porém não se pode afirmar que o aumento seja significativo, ficando, em todos os meios estudados, em torno de $(450 \pm 50) \text{ mV}$.

Na repassivação dos pites, o aço que apresenta um melhor desempenho é o aço do tipo 304L, cujos potenciais para todos os meios estudados apresenta valores de $(250 \pm 30) \text{ mV}$.

Abstract

An experimental study and a literature review on some metallic alloys used in the high level radioactive waste disposal is accomplished in this work.

Types 304, 304L, 316 and 316L stainless steels specimens, not irradiated, are microstructurally characterized by optical, scanning electron microscopy and x-ray diffraction techniques. All those techniques reveal austenitic structures presenting a very small percentage of inclusions (<1%), probably formed by sulfides.

Microhardness tests show that type 316 L steel presents the highest relative hardness.

The electrochemical studies consisted of anodic potentiodynamics tests and measurements of the repassivation potential in natural aqueous environment and bidistilled water containing $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ of chloride ions and $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ of chloride + 1mM of peroxide. This last environment try to simulate the effect caused by the radiolysis. Corrosion potential (E_{corr}) values become more positive in peroxide environment, showing an increase of 100 to 150 mV.

The observed trend for E_{corr} values can also be noticed for the pitting potential (E_{pit}) values, even so one cannot affirm that increase is significant, being around $(450 \pm 50) \text{ mV}$, in all the media studied.

The steel that presents the best performance in repassivation of the pits, is the type 304L steel, whose potentials for all studied environment present values in the range of $(250 \pm 30) \text{ mV}$.

INTRODUÇÃO

Introdução

O crescimento da população mundial e a certeza do esgotamento de fontes de energia tais como petróleo, gás natural e carvão fez com que se pensasse na obtenção de outras formas de geração de energia.

A sociedade começou então a utilizar, por exemplo, a energia solar e também a energia nuclear.

A produção de energia nucleoeleétrica é extremamente alta nos países da Europa oriental e ocidental. Na França, por exemplo, 78,2% da energia elétrica utilizada no país provém de usinas atômicas⁽¹⁾.

Todos os tipos de indústrias geram grandes quantidades de resíduos, muitos dos quais, tóxicos e perigosos. Até mesmo o “inofensivo” lixo doméstico muitas vezes pode se constituir numa ameaça.

A poluição provocada por uma indústria japonesa, na baía de Minamata^(2,3), que jogou mercúrio no mar, contaminou o ecossistema marinho e a população, provocando danos irreversíveis em muitos dos casos.

A indústria nuclear também gera seus resíduos e esses resíduos têm o agravante de serem radioativos.

Os rejeitos perdem a radioatividade com o passar do tempo e os órgãos de controle exigem que esses lixos sejam tratados, embalados e armazenados de tal forma que fiquem isolados da biosfera até não oferecerem mais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Quanto aos radionuclídeos de meia-vida curta não há grandes dificuldades em garantir a segurança da população e do meio ambiente, pois rapidamente tornam-se efluentes inócuos.

Já os rejeitos de meia-vida longa a garantia de isolamentos totalmente seguros fica mais complicada. A proposta dos cientistas envolvidos com este problema é que os rejeitos de alta atividade sejam colocados dentro de “containers” em cavernas seladas, dentro de maciços rochosos, a uma profundidade de aproximadamente 800 a 1000 metros.

Esses sítios geológicos têm que se localizar em regiões bem secas nas quais a tendência a sofrerem abalos sísmicos seja próxima de zero.

Como os rejeitos serão embalados, antes de suas colocações nas cavernas, a pesquisa com materiais já existentes e o fabrico de novos outros tem se tornado muito intensa e importante para se garantir a integridade dos “containers” que servirão para esse fim.

Os aços inoxidáveis têm sido amplamente sugeridos como candidatos a invólucros de resíduos radioativos de alta atividade por possuírem boa resistência à corrosão e boas características mecânicas.

Este trabalho tem como objetivos:

- revisão bibliográfica detalhada das ligas que têm sido estudadas, quanto a seus comportamentos em relação a diversos tipos de corrosão, em meio de radiação ou não;
- caracterização microestrutural de aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304, 304L, 316 e 316L por meio de microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X;
- caracterização mecânica utilizando microdurômetro;
- comparar, através de estudos eletroquímicos a resistência à corrosão por pites desses materiais em amostras de águas naturais provenientes de um poço artesiano de São José do Rio Preto, localizado no complexo aquífero Botucatu-Pirambóia (SP), além de diferentes fontes naturalmente radioativas situadas na região de Serra-Negra, no complexo aquífero Amparo-Socorro (SP).

A essas águas foram adicionados íons cloreto e peróxido. Este último visa simular o meio gerado pela radiólise.

CAPÍTULO 1

1. Gerenciamento de rejeitos radioativos

1.1- Rejeitos radioativos

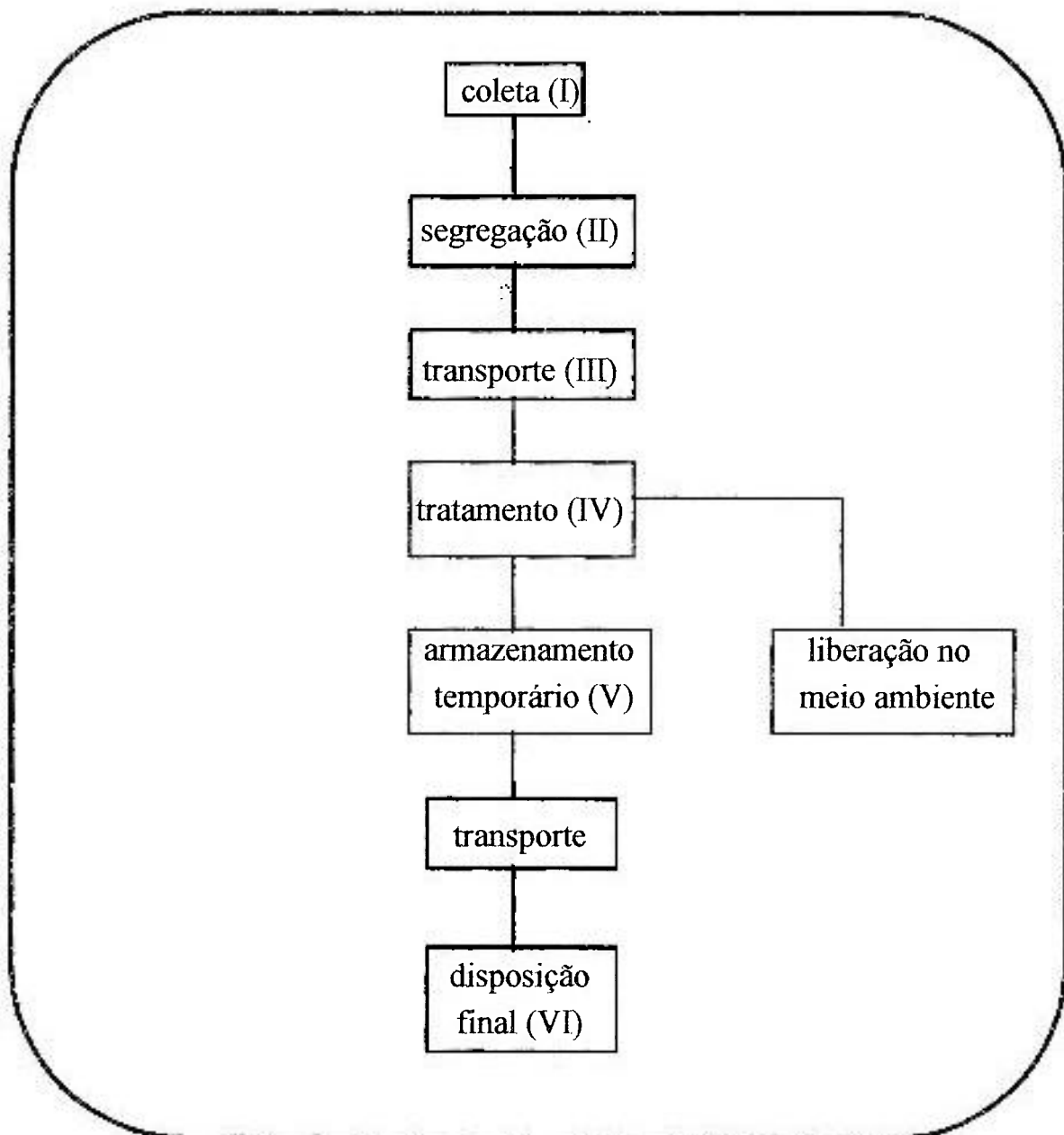
É sabido que a importância dos bens de consumo produzidos pela indústria nuclear cresce a cada dia. Como em qualquer outro tipo de indústria, serão gerados resíduos ou rejeitos, porém, neste caso, os resíduos são radioativos. São considerados rejeitos radioativos os materiais que não têm mais utilidade para o homem ou aqueles que aparecem como subproduto da produção de alguns bens e que contêm substâncias radioativas⁽⁴⁾.

Algumas aplicações da radiação que são utilizados pela sociedade são: controle da espessura de papel alumínio e filme de PVC, esterilização de materiais cirúrgicos, conservação de alimentos, controle de pestes e inibição de brotamento, baterias para marca-passos, mostradores e avisos luminosos, controladores de fluxo, medidores de nível e vários outros instrumentos industriais⁽⁵⁾. Em vários países da Europa central e oriental os elementos radioativos são utilizados em hospitais para diagnóstico de várias doenças, no tratamento clínico e na investigação biológica⁽⁶⁾.

Os rejeitos radioativos possuem diferentes propriedades físicas e químicas e podem ser divididos em três categorias. A saber⁽⁶⁾:

- baixa atividade: são os rejeitos que contêm baixas concentrações de elementos radioativos. Como emitem pouca radiação são manipulados adotando simples medidas de proteção, como o uso de luvas de borracha. Estes rejeitos provêm de centrais nucleares e outras instalações nucleares, assim como de centros de pesquisa, hospitais e indústrias que utilizam radiação e materiais radioativos, entre eles, toalhas de papel, seringas usadas, luvas de borracha e filtros de purificação do ar;
- média atividade: contêm concentrações mais altas de elementos radioativos que os rejeitos de baixa atividade. Necessitam blindagem, em geral cimento, e dispositivos de manipulação à distância para proteger as pessoas contra a radiação que emitem;
- alta atividade: têm a concentração dos elementos radioativos mais alta. A intensidade da radiação que emitem é tão alta que se mantêm fisicamente ativados durante muitas décadas até que se desintegre totalmente sua

radioatividade. Estes rejeitos, que requerem refrigeração, blindagem pesada e dispositivos de manipulação à distância, provêm das usinas de reprocessamento e são os restos derivados do combustível nuclear gasto (CNG) nas centrais nucleares. Em princípio são armazenados na forma líquida e posteriormente vitrificados e se incorporam em blocos de vidro duros e estáveis. O CNG, não reprocessado, é um rejeito de alta atividade. As fontes de radiação gastas, de alta atividade, também podem ser incluídos nesta categoria. O gerenciamento dos rejeitos radioativos segue o seguinte fluxograma⁽⁵⁾:



A figura 1.1 apresenta esquematicamente o ciclo do material nuclear.

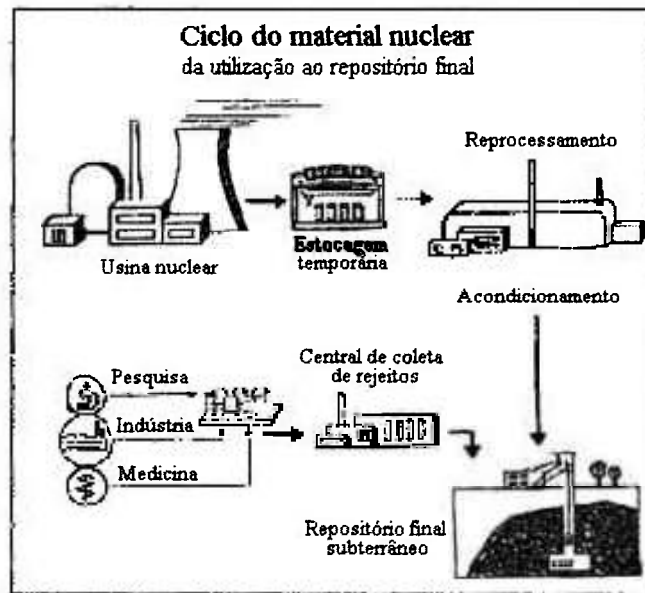


Figura 1.1: Esquema do ciclo do material nuclear⁽⁷⁾.

(I) **Coleta:** colocação dos rejeitos em recipientes adequados, separados dos resíduos comuns e feita por quem gera os rejeitos, no local onde são gerados.

(II) **Segregação:** significa a separação física de cada tipo de rejeito no momento da coleta, de modo a facilitar e permitir o tratamento posterior. É feita de acordo com a natureza física, química e radiológica dos materiais presentes no rejeito e reflete também a infra-estrutura de tratamento existente na instituição.

De modo a orientar a segregação, se estabelece, uma classificação para os diferentes tipos de rejeitos. As classificações mais comuns são:

- rejeitos sólidos - compactáveis ou não, incineráveis ou não, biológicos, fontes seladas;
- rejeitos líquidos - orgânicos, inorgânicos, ácidos, alcalinos, inflamáveis ou não.

Pela sua natureza radiológica podem ser segregados em rejeitos de baixa, média ou alta atividade.

(III) **Transporte para a área de tratamento:** é a transferência dos rejeitos dos locais de origem para a instalação de tratamento.

(IV) **Tratamento:** é o processamento físico e químico dos rejeitos para adequá-los a uma forma de destinação final.

(V) **Armazenamento:** é a guarda temporária dos rejeitos já tratados na própria instalação até sua destinação final. A figura 1.2 mostra um repositório do tipo “piscina” e a figura 1.3 um repositório do tipo “silo”, ambos utilizados para armazenamento temporário de rejeitos.

(VI) **Disposição final:** é a colocação dos rejeitos no meio ambiente de forma controlada, não recuperável e definitiva.

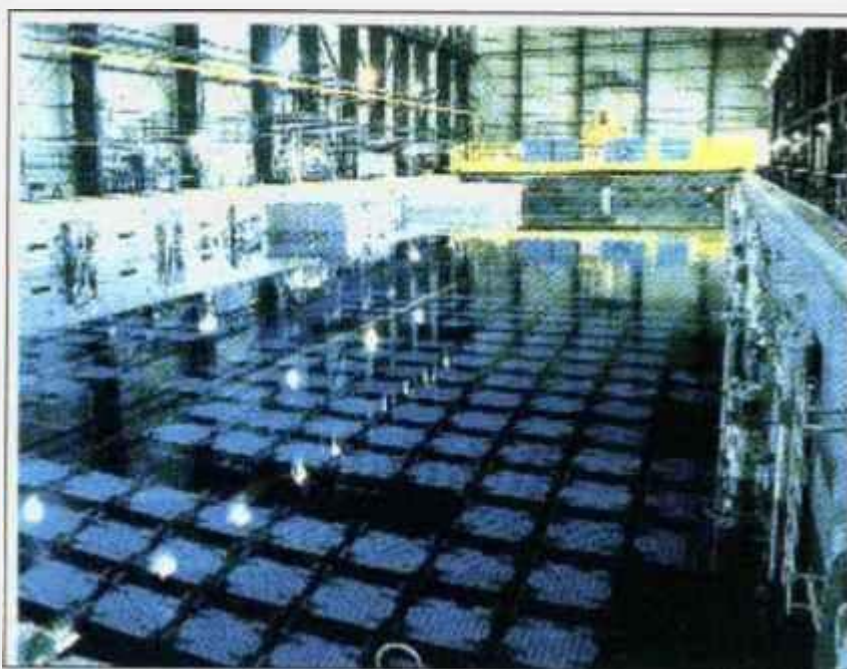


Figura 1.2: Fotografia de um repositório temporário para rejeitos radioativos do tipo “piscina”⁽⁷⁾.



Figura 1.3: Fotografias de repositórios temporário para rejeitos radioativos do tipo “silo”⁽⁸⁾.

1.2- Repositório final

Uma preocupação latente dos vários países que se utilizam da energia nucleoeletrica é justamente em relação à disposição final dos rejeitos radioativos produzidos. Este tema envolve tanto a parte política com investimentos em pesquisa etc., bem como a população de uma Nação, que teme e rejeita possuir como vizinho um depósito permanente de lixo radioativo de alto nível⁽⁹⁾. Nesse sentido, há vários projetos que analisam as propriedades geológicas e hidrológicas de lugares que, supostamente, num futuro não tão próximo, servirão de repositório para o lixo atômico^(10,11,12).

Pensa-se em escavar túneis em rochas (fig. 1.4) e dentre os tipos de rochas estudados, as que melhor se saem, agindo como barreiras naturais à radiação são: basaltos, granitos, xistos e as rochas calcáreas⁽¹³⁾.

Porém, como mencionado, este é um tema que gera muita polêmica. O proposto repositório de Yucca Mountain, Nevada, EUA, tem um futuro incerto^(14, 15). Como a necessidade futura para a acomodação dos rejeitos é iminente, há muita pesquisa na área de ciência dos materiais que deve avaliar nessas barreiras para rejeitos a suscetibilidade à corrosão generalizada, por pites, sob tensão fraturante entre outras. Adicionalmente, tem-se que entender a interação da radiação γ proveniente do rejeito com a química do meio ambiente que rodeia os repositórios.

Portanto, as pesquisas e o desenvolvimento na área de ciência dos materiais são de suma importância, principalmente quando se trata de materiais utilizados na indústria nuclear, pois falar em indústria nuclear é falar em radiação.

Assim, uma liga metálica cujo destino seja conter material radioativo, deve desempenhar seu papel por períodos de tempo extremamente extensos, salvaguardando o homem e o meio ambiente dos eventuais danos que possam ser causados pelo lixo atômico.

Os materiais utilizados que melhores propriedades apresentam, face a todas exigências requeridas no gerenciamento dos rejeitos são: vidros, materiais cerâmicos, concretos, aços carbono e inoxidáveis, além de outros de menor importância⁽¹⁶⁾.

Neste trabalho será dada maior ênfase aos aços inoxidáveis austeníticos por serem uma das principais ligas candidatas a “containers” de rejeitos radioativos de alto nível.

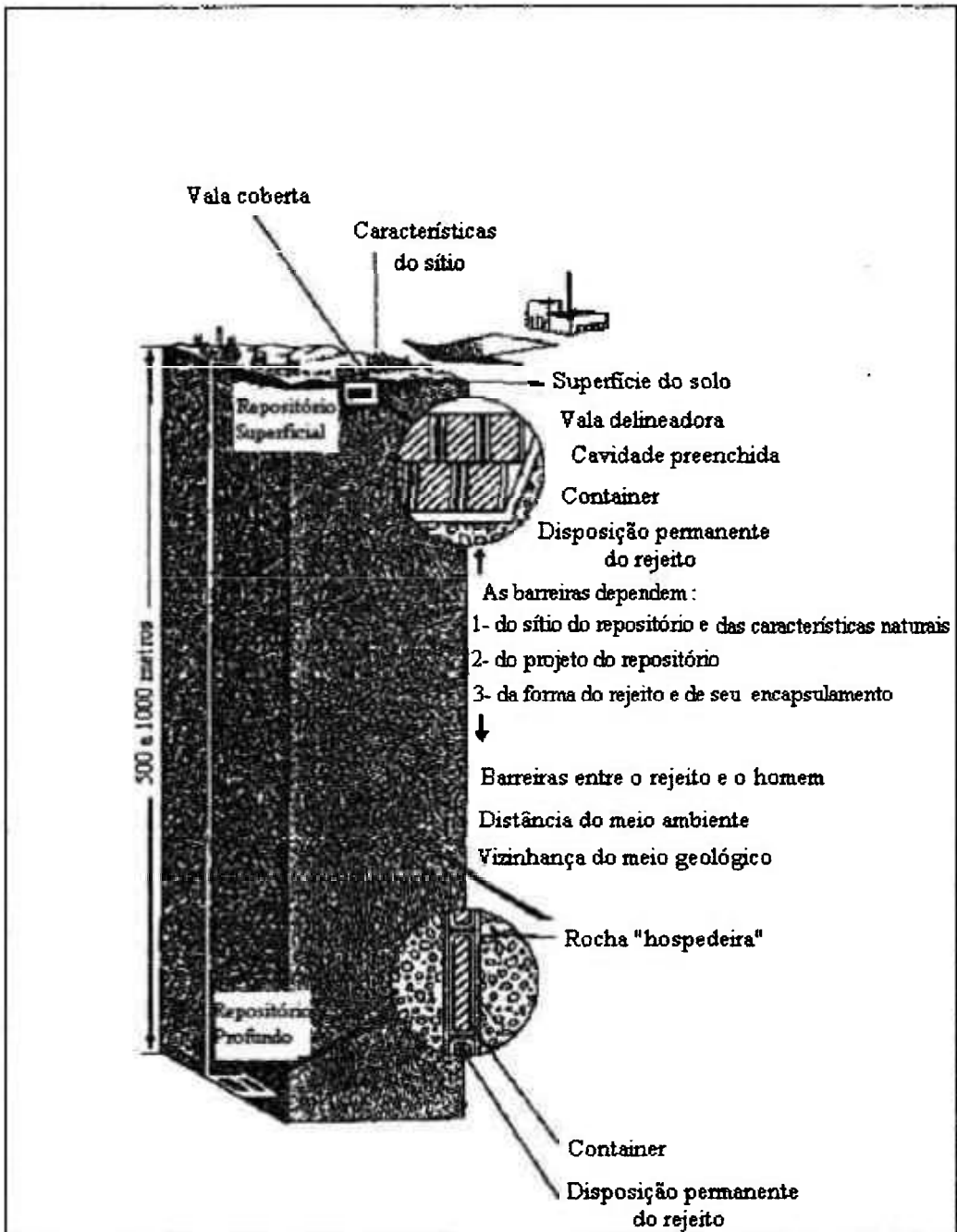


Figura 1.4: Esquema de um repositório permanente para rejeitos radioativos de alto nível⁽⁷⁾.

CAPÍTULO 2

2. Aços inoxidáveis

2.1- Generalidades

Os aços inoxidáveis têm grande aplicação na indústria convencional e também na área nuclear. Dependendo da estrutura predominante podem ser classificados em martensíticos, ferríticos e austeníticos.

São ligas que contêm predominantemente Fe e uma porcentagem de Cr não inferior a 10%⁽¹⁷⁾. Estes aços são de grande interesse para a engenharia, em função de sua elevada resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas a altas temperaturas e tenacidade (dos inoxidáveis austeníticos).

Entretanto, nenhum material é completamente inoxidável e muita atenção deve ser dada à correta seleção do material para aplicações em meios corrosivos. A opção por um ou outro tipo de aço depende do meio a que será submetido.

A resistência à corrosão de ligas à base de Fe/Cr está associada ao fenômeno de passivação⁽¹⁸⁾, isto é, a formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, cromo e de outros elementos de liga) e a dissolução desta camada no meio corrosivo controlarão a resistência à corrosão (perda de massa / área / unidade de tempo) do material, no meio em questão.

As principais composições de aços inoxidáveis (por exemplo: 12%Cr, 18% Cr + 8% Ni etc.) foram desenvolvidas acidentalmente, há cerca de 80 anos⁽¹⁹⁾. A partir destas composições, foram estudados os efeitos de diversos elementos de liga intersticiais, como C e N ou substitucionais.

2.2- Precipitação de carbonetos

Todos os aços inoxidáveis têm em comum um alto teor de Cr e a afinidade do C pelo Cr implica na precipitação de Cr_xC_y , podendo esta ocorrer nos contornos de grão e nas discordâncias⁽²⁰⁾. O tipo mais comum de carboneto é o $Cr_{23}C_6$. Para conferir certas propriedades ao aço (resistência à corrosão, características mecânicas) freqüentemente é usada a adição de outros elementos que tenham grande afinidade pelo C, na intenção de diminuir a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, que deixa o aço sensível à corrosão intergranular. Os metais usados são elementos de transição dos grupos IV-B e V-B da tabela periódica, tais como Ti, Nb ou Zr; a presença destes elementos

levam à formação de carbonetos, nitretos ou carbo-nitretos do tipo MX, de estrutura CFC.

2.3- Os elementos de liga e sua importância⁽²¹⁾

Os principais efeitos dos elementos de liga adicionados aos aços, em geral, são:

- **Cromo-** aumenta a resistência à oxidação, além de elevar moderadamente a dureza das ligas metálicas;
- **Níquel-** Aumenta ligeiramente a dureza e estabiliza a estrutura austenítica, como mostra a figura 2.1;
- **Molibdênio-** eleva a dureza a quente e as resistências à corrosão e mecânica;
- **Vanádio-** pequenas adições de vanádio ao aço, previnem a sensitização, que ocorre com a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e aumenta a endurecibilidade do aço;
- **Tungstênio-** em pequenos teores aumenta a dureza;
- **Cobalto-** diminui a resistência mecânica;
- **Cobre-** Aumenta a resistência à corrosão atmosférica do aço-carbono;
- **Zircônio-** forma compostos com oxigênio e enxofre, tornando-os inertes no aço, além de apresentar os mesmos efeitos que o vanádio;
- **Selênio e chumbo** - facilitam a usinabilidade do aço;
- **Nióbio-** evita a sensitização.

Existem outros elementos cuja introdução no aço é decorrente do processo de fabricação. São considerados impurezas e dentre eles podemos citar:

- **Fósforo-** embora o fósforo apresente algumas vantagens, como o aumento da resistência ao desgaste e à corrosão, melhorias na usinabilidade dos aços de corte rápido e aumento na resistência mecânica, seus aspectos prejudiciais nos aços predominam, como ocasionar fragilização a frio, significando baixa resistência ao choque e baixa tenacidade;
- **Enxofre-** a formação do FeS torna os aços frágeis durante os trabalhos à quente;
- **Silício-** é utilizado como desoxidante e aumenta a resistência da ferrita;

- **Manganês**- é utilizado para controlar os efeitos negativos do enxofre, formando inclusões de MnS;
- **Alumínio**- através do nitreto de alumínio, permite o controle do tamanho do grão, porém é necessário um controle rigoroso em sua dosagem, uma vez que o excesso de nitreto pode fragilizar o aço;
- **Estanho**- sua presença se deve a chapas soldadas ou estanhadas. Seus efeitos prejudiciais são análogos ao do fósforo;
- **Hidrogênio**- causa fragilização do aço;
- **Oxigênio**- o oxigênio tem elevada solubilidade no aço líquido e baixíssima solubilidade no aço sólido. Esta diferença de solubilidade pode conduzir à precipitação de diferentes óxidos durante a solidificação;
- **Nitrogênio**- forma nitretos quando combinados com Al, V e Cr, conferindo ao aço uma elevada dureza e grande resistência ao desgaste.

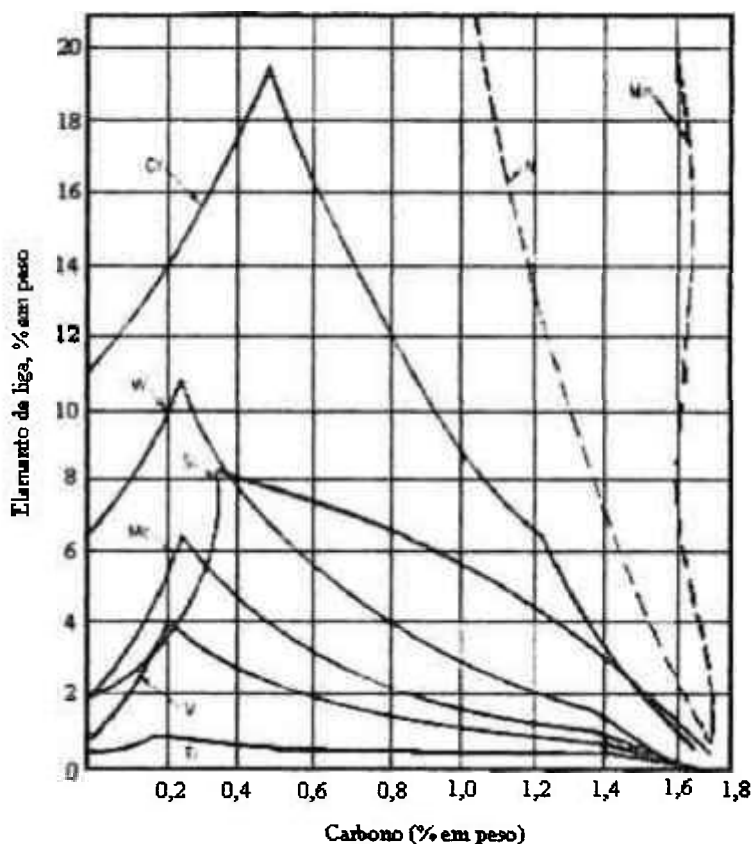


Figura 2.1: Limites do campo austenítico a 1150° C, a temperatura onde ocorre a solubilidade máxima do carbono na austenita, para vários elementos de liga. Abaixo da curva se encontra o campo austenítico⁽¹⁸⁾

2.4- Aços inoxidáveis austeníticos

Como já citado, para fins de classificação e discussão de propriedades, os aços inoxidáveis são agrupados em três classes: martensíticos, ferríticos e austeníticos.

A estrutura cúbica de face centrada (CFC) do ferro é denominada austenita ou ferro γ . É a forma estável do ferro puro entre 910 e 1400°C.

Os aços inoxidáveis austeníticos^(22,23) contêm na sua matriz uma porcentagem de Cr mínima de 16%, de Ni mínima de 8% e teor de C variando entre 0,02 e 0,15%. Algumas de suas características é que não são ferromagnéticos, possuem baixo limite de escoamento em relação aos martensíticos e apresentam alta ductilidade o que explica em parte o seu vasto uso. A alta estabilidade dos graus austeníticos em uma grande faixa de temperatura torna possível seu emprego em situações criogênicas e em trocadores de calor.

A estrutura das ligas Fe-Cr-Ni a altas temperaturas depende essencialmente da quantidade relativa de Cr, que estabiliza a ferrita (δ ou α , conforme a temperatura), e Ni, que estabiliza a austenita e aumenta a região γ .

Em altas temperaturas, as ligas Fe-Cr-Ni podem dissolver uma certa quantidade de C, que é um estabilizador γ extremamente poderoso, tal como o N.

A solubilidade decresce com o abaixamento da temperatura, e parte do C precipita lentamente na forma de carbeto ricos em Cr. Para evitar essa precipitação os aços inoxidáveis austeníticos são submetidos a um tratamento de solubilização, que envolve aquecimento até 1000-1150°C, seguido de resfriamento rápido. A austenita formada a alta temperatura é conservada na temperatura ambiente, embora seja termodinamicamente instável. O Ti e Nb são estabilizadores de ferrita intrínsecos e também se unem aos elementos C e N (fortes estabilizadores γ , como já mencionado) na forma de carbonetos e nitretos.

Os aços inoxidáveis austeníticos são extensamente usados em indústrias químicas, petroquímicas, indústrias farmacêutica e alimentícia, e na área nuclear é muito usado o tipo 304, que serve como contenção primária. São os chamados "multi-element-bottle" (figura 2.2), no transporte do combustível nuclear gasto. Servem também como contenção de rejeitos sólidos e líquidos⁽²⁴⁾.

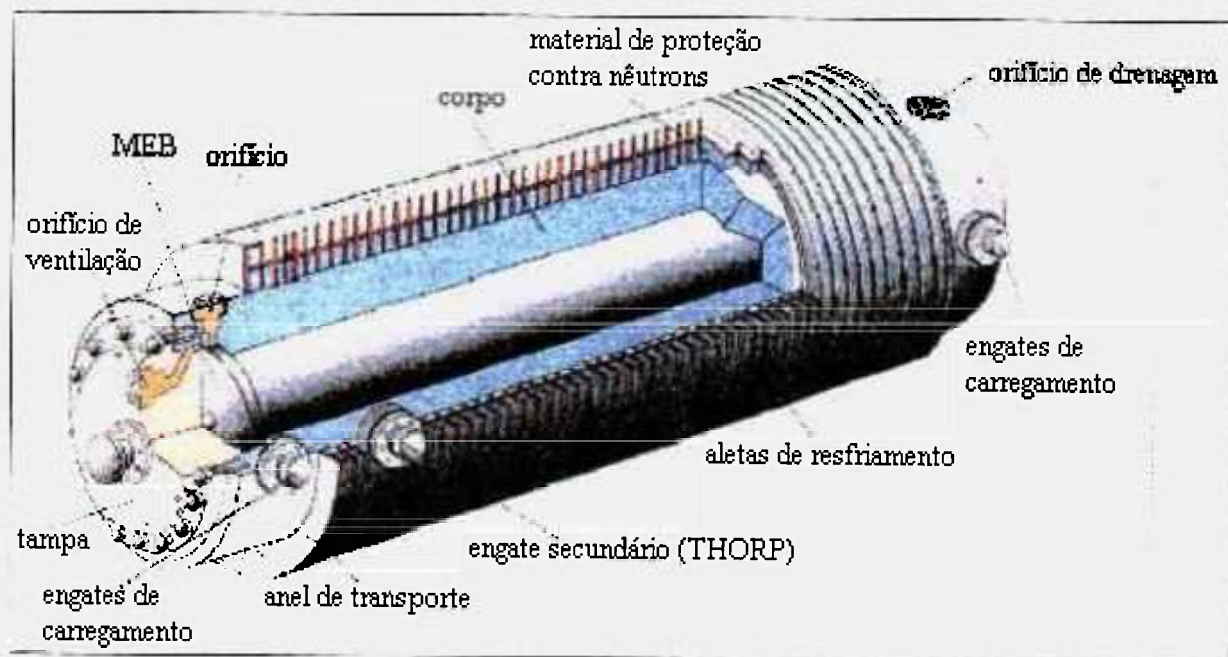


Figura 2.2: Desenho esquemático de um “multi-element-bottle”⁽²⁴⁾.

CAPÍTULO 3

3. Aços inoxidáveis e corrosão

3.1- Corrosão

3.1.1- Definição^(17,25,29)

A corrosão tem sido definida de várias maneiras. Uma das definições mais atuais, que conceitua a corrosão de maneira mais ampla, englobando outros materiais além dos metálicos, é a seguinte: “a corrosão é a destruição ou inutilização para o uso de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”.

Esta definição passa a idéia de que sempre que ocorre a corrosão, o material fica inutilizado. No caso dos materiais não-metálicos, este conceito é quase sempre verdadeiro, porém, não é um conceito genérico para os materiais metálicos.

Uma melhor definição será obtida, substituindo-se o conceito de destruição por transformação. Assim: “a corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”.

Nesta definição estão incluídos, apenas os casos em que houver uma transformação do material devido à interação química ou eletroquímica do sistema material/meio.

O presente trabalho vai ser restringido apenas aos materiais metálicos, portanto será definido corrosão metálica como sendo: “a transformação de um metal em um íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra”.



Podemos ver que a corrosão metálica é uma reação que envolve energia. Esta reação será espontânea se o sistema metal/meio perder energia. Se a variação de energia for positiva será necessário fornecer energia ao sistema metal/meio para que esta ocorra. Um exemplo disso é o processo de eletrodeposição.

3.1.2- Importância

O estudo da corrosão dos metais tem importância fundamental, seja para aprimorar os processos que utilizam os benefícios da corrosão (eletro-refino, proteção catódica etc.), seja para minimizar seus efeitos prejudiciais.

Como processo destrutivo a corrosão causa danos em quase todos os setores da atividade humana. A corrosão pode ser apenas de ordem econômica, como é o caso de um eletrodoméstico, por exemplo. Em outros casos, a corrosão poderá ocasionar graves acidentes com sérias conseqüências, tanto para a preservação da natureza, quanto do homem, como por exemplo, a perfuração de tubulação de condução de gases combustíveis, podendo causar incêndios ou contaminação.

3.1.3- Classificação

A corrosão pode, de um modo geral, ser classificada como corrosão seca ou úmida. A corrosão úmida ocorre apenas na presença de líquido, incluindo todos os casos em que se têm soluções aquosas.

A corrosão seca é associada a altas temperaturas ou envolve reações metal/gás.

Vale lembrar que a corrosão de um metal é conseqüência de uma reação de oxidação, visto que o átomo metálico perde elétrons transformando-se, conseqüentemente, em íon positivo. Para que isto ocorra é necessário que no meio exista uma espécie (ou espécies) receptora(s) de elétrons. Portanto, a corrosão ocorre via reações de oxi-redução.

A grande maioria dos casos de corrosão via oxi-redução é do tipo eletroquímico, podendo ser citada a corrosão dos metais em soluções aquosas, oxidação a altas temperaturas com formação de filmes de óxidos e alguns casos de corrosão em solventes orgânicos.

A corrosão eletroquímica pode ser de vários tipos, podendo-se citar alguns deles:

- generalizada;
- galvânica;
- em frestas;
- **por pites;**
- intergranular;
- **sob tensão.**

3.2- Corrosão em aços inoxidáveis

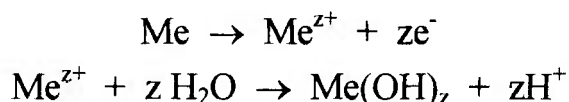
Neste trabalho será dada maior ênfase à corrosão por pites e, na revisão bibliográfica, também à corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos.

3.2.1- Corrosão por pites⁽²⁶⁾

É uma forma de corrosão localizada agressiva, que resulta em pequenas cavidades ou perfurações. A perda de massa do material é pouco mensurável.

Na camada passiva, que se forma na superfície do metal, podem existir algumas falhas, ou então, pode acontecer a quebra dessa película o que deixa o material exposto ao meio.

Há então a oxidação dos elementos de liga que são, na sua maioria, metais de transição, que sofrem hidrólise facilmente, segundo o mecanismo:



O causador da corrosão por pites é geralmente o íon cloreto, muito agressivo, muito comum e de grande mobilidade.

Por ser muito móvel o Cl^- é facilmente atraído pelas cargas positivas formadas nas áreas de pite, na base da cavidade (vide figura 3.1). O HCl é formado nesta base e por também ser extremamente agressivo acelera a corrosão nessa área.

O pite ocorre tanto em soluções ácidas como em alcalinas (em todos os valores de pH), porém é mais crítica em soluções ácidas ($\text{pH} < 7$) sendo menos provável de ocorrer num pH alto. Temperaturas elevadas aumentam o perigo da corrosão e aceleram o ataque. A corrosão é mais severa em soluções com falta de oxigênio.

Outro grande problema do pite é que é um dos precursores da corrosão sob tensão, como veremos no próximo item.

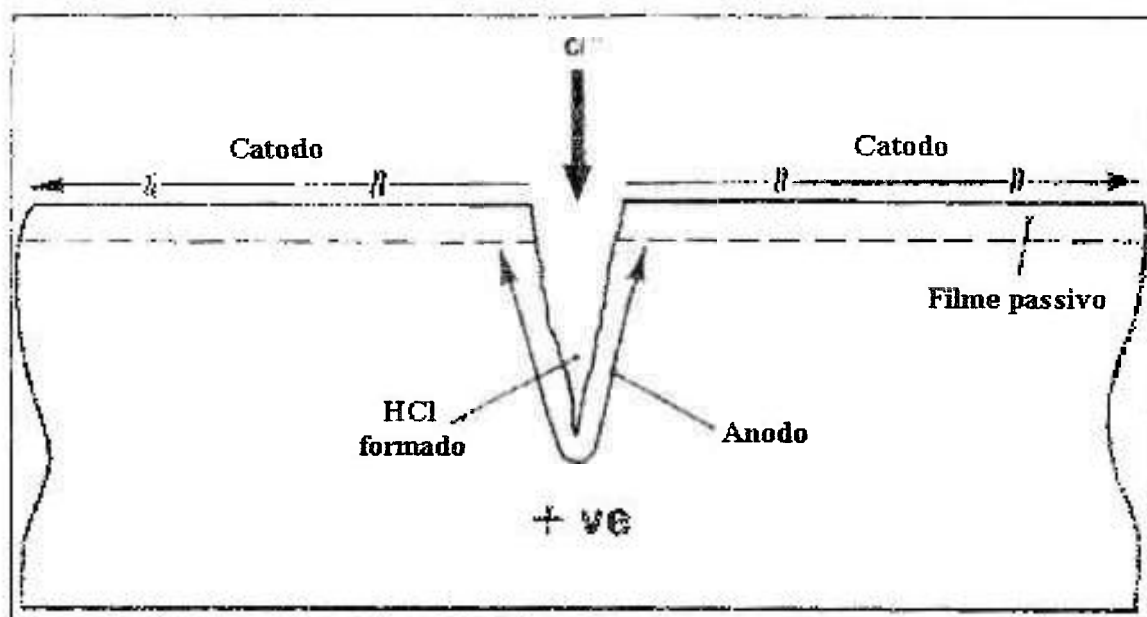


Figura 3.1: Ilustração esquemática da corrosão por pites causada por íon cloreto⁽²⁶⁾.

3.2.2- Corrosão sob tensão⁽²⁶⁾

Freqüentemente os aços inoxidáveis não são considerados adequados para o uso, devido ao receio da corrosão sob tensão.

Três fatores estão correlacionados com a ocorrência deste tipo de corrosão, a saber:

- **Tensão de tração**- aplicada ou residual. Quanto maior a pressão, mais perigoso. A corrosão sob tensão não vai ocorrer sob condições de compressão;
- **Temperatura**- altas temperaturas aumentam o risco de corrosão sob tensão, que raramente ocorre abaixo de 60°C;
- **Íon indesejável**- geralmente, a presença de um haleto, dos quais o Cl⁻ é o mais comum. Hidróxidos podem causar a corrosão sob tensão sob altas temperaturas e alta concentração.

3.2.2.1- O processo da corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis austeníticos

Embora a corrosão sob tensão possa ser induzida por testes laboratoriais altamente agressivos em todos os aços inoxidáveis, na prática, isto é limitado para uma estrutura cristalina austenítica.

O início da corrosão sob tensão é equivalente à corrosão por pites (fig. 3.2). Uma vez formado um pite, a tensão se concentra na base do mesmo. Quanto menor o diâmetro do pite, maior o fator de concentração de tensão.

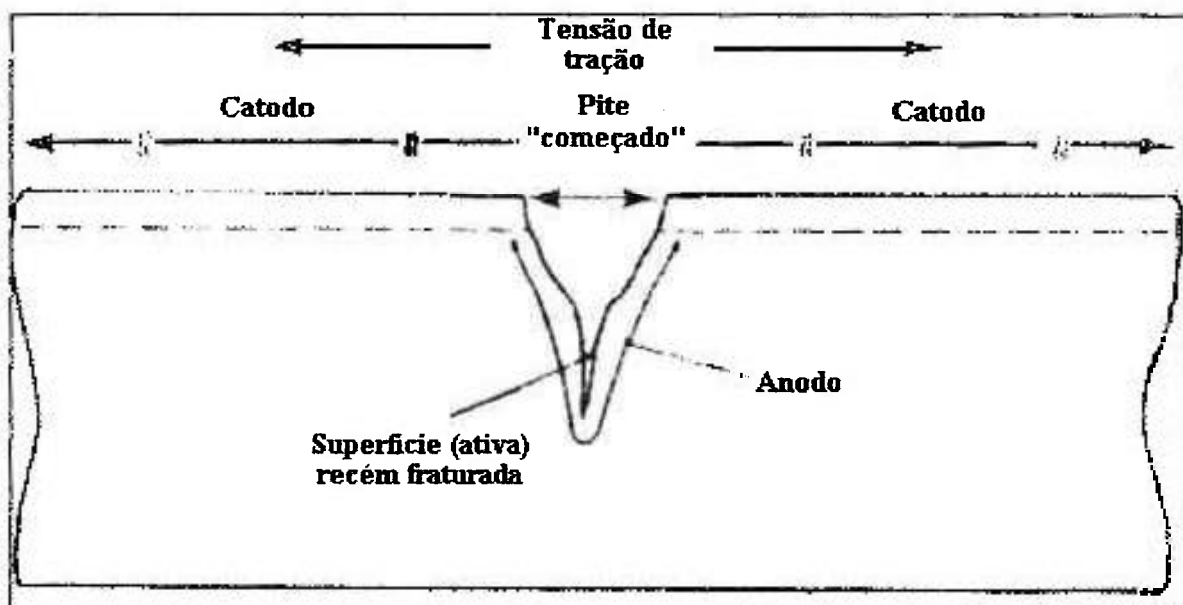


Figura 3.2: Ilustração esquemática da corrosão sob tensão em um aço inoxidável austenítico⁽²⁶⁾.

Isto causa uma ruptura mecânica do metal na base do pite, reconcentração de tensão e além disso, falha mecânica.

A fase inicial da corrosão sob tensão pode levar um tempo considerável, mas uma vez iniciada existe uma rápida propagação de trinca transgranular que resulta em falha final.

CAPÍTULO 4

4. Revisão bibliográfica

4.1- Materiais utilizados na área nuclear

Neste item serão apresentados trabalhos que tratam de ligas metálicas candidatas a “containers” de rejeitos radioativos de alto nível quanto a seus comportamentos em relação à corrosão, em atmosfera de radiação γ , ou não.

Estudos têm sido feitos com vários materiais para se ter idéia dos efeitos da radiação γ na corrosão aquosa dos mesmos no provável repositório de Yucca Mountain.

Glass e colaboradores⁽²⁷⁾ estudaram os efeitos da radiação γ na corrosão aquosa dos aços 304L e 316L em um virtual repositório situado em formações geológicas de rochas sedimentares.

A interação da radiação γ com soluções aquosas produz muitas espécies moleculares, radicais e íons, incluindo $H\cdot$, $\cdot OH$, H_3O^+ , OH^- , H_2 , H_2O_2 , O_2^- , O_2 e HO_2 . Espécies como H_2O_2 , O_2^- , O_2 e HO_2 aumentam a natureza oxidante do ambiente e deslocam os potenciais de corrosão dos aços inoxidáveis 304L e 316L a valores mais positivos, ficando em torno de 150 - 250 mV. Além das medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), os autores levantaram curvas de polarização anódica sob radiação γ . Os resultados obtidos através dessas curvas mostram que os potenciais de pite (E_{pite}) não são essencialmente alterados pela irradiação γ . A diferença $E_{pite}-E_{corr}$ das soluções irradiadas diminuiu substancialmente com respeito ao valor obtido sem irradiação. Portanto, pode-se dizer que a resistência à corrosão por pite diminuiu.

A solução de trabalho foi preparada simulando a água encontrada no manancial próximo a Yucca Mountain.

Na preparação da solução, a concentração de cloreto foi aumentada cerca de 100 vezes ($[Cl^-] = 650 \text{ ppm} = 0,018 \text{ mol. L}^{-1}$), para se ter um ambiente mais agressivo ao pite, já que esse ânion é extremamente nocivo a esse tipo de corrosão localizada.

Em um outro trabalho semelhante⁽²⁸⁾, feito com o aço inoxidável 304L também se verificou o efeito da radiação no potencial de eletrodo e na corrosão localizada desta liga. Os experimentos foram conduzidos em solução aquosa

com 300 ppm de Cl⁻ em sistemas abertos com Ar (argônio) ou Ar-20% O₂. A taxa de dose de irradiação foi de 2 mSv.h⁻¹. Nestes sistemas houve um aumento de 200 a 300 mV no potencial de equilíbrio do metal. O aumento é devido, em parte, por causa da despolarização catódica 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.

Foi verificado, por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura que a radiação não afeta a morfologia dos pites.

O cobre e suas ligas estão sendo muito investigados e são sérios candidatos, juntamente com os aços inoxidáveis 304L e 316L, a “containers” de rejeitos radioativos de alta atividade.

A corrosão sob tensão fraturante (CSTF) é uma das mais comuns e perigosas formas de corrosão⁽²⁹⁾ e portanto uma das que mais preocupa pesquisadores ligados à área de materiais nucleares.

Maiya *et alli*⁽³⁰⁾ pesquisaram seis materiais candidatos a “containers”, dentre eles os aços já citados, Cu (99,95%), Incoloy 825, Cu-30% Ni e Cu - 7% Al.

Os materiais citados também estão sendo selecionados para serem usados no proposto repositório de Yucca Mountain, Nevada. A suscetibilidade à CSTF de cada uma das ligas foi investigada por ensaios com taxas de deformação lenta (“slow strain rate tests - SSRT”) em água, simulando aquela proveniente do manancial J-13 do sítio de Yucca Mountain.

As amostras foram expostas ao ambiente aquoso em uma temperatura de 93°C e a uma taxa de deformação de 10⁻⁷ e 10⁻⁸s⁻¹ sob condições de trincamento e de não-trincamento.

Sob as severas condições dos testes empregados e com base nas taxas de deformação, tem-se a relação dos materiais em ordem crescente de resistência à fratura, como se segue:

$$304L < 316L < \text{liga 825} \approx \text{Cu-30\% Ni} < \text{Cu} < \text{Cu - 7\% Al}$$

Sridhar e Crignolino⁽³¹⁾ investigaram os efeitos do meio na corrosão localizada do cobre (livre de oxigênio como elemento de liga) e da liga Cu-30% Ni.

Foram estudados os efeitos do HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} que estão presentes em água subterrânea, perto do sítio de Yucca Mountain . A corrosão localizada foi observada em baixas temperaturas, em meios que envolviam combinações com altas concentrações de HCO_3^- , Cl^- ou SO_4^{2-} .

Observou-se corrosão generalizada em baixas concentrações de HCO_3^- (< 2000 ppm), especialmente quando as concentrações de Cl^- ou SO_4^{2-} eram altas. Um comportamento passivo, sem corrosão localizada foi observado em alta concentração de HCO_3^- a temperaturas maiores que 80°C , não respondendo dessa forma para concentrações de Cl^- e SO_4^{2-} . A corrosão em ligas de cobre demonstrou ser bem mais superficial que nos aços inoxidáveis e em ligas à base de níquel - que foram estudados em outros trabalhos, nessas mesmas condições - e tendiam a ampliar-se com o tempo sob condições potencioestáticas.

O Cu (99.95%) apresentou uma maior tendência à corrosão localizada que a liga Cu-30% Ni.

Em soluções contendo 1000 ppm de Cl^- e 1000 ppm de SO_4^{2-} , a 60°C , foi observada corrosão uniforme na liga Cu-30% Ni até uma concentração de HCO_3^- de 122 ppm. Acima dessa concentração de bicarbonato observou-se corrosão localizada. O E_{pite} aumentou com a concentração de HCO_3^- enquanto o potencial de repassivação (E_{rp}) foi fracamente afetado.

Macdonald e Macdonald⁽³²⁾ desenvolveram um modelo de potencial misto de camada fina para a corrosão em “canisters” de rejeitos radioativos de alto nível e as ligas usadas no estudo foram os aços 304L, 316L, liga 825, Cu, Cu-30%Ni, Cu-7%Al.

O modelo descrito é para o cálculo dos potenciais de redução e de corrosão e assume que a superfície do “container” é coberta por uma fina camada de líquido (H_2O , irradiada por fótons γ provenientes do decaimento dos radionuclídeos do rejeito).

O modelo prevê que:

- o E_{red} aumentará aproximadamente 100 mV durante os 1000 anos de estocagem inicial;

- o E_{corr} para as ligas também aumentará cerca de 100 a 200 mV no mesmo período, dependendo da variação da corrente passiva com o tempo;
- os potenciais de redução e corrosão calculados são muito dependentes dos parâmetros cinéticos da maioria das reações de transferência de cargas e das reações de corrosão que ocorrem na interface;
- as variações nos potenciais de redução e corrosão com o tempo são determinados pelos efeitos da diminuição da temperatura que tende a aumentar os potenciais e diminuição da taxa de dose que tende a diminuí-los. Os efeitos da temperatura foram dominantes para as condições assumidas no estudo.

Os mesmos materiais foram utilizados num trabalho muito interessante⁽³³⁾, que visou a análise do desempenho das ligas quanto à corrosão uniforme, localizada e sob tensão fraturante em um cenário pior que o da degradação de um “container”.

Para as ligas austeníticas (304L, 316L, 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 inoxidáveis 316L e 304L.

As ligas de cobre que melhor resistiram à degradação devido à radiação, por exemplo, foram o Cu (99.95%), Cu-7% Al e a que teve o pior comportamento foi a Cu-30% Ni.

Em um outro trabalho, Sridhar e Crignolino⁽³⁴⁾ investigaram o potencial de repassivação (E_{rp}) para ser usado como um parâmetro na previsão da resistência ao pite em ligas Fe-Cr-Ni-Mo (aço 316L e liga 825).

A medida do E_{rp} foi menor para velocidades de varredura maiores, e implica que a diminuição do tempo de repassivação reflete numa redução do potencial. Tanto o E_{pite} como o E_{rp} eram relativamente independentes do pH (entre 9 e 1), mas dependiam da concentração de Cl^- . O E_{rp} mostrou-se mais sensível à concentração de Cl^- que o E_{pite} .

Os autores concluíram que o E_{rp} é um parâmetro atrativo para ser usado na previsão da corrosão localizada para essas ligas.

Yamamoto e colaboradores⁽³⁵⁾ testaram a resistência à corrosão do aço inoxidável do tipo 304L, do Ti e da liga Ti-5%Ta sob irradiação de raios γ em meio de HNO_3 9N em condições de decapagem. Foram feitas medidas de perda

de massa das amostras sob uma fonte de ^{60}Co , com taxa de dose de 4MR.h^{-1} . Com a finalidade de se obter dados para comparação, fizeram-se ensaios em atmosfera 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 304 L, Ti e Ti-5% Ta, respectivamente.

A análise superficial das amostras feitas por microscopia eletrônica de varredura mostra que o comportamento dos materiais em relação à corrosão é qualitativamente insensível à radiação γ .

Quando o combustível nuclear gasto é retirado do reator, geralmente fica armazenado em piscinas com água por um certo período, para que haja decaimento dos radionuclídeos. Nesse ínterim, além dos danos internos causados pela radiação, também há o problema externo: o da água tritiada.

Os efeitos da corrosão do aço inoxidável 316L foram estudados por Bellanger e Rameau⁽³⁶⁾. O estudo foi feito usando voltametria cíclica e a superfície do aço analisada por MEV.

O ^3H na $^3\text{H}_2\text{O}$ decai para ^3He com emissão de uma partícula β^- . A energia despreendida neste decaimento é alta o bastante para decompor as moléculas de água, formando vários produtos radiolíticos dissolvidos (H_2O_2 , O_2 , H_2 , $^3\text{H}_2$).

O potencial de corrosão (E_{corr}) localiza-se nos potenciais transpassivos do aço o que leva a uma desestabilização e a uma ruptura da camada passiva de óxido e causa uma instabilidade na corrente. 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 podem ser responsáveis pela corrosão localizada nos contornos de grão.

As bases conceituais para um repositório de rejeitos radioativos de alto nível na Argentina⁽³⁷⁾ contemplam a utilização do chumbo como um dos principais componentes do “container”.

De Micheli⁽³⁷⁾ e colaboradores estudaram a resistência à corrosão do chumbo usado em “containers”, em meios simulados de um repositório subterrâneo de rejeitos radioativos de alta atividade. Foram empregadas técnicas de polarização potencioestática e as velocidades de corrosão foram determinadas

por perda de massa, entre 18 e 80°C. Os meios estudados foram: águas subterrâneas sintética e natural (a tabela 4.3 apresenta as concentrações das espécies), suspensões de bentonita 10% e soluções de cloreto (5×10^{-4} a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), acetato (10^{-4} e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e nitrato de sódio (1mM e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), além de misturas de sais.

A água subterrânea provinha de um maciço rochoso granítico de Gastre, Chubut. O aumento da temperatura implicou em um aumento da corrosão, sendo especialmente notável em meios que dão sais solúveis de chumbo. O efeito da concentração foi mais complexo. Para soluções de Cl^- , a corrosão diminuía consideravelmente com a concentração. Para os íons acetato e nitrato não se encontraram diferenças notáveis entre 10^{-1} e $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, observando-se sempre uma corrosão muito alta a 75°C .

Em águas subterrâneas e suspensões de bentonita a corrosão foi relativamente baixa, apesar das condições mais agressivas (75°C e saturação com O_2). Iniciou-se o estudo do efeito galvânico que poderia ser ocasionado pela exposição ao meio do Pb e do revestimento externo do “container”. Determinaram-se as velocidades de corrosão do anodo por corrente galvânica e perda de massa, em água subterrânea a 75°C . Os materiais estudados foram o aço inoxidável austenítico 304, o Ti e o aço carbono.

Para os dois primeiros, o Pb atuou como anodo, para o terceiro o Pb foi o catodo à temperatura ambiente e sofreu uma inversão a 75°C passando a ser anodo. Neste último a corrosão do Pb foi algo menor que nos outros pares, mas sempre consideravelmente maior ao do Pb sozinho.

Tabela 4.3: Composição química das águas subterrâneas:

	mg.L ⁻¹									
	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
ASN*	7,8	8,20	4,40	95	2,7	0	250	11	21	5,10
ASS**	8,0	8,28	2,05	80,2	0,8	0	199	18,8	14,5	—

* Água subterrânea natural

** Água subterrânea sintética

Neste trabalho os autores puderam tirar as seguintes conclusões:

- Nas águas subterrâneas utilizadas, o chumbo puro (99,999%) apresentou um bom comportamento frente à corrosão, até a temperatura de 80°C. Nestes meios naturalmente aerados, a velocidade de corrosão (v_{corr}) medida foi da ordem de μm por ano.
- Em águas subterrâneas saturadas com O_2 ou impurificadas com NaNO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ a v_{corr} aumentou 10 vezes. Esses valores ainda são aceitáveis para o desenho do “container” proposto.
- A corrosão do Pb se viu afetada principalmente pela concentração e tipos de sais presentes no meio. Quando a salinidade é muito baixa ou em presença de sais que dão produtos de corrosão solúveis de Pb, a v_{corr} é muito alta para o sistema proposto.
- Os pares galvânicos Pb - aço 304 e Pb - Ti mostraram um comportamento similar em água subterrânea. Em ambos os casos o Pb se comporta como anodo tanto à temperatura ambiente como a 75°C.
- O Pb, no par Pb – aço carbono se mantém como catodo à temperatura ambiente, enquanto a 75°C sofre uma inversão em poucos dias e se torna anodo. Este último par é o mais promissor já que apresenta a menor velocidade de corrosão para o Pb.

Em 1940, o projeto Manhattan produziu Pu para bombas atômicas no sítio de Hanford no estado de Washington⁽³⁸⁾. Há um total de 231 milhões de litros de materiais armazenados nos 177 tanques subterrâneos de estocagem, o maior da nação deste tipo. O grande volume de rejeitos é identificado pelo departamento de energia dos EUA como um sério problema e tem prioridade maior de limpeza da nação.

Em uma determinada base, chamada base leste K, o combustível está em “containers” abertos e o U metálico está se corroendo porque o invólucro metálico em torno do combustível quebrou fazendo com que o material radioativo se desprenda dentro da água desta base, formando uma camada de lama radioativa no solo. A água está contaminada com Pu, U, Cs, Sr e ^3H . As duas bases, construídas em 1950, foram designadas para operar durante 20 anos. O combustível nuclear que continua estocado nas bases causa preocupação a respeito da água contaminada que está se infiltrando no solo. A água contaminada que se infiltrou no solo sob a base leste K estava estimada em 57

milhões de litros em 1970, portanto a primeira prioridade é proteger o rio Columbia, que está a menos de 380 metros da base. Para proteger o rio, o combustível altamente radioativo da base tem que ser retirado e estocado seguramente longe do rio. Por não haver um repositório permanente para este material, o combustível precisa ser colocado em lugares subterrâneos em Hanford para uma estocagem temporária. “Containers” especialmente desenhados serão carregados de elemento combustível e transportados da base até uma área para estabilização e estocagem seca.

A tecnologia para estocagem seca do combustível nuclear gasto (CNG) tem-se mostrado segura e tem sido usada para fins comerciais. Mas o CNG está corroído, enquanto o combustível útil não. No processo de embarque, estabilização e estocagem, o “container”, chamado de “*multi-canister-overpack*” (MCO) estará sujeito à corrosão, aquecimentos, tensões mecânicas e pressão. É importante selecionar um material apropriado para a função de MCO a fim de garantir que a integridade estrutural do recipiente com CNG seja mantida.

Os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L estão sendo selecionados como bons candidatos às aplicações de MCO. As diferenças entre o 304L e o 316L em termos de propriedades do material são insignificantes ainda que o desempenho do 316L seja melhor em meios extremamente severos.

A transição da estocagem úmida para a seca, do CNG corroído, pode ser realizada seguramente se a cinética de combustão, corrosão do U, ação dos hidretos, influência da lama, geração de hidrogênio e desempenho térmico forem entendidos completamente. O CNG é estabilizado por secagem a vácuo e acondicionamento a quente para remover a água e oxidar o U metálico e os hidretos antes da estocagem seca.

O aço 304L foi selecionado para as aplicações do MCO em comparação com outras classes de liga, em termos de corrosão, fragilização pelo hidrogênio propriedades mecânicas e efeitos da radiação. Para prevenir a corrosão por frestas, o MCO de 304L é desenhado com as superfícies levemente expostas sem fratura, nem fresta ou juntas escondidas. Os materiais usados para o MCO têm que ser resistentes à corrosão e não podem exibir problemas de corrosão galvânica no meio do CNG.

Devido ao fato do 304L ser um material muito dúctil, o MCO tem uma melhor chance de sobreviver às quedas livres de 0,91m (condições normais) e 9,1m (condições acidentais), sem os materiais radioativos.

O efeito da radiação nas propriedades do material é insignificante. Contudo, durante uma estocagem por longos períodos, a química da água irradiada provavelmente vai afetar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a geração de H_2 , e a dose de irradiação acumulada pode fragilizar a solda do MCO.

O autor ressalta que qualquer mudança de temperatura que exceda 427°C precisa ser calculada, para estimar a redução da vida útil do MCO pelos danos térmicos.

4.2- Materiais irradiados com íons pesados

A irradiação com íon pesado é um método usado para simular e investigar os efeitos produzidos pela radiação na microestrutura e subseqüentes propriedades eletroquímicas e de corrosão dos materiais.

Bell *et alli*⁽³⁹⁾ estudaram o comportamento eletroquímico e microestrutural de aço inoxidável austenítico LS1A recozido (semelhante ao tipo 316) após irradiação em 515°C , para doses de 1, 10 e 30 dpa (deslocamentos por átomo). A tabela 4.4 traz a composição do material em porcentagem em peso.

Tabela 4.4: Composição (% em peso) do material LS1A.

Elemento	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Ti	C	Fe
% em peso	16,4	13,7	1,0	2,0	1,7	0,15	0,08	58,33

As mudanças nas propriedades eletroquímicas foram investigadas, em função da dose, pelo método de *reativação potenciocinética eletroquímica* (EPR). Neste trabalho foi utilizado como eletrólito uma solução 0,5 M de H_2SO_4 + 10 mM de KSCN.

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 no eletrólito citado. Qualquer defeito (por exemplo: precipitado ou segregação induzida pela radiação) pode ser a causa da quebra do filme próximo a ele. O potencial relacionado com essa quebra chama-se *potencial de Flade* (E de Flade).

Neste trabalho tiraram-se as seguintes conclusões:

- a irradiação provocou o ataque da face do grão devido ao empobrecimento de cromo, via *segregação induzida pela radiação* (SIR) nas discordâncias. Conforme outros autores⁽⁴⁰⁾ o ataque na face do grão é devido à difusão de vacâncias através do filme passivo. A rugosidade da face do grão aumenta com o aumento da densidade e do tamanho do defeito;
- O E de Flade do metal aumenta com o aumento da dose de irradiação até 30 dpa, indicando uma diminuição na estabilidade ou na espessura do filme passivo. Uma grande mudança ocorreu entre 1 e 10 dpa enquanto entre 10 e 30 dpa foi pequena, porém detectável;
- A carga de reativação não aumenta significativamente acima de 10 dpa, embora para amostras de 30 dpa foi observado um ataque mais profundo nos contornos de grão (CG);
- A microscopia eletrônica analítica (MEA) mostrou que o Cr foi retirado de uma região de ~10 nm próximo ao CG e alcançou um valor mínimo de 10% em Cr para ambos os corpos de prova, de 10 e 30 dpa. O Mo também foi retirado de perto do CG, enquanto o Ni, o Si e o Fe sofreram enriquecimento próximo a ele;

Bruemmer e colaboradores⁽⁴¹⁾ 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 de materiais com tamanhos de grão diferentes. Uma possuía grãos finos (~ 0,4 μm) e outra, tamanho de grão “macrocristalino” (~ 400 μm). A tabela 4.5 apresenta a composição do material grãos finos (GF) e do material com grãos maiores (GM).

Tabela 4.5 : Composição (% em peso) dos materiais com tamanhos de grão diferentes.

Material	Ni	Cr	Mn	Si	P	C
GF	21	18,6	1,5	0,7	0,06	0,0005
GM	8,75	18,48	1,7	0,39	0,013	0,06

As amostras sofreram irradiação sob vácuo com uma dose de 5 dpa. Uma solução de H_2SO_4 2M foi usada nos testes de polarização potenciodinâmica. O mesmo ensaio foi feito para espécimes não irradiados. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a irradiação com íons pesados aumenta a densidade de discordâncias, tanto no material com grãos finos (GF) quanto no material com grãos maiores (GM).

A radiação 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.

O aumento do teor de Ni no material com GM pode ter aumentado a SIR, mas a diferença no tamanho do grão não teve um efeito muito pronunciado.

Os picos das curvas de corrente (i) vs. tempo (t) encontrados foram maiores para amostras irradiadas que para as não irradiadas. As primeiras mostraram altas densidades de corrente em todos os potenciais passivos (E_{ps}) e transpassivos (E_{tp}) examinados. A corrosão intergranular foi observada para amostras irradiadas nos potenciais ativo-passivo, passivo e transpassivo.

Acredita-se que os resultados eletroquímicos e a corrosão intergranular foram causadas pela SIR de impurezas e pelo empobrecimento de Cr nos contornos de grão.

O enriquecimento de Si e o empobrecimento de Cr, induzidos pela radiação, foram medidos nos contornos de grão. A segregação devida ao Si promoveu ataque em potenciais transpassivos, enquanto o empobrecimento de Cr teve o mesmo efeito em potenciais passivos.

Ainda falando sobre materiais irradiados com íons pesados, Cole e Bruemmer⁽⁴²⁾ analisaram as características da deformação do aço 304L após irradiação, nas temperaturas de 25 e 288°C.

Os espécimes tiveram suas microestruturas analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A irradiação mostrou ter um efeito significativo na microestrutura do 304L. A amostra não irradiada tem uma densidade de discordâncias muito baixa, distribuídas aleatoriamente. Já as amostras irradiadas apresentam uma alta densidade de defeitos levando a uma mudança no comportamento da deformação com aumento da dose e da temperatura.

Kenik⁽⁴³⁾ realizou experimentos em aços inoxidáveis do tipo 304 com alta pureza (AP) e com pureza comercial (PC) a fim de constatar a existência de SIR nos contornos de grão à temperatura de 288°C. Os espécimes foram irradiados por nêutrons e suas microestruturas analisadas por meio de um microscópio eletrônico analítico (MEA). A taxa de dose foi de 1,7 dpa. A tabela 4.6 contém a composição das ligas estudadas.

Tabela 4.6: Composição dos aços inoxidáveis utilizados (% em peso)

Elemento	Cr	Ni	Mn	Si	C	N	P	S	Fe
PC	19,00	9,25	2,00	1,00	0,08	—	0,05	0,03	70,68
AP	18,58	9,44	1,22	0,02	0,02	0,04	0,002	0,003	70,68

O tamanho de grão do material de AP era de ~8 μm , enquanto o material de PC apresentava um tamanho de grão de ~16 μm .

Os resultados mostram que a magnitude da segregação é mais pronunciada no material de PC. O empobrecimento de Cr e Fe e o enriquecimento de Si, P e Ni são claros no aço de menor pureza, enquanto no outro, de AP, é menos evidente. Neste último não há segregação detectável de Si ou P e a medida do S e Si foi um pouco prejudicada pela presença de um filme superficial. 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 corrosão sob tensão fraturante intergranular (CSTFIG).

A SIR para discordâncias também foi detectada no material de PC com empobrecimento de Cr e enriquecimento de Fe e Ni nas falhas de discordâncias. Concluiu-se, portanto, que a SIR pode afetar as propriedades mecânicas de aços inoxidáveis irradiados, próximos à temperatura de 288°C.

CAPÍTULO 5

5. Parte experimental

5.1- Materiais

Foram utilizadas amostras de aços inoxidáveis 304, 304L, 316 e 316L, todos em forma de disco, cujas dimensões iniciais estão na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Dimensões iniciais das amostras dos aços inoxidáveis utilizados

Material	304	304L	316	316L
diâmetro (cm)	2,40	1,44	2,22	1,87
espessura (cm)	0,32	0,25	0,28	0,18

A tabela 5.2 apresenta a composição dessas ligas ferrosas.

Tabela 5.2: Composição, em porcentagem em peso, dos aços inoxidáveis 304, 304L, 316 e 316L.

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

Obs.: (-) não determinados

Para as medidas eletroquímicas foram utilizados os seguintes materiais:

- Béquer de 1000 mL, como célula eletrolítica;
- Eletrodo auxiliar de platina;
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl;
- Eletrodos de trabalho dos aços inoxidáveis austeníticos estudados, com diâmetros de aproximadamente 0,5 cm. A figura 5.1 apresenta o esboço desses eletrodos.

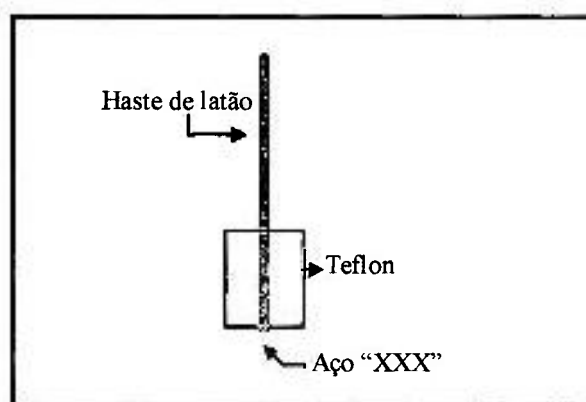


Figura 5.1: Eletrodo de trabalho

O embutimento das amostras, para as análises microestruturais ao MO e ao MEV, foi feito com baquelite.

5.2- Soluções

Para o ataque eletrolítico das amostras dos aços 304, 304L, 316 e 316L usou-se uma solução de ácido oxálico a 10% (10 g em 100 mL de H₂O bidestilada).

As soluções, para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica anódicas, foram preparadas com NaCl de pureza analítica, peróxido de hidrogênio (peridrol), água bidestilada e água natural provinda de um poço artesiano e de duas fontes naturalmente radioativas. A composição das águas se encontra na tabela 5.3. Como célula eletrolítica foi utilizado um béquer de 1000 mL.

Tabela 5.3: Composição química, em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ das águas naturais

Água do poço		Fonte Sto. Antônio		Fonte São Carlos	
Espécies	Concentração	Espécies	Concentração	Espécies	Concentração
Ca	3,4	Ca	7,9	Ca	5,1
Mg	18,2	Mg	5,3	Mg	2,6
Fe	<1	Fe	<0,2	Fe	<0,2
Si	<10	Si	—	Si	—
Na	6,6	Na	10,2	Na	8,7
K	4,5	K	—	K	—
F ⁻	0,05	F ⁻	n.d	F ⁻	n.d
Cl ⁻	1,93	Cl ⁻	0,31	Cl ⁻	0,62
NO ₃ ⁻	6,36	NO ₃ ⁻	0,04	NO ₃ ⁻	4,7
SO ₄ ⁼	0,05	SO ₄ ⁼	n.d	SO ₄ ⁼	0,04

Obs.: (—) não determinados

n.d não detectados

5.3- Equipamentos

No polimento mecânico das amostras foi utilizada uma politriz modelo DP-10 da marca Panambra.

As micrografias ópticas foram obtidas através de um microscópio óptico Olympus - Vanox AHMT 3 acoplado a um PC. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram executadas em um microscópio eletrônico Philips, modelo XL-30.

Para a determinação de fases utilizou-se um difratômetro de raios-X, modelo Rint, marca Rigaku, acoplado a um PC.

Na análise da microdureza foi utilizado o aparelho Microtestor/WESTOR.

Na caracterização eletroquímica, o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica anódicas foi feito em um potenciostato 273 A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador.

5.4- Descrição dos métodos experimentais

5.4.1- Análise microestrutural

5.4.1.1- Metalografia óptica

A metalografia óptica requer a análise de materiais usando luz visível para fornecer uma imagem ampliada da microestrutura que envolve aumentos de 50X ou maiores⁽⁴⁴⁾. Esta técnica é usada para caracterizar estruturas por revelarem contornos de grão e de fases, distribuição de inclusões e evidenciar deformações mecânicas.

As microestruturas dos metais e ligas são determinadas pela composição, processo de solidificação e tratamento termomecânico. Essas variáveis de processos determinam as respostas dos materiais aos serviços a que são submetidos.

Devido às relações entre propriedade e estrutura, a caracterização metalográfica é usada na especificação de materiais, controle e garantia da qualidade, entre outras.

A metalografia óptica é aplicável a estudos que vão desde a pesquisa fundamental até a avaliação da produção.

5.4.1.2- Metalografia eletrônica (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons⁽⁴⁵⁾. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução (cerca de 1000 vezes maior que a do microscópio óptico), resultando em imagens com aparência tridimensional.

Informações topográficas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia (~50 eV) e informações sobre o número atômico ou orientação, elétrons de alta energia. O MEV possibilita a obtenção de informações químicas em áreas de poucos micra.

5.4.1.3- Preparação de amostras ^(46,47)

Os aços inoxidáveis, como todos os metais e ligas, são estudados pela microscopia óptica e eletrônica convencionais. A análise microestrutural de seções polidas é feita por meio da microscopia óptica padrão e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Em ambos os casos, a preparação preliminar das amostras é idêntica⁽⁴⁸⁾.

O primeiro passo na análise metalográfica é selecionar uma amostra que seja representativa do material a ser analisado. A superfície escolhida deve ser embutida, polida e atacada para revelar a estrutura específica ou as estruturas de interesse.

O seccionamento de uma amostra metalográfica deve ser cuidadosamente executado a fim de evitar alteração ou destruição da estrutura de interesse.

O aparelho seccionador mais amplamente usado é a máquina abrasiva “cut-off”. Durante o corte abrasivo é gerado calor e por isso utiliza-se um lubrificante ou refrigerante.

A amostra, depois de cortada, pode ser embutida. Os materiais mais usados para embutimento são a baquelite e a lucite (polímeros).

Estando a amostra já pronta (embutida) parte-se para o polimento com lixa e em seguida para o polimento fino (pasta de diamante ou alumina). Se o acabamento for feito corretamente ficarão visíveis inclusões e outros constituintes de segunda fase.

Concluída esta primeira análise pode-se atacar a amostra. Este processo revela a microestrutura do metal ou liga. O espécime tem que ser tratado para revelar detalhes microestruturais, tais como contornos de grão, maclas, linhas de escorregamento e contornos de fases.

As técnicas de ataque mais comuns incluem o ataque químico e o eletroquímico. Uma boa metalografia é necessária para revelar uma correlação entre a estrutura e as propriedades dos metais e ligas.

5.4.1.4- Difração de raios-X ^(49,50,51)

O método da difração de raios-X é de grande importância na análise microestrutural e fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

A vantagem da difração é a identificação das fases e não apenas dos elementos químicos constituintes, como em uma análise química, por exemplo.

Outras vantagens deste método são: processo rápido, necessita-se de pequena quantidade de amostra e é um método não destrutivo.

5.4.2- Caracterização mecânica

5.4.2.1- Microdureza

A microdureza de um material metálico é a resistência que este possui à penetração ou à formação de risco. É medida em escalas arbitrárias pelos métodos ASTM D785 e D640.

O aparelho utilizado para as medidas de microdureza dos aços inoxidáveis austeníticos, objetos deste trabalho, pode ser mostrado na figura 5.2.

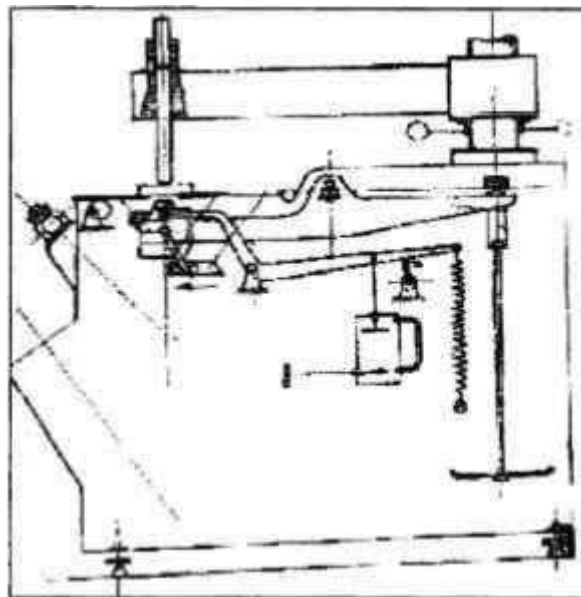


Figura 5.2: Esquema ilustrativo do aparelho de medida de microdureza utilizado nas medidas ⁽⁵²⁾

Os resultados das medidas de microdureza, repetidas ao menos seis vezes, foram transformados em microdureza Vickers.

5.4.3- Caracterização eletroquímica

5.4.3.1- Medidas potenciodinâmicas

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido da oxidação como no de redução, com a mesma velocidade e, através dessa camada, é estabelecido um potencial de equilíbrio característico dessa reação. Mas, se por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização.

Se a polarização for anódica, a reação procederá no sentido de dissolução anódica, ou seja, oxidando o material.

5.5- Procedimentos experimentais

5.5.1- Caracterização microestrutural

As amostras, cujas áreas iniciais eram de aproximadamente 2,5 cm², 1,0 cm², 2,0 cm² e 1,0 cm² para os aços 304, 304L, 316 e 316L, respectivamente, foram cortadas em quatro partes, por um disco de esmeril (“cut-off”) e o lubrificante usado, um óleo orgânico diluído em água. Feito isto, ¼ dos discos foi embutido em baquelite por um aparelho de prensagem. Após embutimento as amostras puderam ser devidamente polidas para as análises ao MO e ao MEV.

Para revelar o tipo de estrutura dos grãos presentes nos metais executou-se um ataque eletrolítico com uma solução de ácido oxálico a 10% e densidade de corrente de 1 A.cm⁻² (prática A da norma ASTM 262⁽⁵³⁾).

Em seguida foi feita a análise por MO e MEV.

Fez-se a difração de raios-X a fim de se ter idéia da existência de outras fases nos aços, que não a austenita.

Antes dos materiais serem postos nos porta-amostras, suas superfícies foram limpas com algodão embebido em acetona.

Durante a difratometria de raios-X a amostra gira em torno de um eixo, o que diminui o efeito de textura. Os picos mais prováveis de aparecer, para o aço 304, 304L, 316 e 316L ficam entre os ângulos de 40° e 110°. A varredura angular foi de 1°.min⁻¹.

5.5.2- Caracterização mecânica

Para analisar a microdureza dos aços inoxidáveis em estudo foi feito um polimento até pasta de diamante de 1 μm . A seqüência de polimento foi a seguinte:

- Lixas de SiC com granulometrias iguais a 320, 400 e 600;
- Pasta de diamante de 15, 6, 3 e 1 μm .

5.5.3- Caracterização eletroquímica

Os eletrodos de trabalho construídos com os materiais em estudo, cujo esboço se encontra na figura 5.1, possuíam diâmetros de aproximadamente 5 mm. Antes de serem imersos na solução de trabalho eram lixados com lixas de granulometrias iguais a 320, 400 e 600, lavados com água destilada, etanol e por meio de um secador de cabelos eram secos.

Após este procedimento os eletrodos eram imersos na solução de trabalho e se esperava a estabilização do potencial de circuito aberto (E_{corr}). Este era alcançado em 24 h aproximadamente.

A partir do E_{corr} foram levantadas as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas e a velocidade de varredura foi de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

CAPÍTULO 6

6. Resultados experimentais e discussão

6.1- Caracterização microestrutural

6.1.1- Microscopia óptica

As figuras 6.1 a 6.4 apresentam as micrografias ópticas das superfícies dos aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L, respectivamente, polidas até pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$.

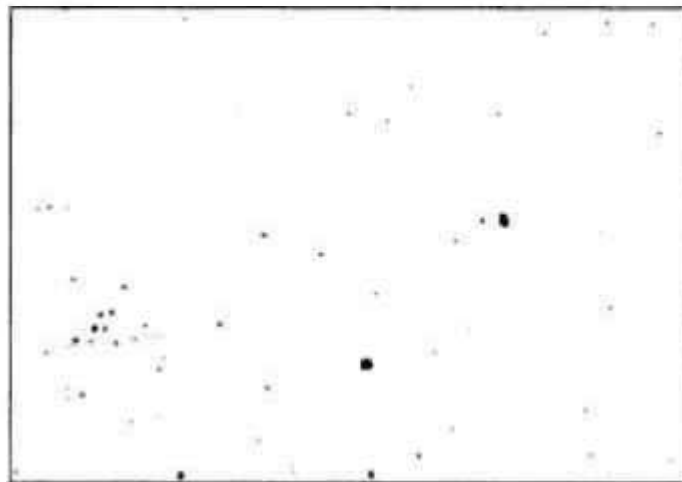


Figura 6.1: Micrografia óptica da superfície do aço 304 polida até pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Aumento de 250X.

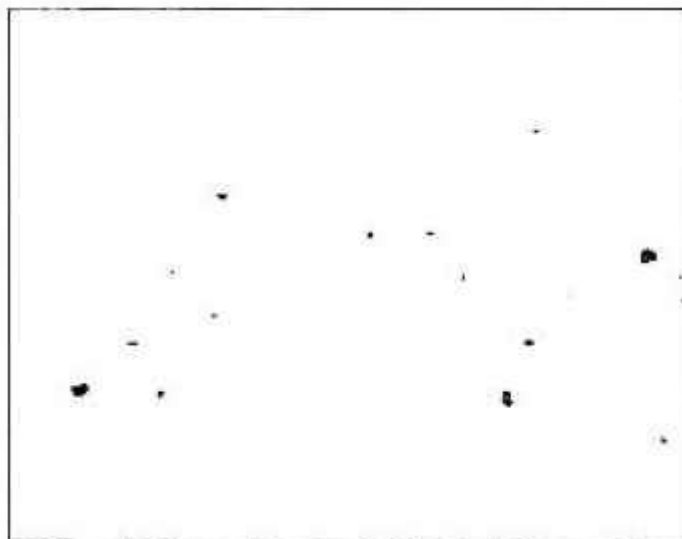


Figura 6.2: Micrografia óptica da superfície do aço 304L polida até pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Aumento de 125X.

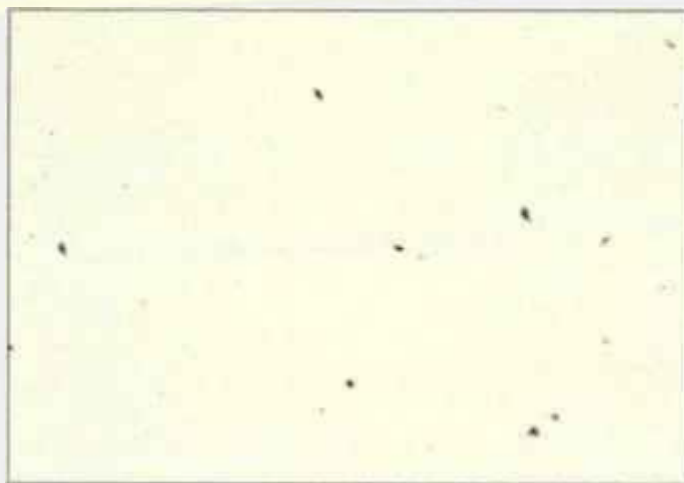


Figura 6.3: Micrografia óptica da superfície do aço 316 polida até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125X.



Figura 6.4: Micrografia óptica da superfície do aço 316L polida até pasta de diamante de 1µm. Aumento de 125X.

Como se pode notar pelas micrografias ópticas dos materiais, as superfícies apresentam uma baixa densidade de inclusões, possivelmente sulfetos⁽⁵⁴⁾. Podemos ver que a superfície do aço 304 (fig.6.1) e o aço 316L (fig.6.4) possuem uma maior densidade de inclusões, quando comparados aos outros materiais.

A tabela 6.1 apresenta as análises feitas no Quantimet, das porcentagens de inclusões para os aços 304, 304L, 316 e 316L, que diminui da seguinte forma:

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

Observa-se pela tabela 6.2 que o tamanho médio das inclusões diminui da seguinte forma:

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

A análise da composição da matriz e dos precipitados dos aços 304, 304L, 316 e 316L, polidos até pasta de diamante de 1 μ m, foi feita por EDS e as figuras que apresentam os espectros dos principais elementos de liga, na matriz e nos precipitados, obtidos para esses materiais se encontram no Apêndice A.

Na tabela 6.3 podem-se ver os teores desses elementos encontrados na matriz e nos precipitados, em porcentagem em peso, obtidos para os aços 304, 304L, 316 e 316L.

Tabela 6.3: Análise dos principais elementos de liga da matriz e dos precipitados, em porcentagem em peso, dos aços 304, 304L, 316 e 316L obtidos por EDS.

		Elementos (% em peso)						
Aços		Cr	Mn	Fe	Ni	S	Mo	Si
Matriz	304	17,46	2,03	64,53	9,16	(*)—	—	—
	304L	18,96	1,44	69,20	7,68	—	0,23	—
	316	17,60	1,24	63,68	12,14	—	3,45	—
	316L	16,92	1,90	68,92	9,91	—	2,35	—
Precipitados	304	15,55	17,54	49,60	7,07	9,71	—	0,54
	304L	9,16	47,39	16,12	1,49	25,74	—	0,10
	316	9,49	45,78	17,79	3,21	23,68	—	0,05
	316L	11,86	37,51	32,85	4,68	12,86	—	0,23

(*) — não determinados.

Analisando a tabela 6.3 e comparando os valores obtidos dos teores dos principais elementos de liga com aqueles fornecidos pela Villares (tabela 5.2), percebe-se que são muito parecidos, o que mostra que a análise por EDS é suficientemente satisfatória para uma análise quantitativa, devido à rapidez com que pode ser feita.

Quando se observa o resultado obtido para os precipitados, os teores de enxofre e manganês são muito elevados, sugerindo que os mesmos devam ser constituídos, em sua grande maioria de sulfeto de manganês. Rodrigues⁽⁵⁵⁾, concluiu para o aço 304, que essas inclusões são formadas basicamente por essa substância.

Para analisar a microestrutura dos aços, os mesmos foram submetidos a ataque eletrolítico e as micrografias eletrônicas (figuras 6.13 a 6.16) mostram, mais uma vez, que se trata de estrutura austenítica. Outra importância desta técnica é que se pode medir o tamanho médio dos grãos, utilizando-se do *Método da intersecção de Heyn*⁽⁴⁹⁾. Estes resultados são apresentados na tabela 6.4 e a análise dos dados mostra que os grãos diminuem da seguinte forma:

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

Tabela 6.4: Diâmetro médio, em μm , dos grãos dos aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L

Aço	Diâmetro médio (μm)
304	$30,6 \pm 3,0$
316	$91,5 \pm 2,5$
304L	$101,7 \pm 14,4$
316L	$104,5 \pm 18,2$

O tamanho do grão, assim como o tamanho das inclusões podem influenciar o comportamento eletroquímico dos materiais, como veremos mais adiante.

Uma microestrutura com grãos menores está mais sujeita à corrosão intergranular por apresentar um maior número de contornos de grão, que são regiões de alta energia (instáveis).

Quanto maior o diâmetro do precipitado, maior a área sujeita à corrosão por pites. Materiais com alto teor de enxofre em sua composição têm tendência a apresentar uma porcentagem elevada de segunda fase, o que também reflete em seu comportamento quanto a corrosão.

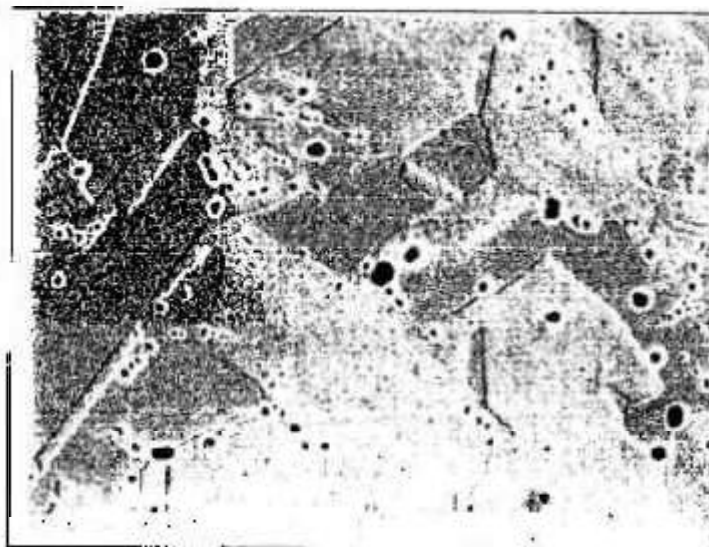


Figura 6.13: Micrografia do aço inoxidável 304, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV.



Figura 6.14: Micrografia do aço inoxidável 304L, atacado com ácido oxálico a 10%, obtida por MEV.

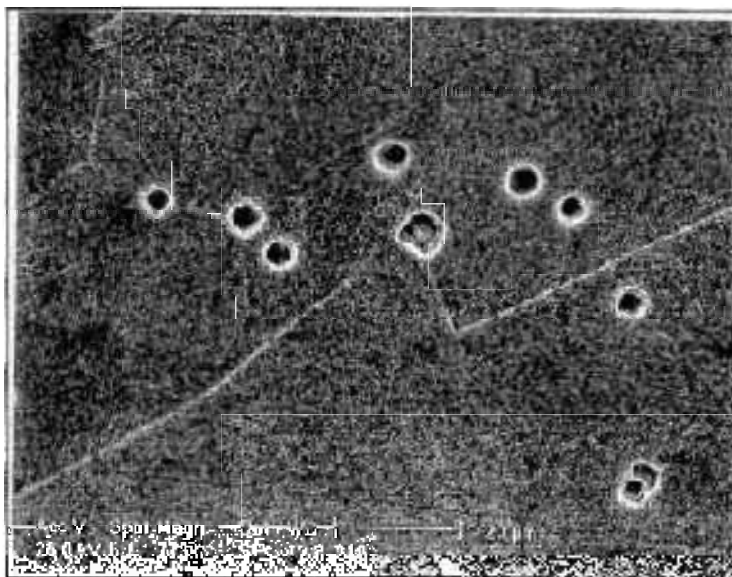


Figura 6.15: Micrografia eletrônica da superfície do aço 316 atacada com ácido oxálico a 10%.

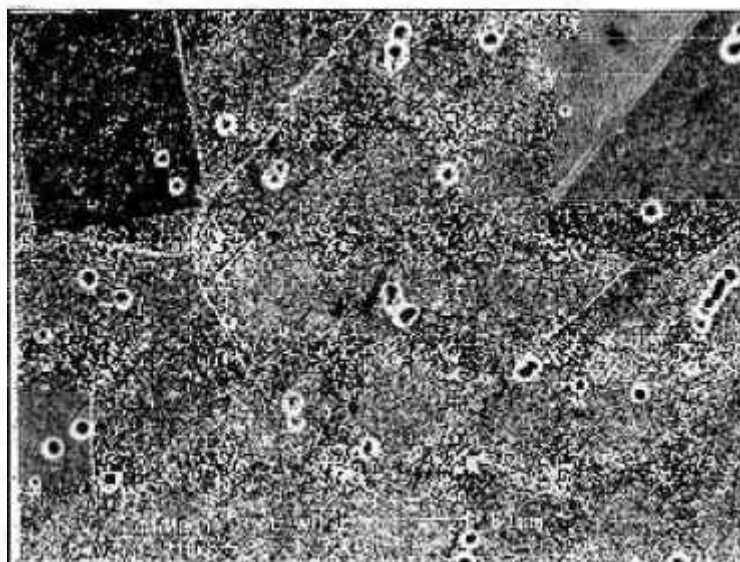


Figura 6.16: Micrografia eletrônica da superfície do aço 316L atacada com ácido oxálico a 10%.

Nesta parte do trabalho o uso da energia dispersiva de raios-X nos serviu para a análise dos teores dos elementos de liga na matriz e nos precipitados, que apareceram em sua grande maioria nos contornos de grão. Assim poderia ser feita uma comparação com espectros obtidos para os estudos anteriores (Apêndice A).

A análise da composição da matriz e dos precipitados dos aços 304, 304L, 316 e 316L, atacados com ácido oxálico a 10%, foi feita por EDS e as figuras que apresentam os espectros dos principais elementos de liga, na matriz e nos precipitados, obtidos para os aços, 304, 304L, 316 e 316L, respectivamente se encontram no apêndice A.

Na tabela 6.5 podem-se ver os teores desses elementos encontrados na matriz e nos precipitados, em porcentagem em peso, obtidos para os aços 304, 304L, 316 e 316L.

Tabela 6.5: Análise dos principais elementos de liga da matriz e dos precipitados, em porcentagem em peso, dos aços 304, 304L, 316 e 316L atacados com ácido oxálico a 10%, obtidos por EDS.

		Elementos (% em peso)							
		Aços	Cr	Mn	Fe	Ni	S	Mo	Si
Matriz	304	18,20	1,94	67,82	9,02	(*)—	—	—	—
	304L	19,07	1,54	69,47	9,63	—	0,29	—	—
	316	18,39	1,34	64,54	12,47	—	3,45	—	—
	316L	16,70	1,82	68,89	10,28	—	—	0,82	—
Precipitados	304	20,98	2,97	56,70	5,20	—	—	—	1,20
	304L	34,99	15,79	43,10	5,64	—	—	—	—
	316	26,07	1,30	63,00	6,24	—	—	—	—
	316L	21,40	3,48	71,06	3,85	—	—	0,04	—

(*) — não determinados.

Nota-se que o teor de Cr nos precipitados é bem maior que na matriz, o que só foi detectado após o ataque eletrolítico. Talvez esses aços tenham sofrido sensitização, o que poderia explicar este aumento significativo de Cr nos precipitados dos contornos de grão.

6.1.3- Difração de raios-X

As figuras 6.17 a 6.20 mostram os difratogramas e os valores de d dos aços inoxidáveis 304, 304L, 316 e 316L, respectivamente.

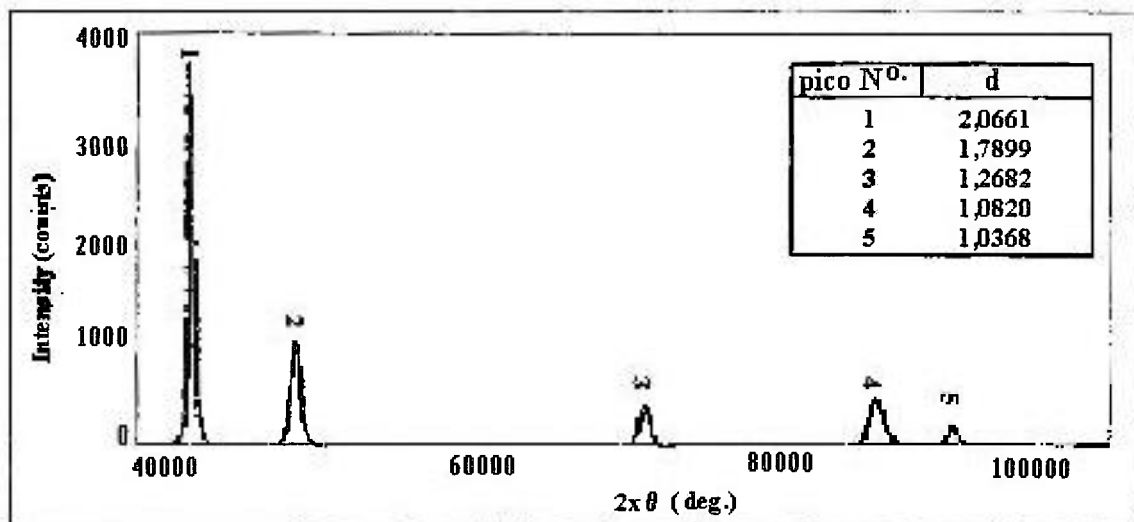


Figura 6.17: Difratograma e valores de d para o aço inoxidável 304

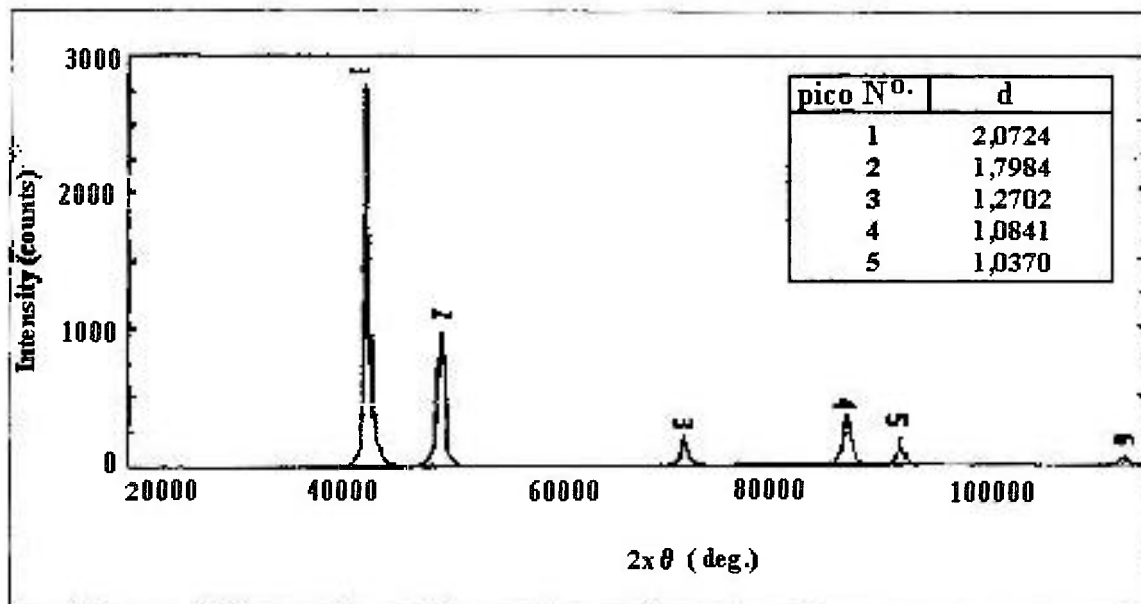


Figura 6.18: Difratograma e valores de d para o aço inoxidável 304L.

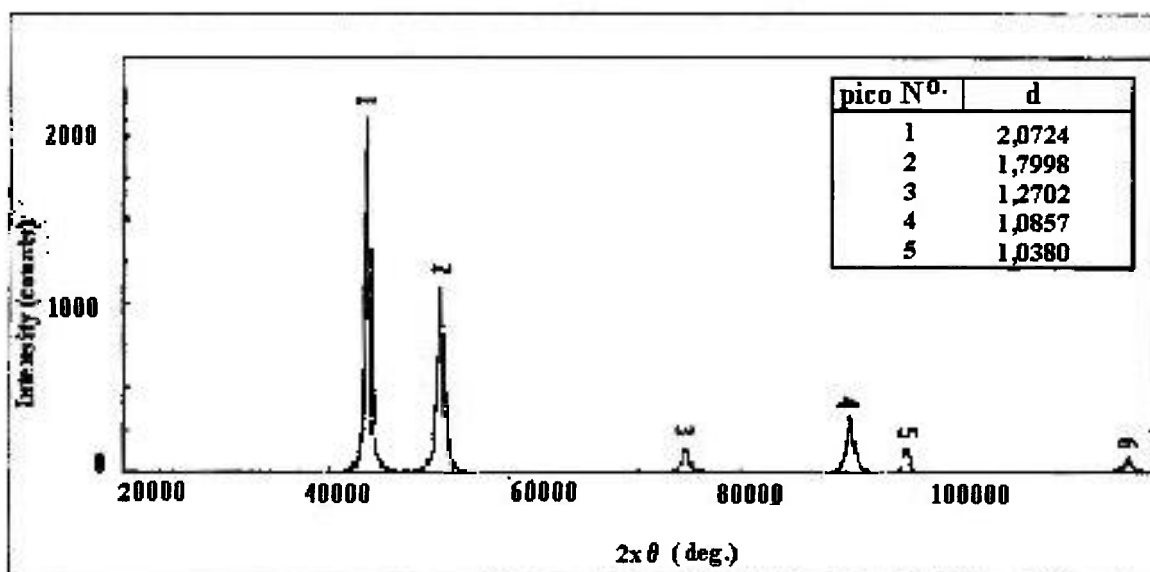


Figura 6.19: Difratoograma e valores de d para o aço inoxidável 316

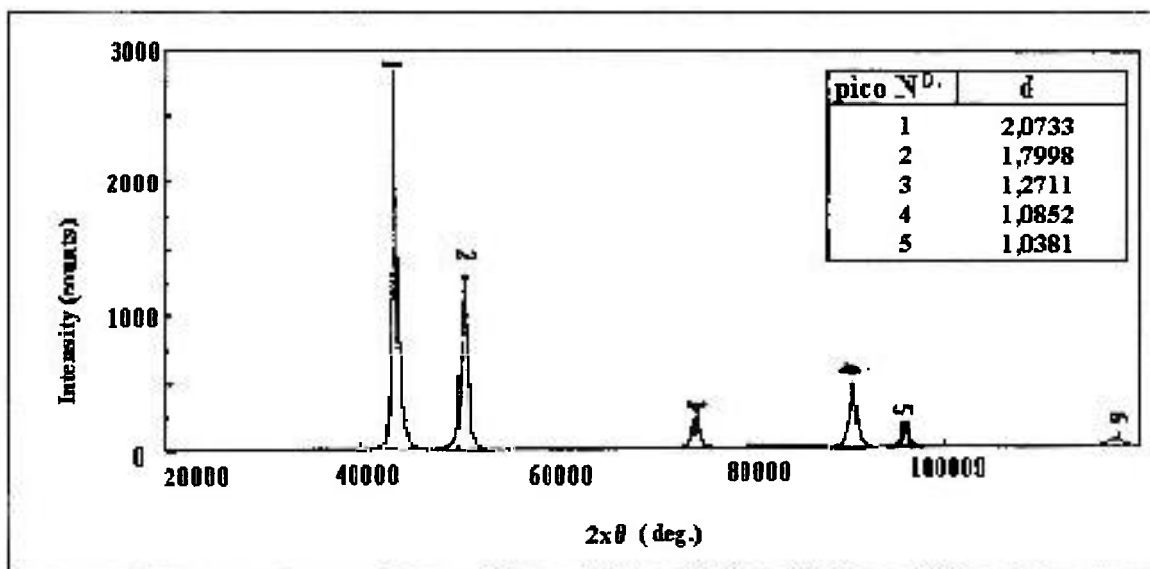


Figura 6.20: Difratoograma e valores de d para o aço inoxidável 316L

Pelos difratogramas apresentados, temos a comprovação, por mais uma técnica, de que a estrutura é austenítica e a porcentagem de outras fases, não tendo sido detectada, é extremamente baixa, como também pôde ser constatado pelas técnicas anteriores.

6.2- Caracterização mecânica

Os resultados das medidas de microdureza foram transformados em microdureza Vickers, conforme a expressão 6.I, abaixo:

$$P = a \cdot d^2 \quad (6.I)$$

O fator a é constante e depende apenas da substância trabalhada e da forma do corpo que pressiona (ponta de forma piramidal de diamante) e d é a marca em diagonal, feita por essa ponta de diamante. Para um certo material aplica-se:

$$a = P / d^2 = \text{constante} \quad (6.II)$$

Como mencionado, foi utilizada uma peça de diamante na forma de pirâmide para pressionar a peça metálica em estudo, o que resultou na fórmula Vickers, apresentada na equação 6.III:

$$HV = 1854,4 \cdot (P / d^2) \quad (\text{kg.mm}^{-2}) \quad (6.III)$$

Vale lembrar que a expressão 6.III só é válida para pesos iguais ou acima de 200g, valor este empregado nessas medidas.

O registro da pressão da pirâmide exercida sobre os materiais é mostrada na figura 6.21.

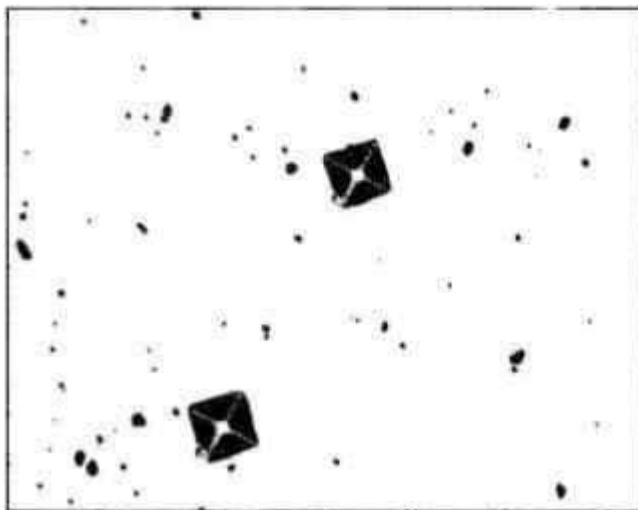


Figura 6.21: Aspecto da superfície do aço inoxidável 316L, polido até pasta de diamante de 1 μm . Os quadriláteros são as impressões de microdureza Vickers. A área utilizada para os cálculos é a tracejada em diagonal, no quadrado preto da figura acima.

Os resultados das medidas de microdureza Vickers tabelados e obtidos para os materiais metálicos estudados são mostrados na tabela 6.6.

O cálculo do desvio percentual da medida de microdureza de cada material foi feito através da equação 6.IV.

$$\text{Desvio da medida de microdureza Vickers (\%)} = \frac{(\overline{HV} - HV)}{HV} \cdot 100 \quad (6.IV)$$

Tabela 6.6: Medidas de microdureza Vickers para os aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L (média de no mínimo seis medidas)

Aço	304	304L	316	316L
Carga exercida (kg)	0,200	0,200	0,200	0,200
Média das diagonais d/10 ⁻³ mm	44,4	45,9	53,5	43,9
Microdureza Vickers tabelada / (HV)	188	176	130	192
Microdureza Vickers calculada / (HV)	188,6	176,8	129,8	193,5
Desvio (%)	-0,32	-0,45	0,15	-1,5

Pela figura 6.22, pode-se notar que as durezas dos aços 316L, 304 e 304L são muito semelhantes e o material menos duro é realmente o aço do tipo 316.

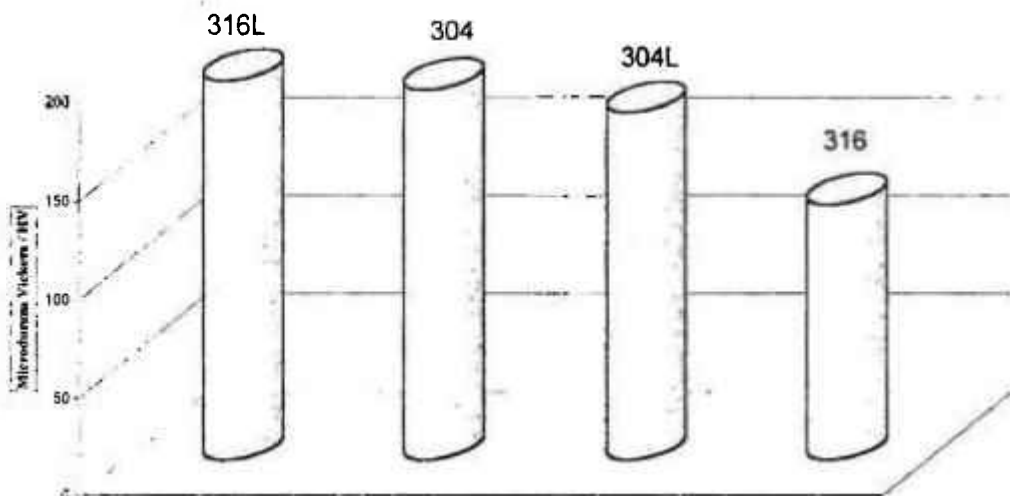


Figura 6.22: Microdureza Vickers (HV) para os aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L.

Um dos objetivos de realizar as medidas de microdureza foi o de tentar correlacionar essa grandeza com o comportamento eletroquímico das ligas ferrosas.

Quando se usam lixas para o preparo da superfície de um material, dependendo de sua dureza, formar-se-á uma superfície com um número maior ou menor de sulcos, conseqüentemente, com maior ou menor aspereza. Ou seja, quanto menor a dureza de uma liga metálica, mais rugosa será a sua superfície e maior a probabilidade de corrosão.

Porém, neste trabalho, fatores como o número de inclusões, se sobrepuseram à influência da dureza.

6.3- Caracterização eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram feitas em meio de água bidestilada e amostras de água natural, às quais foram adicionados ions cloreto apenas, ou ions cloreto + peróxido de hidrogênio.

6.3.1- Determinação potenciodinâmica do potencial de pite (E_{pite})

A tabela 6.7 mostra os potenciais de corrosão (E_{corr}) e os potenciais de pite (E_{pite}) medidos e seus respectivos desvios, para os diferentes materiais e meios aquosos estudados, os quais serão representados por algarismos romanos. A saber:

- (I) Água bidestilada + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$;
- (II) Água bidestilada + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM;
- (III) Água do poço + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$;
- (IV) Água do poço + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM;
- (V) Água da Fonte Sto. Antônio + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$;
- (VI) Água da Fonte Sto. Antônio + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM;
- (VII) Água da Fonte São Carlos + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$;
- (VIII) Água da Fonte São Carlos + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM.

Tabela 6.7: Valores de E_{corr} e E_{pite} vs. Ag/AgCl para os sistemas aquosos estudados:

	$E_{\text{corr}}/(\text{mV})$							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
304	46±65,5	147±76	22±99	165±65	-45±44	170±52	-51±39	146±34
304L	94±42	277±47	-48±50	123±61	-39±42	228±70	-20±45	146±40
316	47±57	257±62	-14±75	142±24	-22±41	240±57	-9±41	137±42
316L	24±67	161±49	-25±46	138±53	-26±41	187±59	-19±53	118±46
	$E_{\text{pite}}/(\text{mV})$							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
304	390±49	465±50	471±84	413±42	418±32	419±29	421±29	458±43
304L	373±30	430±26	462±40	449±23	459±41	512±20	478±47	512±19
316	409±53	455±30	506±51	488±45	410±48	484±29	461±41	487±37
316L	401±49	365±56	419±48	383±53	374±42	405±45	404±59	446±45

Para uma melhor visualização dos potenciais de corrosão e de pite e os desvios desses valores nos respectivos meios aquosos, serão apresentadas as figuras a seguir. As linhas vermelhas representam os meios aquosos com peróxido.

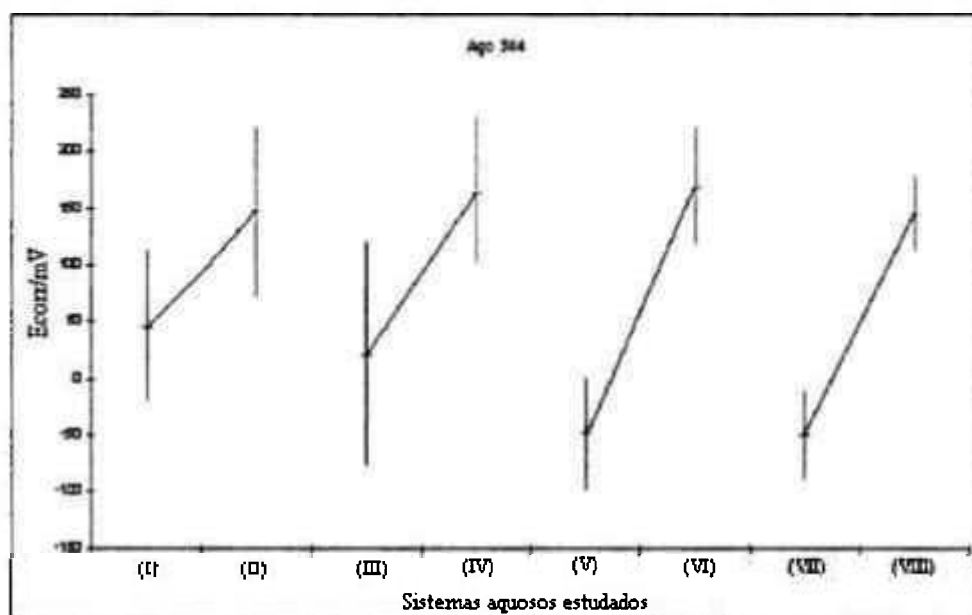


Figura 6.23: Diagrama dos valores de E_{corr} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304 nos meios aquosos estudados.

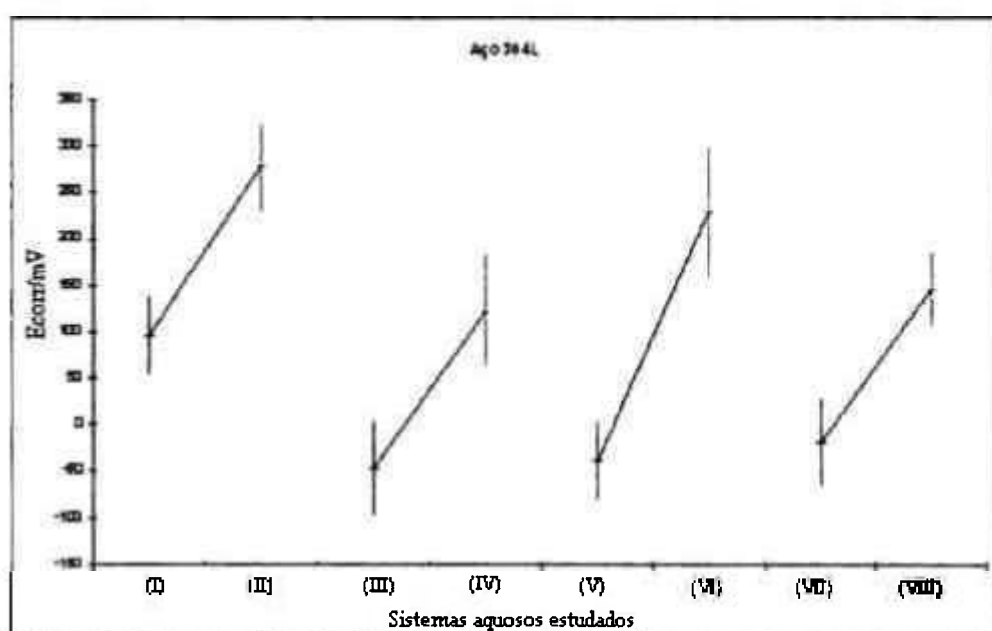


Figura 6.24: Diagrama dos valores de E_{corr} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304L nos meios aquosos estudados.

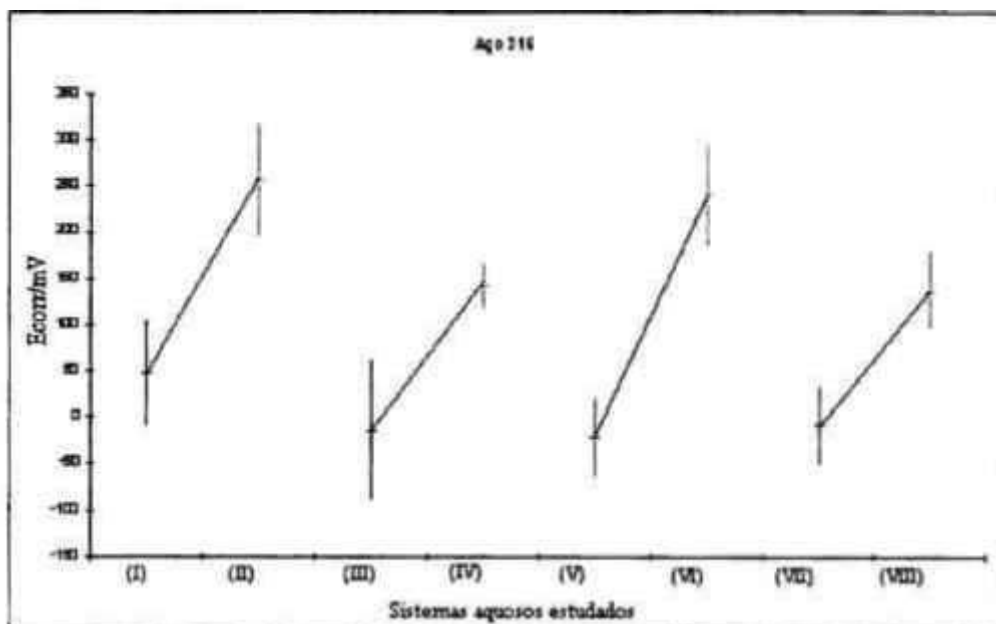


Figura 6.25: Diagrama dos valores de E_{corr} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316 nos meios aquosos estudados.

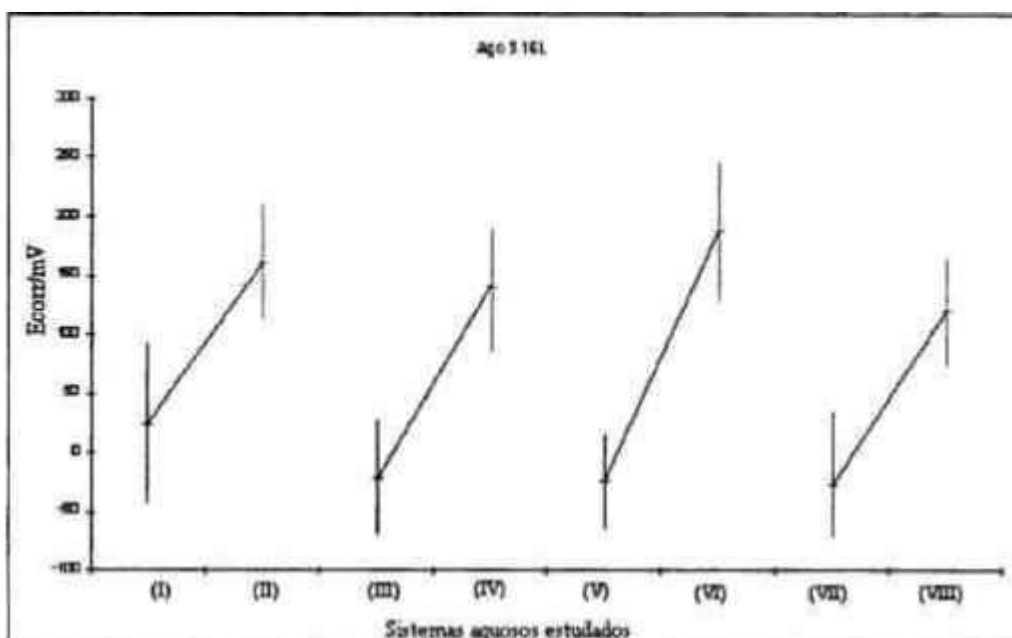


Figura 6.26: Diagrama dos valores de E_{corr} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316L nos meios aquosos estudados.

Nota-se que os aços 304 e 316L apresentam uma maior dispersão dos valores de E_{corr} na maioria dos sistemas aquosos utilizados.

Os valores do E_{corr} tornam-se mais positivos em meios com peróxido, sofrendo um aumento de cerca de 100 a 150 mV.

Para os valores encontrados de E_{pite} , os intervalos de desvio são aproximadamente análogos, como se pode observar pelas figuras 6.27 a 6.30. Aqui também se pode notar a mesma tendência observada para os valores de E_{corr} , que se tornam mais positivos em meios com peróxido, porém, como a dispersão é maior não se pode afirmar que o aumento seja significativo.

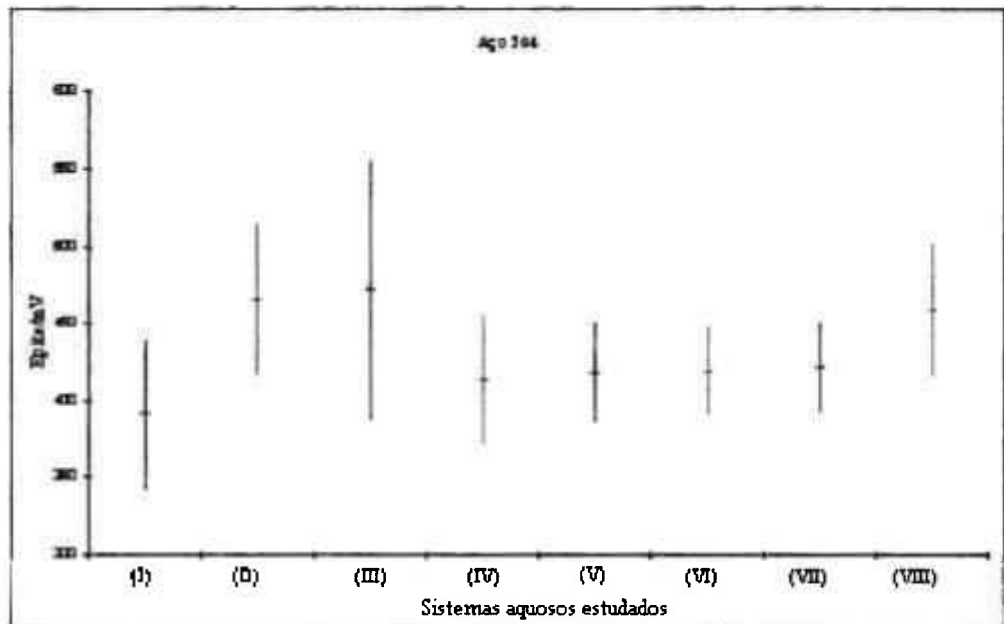


Figura 6.27: Diagrama dos valores de E_{pite} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304 nos meios aquosos estudados.

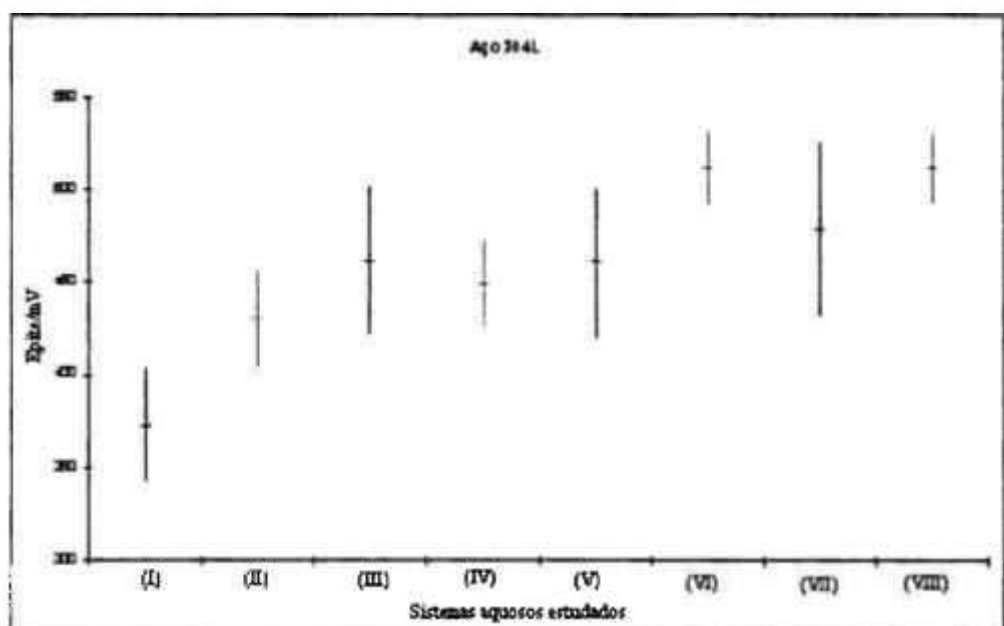


Figura 6.28: Diagrama dos valores de E_{pite} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304L nos meios aquosos estudados.

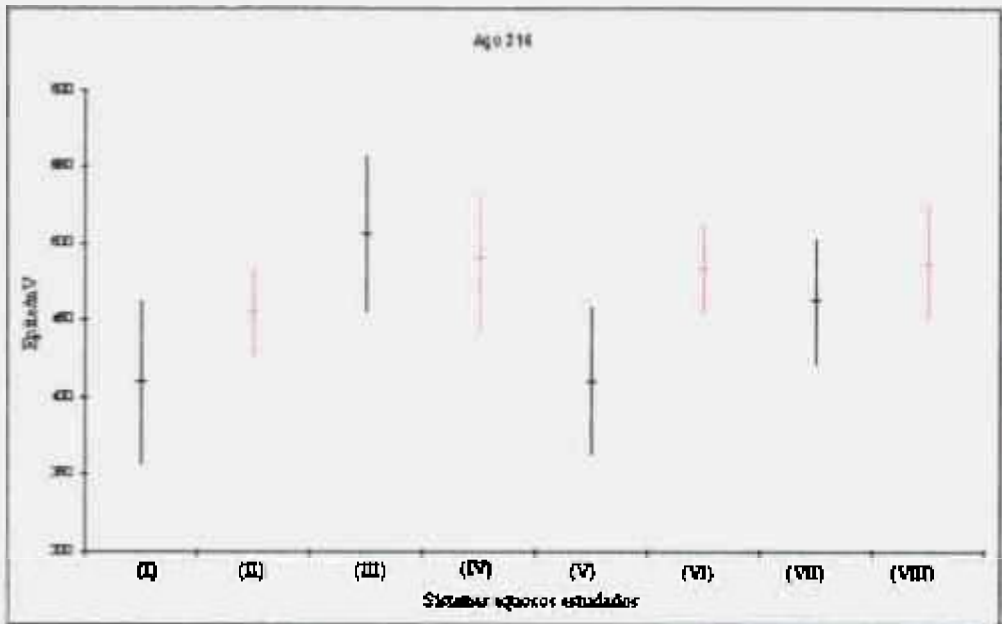


Figura 6.29: Diagrama dos valores de E_{pite} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316 nos meios aquosos estudados.

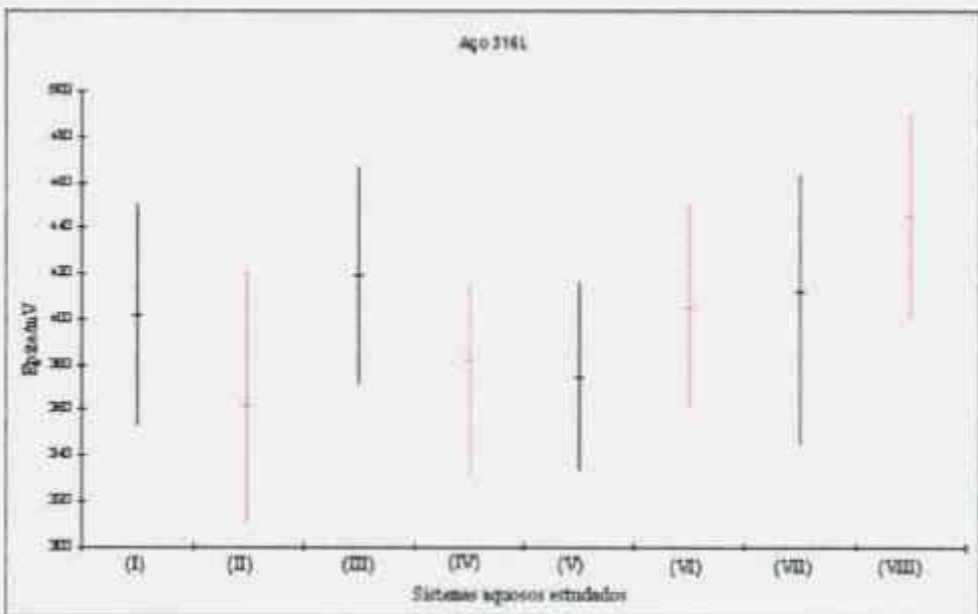


Figura 6.30: Diagrama dos valores de E_{pite} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316L nos meios aquosos estudados.

Pelos diagramas apresentados com os respectivos E_{pite} pode-se dizer que, assim como para os E_{corr} , existe certa tendência dos materiais, nos sistemas aquosos com peróxido, de atingirem potenciais mais positivos também, porém a dispersão é maior, o que impede de podermos inferir que os aços se tornam mais resistentes ao pite nesses meios. Essa tendência não é confirmada para nenhum aço quando se trata da água do poço com peróxido.

Outro ponto a ser colocado é a baixa resistência do aço 316L em todos os sistemas aquosos em questão. Isto pode ser explicado em termos de inclusões, uma vez que este material possui uma alta porcentagem de precipitados, o que provavelmente ajuda nesse baixo desempenho.

As figuras 6.31 a 6.38 apresentam as curvas de polarização anódicas típicas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em todos os meios estudados.

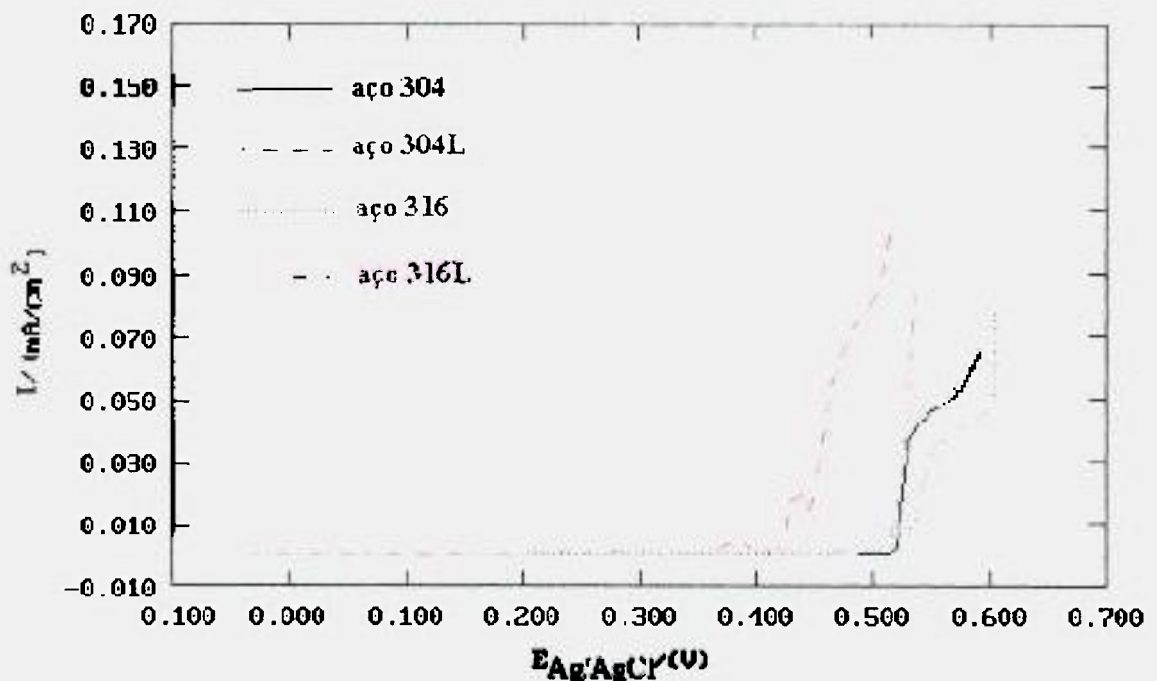


Figura 6.31: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água bidestilada + Cl^- $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

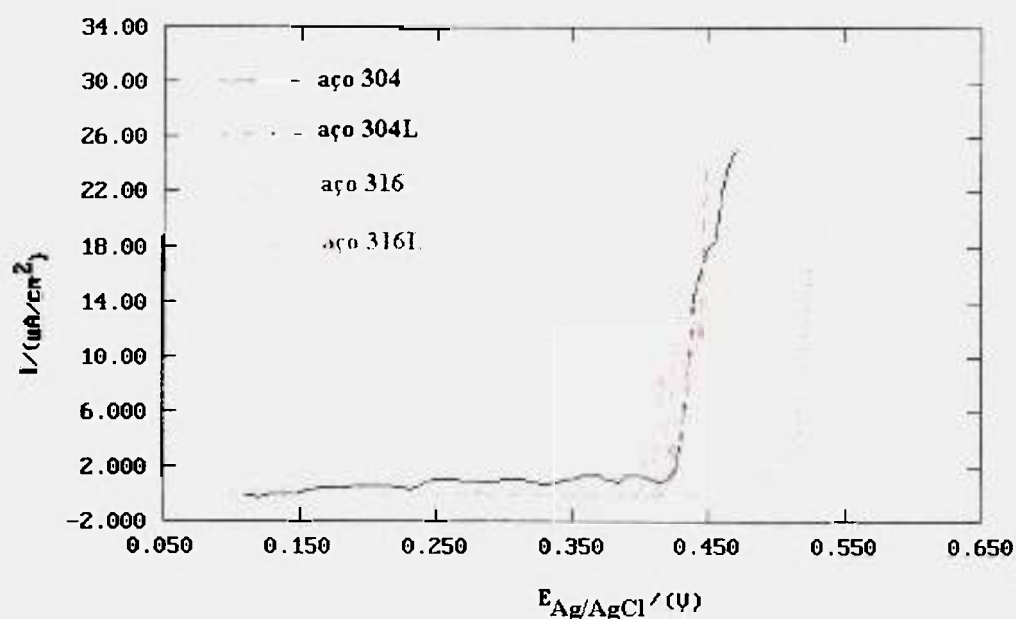


Figura 6.32: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água bidestilada + Cl^- $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1 mM

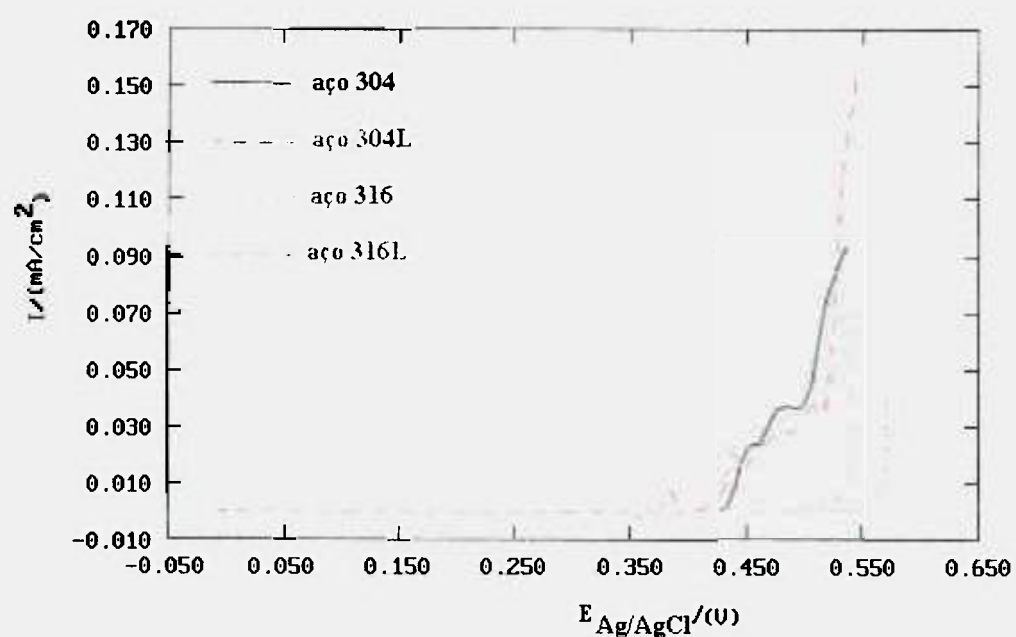


Figura 6.33: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água do poço + Cl^- $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

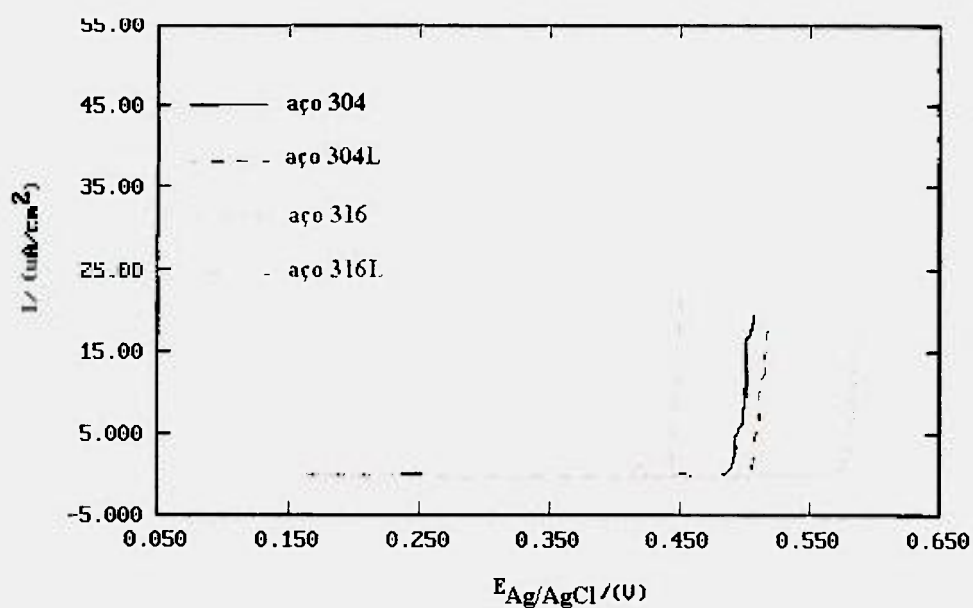


Figura 6.34: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água do poço + Cl^- $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM

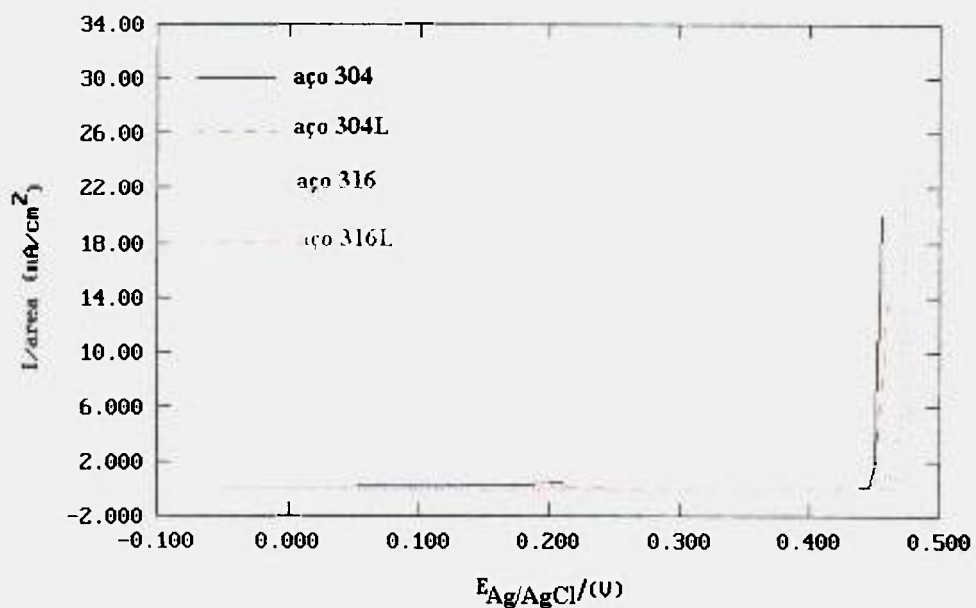


Figura 6.35: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte Sto. Antônio + Cl^- $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

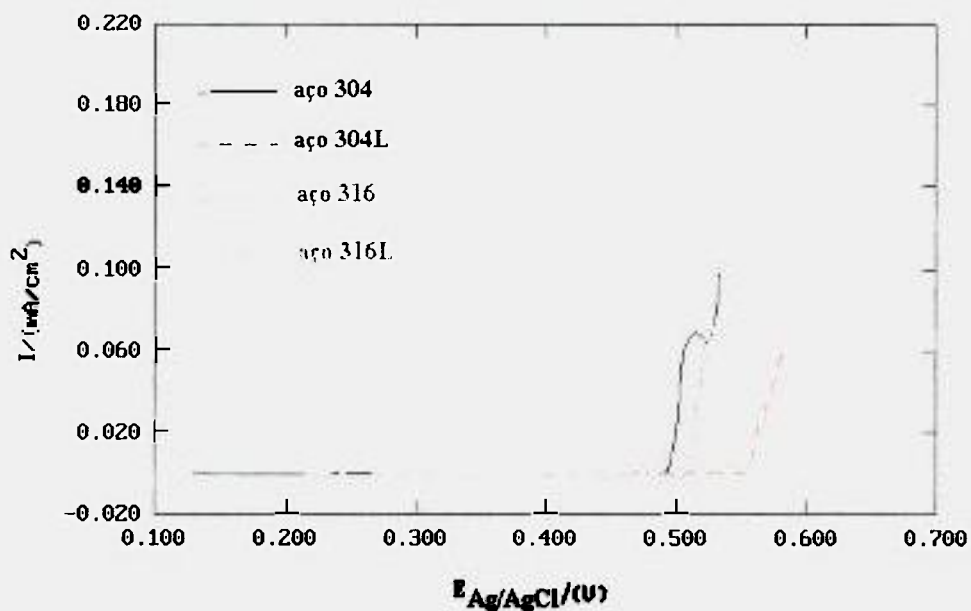


Figura 6.36: Curvas de polarização anódicas típicas obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte Sto. Antônio + Cl^{-1} $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1 mM

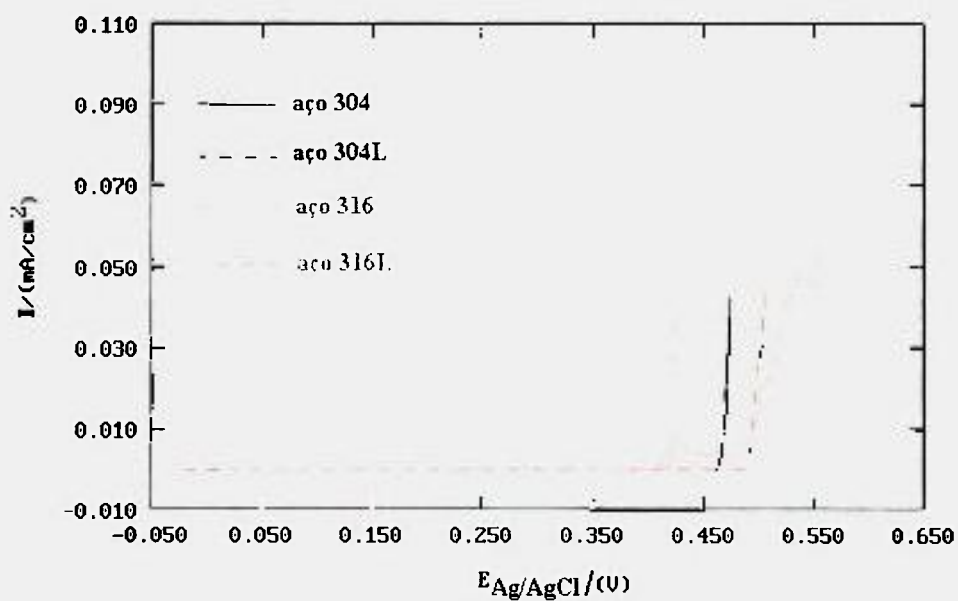


Figura 6.37: Curvas de polarização anódicas típicas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte São Carlos + Cl^{-1} $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

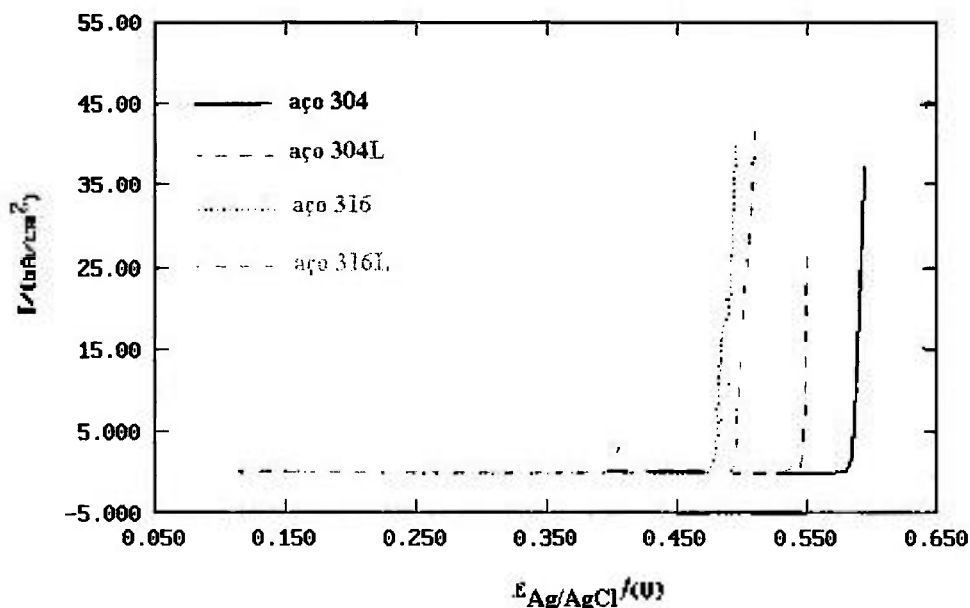


Figura 6.38: Curvas de polarização anódicas típicas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte São Carlos + Cl^{-1} $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM

Como vimos pelos resultados obtidos com as curvas de polarização potenciodinâmica anódicas não se pode afirmar que um aço possua um melhor desempenho que o outro. Assim, tornou-se necessária a investigação por outra técnica: medir o potencial de repassivação dos materiais nos meios em questão.

6.3.2- Determinação do potencial de repassivação (E_{rp})

A tabela 6.8 traz os valores E_{rp} para os aços 304, 304L, 316 e 316L nos sistemas aquosos estudados.

Tabela 6.8: Valores de E_{rp} para os aços 304, 304L, 316 e 316L nos sistemas aquosos estudados.

	$E_{rp}/(\text{mV})$							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
304	93±50	163±60	157±38	158±49	150±13	115±13	196±23	170±23
304L	242±29	260±14	260±64	185±54	235±39	257±19	251±31	280±20
316	116±67	230±21	46±21	295±85	88±39	208±18	23±13	127±64
316L	185±23	190±22	195±41	260±48	204±49	186±13	224±46	171±30

As figuras 6.39 a 6.42 apresentam os diagramas de E_{rp} para os aços 304, 304L, 316 e 316L nos sistemas aquosos estudados, para uma melhor visualização dos desvios obtidos nessas medidas.

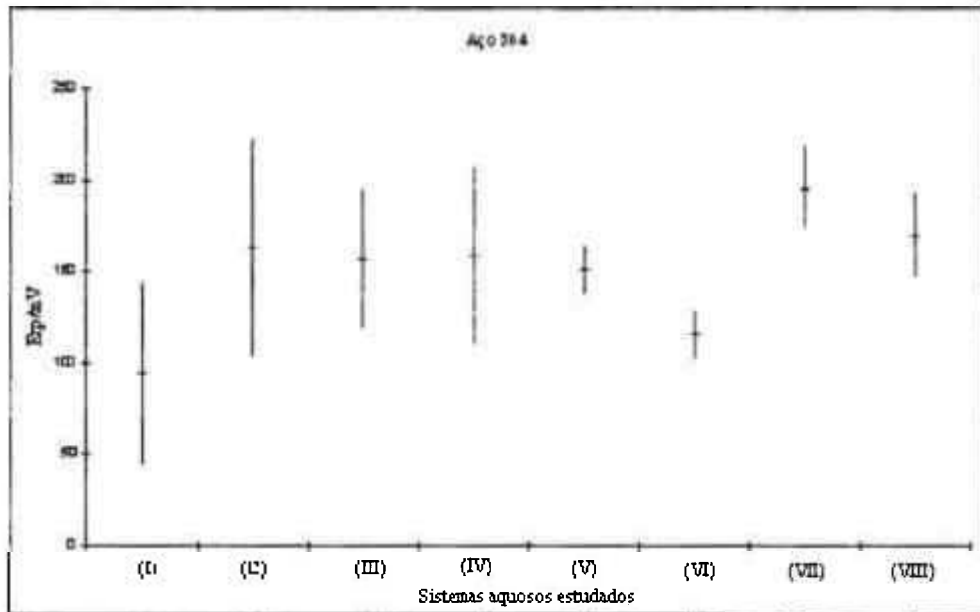


Figura 6.39: Diagrama dos valores de E_{rp} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304 nos meios aquosos estudados.

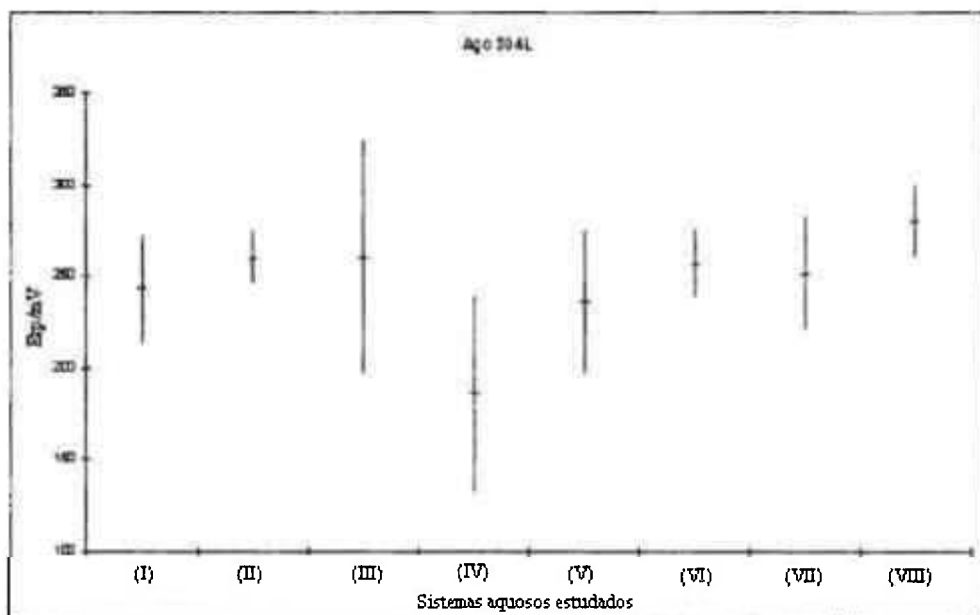


Figura 6.40: Diagrama dos valores de E_{rp} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 304L nos meios aquosos estudados.

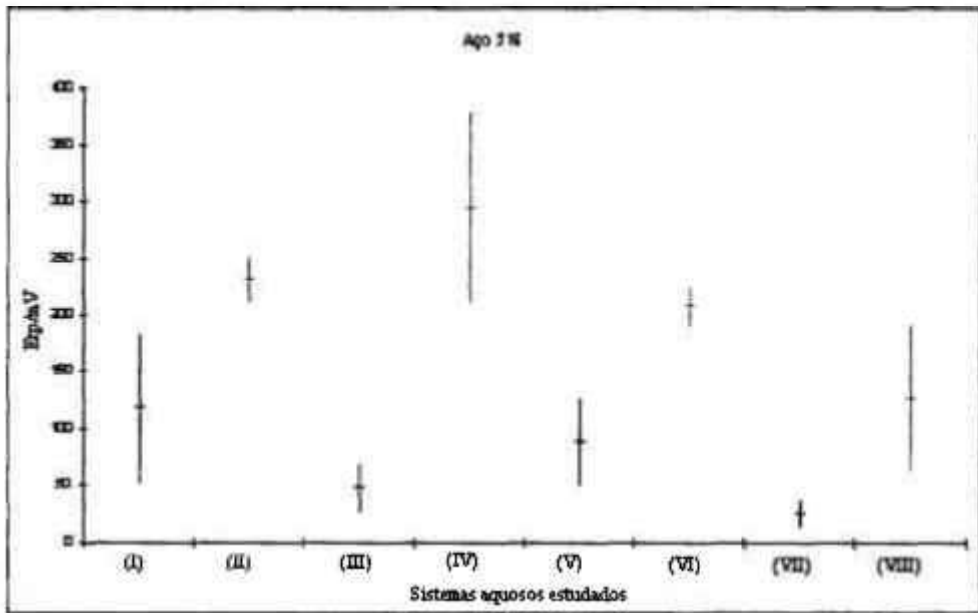


Figura 6.41: Diagrama dos valores de E_{rp} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316 nos meios aquosos estudados.

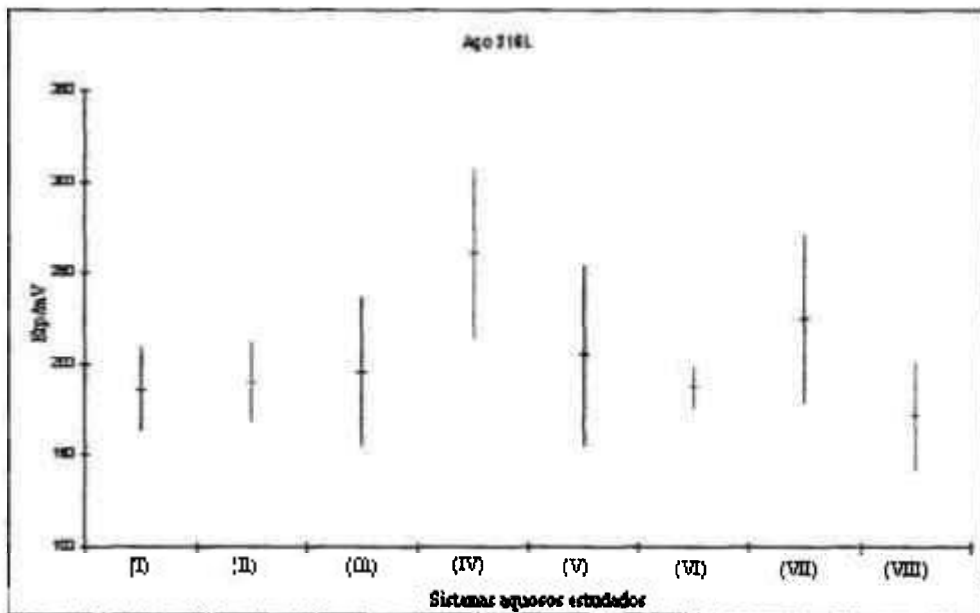


Figura 6.42: Diagrama dos valores de E_{rp} e os respectivos desvios para o aço inoxidável 316L nos meios aquosos estudados.

A seguir, serão apresentadas as curvas de E_{Tp} obtidas para os aços inoxidáveis austeníticos dos tipos 304, 304L, 316 e 316L nos meios (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) e (VIII).

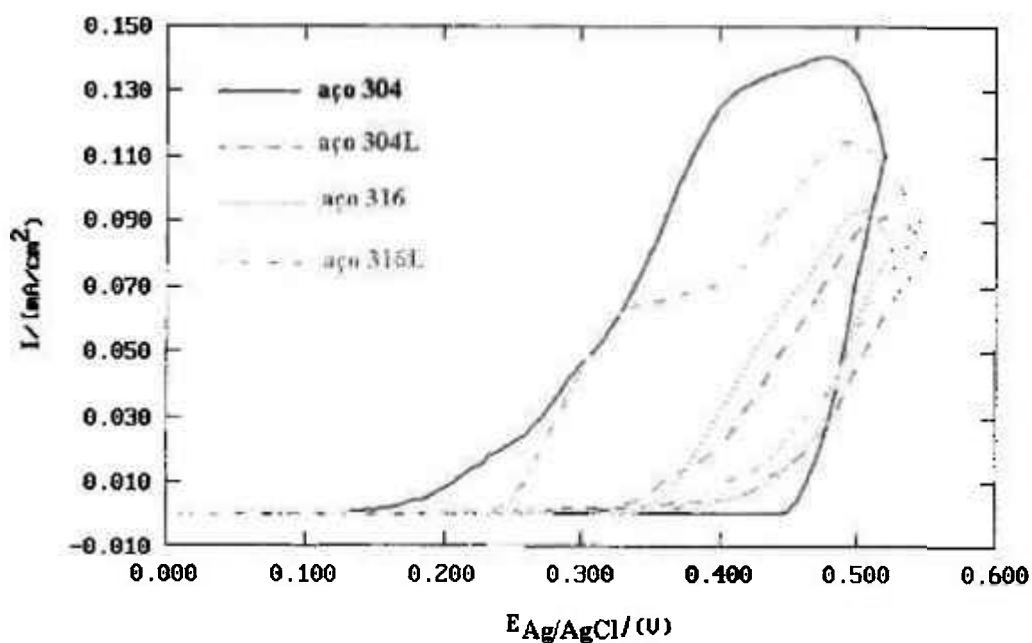


Figura 6.43: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água bidestilada + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$

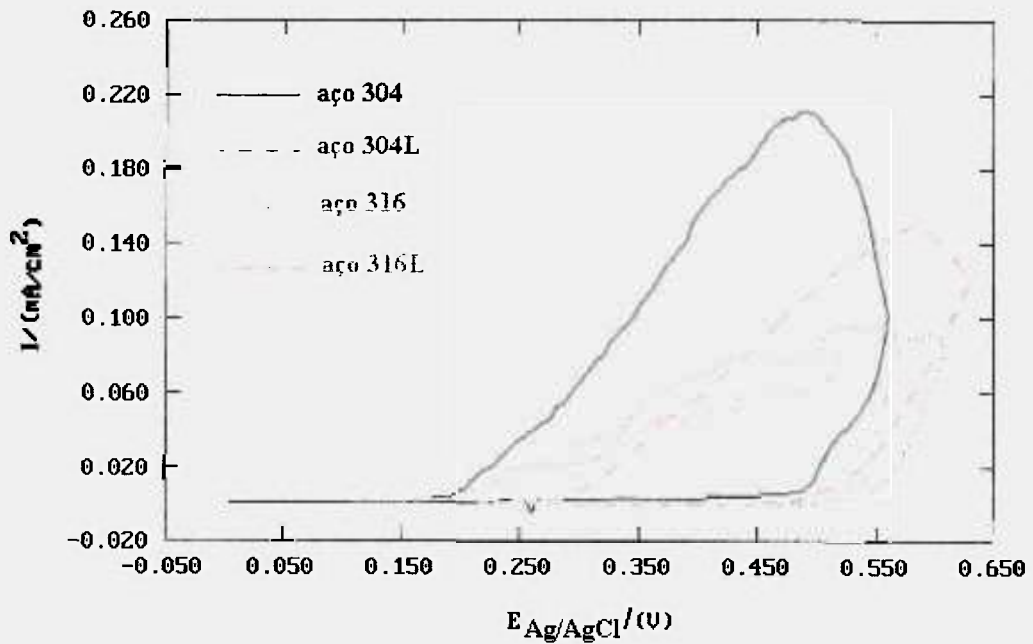


Figura 6.44: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água bidestilada + Cl^{-1} 0,01mol.L⁻¹ + H₂O₂ 1mM.

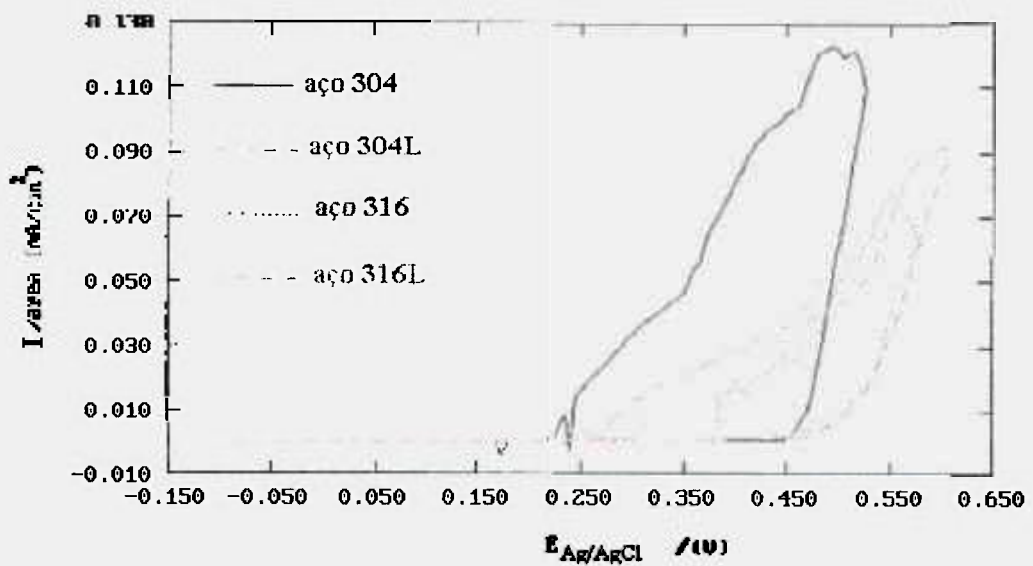


Figura 6.45: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água do poço + Cl^{-1} 0,01mol.L⁻¹

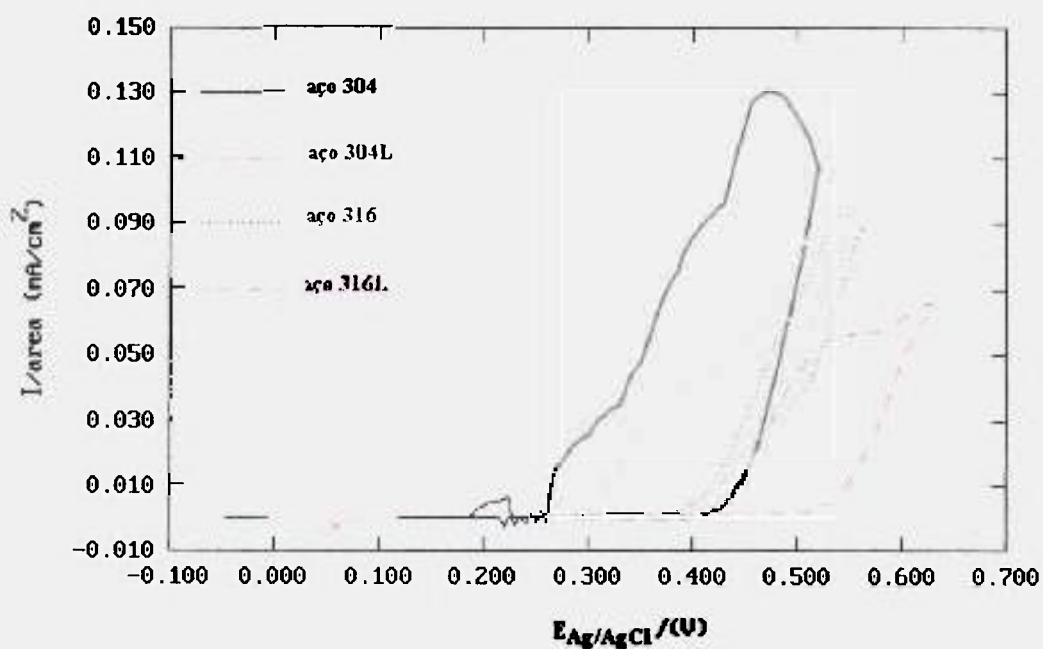


Figura 6.46: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água do poço + Cl^- $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ + H_2O_2 1mM .

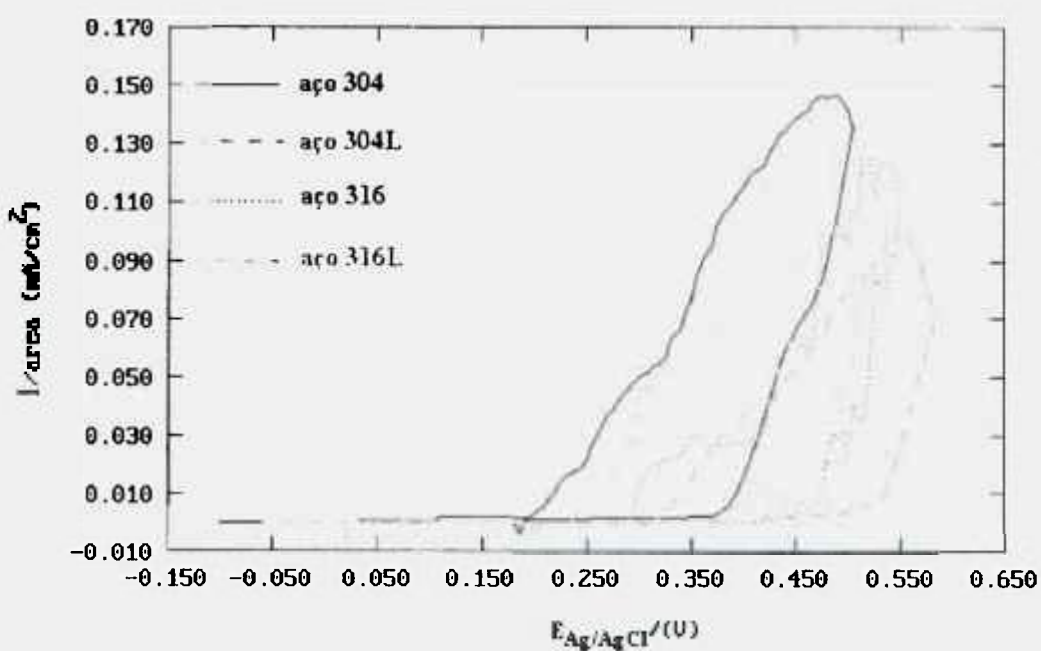


Figura 6.47: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte Sto. Antônio + Cl^- $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

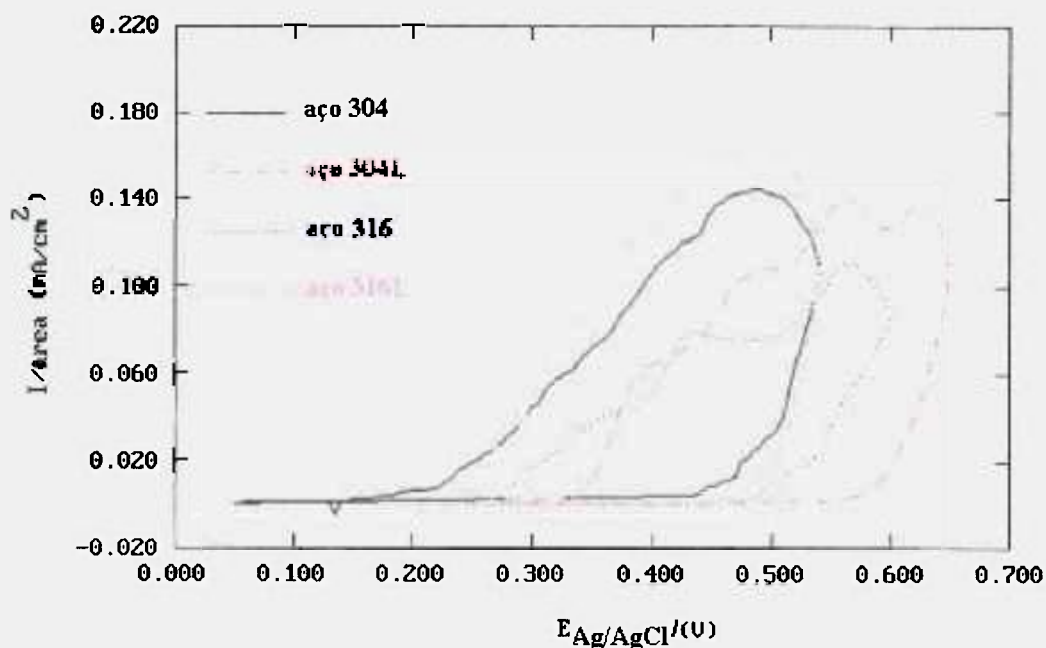


Figura 6.48: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte Sto. Antônio +Cl⁻¹ 0,01mol.L⁻¹+1mM H₂O₂.

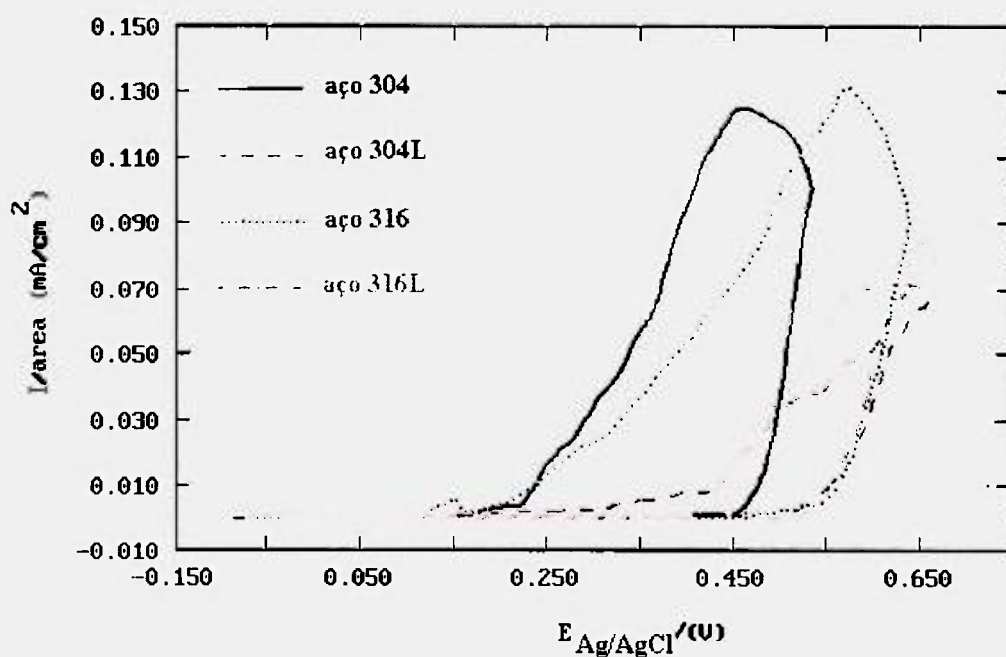


Figura 6.49: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte São Carlos +Cl⁻¹ 0,01mol.L⁻¹.

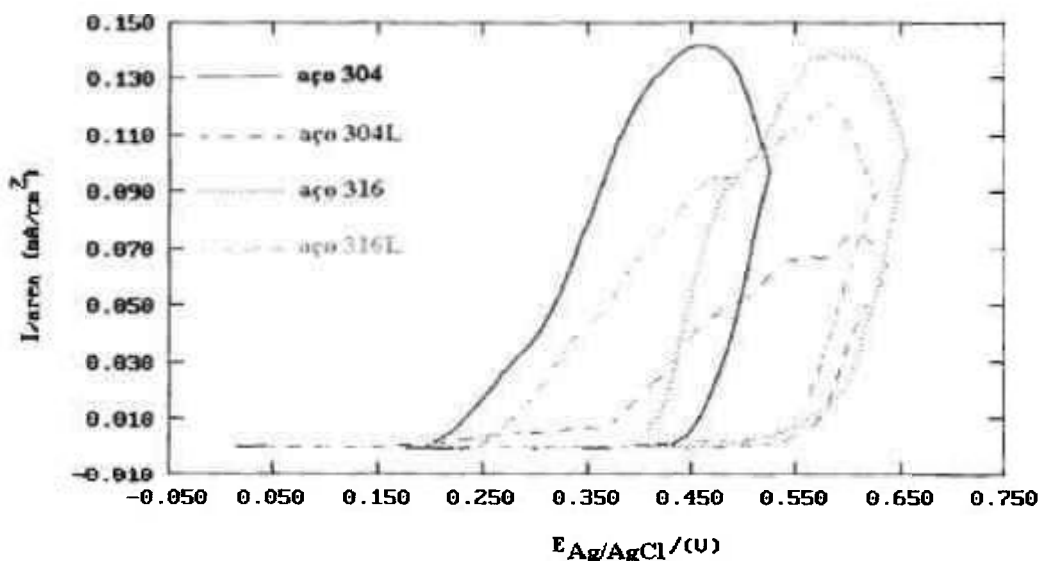


Figura 6.50: Curvas de polarização cíclica típicas, obtidas para os aços 304, 304L, 316 e 316L em água da Fonte São Carlos + Cl^- $0,01\text{mol.L}^{-1}$ + $1\text{mM H}_2\text{O}_2$.

Analisando os valores de E_{rp} obtidos nas curvas observamos que o peróxido exerce influência significativa apenas para o aço 316. O E_{rp} para o aço 304L segue a mesma tendência que o $E_{píte}$, para todos os meios, inclusive em água do poço com peróxido, sistema no qual, ambos os potenciais tornam-se menos positivos.

O aço 304L apresenta a menor porcentagem de inclusões, um baixo teor de C e alto teor de Cr, fatores que podem auxiliar na repassivação dos pites nos outros meios.

O aço 316L, apesar de possuir um teor de Mo próximo ao do aço 316 e um teor de C baixo, apresenta elevada porcentagem de inclusões o que pôde ser comprovado pelas análises microestruturais. Isso leva a valores de $E_{píte}$ menos positivos, quando comparados aos valores de potencial dos outros materiais estudados, porém não dificulta sua repassivação.

Portanto, pode-se dizer que para as amostras de aço 304, 304L, 316 e 316L, nos sistemas aquosos estudados, o aço que mostrou um melhor desempenho, tanto em relação à corrosão por pites, como na repassivação destes, foi o aço 304L.

Abaixo, tem-se a relação dos materiais em ordem crescente de resistência à corrosão por pites:

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

Para a repassivação dos pites nos meios I, III, V e VII a ordem é a seguinte:

$$316 < 304 < 316L < 304L$$

Para a repassivação dos pites nos meios II, IV, VI e VIII a ordem é a seguinte:

$$304 < 316L < 316 < 304L$$

Pelo exposto até aqui e com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que, apesar dos aços apresentarem diferenças em seus comportamentos frente às técnicas utilizadas e, dentro da precisão experimental, essas diferenças não são expressivas.

Portanto, quando da seleção de uma dessas ligas a ser utilizada com a finalidade de acondicionar rejeitos radioativos de alto nível, pode-se optar pelo material que seja economicamente mais viável.

CAPÍTULO 7

7. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

7.1- Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho permitem tirar as conclusões a seguir.

7.1.1- Caracterização microestrutural

1. As micrografias ópticas e eletrônicas mostram que a estrutura dos materiais utilizados no presente trabalho é austenítica e praticamente homogênea, apresentando uma baixa densidade de inclusões.
2. Análises feitas por EDS revelam que as inclusões são constituídas basicamente de sulfetos de manganês.
3. Os difratogramas comprovam que a estrutura dos aços 304, 304L, 316 e 316L é essencialmente austenítica e a porcentagem de uma segunda fase é menor do que 1%, o que também confirma os resultados obtidos por microscopias óptica e eletrônica.

7.1.2- Caracterização mecânica

1. Os ensaios de microdureza revelam que a microdureza, em ordem crescente de dureza Vickers, é a seguinte:

$$316L \approx 304 > 304L > 316$$

2. A microdureza não se mostrou determinante no comportamento eletroquímico dos aços.

7.1.3- Caracterização eletroquímica

1. Os valores de E_{corr} medidos nas águas naturais de diferentes fontes empregadas neste trabalho, mostram que o mesmo é dependente da composição das mesmas.
2. Os valores de E_{pite} determinados independem da natureza do solvente, sendo da ordem de (450 ± 50) mV para todos os materiais, com exceção do aço 316L, que é cerca de (350 ± 50) mV.
3. A adição de peróxido não antecipa o E_{pite} nem aumenta significativamente a resistência a este tipo de corrosão localizada.
4. O peróxido exerce influência apenas na repassivação do aço 316, que fica cerca de 100 a 200 mV maior que nos meios estudados sem essa substância.
5. Na repassivação dos pites, o aço que melhor desempenho apresenta, em todos os sistemas aquosos estudados é o aço 304L, em torno de (250 ± 30) mV.

7.2- Sugestões para trabalhos futuros

1. Estender os estudos sobre corrosão em solos com formação basáltica ou calcária.
2. Estudar a corrosão sob tensão desses materiais nesses meios aquosos.
3. Verificar o comportamento desses aços, nesses mesmos sistemas aquosos, em temperaturas mais altas.
4. Verificar o comportamento desses materiais, nesses solventes utilizando a técnica de polarização anódica potenciostática.
5. Utilizar a técnica de cronoamperometria para verificar diferenças de comportamento em relação às medidas potenciostáticas e potenciodinâmicas.
6. Medir a influência da rugosidade das ligas ferrosas em relação à corrosão por pites nos mesmos sistemas.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

Referências Bibliográficas

- (1) Revista **Veja**, “Verdes de raiva”, 3 de fevereiro, 1999
- (2) M.Harada, *Minamata disease-Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental-pollution*, *Critical reviews in toxicology*, **25** (1) (1995) 1-24
- (3) F.M.Ditri, *Mercury contamination-What we have learned since Minamata*, *Environmental Monitoring and Assessment*, **19** (1-3) 165-182 oct-dec 1991
- (4) CNEN *Gerência de rejeitos radioativos em instalações radioativas*. 1985 (CNEN NE 6.05)
- (5) R.Vicente e J.C.Dellamano, **Falando sobre...Rejeitos radioativos**, IPEN, 1993
- (6) V.Balek, **Gestión de desechos radactivos**, OIEA, 1994
- (7) IAEA, *Nuclear Communications: A handbook for guiding good communications practices at nuclear fuel cycles facilities*, Vienna, oct 1994
- (8) IAEA, *Annual Report*, sept 1994
- (9) O.Brotzen, *Public acceptance and real testing of a nuclear repository*, *Waste Management* **15** (8) (1995) 559
- (10)K.Doi, S. Hirono, *Geoscientific studies for radioactive waste isolation in geologic media of Japan*, **The geological disposal of high level radioactive wastes**, ed. D.G. Brookins, pp.3 - 16, 1987
- (11)C.Bergman, R.Boge, G.Johansson, G.Bengtsson, B.Lindell, J.O.Snihs, *Acceptance criteria for disposal of high level radioactive waste*, **The geological disposal of high level radioactive wastes**, ed. D.G.Brookins, pp.39-52, 1987
- (12)E.Palacios, *The Argentine radioactive waste repository: basic criteria, preliminary siting and design conceptual basis*, **The geological disposal of high level radioactive wastes**, ed. D.G. Brookins, pp.27- 37, 1987
- (13)D.G.Brookins, **Geochemical aspects os radioactive waste disposal**, Spring-Verlag, N.Y. Inc, 1984
- (14)C.G.Whipple, *Can nuclear waste be stored safely at Yucca Mountain?*, *Scientific American*, june, 1996
- (15)L.J.Carter, T.H.Pigford, *Getting Yucca Mountain right*, *The Bulletin of Atomic Scientists*, march-april, 1998
- (16)A.H.P.Andrade e F.B.V.Oliveira, *Materiais utilizados no gerenciamento de rejeitos radioativos*, ENAN (1995)

- (17) Z. Panossian, **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, Manual, V. I, 1^a Ed., São Paulo, IPT, 1993
- (18) A.L.C. Silva e P.R. Mei, **Aços e ligas especiais**, Eletrometal
- (19) M.A. Streicher, *Stainless Steels 77*, ed. R.Q. Barr, Clímax Molibdenium Co, London, 1977 p.1
- (20) B. Thomas and G. Henry, **Stainless Steels**, cap.3, 1993
- (21) L. Scheer, **O que é aço**, EDUSP. São Paulo, 1977
- (22) A.F. Padilha, L.C. Guedes, **Aços inoxidáveis austeníticos**, Ed. Hemus, 1994
- (23) J.C. Bavay, *Stainless Steels*, cap.16, 1993
- (24) T. Roberts, *Choosing materials for nuclear fuel reprocessing*, *Materials World*, p.628-631, Dec, 1994
- (25) V. Gentil, **Corrosão**, Ed. Guanabara, 1987
- (26) D.P. Rowlands, How stainless steel is affected by and resists corrosion, *Stainless steel information series (2)*, Southern Africa stainless steel development association
- (27) R.S. Glass, G.E. Overturf, R.D. McCright and R.A.V. Konynenburg, *Corrosion Science* **26** (1986) 577
- (28) G.P. Marsh, K.J. Taylor, G. Bryan and S.E. Worthington, *Corrosion Science* **26** (1986) 971
- (29) L.V. Ramanathan, **Corrosão e seu controle**, Hemus Editora Ltda.
- (30) P. S. Maiya, W. J. Shack and T. F. Kassner, *Corrosion* **46** (1990) 954
- (31) N. Sridhar and G. A. Crignolino, *Corrosion* **49** (1993) 967
- (32) D. D. Macdonald and M. U. Macdonald, *Corrosion* **46** (1990) 380
- (33) J. Farmer, G. E. Gdowski, R. D. McCright and H.S. Ahluwalia, *Nuclear Engineering* **129** (1991) 57
- (34) N. Sridhar and G. A. Crignolino, *Corrosion* **49** (1993) 885
- (35) T. Yamamoto *et alli*, *Journal of Nuclear Materials* **228** (1996) 162
- (36) G. Bellanger and J. J. Rameau *Corrosion Science* **36** (3) (1994) 545
- (37) S. M. de De Micheli, S. B. de Wexler, R.O. Cassibba, S. Fernández, Repo-20, CNEA, Buenos Aires, Argentina, 1987
- (38) F. H. Huang, *Journal of Nuclear Materials* **231** (1996) 74
- (39) G.E. Bell, T. Inazumi, E. Kenik and T. Kondo, *Journal of Nuclear Materials*, **187** (1992) 170
- (40) M. Urquidi and D.D. Macdonald, *Journal of Electrochemical Society*, **134** (1987) 41

- (41)S.M.Bruegger, B.W.Arcy, J.J.Cole and Windison Jr., *Corrosion* **51** (1) (1995) 11
- (42)J.I.Cole and S.M.Bruegger, *Journal of Nuclear Materials*,**225** (1995) 53
- (43)E.A.Kenik, *Journal of Nuclear Materials*,**187** (1992) 239
- (44)M.R.Louthan Jr., *Metals Handbook*, ,299, V 10, 9th Ed.
- (45)H.J.Kestenbach e W.J.Botta F^o., **Microscopia eletrônica de transmissão e varredura**, Édile Gráfica e Editora Ltda., 1989
- (46)H.Colpaert, **Metalografia dos produtos siderúrgicos comum**, Ed. Edgard Blücher, 3^a Ed., 1974
- (47)G.F.Vander Voort and H.M.James, *Metals Handbook*, 279, V9, 9th Ed.
- (48)H.Thomas and G.Henry, *Stainless Steels*, p.88,1993
- (49)A.F.Padilha e F.Ambrózio F^o ., **Técnicas de análise microestrutural**, Hemus Editora Ltda, 1985
- (50)H.P.Klug, L.E.Alexander, **X-ray diffraction procedures**, N.Y.,1974
- (51)B.B.Cullity, **Elements of X-ray diffraction**, Addison-Wesley INC, 1967
- (52)O.E.Woltert, Manual de instruções do Microtestor Modelo WOLCERT, p.2-6 (1972)
- (53)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)
- (54)M.A.Meyers e K.K.Chawla, **Princípios de metalurgia mecânica**, Ed. Edgard Blücher, 3^a Edição, 1982
- (55)P.R.P.Rodrigues, Tese de doutorado apresentada ao IQUSP, 1997

APÊNDICE A

Apêndice A

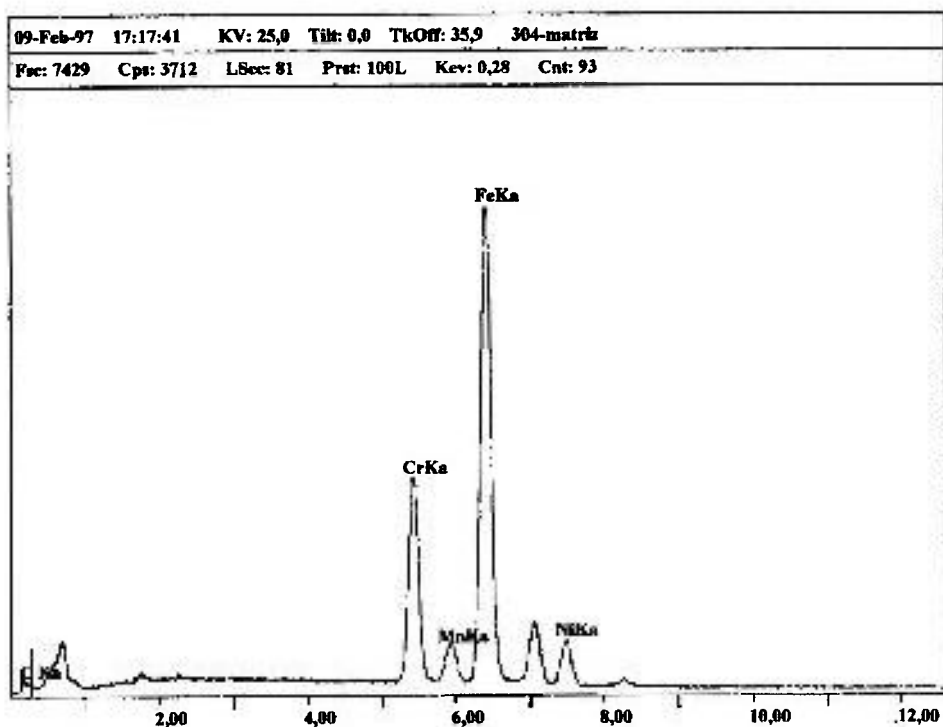


Figura A1: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 304.

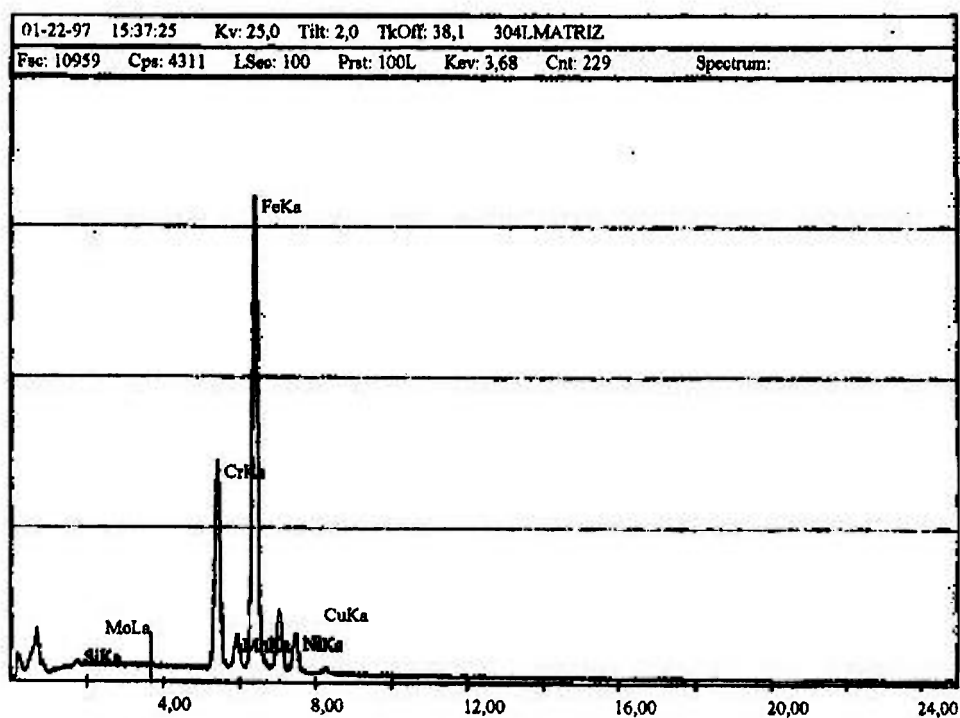


Figura A2: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 304.

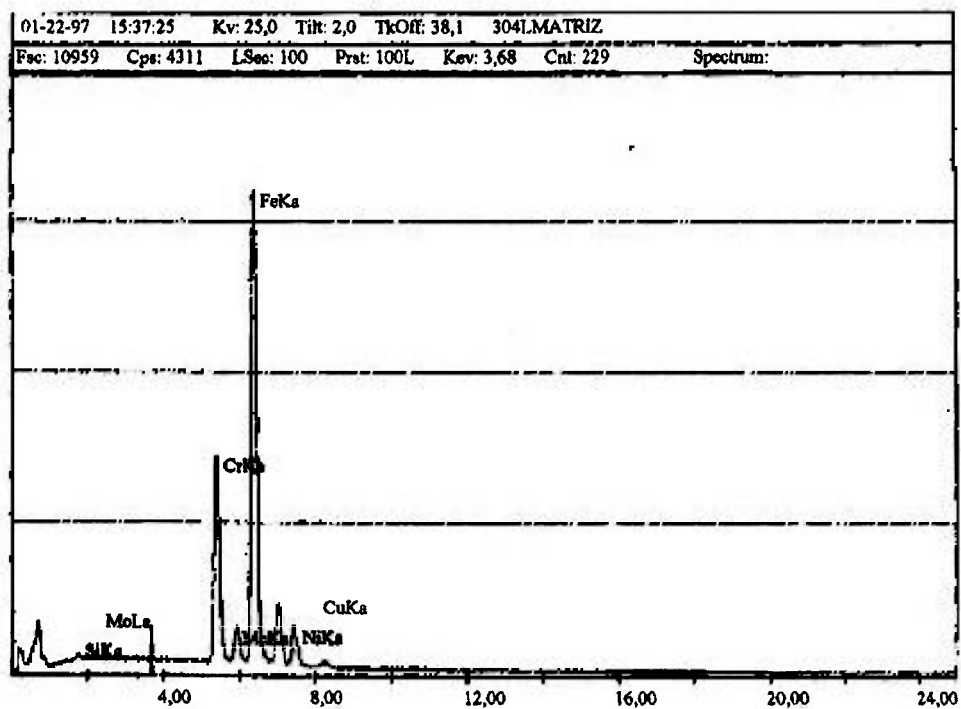


Figura A3: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 304L.

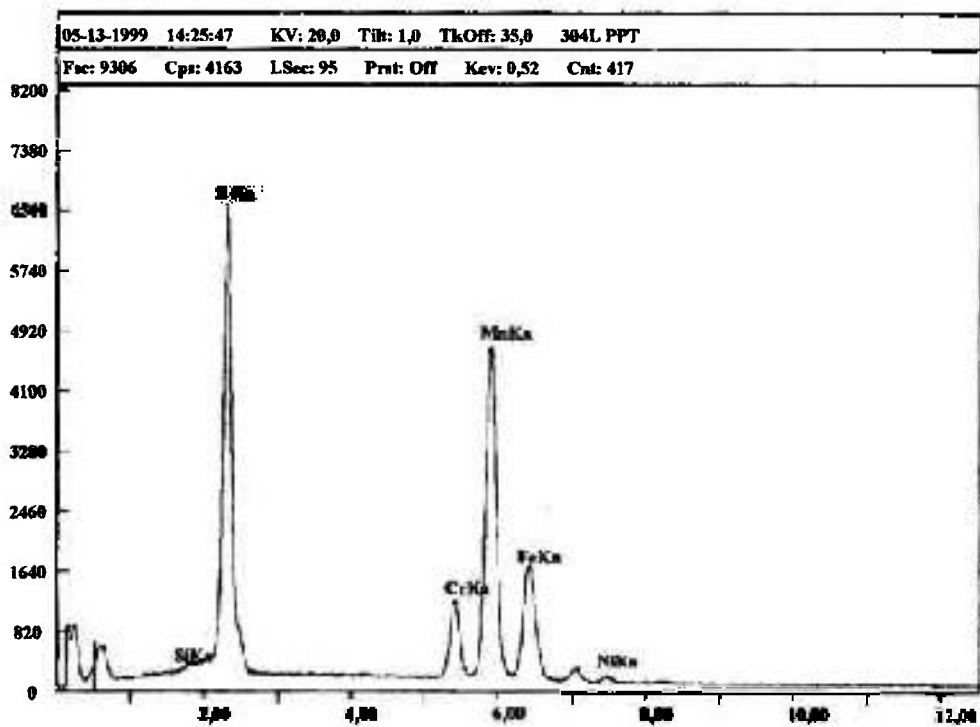


Figura A4: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 304L.

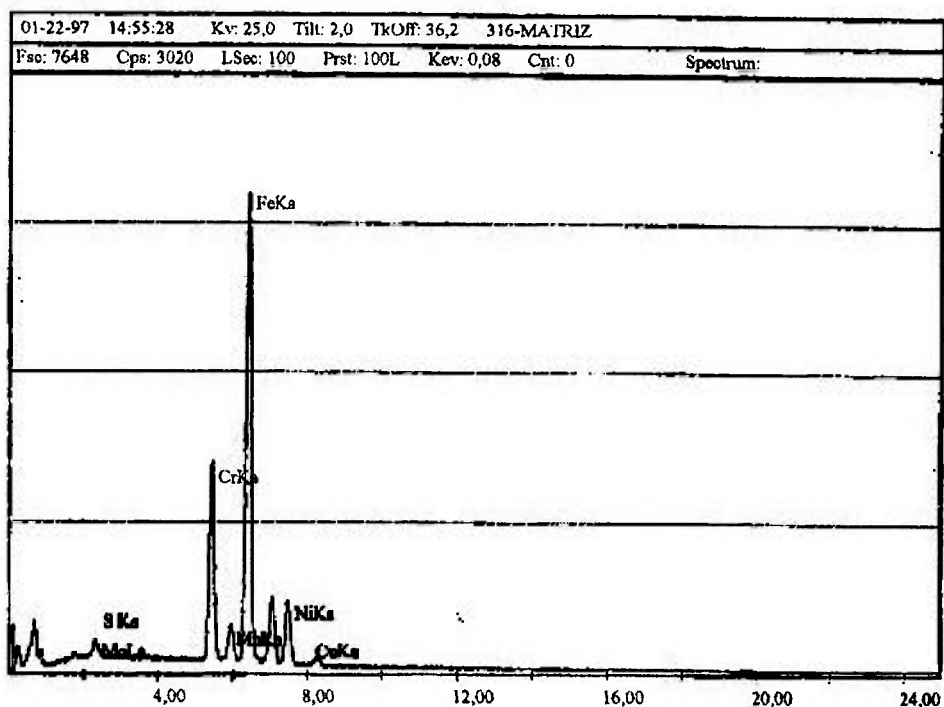


Figura A5: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 316.

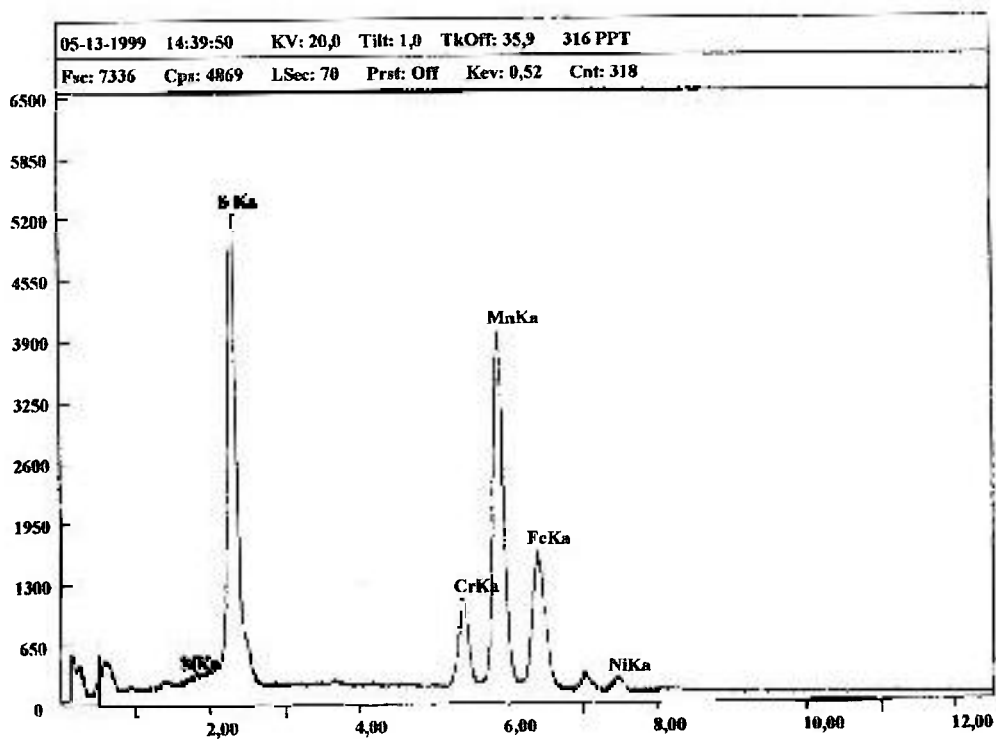


Figura A6: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 316.

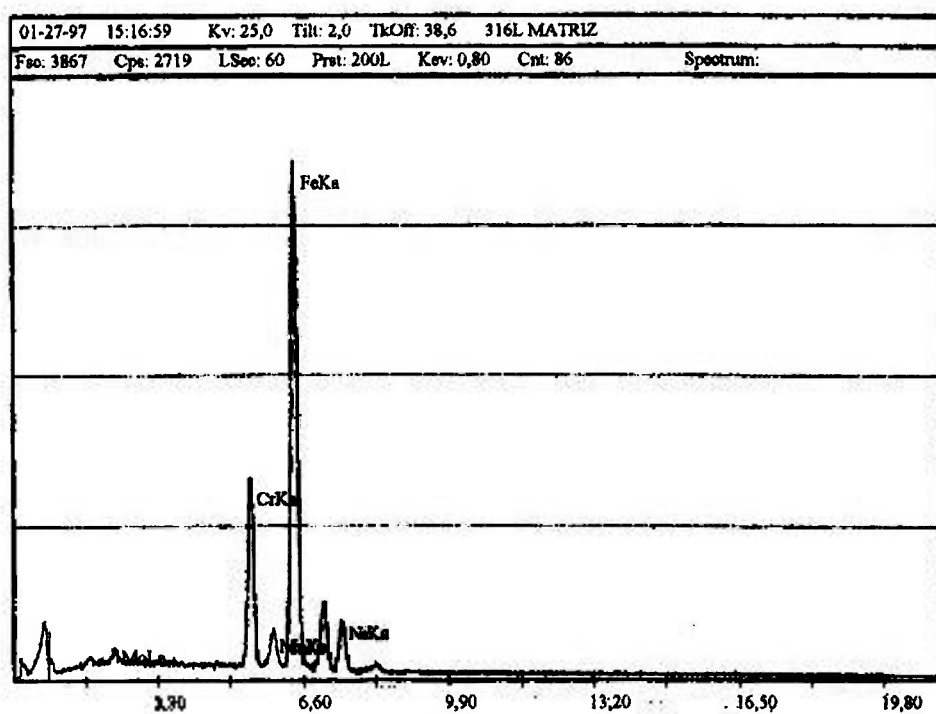


Figura A7: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 316L.

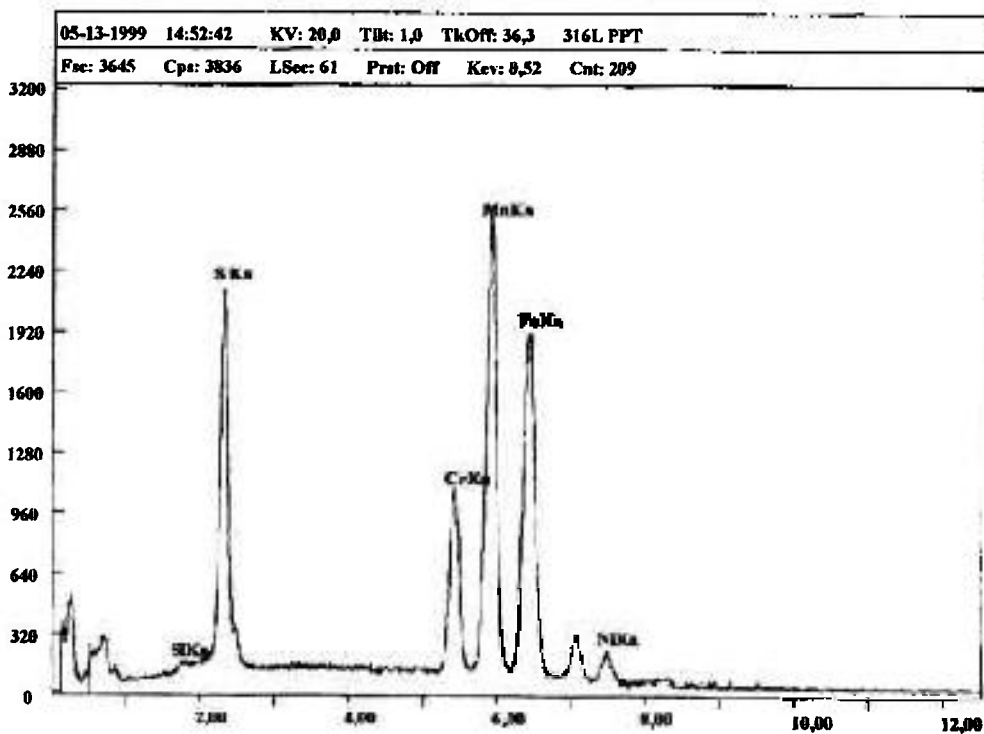


Figura A8: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 316L.

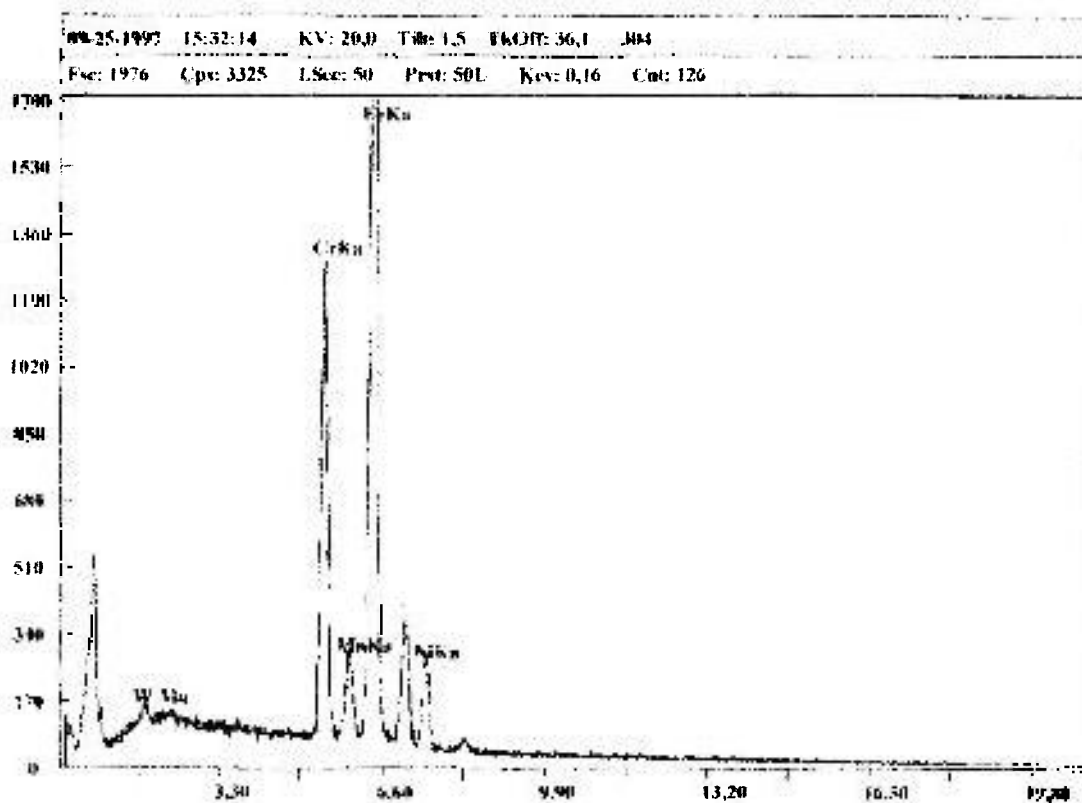


Figura A9: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 304.

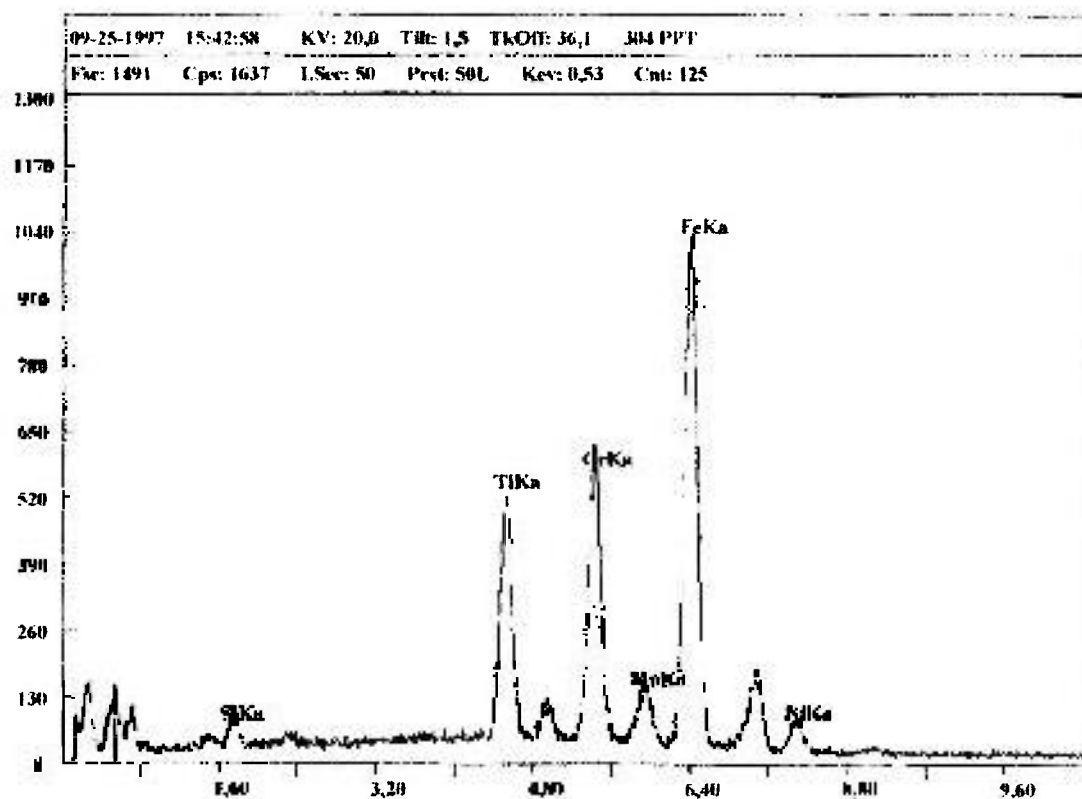


Figura A10: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 304.

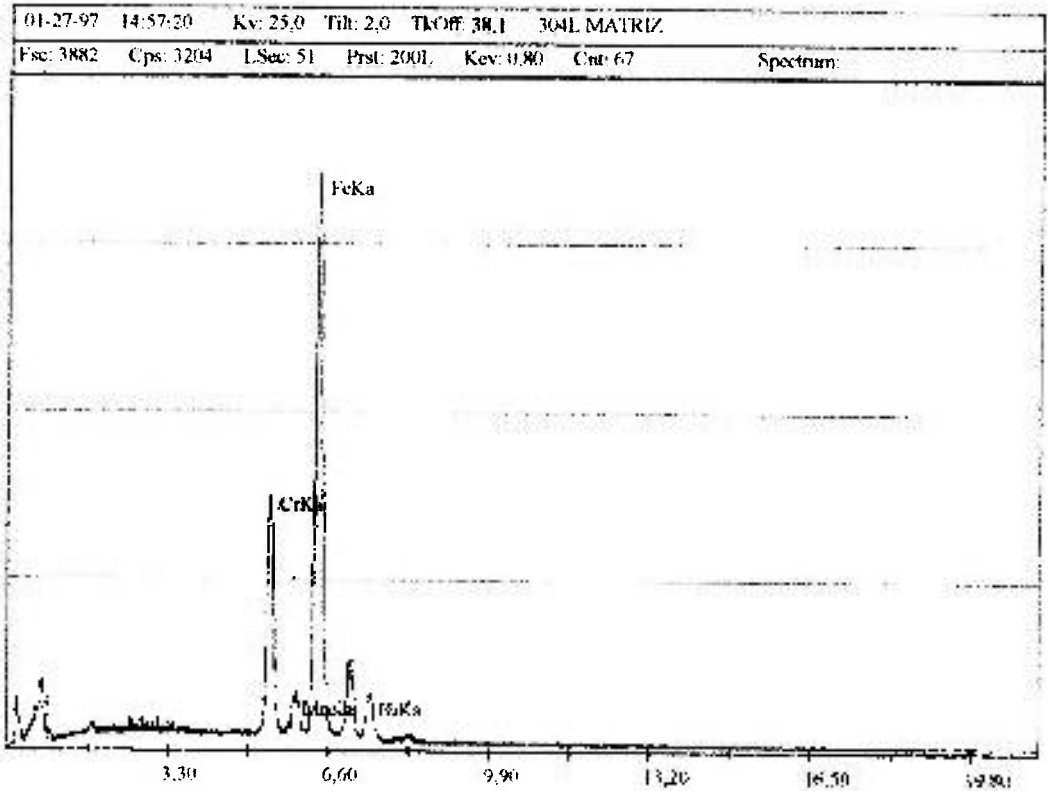


Figura A11: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 304L.

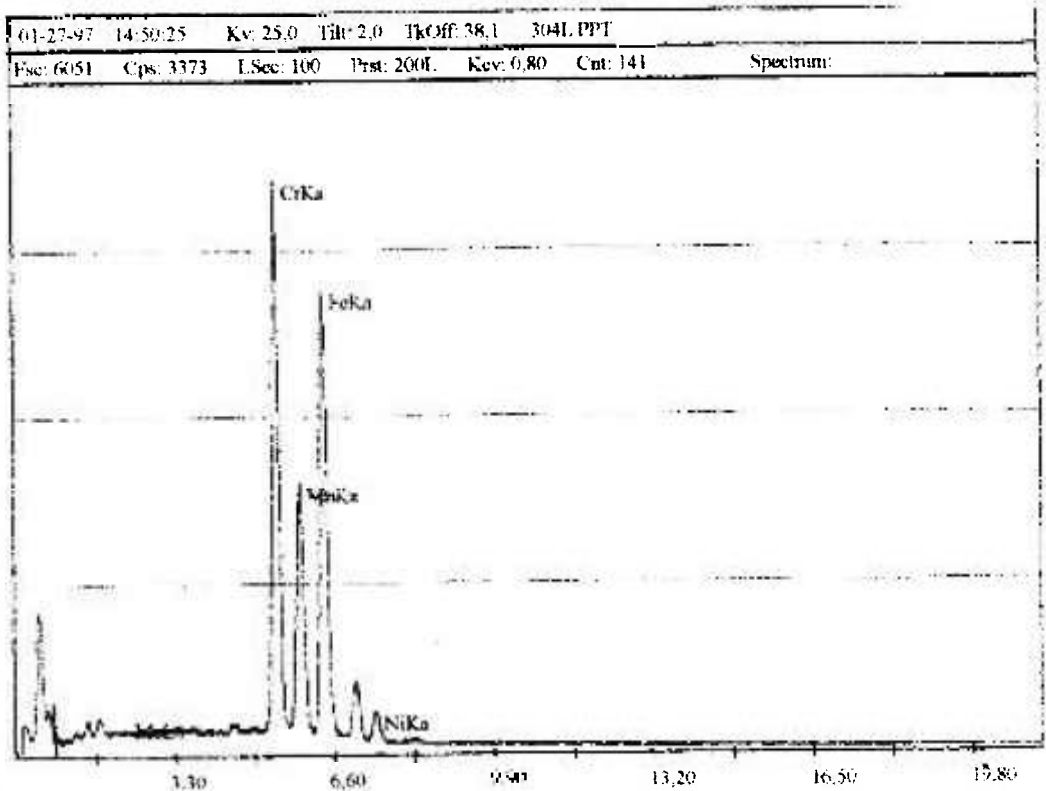


Figura A12: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 304L.

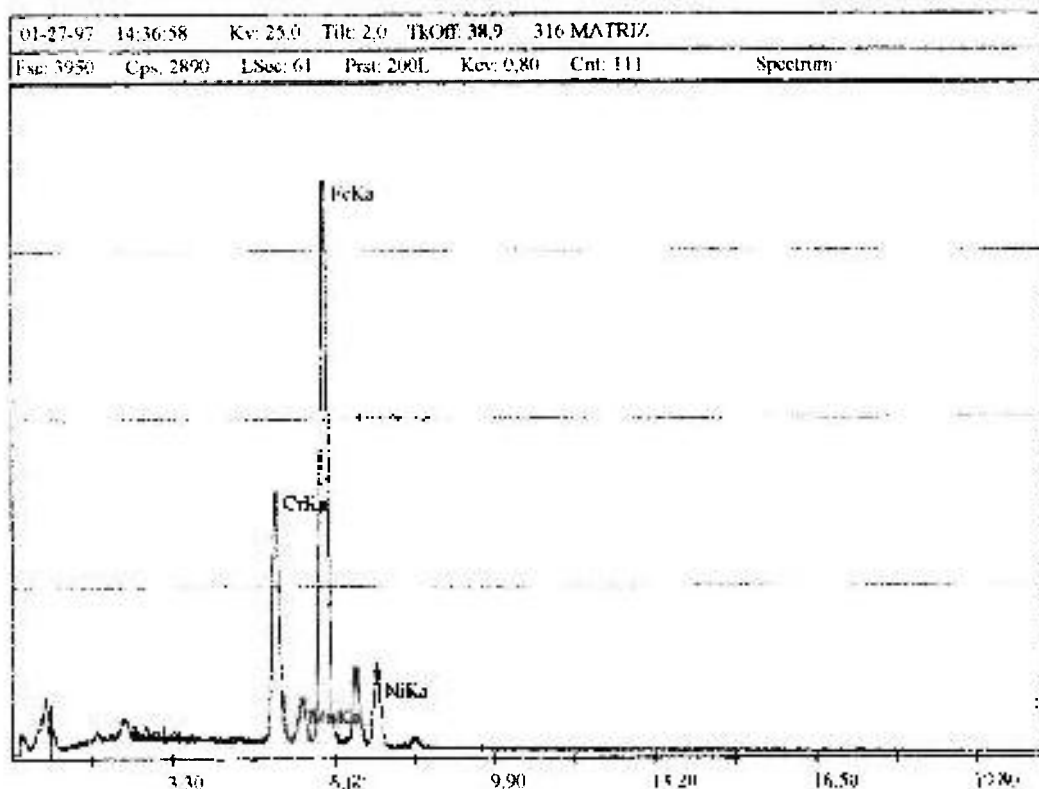


Figura A13: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 316.

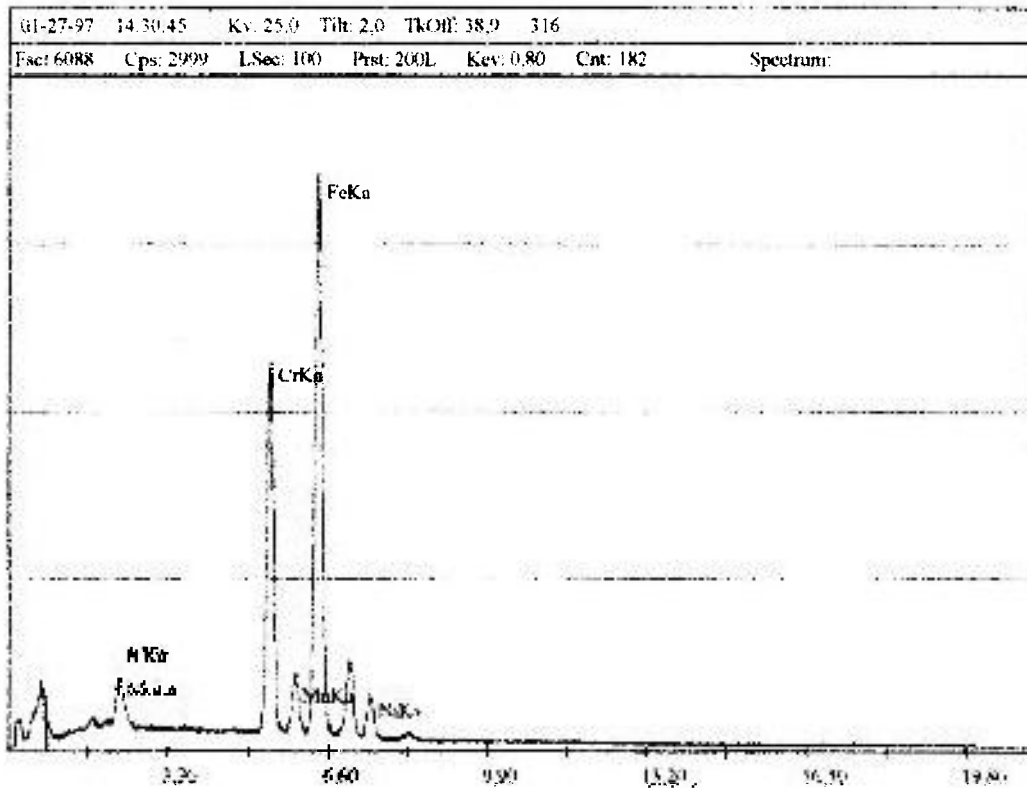


Figura A14: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 316.

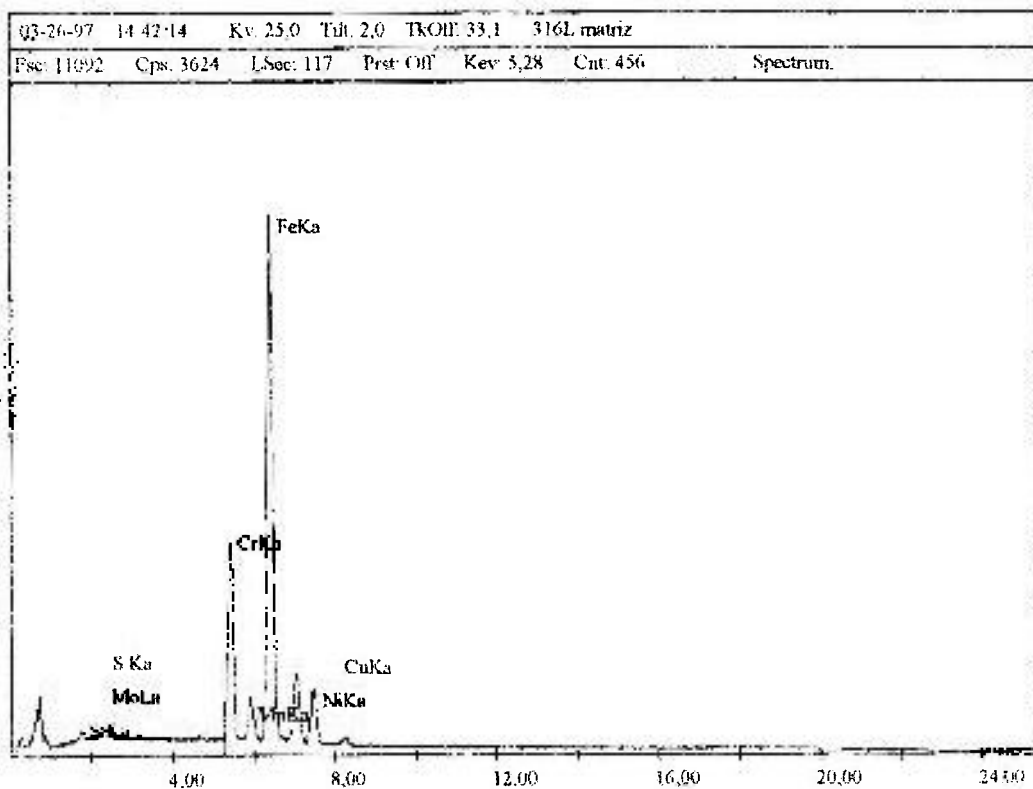


Figura A15: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados na matriz do aço 316L.

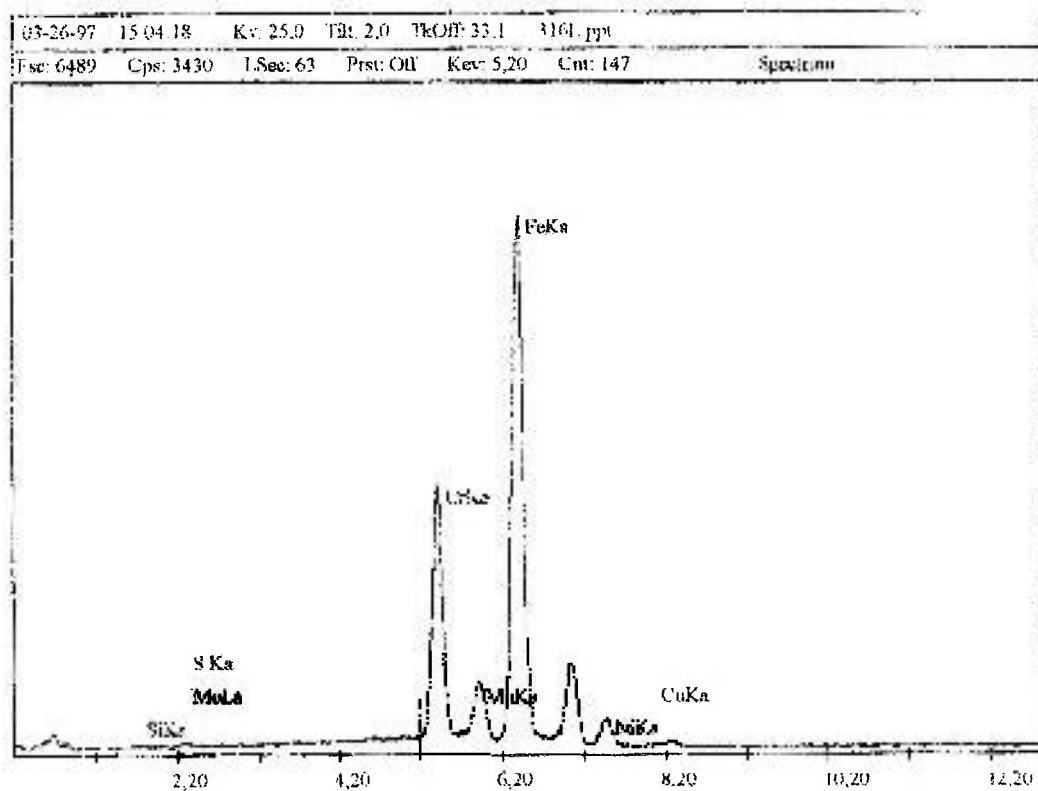


Figura A16: Espectro obtido por EDS dos principais elementos de liga encontrados nos precipitados do aço 316L.