

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO NA
SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DE JUNTA
SOLDADA COM METAIS DISSIMILARES EM AMBIENTE DO
CIRCUITO PRIMÁRIO DE REATOR NUCLEAR**

LUCIANA IGLÉSIAS LOURENÇO LIMA

Belo Horizonte, 07 de Julho de 2011

Luciana Iglésias Lourenço Lima

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROGÊNIO NA
SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DE JUNTA
SOLDADA COM METAIS DISSIMILARES EM AMBIENTE DO
CIRCUITO PRIMÁRIO DE REATOR NUCLEAR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção de título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação/Soldagem.

Orientador: Prof. Alexandre Queiroz Bracarense, Ph.D

Departamento de Engenharia Mecânica, UFMG.

Co-Orientador: Prof.^a Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman, Dra

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN/CNEN.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2011

Dedico este trabalho ao Rodrigo, Arthur,
aos meus pais e irmãos e à minha avó Celma.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tornar possível esta conquista.

Ao Rodrigo pelo carinho, apoio e paciência.

Aos meus pais e irmãos, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me incentivando.

A Mônica pela orientação, incentivo, estímulo, amizade e consideração.

Ao professor Alexandre Queiroz Bracarense pelo apoio e incentivo.

Aos profissionais do CDTN/CNEN pelo apoio, amizade e pela grande ajuda e cooperação, em especial:

Wagner, Marco Antônio, Edicleto, Célia, Geraldo Scoralick, Toninho, Edílson e Eduardo.

Aos colegas de trabalho do CDTN Fernando, Mariana, Ana Letícia, Gabriela, Guilherme, Stephano, Fernanda pela boa convivência e contribuição para realização deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao SCK-CEN em especial os profissionais: Rik-Wouter Bosch, Steven Van Dyck e Marc Vankeerberghen.

Ao CDTN pela colaboração na utilização de seus laboratórios.

A FAPEMIG pelo auxílio concedido mediante a bolsa de doutorado.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | IV |
| SUMÁRIO | V |
| LISTA DE FIGURAS | VII |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| NOMENCLATURA | XIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | XIV |
| RESUMO | 14 |
| OBJETIVOS | 15 |
| 1 INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 <i>Reatores Nucleares do Tipo PWR (Pressurized Water Reactor)</i> | 20 |
| 2.1.1 Condições de operação de reatores PWR ó Química da água do circuito primário..... | 21 |
| 2.2 <i>Soldas Dissimilares em Reatores Nucleares do Tipo PWR</i> | 23 |
| 2.3 <i>Corrosão Sob Tensão em Ambiente do Circuito Primário de um Reator PWR</i> | 28 |
| 2.3.1 Fatores que afetam a corrosão sob tensão em ligas de níquel em meio PWR..... | 31 |
| 2.3.2 Ensaio para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão | 34 |
| 2.3.2.1 Ensaio com baixa taxa de deformação ó SSRT (<i>Slow Strain Rate Test</i>)..... | 34 |
| 2.3.2.2 Corpos-de-prova..... | 36 |
| 2.3.2.3 Meios para ensaio..... | 36 |
| 2.3.2.4 Avaliação da resistência à corrosão sob tensão e apresentação de resultados..... | 37 |
| 2.3.3 Mitigação da corrosão sob tensão em ambiente do circuito primário de um reator do tipo PWR..... | 37 |
| 2.4 <i>Mitigação da Corrosão Sob Tensão pela Variação do Conteúdo do Hidrogênio Dissolvido na Água</i> | 38 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 48 |
| 3.1 <i>Materiais</i> | 49 |
| 3.1.1 Solução de ensaio ó Meio PWR..... | 50 |
| 3.2 <i>Métodos</i> | 51 |
| 3.2.1 Procedimento de soldagem | 51 |
| 3.2.2 Análise química | 52 |
| 3.2.3 Análise metalográfica..... | 52 |
| 3.2.4 Microdureza..... | 53 |
| 3.2.5 Avaliação das propriedades mecânicas ó Ensaio de tração | 53 |
| 3.2.6 Avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 a alta temperatura..... | 54 |
| 3.2.7 Caracterização dos filmes de óxidos produzidos na superfície do metal de solda de liga de níquel 182 nas diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido..... | 57 |
| 3.2.8 Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão..... | 58 |
| 3.2.8.1 Sistemas para realização de ensaios de CST | 58 |
| 3.2.8.2 Ensaio de tração com baixa taxa de deformação - SSRT | 61 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 4.1 <i>Procedimento de Soldagem</i> | 65 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2 | <i>Composição Química e Propriedades Mecânicas</i> | 69 |
| 4.3 | <i>Caracterização Microestrutural</i> | 72 |
| 4.4 | <i>Ensaio Eletroquímico a Alta Temperatura</i> | 76 |
| 4.5 | <i>Caracterização dos Filmes de Óxido</i> | 79 |
| 4.6 | <i>Ensaio de Corrosão Sob Tensão</i> | 85 |
| 5 | CONCLUSÕES | 101 |
| 6 | CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS | 103 |
| 7 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 104 |
| | ABSTRACT | 105 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 106 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 2.1 ó Representação esquemática de uma usina nuclear do tipo PWR. Fonte: Hur et al., 2006 - modificada..... | 21 |
| FIGURA 2.2 ó Variações das soldas dissimilares nos bocais dos vasos de pressão de usinas nucleares. Fonte: Miteva; Taylor, 2006 ó modificada. (Cladding - revestimento de uma chapa de aço com uma chapa ou camada de outro metal por laminação ou soldagem (Taylor, 2000)). | 24 |
| FIGURA 2.3 ó Desenho esquemático evidenciando as soldas dissimilares no sistema de refrigeração de um reator do tipo PWR e no pressurizador com tecnologia Westinghouse. Fonte: King, 2005 ó modificada. | 25 |
| FIGURA 2.4 ó Etapas básicas empregadas na soldagem de aço inoxidável austenítico ao aço carbono ou ao aço de baixa liga. Fonte; Davis, 2006 ó modificada..... | 27 |
| FIGURA 2.5 ó (a) Trincamento intergranular por CST em um tubo de trocador de calor de liga Inconel [®] ó 500x. (b) Desenho esquemático da fratura intergranular. Fonte: ASM Handbook, 2003..... | 29 |
| FIGURA 2.6 - (a) Trincamento transgranular por CST em uma tubulação de aço inoxidável AISI 304 ó 300x. (b) Desenho esquemático da fratura transgranular. Fonte: ASM Handbook, 2003. | 30 |
| FIGURA 2.7 ó Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciando a natureza ondulada da estrutura dos contornos de grão de dendritas. A ó Liga 182, B ó Liga 82. Fonte: Xu et al., 2004. | 32 |
| FIGURA 2.8 ó Relação entre taxa de deformação e a ocorrência da CST para a liga de níquel 600. Fonte: Totsuka, et al (2003) ó modificada..... | 35 |
| FIGURA 2.9 ó Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O. As linhas tracejadas (a) e (b) representam a área de estabilidade da água. Fonte ASM Handbook, 2003 ó modificada. | 39 |
| FIGURA 2.10 ó Diagrama de Pourbaix para a água a 25°C e 1 atm. Fonte: ASM Handbook, 2003 - modificada. | 40 |
| FIGURA 2.16 ó Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni ó H ₂ O a 300°C, evidenciando a região de ocorrência da CST. Fonte: Scott, 1999 ó modificada..... | 41 |
| FIGURA 2.17 ó Relação entre conteúdo de hidrogênio dissolvido e taxa de propagação de trinca nas temperaturas de 320 e 360 °C. Fonte Totsuka et. al, 2002 ó modificada. | 42 |
| FIGURA 2.13 ó Estrutura esquemática do filme óxido formado na liga de níquel 600 nas quatro condições de DH a 320 °C. Fonte: Terachi, et.al, 2003 ó modificada..... | 43 |

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURA 2.14 | ó Estimativa teórica do efeito do conteúdo de hidrogênio dissolvido na taxa de propagação de trinca por CST para as ligas de níquel 82 nas temperaturas de 290, 325 e 343 °C. Fonte: Andresen; Hickling, 2007 ó modificada. | 45 |
| FIGURA 2.15 | ó Curvas esquemáticas de taxa de propagação de trinca para as ligas 600 e para as ligas 82 e 182 em diferentes concentrações de hidrogênio, a 325°C. Fonte: Andresen; Hickling, 2007 ó modificada. | 46 |
| FIGURA 3.1 | ó Materiais de base utilizados no procedimento de soldagem, chanfro em V. | 49 |
| FIGURA 3.2 | ó Desenho esquemático mostrando os diferentes materiais empregados na fabricação de um dos bocais do pressurizador de Angra1. Fonte: Quinan et al., 2011. | 51 |
| FIGURA 3.3 | ó Local de retirada dos corpos-de-prova do metal de solda de liga de níquel 182 para os ensaios de tração. | 53 |
| FIGURA 3.4 | ó Corpo-de-prova de tração utilizado nos ensaios de corrosão sob tensão ó dimensões em mm. | 54 |
| Figura 3.5 | ó (a) local de retirada dos corpos-de-prova e (b) amostras para avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR. | 54 |
| Figura 3.6 | ó (a) Montagem dos eletrodos na autoclave: A: eletrodo de trabalho ó corpo-de-prova, B: contra eletrodo ó eletrodo de platina, C: eletrodo de referência ó YSZ e (b) detalhe do eletrodo de referência YSZ. | 55 |
| FIGURA 3.7 | - Desenho esquemático e fotografia do eletrodo de referência YSZ Ni/NiO. Fonte: Bosch, 2005 ó modificada. | 56 |
| FIGURA 3.8 | ó Dispositivo de montagem na autoclave das amostras para crescimento do filme óxido. | 57 |
| FIGURA 3.9 | ó Diagrama esquemático da instalação para ensaios de CST: 1) autoclave; 2) eletrodo de Pt; 3) bomba de circulação do meio; 4) acumulador de pressão; 5) tanque de armazenamento do meio; 6) resfriador. | 59 |
| FIGURA 3.10 | ó Instalação para estudos de suscetibilidade à CST ó fabricação instituto nuclear NRI efl. | 59 |
| FIGURA 3.11 | ó Instalação para estudos de suscetibilidade à corrosão sob tensão - fabricação Cortest. | 60 |
| FIGURA 3.12 | ó Montagem do corpo-de-prova na instalação de ensaio de suscetibilidade à CST. (a) autoclave fabricação Cortest e (b) autoclave fabricação NRI efl. | 62 |
| FIGURA 3.13 | ó Desenho esquemático da preparação da seção longitudinal dos corpos-de-prova para análise metalográfica. | 63 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.14 ó (a) área total da fratura delimitada, (b) área de fratura frágil delimitada, (c) e (d) imagens processadas no Quantikov para cálculo da área..... | 64 |
| FIGURA 4.1 ó Camada de amanteigamento aplicada ao aço do tipo ASTM A-508 G3 utilizando o metal de adição liga de níquel 82..... | 66 |
| FIGURA 4.2 ó Representação esquemática da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A-508 G3..... | 67 |
| FIGURA 4.3 Fotografia do aspecto final das chapas soldadas. | 68 |
| FIGURA 4.4 ó Local de retirada dos corpos-de-prova..... | 69 |
| FIGURA 4.5 - Localização dos perfis de microdureza..... | 70 |
| FIGURA 4.6 ó Perfis de microdureza vickers da junta soldada..... | 71 |
| FIGURA 4.7 - Macrografia da junta soldada. | 72 |
| FIGURA 4.8 ó (a) Fotomicrografia do aço ASTM A-508 G3 e (b) Fotomicrografia do aço AISI 316 L..... | 73 |
| FIGURA 4.9 ó Fotomicrografias (a) Amanteigamento ó Liga de níquel 82 e (b) Passe de raiz ó Liga de níquel 82..... | 73 |
| FIGURA 4.10 ó Fotomicrografia da Zona Fundida ó Liga de níquel 182..... | 74 |
| FIGURA 4.11 ó Microanálise realizada por EDS dos precipitados encontrados no metal de solda ó liga de níquel 182, (a) e (c) precipitados na dendrita e (b) precipitados próximos aos contornos de grão. | 74 |
| FIGURA 4.12 ó Distribuição dos elementos P, Cr, Nb, C e Ti no metal de solda da liga de níquel 182 obtida por mapeamento por EDS. | 75 |
| FIGURA 4.13 ó Perfil da composição dos elementos Mn, Ti, Ni, Cr, Si, Nb e Fe feito no metal de base ASTM A-508 G3 em direção a zona fundida da liga 182. | 76 |
| FIGURA 4.14 ó Curvas da variação do potencial de corrosão com o tempo para as amostras em solução PWR a 325°C em diversas concentrações de hidrogênio dissolvido. | 77 |
| FIGURA 4.15 ó Relação entre o conteúdo de hidrogênio dissolvido e o E_{corr} medido para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C. | 77 |
| FIGURA 4.16 ó (a) diagrama de equilíbrio eletroquímico E_H x pH do níquel a 300°C (Andresen; Hickling, 2007) e em (b) detalhe dos pontos correspondentes aos valores de potenciais próximos da transição Ni/NiO em função do pH (pH =7,0) e do DH..... | 78 |
| FIGURA 4.17 ó Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 10 cm ³ H ₂ (CNTP)/kg H ₂ O após 14 dias..... | 80 |

- FIGURA 4.18 ó Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 25 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O após 14 dias..... 81
- FIGURA 4.19 ó Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 50 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O após 14 dias..... 82
- FIGURA 4.20 ó Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C na concentração de DH de 10 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O. Fotomicrografia ó 50000x..... 83
- FIGURA 4.21 ó Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C na concentração de DH de 25 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O. 84
- FIGURA 4.22 ó Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C na concentração de DH de 50 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O. 84
- FIGURA 4.23 ó Curva representativa da pressão e temperatura õversusõ tempo obtidas nos ensaios de SSRT em solução PWR a 325°C e 12, 5 MPa. 85
- FIGURA 4.24 ó Curvas de tensão õversusõ deformação obtidas nos ensaios de SSRT do metal de solda de liga de níquel 182, à temperatura de 325°C em meio PWR (2, 10, 25 e 50 cm³ H₂/kg H₂O) e meio neutro (N₂). Taxa de deformação: 3,0x10⁻⁷s⁻¹. 86
- FIGURA 4.28 ó Superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio de N₂ a 325°C, (a) visão geral, (b) detalhe da região central, destacando-se os *dimples* (c) superfície lateral. 87
- FIGURA 4.26 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com 2 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O a 325°C, (a) visão geral, (b) detalhe fratura frágil presente na região 1, (c) detalhe da região central (região 2); (d) detalhe da fratura frágil presente na região 3. 88
- FIGURA 4.27 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com 10 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O a 325°C, (a) visão geral, (b), (c) (d) e (f) detalhe da fratura frágil das regiões 1, 2, 3 e 5 respectivamente, (e) detalhe da região central (região 4). 89
- FIGURA 4.28 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com 25 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O a 325°C,

| | |
|--|-----|
| (a) visão geral (b), (c) e (d) detalhe da fratura frágil das regiões 1, 2 e 3 respectivamente, (e) detalhe da região central (região 4)..... | 90 |
| FIGURA 4.29 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com 50 cm ³ H ₂ (CNTP)/kg H ₂ O a 325°C, (a) visão geral, (b) e (c) detalhe da fratura frágil das regiões 1 e 2, (d) detalhe da região central (região 3)..... | 91 |
| FIGURA 4.30 ó Porcentagem aproximada de fratura frágil e dúctil em relação a área total da superfície de fratura para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas em solução PWR a 325°C. | 92 |
| FIGURA 4.31 ó Relação entre os valores da área total de fratura frágil e a concentração de hidrogênio dissolvido obtidos para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas em solução PWR a 325°C..... | 93 |
| FIGURA 4.32 ó Relação entre a razão $t_{\text{PWR}}/t_{\text{N}_2}$ e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C..... | 95 |
| FIGURA 4.33 ó Relação entre a razão $\epsilon_{\text{PWR}}/\epsilon_{\text{N}_2}$ e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C..... | 95 |
| FIGURA 4.34 ó Relação entre a razão $R_{\text{aPWR}}/R_{\text{aN}_2}$ e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C..... | 96 |
| FIGURA 4.35 ó Superfície lateral dos corpos-de-prova ensaiados com uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, a temperatura de 325°C e pressão de 12,5 MPa em diversas concentrações de hidrogênio..... | 96 |
| FIGURA 4.36 ó Micrografia da superfície lateral de corpos-de-prova ensaiados a temperatura de 325 °C e pressão de 12,5 MPa, com uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, em diversas concentrações de hidrogênio..... | 97 |
| FIGURA 4.37 ó Relação entre a concentração de hidrogênio dissolvido e a taxa de propagação de trinca obtida para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C..... | 99 |
| FIGURA 4.38 ó Relação entre $\Delta \text{ECP}_{\text{Ni/NiO}}$ e a taxa de propagação de trinca obtida para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C. | 100 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1 ó Composição da água de refrigeração do circuito primário de reatores nucleares do tipo PWR nas condições normais de temperatura e pressão (CNTTP) (Scott; Combrade, 2006)..... | 22 |
| TABELA 2.2 ó Número total de soldas dissimilares existentes nos reatores tipo PWR na França em 1993 (Miteva; Taylor, 2006)..... | 25 |
| TABELA 2.3 ó Estimativa teórica dos efeitos do conteúdo de hidrogênio dissolvido nos valores dos fatores de melhoria (FOI) das ligas de níquel 82 e 182 baseando em uma condição inicial de 35 e de 50 cm ³ H ₂ (CNTTP)/kg H ₂ O (Andresen; Hickling, 2007 - modificada)..... | 46 |
| TABELA 3.1 ó Composição química dos materiais de base (% em massa)..... | 49 |
| TABELA 3.2 ó Condições de ataque metalográfico (ASM Handbook, 2004)..... | 52 |
| TABELA 3.3 - Tabela de conversão eletrodo YSZ para eletrodo de hidrogênio (Bosch, 2005)..... | 55 |
| TABELA 3.4 - Principais parâmetros técnicos da instalação para ensaios de CST..... | 58 |
| TABELA 3.5 - Principais parâmetros técnicos da instalação para ensaios de suscetibilidade à CST..... | 60 |
| TABELA 4.1 - Parâmetros e condições de soldagem do amanteigamento da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A 508 G3..... | 66 |
| TABELA 4.2 - Parâmetros de soldagem do passe de raiz da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A 508 G3..... | 67 |
| TABELA 4.3 - Parâmetros e condições de soldagem do preenchimento da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A-508 G3..... | 68 |
| TABELA 4.4 - Composição química dos materiais de base e de adição (% em massa)..... | 69 |
| TABELA 4.5 - Propriedades mecânicas do metal de adição de liga de níquel 182. | 69 |
| TABELA 4.6 - Valores de E _{corr} e do ΔECP _{Ni/NiO} obtidos para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à 325°C..... | 79 |
| TABELA 4.7 - Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de SSRT, realizados no metal de solda de liga de níquel 182 a 325°C..... | 86 |
| TABELA 4.8 - Relação das razões t _{f PWR} /t _{f N2} , ε _{PWR} /ε _{N2} e R _{a PWR} /R _{a N2} em relação à concentração de hidrogênio dissolvido para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C..... | 94 |
| TABELA 4.9 - taxa de propagação de trinca para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C..... | 98 |

NOMENCLATURA

| | |
|--------------------------------|---|
| A_{IGSCC} | Razão entre a área de fratura frágil intergranular e área total de fratura (adimensional) |
| AT | Alongamento Total (%) |
| ϵ_{N2} | Alongamento Percentual Meio Neutro ó Nitrogênio (%) |
| ϵ_{PWR} | Alongamento Percentual Meio de Ensaio - PWR (%) |
| $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ | Razão entre os valores de alongamento percentual obtidos em meio PWR em relação aos valores obtidos em meio neutro (adimensional) |
| $H_{2(Ni/NiO)}$ | Valor do hidrogênio dissolvido correspondente a Transição Ni/NiO |
| $LE_{0,2\%}$ | Limite de Escoamento (MPa) |
| LR | Limite de Resistência (MPa) |
| R_{aN2} | Redução de Área Meio Neutro ó Nitrogênio (%) |
| R_{aPWR} | Redução de Área Meio de Ensaio ó PWR (%) |
| R_{aPWR}/R_{aN2} | Razão entre os valores de alongamento percentual obtidos em meio PWR em relação aos valores obtidos em meio neutro (adimensional) |
| t_{falha} | Tempo de Falha (s) |
| t_{fN2} | Tempo de Falha Meio Neutro ó Nitrogênio (s) |
| t_{fPWR} | Tempo de Falha Meio de Ensaio ó PWR (s) |
| t_{fPWR}/t_{fN2} | Razão entre os valores do tempo de falha obtidos em meio PWR em relação aos valores obtidos em meio neutro (adimensional) |
| $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ | Diferença entre o potencial de corrosão medido na liga em relação ao potencial de corrosão correspondente a transição Ni/NiO (volt) |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------------|--|
| <i>A</i> | Ámpere |
| <i>AgCl</i> | Cloreto de prata |
| <i>AISI</i> | ōAmerican Iron and Steel Instituteö |
| <i>aq</i> | Aquoso |
| <i>Ar</i> | Argônio |
| <i>ASM</i> | ōAmerican Society of Metalsö |
| <i>ASME</i> | ōAmerican Society of Mechanical Engineeringö |
| <i>ASTM</i> | ōAmerican Society for Testing and Materialsö |
| <i>AWS</i> | ōAmerican Welding Societyö |
| <i>B</i> | Boro |
| <i>BWR</i> | ōBoiling Water Reactorö |
| <i>cm</i> | Centímetro |
| <i>cm³</i> | Centímetro Cúbico |
| <i>°C</i> | Grau Celsius |
| <i>CDTN</i> | Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear |
| <i>CERT</i> | ōConstant Extension Rate Testö |
| <i>CGR</i> | ōCracking Growth Rateö |
| <i>CNEN</i> | Comissão Nacional de Energia Nuclear |
| <i>CNTP</i> | Condições Normais de Temperatura e Pressão |
| <i>CST</i> | Corrosão sob Tensão |
| <i>DH</i> | ōDissolved Hydrogenö |
| <i>DIN</i> | ōDeutsches Institut für Normung (inglês - German Institute for Standardization)ö |
| <i>DMW</i> | ōDissimilar Metal Weldingö |
| <i>DO</i> | ōDissolved Oxygenö |
| <i>E</i> | Eletrodo |
| <i>e⁻</i> | Elétron Livre |
| <i>EBDS</i> | ōElectron Backscatter Diffractionö |
| <i>EDM</i> | ōElectro Discharge Machiningö |
| <i>EDS</i> | Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X |
| <i>EFPH</i> | ōEffective Full Power Hoursö |
| <i>E_H</i> | Potencial de Eletrodo Padrão de Hidrogênio |
| <i>E_{corr}</i> | Potencial de corrosão |
| <i>EPRI</i> | ōElectric Power Research Instituteö |
| <i>FOI</i> | ōFactor of Improvementö |
| <i>g</i> | Grama |
| <i>G</i> | Grau |
| <i>GMAW</i> | ōGas Metal Arc Weldingö |

| | |
|--------------|--|
| <i>GTAW</i> | Gas Tungsten Arc Welding |
| <i>GV</i> | Gerador de Vapor |
| <i>h</i> | Hora |
| H_2 | Hidrogênio |
| H^+ | Íons de Hidrogênio |
| H_3BO_3 | Ácido Bórico |
| <i>He</i> | Hélio |
| Hg_2Cl_2 | Cloreto de Mercúrio (I) - calomelano |
| <i>HV</i> | Dureza Vickers |
| <i>IAEA</i> | International Atomic Energy Agency |
| <i>IGSCC</i> | Intergranular Stress Corrosion Cracking |
| <i>IPEN</i> | Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares |
| <i>ISO</i> | International Organization Standardization |
| <i>KCl</i> | Cloreto de Potássio |
| <i>kg</i> | Quilograma |
| <i>kN</i> | Quilonewton |
| <i>L</i> | Low Carbon |
| <i>LAMAT</i> | Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais |
| <i>Li</i> | Lítio |
| <i>LiOH</i> | Hidróxido de Lítio |
| <i>LRSS</i> | Laboratório de Robótica Soldagem e Simulação |
| <i>LVDT</i> | Linear Variable Differential Transformer |
| <i>m</i> | Metro |
| <i>M</i> | Metal |
| M^{2+} | Íons de Metal |
| <i>MB</i> | Metal De base |
| <i>MEV</i> | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| <i>min</i> | Minuto |
| <i>ml</i> | Mililitro |
| <i>mm</i> | Milímetro |
| <i>MO</i> | Microscopia Ótica |
| <i>MPa</i> | Mega Pascal |
| <i>MRP</i> | Materials Reability Program |
| <i>mV</i> | Milivolt |
| <i>MW</i> | MegaWatt |
| N_2 | Nitrogênio |
| $NiFe_2O_4$ | Óxido de Níquel e Ferro |
| <i>NiO</i> | Óxido de Níquel |
| <i>nm</i> | Nanômetro |
| <i>OH</i> | Íons Hidroxila |
| <i>PID</i> | Proportional Integral Diferencial |

| | |
|-----------------|--|
| <i>ppb</i> | Partes por Bilhão |
| <i>ppm</i> | Partes por Milhão |
| <i>PWHT</i> | Post Welding Heat Treatment |
| <i>PWR</i> | Pressurized Water Reactor |
| <i>R</i> | Constante Universal dos Gases |
| <i>T</i> | Temperatura |
| <i>SCK- CEN</i> | Instituto Nuclear da Bélgica (Studiecentrum voor Kernenergie, Centre d'Étude de l'énergie Nucléaire) |
| <i>SCCGR</i> | Stress Corrosion Cracking Growth Rate |
| <i>SENAI</i> | Serviço nacional de Aprendizagem Industrial |
| <i>SHE</i> | Standard Hydrogen Electrode |
| <i>SMAW</i> | Shielded Metal Arc Welding |
| <i>SSRT</i> | Slow Strain Rate Tensile Test |
| <i>TGSCC</i> | Transgranular Stress Corrosion Cracking |
| <i>UFMG</i> | Universidade Federal de Minas Gerais |
| <i>USP</i> | Universidade de São Paulo |
| <i>V</i> | Volt |
| <i>VPR</i> | Vaso de Pressão do Reator |
| <i>ZAC</i> | Zona Afetada pelo Calor |
| <i>YSZ</i> | Yttrium Stabilised Zirconium Oxide |
| <i>W- Rh</i> | Eletrodo de Tungstênio com Tório |
| <i>μm</i> | Micrometro |
| <i>μs</i> | Microsiemens |

RESUMO

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno que ocorre em componentes metálicos onde materiais suscetíveis estão sujeitos ao efeito simultâneo da tensão mecânica e de um ambiente aquoso de composições diversas. As ligas de níquel 600 e seus metais de adição (ligas de níquel 82 e 182) embora originalmente selecionados por sua alta resistência à corrosão, apresentaram, após cerca de 20 anos de operação, suscetibilidade ao processo de CST. As alternativas atuais relacionadas à mitigação da degradação por CST das ligas de níquel e seus metais de adição incluem a redução de tensão pela aplicação de uma sobrecamada de solda, a modificação da composição química da água de refrigeração do circuito primário por adição de zinco e pela variação do conteúdo de hidrogênio dissolvido. Nos últimos anos, evidenciou-se que o conteúdo de hidrogênio dissolvido adicionado à água de reatores PWR (Pressurized Water Reactors) para prevenir a radiólise das moléculas de água pode influenciar na suscetibilidade à CST das ligas de níquel. Mudanças na concentração de hidrogênio podem fazer com que o potencial de corrosão atinja a transição Ni/NiO, influenciando o comportamento frente à CST destas ligas. Neste trabalho foi avaliada a influência do conteúdo de hidrogênio dissolvido na água de refrigeração do circuito primário na suscetibilidade à CST da liga de níquel 182 utilizada como metal de adição na solda entre aço ASTM A-508 G3 e aço inoxidável AISI 316L, solda semelhante à existente em um dos bocais do pressurizador da Usina Nuclear de Angra 1. Empregou-se neste estudo um meio químico similar ao de operação do circuito primário de um reator do tipo PWR, à temperatura de 325°C e pressão de 12,5 MPa com concentrações de hidrogênio dissolvido de 2, 10, 25 e 50 cm³ de H₂/kg H₂O nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Foi utilizado o ensaio de baixa taxa de deformação para avaliar a suscetibilidade do metal de solda da liga de níquel 182 ao processo de corrosão sob tensão em laboratório. Medidas do potencial de corrosão foram realizadas nas diferentes concentrações de hidrogênio permitindo, assim, avaliar o seu efeito na corrosão eletroquímica do material. Os resultados indicaram que a 325°C a liga de níquel 182 é menos suscetível à CST no conteúdo de hidrogênio dissolvido de 50 cm³ de H₂ (CNTP)/kg H₂O, evidenciando o efeito benéfico de se manter um maior teor de hidrogênio na água de refrigeração do circuito primário de um reator do tipo PWR.

Palavras Chaves: corrosão sob tensão, liga de níquel 182, reator tipo PWR, hidrogênio dissolvido, ensaio de baixa taxa de deformação, solda entre materiais dissimilares.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do conteúdo de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade à corrosão sob tensão do metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente similar ao existente no circuito primário de uma central nuclear do tipo PWR, utilizando o ensaio de baixa taxa de deformação (SSRT ó *Slow Strain Rate Test*).

Objetivos Específicos

- Reproduzir a solda dissimilar existente nos bocais de alívio do pressurizador da Usina Nuclear de Angra 1.
- Desenvolver e implantar uma metodologia de monitoramento e controle da química da água de maneira a reproduzir em laboratório o ambiente do circuito primário de um reator PWR.
- Desenvolver e implantar uma metodologia para avaliar em laboratório a suscetibilidade à corrosão sob tensão de juntas soldadas entre materiais dissimilares em ambiente do circuito primário de um reator PWR.
- Avaliar o efeito da concentração de hidrogênio no potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente similar ao ambiente do circuito primário de um reator do tipo PWR.

1 INTRODUÇÃO

O envelhecimento de sistemas, estruturas e componentes de uma usina nuclear deve ser gerenciado de forma a garantir que as margens de segurança requeridas no projeto sejam mantidas ao longo da sua vida útil. Atividades apropriadas de inspeção e monitoração permitem detectar e caracterizar a degradação por envelhecimento destas complexas instalações. Uma vez caracterizada a degradação de um componente, sua integridade estrutural e/ou funcional deve ser avaliada e decisões podem ser tomadas no sentido de reparar ou substituir o componente de forma a manter a instalação em operação segura. Ao mesmo tempo, ações são definidas para inibir os mecanismos de envelhecimento do componente. Ao desenvolvimento coordenado desse conjunto de atividades atribui-se o termo gerenciamento de envelhecimento. O gerenciamento de envelhecimento de centrais nucleares vem se tornando uma atividade fundamental tanto sob o aspecto de segurança como sob o aspecto econômico, quando se procura estender a vida útil de seus componentes (Cruz et al., 2002).

No Brasil existem duas usinas nucleares em operação, Angra 1 e Angra 2, com capacidade de geração de 657 MW e 1350 MW, respectivamente. Angra 3, uma réplica de Angra 2, deverá entrar em operação nos próximos anos e irá incorporar os avanços tecnológicos ocorridos após a construção de Angra 2 e está prevista para gerar 1350 MW. Estas usinas contribuem com a geração de energia para que os reservatórios de água que abastecem as hidrelétricas sejam mantidos em níveis que não comprometam o fornecimento de eletricidade da região economicamente mais importante do país, o Sudeste (Eletronuclear, 2010).

A usina nuclear de Angra 1 entrou em operação comercial em 1985 e desde então já gerou mais de 44 milhões de MWh, energia equivalente ao consumo aproximado de uma cidade de um milhão de habitantes ao longo de seus anos de operação. Angra 2 começou a produzir comercialmente eletricidade em 2001, e pode atender ao consumo de uma região metropolitana com dois milhões de habitantes (Eletronuclear, 2010). Uma questão que vem mobilizando pesquisadores de todo o mundo é a extensão de vida e operação segura das centrais nucleares que estão em operação atualmente. A extensão da vida útil tem um impacto econômico muito significativo no

empreendimento comercial que representa a construção e operação de uma central nuclear para produção de energia elétrica.

O trincamento assistido pelo ambiente (EAC - *Environment-Assisted Cracking*) é um dos problemas mais sérios relacionados a utilização de equipamentos e estruturas em numerosas indústrias, especialmente na indústria de energia. Este problema está diretamente relacionado à manutenção da segurança e confiabilidade dos projetos de engenharia de componentes e tubulações de usinas nucleares, tubulações de gás e óleo, plataformas de produção de óleo, etc. Atualmente a EAC, que inclui a corrosão sob tensão, corrosão fadiga, trincamento induzido pelo hidrogênio, dentre outros, tem sido a principal causa de falhas prematuras em vários componentes e equipamentos desses sistemas (Jones, 1992, Pathania, et.al., 2002).

A corrosão sob tensão (CST) é um fenômeno que ocorre em componentes metálicos de usinas nucleares onde materiais suscetíveis estão sujeitos ao efeito simultâneo da tensão mecânica e de um ambiente aquoso de composições diversas. É um dos mecanismos de degradação que gradualmente introduz danos nos componentes, modificando suas características com o tempo de operação. As ligas de níquel 600 e seus metais de adição (ligas de níquel 182 e 82) embora originalmente selecionados por sua alta resistência à corrosão apresentaram, após longos períodos de operação (cerca de 20 anos), suscetibilidade ao processo de CST. Na Usina Nuclear de Angra 1, assim como em usinas semelhantes, verifica-se o emprego destas ligas em diversos componentes tais como no feixe tubular dos geradores de vapor, nas soldas das penetrações das barras de controle na tampa do vaso de pressão do reator (VPR), nas soldas das penetrações para instrumentação no fundo do VPR, nas soldas das peças intermediárias de conexão dos bocais do VPR à tubulação assim como nas soldas dos bocais do pressurizador e dos geradores de vapor, dentre outros (Gomez-Briceño; Serrano, 2005, Miteva; Taylor, 2006, Jang et al., 2008).

A mitigação do processo de CST das ligas de níquel em ambientes de reatores PWR é uma questão que vem mobilizando pesquisadores do mundo inteiro, pois as trincas associadas a este fenômeno irão continuar a iniciar/propagar durante o período de operação dos reatores, a menos que medidas adequadas sejam tomadas. É importante observar que o termo mitigação não significa completa eliminação ou prevenção do fenômeno, somente o controle das variáveis para níveis que não tenham efeitos significativos no processo. Atualmente, os estudos referentes à prevenção e à mitigação do processo de CST em usinas nucleares abrangem alternativas que

incluem, a redução de tensão por processos mecânicos ou pela aplicação de uma sobre camada de solda (*weld overlay*), o tratamento superficial das partes fabricadas em liga de níquel 600, 82 e 182 por meio de *water jet peening*, assim como a adição de zinco à água do circuito primário e a adequação da concentração de hidrogênio dissolvido no meio de modo a aumentar o tempo de aparecimento e também reduzir a taxa propagação de trincas por corrosão sob tensão (Giannuzzi et al., 2004, Scott; Meunier, 2007).

A mitigação da corrosão sob tensão em componentes de ligas de níquel (600, 82, 182) pela variação da concentração de hidrogênio dissolvido na água do circuito primário de reatores do tipo PWR tem sido considerada embora não se tenha um completo entendimento da influência do hidrogênio na suscetibilidade à CST destas ligas. Nos últimos anos, estudos realizados têm demonstrado que o conteúdo de hidrogênio dissolvido adicionado à água de reatores PWR para prevenir a radiólise das moléculas de água (quebra da molécula de água por ação da radiação) pode influenciar na suscetibilidade à CST. Mudanças na concentração de hidrogênio podem fazer com que o potencial de corrosão atinja a transição níquel/óxido de níquel (Ni/NiO), influenciando no comportamento frente à corrosão sob tensão das ligas de níquel (Takiguchi et al., 2004, Gorman, 2005, Andresen et al., 2008).

Embora inspeções realizadas recentemente na Central Nuclear de Angra 1 (tubulações e penetrações do vaso do reator-2007 e 2008 respectivamente) não tenham indicado sinais de degradação por CST, o estudo da influência do hidrogênio dissolvido no comportamento à corrosão sob tensão de ligas de níquel em ambiente similar ao do circuito primário de Angra 1 é uma questão relevante no que concerne a prevenção do processo de corrosão, à extensão de vida de seus componentes e estruturas e a obtenção de dados para que se possa avaliar este processo de mitigação da CST (Eletronuclear, 2010).

Neste trabalho foi avaliada a influência do conteúdo de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade à CST da liga de níquel 182 utilizada como metal de adição na solda dissimilar entre o aço baixa liga ASTM A-508 G3 e o aço inoxidável AISI 316L. Esta avaliação foi conduzida em uma solda realizada no CDTN ó Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, reproduzindo as existentes nos bocais de alívio do pressurizador de Angra 1, e em um meio similar ao de operação do circuito primário de um reator do tipo PWR. O ensaio de baixa taxa de deformação foi

empregado à temperatura de 325°C, com concentrações de hidrogênio dissolvido no meio de 2, 10, 25 e 50 cm³ de H₂ (CNTP)/kg H₂O. Medidas do potencial de corrosão foram realizadas nas diferentes concentrações de hidrogênio permitindo, assim, avaliar o seu efeito na corrosão eletroquímica do material.

É importante ainda salientar que este estudo reveste-se de especial importância, pois nenhuma instituição de pesquisa ou universidade no Brasil possui infraestrutura para realização de ensaios de corrosão sob tensão nas condições similares às de operação de um reator PWR (condições da química da água, circulação do meio, 325°C e 12,5 MPa).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica de alguns fundamentos à corrosão sob tensão e ao ensaio mais utilizado para avaliação da suscetibilidade de ligas metálicas à CST. Foi realizada uma descrição sucinta dos reatores nucleares do tipo PWR e das soldas dissimilares utilizadas na fabricação deste tipo de reator. Foram também evidenciados os principais aspectos relativos à CST em ligas de níquel em ambiente do circuito primário e as alternativas para a mitigação deste fenômeno. Maior ênfase será dada a mitigação da CST pela variação do conteúdo de hidrogênio na água, por ser o foco deste trabalho.

2.1 Reatores Nucleares do Tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*)

As usinas nucleares são centrais de geração de energia elétrica que utilizam a reação de fissão como fonte de calor para produção de energia. Os reatores podem ser classificados quanto ao tipo de refrigerante como reatores refrigerados a gás, reatores refrigerados a água leve e reatores refrigerados a água pesada. Os reatores refrigerados a água leve podem ser classificados em reatores refrigerados a água leve pressurizada (PWR ó *Pressurized Water Reactor*) e reatores refrigerados a água leve fervente (BWR ó *Boiling Water Reactor*) (Scott; Combrade, 2006).

O reator do tipo PWR foi a linha de reatores de potência adotada pelo Brasil na construção de suas Centrais Nucleares (Angra 1 e Angra 2). O princípio de funcionamento dessas usinas se baseia no resfriamento do núcleo do reator por meio de um circuito fechado de água à elevada pressão, denominado circuito primário. A água aquecida sob alta pressão no circuito primário passa por um trocador de calor (gerador de vapor) onde aquece e transforma em vapor a água do circuito secundário. Esse vapor movimenta uma turbina que aciona um gerador elétrico. A energia elétrica gerada chega aos consumidores finais por redes de distribuição (Scott; Combrade, 2006, Eletronuclear, 2010). A FIG. 2.1 mostra desenho esquemático de uma usina nuclear do tipo PWR.

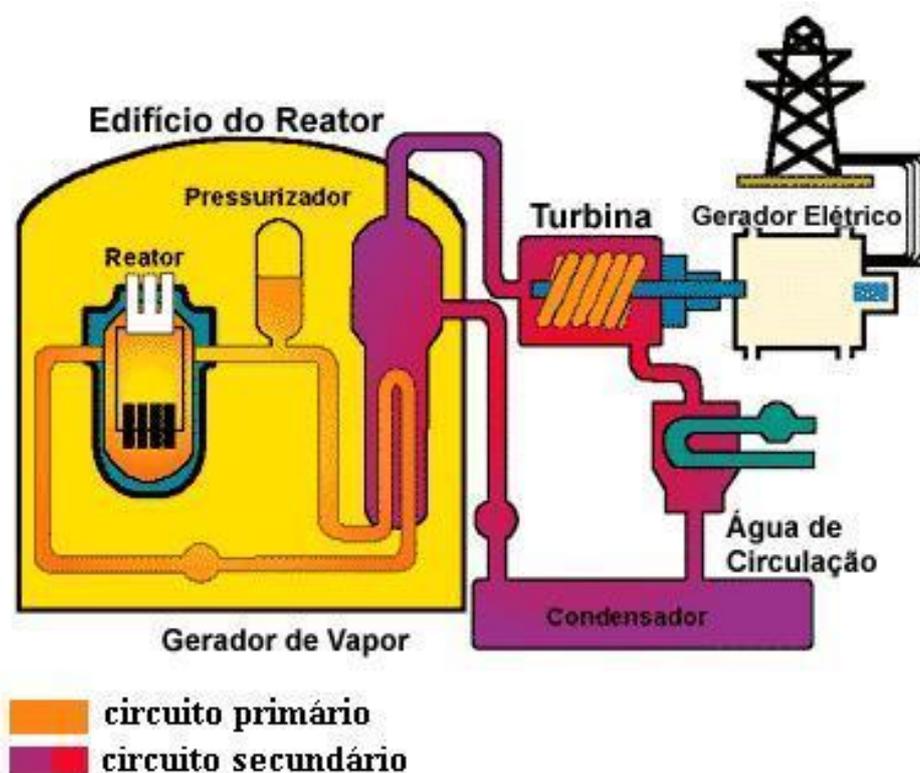


FIGURA 2.1 é Representação esquemática de uma usina nuclear do tipo PWR. Fonte: Hur et al., 2006 - modificada.

2.1.1 Condições de operação de reatores PWR é Química da água do circuito primário

A água de refrigeração do circuito primário de um reator PWR é um eletrólito de alta pureza. Esta é desmineralizada e tratada quimicamente para tornar-se adequada para ser utilizada em um reator. A pressão e a temperatura operacionais do sistema de refrigeração do reator são ajustadas de tal maneira que o refrigerante não evapore, aproveitando-se assim o poder de refrigeração da água pressurizada. A pressão normal de operação está compreendida na faixa de 12,5 MPa a 15,5 MPa e a temperatura máxima é de aproximadamente 330 °C (Miteva; Taylor, 2006, Rout et al., 2008).

Os principais parâmetros de controle da água de refrigeração do circuito primário são as concentrações de boro, lítio, hidrogênio e oxigênio dissolvidos e conseqüentemente o nível de pH da solução. A TAB. 2.1 apresenta os valores típicos das concentrações das espécies químicas e também os teores máximos de impurezas presentes no sistema primário de um reator nuclear do tipo PWR.

TABELA 2.1

Composição da água de refrigeração do circuito primário de reatores nucleares do tipo PWR nas condições normais de temperatura e pressão (CNTTP) (Scott; Combrade, 2006).

| Parâmetro de controle | Valor típico |
|-----------------------|---|
| Cloreto | < 50 ppb |
| Fluoreto | < 50 ppb |
| SiO ₂ | < 100 ppb |
| Hidrogênio dissolvido | 25 a 50 cm ³ H ₂ /kg H ₂ O |
| Oxigênio dissolvido | < 5 ppb |
| Lítio | 2,0 a 2,5 ppm |
| Boro | 1000 a 2500 ppm |
| Condutividade | 24 a 30 µS/cm |
| pH | 6,4 a 7,4 |

O boro é adicionado na forma de ácido bórico (H₃BO₃) com o objetivo de absorver nêutrons e controlar a reação de fissão. Os níveis de boro são relativamente altos, entre 1000 e 2500 ppm, no início do ciclo do combustível, sendo este gradualmente reduzido em cerca de 100 ppm/mês até alcançar níveis pré-programados de 1000 a 1400 ppm, durante a operação normal do reator. A concentração de hidróxido de lítio (LiOH) é controlada de acordo com a concentração de ácido bórico, de forma a manter o pH_{300 °C} na faixa de 6,4 a 7,4. A concentração típica de lítio encontra-se normalmente na faixa de 2 a 2,5 ppm (IAEA, 2003, Song; Lee, 2003, Nordmann, 2004).

Os níveis de oxigênio devem ser mantidos baixos para minimizar a corrosão dos componentes devido à oxidação. O hidrogênio é adicionado à água do circuito primário para prevenir o acúmulo dos produtos oxidantes (O₂ e H₂O₂) provenientes da interação entre a radiação e a água (radiólise da água). Durante a operação de reatores do tipo PWR a concentração de hidrogênio dissolvido, geralmente empregada, encontra-se na faixa de 25 a 50 cm³ H₂ (CNTTP)/kg H₂O (Scott; Combrade, 2006, Rout et al., 2008).

O controle da química da água do circuito primário deve ser realizado com o objetivo de minimizar a corrosão de componentes e do combustível, controlar a dissociação radiolítica da água, minimizar os níveis de atividade no sistema primário e garantir que o desempenho do combustível esteja de acordo com o previsto em projeto (IAEA, 2003, Gorman, 2005).

2.2 Soldas Dissimilares em Reatores Nucleares do Tipo PWR

As soldas entre dois metais diferentes, denominada soldas dissimilares (DMW - *Dissimilar Metal Weld*) são caracterizadas pela ocorrência de variações microestruturais e composicionais que produzem modificações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas ao longo do metal de solda.

Um dos objetivos da solda dissimilar é minimizar as interações metalúrgicas indesejáveis entre os diferentes metais. O metal de adição selecionado deve ser compatível com ambos os metais de base e deve atender aos requisitos de projeto como propriedades mecânicas e resistência à corrosão, etc. e aos critérios de soldabilidade com relação à diluição e a outras propriedades físicas requeridas para a realização da soldagem (Davis, 2006).

Quando diferentes tipos de metais são unidos por processos de soldagem por fusão ao arco elétrico, como por exemplo, soldagem a arco com eletrodos revestidos (SMAW - *Shielded Metal Arc Welding*), soldagem a arco com proteção gasosa (GMAW - *Gas Metal Arc Welding*) e soldagem a arco gás-tungstênio (GTAW - *Gas Tungsten Arc Welding*) há uma combinação envolvendo três diferentes composições químicas, que são o metal de adição, e cada um dos metais de base a serem soldados. A junta soldada resultante pode se comportar de modo diferente dos metais de base durante o processo de fabricação subsequente ou em serviço. Os principais fatores que afetam a integridade das soldas entre diferentes materiais são a formação de fases mais frágeis e de limitada solubilidade, a diferença dos valores dos pontos de fusão, da condutividade térmica e do coeficiente de expansão térmica entre os metais de base e de adição e também a suscetibilidade à corrosão (galvânica, oxidação, fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão) (Davis, 2006).

As soldas dissimilares são utilizadas em diversos segmentos das indústrias químicas, petroquímicas e nucleares. Nas usinas nucleares, o tipo da solda dissimilar empregado está relacionado com o tipo de reator, com os materiais envolvidos e com o processo de soldagem utilizado. No entanto, quando dois diferentes materiais de base são soldados, é usual utilizar um dos três métodos, soldagem direta dos dois materiais, soldagem dos dois materiais após o amanteigamento de um deles e o uso de uma peça de transição (*safe end*) entre os dois diferentes materiais de base. O amanteigamento é a deposição no metal de base de camadas de um material

dissimilar aplicada por passes curtos, obtendo uma camada com propriedades diferentes do metal de base, sendo uma superfície de transição quando a junta subsequente for executada sobre esta superfície amanteigada (Davis, 2006, Miteva; Taylor, 2006, Fratari, et al., 2010).

A soldagem direta é, geralmente, utilizada para as soldas de topo das penetrações da tampa do VPR. Uma camada de material de solda (amanteigamento) ou uma peça de transição (*safe end*) têm sido utilizadas nos projetos de usinas PWR para unir as tubulações de aço inoxidável aos bocais de aço de baixa liga. A utilização do *safe end* evita a realização da solda dissimilar em campo (durante a montagem dos componentes nas usinas). Desta forma, a peça de transição é soldada aos bocais de aço de baixa liga na indústria, isto é fora da usina, sob condições rigorosamente controladas. A soldagem posterior à tubulação é então uma solda convencional entre materiais semelhantes e pode ser executada durante a montagem da usina (FIG. 2.2).

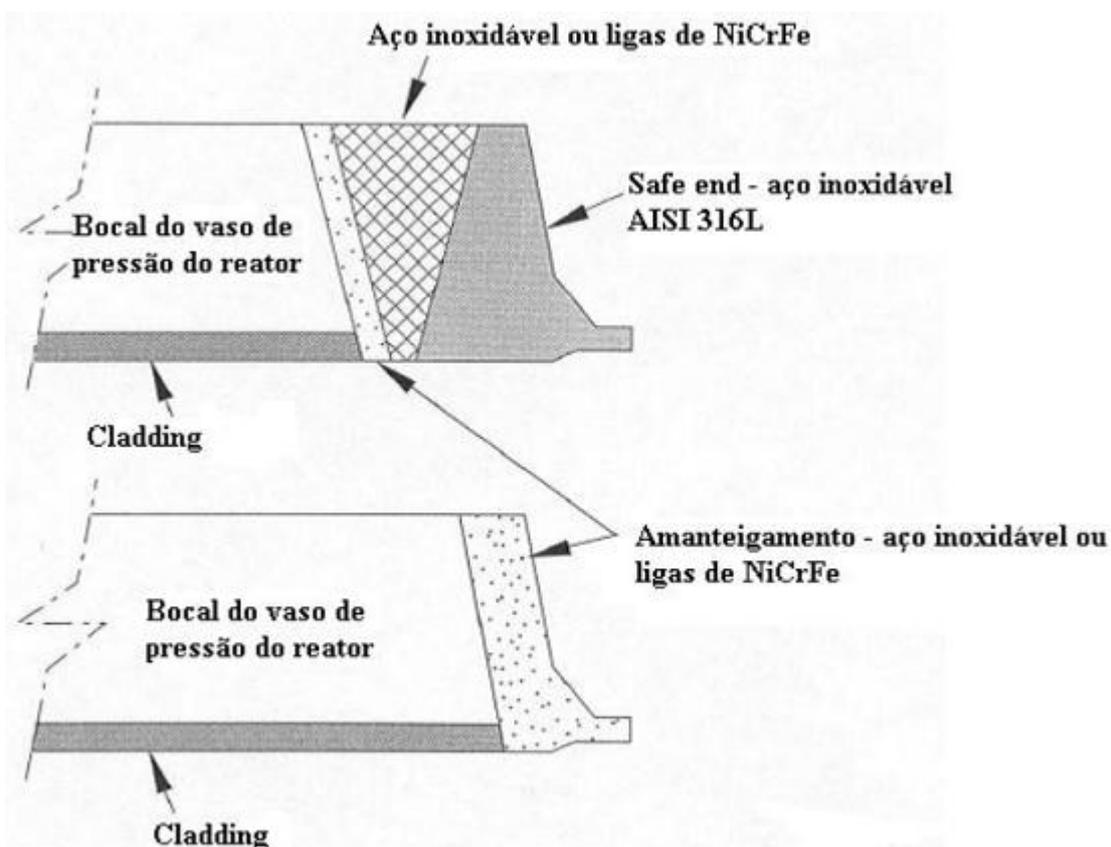


FIGURA 2.2 ó Variações das soldas dissimilares nos bocais dos vasos de pressão de usinas nucleares. Fonte: Miteva; Taylor, 2006 ó modificada. (Cladding - revestimento de uma chapa de aço com uma chapa ou camada de outro metal por laminação ou soldagem (Taylor, 2000)).

Na TAB. 2.2 é apresentado o número total de soldas dissimilares existentes em reatores nucleares do tipo PWR, com capacidade de geração de energia de 900 e 1300 MW, em operação na França, em 1993.

TABELA 2.2

Número total de soldas dissimilares existentes nos reatores tipo PWR na França em 1993 (Miteva; Taylor, 2006).

| Potência da Usina | Pressurizador | | Gerador de Vapor | | Vaso de Pressão do Reator | |
|------------------------------|---------------|------|------------------|------|---------------------------|------|
| | 900 | 1300 | 900 | 1300 | 900 | 1300 |
| Total de soldas dissimilares | 204 | 114 | 204 | 152 | 204 | 152 |

Na Usina Nuclear de Angra 1, uma importante aplicação das soldas dissimilares é a solda entre os vasos de pressão de aço de baixa liga (pressurizador, gerador de vapor e vaso do reator) e as tubulações de aço inoxidável austenítico (Alexandreaun et al., 2005, Jang et al., 2008). A FIG. 2.3 mostra as localizações de soldas dissimilares existentes no sistema de refrigeração de um reator do tipo PWR e no pressurizador projetado com tecnologia da empresa Westinghouse.

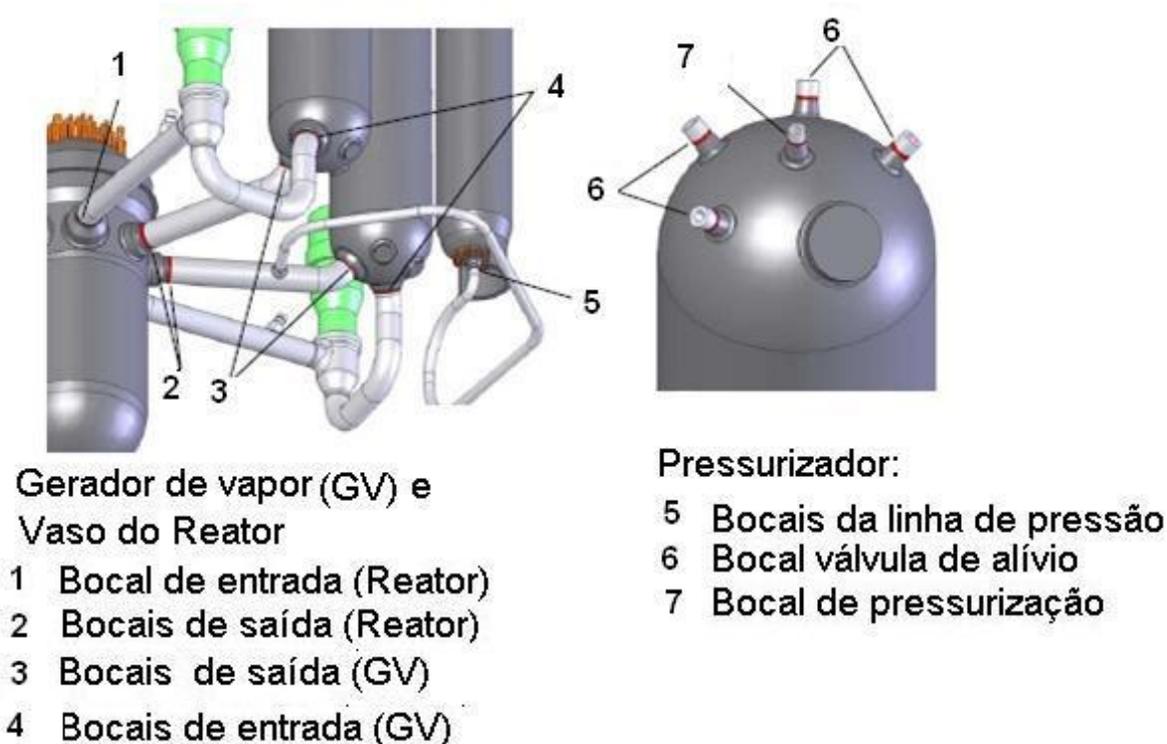


FIGURA 2.3 é Desenho esquemático evidenciando as soldas dissimilares no sistema de refrigeração de um reator do tipo PWR e no pressurizador com tecnologia Westinghouse. Fonte: King, 2005 é modificada.

Dependendo da aplicação, pode-se utilizar como metais de adição das soldas dissimilares ligas a base de níquel (ligas 82, 182, 52 e 152) ou aço inoxidável austenítico (E308L, E309L ou E316L). Geralmente, nas usinas nucleares do tipo PWR fabricadas com tecnologia da empresa *Westinghouse*, foram empregadas como metais de adição as ligas de níquel 82 e 182. Estas ligas foram utilizadas por apresentarem coeficiente de expansão térmica intermediário aos dos metais de base, por reduzir a velocidade de difusão do carbono do aço de baixa liga para a zona fundida e por sua elevada resistência à corrosão. Elas também foram selecionadas por apresentarem coeficiente de condutividade térmica menor que os dos metais de base, retendo localmente o calor resultante da operação de soldagem por mais tempo, necessitando-se assim de uma menor quantidade de calor (*heat input*) durante o processo de soldagem (Kim et al., 2009).

Na solda dissimilar o coeficiente de expansão térmica do metal de adição deve ser intermediário entre os metais de base, principalmente se a diferença entre eles for significativa. Grandes diferenças na expansão térmica dos metais adjacentes durante o resfriamento irão induzir tensões trativas em um dos metais e tensões de compressão no outro. O metal que está submetido a tensões trativas pode sofrer trincamento a quente durante o processo de soldagem ou pode trincar a frio durante a operação, a menos que a tensão seja aliviada mecânica ou termicamente. Este fator é muito importante em juntas que irão operar a elevada temperatura ou em um modo cíclico de temperatura (Kou, 2003, Davis, 2006).

Na soldagem dissimilar entre ligas austeno - ferríticas (aço inoxidável austenítico - aço de baixa liga), um dos maiores problemas encontrado é a migração de átomos de carbono próximos à linha de fusão. Quando o aço carbono ou aço baixa liga é soldado ao aço inoxidável austenítico com um metal de adição contendo uma quantidade significativa de cromo, o carbono se difunde a partir do metal de base para o metal de solda em temperaturas acima de 425 °C. O aço inoxidável austenítico tem uma maior solubilidade para o carbono do que o aço de baixa liga, portanto, o decréscimo do conteúdo de carbono em um aço carbono ou de baixa liga é maior quando se utiliza um metal de adição de aço inoxidável austenítico. A migração de carbono não é um problema sério quando se usa metal de adição de liga de níquel. O aumento do teor de níquel no metal de adição altera a solubilidade do carbono, forma carbonetos menos estáveis, modifica a difusividade e em geral atrasa a migração de carbono do metal de base ferrítico (Kou, 2003, Davis, 2006).

As soldagens dissimilares realizadas em plantas projetadas pela empresa *Westinghouse* são geralmente executadas em três etapas. Um resumo das características gerais dos procedimentos

empregados é apresentado a seguir (procedimentos de soldagem específicos são informações comerciais confidenciais) (Faigy; Gilles, 2006, Miteva; Taylor, 2006).

- Na primeira etapa são aplicadas duas ou três camadas de amanteigamento sobre o bocal de aço de baixa liga (aço ASTM A-508 G3) com a espessura típica da camada final variando entre 5 mm e 8 mm. Para isto, utiliza-se como metal de adição a liga de níquel 82 e o processo de soldagem ao arco elétrico GTAW (Miteva; Taylor, 2006). A camada de amanteigamento é uma alternativa benéfica para reduzir a diferença dos valores de pontos de fusão dos metais dissimilares, promover a transição entre os materiais com diferentes valores de coeficiente de expansão térmica e gerar uma barreira que irá dificultar a migração de elementos de liga indesejáveis do metal de base para a zona fundida durante o tratamento térmico pós soldagem ou em aplicações a alta temperatura (Davis, 2006). A FIG. 2.4 apresenta um desenho esquemático das etapas básicas empregadas na soldagem dissimilar entre o aço de baixa liga e o aço inoxidável austenítico.

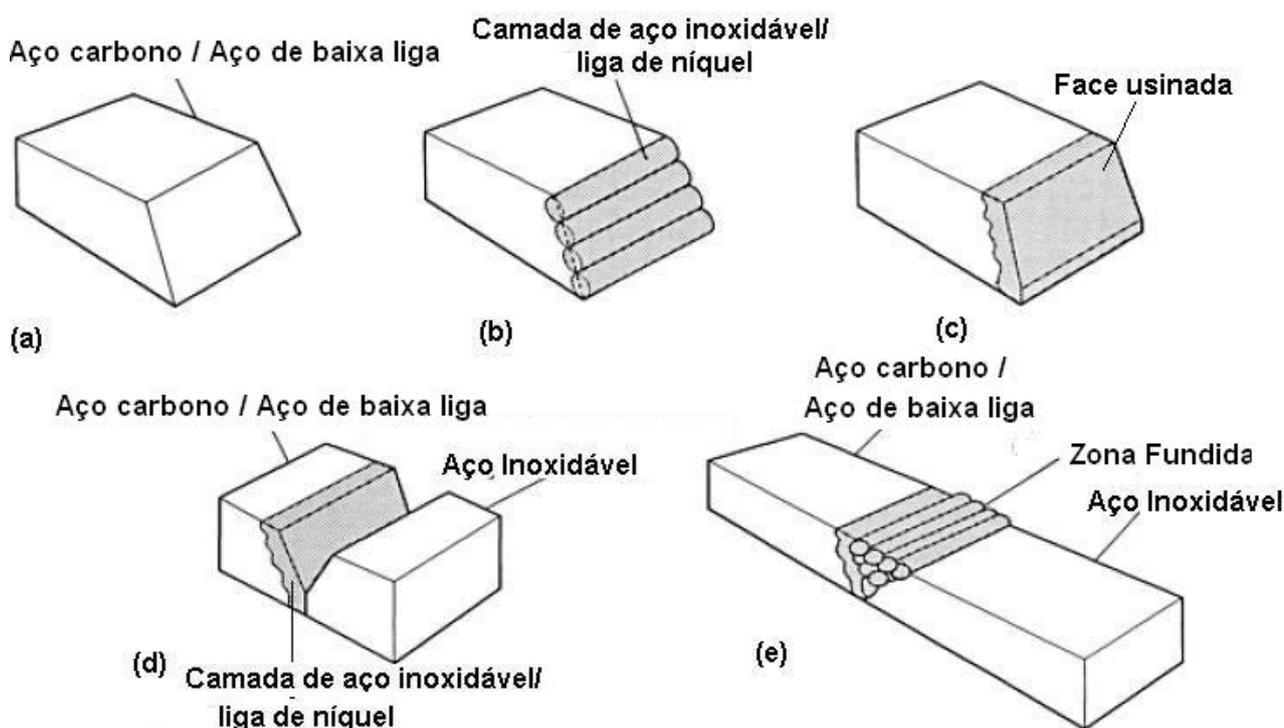


FIGURA 2.4 ó Etapas básicas empregadas na soldagem de aço inoxidável austenítico ao aço carbono ou ao aço de baixa liga. Fonte; Davis, 2006 ó modificada.

- A segunda etapa consiste de um tratamento térmico para o alívio das tensões geradas pelo amanteigamento do aço de baixa liga, seguido de usinagem da superfície amanteigada para

obtenção do perfil do chanfro. A duração do tratamento térmico é determinada pela espessura do componente do aço de baixa liga, pelo número de passes e pela espessura da camada de amateigamento. Usualmente, a temperatura do tratamento térmico é de 580 °C a 620 °C, seguida de resfriamento ao ar (Miteva; Taylor, 2006).

- Na terceira etapa é realizada a união do oço amateigado ao aço inoxidável AISI 316L utilizando-se o processo GTAW e o metal de adição, liga de níquel 82, nos passes de raiz. O preenchimento da junta é feito com a liga de níquel 182 empregando-se o processo SMAW. O tratamento térmico pós-soldagem final (*PWHT- Post Welding Heat Treatment*) poderá ou não ser realizado (Miteva; Taylor, 2006).

Em todas as etapas a utilização do pré-aquecimento é recomendada devido aos materiais apresentarem grandes espessuras, diferença no valor de coeficiente de expansão térmica e ao aço de baixa liga possuir elevado teor de carbono equivalente. O pré-aquecimento promove a redução da velocidade de resfriamento, que diminui a probabilidade de formação de martensita na ZAC do aço de baixa liga e do trincamento a quente dos materiais envolvidos, além de uma diluição mais uniforme na poça de difusão e a consequente redução da necessidade de um elevado aporte térmico (Fallatah et al., 2002, Davis, 2006).

2.3 Corrosão Sob Tensão em Ambiente do Circuito Primário de um Reator PWR

A corrosão sob tensão (CST) é um termo usado para descrever o efeito simultâneo das tensões mecânicas residuais (tensões resultantes de operações de soldagem, deformações a frio, resfriamento desigual, precipitação e transformação de fases) e ou aplicadas (tensões resultantes de condições operacionais) e do meio corrosivo específico que promove a deterioração de materiais suscetíveis ao fenômeno. Há uma combinação e uma interação sinérgica da tensão mecânica e das reações do meio corrosivo ocasionando fratura em um tempo mais curto do que as ações isoladas da solitação mecânica e do meio corrosivo (ASM Handbook, 2003, ASM, 2008).

O fenômeno de CST ocorre em materiais que apresentam boa resistência à corrosão uniforme tais como aços inoxidáveis austeníticos, ligas de alumínio, ligas de titânio, ligas de níquel, etc. A suscetibilidade à CST não é uma propriedade de um material da mesma forma como são as

propriedades mecânicas, mas pode ser um indicativo importante na aplicabilidade de materiais metálicos (Sedricks, 1990, ASM, 2008).

As propriedades do meio influenciam de forma expressiva na suscetibilidade dos metais à CST. Não existe um mecanismo geral para explicar este fenômeno, cada par material-meio específico apresenta suas peculiaridades. Em geral, são meios corrosivos capazes de formar um filme protetor na superfície do material que lhe confere grande resistência à corrosão uniforme, mas que ao se romper expõe o metal à ação do eletrólito, causando a fratura. A presença de oxigênio, o potencial de corrosão e o pH da solução desempenham um importante papel neste processo (Jones, 1992, Danko, 1992, ASM 2008).

No processo de corrosão sob tensão, as trincas nucleadas na superfície propagam-se na direção perpendicular à direção do esforço, de modo intergranular (intercristalina) ou transgranular (transcristalina) em relação ao contorno de grão (FIG. 2.5 e FIG. 2.6). A CST ocorre frequentemente sem indicação macroscópica de uma fratura iminente, porque trincas intergranulares ou transgranulares desenvolvem-se com quase nenhuma evidência de produtos de corrosão. As trincas geralmente desenvolvem-se sem deformação plástica macroscópica dos materiais e têm características de fratura frágil, pois o mecanismo é de diluição anódica no vértice da trinca, causando o aparecimento de facetas de clivagem. (Jones, 1992, ASM Handbook, 2003).

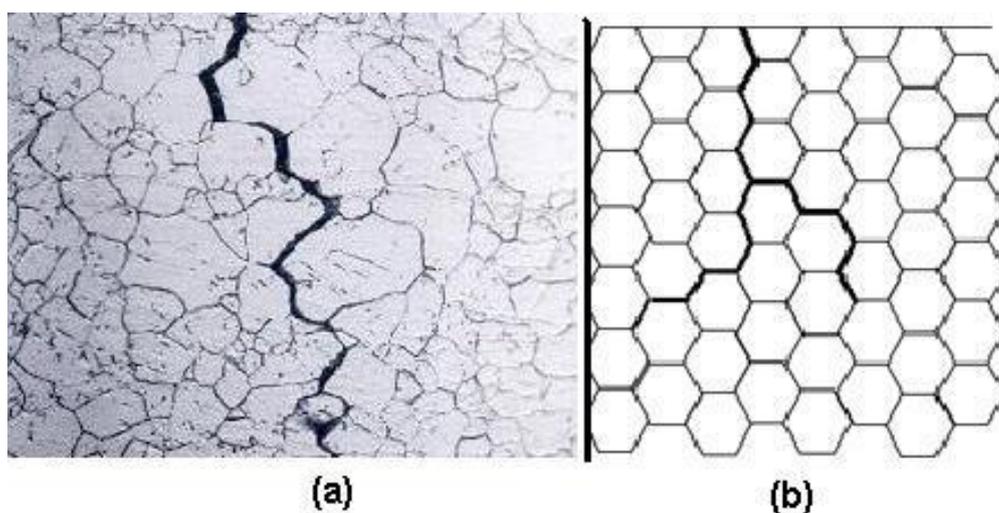


FIGURA 2.5 (a) Trincamento intergranular por CST em um tubo de trocador de calor de liga Inconel[®] ó 500x. (b) Desenho esquemático da fratura intergranular. Fonte: ASM Handbook, 2003.

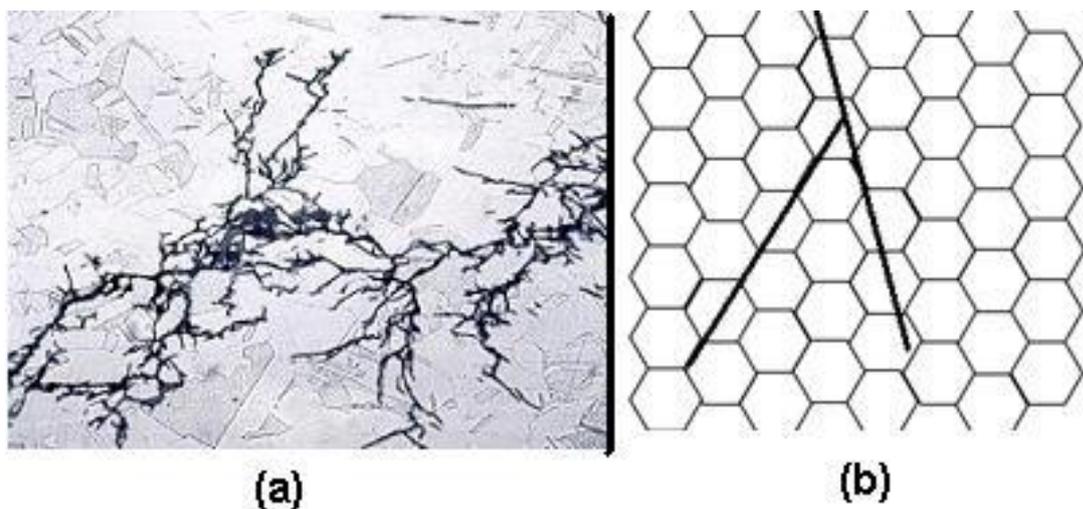


FIGURA 2.6 - (a) Trincamento transgranular por CST em uma tubulação de aço inoxidável AISI 304 ó 300x. (b) Desenho esquemático da fratura transgranular. Fonte: ASM Handbook, 2003.

Os metais de adição à base de níquel, ligas 82 e 182, de composição semelhante à da liga de níquel 600, embora originalmente selecionados para serem materiais estruturais em diversos componentes de usinas nucleares devido à sua resistência à corrosão, apresentaram suscetibilidade ao processo de corrosão sob tensão em ambiente de circuito primário de usinas nucleares do tipo PWR, também chamada de PWSCC - *Primary Water Stress Corrosion Cracking* (Andresen et al., 2002, Scott; Combrade, 2003, Kanzaki et al., 2003, Hiser, 2004, White et al., 2005, Vaillant et al., 2007).

A suscetibilidade à CST da liga de níquel 600 é conhecida desde os anos 60, porém, somente nos anos 80 foram observadas as primeiras trincas por corrosão sob tensão durante inspeções realizadas em geradores de vapor. Em 1991, durante um ensaio hidrostático, se detectou uma fuga em uma das penetrações do *Reator Bugey 3* (França), associada a uma trinca axial iniciada no interior da solda entre as penetrações e a tampa do vaso deste reator. A possibilidade de fuga da água de refrigeração no *Reator Bugey 3* foi o início de um problema que tomou novo vulto com a primeira detecção de trincas circunferenciais em *Oconee 3* (Estados Unidos da América em 1994). Em 2000, foram observadas três ocorrências de trincas induzidas por CST nas soldas de liga de níquel 82 e 182, do circuito primário de reatores PWR. Estas trincas ocorreram na região do amanteigamento da solda dissimilar entre a tubulação principal de aço inoxidável do circuito primário e os bocais de saída do vaso de pressão do reator. A primeira ocorrência foi em julho de 2000 na *Unidade 4* da *Usina de Ringhals* na Suíça. Em outubro do mesmo ano foram descobertos sinais de vazamento na tubulação do vaso do reator da *Usina V.C. Summer* e nos bocais das barras

do mecanismo de controle da *Usina Oconee 1*, ambas situadas na Carolina do Sul (Andresen; Hickling, 2007).

Desde o ano 2000 tem sido reportados um número significativo de incidentes (vazamentos ou trincas detectadas por ensaios não destrutivos) nos metais de adição à base de níquel (zona fundida), ligas 82 e 182, do circuito primário que foram relacionados ao processo de CST. Do ano de 1994 ao final do ano de 2006 foram identificadas a ocorrência de CST em um total de 300 soldas em mais de 30 usinas nucleares do tipo PWR, após períodos de operação entre 53.400 e 180.000 horas efetivas de produção de energia - EFPH (*Effective Full Power Hours*). Os principais tipos de soldas que têm sido afetadas são: as soldas das guias de penetrações dos mecanismos de acionamento das barras de controle na tampa do vaso de pressão do reator (VPR), as soldas das penetrações para instrumentação no fundo do VPR, as soldas das peças intermediárias de conexão dos bocais do VPR à tubulação assim como as soldas existentes nos bocais do pressurizador e dos geradores de vapor (Banford; Hall, 2005, Alexandreanu et al., 2007, Andresen; Hickling, 2007).

2.3.1 Fatores que afetam a corrosão sob tensão em ligas de níquel em meio PWR

A suscetibilidade das ligas de níquel 600, 82 e 182 à CST depende de vários fatores incluindo composição química, tratamento térmico durante a fabricação do componente, trabalho à frio, procedimentos de reparo nas soldas, parâmetros de operação e composição do meio (Scott, 2004, Gomez-Briceño; Serrano, 2005).

- **Microestrutura**

A microestrutura dos metais de adição à base de níquel, ligas 82 e 182 (zona fundida), exerce uma importante influência na iniciação e propagação de trincas por CST. Ela consiste de grãos colunares de dendrita, separadas por contornos de grãos de acordo com a similaridade de orientação e com crescimento na direção do resfriamento. Estes contornos de grão por possuírem uma estrutura anisotrópica (FIG. 2.7) podem ser locais preferenciais para iniciação e propagação de trincas por CST (Xu et al., 2004, Scott et al., 2005, Peng et al., 2007).

O modo de trincamento nas ligas de níquel 82 e 182 em ambiente do circuito primário de reatores do tipo PWR é intergranular. As trincas se propagam ao longo dos contornos de grão que separam dendritas de orientação similar e não nos contornos de dendrita, portanto o termo interdendrítico não pode ser empregado para descrever o modo de trincamento por CST destas ligas (White et al., 2005).

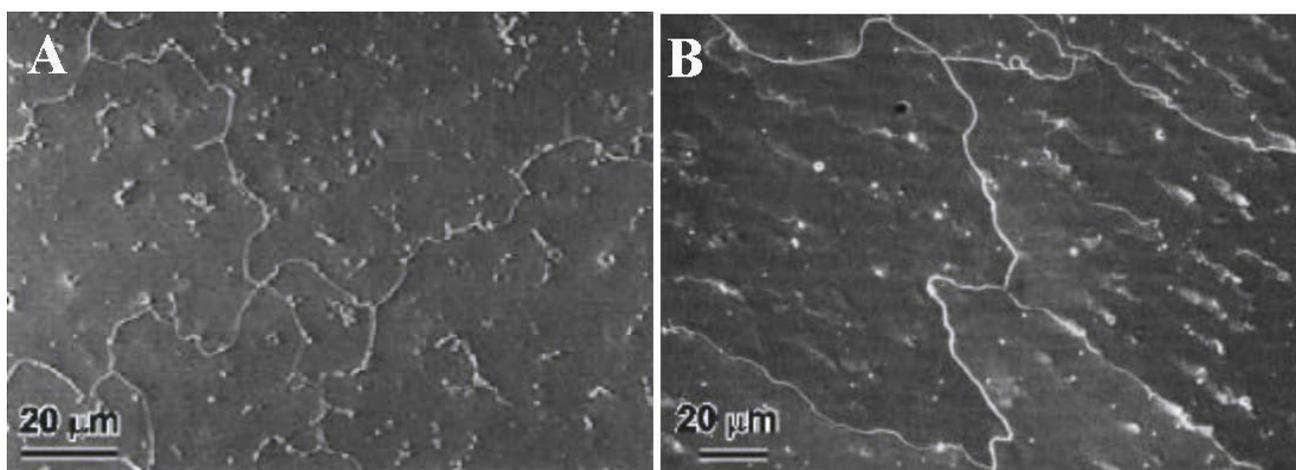


FIGURA 2.7 ó Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciando a natureza ondulada da estrutura dos contornos de grão de dendritas. A ó Liga 182, B ó Liga 82. Fonte: Xu et al., 2004.

- Composição química da liga

Os teores de carbono e cromo aparecem como sendo as variáveis mais importantes quando se avalia a composição química. Ensaio de laboratório têm demonstrado que a suscetibilidade à CST diminui com o aumento do conteúdo de cromo (Cr), sugerindo que a liga 182 (Cr: 13-17%) será mais suscetível que a liga 82 (Cr: 18-22%) e que a liga 600 (Cr: 18-20%). O tamanho de grão e a localização dos precipitados de carboneto de cromo são também variáveis muito importantes na avaliação da suscetibilidade à CST. Para se alcançar uma boa resistência à corrosão sob tensão, a temperatura de recozimento deve ser elevada o suficiente para que os carbonetos sejam depositados de forma contínua ou semi-contínua nos contornos de grão. As razões para este efeito benéfico da presença dos carbonetos intergranulares ainda não estão completamente entendidas. (Scott, 2004, Xu et al., 2004, Bao et al., 2005, Tsai et al., 2005, Andresen; Hickling, 2007, Bao et al., 2009).

- Tensões residuais e de operação

As duas principais fontes de tensão que são capazes de promover a corrosão sob tensão em ambiente de reator são as tensões resultantes das condições de operação (pressão, temperatura e carregamento mecânico) e as tensões residuais. As tensões que ocorrem durante a operação são consideradas nos projetos das plantas nucleares e devem obedecer ao código ASME (*American Society of Mechanical Engineering*). Entretanto, elevadas tensões são criadas durante a fabricação ou instalação de componentes por forças de contração provenientes do resfriamento após o procedimento de soldagem. A magnitude e a direção das tensões residuais após o processo de soldagem estão relacionadas com os parâmetros de soldagem, como o projeto da solda, a entrada de calor, a temperatura inter-passes, a condutividade térmica dos materiais de base, e o grau de contração. As tensões residuais de soldagem podem ser maiores do que as tensões de operação e tendem a ser uma força motriz dominante para a iniciação e crescimento de trincas por CST (Speidel; Magdowski, 2000, Pathania et al., 2002, Bousier et al., 2002, Andresen et al., 2002, Vaillant et al., 2002, Andresen; Hickling, 2007).

- Meio

No ambiente do circuito primário de reatores PWR, apesar da suscetibilidade das ligas de níquel 600 e dos metais de adição 82 e 182 (zona fundida) à CST ser afetada principalmente pelas propriedades dos materiais e pelos parâmetros de carregamento, os fatores do meio também contribuem para este processo. Os efeitos das concentrações de lítio, boro, pH, temperatura e hidrogênio dissolvido ainda não estão bem estabelecidos e não são conclusivos. Estudos têm sido realizados com o objetivo de entender o comportamento destas ligas frente à CST em condições de operação de reatores PWR (Andresen et al., 2005, Gorman, 2005, Andresen et al., 2007).

Andresen e Hickling (2007) estudaram os efeitos das concentrações de boro, lítio e pH na iniciação e propagação de trinca por CST na liga de níquel 600 em ambiente similar ao do circuito primário de um reator do tipo PWR. Os ensaios e dados avaliados pelos autores neste estudo sugerem que a variação da concentração de hidróxido de lítio (0,3 ó 7 ppm) e de ácido bórico (60 ó 3200 ppm) não tem efeito significativo na iniciação e propagação de trinca por CST. Com relação ao efeito do pH, os autores demonstraram que, se o pH for mantido entre 6,4 e 7,4 não haverá um impacto significativo sobre a iniciação e propagação de trincas por CST.

A temperatura possui uma forte influência na CST, uma vez que a iniciação e conseqüentemente a propagação de trincas aumentam com o aumento da temperatura. Locais que operam a elevadas temperaturas, como a perna quente do reator e o pressurizador, exibem trincas mais rapidamente do que regiões onde existam menores temperaturas. Geralmente, é aceito que o processo de CST na liga de níquel 600 e seus metais de adição, ligas 182 e 82, é termicamente ativado e pode ser representado pela lei de Arrhenius (Nishikawa et al., 2004, Gorman, 2005, Norring et al., 2005).

O efeito do conteúdo de hidrogênio dissolvido na água de refrigeração de reatores do tipo PWR na suscetibilidade à CST das ligas de níquel será discutido posteriormente no item 2.4 (Mitigação da corrosão sob tensão pela variação do conteúdo do hidrogênio dissolvido na água).

2.3.2 Ensaio para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão

2.3.2.1 Ensaio com baixa taxa de deformação ó SSRT (*Slow Strain Rate Test*)

O ensaio de corrosão sob tensão com baixa taxa de deformação (SSRT ó *Slow Strain Rate Test* ou CERT ó *Constant Extension Rate Test*) é geralmente utilizado para verificar a suscetibilidade à CST de ligas metálicas. Esta técnica é um caso particular do ensaio de tração, conduzido sob regime de baixa taxa de deformação, em meio corrosivo. Este tipo de ensaio é aplicado para avaliar uma ampla variedade de materiais e meios, os quais simulam os meios em serviço: gasosos e aquosos e, ainda, em amplas faixas de temperatura e pressão, que causam ou favorecem a ocorrência de CST em materiais suscetíveis (ASM Handbook, 2003, Andijani; Malik, 2004).

O ensaio de SSRT é relativamente rápido, mas realizado com tempo suficiente para que ocorra os processos de iniciação e propagação de trinca por CST. O fato do tempo de condução do ensaio ser menor é considerado em uma vantagem em relação aos outros métodos de avaliação da CST, mas apresenta a desvantagem de não representar fielmente as condições de serviço, sendo uma base comparativa para a compreensão da interação material/meio e para avaliação de efeitos metalúrgicos (Nishimura; Maeda, 2004).

O procedimento envolve a aplicação de uma baixa taxa de deformação, a qual é alcançada pela taxa de extensão (alongamento) constante no corpo-de-prova no meio de ensaio, com o monitoramento da carga e deformação. Parâmetros relacionados à variação de ductilidade do material obtidos na curva tensão òversusò deformação, a observação visual da região fraturada e a

morfologia da fratura são utilizados como indicadores da resistência do material à CST, no meio estudado. Estes resultados devem ser comparados com os resultados de um ensaio similar conduzido em um ambiente inerte para analisar a suscetibilidade à corrosão sob tensão no meio estudado e eliminar os efeitos que não foram causados por CST (ASM Handbook, 2003, Yi; Kim, 2004).

A taxa de deformação deve ser baixa o suficiente para que ocorra o processo de corrosão. A taxa de deformação usual está compreendida na faixa de 10^{-4} a 10^{-10} s^{-1} , sendo que a maioria dos ensaios é conduzida entre 10^{-6} a 10^{-7} s^{-1} . A definição da taxa de deformação deve estar em acordo com a norma ASTM G129 (2000). A máquina de tração a ser utilizada para o ensaio de CST com baixa taxa de deformação deve atender a norma ASTM E4 (2001). Sempre que possível, a aplicação deste ensaio e os resultados obtidos devem ser usados em combinação com experiências em serviço e dados obtidos na literatura ou em ensaios adicionais aplicando-se outras técnicas, de forma a tornar a avaliação dos resultados mais precisa (ASTM G129, 2000).

Totsuka et al. (2003, 2005) estudaram o efeito da taxa de deformação no modo de trincamento causado pela CST em ligas de níquel 600. Neste estudo observou-se que, para a liga de níquel 600, as taxas de deformação entre 1×10^{-7} e $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ permitem a observação da ocorrência da CST (FIG. 2.8).

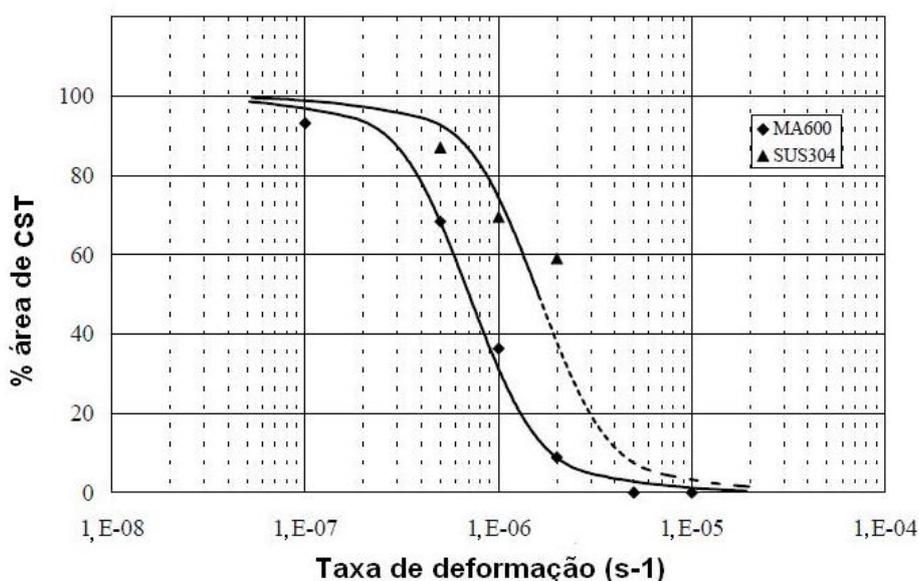


FIGURA 2.8 é Relação entre taxa de deformação e a ocorrência da CST para a liga de níquel 600. Fonte: Totsuka, et al (2003) é modificada.

2.3.2.2 Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova para ensaio de corrosão sob tensão com baixa taxa de deformação devem ser preparados de acordo com a norma ASTM G49 (2000) (acabamentos superficiais) e ASTM E8 (2000) (ensaios de tração). Em alguns casos, o tamanho, a configuração, a forma do material ou, ainda, as dimensões da célula que contém o meio podem limitar as dimensões do corpo-de-prova. Nestes casos, corpos-de-prova não padronizados podem ser utilizados, desde que suas dimensões e geometria sejam completamente descritas. Os resultados só podem ser comparados entre corpos-de-prova com geometria similares (ASTM G49, 2000).

Deve-se ter extremo cuidado com a usinagem e acabamento superficial, os quais são fatores críticos neste tipo de ensaio. O material removido nos dois últimos passes de usinagem deve ser de 0,05 mm, com um acabamento superficial de 0,25 μm (ou melhor) (ASTM G49, 2000).

Em alguns casos, utilizam-se corpos-de-prova com entalhe para verificar falhas em regiões de interesse microestrutural, como solda ou zona afetada pelo calor e para concentrar tensão e acelerar o processo de corrosão sob tensão (Sedriks, 1990).

2.3.2.3 Meios para ensaio

Para avaliação da corrosão sob tensão em materiais metálicos devem ser utilizados meios químicos reprodutíveis. No entanto, quando um meio de ensaio é estabelecido em laboratório, recomenda-se utilizar reagentes químicos com classificação de pureza e nível de contaminação conhecidos. Como o ensaio de CST com baixa taxa de deformação é um ensaio comparativo, deve ser conduzido em pelo menos dois meios: (1) meio neutro (meio no qual o material não é suscetível à CST); (2) meio de interesse, no qual a resistência à CST está sendo determinada. Alguns exemplos de meios neutros (controlados) para a maioria dos materiais metálicos: ar seco, gases inertes secos (Hélio - He, Argônio ó Ar, Nitrogênio ó N₂), óleo de silicone e vácuo (ASTM G129, 2000, ASM Handbook, 2003).

Para ensaios de longa duração e ensaios envolvendo baixa concentração de constituintes reativos ou constituintes altamente reativos, deve-se monitorar o meio pela concentração das espécies químicas. Deve-se fazer correções a partir das mudanças observadas no meio, nos casos onde o

meio deve ter composição constante. Nestes casos, constituintes líquidos ou gasosos ou ambos podem ser repostos durante o ensaio.

2.3.2.4 Avaliação da resistência à corrosão sob tensão e apresentação de resultados

A avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão é realizada a partir dos resultados obtidos da inspeção visual da superfície de fratura e lateral de corpos-de-prova submetidos ao ensaio de SSRT e das medidas dos parâmetros de ductilidade e de tenacidade. A análise visual geralmente identifica a ocorrência de fratura frágil e a presença de trincas secundárias na superfície lateral das amostras, que são evidências da existência do fenômeno de CST. A suscetibilidade à corrosão sob tensão de um sistema material/meio também pode ser avaliada a partir das razões entre os resultados obtidos no meio de ensaio e os obtidos no meio neutro para o tempo de falha, deformação e redução de área (tenacidade). Maiores resistências à corrosão sob tensão são aquelas que possuem estes valores de razões próximos da unidade. Baixos valores indicam suscetibilidade à CST (ASTM G129, 2000, Nace, TMO-198, 2004).

A velocidade de crescimento da trinca pode ser estimada pela medição do comprimento de trinca na seção transversal do corpo-de-prova dividido pelo tempo decorrido a partir do evento de iniciação até a fratura do corpo-de-prova. Esta velocidade média de trinca pode ser considerada desde que haja carregamento contínuo durante o ensaio (ASM Handbook, 2003).

2.3.3 Mitigação da corrosão sob tensão em ambiente do circuito primário de um reator do tipo PWR

A mitigação da corrosão sob tensão em ambiente do circuito primário de um reator PWR é definida como a redução na frequência e/ou no retardamento da iniciação e/ou na taxa de propagação de trincas por CST. O termo mitigação não significa completa eliminação ou prevenção do fenômeno, somente o controle das variáveis para níveis que não tenham efeitos significativos no processo. A mitigação da CST em ligas de níquel e seus metais de adição (zona fundida da solda) são de grande importância devido ao amplo uso destas ligas no circuito primário de reatores nucleares e a indicação de que trincas associadas ao fenômeno de CST irão continuar a desenvolver com a continuidade da operação dos reatores, a menos que estas medidas sejam tomadas (Scott; Meunier, 2007).

Os estudos referentes à prevenção e à mitigação da degradação por corrosão sob tensão em soldas dissimilares em ambiente do circuito primário de um reator do tipo PWR incluem:

- Substituição de material: Atualmente, são empregadas as ligas de níquel com teor de cromo acima de 30% (liga de níquel 690 e os metais de adição liga de níquel 52 e 152) na fabricação de componentes das novas centrais nucleares (King, 2005). A substituição da liga de níquel 600 e de seus metais de adição (ligas 82 e 182), por materiais mais resistentes à CST, nas usinas nucleares atualmente em operação não é realizado devido ao elevado custo e às dificuldades em relação à operacionalidade desta modificação (questões de segurança devido ao elevado nível de radiação dos componentes).
- Alterações nas tensões: realizada por processos mecânicos ou pela aplicação de uma sobrecamada de solda com o objetivo de produzir um padrão de tensões favoráveis removendo as tensões residuais geradas por processos de soldagem e gerando tensões residuais de compressão nas regiões potencialmente suscetíveis à CST. Dentre este método pode-se citar: deposição de uma sobrecamada de solda (*weld overlay*) e jateamento com água (*water jet peening*) (Giannuzzi et al., 2004).
- Modificações das condições do meio de operação: alterações realizadas na água de refrigeração do circuito primário com o objetivo de reduzir a suscetibilidade ou promover a redução da taxa de propagação de trinca por corrosão sob tensão. Pode-se citar como exemplo a adição de zinco, redução da temperatura de operação e o controle do conteúdo de hidrogênio dissolvido (Andresen; Hickling, 2007).

2.4 Mitigação da Corrosão Sob Tensão pela Variação do Conteúdo do Hidrogênio Dissolvido na Água

O gás hidrogênio é adicionado ao circuito primário de refrigeração, em concentrações que variam entre 25 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O. Este intervalo de concentração é suficiente para inibir a radiólise e, assim, minimizar a corrosão dos materiais estruturais (Garbet, et al., 2000, Scott; Combrade, 2006). Nos últimos anos, evidenciou-se que o conteúdo de hidrogênio dissolvido (DH ó *Dissolved Hydrogen*) adicionado à água do circuito primário de um reator nuclear do tipo PWR pode influenciar a suscetibilidade das ligas de níquel à corrosão sob tensão pela alteração do

equilíbrio termodinâmico da formação da fase óxido de níquel (NiO) (Morton et al., 2001, Takiguchi et al., 2004).

Para melhor compreender a influência do conteúdo de hidrogênio na CST das ligas de níquel e de aços inoxidáveis faz-se o uso de diagramas de estabilidade de fases em função do pH e do potencial de eletrodo, denominados Diagramas de Pourbaix.

O Diagrama de Pourbaix consiste em um método gráfico, desenvolvido por Marcel Pourbaix. Essencialmente, os Diagramas de Pourbaix são diagramas de fases isotérmicas que representam o equilíbrio metal-íon-óxido ou hidróxido para o sistema metal-H₂O em função do potencial de eletrodo e o pH da solução em que estão imersos. No diagrama estão representados os parâmetros de potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio (E_H) e pH, para os vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo E_H como ordenada e pH como abscissa. O diagrama apresenta uma possibilidade de se prever as condições sob as quais o material pode apresentar corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação (produtos de corrosão) (FIG 2.9).

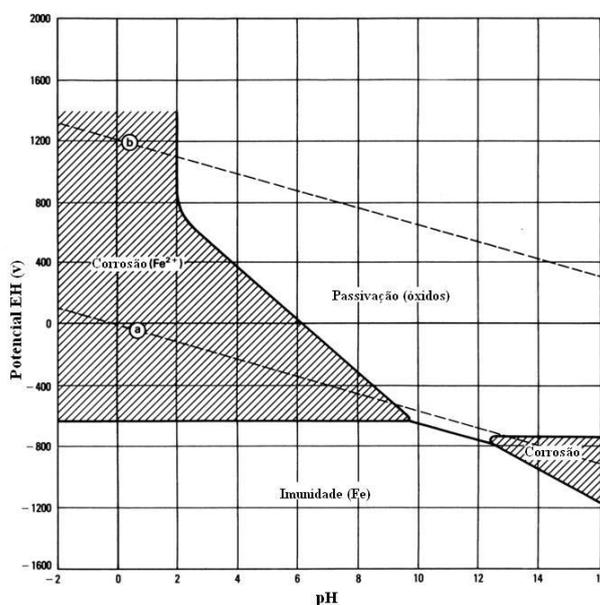


FIGURA 2.9 ó Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O. As linhas tracejadas (a) e (b) representam a área de estabilidade da água. Fonte ASM Handbook, 2003 ó modificada.

No diagrama, as linhas horizontais representam reações que envolvem elétrons, e são independentes do pH. As linhas diagonais de inclinação positiva ou negativa representam as reações que envolvem os íons H⁺ e OH⁻ e elétrons. As linhas verticais representam as reações de equilíbrio que dependem do pH. A área de estabilidade da água é representada no diagrama por

linhas tracejadas. O limite superior da estabilidade da água é baseado no potencial de evolução de oxigênio no ânodo e o limite de estabilidade inferior baseado na formação de hidrogênio no cátodo (FIG. 2.10).

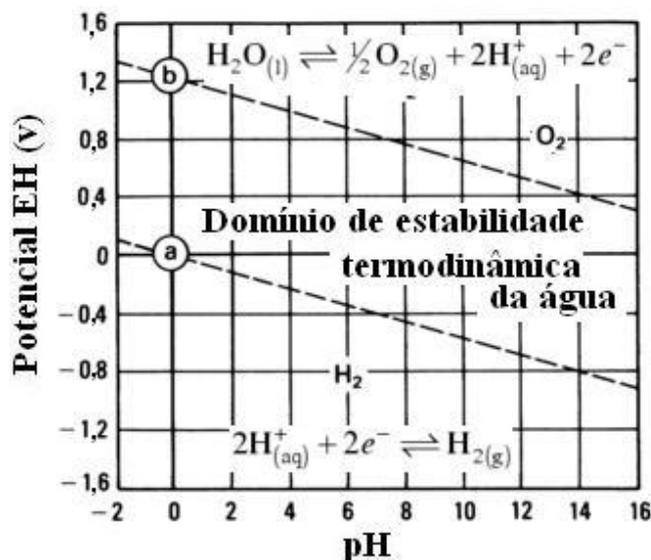
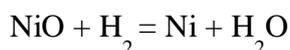


FIGURA 2.10 Diagrama de Pourbaix para a água a 25°C e 1 atm. Fonte: ASM Handbook, 2003 - modificada.

Em soluções desaeradas (obtidas por meio de borbulhamento de gás inerte, etc.) o potencial de corrosão das ligas de níquel e aços inoxidáveis é controlado pela reação H_2/H_2O , que representa duas reações relacionadas: oxidação ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$) e redução ($H_2 + 2OH^- \leftrightarrow 2H_2O + 2e^-$). A presença dos íons H^+ e OH^- fazem com que ambas as reações sejam dependentes do pH e do potencial (Andresen; Hickling, 2007).

No diagrama E_H ó pH para o níquel, apresentado na FIG. 2.11, a linha que representa a reação H_2/H_2O é paralela a linha limite da fase metal/óxido metálico (Ni/NiO). Variações nos valores de pH da solução não causam mudanças significativas nos valores do potencial de eletrodo para que este atinja o limite de estabilidade do Ni e do NiO. Contudo mudanças na concentração de hidrogênio dissolvido podem causar variações no potencial de eletrodo verticalmente fazendo com que o potencial atinja valores próximos do limite da fase Ni/NiO. O hidrogênio pode influenciar a estabilidade da fase NiO devido a reação entre NiO e o H_2 (Attanasio; Morton, 2003, Andresen; Hickling, 2007).



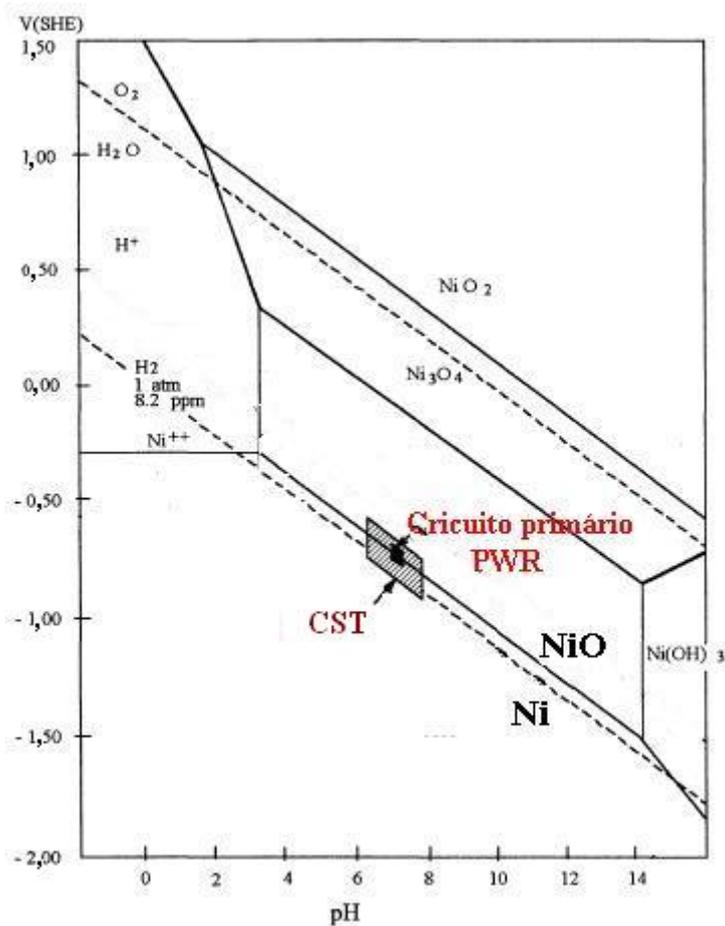


FIGURA 2.11 é Diagrama de Pourbaix para o sistema Ni-H₂O a 300°C, evidenciando a região de ocorrência da CST. Fonte: Scott, 1999 é modificada.

A influência do conteúdo de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade das ligas de níquel à CST pode ser descrita pela quantidade em que o potencial de eletrodo desvia do potencial de transição Ni/NiO. Esta diferença de potencial representa a relativa estabilidade do filme óxido que pode influenciar no comportamento frente à CST. Considera-se que quanto mais próximo ao limite de estabilidade das fases Ni/NiO, maior a suscetibilidade da liga de níquel à corrosão sob tensão. Devido a esta influência, alguns estudos referentes à mitigação da CST pela variação da concentração de hidrogênio dissolvido na água têm sido conduzidos em termos de estrutura e estabilidade do filme de óxido de níquel é NiO (Takiguchi et al., 2004, Gorman, 2005, Andresen; Hickling, 2007).

Totsuka et al. (2000, 2002) estudaram a influência do conteúdo de hidrogênio na CST da liga de níquel 600 na faixa de temperatura de 320 °C a 360 °C, em concentrações de hidrogênio na faixa de 0 a 4 ppm em meio químico similar ao de operação do circuito primário de um reator do tipo

PWR. Com os resultados obtidos determinou-se um valor de concentração de hidrogênio ($\approx 3\text{ppm} \approx 33\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{ (CNTTP)/kg H}_2\text{O}$ para $360\text{ }^\circ\text{C}$ e $1\text{ppm} \approx 11\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{ (CNTTP)/kg H}_2\text{O}$ para $320\text{ }^\circ\text{C}$), para o qual a suscetibilidade à CST alcança seu máximo na faixa de temperatura estudada (FIG. 2.12).

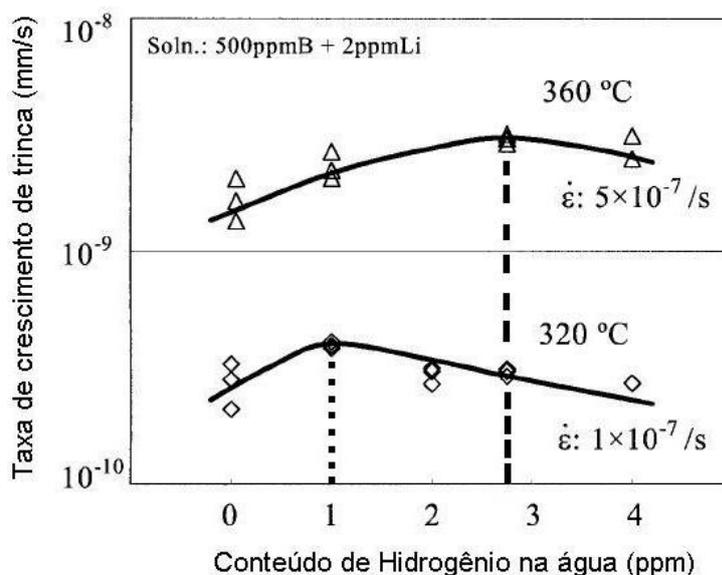


FIGURA 2.12 Relação entre conteúdo de hidrogênio dissolvido e taxa de propagação de trinca nas temperaturas de 320 e 360 °C. Fonte Totsuka et. al, 2002 ó modificada.

Segundo os autores esta variação do pico pode ser explicada pela mudança da reação de recombinação do hidrogênio (reação de adsorção de H_2 na superfície do metal e reação de absorção de H_2 na água) e/ou pela estabilidade do filme óxido. Evidenciou-se que o filme óxido se torna mais instável perto do limite de transição das fases Ni/NiO, havendo uma maior tendência à ocorrência da CST (Totsuka et al., 2000, Totsuka et al., 2002).

Attanasio e Morton (2003) apresentaram resultados do efeito do conteúdo de hidrogênio na taxa de crescimento de trinca por corrosão sob tensão (CGR ó *Cracking Growth Rate*) das ligas de níquel 600 e X-750 na temperatura de $316\text{ }^\circ\text{C}$ e da liga de níquel 82 na temperatura de $360\text{ }^\circ\text{C}$, em água deionizada com concentrações de hidrogênio dissolvido variando de $\approx 0,1$ a $120\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{ (CNTTP)/kg H}_2\text{O}$. Segundo os autores, o pico de concentração de hidrogênio no qual a suscetibilidade à CST alcança seu máximo para a liga de níquel 600 foi condizente com os valores obtidos por Totsuka et al. (2002). Os autores demonstraram que a CST pode ser mitigada pela variação do conteúdo de DH e que apesar de em alguns casos o ajuste a níveis menores possa ser

benéfico, os autores acreditam que a modificação para valores maiores é mais vantajosa, levando-se em consideração que o hidrogênio é adicionado para prevenir a radiólise da água (Attanasio; Morton, 2003).

Um estudo relacionando o conteúdo de hidrogênio e a formação da camada de óxido da liga de níquel 600 foi conduzido por Terachi, et al. (2003). Neste estudo, caracterizou-se a estrutura da camada de óxido formada sob quatro concentrações de hidrogênio dissolvido (0, 11, 30 e 45 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O) na solução que simula o ambiente do circuito primário de um reator PWR a 320 °C. Foi demonstrado que o conteúdo de hidrogênio dissolvido varia significativamente a estrutura do filme óxido formado; esta mudança é esquematicamente apresentada na FIG. 2.13.

Os autores, utilizando o Diagrama de Pourbaix para o equilíbrio das fases Ni/NiO e Ni/ NiFe_2O_4 , observaram que a área de estabilidade da fase níquel metálico (Ni) coincide com a estabilidade da fase NiFe_2O_4 , consistente com os resultados obtidos para os conteúdos de hidrogênio dissolvido (DH) de 30 e 45 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O - formação de um filme óxido na forma de espinélio. Neste diagrama, para a temperatura estudada, a transição das fases Ni/NiO ocorre para um conteúdo de hidrogênio dissolvido de 25 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O , inconsistente com o resultado obtido por Totsuka et al. (2002) no qual o pico de máxima suscetibilidade à CST obtido foi de 11 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O . Baseando na afirmativa de que um filme menos estável possui um importante papel na suscetibilidade a CST, os autores fizeram a suposição de que este conteúdo de hidrogênio dissolvido corresponde a transição das fases NiO/ NiFe_2O_4 , justificando a máxima suscetibilidade não só pela estabilidade do filme óxido formado, mas também pela menor capacidade de proteção da camada (Terachi et al., 2003).

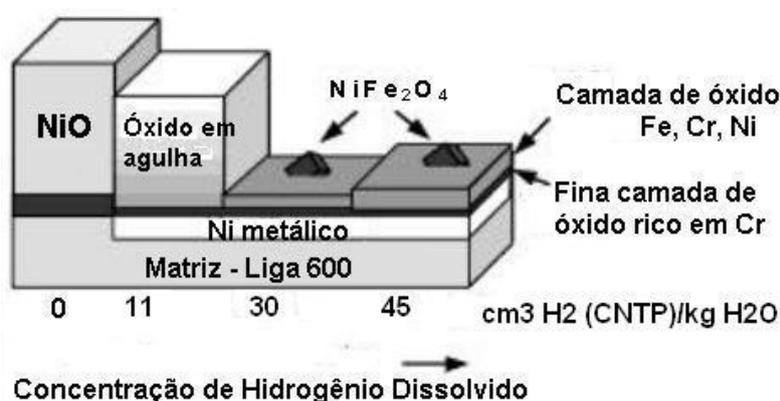


FIGURA 2.13 ó Estrutura esquemática do filme óxido formado na liga de níquel 600 nas quatro condições de DH a 320 °C. Fonte: Terachi, et.al, 2003 ó modificada.

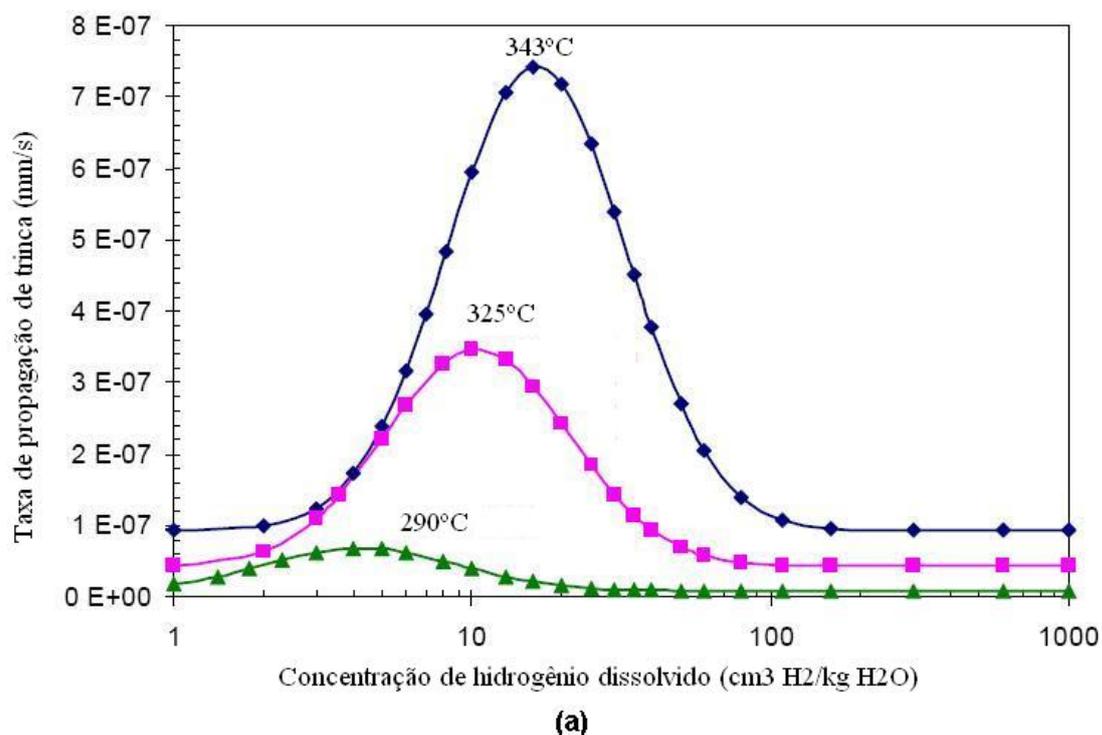
Desde 1996, o EPRI (*Electric Power Research Institute*) tem conduzido estudos com o objetivo de correlacionar e modelar matematicamente os diversos resultados relacionados com os efeitos do hidrogênio na iniciação da CST das ligas de níquel 600, 82 e 182. Em 2005, estes estudos culminaram em um relatório ó MRP 147 ð*Effects of Hydrogen, pH, Lithium and Boron on Primary Water Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 600 for Temperatures in the Range 320 ó 330 °C*. Neste relatório, evidenciou-se por meio de modelos matemáticos, a dependência da iniciação de trinca com o conteúdo de hidrogênio dissolvido para a liga de níquel 600 nas temperaturas de 320 °C e 330 °C, sendo que este foi consistente com a teoria proposta por Morton et al. (2001): a maior suscetibilidade à CST está relacionada com o conteúdo de hidrogênio que faz com que o potencial de corrosão fique próximo dos valores correspondentes a transição de fase Ni/NiO. O modelo indicou que a suscetibilidade à CST em ambiente do circuito primário de um reator PWR na temperatura de 330 °C é maior com conteúdo de hidrogênio de 20 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O, sendo reduzida em 16% quando o conteúdo de hidrogênio aumenta para 40 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O (Eason, 2005).

Andresen e Hickling (2007) relacionam os efeitos do hidrogênio dissolvido na taxa de crescimento de trinca por CST de ligas de níquel. Os estudos baseiam-se em modelos teóricos propostos por Attanasio, Morton (2003) desenvolvidos a partir de dados experimentais obtidos para as ligas de níquel 600 e X-750 em água pura desaerada e pH neutro empregando-se o ensaio de carga constante. Eles indicam que a taxa de propagação de trinca por CST apresenta um máximo quando a concentração de hidrogênio corresponde à transição Ni/NiO e que a localização deste pico é função do conteúdo de hidrogênio dissolvido e da temperatura, como mostrado na equação EQ. 2.1. Na FIG. 2.14 são apresentadas as curvas teóricas de crescimento de trinca para a liga de níquel 82 em diferentes temperaturas e concentrações de hidrogênio (Andresen; Hickling, 2007).

$$H_2 = 10^{(0.0111 \cdot T - 2.59)} \quad (\text{EQ. 2.1})$$

H₂ ó conteúdo de hidrogênio dissolvido (cm³ (CNTP)/kg).

T ó temperatura (°C).



| Liga de Níquel 82 e 182 | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Temperatura | 290°C | 310°C | 325°C | 343°C |
| Pico Ni/NiO cm ³ H ₂ /kg H ₂ O | 4.3 | 7.1 | 10.4 | 16.5 |

(b)

FIGURA 2.14 é Estimativa teórica do efeito do conteúdo de hidrogênio dissolvido na taxa de propagação de trinca por CST para as ligas de níquel 82 nas temperaturas de 290, 325 e 343 °C. Fonte: Andresen; Hickling, 2007 é modificada.

As análises neste estudo são baseadas em um fator de melhoria (FOI é *factor of improvement*) que fornece uma estimativa razoável do efeito da concentração de DH na taxa de crescimento de trinca. A TAB.2.3 mostra uma estimativa teórica dos efeitos do conteúdo de hidrogênio dissolvido nos valores dos fatores de melhoria (FOI) das ligas de níquel 82 e 182 baseando em condições iniciais de 35 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O. Os valores de FOI menores do que uma unidade indicam um efeito prejudicial do DH na suscetibilidade à CST (Andresen; Hickling, 2007). Observa-se que à 325°C a mudança do conteúdo de hidrogênio dissolvido de 35 para 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O corresponde a um fator de melhoria de 1,63, indicando um efeito benéfico na suscetibilidade à CST das ligas de níquel 82 e 182. De outra forma, quando a concentração diminui para 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O, este valor cai para 0,33 sugerindo um efeito prejudicial do DH na suscetibilidade à CST.

TABELA 2.3

Estimativa teórica dos efeitos do conteúdo de hidrogênio dissolvido nos valores dos fatores de melhoria (FOI) das ligas de níquel 82 e 182 baseando em uma condição inicial de 35 e de 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O (Andresen; Hickling, 2007 - modificada).

| Variação da concentração de hidrogênio cm ³ H ₂ /kg H ₂ O | Fator de melhoria - FOI | | | |
|---|-------------------------|-------|-------|-------|
| | 290°C | 310°C | 325°C | 343°C |
| 35 → 100 | 1.14 | 1.62 | 2.52 | 3.94 |
| 35 → 80 | 1.14 | 1.59 | 2.36 | 3.22 |
| 35 → 50 | 1.10 | 1.37 | 1.63 | 1.66 |
| 35 → 10 | 0.24 | 0.23 | 0.33 | 0.76 |
| 35 → 3 | 0.16 | 0.37 | 1.04 | 3.63 |
| 35 → 1 | 0.54 | 1.37 | 2.55 | 4.84 |
| 50 → 100 | 1.03 | 1.18 | 1.54 | 2.37 |
| 50 → 80 | 1.03 | 1.16 | 1.45 | 1.93 |

Na FIG.2.15 mostram-se as curvas esquemáticas de taxa de crescimento de trinca para as ligas 600 e para as ligas 82 e 182 em diferentes concentrações de hidrogênio, a 325°C.

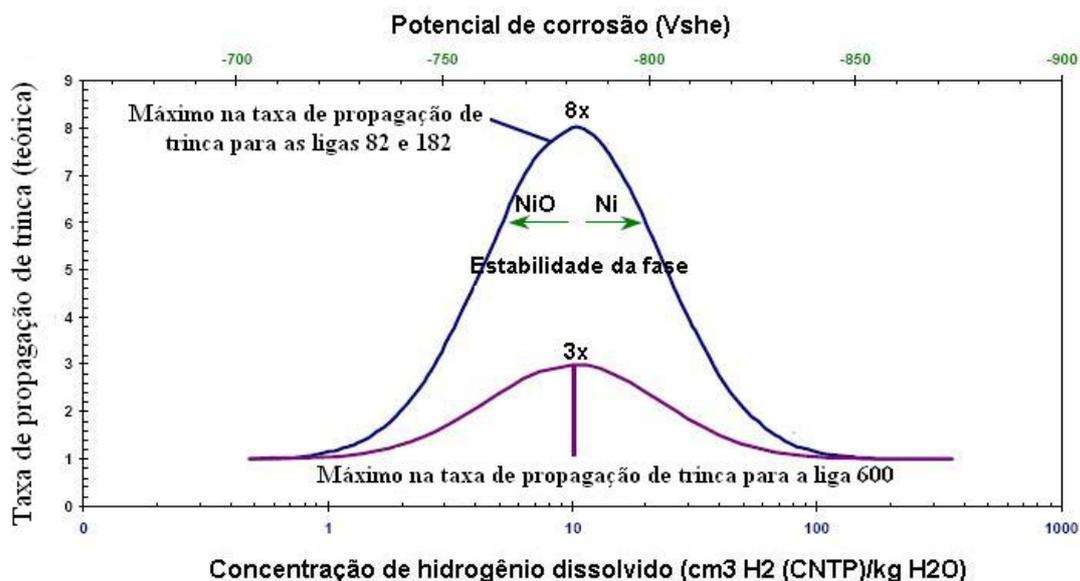


FIGURA 2.15 Curvas esquemáticas de taxa de propagação de trinca para as ligas 600 e para as ligas 82 e 182 em diferentes concentrações de hidrogênio, a 325°C. Fonte: Andresen; Hickling, 2007 modificada.

Observa-se que o valor máximo obtido para as taxas de crescimento se encontra próximo da região da transição Ni/NiO. Verifica-se também que este valor (pico da curva) corresponde a um aumento de 3 vezes, para a liga de níquel 600 e 8 vezes, para as ligas 82 e 182 em relação aos menores valores obtidos (menores e maiores concentrações de hidrogênio) (Andresen; Hickling, 2007).

Os efeitos da concentração de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade à CST ainda não estão bem estabelecidos e não são conclusivos. Diante do que foi exposto fica evidente a importância de se estudar a influência da concentração de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade à CST do metal de adição de liga de níquel 182, utilizado em soldas dissimilares de muitos reatores do tipo PWR, com o objetivo de fornecer dados para a aplicação na mitigação da CST pela otimização dos valores desta concentração na água do circuito primário.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho avaliou-se a influência do teor de hidrogênio dissolvido na mitigação do processo de corrosão sob tensão do metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente do circuito primário de reatores PWR. O desenvolvimento das atividades necessárias ficou condicionado à seleção de uma solda dissimilar existente no circuito primário da Usina Nuclear de Angra 1. Foram escolhidas as soldas dissimilares presentes nos bocais da linha de segurança e de alívio do pressurizado de Angra 1. A junta dissimilar do bocal do pressurizador foi reproduzida no Laboratório de Soldagem do CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, empregando os materiais de base aço de baixa liga ASTM A-508 G3 e aço inoxidável austenítico AISI 316L e os metais de adição de ligas de níquel 82 e 182.

Após a especificação do procedimento de soldagem e a aquisição dos materiais necessários, o trabalho foi desenvolvido de acordo com as seguintes etapas:

- Reprodução da solda dissimilar existente no reator de Angra 1.
- Caracterização química, estrutural e mecânica dos materiais e da junta soldada.
- Avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 a alta temperatura.
- Obtenção e caracterização de filmes de óxidos formados na superfície do metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente do circuito primário de um reator PWR.
- Ensaios para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão do metal de solda de liga de níquel 182 em diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido.

Este capítulo apresenta a descrição dos materiais, as técnicas e os parâmetros experimentais utilizadas para atingir os objetivos propostos.

3.1 Materiais

Para a realização da soldagem empregaram-se como metais de base o aço ASTM A-508 G3 com dimensões de 36 mm de espessura, 230 mm de largura e 300 mm de comprimento e o aço inoxidável austenítico AISI 316L com dimensões de 30 mm de espessura, 230 mm de largura e 300 mm de comprimento (FIG. 3.1). A espessura das chapas foi determinada pelas dimensões do bocal de alívio do pressurizador de Angra 1 que foi reproduzido.



FIGURA 3.1 ó Materiais de base utilizados no procedimento de soldagem, chanfro em V.

Os dois metais de base foram utilizados como recebidos, AISI 316L no estado laminado e ASTM A-508 G3 na condição de forjado. O aço ASTM A-508 G3 não é normalmente fabricado por se tratar de um aço específico para a construção de componentes nucleares. Após exaustiva procura no mercado, amostras deste material foram gentilmente cedidas pela Marinha Brasileira. A TAB. 3.1 apresenta a composição química destes materiais. Como metais de adição foram empregados o eletrodo revestido AWS A5.11 ENiCrFe-3 (liga de níquel 182) e o arame AWS A5.14 ENiCr-3 (liga de níquel 82), com diâmetros de 4 mm e 2,4 mm, respectivamente.

TABELA 3.1

Composição química dos materiais de base (% em massa).

| Aços | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Nb | Ti | Mo | Fe |
|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| 316L | 0,023 | 1,46 | 0,475 | 0,021 | 0,003 | 16,7 | 9,8 | 0,02 | 0,03 | 2,10 | Bal. |
| A508 | 0,21 | 1,34 | 0,227 | 0,005 | 0,003 | 0,09 | 0,68 | 0,002 | 0,001 | 0,51 | Bal. |

3.1.1 Solução de ensaio ó Meio PWR

A avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 a alta temperatura, a obtenção dos filmes de óxidos e os ensaios de corrosão sob tensão foram conduzidos em uma solução de água deionizada (condutividade de $\approx 0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$) contendo composição química similar à de operação do circuito primário do reator de Angra 1. Esta solução contém 1000 - 1200 ppm de boro, 2,0 ó 2,5 ppm de lítio e < 5 ppb de oxigênio dissolvido (DO ó *dissolved oxygen*). Durante os ensaios o pH foi mantido entre 6,4 e 7,4 e a condutividade entre 24 e 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A determinação das concentrações químicas de boro e lítio foram realizadas empregando-se as técnicas de titulação ácido-base e absorção atômica, respectivamente.

Os ensaios foram realizados com concentrações de hidrogênio dissolvido (DH ó *dissolved hydrogen*) de 2, 10, 25, e 50 $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). A escolha destas concentrações de hidrogênio obedeceu aos seguintes critérios:

- 25 e 50 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O : faixa de operação do reator PWR da Usina Nuclear de Angra 1.
- 10 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O : valor próximo à transição de fase Ni/NiO no Diagrama de Pourbaix para o níquel na temperatura de 300°C, determinada pela equação EQ. 3.1 (White, 2005, Andresen; Hikling, 2007):

$$\text{H}_{2(\text{Ni}/\text{NiO})} = 10^{(0,0111 \cdot T - 62,59)} \quad (\text{EQ. 3.1})$$

$\text{H}_{2(\text{Ni}/\text{NiO})}$: valor de hidrogênio dissolvido correspondente a transição de fase Ni/NiO ($\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg H}_2\text{O}$).

T: temperatura de ensaio (°C).

- 2 $\text{cm}^3 \text{H}_2$ (CNTP)/kg H_2O : para obter dados a uma baixa concentração de hidrogênio dissolvido.

Para se obter as condições de ensaio, foi necessário reduzir a concentração DO para valores menores que 5 ppb. A remoção do oxigênio foi realizada por injeção de gás nitrogênio (N_2) no

meio (fenômeno denominado desaeração). Após a concentração de oxigênio atingir o nível adequado a concentração de hidrogênio foi alcançada pela injeção de gás hidrogênio com pureza de 99% até obter a concentração desejada. Os valores das concentrações de DO e DH foram monitorados por meio de um analisador de oxigênio e de hidrogênio Orbisphere 510.

3.2 Métodos

3.2.1 Procedimento de soldagem

Os parâmetros e o procedimento de soldagem foram otimizados em simulações preliminares e definidos por meio da literatura disponível e de discussão técnica. Para a definição e padronização destes parâmetros foi produzida uma junta dissimilar que reproduziu as condições reais da solda dos bocais de alívio do pressurizador de Angra 1 projetados pela empresa Westinghouse.

Um bocal típico é constituído por uma peça forjada, fabricada em aço de baixa liga ASTM A-508 G3, cladeado com aço inoxidável AISI 309, em que no chanfro foi aplicado o amanteigamento (*buttering*) de liga de níquel 82. Este é soldado empregando-se como metais de adição as ligas de níquel 82 e 182 a um *safe-end* de aço inoxidável AISI 316L que, por sua vez, é soldado à tubulação de aço inoxidável AISI 316L. O seu diâmetro interno é de aproximadamente 130 mm. Na FIG. 3.2 são apresentadas as principais características de um bocal típico do pressurizador de Angra 1 (Quinan et al., 2011).

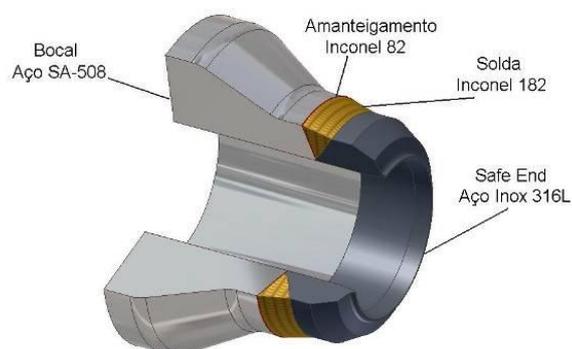


FIGURA 3.2 é Desenho esquemático mostrando os diferentes materiais empregados na fabricação de um dos bocais do pressurizador de Angra1. Fonte: Quinan et al., 2011.

A soldagem da chapa do aço ASTM A-508 G3 ao aço inoxidável AISI 316L foi realizada manualmente. Inicialmente, foram aplicadas camadas de amanteigamento no aço de baixa liga ASTM A-508 G3 utilizando-se a liga de níquel 82 e o processo de soldagem GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*). A união do aço de baixa liga amanteigado e do aço inoxidável foi realizada empregando-se o processo GTAW com arame da liga de níquel 82 no passe de raiz. O preenchimento da junta foi feito com a liga de níquel 182 pelo processo SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*).

3.2.2 Análise química

As análises químicas dos metais de adição das ligas de níquel 82 e 182 foram realizadas no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais ó LAMAT do SENAI empregando-se a técnica de espectrometria ótica.

3.2.3 Análise metalográfica

Para a realização das análises metalográficas as amostras foram embutidas, lixadas e polidas até 1µm e atacadas com reagentes e tempos compatíveis para identificação da estrutura e revelação de contornos de grãos, conforme mostrado na TAB. 3.2 (ASM Handbook, 2004, Peng et al., 2007). As amostras foram observadas, fotografadas e analisadas por meio de microscopia ótica (MO) utilizando o microscópio ótico Leica DM4500P e microanálise por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*) utilizando o detector EDS integrado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM-5310.

TABELA 3.2
Condições de ataque metalográfico (ASM Handbook, 2004).

| Amostra | Condições de Ataque |
|----------------------------|---|
| Aço ASTM A-508 G3 | Nital 2% - Imersão |
| Amanteigamento ó Liga 82 | Nital 2% - Imersão |
| Aço Inoxidável ó AISI 316L | Ácido fluorídrico 10% -1A, 2V, Ataque Eletrolítico |
| Cordão de Solda ó Liga 182 | 10 mL de ácido hidrocloreídrico, 10 mL de ácido acético, 10 mL de ácido nítrico ó Imersão |

3.2.4 Microdureza

Para a avaliação da microdureza Vickers, ao longo da junta soldada, foram feitas medições a partir dos metais de base em direção ao metal de solda, da raiz ao topo da solda e ao longo do amanteigamento. Utilizou-se o microdurômetro Durimet II a uma carga constante de 100 g e um tempo de carregamento de 15 segundos.

3.2.5 Avaliação das propriedades mecânicas ó Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente e à 325 °C, segundo a Norma ASTM E8 (2000). A máquina universal de ensaios utilizada é da marca Instron- TTDML, com capacidade de 100 kN.

Os corpos-de-prova empregados nos ensaios de tração foram retirados da seção longitudinal da solda por meio de corte a eletro erosão (*Electro Discharge Machining* - EDM) de modo a evitar o encruamento e a geração de tensões residuais na amostra (FIG. 3.3).

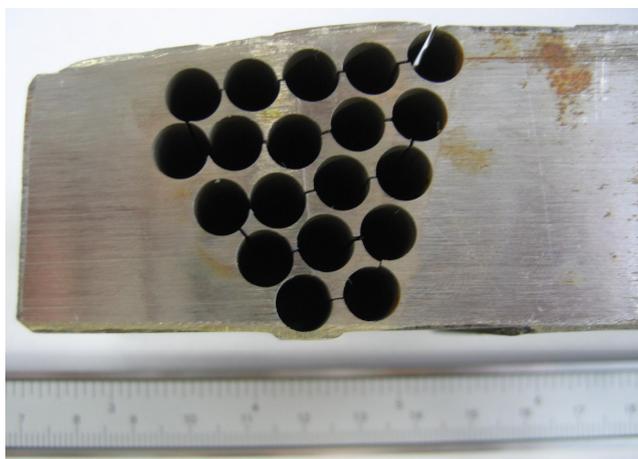


FIGURA 3.3 ó Local de retirada dos corpos-de-prova do metal de solda de liga de níquel 182 para os ensaios de tração.

Os corpos-de-prova foram usinados segundo a Norma ASTM E8 (2000), com comprimento e diâmetro da seção útil de 25 mm e 4 mm, respectivamente. A geometria dos corpos-de-prova é apresentada na FIG. 3.4.

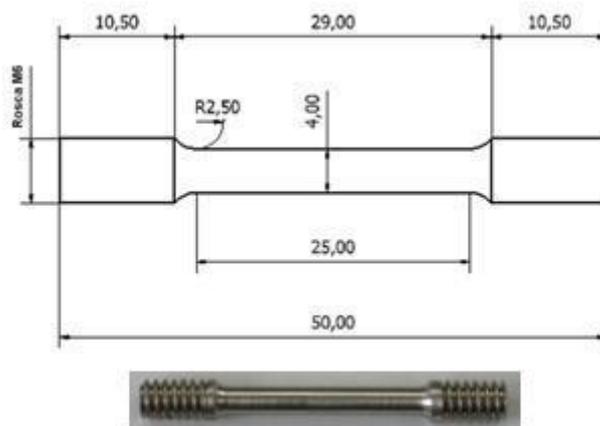


FIGURA 3.4 ó Corpo-de-prova de tração utilizado nos ensaios de corrosão sob tensão ó dimensões em mm.

3.2.6 Avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 a alta temperatura

Para avaliar o potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR nas diferentes concentrações de hidrogênio foi empregada a técnica de medição do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo. Os corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos foram retirados na seção longitudinal da solda e usinados com 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento (FIG. 3.5). As superfícies foram lixadas até a lixa # 600 e desengraxadas com acetona antes da exposição ao meio de ensaio.

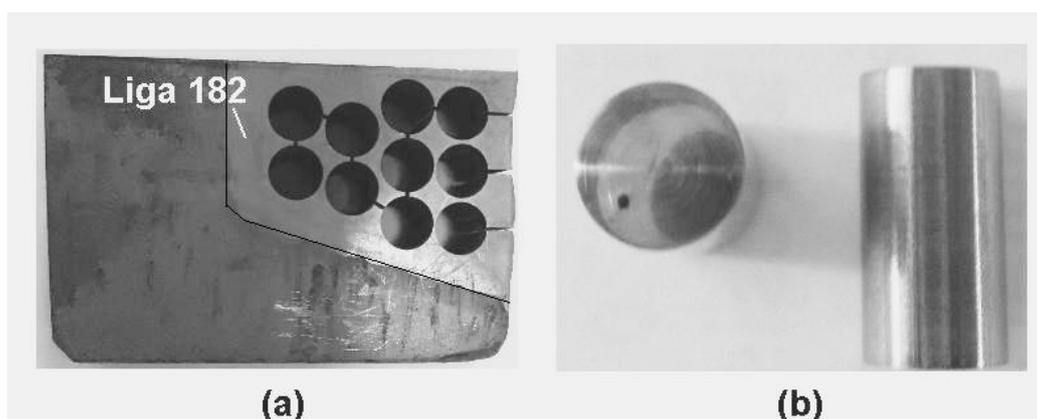


Figura 3.5 ó (a) local de retirada dos corpos-de-prova e (b) amostras para avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR.

O potencial de corrosão (E_{corr}) foi medido após cerca de 500 h de exposição ao meio. Os ensaios foram realizados utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT20. A montagem foi de

três eletrodos, empregando um eletrodo de referência para alta temperatura estabilizado com um filme de zircônia com preenchimento de Ni/NiO (Yttrium Stabilised Zirconium Oxide óYSZ) e um fio de platina como eletrodo auxiliar (FIG. 3.6). Na TAB. 3.3 são apresentados os valores de correção para converter o E_{corr} medido em relação ao eletrodo YSZ para a escala de eletrodo de hidrogênio em função do pH da solução (Bosch et al., 2003, Bosch, 2005). Foi utilizado um valor de correção de -0,800 mV.

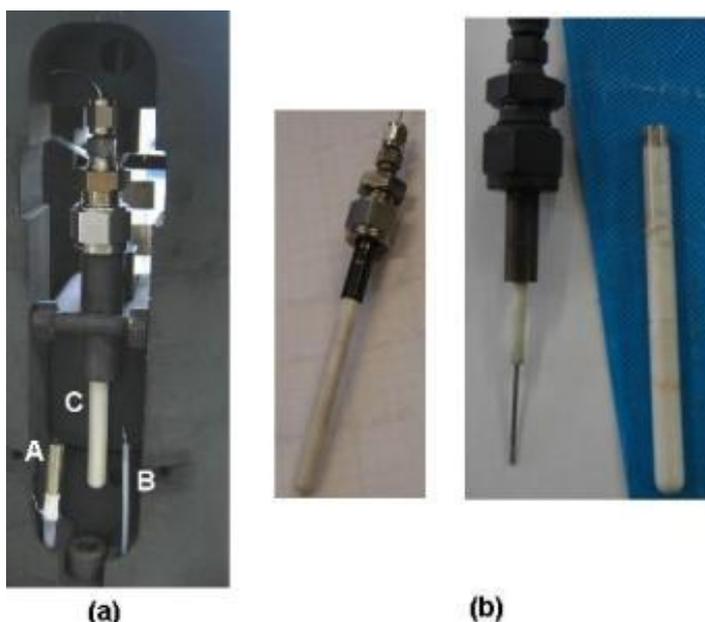


Figura 3.6 (a) Montagem dos eletrodos na autoclave: A: eletrodo de trabalho ó corpo-de-prova, B: contra eletrodo ó eletrodo de platina, C: eletrodo de referência ó YSZ e (b) detalhe do eletrodo de referência YSZ.

TABELA 3.3

Tabela de conversão eletrodo YSZ para eletrodo de hidrogênio (Bosch, 2005).

| T (°C) | pH=6,8 | pH=6,9 | pH=7,0 | pH=7,1 | pH=7,2 | pH=7,3 |
|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| 325 | -0,764 | -0,776 | -0,788 | -0,800 | -0,811 | -0,823 |

O eletrodo de referência para alta temperatura estabilizado com um filme de zircônia com preenchimento de Ni/NiO utilizado no desenvolvimento deste trabalho, foi projetado no Instituto Nuclear da Bélgica ó *Studiecentrum voor Kernenergie/ Centre d'Etude de l'Énergie Nucleaire - SCK/CEN*, como parte de um programa para desenvolvimento de eletrodos de referência para serem utilizados em reatores refrigerados a água leve (PWR e BWR) em condições de alta temperatura, pressão e radiação.

O princípio de funcionamento deste eletrodo é baseado no sensor de pH de zircônia desenvolvido por Niedrach (1984) (apud Bosch, 2005). O eletrodo consiste em um tubo de zircônia estabilizado com ítrio (YSZ ó *Yttrium Stabilized Zirconia*). A extremidade inferior deste tubo é preenchida com uma mistura de pó de Ni/NiO e o restante com tubos de óxido de alumínio para isolar o fio do metal que realiza a conexão entre a mistura Ni/NiO com o cabo de isolamento mineral que é conectado ao potenciostato para realizar as medições de potencial. A aplicação deste eletrodo se limita a temperaturas maiores que 180°C, uma vez que acima desta temperatura, o tubo de YSZ torna-se um condutor de íons de oxigênio, permitindo a sua utilização como eletrodo de referência. O potencial do eletrodo é determinado pela relação entre o níquel ó óxido de níquel dentro do tubo e o pH da solução fora do tubo, fazendo com que o potencial do eletrodo seja dependente do pH (Bosch, 2005). O desenho esquemático e uma fotografia do eletrodo de referência são apresentados na FIG. 3.7.



FIGURA 3.7 - Desenho esquemático e fotografia do eletrodo de referência YSZ Ni/NiO. Fonte: Bosch, 2005 ó modificada.

A reação eletroquímica que determina o potencial do eletrodo é apresentada na equação EQ. 3.2 e a equação de Nernst, apresentada na EQ. 3.3, o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE ó *Standard Hydrogen Electrode*) (Bosch, 2005).



$$E = E_{Ni/NiO} - \frac{2,303RT}{F} pH \quad (\text{EQ. 3.3})$$

Onde:

$E_{Ni/NiO}$: potencial padrão da reação: $NiO + H_2 \leftrightarrow Ni + H_2O$.

R: constante universal dos gases ó $8,314 \frac{J}{(mol * K)}$

T: temperatura (K)

F: constante de Farady ó 96500 C

3.2.7 Caracterização dos filmes de óxidos produzidos na superfície do metal de solda de liga de níquel 182 nas diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido

Para a obtenção dos filmes de óxidos na superfície do metal de solda de liga de níquel 182 nas soluções com diferentes concentrações de hidrogênio, as amostras foram lixadas e polidas mecanicamente até $1\mu m$, desengraxadas com acetona e expostas ao meio. O crescimento de filme de óxido foi realizado em uma autoclave estática, em uma solução aquosa que simula o meio químico do circuito primário de Angra 1, descrita no item 3.1.1 (Solução de ensaio ó Meio PWR) na temperatura de $325^\circ C$ e pressão de $12,5 MPa$. O tempo de exposição foi de 14 dias para cada concentração de hidrogênio dissolvido estudada ($10, 25$ e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTTP)/kg H}_2\text{O}$). Na FIG. 3.8 é mostrado o dispositivo de montagem das amostras na autoclave.

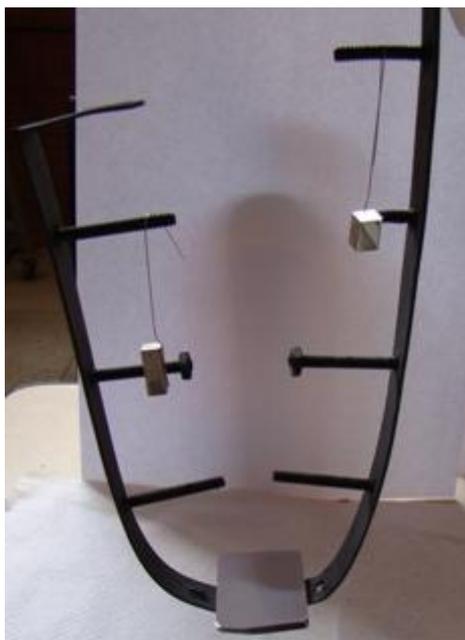


FIGURA 3.8 ó Dispositivo de montagem na autoclave das amostras para crescimento do filme óxido.

Para a avaliação da morfologia do filme óxido depositado foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia da UFMG, Quanta 200 ó FEG-FEI. A análise dos elementos químicos presentes nos filmes de óxidos foi determinada pela técnica de EDS utilizando o detector EDS/EDSB integrado ao microscópio.

3.2.8 Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão

3.2.8.1 Sistemas para realização de ensaios de CST

Para a realização dos ensaios de suscetibilidade à corrosão sob tensão foram utilizadas duas instalações. Estas instalações operam em condições similares às do circuito primário de reatores PWR, principalmente no que diz respeito às cargas aplicadas, temperatura, pressão e controle da química da água, que são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão em ambiente de reator nuclear.

A primeira instalação foi projetada no Instituto Nuclear *Nuclear Research Institute Repl* (NRI) - República Tcheca e consiste de uma autoclave com um sistema de tração servohidráulico, controlado por deslocamento ou carga, e de um circuito hidráulico com um sistema de tratamento e circulação do meio aquoso. O deslocamento é medido por um sensor de posição linear (LVDT) e a carga com uma célula de carga. A autoclave é aquecida externamente por um forno elétrico controlado continuamente por um sistema PID (*Proporcional ó Integral ó Diferencial*). Na TAB. 3.4 são apresentados os seus principais parâmetros técnicos. Na FIG. 3.9 é apresentado o desenho esquemático da autoclave com o sistema de tratamento e circulação do meio aquoso e na FIG 3.10 é mostrada a fotografia da instalação.

TABELA 3.4
Principais parâmetros técnicos da instalação para ensaios de CST.

| Item | Parâmetro | Valor |
|-------------------|-----------------------------|----------------|
| Autoclave | Volume | 1,5 L |
| | Temperatura máxima | 325°C |
| | Pressão máxima | 12,5 MPa |
| Sistema de tração | Deslocamento máximo | 50 mm |
| | Carregamento máximo | 60 kN |
| | Taxa de deslocamento mínima | 10^{-10} m/s |
| | Taxa de deslocamento máxima | 10^{-4} m/s |

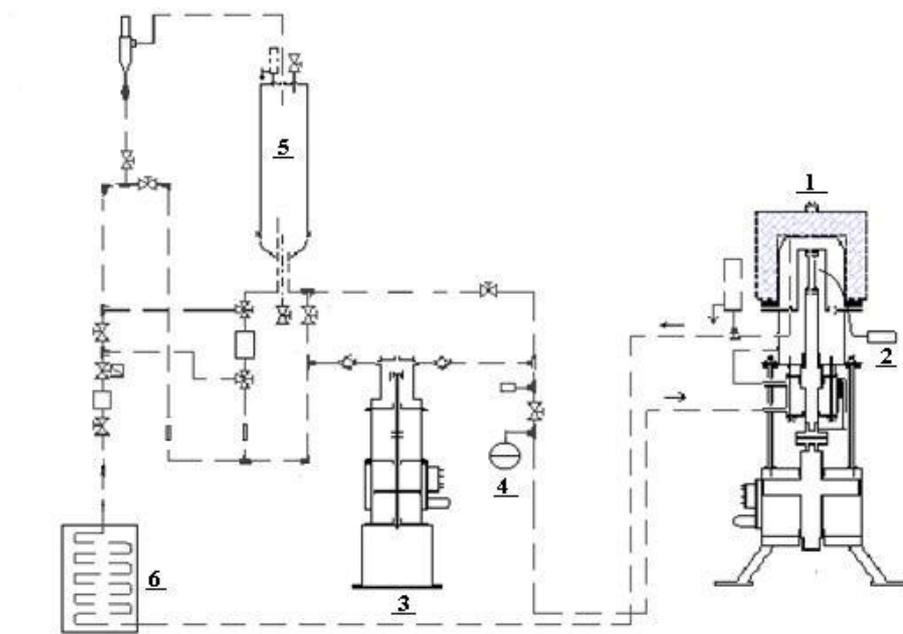


FIGURA 3.9 ó Diagrama esquemático da instalação para ensaios de CST: 1) autoclave; 2) eletrodo de Pt; 3) bomba de circulação do meio; 4) acumulador de pressão; 5) tanque de armazenamento do meio; 6) resfriador.



FIGURA 3.10 ó Instalação para estudos de suscetibilidade à CST ó fabricação instituto nuclear NRI efl.

A segunda instalação foi fabricada pela empresa *Cortest*, sendo composta por uma autoclave acoplada a um sistema de tração controlado por um motor de passo e um tanque de trabalho contendo a solução de ensaio. O deslocamento é medido por meio de um sensor de posição linear

(LVDT: *linear variable differential transformer*) e a carga por meio de uma célula de carga. O sistema de aquecimento da autoclave é constituído por um forno elétrico controlado continuamente por um sistema PID. Na FIG. 3.11 é mostrada uma fotografia da instalação e na TAB. 3.5 são apresentados os seus principais parâmetros técnicos.

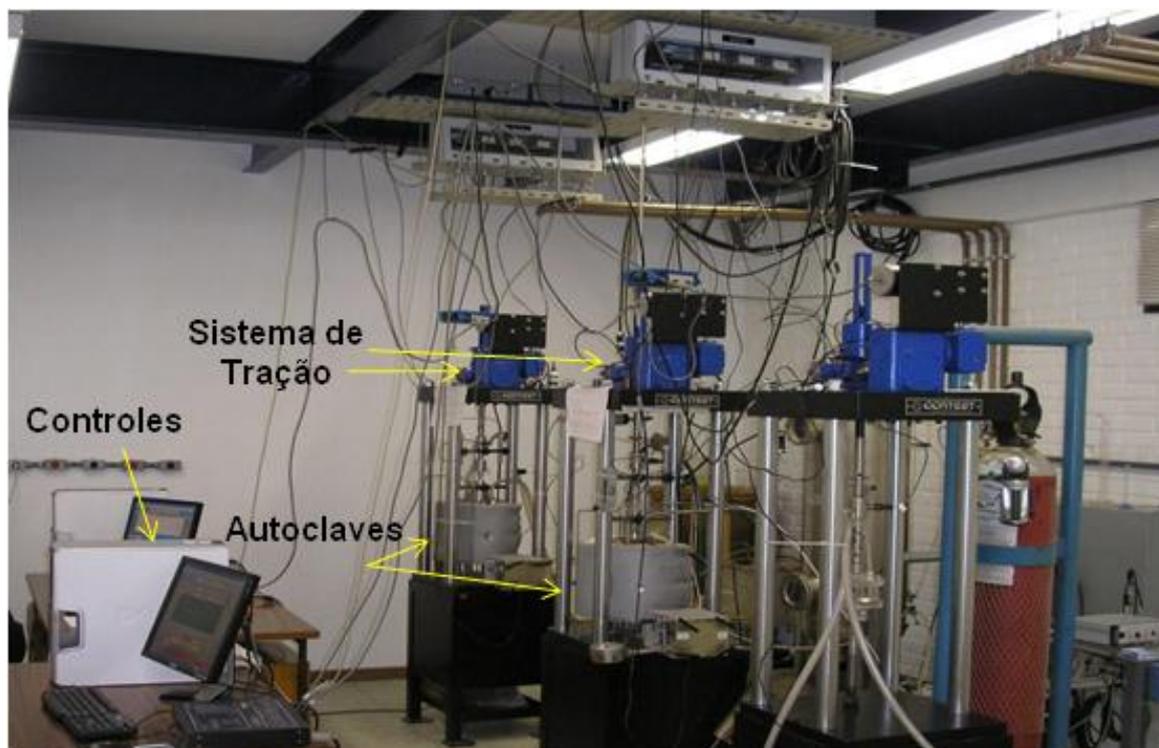


FIGURA 3.11 ó Instalação para estudos de suscetibilidade à corrosão sob tensão - fabricação *Cortest*.

TABELA 3.5

Principais parâmetros técnicos da instalação para ensaios de suscetibilidade à CST.

| Item | Parâmetro | Valor |
|-------------------|-----------------------------|---------------|
| Autoclave | Volume | 2,5 L |
| | Temperatura máxima | 360°C |
| | Pressão máxima | 20,0 MPa |
| Sistema de tração | Deslocamento máximo | 50 mm |
| | Carregamento máximo | 30 kN |
| | Taxa de deslocamento mínima | 10^{-8} m/s |
| | Taxa de deslocamento máxima | 10^{-3} m/s |

Nos dois equipamentos o controle e a aquisição de dados são feitos *on line*. Um *software* de aplicação desenvolvido no ambiente LabVIEW[®] é responsável pela aquisição de dados e sua representação gráfica.

3.2.8.2 Ensaio de tração com baixa taxa de deformação - SSRT

O ensaio de tração com baixa taxa de deformação, SSRT (*Slow Strain Rate Tensile*), foi utilizado para avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão do metal de solda da liga de níquel 182 no ambiente estudado. Os ensaios foram executados segundo a Norma ASTM G 129 (2000) empregando-se uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, que é considerada uma taxa adequada para promover a CST em ligas de níquel em ambientes de água do circuito primário do reator tipo PWR (Totsuka et al., 2003, Totsuka et al., 2005).

Os ensaios foram conduzidos em uma solução aquosa simular a do circuito primário de Angra 1, descrita no item 3.1.1 (Solução de ensaio ó Meio PWR) e em meio neutro (N_2) na temperatura de 325°C e pressão de 12,5 MPa. Foram ensaiados três corpos-de-prova por condição de ensaio e calculada a média dos resultados.

Os corpos-de-prova empregados nos ensaios SSRT foram retirados da seção longitudinal da solda por meio de corte a eletroerosão. As amostras foram usinadas de acordo com a Norma ASTM G49 (2000), com as mesmas dimensões utilizadas no ensaio de tração (FIG. 3.4 item 3.2.5).

Os ensaios foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- Medida das dimensões do corpo-de-prova. As medidas foram realizadas em um projetor de perfil, obtendo-se valores médios para o diâmetro e o comprimento útil do corpo-de-prova, utilizados como parâmetros para os cálculos de tensão, deformação e redução de área;
- Tratamento do meio em um tanque de trabalho, até a obtenção das concentrações desejadas de O_2 , H_2 e também dos valores especificados de pH e condutividade. Este tratamento tem a duração de aproximadamente 1 (uma) semana;

- Limpeza do corpo-de-prova e montagem no sistema de tração da autoclave por meio de garras previamente oxidadas, evitando a formação de uma pilha galvânica (FIG. 3.12);

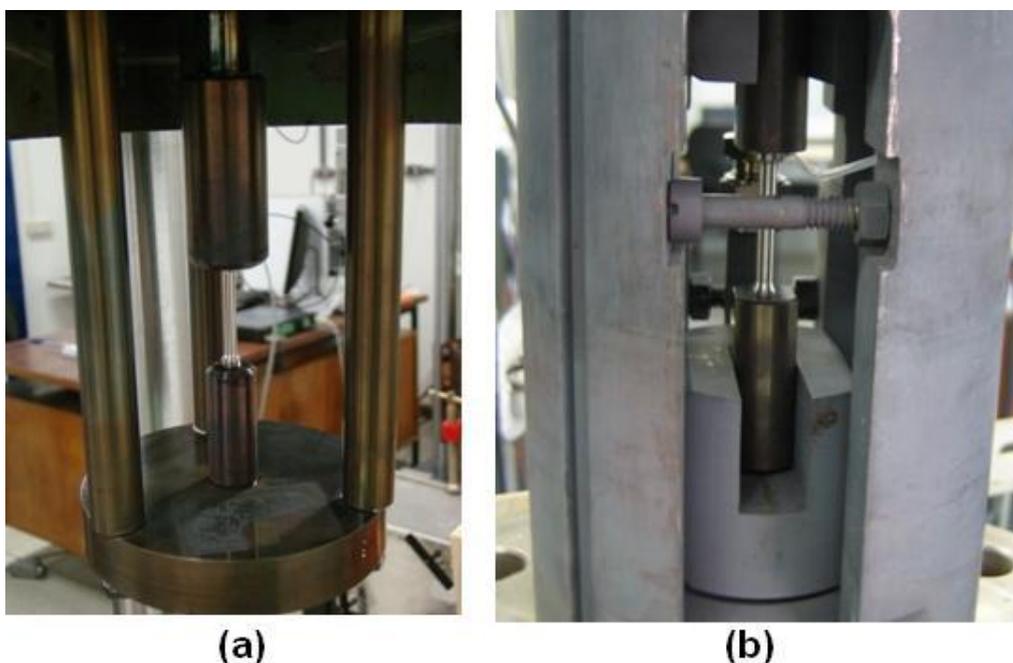


FIGURA 3.12 Montagem do corpo-de-prova na instalação de ensaio de suscetibilidade à CST. (a) autoclave fabricação Cortest e (b) autoclave fabricação NRI efl.

- Elevação da pressão da solução aquosa até $12,5 \pm 0,5$ MPa e posteriormente da temperatura até o valor de 325 ± 1 °C.
- Circulação do meio na autoclave a uma vazão de 0.4 L/h.
- Exposição do corpo-de-prova ao meio de ensaio por 24 horas para estabilização da camada superficial de óxido antes do início do ensaio.
- Realização do ensaio até o rompimento do corpo-de-prova com aquisição dos dados de tempo, carga, deslocamento, temperatura e pressão.

A suscetibilidade à corrosão sob tensão foi avaliada utilizando-se:

- Propriedades mecânicas (limite de escoamento, limite de resistência e deformação) obtidas nos gráficos tensão versus deformação e os tempos de fratura dos corpos-de-prova, considerado desde o início do ensaio até a ruptura do material.
- Razões entre o tempo de falha, a deformação e área obtidos nos ensaios em meio PWR e no meio neutro (N_2).
- Análise da superfície de fratura em MEV para observação de fraturas.
- Análises fractográficas das seções longitudinais dos corpos-de-prova em microscópio ótico para a identificação do modo de trincamento. Após a análise no MEV as amostras foram embutidas, lixadas e polidas até $1\mu m$ e atacadas para a análise microfratográfica de trincas (FIG. 3.13). O ataque eletrolítico para identificação do modo de trincamento foi realizado com ácido oxálico 10 %, utilizando-se corrente de 1 A e tensão de 2 V durante 30 segundos.

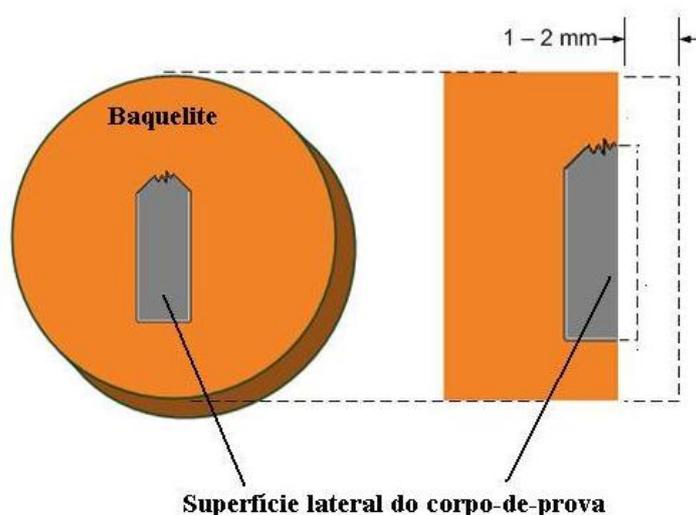


FIGURA 3.13 é Desenho esquemático da preparação da seção longitudinal dos corpos-de-prova para análise metalográfica.

- Quantificação da área de fratura frágil e profundidade de trincas produzidas por CST:

A partir das microfratografias obtidas no MEV a área total da superfície de fratura e a área de fratura frágil foram delimitadas (FIG 3.14 (a) e (b)). E em seguida utilizou-se o processador de imagem Quantikov (Pinto, 1996) para obter a medidas das áreas fratura frágil e das trincas com maior profundidade (FIG 3.14 (c) e (d)).

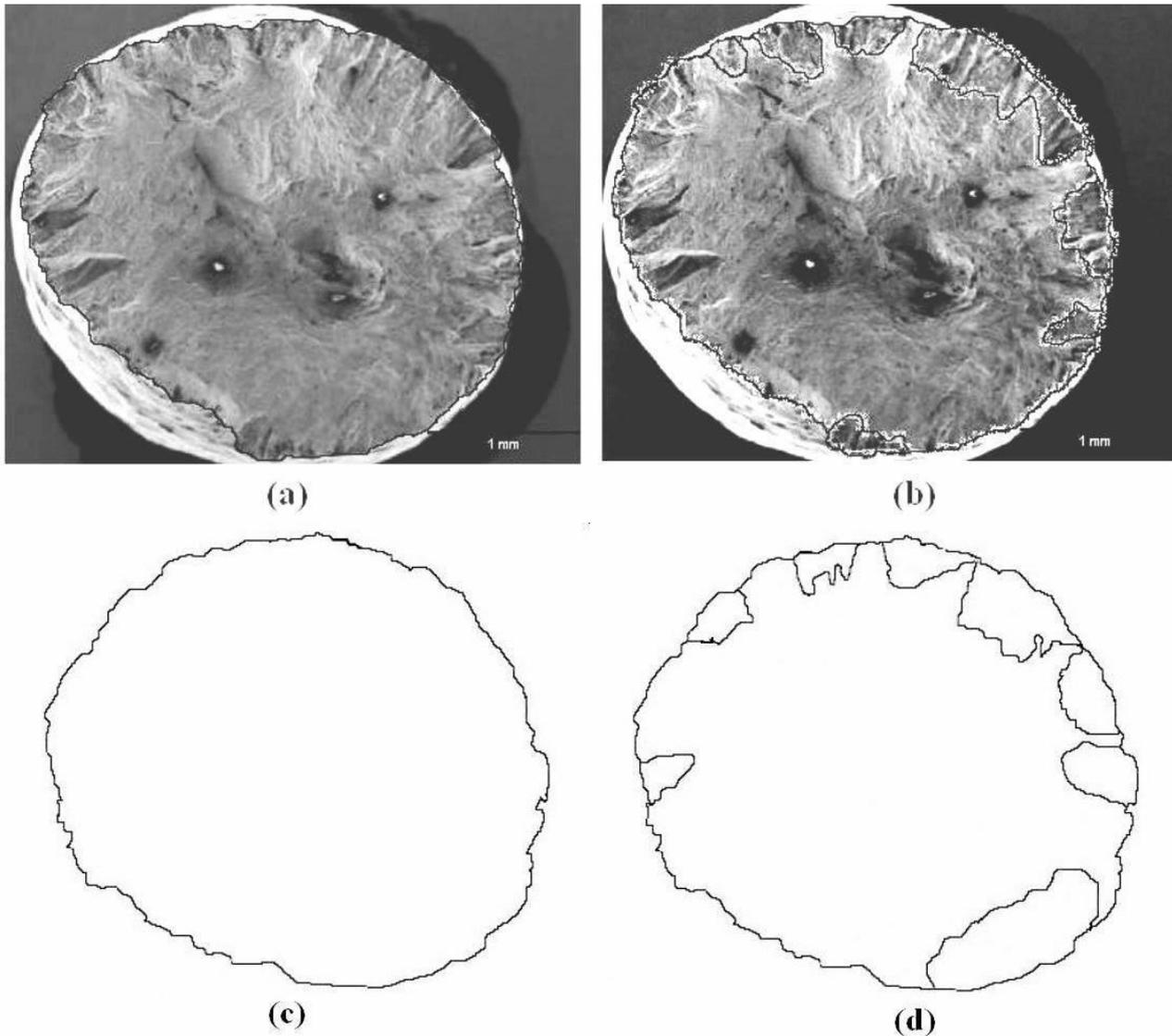


FIGURA 3.14 (a) área total da fratura delimitada, (b) área de fratura frágil delimitada, (c) e (d) imagens processadas no Quantikov para cálculo da área.

- Cálculo da taxa de propagação de trinca empregando-se a EQ. 3.4 (Totsuka et al., 2003, Totsuka et al., 2005);

$$\text{Taxa de propagação de trinca} = (\text{Profundidade de trinca} \times A_{\text{IGSCC}}) / t_{\text{falha}} \quad (\text{EQ. 3.4})$$

Onde:

A_{IGSCC} : área fratura frágil/área total da superfície de fratura

t_{falha} : tempo de falha (s)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento dessa tese. Os resultados experimentais e a discussão serão apresentados na seguinte ordem:

- Reprodução da solda dissimilar existente no reator de Angra 1.
- Caracterização química e microestrutural dos materiais
- Caracterização mecânica da junta soldada.
- Avaliação do potencial de corrosão do metal de solda de liga de níquel 182 a alta temperatura.
- Obtenção e caracterização de filmes de óxidos formados na superfície do metal de solda de liga 182 em ambiente do circuito primário de um reator PWR.
- Ensaios para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão do metal de solda de liga de níquel 182 em diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido.

4.1 Procedimento de Soldagem

Para a soldagem do aço ASTM A-508 G3 ao aço inoxidável AISI 316L pré aqueceu-se inicialmente o aço baixa liga à 150 °C, a seguir, foi aplicada uma camada de amanteigamento (*buttering*) com espessura entre 5 - 8 mm utilizando a liga de níquel 82 como metal de adição e o processo de soldagem a arco elétrico GTAW. O gás de proteção empregado foi o argônio (Ar) com vazão de 20 L/min. Após o procedimento de amanteigamento foi realizada a usinagem do chanfro e a peça e tratada termicamente a uma temperatura de 620 °C por 2 horas com resfriamento ao forno, para alívio de tensão residual. Após a operação de usinagem avaliou-se a presença de descontinuidades na superfície pelo ensaio não destrutivo de líquido penetrante e não foi observada nenhuma descontinuidade. Na FIG. 4.1 é apresentada a chapa amanteigada e na TAB. 4.1 são apresentados os parâmetros e as condições de soldagem.



FIGURA 4.1 ó Camada de amanteigamento aplicada ao aço do tipo ASTM A-508 G3 utilizando o metal de adição liga de níquel 82.

TABELA 4.1

Parâmetros e condições de soldagem do amanteigamento da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A 508 G3.

| | |
|---------------------------------|------------------------------|
| Processo | GTAW |
| Metal de adição | Liga de níquel 82 |
| Número de camadas | 5 camadas com 7 cordões cada |
| Diâmetro da vareta de liga 82 | 2,5 mm |
| Diâmetro do eletrodo de W-Rh 2% | 2,4 mm |
| Diâmetro do bocal da tocha | 10 mm |
| <i>Stick out</i> * | 6 mm |
| ngulo da ponta do eletrodo | 60° |
| ngulo da tocha | 80° |
| Posição | Plana |
| Oscilação | ± 15° |
| Gás de proteção e vazão do gás | Argônio ó 20 L/min |
| Corrente | 90 ó 130 A |
| Tensão | 17,5 ó 18 V |
| Velocidade de soldagem | 1,8 ó 3,0 mm/s |
| Pré-aquecimento | 150°C |
| Temperatura inter-passes | 150 ó 200°C |

* *stick out* ó distância entre a ponta do eletrodo e a peça.

A união da chapa de aço ASTM A-508 G3 amanteigada à chapa de aço AISI 316L foi realizada empregando-se o processo GTAW com vareta da liga de níquel 82 para o passe de raiz. Na TAB. 4.2 é apresentado os parâmetros de soldagem do passe de raiz.

TABELA 4.2

Parâmetros de soldagem do passe de raiz da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A 508 G3.

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Processo | GTAW |
| Corrente | 126 ó 168 A |
| Tensão | 20 ó 22 V |
| Velocidade de soldagem | 1,0 ó 1,2 mm/s |
| Gás de proteção e vazão do gás | Argônio ó 20 L/mim |
| Pré-aquecimento | 150°C |
| Temperatura inter-passes | 150 ó 200°C |

Para o preenchimento da espessura restante utilizou-se a liga de níquel 182 como metal de adição e o processo de soldagem a arco elétrico com eletrodo revestido SMAW. Após a soldagem, a peça foi submetida a um tratamento de pós-aquecimento a 250 °C por 2 horas e submetida aos ensaios não destrutivos de líquido penetrante e radiografia, sendo que nenhuma descontinuidade foi revelada. Na FIG. 4.2 é mostrado o desenho esquemático da junta soldada e na FIG. 4.3 a chapa soldada. As condições de soldagem do passe de raiz foram semelhantes aos do amanteigamento (TAB. 4.1). Na TAB. 4.3 é apresentado os parâmetros de soldagem do preenchimento da solda.

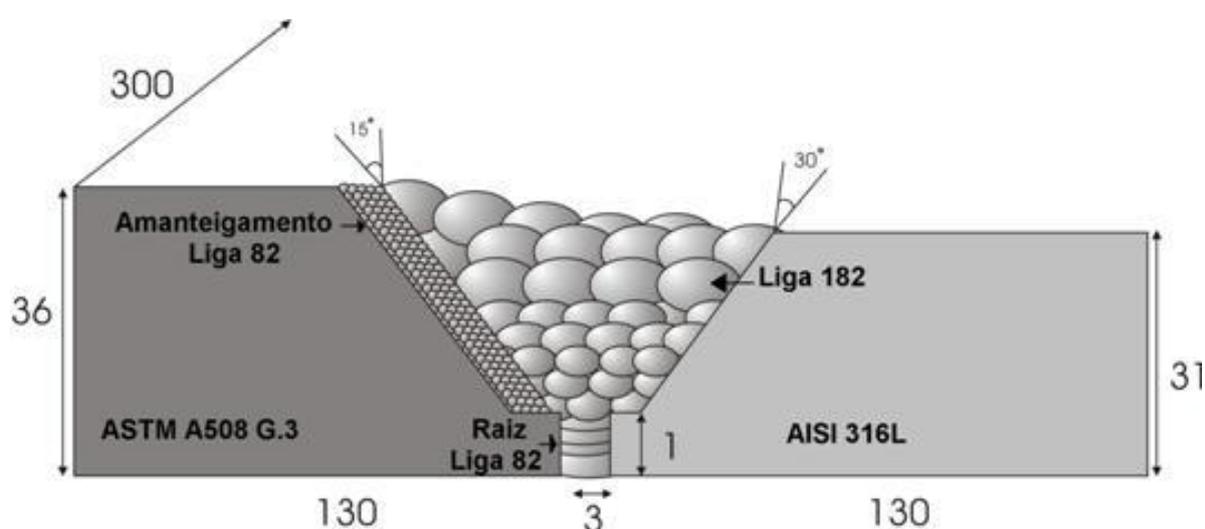


FIGURA 4.2 é Representação esquemática da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A-508 G3.

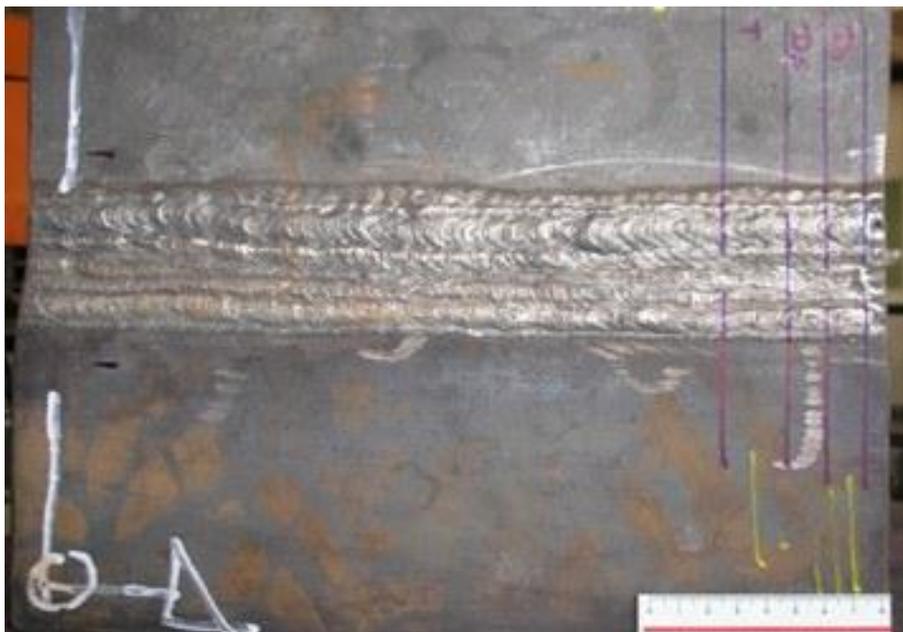


FIGURA 4.3 Fotografia do aspecto final das chapas soldadas.

TABELA 4.3

Parâmetros e condições de soldagem do preenchimento da solda dissimilar entre o aço AISI 316L e o aço ASTM A-508 G3.

| | |
|--------------------------|--------------------|
| Processo | SMAW |
| Metal de adição | Liga de níquel 182 |
| Número de passes | 37 |
| Diâmetro do eletrodo | 4 mm |
| Posição | Plana |
| Corrente | 119 ó 135 A |
| Tensão | 22 ó 26 V |
| Velocidade de soldagem | 1,0 ó 3,5 mm/s |
| Pré-aquecimento | 150°C |
| Temperatura inter-passes | 150 ó 200°C |
| Pós-aquecimento | 250°C ó 2 horas |

Após a operação de soldagem, a peça foi cortada em amostras para a avaliação das propriedades mecânicas (ensaio de tração e ensaio de microdureza), caracterização química, análise metalográfica, realização de ensaios de suscetibilidade à corrosão sob tensão, caracterização do filme de óxido e avaliação do potencial do circuito aberto (FIG. 4.4).



FIGURA 4.4 Local de retirada dos corpos-de-prova.

4.2 Composição Química e Propriedades Mecânicas

A TAB. 4.4 apresenta a caracterização química dos materiais. A TAB. 4.5 apresenta as propriedades mecânicas para o metal de solda de liga de níquel 182 à temperatura de 25°C e 325°C. Os resultados das análises químicas e propriedades mecânicas confirmaram que os materiais utilizados na fabricação da chapa teste estão dentro dos limites especificados por suas respectivas normas.

TABELA 4.4

Composição química dos materiais de base e de adição (% em massa).

| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Nb | Ti | Mo | Fe |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------|-----|
| 182* | 0,05 | 5,81 | 0,572 | 0,02 | 0,006 | 14,9 | 71,8 | 1,89 | 0,183 | - | Bal |
| 82* | 0,04 | 2,81 | 0,09 | 0,003 | 0,001 | 17,6 | 73,1 | 2,44 | 0,35 | - | Bal |
| 182** | 0,05 | 6,16 | 0,341 | 0,01 | 0,009 | 14,3 | 70,3 | 2,07 | 0,049 | 0,24 | Bal |
| 82** | 0,04 | 3,4 | 0,141 | 0,012 | 0,005 | 18,9 | 73 | 2,47 | 0,25 | 0,16 | Bal |

*- análise eletrodo (fornecida pelo fabricante)

** - análise depósito de solda.

TABELA 4.5

Propriedades mecânicas do metal de adição de liga de níquel 182.

| | Temperatura (°C) | Limite de Escoamento LE _{0,2%} (MPa) | Limite de Resistência LR (MPa) | Alongamento Percentual AT (%) |
|-----|---------------------|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 182 | 25 | 400 ± 40 | 620 ± 12 | 44 ± 3 |
| 182 | 325 | 328 ± 28 | 500 ± 30 | 47 ± 3 |

A junta soldada apresentou integridade mecânica adequada de acordo com o código ASME seção IX (2004). Os valores das propriedades de limite de resistência e alongamento percentual obtidos à temperatura de 25 °C estão acima do mínimo especificado pela norma AWS SFA-5.11 (2004) (LR = 550 MPa, AT = 30%). Como era esperado, com o aumento da temperatura observa-se uma diminuição dos valores do limite de escoamento (400 ó 328 MPa) e do limite de resistência (620 ó 500 MPa) e um aumento do alongamento percentual (44 - 47%). Estes valores são consistentes com os resultados obtidos por Kim et al. (2009).

Para a avaliação da microdureza Vickers, ao longo da junta dissimilar, foram feitas medições a partir dos metais de base em direção ao metal de solda (perfis 1, 3 e 5), da raiz à crista da solda (perfil 2) e ao longo do amanteigamento (perfil 4), conforme FIG. 4.5.

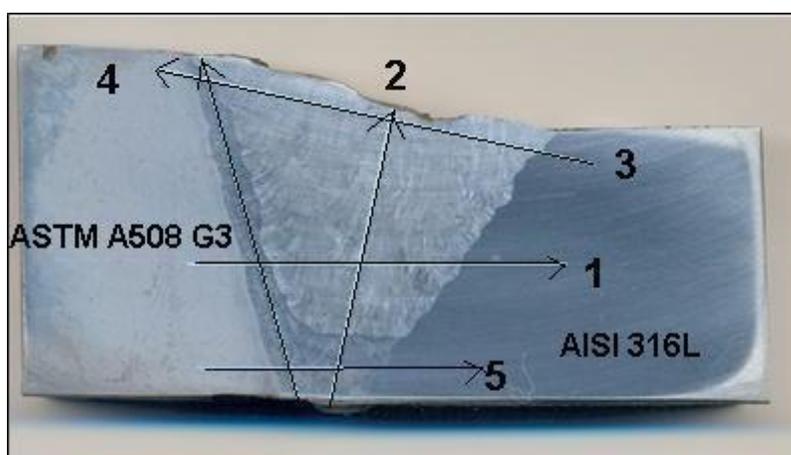


FIGURA 4.5 - Localização dos perfis de microdureza.

Na FIG. 4.6 são apresentados os perfis de microdureza Vickers (HV), com carga de 100 gramas. Nesta figura, os perfis 1, 3 e 5 mostram a distribuição da microdureza no perfil da solda dissimilar. Os resultados mostram que os valores de microdureza Vickers obtidos na ZAC do aço ASTM A-508 G3 foram muito próximos aos obtidos para os metais de solda das ligas 82 e 182. Estes resultados indicam que o tratamento térmico aplicado após a operação de amanteigamento foi apropriado para reduzir a formação da estrutura martensítica e, conseqüentemente, para a diminuição da tensão residual presente nesta região. Estes perfis, juntamente com os perfis 2 (metal de solda da liga 182) e perfil 4 (amanteigamento, liga 82) mostraram valores variando entre 180 e 270 HV.

Os resultados de microdureza obtidos neste trabalho estão condizentes com os resultados encontrados por Campos; Neves (2007), que realizaram a caracterização microestrutural de uma solda dissimilar industrial entre o vaso de pressão do reator de aço ASTM A-508 G3 e o *safe end* de aço AISI 316L retirada de uma usina nuclear do tipo PWR de fabricação da empresa *Westinghouse*. Em seu estudo, os autores obtiveram valores de dureza na faixa de 180 a 220 HV. Van Dyck, Puzzolante (2005) também realizaram um estudo de caracterização nesta mesma junta dissimilar e obtiveram valores na faixa de 200 ó 250 HV. Estes resultados mostram que houve uma boa reprodutibilidade dos parâmetros de soldagem empregados na confecção da junta dissimilar utilizada neste trabalho.

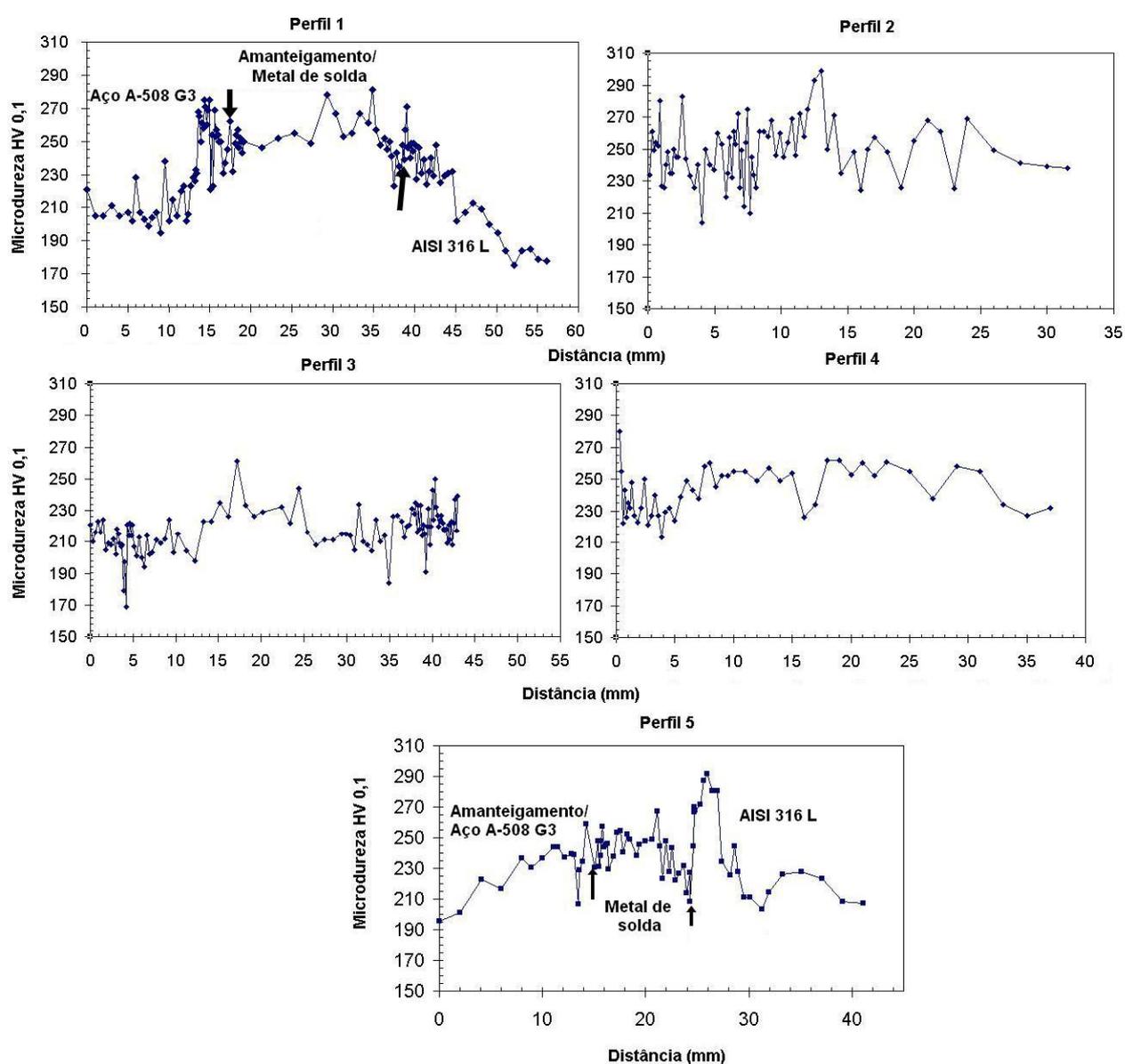


FIGURA 4.6 ó Perfis de microdureza vickers da junta soldada.

4.3 Caracterização Microestrutural

A macrografia da seção transversal da junta soldada dissimilar é apresentada na FIG. 4.7. Observa-se a orientação das dendritas evidenciando a direção de resfriamento máximo durante a soldagem. As dendritas com similaridade na orientação cristalográfica, crescem sempre na direção oposta ao fluxo de calor. Como cada cordão foi depositado no mesmo sentido, a orientação cristalográfica das dendritas tende a se manter inalterada entre os diversos cordões. Este tipo de microestrutura está condizente com os estudos realizados por Scott; Meunier (2007).

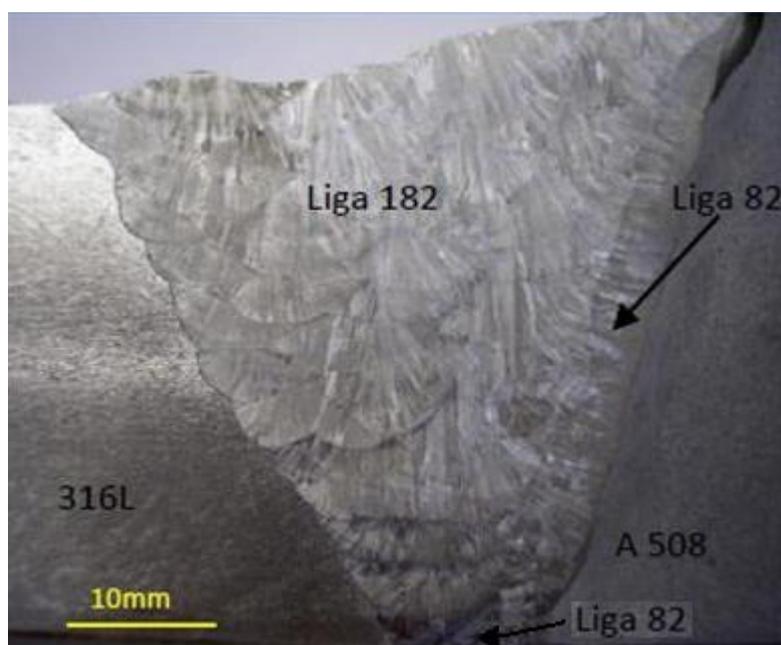


FIGURA 4.7 - Macrografia da junta soldada.

A estrutura do metal de base ASTM A-508 G3 é apresentada na FIG.4.8 (a). Pode-se observar que a estrutura do metal consiste de grãos de ferrita com finos carbonetos dispersos, característicos deste material no estado temperado e revenido. Na FIG. 4.8 (b) é apresentada a micrografia do metal de base aço inoxidável austenítico AISI 316L. A microestrutura consiste de grãos poligonais de austenita e maclas de recozimento.

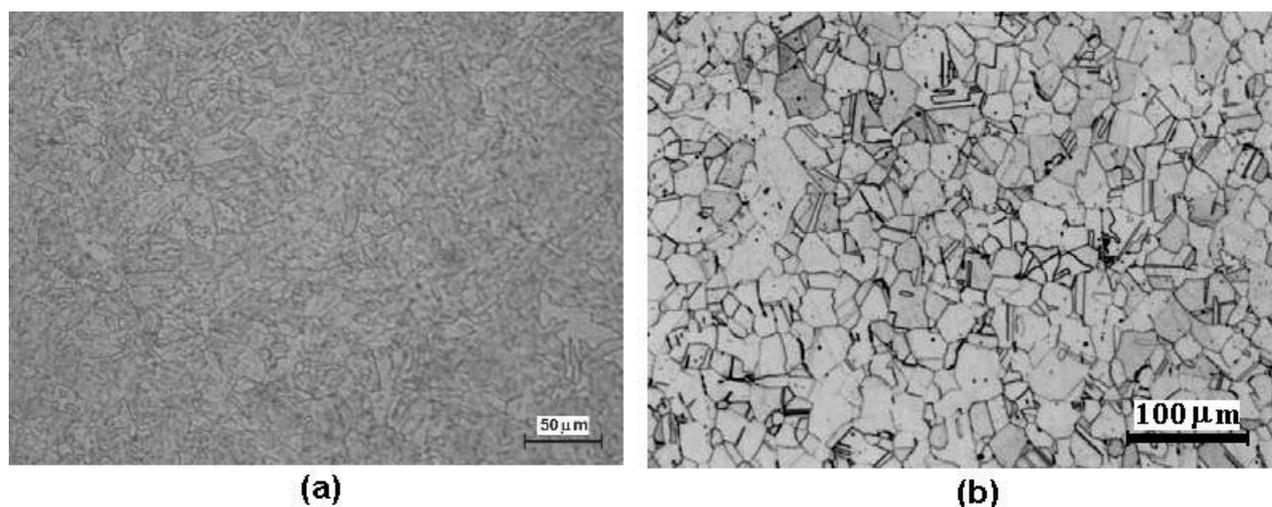


FIGURA 4.8 ó (a) Fotomicrografia do aço ASTM A-508 G3 e (b) Fotomicrografia do aço AISI 316 L.

As microestruturas das regiões do passe de raiz e da região do amanteigamento são mostradas na FIG. 4.9. Como também observado por Dehmolei et al. (2008), observa-se a microestrutura completamente austenítica que não sofreu transformação durante a operação de soldagem.

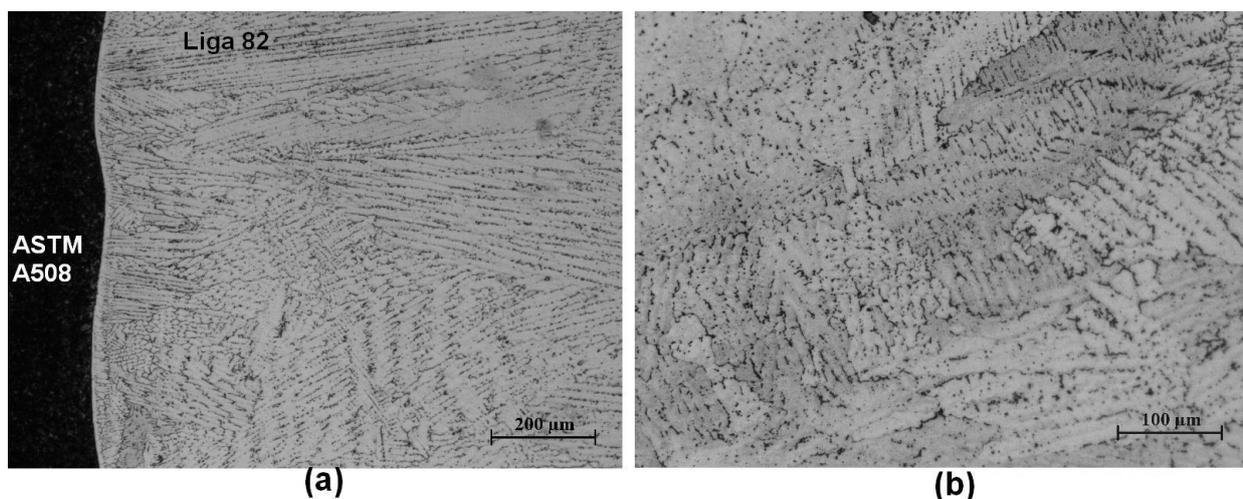


FIGURA 4.9 ó Fotomicrografias (a) Amanteigamento ó Liga de níquel 82 e (b) Passe de raiz ó Liga de níquel 82.

A FIG. 4.10 apresenta a microestrutura da zona fundida. Nota-se uma textura dendrítica com precipitados intra e interdendríticos. A estrutura é anisotrópica com a formação de grãos colunares na direção do fluxo de calor, aproximadamente normais à direção de soldagem. Esta microestrutura é consistente com os estudos realizados por Sireesha et al. (2000) e Peng et al. (2007).

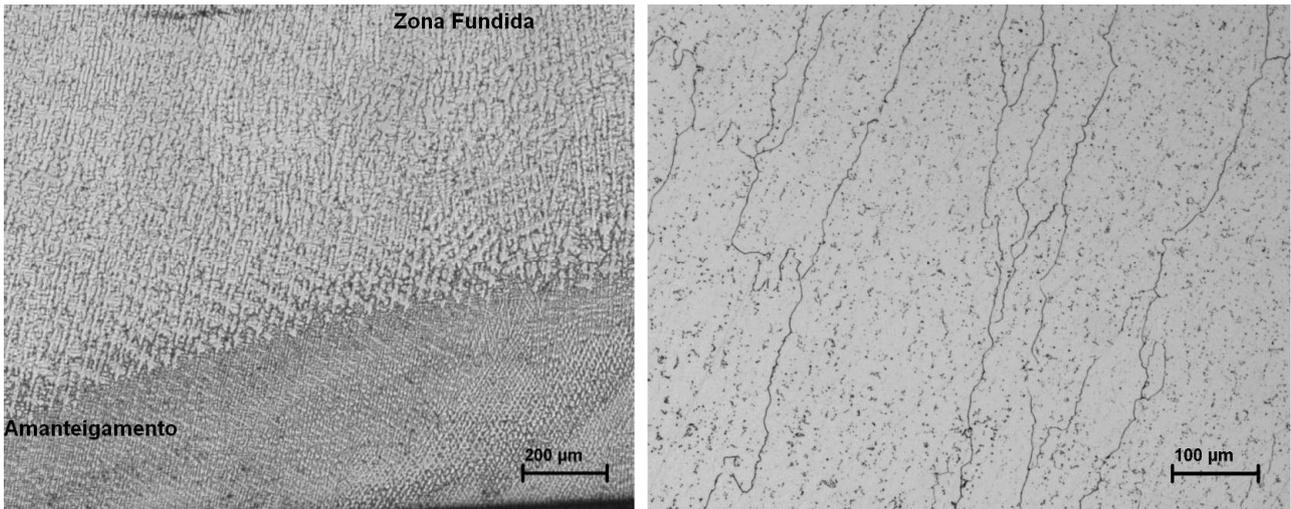


FIGURA 4.10 ó Fotomicrografia da Zona Fundida ó Liga de níquel 182.

Na FIG. 4.11 são mostradas as microanálises feitas por EDS nas amostras do metal de solda, liga de níquel 182. Evidencia-se, principalmente, a presença dos elementos cromo (Cr), carbono (C), titânio (Ti), nióbio (Nb) e alumínio (Al). Estes picos sugerem a presença de carbonetos de nióbio, titânio e cromo nos precipitados entre as dendritas e a presença de carbonetos de nióbio especialmente próximos aos contornos de grão.

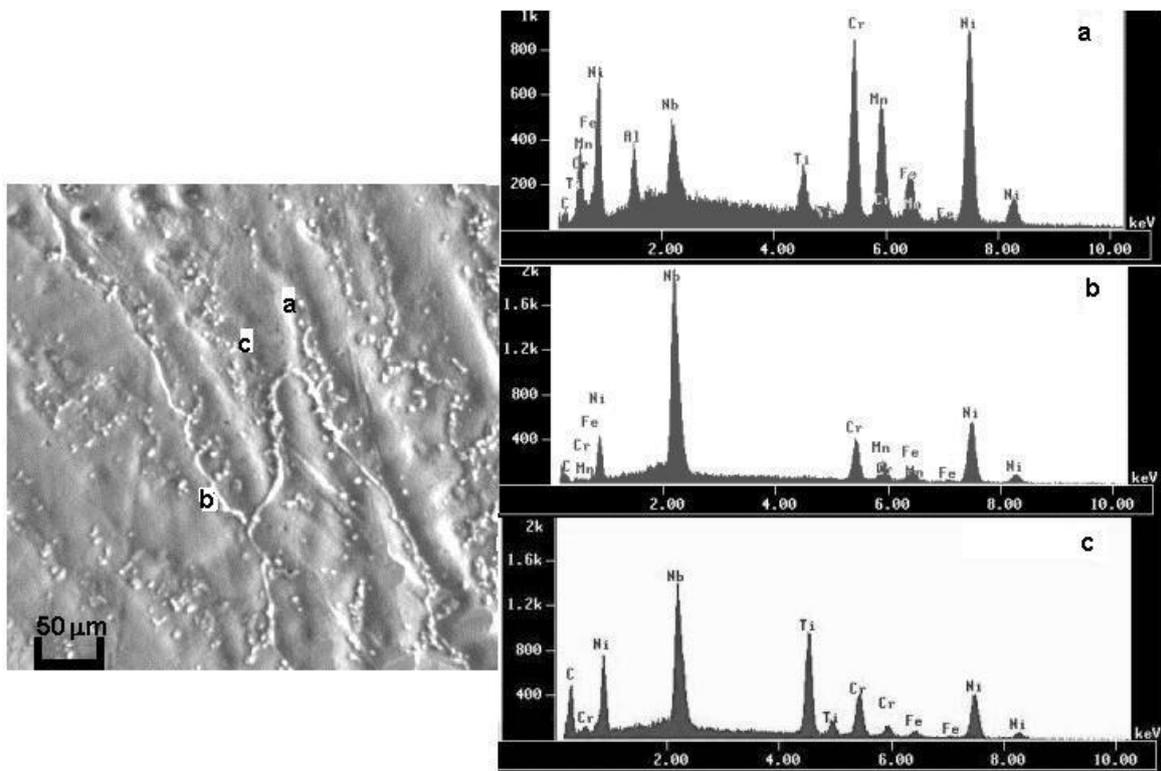


FIGURA 4.11 ó Microanálise realizada por EDS dos precipitados encontrados no metal de solda ó liga de níquel 182, (a) e (c) precipitados na dendrita e (b) precipitados próximos aos contornos de grão.

Na FIG. 4.12 é mostrado o mapeamento por EDS realizado no metal de solda da liga de níquel 182. Ficou evidenciado a presença dos elementos carbono, cromo, silício, titânio, manganês, ferro, níquel, nióbio e fósforo. Os elementos carbono, nióbio e titânio podem estar sob a forma de carbonetos/carbonitretos precipitados na matriz e próximos aos contornos de grão. O elemento manganês pode estar sob a forma de sulfeto de manganês, segregado durante o processo de soldagem e está localizado, preferencialmente, na região entre as dendritas. Enxofre, silício e fósforo podem estar sob a forma de precipitados ou associados aos carbonetos. (Peng et al., 2003, Seifert et al., 2008).

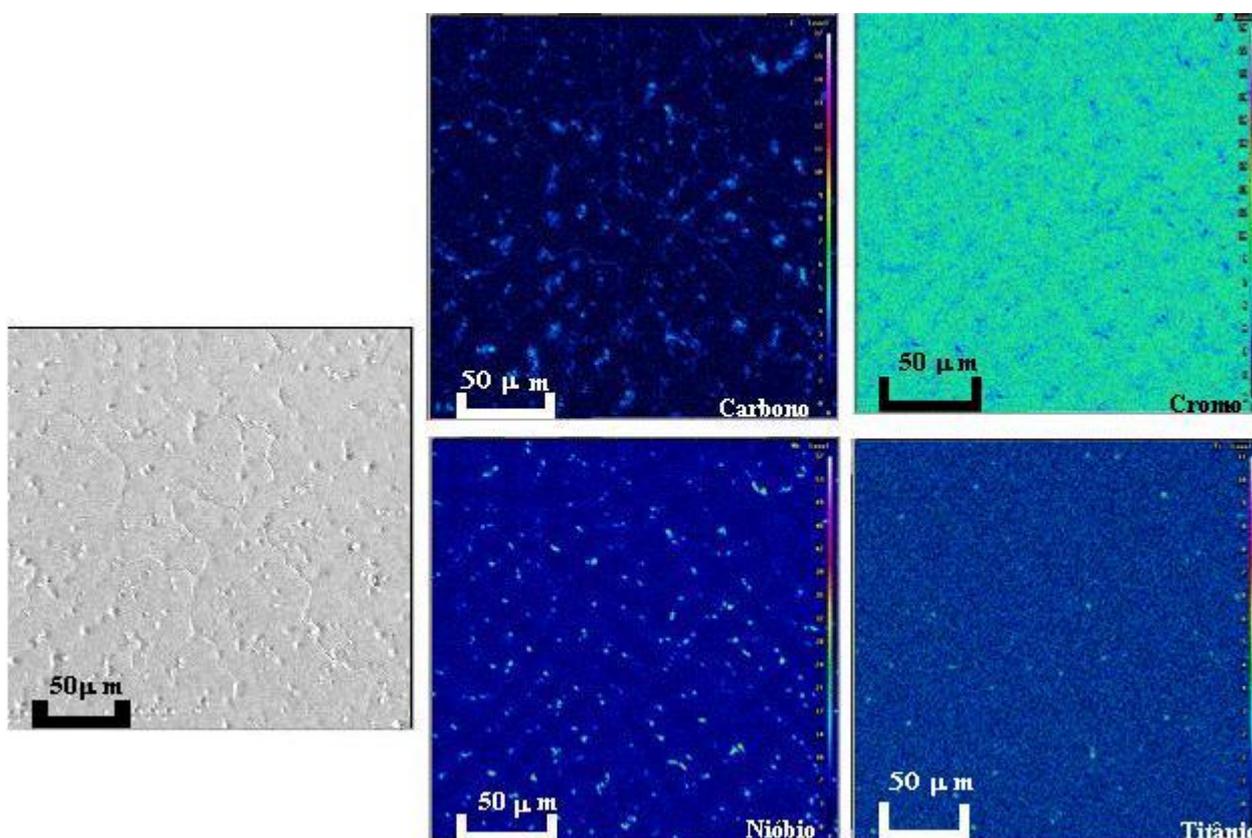


FIGURA 4.12 ó Distribuição dos elementos P, Cr, Nb, C e Ti no metal de solda da liga de níquel 182 obtida por mapeamento por EDS.

O perfil da composição química, realizado por EDS, a partir do aço ASTM A-508 G3 em direção à zona fundida da liga 182, é mostrado na FIG 4.13. Pode-se observar que onde há uma variação da composição dos elementos níquel e cromo também ocorre uma variação nas concentrações de nióbio, silício e titânio nas regiões dos metais de solda das ligas 82 e 182. Há uma pequena redução no conteúdo de cromo quando se muda da liga 82 para a 182 devido à diferença do conteúdo deste elemento entre as ligas. Após a região do aço ASTM A-508 G3 em direção ao

amanteigamento de liga de níquel 82 verifica-se a diminuição do teor do elemento ferro na direção do metal de solda indicando a ocorrência de uma zona de diluição com extensão de aproximadamente 0,8 mm.

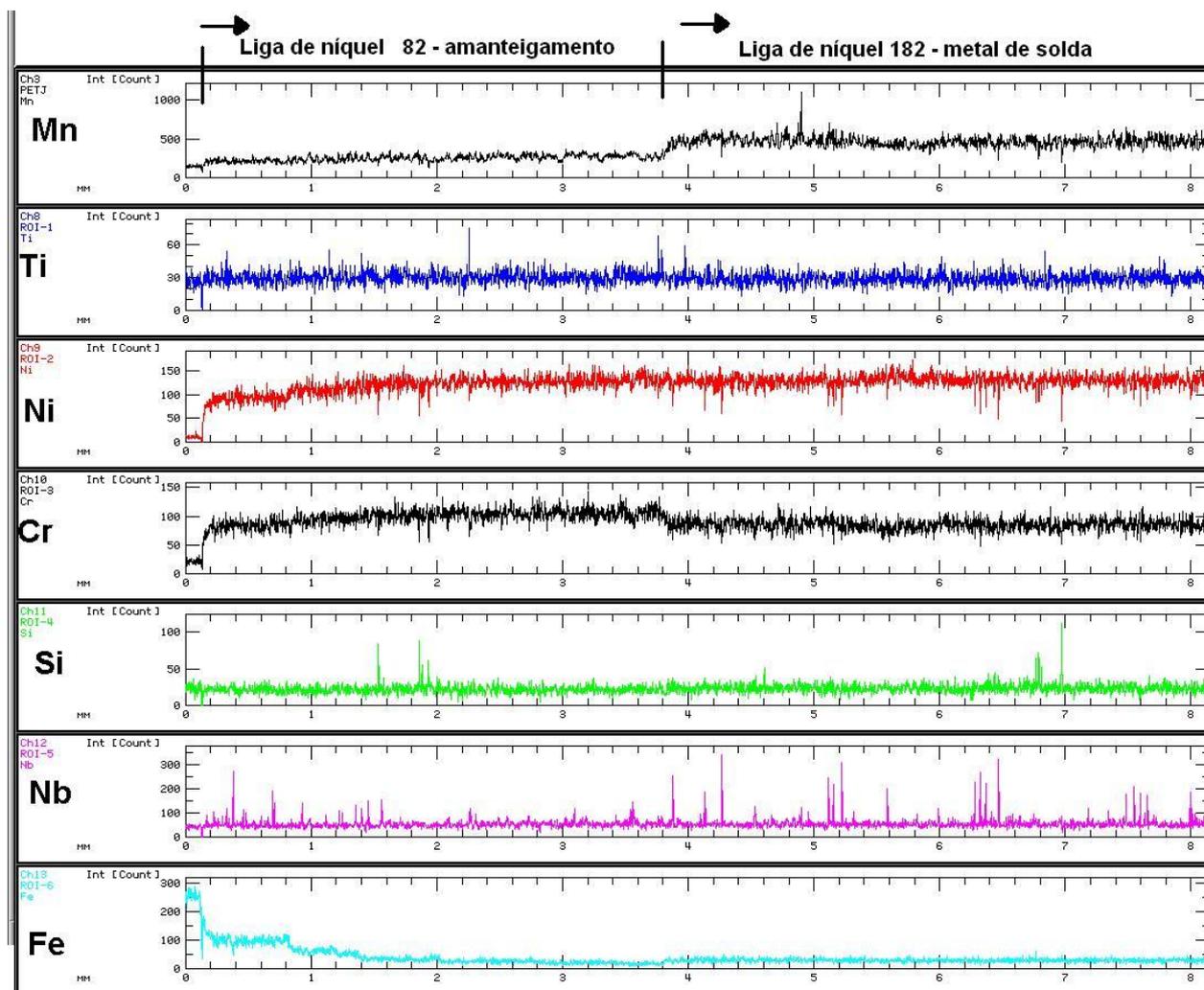


FIGURA 4.13 ó Perfil da composição dos elementos Mn, Ti, Ni, Cr, Si, Nb e Fe feito no metal de base ASTM A-508 G3 em direção a zona fundida da liga 182.

4.4 Ensaios Eletroquímicos a Alta Temperatura

Na FIG. 4.14 é apresentado o gráfico da variação do potencial de corrosão (E_{corr}) com o tempo para as amostras do metal de solda da liga de níquel 182, ensaiadas em solução PWR a 325 °C nas concentrações de hidrogênio dissolvido de 2, 10, 25 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O. Pode-se observar que o E_{corr} da amostra ensaiada no meio contendo 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O demorou

um período maior para estabilizar e considerou-se a estabilização do potencial de corrosão após 1 hora sem a ocorrência de uma variação significativa do valor do E_{corr} medido.

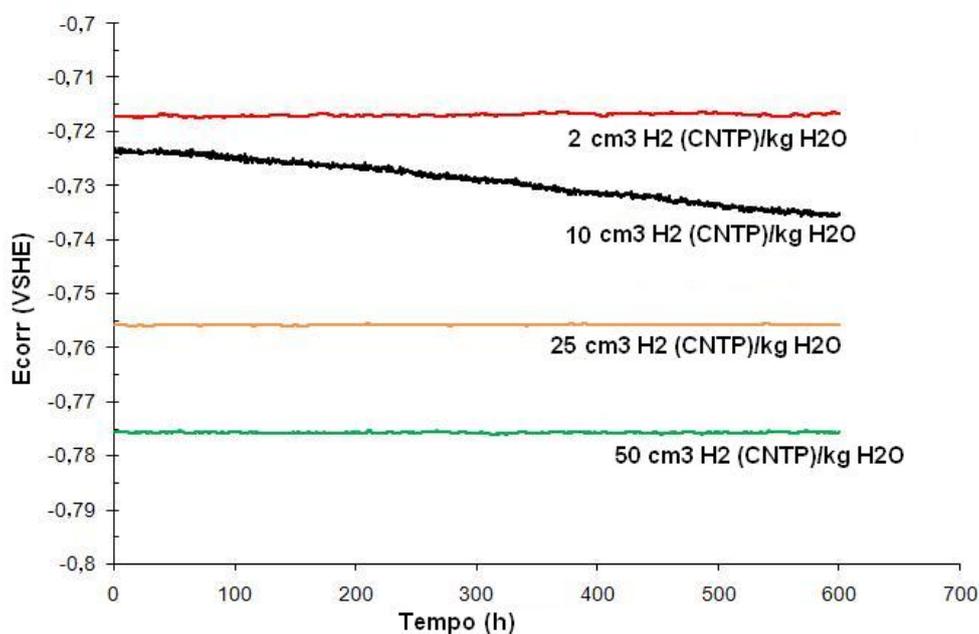


FIGURA 4.14 ó Curvas da variação do potencial de corrosão com o tempo para as amostras em solução PWR a 325°C em diversas concentrações de hidrogênio dissolvido.

Na FIG. 4.15 é mostrada a relação entre o conteúdo de hidrogênio dissolvido e o E_{corr} medido.

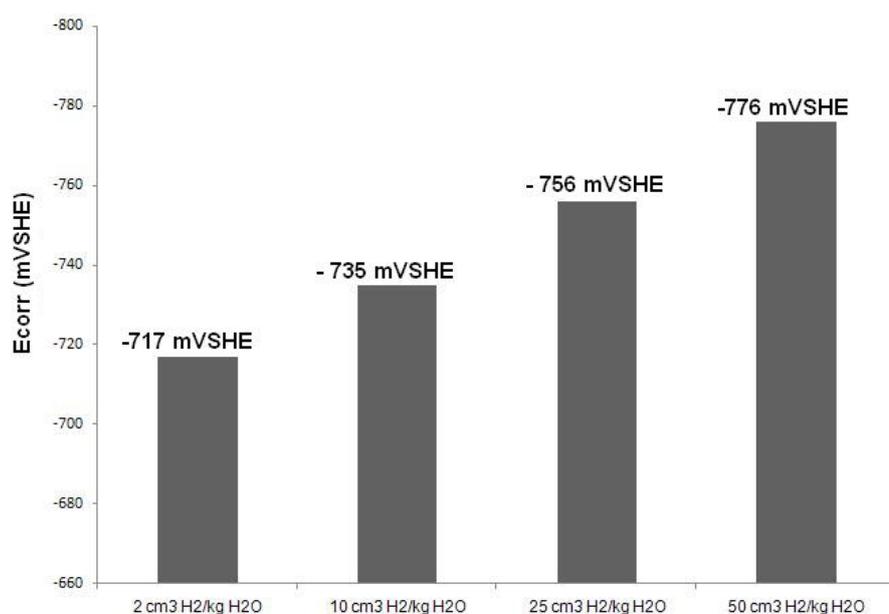


FIGURA 4.15 ó Relação entre o conteúdo de hidrogênio dissolvido e o E_{corr} medido para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C.

Observa-se na que com o aumento do teor de hidrogênio há uma variação dos potenciais na direção catódica. Na concentração de hidrogênio dissolvido de $2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O o valor do E_{corr} medido foi de $-717 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, enquanto que a $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O o valor obtido foi de $-776 \text{ mV}_{\text{SHE}}$. O hidrogênio pode influenciar a estabilidade da fase NiO devido a reação entre NiO e o H_2 no item 2.4. Mudanças na concentração de hidrogênio dissolvido podem causar variações no potencial de equilíbrio fazendo com que o potencial atinja valores próximos do limite das fases Ni/NiO (Attanasio; Morton, 2003, Andresen; Hickling, 2007).

Na FIG. 4.16 (a) é mostrado o diagrama de equilíbrio eletroquímico E_{H} x pH do níquel a 300°C em água pura (Andresen; Hickling, 2007). Os pontos correspondentes aos valores de E_{corr} obtidos para o metal de solda de liga 182 em ambiente PWR em relação à linha de transição das fases Ni/NiO e em função do pH da solução de teste (pH = 7,0) e do conteúdo de hidrogênio dissolvido na água são mostrados na FIG. 4.16 (b).

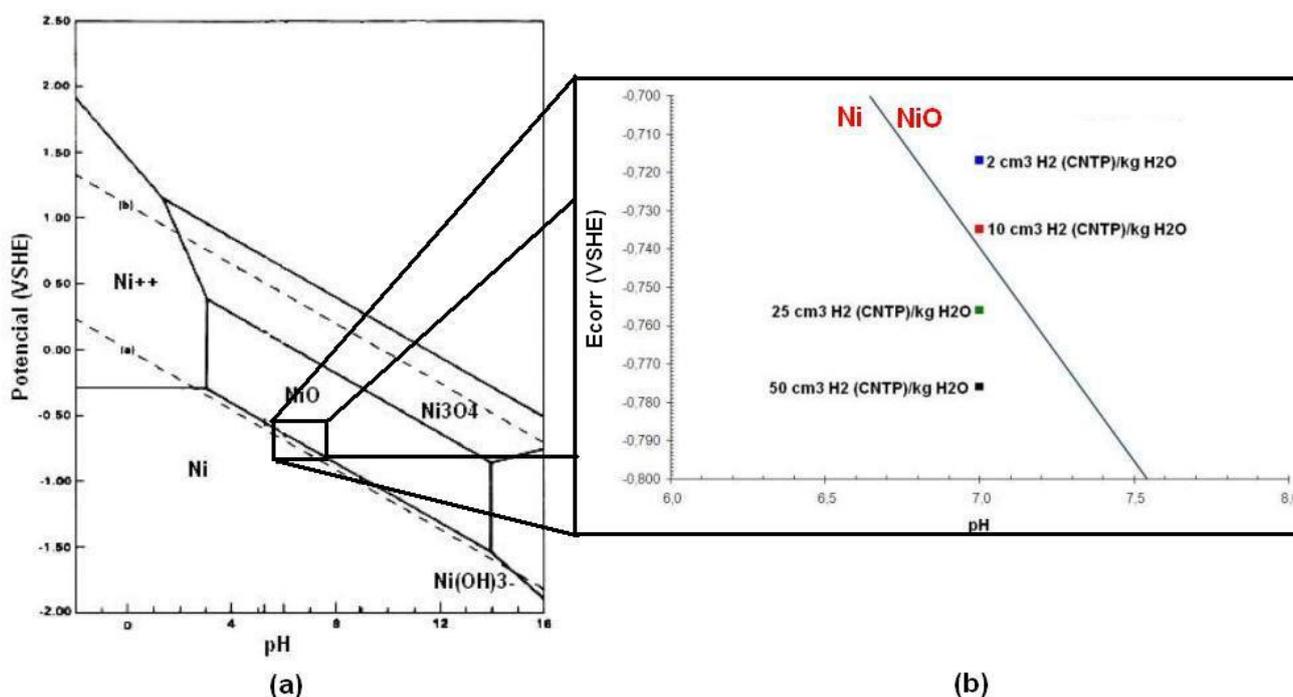


FIGURA 4.16 (a) diagrama de equilíbrio eletroquímico E_{H} x pH do níquel a 300°C (Andresen; Hickling, 2007) e em (b) detalhe dos pontos correspondentes aos valores de potenciais próximos da transição Ni/NiO em função do pH (pH = 7,0) e do DH.

Estudos conduzidos para as ligas de níquel 600 e X-750 em água destilada e pH neutro, tem demonstrado que a influência do hidrogênio dissolvido na suscetibilidade à CST pode ser

relacionada com o desvio do potencial de corrosão em relação ao potencial correspondente a transição das fases Ni/NiO, isto é, quanto maior a diferença entre estes potenciais ($\Delta ECP_{Ni/NiO}$) menor a suscetibilidade à CST (Morton et al., 2001, Totsuka et al., 2002, Attanasio; Morton, 2003, Andresen et al., 2008).

Quando se plota os potenciais eletroquímicos, medidos neste trabalho, no diagrama de equilíbrio eletroquímico $E_H \times pH$ - Diagrama de Pourbaix (Andresen; Hickling, 2007) observa-se que a $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O o potencial está mais próximo do limite de fase Ni/NiO e que para $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O o potencial se encontra mais afastado. A TAB 4.6 mostra os valores do E_{corr} e do $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ obtidos em solução PWR à $325 \text{ }^\circ\text{C}$ nas concentrações de hidrogênio dissolvido de 2, 10, 25 e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O . Nesta tabela foi considerado o $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ para a concentração de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O como sendo zero pela maior proximidade da linha de transição Ni/NiO. O resultado apresentado está de acordo com o modelo termodinâmico proposto por Attanio e Morton (2001). Segundo este modelo a concentração de DH, na temperatura $325 \text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde a esta transição é de aproximadamente $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O .

TABELA 4.6

Valores de E_{corr} e do $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ obtidos para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à 325°C .

| Meio de Ensaio | E_{corr} (mV _{SHE}) | $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ (mV _{SHE}) |
|--|---------------------------------|--|
| $2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O | -717 | -18 |
| $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O | -735 | 0 |
| $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O | -756 | 21 |
| $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O | -776 | 41 |

4.5 Caracterização dos Filmes de Óxido

Na FIG. 4.17 são mostradas as fotomicrografias obtidas por MEV da superfície das amostras do metal de solda de liga de níquel 182 após ficarem 14 dias em contato com a solução PWR a 325°C e $12,5 \text{ MPa}$ na concentração de DH de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O .

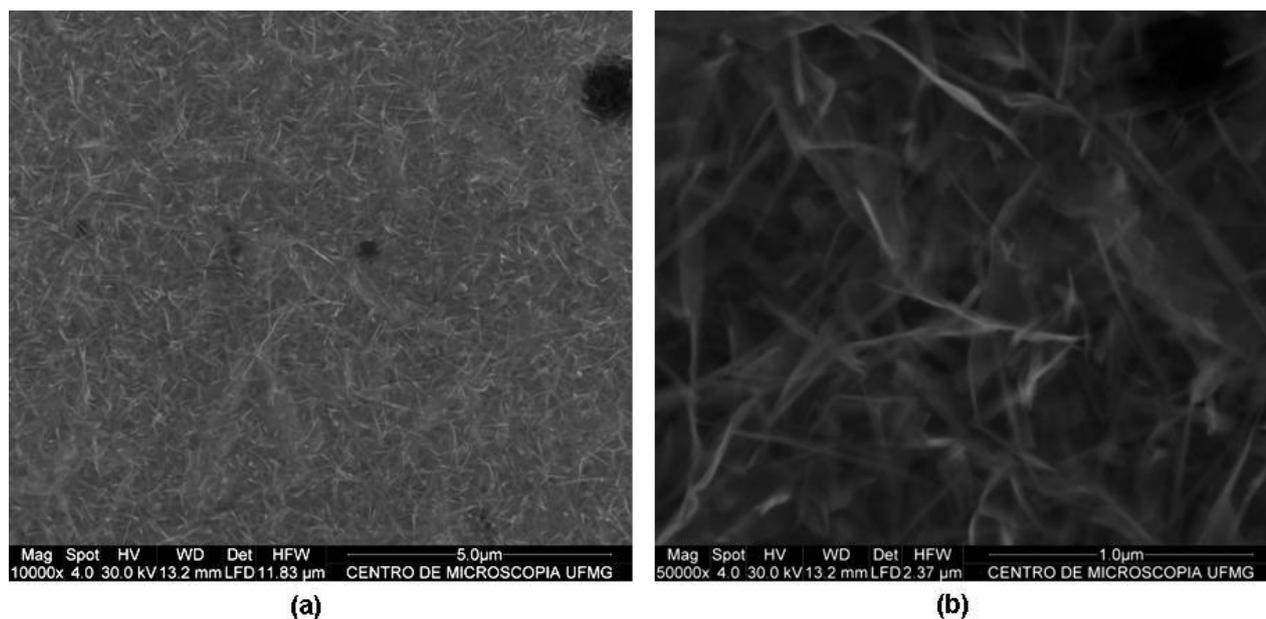


FIGURA 4.17 ó Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O após 14 dias.

Observa-se a presença de óxidos em forma de agulhas na superfície. De acordo com o Diagrama de Pourbaix apresentado na FIG. 4.16, esta concentração de hidrogênio está bem próxima da transição Ni/NiO, sugerindo que devido à instabilidade da camada de óxido não foi possível a formação de óxidos na forma de cristais. Terachi et al. (2003) também observaram esta mesma estrutura na camada de óxido formada na superfície da liga de níquel 600 quando exposta na solução PWR à temperatura de 320°C e conteúdo de hidrogênio de 11 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O. Segundo os autores, este conteúdo de hidrogênio dissolvido corresponde a transição das fases NiO/NiFe₂O₄, mostrando a mesma tendência obtida neste estudo.

As fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies das amostras do metal de solda de liga de níquel 182 após ficarem em contato com a solução PWR a 325°C e 12,5 MPa nas concentrações de DH de 25 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O são apresentadas na FIG. 4.18 e FIG. 4.19.

Observa-se que as camadas de óxido formadas nas condições de 25 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O são constituídas de cristais bem definidos, com duas faixas principais de tamanho. Nota-se que a camada de óxido formada a 25 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O apresenta uma maior variação do tamanho dos cristais de óxido, sendo percebida mesmo nas micrografias de maior magnitude ó 50000x, enquanto que a 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O observa-se uma estrutura mais homogênea, permitindo uma maior cobertura da superfície com os óxidos formados.

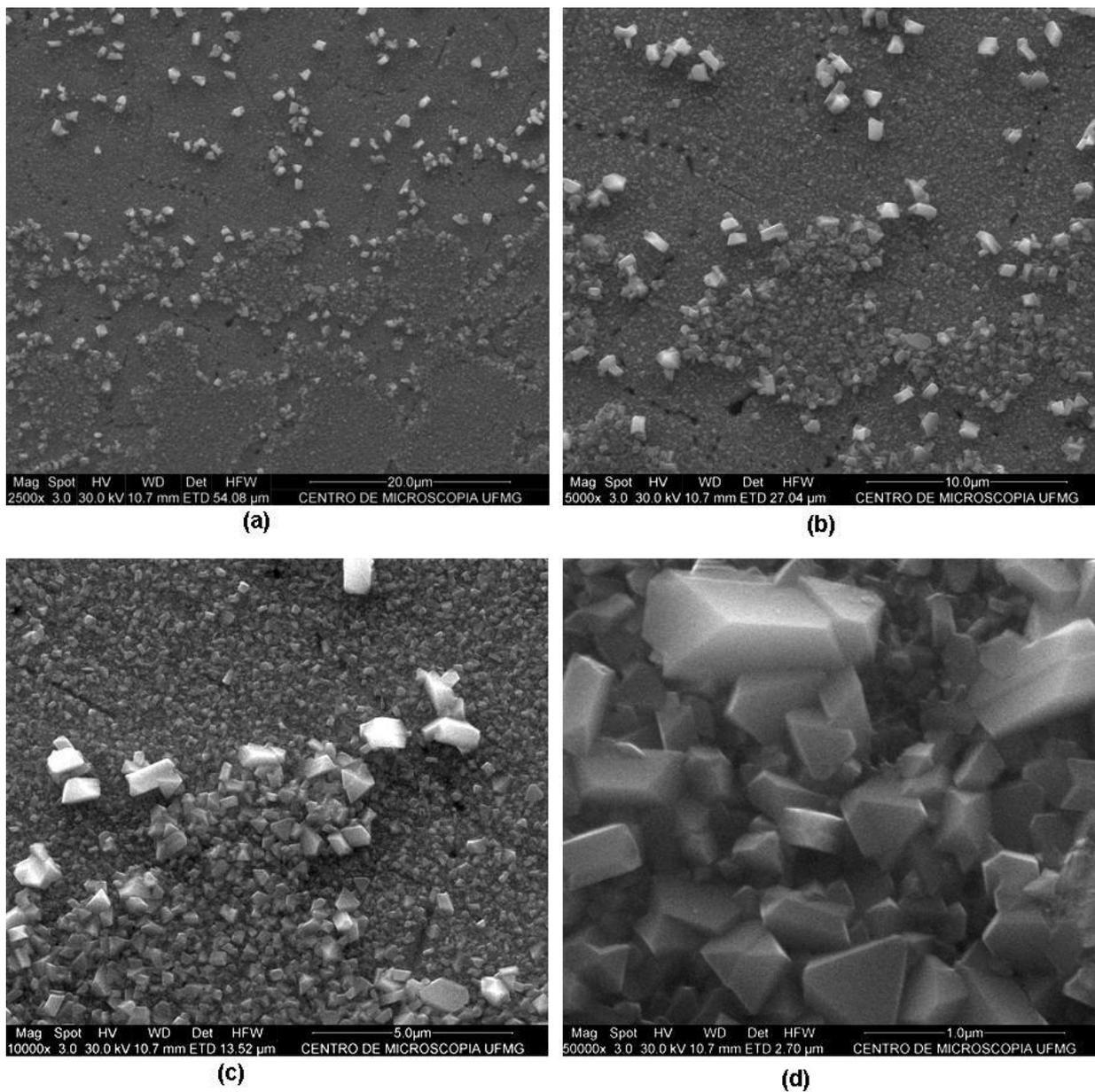


FIGURA 4.18 Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 25 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O após 14 dias.

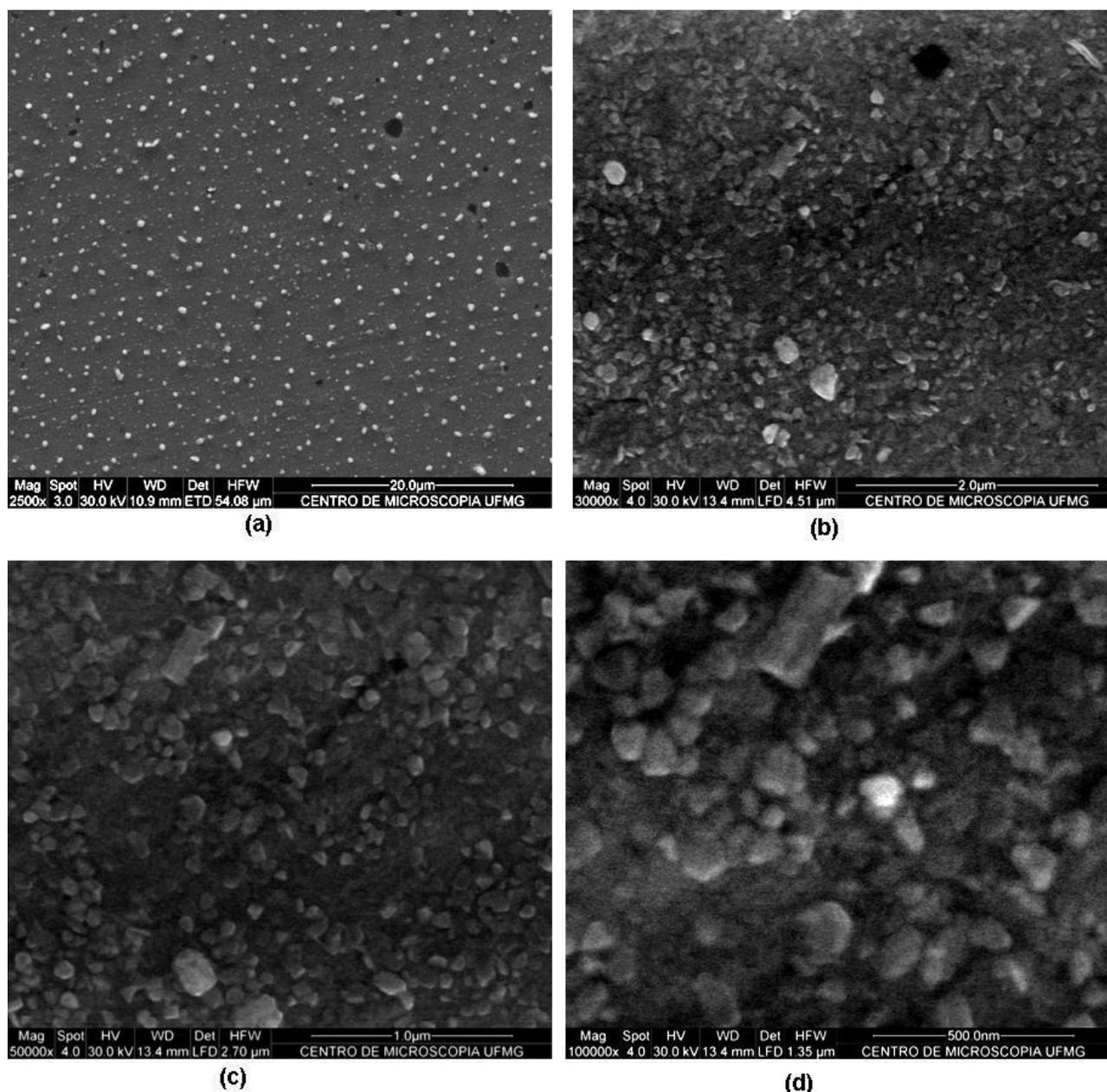


FIGURA 4.19 ó Imagens em MEV do filme de óxido formado nas amostras do metal de solda de liga níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C com 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O após 14 dias.

O tamanho dos cristais foi estimado a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura empregando-se o *software* Quantikov (Pinto, 1996). Os cristais formados a 25 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O apresentaram uma variação de tamanho na faixa de 800 a 550 nm e 100 a 120 nm. Para a concentração de 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O esta variação foi de 550 a 250 nm e 30 a 80 nm, com cristais distribuídos uniformemente sobre a superfície da amostra. De acordo com Ziemniak; Hanson (2006), o maior teor de hidrogênio na água do circuito primário de um reator do tipo PWR causa uma diminuição no tamanho das partículas tornando a camada de óxido mais compacta e homogênea.

Relacionando estes resultados obtidos no MEV com o Diagrama de Pourbaix (FIG. 4.16) estas duas concentrações estão em uma região de estabilidade da fase Ni, sendo que o potencial obtido a $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O se encontra em uma região mais afastada da transição Ni/NiO, sugerindo uma maior estabilidade do filme de óxido formado. Esta maior estabilidade possibilitaria a formação de uma camada mais compacta e homogênea.

As análises químicas por EDS das estruturas na forma de agulhas obtidas na concentração de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O (FIG. 4.20) indicam a presença dos elementos oxigênio, níquel e pequenas concentrações de ferro e cromo.

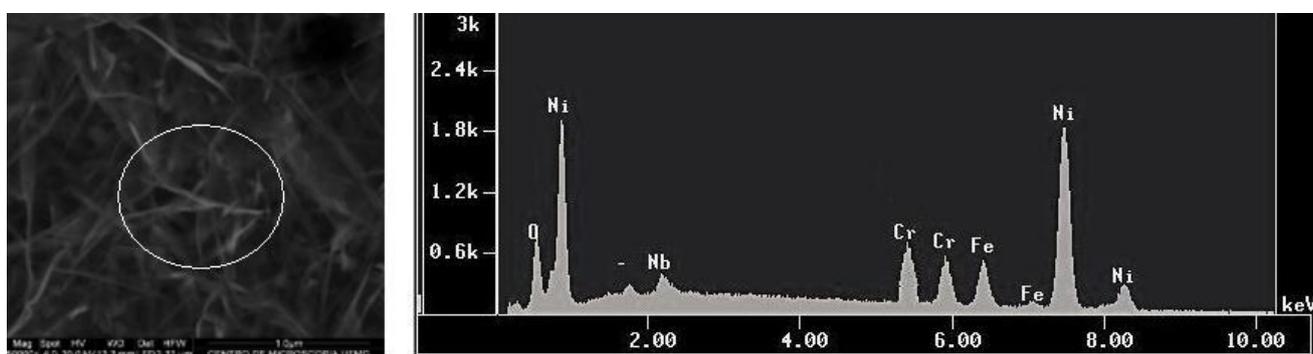


FIGURA 4.20 é Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de $325 \text{ }^\circ\text{C}$ na concentração de DH de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O . Fotomicrografia é $50000\times$.

A análise química das estruturas equiaxiais formadas nas concentrações de 25 e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O (FIG. 4.21 e FIG. 4.22, respectivamente) indicam a presença dos elementos oxigênio, níquel, cromo e uma maior concentração de ferro nos cristais de maior dimensão e a presença dos elementos oxigênio, cromo, ferro e uma maior concentração de níquel, para os cristais de menor dimensão.

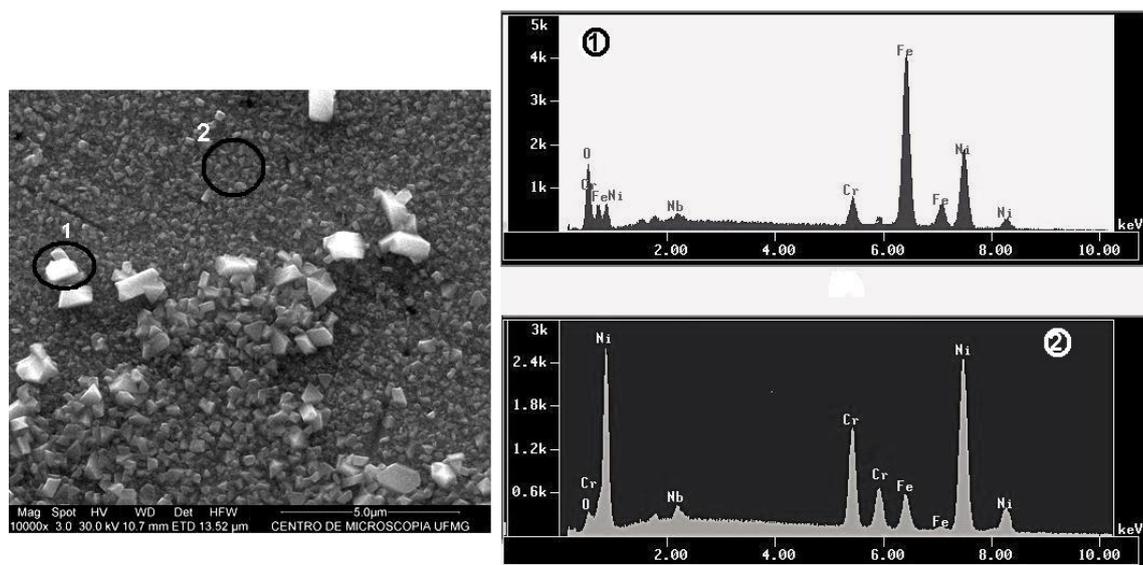


FIGURA 4.21 ó Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C na concentração de DH de 25 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O.

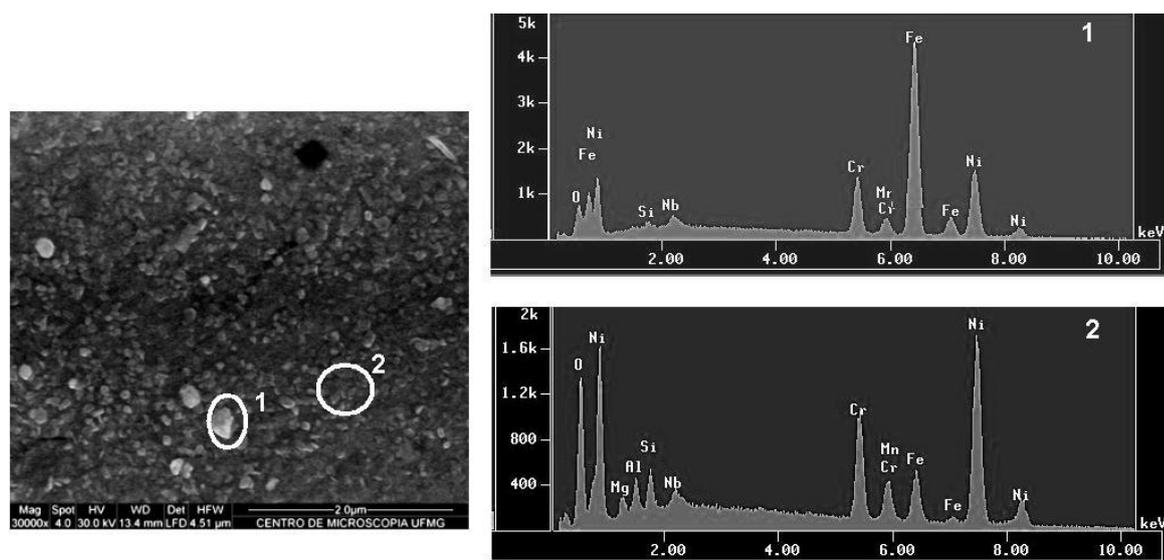


FIGURA 4.22 ó Microanálise feita por EDS da camada de óxido obtida nas amostras do metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à temperatura de 325 °C na concentração de DH de 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O.

Os estudos relativos à camada de óxido formada na liga de níquel 600 em ambiente do circuito primário de um reator do tipo PWR nas concentrações de 0 a 45 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O têm indicado que a superfície externa é formada por duas famílias de óxido, uma composta por óxidos de maior tamanho caracterizados como sendo NiFe₂O₄ e outra formada por óxidos menores caracterizados como uma mistura de níquel, ferro e cromo, considerado pelos autores como um óxido que confere a superfície uma maior capacidade de proteção (Terachi et al., 2003, Panter et al., 2005, Dozaki et al., 2010).

4.6 Ensaios de Corrosão Sob Tensão

A avaliação da suscetibilidade à CST do metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente do circuito primário de um reator PWR, em diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido, é apresentada pelas curvas de tensão versus deformação, pelo tempo de falha e pelas razões entre os valores de alongamento percentual ($\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N_2}$), tempo de falha (t_{fPWR}/t_{fN_2}) e redução de área (R_{aPWR}/R_{aN_2}) obtidos em meio PWR e em meio neutro (gás N_2). Estes parâmetros, assim como a análise da morfologia das fraturas dos corpos-de-prova foram utilizados para comparação do comportamento do material em CST, nas condições estudadas. Na avaliação da morfologia das fraturas foi considerado que a fratura frágil foi promovida pelo processo de CST.

As curvas de pressão e temperatura versus tempo obtidas durante um dos ensaios de SSRT à taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ são mostradas na FIG. 4.23. Observa-se que a temperatura e a pressão mantiveram-se estáveis durante todo o ensaio. Isto se reproduziu em todos os ensaios realizados, indicando que as duas instalações permitiram a manutenção da temperatura e da pressão constantes e próximos dos valores estabelecidos.

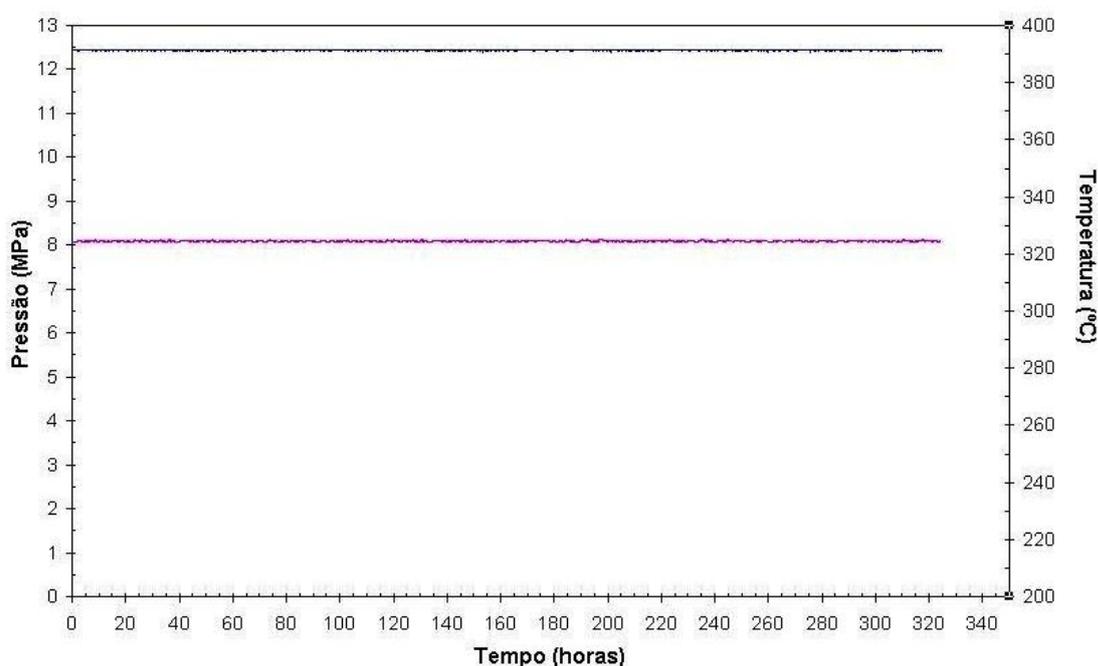


FIGURA 4.23 Curva representativa da pressão e temperatura versus tempo obtidas nos ensaios de SSRT em solução PWR a 325°C e 12,5 MPa.

A TAB. 4.7 e a FIG. 4.24 apresentam as propriedades mecânicas e as curvas tensão ÷versusö deformaçãõ, respectivamente, obtidas para o metal de solda de liga de níquel 182 a partir dos ensaios de CST com baixa taxa de deformaçãõ em meio PWR realizados a 325°C, nas diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido estudadas e em meio neutro.

TABELA 4.7

Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de SSRT, realizados no metal de solda de liga de níquel 182 a 325°C.

| Meio de Ensaio | Limite de Escoamento | | Limite de Resistência | | Alongamento Percentual | |
|-------------------------|--------------------------|-------|-----------------------|-------|------------------------|-------|
| | LE _{0,2%} (MPa) | | LR (MPa) | | AT (%) | |
| | Faixa | Média | Faixa | Média | Faixa | Média |
| Neutro ÷ N ₂ | 347 ÷ 399 | 375 | 610 ÷ 616 | 612 | 40 ÷ 45 | 42 |
| 2 ⁽¹⁾ | 385 ÷ 391 | 388 | 537 ÷ 575 | 557 | 34 ÷ 36 | 35 |
| 10 ⁽¹⁾ | 380 ÷ 390 | 385 | 490 ÷ 547 | 507 | 20 ÷ 22 | 21 |
| 25 ⁽¹⁾ | 345 ÷ 391 | 368 | 524 ÷ 536 | 530 | 29 ÷ 32 | 28 |
| 50 ⁽¹⁾ | 380 - 416 | 398 | 605 ÷ 618 | 610 | 40 - 44 | 42 |

(1) cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O.

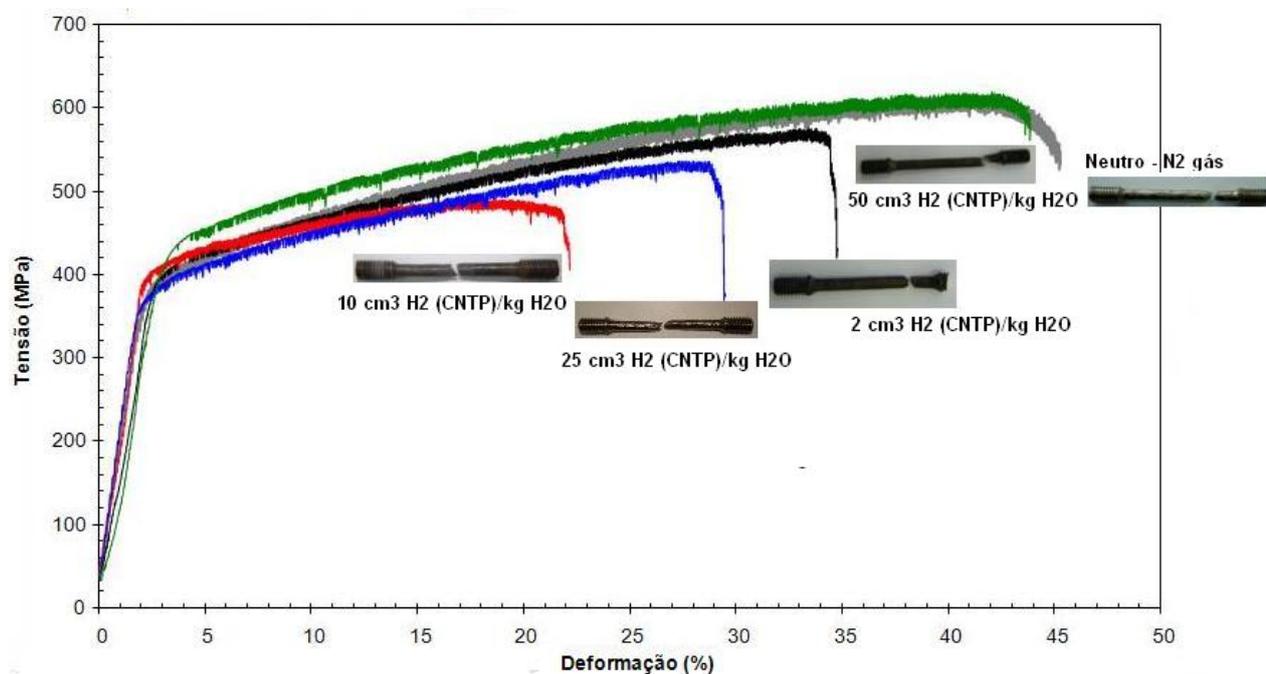


FIGURA 4.24 ó Curvas de tensão ÷versusö deformaçãõ obtidas nos ensaios de SSRT do metal de solda de liga de níquel 182, à temperatura de 325°C em meio PWR (2, 10, 25 e 50 cm³ H₂/kg H₂O) e meio neutro (N₂). Taxa de deformaçãõ: 3,0x10⁻⁷s⁻¹.

Pode-se observar que não houve uma alteração significativa do limite de escoamento (LE) do metal de solda de liga de níquel 182 nos diferentes ensaios realizados. As amostras ensaiadas na concentração de DH de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O apresentaram o menor valor de resistência mecânica ó LR (valor médio de 507 MPa), representando uma redução de 21% em relação aos valores obtidos para os ensaios realizados em meio neutro, enquanto que a 2, 25 e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O estes valores foram de 10% , 15%, 0,3%, respectivamente. O aspecto do trecho final das curvas de tração obtidas nas concentrações de 2, 10 e $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O de DH mostra uma queda brusca na tensão, indicando uma redução da ductilidade quando comparada com as curvas obtidas para a concentração de $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O e em meio neutro.

As fractografias referentes aos corpos-de-prova do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiados em meio neutro (FIG. 4.25) mostram o aspecto dúctil da fratura em toda a sua extensão (presença de *dimples*), tanto nas bordas como no centro, comprovando a ruptura puramente mecânica. Observou-se a presença de estrição próxima à superfície de fratura e a ausência de trincas na superfície lateral.

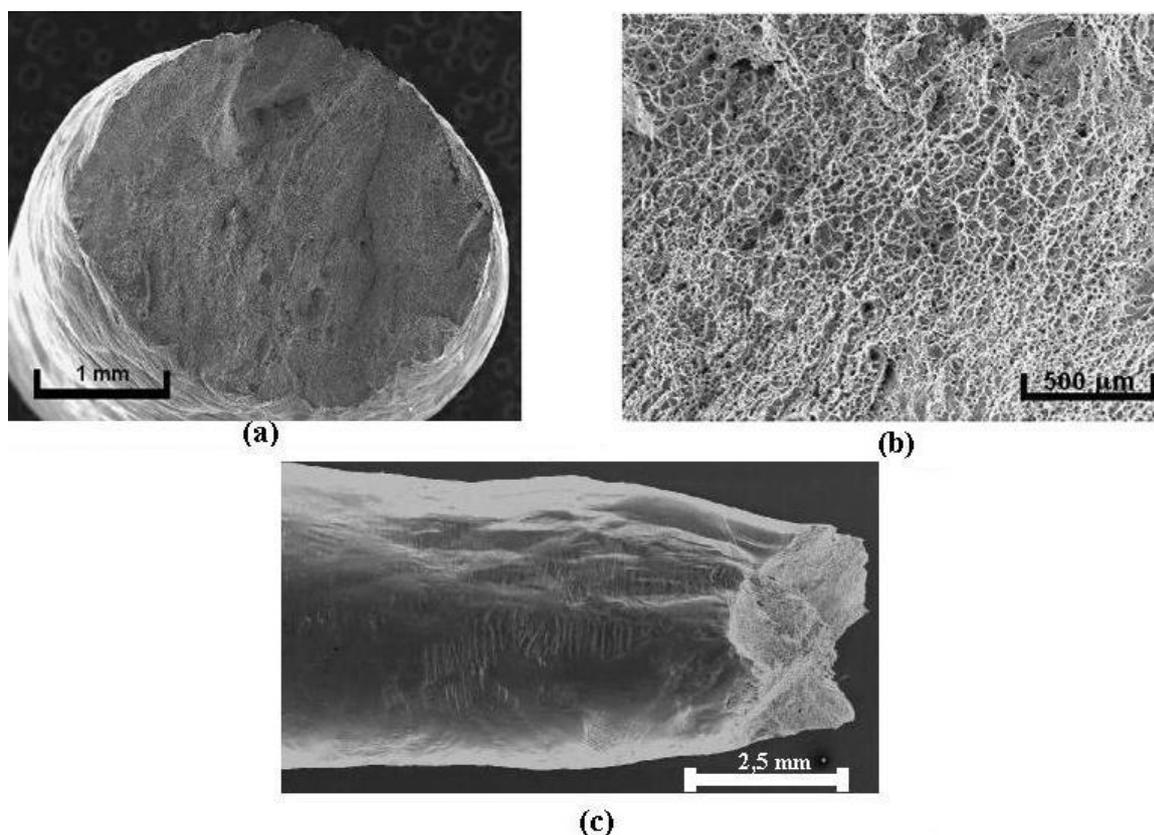


FIGURA 4.25 ó Superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio de N_2 a 325°C , (a) visão geral, (b) detalhe da região central, destacando-se os *dimples* (c) superfície lateral.

As fractografias do metal de solda de liga de níquel 182 referentes aos corpos-de-prova ensaiados em meio PWR com diferentes conteúdos de hidrogênio dissolvido são apresentadas na FIG. 4.26 a FIG. 4.29. Observa-se que todas as superfícies de fratura possuem aspecto dúctil no centro dos corpos-de-prova e regiões de fratura frágil nas bordas, indicando a iniciação de trincas por CST.

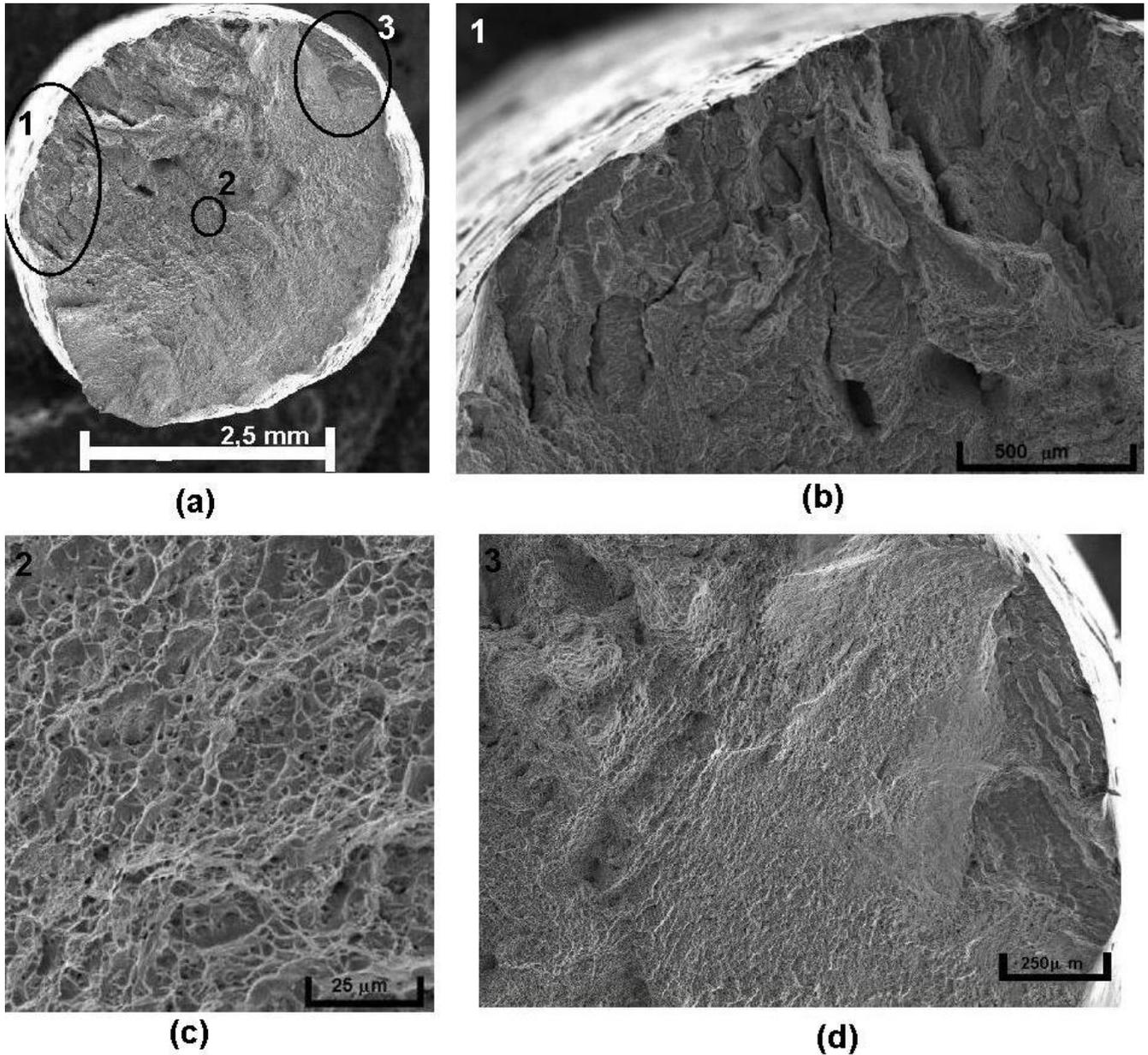


FIGURA 4.26 Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com $2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O a 325°C , (a) visão geral, (b) detalhe fratura frágil presente na região 1, (c) detalhe da região central (região 2); (d) detalhe da fratura frágil presente na região 3.

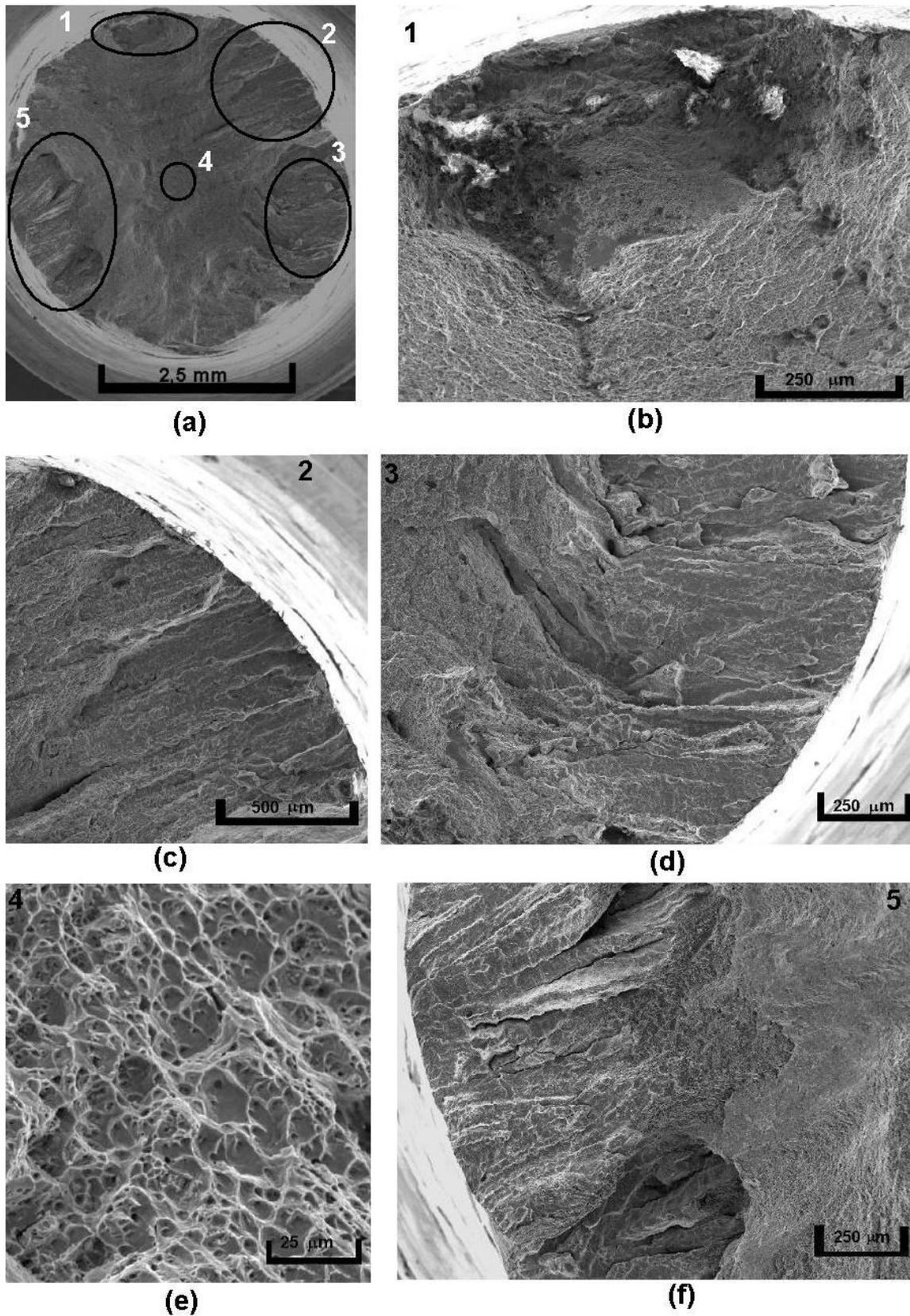


FIGURA 4.27 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O a 325°C , (a) visão geral, (b), (c) (d) e (f) detalhe da fratura frágil das regiões 1, 2, 3 e 5 respectivamente, (e) detalhe da região central (região 4).

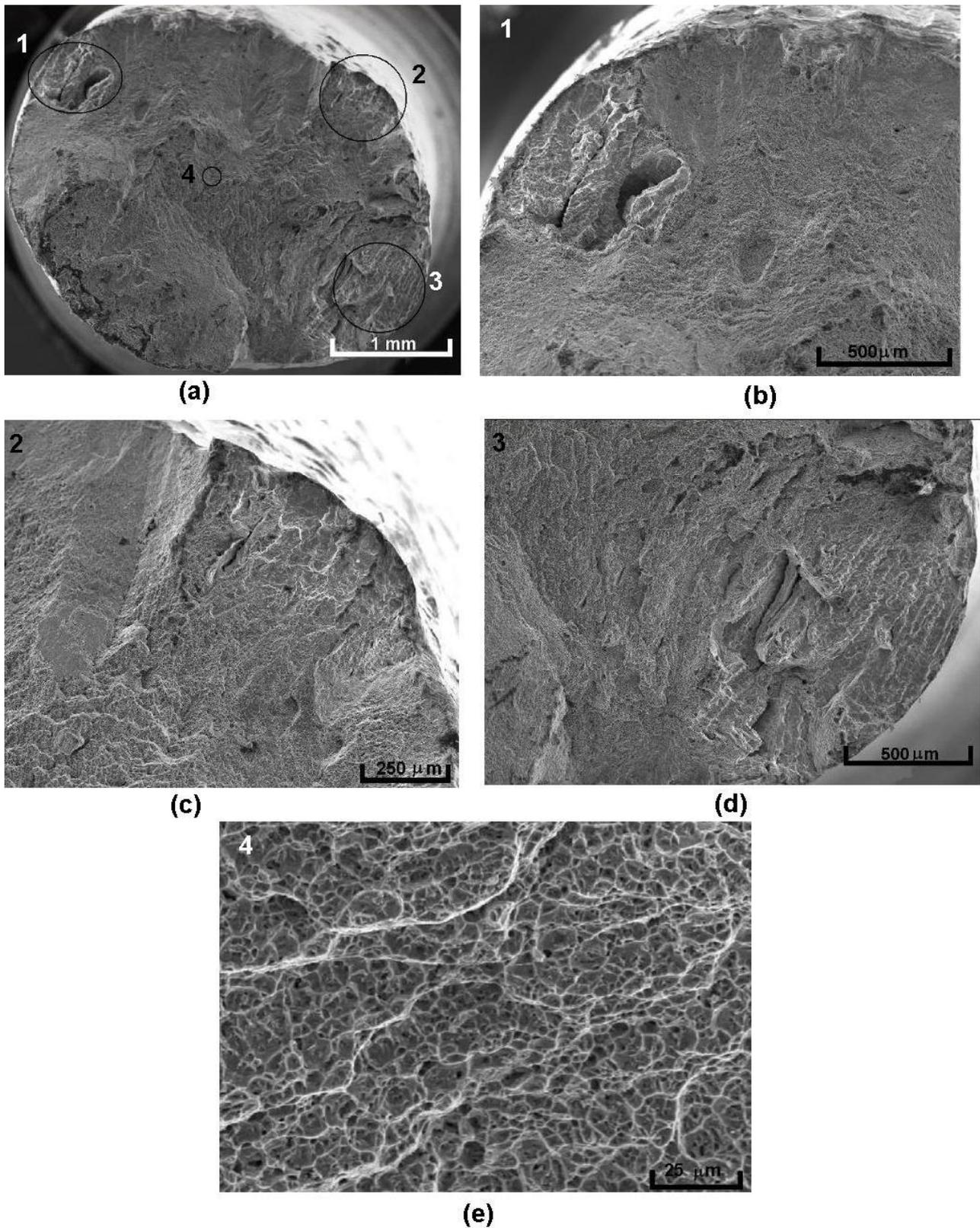


FIGURA 4.28 ó Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O a 325°C , (a) visão geral (b), (c) e (d) detalhe da fratura frágil das regiões 1, 2 e 3 respectivamente, (e) detalhe da região central (região 4).

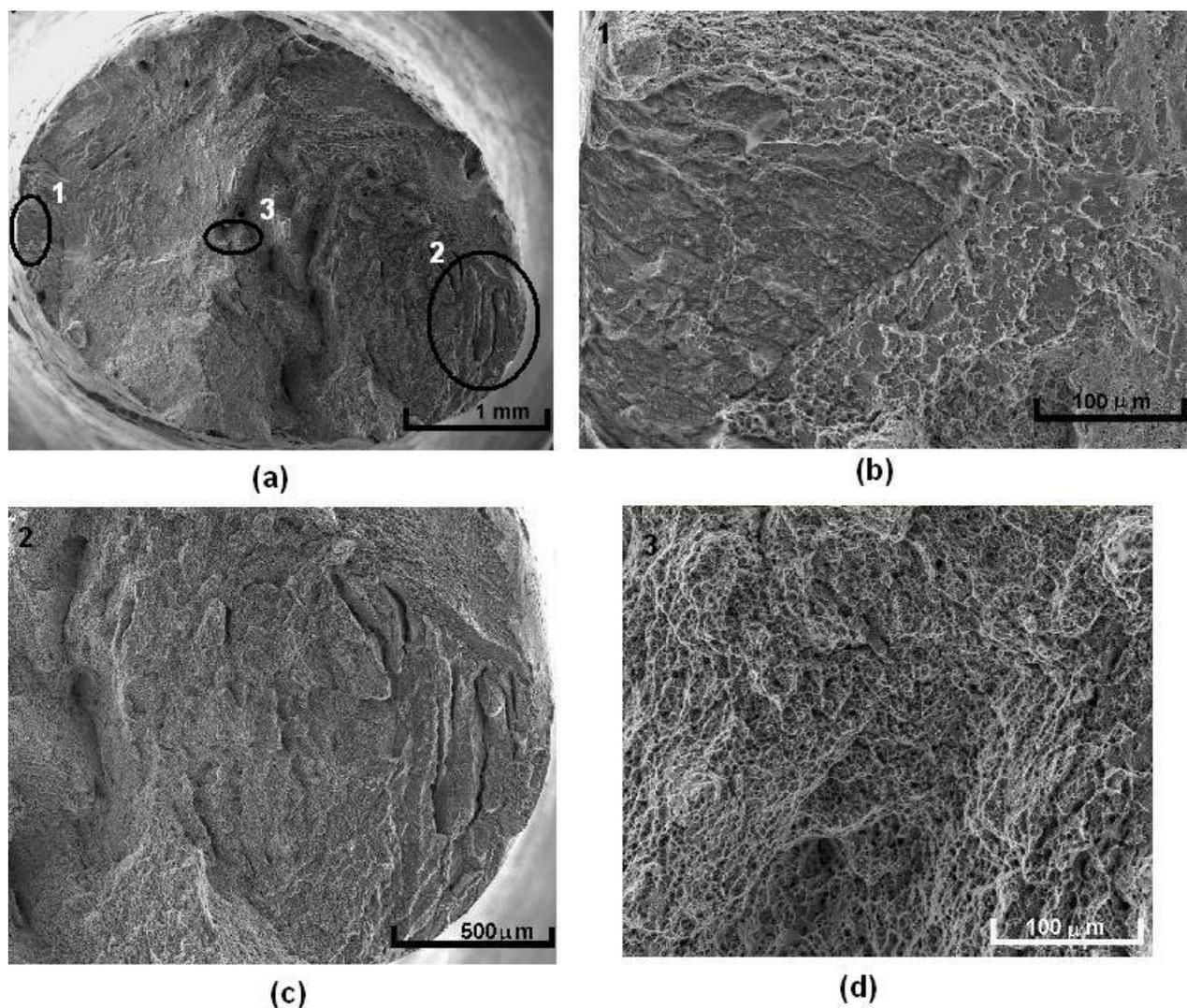


FIGURA 4.29 Imagens em MEV das superfícies de fratura resultantes dos ensaios de CST do metal de solda de liga de níquel 182 em meio PWR com $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O a 325°C , (a) visão geral, (b) e (c) detalhe da fratura frágil das regiões 1 e 2, (d) detalhe da região central (região 3).

Após a obtenção das fractografias calculou-se a área total de fratura frágil e a profundidade média das maiores trincas para calcular a taxa de propagação de trinca, empregando o *software* Quantikov (Pinto, 1996), conforme procedimento descrito no item 3.2.8.2. São mostradas, na FIG. 4.30, a relação entre as porcentagens aproximadas de fratura frágil e dúctil na superfície de fratura dos corpos-de-prova do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiados em meio PWR com diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido a 325°C .

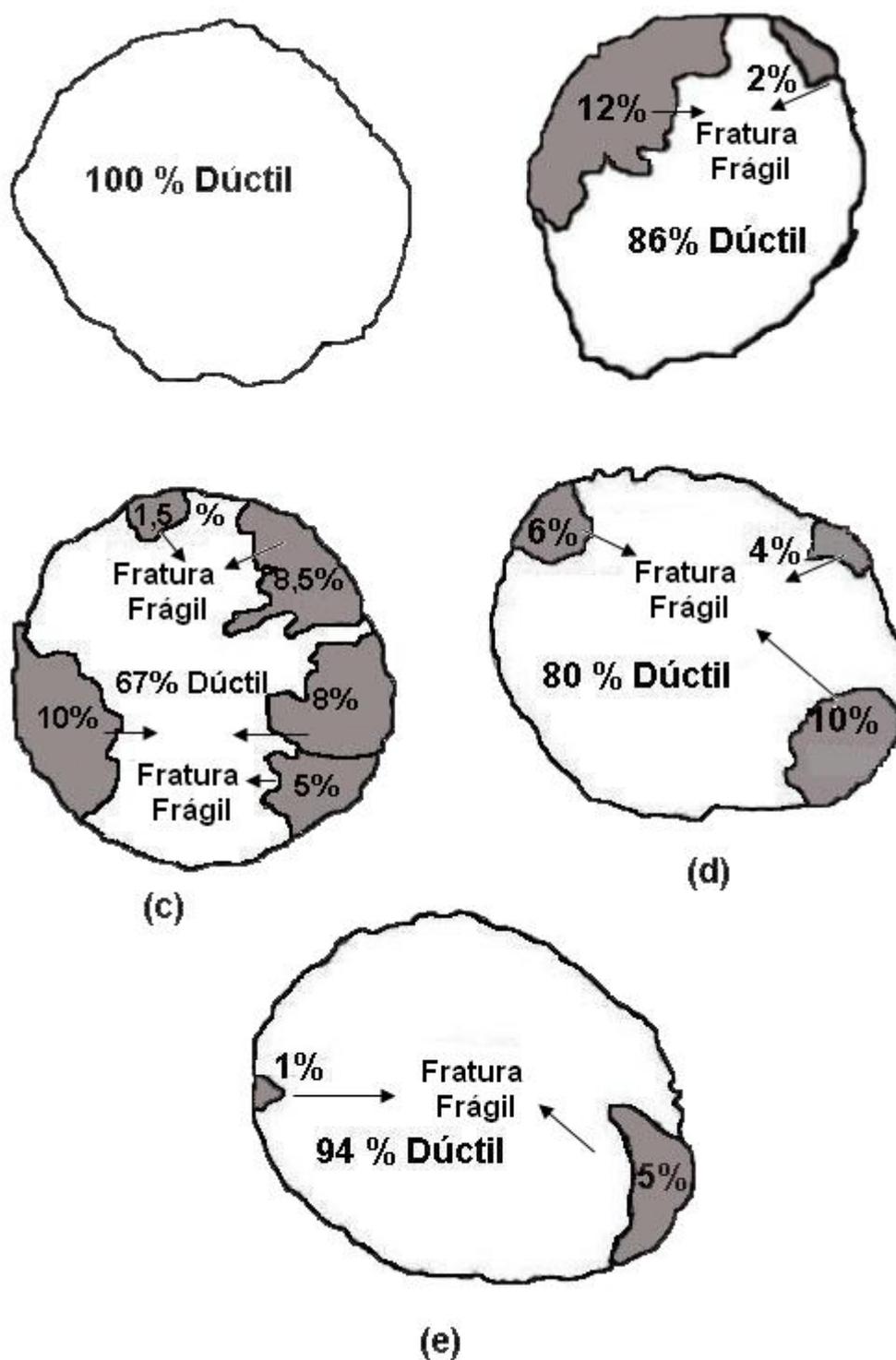


FIGURA 4.30 óPorcentagem aproximada de fratura frágil e dúctil em relação a área total da superfície de fratura para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas em solução PWR a 325°C.

Na FIG. 4.31 é apresentada a relação entre o conteúdo de hidrogênio dissolvido e a área total aproximada de fratura frágil na superfície de fratura das amostras do metal de solda de liga de

níquel 182 ensaiadas em solução PWR a 325 °C. Observa-se que a área decresce de 3,3 mm² para 0,4 mm² quando a concentração de DH aumenta de 10 para 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg. As trincas iniciadas na superfície, se propagaram para o centro dos corpos-de-prova chegando a profundidades da ordem de 830 μm, 1300 μm, 1040 μm e 570 μm para os teores de 2, 10, 25 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O, respectivamente. Estes resultados são consistentes com aqueles obtidos nas curvas tensão versus deformação e indicam o aumento da fragilidade e da suscetibilidade à corrosão sob tensão do material quando o conteúdo de hidrogênio dissolvido é de 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O.

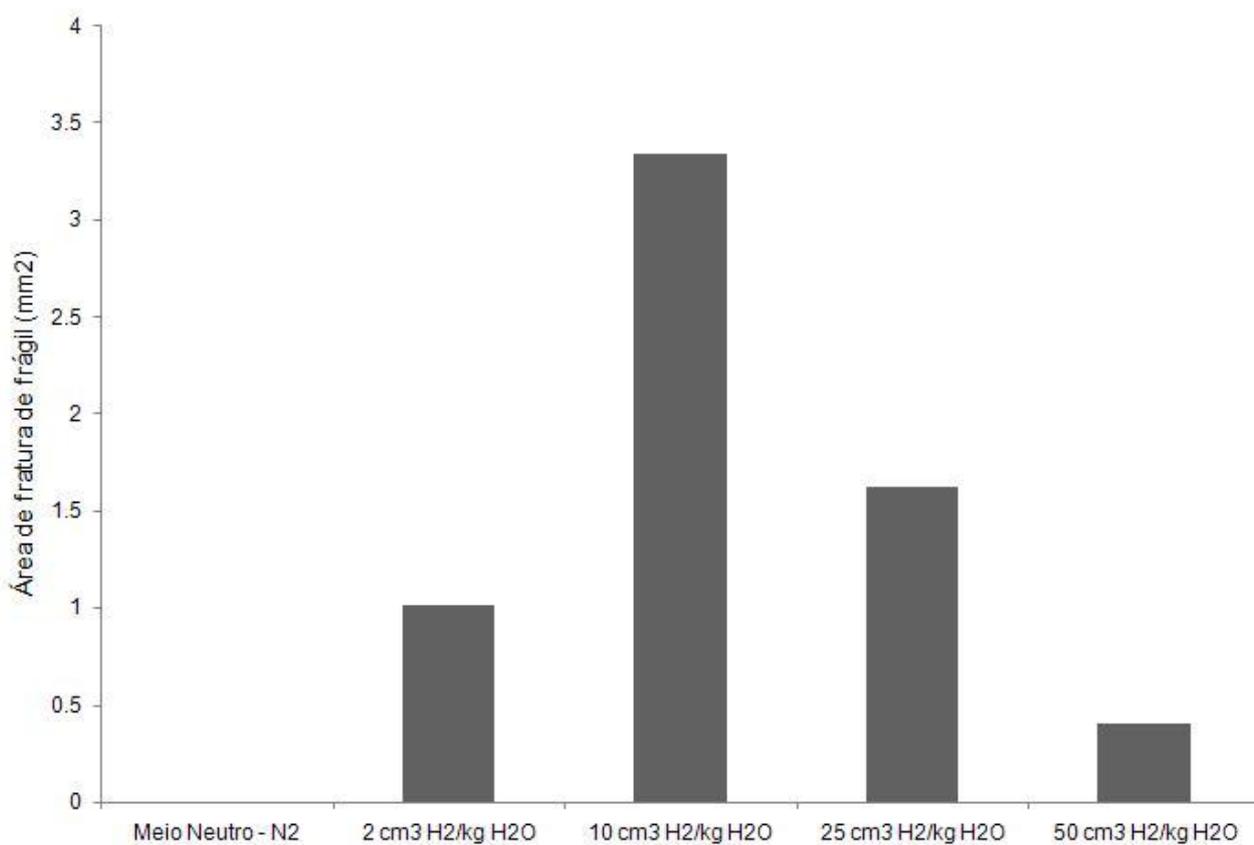


FIGURA 4.31 Relação entre os valores da área total de fratura frágil e a concentração de hidrogênio dissolvido obtidos para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas em solução PWR a 325°C.

Na TAB. 4.8 são mostradas as relações entre as razões $t_{f\ PWR}/t_{f\ N_2}$, $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N_2}$ e $R_{a\ PWR}/R_{a\ N_2}$ e a concentração de hidrogênio dissolvido para cada condição estudada.

TABELA 4.8

Relação das razões t_{fPWR}/t_{fN2} , $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ e R_{aPWR}/R_{aN2} em relação à concentração de hidrogênio dissolvido para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C.

| Meio de Ensaio | Tempo de Falha | | t_{fPWR}/t_{fN2} (%) | $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ (%) | R_{aPWR}/R_{aN2} (%) |
|--|----------------|-------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| | Faixa | Média | | | |
| ⁽¹⁾ cm ³ H ₂ (CNTP)/kg H ₂ O | | | | | |
| Neutro | 15,3 ó 17,4 | 16,3 | - | - | - |
| 2 ⁽¹⁾ | 13,2 ó 14 | 13,5 | 83 | 83 | 67 |
| 10 ⁽¹⁾ | 8,2 ó 10 | 9 | 55 | 51 | 33 |
| 25 ⁽¹⁾ | 11,1 ó 12,4 | 11,6 | 72 | 71 | 66 |
| 50 ⁽¹⁾ | 15,3 ó 16,7 | 16 | 99 | 100 | 82 |

Observa-se que maiores valores das razões tempo de falha, alongamento percentual e redução de área foram obtidos na concentração de 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O, média de 99%, 100% e 82%, respectivamente. Geralmente, valores próximos ou iguais a 100% indicam uma menor suscetibilidade à CST (ASTM G129, 2000, Nace TMO-198, 2004). As amostras ensaiadas a 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O apresentaram os menores valores das razões, média de 55% para t_{fPWR}/t_{fN2} , 51% para $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ e 32% para R_{aPWR}/R_{aN2} , indicando um alta perda de ductilidade e uma maior suscetibilidade à CST. As razões tempo de falha e deformação parecem ser os parâmetros mais significativos na avaliação da suscetibilidade da liga à CST em meio PWR a 325°C com diferentes concentrações de DH, pois os resultados obtidos foram da mesma ordem de grandeza dos valores observados para a porcentagem aproximada de fratura frágil nas superfícies de fratura.

Nas figuras FIG 4.32 à 4.34 são mostradas as representações gráficas entre as razões t_{fPWR}/t_{fN2} , $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ e R_{aPWR}/R_{aN2} obtidas nos ensaios de SSRT nas diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido estudadas. Observa-se que as curvas possuem formato semelhantes, apresentando valores máximos para a concentração de DH de 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O (pico da curva) e menores valores para as concentrações de hidrogênio de 2 e 50 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O.

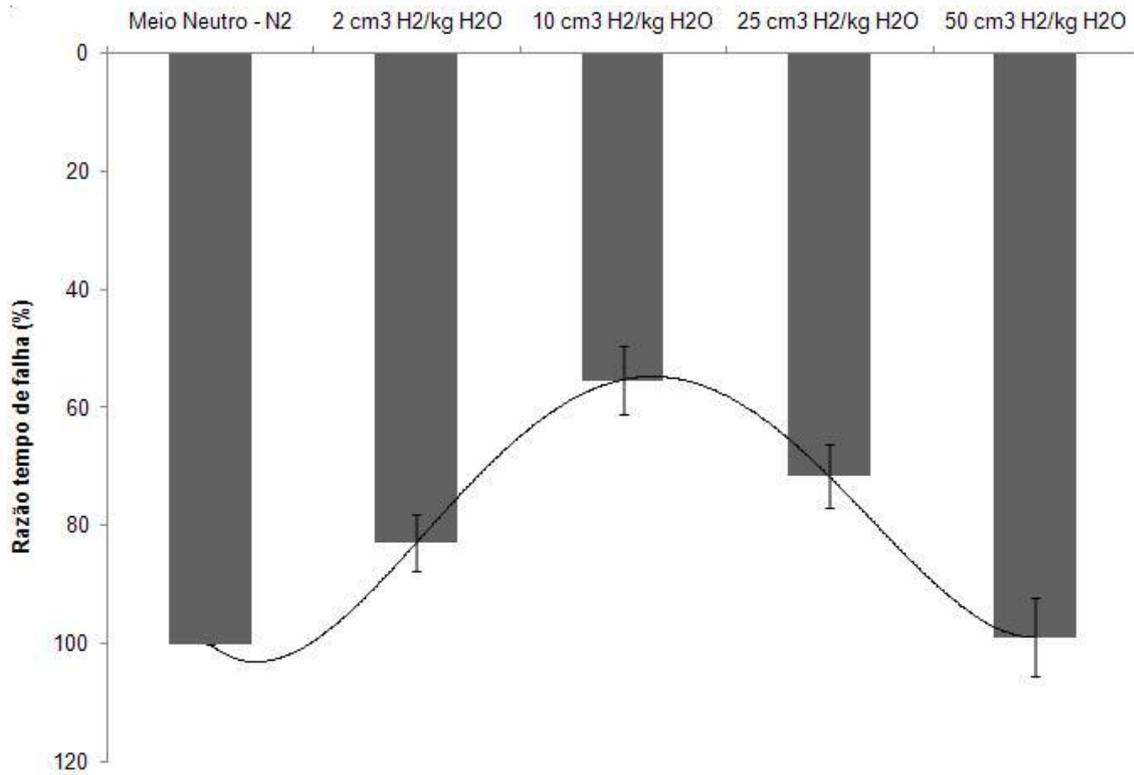


FIGURA 4.32 ó Relação entre a razão t_{PWR}/t_{N2} e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C .

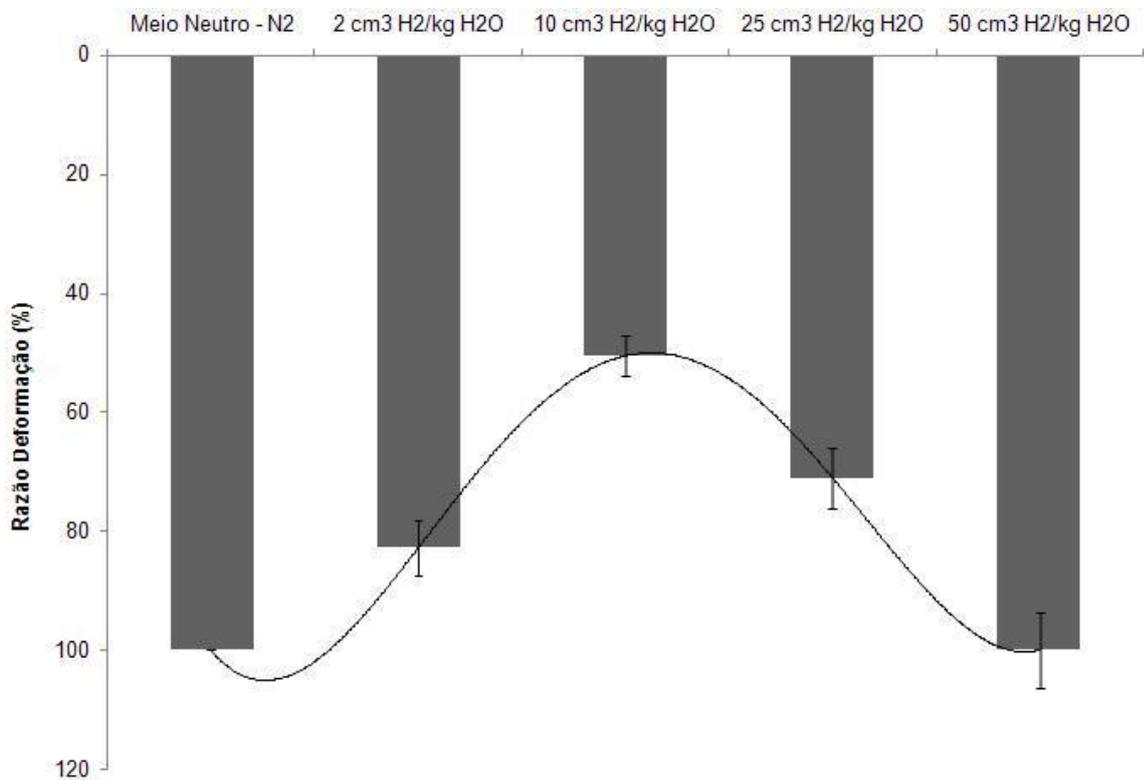


FIGURA 4.33 ó Relação entre a razão $\epsilon_{PWR}/\epsilon_{N2}$ e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C .

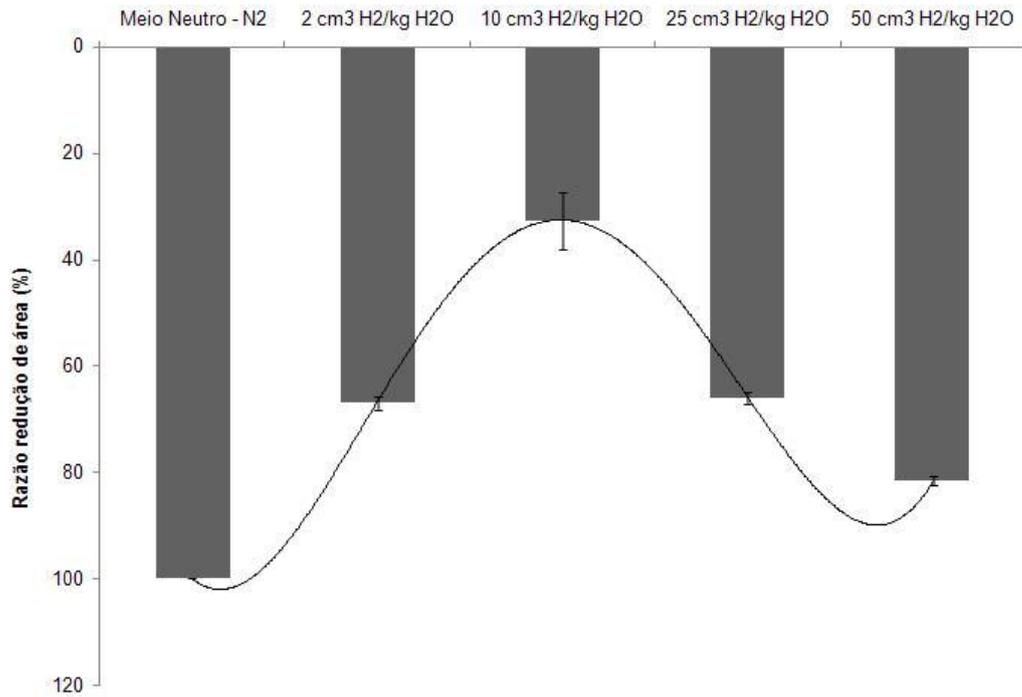


FIGURA 4.34 é Relação entre a razão R_{aPWR}/R_{aN_2} e a concentração de hidrogênio dissolvido para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C .

As superfícies laterais dos corpos-de-prova ensaiados são mostradas na FIG. 4.35.

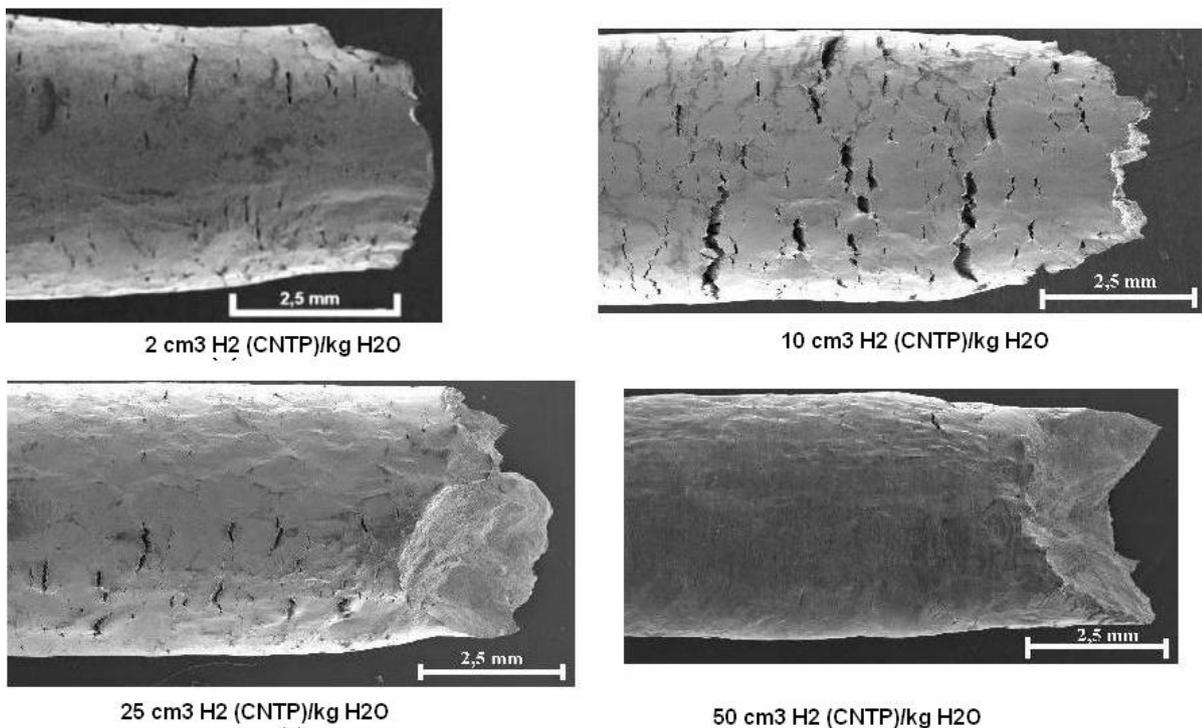


FIGURA 4.35 é Superfície lateral dos corpos-de-prova ensaiados com uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, a temperatura de 325°C e pressão de 12,5 MPa em diversas concentrações de hidrogênio.

Observa-se que no meio com $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O (FIG. 4.35 (b)) as amostras apresentaram maior número de trincas, enquanto que no meio contendo $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O (FIG. 4.35 (d)) praticamente não ocorreram trincas. De acordo com Brown, Mills (2003) o aparecimento de trincas secundárias nas superfícies dos corpos-de-prova também são indicativos da fragilização do material pelo processo de CST, também indicando maior suscetibilidade da liga 182 na concentração de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O .

A FIG. 4.36 apresenta as micrografias das superfícies laterais das amostras obtidas por meio de microscopia ótica.

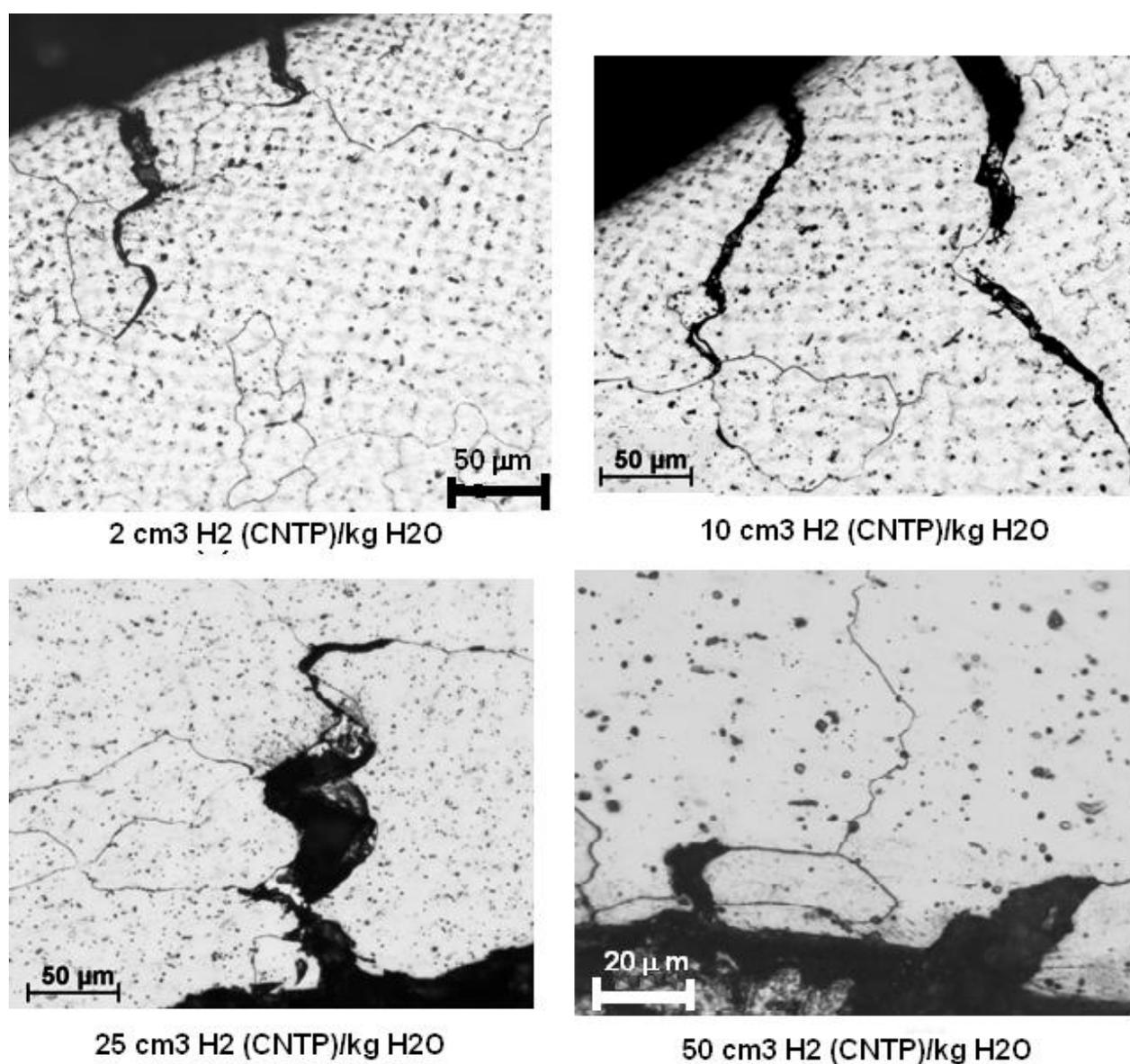


FIGURA 4.36 ó Micrografia da superfície lateral de corpos-de-prova ensaiados a temperatura de $325 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de $12,5 \text{ MPa}$, com uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, em diversas concentrações de hidrogênio.

Observa-se que o trincamento inicia em pontos localizados e propaga-se de modo intergranular. De acordo com estudos realizados por Brown, Mills (2003) e White et al. (2004) o modo de trincamento nas ligas de níquel 182 e 82 em ambiente do circuito primário de reatores do tipo PWR é intergranular, indicando que a ocorrência da fragilização do material foi causada por CST. Novamente observa-se uma maior profundidade das trincas na concentração de 10 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O, sendo mais um indicativo da maior suscetibilidade à CST da liga neste conteúdo de DH.

Na TAB. 4.9 são apresentadas as taxas de propagação de trincas obtidas nos ensaios de SSRT para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR à 325 °C nas diferentes concentrações de hidrogênio estudadas. Para o cálculo destas taxas utilizou-se a EQ. 3.2 descrita no item 3.2.8.2. Nesta tabela foram acrescentados os resultados obtidos no ensaio de SSRT com a concentração de 15 cm³ H₂ (CNTP)/kg H₂O com o objetivo de se obter uma curva de taxa de propagação de trinca com maior número de pontos. Devido ao longo período necessário para a realização de um ensaio de SSRT nas condições PWR, somente um ensaio nesta concentração foi realizado.

TABELA 4.9

Taxa de propagação de trinca para o metal de solda de liga de níquel 182 em solução PWR a 325°C.

| DH cm ³ H ₂ (CNTP)/kg H ₂ O | Profundidade da trinca (mm) | A _{IGSCC} (%) | t _{falha} (h) | Taxa de propagação de trinca (mm/s) |
|---|--------------------------------|------------------------|------------------------|--|
| 2 | 0,836 | 14 | 324 | 1,3x10 ⁻⁷ |
| 10 | 1,3 | 33 | 216 | 5,0x10 ⁻⁷ |
| 15 | 1,18 | 25 | 273 | 2,9x10 ⁻⁷ |
| 25 | 1,04 | 20 | 278 | 2,1x10 ⁻⁷ |
| 50 | 0,573 | 6 | 384 | 2,9x10 ⁻⁸ |

Na FIG. 4.37 é apresentado o gráfico da taxa de propagação de trinca versus o conteúdo de hidrogênio dissolvido para o metal de solda de liga de níquel 182 em ambiente do circuito primário à temperatura de 325°C.

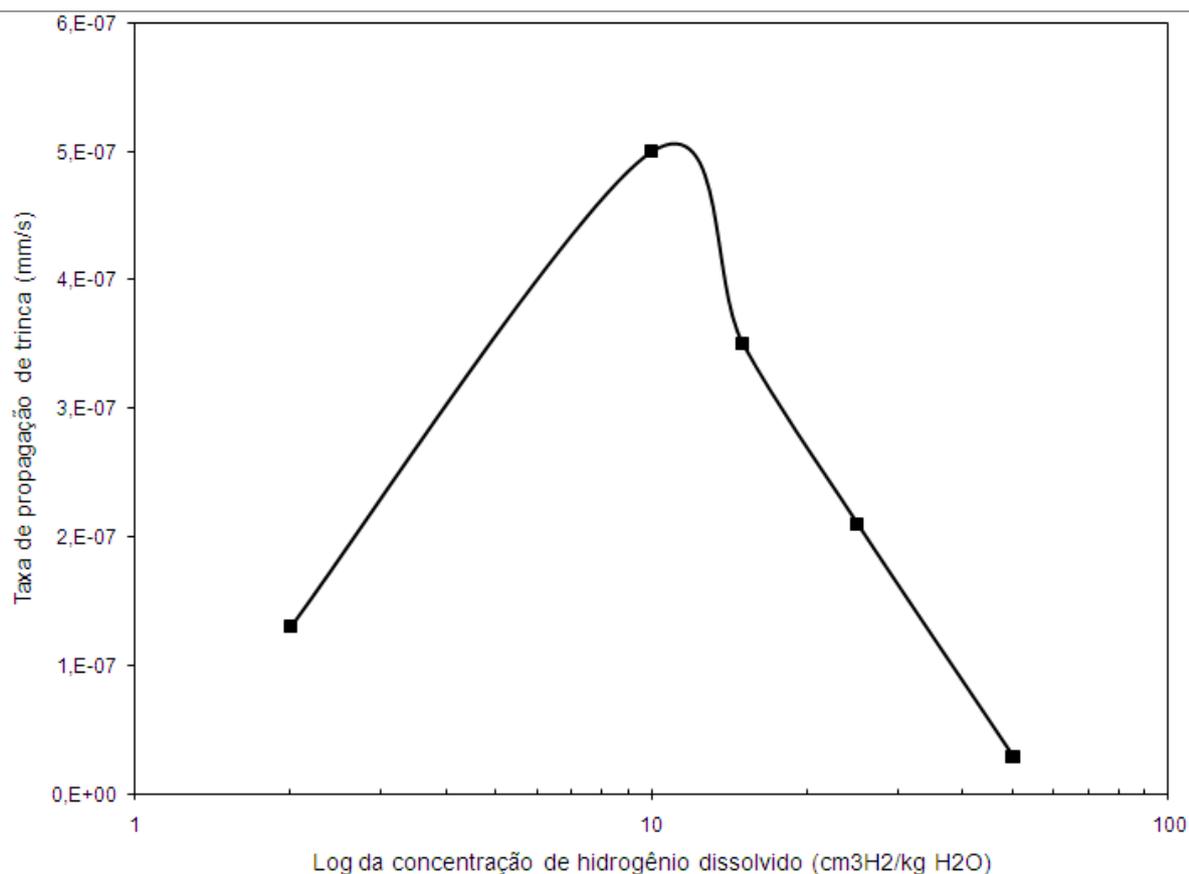


FIGURA 4.37 é Relação entre a concentração de hidrogênio dissolvido e a taxa de propagação de trinca obtida para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C .

Pode-se observar que ocorre um valor máximo da taxa de propagação de trinca no conteúdo de hidrogênio dissolvido de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$. Comparando-se este valor máximo com os valores da taxa de propagação de trinca obtidos para as concentrações de 2, 15, 25 e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$, observa-se que há uma diminuição da taxa de 6, 0,6, 2 e 17 vezes, respectivamente. Na faixa de operação do reator PWR da Usina Nuclear de Angra 1 ($25 \text{ a } 50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$) observa-se que existe uma importante influência da concentração de hidrogênio na taxa de propagação de trinca por CST. Ficou evidenciado o efeito benéfico da utilização de maiores concentrações de hidrogênio no meio, a taxa de propagação de trinca é cerca de 7 vezes menor quando se utiliza a concentração de $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$.

Na FIG. 4.38 é mostrada a relação entre $\Delta ECP_{\text{Ni/NiO}}$ e a taxa de propagação de trinca obtidos para as concentrações de 2, 10, 25 e $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$. Observa-se o pico da taxa de propagação de trinca ocorre próximo a linha de transição Ni/NiO, considerado como $\Delta ECP_{\text{Ni/NiO}}$

igual a zero na concentração de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O , à medida que se afasta da proximidade da transição Ni/NiO, há uma diminuição da taxa de crescimento de trinca.

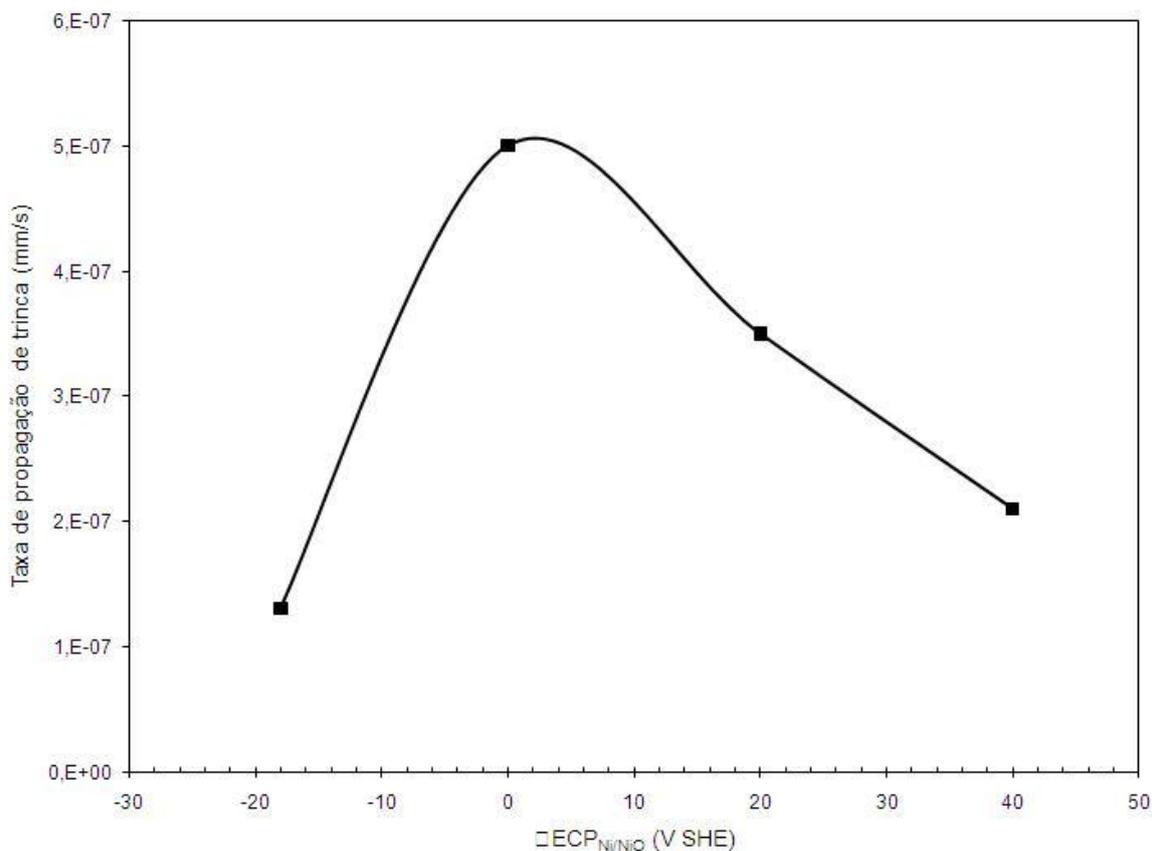


FIGURA 4.38 Relação entre $\Delta ECP_{Ni/NiO}$ e a taxa de propagação de trinca obtida para as amostras do metal de solda de liga de níquel 182 ensaiadas a uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ em solução PWR a 325°C .

Embora as taxas de propagação de trinca obtidos neste trabalho tenham sido resultantes de ensaios de avaliação de suscetibilidade à CST empregando-se a técnica de SSRT, eles estão compatíveis com os estudos realizados por Andresen et al. (2008), Bruemmer et al. (2005), Pavarenti, Moshier (2005) e Dozaki et al. (2010), que utilizaram o ensaio de carga constante (onde para a realização de cada ensaio é necessário um período de cerca de seis meses, dependendo do nível de carregamento).

De acordo com Angeli et al. (2010) o conteúdo ótimo de hidrogênio dissolvido na água do circuito primário de reatores PWR é ainda uma questão altamente debatida, sobretudo na faixa de operação empregada nestes reatores (25 ó $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (CNTP)/kg H_2O) e que a maioria dos estudos conduzidos neste contexto foram realizados empregando-se o ensaio de carga constante e corpos-

de-prova de tração compacto (CT) pré trincados. De acordo com os autores este ensaio é utilizado principalmente para medir a taxa de propagação de trinca, considerando também importante a obtenção de dados resultantes da utilização dos ensaios de SSRT que fornecem informações sobre a iniciação e propagação de trincas, o que poderia complementar os resultados obtidos até o presente momento.

5 CONCLUSÕES

Deste estudo as seguintes considerações podem ser feitas:

Foi possível reproduzir as condições reais de uma solda dissimilar existente nos bocais das linhas de alívio do pressurizador de Angra 1 (projetada pela empresa Westinghouse), evidenciado pelo fato da caracterização do metal de solda da liga 182 estar condizente com a solda dissimilar industrial entre o vaso de pressão do reator de aço ASTM A-508 G3 e o aço AISI 316L retirada da usina nuclear de LEMONIZ também de fabricação da empresa Westinghouse e também do tipo PWR como na usina de Angra 1.

A química da água do circuito primário de um reator do tipo PWR nas diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido foi reproduzida. Isto foi evidenciado pela morfologia do filme de óxido formado nas superfícies das amostras: 10 cm³ de H₂ (CNTP)/kg H₂O ó somente óxidos em forma de agulha e 25 e 50 cm³ de H₂ (CNTP)/kg H₂O ó óxidos em forma de cristais com dois diferentes tamanhos.

As medidas do potencial de corrosão propiciaram a quantificação da localização da fase de transição Ni/NiO para o metal de solda da liga 182 em ambiente do circuito primário de um reator PWR à temperatura de 325°C. Observou-se que a transição Ni/NiO ocorre a potenciais próximos a -740 mV quando se emprega uma solução com concentrações de boro e lítio nas faixas de 1000 a 1200 ppm e 2,0 ó 2,5 ppm, respectivamente, e pH de 7,0.

Considerando que a influência do conteúdo de hidrogênio dissolvido na suscetibilidade do metal de solda da liga 182 à CST pode ser descrita pela quantidade em que o potencial de corrosão desvia do potencial de transição Ni/NiO os resultados indicam que uma maior resistência deste

material à CST ocorre em meios contendo hidrogênio de 50 cm^3 de H_2 (CNTP)/kg H_2O , sendo seguido por 2, 25 e 10 cm^3 de H_2 (CNTP)/kg H_2O .

Os estudos mostraram que na concentração de 10 cm^3 de H_2 (CNTP)/kg H_2O ocorreu somente a formação de óxido de níquel e que a 25 e 50 cm^3 de H_2 (CNTP)/kg H_2O foram formados spinélios de NiCr_2O_4 e NiFe_2O_4 . Sendo que a quantidade de spinélios de Cr (protetores) é maior quando a concentração de hidrogênio é de 50 cm^3 de H_2 (CNTP)/kg H_2O .

O maior teor de hidrogênio na água do circuito primário de um reator do tipo PWR causa uma diminuição no tamanho das partículas tornando a camada de óxido mais compacta e homogênea. O caráter mais compacto e homogêneo da camada de filme de óxido formada a 50 cm^3 H_2 (CNTP)/kg H_2O sugere uma maior estabilidade do óxido e uma maior habilidade em promover a proteção da liga quando comparado com o filme de óxido formado a 10 e a 25 cm^3 H_2 (CNTP)/kg H_2O . Um dos mecanismos propostos para o fenômeno da CST prevê a ruptura do filme de óxido que pode ser favorecida por um maior tamanho de partícula.

Os ensaios de SSRT evidenciaram que a mudança na concentração do hidrogênio dissolvido modifica tanto o aparecimento de trincas quanto a taxa de propagação de trinca.

A metodologia desenvolvida empregando o ensaio de baixa taxa de deformação (SSRT) para avaliação da suscetibilidade à CST do metal de solda da liga de níquel 182 reproduziu a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos nos ensaio de carga constante, demonstrando sua viabilidade para a obtenção da taxa de propagação de trinca em meio similar ao do circuito primário de um reator PWR em um menor tempo e custo.

O metal de solda da liga de níquel 182 teve um comportamento frente à CST semelhante às ligas de níquel 600, apresentando a mesma tendência em relação à taxa de propagação de trinca quando se modificou a concentração de hidrogênio dissolvido no meio estudado. Isto é, apresenta menores taxas de propagação de trinca nas maiores e menores concentrações de hidrogênio (2 e 50 cm^3 H_2 (CNTP)/kg H_2O).

Neste trabalho foi evidenciado o benefício da utilização do meio contendo 50 cm^3 H_2 (CNTP)/kg H_2O de hidrogênio dissolvido em relação à concentração de 25 cm^3 H_2 (CNTP)/kg H_2O . Sugere-se

a utilização de concentrações de hidrogênio dissolvido na água do circuito primário de um reator PWR mais próximas de $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ (CNTP)/kg H}_2\text{O}$ para temperaturas de operação próximas a 325°C .

6 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, evidenciam-se as seguintes contribuições originais:

- Reprodução da solda dissimilar existente em um bocal do pressurizador da Usina Nuclear de Angra 1.
- Obtenção de uma curva experimental para a taxa de propagação de trinca \dot{a} versus concentração de hidrogênio dissolvido em ambiente do circuito primário de reator PWR consistente com modelos teóricos, empregando-se o ensaio de baixa taxa de deformação, um ensaio mais rápido e mais simples comparado ao ensaio de carga constante.
- Desenvolvimento de uma metodologia para avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão de ligas de níquel e seus metais de solda em ambiente de um reator nuclear PWR.
- Utilização do *software* Quantikov de análise de imagem na avaliação da área de fratura frágil em relação à área total de fratura por corrosão sob tensão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros estudos sugerem-se os seguintes temas:

- Realizar ensaios de suscetibilidade à CST do metal de solda da liga de níquel 182 em ambiente do circuito primário, empregando-se outras concentrações de hidrogênio dissolvido com a finalidade de se obter um modelo experimental.
- Caracterizar a camada de óxido formada utilizando técnicas de análise de superfície para verificar a sua influência na suscetibilidade do metal de solda da liga de níquel 182 à corrosão sob tensão.
- Realizar ensaios de suscetibilidade à corrosão sob tensão à temperaturas mais elevadas do que a apresentada neste estudo.
- Realizar ensaios com o material polarizado catodicamente e anodicamente.
- Realizar ensaios de suscetibilidade à CST empregando o ensaio com baixa taxa de deformação com menores taxas de deformação (10^{-8} s^{-1}).
- Realizar ensaios de carga constante com a finalidade de comparar os valores de taxa de propagação de trincas resultantes com os obtidos no ensaio com baixa taxa de deformação.

ABSTRACT

The stress corrosion cracking (SCC) is a phenomenon that occurs in nuclear power plants metallic components where susceptibility materials are subjected to the simultaneously effect of mechanical stress and an aggressive media with different compositions. SCC is one of degradation process that gradually introduces damage of components, change their characteristics with the operation time. The nickel alloy 600, and their weld metals (nickel alloys 82 and 182), originally selected due to its high corrosion resistance, it exhibit after long operation period (20 years), susceptibility to the SCC. The actual alternatives to mitigate nickel alloy SCC damage are weld overlay, changes in the PWR primary water chemical environment by zinc addition and by optimizing dissolved hydrogen levels. In the last years, experimental studies have indicated that the dissolved hydrogen added to prevent radiolysis of the water might be affected with regard to nickel based alloys SCC susceptibility. Changes in the hydrogen contents might do that the corrosion potential reaches the Ni/NiO transition line, and have some influence in the stress corrosion cracking behavior. In the present study, the influence of dissolved hydrogen contents on the susceptibility to SCC of nickel alloy 182, used as weld metal in a dissimilar weld between the steel ASTM A-508 G3 and stainless steel AISI 316L, similar of the weld exist in a pressurizer nozzle of Angra 1 nuclear power plant was evaluated. In this study was used a simulated PWR primary coolant water chemistry at 325°C and pressure of 12,5 MPa containing dissolved hydrogen of 2, 10, 25, 50 cm³ H₂/kg H₂O at standard temperature and pressure (STP). Slow strain rate tensile test (SSRT) was used to evaluate the nickel alloy 182 SCC susceptibility. Open circuit potential was measured in different hydrogen concentrations to evaluate their effect in the material electrochemical corrosion. The results indicated that at 325°C nickel alloy 182 is less susceptible to SCC at 50 cm³ H₂ (STP)/kg H₂O, showed the benefic effect in maintain hydrogen concentration in a high level in the PWR primary coolant water.

Key Words: stress corrosion cracking, nickel alloy 182, PWR reactor, dissolved hydrogen, slow strain rate tensile test, dissimilar metal weld

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDREANU, B., CHEN, Y., CHOPRA, K.O., CHUNG, M.H., GRUBER, E.E., SOPPET, K.W., SHACK, J. W. Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors. Argonne National Laboratory ó NUREG/CR-4667. US. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research, March, 2007.

ALEXANDREANU, B.; CHEN, Y.; CHOPRA, K.O.; CHUNG, M.H.; GRUBER, E.E.; SOPPET, K.W.; SHACK, J. W. Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors. Argonne National Laboratory ó NUREG/CR-4667. US. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research, March, 2007.

ANDIJANI, I.; MALIK, A.U. Slow Strain Rate Testing to Determine Hydrogen Embrittlement of Martensitic Stainless Steels Used in Line-C During Cathodic Protection. TASK 1, PART-II ó APP 95005, 2004.

ANDRESEN, L.P.; HICKLING, J.; AHLUWALIA, A.; WILSON, J. Effects of Hydrogen on Stress Corrosion Crack Growth Rate of Nickel Alloys in High Temperature Water. Corrosion Science, v. 64, n. 9, p. 707-720. Sept. 2008. Nace International.

ANDRESEN, P. L.; EMIGH, PAUL. W.; MORRA, MARTIN. M. Effects of PWR Primary Chemistry and Deaerated Water on SCC. Corrosion/2005, paper no 05592. Houston, TX: Nace, 2005.

ANDRESEN, P.L.; HICKLING, J. Materials Reliability Program: Effects of B/Li/pH on CST Growth Rates in Ni-Base Alloys. (MRP 217), EPRI, Palo Alto, CA: 1015008, 2007.

ANDRESEN, P.L.; HICKLING, J., AHLUWALIA, K.S.; WILSON, J.A. Effects of PWR Primary Water Chemistry on PWSCC of Ni Alloys. 13th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (Whistler, British Columbia, Canada: The Minerals, Metals, and Materials society [TMS], 2007).

ANDRESEN, P.L.; YOUNG, L.M.; EMIGH, PAUL.W; HORN. RON. M. Stress Corrosion Crack Growth Rate Behavior of Ni Alloys 182 and 600 in High Temperature Water. Corrosion/2002, paper no 02510. Houston, TX: Nace, 2002.

ANGELI, F.; et al. Corrosion and Alteration of Nuclear Materials. E-DEN- Nuclear Energy Division Monograph, Commissariat à l'Énergie Atomique, 2010.

ASM ó American Society for Metals - Metals Handbook ó In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2003, v.13A.

- ASM ó American Society for Metals ó Metals Handbook 8^o ed ó In: Metallographic Technique for Specific Metals and Alloys, v. 8, p.101, 2004.
- ASM ó American society of Metals. Corrosion Understanding the Basics. Edit by J.R. Davis. ASM International, Materials Park, fourth printing, 2008.
- ASME ó American Society of Mechanical Engineers ó Boiler and Pressure Vessel Code ó Section IX, Welding and Brazing Qualification, 2004.
- ASTM E4 - Standard Practices for Force Verification of Testing Machines- American Standards For Testing Materials, 2001.
- ASTM E8 - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials- American Standards For Testing Materials, 2000.
- ASTM G 129 ó Standard Test Methods for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking - American Standards For Testing Materials, 2000.
- ASTM G 49. Standard Test Methods for Preparation and Use of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimen - American Standards For Testing Materials, 2000.
- ATTANASIO, S. A.; MORTON, D.S. Measurement of the Nickel Oxide Transition in Ni-Cr-Fe Alloys and Updated Data and Correlations to Quantify the Effect of Aqueous Hydrogen on Primary Water SCC. 11th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, 10-14 de Aug., 2003.
- AWS ó American Welding Society. Specification for Nickel and Nickel Alloy Welding Electrodes for Shielded Metal Arc Welding. SFA-5.11, p. 259-279, 2004.
- BAMFORD, W., HALL, J. A Review of Alloy 600 Cracking in Operating Nuclear Plants: Historical Experience and Future Trends. 11th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, 10-14 de Aug, 2003.
- BAO, G.; SHINOZAKI, K.; IGURO, S.; INKYO, M.; MAHARA, Y.; WATANABE, H. Influence of Heat Treatments and Chemical Composition on SCC Susceptibility During Repairing Procedure of Overlaying of Inconel 182 by Laser Surface Melting. Science Technology of Welding Joining, v.10, n.6, p. 706-716, 2005.
- BAO, G.; YAMAMOTO, M.; SHINOZAKI, K. Precipitation and Cr Depletion Profiles of Inconel 182 during Heat Treatments and Laser Surface Melting. Journal of Materials Processing Technology, n. 209, p. 416-425, 2009.
- BOSCH, R-W. Final Technical Report LIREs-project (Development of Light Water Reactor Reference Electrodes). SCK.CEN-R-4214, 2005.

BOSCH, R-W.; et al. LIRES: A European Sponsored Research Project to Develop Light Water Reactor Reference Electrodes. 11th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, 10-14 de Aug., 2003.

BOURSIER, J. M.; AMZALLAG, C.; PAGES, C.; GIMOND, C. Stress Corrosion Life Experience of 182 and 82 Welds in French PWRS. 5th Fontevraud, CD-ROM, Fontevraud, Frankreich, 22-27. Sept., 2002.

BROWN, C.M.; MILLS, W.J. Stress Corrosion Crack Growth Rates for Alloy 82H Welds in High Temperature Water. 11th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Stevenson, WA, 10-14 de Aug., 2003.

CAMPOS, W.R.C.; NEVES, C. Final Technical Report. Characterization of Lemoniz Safe End Weld. SCK.CEN-SPO NR BL/52/BR01, R-4292 2007.

Cracking of Alloys 690, 52, and 152 in Pressurized Water Reactors (MRP-111), EPRI, Palo Alto, CA: 1009801, 2004.

CRUZ, J. R. B.; DI LORENZO, R. F.; MANSUR, T. R. Gerenciamento de Envelhecimento e Extensão de Vida de Centrais Nucleares. In: IX Congresso Brasileiro de Energia, 2002, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.

DANKO, J. C. Corrosion in the nuclear power industry. In: Corrosion, Vol 13 ASM Handbook, ASM International, p.927, 1992.

DAVIS, J.R. Hardfacing, Weld Cladding, and Dissimilar Metal Joining. In: ASM Handbook of Welding, Brazing and Soldering, v.6, p. 2044-2061, 2006.

DEHMOLEI, R., SHAMANIAN, M., KERMANPUR, A. Microstructural Characterization of Dissimilar Welds Between Alloy 800 and HP Heat-Resistant Alloys. Materials Characterization, n. 59, p. 1447-1454, 2008.

DOZAKI, K.; AKUTAGAWA, D.; NAGATA, N.; Takiguchi, H.; Norring, K. Effects of Dissolved Hydrogen Content in PWR Primary Water on PWSCC Initiation Property. E-Journal of Advanced Maintenance, n.12, p. 65-76, 2010.

EASON, E. Materials Reliability Program: Effects of Hydrogen, pH, Lithium and Boron on Primary Water Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 600 for Temperatures in the Range 320-330°C (MRP-147). EPRI, Palo Alto, CA: 1012145, 2005.

ELETRONUCLEAR. Disponível em: <http://www.eletronuclear.gov.br/inicio/index.php>.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Ministério de Minas e Energia. Plano Decenal de Expansão de Energia ó PDE 2006/2015. Brasil. EPE ó Empresa de Pesquisa Energética, 2006. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PDEE/20060702_01.pdf.

- FAIDY, C.; GILLES, P. Assessment of Dissimilar Weld Integrity: Final Report of the NESC-III project. European Commission, EUR 22510 EM, 2006.
- FALLATAH, M.G.; SHEIKH, K.A.; KHAN, Z.; BOAH, K.J. Reliability of Dissimilar Metal Welds subjected to Sulfide Stress Cracking. KFUPM - King Fahd University of Petroleum & Minerals. The 6th Saudi Engineering Conference, Dhahran, Saudi Arabia, December, v. 5, p. 297-312, 2002.
- FRATARI, R.Q.; SCHVARTZMAN, M.A.M.; SCOTTI, A. Otimização dos Parâmetros de Tecimento para Confecção de Amanteigamento em Chapas de Aço ao Carbono pelo Processo TIG com Arame AWS ER309L. Soldagem & Inspeção (Impr.). São Paulo, v. 15, n. 3, Setembro, 2010.
- GARBETT, K.; HENSHAW, J.; SIMS, H. E. Hydrogen and Oxygen Behaviour in PWR Primary Coolant. In: International Conference of Water Chemistry of Nuclear Reactor System 8. British Nuclear Energy Society ó v. 1, 2000.
- GIANNUZZI, A.; HERMANN, R.; SMITH, R. Materials Reliability Program: Recommendations for Testing of Emerging Mitigation Techniques for PWSCC (MRP-119). EPRI, Palo Alto, CA: 1009501, 2004.
- GOMEZ-BRICEÑO, D.; SERRANO, M. Aleaciones Base Niquel em Condiciones de Primario de Los Reactores Tipo PWR. Nuclear España: Revista de la Sociedad Nuclear Española Materiales, n. 250, p. 17-22, Marzo. 2005.
- GORMAN, J. 2005 Interim Review of the Pressurized Water Reactor Primary Water Chemistry Guidelinesô Revision 5. EPRI, Palo Alto, CA: 1009933, 2005.
- HUR, D.H.; CHOI, M.S.; LEE, D.H.; HAN, J.H. Pitting Corrosion and its Countermeasure for Pressurized Water Reactors Steam Generator Tubes. Corrosion Science, v.62, n. 10, p. 905-910, out. 2006. Nace International.
- IAEA - International Atomic Energy Agency. Assesment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety - Primary Piping in PWRs. IAEA ó TECDOC 1361, 2003.
- JANG, C.; LEE, J.; KIM, S. J.; JIN, E. T. Mechanical Property Variation Within Inconel 82/182 Dissimilar Metal Weld Between Low Alloy Steel and 316 Stainless Steel. International Journal of Pressure Vessels and Piping, v. 85, n. 9, p. 635-646, 2008.
- JONES, R.H. Stress Corrosion Cracking- Materials Performance and Evaluation. Ohio. ASM International, 1992.
- JUERS, H.R. Shielded Metal Arc Welding. In: ASM Handbook ó Welding, Brazing and Soldering, v.6, p. 558-569, 2006.

- KEN-KICKEN, G. Gas Tungsten Arc Welding. ASM Handbook of Welding, Brazing and Soldering, v.6, p. 590-605, 2006.
- KIM, J.W.; LEE, K.; KIM, J.S.; BYUN, T.S. Local Mechanical Properties of Alloy 82/182 Dissimilar Weld Joint Between SA 508 Gr.1 and F316 SS at RT and 320°C. Journal of Nuclear Materials, n. 384, p. 212-221, 2009.
- KING, C. Materials Reliability Program: Primary System Piping Butt Weld Inspection and Evaluation Guidelines. (MRP-139). EPRI, Palo Alto, CA: 1010087, 2005.
- KOU, S. Welding Metallurgy. Second Edition, John-Wiley & Sons, 2003.
- MARQUES P. V., MODENESI, P. J., BRACARENSE A. Q. Soldagem Fundamentos e Tecnologia. UFMG, BH. 2007.
- MITEVA, R.; TAYLOR, N.G. General Review of Dissimilar Metal Welds in Piping Systems of Pressurized Water Reactors, Including WWER Designs. European Commission DG-JRC/IE, Petten, Netherlands, EUR 22469 EN, 2006.
- MORTON, D. S; ATTANASIO, S. A.; YOUNG, G. A. Primary Water SCC Understanding and Characterization Through Fundamental Testing in the Vicinity of the Nickel/Nickel Oxide Phase Transition. 2001, LM_01K038.
- NACE TMO19. Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. Houston, TX: Nace, 2004.
- NIEDRACH, L.W apud BOSCH, R-W. Final Technical Report LIRES-project (Development of Light Water Reactor Reference Electrodes). SCK.CEN-R-4214, 2005.
- NISHIKAWA, Y.; TOTSUKA, N.; ARIOKA, K. Influence of Temperature on PWSCC Initiation and Crack Growth Rate (Susceptibility) of Alloy 600 Weld Metals. Corrosion/2004, paper no 04670. Houston, TX: Nace, 2004.
- NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. Estimation of Parameter for Predicting Time to Failure Using Three Stress Corrosion Cracking Method - Constant Load, Constant Strain, and Slow Strain Rate Technique. Corrosion Science, v.60, n. 7, p. 651-657, 2004. Nace International.
- NORDMANN, F. Aspects on Chemistry in French Nuclear Power Plants. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, 29 August-3 Sept., 2004, p. 521-530, Kyoto, Japan.
- NORRING, K.; KONIG, M.; LAGERSTROM, J. Stress Intensity and Temperature Dependence for Crack Growth Rate in Weld Metal Alloy 182 in Primary PWR Environment. 12th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Snowbird Resort Conference Center, Salt Lake City, Utah, 2005.

- PANTER, J.; et al. Influence of Oxide Films on Primary Water Stress Corrosion Cracking Initiation of Alloy 600. *Journal of Nuclear Materials*, v. 348, p. 213-221, 2006.
- PARAVENTI, D.; MOSHIER, J. W. C. The Effect of Cold Work and Dissolved Hydrogen in the Stress Corrosion Cracking of Alloy 82 and Alloy 182 Weld Metal. *Proceedings of the 12th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System* (Salt Lake City, Utah: The Minerals, Metals, and Materials society [TMS]). p. 543, 2005.
- PATHANIA, R.S., MCILREE, R.R., HICKLING, J. Overview of CST of Alloys 182/82 in PWRs. *Proceedings Fontevraud 5 th International Symposium, France, 23-27 de Sept., 2002.*
- PENG, Q. J. , SHOJI, T., YAMAUCHI, H., TAKEDA, Y. Intergranular Environmentally Assisted Cracking of Alloy 182 Weld Metal in Simulated Normal Water Chemistry of Boiling Water Reactor. *Corrosion Science*, n. 49, p. 2767-2780, 2007.
- PENG, Q.J., YAMAUCHI, H., SHOJI, T. Investigation of Dendrite-Boundary Microchemistry in Alloy 182 using Auger electron spectroscopy Analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, September, v. 34A, p. 1891-1899, 2003.
- PINTO, L. C. M. *Quantikov* ó Um analisador microestrutural para o ambiente WindowsTM. IPEN, Universidade de São Paulo, 1996.
- QUINAN, M. A. D.; et al. Detecção, Avaliação e Mitigação da Corrosão sob Tensão em Ambiente de Água do Circuito Primário em Usinas Nucleares do Tipo PWR - Aplicação a Angra 1. Relatório de Projeto Número: RP-SEIES-002/10 FOLHA: 1/99 , CDTN/CNEN, 2011.
- ROUT, D.; CHATTERJEE, G.; BASU, S. K. *Water Chemistry in the Reliable Operation of Nuclear Power Plants.*
- SCOTT, P. M., COMBRADE, P. Corrosion in Pressurized Water Reactor. In: *ASM Handbook ó Corrosion Environment and Industries*, v. 13 C, p. 362-385, 2006.
- SCOTT, P.; FOUCAULT, M.; BRUGIER, B.; HICKLING, J. Examination of Stress Corrosion Cracks in Alloy 182 Weld Metal After Exposure to PWR Primary Water. *12th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems*, Snowbird Resort Conference Center, Salt Lake City, Utah, 2005.
- SCOTT, P.; MEUNIER, M-C. *Materials Reliability Program: Review of Stress Corrosion Cracking of Alloys 182 and 82 in PWR Primary Water Service (MRP-220)*. EPRI, Palo Alto, CA: 1015427, 2007.
- SCOTT, P.M. An Overview of Internal Oxidation as a Possible Explanation of Intergranular SCC of Alloy 600 in PWRs. *9th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, Newport Beach, 1999.

SCOTT, P.M. An Overview of Materials Degradation by Stress Corrosion in PWRs. Eurocorr-Annual European Corrosion Conference of the European Federation of Corrosion, Nice, Acropolis, 12 ó 16 Sept., 2004.

SEDRICKS, A. J. Stress Corrosion Cracking Test Methods in Corrosion Testing Made Easy, ed. B.C. Syrett, NACE 1990.

SEIFERT, H. P.; et al. Environmentally-Assisted Cracking Behaviour in the Transition Region

SHEIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T. Corrosion ó In: Metals Enviroments Reactions, 2000,v.1.

SIREESHA, M., SHANKAR, V., ALBERT, SHAJU K., SUNDARESAN, S. Microstructural features of dissimilar welds between 316LN austenitic stainless steel and alloy 800. Materials Science and Engineering, n. 292, p. 74-82, 2000.

SONG, M.C.; LEE, K.J. The Evaluation of Radioactive Corrosion Product at PWR as Change of Primary Coolant Chemistry for Long-Term Fuel Cycle. Annals of Nuclear Energy, v.30, p. 1231ó 1246, 2003.

SPEIDEL, MARKUS. O.; MAGDOWSKI, R. Stress Corrosion Crack Growth in Alloy 600 Exposed to PWR and BWR Environments. Corrosion/2000, paper no 00222. Houston, TX: Nace, 2000.

TAKIGUCHI, H.; ULLBERG, M.; UCHIDA, S. Optimization of Dissolved Hydrogen Concentration for Control of Primary Coolant Radiolysis in Pressurized Water Reactors. Journal of Nuclear Science and Technology, v. 41, n. 5, p. 601ó609, May, 2004.

TAYLOR, J. L. Dicionário Metalúrgico; inglês-português; português-inglês. Associação Brasileira de Metalurgia e Metais, 2º edição, São Paulo, 2000.

TERACHI, T.; et al. Influence of Dissolved Hydrogen on Structure of Oxide Film on Alloy 600 Formed in Primary Water of Pressurized Water Reactors. Journal of Nuclear Science and Technology, v. 40, n. 7, p. 509-516, 2003.

TOTSUKA, N.; NISHIKAWA, Y.; KANESHIMA, Y.; ARIOKA, K. Effect of Strain Rate on Primary Water Stress Corrosion Cracking Fracture Mode and Crack Growth Rate of Nickel Alloy and Austenitic Stainless Steelö. Corrosion Science, v.61, p. 219-229, 2005. Nace International.

TOTSUKA, N.; NISHIKAWA, Y.; KANESHIMA, Y.; ARIOKA, K. The Effect of Strain Rate on PWSCC Fracture Mode of Alloy 600(UNS N06600) and 304 Stainless Steel (UNS S30400). Corrosion/2003, paper n. 03538. Houston, TX: Nace, 2003.

TOTSUKA, N.; NISHIKAWA, Y.; NAKAJIMA, N. Influence of Dissolved Hydrogen and Temperature Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600. Corrosion/2002, paper n. 02523. Houston, TX: Nace, 2002.

TOTSUKA, N.; SAKAI, S.; NAKAJIMA, N.; MITSUDA, H. Influence of Dissolved Hydrogen on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600. Corrosion/2000, paper n. 00212. Houston, TX: Nace, 2000.

TSAI, W.T.; YU, C.L.; LEE, J.I. Effect of Heat Treatment on the Sensitization of Alloy 182 Weld. Scripta Materiala, n. 53, p.5056509, 2005.

VAILLANT, F; et al. Crack Growth Rates in Thick Materials of Alloy 600 and Weld Metals of Alloy 182 in Laboratory Primary Water Comparison with Field Experience. 5th Fontevraud Conf. Contribution of Material Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors, CD-ROM, Fontevraud, Frankreich, 22-27. Sept., 2002.

VAN DICK, S.; PUZZOLANT, J-L. Final Technical Report. Characterization of Lemoniz Inconel 182 Primary Circuit Safe End Weld ó Material Segmentation, Weld Macrography and Hardness Testing. SCK.CEN- R4070, 2003.

WHITE, G. A. Materials Reliability Program: Crack Growth Rates for Evaluating CST of Alloy 82, 182 and 132 Welds. (MRP-115). EPRI, Palo Alto, CA: 1006696, 2004.

WHITE, G.A.; NORDMANN, N.S.; HICKLING, J.; HARRINGTON, C.D. Development of Crack Growth Rate Disposition Curves for Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) of Alloy 82,182 and 132 Weldments. 12th International Conference Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, Snowbird Resort Conference Center, Salt Lake City, Utah, 2005.

XU, H. et al. Materials Reliability Program: A Model of the Effects of Li, B, and H₂ on Primary Water Stress Corrosion Crack Initiation in Alloy 600. (MRP-68). EPRI, Palo Alto, CA: 1006888, 2002.

YI, Y.; KIM, H. Evaluation of the SCC Susceptibility of Materials by Using SSRTs. Eurocorr-Annual European Corrosion Conference of the European Federation of Corrosion, Nice, Acropolis, 12 ó 16 de Sept., 2004

ZIEMNIAK, S.; HANSON, M. Corrosion Behavior of NiCrFe Alloy 600 in High Temperature, Hydrogenated Water. Corrosion Science, v. 48, p. 498 -521, 2006.