

# AVALIAÇÃO DA NUCLEAÇÃO DE TRINCAS POR CORROSÃO SOB TENSÃO (CST) NA LIGA DE NÍQUEL 600 EM AMBIENTE DE REATORES NUCLEARES<sup>1</sup>

*Nelson do Nascimento Atanzio Filho<sup>2</sup>*

*Tânus Rodrigues Mansur<sup>3</sup>*

*Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman<sup>4</sup>*

## **Resumo**

A liga de Níquel 600 (também conhecida como Inconel 600) é um material comumente usado na construção de tubos dos geradores de vapor e componentes internos do vaso de pressão, tais como os mecanismos das barras de controle de Reatores a Água Pressurizada (PWR). A Liga 600 é suscetível a corrosão sob tensão (CST) no ambiente dos circuitos primário e secundário. Este trabalho apresenta as variáveis que afetam a CST na Liga 600 MA (laminada e recozida) em elevadas temperaturas (300°C a 360°C) em um meio aquoso deaerado (ambiente do circuito primário de um reator nuclear tipo PWR) e os diferentes mecanismos propostos para explicar a etapa de iniciação de trincas nesta. Serão apresentados a instalação que foi projetada e está sendo construída no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), para avaliar a etapa de nucleação de trincas por CST, as caracterizações química, mecânica e microestrutural da Liga 600 MA, a metodologia e os corpos de prova que serão utilizados no estudo da etapa de iniciação de trincas por CST.

**Palavras-chave:** Iniciação de trincas; Corrosão sob tensão; Inconel 600.

---

<sup>1</sup> Contribuição técnica para o 60º Congresso Anual da ABM. 25 a 28 de julho/2005. Minas Centro - Centro de Convenções e Feiras. Belo Horizonte.

<sup>2</sup> Engº Metalurgista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN

<sup>3</sup> Dr., Tecnologista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN

<sup>4</sup> Dra., Tecnologista – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN

# 1 INTRODUÇÃO

A corrosão sob tensão (CST) é um dos mecanismos de envelhecimento responsáveis pela iniciação e propagação de trincas, as quais podem causar falhas em componentes e estruturas. Falhas estruturais devido a CST são normalmente súbitas e imprevisíveis, levando muitas vezes a catástrofes, com sérios impactos sociais, ambientais e econômicos.

Após a nucleação de uma trinca em um material, a vida útil do componente estará limitada pela velocidade de propagação estável e/ou instável da trinca, tornando necessário realizar ensaios e avaliações que permitam prever o seu comportamento. Para avaliar o estágio inicial e a cinética de crescimento de trinca, principais parâmetros de determinação do tempo de vida, devem ser realizados ensaios em corpos-de-prova padronizados, em condições que simulem a operação real dos componentes avaliados.

A característica dos ensaios de CST é, usualmente, fornecer informações mais rápidas do que podem ser obtidas através de experiências em serviço, e ao mesmo tempo visam prever o comportamento em tal condição. Ensaios para prever o desempenho de uma liga em CST devem ser conduzidos com um sistema de tensão similar àquele em serviço.

A corrosão sob tensão intergranular (CSTI) da Liga 600 MA (laminada e recozida) é de grande importância na indústria nuclear, em particular nos Reatores a Água Pressurizada (PWR – *Pressurized Water Reactor*), visto que, esta liga a décadas vem sendo utilizada em componentes do circuito primário e secundário destes reatores <sup>[1]</sup>.

Este trabalho apresenta os parâmetros que afetam a CST na Liga 600 MA em elevadas temperaturas (300°C a 360°C) em um meio aquoso deaerado (ambiente do circuito primário de um reator nuclear tipo PWR) e os diferentes mecanismos propostos para explicar a etapa de iniciação de trincas nesta. Serão apresentados a instalação que foi projetada e está sendo construída no CDTN para avaliar a etapa de nucleação de trincas por CST, as caracterizações química, mecânica e microestrutural da Liga 600 MA, a metodologia e os corpos de prova que serão utilizados no estudo da etapa de iniciação de trincas por CST.

## 1.1 O Inconel 600

O Inconel 600 é um material comumente usado na construção de tubos dos geradores de vapor e componentes internos do vaso de pressão, tais como os mecanismos das barras de controle em Reatores a Água Pressurizada (PWR - *Pressure Water Reactor*) de indústrias nucleares, como é o caso da usina nuclear de Angra I.

A superliga Inconel 600 é uma liga austenítica à base de níquel do sistema ternário Ni-Cr-Fe, a qual contém aproximadamente 75% de Ni, 15% de Cr e 8% de Fe, Figura 1.

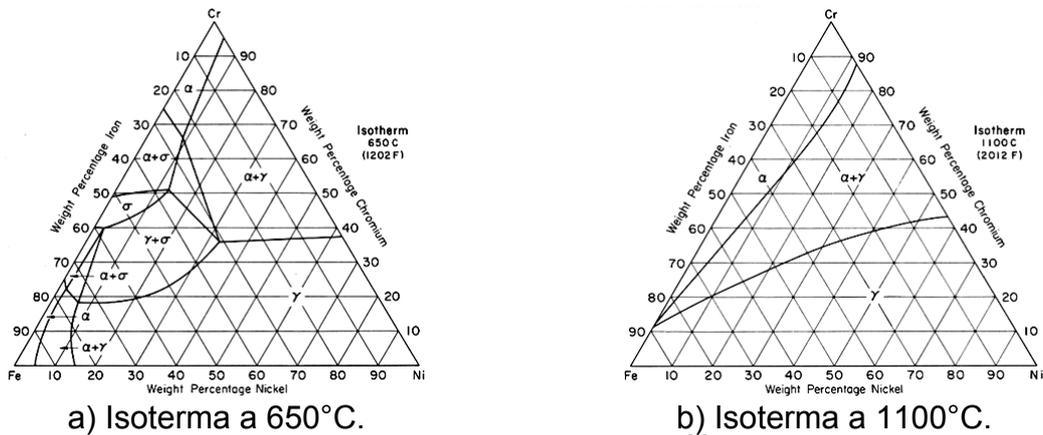


Figura 1. Sistema Ni-Cr-Fe [2].

No Inconel 600, além da fase  $\gamma$  (matriz CFC), ocorre a formação de carbonetos e fases intermetálicas durante o processo de fabricação ou como resultado de uma exposição térmica durante a fabricação, tratamento térmico e em serviço. Em ligas a altas temperaturas, a presença de carbonetos é geralmente desejada para controlar o tamanho de grão e elevar a tenacidade e ductilidade. A presença destes na microestrutura do material altera o seu comportamento, principalmente com relação a CST. A formação de carbonetos depende da temperatura e da composição química da liga.

É necessário distinguir os tipos de carbonetos, primários e secundários. Os carbonetos primários se formam durante a solidificação em áreas interdendríticas (intragranulares), as quais, geralmente são ricas em elementos de liga. Não são facilmente dissolvidos durante processamentos subseqüentes, apresentando aspecto de filetes ao longo da direção de laminação. Pequenas quantidades destes filetes são comercialmente toleráveis, pois removê-los seria economicamente inviável, mas maiores quantidades afetam a fabricabilidade e performance. São carbonetos dos tipos:

- MC, onde M é uma mistura de Nb, Ti, Ta, mas pode conter algum Mo, W. Se houver nitrogênio, este pode substituir o C e formar carbonitretos. São extremamente estáveis e não quebradiços.
- $M_6C$ , conhecidos como  $\eta$ -carbonetos, são formados por Mo, W,  $Mo_6C$ , mas Ni, Fe, Cr podem estar presentes:  $(Ni,Co)_3Mo_3C_6$  e  $(Mo,Ni,Cr,W)_6C$ . Estes se dissolvem em temperaturas mais elevadas que os  $M_{23}C_6$ .
- $M_{12}C$ : sistemas Ni-Mo.

Os carbonetos secundários se formam como resultado de uma exposição térmica durante a fabricação, tratamento térmico e em serviço. São usualmente intergranulares, embora em casos raros, se precipitam dentro dos grãos ao longo de linhas de deslizamento e maclas. A quantidade de precipitados depende da concentração de carbono, da estabilidade da liga, do tempo, da temperatura, do trabalho a frio e do tamanho de grão.

Estes podem estar na forma  $Cr_7C_3$  ou  $Cr_{23}C_6$  embora este último ocorra na maioria das ligas. Em ligas contendo baixo teor de cromo e baixo teor de elementos de liga, predomina a forma  $Cr_7C_3$ . Em ligas mais complexas, o Mo, W, Fe, Ni podem substituir o Cr:  $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$ . O  $M_{23}C_6$  ocorre nos contornos de grão, em partículas globulares, filmes contínuos ou em células (agrupamento) de precipitados. A faixa de temperatura de estabilidade depende da composição da liga. Alto Cr, Mo, W aumentam a estabilidade em altas temperaturas.

Estudos apresentados sobre o Inconel 600 mostram que, os precipitados presentes são predominantemente do tipo  $M_7C_3$  e que o processo de precipitação é fortemente dependente do teor de C na liga <sup>[3]</sup>.

## **1.2 Parâmetros que Influenciam na CST da Liga 600 em Ambiente de Reator Nuclear**

A susceptibilidade da Liga 600 MA à CST em ambiente de reatores nucleares, pode ser descrita como sendo função de fatores internos, metalúrgicos, ou externos, ambientais <sup>[4, 5, 6, 7]</sup>.

Dentre os fatores metalúrgicos pode-se citar:

- Tratamento térmico e a distribuição de carbonetos;
- Tamanho de grão e trabalho a frio.

Dentre os fatores ambientais são relevantes:

- Tensões, deformações e taxas de deformações;
- Temperatura;
- Composição química da água de refrigeração do reator.

## **1.3 Mecanismos de Iniciação de Trincas por CST**

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a susceptibilidade das ligas 600 em sistemas a alta temperatura e pressão como ocorre em reatores nucleares do tipo PWR (Pressurized Water Reactor). Dentre os mais prováveis podemos citar <sup>[5, 8, 9, 10, 11, 12]</sup>:

- O fenômeno de iniciação de trincas por meio de descontinuidades superficiais;
- O fenômeno de iniciação de trincas causado por pits de corrosão;
- O fenômeno de iniciação de trincas induzida pelo escorregamento de planos;
- O fenômeno de dissolução localizada pela ruptura do filme passivante;
- O fenômeno de oxidação interna.

Embora nos últimos 20 anos vários trabalhos tenham sido publicados, os mecanismos que controlam a CST das ligas de níquel ainda estão sob controvérsias. Estes trabalhos têm mostrado que, por exemplo, mecanismos clássicos como o de iniciação de trincas induzida pelo escorregamento de planos, não podem descrever completamente o comportamento da Liga 600 no ambiente do circuito primário de um reator PWR <sup>[5]</sup>.

## **1.4 A Água de Refrigeração do Circuito Primário de um Reator PWR**

Para a utilização da água como refrigerante do circuito primário, inicialmente é necessário a remoção do oxigênio dissolvido na mesma para que atinja os valores desejáveis (menor que 5 ppb de  $O_2$  dissolvido). Os principais constituintes da química da água do circuito primário de um PWR são o ácido bórico, o hidróxido de lítio e hidrogênio gasoso os quais resultam em um nível de pH a altas temperaturas (mínimo de 300°C), compreendido em uma faixa típica de operação entre 6.9 e 7.4.

Estes níveis de pH são necessários para evitar a alta deposição de sólidos nas barras de combustíveis e nas paredes do vaso de pressão, as quais podem

causar uma corrosão acelerada dos mesmos e um aumento dos níveis de radiação no interior do circuito primário <sup>[1]</sup>. As condições ambientais da água do circuito primário de um PWR se encontram na tabela I.

**Tabela 1.** Composição da química da água do circuito primário de um PWR <sup>[1]</sup>.

Parâmetro de controle	Valores típicos
Cloretos (ppb)	< 50
Fluoretos (ppb)	< 50
Sulfatos (ppb)	< 50
Boro (ppm)	1200
Lítio (ppm)	2,2 a 2,5
H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /kg de H <sub>2</sub> O)	25 a 35
O <sub>2</sub> dissolvido (ppb)	< 5
pH <sub>300°C</sub>	6,9 a 7,4

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

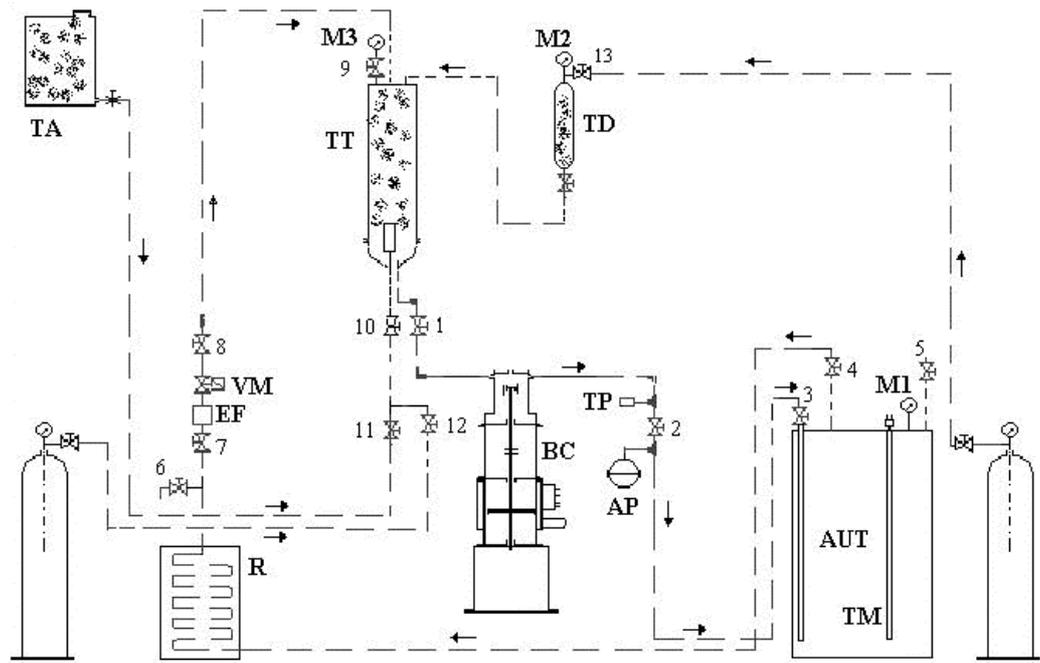
### 2.1 Instalação

A instalação que será utilizada para os ensaios de CST foi projetada, construída e está sendo montada no laboratório de corrosão do CDTN. Ela realizará ensaios em condições similares as existentes nos circuitos primário e secundário de reatores tipo PWR. Sendo composta por uma autoclave e por um circuito de adição de reagentes e tratamento químico da água. A autoclave é aquecida por meio de um forno elétrico controlado continuamente por um sistema de PID. Tabela 2 descreve seus principais parâmetros técnicos.

**Tabela 2.** Principais parâmetros técnicos da instalação para ensaios de CST.

Item	Parâmetro	
Autoclave	Volume interno	2,8 L
	Temperatura máxima	400 °C
	Pressão máxima	35 Mpa
	Nº de CPs	16

Durante a execução do experimento serão realizadas medições de temperatura, pressão e parâmetros químicos do meio. Um *software* de aplicação será responsável pela aquisição de dados e sua representação gráfica. Todas as válvulas e os instrumentos de medição estarão ligados a um controlador lógico programável (CLP) conectado ao microcomputador via sistema supervisorio, permitindo a operação automática de toda a instalação. A definição dos parâmetros de processo e a aquisição dos dados experimentais será realizada por meio do microcomputador. A instalação permitirá a utilização de corpos-de-prova tipo U-bend e C-ring. O diagrama da instalação se encontra na Figura 2.



**Figura 2.** Diagrama da instalação para ensaios de CST

**Tabela 3.** Legenda da Figura 2.

TA: Tanque de armazenamento	BC: Bomba de circulação
TT: Tanque de trabalho	TP: Transdutor de pressão
TD: Tanque de adição	1 a 13: Válvulas
M: Manômetro	AP: Acumulador de pressão
AUT: Autoclave	EF: Elemento Filtrante
TM: Termopar	VM: Válvula Micrométrica

## 2.2 Material

A Tabela 4 apresenta a composição química da liga 600 MA utilizada neste trabalho.

**Tabela 4.** Composição química da Liga 600 MA (% peso).

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Co	Cu	Fe	Al	Ti	Nb
0,042	0,22	0,008	0,0002	0,18	75,1	15,6	0,1	0,3	8,8	0,08	0,2	0,2

Foram encontrados os elementos básicos da liga (Ni-Cr-Fe) e também os elementos que endurecem a matriz (Mo e Co), os gamagênicos (Nb e Ti) e os formadores de carbonetos (Mo, Nb e Ti), os quais, determinam propriedades adequadas para aplicações específicas que requerem alta resistência mecânica, à corrosão e oxidação em alta temperatura <sup>[13]</sup>, como é o caso das indústrias nucleares.

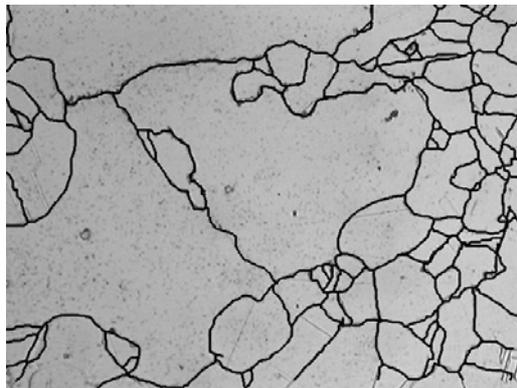
A caracterização mecânica à temperatura ambiente (22 °C) e a 300 °C foi realizada por meio de ensaios de tração, segundo a norma ASTM E8, utilizando-se a máquina de tração Instron TTDML. As propriedades mecânicas da Liga 600 MA encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5.** Propriedades mecânicas do inconel 600 MA.

Temperatura (°C)	$\sigma_{YS}$ (Mpa)	$\sigma_{UTS}$ (Mpa)	Deformação (%)	Redução de área (%)	Dureza HB
22	302	632	38,5	62	170
300	254	567	38,6	58	----

$\sigma_{YS}$  – limite de escoamento;  $\sigma_{UTS}$  – limite de resistência.

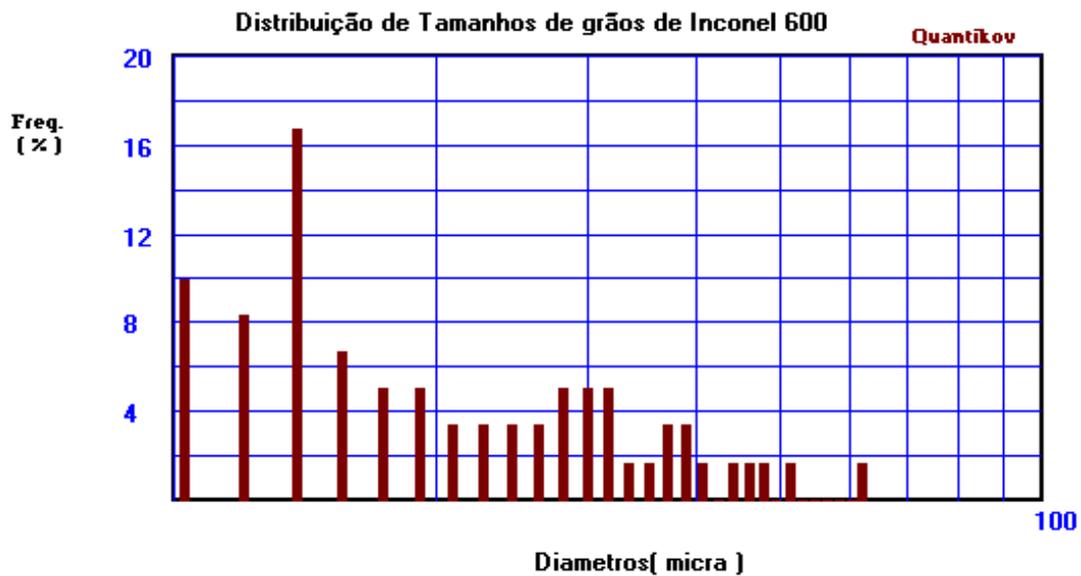
A caracterização metalográfica foi realizada utilizando-se uma amostra de chapa da liga 600 MA lixada e polida até 1  $\mu\text{m}$ . Fez-se um ataque eletrolítico com ácido fosfórico e a microestrutura revelada foi fotografada utilizando-se um microscópio ótico. A micrografia obtida está apresentada na Figura 3.



**Figura 3.** Microestrutura da Liga 600 MA. Ácido fosfórico 10%. 100X.

A microestrutura do material apresenta grãos maiores rodeados por grãos menores nas três direções metalográficas e uma distribuição de tamanho de grão bastante irregular. A distribuição dos carbonetos revelada pelo ataque com ácido fosfórico indicou que os carbonetos estão distribuídos de forma contínua ao longo dos contornos de grão.

Para a medida da distribuição de tamanho de grãos foi utilizado o analisador microestrutural Quantykov, que se baseia no método Saltykov <sup>[14]</sup>. Em uma amostragem de cerca de 60 grãos observou-se o tamanho de grão variando de 12 a 62  $\mu\text{m}$  com tamanho médio de 22  $\mu\text{m}$  (desvio padrão: 12  $\mu\text{m}$ ), Figura 4.



**Figura 4.** Tamanho e distribuição de grãos. Inconel 600.

### 2.3 Metodologia

Os ensaios de CST envolvem a exposição de corpos de prova (CPs) ao meio sob determinadas condições de carregamento. Os CPs são inspecionados periodicamente verificando a existência de trincas superficiais em microscópio ou lupas com aumentos de 10x a 20x e, após a falha dos mesmos, é feita a uma análise metalográfica para determinar o modo de trincamento, se intergranular ou transgranular.

Para a avaliação do estágio de iniciação de trincas por CST será utilizado o CP do tipo U-Bend. Este possui a forma de uma tira retangular dobrada a 180°, a partir de um valor de raio pré-determinado, resultando em uma condição de deformação constante durante o ensaio de CST <sup>[15]</sup>. O CP tipo U-Bend é mostrado na figura 5.



**Figura 5.** CP tipo U-Bend <sup>[15]</sup>.

O CP tipo U-bend é utilizado em ligas suficientemente dúcteis para ser deformada em U, sem que ocorra trincamento mecânico. Este CP é mais facilmente feito a partir de tiras e lâminas, mas pode ser usinado a partir de chapas, barras, produtos fundidos ou soldados.

A apresentação dos resultados de avaliação da iniciação de trincas nos CPs da Liga 600 em um ambiente de reator PWR deverá conter:

- a) Descrição do material: composição, propriedades mecânicas, tratamento, microestrutura, tipo de produto e espessura a partir dos quais foram feitos os CPs;
- b) Orientação, tipo e tamanho dos CPs, bem como o acabamento superficial;
- c) Condições do meio de estudo (pH, composição, temperatura, pressão);
- d) Tempo total de exposição;
- e) Períodos de observação e tempo em que as trincas se tornaram visíveis;

- f) Densidade de trincas com iniciadas com profundidade maior ou igual a 10  $\mu\text{m}$  [8];
- g) Modo de trincamento (intergranular, transgranular ou misto).

### 3 CONCLUSÃO

A corrosão sob tensão (CST) é um dos mais severos mecanismos de degradação que influenciam no tempo de vida de componentes de Inconel 600 empregados em reatores nucleares. Para avaliar o estágio de iniciação de trincas por CST, é necessário possuir uma instalação experimental que simule as condições de operação dos componentes avaliados. A instalação que será utilizada para os ensaios de CST, em condições similares as existentes nos circuitos primário e secundário de reatores tipo PWR, foi projetada, construída e está sendo montada no laboratório de corrosão do CDTN. Ela é composta por uma autoclave e um circuito de adição de reagentes e tratamento químico da água.

A liga 600 a ser utilizada nos ensaios apresenta composição química compatível com materiais utilizados na indústria nuclear e também elementos formadores de óxidos que melhoram a sua resistência a corrosão. Além de elevados valores de resistência mecânica à altas temperaturas. Para a avaliação do estágio de iniciação de trincas por CST será utilizado o CP do tipo U-Bend e realizados ensaios que envolvem a exposição de corpos de prova (CPs) ao meio sob determinadas condições de carregamento. Os CPs serão inspecionados periodicamente verificando a existência de trincas superficiais. E após a fratura será determinado o modo de trincamento.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 IAEA. Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: PWR vessel internals. TECDOC-1119, 1999.
- 2 RAYNOR, G. V., RIVLIN, V. G. Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys. The Institute of Metals, MAS, pags 316-332, 1998.
- 3 THUVANDER, M., MILLER, M. K., STILLER, K. Grain boundary segregation during treatment at 600°C in a model Alloy 600. Materials Science and Engineering, A207, pags 38-43, 1999.
- 4 FOCT, F. Mechanismes de corrosion sous contrainte de l'alliage 600 polycristallin et monocristallin em milieu primaire: role de l'hydrogene. Institut National Polytechnique de Grenoble, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint Etienne, França . Tese de doutorado, 1999.
- 5 SMIALOWSKA, Z. S., REBAK, R. B. Stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature aqueous solutions: influencing factors, mechanisms and models. Control of corrosion on the secondary side of steam generators, Eds R. W. Staehle, J. Gorman and R. McIlree, NACE International, Houston, TX (1996).

- 6 ABE, F., ARAKI, H., YOSHIDA, H., OKADA, M., WATANABE, R. The effect of grain size on the corrosion behavior of inconel 600 in high temperature steam. *Corrosion Science*, Vol. 21, nº 12, pags. 819-842, 1981.
- 7 SHOJI, T., RAJA, K. S., LI, G. F. LEE, Y. J. Critical parameters of environmentally assisted cracking in nuclear systems. *Corrosion*, 2000.
- 8 RIOS, R., MAGNIN, T., NOEL, D., BOUVIER, O. Critical analysis of alloy 600 stress corrosion cracking mechanisms in primary water. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26 A, 1995.
- 9 REBAK, R. B.; SKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in High Temperature Water. *Corrosion Science*, v. 38, nº 6, p. 971-988. 1996.
- 10 SCOTT, P. M., LE CALVAR, M. Some possible mechanisms of intergranular stress corrosion cracking of alloy 600 in PWR primary water. *Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, TMS, p. 657, (1993).
- 11 BOURSIER, J. M., BOURSIER, O., GRAS, J. M., NOEL, D., RIOS, R., VAILLANT, F. SCC of alloy 600 in high temperature water: a study of mechanisms. *Corrosion-Deformation-Interactions*, (Eds. T. Magnin and J. M. Gras), Fontainebleau, 1992.
- 12 BANDY, R., VAN ROOYEN, D. Stress corrosion cracking of inconel 600 in high temperature water – an update. *Corrosion*, Vol. 40, nº 8, 1984.
- 13 CHAWLA, S., GUOTA, R. K. *Materials selection for corrosion control*. ASM International. 1996.
- 14 PINTO, L. C. M. *Quantykov – Um analisador microestrutural para um ambiente Windows<sup>TM</sup>*. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP/IPEN. 1996.
- 15 ASTM G 30. *Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress Corrosion Test Specimens*. 1997.

# ASSESSMENT OF CRACK INITIATION BY STRESS CORROSION CRACK (SCC) OF ALLOY 600 IN NUCLEAR REACTORS ENVIRONMENTAL<sup>1</sup>

*Nelson do Nascimento Atanzio Filho<sup>2</sup>  
Tânus Rodrigues Mansur<sup>3</sup>  
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman<sup>4</sup>*

## **Abstract**

Alloy 600 is used in pressurized water reactors (PWRs) as steam generators tubing and reactor vessel internals components, such as control rod drives mechanism nozzles. It is susceptible to intergranular stress corrosion cracking in high temperature water. Laboratory tests have shown that stress corrosion cracking involved first an initiation period, then a slow propagation stage and finally a rapid propagation stage leading to failure. This paper presents the testing system developed by CDTN/CNEN that will be used for the environmentally assisted cracking testing. The facility allows high temperature autoclave corrosion mechanical testing in well-defined PWR water chemistry. The facility consists of autoclave and refreshing water loop enabling testing at temperatures up to 330oC. A briefly review of the multiple variables affecting stress corrosion cracking (SCC) of Alloy 600 in high temperature (deaerated) aqueous solution is given. It also shows the results of the chemical, mechanical, and microstructural characterization on alloy 600 MA.

**Key-words:** Crack initiation; Stress corrosion crack; Inconel 600.

---

<sup>1</sup> Technical contribution for the 60th Annual Congress of ABM. 25<sup>th</sup> to 28<sup>th</sup> of July/2005. Minas Centro - Conventions and Fair Center. Belo Horizonte.

<sup>2</sup> Metallurgical Engineer – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN

<sup>3</sup> Dr., Research – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN

<sup>4</sup> Dra., Research – Center of Development of the Nuclear Technology/CNEN