

# CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDOS FORMADOS NO METAL DE SOLDA DE LIGA DE NÍQUEL 182 EM AMBIENTE DE REATOR NUCLEAR<sup>1</sup>

Adriana Silva de Albuquerque<sup>2</sup>

Luciana Lourenço Iglésias Lima<sup>3</sup>

Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman<sup>2</sup>

## Resumo

Nas usinas nucleares, as soldas dissimilares são utilizadas para conectar tubulações de aço inoxidável com componentes de aço de baixa liga. Os materiais de adição utilizados neste tipo de solda são as ligas de níquel 82 e 182. Embora originalmente selecionadas por sua resistência à corrosão, elas apresentaram suscetibilidade à corrosão sob tensão (CST) em usinas nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*). Uma das alternativas de mitigação da degradação por CST destas ligas é a modificação da composição química do meio, variando-se o conteúdo de hidrogênio dissolvido. Este trabalho teve como objetivo a caracterização estrutural do filme de óxido formado na superfície da liga 182 em um meio aquoso similar ao de operação do circuito primário de um reator do tipo PWR com diferentes concentrações de hidrogênio dissolvido. A camada superficial formada foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de energia dispersiva de raios-X e por difração de raios-X. Os resultados indicaram a presença de diferentes fases e estruturas em função da concentração de hidrogênio dissolvido. Este estudo mostrou que as propriedades estruturais da liga 182 são fortemente afetadas pela presença de altas concentrações de H<sub>2</sub> dissolvido.

**Palavras-chave:** Ligas de Ni-Fe-Cr; Corrosão; Difração de raios-X; Reator PWR.

## CHARACTERIZATION OF OXIDE FILMS FORMED ON 182 NI-BASED ALLOY IN NUCLEAR REACTOR ENVIRONMENT

### Abstract

In nuclear power plants, the dissimilar metal weld is used to join stainless steel to low-alloy steel components. For this use, the most common weld metals are Ni alloys 82 and 182. Although originally selected for their high corrosion resistance, these Ni alloys exhibited susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) in the nuclear pressurized water reactor (PWR). One action to mitigate the SCC has been undertaken using changes in the chemical environment, varying dissolved hydrogen concentration. The aim of this work was the structural characterization of the oxide film formed on 182 Ni-based alloy surface exposed to the different contents of dissolved hydrogen in PWR primary water. The formed layers were analyzed by scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry and by X-ray diffraction. The results indicated the presence of different phases and structures for samples exposed at various chemical environments. This study showed that the structural properties of the alloy 182 are strongly affected by the high concentrations of dissolved hydrogen.

**Key words:** Ni-Fe-Cr alloy; Corrosion; X-ray diffraction; PWR reactor.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira química. Dra. Tecnologista. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Serviço de Integridade Estrutural / Laboratório de Corrosão, Belo Horizonte, MG, Brasil

<sup>3</sup> Engenheira mecânica. Dra. Engenheira. Vallourec & Mannesmann Tubes (V&M do Brasil), Belo Horizonte, MG, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

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. Em usinas nucleares do tipo PWR (nuclear pressurized water reactor), fabricadas nas décadas de 1970-1980, observa-se o emprego destas ligas em componentes tais como no feixe tubular dos geradores de vapor, nas soldas das penetrações das barras de controle no vaso de pressão do reator (VPR), nas soldas das penetrações da instrumentação no VPR, nas soldas dos bocais do pressurizador e dos geradores de vapor, dentre outros.<sup>(1)</sup>

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 iniciar/propagar com a continuidade da 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 sobrecamada 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.<sup>(2,3)</sup>

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 susceptibilidade 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 pode influenciar na susceptibilidade à CST. Durante a operação de uma usina PWR, a concentração de H<sub>2</sub> dissolvido normalmente se encontra na faixa de 25 cm<sup>3</sup>/kg a 50 cm<sup>3</sup>/kg de H<sub>2</sub>O. 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.<sup>(3,4)</sup>

Este trabalho apresenta a caracterização estrutural do filme de óxido formado na superfície do metal de solda da liga de níquel 182 em um meio similar ao de operação do circuito primário de um reator do tipo PWR contendo 10, 25 e 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/kg H<sub>2</sub>O de hidrogênio dissolvido.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção da Junta Soldada

Para a realização da solda utilizaram-se os materiais aço baixa liga do tipo ASTM A508 classe 3 e aço inoxidável austenítico AISI 316L como metais base, e como metais de adição as ligas de níquel 182 e 82.

A soldagem do aço ASTM A508 classe 3 ao aço inoxidável AISI 316 foi realizada manualmente, de acordo com procedimento utilizado em usinas nucleares do tipo PWR. Na chapa de aço carbono ASTM A508 classe 3, pré-aquecida a 150°C, foi aplicada uma camada de “amanteigamento” (*buttering*) com espessura entre 5 mm e 8 mm utilizando a liga de níquel 82 como metal de adição e o processo de soldagem a arco manual com proteção gasosa GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*). A união da chapa de aço ASTM A-508 “amanteigada” à chapa de aço AISI 316L foi realizada utilizando o processo GTAW com vareta da liga de níquel 82 para o passe de raiz e o preenchimento do chanfro restante utilizando a liga de níquel 182 como metal de adição e o processo de soldagem a arco manual com eletrodo revestido SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*).

Após a operação de soldagem, a peça foi cortada para retirada de amostras da liga de níquel 182 (Figura 1). Para caracterização estrutural do filme de óxido, as amostras foram lixadas, utilizando-se lixas de 80, 160, 320, 600, 1200 e 2.000 mesh, polidas mecanicamente até 1 µm e desengraxadas com acetona. A composição química da liga 182 é apresentada na Tabela 1.



**Figura 1.** Representação esquemática da região onde foram retiradas amostras para caracterização estrutural do filme de óxido.

**Tabela 1.** Composição química da liga 182 (% em peso)

| Ni     | Cr    | Fe    | Mn   | C     | Si   | P    | S     | Nb   | Ti   | Cu   |
|--------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|
| 64,392 | 14,10 | 12,70 | 5,68 | 0,042 | 0,45 | 0,03 | 0,006 | 1,70 | 0,86 | 0,04 |

### 2.2 Preparação do Meio

Uma solução similar à solução de operação do circuito primário do reator PWR foi preparada utilizando-se água deionizada contendo 1.000 ppm a 1.200 ppm de boro, 2,0 ppm a 2,5 ppm de lítio e menos de 5 ppb de oxigênio dissolvido. Para a redução da concentração de oxigênio dissolvido foi feito borbulhamento de gás nitrogênio no meio aquoso. As concentrações químicas do boro e do lítio foram determinadas

empregando-se as técnicas de titulação ácido-base e absorção atômica, respectivamente. O pH do meio foi mantido entre 6,4 – 7,4 e a condutividade entre 24  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

A obtenção do meio com teores de hidrogênio dissolvido de 10, 25 e 50  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg} \text{H}_2\text{O}$  foi feita através da injeção de gás hidrogênio com pureza de 99%. Os teores de oxigênio e hidrogênio dissolvidos foram monitorados por meio do analisador Orbisphere 510.

### 2.3 Crescimento da Camada de Óxidos

Para a obtenção dos filmes de óxidos na superfície da liga 182, as amostras polidas e desengraxadas foram expostas em uma solução aquosa similar a do circuito primário de um reator PWR (descrito no item 2.2) em uma autoclave estática, contendo diferentes concentrações de  $\text{H}_2$  dissolvido, à temperatura de 325°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  $\text{cm}^3 \text{H}_2$  (CNTP)/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ). As concentrações de hidrogênio dissolvido são nomeadas neste trabalho como 10ccH<sub>2</sub>, 25ccH<sub>2</sub> e 50ccH<sub>2</sub>.

### 2.4 Caracterização da Camada de Óxidos

A morfologia das camadas formadas na superfície das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV – Quanta 200-FEG/FEI), do Centro de Microscopia da UFMG. Para a determinação dos elementos presentes foi utilizada a técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), integrada ao MEV. A técnica de difração de raios-X foi empregada para determinação das fases presentes na superfície das amostras. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento RIGAKU (radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $2\theta$ ) com incidência normal (DRX) e rasante, em ângulo de 1 grau, (GIXRD- *grazing incidence X-ray diffraction*). A difração de raios-X em incidência rasante é uma técnica que utiliza um pequeno ângulo de incidência do feixe de raios-X em relação à superfície da amostra. Dessa forma, a profundidade de penetração dos raios-X na amostra é pequena, tornando a difração bastante sensível à superfície, e permitindo ao feixe difratar nos planos perpendiculares à superfície do cristal. Comparada com outras geometrias de difração de raios-X ela é muito adequada ao estudo de caracterização de filmes formados nas superfícies.<sup>(5)</sup>

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 são mostradas as micrografias obtidas por MEV da superfície da liga 182 antes (a) e após 14 dias em contato com a solução PWR contendo 10  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg} \text{H}_2\text{O}$  (b), 25  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg} \text{H}_2\text{O}$  (c) e 50  $\text{cm}^3 \text{H}_2/\text{kg} \text{H}_2\text{O}$  (d). Observa-se que a microestrutura da liga 182 (Figura 2a) é tipicamente dendrítica com a presença de 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.

Na Figura 2b, observa-se a formação de estruturas em forma de agulhas na superfície da amostra que ficou em contato com o meio contendo 10ccH<sub>2</sub>. De acordo com o diagrama de equilíbrio eletroquímico EH x pH do níquel a 300°C<sup>(6)</sup> esta concentração de hidrogênio está bem próxima da transição Ni/NiO, sugerindo que

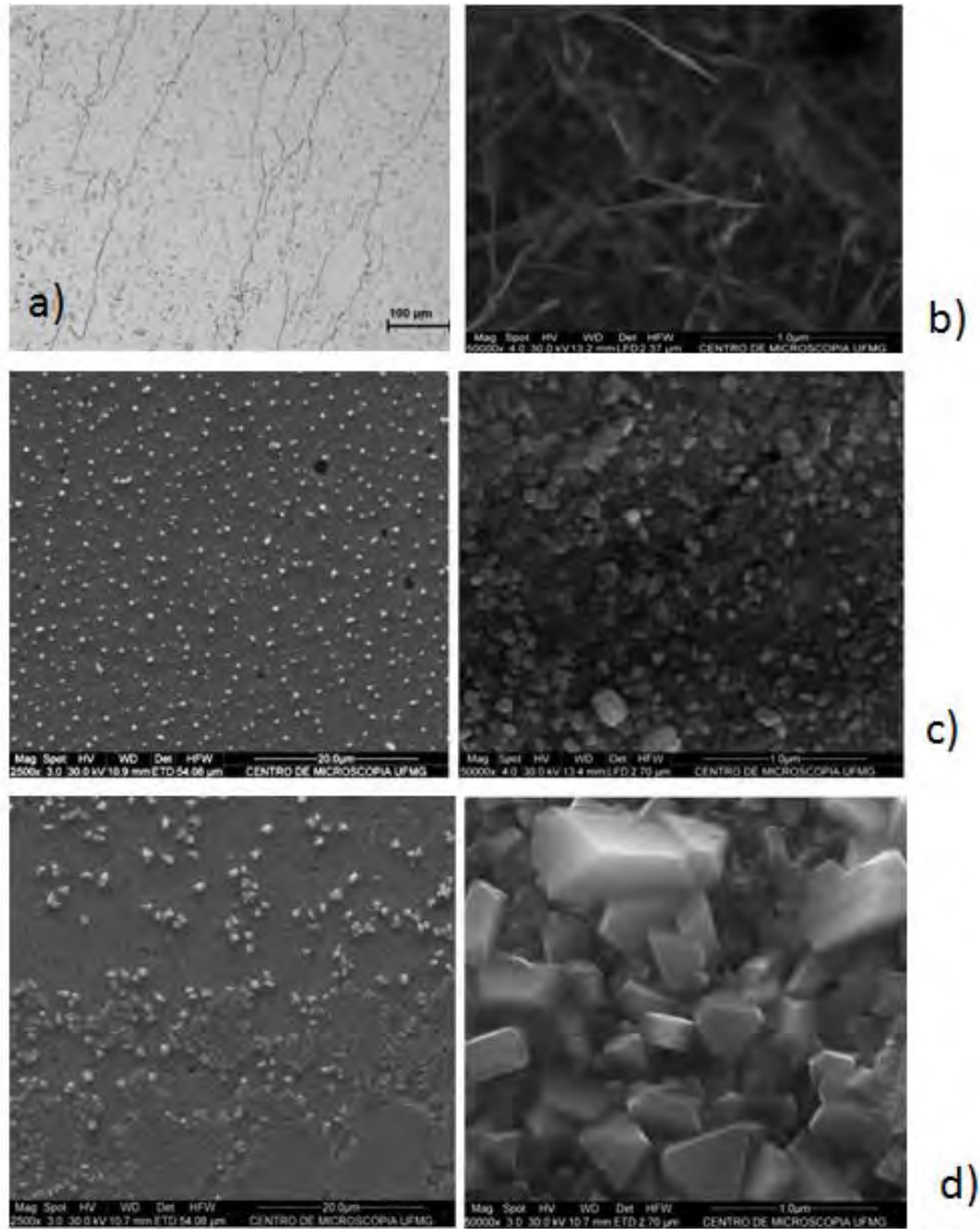
devido à instabilidade da camada de óxido não foi possível a formação de óxidos na forma de cristais. Terachi et al.<sup>(7)</sup> observaram uma estrutura semelhante na camada superficial da liga de Ni 600 quando exposta em solução PWR à 320°C, em concentração de 11 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O. Segundo os autores, este conteúdo de hidrogênio dissolvido corresponde à transição de fases NiO/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, indicando a mesma tendência obtida neste estudo.

Nas micrografias das amostras expostas ao meio PWR contendo 25ccH<sub>2</sub> e 50ccH<sub>2</sub> (Figuras 2c e 2d), observa-se que as camadas formadas são constituídas de cristais bem definidos. O tamanho dos cristais foi estimado a partir das imagens por MEV empregando-se o software Quantikov.<sup>(8)</sup> No meio contendo 25ccH<sub>2</sub> ocorreu uma maior variação no tamanho dos cristais de óxido, nas faixas de 550 nm – 800 nm e 100 nm – 120 nm. A 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O observou-se uma estrutura mais homogênea, com cristais distribuídos uniformemente sobre a superfície da amostra e uma variação de tamanho de 250 nm – 550 nm e 30 nm – 80 nm. De acordo com Ziemniak<sup>(9)</sup> o maior teor de hidrogênio no circuito primário de um reator tipo PWR causa uma diminuição no tamanho das partículas tornando a camada de óxido mais compacta e homogênea.

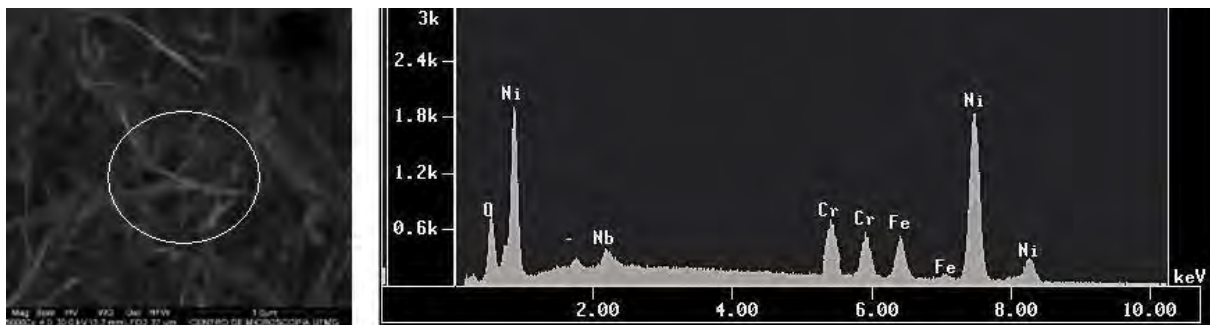
As análises químicas por EDS realizadas nos cristais presentes nas amostras expostas ao meio PWR com 10ccH<sub>2</sub>, 25ccH<sub>2</sub> e 50ccH<sub>2</sub> são apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5, respectivamente. Nas estruturas em forma de agulhas obtidas na concentração de 10ccH<sub>2</sub> (Figura 2b) observa-se a presença dos elementos oxigênio, níquel e pequenas concentrações de ferro e cromo.

Para as amostras cujas camadas de óxido foram obtidas em meio PWR com concentrações 25ccH<sub>2</sub> e 50ccH<sub>2</sub>, observa-se que os cristais maiores (região 1 das Figuras 4 e 5) possuem elevado teor de ferro, sugerindo a presença de óxidos de ferro. Na região 2 das Figuras 4 e 5 observa-se a presença de níquel, cromo, ferro e oxigênio em maiores proporções, além de Si, Mn, Nb, Mg. Estes são elementos presentes na liga 182, o que pode indicar, além da formação de óxidos, a presença da liga não oxidada. Este resultado pode ser devido ao alcance da técnica de análise química por EDS, que penetra em camadas mais profundas do material, ou também pode indicar que não houve formação de um filme de óxido espesso e contínuo sobre a superfície do material e parte da liga ficou exposta, tal como citado no trabalho de Liu et al.<sup>(10)</sup> para ligas 182 em meio similar ao de reator PWR, com concentração de 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O.





**Figura 2.** Microscopias das amostras de 182 (a) antes do contato com a solução PWR; e após o contato com solução PWR contendo (b) 10 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>O, (c) 25 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>O e (d) 50 cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/kgH<sub>2</sub>O.



**Figura 3.** Microanálise feita por EDS da camada superficial obtida na amostra em 10ccH<sub>2</sub>.

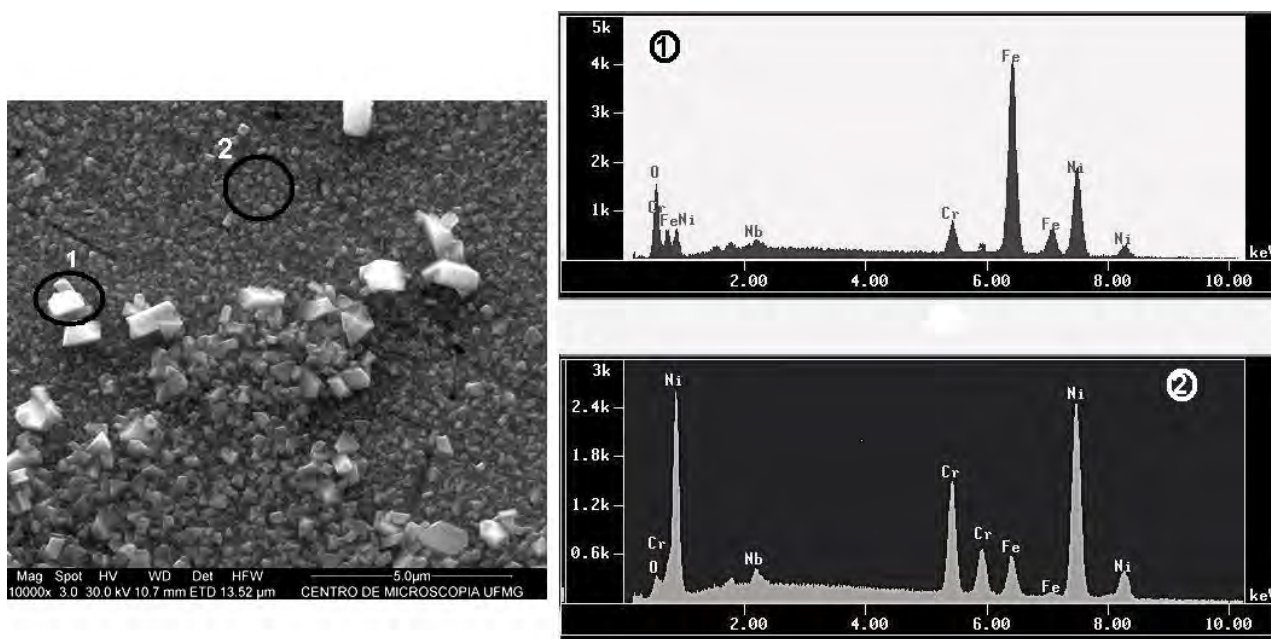


Figura 4. Microanálise feita por EDS da camada superficial obtida na amostra em 25ccH2.

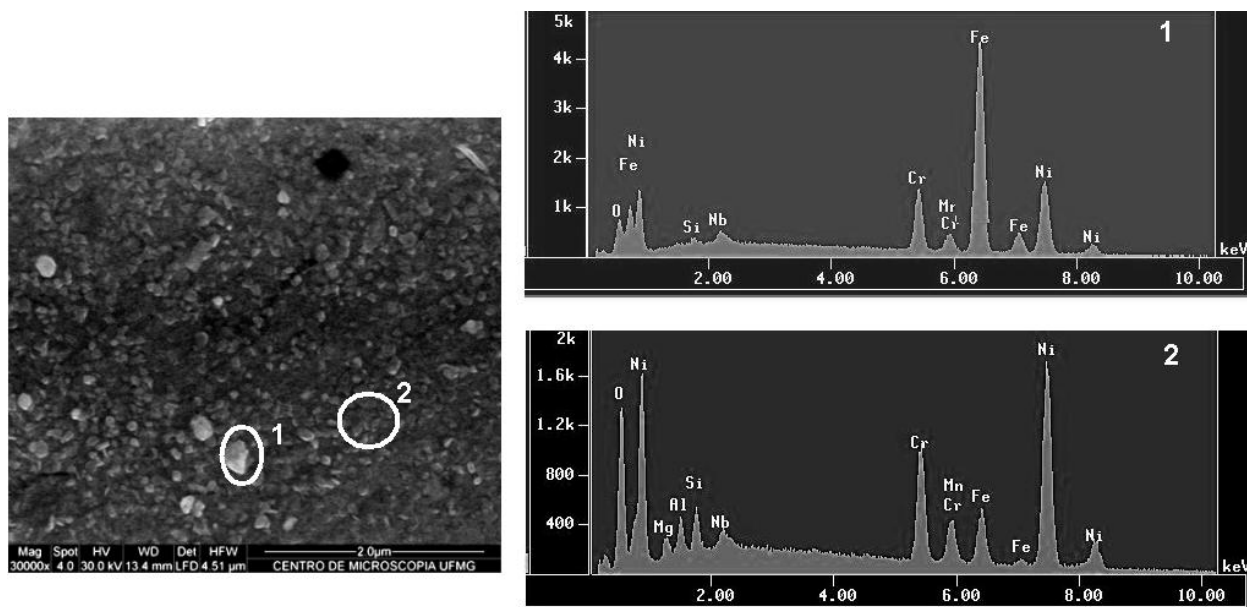
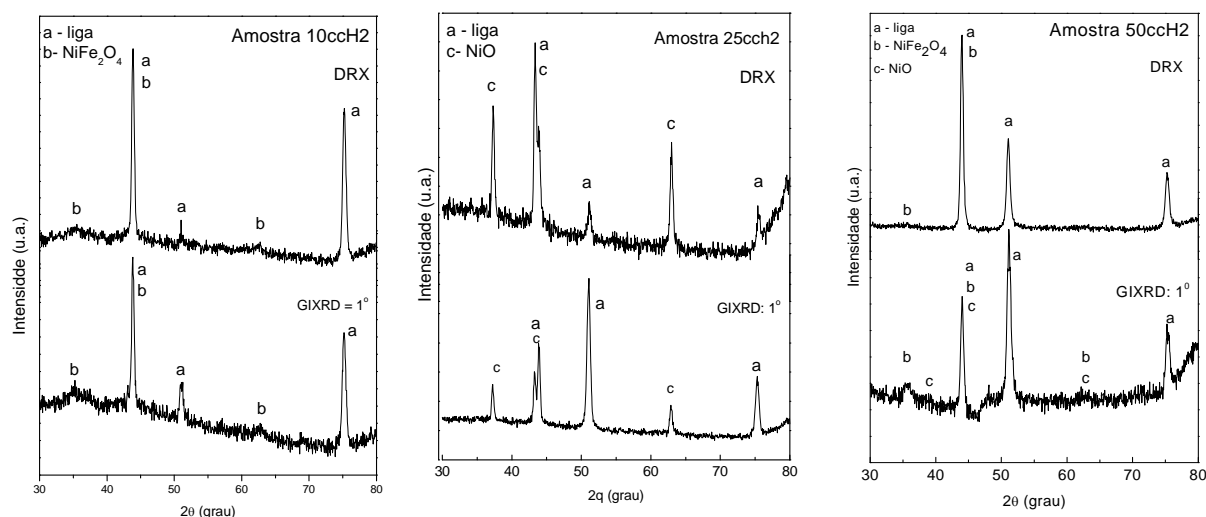


Figura 5. Microanálise feita por EDS da camada superficial obtida na amostra em 50ccH2.

Os difratogramas de raios-X com incidência normal (DRX) e ângulo rasante de  $1^\circ$  (GIXRD) para as amostras expostas ao meio PWR contendo 10ccH2, 25ccH2 e 50ccH2 são mostrados na Figura 6. Para as três condições estudadas, observa-se a presença dos picos em  $2\theta$  igual a  $43,9^\circ$ ,  $51,2^\circ$  e  $75,2^\circ$ , referentes à liga de Ni-Fe-Cr. Para a amostra exposta ao meio contendo 10 ccH2, pode-se observar pelos difratogramas a presença da fase espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , mais evidenciada na medida a baixo ângulo (Figura 6). Os picos referentes ao espinélio,  $35,7^\circ$  e  $63,0^\circ$ , são alargados, indicando partículas de tamanho médio muito pequeno. Os demais picos desta fase são coincidentes aos da liga. Os picos principais do óxido de Ni em  $37,3^\circ$  e  $43,3^\circ$  podem estar superpostos aos do espinélio. Nos difratogramas da amostra em 25ccH2 observa-se presença dos picos principais do óxido de Ni (NiO), em  $37,3^\circ$ ,  $43,4^\circ$  e  $62,9^\circ$ , evidentes e bem definidos, sugerindo a formação de partículas

maiores. O difratograma DRX da amostra em 50ccH<sub>2</sub> é típico da liga de Ni-Fe-Cr e, na medida realizada a baixo ângulo, observam-se picos alargados das fases NiO e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os resultados de difração de raios-X, confirmam aqueles obtidos por MEV e EDS, como a formação de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiO na superfície das amostras. A presença de picos referentes à liga de Ni-Fe-Cr, tanto em medidas em incidência normal quanto em ângulo rasante, indicam que a camada superficial não está totalmente coberta com óxidos. Este resultado pode ser devido ao período de exposição ao meio, insuficiente para a formação de uma camada espessa e compacta de óxidos.



**Figura 6.** Difratogramas de raios-X, incidência normal (DRX) e 1° (GIXRD) das amostras em concentrações 10ccH<sub>2</sub>, 25ccH<sub>2</sub> e 50ccH<sub>2</sub>.

## 4 CONCLUSÕES

Os filmes formados nas superfícies das amostras do metal de solda de liga de níquel 182, após ficarem 14 dias em contato com a solução similar à do circuito primário de um reator PWR (325°C e 12,5 MPa) contendo 10, 25 e 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O, foram caracterizados por MEV, EDS e DRX. Foi possível observar diferenças na morfologia e na composição dos filmes de óxidos formados nas concentrações de hidrogênio dissolvido estudadas. Verificou-se a presença de óxidos em forma de agulhas na superfície na condição de 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O e a formação de cristais bem definidos nas condições de 25 e 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (CNTP)/kg H<sub>2</sub>O. Estes cristais são compostos por óxidos caracterizados como espinélio (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e óxido de Ni (NiO). Observou-se, também, que não ocorreu a formação de uma camada superficial totalmente coberta com óxidos. Este resultado pode ser devido ao período de exposição ao meio, insuficiente para a formação de uma camada espessa e compacta.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho, e aos técnicos Antônio Edicleto Gomes Soares e Éden Cristiano Costa pelo apoio na realização do trabalho.



## REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 LIMA, L. I. L. 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 de doutorado*. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. 2011.
- 3 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.
- 4 ANDRESEN, L.P. et al. 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.
- 5 DOSCH, H. Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces - Evanescent X-Ray and Neutron Scattering, Springer tracts in modern physics, v. 126 - Berlin, Alemanha, Springer-Verlag, 1992.
- 6 ANDRESEN, P.L.; HICKILNG, 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.
- 7 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, p.509-516, 2003.
- 8 PINTO, L.C. *Quantikov – Um analisador microestrutural para o ambiente Windows<sup>TM</sup>*. IPEN, Universidade de São Paulo, 1996.
- 9 S. ZEMNIAK, M. HANSON. Corrosion Behavior of NiCrFe Alloy 600 in High Temperature Hydrogenated Water. *Corrosion Science*, V. 48, p. 498-521, 2006.
- 10 LIU, J.-H. et al. Characterizatio of oxide films formed on alloy 182 in simulated PWR primary water, *Journal of Nuclear Materiasl*, v. 393, p. 242-248, 2009.