

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA 800GN EM AMBIENTE SIMILAR À DO CIRCUITO SECUNDÁRIO DE REATOR NUCLEAR À ÁGUA PRESSURIZADA¹

Fábio Abud Mansur²
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman³
Marco Antônio Dutra Quinan⁴
Pedro Henrique Barbosa de Oliveira Nogueira⁵

Resumo

Numa central nuclear do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor*) o calor resultante dos processos de fissão que ocorrem no núcleo do reator é retirado pela água que o envolve. Esta água é conduzida por tubulações até um dispositivo de troca térmica denominado gerador de vapor, que é fundamentalmente um trocador de calor, composto por feixes tubulares suportados por placas e contidos no interior de um vaso. A liga 800GN (grau nuclear) é utilizada nas tubulações dos geradores de vapor de centrais nucleares devido à sua elevada resistência à corrosão, devido à característica protetora do filme de óxido formado em sua superfície por meio do contato com a água pressurizada em elevada temperatura. A corrosão tem sido a principal causa de falhas nos geradores de vapor de usinas nucleares em todo mundo. A química da água de refrigeração exerce um papel importante na manutenção da integridade dos filmes protetores. Neste trabalho foi investigado o efeito da presença de íons cloreto e sulfato no comportamento à corrosão de tubo de liga 800GN à 250°C, através de técnicas eletroquímicas. Os resultados mostraram que o ataque localizado na liga 800GN está relacionado com a concentração de íons cloreto e sulfato presentes no meio.

Palavras-chave: Corrosão; Liga 800; Cloreto; Sulfato.

CORROSION EVALUATION OF ALLOY 800GN IN AN ENVIRONMENT SIMILAR TO THE SECONDARY CIRCUIT OF NUCLEAR PRESSURIZED WATER REACTOR

Abstract

In a nuclear power plant of type PWR (*Pressurized Water Reactor*) the resulting heat of fission processes occurring in the reactor core is removed by the water that surrounds it. This water is conducted by pipes to a heat exchanging system called steam generator, which is essentially a heat exchanger, composed of tubular bundles supported by plates and contained within a vessel. The alloy 800NG (nuclear grade) is used in steam generators tubing of nuclear power plants due to its high corrosion resistance, due to the protective characteristic of the oxide film formed on the surface through contact with the pressurized water at high temperature. Corrosion has been the main cause of failures in the steam generators of nuclear power plants worldwide. The chemistry of the cooling water plays an important role in maintaining the integrity of the protective films. In this work it was investigate the effect of the presence of chloride and sulfate ions at the corrosion behavior of the alloy 800GN tube at 250°C, by electrochemical techniques. The results showed that the localized attack at alloy 800NG is related to the concentration of chloride and sulfate ions present in the environment.

Key words: Corrosion; Alloy 800; Chloride; Sulfate.

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

² Engenheiro Metalurgista, Mestrando. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenheira Química. Dr. Cargo. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro Eletrônico e de Telecomunicações, Dr. Tecnologista. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁵ Estudante de Química tecnológica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As usinas nucleares são centrais de geração de energia elétrica que utilizam a reação nuclear de fissão como fonte de calor para produção de energia. O princípio de funcionamento dessas usinas se baseia no resfriamento do núcleo do reator através 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 movimentada uma turbina que aciona um gerador elétrico. A energia elétrica gerada chega aos consumidores finais através de redes de distribuição.

A corrosão tem sido uma das principais causas de falhas de tubos de geradores de vapor das usinas nucleares do tipo PWR (*Pressurized Water Reactor* – Reator de Água Pressurizada), sendo uma questão muito importante para empresas proprietárias das usinas nucleares, pois afeta a operação e a segurança deste importante componente.

A química da água de refrigeração dos geradores de vapor é uma questão crítica quando se avalia a corrosão e o grau de envelhecimento destes componentes.⁽¹⁾ Durante a operação, o controle da química da água é feito pela manutenção de parâmetros químicos como a quantidade de produtos de corrosão, o nível de impurezas (especialmente íons sulfato e cloreto) e a concentração de agentes oxidantes dentro de limites previamente estabelecidos.

A liga 800GN (Fe-Cr-Ni) é utilizada em tubulações de geradores de vapor de reatores de água pressurizada devido à sua elevada resistência à corrosão. Este comportamento é devido à característica protetora do filme de óxido formado em sua superfície quando em contato com a água pressurizada à elevada temperatura.^(2,3) A liga 800GN é conhecida por sofrer corrosão por pites na presença de íons cloreto sob condições oxidantes do meio aquoso. Os íons cloreto promovem a degradação do filme de óxido protetor formado na superfície do material sendo responsáveis pela iniciação, propagação e aceleração do processo de corrosão por pites nos tubos dos geradores de vapor.⁽⁴⁾

Neste trabalho foi investigado o efeito da presença de íons cloreto (concentrações de 250 a 1.000 ppb) e sulfato (concentração de 250 ppb) no comportamento à corrosão localizada de tubo de liga 800GN à 250°C e pressão de 5 MPa, utilizando as técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização anódica potenciodinâmica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de 16,2mm de diâmetro por 19mm de altura utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram cortadas de um tubo de liga de níquel 800GN, com a seguinte composição nominal: 20% Cr, 30% Ni, 0,07% C, 0,8% Mn, 0,4% Si, 0,3% Ti, 0,3% Al, 0,1% Cu, 0,002% S, 0,013% P, 0,07% Co, bal. Fe. Antes de cada ensaio, as amostras foram lixadas empregando-se lixas de carbetto de silício de #220, #400 e #600. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com água deionizada, limpas com acetona em ultrassom e secadas ao ar.

As soluções empregadas nos ensaios foram preparadas através da adição de NaCl e Na₂SO₄ (reagentes de grau analítico) em água deionizada. Borbulhou-se gás nitrogênio nas soluções para desaeração do meio até que a concentração de oxigênio dissolvido atingisse níveis menores do que 5ppb O₂/KgH₂O.

Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 9,8 à temperatura ambiente, através de borbulhamento de gás amônia.

Quatro diferentes concentrações de íons Cl^- e SO_4^{2-} foram utilizadas:

- sem adição de íons;
- 250ppb Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} ;
- 500ppb Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} ;
- 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} .

Os ensaios eletroquímicos à 250°C foram realizados numa autoclave estática de aço inoxidável de 1,8L e sob pressão de 5 MPa (Figura 1a). A amostra foi isolada por meio de anéis de politetrafluoroetileno (PTFE). O eletrodo de referência utilizado foi zircônia estabilizada com ítrio (YSZ, yttrium stabilized zirconia) preenchido com uma mistura de pó de Ni/NiO e o contra-eletrodo foi uma placa de platina (Figura 1b). Os ensaios foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT12 e o software General Purpose Electrochemical System (GPES).

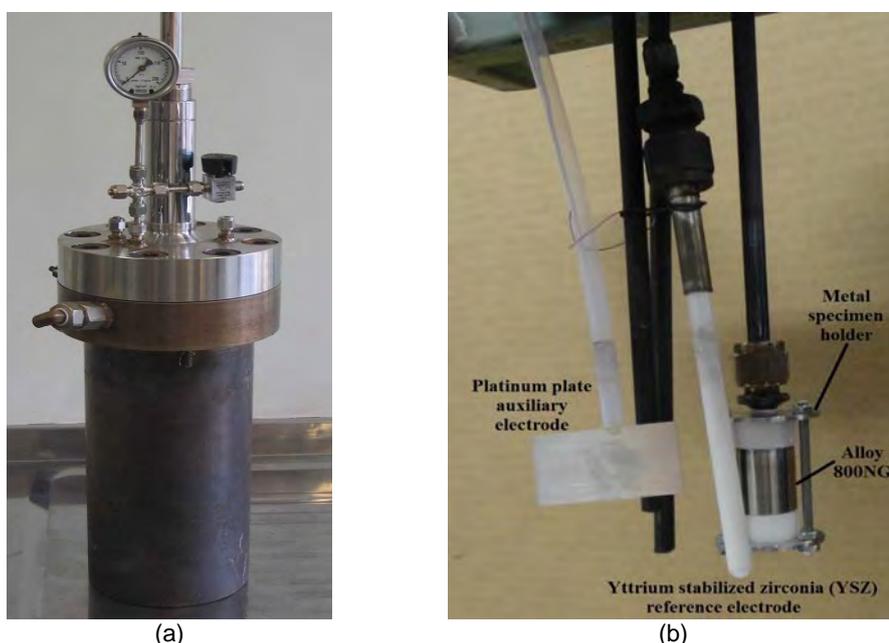


Figura 1. (a) Autoclave para estudos eletroquímicos em alta temperatura; (b) posição dos eletrodos na autoclave.

Para avaliar o comportamento eletroquímico da liga de níquel 800GN empregou-se o ensaio de polarização anódica potenciodinâmica de acordo com a norma ASTM G5-94.⁽⁵⁾ O potencial foi varrido na faixa de -200 mV em relação ao potencial de corrosão até 1,5 V, a uma taxa de 0,167 mV/s.

Alguns parâmetros eletroquímicos característicos, tais como potencial de corrosão, potencial de pite e densidade de corrente de passivação foram utilizados para avaliar o comportamento à corrosão da liga 800GN nas condições estudadas.

3 RESULTADOS

3.1 Potencial de Circuito Aberto

Na Figura 2 são mostradas as curvas de potencial de circuito aberto obtidas para a liga de níquel 800GN em água deionizada e em soluções aquosas desaeradas, contendo diferentes concentrações de íons cloreto e sulfato à 250°C e pH=9,8.

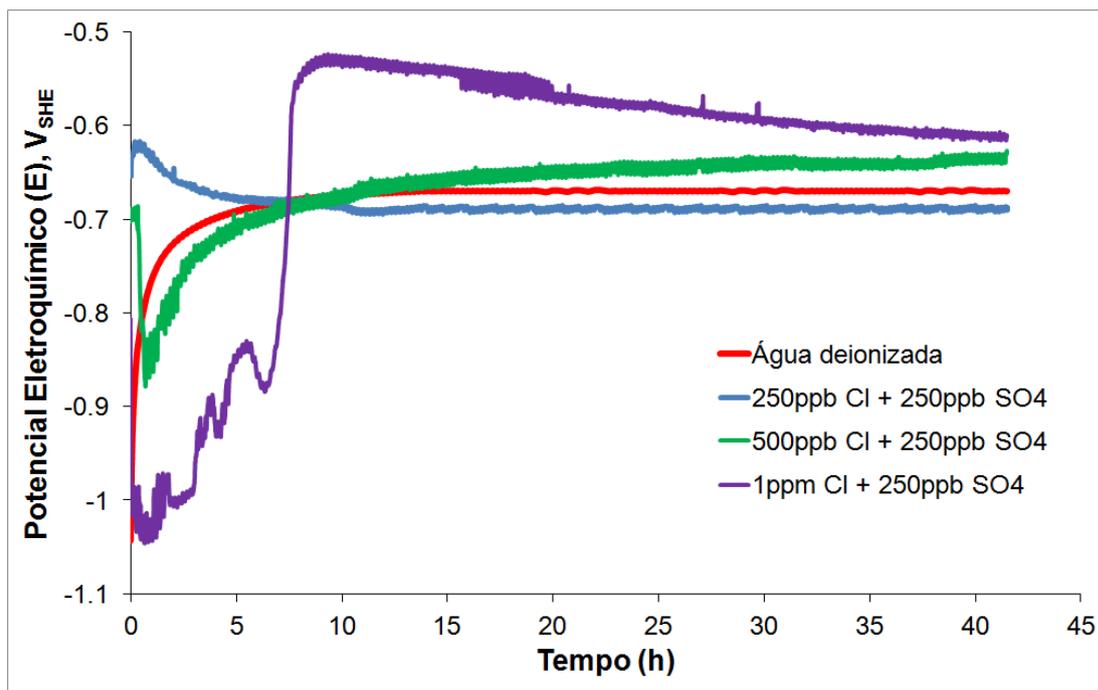


Figura 2. Curvas do potencial de circuito aberto com o tempo para a liga de níquel 800GN em água deionizada e em soluções desaeeradas contendo Cl⁻ e SO₄²⁻ em diferentes concentrações, à temperatura de 250°C e pH = 9,8.

3.2 Polarização Anódica Potenciodinâmica

Na Figura 3 são mostradas as curvas de polarização anódica potenciodinâmica da liga de níquel 800GN em água deionizada e em soluções aquosas desaeeradas, contendo diferentes concentrações de íons cloreto e sulfato à 250°C e pH=9,8.

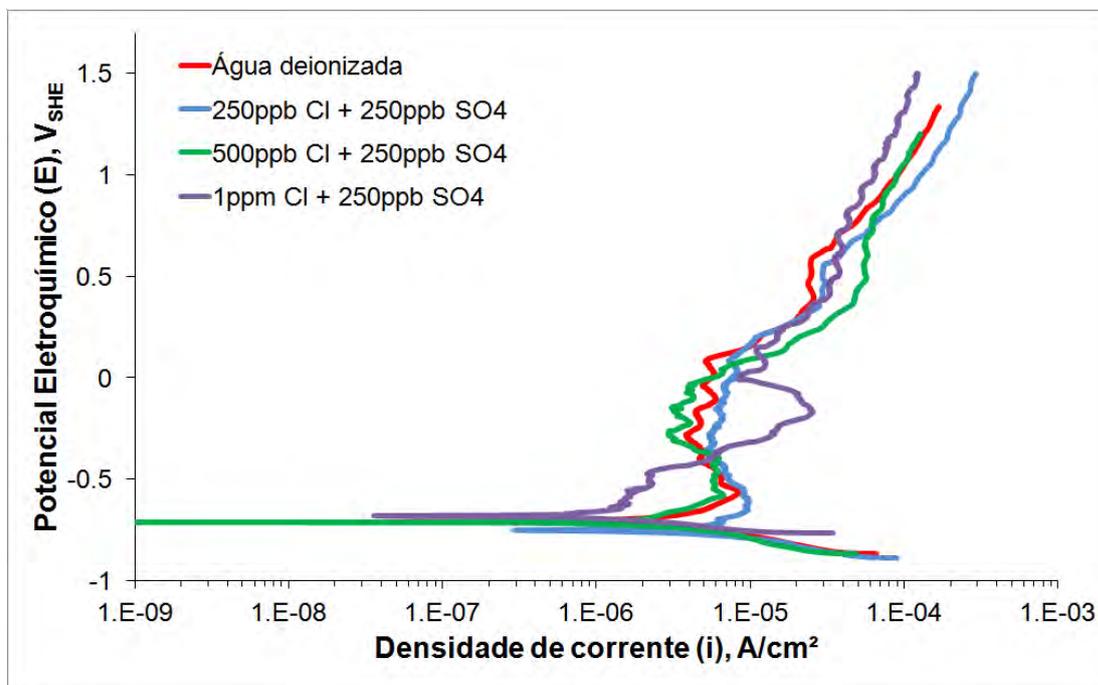


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga de níquel 800GN em água deionizada e em soluções desaeeradas contendo Cl⁻ e SO₄²⁻ em diferentes concentrações, à temperatura de 250°C e pH=9,8.

A Tabela 1 resume os principais parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização anódica potenciodinâmica da liga 800GN em água deionizada e em soluções desaeradas contendo Cl^- e SO_4^{2-} em diferentes concentrações, à temperatura de 250°C e pH=9,8.

Tabela 1. Parâmetros obtidos das curvas de polarização anódica potenciodinâmicas da liga 800GN nas diferentes condições estudadas (T = 250°C e pH = 9,8)

Condição estudada	Razão $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$	E_{CORR} (mV _{SHE})	Potencial de passivação (mV _{SHE})	Densidade de Corrente de passivação ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Água deionizada	-	-680	-582	4,0
250 ppb Cl^- + 250 ppb SO_4^{2-}	1	-748	-634	5,5
500 ppb Cl^- + 250 ppb SO_4^{2-}	2	-712	-591	3,4
1ppm Cl^- + 250 ppb SO_4^{2-}	4	-680	-194	9,6

Na Figura 4 é mostrada a fotomicrografia da liga 800GN obtida após a realização do ensaio de polarização anódica potenciodinâmica em solução desaerada contendo 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} , à 250°C e pH=9,8.

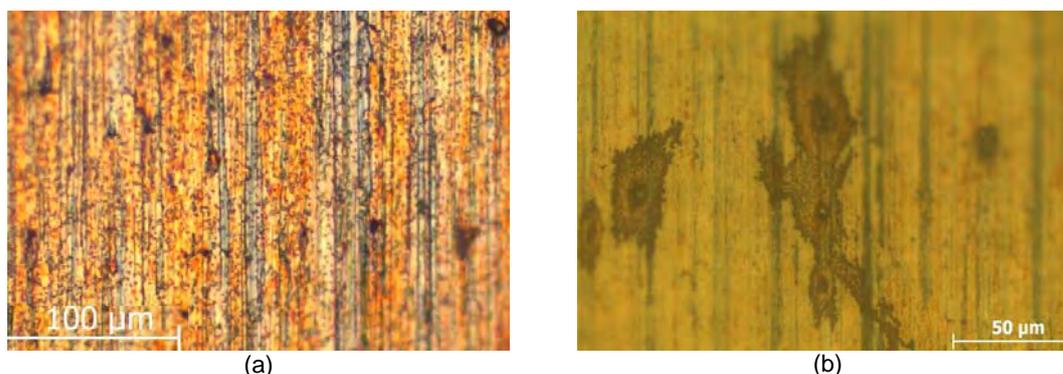


Figura 4. Fotomicrografia da liga 800GN após o ensaio de polarização anódica em solução contendo 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} à 250°C e pH=9,8. (a) Visão geral e (b) detalhe da corrosão localizada.

A morfologia do ataque localizado observado na liga 800GN após o ensaio de polarização anódica em solução contendo 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} à 250°C também foi examinada por microscopia eletrônica de varredura. Pites com produtos de corrosão foram observados conforme mostrado na figura 5.

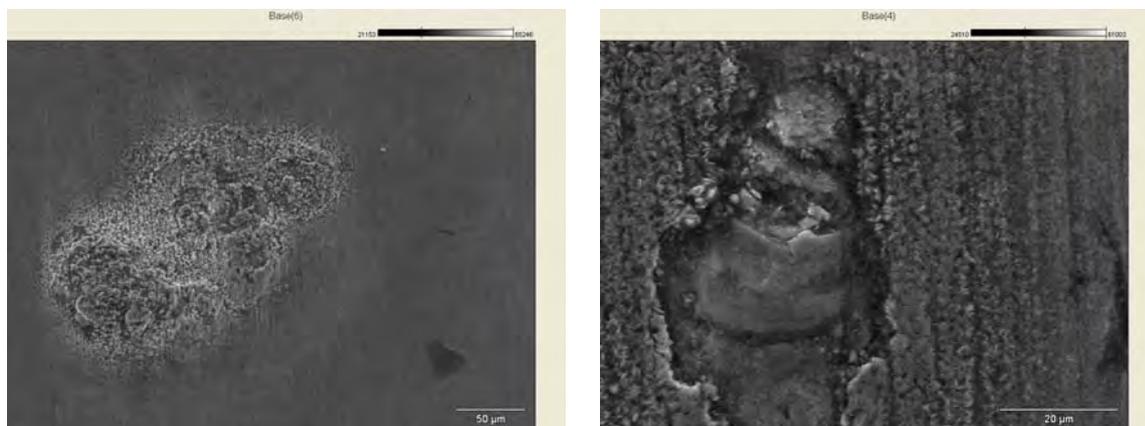


Figura 5. Morfologia do ataque localizado observado na liga 800GN após o ensaio de polarização anódica em solução contendo 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} à 250°C.

4 DISCUSSÃO

Neste trabalho observou-se a dissolução do óxido existente na superfície da liga durante o estágio inicial do ensaio. Após este estágio, o crescimento de um novo filme é iniciado. O aumento do potencial de circuito aberto está relacionado com o crescimento do filme óxido na superfície metálica, aumentando a sua resistência à corrosão. As curvas de potencial de circuito aberto mostraram que tempo aproximado de 48 horas foi suficiente para que a camada de óxido em torno da amostra se formasse, o que é indicado pela estabilização do potencial antes do tempo admitido.

Em soluções com concentrações de íons de 250ppb Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} e 500ppb Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} à 250°C, a liga 800GN exibiu um pico anódico associado a uma transição ativa-passiva fraca. Observou-se também que a estabilidade do filme passivo e o comprimento da região passiva diminuíram significativamente quando a concentração da solução foi 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} . Nesta condição, a região passiva foi curta e instável, indicando menor estabilidade do filme em relação às outras soluções, devido à maior concentração de íons cloreto.

Maior densidade de corrente de passivação foi observada na solução de concentração de 1ppm Cl^- + 250 ppb SO_4^{2-} , cujo valor foi $9,6\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mostrando que nesta condição estudada a intensidade da corrosão foi maior. Esse fato é explicado pelo maior teor de cloreto presente na solução, responsável pela degradação do filme óxido formado na superfície do material.

Não foi observada corrosão localizada nas amostras testadas em água deionizada e em soluções com concentrações de íons menores ou igual a 500ppb Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} . Pites com produtos de corrosão foram observados na solução de concentração 1ppm Cl^- + 250ppb SO_4^{2-} à 250°C, conforme análises por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado, através de métodos eletroquímicos, o efeito dos íons cloreto e sulfato no comportamento anódico da liga de níquel 800GN à temperatura de 250°C e pH de 9,8, em meio similar ao do circuito secundário de uma usina nuclear PWR com a presença de impurezas (íons cloreto e sulfato).

Observou-se que o material exibiu um comportamento ativo-passivo em todas as condições estudadas, com a formação de um filme passivo estável quando concentrações iguais ou inferiores a 500 ppb de cloreto foram adicionadas ao meio. Verificou-se também que nenhum tipo de ataque localizado ocorreu nestas condições.

A morfologia do ataque localizado na liga 800GN dependeu da concentração de íons cloreto.

Agradecimentos

O autor agradece a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SCOTT, P., COMBRADE, P. ASM – American Society for Metals - Metals Handbook – In: Corrosion: Environments and Industries, 2006, V.13C. p. 362 - 385.
- 2 R.M. Carranza, M.G. Alvarez. The effect of temperature on the passive film properties and pitting behavior of a Fe-Cr-Ni alloy. *Corrosion Science*, v. 38, n. 6, p 909-925, 1995.
- 3 A.M. Olmedo et al. Corrosion behaviour of Alloy 800 in high temperature aqueous solutions: Electrochemical studies. *Journal of Nuclear Materials*, v. 229, p 102-114, set. 1995.
- 4 JONES, R. H. Stress corrosion cracking. In: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 879-936.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements (ASTM G5-94). In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, U.S.A.: ASTM, Reapproved 2011.