

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Pré-Modelagem de Iniciação por Corrosão Sob Tensão de Liga de Níquel Considerando os Efeitos do Hidrogênio, Lítio e Boro do Meio Aquoso

Omar F. Aly^a, M. Mattar Neto^b, Mônica M. A. M. Schwartzman^c

Abstract

The stress corrosion cracking is a very complex integrity's degradation mode of equipments such as pressure vessels, piping, accessories, and others from nuclear power plants, petrochemical and energy facilities: it depends of a great number of parameters. These ones are: micro-structural (grain boundary microchemistry, thermal treatment, grain size, cold work, and yield strength), mechanical (residual stress, applied stress, strain, and strain rate), environmental (temperature, pH, chemical environment composition, hydrogen partial pressure, electrochemical potential). These parameters define the thermodynamic conditions necessary to the crack's initiation and propagation. Here, one describes a pre-modeling of the crack's initiation, considering the hydrogen, lithium and boron's effect: one departs from slow strain rate tests realized for Primary Water Stress Corrosion Cracking (PWSCC) susceptibility of Alloy (Inconel) 600. These tests were realized at CDTN-Nuclear Technology Development Center in Belo Horizonte-Brazil. There are few models to quantify the hydrogen effects: it has been used the numeric models developed by the Electric Power Research Institute on published recommendations of the MRP-147, and the discussions and models of the MRP-213: it aims to obtain a first modeling approach with these experimental data.

Keywords: Alloy 600, Boron, EPRI-MRP, Hydrogen, Lithium, Modeling, Nickel Superalloys, Light Water Reactors, Stress Corrosion.

Resumo

A corrosão sob tensão é um modo de degradação de vida e integridade de equipamentos e componentes (como vasos de pressão, conexões e tubos) de usinas nucleares, da indústria petroquímica, de geração de energia e outras que tem a característica de ser de complexa previsão, devido ao grande número de variáveis da qual depende: microestruturais (microquímica do contorno de grão, tratamento térmico, tamanho de grão, trabalho a frio e deformação plástica), mecânicas (tensão residual, tensão aplicada, deformação e taxa de deformação), ambientais (temperatura, pH, composição química do meio, pressão parcial de hidrogênio, potencial eletroquímico). Neste artigo se descreve a pré-modelagem da iniciação de trinca, considerando os efeitos do hidrogênio, boro e lítio, sobre dados de Corrosão Sob Tensão em Água do Circuito Primário a Alta Temperatura (CSTAP) da liga (Inconel) 600 a partir de experimentos efetuados no CDTN, nos equipamentos de Ensaio de Taxa de Deformação Lenta. Foram utilizados os modelos numéricos do Electric Power Research Institute, nas recomendações publicadas do MRP-147 e as discussões e modelos do MRP-213, para obter uma primeira abordagem nesses dados experimentais, sob o foco de modelagem.

^aDoutor em Ciências-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^bProfessor Doutor-Pesquisador - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

^cDoutora em Ciências-Pesquisadora - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Palavras- chave: Boro, Corrosão Sob Tensão, EPRI-MRP, Hidrogênio, Liga 600, Lítio, Modelagem, Reatores Nucleares de Água Leve LWR, Superligas de Níquel.

Introdução

A degradação de componentes estruturais de reatores nucleares de água leve (“light water reactors” – LWR), incluídos os de água pressurizada (“pressurized water reactors” ou PWR) e água fervente (“boiler water reactors” – BWR), é um dos principais fatores que podem limitar a segurança, confiabilidade e eficiência das plantas nucleares. A experiência com a operação e manutenção de reatores comerciais mostra a necessidade de melhorar o conhecimento e a previsão das falhas em seus materiais – principalmente as devidas à corrosão e irradiação, bem como o estabelecimento de procedimentos analíticos para a interpretação das informações obtidas nos ensaios que permitem estimar a sua vida útil (1).

A corrosão sob tensão – tanto a iniciação quanto a propagação de trincas, é bastante complexa, pois depende de vários parâmetros conforme mostrado na Eq. (1), e é uma modalidade de fratura assistida pelo ambiente, ao lado de corrosão sob fadiga e fragilização por hidrogênio. Os parâmetros de dependência podem ser classificados em (a) microestruturais, (b) mecânicos e (c) ambientais (2).

$$CST=f(M, TT, gs, TF, K_I, \varepsilon, \dot{\varepsilon}, T, pH, QS, V, p_{H_2}) \quad (1)$$

(a) microestruturais: (1) Microquímica do contorno de grão e segregação M; (2) tratamento térmico TT relacionado com a deposição de carbonetos intragranulares e intergranulares; (3) tamanho de grão gs; (4) trabalho a frio TF e deformação plástica: esses dois últimos fixam o limite de escoamento σ_{ys} ; (b) mecânicos: (5) tensão residual σ_r ; (6) tensão aplicada σ_a – as tensões e a geometria podem ser expressas como o fator de intensidade de tensão: (7) K_I ; (8) deformação ε e (9) taxa de deformação $\dot{\varepsilon}$; (c) ambientais: (10) temperatura T; (11) atividade do $[H]^+$ ou pH; (12) química da solução ou da água QS incluindo inibidores ou poluentes; (13) potencial eletroquímico V; (12) pressão parcial de hidrogênio p_{H_2} .

No entanto, não há muitos modelos para quantificar os efeitos do hidrogênio, embora seu efeito na susceptibilidade à CSTAP seja muito importante e haja diversos mecanismos explicativos de sua ação (1): utilizamos os modelos numéricos empíricos desenvolvidos incluindo os efeitos do boro e do lítio, pelo EPRI no MRP-147 (3) e as discussões e modelos do MRP-213 (4), para uma abordagem em dados obtidos no CDTN (5) sob o foco de modelagem.

Neste trabalho se propõe assim, efetuar uma pré-modelagem de CSTAP das ligas 600 de bocais do mecanismo de acionamento das barras de um reator do tipo PWR.

Influência do Hidrogênio na Corrosão Sob Tensão

O hidrogênio no meio de estudo influencia no comportamento eletroquímico das ligas de níquel nos seguintes aspectos: (a) estabilidade do filme de óxido passivo; (b) comportamento da curva de polarização; (c) potencial de circuito aberto (6).

No caso da liga de níquel 600, o hidrogênio dissolvido no meio influencia a estabilidade da linha de equilíbrio Ni/NiO (no diagrama de Pourbaix, potencial vs. pH em diversas temperaturas- Figura 1), mas essa alteração na sua estabilidade não é completamente

conhecida. De acordo com Hua e Rebak (6), considerando o efeito do hidrogênio dissolvido na curva de polarização, quando a pressão parcial de hidrogênio aumenta as densidades de corrente também aumentam devido à corrente de oxidação do H_2 e seus picos ficam menos distintos. Em compensação, a cinética de repassivação do filme torna-se mais rápida com o aumento do teor de hidrogênio. Quanto ao efeito no circuito de potencial aberto, quando se aumenta o teor de hidrogênio o potencial tende a aumentar. Por outro lado, o teor de hidrogênio no material, carregado nos corpos de prova dos ensaios, também influencia o comportamento da corrosão sob tensão: quanto maior o teor de hidrogênio nesses corpos, maior a redução de área e conseqüentemente menor o tempo de falha, maior a taxa de propagação de trinca e ainda o número de trincas no corpo de prova em questão. Mas esse efeito do hidrogênio só ocorre se houver simultaneamente um estado triaxial de tensões ou uma zona plástica de deformações (por exemplo, no material encruado ou trabalhado a frio). Assim o hidrogênio se aloja e atua nessas regiões tensionadas ou deformadas. Há ainda processos de trinca não somente por corrosão sob tensão, que no caso ocorre em altas temperaturas, mas também por fragilização por hidrogênio normalmente em temperatura ambiente.

Por causa dessa complexa interação de efeitos do hidrogênio provindo do meio, das reações eletroquímicas e que entra no material, há várias teorias que geraram mecanismos distintos explicativos para seu efeito. Vários desses mecanismos, bem como as referências mais importantes são detalhadas em (1).

Por outro lado, há poucos modelos quantitativos baseados nesses mecanismos: os modelos nas recomendações do EPRI (3), (4) são empíricas ou numéricas, mas baseadas em observações experimentais rigorosas e adequadamente filtradas.

As Recomendações do EPRI

O principal objetivo do MRP-147 (3) é a modelagem empírica com correção estatística, dos efeitos do hidrogênio, lítio e boro dissolvidos no meio – parâmetros QS, p_{H_2} e pH da Eq. (1), na iniciação da CSTAP da liga 600, na faixa de temperatura 320 °C a 330 °C. Sendo essa recomendação de 2005, nela se faz uma atualização dos modelos do MRP-68 de 2002. Os ensaios considerados são através de taxa de deformação lenta e constante (SSRT) e também de carga constante em corpos de prova RUB (“reverse U-bend”). Esses dados experimentais são normalizados estatisticamente, ao serem modelados. Do ponto de vista estatístico é utilizada a distribuição de Weibull para representar os desvios da iniciação da CSTAP nos diversos corpos de prova. Os resultados obtidos são em termos de “vida característica normalizada” (dividida em duas faixas, sendo uma delas “breve” para valores inferiores a 1000 horas) em função do pH médio a determinada temperatura, teor de hidrogênio nas CNTP, concentração de hidróxido de lítio e concentração de ácido bórico. Os resultados fornecem uma razoável correlação para efeitos práticos de controle dos teores de $\{H_2, Li, B\}$ na faixa de temperatura considerada, mas como era de se esperar, já que se trata de modelos empíricos com base numérica, não dão maiores informações sobre os mecanismos envolvidos no processo, sobre por que o efeito do lítio é maior do que o do boro, entre outras.

O principal objetivo do MRP-213 (4) é o de demonstrar que as variações na composição química da água de ensaio (água do circuito primário de reator do tipo PWR) relativas ao teor de hidrogênio nela dissolvido, podem reduzir as taxas de propagação de trincas por CSTAP na liga 600. Esse objetivo assim corresponde à necessidade prática de se obter a melhor condição possível de operação de um reator, em que o dano por CSTAP é minimizado. Dentre as

principais características de comportamento da liga 600, são discutidos: a) a susceptibilidade à CSTAP com a variação do potencial de corrosão em relação à linha do Ni/NiO no diagrama de Pourbaix do comportamento da liga em água a alta temperatura (Figura 1); b) o aparecimento de um pico bem definido de taxa de propagação de trinca na liga de níquel 182, em função da variação do potencial de corrosão, associado com a linha bifásica Ni/NiO; c) a partir da discussão de a) e b) são levantadas curvas de taxa de propagação por CSTAP em função da fugacidade de hidrogênio para diversas condições experimentais: essas curvas são em forma de sino, em que a taxa de propagação cresce até determinado valor máximo a determinada fugacidade e depois decresce com o aumento dessa fugacidade; d) discussão da dependência da linha Ni/NiO com a temperatura e teor de hidrogênio dissolvido/fugacidade, com proposição de modelo analítico para o caso da liga 600 em água a alta temperatura; e) discussão de modelos analíticos de fugacidade do hidrogênio em função da temperatura: Moshier e Fernandez-Prini; f) influência da fugacidade do hidrogênio na iniciação da CSTAP, com a obtenção de curvas análogas ao caso da propagação; g) obtenção de modelo analítico da taxa de propagação máxima de pico em função da variação de potencial e outros parâmetros empírico-experimentais para diversas ligas de níquel (modelos de Attanasio e Morton).

Ensaio com liga 600-Metodologia

O ensaio de taxa de deformação lenta, SSRT (Slow Strain Rate Test) foi empregado para avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão no meio estudado. Esta técnica é um caso particular do ensaio de tração, conduzido sob regime de deformação lenta, em meio corrosivo. Parâmetros relacionados à variação de ductilidade do material (tempo de falha, deformação plástica ou total e limite de resistência) obtidos nas curvas tensão versus 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 teste similar conduzido em um ambiente inerte para analisar a resistência ou suscetibilidade à corrosão sob tensão no meio estudado e eliminar os efeitos que não foram causados por CST (5).

A instalação empregada nos ensaios de CST (Figura 2) é composta de uma autoclave com um sistema de tração servohidráulico, controlado por deslocamento ou carga, e de um circuito hidráulico com um sistema de circulação do meio aquoso. O deslocamento é medido por um sensor de posição linear (linear variable differential transformer - 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 – Integral – Diferencial). Durante a execução dos ensaios são realizadas medições “on line” de carga, deslocamento, temperatura, pressão, condutividade e concentração de oxigênio. Um software de aplicação desenvolvido no ambiente LabVIEW® é responsável pela aquisição de dados e sua representação gráfica (7).

Neste trabalho, os ensaios foram executados segundo a norma ASTM G 129-95 (8) empregando-se uma taxa de deformação de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, com circulação do meio aquoso a uma vazão de aproximadamente 0,4 L/h. O meio utilizado foi uma solução com água deionizada contendo composição química similar a do ambiente do circuito primário de um reator de água pressurizada em operação (temperatura de 303 °C e pressão de 10MPa). Esta solução teve como composição 1000-1200 mg/L de ácido bórico, 2,2 a 2,5 mg/L de hidróxido de lítio, 25 a 35 cm^3 CNTP H_2 /(kg H_2O) e menos de 5 $\mu\text{g/L}$ de O_2 . Durante os ensaios o pH da solução foi mantido entre 6,9 e 7,4.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as propriedades mecânicas e a composição química respectivamente do material, na Tabela 3 os principais resultados do ensaio e na Figura 3 é mostrada uma microfractografia do material ensaiado apresentando trincas iniciadas de CSTAP (5).

Resultados e Discussão

Utilizando os dados obtidos no CDTN, foi elaborado um exercício de pré-modelagem baseado nas referências (3) e (4), cujos cálculos detalhados estão na referência (9).

Para elaboração desse exercício de pré-modelagem, foram feitas as seguintes hipóteses de simplificação: (a) no ensaio do CDTN (5) foram obtidos apenas dois resultados de susceptibilidade à CSTAP em corpos de prova de liga 600, comparados com um ensaio realizado em meio neutro; por isso o resultado utilizado nas equações de modelagem, foi a média dos resultados desses dois ensaios. A rigor, cada resultado deveria ser utilizado individualmente, já que os parâmetros que expressam as condições físico-químicas do meio também variam, mas como não havia dados suficientes em cada condição distinta do meio, para permitir a obtenção de resultados com significação estatística, optou-se pela média de dois resultados (na verdade, um ponto médio experimental) para ver como esse se comportaria em relação a resultados estabelecidos em (3) e (4); (b) a temperatura do meio dos ensaios foi de 303 °C, portanto fora da faixa de ensaios prevista em (3), que é de 320°C a 330°C: isso faz diferença em termos de resultado, já que a CSTAP é um processo termicamente ativado seguindo a lei de Arrhenius; provavelmente o tempo de iniciação obtido numa faixa de temperatura maior, seria menor; (c) além de ter que satisfazer o item (b), os resultados experimentais utilizados na modelagem por (3) sofreram uma filtragem estatística através da distribuição de Weibull considerada em cada conjunto de ensaios a determinada condição de meio.

Neste artigo apenas se reproduzirão da referência (9), os resultados com os modelos do MRP-147 (3) e do MRP-213 (4), já que o modelo do MRP-68, também discutido em (3), é considerado menos exato do que aquele, mas na referência (9) também foi efetuado um exercício de pré-modelagem utilizando o MRP-68.

As equações (2) a (6) são as básicas do modelo do MRP-147 (3).

$$\ln\eta = \ln C(i) + \ln T_{\text{ratio}} + pH_{\text{term}} + H_{2\text{term}} \quad (2)$$

$$T_{\text{ratio}} = [\exp(-Q/RT)] / [\exp(-Q/RT_{\text{ref}})], \text{ com } T_{\text{ref}} = 330^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$pH_{\text{term}} = 10,48(pH_{310^\circ\text{C}} - 7,245)^2 \text{ para } pH_{310^\circ\text{C}} \leq 7,362 \quad (4)$$

$$= 2,452(pH_{310^\circ\text{C}} - 7,362) + 0,1435 \text{ para } pH_{310^\circ\text{C}} > 7,362$$

$$pH_{310^\circ\text{C}} = 11,601 [Li^{0,05782} / (B + 273,4)^{0,07436}] \quad (5)$$

$$H_{2\text{term}} = 0,0013(H_2 - 29,2)^2 \quad (6)$$

com: $\ln\eta$, o logaritmo neperiano da vida característica (tempo de iniciação) em [h] considerada através da análise de Weibull em que 63,2% das amostras não falha; $\ln C(i)$, o logaritmo neperiano da constante denominada “LabRub” que exprime uma combinação

específica de fatores que variam de ensaio para ensaio e que causam diferenças nos resultados, ou seja um parâmetro unificador de características de ensaio; $\ln T_{\text{ratio}}$, o logaritmo neperiano da razão de ajuste da temperatura de ensaio relativa à temperatura de referência de 330°C, conforme equação (3), Q, a energia de ativação, R, constante universal dos gases, T, temperatura absoluta; pH_{term} , o termo de ajuste do pH em relação ao pH à temperatura de 310°C, conforme equações (4) e (5); Li, teor de lítio (hidróxido de lítio, LiOH) no meio; B, teor de boro (ácido bórico, H₃BO₃) no meio; H_{2term}, o termo de ajuste do teor de hidrogênio em relação à condição mais desfavorável, um tempo de iniciação mínimo na condição de 29,2 CNTP ml/(kg H₂O) a 330°C, conforme equação (5), H₂, teor de hidrogênio do meio de ensaio.

Faz-se então a substituição algébrica dos valores assumidos para os ensaios realizados no CDTN e parâmetros conhecidos: B=1100 mg/L H₃BO₃, Li= 2,35 mg/L LiOH, H₂=30 cm³ CNTP H₂/(kg H₂O), T=576,3 K, T_{ref}=603,3 K, Q=50 kcal/mol, R=1,9843 x 10⁻³ kcal/mol/k, η = 488,4 horas (nota: valores médios dos resultados do CDTN). Substituindo os valores nas Eq. (3) a (6), resulta para a Eq.(2) que:

$$\ln 488,4 = \ln C(i) - 1,958784418 + 0,157622591 + 0,000832. \text{ Ou seja obtém-se } \ln C(i) = 7,9914.$$

Constata-se assim que esse valor obtido de $\ln C(i)$ é compatível com os valores da Tabela 4-1 na p. 4-4 da referência (3), para a liga 600MA, justamente o material do ensaio no CDTN: esses valores estão na faixa de 7,6375 a 8,7081. Isso apesar, das limitações dos ensaios reais de acordo com as hipóteses de simplificação descritas acima.

Portanto, a Eq.(2) geral resultante dessa pré-modelagem fica conforme a Eq. (7).

$$\ln \eta = 7,9914 - \ln T_{\text{ratio}} + \text{pH}_{\text{term}} + H_{2\text{term}} \quad (7)$$

O ponto médio experimental para os dados do CDTN se aproxima muito das curvas representadas na Figura 4 (adaptação da Figura 4-5 da referência (3)), em que se distingue em vermelho a curva ajustada e em azul pontilhado a tendência para ensaios de curto prazo. Notar que a reta em azul pontilhado da tendência, é uma reta de vida constante, independente do pH.

A aplicação e comparação de dados experimentais ao MRP-213 (4) permitem determinar: a) comportamento da fugacidade do hidrogênio em função da temperatura na linha bifásica Ni/NiO; b) vida característica em função do teor de hidrogênio, para regime de operação do reator cíclico e em carga constante; c) velocidade de propagação de trinca por CSTAP em função do teor de hidrogênio para regime de operação do reator cíclico e em carga constante; c) tempo de iniciação em função do teor de hidrogênio; d) modelagem dos picos de velocidade de propagação de trinca em função do teor de hidrogênio; e) modelagem de velocidade de propagação nas vizinhanças da linha Ni/NiO.

Como os dados dos experimentos do CDTN estão na dependência da estabilidade da camada bifásica Ni/NiO, conforme Figura 1-5 de (4), não reproduzida aqui, pode ser aplicado aos dados o modelo para crescimento de trinca na vizinhança Ni/NiO, de Attanasio e Morton (4). A pré-aplicação do modelo de Attanasio e Morton aos dados dos experimentos com liga 600 do CDTN inicia pela Eq. (8) da fugacidade do hidrogênio em função da temperatura (4).

$$\ln (f_{\text{H}_2}) = - 4619,2 / T(\text{K}) + 5,2302 \quad (8)$$

Resultando, para as condições dos experimentos do CDTN, T=303°C = 576,3K,

$\ln (f_{H_2}) = - 4619,2 / 576,3 + 5,2302 = -2,7850$. Portanto, $f_{H_2} = \exp (-2,78506982) = 0,0617$ atm.

A fugacidade a 25°C, resulta em: $\ln (f_{H_2})_{amb} = - 4619,2 / 298,3 + 5,2302 = -10,2549$, ou seja, $f_{H_2,amb} = \exp (-10,2549) = 3,5185 \times 10^{-5}$ atm.

A relação $\ln (f_{H_2}) / \ln (f_{H_2})_{amb} = (-2,7850) / (-10,2549) = 0,2716$.

Para calcular a fugacidade do hidrogênio na linha Ni/NiO, entra-se na Eq. (9) (4).

$$\text{cm}^3/\text{kgH}_2 \text{ na linha Ni/NiO} = 10^{(0,0111 * T(oC) - 2,59)} \quad (9)$$

Resultando em $= 10^{(0,0111 * 303 - 2,59)} = 5,9333 \text{ cm}^3/\text{kgH}_2$.

Entrando com a condição de temperatura dos ensaios na Figura 2-2 de (4), não reproduzida aqui, as condições de modelagem para os ensaios podem ser resumidas na Tabela 4.

Se aplicado o modelo de iniciação proposto, a comparação com o dado das médias obtidas no CDTN fica de acordo com a Figura 5.

Ou seja, o ponto de dado médio do CDTN cai fora do modelo proposto no MRP-213 (4), por ser obtido provavelmente numa condição acelerada de ensaio em relação aos dados ajustados nesse.

Voltando, ao MRP-147 (3), a diferença de modelagem fica conforme a Figura 6. Ou seja, o ponto de dado médio do CDTN também cai fora do modelo proposto provavelmente pela mesma razão.

Ainda no MRP-213 (4) há a Figura 2-5 (aqui Figura 7) em que a equipe de Richey obteve pelo menos um dado bem mais conservador que se aproxima do dado médio do CDTN: esse dado praticamente coincide com dado de zona termicamente afetada ou ZTA/HAZ na coordenada (30, 500).

Vê-se assim pelo exercício de pré-modelagem realizado, que apenas um dado médio experimental permite a obtenção a partir das referências (3) e (4), de um conjunto significativo de informações sobre a modelagem desse dado. Um conjunto maior de dados ajustados estatisticamente e feitos dentro das condições estritas de (3) e (4) deverá conseqüentemente permitir a obtenção de modelagens reais, através de uma matemática imediata e passível de serem comparadas com as modelagens já existentes efetuadas de modo amplo e consistente pelos MRP do EPRI.

Conclusão e Recomendação

A pré-modelagem efetuada de dados experimentais obtidos no CDTN, através das MRP-147 e MRP-213 do EPRI, permitiu obter um conjunto de informações significativas e de forma imediata da modelagem empírico-numérica da iniciação de corrosão sob tensão considerando os efeitos do hidrogênio, lítio e boro na água do meio de ensaio, que simula a água do circuito primário a alta temperatura de um reator nuclear do tipo PWR. As informações obtidas tem aplicação prática imediata na operação desse tipo de reator.

Uma possibilidade que deve ser estudada é a inserção de laboratórios com o padrão de qualidade do CDTN no “Materials Reliability Program” do EPRI que permitiria padronização de experimentos e que teria a grande vantagem de ser comparativa em âmbito mundial.

Agradecimentos

À Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de pós-doutorado, ao IPEN/CNEN-USP (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Conselho Nacional de Energia Nuclear-Universidade de São Paulo) pela oportunidade e infraestrutura de pesquisa e ao CDTN/CNEN-UFMG (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Conselho Nacional de Energia Nuclear-Universidade Federal de Minas Gerais) pelos dados experimentais disponibilizados.

Referências bibliográficas

- (1) ALY, O. F. **Modelagem da fratura por corrosão sob tensão em mecanismo de acionamento das barras de controle de reator de água pressurizada**. 2006. 271 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Acesso em 20 Jan. 2011: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Omar%20Fernandes%20Aly_D.pdf
- (2) REBAK, R.B., SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water. **Corrosion Science**, v. 38, p. 971-988, 1996.
- (3) MATERIALS RELIABILITY PROGRAM-EPRI. **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)**. California: Palo Alto, 2005. 1012145. Acesso e download (março de 2011) a partir da página: http://my.epri.com/portal/server.pt?space=CommunityPage&cached=true&parentname=ObjMgr&parentid=2&control=SetCommunity&CommunityID=404&RaiseDocID=000000001012145&RaiseDocType=Abstract_id (Search for “1015008”)
- (4) MATERIALS RELIABILITY PROGRAM-EPRI. **Mitigation of PWSCC in Nickel-Base Alloys by Optimizing Hydrogen in the Primary Water (MRP-213)**. California: Palo Alto, 2007. 1015288. Acesso e download (abril de 2009) a partir da página: <http://my.epri.com/portal/server.pt?space=CommunityPage&cached=true&parentname=ObjMgr&parentid=2&control=SetCommunity&CommunityID=221&PageIDqueryCommand=0> (Search for “1015288”)
- (5) SCHVARTZMAN, M.M.A.M., NEVES, C.F.C., MATIAS, A., LOURENÇO, L.I. Avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão do Inconel 600 MA em ambiente de reator nuclear. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM-INTERNACIONAL, 60, 2005, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2005.
- (6) HUA, F., REBAK, R.B. The role of hydrogen and creep in intergranular stress corrosion cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in PWR primary water environment- a review. In: ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF MATERIALS, 2, 2004, Banff, Alberta, Canada. **Proceedings...** London: Elsevier, 2008. V. 2, p. 123-141.

- (7) SCHVARTZMAN, MÔNICA MARIA DE ABREU MENDONÇA et al. Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão da ZAC do aço inoxidável AISI 316L em ambiente de reator nuclear PWR. Soldagem & Inspeção, Set 2009, vol.14, no.3, p.228-237. ISSN 0104-9224.
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G129 - Standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. In: Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken. 1995.
- (9) ALY, O. F. **Pré-modelagem da iniciação por CSTAP das ligas de níquel considerando os efeitos do hidrogênio baseada nos EPRI-MRP-147 e 213.** 18 p. Relatório Interno (março-abril de 2011) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

Tabelas

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da liga 600 MA (5).

Temperatura (°C)	σ_Y (MPa)	σ_R (MPa)	Deformação (%)	Redução de área (%)	Dureza HB
22	302	632	38,5	62	170
300	254	567	38,6	58	N.D.

σ_Y - limite de escoamento; σ_R - limite de resistência.

Tabela 2 – Composição química-liga 600 MA (% peso) (5).

C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Co	Cu	Fe	Al	Ti	Nb
0,042	0,22	0,008	0,0002	0,18	75,05	15,61	0,10	0,03	8,81	0,08	0,20	0,20

Tabela 3 – Resultados dos ensaios SSRT do processo de CSTAP: meio neutro (N₂) e meio de água primária. Taxa de deformação aplicada nos ensaios de $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (5).

Ensaio	SSRT 01	SSRT 02	SSRT 03
Meio	Nitrogênio	Água Primária	Água Primária
Tempo de Ensaio (dias)	21,3	20,1	20,6
Tempo de Iniciação estimado (h)	---	482,4	494,4
Velocidade de Ensaio ($\mu\text{m/h}$)	34,1	33,0	33,0
Pressão (MPa)	2,05	10	10
Limite de Escoamento (MPa)	275	292	265
Limite de Resistência (MPa)	647	648	650
Deformação (%)	55,8	53,5	54,1
Redução de área (%)	55,5	50,9	51
Razão de Tempo de falha	---	0,94	0,97
Razão de Deformação	---	0,96	0,97
Razão de redução de área	---	0,92	0,92
Tenacidade (kJ/m^3)	29,51	27,49	27,89

Tabela 4 – Coeficientes de fugacidade de H₂ vs. temperatura no limite bifásico Ni/NiO para os ensaios de liga 600 no CDTN.

Parâmetro	Temperatura 303 °C
cm^3/kgH_2 na linha Ni/NiO	5,9
Coef.Fug. ac.Moshier&Witt	0,19
Coef.Fug. ac.Fernandez-Prini	0,17

Figuras

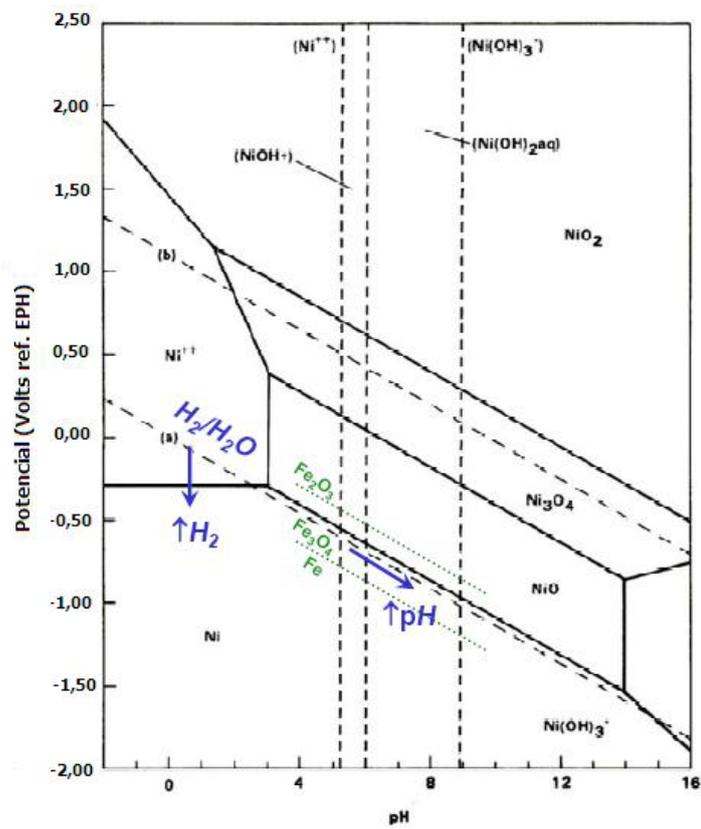


Figura 1 – Diagrama de Pourbaix (potencial-pH) para um sistema Ni-H₂O em alta temperatura, mostrando a proximidade da linha Ni/NiO com a linha H₂/H₂O (1atm H₂)(4).

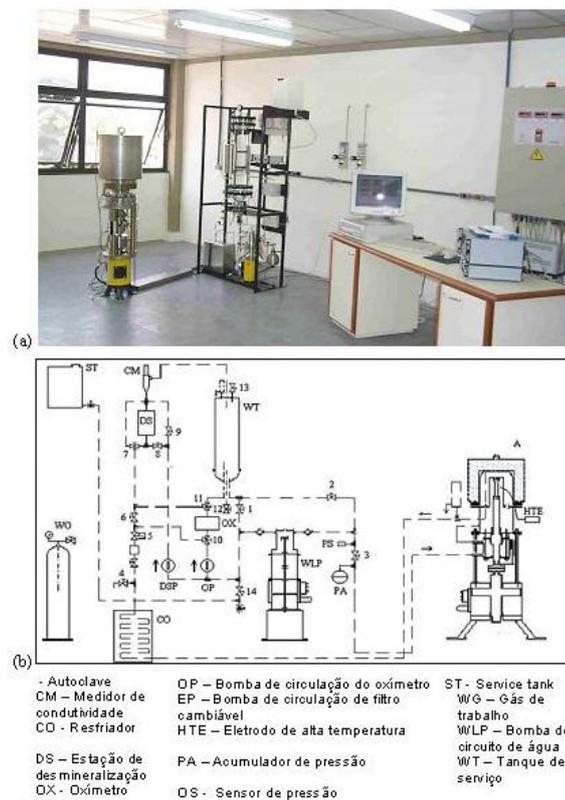


Figura 2 – (a) Foto de instalação no tensão do tipo SSRT: no centro, dentro da estrutura CDTN para ensaios de corrosão sob metálica fica o conjunto autoclave-eletrodo de alta temperatura, onde é ensaiado o corpo de prova de SSRT; à esquerda, conjunto da bomba de circulação de água; (b) Esquema do circuito de água do equipamento (1), (5).

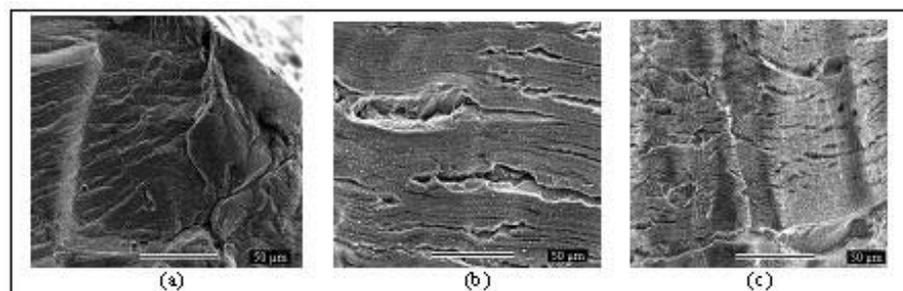


Figura 3 – Microfractografias MEV, com aumento de 500 vezes. Superfícies laterais dos espécimes de Inconel 600 MA. Ensaios com taxa de deformação lenta a 303 °C e 10 MPa. Taxa de deformação de $3,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. (a) SSRT 01 (meio neutro, N_2), (b) SSRT 02 (meio de água primária), (c) SSRT 03 (meio de água primária) (1),(5).

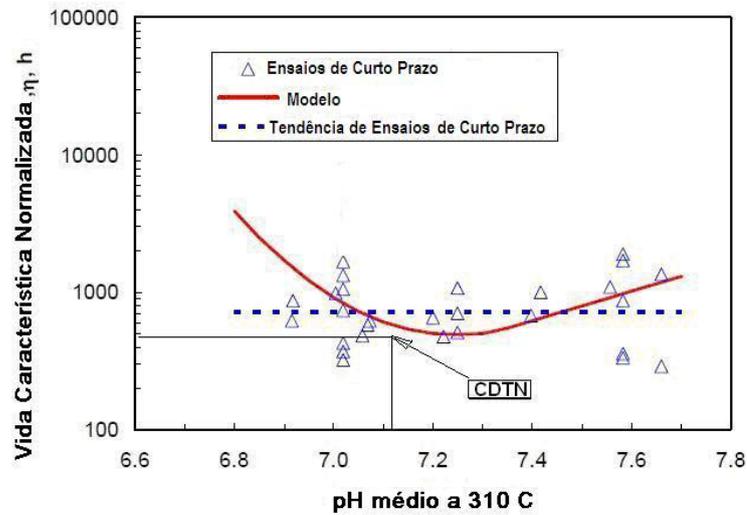


Figura 4 – Modelo em função do pH (“pH Term”) vs. dados normalizados de corridas com ensaios de curto prazo, isto é, com $\eta < 1000$ horas (3). No gráfico também marcado ponto de média de resultados de ensaios no CDTN com liga 600 (1).

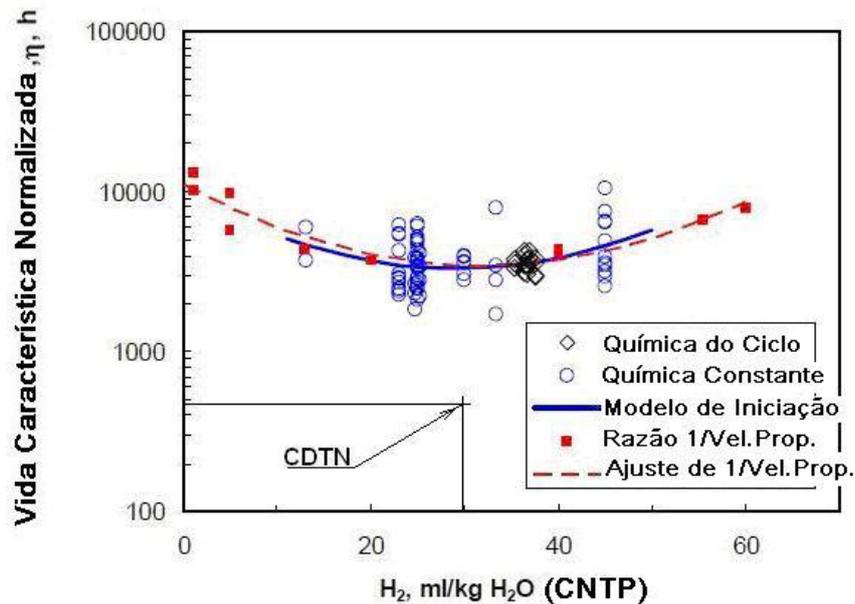


Figura 5 – Comparação dos modelos de iniciação propostos no MRP-213 (4) com o dado médio obtido no CDTN para a liga 600.

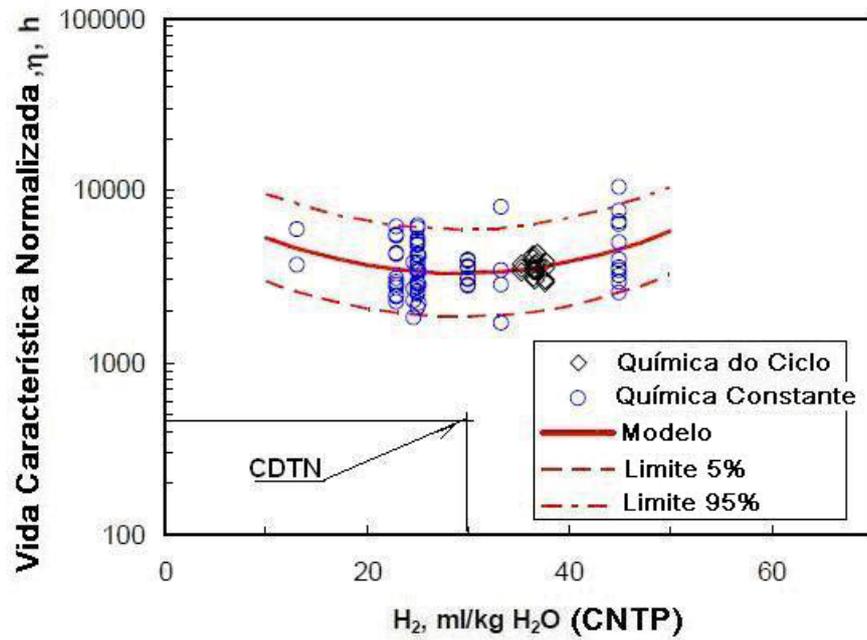


Figura 6 – Comparação dos modelos de iniciação propostos no MRP-147 (3) com o dado médio obtido no CDTN para a liga 600.

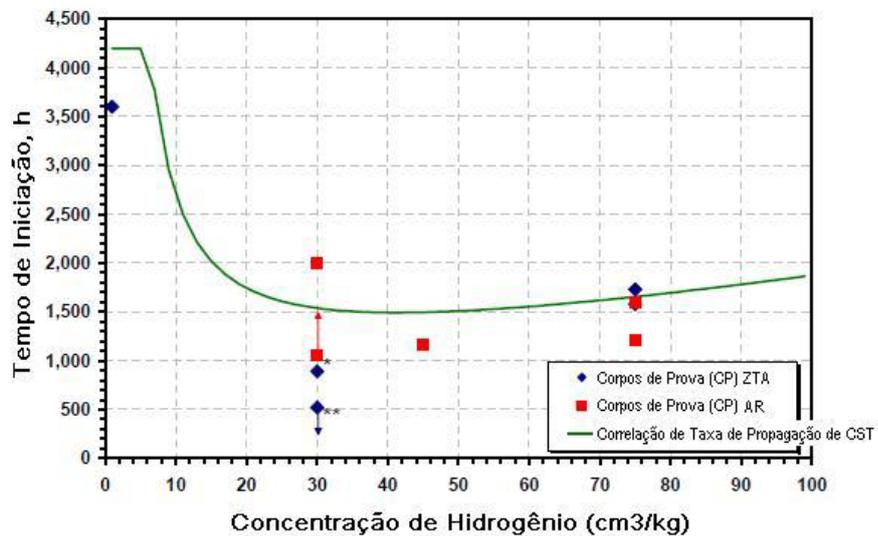


Figura 7 – Dados de laboratório de iniciação da CSTAP da liga 600 em função da concentração de H_2 [3]. O dado médio obtido no CDTN para a liga 600 praticamente coincide com o dado de ZTA/HAZ na coordenada (30, 500).