

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS FASES DEL Zr-2.5Nb EN LA CINÉTICA DE CORROSIÓN A ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA

Olmedo, A.M.*, Bordoni, R*, Villegas, M*, Hermida, J.D[#]

* Unidad de Actividad Química, C.A.C, CNEA

[#] Unidad de Actividad Materiales, C.A.C, CNEA

olmedo@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se presentan las cinéticas de oxidación de Zr-2.5Nb proveniente de dos tubos de presión (C y J) en agua pesada litiada a 265 y 350°C. Hasta 280 días de exposición a 350°C ambos materiales tienen el mismo comportamiento y siguen una cinética paralinéar. A 265°C, el material C tiene mayor ganancia de peso para todos los tiempos de exposición y se encuentran núcleos de óxido blanco en la superficie del mismo desde los 70 días en adelante. El tamaño y la densidad de los núcleos aumenta con el tiempo de exposición. Se detectó una diferencia de microestructura entre ambos materiales mediante difracción de rayos X, el material C tiene mayor contenido de la fase β metastable y el material J mayor contenido de la fase ω . El menor contenido de fase β del material J conduce a un mejor comportamiento a la corrosión que el del material C a la menor temperatura de oxidación (265°C). A la temperatura de oxidación más alta (350°C), la descomposición $Zr-\beta \rightarrow \omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow Zr-\alpha + Nb-\beta$, inducida por la temperatura del propio ensayo de oxidación, se produce a una velocidad suficientemente rápida de modo tal que no se puede detectar diferencia del comportamiento a la corrosión entre ambos materiales.

INTRODUCCION

La aleación Zr-2.5Nb se utiliza como material de los tubos de presión de los reactores CANDU debido a su alta resistencia mecánica así como su buena resistencia a la corrosión en medios acuosos a alta temperatura. Los tubos se fabrican por extrusión a aproximadamente 820°C y trabajado en frío hasta llevarlos a su medida final. La microestructura resultante consiste de granos alargados de Zr- α rodeados de una red de Zr- β . El paso final en la fabricación es un tratamiento de relevado de tensiones mediante un autoclavado de 24 h a 400°C. A esta temperatura, el Zr- β sufre diferentes descomposiciones con un enriquecimiento de Nb ¹. La evolución de la fase β puede ser representada por $Zr-\beta \rightarrow \omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow Zr-\alpha + Nb-\beta$. Por consiguiente, el material de un tubo de presión consiste de diferentes concentraciones de las fases $\alpha+\omega+\beta_{Nb-enriq}$ ya que el proceso de fabricación en sí mismo puede inducir pequeñas variaciones de microestructura dando diferentes fracciones en volumen de cada fase para cada tubo.

Los ensayos de oxidación, realizados en agua a alta temperatura y vapor, han mostrado que la resistencia a la corrosión de este material es muy sensible a los cambios

de su microestructura ². La evolución microestructural durante los ensayos de oxidación puede conducir no sólo a variaciones de la estructura del material base sino también a cambios en el óxido que va creciendo sobre el material y la descomposición antes mencionada puede producirse aún a temperaturas tan bajas como 300°C, que es una temperatura típica de operación de los reactores.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se cortaron probetas de 60x10x1mm y 30x15x1mm de dos tubos de presión diferentes, ambos con la ruta de fabricación descrita previamente. Los tubos se denominaron C y J. Las probetas se oxidaron en autoclave estática con agua pesada litiada, $pH_{250C} \cong 10.4$ a 350 y 265°C. Las probetas fueron pulidas hasta papel esmeril 1200 y luego decapadas según la norma ASTM-G2-88 previo a la oxidación. Ambos conjuntos de probetas se oxidaron simultáneamente para cada temperatura y para diferentes tiempos de exposición. Las cinéticas de oxidación se determinaron midiendo la ganancia de peso de las probetas en función del tiempo de exposición al medio. El óxido se observó mediante microscopía óptica con y sin luz polarizada y con microscopía electrónica de barrido (MEB).

El análisis microestructural del material base se realizó por difracción de rayos X con un equipo Philips PW3710. Como el material de tubo de presión tiene textura fue necesario analizar las probetas obtenidas de las tres direcciones principales del tubo: dirección radial (RD), tangencial (TD) y longitudinal (LD) para realizar un análisis cuantitativo confiable. Se utilizó el Método de Comparación Directa para calcular el contenido en volumen de las fases α , β y ω del material base antes de la oxidación. Las intensidades experimentales se midieron mediante un software provisto por Philips que utiliza la convolución de las funciones de Cauchy y Gaussiana para ajustar los picos.

RESULTADOS

Las Figuras 1 y 2 muestran las cinéticas obtenidas para ambos materiales a 350 y 265°C. Los resultados a 350°C mostraron que la cinética de este material es paralinear y similar para las probetas del tubo J y del C. Esta cinética consta de dos etapas, la primera satisface una ley del tipo $W = k t^n$, donde W es el incremento de peso por unidad de área, t es el tiempo de oxidación, k y n son constantes. La segunda etapa es lineal y la transición entre ambas etapas es suave. Los valores de n obtenidos son de 0.52 ± 0.02 para el material J y de 0.58 ± 0.03 para el material C. El tiempo de transición para ambos materiales es de 104 días. El óxido era negro y adherente para ambos materiales y para todos los tiempos de exposición. En cambio, la cinética a 265°C muestra que la ganancia de peso de las probetas C es mayor que las J para todos los tiempos de exposición. A partir de 70 días, las probetas C presentaron núcleos de óxido blanco poco adherente y microfisuras superficiales. La densidad de estos núcleos aumentaba con el tiempo de exposición al medio. Debido a la presencia de núcleos de óxido blanco, la ganancia de peso de las muestras C no es representativa del ingreso real de oxígeno al material. Por lo tanto, no pueden calcularse las constantes cinéticas. Después de 250 días, las probetas C muestran una disminución en la ganancia de peso. Esto está asociado a la pérdida de óxido de los núcleos blancos al medio acuoso durante

el ensayo así como en el manipuleo de las probetas cuando se pesan después de cada exposición. Para el material J, el valor calculado para la constante n a 265°C es de 0.31 ± 0.02 y se encuentra en la etapa de pretransición.

La Figura 3 muestra una micrografía óptica, con luz polarizada, de la interfaz óxido/medio de una probeta C expuesta durante 70 días a 265°C . Es de notar el grado de cubrimiento de núcleos de óxido blanco en esta probeta, los cuales están alineados a lo largo de la dirección axial del tubo. La observación de estas zonas mostró que las mismas están asociadas a la presencia de óxido más grueso. En cambio, en las probetas J se encontró sólo muy pocos núcleos blancos, pequeños y aislados, estas probetas presentaron un óxido negro y lustroso hasta los 500 días de exposición. La observación con MEB de la probeta C mostró microfisuras, también alineadas en la dirección axial del tubo, coincidentes con los núcleos blancos. Las microfisuras generalmente se forman a lo largo de las zonas con óxido más grueso.

Las Figuras 4 y 5 muestran la sección transversal de las probetas C y J expuestas durante 70 días a 265°C . Se observa que el óxido de la probeta C es irregular, con zonas de óxido más grueso que penetran profundamente en el metal. En cambio, el espesor de óxido de la probeta J es más delgado y muy regular, Figura 5. La observación por MEB de la interfaz óxido/metal de la probeta C mostró también extensas protuberancias que penetran profundamente en el metal, en cambio en el material J se encontraron sólo algunas protuberancias y de menor tamaño.

En el trabajo se analizaron las distintas variables que podrían influir en la diferencia de comportamiento entre ambos materiales a 265°C . Se analizó el efecto de la terminación superficial, la composición química, el medio corrosivo y la microestructura. De este análisis, se identificó la microestructura como más probable. El estudio de la misma en ambos materiales se realizó mediante difracción de rayos X por medio del Método de Comparación Directa³, que se basa en las siguientes ecuaciones:

$$I_{hkl}^i = \frac{K R_{hkl}^i f^i}{\mu}, \quad \text{donde}$$

I_{hkl}^i : intensidad experimental del pico $\{hkl\}$ de la fase i , K : constante de difracción, R_{hkl}^i : intensidad teórica, f^i : concentración en volumen de la fase i , μ : coeficiente lineal de absorción de la muestra que contiene N fases. Luego de un desarrollo con las ecuaciones involucradas en el Método se llega a una expresión:

$$f^i = \frac{1}{1 + \sum_{j \neq i}^N \frac{k^j}{k^i}}, \quad \text{donde los coeficientes } k^i \text{ son } k^i = \frac{1}{M} \sum_{hkl}^M I_{hkl}^i / R_{hkl}^i$$

y M es el número de picos de la fase i . Por lo tanto, para calcular la concentración en volumen de cada fase es necesario obtener la intensidad teórica y experimental para cada pico de cada fase presente en el material. Se obtuvo, para ambos materiales, la intensidad experimental de las fases α , β y ω para cada corte de probeta en la RD, LD, y TD. La Figura 6 muestra los diagramas de difracción en las tres direcciones para el material J, donde se observa que la textura de las tres fases es muy pronunciada.

Para calcular las intensidades experimentales se realizó la deconvolución de los picos de difracción cuando era necesario, la Figura 7 muestra un ejemplo de este procedimiento en un espectro de la dirección LD para el material J. Se calcularon además las intensidades teóricas correspondientes a estas fases, mediante el uso de Tablas Internacionales para Cristalografía de Rayos X donde figura cada uno de los factores que intervienen en las fórmulas correspondientes. La Tabla I presenta la concentración relativa en volumen obtenida de las tres fases para el material J y C. Se detectó una mayor concentración de la fase β y menor de la fase ω en el material C respecto del material J.

DISCUSION

Urbanic y col.⁴ estudiaron el rol de la fase β comparando el comportamiento a la corrosión de probetas de Zr-20Nb (Zr- β) y Zr-1Nb (Zr- α) expuestas en agua pesada a 300°C durante 163 días obteniendo mayor velocidad de corrosión de la fase β . Esta mayor velocidad de corrosión de la fase β genera cordones de óxido que penetran profundamente en el metal base del Zr-2.5Nb del tubo de presión. La velocidad de corrosión de la fase β disminuye debido a su descomposición durante la exposición hasta que se hace cercana a la velocidad de corrosión de la fase α . Urbanic y col.⁵ estudiaron aleaciones de Zr con diferentes contenidos de Nb (1, 2,5, 5 y 20% en peso) expuestos durante 110 días a 300°C. La velocidad de corrosión aumentaba con el contenido de Nb, cuando la fracción en volumen de fase β era mayor. El efecto de la descomposición de la fase β también fue analizada en el mismo trabajo, mediante el estudio de muestras de Zr-2.5Nb de tubo de presión, tal cual o liberadas de tensiones a 400 y 450°C con el fin de obtener diferentes descomposiciones de la fase Zr- β . La resistencia a la corrosión era mayor cuando la temperatura del tratamiento térmico era más alta y cuando el tiempo del tratamiento térmico aumentaba, o sea, cuando la descomposición de la fase β era mayor. Un efecto similar fue informado en nuestro laboratorio para material de tubo de presión de Zr-2.5Nb tratado térmicamente 10 h a 500°C y oxidado posteriormente a 435°C⁶. Durante las primeras 2000 h del ensayo, la velocidad de corrosión del material tratado térmicamente era menor que la del material no tratado. De ahí en mas las velocidades de corrosión se igualaban, indicando cambios en la microestructura del material tal cual durante el ensayo de oxidación.

La menor velocidad de corrosión observada a 435°C para el material tratado térmicamente⁶ y la de las probetas tratadas a 400 y 450°C⁵, podría relacionarse con la descomposición de la fase β que rodea a la fase α a través de la transformación $Zr-\beta \rightarrow \omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\omega+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha+\beta_{Nb-enriq} \rightarrow Zr-\alpha + Nb-\beta$, disminuyendo la fracción en volumen de fase Zr- β y reduciendo consecuentemente la velocidad de corrosión a medida que la microestructura del material base evoluciona hacia fases más estables.

En nuestras experiencias de oxidación a 350°C, la fase Zr- β se descompone a una velocidad suficientemente rápida en ambos materiales debido a la temperatura, de tal modo que la velocidad de corrosión de la fase β se acerca a la de la fase α y la profundidad y vecindad de los cordones en la interfaz óxido/metal no es suficiente para su coalescencia y producir las protuberancias que forman las zonas de óxido grueso que induce microfisuras. En cambio, las diferencias de microestructura encontradas en el

material base pueden explicar el diferente comportamiento entre ambos materiales a 265°C. Esta temperatura no es suficientemente alta como para producir cambios en la microestructura del material durante el ensayo de oxidación. Consecuentemente, el material C presenta mayor velocidad de corrosión debido a una mayor concentración en volumen de fase β . La mejor respuesta de este material a 350°C puede ser atribuida a la evolución de la microestructura del material base durante el ensayo de oxidación ya que la temperatura es lo suficientemente alta como para producir modificaciones en ambos materiales, especialmente en el material C.

CONCLUSIONES

La aleación Zr-2.5Nb de tubo de presión oxidada en agua pesada litiada a 350°C tiene una cinética paralinear con un exponente $n \sim 0.5$ y un tiempo de transición de 104 días para ambos materiales. A 265°C el material J tiene un exponente $n \sim 0.3$. El comportamiento a la corrosión de ambos materiales es similar a 350°C. La película de óxido es negra, compacta y adherente para ambos hasta los 280 días de oxidación. A 265°C el comportamiento es diferente, el espesor y las características de la capa de óxido del J era normal mientras que el C era irregular, con secciones más gruesas de óxido blanco y microfisuras en su superficie. Este comportamiento puede atribuirse a pequeñas diferencias de la microestructura del material base de los dos tubos, que fue detectada por rayos X.

Las numerosas protuberancias alineadas a lo largo de la dirección axial del tubo en la interfaz óxido/metal del material C, coincidentes con las secciones más gruesas del óxido y la microfisuras, están relacionadas con la mayor fracción en volumen de la fase Zr- β de este material. El menor contenido de fase Zr- β metastable del material J conduce a un mejor comportamiento a la corrosión respecto del material C a la menor temperatura de oxidación (265°C). La transformación $Zr-\beta \rightarrow \omega + \beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha + \omega + \beta_{Nb-enriq} \rightarrow \alpha + \beta_{Nb-enriq} \rightarrow Zr-\alpha + Nb-\beta$ se produce a mayor velocidad durante la oxidación a 350°C, de tal modo que no se observa diferencia de comportamiento entre ambos

REFERENCIAS

1. Griffiths, M. Winegar, J.E. *The transformation behaviour of the beta phase in Zr-2.5Nb pressure tubes*, AECL-10835, COG-93-179, december 1994.
2. Urbanic, V.F., Gilbert, R.W. *Effect of microstructure on the corrosion of Zr-2.5Nb alloy*, Proc of IAEA Technical Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys, Portland, Oregon, USA (1989) p.262.
3. Cullity, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*, Ad-Wesley Pub. Comp. Inc, 1978, p.411
4. Urbanic, V.F., Chan, P.K., Kathamian, D., Woo, O.T. *Growth and characterization of oxide films on Zr-Nb alloys*, , ASTM STP 1245, 1994, p.116.
- 5 Urbanic, V.F., Griffiths, M. *Microstructural aspects of corrosion and hydrogen ingress in Zr-2.5Nb*, ASTM STP 1354 (1998), to be published.

6. Maroto, A.J.G., Bordoni, R., Villegas, M., Olmedo, A.M., Blesa, M., Iglesias, A., Koenig, P. *Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys*, Journal of Nuclear Materials 148 (1996) 79.

FIGURAS

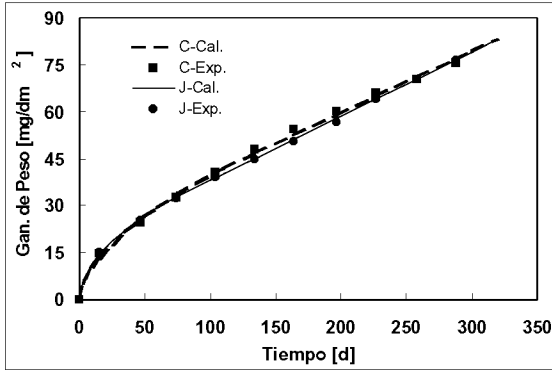


Figura 1. Cinética de corrosión a 350°C

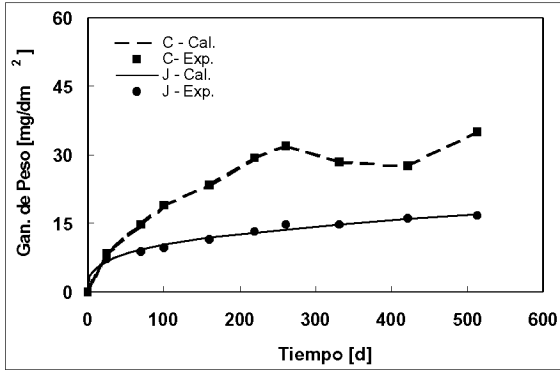


Figura 2. Cinética de corrosión a 265°C

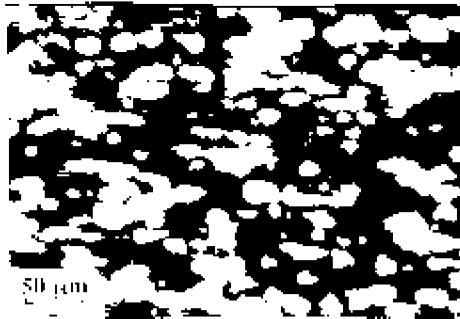


Figura 3: Micrografía probeta C



Figura 4: Sección transversal probeta C



Figura 5: Sección transversal probeta J

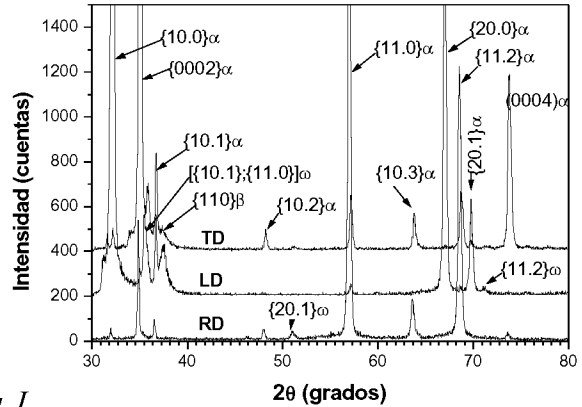


Figura 6: Diagramas de difracción

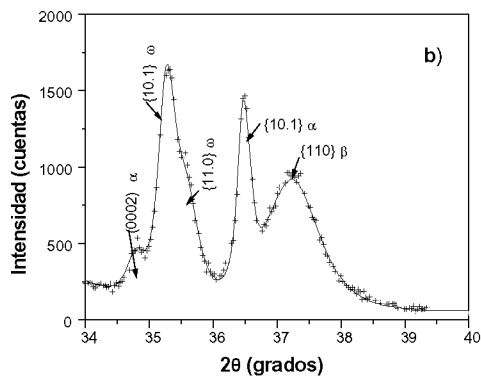


Figura 7: Deconvolución de picos

Fase	J	C
α	92	91
β	3	1
ω	5	8

Tabla I