

# EVOLUCIÓN DE LA FASE TETRAGONAL DE $ZrO_2$ EN LA CORROSIÓN A ALTA PRESIÓN Y TEMPERATURA DEL Zry-4 Y DEL Zr-2.5Nb

Bordoni, R.\*, Olmedo, A.M.\*, Villegas, M\*, Maroto, A.J.G.\*, Lin, J.#, Szpunar, J.A.#

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

# Department of Metallurgical Engineering, McGill University, Montreal, Canadá

Contacto: bordoni@cnea.gov.ar

## RESUMEN

Se estudió la cinética de corrosión del Zry-4 y Zr-2.5Nb en agua pesada litiada a 350°C. Se determinó que los óxidos crecidos en ambas aleaciones durante las exposiciones son fuertemente texturados. Las figuras de polo indicaron que las principales componentes de orientación del óxido crecido en el Zr-2.5Nb son (10-3) [0-10] y (10-3) [301] mientras que en el Zry-4 presenta textura de fibra (10-3). La textura del óxido parece no modificarse con el incremento del espesor del mismo. Se determinó la composición de las fases presentes en las películas de óxido y su evolución con el tiempo de exposición. La fracción en volumen de fase tetragonal disminuye con el aumento del espesor del óxido y que es mayor en el Zry-4 que en el Zr-2.5Nb para el mismo espesor de óxido.

## INTRODUCCION

Las aleaciones de base circonio, como los Zircalloys o el Zr-2.5Nb, se usan extensivamente en componentes de reactores nucleares debido a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión en condiciones de operación. La resistencia a la corrosión de estas aleaciones, en medio gaseoso o acuoso, depende no sólo del medio en el cual se corroen sino que es también sensible a la microestructura de las mismas, la cual depende a su vez de la composición. La diferencia de microestructura de estas aleaciones da como resultado distintas velocidades de corrosión que podrían estar asociadas, entre otros parámetros, a la modificación de la microestructura de los óxidos que crecen sobre el metal base. Las concentraciones de las fases presentes en el óxido y la textura de las mismas son características que pueden contribuir a establecer las razones de estas diferencias.

En este trabajo se presenta la cinética de oxidación del Zry-4 y Zr-2.5Nb en agua pesada litiada a 350°C hasta aproximadamente 300 días de exposición en el medio. Se determina la textura de las fases presentes en el óxido y teniendo en cuenta las mismas, se obtiene la evolución de las concentraciones de estas fases en el óxido con el aumento del espesor del mismo.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se maquinaron probetas de 30x15x1 mm de Zr-2.5Nb de un tubo de presión, de manera tal que la normal a su superficie coincida con la dirección radial del tubo. Las probetas de Zry-4, de 60x10x0.5 mm, se obtuvieron de chapa totalmente recristalizada. Todas las muestras se pulieron con papel esmeril hasta 1200 y se decaparon de acuerdo a la norma ASTM-G2-88. Los cupones se oxidaron en autoclaves estáticas a 350°C con agua pesada litiada,  $\text{pH}_{250\text{C}} \cong 10.4$ , y sobrepresión de hidrógeno. Para las cinéticas de oxidación se midió el incremento de peso de las muestras en función del tiempo.

Se utilizó el método de reflexión propuesto por Schulz para la determinación de las figuras de polo. Las medidas se realizaron de tal manera de formar una grilla de 5 grados, usando un goniómetro de textura Siemens D-500 y radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . Se obtuvieron las figuras de polo de  $(11-1)_m$ ,  $(111)_t$ ,  $(111)_m$  y  $(002)_m$  de los óxidos, donde m indica monoclinico y t tetragonal. La morfología de la interfaz óxido/solución se estudió con microscopía electrónica de barrido (MEB) luego de recubrir al óxido con una capa de oro de 30 nm aproximadamente. Para la observación de la interfaz óxido/metal se utilizó el método descripto en la referencia 1.

## RESULTADOS

### 1. Cinéticas de Corrosión y Morfología de los Oxidos

La cinética de corrosión del Zry-4 tiene un comportamiento cíclico. La ley cinética para los ciclos es  $W = k t^n$ , donde W es la ganancia de peso, t es el tiempo de exposición, k es una constante que depende de la temperatura y de la microestructura del material, su composición química y estado superficial, n tiene un valor próximo a 0.3. El tiempo de transición en el cual comienza el segundo ciclo depende del tamaño de partículas de segunda fase.<sup>2</sup> El Zr-2.5Nb sigue una ley de dos etapas o paralignear con una etapa de pretransición parabólica en la cual n está alrededor de 0.5 seguida de una lineal con una transición suave.<sup>3</sup> La cinética de corrosión de ambos materiales, hasta 280 días de exposición al medio, se presenta en la Figura 1. Esta figura indica que el Zry-4 ha finalizado su primer ciclo y comenzado el segundo en aproximadamente 230 días de exposición, para un espesor de óxido de alrededor de 2  $\mu\text{m}$ . Valores similares reportan Eucken col.<sup>2</sup> Para el Zr-2.5Nb, la etapa de pretransición finaliza luego de aproximadamente 104 días. La comparación de las cinéticas de oxidación para ambos materiales muestran que el Zry-4 tiene una mayor resistencia a la corrosión para este tiempo de exposición y en estas condiciones de oxidación. Estos resultados y los valores de k y n obtenidos de las cinéticas se resumen en la Tabla I

Las películas de óxido crecidas sobre los cupones de ambas aleaciones son adherentes, compactas y de color negro. La Figura 2 muestra la morfología de la interfaz óxido/metal para un óxido de  $\sim 1 \mu\text{m}$  crecido sobre Zry-4, antes de la transición, se observa el crecimiento diferencial del óxido de grano a grano del sustrato como resultado de la diferente velocidad de corrosión, la cual depende de la orientación de los mismos. La Figura 3 corresponde a la interfaz óxido/metal de un cupón de Zr-2.5Nb, cuyo espesor de óxido es de 2.7  $\mu\text{m}$ . El frente de corrosión es aproximadamente constante, con cordones de óxido que penetran en el metal, coincidentes con la fase  $\beta$  del material base, lo cual indica una mayor velocidad de corrosión para dicha fase.

## 2. Microestructura

La estructura de las películas del óxido crecido sobre ambos materiales se estudió, sin remover el mismo del material base, mediante difracción de rayos X para distintos tiempos de exposición al medio. Se encontró, para ambas aleaciones, que las películas de óxido están compuestas mayoritariamente de  $ZrO_2$  monoclinica pero también se detecta una fracción de fase  $ZrO_2$  tetragonal. Ambas fases están fuertemente texturadas. La Figura 4 muestra las figuras de polo  $(11-1)_m$ ,  $(002)_m$  y  $(111)_t$ , de un óxido de  $1.7 \mu m$  crecido sobre Zr-2.5 y la Figura 5 muestra las mismas figuras de polo, pero para un óxido de  $2 \mu m$  crecido sobre Zry-4. Estas figuras confirman el alto grado de textura de los óxidos e indica que ambas son diferentes, la orientación del óxido del Zr-2.5Nb tiene dos componentes principales  $(10-3) [0-10]$  y  $(10-3)[301]$  y el óxido del Zry-4 tiene textura de fibra  $(10-3)$ , esta última estaría inducida por las grandes tensiones desarrolladas con el crecimiento del óxido.<sup>4</sup> Las figuras de polo obtenidas para diferentes espesores de óxido indicaron que no hay importantes modificaciones de las mismas con el incremento del espesor del mismo.

Utilizando las figuras de polo se determinó las intensidades totales integradas  $I_t(11-1)_m$ ,  $I_t(111)_m$  e  $I_t(111)_t$ , para diferentes espesores de óxido y, a partir de ellas la fracción en volumen de fase tetragonal en el óxido.<sup>5</sup> Las Figuras 6 y 7 muestran la evolución de la fracción en volumen de fase tetragonal y el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo para el Zry-4 y el Zr-2.5Nb respectivamente. Los resultados indicaron que la fracción en volumen de fase tetragonal es mayor en el Zry-4 que en el Zr-2.5Nb, para el mismo espesor de óxido, y que para ambas aleaciones esta fracción disminuye con el aumento del espesor del óxido. Sin embargo, la fracción de fase tetragonal decrece para el Zry-4 hasta los 230 días aproximadamente, para un espesor de óxido de  $2 \mu m$ , que corresponde al punto de transición. Para un tiempo de exposición mayor, se midió un leve incremento de esta fracción. Este comportamiento no se observa para el Zr-2.5Nb.

En las primeras etapas de crecimiento del óxido se forman pequeños cristalitas equiaxiados de circonia tetragonal los cuales crecen con la exposición y se alejan de la interfaz óxido/metal por el crecimiento de nuevos cristalitas. A partir de un cierto tamaño o distancia a la interfaz estos cristalitas se transforman en su mayoría en granos columnares monoclinicos, de tal manera que el óxido queda compuesto esquemáticamente por dos capas, la más próxima al metal con un muy alto contenido de fase tetragonal y una externa fundamentalmente monoclinica. Cuando el óxido sigue creciendo el espesor de la capa interna se estabiliza mientras que el de la capa externa continúa aumentando. Este mecanismo de crecimiento es el causante de que la fracción en volumen de la fase tetragonal disminuya con el aumento del espesor del óxido. Todos los autores concuerdan en que la capa de óxido esta compuesta de esta manera pero atribuyen la estabilización de la fase tetragonal a diferentes causas.<sup>6,7,8</sup> Godlewski indica que son fundamentalmente las altas tensiones de compresión en el óxido, en particular en la zona próxima a la interfaz óxido/metal, la causa de esta estabilización y observa una relación muy estrecha entre la distribución de tensiones en el óxido y la de la fase tetragonal.<sup>6</sup> Barberis atribuye fundamentalmente la estabilización al tamaño de cristalito, el cual crecería con la exposición y cuando alcanza un tamaño crítico se transforma en monoclinica.<sup>7</sup> Wikmar y col. atribuyen la disminución de fase tetragonal en la capa externa al desarrollo de microfisuras las cuales se detendrían como resultado

de la transformación de la fase tetragonal a monoclinica en el extremo de las fisuras.<sup>8</sup> La resistencia a la corrosión de estos materiales está asociada a una capa densa y compacta en contacto con la interfaz óxido/metal de la cual forma parte la fase tetragonal,<sup>1</sup> por lo tanto un mayor contenido de fase tetragonal indicaría una capa barrera más gruesa, lo cual induciría una mayor resistencia a la corrosión.

Finalmente se debe señalar que para determinar correctamente la fracción en volumen de la fase tetragonal es necesario tener en cuenta la textura de los óxidos para calcular las intensidades, en caso contrario se pueden cometer errores significativos.<sup>9</sup>

## CONCLUSIONES

Las cinéticas de corrosión del Zry-4 y del Zr-2.5Nb indican una mayor resistencia a la corrosión del Zry-4 en las condiciones de oxidación empleadas. Los óxidos crecidos sobre estos materiales están altamente texturados y las figuras de polos indican que las principales componentes de orientación en el óxido formado sobre el Zr-2.5Nb son (10-3) [0-10] y (10-3) [301] mientras que los óxidos del Zry-4 desarrollan una textura de fibra (10-3). La textura del óxido no parece modificarse con el incremento del espesor del mismo. La composición de las fases presentes en las películas de óxido y su evolución con el tiempo de exposición ha sido determinada cuantitativamente con un procedimiento que tiene en cuenta la textura de los óxidos. El contenido de fase tetragonal es mayor en el Zry-4 que en el Zr-2.5Nb para el mismo espesor de óxido y en ambas aleaciones esta fracción disminuye con el aumento del espesor del óxido. El mayor contenido de fase tetragonal en el óxido del Zry-4 sugiere que existe una relación entre el contenido de esta fase y la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

## REFERENCIAS

1. Maroto, A.J.G., Bordoni, R., Villegas, M., Olmedo, A.M., Blesa, M.A., Iglesias, A., Koenig, P. *Growth and characterization of oxide layers on zirconium alloys*, J. Nucl. Mat. 229 (1996) 79
2. Eucken, C.M., Finden, P.T., Trapp-Pritsching, S. and Weindinger, H.G. *Influence of chemical composition on uniform corrosion of zirconium-base alloys in autoclave tests*. ASTM-STP 1023 (1989) 113.
3. Cox, B. *Pore structure in oxide films on irradiated and unirradiated zirconium alloys*. J. Nucl. Mater. 148 (1987) 332.
4. Roy, C. and David, G. *X-ray diffraction analyses of films on zirconium and Zircaloy-2*. J. Nucl. Mater. 37 (1970) 71.
5. Glavicic, M.G., Szpunar, J.A., Lin, Y.P. A method for quantitative phase analysis of ZrO<sub>2</sub> films grown on Zr-2.5Nb pressure tubes. J. Nucl. Mater. 245 (1997) 147.
6. Godlewski, J., Bouvier, P., Lucazeau, G., Fayette, L., *Stress distribution measured by Raman spectroscopy in zirconia films formed by oxidation of Zr-based alloys*, 12th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, Toronto, Canada, (1998).
7. Barberis, P. *Zirconia powders and Zircaloy oxide films: tetragonal phase evolution during 400°C autoclave tests*. J. Nucl. Mater. 226 (1995) 34.

8. Wikmark, G., Rudling, P., Lehtinen, B., Hutchinson, B., Oscarsson, A. and Ahlberg, E. *The importance of oxide morphology for the oxidation rate of zirconium alloys*. ASTM-STP 1295 (1996) 55.
9. Maroto, A.J.G., Bordoni, R., Olmedo, A.M., Villegas, M., Chocrón, M., Szpunar, J. *Corrosion behaviour and deposition of crud on Zr-alloys*. IAEA Technical Committee Meeting on Water Chemistry and Corrosion Control Cladding and Primary Circuit Component, Czech Republic, (1998).

FIGURAS Y TABLAS

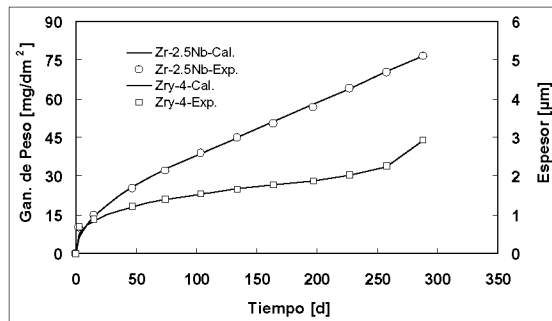


Figura 1. Cinética de corrosión a 350°C.

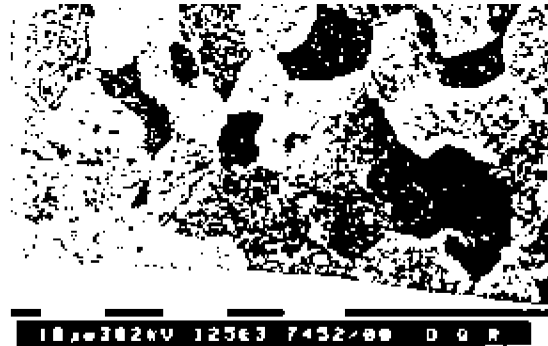


Figura 2. Interfaz óxido/metal: Zry-4



Figura 3. Interfaz óxido/metal Zr-2.5Nb.

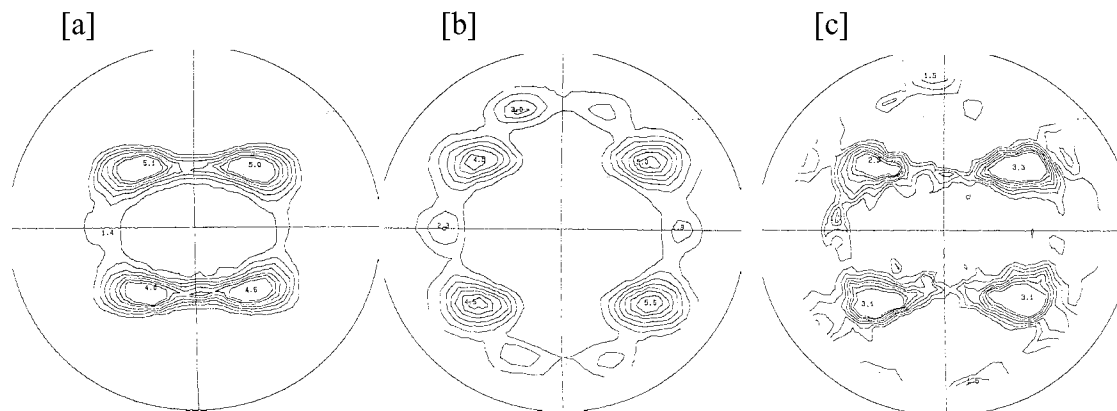


Figura 4. Zr-2.5Nb, figuras de polo de la fase monoclinica y tetragonal [a]  $(11-1)_m$ , [b]  $(111)_m$ , [c]  $(111)_t$

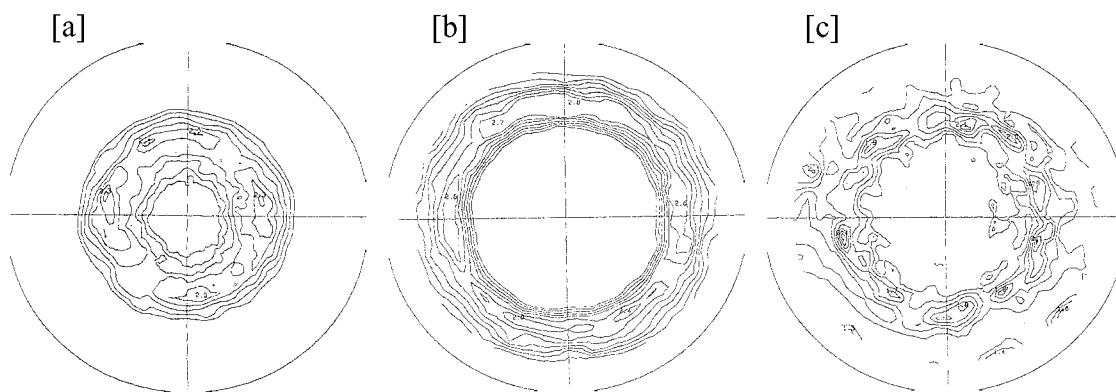


Figura 5. Zry-4, figuras de polo de la fase monoclinica y tetragonal [a] (11-1)<sub>m</sub>, [b] (111)<sub>m</sub>, [c] (111)<sub>t</sub>

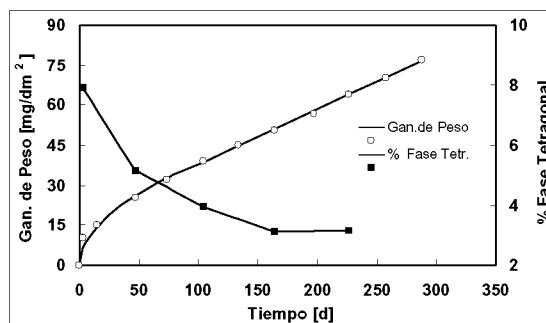
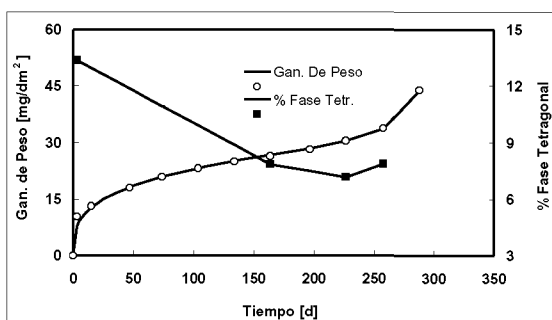


Figura 6. %Fracción. en volumen: Zry-4    Figura 7. %Fracción. en volumen: Zr-2.5Nb

Tabla I: Constantes de las Cinéticas de Corrosión

Material	K	n	T.Transición (días)	V.Postransición (mg/dm <sup>2</sup> d)
Zircaloy 4	5.45 ± 0.26 (mg/dm <sup>2</sup> d <sup>0.31</sup> )	0.31 ± 0.01	230	----
Zr-2.5Nb	3.50 ± 0.26 (mg/dm <sup>2</sup> d <sup>0.52</sup> )	0.52 ± 0.02	104	0.206 ± 0.003