

## CINETICAS DE CORROSION A ALTA PRESION Y TEMPERATURA DEL Zr-2.5Nb CON DIFERENTES TRATAMIENTOS TERMICOS

Jaime Solis, F.<sup>#</sup>, Bordoni, R.\* , Olmedo, A.M.\* , Villegas, M.\* , Miyagusuku, M.\*

<sup>#</sup> Central Nuclear de Laguna Verde, Mexico.

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

### RESUMEN

Se estudia el comportamiento a la corrosión de cupones de Zr-2.5Nb de tubo de presión (TP) con tratamientos térmicos (TT) de envejecimiento a 400°C y 500°C durante diferentes tiempos. Los resultados se analizaron utilizando el estudio del comportamiento a la corrosión de cupones de Zr-20Nb y Zr-1Nb tratados térmicamente a 850°C durante 1 hora, enfriados en aire y envejecidos a las mismas temperaturas y tiempos que los cupones de TP. La comparación del comportamiento a la corrosión de los cupones envejecidos de Zr-1Nb y Zr-20Nb con los de Zr-2.5Nb, conjuntamente con el análisis de la interfaz óxido/metal de estos últimos, sugieren que el aumento de la resistencia a la corrosión de los cupones de TP con el envejecimiento está asociado a la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en primer lugar, pero que también hay una contribución de la fase  $\alpha$ -Zr cuando las temperaturas son altas y/o los tiempos de envejecimiento aumentan, debido a una disminución del contenido de Nb en dicha fase. Esta contribución es la que está asociada al aumento de la resistencia a la corrosión de la zona central de los TP en el reactor.

### INTRODUCCION

Los TP de las centrales CANDU son de Zr-2.5Nb. El proceso de fabricación de los mismos conduce a una microestructura que está compuesta de granos alargados de fase  $\alpha$ -Zr en la dirección axial (1%Nb), rodeados por una red de fase  $\beta$ -Zr metaestable (20%Nb) [1]. En servicio estos tubos están sometidos a temperaturas entre 265 y 315°C y a la radiación, estas condiciones modifican la microestructura de los tubos descomponiendo la fase  $\beta$ -Zr en  $\omega$  y  $\beta$ -Zr enriquecido e induciendo precipitados  $\beta$ -Nb en los granos de la fase  $\alpha$ -Zr. Estas modificaciones actúan de tal manera que la velocidad de corrosión del material no irradiado es mayor que la del irradiado [2]. Por lo tanto resulta importante establecer el rol que desempeñan las diferentes fases en el comportamiento a la corrosión del Zr-2.5Nb. Los TT a temperaturas menores que 600°C inducen modificaciones en la microestructura de estos tubos similares a las indicadas arriba, las cuales pueden ser utilizadas para comprender como actúan la radiación y la temperatura en el comportamiento a la corrosión de estos tubos en el reactor. Por otro lado la comparación del comportamiento de cupones de Zr-1Nb y Zr-20Nb, con TT a 850°C durante 1 hora y luego envejecidos en las mismas condiciones que las probetas de TP, permite analizar la importancia relativa que tiene la modificación de la fase  $\beta$ -Zr o la  $\alpha$ -Zr en la velocidad de corrosión de los cupones de TP.

En el presente trabajo se describe el comportamiento a la corrosión uniforme de probetas de Zr-2.5Nb de TP con TT de envejecimiento a 400°C durante 72 y 1000 hs y 500°C durante 2.6 y 10 hs. Este comportamiento se compara y relaciona con los obtenidos en cupones de Zr-1Nb y Zr-20Nb, los cuales fueron tratados térmicamente a 850°C durante 1 hora, se enfriaron en aire y posteriormente se envejecieron a las mismas temperaturas y durante los mismos tiempos que los cupones de TP. El TT a 850°C simula el ciclo térmico de extrudado del TP. El comportamiento de estos cupones se presentó en otro trabajo de esta misma reunión [3].

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las probetas de Zr-2.5Nb se maquinaron a partir de dos aros de un mismo TP, de 25 y 17 mm de altura. Las probetas del aro más alto se denominaron "A" y las cortadas del aro de 17 mm se denominaron "B". Todas las probetas se pulieron con papel esmeril de Carburo de Silicio para remover el óxido producido durante el relevado de tensiones del proceso de fabricación del mismo y se lavaron cuidadosamente. Los TT a 500°C se realizaron en tubo de cuarzo con Argón durante 2.6 y 10 hs y se enfriaron en aire. Los TT a 400°C se realizaron en vapor de agua dentro de las autoclaves, el óxido que crece sobre la superficie de las probetas se elimina con un desbastado mecánico. Este método de envejecimiento no introduce ninguna modificación en el comportamiento a la corrosión respecto de cupones similares envejecidos en tubo de cuarzo con atmósfera de Ar y además permite analizar, en condiciones idénticas, el posible efecto de las variaciones en el comportamiento a la corrosión debido a los diferentes tiempos de relevado de tensiones de los TP. Los aros utilizados en este trabajo pertenecen a un tubo de presión terminado que ya tiene un relevado de tensiones de 24 hs a 400°C en vapor. Los TT de 72 y 1000 hs realizados son el resultado de adicionar estas 24 hs a la permanencia de las probetas en el autoclave. De aquí en adelante los envejecimientos de estas probetas se identificarán como envejecimientos a 400°C durante 72 y 1000 horas. Las probetas se pulieron con papel esmeril de Carburo de Silicio hasta granulometría 1200 y luego se decaparon.

La oxidación de los cupones se realizó en autoclaves estáticas en vapor de agua a 400°C. Las cinéticas de oxidación se obtuvieron determinando el incremento de peso por unidad de área de las probetas en función del tiempo. La morfología de la interfaz óxido/metal se estudió con microscopía electrónica de barrido (MEB) luego de recubrir al óxido con una capa de oro de 30 nm aproximadamente utilizando el método de la referencia [4].

## RESULTADOS Y DISCUSION

El comportamiento de las probetas "A" envejecidas a 400°C y las probetas "B" tratadas térmicamente a 500°C se compara con las correspondientes del mismo aro sin envejecer. Este procedimiento tiene la finalidad de evitar que las posibles variaciones en la velocidad de corrosión entre zonas diferentes del tubo de presión dificulten el análisis de los datos obtenidos de las probetas envejecidas, de todas maneras la diferencia entre las velocidades de corrosión de los cupones "A" y "B" sin envejecimiento se encuentra dentro del error experimental. Las cinéticas de corrosión determinadas a 400°C en vapor

de agua de las probetas "B" sin envejecimiento y envejecidas a 500°C durante 2.6 y 10 horas se muestra en la Figura 1, mientras que la Figura 2 compara el comportamiento a la corrosión a 400°C en vapor de agua de las probetas de tubo de presión "A" sin envejecimiento y con envejecimiento de 72 y 1000 horas a 400°C. Estas figuras indican que la velocidad de corrosión de las probetas envejecidas es menor que las no envejecidas y que el decremento de la velocidad de corrosión es mucho más pronunciado en las primeras 2.6 hs de envejecimiento a 500°C y en las primeras 72 hs a 400°C. También se pone de manifiesto que cuanto mayor es el tiempo del TT, tanto mejor es el comportamiento a la corrosión.

El Zr-2.5Nb de tubo de presión está compuesto de dos fases, una es la  $\alpha$ -Zr con un contenido de Nb entre el 0.6 y 1 % y la otra es la  $\beta$ -Zr con un contenido de Nb de aproximadamente 20% [5]. Resulta conveniente antes de comenzar la discusión del comportamiento del Zr-2.5Nb con diferentes TT comparar las cinéticas de corrosión del Zr-1Nb y Zr-20Nb tratados térmicamente a 850°C durante 1 hora y enfriado en aire, sin envejecimiento. Estos dos materiales simulan cada una de las fases que componen el TP luego de la extrusión. La Figura 3 muestra las cinéticas de corrosión, de ambos materiales obtenidas a 315°C en agua.

Los resultados indican que la velocidad de corrosión del Zr-20Nb es mucho mayor que la de Zr-1Nb, mientras que en el primero de estos materiales el óxido alcanza un espesor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  luego de 105 días, en el segundo apenas supera 1  $\mu\text{m}$  de espesor al cabo del mismo tiempo. Este resultado indicaría que la fase  $\beta$ -Zr del TP tiene una velocidad de corrosión mayor que la fase  $\alpha$  del mismo material. Esto se pone en evidencia cuando se analiza la interfaz óxido/metal del óxido crecido sobre los cupones de Zr-2.5Nb de TP. La Figura 4 muestra la interfaz óxido/metal de un cupón de Zr-2.5Nb de TP oxidado durante 46 días a 315°C cuyo espesor es 1.4  $\mu\text{m}$ . La interfaz observada es la correspondiente al film crecido sobre la superficie perpendicular a la dirección axial. Esta figura muestra claramente que los cordones de óxido que se observan en la interfaz óxido/metal, coinciden con la fase  $\beta$ -Zr del metal y que penetran más profundamente en el mismo. Las cinéticas de la Figura 3 sugieren que estos cordones están asociados a la mayor velocidad de corrosión de la fase  $\beta$ -Zr y que, a medida que el proceso avanza, como la velocidad de crecimiento instantánea del Zr-20 Nb se aproxima a la del Zr-1Nb, estos cordones no incrementarían su profundidad más allá de un determinado valor.

Las cinéticas de corrosión del Zr-1Nb y Zr-20Nb y las observaciones realizadas sobre las interfaces óxido/metal del Zr-2.5Nb ponen de manifiesto que la fase  $\beta$ -Zr desempeña un rol importante en la corrosión de este último material. Por lo tanto, para discutir el efecto de los tratamientos de envejecimiento en la corrosión del Zr-2.5Nb de TP se debe prestar atención a lo que le ocurre a esta fase y los efectos que estos TT ejercen sobre la misma. Griffiths y Winegar [6] analizaron la descomposición de esta fase en el Zr-2.5Nb del material de TP sin relevado de tensiones para diferentes temperaturas y tiempos y obtuvieron los diagramas TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo) para este material. Estos autores observan que la cinética de descomposición de la fase  $\beta$ -Zr, en el Zr-2.5Nb de TP, es más rápida que en el Zr-20Nb, que para temperaturas mayores que 475°C no se descompone esta fase a través de la fase  $\omega$  y, que para valores de temperatura mayores que 425°C aproximadamente, se observan dos fases  $\beta_{\text{enf}}$ .

Este trabajo [6] también indica que el envejecimiento a 400°C descompone la fase  $\beta$ -Zr en fase  $\omega$  y  $\beta$ -Zr enriquecida en Nb, en particular luego de 72 horas la fase  $\beta$ -Zr se ha enriquecido hasta alcanzar un contenido de Nb entre 60 y 69 % y la extensión del mismo a 1000 hs induce un enriquecimiento mayor de la fase  $\beta$ -Zr, de aproximadamente 77-80% en Nb y todavía hay fase  $\omega$  presente. Las cinéticas de corrosión de la Figura 2 indican que este envejecimiento disminuye la velocidad de corrosión del material, en particular la disminución es mayor para las primeras 72 horas. Para poner de manifiesto la importancia relativa de las dos fases es útil utilizar las cinéticas de corrosión obtenidas para este envejecimiento en el Zr-1Nb y el Zr-20Nb presentado en otro trabajo de esta reunión. Las Figuras 5 y 6 indican que, en las primeras 72 horas de envejecimiento, la resistencia a la corrosión en el Zr-1Nb no se modifica mientras se incrementa fuertemente en el Zr-20Nb. O sea, que para esta etapa es la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr del Zr-2.5Nb de TP la que aumenta la resistencia a la corrosión del material. El incremento posterior de la resistencia a la corrosión es atribuible a ambas fases puesto que 1000 hs de envejecimiento inducen un aumento de la resistencia a la corrosión de ambos materiales, como surge de las cinéticas de las Figuras 5 y 6. El envejecimiento a esta temperatura parecería indicar que si bien la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr es la más importante en determinar la velocidad de corrosión del Zr-2.5Nb, cuando los tiempos son lo suficientemente largos habría una contribución de la fase  $\alpha$ -Zr.

Los envejecimientos a 500°C, 2.6 horas y 10 horas, inducen contenidos de Nb de la fase  $\beta_{\text{enf}}$  próximos a 76-77 % y mayores que 77-80 % respectivamente sin presencia de fase  $\omega$ . La resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb aumenta para ambos envejecimientos aunque de 2.6 a 10 horas este aumento es pequeño, como puede verse en las Figura 1. Por otro lado, tanto el Zr-1Nb como el Zr-20Nb aumentan también sus resistencias a la corrosión, aunque en el Zr-20Nb el aumento es mayor, ver Figuras 5 y 6. Estos resultados parecen sugerir que además de la contribución del Zr-20Nb al aumento de la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb de TP hay también una contribución debida a la fase  $\alpha$ -Zr, como resultado de la posible disminución del contenido de Nb en la matriz de la misma [5,7].

El comportamiento a la corrosión de los cupones envejecidos a 400°C es similar al de las probetas envejecidas a 500°C y mientras que en los primeros hay presencia de fase  $\omega$  en los segundos no. Este resultado indicaría por lo tanto que esta fase no tiene un impacto negativo en la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb.

El efecto de los tratamientos de envejecimiento sobre la fase  $\beta$ -Zr puede verse en la interfaz óxido/metal de un óxido crecido sobre una probeta de TP envejecida durante 10 horas a 500°C. La oxidación se efectuó en agua a 315°C durante 46 días, el espesor del óxido es de aproximadamente 0.9  $\mu\text{m}$ , la superficie observada es la perpendicular a la dirección axial. La Figura 7 muestra la interfaz correspondiente a esta probeta. Esta figura indica que en este caso la fase  $\beta$ -Zr, ya en parte descompuesta, no genera los cordones de óxido observados en la Figura 4.

Resumiendo, el aumento de la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb está asociado a la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en primer lugar, pero hay también una contribución de la fase  $\alpha$ -Zr, cuando las temperaturas son altas y/o los tiempos de envejecimiento

aumentan, que se debe a la disminución del contenido de Nb en la fase  $\alpha$ -Zr por difusión térmica del Nb hacia los bordes de grano [5]. La presencia de fase  $\omega$  no deteriora la resistencia a la corrosión de este material

Urbanic y Griffiths [5] midieron el grado de descomposición de la fase  $\beta$ -Zr de los TP, luego de varios años de servicio en el reactor, en función de la cantidad de Nb en esta fase, y observaron que ésta era mayor en los extremos donde el flujo de neutrones es menor que en el centro, donde inclusive podría ser igual o menor a la inicial. Por otro lado, informan que la resistencia a la corrosión de cupones de TP irradiados aumenta, independientemente de la posición ocupada en el tubo de presión y que se satura cuando la fluencia neutrónica supera  $1.5 \times 10^{25}$  n/m<sup>2</sup> y sostienen que este efecto no puede explicarse por la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr que en algunos casos no sucede, sino que se debe a la disminución del contenido de Nb de la fase  $\alpha$ -Zr debido a que la radiación estimula y acelera la precipitación de  $\beta$ -Nb en ella, induciendo el aumento de la resistencia a la corrosión del material.

## CONCLUSIONES

El comportamiento a la corrosión del Zr-2.5Nb con diferentes tratamientos térmicos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

Los tratamientos de envejecimiento aumentan la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb de tubo de presión. La comparación del comportamiento a la corrosión de los cupones envejecidos de Zr-1Nb y Zr-20Nb con los de Zr-2.5Nb sugieren que el aumento de la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb está asociado a la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr en primer lugar, pero que también hay una contribución de la fase  $\alpha$ -Zr, cuando las temperaturas son altas y/o los tiempos de envejecimiento aumentan, que se debe a la disminución del contenido de Nb en la fase  $\alpha$ -Zr. Esta última contribución es la que está asociada al aumento de la resistencia a la corrosión de la zona central de los TP en el reactor. La radiación acelera la precipitación de  $\beta$ -Nb en los granos  $\alpha$  disminuyendo la concentración de Nb en dicha fase.

La mayor velocidad de corrosión de la fase  $\beta$ -Zr respecto de la fase  $\alpha$ -Zr en el Zr-2.5Nb de TP produce cordones de óxido que penetran profundamente en el metal. Los tratamientos de envejecimiento en esta aleación aumentan la resistencia a la corrosión de la misma y eliminan los cordones de óxido en la interfaz óxido metal.

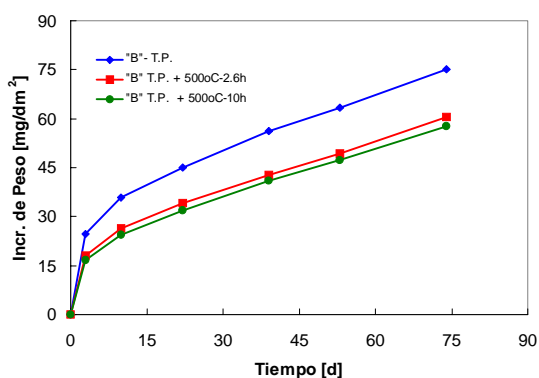
Análogamente a lo que se indicó para el Zr-20Nb, la presencia de la fase  $\omega$  no deteriora la resistencia a la corrosión del Zr-2.5Nb de TP, como resulta del buen comportamiento de las probetas envejecidas a 400°C durante 72 y 1000 horas.

## REFERENCIAS

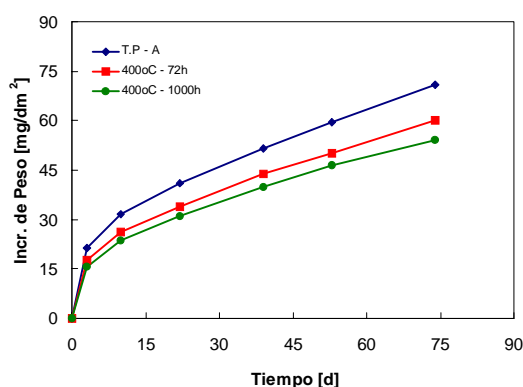
- [1] Urbanic, V.F., Gilbert, R.W., "Effect of Microstructure on The Corrosion of Zr-2.5Nb Alloy", Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA (1990).

- [2] Urbanic, V.F., Griffiths, M., “Microstructural Aspects of Corrosion and Hydrogen Ingress in Zr-2.5Nb”, Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, Sabol, G.P., Moan, G.D., Eds. (2000).
- [3] Jaime Solis, F., Bordoni, R., Olmedo, A.M., Villegas, Miyagusuku, M. "Comportamiento a la Corrosión Acuosa del Zr-1Nb y Zr-20Nb con Diferentes Tratamientos Térmicos" Esta reunión.
- [4] 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”, Journal of Nuclear Materials 229 (1996).
- [5] Urbanic, V.F., Griffiths, M., “Microstructural Aspects of Corrosion and Hydrogen Ingress in Zr-2.5Nb”, Zirconium in the Nuclear Industry, Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, Sabol, G.P., Moan, G.D., Eds. (2000).
- [6] Griffiths, M., Winegar, J.E., “The Transformation Behaviour of the Beta Phase in Zr-2.5 wt % Nb Pressure Tubes”, AECL-10835, COG-93-179 (1994).
- [7] Urbanic, V.F., Warr, B.D., Manolescu, A., Chow, C.K., Shanahan, M.W., “Oxidation and Deuterium Uptake of Zr-2.5Nb Pressure Tubes in CANDU-PHW Reactors”, Zirconium in the Nuclear Industry, Eight International Symposium, ASTM STP 1023, Van Swam, L.F.P., Eucken, C.M., Eds. (1989).

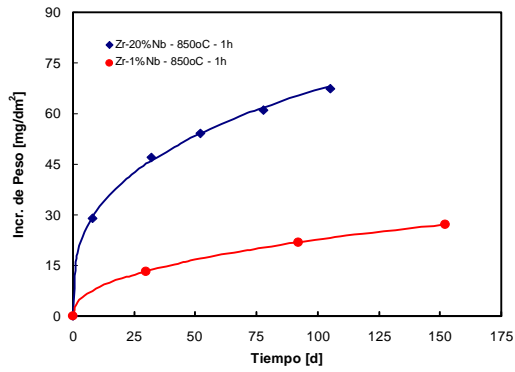
## FIGURAS



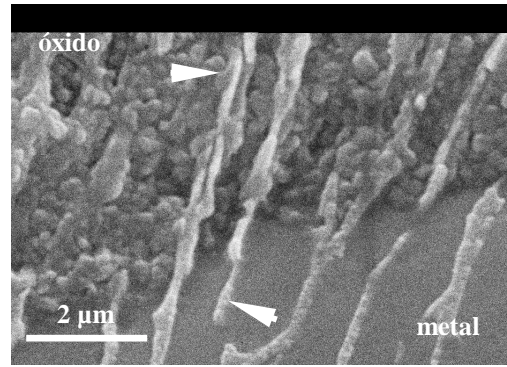
**Figura 1.** Cinéticas de corrosión en vapor de agua a 400°C de los cupones de TP con y sin envejecimiento a 500°C.



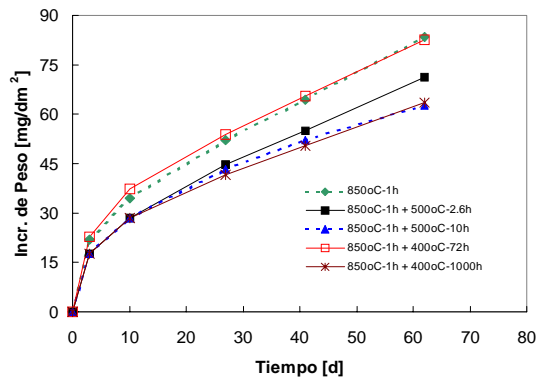
**Figura 2.** Cinéticas de corrosión en vapor de agua a 400°C de los cupones de TP con y sin envejecimiento a 400°C.



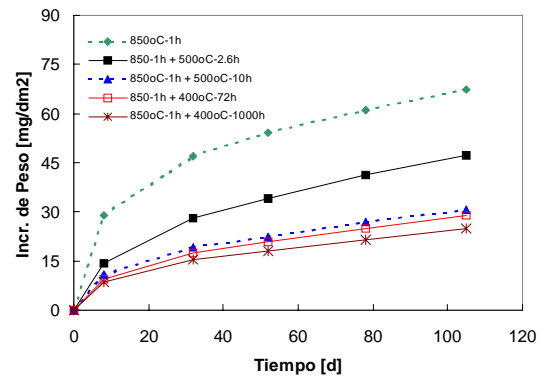
**Figura 3.** Cinéticas de corrosión del Zr-1Nb y Zr-20Nb térmicamente tratados a 850°C durante una hora. La oxidación se realizó a 315°C en agua.



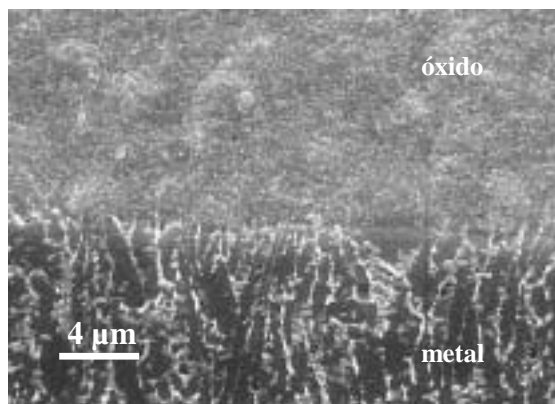
**Figura 4.** Interfaz óxido/metal. Cupón de TP, las flechas indican la fase  $\beta$ -Zr del metal y su proyección en el óxido. Espesor 1.4  $\mu$ m, crecido a 315°C.



**Figura 5.** Cinética de corrosión a 400°C de cupones de Zr-1Nb con diferentes TT



**Figura 6.** Cinética de corrosión a 315°C de cupones de Zr-20Nb con diferentes TT.



**Figura 7.** Interfaz óxido/metal en cupones de TP envejecido 10 hs a 500°C. La fase  $\beta$ -Zr del meta no se continua en cordones en el óxido. Espesor del óxido 0.9  $\mu$ m, crecido 46 días a 315°C en agua.

Resumen INIS

CORROSION KINETICS AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE  
OF Zr-2.5Nb WITH DIFFERENTE HEAT TREATEMENTS

Jaime Solis, F.<sup>#</sup>, Bordoni, R.\* , Olmedo, A.M.\* , Villegas, M.\* , Miyagusuku, M.\*

<sup>#</sup> Central Nuclear de Laguna Verde, Mexico.

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

The corrosion behaviour of Zr-2.5Nb pressure tube (PT) specimens, with ageing treatments at 400 and 500°C for different times, was studied. The results were analyzed using the corrosion behavior of Zr-20Nb and Zr-1Nb samples heat treated during 1 hour at 850°C, cooled in air and aged at the same temperature and times than the PT specimens. The comparison between the corrosion behaviour of Zr-1Nb and Zr-20Nb aged coupons with the aged pressure tube specimens, together with the metal/oxide interface morphology of Zr-2.5Nb specimens, suggest that the increase in the corrosion resistance in the latter coupons is associated with the decomposition of the  $\beta$ -Zr phase. There is also a contribution of  $\alpha$ -Zr phase when the ageing temperatures are high enough or the ageing times are long enough, due to a decrease in the Nb content of this phase. This last contribution is associated with an increase in the corrosion resistance of the central zone of pressure tube in the reactor.