

CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE LA ALEACIÓN ZIRCONIO-1%NIOBIO

Sebastián Müller, Liliana Lanzani

Div. Corrosión, Dpto. Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

E-mail (S.Müller): muller@cnea.gov.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Zr-1%Niobio, que se utiliza como material de vaina de elementos combustibles en reactores VVER rusos. Con fines comparativos, se han ensayado también las aleaciones convencionales Zircaloy-4 y Zr-2,5%Nb.

Se realizaron ensayos de autoclave en agua y en soluciones de LiOH de concentración creciente desde 0,1 hasta 1M a 343°C y en vapor de agua a 400°C (según norma ASTM G2/G2M-06). Para evaluar la corrosión se determinó la ganancia en peso/unidad de área de las muestras autoclaveadas, y se realizaron metalografías para caracterizar los óxidos e hidruros formados.

Los resultados indican que para ensayos de 16 horas, es necesaria una concentración mínima de LiOH de 0,65M para que se produzca corrosión acelerada en Zr-1%Nb y Zr-2,5%Nb, mientras que en Zircaloy-4 la aceleración ocurre a partir de una concentración de 0,45M.

En soluciones de LiOH 1M el “uptake” de hidrógeno en Zr-1Nb y Zr-2,5Nb es considerablemente más bajo que en Zircaloy-4. La menor cantidad de fase β -Zr presente en la aleación Zr-1Nb produce óxidos más delgados y compactos y de mejores características visuales que los formados en Zr-2,5Nb.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Zr-1%Nb, Zr-2,5%Nb, corrosión acelerada, LiOH.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones base Circonio del tipo Zircaloy-4 se han utilizado durante varias décadas como material para vainas de elementos combustibles en reactores de agua presurizada (PWR) occidentales sin problemas significativos. Sin embargo, la tendencia actual a trabajar en condiciones de operación más severas, tales como alto quemado de combustible y aumento de la temperatura y del pH del agua de operación, ha resultado en valores de velocidades de oxidación y fracción absorbida (“uptake”) de hidrógeno inaceptablemente altos para el Zircaloy-4. A fin de evitar estos inconvenientes, se decidió reemplazar el Zircaloy-4 por las nuevas aleaciones M5 y Zirlo preparadas a partir de leves variantes en la composición de las aleaciones de origen ruso: E110 (Zr-1%Nb) y E635 (Zr-1%Nb-1,2%Sn-0,4%Fe) respectivamente [1].

Los reactores PWR convencionales agregan hidróxido de litio (LiOH) al agua refrigerante para mantener un pH aproximadamente neutro (del orden de 10) durante la operación, mientras que en los reactores rusos VVER (de agua presurizada) que usan la aleación Zr-1%Nb como vaina para elementos combustibles, el agua no contiene LiOH. Considerando que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Circonio del tipo Zircaloy-4 y Zr-2,5%Nb es severamente afectada por la presencia de LiOH en concentración superior a 0,1M [2-5] resulta imperioso testear el comportamiento de la aleación Zr-1%Nb en estos medios.

En la literatura se observa que la cinética de corrosión de la aleación Zr-1%Nb, material preferido para la fabricación de vainas en reactores PWR y PHWR de alto rendimiento, se ha estudiado en agua [6] y en soluciones de LiOH diluidas (0,01M y 0,03M) [1], no habiéndose encontrado datos en soluciones más concentradas.

El objetivo del presente trabajo es entonces, estudiar la corrosión de la aleación Zr-1%Nb en soluciones concentradas de LiOH (0,1M a 1M) que aceleren la degradación del material. Con fines comparativos, se han ensayado también las aleaciones convencionales Zircaloy-4 y Zr-2,5%Nb (material correspondiente a tubo de presión). Los estudios de corrosión contemplan el análisis de los óxidos formados y de la distribución de hidruros en Zr-1%Nb y en las aleaciones mencionadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se estudiaron las aleaciones Zircaloy-4, Zr-2,5%Niobio (Zr-2,5Nb) y Zr-1%Niobio (Zr-1Nb). Muestras de Zr-1Nb de aproximadamente 0,2 cm de espesor se cortaron de una barra cilíndrica de 1 cm de diámetro. A partir de chapa de Zircaloy-4 recocida y de material de tubo de presión (TP) de Zr-2,5Nb se prepararon muestras rectangulares de (1,5 x 0,8 x 0,1) cm³. Las probetas de Zr-2,5Nb se cortaron de manera tal que la superficie de (1,5 x 0,8) cm² coincidiera con la cara circunferencial-axial (CA) del tubo y el lado de 0,8 cm resultara paralelo al eje principal (eje axial) del mismo. Las probetas se pulieron mecánicamente hasta papel de SiC malla 1200 y se reveló su microestructura mediante pulido químico con solución fluonítrica. Para Zircaloy-4 y Zr-1Nb se utilizó la siguiente composición: 50% v/v de agua, 47% v/v de ácido nítrico y 3% v/v de ácido fluorhídrico, mientras que para Zr-2,5Nb (TP) la composición fue: 47% v/v de agua, 47% v/v de ácido nítrico y 6% v/v de ácido fluorhídrico. Luego, se observaron mediante Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La identificación de las fases presentes se realizó mediante difracción de rayos X (DRX).

El comportamiento frente a la corrosión se evaluó en una autoclave estática ERNST HAAGE[®] de 2 litros de capacidad a alta presión y temperatura. Se realizaron ensayos en agua y en soluciones de hidróxido de litio de concentraciones crecientes desde 0,1M hasta 1M, durante 16 horas a 343°C ± 3°C y a la presión de equilibrio (130 a 145 bar). Las probetas se colocaron dentro de un recipiente ("liner") de acero inoxidable 316L que contenía la solución corrosiva. El tiempo de autoclaveado se tomó a partir del momento en el cual se alcanzó la presión de equilibrio correspondiente a una temperatura interna de 343°C ± 3°C. Con fines comparativos se realizaron ensayos en vapor de agua a 400°C ± 10°C y 103 ± 10 bar de acuerdo a las especificaciones mencionadas en la norma ASTM G2/G2M-06. Para cada ensayo se utilizaron probetas nuevas y las tres aleaciones se ensayaron en forma conjunta.

Previo al autoclaveado, las probetas fueron pulidas mecánicamente hasta papel de SiC malla 1200 y decapadas con solución fluonítrica. Para el Zr-2,5Nb se usó una mezcla de 46,9 % v/v de ácido láctico, 46,9 % v/v de ácido nítrico y 6,3 % v/v de ácido fluorhídrico, mientras que para Zircaloy-4 y Zr-1Nb se utilizó la misma solución utilizada para revelar microestructura, cuya composición se indicó anteriormente. Luego del decapado, las muestras se lavaron con agua deionizada ($\kappa = 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) a 80°C con el objeto de eliminar los restos de ácido fluorhídrico provenientes del decapado, se secaron con acetona p.a y se guardaron en un desecador. Posteriormente, las probetas se midieron con un calibre (precisión 0,05 mm) y se pesaron en una balanza analítica con una precisión de 0,01 mg.

Luego de los ensayos de autoclave las muestras se lavaron, secaron y pesaron. La corrosión se evaluó a partir de datos de ganancia en peso/unidad de área (Δw), inspección visual del óxido y análisis de DRX para caracterizar las fases del óxido formado. Posteriormente, las muestras fueron cortadas transversalmente e incluidas en resina epoxi DICAST[®] 750. Las probetas incluidas se pulieron hasta papel de SiC 1200 y se midieron los espesores de óxido mediante MO. Luego, se revelaron hidruros aplicando solución fluonítrica de composición 46,9 % v/v de ácido láctico, 46,9 % v/v de ácido nítrico y 6,3 % v/v de ácido fluorhídrico, y se observó su distribución mediante MO y MEB. El contenido de hidrógeno en las muestras de Zr-1Nb se midió con un equipo LECO[®].

3. RESULTADOS

En la Figura 1 se observan las micrografías de MO y MEB de la aleación Zr-1Nb. La fase mayoritaria corresponde a la fase α -Zr y la minoritaria a la fase β -Zr. La fase β -Zr que contiene aproximadamente 20% de Niobio aparece en las imágenes de MEB de electrones retrodifundidos más brillante debido a la presencia de un elemento de mayor peso atómico que el Circonio (Figura 1c). Esta microestructura indica que el material fue enfriado lentamente desde alto de β -Zr (900°C), reteniéndose así la fase de alta temperatura [7]. Los análisis de DRX confirmaron la presencia de las fases α -Zr, β -Zr y ω -Zr. Las muestras de Zircaloy-4 presentaron una

estructura de granos α -Zr equiaxiados con precipitados de $Zr(Fe/Cr)_2$ menores que $0,5 \mu m$, mientras que en las probetas de Zr-2,5Nb se observó la estructura bifásica ($\alpha + \beta$)-Zr característica de los tubos de presión.

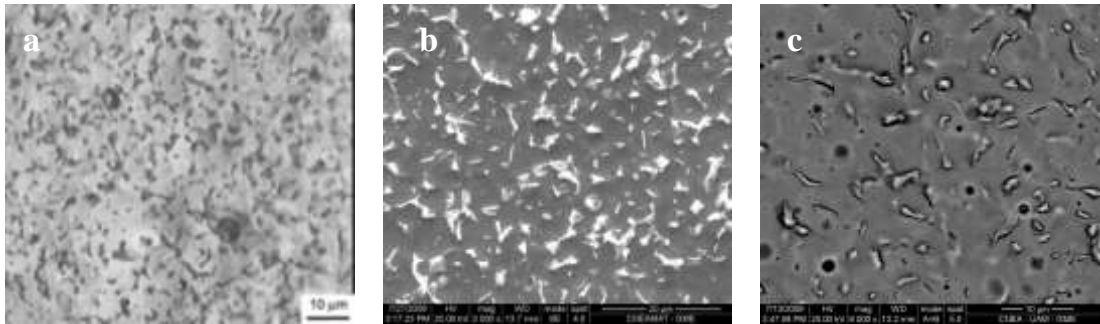


Figura 1: Aleación Zr-1Nb. a) Imagen de MO. b) Imagen MEB. c) Imagen MEB de electrones retrodifundidos (las zonas de mayor brillo indican la presencia de un elemento de mayor masa atómica que el Circonio, en este caso el Niobio).

La Figura 2a muestra la dependencia de la ganancia en peso (Δw) de las tres aleaciones con la concentración de LiOH (desde 0 a 1M) luego de 16 horas a $343^\circ C$. En la Figura 2b, se presenta la cinética de corrosión de las muestras ensayadas en vapor de agua a $400^\circ C$, conjuntamente con la ganancia en peso de las muestras autoclaveadas en soluciones de LiOH 0,1M y 1M a $343^\circ C$. Los datos en vapor se han ajustado con la ecuación $\Delta w = k t^{0,2}$. Se observa que ensayos cortos y a menor temperatura en LiOH 0,1M producen ganancias en peso semejantes a las observadas luego de 100 horas en vapor de agua a $400^\circ C$.

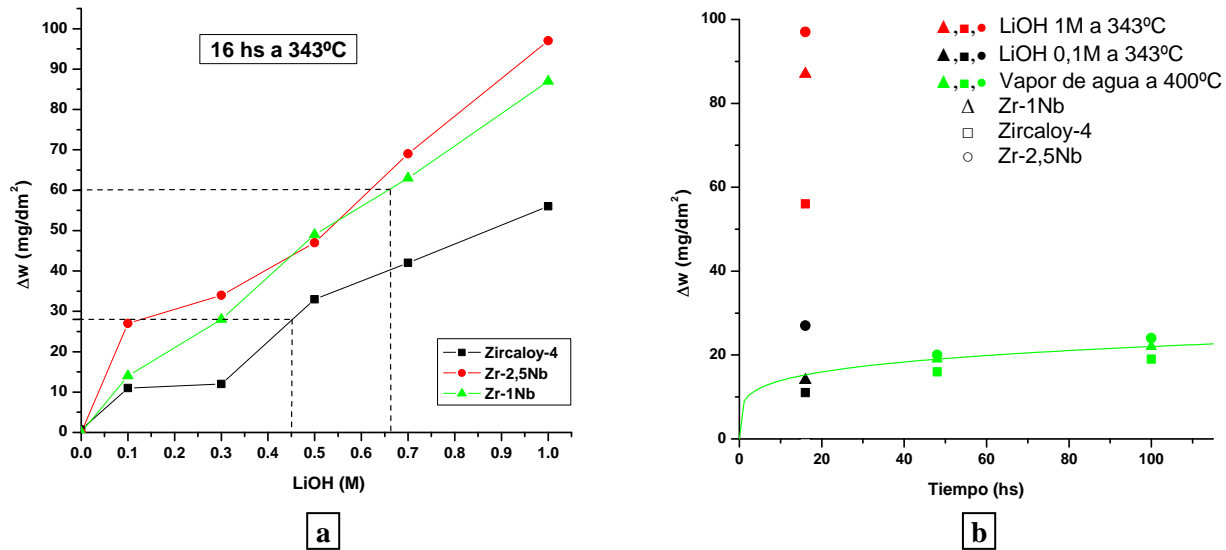


Figura 2: Corrosión de las aleaciones Zircaloy-4, Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb. a) Ganancia en peso en agua y en soluciones de LiOH de diferente composición luego de 16 horas a $343^\circ C$. b) Cinética de corrosión en vapor de agua a $400^\circ C$ y en soluciones de LiOH 0,1M y 1M a $343^\circ C$.

A fin de simplificar el análisis, se ha decidido estudiar el comportamiento de las tres aleaciones sometidas a ensayos extremos, o sea ensayos en vapor de agua y en solución de LiOH 1M.



Figura 3: Aspecto superficial de las muestras de Zircaloy-4, Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb luego de 100 horas en vapor de agua a 400°C y luego de 16 horas en LiOH 1M a 343°C.

Como se observa en la Figura 3, el aspecto del óxido crecido sobre Zircaloy-4, Zr-2,5Nb y Zr-1Nb autoclaveados en vapor de agua a 400°C es negro, lustroso y adherente, características propias de un óxido protector. Luego de 16 horas en LiOH 1M, el óxido sobre las muestras de Zircaloy-4 y Zr-1Nb es de color gris oscuro, opaco y adherente, mientras que en Zr-2,5Nb se observan bandas de óxido de color blanco y gris claro, que mantienen su adherencia. La medición de espesores mediante MO indicó valores del orden de 2µm para los 3 materiales ensayados durante 100 horas en vapor de agua a 400°C (Figura 4). En la Figura 5 se observa que el óxido crecido luego de 16 horas en LiOH 1M a 343°C varía con la aleación. El óxido sobre Zircaloy-4 es el más delgado. El óxido sobre Zr-2,5Nb se observa poroso y su espesor varía con la estructura metalúrgica de las caras expuestas, siendo delgado en la cara RA (6 µm) y más grueso en la cara CA(12µm), detectándose además fisuras paralelas a la cara CA como se muestra en la Figura 5b. En Zr-1Nb el óxido es más delgado (7 µm) que en Zr-2,5Nb, no presenta fisuras y aparece más compacto (Figura 5c). Los análisis de DRX de los óxidos formados en vapor de agua a 400°C y en LiOH 1M a 343°C indicaron la presencia de ZrO_2 monoclinico para las 3 aleaciones.

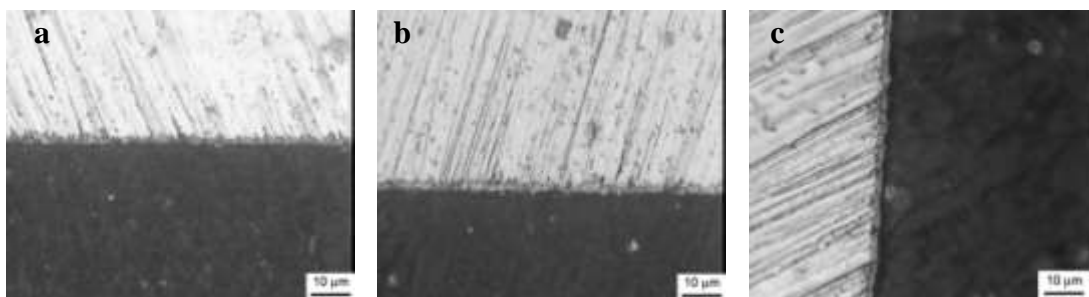


Figura 4: Espesores de óxidos medidos en cortes transversales de muestras autoclaveadas 100 horas en vapor a 400°C. a) Zircaloy-4: $\Delta w = 19 \text{ mg/dm}^2$, $e_{ox} \sim 2\mu\text{m}$. b) Zr-2,5Nb $\Delta w = 24 \text{ mg/dm}^2$, e_{ox} en cara CA $\sim 2\mu\text{m}$, (cara incluida RA). c) Zr-1Nb $\Delta w = 22 \text{ mg/dm}^2$, $e_{ox} \sim 2\mu\text{m}$

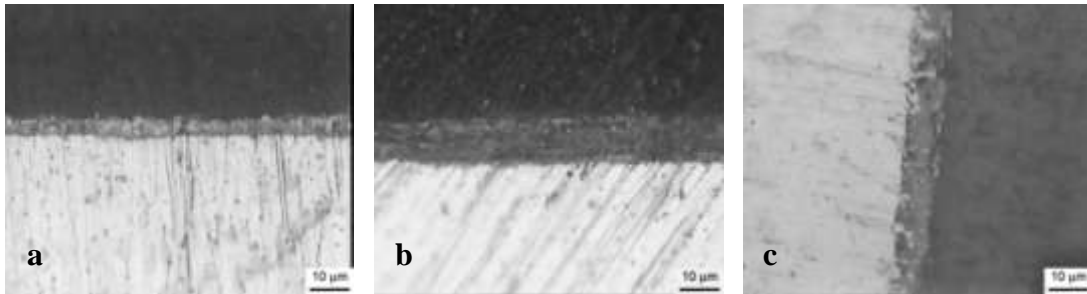


Figura 5: Espesores de óxidos medidos en cortes transversales de muestras ensayadas durante 16 horas en LiOH 1M a 343°C. a) Zircaloy-4: $\Delta w = 56 \text{ mg/dm}^2$, $e_{\text{ox}} \sim 4 \mu\text{m}$. b) Zr-2,5Nb: $\Delta w = 97 \text{ mg/dm}^2$, e_{ox} en cara CA $\sim 12 \mu\text{m}$, (cara incluida RA). c) Zr-1Nb: $\Delta w = 87 \text{ mg/dm}^2$, $e_{\text{ox}} \sim 7 \mu\text{m}$

Las Figuras 6 y 7 muestran las micrografías de MO correspondientes a la distribución de hidruros observada en las tres aleaciones luego de ensayos de 100 horas en vapor de agua a 400°C y de 16 horas en LiOH 1M a 343°C. Para Zircaloy-4, el autoclaveado en LiOH 1M aumenta la concentración de hidruros (Figuras 6a y 7a). Comparando las Figuras 6b con 7b y 6c con 7c no se observa que el ensayo en LiOH 1M produzca en Zr-2,5Nb y Zr-1Nb una modificación en la distribución, ni un aumento en la cantidad de hidruros con respecto a los de vapor de agua. En Zr-2,5Nb (TP) se observa que la orientación de los hidruros precipitados coincide con la orientación que presentan las placas de la fase β -Zr (Figuras 6b y 7b). En el caso del Zr-1Nb resulta difícil distinguir los hidruros del aspecto que presenta la fase β -Zr observada por MO (Figura 1a). Las observaciones por MEB indicaron muy poca presencia de hidruros en esta aleación.

La cantidad de hidrógeno incorporada por la muestra de Zr-1Nb luego de 16 horas en LiOH 1M resultó ser de $10 \pm 3 \text{ ppm}$. Teniendo en cuenta que el contenido inicial de hidrógeno fue de $6 \pm 2 \text{ ppm}$, se infiere que la hidruración de esta aleación ha sido extremadamente baja.

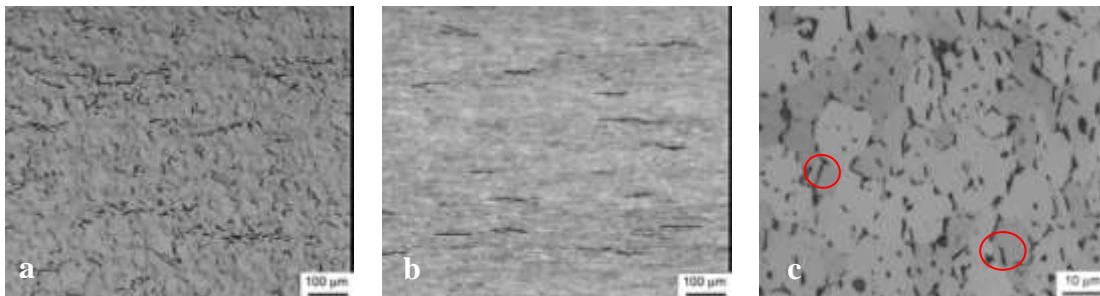


Figura 6: Distribución de hidruros en cortes transversales de muestras autoclaveadas 100 horas en vapor de agua a 400°C. a) Zircaloy-4. b) Zr-2,5Nb (cara incluida RA). c) Zr-1Nb, se indican los hidruros.

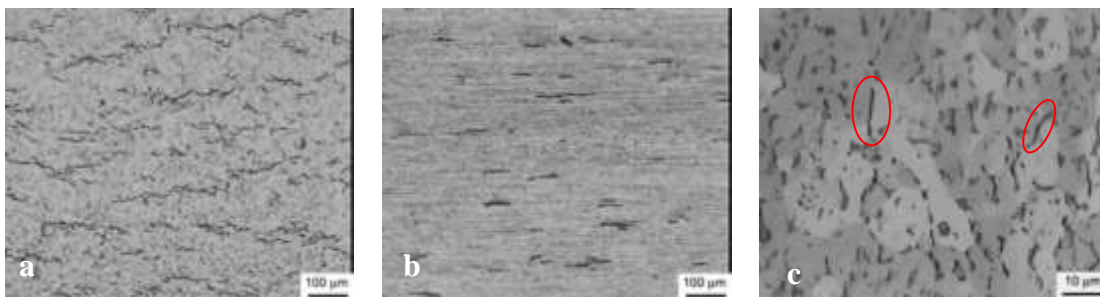


Figura 7: Distribución de hidruros en cortes transversales de muestras ensayadas durante 16 horas en LiOH 1M a 343°C. a) Zircaloy-4. b) Zr-2,5Nb (cara incluida RA). c) Zr-1Nb, se indican los hidruros.

4. DISCUSIÓN

Las aleaciones de Circonio reaccionan en medio acuoso de acuerdo a la ecuación $Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2$, generando una capa de óxido superficial e incorporando una fracción del hidrógeno liberado, el cual precipita en forma de hidruros en el material. La cinética de corrosión de estas aleaciones en agua o vapor a alta temperatura, está caracterizada por dos regímenes o períodos llamados pre-transición y post-transición.

En el primer período (pre-transición) se forma una capa de óxido protector y adherente, de color negro o colores iridiscentes y la fracción absorbida (“uptake”) de hidrógeno es baja, siendo aproximadamente 10% para el Zircaloy-4 y del orden de 2% para Zr-2,5Nb (TP) [1,8]. El proceso de oxidación en este período está gobernado por las leyes que se aplican a los metales que forman capas de óxidos protectores en un medio corrosivo, o sea se trata de cinéticas parabólicas, cúbicas o cuárticas.

Después de un cierto tiempo, comienza el segundo período (post-transición), que se caracteriza por una cinética lineal. La velocidad de corrosión aumenta abruptamente y el óxido aparece de color blanco o gris claro y se descascara fácilmente. El cambio desde un régimen hacia el otro se denomina “transición” (“breakdown”), y puede ocurrir en forma aguda o gradual. Se ha postulado que las tensiones en el óxido y la recristalización de éste pueden conducir al “breakdown”, generando porosidad en el óxido. Después de la post-transición todas las aleaciones muestran un aumento en la fracción de hidrógeno absorbida, siendo mayor al 40% para Zircaloy-4 [8] y del 15 al 30% para Zr-2,5Nb [3].

Medios más agresivos como soluciones de LiOH de concentración superior a 0,1M pueden conducir a la formación de óxidos de características poco protectoras y a elevados “uptake” de hidrógeno desde el comienzo de la corrosión [2-5]. En estos medios, el período de pre-transición es muy corto o está ausente [1,8].

Cox [1] menciona que la cinética de pre-transición de las aleaciones de Zr-Nb es cercana a la cúbica, pero muestra mucha variación con la condición metalúrgica del material. Esto se debe a la presencia de las fases β -Zr y β -Nb, que aparecen de acuerdo al tratamiento térmico aplicado. La fase β -Zr (~19%Nb) tiene poca resistencia a la corrosión, por lo cual los filamentos de β -Zr presentes en los límites de grano de α -Zr resultan en “montículos” de óxido más grueso. La fase β -Zr aumenta la susceptibilidad de estas aleaciones frente a la corrosión acelerada en soluciones de LiOH [1,4].

En la Figura 2a se observa que para ensayos de 16 horas a 343°C, la ganancia en peso (Δw) de las tres aleaciones en agua resulta indetectable. En LiOH 0,1M la corrosión de las aleaciones Zr-1Nb y Zircaloy-4 se acelera 10 veces mientras que la del Zr-2,5Nb aumenta casi 30 veces. Luego, la ganancia en peso de Zr-1Nb y Zr-2,5Nb aumenta gradualmente con la concentración de LiOH, mientras que para Zircaloy-4 se observa un abrupto aumento de ésta para LiOH 0,5M. En LiOH 1M las ganancias en peso de Zr-1Nb y Zr-2,5Nb resultan casi el doble que la observada en Zircaloy-4. La presencia de fase β -Zr e interfases α -Zr/ β -Zr en Zr-2,5Nb y Zr-1Nb son responsables de la mayor oxidación de estas aleaciones [3,4,5].

Existe poca información sobre el comportamiento de las aleaciones de Circonio en soluciones concentradas de LiOH. Para Zr-2,5Nb (TP) autoclaveado en LiOH 1M a 340°C, Manolescu y col. [3] informan $\Delta w = 95 \text{ mg/dm}^2$ luego de 12 horas y un único valor de $\Delta w = 480 \text{ mg/dm}^2$ para ensayos de 24 horas y 48 horas, mientras que valores de $\Delta w = 323 \text{ mg/dm}^2$ se han medido al cabo de 18 horas a 343°C [5]. Para Zr-2,5Nb (TP) autoclaveado 16 horas en LiOH 0,2M a 300 °C se obtiene $\Delta w = 26 \text{ mg/dm}^2$ [4]. El Zircaloy-4 ensayado en LiOH 1M a 343°C durante 17 horas, presenta $\Delta w = 49,1 \text{ mg/dm}^2$ [2].

Los valores de ganancia en peso obtenidos para Zircaloy-4 en este trabajo, muestran bastante concordancia con los datos de la literatura [2], mientras que los Δw para Zr-2,5Nb (TP) resultan más bajos que los informados en [3,4,5]. La dispersión observada puede adjudicarse a la importante influencia que tiene la microestructura de las aleaciones de Zr-2,5Nb sobre la corrosión, en particular el tamaño y distribución de la fase β -Zr [1]. Este fenómeno no es tan pronunciado en aleaciones del tipo Zircaloy.

En la Figura 2a se han incorporado además los datos de ganancia en peso que señalan el comienzo de la “transición” para los Zircaloy y para la aleación Zr-2,5Nb (TP). Estas cotas, provenientes de datos de cinética de corrosión en agua y en vapor de agua, resultan independientes de la temperatura (entre 340°C y 400°C) y el medio y varían con la aleación y el tiempo de ensayo. Para los Zircaloy, la oxidación acelerada comienza a ganancias en peso superiores a 28 mg/dm^2 [1,8], mientras que para material de tubo de presión de Zr-2,5Nb se puede determinar una cota de 60 mg/dm^2 [9,10]. Dado que no se ha encontrado en la literatura un valor de

ganancia en peso que señale la transición en Zr-1Nb, se tomó como referencia la cota de Zr-2,5Nb (TP). Como se observa en la Figura 2a, la concentración de LiOH necesaria para producir corrosión acelerada es aproximadamente 0,45M para Zircaloy-4, 0,6M para Zr-2,5Nb y 0,65M para Zr-1Nb. Estos datos indican que para el período de tiempo ensayado (16 horas) el óxido crecido sobre las aleaciones con Nb, conservaría sus características protectoras en soluciones de LiOH de hasta 0,6M mientras que para esta concentración el Zircaloy-4 ya habría experimentado el “breakdown”.

La Figura 2b confirma que la corrosión de las tres aleaciones en vapor de agua a 400°C se ajusta a una cinética de pre-transición con exponente 0.2, valor cercano a una ley de velocidad cuártica [1]. Los valores de Δw de las aleaciones luego de 100 horas, que resultan menores que 25 mg/dm² e inferiores a las cotas establecidas para la “transición”, confirman esta cinética. El aspecto superficial del óxido crecido sobre las tres aleaciones corresponde a un óxido protector (Figura 3), así como su espesor del orden de 2 μ m (Figura 4). Si bien la fase de ZrO₂ tetragonal debería estar presente en este tipo de óxido, esta fase no pudo identificarse mediante DRX, debido posiblemente a que la forma tetragonal del ZrO₂ es inestable lejos de la interfaz metal/óxido y transforma a ZrO₂ monoclinico. Los datos de la Figura 2b muestran que, para 100 horas en vapor de agua a 400°C, la presencia de fase β -Zr en Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb no produce un aumento en la corrosión de estas aleaciones.

En la Figura 2a se observa que, a diferencia del Zr-2,5Nb (TP) la mayor velocidad de oxidación de la fase β -Zr comienza a influir en la corrosión de la aleación Zr-1Nb a concentraciones de LiOH superiores a 0,3M. En LiOH 1M el espesor de óxido crecido sobre Zr-1Nb es menor que el formado sobre Zr-2,5Nb (TP) y aparece más compacto (Figuras 5c y 5b), observación confirmada por su aspecto superficial (Figura 3). Luego, se puede inferir que la menor cantidad de fase β -Zr presente en Zr-1Nb mejora las características del óxido con respecto al formado en Zr-2,5Nb (TP).

Al comparar la distribución de hidruros de las muestras ensayadas en vapor de agua y en LiOH 1M (Figuras 6 y 7) se observa que el autoclaveado en LiOH 1M produce un aumento importante en la velocidad de hidruración únicamente en Zircaloy-4, no observándose una variación significativa en Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb (Figuras 7b y 6b y 7c y 6c). Esta evidencia experimental indica que, si bien el óxido crecido sobre Zircaloy-4 en LiOH 1M es más delgado y de apariencia más compacta (Figura 5a) que el formado sobre Zr-2,5Nb y Zr-1Nb en ese mismo medio (Figuras 5b y 5c), resulta menos protector frente a la entrada de hidrógeno. Los datos de la literatura muestran valores de uptake de hidrógeno del orden de 70% para Zircaloy-4 autoclaveado en LiOH 1M [2]. Por otra parte se puede inferir que los óxidos gruesos (del orden de 7 a 12 μ m) sobre Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb resultan casi tan protectores frente a la entrada de hidrógeno como los formados en estas aleaciones en vapor de agua.

En las Figuras 6 y 7 se observa que, tanto en vapor de agua como en LiOH 1M, los hidruros precipitados en Zr-1Nb resultan 10 veces más pequeños que los formados en Zircaloy-4 y en Zr-2,5Nb. Es sabido que en aleaciones de Zr-Nb los hidruros precipitan con la misma orientación que presenta la fase β -Zr. La estructura metalúrgica de las muestras de Zr-1Nb utilizadas en el presente trabajo, conformada por placas de fase β -Zr de pequeño tamaño y homogéneamente distribuidas, favorecería la precipitación de hidruros con estas características, lo cual resulta benéfico para las propiedades mecánicas del material.

A partir de la cantidad de hidrógeno incorporada en Zr-1Nb luego de 16 horas en LiOH 1M, se calculó un uptake de hidrógeno de 1,3%, valor que presenta bastante concordancia con el uptake de 1,2% informado por Manolescu [3] para Zr-2,5Nb (TP) luego de 1 día en LiOH 1M.

El análisis del uptake de hidrógeno y la distribución de hidruros (Figura 7) indica que las aleaciones que contienen Nb presentan menor velocidad de hidruración que el Zircaloy-4 en soluciones concentradas de LiOH. Si bien la fase β -Zr genera óxidos de mayor espesor, éstos resultan más protectores frente a la entrada de hidrógeno en el material. Además, como se observa en Zr-2,5Nb (TP) y Zr-1Nb, los tratamientos termomecánicos que modifican el tamaño y la distribución de la fase β -Zr también afectan la distribución y el tamaño de hidruros en estas aleaciones.

Estos datos confirman las observaciones de Cox [1] quien menciona que las aleaciones de Zr-Nb presentan en la interfaz óxido/metal, una película de óxido barrera más robusta, o sea con menor porosidad que los Zircaloy. Esta capa barrera mejora las propiedades a la corrosión de estas aleaciones, en particular el uptake de hidrógeno.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos luego de 16 horas en LiOH a 343°C, indican que la aleación Zr-1Nb presenta las siguientes ventajas sobre las aleaciones Zircaloy-4 y Zr-2,5Nb (TP):

- La concentración de LiOH necesaria para producir corrosión acelerada en Zr-1Nb (0,65M) es superior a la hallada para Zircaloy-4 (0,45M).
- En soluciones de LiOH 1M, el “uptake” de hidrógeno medido en Zr-1Nb (~1%) es considerablemente más bajo que el que presenta el Zircaloy-4 en ese mismo medio (~70%).
- Si bien el “uptake” de hidrógeno de las aleaciones Zr-1Nb y Zr-2,5Nb (TP) ensayadas en LiOH 1M es semejante (del orden de 1%), el óxido formado sobre Zr-1Nb es más delgado y compacto que el crecido sobre Zr-2,5Nb (TP).
- La menor cantidad de fase β -Zr en la aleación Zr-1Nb mejora la oxidación de ésta en relación al Zr-2,5Nb (TP). Los tratamientos termomecánicos que aseguran la presencia de placas de fase β -Zr pequeñas y bien distribuidas, también mejoran la distribución y tamaño de hidruros en esta aleación.

El comportamiento de la aleación Zr-1Nb frente a la corrosión acelerada en soluciones de LiOH indica que esta aleación podría utilizarse, en reemplazo del Zircaloy-4, como material de vaina de elementos combustibles en reactores PWR de alto rendimiento refrigerados con agua litiada.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Sr. Roberto Amoroso* por la realización de los ensayos de autoclave en vapor de agua y al Sr. José Luis Ramella* por la cuantificación de hidrógeno mediante el equipo LECO®.

*Gerencia de Ciclo del Combustible Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.

REFERENCIAS

1. B. Cox , “Oxidation and Corrosion of Zirconium Alloys”, Capítulo del libro: “The metallurgy of zirconium”, D.L. Douglass, Editor IAEA, Viena (*libro, a ser publicado*)
2. G. Domizzi; L. Lanzani, P. Coronel, P. Bruzzoni, “Supercharging of Zircaloy-4”, J.Nuclear Mat. 246 1997, p.247-251 (*paper*).
3. A.V. Manolescu, P. Mayer, C.J. Simpson, “Effect of lithium hydroxide on corrosion rate of Zirconium-2.5Wt% Niobium in 340°C water”, Corrosion-NACE, 38 N°1 1982, p.23-31 (*paper*)
4. Y. Ding, D.O. Northwood, “Effects of LiOH on the microstructure of the oxide formed during the aqueous corrosion of a Zr-2.5wt%Nb alloy”, J. Nuclear Mat. 202 1993, p.180-192. (*paper*)
5. L. Lanzani, G. Domizzi, R. Piotrkowski, G. Vigna, “Carbides in Zr-2.5Nb alloys: Precipitation and effect on the hydriding and oxidation behaviour”, Anales de la Asociación Química Argentina, 84 N°2 1996, p.133-138. (*paper*)
6. Y.H. Jeong, H.G. Kim, T.H. Kim, “Effect of β phase, precipitate and Nb-concentration in matrix on corrosion and oxide characteristic of Zr-xNb alloys”, J. Nuclear Mat. 317 2003, p.1-12. (*paper*)
7. S. Morozumi, M. Kitada, K. Abe, S. Koda, “Effects of alloying elements and cold work on the redistribution of hydrogen in zirconium under a temperature gradient”, J.Nuclear Mat. 33 1969, p.261-270 (*paper*)
8. “Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants”, IAEA-TECDOC-684, 1993, International Atomic Energy Agency (*documento técnico*)
9. S.B. Dalggaard, “Corrosion and hydriding behavior of some Zr-2.5Wt%Nb alloys in water, steam and various gases at high temperature”, Proceedings of IAEA Conference on Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, II, 1962, p.159. (*artículo en acta de congreso*)
10. B.D. Warr, P.C. Lichtenberger, “Corrosion Performance of Zr-2,5wt%Nb Pressure Tubes in Ontario Hydro’s Operating CANDU Nuclear Reactors”, Proceedings of the 8th Annual Conference of the Canadian Nuclear Society, Saint John, New Brunswick, 1987. (*artículo en acta de congreso*)