

HIDRURACION ELECTROLITICA DE ZIRCALOY-4

María C. Fernández Quintana
Carlos Rodriguez

Introducción

El Zr y sus aleaciones pueden ser fácilmente hidrurados exponiéndolos a una atmósfera rica en hidrógeno. Entre las técnicas más usadas figuran la hidruración gaseosa y la hidruración en autoclave, en ambos casos se requiere una preparación especial de las superficies que puede implicar una deposición electrolítica de Pd o Ag, ambas onerosas, además de requerir el uso de equipos costosos o escasos.

En el presente trabajo se describe la puesta a punto de la hidruración por electrólisis, que produce resultados confiables sin los inconvenientes antes mencionados.

Materiales y métodos experimentales

Se hidruraron secciones de tubo de 1 cm de diámetro por 0,7 cm de espesor de pared, por 1 cm de largo de Zircaloy de origen P. U. K.

Para hidrurar a distintas temperaturas se construyó una celda electrolítica de vidrio pyrex, provista de electrodos de platino, condensador de vapores y calefaccionada con una resistencia eléctrica arrollada en el exterior de la celda.

La celda fue alimentada con una fuente de corriente continua Kepco mod. CK 8-5 cuyo rango es 0,8V - 0,5A. El electrolito que se utilizó fue una solución 0,05M de $SO_4 H_2$.

La muestra que actúa como cátodo fue soldada a punto al electrodo de platino para mantener constante la corriente de la celda y poder asegurar una cierta atmósfera de hidrógeno alrededor de la misma.

La preparación superficial de la muestra previa a la hidruración se reduce a un pulido mecánico con papel N° 600 seguido de un decapado químico con una solución de: 45 ml de glicerina, 45 ml de $NO_3 H$ y 8 ml de FH.

El hidrógeno absorbido por la muestra durante la hidruración precipita formando una película de hidruro de Zr sobre la superficie de la misma. Para poder producir la precipitación de hidruro en el interior de toda la muestra, es necesario difundir el hidrógeno y homogeneizar su concentración en todo el espesor. Para esto, las muestras deben ser recocidas a una temperatura y un tiempo que dependen de la concentración de hidrógeno que se quiere solubilizar y del espesor de la muestra. El calentamiento puede efectuarse encapsulando la muestra en vacío o directamente al aire, ya que la oxidación superficial en este último caso forma una barrera que impide el escape del hidrógeno.

La precipitación del hidruro en el interior de la muestra ocurre cuando ésta es enfriada por debajo de la temperatura de solubilización para la concentración de hidrógeno incorporado.

La morfología de precipitación depende de la velocidad de enfriamiento. (1)

Para observación metalográfica, las muestras fueron pulidas químicamente con el reactivo antes mencionado y atacadas con una solución de 45 ml de NO_3H_2 , 45 ml de ácido láctico y 3 ó 4 gotas de FH para revelar la presencia de hidruros.

Resultado de la puesta a punto del método

La preparación de la superficie es un paso crítico en todas las técnicas de hidruración. Lo mismo ocurre con el presente caso, pero con la ventaja de admitir un procedimiento de preparación muy simple. Se comprobó que es suficiente pulir la muestra con papel 600 seguido de un corto decapado químico. Como la muestra es soldada al electrodo, el pulido mecánico se efectuó antes de la operación de soldadura, posteriormente la muestra se sumerge en el reactivo de decapado agitando durante varios segundos, hasta obtener una superficie brillante, se enjuaga en agua, se introduce en la celda e inmediatamente se comienza la hidruración.

Cuando el pulido mecánico o el decapado se efectúan mucho antes del comienzo de la hidruración, la película de óxido que se forma malogra la formación de una capa uniforme de hidruro. En estos casos también se ha observado que la película de óxido modifica la resistencia eléctrica de la celda, pudiéndose usar este efecto para detectar anomalías de la superficie. En particular para una demora de 30 minutos entre el decapado y el comienzo de la hidruración se registra un aumento del 10% en dicha resistencia.

Efecto de densidad de corriente, temperatura y tiempo de hidruración

Se comprobó que la densidad de corriente no tiene efecto sobre la velocidad de formación de la capa de hidruro, cuando su valor excede de 100 mA/cm^2 .

El efecto de la temperatura es importante, debido a que el crecimiento de la capa de hidruro está controlado por la difusión del hidrógeno a través de la película ya formada. Para este tipo de procesos el espesor de hidruro puede ser dado por la expresión siguiente:

$$X = k \sqrt{Dt} \quad (I)$$

En la fig.1a se representa el logaritmo del espesor del hidruro en función del logaritmo del tiempo para distintas temperaturas, la pendiente de las curvas es $1/2$ como cabe esperar de una ley de crecimiento proporcional a \sqrt{t} .

La fig.2 muestra las películas formadas en tubos hidrurados durante el mismo tiempo a distintas temperaturas y en la misma se observa que al hidrurar a bajas temperaturas la capa es menos uniforme.

Usando en (I) un valor $k = 0,85$ según evaluación de Gulbransen y Andrew,⁽²⁾ se calculó el valor del coeficiente de difusión D, los valores obtenidos se representan en la fig.1b y son del mismo orden que los evaluados por otros autores en el rango de temperaturas considerado⁽²⁾⁽³⁾.

El tiempo de hidruración mínimo que se necesita para incorporar una cierta cantidad de hidrógeno se obtiene calculando el espesor de la capa de hidruro que contiene la misma cantidad de hidrógeno. Teniendo en cuenta que el peso de hidrógeno en el hidruro está dado por

$$\text{Peso hidrógeno en hidruro} = \text{Volumen hidruro} \times \int \text{hidruro} \times f_H \quad (II)$$

$$\delta_{\text{hidruro}} = 5,6 \text{ g/cm}^3, \text{ densidad del hidruro}^{(4)}$$

$$f_{\text{H}} = 0,016 \text{ fracción en peso de hidrógeno en el hidruro}^{(4)}$$

De (II) se puede calcular el volumen de hidruro y por consiguiente el espesor de la capa que se debe formar. Una vez conocido el espesor, de las curvas de la fig.1a se puede obtener el tiempo de hidruración en función de la temperatura.

Determinación de la orientación preferencial de hidruros

Para este ensayo es necesario incorporar 200 ppm de hidrógeno. De la expresión (II) para el caso particular de la geometría de los tubos se obtiene para el espesor

$$X = \frac{\text{Volumen hidruro}}{(r_e + r_i) L \pi} \quad \text{(III)}$$

r_i : radio interior

r_e : radio exterior

L: longitud del tubo

De acuerdo a las dimensiones de los tubos hidrurados se obtuvo $X = 6 \mu$ que implica la necesidad de hidrurar durante 3 horas a 100°C. Para un tubo hidrurado en esas condiciones el análisis por extracción de gases dió 220 ppm.

Para solubilizar 200 ppm es necesario calentar a 400°C. En la fig.3 se observa la morfología de precipitación de hidruros de una muestra hidrurada en las condiciones anteriores y recocida durante 4 horas a 400°C que fue enfriada a una velocidad de 2°C/minuto.

Cuando el espesor de la capa de hidruro excede el valor calculado en (II) se comprobó que el hidrógeno solubilizado depende sólo de la temperatura de recocido, como puede observarse en la fig.4 que corresponde a material hidrurado durante 18 horas y en la que se tiene una cantidad de hidruro precipitado en el interior similar a la de la fig.3 y permanece sin disolver una parte de la película.

Referencias

- (1) B. Nath, G. W. Lorimer and N. Ridley, J. Nuclear Materials 58 (1975) 153-162.
- (2) Gulbransen and Andrew, Jour. Electrochem. Soc. 101 (1954) 560.
- (3) A. Sawatzky, Research Metallurgy Branch CRMet-924
- (4) J. P. Langeron Combinaisons du Zirconium avec autres éléments. Nouveau Traité de Chimie minérale Tome IX.
- (5) G. Libowitz, J. Nuclear Materials 5 N° 2 (1962) 228-233.

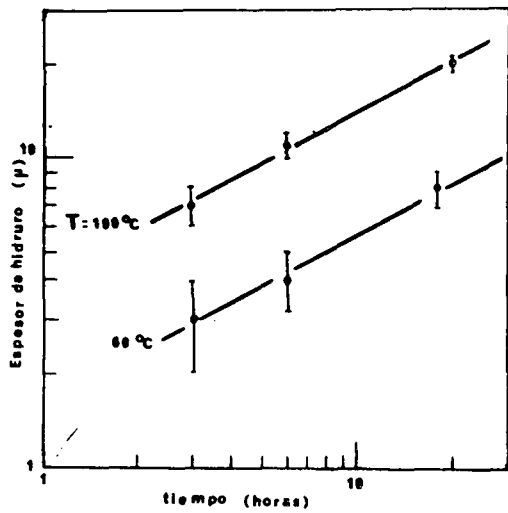


Fig 1a

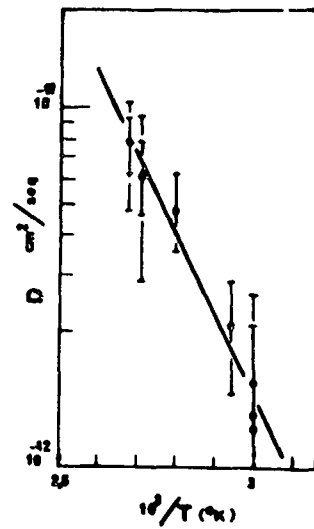


Fig 1b

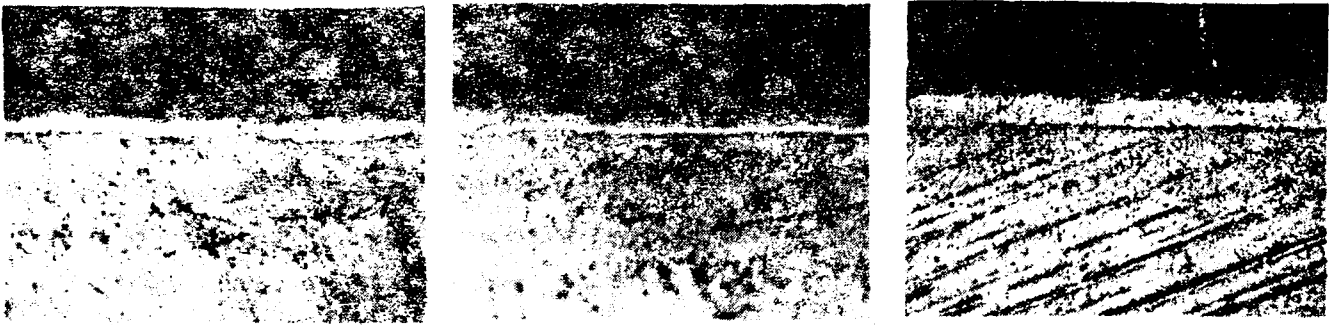


Fig 2

ESPESOR DE LA PELICULA DE HIDRURO EN MUESTRAS HIDRURADAS A DISTINTAS TEMPERATURAS DURANTE 1070 MINUTOS: a) 67°C, espesor 10 μ b) 84°C, espesor 15 μ c) 96°C, espesor 17 μ .

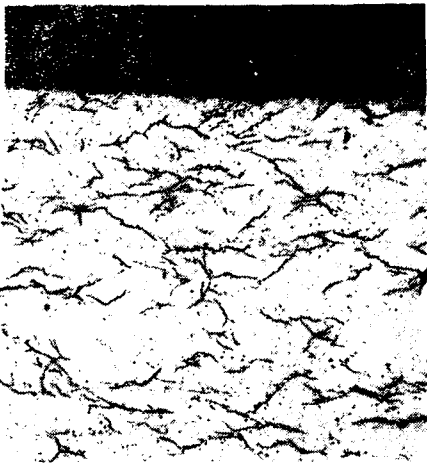


Fig 3a



Fig 3b

MORFOLOGIA DE PRECIPITACION DE HIDRUROS

- 3a) Material de origen P.U.K., deformación 57%, corte transversal.
 3b) Material de origen P.U.K., sin deformar, corte transversal.