

RECIBO	ENES
NO 1	AÑO 1982

FORMACION DE OXIDOS EN ACEROS A ALTA TEMPERATURA

A.M. Olmedo, M. Villegas, R. Crovetto y H. Corti

Departamento Química de Reactores.CNEA.

Departamento Prospectiva y Estudios Especiales, CNEA.

La respuesta de metales y aleaciones a la corrosión depende de un gran número de variables, algunas intrínsecas del material (composición, estructuras etc.) y otras relacionadas con el medio ambiente en que se encuentra (temperatura, medio acuoso o gaseoso, gases disueltos, pH, etc.).

Los reactores nucleares enfriados con H_2O hacen uso extensivo de aceros inoxidable, aceros al carbono y aleaciones tipo Inconel o Incolloy, que están en contacto con soluciones alcalinas a alta temperatura.

En estas condiciones se forman (1,2), se desprenden y se transportan partículas de óxidos, las cuales al activarse dan origen a campos de radiación. Se hace entonces evidente la necesidad de disminuir los mismos desprendiendo las capas de óxidos para poder eliminarlas con los métodos de purificación propios de la Central. Para esto, la base de uno de los tratamientos más aplicados (ciclaje fisicoquímico) (3) utiliza la respuesta de la capa de óxido a los cambios en las condiciones oxidantes del medio.

El estudio sistemático del proceso exige entonces contar con óxidos metálicos con características similares a las que se forman en los componentes del circuito primario de estos reactores.

Para obtener estos óxidos y ensayar en ellos las técnicas de descontaminación se requerían recipientes que pudieran reproducir adecuadamente las condiciones térmicas, mecánicas y químicas a las que están sometidos los materiales en condiciones de trabajo normales del reactor. A tal fin se construyen autoclaves y se prueba una sistemática de trabajo que se detalla a continuación conjuntamente con la descripción de alguno de los primeros resultados obtenidos.

Experimental

Los estudios se llevaron a cabo en autoclaves de acero inoxidable AISI 316, sin liner, de dos litros de capacidad. Estas constan de cuerpo y tapa de este acero inoxidable con cierre logrado mediante 12 bulones de acero tipo 1040 con tratamiento térmico y una junta de amianto encapsulada en acero inoxidable delgado descartable. Tienen cuatro conexiones con el exterior en la tapa y posibilidad de circulación lateralmente. Los detalles

de las mismas se pueden apreciar esquemáticamente en la Fig.1. Las salidas de la tapa se utilizan para colocar un manómetro, una termocupla interna y permitir la entrada y salida de los gases (O_2, H_2) y del gas presurizador (N_2). En la misma figura se da el gradiente longitudinal de temperaturas. La diferencia entre la temperatura de ensayo y la de los extremos es de 16-20 grados a 8-10 cm de los mismos. La presión máxima de diseño es de 16,5 MP y la temperatura máxima de 375°C. Antes de entrar en operación las autoclaves fueron probadas hidráulicamente en frío a 27 MP durante 2 hs.

Las muestras se sujetan a un soporte del mismo material que el autoclave designado para suspender en él con hilo de platino aproximadamente 20 muestras de 10 x 30 mm que quedan totalmente sumergidas en la solución antes de iniciar la corrida. Las autoclaves fueron lavadas y acondicionadas antes de usarlas para asegurar que no existe contaminación debida a las mismas durante el ensayo. Una vez colocadas las muestras se cierra y se presuriza el autoclave y se inyecta la cantidad fijada para cada corrida de oxígeno o hidrógeno a través de una válvula lateral. Cuando se trabaja en condiciones reductoras las soluciones se desgasan inicialmente con nitrógeno.

Finalmente el autoclave se presuriza con nitrógeno a 40 atm. para detectar pérdidas en las juntas. La presión y la temperatura se controlan periódicamente durante el ensayo y la velocidad de calentamiento y enfriamiento está alrededor de 50° C/h. Los ensayos fueron realizados a $(230 \pm 10)^\circ C$ y su duración fué de 360hs.

Materiales.

Se utilizaron cupones de acero inoxidable AISI 304 y 316 de origen comercial y 347 provisto por la Central. Las muestras fueron pulidas con papel esmeril hasta 600 finalizando con pasta de diamante de 3μ . Finalizado el tratamiento superficial las muestras se lavan con alcohol y agua bidestilada y se guardan en un desecador hasta iniciar el ensayo, lo cual permite asegurar que están cubiertas por un film de óxido producido en contacto con el aire (4) - de aproximadamente 20 Å - cuando se inicia la oxidación alcalina. Los cupones se lavan con agua bidestilada y acetona p.a al finalizar la corrida, se guardan en desecador y aquellos seleccionados para análisis por microscopía electrónica de barrido se metalizan con Au/Pd.

Las soluciones de NaOH ($ph \approx 10$) se preparan con reactivos analíticos y agua bidestilada. El pH se seleccionó para simular condiciones normales de operación en PHWR.

Cuando se trabaja en condiciones oxidantes las corridas comienzan con aproximadamente 3-5 atm de oxígeno para asegurar que al finalizar la experiencia aún quede oxígeno. El volumen libre de gas es de alrededor de 500 cm³ a 250 °C. En condiciones reductoras, después de desgasar intensivamente la solución con nitrógeno, se carga el autoclave, se desgasa por otro período y finalmente se inyecta hidrógeno en proporción de 200-300 mm de Hg.

Resultados y conclusión

Ensayo oxidante:

Las superficies metálicas estaban cubiertas con una capa uniforme y adherente de óxido marrón-negruzco. El espesor fué estimado por técnicas metalográficas en aproximadamente 3 μ .

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) no muestra diferencias entre las morfologías de los óxidos en los distintos cupones. La película de óxido como se ve en la Fig.2 consiste de plateletas que son las estructuras típicas que se encuentran en capas de hematita lo cual ya ha sido discutido previamente en la literatura (5).

El análisis por Rayos X se hace "in situ" utilizando técnicas de difracción sin "stripping" del film para evitar posibles cambios en la estructura y composición de la capa (6). Junto con el espectro del sustrato austenítico, si bien algunos picos de la magnetita y de la hematita están muy próximos, (dentro del error experimental) fué posible identificar cuatro de los picos principales de hematita en todos los cupones.

Las técnicas analíticas empleadas no dieron evidencia de sucesivas capas de óxido pues están restringidas a información de superficie.

Ensayo reductor:

Todas las muestras estaban cubiertas por un film muy adherente marrón-azulado. Los tres materiales presentaban una morfología similar. La naturaleza del depósito es completamente distinta a la observada en el ensayo oxidante. Fundamentalmente es fácil distinguir la existencia de dos capas: un film de base o capa interna formado por microcristalitos de grano fino y estructura muy regular sobre la cual se distribuye homogéneamente un depósito regular de cristales octaédricos (presumiblemente magnetita), plateletas de gran tamaño y conjuntos de las mismas como se muestra en la Fig.3 (capa externa) (7). El espesor fue estimado en 1.500Å y la delgadez de la capa no permitió caracterizar su composición con técnicas usuales de rayos X.

En la Fig.4 se presenta una comparación de estructura de las capas de óxido de los dos ensayos antes mencionados a altos aumentos.

Las películas de óxidos obtenidas en ambos ensayos presentan una notable similitud morfológica con las citadas en la literatura (8,9) en especímenes obtenidos de reactores en operación. Así, la relevancia de los estudios emprendidos surge de la posibilidad de aplicar ensayos de laboratorio a los tratamientos de descontaminación en una Central.

Vale la pena destacar que la facilidad implementada permite seguir las transformaciones que sufren las películas del material cuando se modifican las condiciones redox del medio.

Esta previsto, para completar su representatividad, implementar el flujo de velocidad alta del medio acuoso.

Referencias

1. Gadiyar, H.S., Elayathu, N.S.D., Corrosion-NACE, 36 (1980) 306.
2. Cheng, C.F., Corrosion-NACE, 20 (1964) 341t.
3. Lesurf, J.E., J.Br.Energy Soc. 16, (1977).
4. Sewell, P.B., Stockbridge, C.D., Cohen, M., Can.J.Chem. 37(1959)1813.
5. Kofstad, P. " High Temperature Oxidation of Metals", J.Wiley & Sons, 1966.
6. Leygraf, C., Staffan, E., Schön, G., Scandinavian J. of Metallurgy 2 (1973) 313.
7. Moore, J.B. y Jones, R., J.Electrochem.Soc., 115 (1968) 576.
8. Coad, J.P., Carter, J.H., AERE R-8768.
9. Lister, D.H., Nuclear Science and Engineering 58 (1975) 239

Agradecimientos

Los autores desean manifestar su agradecimiento al personal de la División Metalografía y Estudios Especiales del Departamento de Materiales - CNEA, así como al Servicio de Microscopía de Barrido del Instituto de Neurobiología.



Figura 2

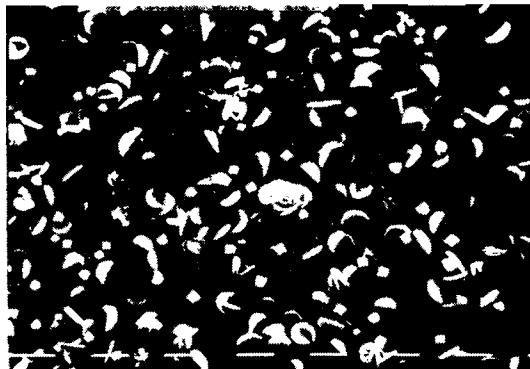


Figura 3

8μ

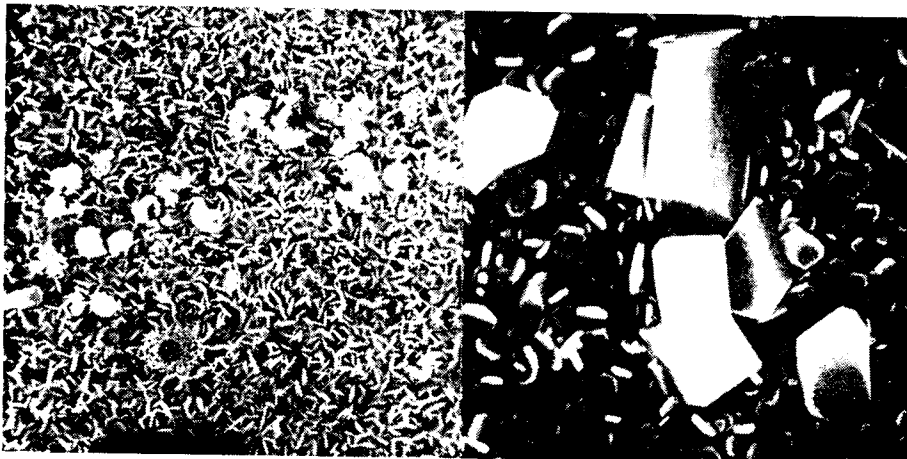
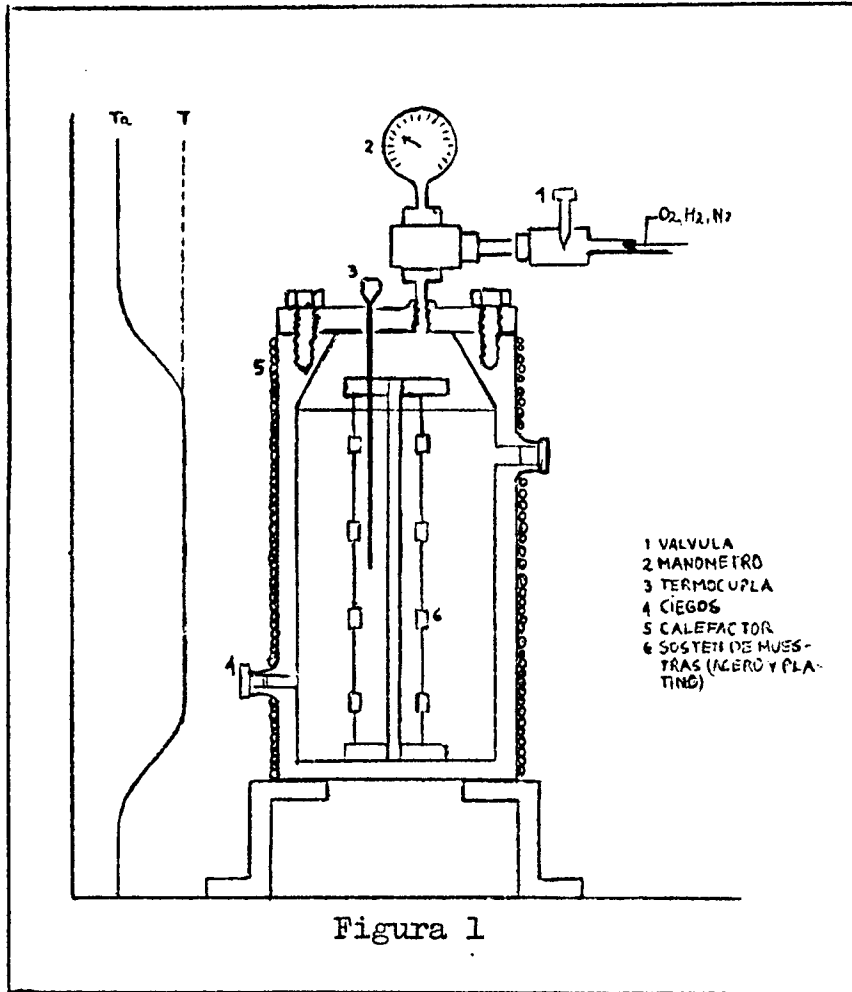


Figura 4
 1.5 μ