

INFORME DE LA ACTIVIDAD REALIZADA POR EL AGENTE A-9 GUSTAVO CRAGNOLINO EN LOS LABORATORIOS DE CHALK RIVER (AECL) DURANTE EL TRIMESTRE ENERO-MARZO DE 1976

Fecha de iniciación de la actividad: 13 de Enero de 1976

Fecha del presente informe: 19 de Abril de 1976

1. Tema de trabajo

El tema propuesto por el Dr. Brian Cox, Jefe de Materials Science Branch(Chemistry and Materials Division) y con cuya orientación se realiza el trabajo es el siguiente: Influencia de la presencia de oxígeno disuelto en el medio sobre la oxidación de la aleación Zr-2.5Nb en agua a alta temperatura.

2. Introducción

La aleación Zr-2.5Nb es la empleada actualmente en la construcción de los tubos de presión de los reactores CANDU.

Su resistencia a la corrosión en agua a alta temperatura es, en líneas generales, similar a la de los Zircalloys, aunque su velocidad de oxidación es mucho más sensible al efecto de diferentes tratamientos térmicos(1).

El otro aspecto importante que la diferencia de los Zircalloys es que dicha velocidad de oxidación es acelerada por la presencia de oxígeno libre disuelto en el medio(2,3), aunque el efecto se reduce bajo irradiación(3).

Este aspecto tiene importancia en las condiciones en que operan los BWR diseñados con tubos de presión, en los cuales se emplea como medio de intercambio calórico agua liviana a ebullición. Esta es la etapa siguiente en el desarrollo de los reactores CANDU(PWR en los cuales el agua pesada es también el refrigerante).

Aunque en los últimos años se ha avanzado significativamente en el conocimiento de los procesos que controlan la corrosión de las aleaciones de Circonio, aún subsisten muchos aspectos sin esclarecer, particularmente en las aleaciones Zr-Nb (3).

En ese sentido el propósito del trabajo que se está efectuando es determinar las razones de la influencia del oxígeno sobre la corrosión del Zr-2.5Nb en agua a alta temperatura y su relación con las propiedades de la película de óxido que se forma en esas condiciones.

3. Actividad realizada

3.1 Revisión bibliográfica y elección de las condiciones experimentales

Se tomó como base la revisión más completa y actualizada sobre la corrosión de las aleaciones de Circonio en medios acuosos y en oxígeno (3) y se completó hasta la fecha. Además se consultó toda la literatura original relacionada con el tema de trabajo.

Para definir adecuadamente las condiciones experimentales se optó por una técnica microgravimétrica que permitiese seguir en forma continua la cinética de oxidación, así como las modificaciones que produce en la velocidad de oxidación el agregado de oxígeno en diferentes etapas de dicha cinética. Se resolvió trabajar entre 300°C y 500°C con vapor de agua, al cual se le adicionará oxígeno gaseoso.

Como el efecto del oxígeno libre disuelto en el medio depende del tratamiento térmico se concluyó que era conveniente en una primera etapa del trabajo elegir aquel en el cual el efecto es más manifiesto.

Se prevee el estudio de las películas de óxido obtenidas en condiciones de oxidación bien definidas mediante técnicas electroquímicas, observaciones con microscopio electrónico, tanto de transmisión como de barrido y con otras técnicas disponibles en este laboratorio.

3.2 Dispositivos experimentales

Contando con una microbalanza existente en el laboratorio, dotada de una unidad electrónica de control y medición, así como de equipos de vacío anexos que permiten alcanzar un vacío de 10^{-5} mmHg se la puso en operación y se completó el diseño del equipamiento experimental. Este incluye las facilidades necesarias para introducir vapor de agua y agregar cantidades definidas de oxígeno en el recipiente de reacción, a su vez calentado a la temperatura de interés mediante un horno eléctrico provisto de regulación. Este último también está en condiciones de funcionamiento.

Se efectuaron las ordenes de trabajo pertinentes para terminar de poner el conjunto en operación y se estima tenerlo completado a fines del presente mes.

Con respecto a la aleación se resolvió emplear como tratamiento térmico en una primera etapa un templeado desde fase β , condición en la cual de acuerdo a la bibliografía, la velocidad de oxidación es más sensible a la presencia de oxígeno.

Se ordenó la fabricación de probetas con un diseño adecuado, que permitiese el estudio posterior de las propiedades del óxido con las diferentes técnicas disponibles.

3.3 Experiencias preliminares

A la espera de tener completado el equipamiento experimental se efectuaron experiencias previas oxidando probetas de Zr-2,5Nb con diferentes tratamientos térmicos en un loop con vapor de agua a 300°C y 1 at. y también en aire a 300°C.

Las propiedades de conducción electrónica de las películas de óxido así formadas se comenzaron a estudiar mediante experiencias electroquímicas en una mezcla de sales fundidas a 300°C de acuerdo a una técnica desarrollada en este laboratorio (4).

En este caso se requirió la puesta a punto del instrumental: potenciostato, unidad de barrido del potencial, registradores, voltímetros, etc. a fin de eliminar distintos tipos de interferencias.

3.4 Posibilidad de estudios electroquímicos en medios acuosos a alta temperatura

Aunque sin haberlo discutido todavía con el Dr. Cox se consideró la instrumentación de una autoclave para hacer mediciones electroquímicas de la cinética de oxidación en medios acuosos a alta temperatura y presión, a fin de correlacionar los resultados que se podrían obtener mediante esta técnica con los que resultaran de las determinaciones efectuadas con la electrobalanza. Se inició un diseño preliminar, consultando así mismo la bibliografía pertinente.

3.5 Actividades complementarias

He asistido a los diferentes seminarios efectuados en este laboratorio sobre problemas de corrosión en reactores, físico-metalurgia de aleaciones de Circonio y otros temas de interés vinculados a mi misión en AECL.

A la fecha he recopilado todas las publicaciones editadas por AECL sobre problemas de corrosión general de las aleaciones Zr-Nb, corrosión bajo tensiones de aleaciones de Circonio, problemas de corrosión en reactores, especialmente de materiales empleados en el circuito primario y en particular en el generador de vapor, así como sobre fragilización por hidrógeno retardada de las aleaciones Zr-Nb.

G. Cragnolino
Gustavo A. Cragnolino
A-9

Chalk River 19 de Abril de 1976

Referencias

- (1) J.E. Le Surf "The Corrosion Behaviour of 2.5%Nb Zirconium Alloys"
Proc. of the ASTM Sym. of "Applications Related Phenomena in Zirconium and its Alloys" Philadelphia 1963 ASTM-STP 453, p.286
- (2) B.Cox and J.A.Read "Oxidation of a Zr-2.5%Nb in Steam and Air"
UKAEA Report AERE-R4459 (1963)
- (3) B.Cox "Oxidation of Zirconium and its Alloys" (A Review)
A ser publicado en "Advances in Corrosion Science and Technology"
Ed. M.Fontana and R.Staehle. Plenum Press, New York
- (4) B.Cox "Technique for studying the rate controlling processes during metal oxidation"
Proc. of the Fifth International Congress on Metallic Corrosion, NACE, p.682