

04.82.37

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL Zr Y SUS ALEACIONES EN H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Y EN LiOH A TEMPERATURA AMBIENTE. M.C.F. Quintana, S.Gravano, L.Lanzani y S.M. de De Micheli. (CNEA).

#### INTRODUCCION.

Es sabido que la oxidación del Zry-4 a alta temperatura está influenciada por el tamaño y la distribución de precipitados de segundas fases y que la corriente electrónica asociada emerge a través de los mismos (1) lo que se vinculó al crecimiento de óxidos dopados con los aleantes. El comportamiento electroquímico del Zr y sus aleaciones ha sido estudiado por varios autores en medios acuosos a bajas temperaturas (2,3). No se conoce aún si existen sitios preferidos para la descarga del H<sup>+</sup> y para el ingreso del hidrógeno en el metal. El presente trabajo intenta esclarecer la influencia de los precipitados en el proceso de reducción del H<sup>+</sup> y en la distribución del hidrógeno absorbido.

#### METODOS EXPERIMENTALES

a) Preparación de las muestras. Se trabajó con muestras de Zr 99,99%. Muestras de Zry-4 solubilizado a 1.050°C durante 20 min. en vacío (Zry-S) con estructura Widmasttaten y aleantes en solución sólida y Zry-4 enfriado en horno desde 1.050°C hasta 750°C (Zry-R) con precipitados de segundas fases. Se analizó también la aleación Zr 45,7%-Fe 34,4%-Cr 19,8% (IM) que se obtuvo por fusión bajo arco en el CAB. El Zr y los Zry se pulieron hasta papel 600 y luego con una solución de 47% HNO<sub>3</sub> y 3% HF diluída alternativamente con 50% de H<sub>2</sub>O, glicerina o ácido láctico. El IM se pulió hasta diamante. Las muestras fueron provistas de un contacto eléctrico cubierto con resina epoxi.

b) Curvas de polarización. Se obtubieron en soluciones deaireadas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, LiOH pH12 y LiOH + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pH12. Se trazaron curvas catódicas potencioestáticas descendentes (ccd) desde E<sub>corr.</sub> hasta -1.060 mVH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y hasta -1.340 mVH en las soluciones alcalinas y curvas potencioestáticas ascendentes desde dichos potenciales hasta el E<sub>corr.</sub> respectivo (cca). En soluciones de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se hicieron ciclados de potencial entre los límites mencionados (bca y bcd) con velocidades de barrido de 10, 100, 500 y 900 mV/min. Además se trazaron curvas anódicas potencioestáticas desde E<sub>corr.</sub> hasta 2.000 mVH (caa).

#### RESULTADOS

1) Método de pulido. En Zr y Zry-S los resultados no dependen de la solución (Fig.1). En Zry-R las soluciones con H<sub>2</sub>O o con láctico producen un ataque en la matriz próxima a los precipitados que parecen haber saltado en algunas zonas. Este efecto está muy reducido en muestras pulidas con glicerina (Fig.2).

2) Comportamiento del Zr y de los Zry en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las cca exhiben una gran dispersión en las corrientes medidas por cuadruplicado. Las curvas extremas para cada uno de los materiales (Fig.3) indican que para un mismo valor de E, la corriente máxima en Zr es inferior a la del Zry-S y ésta a su vez es inferior a la del Zry-R. Las corrientes mínimas corresponden al Zr y las de ambos Zry son análogas entre sí. La Tabla I resume los valores de las pendientes de Tafel obtenidas en las cca.

Los tratamientos catódicos no producen alteraciones visibles con microscopio electrónico de barrido en Zr y en Zry-S polarizados desde -1.060 mVH. En cambio, en Zry-R, aparecen protuberancias próximas a los precipitados (Fig.4) las que corresponden a zonas con una microestructura diferenciada hasta una profundidad de 3 μ (Fig.5).

Ensayos con microsonda electrónica en Zry-R polarizado desde -1.060 mVH prueban que los precipitados son zonas ricas en Fe y Cr (Fig.6 y 7) y que las protuberancias no contienen S ni son óxidos gruesos. El análisis con energía dispersada de Rayos X muestra un contenido muy bajo de Fe y Cr en la matriz y en las protuberancias.

Con Rayos X se halla que el tratamiento catódico determina la aparición de un pico del ZrH<sub>4</sub> (d: 2,75 Å) en ambos Zry.

La microdureza se midió por quintuplicado. Los valores promedio se dan en la Tabla II.

3) Comportamiento de Zr, Zry-S, Zry-R y IM en soluciones con LiOH. En las cca de Zry-R en LiOH (Fig.8) así como en Zr y en Zry-S hay un aumento inicial de *i* seguido por una zona de crecimiento de óxido con corriente límite de aproximadamente 10<sup>-3</sup> mA/cm<sup>2</sup>. Aparece luego la reacción de formación de O<sub>2</sub> y por último otra región de corriente límite de 10<sup>-1</sup> mA/cm<sup>2</sup>. El comportamiento es análogo en el IM si bien las corrientes son mayores y la 1ª zona de pasividad no está bien definida (Fig.8). Algunas cca fueron trazadas después de una polarización catódica, comprobándose la aparición de películas doradas en la superficie de muestras de Zr y de ambos Zry. El análisis con microscopía Auger no detectó la presencia de Cr ni de Fe en las películas formadas sobre los Zry. En cambio, se halló Fe y Cr en óxidos formados sobre el IM al cabo de las cca.

Las Fig.9-12 muestran las cca y las ccd típicas para los cuatro sistemas. Salvo en Zr siempre aparece un cambio brusco de la pendiente a aproximadamente -900 mVH. Este cambio es más marcado en las cca de ambos Zry y en las ccd del IM. Las Fig.13-16 muestran los barridos catódicos típicos a 100 mV/min. Un cambio de pendiente análogo al mencionado antes, aparece en los bcd. Para los potenciales en que se miden corrientes catódicas en los bcd, en los bca aparecen corrientes anódicas después de una disminución paulatina de las corrientes catódicas. Este hecho también ocurre en Zr, pero para barridos más rápidos. Los potenciales a los cuales aparecen las corrientes anódicas en los bca disminuyen al aumentar la velocidad de barrido. En Zr y en ambos Zry son de -920 mVH a -990 mVH a velocidades de 900 mV/min. En el IM las corrientes anódicas aparecen a -1.000 mVH y a 90 mVH para velocidades de 900 mV/min.

En la Tabla III se resumen los valores de los E<sub>corr.</sub> obtenidos para los cuatro sistemas en soluciones aireadas y deaireadas de LiOH.

La Tabla IV resume los valores de las pendientes de Tafel obtenidos en los barridos a 10 y 100 mV/min. en Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a pH12. En las Fig.9-12 se observan los valores típicos para las cca y las ccd en LiOH. Los valores mayores se tienen para el Zr y para las ccd de Zry-R. Para las ccd del IM, las cca del Zry-R y las ccd y cca del Zry-S oscilan entre 145 y 165 mV/dec.

#### DISCUSION

Según el diagrama de equilibrio Zr-H<sub>2</sub>O (4) la reacción catódica que ocurre en LiOH hasta -900 mVH es la reducción del H<sup>+</sup> y del H<sub>2</sub>O respectivamente. Por encima del mismo en LiOH puede ocurrir la reducción del O<sub>2</sub>. Al iniciar la polarización catódica en ambos medios, el Zr debe estar cubierto de películas muy finas de óxido, el cual debería crecer durante las polarizaciones ascendentes según una ley del tipo:

$$i = A \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{B}{r} \left\{ 1 - \exp \left( \frac{\eta}{B'} \right) \right\} \right] \right\} \cdot \exp \left( \eta - E_0 \frac{\Phi}{C} \right) \quad (i) \quad (5)$$

con una barrera de activación en la superficie y otra en serie correspondiente al transporte iónico en el óxido. Puede suponerse que durante la polarización catódica ascendente en medio ácido las corrientes anódicas son pequeñas como para influir en las *i* medidas. En cambio en medio alcalino, donde se miden corrientes catódicas mucho menores es de esperar que

exista una influencia mayor de la corriente anódica a medida que E aumenta. Este efecto es notable al aumentar la velocidad de barrido r, en los bca. En estas condiciones según la expresión (i), al crecer r y para un mismo valor de E debería aumentar la corriente anódica, lo que explica la aparición de corrientes anódicas a E menores a medida que r crece. Cuando se inicia el bcd, la corriente anódica deja de aumentar bruscamente y a su vez crece la corriente catódica lo que explica la aparición de corrientes catódicas a los mismos E en que predomina la reacción anódica en los bca. A medida que se realizan los ciclados, en el rango inferior de E, los bca disminuyen y tienden a superponerse a los bcd. Así mismo las pendientes de Tafel en ambos barridos aumentan hasta igualarse (Tabla IV). Es probable que los ciclados sucesivos conduzcan al crecimiento paulatino del óxido o a modificaciones en sus propiedades por lo cual la reacción del H<sub>2</sub> estaría más impedida. Según aparece en la Tabla IV los valores finales menores corresponden al IM y los mayores al Zr en tanto que los Zry exhiben valores análogos. Estos resultados indican que la reacción catódica está más favorecida en el IM y más inhibida en el Zr, no pudiendo detectarse diferencias en ambos Zry. De las pendientes de Tafel de las Fig.9-12 puede concluirse que en el Zr la reacción catódica está más impedida que en el resto. Por el momento no puede decidirse si a los potenciales ensayados en presencia de LiOH ocurre la reacción de formación de ZrH<sub>4</sub> y en caso positivo, si este proceso influye en la cinética de la reacción global.

El análisis de la Tabla III indica que en medios alcalinos el IM es cátodo en relación a los otros sistemas, independientemente del grado de deaireado de la solución.

En la Tabla I y la Fig.3 se muestra que en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la reacción catódica es más rápida y está más favorecida en Zry-R que en Zry-S y en Zry-S que en Zr. Estos hechos pueden interpretarse suponiendo que la reacción catódica ocurre con mayor velocidad sobre los precipitados del Zry-R que en el resto de la matriz en la cual la concentración de Cr y Fe es menor que en el Zry-S. Según la Tabla II y los resultados con Rayos X, la proporción de ZrH<sub>4</sub> es máxima para el Zry-R y mínima para el Zr lo que muestra que la presencia de Cr y Fe favorece la formación de los hidruros, en particular cuando dichos elementos están formando parte de los precipitados. No existe evidencia experimental definitiva acerca de si hay zonas preferidas para el ingreso del hidrógeno en el metal. Sin embargo, las observaciones metalográficas sugieren que dichas zonas podrían ser las que rodean los precipitados. En efecto esta conclusión se apoya además en el hecho de que para el Zr y el Zry-S, en los que puede preverse una distribución mucho más uniforme de los sitios catódicos no se observan regiones diferenciadas después de la polarización catódica.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) B.Cox. High temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions. NACE 1973.
- 2) F.Hine, M.Yasuda y H.Sato. Corrosion 33, 181, 1977.
- 3) G.Chatainer, J.A.Petit y F.Dabosi. Corros. Sci. 18, 961, 1978.
- 4) Atlas of the electrochemical equilibria in aqueous solutions. M.Pourbaix Pergamon Press, CEBELCOR, Bruselas. 1966.
- 5) M.L.Brown y G.N.Walton. Journal of Nuclear Materials, 58, 321, 1975

Material	Pendiente (mV)				
	Curva N°				
Zr	117	133	100	117	108
Zry-S	115	100	116	108	115
Zry-R	91	100	91	91	91

Tabla I. Pendientes de Tafel de cca en H2SO4 1M.

Material	Microdureza (Kv)	
	Sin polar.	Polar.
Zr	165	152
Zry-S	205	240
Zry-R	194	237

Tabla II. Variación de la microdureza al cabo de una cca en H2SO4 1M.

Material	Ecorr. (mV)	
	Solución aireada	Solución deaireada
Zr	-135	-440
Zry-S	-361	-590
Zry-R	-220	-440
TM	150	-240

Tabla III. Potenciales de corrosión en soluciones de LiOH.

Material	Barrido N°	Sección "y"	Pendiente mV/da.
Zr	1	4	150
	2	4	130
Zry-R	1	4	150
	2	4	150

Tabla IV. Variación de las pendientes de Tafel con el ciclado de potencial en Li2SO4 a pH12.

Material	Barrido N°	Sección "y"	Pendiente mV/da.
Zr	1	4	150
	2	4	130
Zry-S	1	4	150
	2	4	150
Zry-R	1	4	150
	2	4	150
TM	1	4	150
	2	4	150

Tabla IV. Variación de las pendientes de Tafel con el ciclado de potencial en Li2SO4 a pH12. \* Datos dudosos por desintegración de las muestras.

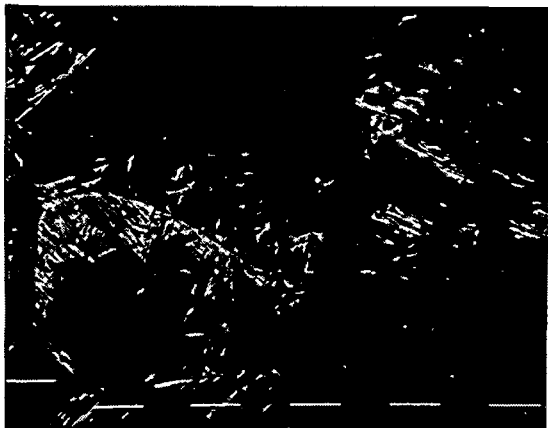


Fig.1 Estructura Widmanstätten de Zry-S pulido con HNO3+HF+H2O

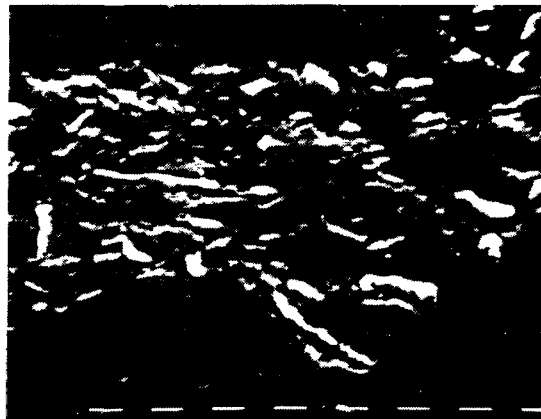


Fig.2 Zry-R pulido con HNO3+HF+ glicerina. Los precipitados no se han desprendido por acción del ataque

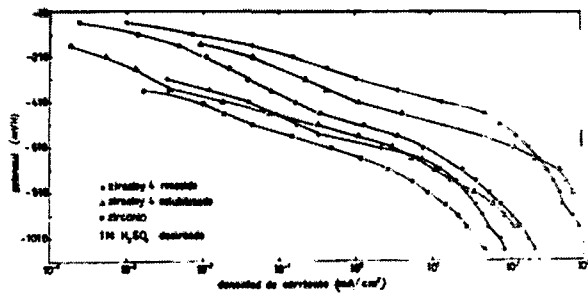


Fig.3 Superposición de las curvas catódicas ascendentes extremas de Zr, Zry-S y Zry-R en H2SO4 1M deaireado

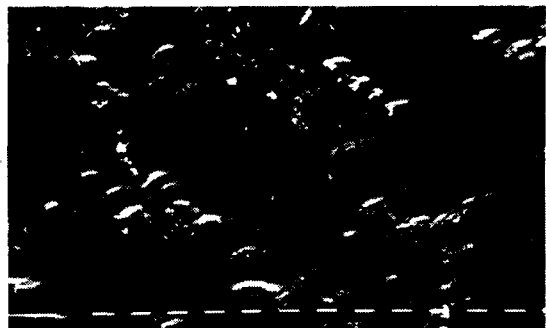


Fig.4 Zry-R después de una curva catódica ascendente en H2SO4 1M. Hay zonas abultadas próximas a los precipitados.

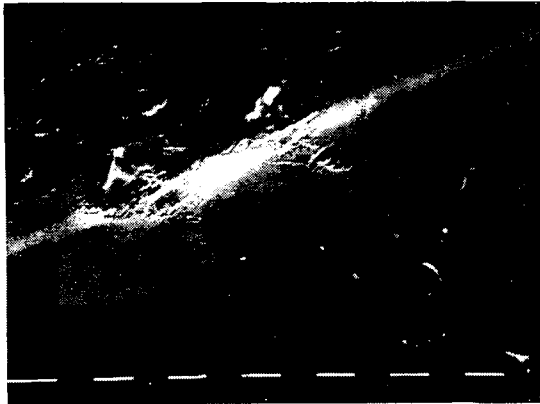
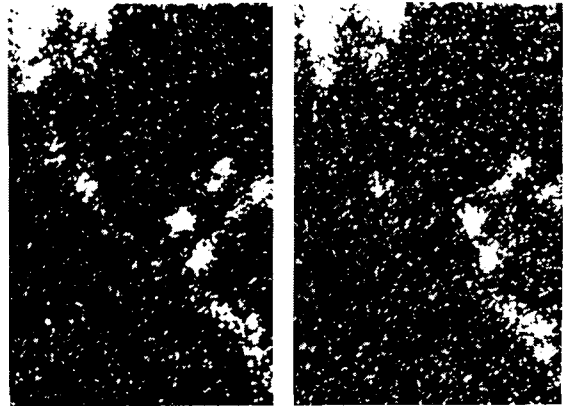


Fig.5 Corte transversal de la muestra de la Fig.4



(a) (b)

Fig.6 y 7 Imagen X de microsonda electrónica de Zry-R.

(a): Fe K $\alpha$ , (b): Cr K $\alpha$ ,

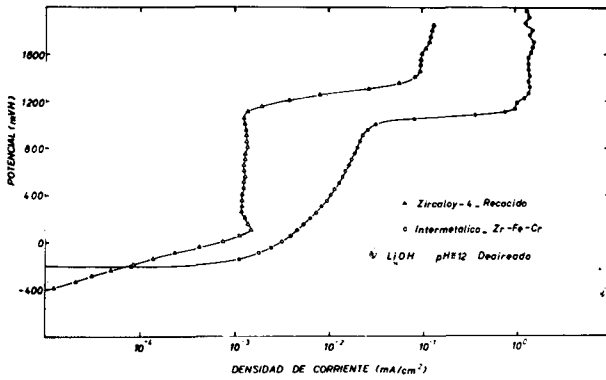


Fig.8 Curvas anódicas de Zry-R y de IM en LiOH pH 12

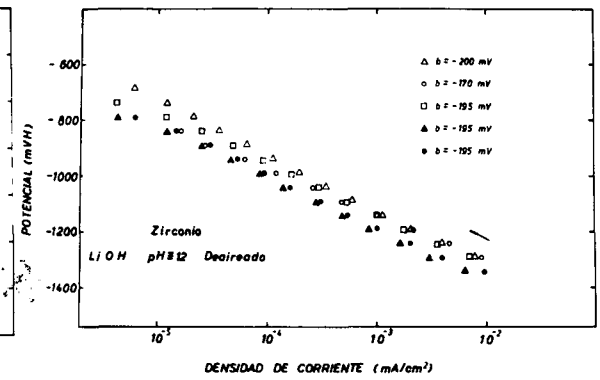


Fig.9 Curva catódica ascendente de Zr en LiOH pH 12

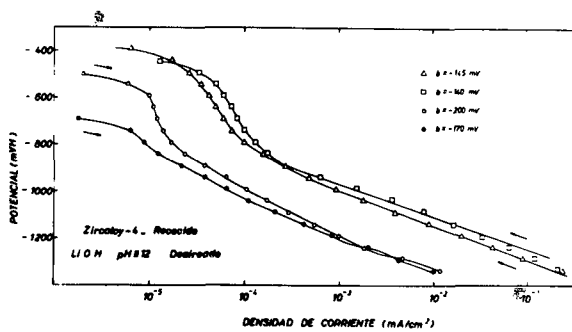


Fig.10 Curvas catódicas ascendentes y descendentes de Zry-R en LiOH pH 12

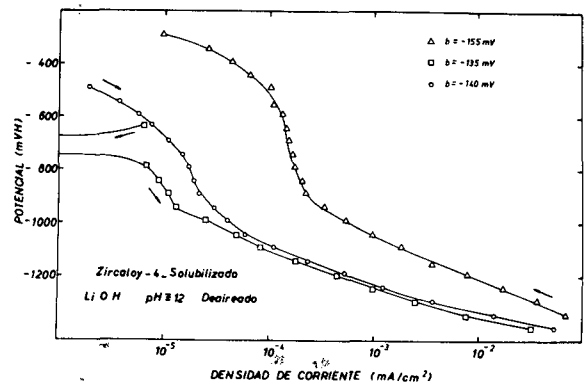


Fig.11 Curvas catódicas ascendentes y descendentes de Zry-S en LiOH pH 12

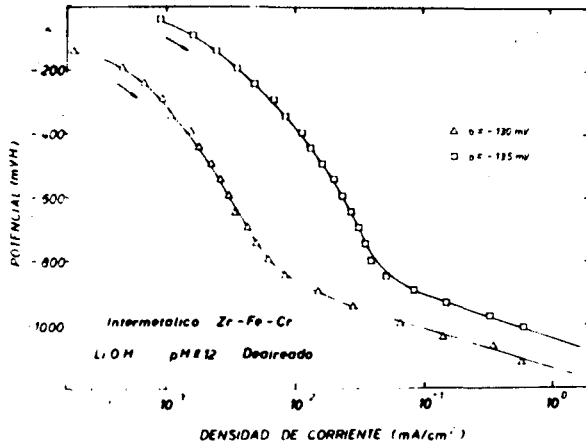


Fig.12 Curvas catódicas descendentes del IM en LiOH pH 12

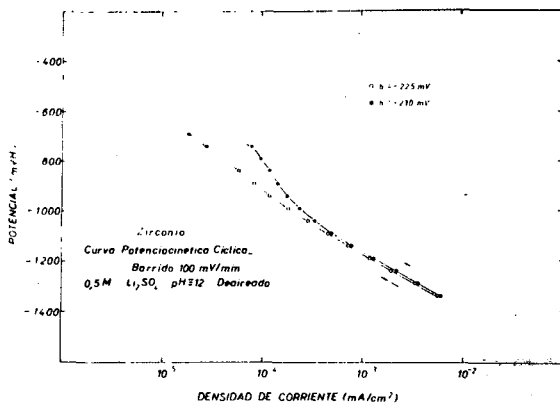


Fig.13 Barrido catódico de Zr en Li₂SO₄ pH 12 (100 mV/min.)

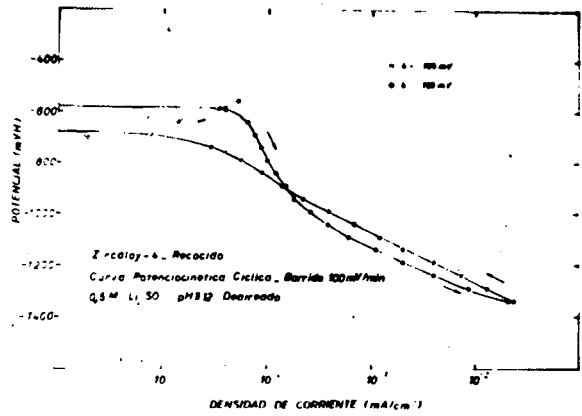


Fig.14 Barrido catódico de Zry-R en Li₂SO₄ pH 12 (100 mV/min.)

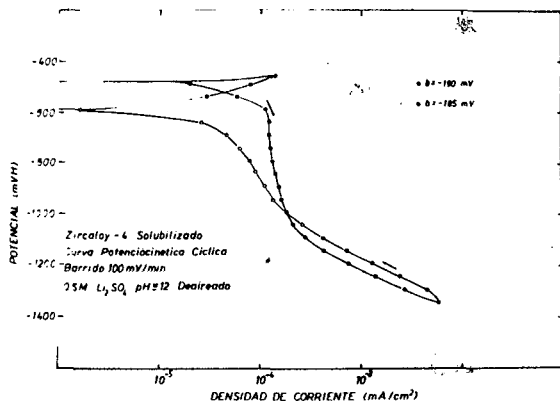


Fig.15 Barrido catódico de Zry-S en Li₂SO₄ pH 12 (100 mV/min.)

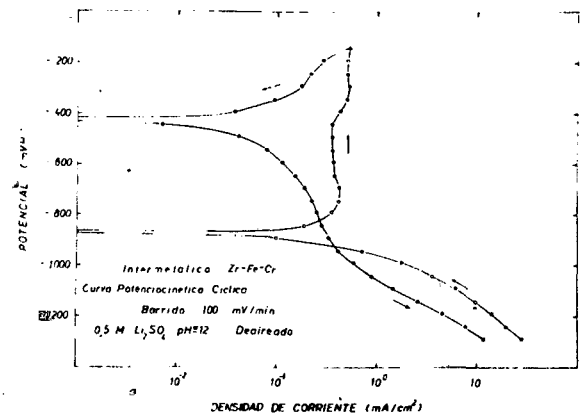


Fig.16 Barrido catódico de IM en Li₂SO₄ pH 12 (100 mV/min.)