

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

04.70.20

B15

Comisión Nacional de Energía Atómica  
dependiente de la Presidencia de la Nación

ENSAYOS DE CORROSION EN SOLDADURAS  
Y COMPONENTES DE ZIRCALOY - 4

A. De Grande

IV Jornadas Metalúrgicas  
Sociedad Argentina de Metales  
Córdoba, noviembre de 1970

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina

Comisión Nacional de Energía Atómica  
dependiente de la Presidencia de la Nación

ENSAYOS DE CORROSION EN SOLDADURAS  
Y COMPONENTES DE ZIRCALOY - 4

A. De Grande

IV Jornadas Metalúrgicas  
Sociedad Argentina de Metales  
Córdoba, noviembre de 1970

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina



ENSAYOS DE CORROSION EN SOLDADURAS Y  
COMPONENTES DE ZIRCALOY - 4

- I. RESUMEN
- II. INTRODUCCION
- III. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS
- IV. EFECTO DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES
- V. PREPARACION DE PROBETAS CON ALTO CONTENIDO DE NITROGENO
- VI. EFECTO DEL CONTENIDO DE NITROGENO
- VII. EFECTO DE UNA CONTAMINACION SUPERFICIAL CON FLUOR
- VIII. CONCLUSIONES
- IX. TRABAJOS FUTUROS
- X. BIBLIOGRAFIA



ENSAYOS DE CORROSION EN SOLDADURAS Y  
COMPONENTES DE ZIRCALOY - 4

I. RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento a la corrosión en agua presurizada y vapor de agua de vainas y tapones soldados en las barras combustibles de UO<sub>2</sub>-Zircaloy comprendiendo los siguientes puntos fundamentales:

1. Efectos producidos por diferentes tratamientos superficiales en ensayos de autoclave de corta duración.
2. Preparación de las probetas de Zircaloy con un contenido de nitrógeno entre 200 y 600 p. p. m.
3. Influencia del contenido de nitrógeno y de una contaminación superficial con flúor.

Los ensayos de corrosión en autoclave fueron todos de corta duración, 1 ó 3 días como máximo, ya que los mismos estuvieron orientados a desarrollar un tratamiento superficial y de autoclave conveniente para ensayar la resistencia a la corrosión de soldaduras y barras combustibles de Zircaloy.

Los dos acabados superficiales más importantes ensayados son el decapado con una solución con ácido nítrico 45 %, ácido fluorhídrico 5 % y el pulido electrolítico en un electrolito de ácido acético 90 %, ácido perclórico 10 %. Además fueron ensayadas probetas pulidas mecánicamente con alúmina y óxido de cromo verde.

De los ensayos realizados hasta el presente se observa que para detectar nitrógeno en cantidades entre 250 y 300 ppm. el tratamiento de autoclave de sólo un día en agua presurizada a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> da buenos resultados, mientras que para detectar una contaminación por flúor un tratamiento de dos días más en vapor recalentado a 400°C y 20 kg/cm<sup>2</sup> de presión da también buenos resultados. Aumentando la presión para este último caso a 100 kg/cm<sup>2</sup> los resultados son similares.

## II. INTRODUCCION

El ensayo de autoclave en agua presurizada o vapor recalentado es en general un método aceptado para ensayar la resistencia a la corrosión de barras combustibles y demás componentes de Zircaloy que deben ser usados en reactores del tipo PWR o BWR (1).

La resistencia a la corrosión está caracterizada por la formación del óxido negro brillante y protector que se forma inicialmente en el Zircaloy. La falta de resistencia a la corrosión está caracterizada por la transmisión de este óxido negro a un óxido blanco, poco protector, que permite una corrosión más acelerada del mismo. Este punto de transición es conocido en general como "punto de transición" o de "breakaway" del óxido.

Este punto de transición, donde la ley de crecimiento del óxido pasa de una ley parabólica a una lineal, puede ocurrir para tiempos muy largos como uno o dos años o para intervalos cortos de 1-2 días, según cuáles sean las impurezas o contaminaciones que presente el Zircaloy.

Las dos impurezas más importantes en el corromiento del punto de transición hacia tiempos más cortos son el nitrógeno (2) y el flúor (3).

El nitrógeno puede ser incorporado en la fabricación de las barras combustibles durante el proceso de soldadura de los tapones a las vainas. El flúor se incorpora como contaminación superficial debido al decapado efectuado durante el proceso de fabricación de las vainas. Beg y Brown (4) determinaron cantidades de 6-7  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  de flúor en superficies de Zircaloy sometidas a un buen decapado.

Es importante en el ensayo de corrosión, tener en cuenta que las condiciones de presión y temperatura durante el primer día de ensayo tienen una considerable influencia en las cantidades de hidrógeno absorbidas por el Zircaloy durante el proceso de corrusión posterior (5). Esta observación se hace importante cuando se ensayan elementos que luego deben ser usados en un reactor debido a la fragilización del Zircaloy por el hidrógeno.

---

NOTA: Para más datos y Recopilación Bibliográfica ver: C. A. Gragnolino. Corrosión de Circonio y sus Aleaciones en agua a alta temperatura (Recopilación bibliográfica) T E 2/37 - C. N. E. A., 1970

### III. EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS

Los ensayos fueron realizados en dos autoclaves iguales de 3,5 litros de capacidad cada una de acero inoxidable SAE 316, utilizando agua desmineralizada con una resistividad mayor que  $5 \cdot 10^5$  Ohm.cm al iniciar los ensayos, de acuerdo con lo indicado en trabajos anteriores (6) (7).

Para disminuir los efectos producidos por un exceso de oxígeno residual dentro del autoclave se hicieron tres lavados con argón antes de cada ensayo.

El Zircaloy-4 utilizado fué de la siguiente composición en sus elementos aleantes (según certificado del fabricante).

Sn	1,43 %
Fe	0,220 %
Cr	0.105 %
Fe + Cr	0,33 %
O	1090 p. p. m.

Los contenidos de hidrógeno y nitrógeno eran:

H	15 p. p. m.
N	30 p. p. m.

Este Zircaloy fue provisto en forma de fleje o tubo.

Para la nitruración de las probetas se utilizó cilindros con nitrógeno de alta pureza y en algunos casos de pureza comercial purificándolo con virutas de Zircaloy.

#### IV. EFFECTO DE LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Para estudiar los efectos de los diferentes tratamientos superficiales se hicieron ensayos de tres días:

##### 1. Con probetas de Zircaloy-4

- a) Como vienen de fábrica, lavadas y desengrasadas con acetona, alcohol y luego agua desmineralizada bajo ultrasonido.
- b) Decapadas removiendo 20, 50 y 80 micrones en una solución de 45 % en volumen de ácido nítrico ( $d = 1,42$ ) -5 % de ácido fluorhídrico (50 %) en agua, neutralizadas con una solución de 15 % en volumen de nitrato de aluminio puro en ácido nítrico 1 Normal y lavadas en agua desmineralizada.
- c) Pulidas con alúmina, desengrasadas con acetona y alcohol y lavadas con agua desmineralizada.
- d) Pulidas con alúmina y decapadas con el proceso indicado en b.
- e) Pulidas electrolíticamente en ácido acético glacial al 90 % y ácido perclórico (60 %) al 10 % en volumen, desengrasadas en acetona y alcohol, lavadas en agua desmineralizada.

##### 2. Con testigos de soldadura

Se hicieron pulidos mecánicos con óxido de cromo verde.

Los resultados de todas estas experiencias se muestran en las tablas I a III.

En la tabla I se muestra que el decapado de los tubos recibidos de fábrica no produce grandes variaciones en la cantidad de óxido formada con respecto al material sin decapar después de un ensayo de tres días en autoclave. En las probetas con un decapado más intenso, el óxido pese a tener igual incremento de peso resulta más brillante, posiblemente debido a un macro pulido de la superficie producido por el decapado.

Ensayo No.	Probeta No.	Tratamiento Superficial	Condiciones del Ensayo	Incremento de peso mg/dm <sup>3</sup>
1	1	De Fabricación	1 día en agua 300°C 88 kg/cm <sup>2</sup> 2 días vapor 400°C 100 kg/cm <sup>2</sup>	21
	2	Decapado 20 μ	idem.	18
	3	Decapado 40 μ	idem.	16
	4	Decapado 60 μ	idem.	16
2	7	De Fabricación	idem.	16
	8	Decapado 20 μ	idem.	15
	9	Decapado 50 μ	idem.	16
	10	Decapado 80 μ	idem.	15

Tabla 1. Incrementos de peso en probetas con diferentes espesores de decapados ensayados en autoclave 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> y 2 días vapor a 400°C y 100 kg/cm<sup>2</sup>.

En la tabla 2 se muestra que las probetas pulidas con alúmina antes del autoclaveado condujeron a una cantidad de óxido menor respecto de las probetas decapadas a diferentes temperaturas. Este efecto se debe posiblemente a la eliminación del flúor que el Zircaloy tiene en su superficie proveniente del decapado del proceso de fabricación, ya que cuando después de pulir con alúmina se decapó nuevamente (probetas 6, 12, 17 y 18) volviendo al estado superficial similar al de fabricación, el incremento de peso volvió a aumentar.

Probeta No.	Tratamiento Superficial	Ensayo	Incremento de peso mg/dm <sup>2</sup>
5	Pulido con alúmina	1 día agua 300°C-88 kg/cm <sup>2</sup> 2 días vapor 400°C-20 kg/cm <sup>2</sup>	14
6	Pulido con alúmina y decapado	idem.	21
11	Pulido con Alúmina	idem.	15
12	Pulido con Alúmina y decapado	idem.	17
16	Pulido con Alúmina	3 d. vapor 425°C 100 kg/cm <sup>2</sup>	20
17	Pulido con Alúmina y decapado	idem.	24
20	Pulido con Alúmina	3 d. vapor 455°C 100 kg/cm <sup>2</sup>	32
19	Pulido con Alúmina y Decapado	idem.	38

Tabla 2. Aumento de peso en probetas de Zircaloy con diferentes tratamientos superficiales y de autoclave.

En la tabla 3 se muestra que probetas con pulido electrolítico presentan diferencias importantes en el incremento de peso frente a probetas decapadas para iguales condiciones de ensayo de autoclave.

Probetas No.	Tratamiento superficial	Ensayo	Incremento de peso mg/dm <sup>2</sup>
11-12-13	Pulido electrolítico	1 d. agua 88 kg/cm <sup>2</sup> 300°C	4
16-17-18	Decapado	idem.	7
11-13	Pulido electrolítico	1 d. agua 300°C 88 kg/cm <sup>2</sup> + 2 d. vapor 400°C 20 kg/cm <sup>2</sup>	19
17-18	Decapado	idem.	24

Tabla 3. Aumento de peso en probetas de Zircaloy-4 decapadas y pulidas electrolíticamente ensayadas en autoclave.

Del análisis de los datos antes citados es posible concluir que los tratamientos superficiales que tienden a eliminar el flúor de la superficie del Zircaloy como el pulido mecánico o electrolítico producen en el mismo una menor cantidad de óxido en ensayos de corta duración. Esto no debe ser interpretado como una ventaja definitiva ya que al cabo de un cierto tiempo la diferencia debido a los diferentes tratamientos superficiales puede desaparecer como lo indican los resultados obtenidos de la operación del reactor sueco Agesta (8) para tiempos de permanencia del Zircaloy en agua superiores a un año.

## V. PREPARACION DE PROBETAS CON ALTO CONTENIDO DE NITROGENO

La incorporación de nitrógeno en las probetas de Zircaloy-4 se realizó en dos etapas. En la primera etapa se incorporó nitrógeno por una reacción en superficie hasta obtener la cantidad deseada para una dada concentración, después se homogeneizaron las probetas mediante un recocido de difusión efectuado bajo atmósfera de argón. Las probetas fueron siempre decapadas antes de la incorporación de nitrógeno y después del recocido de difusión para eliminar los efectos superficiales.

En la primera etapa el proceso de reacción sólido-gas en la superficie del Zircaloy tiene lugar al igual que en el caso del circonio (9)(10) con una cinética de reacción del tipo:

$$W^2 = K t$$

donde: W es la cantidad de nitrógeno incorporado en g/cm<sup>2</sup>, K es la constante de velocidad de reacción en (g/cm<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/seg. y t es el tiempo de reacción en segundos.

Esta reacción conduce a la formación de nitruros de circonio en la superficie del Zircaloy visibles por su color amarillo característico.

Del análisis químico de las muestras preparadas se obtuvieron los datos de la cinética de reacción a 1000°C que se muestran en la tabla 4 y Fig. 1.

Mediante desbastados mecánicos y análisis químico del fleje desbastado se determinó que una buena homogeneización es obtenida mediante un recocido de difusión de 16 horas a 1000°C en probetas con 200 y 400 p.p.m. de nitrógeno y un espesor no mayor de 1 milímetro.

Aumento de peso g/cm <sup>2</sup> . 10 <sup>4</sup>	Tiempo de reacción minutos	Cte. de reacción K (g/cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> /seg.
1,64	55	1,36 . 10 <sup>-11</sup>
1,28	40	0,89 . 10 <sup>-11</sup>
0,59	40	1,75 . 10 <sup>-11</sup>
1,08	30	1,10 . 10 <sup>-11</sup>
1,05	22	1,39 . 10 <sup>-11</sup>
0,82	20	0,93 . 10 <sup>-11</sup>
0,87	16	1,32 . 10 <sup>-11</sup>
0,79	16	1,10 . 10 <sup>-11</sup>
0,72	12	1,20 . 10 <sup>-11</sup>
0,58	12	0,80 . 10 <sup>-11</sup>

Tabla 4. Aumento de peso y constante de cinética de reacción del nitrógeno en Zircaloy 4.

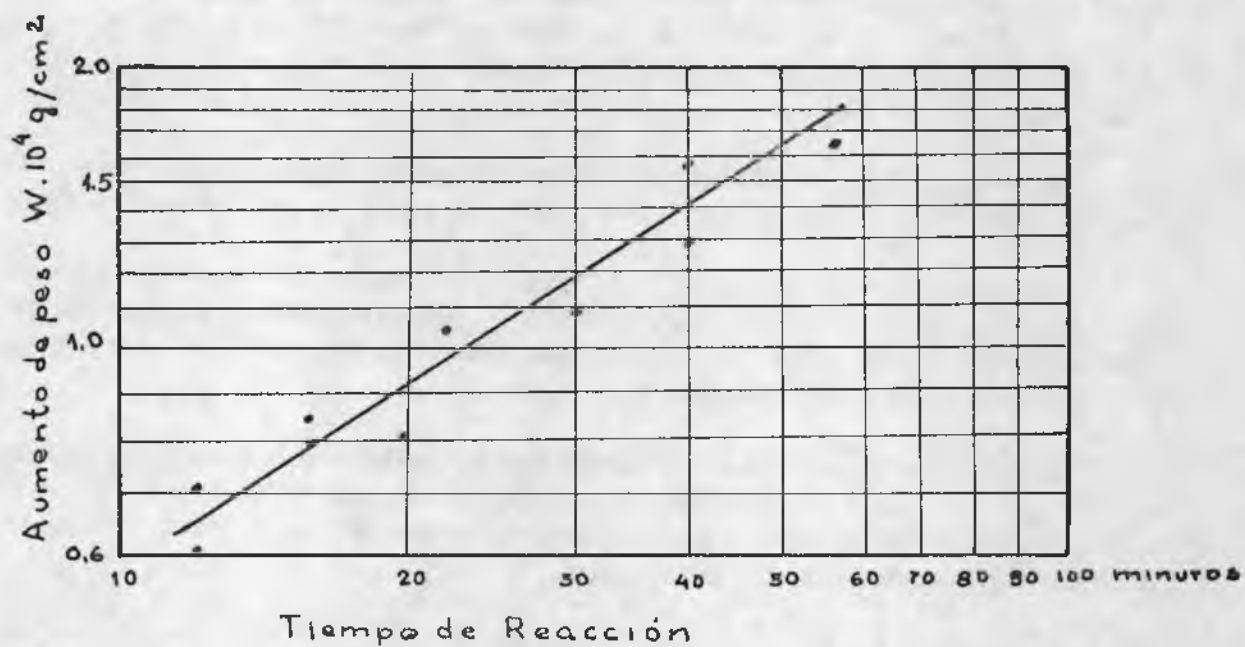


Fig. No.1 - Aumento de peso en la reacción del Zircaloy 4 con nitrógeno a 1000°C.

## VI. EFEECTO DEL CONTENIDO DE NITROGENO

Los efectos producidos en la corrosión por una cantidad alta de nitrógeno en el Zircaloy-4 son un exagerado incremento de peso durante la corrosión y la aparición de manchas blancas o grises en vez del óxido negro. Ambas razones son causa para descartar materiales de Zircaloy.

Los ensayos para observar el efecto de un contenido entre 30 y 400 p. p. m. de nitrógeno en el Zircaloy fueron efectuados con probetas preparadas como se indicó en el punto V, habiendo controlado en todos los casos su composición por análisis químico.

Se realizaron tres ensayos diferentes con resultados similares que fueron:

- a) 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> de presión más dos días en vapor a 400°C y 100 kg/cm<sup>2</sup> de presión.
- b) 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> de presión más 2 días en vapor a 400°C y 20 kg/cm<sup>2</sup> de presión.
- c) 3 días en vapor a 400°C y 100 kg/cm<sup>2</sup> según norma ASTM que especifica que las probetas puestas en agua con un contenido de oxígeno menor que 0,03 cm<sup>3</sup>/kg a pH 7 ± 1, una resistividad mayor que 5.10<sup>5</sup> ohm. centímetro y con un decapado previo de 25 micrones, no deben presentar un incremento de peso mayor de 22 mg/dm<sup>2</sup> después del ensayo. Si esto ocurre el ensayo puede ser extendido a 14 días y el incremento de peso deberá ser menor de 38 mg/dm<sup>2</sup>. En ambos casos el óxido debe presentar un aspecto negro brillante sin manchas marrones o blancas.

En estos ensayos se observó el óxido formado en forma visual y en los casos de interés se determinó el aumento de peso en miligramos por decímetro cuadrado.

Los ensayos indicados en (a) y (b) tenían por finalidad determinar el efecto de la presión sobre la corrosión en vapor a 400°C. Los resultados mostraron que no existen diferencias apreciables por lo que se optó por el ensayo a 20 kg/cm<sup>2</sup> dado que proporciona condiciones de trabajo más prácticas.

En la figura 2 puede observarse que en las probetas con contenido de nitrógeno de 260 p. p. m. y mayores el óxido blanco aparece al cabo de 1 día a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> mientras que la de 230 p. p. m. presenta una zona marrón y en las de contenido menor el óxido que aparece es totalmente negro.

Como puede observarse en la figura 3 si el óxido blanco no apareció al cabo del primer día en agua a  $300^{\circ}\text{C}$  y  $88\text{ kg/cm}^2$  el mismo tampoco será observado en los dos días subsiguientes a  $400^{\circ}\text{C}$ . La probeta No. 37 con 130 p.p.m. es de aspecto real negro. Su color blanquesino observado en la fotografía es debido a un efecto de tamaño de grano en la misma.

En el ensayo según normas ASTM de tres días en vapor a  $400^{\circ}\text{C}$  y  $100\text{ kg/cm}^2$  aparecen óxidos blancos para contenidos de nitrógeno similares al caso anterior, como se muestra en la figura 4. Si nos atenemos a las especificaciones que esta norma da para el ensayo se encuentran algunas probetas que a pesar de no presentar manchas blancas también deberían ser descartadas por tener un incremento de peso superior a los  $22\text{ mg/dm}^2$  permitidos. Este es el caso de las probetas 30 y 31 cuyo incremento de peso es de  $60\text{ mg/dm}^2$ .

## VII. EFECTO DE LA CONTAMINACION SUPERFICIAL CON FLUOR

Para observar el problema de la contaminación superficial con flúor debido a un mal lavado después del decapado en reactivo fluorhídrico, se realizó el mismo ensayo de autoclave que para determinar el efecto del nitrógeno en agua con probetas tratadas superficialmente como se indica en la tabla No. 5

No.	Tratamiento superficial	Ens. autoclave	Aumento de peso mg/dm <sup>2</sup>
46	Pulido electrolítico	1	2
45	Pulido electrolítico	2	14
49	Decapado-neutralizado y lavado	1	4, 5
48	Decapado-neutralizado y lavado	2	12
52	Decapado-neutralizado-secado-lav.	1	2, 5
50	Decapado-neutralizado-secado-lav.	2	11
53	Decapado-escurrido-neutr. -lavado	1	2
54	Decapado-escurrido-neutr. -lavado	2	16
56	Decapado-secado-neutr. -lavado	1	5, 8
58	Decapado-secado-neutr. -lavado	2	18
59	Decapado-lavado	1	2, 3
60	Decapado-lavado	2	17
61	Decapado-secado-lavado	1	13
62	Decapado-secado-lavado	2	22

Tabla No. 5 Aumento de peso de Zircaloy-4 en ensayos de corrosión en autoclave con distintos tratamientos superficiales.

Los ensayos realizados fueron:

1. 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup>.
2. 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> más dos días en vapor a 400°C y 20 kg/cm<sup>2</sup>.

Los tratamientos superficiales indicados en la tabla consisten en:

Pulido electrofítico:

Pulido electrofíticamente en un electrolito de 90 % de ácido acético glacial y 10 % de ácido perclórico (60 %), con una tensión inicial de 40 volt.

Decapado:

5 minutos en una solución de 45 % de ácido nítrico ( $d = 1,42$ ) y 5 % de ácido fluorhídrico (50 %) en agua.

Neutralizado:

5 minutos en una solución al 15 % de nitrato de aluminio en ácido nítrico 1 normal, a 60°C.

Ecurrido:

Se dejó la probeta al aire durante 5 minutos

Secado:

Durante 5 minutos con aire caliente.

Lavado:

con agua desmineralizada hasta no tener variación de la conductibilidad del agua antes y después del mismo.

De la observación de las probetas ensayadas en la figura 5 es posible observar de las probetas 56 y 58 - 61 y 62, secadas inmediatamente después del decapado que el efecto de la contaminación superficial por flúor se hace presente como óxido blanco en el ensayo de corrosión después del ensayo completo de tres días, mientras que al cabo del primer día no es posible observar por el color gran diferencia entre probetas contaminadas y no contaminadas, efecto que sí puede ser observado mediante el incremento de peso.

### VIII. CONCLUSIONES

De los ensayos realizados hasta el presente el pulido electrolítico como método de acabado superficial presenta ventajas frente al decapado ya que el mismo produce una disminución en la velocidad inicial de corrosión (menores incrementos de peso) según lo observado en ensayos de corta duración como los realizados; pero para poder asegurar esta ventaja sería necesario estudiar el efecto de ambos métodos al cabo de ensayos de larga duración.

De los ensayos para determinar nitrógeno y flúor mediante autoclave y según lo observado resulta que el ensayo de un día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> y dos días en vapor a 400°C y 20 kg/cm<sup>2</sup> resulta conveniente. Atenerse a las especificaciones dadas por ASTM de 3 días en vapor a 400°C y 100 kg/cm<sup>2</sup> con un incremento de peso menor de 22 mg/dm<sup>2</sup> sería una condición más exigente para ensayos de recepción de materiales.

### IX. TRABAJOS FUTUROS A REALIZARSE

- a) Efecto del acabado superficial sobre la absorción de hidrógeno en los ensayos de autoclave.
- b) Detección de contaminaciones con nitrógeno y flúor por corrosión anódica.
- c) Transferencia de los conocimientos adquiridos con probetas para la puesta a punto de ensayos de autoclave de barras combustibles de 1,80 metros de largo.

REFERENCIAS

1. The development of an alternative to the steam autoclave test for Zircaloy 2  
A. E. C. L. 1113 - Oct. 1960.
2. M. ARMANDS, H. DEMARS, J. P. GUVORDS - Influence of the structure and the interstitial impurities on the corrosion of Zircaloy 2 by water and steam.  
ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 4 - No. 3-4. Mar. April 1966.
3. STANLEY KASS - Effect of residual etch and on the corrosion behavior of Zircaloy 2 - Corrosion, Dic. 1961.
4. K. BEG and F. BROWN - Preliminary study of pick up and release of fluorine by Zircaloy. A. E. C. L. 1903.-1964.
5. W. DEBRAY, L. STIEDING, U. ROSLER + Influence of the initial oxide layer formation on the hydrogen pick up of Zircaloy. Siemens Schuckertwerke A. G. Erlangen West Germany, 1966.
6. STANLEY KASS - Corrosion testing of two Zirconium alloys - Corrosion, Feb. 1960.
7. O. FLINT - Autoclave testing of Zirconium alloys - Corrosion, Mayo 1960.
8. A. SIETNIEKS, G. OTSBERG - Influence of surface preparation and fluorine contamination on the corrosion of Zircaloy 2 in water and steam. Br. Corrosion Journal. Vol. 3 - Enero 1968.
9. M. W. MALLET, E. M. BARODY, H. R. NELSON - The diffusion and solubility of Nitrogen in beta Zirconium. Journal of Electrochemical Society - Marzo 1963.
10. M. W. MALLET, JACK BELIE, B. B. CLELAND - The reaction of Nitrogen with an diffusion of Nitrogen in Beta Zirconium. Journal of Elec. Society - Enero 1964.

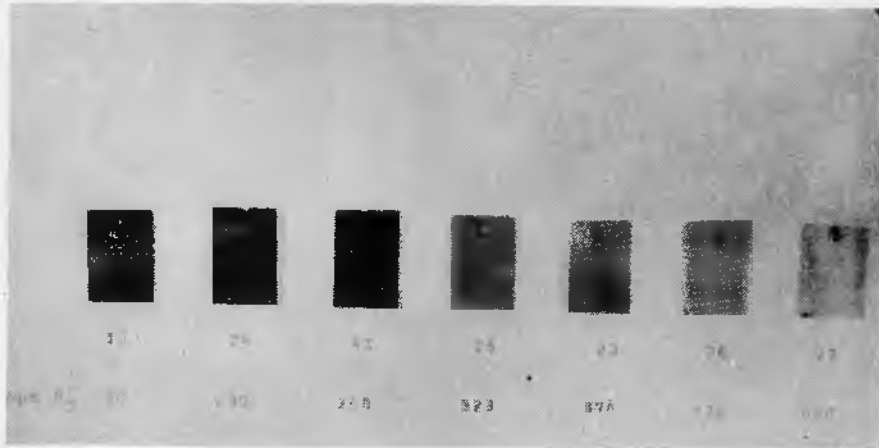


Fig. 2 Influencia de los diferentes contenidos de nitrógeno en un ensayo de 1 día en agua a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup>.



Fig. 3 Influencia del contenido de nitrógeno en un ensayo de 1 día a 300°C y 88 kg/cm<sup>2</sup> y 2 días a 400°C y 20 kg/cm<sup>2</sup>.

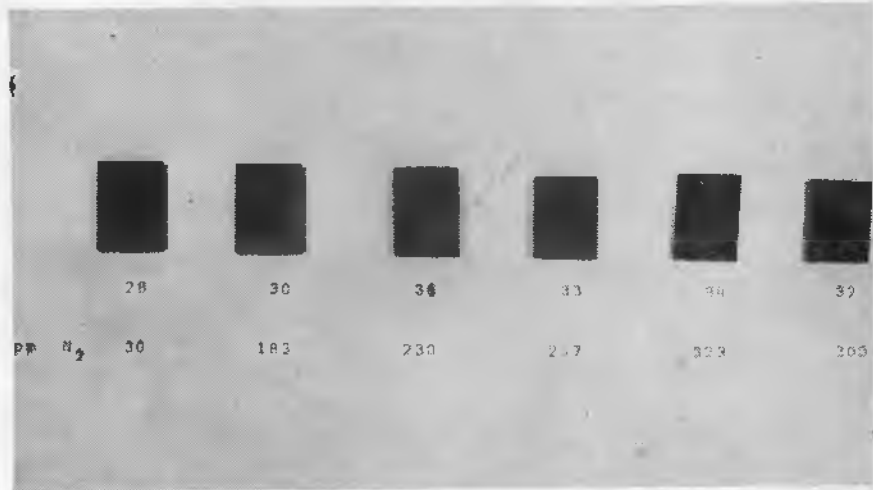


Fig. 4 Influencia del contenido de nitrógeno en un ensayo de autoclave de tres días a 400°C y 100 k g<sup>1</sup>/cm<sup>2</sup>.

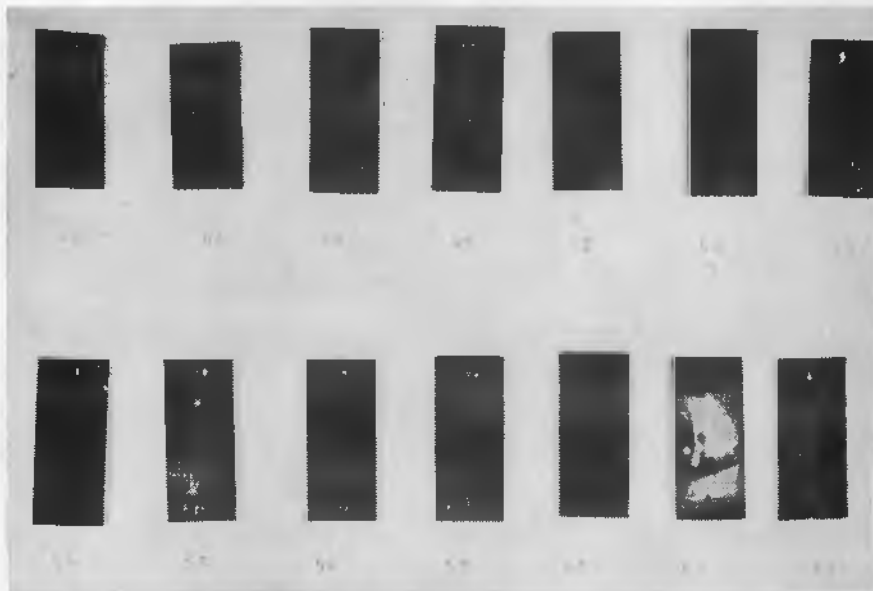


Fig. 5 Efecto de la contaminación superficial con fluor, en ensayos de autoclave con probetas tratadas superficialmente como se indica en la tabla 5.