

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

04.70.03

TE. 2/37

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

CORROSION DE CIRCONIO Y SUS ALEACIONES EN AGUA A ALTA TEMPERATURA  
Revisión Bibliográfica

Gustavo A. Cragolino

Departamento de Metalurgia  
1970

TE. 2/37

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

CORROSION DE CIRCONIO Y SUS ALEACIONES EN AGUA A ALTA TEMPERATURA  
Revisión Bibliográfica

Gustavo A. Cragolino

Departamento de Metalurgia  
1970

## INDICE

	Pags.
1. PROPIEDADES QUIMICAS DEL CIRCONIO	1 - 4
1.1    Introducción.	1
1.2    Su comportamiento en solución acuosa.	1-3
1.3    Reacciones con gases y vapores.	3-4
2. USO DEL CIRCONIO EN REACTORES NUCLEARES	4 - 7
2.1    Generalidades Comparación con otros metales empleados	4-5
2.2    Su comportamiento químico en las condiciones de operación de los reactores moderados con agua.	5-6
2.3    Aleaciones empleadas para mejorar la resistencia a la corrosión en agua a temperatura elevada.	6-7
3. METODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS PARA ESTUDIAR LA CORROSION DEL CIRCONIO Y SUS ALEACIONES	7 - 13
3.1    Preparación de los especímenes.	7-9
3.2    Equipos y técnicas empleadas en los ensayos de corrosión.	9-10
3.3    Medio corrosivos utilizados.	10-13
3.3.1    Ensayos en agua.	
3.3.2    Ensayos en vapor de agua	
3.3.3    Ensayos en otros medios acuosos.	
4. CORROSION EN AGUA A TEMPERATURA ELEVADA Y EN VAPOR DE AGUA SOBRECALENTADO	13 - 30
4.1    Cinética de la reacción	13-16
4.2    Efecto de la temperatura	16
4.3    Efecto de la presión	17
4.4    Correlación con la oxidación en oxígeno	17
4.5    Características de la película de óxido.	17-21
4.5.1    Espesor promedio de la película de óxido a partir de medidas de densidad y de propieda- des ópticas	
4.5.2    Morfología y porosidad	
4.5.3    Composición de la película de óxido y distri- bución de los aleantes	
4.5.4    Estructura cristalina	

4.5.5	Orientación de los granos y carácter polí- cristalino.	
4.5.6	Propiedades mecánicas.	
4.6	Efecto de las impurezas en el metal y sus aleacio- nes.	21-23
4.7	Efecto de los aleantes.	23-24
4.8	Influencia del estado superficial.	24-26
	4.8.1 Contaminación química.	
	4.8.2 Maquinado y abrasión.	
4.9	Efecto del tratamiento térmico.	26-27
4.10	Efecto de las impurezas en el medio corrosivo.	27-29
	4.10.1 Especies iónicas.	
	4.10.2 Gases y otras sustancias disueltas.	
4.11	Corrosión galvánica.	29
4.12	Corrosión bajo tensiones.	29
4.13	Corrosión por frotamiento.	29
4.14	Efecto de la circulación del fluido.	29-30
4.15	Efecto del ciclado térmico.	30
4.16	Efecto de la transferencia de calor.	30
5.	CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ABSORCION DE HIDROGENO	30 - 39
5.1	Aspectos generales de la absorción de hidrógeno y sus consecuencias sobre las propiedades del circo- nio y sus aleaciones.	30-31
5.2	Cinética de la absorción de hidrógeno; efectos de la temperatura y de la presión.	31-33
5.3	Efecto de las impurezas en el metal y sus aleaciones.	33
5.4	Efecto de los aleantes.	33-34
5.5	Influencia del estado superficial.	34
5.6	Efectos del proceso de fabricación.	35
5.7	Efecto del tratamiento térmico.	35-36
5.8	Efecto de las impurezas en el medio corrosivo.	36-37
	5.8.1 Especies iónicas.	
	5.8.2 Gases disueltos.	
5.9	Efectos galvánicos.	38
5.10	Efectos de la circulación del fluido.	38
5.11	Efectos de la transferencia de calor.	38
5.12	Influencia del medio corrosivo.	38-39
6.	INFLUENCIA DE LA IRRADIACION	39 - 41
6.1	Introducción.	39-40
6.2	Efectos del proceso de corrosión.	40-41
6.3	Efecto sobre la absorción de hidrógeno.	41

7.	MECANISMOS SUGERIDOS PARA EXPLICAR LOS PROCESOS DE CORROSION, HIDRURACION E INFLUENCIA DE LA IRRA <u>DIACION</u>	42 - 44
7.1	Mecanismo de corrosión.	42-43
7.2	Mecanismo de absorción de hidrógeno.	43
7.3	Influencia de la irradiación.	44

LA CORROSION DEL CIRCONIO Y SUS ALEACIONES EN AGUA Y  
VAPOR DE AGUA A TEMPERATURA ELEVADA

1. PROPIEDADES QUIMICAS DEL CIRCONIO

1.1 Introducción

El circonio, junto con el titanio y el hafnio, constituyen el grupo IV A de la tabla periódica y por su configuración electrónica,  $(n-1) d^2 ns^2$ , se los clasifica como elementos de transición.

En la tabla I (1) se sintetizan sus números atómicos, las configuraciones electrónicas, los radios atómicos y los radios iónicos de los iones  $M^{+4}$ , al tener en cuenta la gran tendencia que poseen para formar compuestos con estados de oxidación +4. Se observan, además, los primeros potenciales de ionización, que son relativamente bajos. A pesar de la gran diferencia entre los números atómicos del circonio y el hafnio, sus radios atómicos e iónicos son muy similares. Este hecho es el resultado de la contracción de tamaño que acompaña a la ocupación electrónica de los orbitales 4f (contracción de los lantánidos) y explica la gran semejanza en las propiedades físicas y químicas de estos dos elementos, caso excepcional para un par de elementos del mismo subgrupo dentro de los metales de transición.

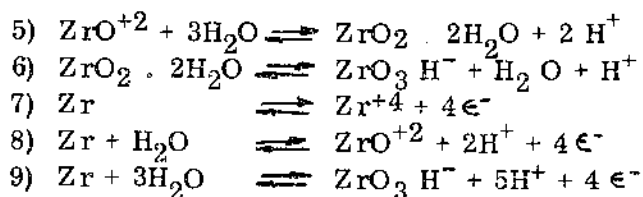
Generalmente los iones  $M^{+4}$  no existen como tales, pues debido a sus elevados potenciales iónicos:  $\psi = q / r_i$  (carga del ión/radio iónico) tienden a polarizar las moléculas que pueden actuar como ligando, por ejemplo:  $H_2O$ , originando especies complejas mucho más estables.

A pesar de ser metales con fuertes propiedades reductoras, tienden a pasivarse fácilmente, por lo cual no son muy reactivos a temperatura ambiente y tienen gran resistencia a la corrosión.

1.2 Su comportamiento en soluciones acuosas

Estudiando en particular el circonio se puede considerar el diagrama de Pourbaix (2) para interpretar su comportamiento en solución acuosa de acuerdo a los siguientes equilibrios:

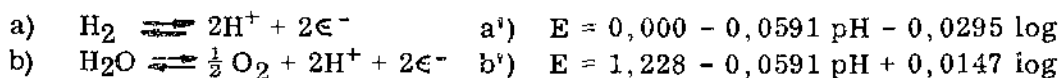
- 1)  $Zr^{+4} + H_2O \rightleftharpoons ZrO^{+2} + 2H^+$
- 2)  $ZrO^{+2} + 2H_2O \rightleftharpoons ZrO_3H^- + 3H^+$
- 3)  $Zr + 4H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+ + 4e^-$
- 4)  $Zr^{+4} + 4H_2O \rightleftharpoons ZrO_2 \cdot 2H_2O + 4H^+$



A los cuales corresponden las siguientes relaciones entre los potenciales de electrodo, el pH y las concentraciones de las diferentes especies químicas.

$$\begin{aligned}
 1') \quad & [\text{Zr}^{+4}] / [\text{ZrO}^{+2}] \quad \text{pH} = -1,63 \\
 2') \quad & [\text{ZrO}^{+2}] / [\text{ZrO}_3\text{H}^-] \quad \text{pH} = 6,65 \\
 3') \quad & E = -1,553 - 0,059 \text{ pH} \\
 4') \quad & \log [\text{Zr}^{+4}] = -0,91 - 4 \text{ pH} \\
 5') \quad & \log [\text{ZrO}^{+2}] = 1,15 - 2 \text{ pH} \\
 6') \quad & \log [\text{ZrO}_3\text{H}^-] = -18,78 + \text{pH} \\
 7') \quad & E = -1,539 + 0,0148 \log [\text{Zr}^{+4}] \\
 8') \quad & E = -1,570 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0148 \log [\text{ZrO}^{+2}] \\
 9') \quad & E = -1,276 - 0,0740 \text{ pH} + 0,0148 \log [\text{ZrO}_3\text{H}^-]
 \end{aligned}$$

A partir de estas relaciones se construye el gráfico de la Fig. 1 que representa las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema circonio/agua a 25°C, considerando asimismo las ecuaciones correspondientes a la oxidación y reducción del agua.



De acuerdo a ese gráfico el circonio es un metal muy reductor, que descompone el agua con desprendimiento de hidrógeno, disolviéndose como  $\text{Zr}^{+4}$  ó  $\text{ZrO}^{+2}$  (ion circonilo) en soluciones muy ácidas, como  $\text{ZrO}_3\text{H}^-$  (ion zirconato) en soluciones muy alcalinas o se cubre con una capa de óxido a pH próximos a la neutralidad.

Se ha comprobado que las sales de circonio en soluciones acuosas presentan complicados fenómenos de hidrólisis, polimerización, formación de complejos y de dispersiones coloidales. Así, el  $\text{Zr}^{+4}$  (identificable en soluciones muy concentradas a muy bajos valores de pH) se convierte, por dilución de esas soluciones e incremento del pH, en una serie de complejos polinucleares, cada uno de éstos, hidrolizado en grado diferente. Para simplificar la confección del diagrama de Pourbaix se considera que el ión circonilo ( $\text{ZrO}^{+2}$ ) representa esas diferentes etapas de polimerización e hidrólisis del  $\text{Zr}^{+4}$ .

Se debe recalcar que el diagrama de equilibrio sólo es válido en ausencia de complejantes o sustancias que pueden formar especies insolubles. Esta observación tiene importancia, pues el circonio en el estado de oxidación +4 forma numerosos complejos: muy poco estables con carbonatos, no muy estables en ácido clorhídrico, relativamente estables en ácido sulfúrico y muy estables en ácido fluorhídrico y ácido oxálico. Los polialcoholes también complejan al circonio y asimismo existen muchas sales insolubles:

fosfato ácido de circonio, arseniatos, iodatos, etc.

En la Fig. 2 se observan las condiciones teóricas de pH y potencial para los cuales se espera corrosión, inmunidad y pasividad del circonio (suponiendo que ésta última está dada por una película protectora del óxido hidratado:  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ ), por supuesto en ausencia de sustancias que pueden formar complejos o sustancias insolubles.

Los diagramas de las Fig. 1 y 2 muestran dominios de corrosión en soluciones muy ácidas y muy alcalinas, hecho que contradice muchas observaciones experimentales. Probablemente esto se deba a la formación de una película de óxido aún en esas zonas de alto y bajo pH. Además se debe puntualizar que los circonatos alcalinos son bastante insolubles y podrían formar parte de la película protectora en soluciones alcalinas.

Pourbaix y col. (2) reseñan el comportamiento en soluciones ácidas y alcalinas y la influencia que tiene la aplicación de un sobrevoltaje anódico de lo cual se da un resumen a continuación.

Se ha observado que el circonio es resistente a reactivos ácidos y alcalinos, en particular ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido nítrico en varias concentraciones. Es atacado sólo por el agua regia (mezcla de tres partes de ácido clorhídrico y una parte de ácido nítrico) y por el ácido fluorhídrico, probablemente en ambos casos con formación de complejos.

Como se señalara anteriormente, la excelente resistencia a la corrosión del circonio, se atribuye a la formación de una película pasivante de óxido. Sometido a un sobrevoltaje anódico, en soluciones de ácido fosfórico la película formada es de  $ZrO_2$  monoclinico, cristalográficamente idéntico al dióxido de circonio natural o baddeleyita. Si se utiliza ácido nítrico 0,1 N se forma  $ZrO_2$  cúbico y en ácido sulfúrico o en soluciones de boratos la película es amorfa, aunque contiene algunos cristales cúbicos.

Existe una revisión más completa del comportamiento del circonio como electrodo en diferentes medios electrolíticos realizada por Misch (3). A pesar de que la resistencia a la corrosión en agua pura a temperatura ambiente es excelente, ésta disminuye notoriamente a elevada temperatura (2).

### 1.3 Reacciones con gases y vapores

E.A. Gulbransen (4) reseña las reacciones del circonio frente a los gases y vapores, y a continuación se resumen los aspectos principales. A temperatura ambiente el circonio es inerte frente al oxígeno, al nitrógeno y a los otros gases presentes en el aire. A temperaturas relativamente elevadas reacciona con el oxígeno y a temperaturas algo más altas con el nitrógeno, con lo cual cambian las propiedades mecánicas del metal ya que los productos de reacción  $ZrO_2$  y  $ZrN$  son parcialmente solubles en el metal y se disuelven en una proporción mayor a medida que se eleva la temperatura.

El circonio forma con el oxígeno dióxido de circonio del cual existen cuatro modificaciones cristalinas: monocíñico (estable por debajo de 1000°C); tetragonal (estable por encima de 1000°C y metaestable por debajo); cúbico (estable por encima de 1900°C, (pero que puede ser estabilizado a temperaturas mucho más bajas mediante ciertas impurezas) y hexagonal romboédral o trigonal. La modificación monocíñica es la observable cuando el circonio reacciona con oxígeno entre 300 y 700°C aunque algunos autores señalan la presencia del  $ZrO_2$  tetragonal en las primeras fases del ataque. El dióxido de circonio no se reduce con hidrógeno o monóxido de carbono aún a temperaturas muy elevadas.

El hidrógeno tiene un comportamiento muy particular; se ocluye en el metal aún a temperaturas para los cuales no reacciona con el oxígeno, y afecta sustancialmente sus propiedades mecánicas, fragilizándolo por precipitación de hidruros, llamados hidruros semimetálicos debido a que el metal conserva su apariencia metálica.

Además, el circonio reacciona a temperatura elevada con el carbono y el monóxido y dióxido de carbono, originando carburo de circonio y simultáneamente dióxido de circonio en los dos últimos casos. Los halógenos, así como el azufre y el boro al estado de vapor, atacan también al circonio. Para todas estas reacciones existen datos termodinámicos, que muestran la estabilidad relativa de los compuestos formados (4).

La cinética de formación de películas superficiales en presencia de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, vapor de agua, monóxido de carbono y anhídrido carbónico ha sido muy estudiada a bajas presiones ( $10^{-2}$  mm Hg). A presiones normales, las reacciones con oxígeno, nitrógeno, aire y anhídrido carbónico también han sido investigadas, determinándose los parámetros cinéticos para diferentes condiciones de presión y temperatura, con diversas calidades del metal y sometido a distintos tratamientos térmicos (4). Para el caso particular del oxígeno véase la sección 4.4.

## 2 USO DEL CIRCONIO EN REACTORES NUCLEARES

### 2.1 Generalidades. Comparación con otros metales empleados.

En los reactores nucleares se requieren materiales de construcción adecuados para proteger al combustible de la acción corrosiva que ejerce el medio utilizado para moderar el flujo de neutrones y/o transmitir el calor. Un requisito indispensable es que dichos materiales posean una baja capacidad de absorción de neutrones. Además deben tener propiedades mecánicas adecuadas y suficiente resistencia a la corrosión para soportar las condiciones de trabajo: alta temperatura e irradiación.

Con reactores de potencia refrigerados y moderados por agua o agua pesada a elevada presión; "Pressure water reactor" (PWR) el período de vida útil exigido a los materiales es del orden de 3 años para las vainas de los elementos combustibles.

(temperaturas de trabajo entre 300 y 340°C) y de 20 a 30 años para los elementos estructurales (por ejemplo tubos de presión), (temperatura de trabajo entre 250 y 300°C).

El aluminio cumple algunas de estas especificaciones, pero a temperaturas de 250 a 350°C desmejoran sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión. El berilio es mucho más resistente a la corrosión pero el proceso de fabricación ofrece dificultades debido a sus propiedades mecánicas. El circonio, en cambio, posee las siguientes ventajas:

- 1) Separado del hafnio (que lo acompaña en la naturaleza y cuya sección de captura es elevada), tiene una baja sección de captura para los neutrones térmicos.
- 2) Sus propiedades mecánicas a la temperatura de trabajo son buenas.
- 3) Su resistencia a la corrosión es aceptable

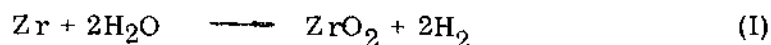
La primera es una de sus propiedades nucleares más importantes: su sección de captura para los neutrones térmicos es de 0,18 barns. Es comparable a la del magnesio (0,059) y del aluminio (0,215) y mucho más baja que la de los otros materiales de construcción: hierro: (2,43), níquel (4,5) y cobre (3,59).

Para alcanzar dicha sección de captura se debe eliminar el hafnio que en una proporción del 1 al 3% impurifica todos los minerales de circonio. El hafnio tiene una elevada sección de captura (115 barns) y su tenor se debe reducir a menos de 100 ppm. Otros metales que impurifican el circonio deben llevarse a concentraciones inferiores a 0,1%, ya que la mayoría de los elementos comunes tienen una sección de captura del orden de 5 barns. En particular el cadmio y el boro se deben hallar en tenores muy bajos pues su absorción es mucho mayor; afortunadamente los porcentajes en que se encuentran habitualmente en los minerales de circonio son extremadamente reducidos.

Una de las desventajas que presenta el circonio es su gran capacidad de absorción de hidrógeno, que conduce a la fragilización del metal por la precipitación de hidruros y que es un proceso asociado a la corrosión en medios acuosos.

## 2.2 Su comportamiento químico en las condiciones de operación de los "PWR"

El circonio y sus aleaciones, en presencia de agua a elevada temperatura, o de vapor de agua sobrecalentado, reacciona químicamente de acuerdo a la siguiente ecuación:



Sobre el metal se forma una capa protectora de óxido de circonio y simultáneamente se genera hidrógeno, parte del cual penetra en el metal a través de la película protectora, disolviéndose el resto en el medio. El hidrógeno presente en el medio corrosivo, producido por corrosión o por algún otro proceso (por ej.: radiólisis del

agua), también puede ser absorbido por el metal .

En el caso que nos interesa, el envainado de los elementos combustibles, las aleaciones de circonio se hallan sometidas a irradiación. Por lo tanto se hace necesario considerar también la influencia de la radiación sobre la corrosión y la absorción de hidrógeno en las condiciones de trabajo de los reactores del tipo PWR.

Así, para el presente estudio resulta conveniente hacer la siguiente subdivisión:

- 1) Métodos experimentales.
- 2) Corrosión del circonio y sus aleaciones; características de la película de óxido.
- 3) Proceso de absorción de hidrógeno.
- 4) Influencia de la irradiación nuclear sobre la corrosión y la absorción de hidrógeno.
- 5) Mecanismos de corrosión y de hidruración.

### 2.3 Aleaciones resistentes a la corrosión en agua a temperatura elevada

A pesar de que el circonio sin alear presenta una considerable resistencia a la corrosión en agua a elevada temperatura, sus propiedades dependen mucho del método de fabricación. El circonio producido por el método Kroll o esponja de circonio, debido a su mayor tenor de impurezas es menos resistente a la corrosión que el producido por el método de Van Arkel o circonio (crystal bar), siendo su comportamiento mucho menos reproducible (5). Sin embargo, el circonio Kroll es mucho más económico, razón por la cual el camino seguido para desarrollar un material apto fue alear el circonio Kroll a fin de mejorar sus propiedades y en particular lograr una resistencia a la corrosión más reproducible.

Se estudiaron gran número de elementos aleantes, partiendo en primer término de aleaciones binarias con estaño, hierro, níquel, cromo, niobio y tantalio. Todos estos elementos tienen en general un efecto beneficioso (5). Luego la investigación se extendió a todos los elementos de transición y a algunos elementos típicos como el aluminio, magnesio, plomo, cadmio, etc. aunque los resultados en estos casos han sido negativos (6).

En aleaciones ternarias sobre la base circonio-estaño, en proporción tal que el estaño se halle disuelto en la matriz metálica ( $< 2\%$ ), se trabajó con hierro, níquel, cromo, niobio, molibdeno y tantalio, hasta culminar con la fabricación de aleaciones más complejas, de las cuales las más importantes son el Zircaloy -2, el Zircaloy -2 sin níquel, el Zircaloy -3 y el Zircaloy -4, desarrolladas en Bettis (5, 6, 7).

El Zircaloy -2 es una aleación de circonio y estaño con pequeñas adiciones de hierro, níquel y cromo; ha sido usado exitosamente junto con el Zircaloy -4 en el

cual se elimina el níquel y se incrementa el contenido de hierro. habiéndose comprobado que esta modificación reduce sustancialmente la absorción de hidrógeno.

Otra serie de aleaciones, desarrolladas en la URSS, son las ozhenitas, constituidas por circonio con adiciones de niobio, estaño, hierro y níquel (6).

Recientemente, se ha trabajado sobre el sistema binario circonio-niobio, con adiciones de hierro, cobre, níquel y cromo o directamente con aleaciones circonio-hierro-cobre (6,8,9)-

A continuación describiremos el comportamiento comparativo del circonio no aleado, Kroll y Van Arkel y de las dos aleaciones más importantes, el Zircaloy -2 y Zircaloy -4, que abreviaremos Zry -2 y Zry -4. La tabla II muestra las composiciones de tales aleaciones

### 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES EMPLEADOS PARA ESTUDIAR LA CORROSIÓN DEL CIRCONIO Y SUS ALEACIONES.

#### 3.1 Preparación de los especímenes

En la generalidad de los casos los especímenes se recuecen en vacío ( $10^{-5}$  mm Hg) a  $750^{\circ}\text{C}$ , fase  $\alpha$ , durante una hora, dejando que se enfríen en el horno (10, 11, 12, 13, 14, 15). Luego se los pule mecánicamente con papel de carburo de silicio 600 u 800 (15, 16) y se los lava con éter de petróleo y alcohol (11, 17, 18, 19). Debido a que la velocidad de corrosión del circonio es muy afectada por el procedimiento de preparación de la superficie, se recomienda la eliminación de 40 a 50  $\mu$  de espesor del material mediante el pulido químico con una solución fluorhídrica (5).

Un trabajo de Kass (20) detalla todas las etapas de esta operación: limpieza de la superficie, decapado y lavado, y también las principales precauciones a adoptar. Dicho autor aconseja la limpieza con detergente o solventes (acetona, éter de petróleo, etc.) de todo residuo de grasa, polvo, impresiones digitales, etc. y la inmersión de las probetas en agua a  $50^{\circ}\text{C}$  previamente al decapado. Cotton (21) señala que se deben evitar como desengrasantes hidrocarburos clorados, pues contaminan tanto a los especímenes como a la autoclave con trazas de cloruros.

La composición de la solución de decapado y pulido puede variar dentro de los siguientes límites:

20 a 50% en volumen de ácido nítrico (70%,  $\rho = 1,42 \text{ gs/cm}^3$ )  
2 a 5% en volumen de ácido fluorhídrico (52%)

y el resto de agua deionizada; aunque Kass recomienda la siguiente composición: 39% de ácido nítrico y 3,5% de ácido fluorhídrico

Friedl y otros (22) estudiaron el efecto de la concentración de los ácidos, la contaminación del baño y la temperatura, sobre la velocidad de decapado. Con respecto a los ácidos encontraron que la concentración del ácido fluorhídrico era el factor determinante en la velocidad del decapado, mientras que la concentración de ácido nítrico tenía un papel secundario. La presencia de ácido nítrico es necesaria para evitar la formación de una superficie oscura, contaminada con hidruros y productos de oxidación (23).

Friedl y col.(22) también señalan que con volúmenes de ácido fluorhídrico superiores al 4%, el volumen de ácido nítrico a emplear debe ser menor del 40%, pues de lo contrario en la probeta se observan señales evidentes de picado. Destacan también que la temperatura del baño debe hallarse entre 25<sup>o</sup> y 50<sup>o</sup>C y controlarse adecuadamente dado el carácter exotérmico de la reacción. Aconsejan trabajar cerca del límite inferior pues a temperaturas superiores también se suele presentar el picado.

Según Kass (20) es importante evitar el contacto físico de las probetas durante el decapado y asegurar que la superficie de contacto con el soporte de acero inoxidable utilizado para sostenerlas sea mínimo. Conviene también mantener un régimen uniforme de agitación en el seno de la solución.

Después del decapado es imprescindible transferir inmediatamente las probetas a una corriente vigorosa de agua caliente para eliminar todo residuo del decapante, cuyos efectos perjudiciales son señalados por el mismo Kass (24). Tal como se verá más adelante, vestigios de fluoruros remanentes en la superficie de las probetas aceleran notablemente el proceso de corrosión.

En un trabajo posterior Kass (25) aconseja realizar el lavado con ácido nítrico al 25% y menciona otros baños de decapado tales como mezclas de: ácidos nítrico, sulfúrico y fluorhídrico o de ácido sulfúrico y de nitrito de sodio, aunque afirma que no presentan ventajas, sino más bien inconvenientes con respecto a la solución fluorhídrica.

A fin de eliminar todo residuo del decapante, en lugar del lavado con agua, algunos autores (26) recomiendan sumergir las probetas durante 5 minutos en una solución de nitrato de aluminio al 15% en ácido nítrico 1N a 60<sup>o</sup>C.

Posteriormente se debe enjuagar con agua deionizada antes de secar con alcohol o aire caliente. Para este segundo lavado Kass recomienda dos métodos: i) dinámico: flujo de agua deionizada a 80<sup>o</sup>C hasta que efluya con pH 7<sup>±</sup>1 y resistividad de 10<sup>4</sup> Ω cm; ii) estático: con agua deionizada en ebullición, durante 5 minutos, repitiendo la operación con agua sucesivamente renovada hasta alcanzar las condiciones dadas en i) (20).

Estos tratamientos de decapado, indispensables en el caso del circonio sin alear, se aplican generalmente al Zry -2 y al Zry -4, aunque en estas aleaciones se ha comprobado que el material maquinado con herramientas duras y cortantes se comporta de manera similar al decapado (27, 28, 29, 30).

El riesgo de contaminar las superficies con fluoruros provenientes del baño fluorútrico, (ver sección 4.6.3) ha llevado a muchos autores (31, 32, 33, 34) a utilizar el pulido electroquímico con el siguiente reactivo:

10% ácido perclórico (60%,  $\delta = 1,70 \text{ gs/cm}^3$ )  
90% ácido acético glacial.

Se pulse con densidad de corriente de  $0,10 \text{ A/cm}^2$  durante 5 minutos a  $10 - 15^\circ\text{C}$ , agitando vigorosamente (33)

Otros autores, (35, 36) realizan el electropulido en solución de fluoruro de amonio (450 gr) y nitrato de amonio (100 gr) por litro de agua o en etanol (80% vol) y ácido perclórico (70% vol) a  $0^\circ\text{C}$  con  $0,2 \text{ A/cm}^2$  de densidad de corriente (37, 38). El criterio que en algunas oportunidades se adopta es decapar y luego pulir electrolíticamente.

Recientemente (39) se ha sugerido el empleo de soluciones de electropulido que contienen ácido perclórico, ácido acético glacial y ácido clorhídrico, haciéndose hincapie en que el agregado de ácido clorhídrico, y algunos otros ácidos, disminuye la proporción necesaria de ácido perclórico con respecto a las soluciones aconsejadas más arriba. Se trabaja a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , durante 1 ó 2 minutos y Cotton (21) recalca la ventaja de mantener las probetas en un desecador, una vez decapadas, por lo menos las 24 horas previas al ensayo.

### 3.2 Equipos y técnicas empleadas en ensayos de corrosión

Los equipos usados varían según los requerimientos de la investigación particular aunque se pueden agrupar en dos tipos principales:

- a) Los que permiten una medición continua del incremento de peso producido por la formación del óxido durante el ensayo de corrosión.
- b) Los que permiten una medición discontinua, hecho que lleva implícito el uso de diferentes especímenes para seguir la evolución de la reacción con el tiempo, o en su defecto extraerlos periódicamente del sistema con todos los inconvenientes inherentes.

Para el caso a) las técnicas gravimétricas exigen el uso de microbalanzas como las descritas por Köfstad (40), con las cuales se puede trabajar en condiciones estáticas o con flujos del medio corrosivo de pocos  $\text{cm}^3/\text{minuto}$ , en general a presiones de algunos mm Hg (11, 15, 27, 31, 32).

Otros autores (16, 32) siguen el curso de la reacción mediante técnicas manométricas, particularmente en el caso de la reacción con el oxígeno.

Los equipos usados en el caso b) son:

i) ampollas de sílice que permiten medir en condiciones estáticas hasta presiones del orden de 30 at (27).

ii) autoclaves de acero inoxidable (AISI tipos 304, 316 ó 347), según "ASME Boiler and Pressure Vessel Code" (20), o de titanio (27), en las cuales se realizan determinaciones en condiciones estáticas hasta presiones del orden de 200 at y cuya capacidad varía desde 500 cm<sup>3</sup> a varios litros. La mayor parte de las experiencias registradas se han realizado en este tipo de recipientes de reacción.

iii) "loops" que permiten realizar pruebas dinámicas donde se reproducen mejor ciertas condiciones de operación de reactores. Se utilizan preferentemente cuando se intenta estudiar la influencia de la irradiación en la velocidad de corrosión (30, 41, 42).

Otra forma de seguir el proceso de corrosión es realizar mediciones electroquímicas de las curvas características  $i = f(V)$ , donde  $i$  es la densidad de corriente en A/cm<sup>2</sup>. Dichas curvas dan una medida a la velocidad de corrosión en condiciones en que se aplica un potencial eléctrico externo al espécimen y permiten luego predecir el comportamiento en las condiciones de operación.

Esta técnica fue empleada por Bacarella y Sutton (43) en soluciones de ácido sulfúrico  $5 \times 10^{-2}$  M, saturadas con oxígeno, trabajando entre 200 y 300°C en celdas de titanio. La aplicaron también Brabers y colaboradores (44) en un "loop" bajo irradiación, utilizando una celda apropiada, aunque se empleó para estudiar otros metales y aleaciones como aluminio, acero inoxidable, etc.

Es importante señalar que este método de investigación de procesos de corrosión en soluciones acuosas a alta temperatura, mediante autoclaves apropiadas, ha tenido gran auge en los últimos años (45, 46, 47, 48, 49, 50).

### 3.3 Medios corrosivos utilizados

La mayor parte de los trabajos se han efectuado en autoclaves, variando las presiones y temperaturas dentro de un rango bastante amplio.

En un trabajo de Kass ya citado (20) se dan detalles de operación, también resumidos por Cotton (21), y que reseñaremos a continuación. En la práctica, esa secuencia, Tabla III, se ha establecido como norma para el ensayo de componentes de reactores.

3.3.1 Ensayos en agua: Cuando se pretende realizar ensayos de control de material y de componentes del reactor del tipo PWR las temperaturas de interés corresponden al rango 250-350°C, siendo la presión igual a la presión de vapor del agua a la temperatura de trabajo.

Se utiliza agua deionizada de  $\text{pH} = 7 \pm 1$ , con resistividad  $5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ ,

previamente degasada a fin de eliminar el nitrógeno y el oxígeno disminuyendo el contenido de cada uno de ellos a 0,005 ppm ( $\approx 0,003 \text{ cm}^3/\text{kg}$  agua).

A pesar de que concentraciones de oxígeno y de nitrógeno de varios centenares de ml/kg agua no provocan corrosión acelerada en las aleaciones de circonio el contenido de oxígeno en el agua no debe sobrepasar de 0,03 ml oxígeno/kg agua, para evitar una corrosión excesiva del acero inoxidable con la subsiguiente deposición de los productos de corrosión sobre los componentes a ensayar, lo que haría difícil la evaluación de los resultados del ensayo al producir efectos de enmascaramiento (20).

Antes de cada ensayo se aconseja lavar cuidadosamente la autoclave con detergente y enjuagarla con agua deionizada, manteniéndola a  $80^\circ\text{C}$  aproximadamente 30 minutos.

Los procedimientos habituales de degasado son:

- I. Ebullición simple: hay dos formas de operar:
  - i) Se carga en la autoclave una cantidad de agua tal que ocupará el 80% del volumen disponible (volumen del autoclave menos el volumen ocupado por los especímenes y su soporte) como líquido a la temperatura de la experiencia y que corresponde a los valores de volumen específico que se dan en la tabla IV. Se agrega un exceso del 10%, respecto del volumen así calculado. Una vez cerrada la autoclave y conectado el sistema calefactor, cuando se alcanzan  $250^\circ\text{C}$  se abre la válvula de salida en períodos de 3 minutos, dejando pasar un lapso conveniente antes de repetir la operación hasta vaporizar totalmente el exceso de agua agregado.
  - ii) Se procede de manera similar, aunque en este caso se mantiene abierta la válvula de salida al conectar el calefactor. Cuando se alcanza el rango de 80 a  $100^\circ\text{C}$  la temperatura sube muy lentamente debido a que la mayor parte del calor entregado sirve para vaporizar el líquido. Se cierra la válvula de salida, una vez alcanzado este estado semiestacionario, después de haber evaporado el exceso de agua agregada.
- II. Destilación a presión reducida: se destila a  $60^\circ\text{C}$  y a presión reducida el exceso de agua agregado eliminando 150 ml para el caso de un autoclave de 1 litro que contenga 650 ml de agua con lo que se alcanza una concentración de oxígeno residual de  $0,15 \text{ cm}^3$  oxígeno/kg agua (51).
- III. Burbujeo con gas inerte: actualmente es el método más utilizado (26). En un trabajo de Gilroy y Mayne (52) se resume la eficiencia de varios métodos para de-aerear soluciones (en ese caso se trata particularmente de eliminar el oxígeno) donde se observa que el burbujeo con gas inerte purificado es el más eficiente, al dar el menor contenido de oxígeno residual a partir del agua en equilibrio con el aire, que contiene de 8 a 9 ppm de oxígeno. Los resultados de dicho trabajo se dan en la Tabla V.

3 3 2 Ensayos en vapor de agua : Como los resultados obtenidos por exposición durante lapsos breves no permiten predecir con certeza el comportamiento a largo plazo, se trató de elevar la temperatura del agua para acelerar la velocidad de corrosión, a fin de correlacionar los datos así obtenidos con aquéllos correspondientes a temperaturas más bajas. Sin embargo se tropieza con el punto crítico del agua (374°C y 218,5 atmósferas de presión), por lo cual se trató de conseguir la aceleración del ensayo usando vapor sobrecalentado como medio corrosivo (5, 6)

El ensayo en vapor a 400°C y una presión definida, en general 100 atmósferas, fue propuesto como un método acelerado para predecir la corrosión en el agua a temperatura más baja, aunque también fue exigido por el desarrollo de los reactores que usan vapor de agua como medio de intercambio térmico (5, 6). Se usa un equipo igual al utilizado en ensayos con agua caliente y los requerimientos que el medio corrosivo debe cumplir son idénticos al caso anterior. El vapor en exceso se elimina hasta lograr la temperatura y presión adecuadas.

Como ensayo de materiales, las normas fijadas por ASTM (53) son las siguientes.

Los especímenes deben ser expuestos en vapor de agua a  $750 \pm 5^\circ\text{F}$  ( $400 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y  $1500 \pm 100$  psi ( $102.0 \pm 8.2$  at) durante el período de tiempo indicado más abajo. El vapor de agua debe contener menos de  $0,03 \text{ cm}^3$  de oxígeno por kg, con un pH =  $7 \pm 1$  y una resistividad superior a  $5 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ .

Las probetas deben tener decapada cada superficie hasta un espesor de aproximadamente  $10^{-3}$  pulgadas ( $25 \mu$ ).

Los incrementos de peso que se consideran máximos para los diferentes tiempos de exposición son:

Ensayo	Tiempo de exposición (hs)	Incremento de peso aceptado (mg/ dm <sup>2</sup> )
3 días	$72 \pm 1$	22
14 días	$336 \pm 1$	28

Después del ensayo, los especímenes deben presentar una película de óxido negra y lustrosa, estando totalmente exentos de productos de corrosión blancos o marrones.

Si el material no cumple las especificaciones al cabo del ensayo de 3 días, puede ser ensayado durante 14 días, en tanto que todos los que cumplan esas especificaciones al cabo del ensayo de 14 días serán considerados aceptables.

Para la comparación de los especímenes Cotton (21) aconseja utilizar una caja de fondo negro iluminada.

Recientemente se ha sugerido el uso de un ensayo combinado (26) que consiste en mantener los especímenes durante 24 horas en agua a 300°C y 88 at de presión (presión del vapor de agua a esa temperatura) y llevarlos posteriormente, durante 48 hs, a un estado donde el medio corrosivo sea vapor de agua a 400°C y 10 at. Esto permite detectar a corto plazo las fallas debidas a la contaminación durante la soldadura (reveladas más fácilmente por el agua caliente) o durante el decapado (hechas visibles con más facilidad por el vapor como medio corrosivo)

3 3 3 Ensayos en otros medios acuosos Como el funcionamiento de reactores del tipo PWR exige la presencia de aditivos, se han efectuado ensayos con medios corrosivos que responden a las especificaciones requeridas para la operación del reactor.

Los aditivos más comunes son hidróxidos alcalinos, particularmente hidróxido de litio y también hidróxido de amonio, que se agregan al agua (o al agua pesada) para elevar su pH. Esta elevación del pH permite mantener la concentración de los productos de corrosión de los materiales estructurales del circuito primario en un valor suficientemente pequeño. De este modo la actividad del circuito primario es reducida y además se evita la deposición de dichos productos sobre los elementos combustibles, lo que afectaría al flujo térmico (54)

El agua en los reactores PWR contiene además hidrógeno disuelto que, en presencia de radiación  $\gamma$  se recombina con el oxígeno formado por descomposición radiolítica del agua. El hidrógeno puede ser reemplazado por hidracina u otros aditivos que también reaccionan con el oxígeno disminuyendo su contenido en el medio (55). Es necesario mantener un bajo tenor de oxígeno a fin de reducir la corrosión del material estructural y de los elementos combustibles (ver 6 2).

#### 4. CORROSION EN AGUA A TEMPERATURA ELEVADA Y EN VAPOR DE AGUA SOBRECALENTADO

##### 4 1 Cinética de la reacción

La mayor parte de los trabajos publicados estudian los procesos de corrosión del circonio y sus aleaciones en agua entre 260 y 360°C y en vapor de agua entre 300 y 400°C midiendo el incremento de peso de diferentes especímenes ( $\Delta m$ ) a intervalos crecientes de tiempo (t) (o sea siguiendo la reacción en forma discontinua).

Los primeros trabajos reseñados por Thomas (5) señalan dos etapas en el proceso de corrosión del circonio

1) Formación de una capa adherente y brillante de óxido. El incremento de espesor del óxido trae aparejado un cambio de coloración desde los colores de interferencia hasta el negro brillante: Fig 3. En esta etapa la cinética de la reacción puede ser expresada por

$$\Delta m = k_1 t^n \quad (1)$$

donde  $k$  y  $n$  son constantes para cada temperatura.

En general se utiliza la representación doble logarítmica.

$$\log \Delta m = \log k_1 + n \log t \quad (2)$$

que permite obtener una recta, con valores de  $n$  próximos a  $1/3$ , que corresponde a una ley cúbica de crecimiento del óxido; es decir que el óxido a medida que se va formando, retarda el proceso de corrosión. Además se ha observado que el valor de  $n$  aumenta con el aumento de temperatura.

2) Cuando el incremento de peso es de aproximadamente  $15 \text{ mg/dm}^2$  (56), que correspondería a un espesor de  $1 \mu$  (suponiendo la densidad del dióxido de circonio igual a  $5,72 \text{ gs/cm}^3$  (57) y el factor de rugosidad unitario) se produce el "colapso" de la capa protectora (breakdown o breakaway). Se forma entonces un óxido blanco, no adherente, descamándose la película de óxido y aumentando sustancialmente la velocidad de corrosión. Se supone que esta segunda etapa origina una cinética lineal

$$\begin{aligned} \Delta m &= k_1 t_b^n + k_2 (t - t_b) \\ &= \Delta m_b + k_2 (t - t_b) \end{aligned} \quad (3)$$

donde  $t_b$  y  $\Delta m_b$  son respectivamente tiempo e incremento de peso, para los cuales se produce el colapso. Las medidas de incremento de peso dejan de tener significado al descamarse parte de la capa de óxido, y por tanto  $k_2$  no está bien definida.

Tanto el incremento de peso para el cual se produce el colapso de la capa de óxido ( $\Delta m_b$ ) como el intervalo para el cual se presenta ( $t_b$ ) y particularmente éste, dependen significativamente de la temperatura, de la presión y del tenor de impurezas. Como ejemplo, el tiempo de colapso en agua a  $366^\circ\text{C}$  puede variar, de acuerdo al tenor de impurezas, entre unas pocas horas y más de un año (6).

En la figura 4 se resume el comportamiento del circonio Van Arkel fundido en arco, laminado y preseleccionado, mediante ensayos en autoclave a  $316^\circ\text{C}$  durante 14 días, con un contenido dosado de impurezas. Con un tenor superior de impurezas el intervalo para el cual se produce el colapso de la capa de óxido deja de ser reproducible, lo mismo que la velocidad de corrosión. Este hecho se evidencia en la Fig.5 que muestra el comportamiento de diferentes partidas de circonio Kroll fundido en arco, citado también por Thomas (5).

El Zircaloy -2, a pesar de tener una velocidad de corrosión levemente mayor, presenta la transición cúbica-lineal después de un intervalo reproducible (mucho menos dependiente del contenido de impurezas) y por ende predecible conociendo la temperatura de trabajo. Pero el hecho más importante es que no se produce el colapso de

la capa de óxido, sólo adquiere un color blanco grisáceo, aunque relativamente uniforme, por lo cual la velocidad de corrosión posterior a la transición es menor. En la Fig. 6 se puede observar el comportamiento del Zircaloy -2 en agua a diferentes temperaturas. Así, mientras la transición a una cinética lineal determina el fin de la vida útil del circonio no sucede tal cosa en el caso del Zircaloy -2.

Con respecto al Zircaloy -4 Draley y colaboradores (58) constataron que presenta un comportamiento igual al Zircaloy -2 tanto en agua como en vapor. En la Fig. 7 se pueden observar los resultados obtenidos en Bettis (59) y en la Fig. 8 dos probetas que presentan la aparición prematura del óxido blanco por efecto de contaminantes.

En vapor de agua, a partir de 427°C y 100 at de presión la capa de óxido se desprende siendo el efecto más severo en el caso del Zircaloy -4. Se concluye que ni el circonio ni los Zircaloy son aptos por arriba de esa temperatura para una exposición prolongada (58).

A continuación se mencionan algunos resultados de trabajos más detallados que pretenden a partir de datos cinéticos, hallar una interpretación del mecanismo de corrosión.

Bibb y Fascia (60) trabajando con monocristales de circonio hallaron que la corrosión sigue una ley cúbica en el rango de 4 a 30 mg/dm<sup>2</sup>, en H<sub>2</sub>O a 360°C. Otros autores (11) lo confirmaron en especímenes policristalinos entre 300 y 400°C hasta 7 mg/dm<sup>2</sup>, notándose un aumento de n para incrementos de peso superiores.

Posteriormente Dawson y colaboradores (31) hallaron que el Zircaloy -2 pulido electrofíticamente presenta en vapor de agua a 10 at entre 300 y 360°C, una ley parabólica mixta al comienzo de la corrosión, con una transición a otra ley parabólica pero con una velocidad menor, a aproximadamente 1 mg/dm<sup>2</sup>. Estos autores utilizaron métodos gravimétricos, pero siguieron la reacción en forma continua y emplearon una función  $\frac{dt}{d(\Delta m)} = f(\Delta m)$  para detectar esa transición. En un trabajo posterior (32)

hallaron que la ley parabólica se cumplía, en vapor de agua a 450°C y una presión de 20 mm Hg, hasta 11 mg/dm<sup>2</sup> aproximadamente, presentándose a partir de ese incremento de peso una ley cúbica. Aclaran, sin embargo, que en el rango de 10 a 30 mg/dm<sup>2</sup> es indistinguible de una ley como la propuesta por Cox (61), suma de dos expresiones logarítmicas.

Cox, a su vez (62), comprobó que entre 200 y 250°C en agua el Zircaloy -2 no seguía una cinética de oxidación simple, sino que había sucesivas variaciones en la ley de velocidad en el período previo a la transición lineal, lo que se evidencia en la Fig. 9.

Dawson (56) señala que la transición cúbica-lineal para el caso del Zircaloy -2

se presenta alrededor de los  $30 \text{ mg/dm}^2$  a  $300^\circ$  en lugar de  $15 \text{ mg/dm}^2$  como sucede en el caso del circonio sin alear. La cinética tiene además la característica no observada en el circonio de un decrecimiento en la pendiente de la representación doble logarítmica de  $\Delta m = f(t)$  al aproximarse a la transición (27). A temperaturas relativamente bajas y altas presiones (62) se confirmó el efecto hallado en agua a  $360^\circ\text{C}$  y en vapor a  $490^\circ\text{C}$  y  $10\% \text{ at}$  (63), consistente en que después de la transición mencionada la curva  $\Delta m = f(t)$  es más adecuadamente representada por una serie de ciclos aproximadamente parabólicos, que tienden a la linealidad, que por una ecuación lineal.

En definitiva, se puede concluir con Draley (58) que la representación de  $\log \Delta m = f(\log t)$  dando dos rectas que se intersectan en el punto de transición no es una descripción precisa de la cinética. Hay múltiples transiciones, observadas tanto en agua a  $300^\circ\text{C}$  como en vapor a  $400^\circ\text{C}$ , que hacen considerar sólo como una aproximación las dos etapas: cúbica y lineal del proceso de corrosión reseñadas al comienzo de esta sección. De todas maneras esta consideración aproximada de la cinética sigue siendo útil y se la emplea en todos los ensayos donde se quiere lograr un control del material o en aquellas pruebas comparativas de diferentes tratamientos metalúrgicos, de la influencia del medio corrosivo, etc.

#### 4.2 Efecto de la temperatura

Los gráficos  $\log \Delta m = f(\log t)$ , construidos para diferentes temperaturas (T), permiten hallar  $k_1 = f(T)$  y  $n = f(T)$  tanto en agua como en vapor. Los datos consignados por Thomas (5) para la primera etapa de la corrosión del circonio correspondientes a la Fig 3 están dados en la tabla VI. En la confección de esta Tabla no fueron consideradas aquellas probetas que fallaban después de 254 días a  $360^\circ\text{C}$  (32% del total empleado). Para el rango de temperaturas considerado la constante de velocidad corresponde a una expresión del tipo de Arrhenius:  $k_1 = A \exp(-E_a/RT)$ , de donde resulta una energía de activación:  $E_a = 11,4 \text{ kcal/mol}$ .

Para el Zircaloy -2 se dispone de datos similares, Fig 5, pero en este caso se consideran también las constantes del período posterior a la transición (20) como se observa en la Tabla VII.

Las velocidades en el período de postransición son mayores a medida que aumenta la temperatura, aunque nuevamente hay que hacer la salvedad de que representan valores promedios, pues no tienen en cuenta la forma precisa de la cinética como se señalara en la última parte de la sección anterior.

Dawson (31) había hallado en la corrosión del Zircaloy -2 electropulido, para lo que considera primera etapa parabólica, una energía de activación de  $22,1 \text{ kcal/mol}$  con un factor pre-exponencial del orden de  $10^{-9} (\text{átomos de oxígeno})^2 \text{ cm}^{-4} \text{ seg}^{-1}$ .

La mayor parte de la información proporcionada por Dawson (32, 56) con respecto al efecto de la temperatura se refiere a la reacción con el oxígeno por lo que se considerará en la sección 4.4.

#### 4.3 Efecto de la presión

Según Thomas (5) el efecto de la presión sobre la corrosión del circonio Kroll en vapor de agua a 400°C es distinto según se trate de la etapa de pretransición o de postransición. En la primera etapa una variación de presión de 1 a 100 atmósferas tiene muy poca influencia sobre la velocidad de corrosión, pero en la zona de postransición al aumentar la presión 100 veces el incremento de peso es diez veces mayor al cabo de 300 hs. Esto fue confirmado por Cox (27) para la región de postransición, señalando que la velocidad de corrosión no es sensible a cambios instantáneos de presión y que el circonio es incapaz de formar un óxido protector en vapor de agua a 400°C con altas presiones (64).

En el caso del Zircaloy -2 Cox (27, 65) halló a 500°C una gran influencia de la presión sobre la corrosión en vapor de agua en el período inicial, mientras que para la región previa a la transición cúbico-lineal, así como para la región con cinética lineal la influencia de la presión es muy pequeña para variaciones desde 15 mm Hg a 34 at. Asimismo comprobó que el intervalo para alcanzar el "breakdown" ( $t_p$ ) y el incremento de peso para el cual se produce ( $\Delta m_p$ ) son poco afectadas por la presión.

Estas observaciones fueron confirmadas por Dawson (32) a 450°C variando la presión de 20 a 40 mm Hg, como se observa en las Fig. 10 y 11 completada con datos para 1,0 at.

Por otra parte Shannon (66) aunque confirma la escasa influencia de la presión sobre la velocidad de corrosión, no detecta el efecto señalado por Cox (27, 65) para el período inicial.

#### 4.4 Correlación con la oxidación en oxígeno

Numerosos autores (16, 17, 32, 67, 68, 69, 70, 71, 72) estudiaron la cinética de oxidación del circonio y del Zircaloy -2 en oxígeno, así como la influencia de las variables cinéticas: presión y temperatura. Muchos de estos trabajos han sido objeto de revisiones críticas por parte de Thomas (5), Dawson (56), Köfstad (40) y recientemente por Rosa (73).

Se ha observado que el comportamiento de dichos metales en oxígeno es muy similar al hallado en agua y en vapor de agua (5, 10, 31, 32). Particularmente Dawson (32) ha enfatizado esa semejanza, considerando las transiciones entre las cinéticas: parabólica, cúbica y lineal, a diferentes temperaturas como se observa en la Fig. 12.

#### 4.5 Características de la película de óxido

Wanklyn (57) realizó una revisión de las principales propiedades mecánicas, físicas y químicas del óxido de circonio formado como producto de corrosión.

Se presenta a continuación una síntesis de dicho trabajo junto con referencias de trabajos más recientes.

#### 4.5.1 Espesor promedio de la película de óxido a partir de medidas de densidad y propiedades ópticas :

En general para calcular el espesor de la película de óxido en las diversas etapas de la corrosión, se supone que ésta es uniforme y se adopta como densidad del óxido  $5,71 - 5,73 \text{ gs/cm}^3$ , de donde un incremento de peso de  $1 \text{ mg/dm}^2$  corresponde a un aumento de espesor de  $673 \text{ \AA}$ . Para las temperaturas de interés ( $< 400^\circ\text{C}$ ) y en los intervalos considerados, se sabe que la disolución del óxido en la capa de metal subadyacente no es despreciable, aunque no hay formas simples de evaluarla.

Para evadir el problema de la irregularidad de la película de óxido y la disolución de oxígeno en el metal, se trató de medir el espesor comparando películas de corrosión, con películas de óxidos formadas anódicamente. Sin embargo las mediciones de espesor por métodos ópticos están limitadas a películas cuyo espesor es inferior a  $1 \mu$ . Esta circunstancia impide aplicarlas a óxidos formados en reacciones de corrosión en agua, excepto en las primeras etapas de la oxidación.

Mediante espectrofotometría, usando el espectro de interferencia y trabajando en el infrarrojo se han podido realizar medidas aproximadas de espesor promedio en Zry -2 policristalino de hasta  $15 \mu$  ( $200 \text{ mg/dm}^2$ ). Este método es conveniente cuando los componentes no pueden ser seccionados o pesados.

#### 4.5.2 Morfología y porosidad:

La reacción del circonio y sus aleaciones con oxígeno, agua y vapor de agua, particularmente en las etapas iniciales, está caracterizada por una gran variación en la velocidad de corrosión de acuerdo a la orientación de los granos del metal. Esto origina notables diferencias de espesor entre grano y grano (hasta 8 veces mayores).

Por otra parte los límites de grano o las zonas que rodean a partículas de carburos o intermetálicos son regiones donde se produce un incremento localizado del espesor del óxido, Fig. 13. Estas últimas observaciones han sido confirmadas recientemente en forma concluyente por Cox y McIntosh (74) usando el "scanning electron microscope" (SEM). Observaron el film de óxido formado en circonio Kroll y circonio Van Arkel realizando un estudio relativamente completo de su topografía.

El reconocimiento de estos hechos ha determinado que en los últimos trabajos se dejaron de lado las interpretaciones basadas en el mero estudio de la cinética de la reacción a través de curvas:  $\Delta m = f(t)$  y se preste mayor atención al estudio microscópico de las características de la película de óxido durante las diferentes etapas del proceso de corrosión.

El colapso de la película protectora se asocia a su porosidad, es decir a

cualquier oquedad que facilite la penetración del medio corrosivo en la película de óxido, aproximándolo en mayor proporción al metal, reduciendo de esta manera su carácter protector y aumentando por ende la velocidad de corrosión

Wanklyn sugiere que hay una graduación de esta porosidad que comprendería la existencia de fisuras, microporos, submicroporos, límites de granos, límites de subgranos, etc hasta llegar al retículo cristalino perfecto solo adyacente al sustrato metálico (esta idea ha sido refutada en trabajos recientes de Cox (74, 75) como se verá posteriormente en la sección 4 4 5)

Esa porosidad ha sido revelada macroscópicamente a través de medidas de impedancia, que permiten definir el carácter protector de una película de óxido por la relación entre la recíproca de la capacidad y el incremento de peso. La existencia de fisuras se ha detectado con microscopía óptica y particularmente con microscopía electrónica, habiéndose podido seguir el curso completo de la reacción en oxígeno a altas temperaturas (750 a 900°C), y la aparición de fisuras y cierto tipo de ramificación lateral que éstas presentan (15, 76, 77). Cox (74) observó en circonio sin alejar que los sitios donde se localiza en mayor proporción la corrosión presentan la formación de rebordes que se fisuran fácilmente aunque solo para determinadas orientaciones cristalográficas. Esto ocurre incluso en las primeras etapas de la reacción, cuando el espesor promedio del óxido no excede de 1500 Å ( $\approx 7,5 \text{ mgs/dm}^2$ )

Una buena descripción, acompañada por foto-micrográficas del proceso de oxidación a alta temperatura en oxígeno, especialmente en la etapa de colapso de la película de óxido es dada por Keys y otros (76) y para la etapa previa al colapso pero en vapor de agua por Cox (75). Keys (76), al igual que Nomura y Akutsu (15) observan que al producirse la transición óxido negro - óxido blanco en el "breakaway" queda una fina capa de óxido negro de espesor constante en la interfase metal-óxido. Esto también fue observado por Greenbank y Harper (77), quienes además sugieren que las fisuras, al permitir la reflexión interna de la luz, determinan la apariencia blanca del óxido en la postransición. Estos autores señalan, coincidiendo con otros (15, 42), que además de las fisuras normales a la superficie del óxido, existe una red o malla fina de poros o fisuras de menor tamaño, paralelas a dicha superficie, originadas en las fisuras normales.

#### 4 5 3 Composición de la película y distribución de los aleantes

En general se considera que el único óxido presente como producto de corrosión es el  $\text{ZrO}_2$ , aunque se cree que éste posee cierta subestequiometría (hecho comprobado sólo para altas temperaturas, del orden de 800°C). Se observó, además, que en su crecimiento el óxido retiene los detalles de la superficie metálica original lo que implicaría un crecimiento hacia el sustrato metálico involucrando en primera aproximación la existencia de vacancias aniónicas. Sin embargo, se ha detectado últimamente que el  $\text{ZrO}_2$ , a altas presiones de oxígeno, es deficiente catiónico, por lo que se supone que la superficie exterior puede ser de óxido tipo p-, aunque se piensa que dicha región es de muy poco espesor.

Las películas de  $ZrO_2$  formados por corrosión en agua no contienen gran proporción de óxidos hidratados, como se reveló por espectroscopía IR, a pesar de la entrada de hidrógeno en el metal.

Por otra parte se ha comprobado que los elementos aleantes, que se hallan concentrados como precipitados intermetálicos en el metal, aparecen distribuidos de la misma manera en la película de óxido, aunque es difícil la correlación con variaciones en la microestructura (78).

Greenbank y Harper (79) hallaron en Zircaloy -2 zonas ricas en estaño situadas con cierta periodicidad, tanto en el óxido como en el metal adyacente a la interfase óxido/metal, en tanto que Cox (75) basado en trabajos recientes realizados en CRNL (AECL) señala que el estaño se halla disuelto en la matriz metálica, mientras que los otros aleantes son insolubles, dando origen a dos tipos de precipitados, donde los cuatro elementos de transición no se hallan juntos: circonio-hierro-niquel y circonio-hierro-cromo, con un contenido de aleantes del 20-25%, lo que correspondería a intermetálicos de fórmula  $Zr_2Me$ . Estos intermetálicos, permanecerían como inhomogeneidades en la película de corrosión.

#### 4.5.4 Estructura cristalina:

En las primeras etapas de la oxidación se ha detectado la existencia de la modificación cúbica del  $ZrO_2$ . Pemsler, sin embargo (80), afirma que es tetragonal, y que aparece a temperaturas más bajas que la correspondiente a la temperatura de transformación de fase: monoclinica-tetragonal debido a i) al pequeño tamaño de grano, ii) las altas fuerzas comprensivas en el óxido, iii) la alta concentración de defectos. La fase cúbica o tetragonal de  $ZrO_2$  también fue hallada en la superficie exterior de películas gruesas (57).

En cambio, tanto el óxido negro protector, como el óxido blanco no adherente que se forma después del "breakdown" consisten en la modificación monoclinica del  $ZrO_2$  que es la forma estable a baja temperatura. La diferencia entre el óxido blanco y el negro parece radicar en la estequiometría: el óxido negro sería no estequiométrico en tanto que el óxido blanco lo sería (44), aunque como se vio en la sección 4.5.2 algunos autores (77) dan una interpretación diferente.

En la actualidad se descarta que la transformación de fase: monoclinico-tetragonal se vincule con la aparición del "breakdown" y pareciera que la capa externa de óxido tetragonal es un residuo de las primeras etapas de la corrosión. Dawson (32) sugiere que la transformación tetragonal-monoclinica ocurriría durante una transición en la cinética de corrosión observada por él luego de un incremento de  $1 \text{ mg/dm}^2$  (31).

#### 4.5.5 Orientación de los granos y carácter policristalino :

Se ha establecido que tanto las películas térmicas como anódicas son

altamente orientadas en las primeras etapas de la oxidación, de modo que el óxido crecido sobre cada grano es en sí mismo un monocristal. A medida que la película de óxido se espesa, ese alto grado de orientación se pierde y así las películas gruesas presentan proporciones mayores de material desordenado con un incremento acentuado de límites de subgrano. Sin embargo, observaciones recientes de Ploc (38) en películas de espesores menores que  $120 \text{ \AA}$  han revelado que sólo una fracción de la película ( $\approx 30\%$ ) es cristalina. El resto es aparentemente amorfa, ya que presenta un orden de muy corto alcance, restringido a distancias de algunas celdas unitarias.

Con películas de espesor menor que  $200 \text{ \AA}$  se ha observado la existencia de cristalitas cuyas dimensiones oscilan entre  $30 \text{ \AA}$  y  $500 \text{ \AA}$  (37, 38). El tamaño de los cristalitas de  $\text{ZrO}_2$  aumenta hasta  $500 \text{ \AA}$  a  $1000 \text{ \AA}$  a medida que progresa la corrosión, y Cox (75) sugiere que el crecimiento se produce a partir del material amorfo, el cual se regenera continuamente en la interfase metal/óxido. Estas observaciones se han efectuado mediante microscopía electrónica por transmisión después de disolver químicamente el sustrato metálico. Según Wanklyn (57) mediante la técnica de réplicas se ha podido asegurar que no existen signos de nucleación en las primeras etapas de reacción lo que indicaría que el óxido se forma a partir de una capa de metal saturada con oxígeno y no por reacción directa del metal con el agua o el vapor de agua.

En determinados estudios (62, 75) se ha revelado la existencia de zonas con mayor espesamiento del óxido correspondiente a "pústulas", rodeados simétricamente por cristales de magnetita (provenientes de la corrosión de la autoclave), entendiéndose que la deposición de esos cristales de magnetita está determinada por variaciones en el potencial superficial, debido a la presencia de las partículas intermetálicas que aceleran localmente el proceso de corrosión. Fig. 14.

#### 4.5.6 Propiedades mecánicas

En general, las propiedades mecánicas de las películas de  $\text{ZrO}_2$  han sido poco estudiadas. La necesidad de conocerlas se debe a que las tensiones durante el proceso de formación, son tan grandes (relación de Pilling-Bedworth = 1.5) que se hizo necesario suponer la existencia de una deformación plástica para explicar el relevamiento de las tensiones, ya que si no existiese plasticidad se produciría una rápida formación de fisuras en la película de óxido.

Se ha demostrado que en condiciones de alta subestequiometría el  $\text{ZrO}_2$  es más plástico que el óxido estequiométrico y que el sustrato metálico es endurecido por la disolución parcial de oxígeno. Por otra parte se ha probado que tanto el hierro como el cromo y el níquel (aleantes del Zry -2 y los dos primeros del Zry -4) le confieren ductilidad al  $\text{ZrO}_2$ . Por tensionado de probetas oxidadas se comprobó que la película de óxido es más frágil a temperatura ambiente que a altas temperaturas. Por otra parte Cox (75) ha sugerido que el óxido formado en vapor de agua a baja presión tendría mayor plasticidad que el formado a presiones elevadas.

#### 4.6 Efecto de las impurezas en el metal y sus aleaciones

#### 4.6.1 Circonio no aleado:

Thomas realizó en 1955 (5) una revisión de las impurezas que afectan la corrosión del circonio no aleado. Las principales son las siguientes:

I. Nitrógeno: acelera apreciablemente el proceso de corrosión. Probetas de circonio Van Arkel conteniendo más de 40 ppm de nitrógeno exhiben colapso en 5 días expuestas en agua a 316°C, decreciendo el  $t_b$  (tiempo de 'breakdown') con el incremento del contenido de nitrógeno. Se aconseja como límite máximo para el circonio 50 ppm.

II. Carbono: afecta también la resistencia a la corrosión; cuando el contenido es superior a 1000 ppm el colapso se alcanza en 4 días. Se aconseja como límite máximo 400 ppm; lo que hace inutilizable al material fundido en crisoles de grafito.

III. Oxígeno: hasta concentraciones de 3500 ppm no hay efecto sobre la corrosión en agua a alta temperatura. El efecto es serio cuando el tenor es mayor que el 1%, pero las técnicas de fabricación que exigen un bajo tenor de nitrógeno mantienen la concentración de oxígeno por debajo de ese nivel.

IV. Hidrógeno: cantidades pequeñas (hasta 50 ppm) introducidas durante la fabricación no tienen efecto sobre la resistencia a la corrosión en agua a temperaturas altas, pero en concentraciones mayores a 1000 ppm producen una corrosión acelerada en vapor de agua a 400°C. El efecto de cantidades mayores de hidrógeno introducidas en el metal durante el proceso de corrosión se considerará en la sección 5.1.

V. Aluminio: Su efecto es muy pronunciado en concentraciones superiores a 1000 ppm. El límite máximo aconsejado por Thomas es de 100 ppm.

VI. Titanio: aumenta la velocidad de corrosión cuando su concentración se halla entre 0,1 y 4%; fuera de ese rango mejora la resistencia, pero se adopta usualmente como tenor máximo 80 ppm.

VII. Otras impurezas: tienen efecto perjudicial el calcio, magnesio, cloro y silicio, pero en general se hallan en concentraciones menores que las fijadas como límites y que son respectivamente: 25, 20, 15 y 20 ppm. También se encuentran como impurezas el hafnio, tantalio, tungsteno, molibdeno, manganeso, cobre, rutenio, iridio, vanadio, hierro, cromo y níquel, pero no son perjudiciales o sus concentraciones son muy pequeñas para afectar la resistencia a la corrosión.

#### 4.6.2 Zircaloy:

En el caso del Zry -2 el efecto de las impurezas está muy atenuado; así el contenido de nitrógeno puede ser de 200 ppm, sin afectar la resistencia a la corrosión (6) aunque para este tenor Kass (81) señala un incremento en la velocidad de corrosión y una disminución en el  $t_b$ . Contenidos de oxígeno hasta 2000 ppm no aceleran la velocidad de corrosión tanto en vapor de agua a 400°C (hasta 210 días) como en agua a alta

temperatura (82). El aluminio (81) en concentraciones de 200 ppm incrementa la velocidad de corrosión del Zircaloy -2 en agua a 360°C. El silicio en agua a alta temperatura no tiene efecto hasta 720 ppm (81) mientras que contenidos de 150 a 400 ppm aceleran la corrosión en vapor de agua a 400°C (6).

Se comprobó que la velocidad de corrosión del Zry -4 en agua a 360°C no es afectada por contenidos de silicio entre 30 y 770 ppm (83). Tampoco la afectan concentraciones de 70 a 100 ppm de nitrógeno, 1500 a 1950 ppm de oxígeno y hasta 763 ppm de tungsteno, tanto en agua como en vapor de agua.(59).

El efecto del cobre en la aceleración de la corrosión se estudió en Zry-2 y en Zry -4, comprobándose que es pequeño para exposiciones cortas, pero que para tiempos largos de exposición aumenta al aumentar el tenor en cobre. Así aleaciones con 0,6% de cobre en agua a 360°C muestran, después de 112 días, una duplicación en el incremento de peso (59).

#### 4.7 Efecto de los aleantes

Se resume a continuación la influencia de diferentes aleantes sobre la resistencia a la corrosión de la esponja de circonio y del circonio Van Arkel en base a los datos publicados por Thomas (5), Dawson (6) y otros.

##### 4.7.1 Aleaciones binarias:

I. Estaño: las aleaciones circonio-estaño muestran una cinética de corrosión similar a la del circonio sin alear. Hasta concentraciones de 5% en estaño, la velocidad de corrosión aumenta con el contenido de estaño, pero el óxido es adherente después del "breakdown" y no se observa su descamación, incluso durante un ataque prolongado. Las experiencias realizadas con aleaciones de circonio-estaño mostraron que el estaño, además de conferir adherencia al óxido, balancea el efecto perjudicial del nitrógeno, el carbono y el aluminio. La acción respecto del nitrógeno es particularmente conveniente ya que es difícil mantener un bajo contenido de esta impureza. De esta manera se encontró que agregando estaño a la esponja de circonio se consigue que ésta tenga una resistencia a la corrosión similar al circonio Van Arkel. La aleación de esponja de circonio con 2,5% de estaño se denominó Zircaloy -1.

II. Hierro, Cromo o Níquel: cualquiera de estos tres elementos bajo la forma de aleación binaria tiene un efecto favorable sobre la resistencia a la corrosión del circonio al retardar la iniciación del colapso tanto en agua a alta temperatura como en vapor de agua. Se ensayaron las siguientes composiciones: níquel: 0,1 a 0,4%; hierro: 0,1 a 0,25%; cromo: 1,3%. Para valores menores la resistencia a la corrosión decrece, en tanto que con concentraciones mayores los resultados son contradictorios. Cuando se hallan presentes el nitrógeno o el carbono no ejercen la acción benéfica del estaño.

III. Niobio y Tantalio: tanto el niobio como el tantalio tienden a contrarrestar el efecto

del nitrógeno, al igual que el estaño, pero son menos efectivos que este último especialmente el niobio del cual se necesita un 3% para igualar el efecto favorable producido por 0,3% de tantalio. La aleación Zr-2,5% Nb ha sido muy estudiada (56,84); aunque su resistencia a la corrosión es algo inferior a la del Zry-2, presenta menor absorción de hidrógeno y mayor resistencia mecánica.

IV. Otros aleantes: hay una lista considerable de otros aleantes que se han estudiado en determinados rangos de concentración entre los cuales se pueden citar: cobre, plata, magnesio, cadmio, aluminio, galio, lantano, titanio, hafnio, silicio, germanio, plomo, etc, pero sin que se obtuvieran resultados tan favorables como los mencionados anteriormente.

#### 4.7.2 Aleaciones ternarias:

Los mejores resultados se obtuvieron trabajando con aleaciones ternarias, sobre la base circonio-estaño. A la esponja de circonio se le adicionó estaño y hierro, cromo o níquel como tercer elemento. La resistencia a la corrosión en agua y vapor de agua a 400°C aumentó en las aleaciones con 0,25 a 2,5% de estaño y 0,1 a 1% de hierro, cromo o níquel. Las aleaciones con 1% de estaño y niobio (0,5 a 2%), molibdeno (0,7 a 2%) o tantalio (0,02 a 2%) como tercer elemento dieron resultados inferiores.

#### 4.7.3 Aleaciones de mayor grado:

Para mejorar aún más la resistencia a la corrosión de la esponja de circonio se llegó a la elaboración de aleaciones más complejas que combinan, sobre la base circonio-estaño, diferentes concentraciones de hierro, cromo y níquel como en el caso de Zry -2, Zry -3 y Zry -4. El máximo efecto beneficioso lo ejercen cuando se agregan en cantidad suficiente para formar una segunda fase finamente precipitada (56). La resistencia a la corrosión del Zry -2 difiere muy poco de la del Zry -4 (59). En este caso se comprobó que es posible tener variaciones razonables de la composición, alrededor de las composiciones nominales sin alterar mucho la resistencia a la corrosión. Por debajo de la composición especificada en estaño y hierro se deteriora la resistencia a la corrosión, en tanto que las variaciones del contenido de cromo no producen mayor efecto (59).

La escasa resistencia a la corrosión de los Zry en vapor de agua a temperaturas superiores a los 400 °C ha llevado al estudio de otras aleaciones como las que contienen circonio, hierro y cobre (54,85). Otras aleaciones de desarrollo reciente que presentan menor absorción de hidrógeno que los Zircaloy tanto en agua como en vapor de agua, son las de circonio, niobio, hierro, cromo y estaño (8), como se verá en la sección 5.4.

#### 4.8 Influencia del estado superficial

La velocidad de corrosión del circonio es afectada por el estado de la superficie que a su vez depende de varios factores: contaminación química, maquinado,

abrasión, etc. Una superficie en perfectas condiciones permite obtener una capa de óxido compacta y adherente en tanto que una superficie defectuosa puede acelerar el proceso de corrosión con la prematura aparición del óxido blanco (5).

#### 4.8.1 Contaminación química:

Se produce por efecto de las impurezas mencionadas en la sección 4.6. Por ejemplo el forjado y laminado en caliente, realizado en presencia de aire, favorece la contaminación con nitrógeno, lo que exige el ulterior maquinado del material cuando se trata de circonio no aleado. Estos efectos están atenuados en el caso del Zircaloy -2 y el Zircaloy -4 (6). El recocido en cápsulas de sílice a 400-800°C entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  mm Hg, produce la contaminación con cobre proveniente de la sílice, hasta  $10 \mu$  de profundidad y se acelera la corrosión inicial en vapor de agua (33).

El decapado en solución fluorhídrica es bastante riesgoso, particularmente cuando no se adoptan precauciones especiales, como las mencionadas en la sección 3.1. Debe evitarse que se deposite sobre el espécimen algún residuo del baño de decapado, pues una vez seco resulta insoluble en agua y origina a corto plazo el producto de corrosión blanco, no adherente, al exponerlo posteriormente en agua a alta temperatura. Estos efectos han sido estudiados por Kass (24, 25). Aparentemente vinculado con este problema, en las primeras etapas de la corrosión ( $1 < \Delta_m < 10 \text{ mg/dm}^2$ ) se ha notado un comportamiento anómalo de las probetas decapadas con respecto a las electropulidas, ya que presentan un incremento en la velocidad de corrosión que se adjudica a la presencia de ión fluoruro en la superficie (31), unido a un fuerte aumento en la rugosidad superficial del óxido (32). Con algunas variantes en la solución de electropulido fue confirmada la afirmación anterior, hallando el perfil de concentraciones del ión fluoruro en la zona próxima a la superficie (36). Sin embargo, un trabajo reciente de Cox (74) da otra interpretación a este hecho, asociándolo al diferente comportamiento que presentan ante el electropulido y el decapado las partículas intermetálicas de la superficie, su enfoque se discutirá en la sección 7. Con el progreso de la corrosión el efecto se atenúa y a largo plazo no se observan diferencias entre el comportamiento de especímenes decapados y electropulidos, en el caso del Zircaloy -2 (32).

El efecto de iones extraños en la solución de decapado ha sido estudiado por Domant y Wanklyn (33). La presencia, en la solución de decapado, de hierro, níquel o cobre acelera la posterior corrosión en vapor de agua, especialmente del cobre; en cambio no tienen efecto si se agregan a la solución de electropulido. Sucede algo similar con el litio, el cobalto y el calcio (todos estos cationes han sido ensayados como acetatos). El efecto del calcio se evidencia incluso en agua potable (60 ppm de Ca) acelerándose la velocidad de corrosión si el lavado posterior al decapado en solución fluorhídrica se realiza con agua potable. Estos efectos son notorios para incrementos de peso entre 10 y 30  $\text{mg/dm}^2$  y se atenúan cuando el incremento de peso alcanza los 100  $\text{mg/dm}^2$ . Como conclusión, el decapado en solución fluorhídrica puede usarse para especímenes con formas simples pero es peligroso en aquellos casos en que el material a ensayar presenta cavidades donde puede acumularse el decapante sin la posibilidad posterior de eliminarlo totalmente (5, 6).

#### 4.8.2 Maquinado y abrasión :

En el caso del circonio no aleado estas operaciones mecánicas producen una capa superficial en la que el material se halla deformado, corroyéndose más fácilmente que el material de volumen. Este hecho exige eliminar por decapado 40 a 50  $\mu$  del material (5).

En cambio la resistencia a la corrosión de los Zircaloy es menos sensible a las características de la superficie. La distorsión de la superficie por maquinado es similar a la del circonio sin alear, pero la resistencia a la corrosión de esa capa perturbada no difiere de la que presenta la masa del material (6). Se ha comprobado que el comportamiento de especímenes maquinados con herramientas duras y cortantes es similar al del material decapado después de un ensayo en agua a 300°C durante 220 días y en vapor a 400°C durante 140 días (28). Tampoco afecta a la velocidad de corrosión la abrasión con papel de carburo de silicio siempre que se realice con lubricación adecuada (28).

Un trabajo reciente de Moon (86) relaciona la aparición de manchas de óxido blanco en el Zry -2 con la textura del metal en la superficie por efecto del laminado: las caras de los especímenes paralelas al plano de laminación presentan mucho más manchas que las caras paralelas a las secciones longitudinales y transversales. El hecho se asocia a la influencia del tratamiento térmico sobre la distribución de la segunda fase y el efecto que el laminado tiene sobre esa distribución del precipitado en la superficie.

#### 4.9 Efecto del tratamiento térmico

La resistencia a la corrosión del circonio esponja, fundido en arco y no aleado dependen del tratamiento térmico. Cuando se enfría lentamente desde la temperatura de recocido, en el rango 900 a 1000°C, la resistencia a la corrosión resulta superior a la del material enfriado desde 800°C (a 862°C hay transición desde fase  $\alpha$  (hcp) a fase  $\beta$  (bcc)). No se halló una correlación entre la corrosión y el tipo de microestructura y su influencia no parece ser muy importante. Lo que se debe evitar es el templado en agua a partir de temperaturas superiores a 862°C pues en esas condiciones la corrosión se acelera (5, 6).

En el caso del circonio Van Arkel el efecto del tratamiento térmico y las estructuras resultantes no ha sido investigado sistemáticamente, aunque la influencia sobre la corrosión parece ser menos acentuada (6).

Mientras que las primeras observaciones en el caso del Zry -2 no asignaba mucha influencia al tratamiento térmico (5, 58) las conclusiones actuales son las siguientes: cuando se calienta a alrededor de 1000°C, recociendo luego en fase  $\alpha$  y se temple desde esa temperatura, se obtiene mucho mejor resistencia a la corrosión, aunque el efecto se detecta en agua a 360°C recién al cabo de 224 días. Los efectos más perjudiciales se evidencian cuando se enfrían lentamente desde la temperatura correspondiente a fase  $\beta$ . La velocidad mínima debe ser 50°C/minuto, mientras que en el caso del Zry -4 no

debe ser menor de 100°C/minuto (59). La diferencia entre ambos tipos de tratamientos radica en que el segundo origina partículas precipitadas más grandes y con distribución irregular, mientras que el templado da lugar a una distribución uniforme de partículas pequeñas (56).

Kass (59) ha comprobado que la resistencia a la corrosión en agua a 316°C y 360°C y en vapor de agua a 400°C para aleaciones templadas desde fase  $\beta$  difiere muy poco del material tratado en fase  $\alpha$ .

Hay evidencias en el Zircaloy -3 (Zr-0,25% Sn-0,25% Fe) de una corrosión en forma de cordones ("stringer corrosion") o fibras paralelas a la dirección del laminado, distribuidas uniformemente. Se puede eliminar evitando tratamientos térmicos en la zona  $\alpha + \beta$  (6). Este efecto parece ser algo similar al detectado por Moon (86), en el Zircaloy -2 y descrito en la sección anterior.

En un trabajo de Armand y colaboradores (82) se correlacionan las diferentes estructuras obtenidas con la presencia de una alta contaminación con nitrógeno y su influencia en la aceleración catastrófica de la corrosión.

#### 4.10 Efecto de las impurezas en el medio corrosivo

En general puede decirse que el circonio y sus aleaciones son menos sensibles a las impurezas presentes en el medio corrosivo que a las contenidas en el material (5).

##### 4.10.1 Especies iónicas:

La mayoría de las observaciones corresponden a experiencias realizadas sobre cortos períodos de exposición. Así, luego de un período de 15 días a 316°C no se comprobó ninguna diferencia entre el agua pura y soluciones 0.005 M de cromato de potasio, borato de sodio, molibdato de sodio y tungsteno de sodio. Con soluciones 0,1 M de nitrato de sodio y dicromato de sodio a 260°C, los resultados también son similares a los de agua pura (5).

Coriou y sus colaboradores (87) han estudiado el efecto de diversos medios alcalinos en la corrosión del Zircaloy -2 y del Zircaloy -4. Dichos autores comprobaron que concentraciones bajas de hidróxido de litio no afectan a la corrosión, en tanto que concentraciones superiores a 1 g/l en agua a 360°C aceleran notoriamente la corrosión después de 3 días de ensayo (la concentración de la solución está referida al volumen ocupado a 360°C). Con 5 g/l la corrosión se acelera en un factor 100, atenuándose el efecto con la disminución de la temperatura. Para el hidróxido de sodio el valor crítico se eleva a 12 g/l a 360°C, para el hidróxido de potasio el efecto es menor y recién con 28 g/l se nota un ligero incremento de la corrosión, mientras que el hidróxido de amonio no tiene influencia hasta concentraciones de 120 g/l. Confirman, además, el hecho señalado por Draley (58) de que la presencia de fisuras o cavidades en una superficie generadora de calor concentra las soluciones de hidróxido de litio, originando un ataque

alcalino severo que lleva a penetraciones de  $\approx 0,3$  mm en 51 días. Este efecto no se detecta en soluciones de hidróxido de amonio.

La presencia de fluoruro de sodio (220 ppm) en agua a 345°C produce fisuras acentuadas en el circonio al cabo de 7 días (5). Este efecto se incrementa notoriamente si los especímenes se hallan en contacto entre sí. Un efecto similar se observa en Zry-2 (6). Por otra parte se ha comprobado que "pellets" de  $UO_2$ , contaminados con fluoruro de calcio, provocaron un severo ataque en vainas defectuosas de elementos combustibles culminando con una fisura extensa en las mismas. Esta fue atribuida al efecto de una fragilización excesiva por hidruración, a consecuencia de la corrosión acelerada por la contaminación con fluoruro en condiciones de irradiación (88).

Berry y colaboradores (89) observaron que la resistencia a la corrosión del Zircaloy -4 en agua a 360°C, ajustada a pH 10,5 con hidróxido de litio o hidróxido de amonio no es afectada por la contaminación con cloruros o ioduros hasta  $10^{-2}M$ . Comprobaron además que la existencia de depósitos de óxido ferroso-férrico ( $Fe_3O_4$ ) sobre la superficie no acelera la corrosión en esas condiciones. En cambio se presenta un ataque acelerado si la concentración de fluoruros sube de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}M$  en agua a 360°C, pH 10,5. En este caso los depósitos de  $Fe_3O_4$  no retardan ni aceleran la corrosión cuando la concentración de fluoruros es de  $10^{-3}M$ , aunque si hay gran cantidad de  $Fe_3O_4$ , disminuye la concentración de fluoruros en la solución y por ende el ataque.

Wanklyn y col. (107,108) hallaron que el ácido bórico en concentraciones tan bajas como 0,003 gs/gs agua inhibe la corrosión del circonio Van Arkel, aunque el efecto se circunscribe al comportamiento en vapor de agua a 500°C y presiones del orden de 70 at. En vapor de agua a temperaturas inferiores ( $\approx 400°C$ ) lo mismo que en agua a 375°C el efecto inhibitorio no se presenta. Tampoco se evidencia en muchas aleaciones de circonio como por ej. el Zircaloy -2. La inhibición por el ácido bórico disuelto en el medio corrosivo no puede ser reemplazada por un anodizado en soluciones de boratos, previo a la corrosión en vapor de agua a 500°C

#### 4.10.2 Gases y otras sustancias disueltas:

Tanto el hidrógeno como el oxígeno en el agua, en concentraciones de  $100\text{ cm}^3/\text{kg}$  no tienen un efecto perjudicial, pero el nitrógeno por encima de  $100\text{ cm}^3/\text{kg}$  aparentemente incrementa la velocidad de corrosión, sin embargo la información es contradictoria, pues aparentemente este efecto del nitrógeno se produce sólo en superficies perturbadas por maquinado, cuando no han sido decapadas (5). El efecto sería más acentuado en vapor de agua (5).

El cloro hasta 200 ppm no tiene efecto, de acuerdo a un ensayo de 7 días a 345°C (5).

A pesar de no considerarse como una impureza habitual en el medio corrosivo al iodo, el hecho de que sea un producto de fisión hizo que se estudiaran sus efectos sobre la corrosión. Los ensayos fueron realizados con Zircaloy -2 en atmósfera de iodo a

0,4 mm Hg y 27°C evidenciándose un ataque bajo la forma de un picado localizado (90).

#### 4.11 Corrosión galvánica

No existen indicios de corrosión galvánica del circonio en agua a alta temperatura; la acción polarizante que ejerce la película protectora de óxido lo impediría (5).

#### 4.12 Corrosión bajo tensiones

Aparentemente tanto en agua como en vapor sobrecalentado el circonio y sus aleaciones no sería susceptibles a la corrosión bajo tensiones (5, 6). Ese comportamiento se ha observado en el caso del circonio no aleado cuando se somete al material a deformaciones menores del 60% a temperaturas inferiores a 800°C y se le expone en agua a 345°C. Cuando se lo deforma, en el rango de temperaturas 845 a 950°C, más allá del 20% y se lo expone en el mismo medio corrosivo más que la formación de fisuras o sea un fenómeno típico de la corrosión bajo tensiones, se observa un incremento de la velocidad de corrosión (5).

Sin embargo Rosenbaum (90) señala la existencia de un fenómeno acentuado de corrosión bajo tensiones del Zircaloy -2 cuando se lo expone a una atmósfera de yodo (esto tiene particular importancia pues el yodo se forma como producto de fisión en reactores nucleares)

#### 4.13 Corrosión por frotamiento

Se han realizado estudios de corrosión por frotamiento del Zircaloy en oxígeno, aire y agua, llegándose a las siguientes conclusiones: a) las pérdidas de peso son menores que en superficie de acero de bajo carbono; b) las pérdidas de peso son menores en agua que en aire o en oxígeno; c) las pérdidas de peso cuando el Zircaloy -2 se halla en contacto con acero inoxidable son diez veces mayores que cuando el contacto se produce entre componentes de Zircaloy -2; d) el efecto del número de ciclos y la carga aplicada son similares a los que se presentan en acero de bajo carbono (6). De todas maneras los efectos pueden ser de importancia y así en agua a 280°C el Zircaloy -2 es rápidamente atacado bajo cargas de rodamiento de 30 a 270 kg/cm<sup>2</sup> (6).

#### 4.14 Efecto de la circulación del fluido

En el circonio no aleado no se observa ninguna influencia del movimiento del líquido sobre la resistencia a la corrosión hasta velocidades de circulación de 9 m/seg; la capa de óxido es suficientemente tenaz para resistir la acción del flujo turbulento (5).

En el Zircaloy -2 tampoco se ha detectado ningún efecto durante el período previo a la transición normal para los rangos de temperatura normales. En cambio, en la región de postransición los resultados son inciertos (6) y aunque Barbesino y otros (91) han notado un incremento en la velocidad de corrosión, no hallan una dependencia

con la velocidad de circulación. El incremento lo atribuyen a una deformación del metal producidas por diferencias de presión en el circuito de ensayo. Equilibrando las presiones internas y externas a las que se halla sometidos los tubos de Zircaloy -2 no se evidencia ningún incremento en la corrosión.

#### 4.15 Efecto del ciclado térmico

No parece tener efecto acelerante en el caso del circonio. Un ensayo de 89 ciclos desde temperatura ambiente a 316°C, con un tiempo acumulado a 316°C de 14 días y una velocidad máxima de cambio de temperatura de 55°C/minuto no indicó ninguna influencia perjudicial (5). En el caso del Zircaloy -2 tampoco se evidencia ningún efecto anómalo aunque luego se precisó que la observación era estrictamente válida para la zona previa a la transición lineal (6). En la zona de crecimiento lineal se produce un efecto de "memoria" al descender la temperatura, pero transcurrido un lapso se restablecen las condiciones de corrosión para la nueva temperatura (32).

#### 4.16 Efecto de la transferencia de calor

Si se transfiere calor a un nivel de potencia constante a través del metal y su película protectora se pueden alcanzar temperaturas muy altas en la interfase metal-óxido en presencia de una película gruesa de óxido, debido a su baja conductividad térmica, lo que en principio aceleraría la corrosión (5).

Las experiencias realizadas en un "loop" de Zircaloy -2 bajo condiciones de ebullición nucleada con un flujo de calor de 95 W/cm<sup>2</sup>, después de 2000 hs de operación, no evidenciaron ningún aumento en la velocidad de corrosión (6). Sin embargo las predicciones realizadas mediante técnicas de computación por Thomas y Allio (92) y confirmadas a través de resultados experimentales, muestran una aceleración de la corrosión en el caso del Zircaloy -4, expuesto en agua a alta temperatura y presión, atribuible a la elevación de la temperatura en la interfase óxido-metal. Ese comportamiento lo representan mediante una función  $\Delta m = f(q)$ , utilizando como parámetro la temperatura del medio corrosivo y siendo q el flujo calórico; pero además aclaran que en condiciones de ebullición nucleada sólo hay un pequeño incremento de  $\Delta m$  al aumentar q.

### 5. CARACTERISTICAS DEL PROCESO DE ABSORCION DE HIDROGENO

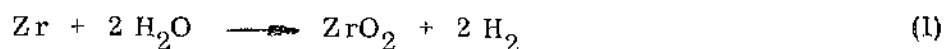
#### 5.1 Aspectos generales de la absorción de hidrógeno y sus consecuencias sobre las propiedades del circonio y sus aleaciones

Cuando el circonio y sus aleaciones absorben hidrógeno pierden ductilidad, originando un material frágil (5). Son varios los factores que determinan esa fragilización por la penetración de hidrógeno, en las condiciones de trabajo de un reactor:

- i) la masa de hidrógeno disponible a partir del hidrógeno disuelto en el medio corrosivo, o del hidrógeno producido por radiólisis del agua (6).

- ii) la masa de hidrógeno disponible a consecuencia de la reacción de corrosión, que por tanto dependerá de la resistencia a la corrosión que presenta cada aleación (5).
- iii) la masa de hidrógeno que puede penetrar en el sustrato metálico atravesando la película de óxido protector
- iv) la solubilidad del hidrógeno en la aleación, en las condiciones de trabajo, ya que la fragilización está claramente relacionada con la precipitación de hidruros a partir de soluciones sólidas sobresaturadas. El circonio forma hidruros muy estables de fórmula general  $ZrH_x$ , con  $0 < x < 1,96$  (66). El límite de solubilidad a  $300^\circ\text{C}$  es de 95 ppm (85).
- v) las consecuencias que tiene sobre el estado mecánico del material, la precipitación de una dada cantidad de hidruros, determinada por la distribución, morfología y orientación del precipitado en la matriz metálica (93).

En lo que sigue consideraremos particularmente lo mencionado en ii) y iii) por estar asociados directamente a la reacción de corrosión:



y la modificación que introduce en iii) la presencia de hidrógeno disuelto en el medio corrosivo.

## 5.2 Cinética de la absorción de hidrógeno; efecto de la temperatura y la presión

Como se menciona en la revisión realizada por Hillner (55), desde 1953 se conoce que una fracción de la cantidad total de hidrógeno producida por la reacción de corrosión es absorbida por la aleación. De acuerdo con la ecuación química (1) la masa total de hidrógeno producida después de un cierto intervalo, es ocho veces menor que la masa de oxígeno absorbida bajo la forma de óxido. A partir de esto se estableció como una práctica común expresar la masa de hidrógeno absorbida en ppm y relacionarla con la cantidad total de hidrógeno liberado en la reacción de corrosión en unidades porcentuales. Esto supone que no hay otra fuente de hidrógeno u oxígeno más que el expresado por la ecuación (1). A pesar de que hay datos, registrados en determinadas condiciones, que superan en exceso el 100% se suele utilizar esta convención admitiendo que se ha generado hidrógeno en el medio o está presente por habérselo agregado voluntariamente.

En otros casos, la absorción de hidrógeno se expresa en unidades de masa de hidrógeno absorbido por unidad de superficie  $\Delta H$  ( $\text{mg}/\text{dm}^2$ ), siendo  $\Delta m = \Delta O + \Delta H$  donde  $\Delta O$  es la masa de oxígeno absorbida por unidad de superficie, formando el óxido.

Como la velocidad de absorción de hidrógeno varía con el grado de avance de la reacción de corrosión, se representa el comportamiento de las funciones  $\Delta H = f(\Delta O)$  ó  $\Delta H = f(\Delta m)$  mediante gráficos en coordenadas lineales, obtenidos a

de representaciones de  $\Delta H = f(t)$  y  $\Delta m = f(t)$  (59, 55, 94) o del porcentaje de hidrógeno absorbido respecto del hidrógeno formado en función del tiempo:

$$\frac{8 \Delta H}{\Delta O} \cdot 100 \sim \frac{8 \Delta H}{\Delta m} \cdot 100 = f(t) \text{ como en el trabajo realizado por Cox y citado}$$

por Dawson (6)

El circonio Van Arkel expuesto en vapor de agua a 500°C y 1 at de presión presenta una absorción de hidrógeno del 6% en las primeras etapas de la corrosión. La absorción aumenta posteriormente en forma continua hasta alcanzar el 10-15% al aproximarse al "breakaway" (94). En la zona de cinética lineal se llega al 30%, siendo la absorción de hidrógeno independiente de la presión del vapor de agua, pero dependiendo de la temperatura y la pureza del metal (95).

En este mismo trabajo se señala que para el mismo intervalo el circonio Kroll absorbe un porcentaje de hidrógeno dos veces superior al que absorbe el circonio Van Arkel.

En las mismas condiciones el Zircaloy -2 presenta una absorción de hidrógeno mucho más compleja. Al comienzo de la corrosión (hasta 1 mg/dm<sup>2</sup> de incremento de peso) hay evidencias indirectas que sugieren una absorción del 100%; luego decrece lentamente, de modo que en la etapa de crecimiento del óxido negro se alcanzan valores muy bajos, del orden del 10% (95)

Kass y Kirk (59) hallan una absorción promedio del 50% para el Zry -2 en agua a 360°C. Sus datos no son comparables con los obtenidos por otros autores, especialmente por Cox, de acuerdo a la mención de Dawson (6), pues los efectúan a intervalos largos y no tienen en cuenta las variaciones precisas en la absorción de hidrógeno en función del tiempo para cada etapa cinética.

El Zircaloy -4 presenta una absorción de hidrógeno mucho menor que el Zry -2. Así en agua a 360°C los datos de Kass (59) revelan que la absorción de hidrógeno promedio del Zircaloy -2 es 29%, en tanto que para el Zircaloy -4 es 18%. En las etapas iniciales de la corrosión los valores son altos pero luego se estabilizan alrededor del 20 al 25%. En cambio en vapor de agua a 400°C el promedio es algo superior al que presenta el Zircaloy -2 y que es del 26%. El porcentaje absorbido por el Zircaloy -4 aumenta con el incremento de peso desde 24% a alrededor de 40% cuando se alcanzan 150 mg/dm<sup>2</sup>.

En realidad para las primeras etapas de la reacción de corrosión los resultados son muy dispersos debido a la baja concentración de hidrógeno presente en el metal y a la dificultad para realizar el análisis con precisión (6, 55). Este, por lo general, se efectúa mediante la extracción en vacío entre 1100 y 1300°C, descontando el hidrógeno presente inicialmente en el metal (59).

Datos de Kass (59) Fig. 15, sugieren que para el caso del Zircaloy -2 sin níquel en agua a 360°C el comportamiento después de la transición sigue una cinética

lineal con una absorción de hidrógeno constante.

No hay investigaciones sistemáticas sobre el efecto que ejerce la presión en la absorción de hidrógeno en agua a alta temperatura, aunque se ha hallado (55) que el porcentaje de hidrógeno absorbido es independiente de la temperatura trabajando en vapor entre 280 y 500°C, y de la presión utilizando dos presiones diferentes (1 y 53, 3 at). Esta conclusión fue confirmada a 500°C en vapor de agua variando la presión desde 1 a 100 at (95).

### 5.3 Efecto de las impurezas en el metal y sus aleaciones

Kass (59) señala que en el Zircaloy -4, tanto en agua como en vapor de agua, las variaciones en el contenido de nitrógeno desde 70 a 110 ppm, así como tenores de tungsteno hasta 736 ppm no influyen sobre la absorción de hidrógeno; en cambio, contenidos de oxígeno entre 1500 y 1950 ppm la aumentan.

### 5.4 Efecto de los aleantes

Berry y colaboradores (96), estudiando aleaciones binarias de esponja de circonio con níquel, cromo, estaño, hierro y antimonio en agua a 316 y 360°C y en vapor de agua a 400°C, hallaron que el níquel aumenta marcadamente la absorción de hidrógeno, el estaño no tiene influencia, mientras que el hierro y el cromo la disminuyen. Como se halló que también el antimonio reduce la absorción de hidrógeno se agregó este metal al Zircaloy -2. Sin embargo, pese a que actúa como veneno del níquel en reacciones de hidrogenación catalítica (al igual que el arsénico, bismuto y telurio) se comprobó que no reduce la absorción de hidrógeno del Zry -2. Klepfer (93) trabajando con aleaciones binarias halló tres aleaciones que absorben menos hidrógeno que el Zry -2 en las condiciones siguientes: agua a 370°C y vapor a 400 y 482°C. Son: Zr-0,26% Fe; Zr-0,91% Cr y Zr-1,29% Cr. No encontró ventajas en la utilización del vanadio y el antimonio. En cambio Dawson (6), citando un trabajo realizado por Cox y colaboradores, menciona que el antimonio, lo mismo que el niobio, platino, paladio y molibdeno adicionados al circonio disminuyen la absorción porcentual de hidrógeno respecto del Zry -2 en un factor de 2 ó 3. Este hecho fue confirmado posteriormente para la aleación Zr -2% Nb-0,5% Sn, aunque en este caso el incremento de la corrosión en la etapa de postransición con respecto al Zry -2 compite con el efecto de la menor absorción porcentual de hidrógeno. Las ventajas que presentan las aleaciones de niobio radica en que la solubilidad terminal del hidrógeno es mayor que en Zry -2 (6).

La influencia perjudicial del níquel fue observada en trabajos de Berry y colaboradores, Wanklyn y Kreis mencionados por Dawson (6). W. Yeniscavich y otros (97) hallaron que aumentado el contenido del níquel en el Zry -2, aumenta la absorción de hidrógeno casi en un orden de magnitud cuando se lo expone en agua a alta temperatura.

Kass y colaboradores (59) estudiaron el comportamiento del Zry -2 sin níquel y del Zry -4 (que contiene mayor cantidad de hierro que el Zry -2 en reemplazo del

níquel). Estos autores hallaron que el Zry -2 sin níquel es el que absorbe menos hidrógeno, siendo el efecto más acentuado en agua a 360°C que en vapor de agua a 400°C. En vapor de agua a 500°C también es menor la absorción de hidrógeno (56). El mismo Kass remarca que si el contenido de hierro es superior al establecido para el Zry -4, a pesar de que la reacción de corrosión no es afectada aumenta la absorción de hidrógeno. En el Zry -2 sin níquel la absorción de hidrógeno en agua no depende del tratamiento térmico, pero en vapor de agua a 400°C aumenta la velocidad de absorción para aleaciones recocidas en fase  $\alpha$  siendo la absorción mayor en vapor que en agua (59). Este mismo autor (81,83), halló que tanto en Zry -2 como en Zry -2 sin níquel y en Zry -4 el agregado de silicio (20 a 600 ppm) disminuye la absorción de hidrógeno, siendo el efecto favorable más acentuado en agua a 360°C que en vapor de agua a 400°C y aumentando con el incremento en el tenor de silicio.

Dawson (56) menciona que aleantes como el cobre, titanio, vanadio y niobio reducen la absorción de hidrógeno. Sin embargo, la información disponible acerca de la influencia del cobre es contradictoria, como se revela en varios trabajos que se mencionan a continuación. Así Kass (59) encuentra que el cobre no tiene efectos sobre la absorción de hidrógeno en vapor a 400°C, y que más allá del 0,2% la aumenta sustancialmente en agua a 316°C y 360°C. A 500°C en vapor a 1 at Wanklyn y colaboradores (94) hallaron que las aleaciones binarias Zr-1% Cu y Zr-1% Fe absorben hidrógeno con más velocidad que el circonio Van Arkel en la etapa de postransición ( $> 30 \text{ mg/dm}^2$ ), presentando una absorción promedio del 20%. Sin embargo, Kass (59) señala que el efecto del cobre sobre el Zry -2 y el Zry -4 con tenores del 0,6%, en agua a 300°C después de 112 días, duplica el contenido de hidrógeno con respecto a otras aleaciones que no contienen cobre, aunque aclara que en vapor a 400°C el cobre no tiene influencia.

Kass (8) en un estudio relativamente completo de aleaciones de circonio con contenidos variables de hierro, cromo, estaño y niobio demuestra que la aleación Zr-0,5% Fe-1,0% Cr-0,5% Sn-0,5% Nb presenta una menor absorción de hidrógeno que el Zry -4 al cabo de 500 días en agua a 360°C.

### 5.5 Influencia del estado superficial

Aunque la absorción de hidrógeno es mayor en especímenes decapados que en los pulidos electroquímicamente, la diferencia no es significativa, incluso en la transición cúbica-lineal (36). Sin embargo debe destacarse que los autores de esta observación hallaron valores altos (35-70%) para la absorción de hidrógeno en Zry -2 con respecto a los citados habitualmente en la bibliografía.

Por otra parte se comprobó (26) que la fracción de hidrógeno absorbida por el Zry -4 durante la corrosión en agua a 340°C, al cabo de dos meses, depende del pretratamiento al que se lo somete. Descontando la fracción absorbida durante el pretratamiento se obtuvieron los datos resumidos en la tabla VIII.

Se obtuvieron resultados similares a los del pretratamiento combinado de agua y vapor mencionado en la Tabla VIII pretratado con aire u oxígeno a 300°C durante 1 día o por anodizado en ácido sulfúrico.

## 5.6 Efectos del proceso de fabricación

Kass (59) señala la existencia de una influencia marcada del proceso de fabricación en la absorción de hidrógeno. Con materiales laminados en frío el Zry -2 sin Ni presenta mayor absorción de hidrógeno cuando es recocido a 788°C después de cada reducción por laminado o cuando es recocido con posterioridad al laminado en frío. La pendiente de la curva  $\Delta H = f(\Delta m)$  cambia considerablemente después de la transición (Fig. 16) y no existe linealidad entre la absorción y la generación de hidrógeno (Fig. 17). El Zry -2 presenta un comportamiento similar. Estos efectos se han detectado en vapor de agua a 400°C.

Además se ha comprobado que en agua a 360°C el Zry -2 sin Ni, laminado en frío, con recocidos intermedios, restaura su resistencia a la absorción de hidrógeno cuando se lo temple desde fase  $\beta$ . Existen gráficos (Fig. 18 y 19) donde se observa el efecto del tipo de tratamiento sobre la absorción de hidrógeno para el Zry -2 sin Ni en vapor a 400°C y agua a 360°C y se evidencia que el material templado desde fase  $\beta$  presenta una absorción porcentual casi constante del 20% y del 15% respectivamente, independientemente de la transición cúbico lineal.

## 5.7 Efecto del tratamiento térmico

Para materiales templados desde fase  $\beta$  ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) se evidencia que el Zry -2 tanto en agua a 360°C como en vapor de agua a 400°C presenta una absorción promedio mayor que el material recocido en fase  $\alpha$ . En cambio en el Zry -4 el templado desde fase  $\beta$  origina valores algo mayores a 360°C y algo menores en vapor a 400°C. Sólo el Zry -2 sin Ni presenta una absorción de hidrógeno similar cuando se la somete a cualquiera de dichos tratamientos térmicos (59). Esta última afirmación se contrapone a lo señalado por Dawson (56) quien aclara que el Zry -2 sin Ni, templado desde fase  $\beta$  absorbe menos hidrógeno que el material recocido en fase  $\alpha$ .

Además para el caso de los materiales templados desde fase  $\beta$  el Zry -2 muestra menor absorción promedio en vapor que en agua, el Zry -2 sin Ni, absorbe menos hidrógeno en agua que en vapor de agua y el Zry -4 absorbe lo mismo en ambas condiciones (59).

Con el Zry -2 sin Ni tratado térmicamente en fase  $\alpha + \beta$  a 843, 899 y 954°C durante diferentes períodos y enfriado hasta temperatura ambiente a razón de 5°C/minuto se observa lo siguiente: la absorción de hidrógeno en agua a 360°C no depende del tratamiento térmico, mientras que en vapor de agua a 400°C la velocidad de absorción aumenta al disminuir la temperatura de recocido. La absorción de hidrógeno es mayor en vapor que en agua (59).

El Zry -2 presenta un incremento significativo en la absorción de hidrógeno en agua cuando se trata de material recocido en fase  $\alpha + \beta$ , después de un templeado inicial desde fase  $\beta$  (59). Un trabajo posterior de Kass (83) revisa parcialmente

estas conclusiones y concluye que para Zry -2 el material templado desde fase  $\beta$  tiene la menor absorción: 61%, le sigue el  $\alpha + \beta$  : 69% y por último el  $\alpha$  : 90%.

Con Zry -4 y Zry -2 sin Ni se hizo una evaluación de la absorción de hidrógeno en función del tamaño de grano. El material que por efecto de la soldadura con un haz de electrones poseía un tamaño de grano  $\alpha$  mayor (ASTM 0-3) que el material normal (ASTM 5-9) no presentaba diferencia en la velocidad de absorción de hidrógeno (98).

## 5.8 Efecto de las impurezas en el medio corrosivo

### 5.8.1 Especies iónicas:

Hillner (55) cita un trabajo de Bieffer y Krenz que hicieron una investigación del efecto de varias soluciones electrolíticas a 360°C sobre la absorción de hidrógeno en el Zry -2. Sus resultados revelan que el hidróxido de sodio, el hidróxido de amonio y el sulfato de níquel con agregados de hidróxido de amonio en concentraciones de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M (pH 9,5 a 10) muestran igual comportamiento que el agua degasada al igual que las soluciones  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M de ácido sulfúrico, mientras que el nitrito de sodio  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  M disminuye en 2 a 3 veces la absorción de hidrógeno, hecho que asociaron a su carácter oxidante.

Kass (99) describe una técnica para producir la hidruración controlada del Zry -4 en soluciones 0,3 N de hidróxido de litio a 316°C, revelando que la cinética de absorción de hidrógeno es similar a la que se presenta en agua y que la absorción aumenta con la concentración de hidróxido de litio.

### 5.8.2 Gases disueltos:

En el mismo trabajo de Bieffer y Krenz que menciona Hillner (55) se analiza el efecto de varios gases en la absorción de hidrógeno. Se indica allí que para concentraciones de 3 a 4 dm<sup>3</sup>/kg el CO se produce un ligero aumento en la absorción de hidrógeno, el CO<sub>2</sub> disminuye ligeramente la absorción, el O<sub>2</sub> produce una disminución de 4 a 5 veces, el H<sub>2</sub> probablemente no la aumenta y el D<sub>2</sub> (en D<sub>2</sub>O) la aumenta al doble.

Dawson (56) menciona que 3 ppm de oxígeno en vapor de agua a 400°C reducen la absorción de hidrógeno del Zry -2 alrededor de 3 veces en la etapa previa a la transición aunque otros autores no concuerdan con esa información; en cambio existe acuerdo en que después de la transición a una cinética lineal el agregado de oxígeno reduce la absorción tanto en agua a 360°C como en vapor a 400°C.

La revisión de Hillner (55) sistematiza el conjunto de la información disponible para los casos del oxígeno y el nitrógeno como gases disueltos. Cita que Krenz expuso Zry -2 y Zry -2 sin Ni a la acción del agua degasada a 360°C con una sobrepresión de oxígeno de 2,0 atmósferas (P TN) y que después de 42 días (o sea antes de la transición) se redujo la absorción de hidrógeno en el caso del Zry -2, pero no en el del Zry -2 sin Ni.

A su vez Hillner (55) en experiencias con Zry -2, Zry -2 sin Ni y Zry -4 halló que en agua a 360°C con 153 at de oxígeno, después de la transición la absorción promedio era del 6% para todos los materiales. En la región previa a la transición, la dispersión de los datos es muy grande. En conclusión, se produce una reducción muy significativa en la hidruración del Zry cuando se introduce un oxidante como el oxígeno en la solución. La fig. 20 resumen el comportamiento del Zry -2 en agua a 360°C para distintos contenidos de oxígeno utilizando los datos de Pray (100) quien relaciona la sobrepresión de oxígeno con la cantidad de gas disuelto en la solución. Se observa una pronunciada dependencia de la absorción de hidrógeno con el contenido de oxígeno disuelto en la solución hasta concentraciones del orden de 10 ppm (el agua en equilibrio con el aire a temperatura ambiente contiene aproximadamente 8-9 ppm (52) ), y para concentraciones más altas el porcentaje de hidrógeno absorbido alcanza un valor prácticamente constante. Así, cambios de tres órdenes de magnitud (20 a 20.000 ppm) en el contenido de oxígeno no modifican sensiblemente la absorción de hidrógeno, aunque en las soluciones muy concentradas existe una absorción de hidrógeno lenta. El hecho significativo que merece señalarse es que el Zry -2 tanto como el Zry -2 sin Ni y el Zry -4 presentan la misma cinética de absorción de hidrógeno en presencia de oxígeno que en ausencia de éste.

Cox (101) halló que la absorción de hidrógeno en Zry -2 trabajando con mezclas de vapor de agua y oxígeno a 500°C y 1 at de presión total depende del contenido de oxígeno y se presenta una marcada reducción en la absorción de hidrógeno con respecto al vapor puro. Gulbransen y Andrew (18) lo confirmaron a 375° y 575°C para mezclas de vapor de agua con un contenido de oxígeno  $10^4$  veces mayor, tanto en Zry -2 como en circonio Van Arkel y en Zry -4.

Como menciona Hillner (55) cuando se adicionan cantidades suficientemente grandes de hidrógeno gaseoso al medio corrosivo se produce una aceleración en la absorción de hidrógeno. La Fig. 21 muestra la absorción de hidrógeno en función de la sobrepresión de hidrógeno en la solución (es importante señalar que el agregado de hidrógeno al medio corrosivo no afecta la velocidad de corrosión). Se observa una relación lineal, pero con escasa pendiente, de modo que la absorción de hidrógeno aumenta aproximadamente en  $0,5 \text{ mg/dm}^2$  por cada 34 at de sobrepresión de hidrógeno. Esta observación explica porqué en muchos trabajos no se evidencia una absorción incrementada aunque en el medio hay hidrógeno disuelto, especialmente cuando la concentración de hidrógeno es relativamente baja.

Los datos anteriores corresponden a la etapa previa a la transición; como está bien establecido que en la postransición aumenta la absorción de hidrógeno es probable que esto suceda con mayor razón en un medio rico en hidrógeno (55). Un hecho que diferencia el comportamiento de los distintos Zircalloys en medios hidrogenados es que el Zry -2 es mucho más afectado por la presencia de hidrógeno en exceso que cualquiera de las otras dos aleaciones que no contienen Ni; el Zry -2 sin Ni y el Zry -4. Además el templado en fase  $\beta$  aumenta la sensibilidad a la absorción de hidrógeno sólo en el caso del Zry -2 (Fig. 22).

### 5.9 Efectos galvánicos

Hillner (55) menciona que fue Krenz quien halló que el acoplamiento entre Zry -2 y acero inoxidable 18/8 afectaba su comportamiento en agua a 300°C, aumentando la absorción con respecto a especímenes aislados. Kass (99) observó que el Zry -2 acoplado a materiales más catódicos presenta menor absorción de hidrógeno; en cambio se incrementa acoplado al aluminio (más anódico).

### 5.10 Efecto de la circulación del fluido

Cuando se realizan ensayos de corrosión de las aleaciones de circonio en agua degasada en condiciones estáticas, el hidrógeno que no es absorbido por la aleación se acumula en el medio corrosivo. Por esa causa Hillner (55) realizó experiencias donde se hacía fluir agua a través de la autoclave a una velocidad de 0,15 a 0,6 m/seg. Para tiempos de exposición de 1 año en agua a 360°C no halló diferencias en la absorción de hidrógeno entre este tipo de ensayos y los realizados en condiciones estáticas. En ensayos en "loops" se alcanzaron velocidades de 10,5 m/seg sin acelerar la absorción de hidrógeno en el caso de vainas de Zry sin defectos.

### 5.11 Efecto de la transferencia de calor

Un trabajo de Thomas y Allio (92) predice mediante el uso de técnicas computacionales el comportamiento del Zry -4 en función del flujo de calor, del tiempo de exposición y de la temperatura promedio en la masa de refrigerante. Hallan así valores aumentados para la absorción de hidrógeno, pero el efecto lo asocian a un aumento de la temperatura en la interfase metal/óxido a raíz del crecimiento del óxido que forma una capa aislante de la conducción térmica, que lleva a un incremento de la corrosión y por ende de la absorción de hidrogeno.

### 5.12 Influencia del medio corrosivo

El refrigerante en un reactor del tipo PWR además de ser renovado constantemente, suele contener H<sub>2</sub> disuelto para mantener bajos los niveles de oxígeno durante la irradiación. Además se trabaja a pH  $\approx$  10, en general mediante el agregado de hidróxido de litio o hidróxido de amonio por las razones expuestas en la sección 3.3.3.

Hillner (55) cita experiencias realizadas en Zry -2 que demuestran un comportamiento muy similar entre el agua degasada, neutra, renovada constantemente a 350°C y soluciones de hidróxido de litio o hidróxido de amonio de pH  $\sim$  10 con aproximadamente 55 cm<sup>3</sup> de hidrógeno/kg agua, lo que corresponde a una sobrepresión de 0,2 at a 360°C (100). Además, menciona que en soluciones más concentradas de hidróxido de litio (pH  $\sim$  12) se produce un incremento en la absorción de hidrógeno; sin embargo como la velocidad de corrosión también se acelera, la fracción de hidrógeno absorbida es igual que en agua neutra. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Coriou (54,87).

En experiencias realizadas con Zry en "loops" fuera de pila la absorción de hidrógeno producida con la solución de hidróxido de litio (pH  $\sim 10$ ), con niveles de oxígeno por debajo de  $0,07 \text{ cm}^3/\text{kg}$  agua ( $\sim 0,057 \text{ ppm}$ ), alcanzados mediante un tratamiento con hidrazina, se comparó con la obtenida operando con muy poco hidrógeno disuelto,  $0,03 \text{ cm}^3$  hidrógeno/kg agua en un caso y en otro con  $55 \text{ cm}^3/\text{kg}$  agua, siempre con una velocidad de circulación del fluido de  $3,6 \text{ m/seg}$  a una temperatura de  $322^\circ\text{C}$ . Se notó aceleración de la absorción de hidrógeno en el "loop" hidrogenado, tanto para Zry -2 recocido en fase  $\alpha$  y Zry -2 templado desde fase  $\beta$ , como para Zry -4 con iguales tratamientos comprobándose que el más sensible a la sobrepresión de hidrógeno es el Zry -2 tratado en fase  $\beta$ , aunque la investigación estuvo limitada a la etapa previa a la transición (55).

Dawson (56) menciona que Krenz halló una menor absorción de deuterio a partir del  $\text{D}_2\text{O}$  que la obtenida con hidrógeno por reacción del Zry -2 con agua. Hillner (55) completa la información citando trabajos de Perryman y de Shannon. En el gráfico de la Fig. 23 se compara la absorción de hidrógeno en  $\text{mg/dm}^2$  y de deuterio en  $\frac{1}{2} (\text{mg/dm}^2)$  a fin de correlacionarlos sobre una base equivalente, observándose que tanto en fase líquida como en vapor la absorción de deuterio es significativamente más baja.

## 6 INFLUENCIA DE LA IRRADIACION

### 6.1 Introducción

El primer problema que se presenta al estudiar la influencia de la radiación nuclear sobre la corrosión y sobre la absorción de hidrógeno de las aleaciones de circonio es la dificultad para expresar la velocidad y el grado de irradiación, ya que una medida apropiada de la irradiación debería tener en cuenta si el efecto se ejerce a través de transformaciones nucleares, procesos de colisión, excitación o ionización. Debido a que no siempre se conoce cual de estos procesos es el importante o el determinante de la influencia sobre la corrosión se utilizan unidades que expresan un cierto índice del grado o velocidad de irradiación, en forma relativamente aproximada (102).

En los reactores se suele medir el flujo de neutrones o sea el número de neutrones por  $\text{cm}^2$  y por segundo, (nv) indicando además si se trata de neutrones con alta o baja energía. Aquellos con energía superiores a  $1 \text{ Mev}$  son los llamados neutrones rápidos. Los neutrones térmicos o neutrones de baja energía se distinguen en la nomenclatura usada expresando su flujo nv (térmico) o  $n_{t,v}$ , en tanto que para los rápidos se utiliza  $n_{r,v}$ . La dosis total se expresa en neutrones por  $\text{cm}^2$  (nvt) con la subsiguiente aclaración del tipo de neutrones de que se trata. Otra indicación aproximada de la dosis es el número de megavatio-días de energía liberados por toneladas de combustible en la inmediata vecindad de la muestra, o sea  $\text{MWD/tonelada}$  adyacente  $\sim 2-5 \times 10^{17} n_{t,vt}$ . Si se trata de radiación electromagnética, como en el caso de radiación  $\gamma$ , se mide la dosis absorbida en rads, unidad igual a  $100 \text{ erg/seg}$  ó  $6,24 \times 10^{13} \text{ eV/g}$ s y el flujo en rads/hora (102).

La información que estamos considerando proviene de una extensa revisión de Stobbs y Swallow (102) quienes analizan en general la influencia de la irradiación en la corrosión metálica considerando el efecto sobre el metal, sobre la capa protectora de óxido que suele pasivar a muchos metales y sobre el medio corrosivo.

En nuestro caso nos circunscribiremos a las aleaciones de circonio que han sido más estudiadas, particularmente al Zry -2 y en las condiciones de trabajo prevalentes en el tipo de reactores que utilizan agua a presión, sea  $H_2O$  o  $D_2O$  como moderador y/o refrigerante y que son mencionados en la bibliografía como reactores del tipo PWR.

## 6.2 Efecto sobre el proceso de corrosión

A pesar de que el tema ha sido considerado en numerosas publicaciones, existe una actualización reciente realizada por Cox (42), que además de cubrir la mayor parte de la información obtenida en condiciones PWR correlaciona resultados con los hallados para el caso de los reactores HAR ("homogeneous aqueous reactor") lo que permite arribar a las siguientes conclusiones:

- i) se observa una acentuada aceleración de la velocidad de oxidación del Zry -2 en condiciones de PWR cuando en el medio se halla presente oxígeno en concentraciones del orden de 0,1 a 1 ppm. Lo mismo sucede en condiciones de BWR ("boiling water reactor").
- ii) no se produce aceleración de la velocidad de corrosión en condiciones estrictas de PWR, es decir con tenores de oxígeno menores que 0,1 ppm tanto en el caso del Zry -2 decapado como del pretratado en autoclave a 300°C.
- iii) si el material es pretratado en vapor a 400°C hay aceleración de la velocidad de corrosión aún en ausencia de tenores medibles de oxígeno, aunque la magnitud del incremento observado es menor que en el caso de i).
- iv) en condiciones de PWR cuando en el medio se halla presente oxígeno se acelera la corrosión en la etapa previa a la transición al doble y en la etapa de cinética lineal en un factor de 8 a 12. Con flujo de neutrones rápidos del orden de  $10^{13}$  nfv se reduce el intervalo necesario para llegar a la transición ( $t_b$ ) y el valor del incremento de peso para el cual se presenta ( $\Delta m_p$ ).
- v) en las condiciones de PWR, en presencia de oxígeno, los responsables del efecto acelerante son los neutrones rápidos ( $> 1$  MeV), pero se requieren ciertos valores de flujo que se hallan entre  $10^{12}$  y  $10^{13}$  nfv. El efecto aumenta con el aumento del flujo pero se satura por encima de  $3 \times 10^{13}$  nfv.
- vi) la influencia de la irradiación sobre la corrosión desaparece cuando el medio corrosivo se halla por encima de 400°C.

vii) existen diferencias apreciables en la magnitud de los efectos observados entre diferentes partidas de Zry -2 y de Zry -4, hecho que se vincula a diferencias pequeñas en la distribución de la segunda fase precipitada.

De lo resumido anteriormente se desprende un hecho de importancia: para que la irradiación acelere la corrosión de las aleaciones de circonio se requiere la existencia de un medio corrosivo apropiado, caracterizado por la presencia de oxígeno libre ( $O_2$ ) o radicales libres producidos por radiólisis del  $H_2O$  y que contengan oxígeno. Por ende en condiciones normales de PWR la sobrepresión de hidrógeno o deuterio suprime la radiólisis del agua y como no se tiene oxígeno presente la corrosión no se acelera. Este hecho también es señalado en una revisión realizada casi simultáneamente por Blanchet (103).

La radiación  $\gamma$  no tiene efecto excepto una pequeña influencia hallada por Asher y Cox (30) al notar un ligero incremento en la velocidad de corrosión en la región en que la película de óxido presenta colores de interferencia. Esta observación no pudo ser corroborada por Cox (42) quien sin embargo interpreta que puede darse en condiciones que permiten la formación de especies radiolíticas oxigenadas.

### 6.3 Efecto sobre la absorción de hidrógeno

Cox (42) resume las principales observaciones sobre la influencia de la radiación en la absorción de hidrógeno, señalando que hay dos tipos de resultados:

- i) se encuentran contenidos de hidrógeno próximos a los previsibles en base a la temperatura y la duración del ensayo pese a que el espesor de las películas de óxido halladas son mayores que las que se producen en ausencia de irradiación. Este fenómeno se observa en condiciones BWR o en otras situaciones en que se hallan tenores relativamente altos de oxígeno libre en el medio corrosivo.
- ii) la situación más habitual en condiciones de PWR es hallar porcentajes de hidrógeno absorbido similares a los hallados en el laboratorio: del 20 al 60% de acuerdo a los casos particulares. En estos casos el contenido total de hidrógeno en el espécimen ha aumentado en la misma proporción en que se ha incrementado el peso. Sin embargo, cita otros casos donde se hallan porcentajes superiores al 100%. En éstos se infiere que el hidrógeno absorbido proviene en parte del hidrógeno molecular disuelto en agua. A pesar de que el porcentaje es alto la cantidad de hidrógeno absorbido no llega a ser crítica pues en condiciones de PWR la velocidad de oxidación es baja y no es acelerada por la irradiación.

Cox menciona, por otra parte, que el material pretratado en agua y luego llevado a reactores moderados con  $D_2O$  absorbe grandes cantidades de deuterio durante un intervalo corto después de la inserción en el reactor. Esta absorción inicialmente proviene del deuterio libre presente en el reactor, pues disminuye con la disminución de la sobrepresión de deuterio. La absorción inicial es muy afectada por la historia metalúrgica del componente. De todas maneras al fin de la vida útil de la vaina el contenido de hidrógeno no excede en mucho las 100 ppm.

## 7. MECANISMOS SUGERIDOS PARA EXPLICAR LOS PROCESOS DE CORROSION, HIDRURACION E INFLUENCIA DE LA IRRADIACION.

### 7.1 Mecanismo de corrosión

No existe una teoría simple que permita explicar todos los efectos observados en la corrosión de las aleaciones de circonio en agua a alta temperatura. Afortunadamente, por debajo de 400°C la difusión de oxígeno en el metal a partir de la película de óxido es despreciable, con lo cual se simplifican los modelos propuestos para el proceso de corrosión.

Se han desarrollado dos teorías, que resumiremos a continuación, para explicar la etapa de crecimiento de óxido negro.

Una, propuesta por Chirigos y Thomas y sostenida por varios autores con ligeras variantes (5, 15, 16, 31, 32, 55) supone que la corrosión es controlada por la difusión de aniones oxígeno a través de la película de óxido. El crecimiento hacia adentro del óxido se relaciona con un mecanismo difusional, vía vacancias aniónicas, por ser el  $Zr-O_2$  un óxido subestequiométrico de tipo n-, tal como aparece esquematizado en la Fig. 24 a y c. El movimiento de los electrones y de las vacancias se produce hacia la interfase óxido/agua, estableciéndose un gradiente en la concentración de vacancias aniónicas que toma valores máximos en la interfase óxido/metal y alcanza el mínimo en la superficie del óxido tal como se observa en la Fig. 24 b.

Como este mecanismo difusional en volumen da origen a una ley parabólica, mientras que la mayoría de los resultados experimentales coinciden con una ley cúbica, se ha modificado teniendo en cuenta la reducción del área efectiva de reacción a medida que progresa la corrosión, con lo cual se obtiene la ecuación de una ley cúbica (32).

El otro mecanismo propuesto se debe a Cox (42, 61, 62, 75, 104) quien considera que la difusión de iones oxígeno se produce a través de los límites de subgranos o entre los cristalitas, observados por él en las películas de corrosión. Según este autor el control de la velocidad de corrosión no se debe solamente a la difusión iónica sino que tiene mucha importancia el transporte de electrones. El transporte electrónico se efectuaría a través de las partículas intermetálicas presentes en determinadas aleaciones de circonio como los Zircalloys. Las propiedades particulares de la película de óxido: espesor, distribución de aleantes, morfología, etc. y las propiedades químicas del medio corrosivo, en particular sus propiedades oxidantes determinarían que el control sea predominantemente iónico o electrónico. El esquema del mecanismo que propone Cox se puede observar en la Fig. 25.

La existencia del "breakaway" en la corrosión de las aleaciones de circonio también sugirió dos interpretaciones; en particular, la circunstancia de que el cambio de cinética en el circonio sin alear está asociada al colapso de la película de óxido protectora, mientras que en el Zircaloy la formación del óxido blanco no modifica sustan-

cialmente su adherencia al metal.

Cox, mencionado en una revisión realizada por Dawson (6), lo relaciona con la existencia de una distribución homogénea de partículas precipitadas pequeñas en el Zircaloy -2, que permitiría un crecimiento relativamente uniforme del óxido. Esto atenuaría las tensiones generadas por el mayor volumen molar del óxido respecto del metal. En cambio en el circonio sin alear o en el Zircaloy -2 con una distribución menos uniforme de los precipitados de intermetálicos (por enfriamiento lento desde fase  $\beta$ ), se produciría una aceleración localizada de la corrosión en las regiones próximas a los bordes de granos o a las partículas intermetálicas con el consiguiente colapso de la película. En la Fig 26 se presenta un esquema de este comportamiento diferencial.

La otra hipótesis enfatiza el hecho de que determinados aleantes (los que posee el Zircaloy) incrementan la plasticidad de las películas de óxido, relevando las tensiones generadas durante su formación (57, 106)

La existencia de una cinética lineal se ha explicado considerando que la difusión de iones oxígeno es controlada a través de una capa no porosa de espesor constante, que actúa como barrera, próxima a la interfase con el metal. El incremento de peso que se observa a medida que transcurre el tiempo correspondería al crecimiento de una capa de óxido con fisuras y poros (32, 56, 77). Cox (105) propone otro mecanismo para esta etapa.

## 7 2 Mecanismo de absorción de hidrógeno

El mecanismo más aceptado, basado en el mecanismo de corrosión vía vacancias aniónicas, es revisado por Hillner (55).

Consiste en suponer que en la interfase óxido/agua los electrones pueden reducir los hidrogeniones del agua dando hidrógeno atómico, que a su vez puede recombinarse para dar hidrógeno molecular o incorporarse a la película de óxido en una vacancia aniónica. El hidrógeno atómico atravesaría el óxido, vía vacancias aniónicas y penetraría en el metal.

Según esta teoría la variación del porcentaje de hidrógeno absorbido en función del tiempo se debe a una modificación en las propiedades catalíticas de la superficie de óxido que retardaría o aceleraría el proceso de recombinación de los átomos de hidrógeno. El esquema de este mecanismo aparece ilustrado en la Fig. 24 c. Esta teoría permite además interpretar el efecto del hidrógeno y del oxígeno disueltos en el medio corrosivo sobre la absorción de hidrógeno.

Cox (42) sugiere que existe otro proceso en paralelo con el anterior. Sería el transporte de hidrógeno molecular a través de defectos existentes en la película de óxido.

### 7.3 Influencia de la irradiación

Cox (42) hace una extensa revisión de la influencia de la irradiación sobre los mecanismos de corrosión y de absorción de hidrógeno. Plantea la hipótesis de que la irradiación modifica la preeminencia relativa de los procesos de transporte iónico y electrónico. Estos procesos de transporte tendrían diferente sensibilidad a la influencia simultánea de la irradiación y las propiedades químicas del medio corrosivo, en particular sus propiedades oxidantes, lo que conduciría a que en determinadas condiciones la corrosión se acelere al irradiar.

Anteriormente, Dawson (56), había efectuado una revisión, dentro de la cual discutió la influencia de la irradiación.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Cotton and G. Wilkinson  
Advanced Inorganic Chemistry  
Interscience Publishers (1962)
2. M. Maraghini, E. Deltombe, N. de Zoubov, P. van Rysselberghe and M. Pourbaix  
Zirconium en "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions"  
Ed. M. Pourbaix (pag. 223-229) Pergamon Press (1966)
3. R. D. Misch  
Electrode reactions of Zirconium metal en "The Metallurgy of Zirconium"  
Ed. B. Lutzman and F. Kerze (pag. 663-677) McGraw Hill (1955)
4. E. A. Gulbransen  
Gas-metal reactions of Zirconium en "The Metallurgy of Zirconium"  
Ed. B. Lutzman and F. Kerze (pag. 555-608) McGraw Hill (1955)
5. D. E. Thomas  
Corrosion (of Zirconium) in water and steam en "The Metallurgy of Zirconium"  
Ed. B. Lutzman and F. Kerze (pag. 608-640) McGraw Hill (1955)
6. J. K. Dawson  
Zirconium en "Chemical Aspects of Nuclear Reactors"  
J. K. Dawson y R. G. Sowden (pag. 241-280) Butterworths London (1969)
7. S. Kass  
The development of the Zircalloys  
USAEC Report GEAP-4089 Vol. I, 1 (1962)
8. S. Kass  
The corrosion and hydrogen absorption characteristics of Zirconium alloys  
containing Fe, Cr, Sn and Nb.  
USAEC Report WAPD TM-543 (1967)
9. J. Blanchet, H. Coriou, L. Grall, P. Olivier y M. Peiras  
Influence des elements d'addition et de la structure sur la corrosion d'alliages  
de Zirconium dans l'eau et la vapeur a haute temperature.  
Conference on the use of Zirconium alloys in Nuclear Reactors, Pilsen  
(Checoslovaquia) Oct. 1968 C. E. A.
10. D. E. Thomas y S. Kass  
Effects of preoxidation in oxygen on the steam corrosion behaviour of Zry -2  
J. Electroch. Soc. 104, 261 (1957)

11. H.W. Mallet, W. Albrecht, R.E. Bennet  
Reaction of Zirconium with water vapor at subatmospheric pressures  
J. Electroch. Soc. 104, 349 (1957)
12. P.J. Harrop, J.N. Wanklyn and C.E. Austing  
Studies of the mechanism by which nuclear radiation increases the corrosion of Zirconium alloys.  
30. Int. Congress on Metallic Corrosion (Moscow)
13. S. Kass  
Corrosion of prefilmed Zircaloy  
Corrosion, 23, 12 (1967)
14. P.J. Harrop and J.N. Wanklyn  
The embrittlement of oxide films on Zirconium by neutron irradiation  
J. Nuclear Mat. 21, 310 (1967)
15. S. Nomura and C. Akutso  
Oxidation kinetics and oxide film breakdown of Zirconium and its alloys at high temperature.  
JAERI 1161 (1968)
16. J. Belle and H.W. Mallet  
Kinetics of the high temperature oxidation of Zirconium  
J. Electroch. Soc. 101, 339 (1954)
17. E.A. Gulbransen and K.F. Andrew  
Oxidation of Zirconium between 400 and 800°C  
Trans. AIME, 209, 394 (1957)
18. E.A. Gulbransen and K.F. Andrew  
Oxidation of Zirconium and Zirconium alloys in water vapor atmospheres containing trace amounts of O<sub>2</sub> at 375 and 575°C.  
Electroch. Techn. 4, 99 (1966)
19. E.A. Gulbransen and K.F. Andrew  
Oxidation of series of dilute Zirconium alloys at 500°C in water vapor atmospheres containing traces amounts of O<sub>2</sub>.  
Corrosion, 23, 261 (1967)
20. S. Kass  
Corrosion testing of two Zirconium alloys  
Corrosion, 16, 93t (1960)

21. J. B. Cotton and P. E. Gallant  
Corrosion testing of Zirconium alloys for nuclear energy purposes  
1st. Int. Congress on Metallic Corrosion (London), (pag. 458),  
Butterworths, London (1961)
22. E. Friedl, W. Berry, D. Miller and F. Fink  
The  $\text{NO}_3\text{H}$ -FH pickling of Zry -2  
USAEC Report - BMI - 1270 (1958)
23. R. Meyer  
The electrochemistry of the dissolution of Zirconium in aqueous solutions  
of fluorhydric acid.  
J. Electroch. Soc. 111, 147 (1964)
24. S. Kass  
Effect of residual etchant on the corrosion behaviour of Zry -2  
Corrosion, 17, 566 t (1961)
25. S. Kass, D. J. Fontanese, A. E. Oaks and D. B. Scott  
Pickling of the Zry prior to corrosion exposure  
USAEC Report WAPD - TM 141 (1958)
26. W. Debray, L. Stieding and V. Rösler  
Influence of initial oxide layer formation on the hydrogen pick-up of Zry.  
Electroch. Techn. 4, 113 (1966)
27. B. Cox  
Some factors which affect the rate of oxidation and hydrogen absorption  
of Zry -2 in steam.  
UKAEA Report AERE R -4348 (1963)
28. D. B. Scott  
Effect of surface treatment on the corrosion resistance of Zry -2  
USAEC Report WAPD TM - 219 (1961)
29. O. Flint  
Autoclave testing of Zirconium alloys  
Corrosion, 16, 229 t (1966)
30. R. C. Asher y B. Cox  
The effects of irradiation on the oxidation of Zirconium alloys  
Proc. of the Conf. on Corrosion of Reactor Mat. (Salzburgo) Vol. 2, 209 (1962)
31. J. K. Dawson, U. C. Baugh and J. E. White  
Observations on the early stages of oxidation of Zirconium and Zry -2  
Electroch. Techn. 4, 137 (1966)

32. J.K. Dawson, G. Long, W.E. Seddon and J.F. White  
The kinetics and mechanism of the oxidation of Zry -2 at 350-500°C  
J.Nuclear Mat. 25, 179 (1968)
33. J.T. Demant and J.N. Wanklyn  
Effect of contamination on oxidation of Zirconium in steam  
Corrosion, 22, 60 (1966)
34. P.J. Harrop and J.N. Wanklyn  
Dielectric loss spectra of corrosion films on Zirconium  
J. Electroch. Soc. 111, 1133 (1964)
35. G. Östberg and H.P. Myers  
Aspects of Swedish studies of cladding materials for water cooled reactors.  
Proc. 3rd. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy (Genebra) Vol. 9, 46 (1965)
36. A. Sietniks and G. Östberg  
Influence of surface preparation and fluorine contamination on the corrosion  
of Zry -2 in water and steam.  
Br. Corrosion J. 3, 7 (1968)
37. G.F. Missiroli  
Electron microscopic study of oxidized Zirconium films  
J. Nuclear Mat. 25, 93 (1968)
38. R.A. Ploc  
Transmission electron microscopy of thin (< 2000 Å) thermally formed  
ZrO<sub>2</sub> films.  
J. Nuclear Mat. 28, 48 (1968)
39. Departamento de Metalurgia, CNEA  
Trabajo en desarrollo
40. R. Köfstad  
High temperatures oxidation of metals (pag. 179-187)  
John Wiley & Sons (1966)
41. B. Cox  
AECL experiments on the corrosion of Zirconium alloys under irradiation  
AECL 2257 (1965)
42. B. Cox  
Effects of irradiation on the oxidation of Zirconium alloys in high temperature  
aqueous environments (Review).  
J. Nuclear Mat. 28, 1 (1968)

43. A.L. Bacarella and A.L. Sutton  
Electrochemical measurements on Zirconium and Zry -2 at elevated temperatures  
J. Electroch. Soc. 112, 546 (1965)
44. H.J. Brabers, G. Mestagh, J. Meunier, G. Spaepen and P. Weisberger  
An electrochemical study of the effect of irradiation on the corrosion of some reactor materials.  
Proc. 3rd. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy (Genebra) Vol. 9, 502 (1965)
45. J.E. Draley, W.E. Ruther, F.E. De Boer and C.A. Youngdahl  
Measuring equipment for polarization studies in distilled water  
J. Electroch. Soc. 106, 490 (1959)
46. J.E. Draley, F.E. de Boer and C.A. Youngdahl  
The polarization of metals in boiling, distilled water  
J. Electroch. Soc. 108, 622 (1961)
47. R.A. Legault and J.E. Draley  
An electrochemical study of aluminium corrosion in boiling high purity water  
Corrosion, 23, 365 (1967)
48. B.E. Wilde  
An assembly for electrochemical corrosion studies in aqueous environments at high temperature and pressure.  
Corrosion, 23, 331 (1967)
49. G.J. Spaeper and M.J. Fevery - De Meyer  
Electrochemical corrosion experiments at temperatures above 100°C  
Corrosion Sci. 7, 405 (1967)
50. J. Gries Jr.  
Crevice Corrosion of Titanium in aqueous salt solutions  
Corrosion 24, 96 (1968)
51. H. Coriou  
Influence du Silicium sur la resistance d'alliages Al-Fe a la corrosion par l'eau a haute temperature.  
CEA (France) No. 1192
52. D. Gilroy and J. Mayne  
The deaeration of aqueous solutions  
J. Applied Chem. 12, 382 (1962)
53. ASTM  
Tentative specification for wrought Zirconium and Zirconium alloys seamless and welded tubes for nuclear service.  
ASTM Standards Part. 7, pag. 570 (1965)

54. H. Coriou  
Etude du comportement des alliages de Zirconium dans l'eau et le vapeur surchauffé.  
CEA (France) Bulletin d'informations scientifiques et techniques No.107 (1966)
55. E. Hillner  
Hydrogen absorption in Zry during aqueous corrosion effect of environment (Review)  
USAEC Report WAPD - TM 411 (1964)
56. J.K. Dawson  
A review of the kinetics and mechanisms of oxidation and hydriding of Zirconium, Zry -2 and Zry -2, 5% Nb.  
UKAEA Report AERE 4820 (1964)
57. J.N. Wanklyn  
The properties of oxide films on Zirconium alloys and their reference to corrosion and hydrogen uptake (Review).  
Electroch. Techn. 4, 81 (1966)
58. J.E. Draley, J.A. Ayres, W.E. Berry, E. Hillner and S.P. Rideout  
Corrosion in aqueous systems (Review)  
Proc. 3rd. Int. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genebra) Vol. 9 , 470 (1965).
59. J. Kass and W.W. Kirk  
Corrosion and hydrogen absorption properties of Ni free Zry -2 and Zry -4  
Trans. ASM 55, 77 (1962)
60. A.E. Bibb y J.R. Fascia  
Aqueous corrosion of Zirconium single crystals  
Trans. AIME 230, 415 (1964)
61. B. Cox  
The oxidation and corrosion of Zirconium and its alloys. Part V. The mechanism of oxide film growth and breakdown on Zirconium and Zry -2.  
J. Electroch. Soc. 108, 24 (1961)
62. B. Cox  
Low temperature ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ) oxidation of Zry -2 in water  
J. Nuclear Mat. 25, 310 (1968)
63. B. Griggs, H.P. Maffei and D.M. Shannon  
Multiple rate transitions in the aqueous corrosion of Zry -2  
J. Electroch. Soc. 109, 665 (1962)

64. B. Cox  
The effect of some alloying additions on the oxidation of Zirconium in steam  
UKAEA Report AERE R - 4458 (1963)
65. B. Cox  
Some effects of pressure on the oxidation of Zry -2 in steam and oxygen  
Journal of Less Common Metals, 5, 335 (1963)
66. D.W. Shannon  
Role of the oxidation rate on the hydriding of Zirconium alloys in gas atmospheres containing H<sub>2</sub>.  
Corrosion 19, 414 t (1963)
67. T.L. McKay  
Oxidation of single crystal and polycrystalline Zirconium  
Trans. AIME 227, 1184 (1963)
68. K.A. Sense  
On the oxidation of Zirconium  
J.Electroch. Soc. 109, 377 (1962)
69. R.G. Charles, S. Barnantt and E.A. Gulbransen  
Prolonged oxidation of Zirconium at 350 and 450°C  
Trans. AIME 212, 101 (1958)
70. R.J. Hussey and W.W. Smeltzer  
The oxidation kinetics of Zirconium in the temperature range 400-600°C  
J.Electroch. Soc. 111, 564 (1964)
71. H.A. Porte, J.G. Schnizlein, R.C. Vogel and D.F. Fischer  
Oxidation of Zirconium and Zirconium alloys  
J.Electroch. Soc. 107, 506 (1966)
72. J.N. Wanklyn, C.F. Britton, D.R. Silvester and N.J.N. Wilkins  
Influence of the environment on the corrosion of Zirconium and its alloys in high temperature steam.  
J.Electroch. Soc. 110, 856 (1963)
73. C.J. Rosa  
Oxidation of Zirconium (Review)  
Journal of Less Common Metals, 16, 173 (1968)
74. B. Cox and R. McIntosh  
The oxide topography on crystal bar and reactor grade sponge Zirconium  
AECL - 3223 (1968)

75. B. Cox  
The morphology of zirconia films and its relation to the oxidation kinetics  
AECL - 3285 ( 1969)
76. L.H. Keys, G. Béranger, B. de Gelas et P. Lacombe  
Etude micrographique du processus de desquamation (breakaway) au cours  
de l'oxydation du Zirconium.  
Journal of Less Common Metals 14, 181 (1968)
77. J.G. Greenbank and S. Harper  
The mechanism of breakaway oxidation in Zirconium alloys  
Electroch. Techn. 4, 88 (1966)
78. D.L. Douglass  
Corrosion mechanism of Zirconium and its alloys  
Solute distribution between corrosion films and Zirconium alloys substrates  
Corrosion Sci. 5, 347 (1965)
79. J.C. Greenbank and S. Harper  
Solute distribution in oxidized Zirconium alloys  
Electroch. Techn. 4, 142 (1966)
80. J.P. Pemsler  
The kinetics and mechanism of oxide film growth of Zirconium  
Electroch. Techn. 4, 128 (1966)
81. S. Kass, J.D. Grozier and F.L. Schubert  
Effects of Si, N and O on the corrosion and hydrogen absorption of Zry -2  
Corrosion, 20, 350 (1964)
82. M. Armand, H. Demars, J.P. Givord and G. Troillet  
Influence of the structure and the interstitial impurities on the corrosion of Zry -2  
by water and steam.  
Electroch. Techn. 4, 104 (1966)
83. S. Kass  
The effect of Si on the corrosion and hydrogen absorption characteristics  
of Zry -4 and Ni free Zry -2.  
USAEC Report WAPD - TM - 544 (1966)
84. J.N. Wanklyn, J.T. Demant and D. Jones  
The corrosion of Zirconium and its alloys by high temperature steam. Part I.  
The effect of alloy composition.  
UKAEA Report AERE R-3655 (1961)

85. J.K. Dawson, R.C. Asher, B. Watkins, J. Boulton and J.N. Wanklyn  
The properties of Zirconium alloys for use in water cooled reactors (Review)  
Proc. 3rd. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genebra) Vol. 9,  
461 (1965)
86. J.R. Moon  
A metallographic examination of general white spotting in oxide films on Zry -2  
Corrosion Sci. 8, 109 (1968)
87. H. Coriou, L. Grall, J. Meunier, M. Pelras et H. Villermoz  
Corrosion du Zry dans divers milieux alcalins a haute temperature  
J. Nuclear Mat. 7, 320 (1962)
88. M.J.F. Notley and J.A.L. Robertson  
Zircaloy - UO<sub>2</sub> failures tied to fluorides  
Nucleonics 19, 77 (1961)
89. W.E. Berry, E.L. White and F.W. Fink  
Zirconium alloys corrosion in high temperature halide solutions  
Corrosion 19, 253 t (1963)
90. H.S. Rosebaum  
The interaction of I<sub>2</sub> with Zry -2  
Electroch. Techn. 4, 153 (1966)
91. F. Barbesino, E. Brutto, R. Di Pietro, G. Masini, G. Perona y R. Sessini  
Zry -2 pressure tube corrosion  
Proc. 3rd. Int. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energy (Genebra) Vol. 9  
508 (1965)
92. K.C. Thomas and R.J. Allio  
Prediction by computer of corrosion and hydriding of Zry -4 under heat  
transfer conditions.  
Trans. AIME 58, 659 (1965)
93. H.H. Klepfer  
Hydrogen uptake of Zirconium alloys during water and steam corrosion  
Corrosion 19, 285 t (1963)
94. D.W. Freer, D.R. Silvester and J.N. Wanklyn  
Hydrogen uptake of Zirconium and its alloys during early stages of corrosion  
in steam.  
Corrosion 21, 137 (1965)
95. J.N. Wanklyn, D.R. Silvester, Dalton y Wilkins  
The corrosion of Zirconium and its alloys in high temperature steam. Part I.

The uptake of hydrogen during corrosion.  
UKAEA Report. AERE - R 3768 (1961)

96. W. Berry, D. Vaughan and E.A. White  
Hydrogen pick-up during aqueous corrosion of Zirconium alloys  
Corrosion 17, 109 t (1961)
97. W. Yeniscavich, R.A. Wolfe and R.M. Lieberman  
Hydrogen absorption by Ni enriched Zry -2  
J.Nuclear Mat. 1, 271 (1959)
98. S. Kass  
The corrosion and hydrogen pick-up of electron-beam welded Ni free  
Zry -2 and Zry -4.  
USAEC Report WAPD - TM 533 (1966)
99. S. Kass  
Corrosion and hydrogen pick-up of Zry -4 in concentrated H<sub>2</sub>O solutions  
Corrosion 25, 30 (1969)
100. H.A. Pray, C.E. Schweickert and B.H. Minnick  
Solubility of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and He in water  
Ind. Eng. Chem. 44, 1146 (1952)
101. B. Cox  
Hydrogen absorption by Zry -2 and some other alloys during corrosion in steam  
J. Electroch. Soc. 109, 6 (1962)
102. J.J. Stobbs and A.J. Swallon  
Radiation on metallic corrosion (Review)  
Metallurgical Reviews, 7, 95 (1962)
103. J. Blanchet  
Influence du rayonnement sur l'oxydation et l'hydruration des alliages du  
Zirconium dans l'eau a haute temperature. Examen de leur comportement  
dans la vapeur surchauffée (Revisión).  
Journes de la corrosion nucleaire (Paris) Dic. 1968.
104. B. Cox and J.P. Pemsler  
Diffusion of oxygen in growing zirconia films  
J.Nuclear Mat. 28, 73 (1968)
105. B. Cox  
Processes occurring during the breakdown of oxide films on Zirconium alloys  
J.Nuclear Mat. 29, 50 (1969)

106. D.L. Douglass  
Oxide plasticity in the oxidation mechanism of Zirconium and its alloys  
Corrosion Sci. 5, 255 (1965)
107. C.F. Britton and J.N. Wanklyn  
Inhibition by boric acid of the oxidation of Zirconium in high pressure steam  
J.Nuclear Mat. 5, 326 (1962)
108. C.F. Britton, J.V. Arthurs and J.N. Wanklyn  
Further studies on the inhibition by boric acid of the oxidation of Zirconium in  
high pressure steam.  
J.Nuclear Mat. 15, 263 (1965)
109. J.H. Perry  
Manual del Ingeniero Químico. T. I (pág. 413) UTEHA - México (1966)

TABLA IPROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS DEL SUBGRUPO IV A (1)

Elemento	Ti	Zr	Hf
Número atómico	22	40	72
Configuración electrónica	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	(4 f <sup>14</sup> ) 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Radio atómico (Å)	1,32	1,45	1,44
Radio iónico M <sup>+4</sup> (Å)	0,68	0,74	0,75
1o. Potencial ionización (eV)	6,83	6,84	~ 7
2o. Potencial ionización (eV)	13,57	13,13	14,9
3o. Potencial ionización (eV)	29,47	22,98	--
4o. Potencial ionización (eV)	43,24	34,33	--

TABLA II

COMPOSICION DE ALEANTES Y CONTENIDO MAXIMO DE IMPUREZAS EN CIRCONIO  
KROLL, CIRCONIO VAN ARKEL, ZIRCALOY -2 Y ZIRCALOY -4

	Kroll (5)	Van Arkel (5)	Zry -2 (6)	Zry -4 (59)
Estaño	10	<10	1,20-1,70*	1,20-1,70*
Hierro	200-500	200	0,07-0,20*	0 18-0,24*
Cromo	44-80	30	0,05-0,15*	0,07-0,13*
Níquel	13	30	0,03-0,08*	70
(Hierro+Cromo+Níquel)	--	--	0,18-0,38*	0,28-0,37*
Aluminio	24-90	30	75	75
Boro	0,2		0,5	0,5
Cadmio	<0,5		0,5	0,5
Carbono		100	270	270
Cloro	150-670			
Cobalto				
Cobre	20	<0,5	20	20
Hafnio	63-70	40	50	50
Hidrógeno		20	200	200
Plomo	18-52	<10	25	25
Magnesio	194-880	<10	130	130
Manganeso	11-50	<10	20	20
Molibdeno	<20	<10	50	50
Nitrógeno	27-100	10	80	80
Oxígeno		200		0,09-0,16*
Silicio	28-140	30	120	120
Sodio			20	50
Titanio	25	10	50	50
Tungsteno			100	100
Uranio Total			3,5	3,5
235Uranio			0,025	
Zinc	<50			

Las composiciones están dadas en ppm excepto en los casos señalados por un asterisco (\*) donde se expresan en porcentajes

TABLA III

## SECUENCIA DE OPERACIONES PARA LOS ENSAYOS DE CORROSION EN AUTOCLAVE (20)

1. Fabricación e identificación de especímenes o componentes.
2. Limpieza con detergente o solvente.
3. Ubicación en el soporte de decapado.
4. Lavado con agua deionizada caliente.
5. Decapado con solución de  $\text{FH-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .
6. Transferencia inmediata y lavado con agua deionizada en circulación o en ebullición.
7. Segundo lavado con agua deionizada.
8. Secado con alcohol o aire caliente.
9. Inspección (si es necesario volver a decapar).
10. Si se necesitan datos cuantitativos medir el área y pesar los especímenes.
11. Disponer los especímenes o componentes en el soporte.
12. Ubicar el soporte en la autoclave.
13. Agregar la cantidad requerida de agua deionizada a la autoclave.
14. Cerrar el autoclave y conectar el sistema calefactor.
15. Eliminar los gases disueltos en el agua.
16. Medir el tiempo del ensayo a partir del instante en que las condiciones de trabajo se alcancen.
17. Al finalizar el periodo de exposición, desconectar el sistema calefactor.
18. Después de dejar enfriar el autoclave, abrirlo y extraer el soporte con los especímenes.
19. Lavar los especímenes con agua deionizada.
20. Secar los especímenes.
21. Si se requieren datos cuantitativos pesar las probetas y calcular el incremento de peso por unidad de área.
22. Inspeccionar los especímenes.

TABLA IV

PRESION DE VAPOR Y VOLUMEN ESPECIFICO DEL AGUA  
DESDE 0°C á 374,1°C (109)

Temp., t		Presión abs., Kg/cm <sup>2</sup> p	Volumen, cm <sup>3</sup> /Kg	
F.	°C.		Liq. v <sub>l</sub>	Vapor v <sub>g</sub>
32	0	0.006225	0.001000	206
35	2	0.007027	0.001000	184
40	4	0.008557	0.001000	153
45	7	0.01037	0.001000	127.1
50	10	0.01252	0.001001	106.3
60	16	0.01802	0.001001	75.3
70	21	0.02553	0.001003	54.2
80	27	0.03564	0.001004	39.5
90	32	0.04909	0.001005	29.2
100	38	0.06674	0.001007	21.9
110	43	0.08963	0.001009	16.6
120	49	0.1190	0.001011	12.69
130	54	0.1563	0.001014	9.82
140	60	0.2031	0.001017	7.68
150	66	0.2614	0.001020	6.06
160	71	0.3333	0.001023	4.82
170	77	0.4215	0.001027	3.87
180	82	0.5280	0.001031	3.14
190	88	0.6566	0.001034	2.56
200	93	0.8104	0.001038	2.10
210	99	0.9930	0.001043	1.74
212	100	1.033	0.001044	1.67
220	104	1.208	0.001047	1.44
230	110	1.461	0.001051	1.210
240	116	1.756	0.001056	1.019
250	121	2.097	0.001061	0.863
260	127	2.491	0.001067	0.734
270	132	2.943	0.001072	0.628
280	138	3.459	0.001077	0.540
290	143	4.047	0.001083	0.466
300	149	4.712	0.001089	0.404
310	154	5.46	0.001096	0.351
320	160	6.30	0.001102	0.307
330	166	7.25	0.001109	0.269
340	171	8.30	0.001116	0.236
350	177	9.47	0.001123	0.209
360	182	10.76	0.001131	0.185
370	188	12.19	0.001138	0.164
380	193	13.76	0.001146	0.146
390	199	15.49	0.001155	0.1301
400	204	17.37	0.001164	0.1163
410	210	19.46	0.001172	0.1043
420	216	21.71	0.001182	0.0936
430	221	24.17	0.001192	0.0843
440	227	26.83	0.001202	0.0760
450	232	29.7	0.00121	0.0686
460	238	32.8	0.00122	0.0621
470	243	36.2	0.00124	0.0562
480	249	39.8	0.00125	0.0510
490	254	43.7	0.00126	0.0463
500	260	47.87	0.00127	0.04213
520	271	57.12	0.00130	0.03492
540	282	67.67	0.00134	0.02902
560	293	79.67	0.00138	0.02415
580	304	93.22	0.00142	0.02008
600	316	108.48	0.00147	0.01666
620	327	125.6	0.00154	0.01374
640	338	144.8	0.00162	0.01122
660	349	166.3	0.00173	0.00900
680	360	190.4	0.00190	0.00696
700	371	217.5	0.00230	0.00473
705.4	374.1	225.4	0.00314	0.00314

TABLA V

## EFICIENCIA DE METODOS PARA DEAEREAR AGUA (52)

Métodos de degasado	Oxígeno residual (ppm)
Ebullición durante 6 minutos y enfriamiento	0,23
Saturación con nitrógeno: 2 minutos y evacuación: 2 minutos (4 ciclos)	0,20
Saturación con dióxido de carbono: 2 minutos y evacuación: 2 minutos (4 ciclos)	0,17
Evacuación: 15 minutos, seguido por purgado con nitrógeno: 2 horas	0,14
Congelamiento y licuación (3 ciclos)	0,13-0,07
Congelamiento, licuación y burbujeo con nitrógeno (3 ciclos)	0,013
Burbujeo con nitrógeno y ebullición (4 ciclos)	0,50-0,02

TABLA VI

PARAMETROS CINETICOS DE LA OXIDACION DE CIRCONIO VAN ARKEL EN AGUA (5)

Temp. (°C)	Medio	p (at)	$k_1$ (mg/dm <sup>2</sup> at=1)	n
260	H <sub>2</sub> O	136	1,5	0,264
287	H <sub>2</sub> O	71,5	2,4	0,270
316	H <sub>2</sub> O	136	2,6	0,315
316	H <sub>2</sub> O	105,5	3,5	0,301
360	H <sub>2</sub> O	184	5,9	0,330

TABLA VII

PARAMETROS CINETICOS DE LA OXIDACION DE ZIRCALOY -2 EN AGUA (5,6)

Temp (°C)	Medio	p (at)	$k_1$ ( $\frac{mg}{dm^2}$ a t= 1)	n	$\Delta m_b$ (mg)	$t_b$ (dias)	$k_2$ ( $\frac{mg}{dm^2}$ )
288	H <sub>2</sub> O	52	4,4	0,30	---	---	---
316	H <sub>2</sub> O	105,5	5,50	0,26	34	1.150	0,065
360	H <sub>2</sub> O	184	5,75	0,38	34	112	0,37
400	vapor de H <sub>2</sub> O	102	12,59	0,32	41	41	1,27

TABLA VIII

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO PREVIO SOBRE LA ABSORCION  
DE HIDROGENO (26)

Pretratamiento	Ensayo	Porcentaje de hidrógeno absorbido
2 días en vapor a 400°C	2 meses en agua a 340°C	12,1%
1 día en agua a 300°C + 2 días en vapor a 400°C }	2 meses en agua a 340°C	5,8%
Sin pretratamiento	2 meses en agua a 340°C	4,5%

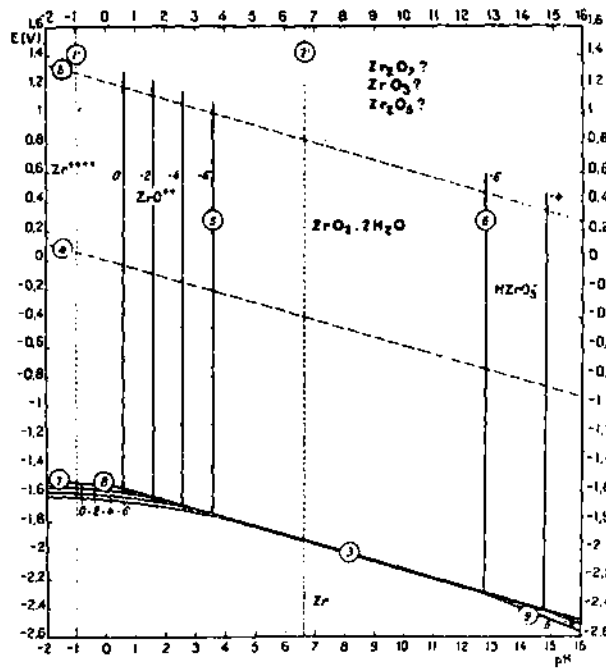


Fig. 1 - Diagrama de equilibrio potencial - pH para el sistema circonio-agua, a 25°C (considerando  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ ). (2).

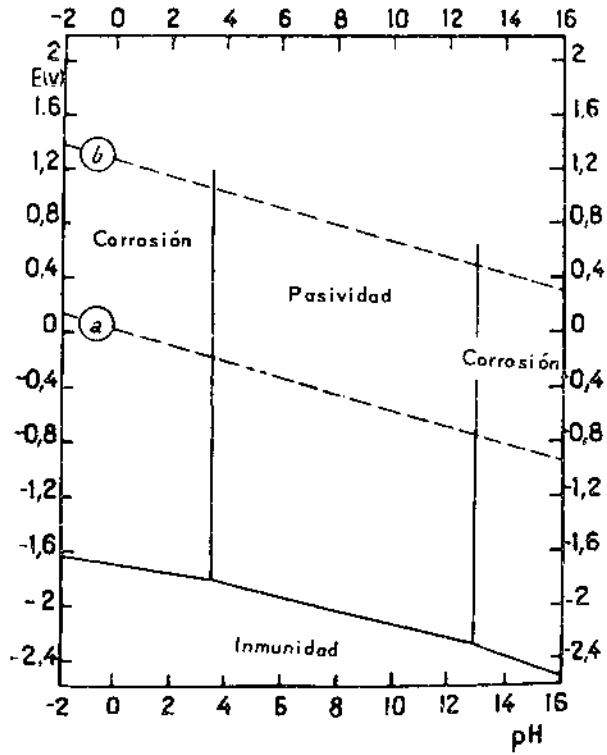


Fig. 2 - Condiciones teóricas de inmunidad, corrosión y pasividad del circonio, a 25°C (suponiendo la pasivación debida al  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ ) (2).

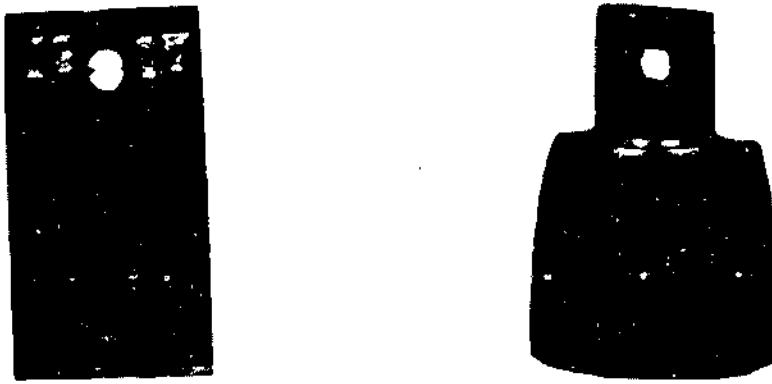


Fig. 3 - Probetas de Zry -4 expuestas en agua a 300°C durante 3 días que presentan la capa de óxido negro protector (39).

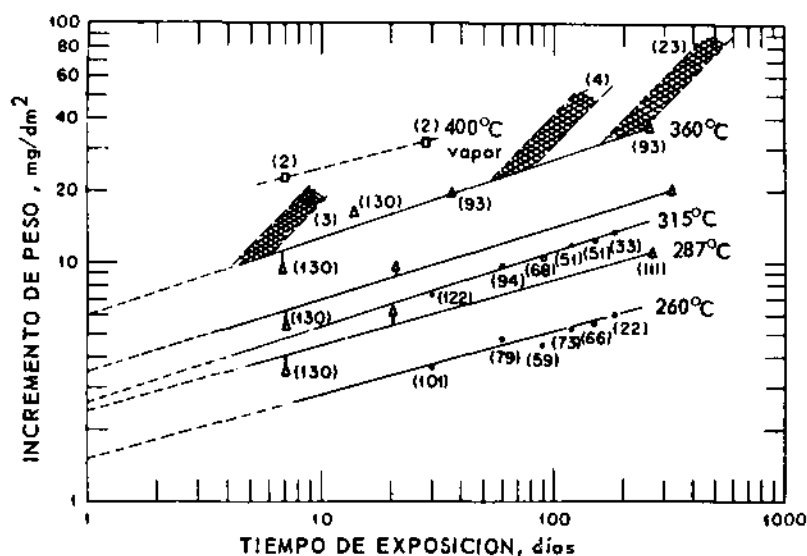


Fig. 4 - Curvas incremento de peso - tiempo para la corrosión del circonio Van Arkel en agua a alta temperatura.  $\Delta$  corresponde a especímenes de material preseleccionado previamente mediante ensayos de corrosión a 315°C durante 15 días (ensayo estático en autoclave); o idem anterior; posteriormente fundido en arco y laminado y nuevamente seleccionado en iguales condiciones (ensayo semiestático en autoclave). Los números entre paréntesis representan el número de especímenes promediados (5).

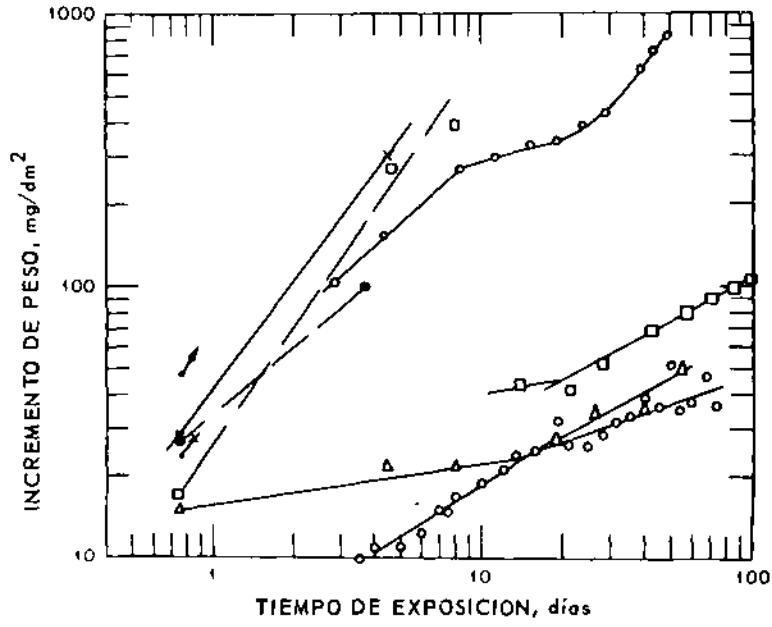


Fig. 5 - Corrosión en vapor a 400°C y 100 at de varias partidas de circonio Kroll fundido en arco (5).

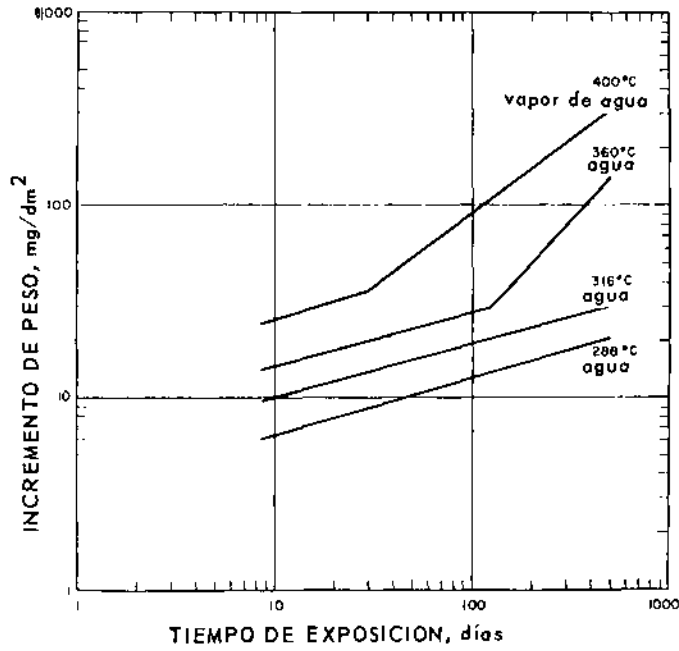


Fig. 6 - Corrosión de Zircaloy -2 (59).

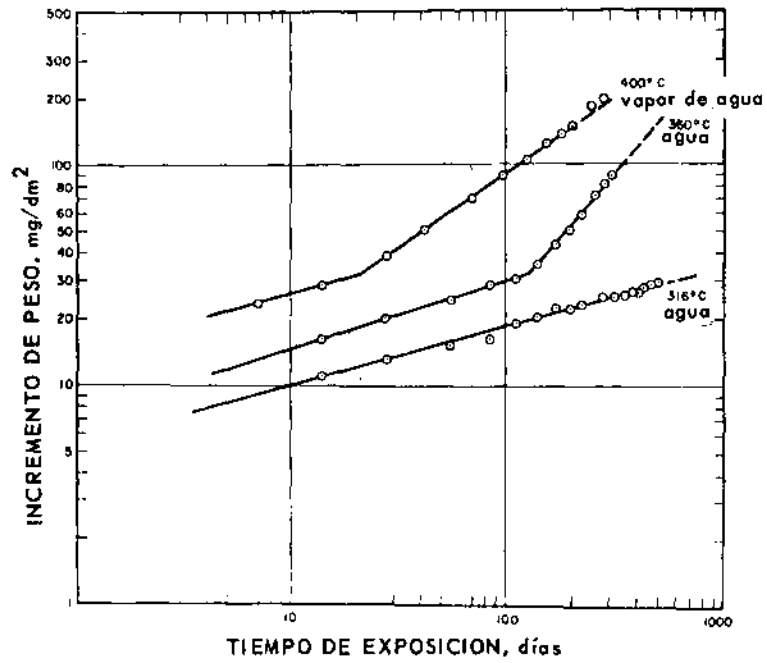


Fig. 7 - Corrosión de Zircaloy -4 (59).

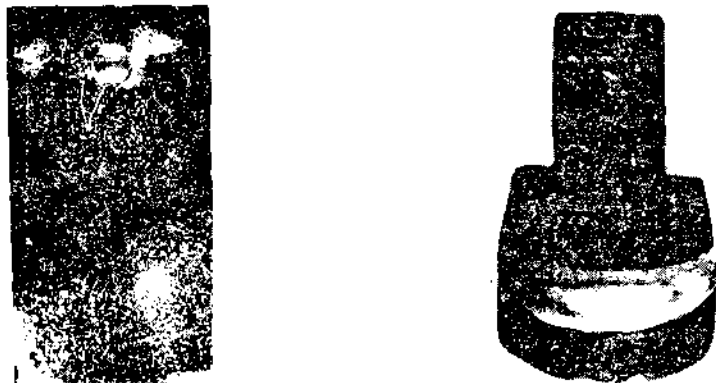


Fig. 8 - Probetas de Zry -4 expuestas en agua a 300°C durante 3 días que presentan por efecto de contaminantes, una aceleración de la corrosión revelada por la aparición de manchas de óxido blanco (39).

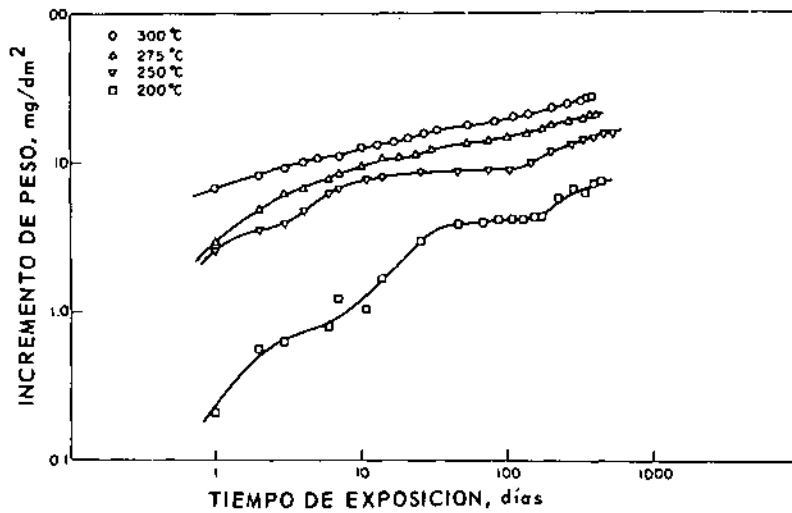


Fig. 9 - Corrosión de Zircaloy -2 en agua entre 200 y 300°C (62).

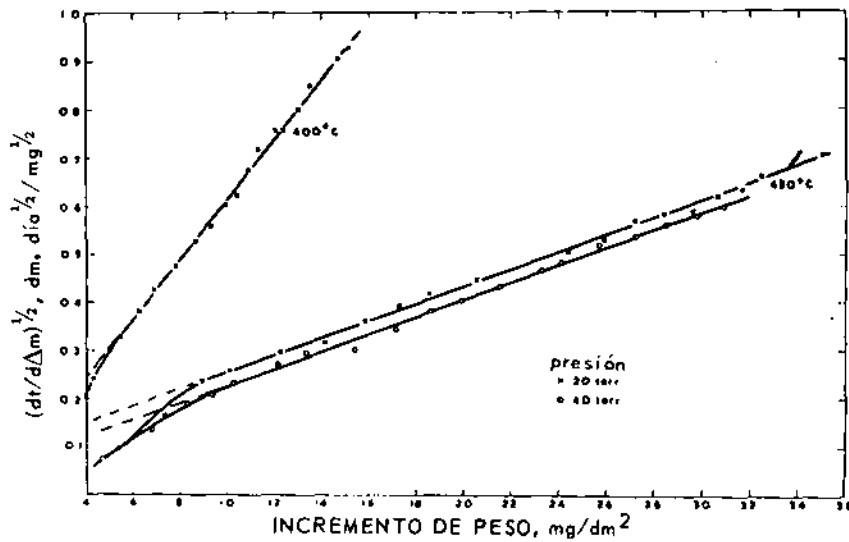


Fig. 10 - Influencia de la presión sobre la corrosión del Zircaloy -2 en vapor de agua (32).

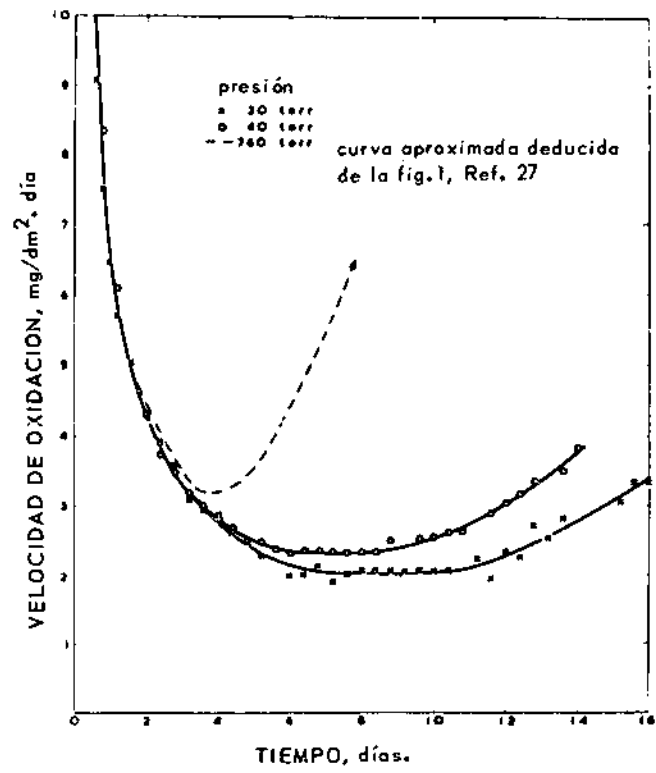


Fig. 11 - Efecto de la presión sobre la propagación de la transición cúbico/lineal (32).

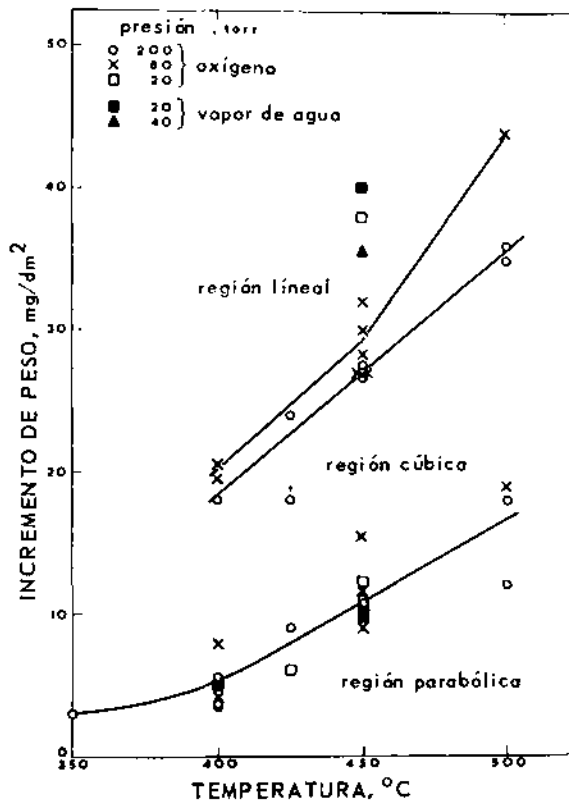
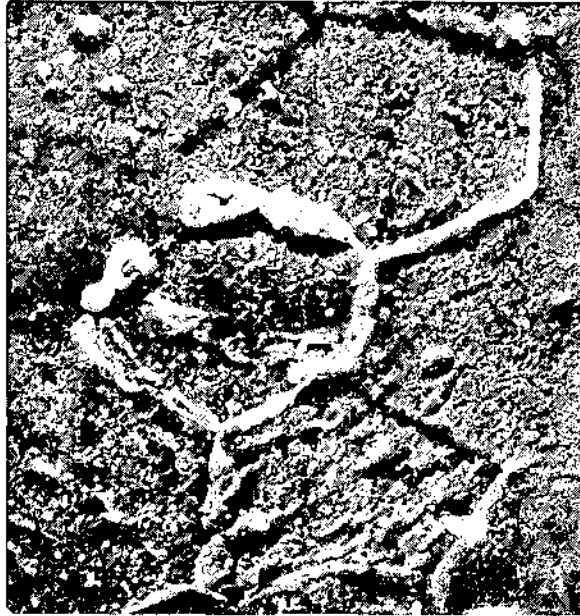
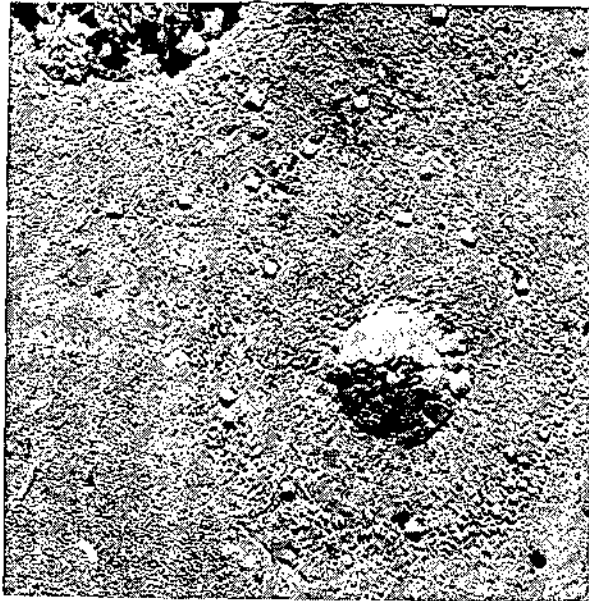


Fig. 12 - Incremento de peso para las transiciones cinéticas parabólica/cúbica y cúbica/lineal del Zircaloy -2 (32).



x2000

Fig. 13 - Corrosión localizada en Circonio sin alear expuesto en agua a 300°C (75).



x10.000

Fig. 14 - Réplicas con microscopio electrónico de especímenes oxidados en agua a 200°C; donde se evidencia la deposición de cristales de magnetita y un centro de corrosión acelerada (62).

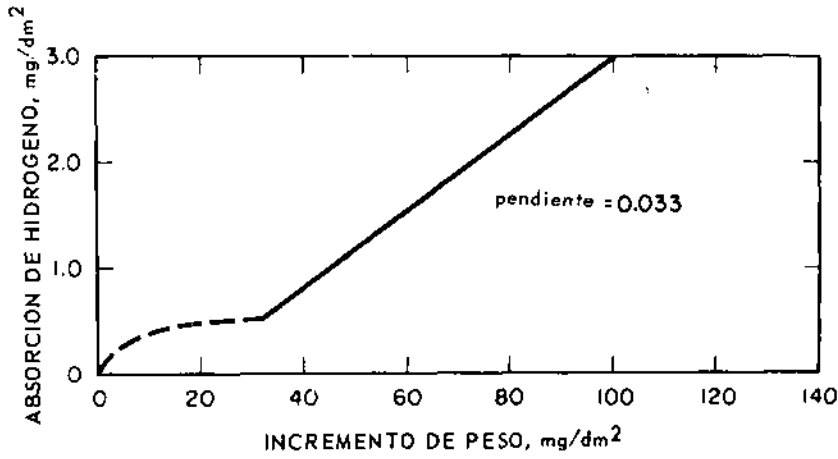


Fig. 15 - Absorción de hidrógeno - incremento de peso para el Zircaloy -2 sin Níquel en agua a 360°C (59).

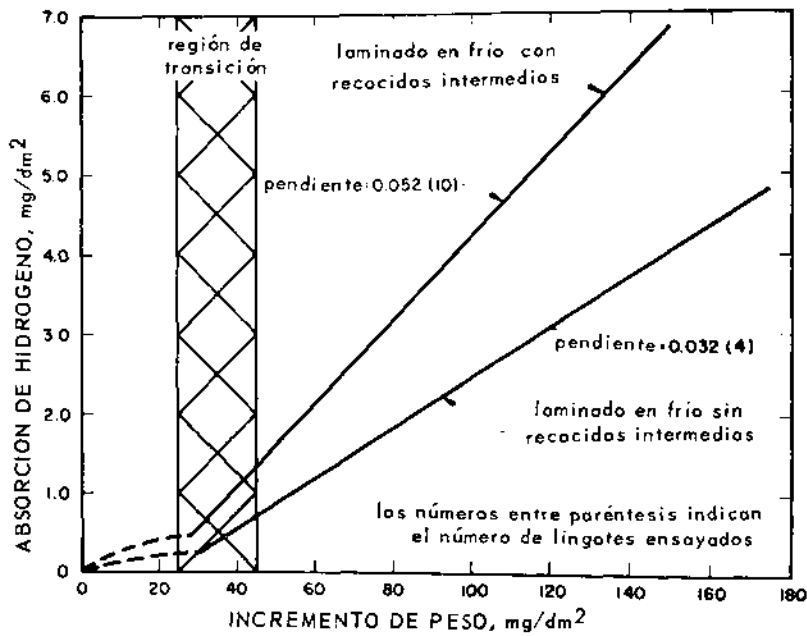


Fig. 16 - Absorción de hidrógeno - incremento de peso para el Zircaloy -2 sin Níquel laminado en frío en vapor de agua a 400°C (59).

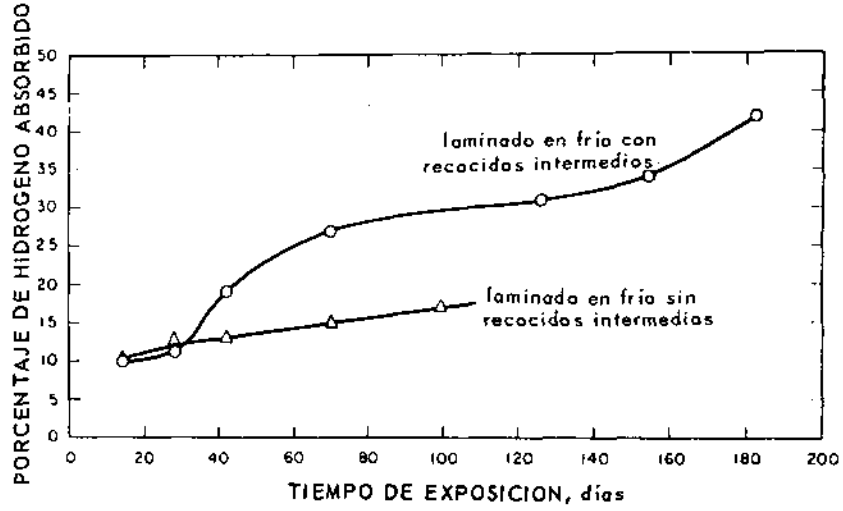


Fig. 17 - Porcentaje absorbido de hidrógeno en función del tiempo de exposición para el Zircaloy -2 sin Ni que laminado en frío en vapor de agua a 400°C (59).

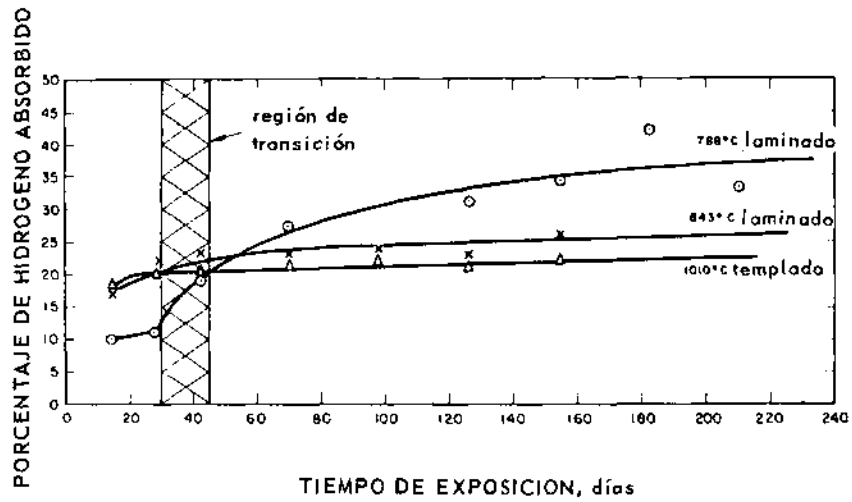


Fig. 18 - Porcentaje absorbido de hidrógeno en función del tiempo de exposición para el Zry-2 sin Ni que sometido a diferentes tratamientos en vapor de agua a 400°C.

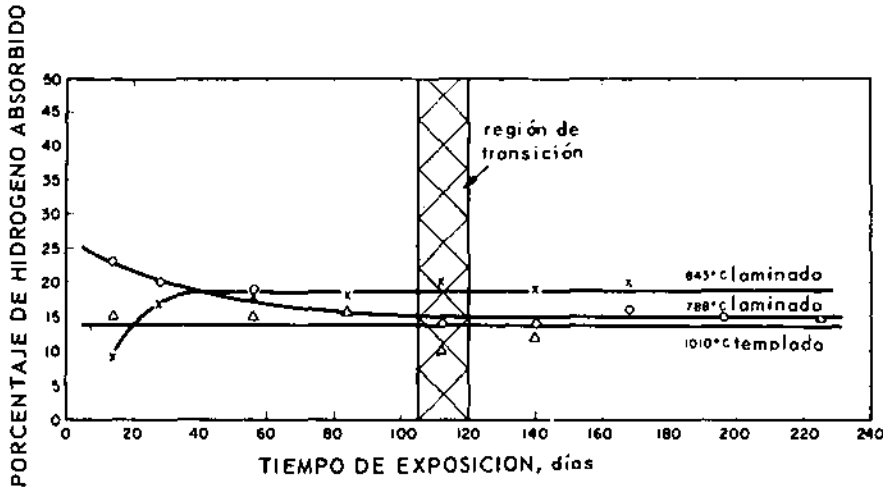


Fig. 19 - Porcentaje absorbido de hidrógeno en función del tiempo de exposición para el Zry -2 sin Nfquel sometidos a diferentes tratamientos en agua a 360°C (59).

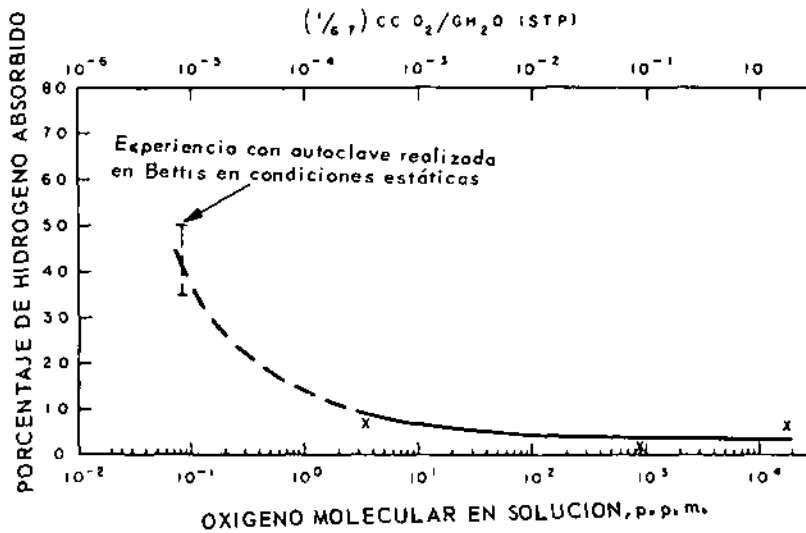


Fig. 20 - Absorción porcentual de hidrógeno en el Zircaloy -2 en función del oxígeno disuelto en la solución (55).

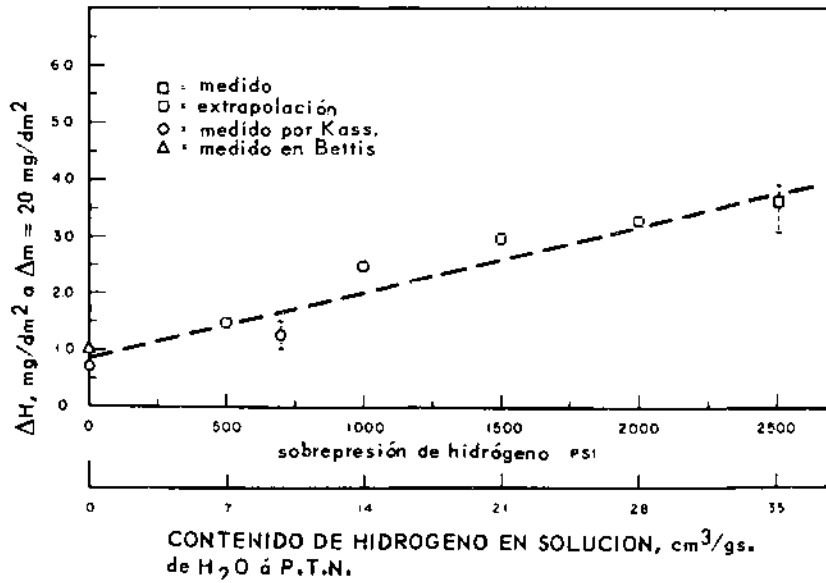


Fig. 21 - Absorción de hidrógeno para un incremento de peso dado, debido al oxígeno, en función de la sobrepresión de hidrógeno (55).

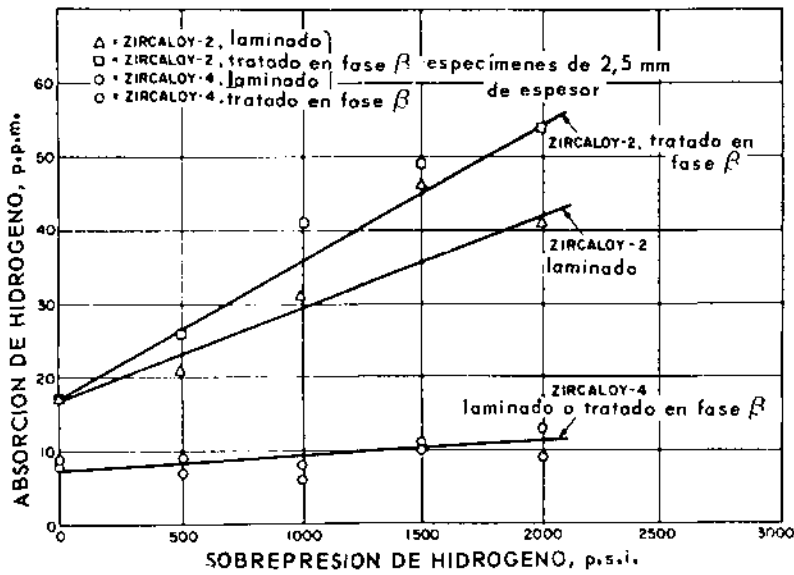


Fig. 22 - Absorción de hidrógeno en Zircaloy -2 en función de la sobrepresión de hidrógeno, después de 14 días de exposición en agua a 360°C (55).

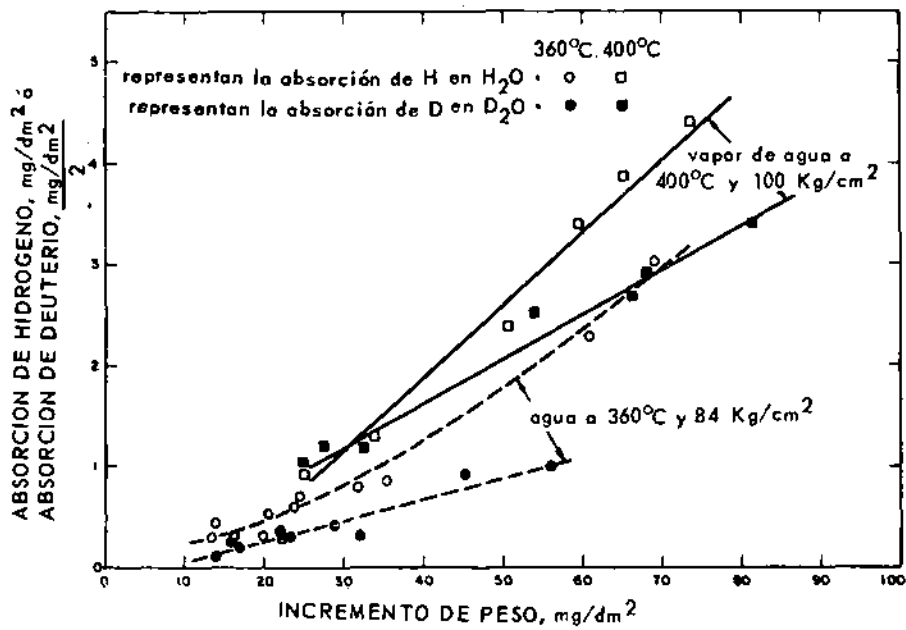


Fig. 23 - Absorción de hidrógeno y de deuterio en función del incremento de peso debido al oxígeno en el Zircaloy -2 (55).

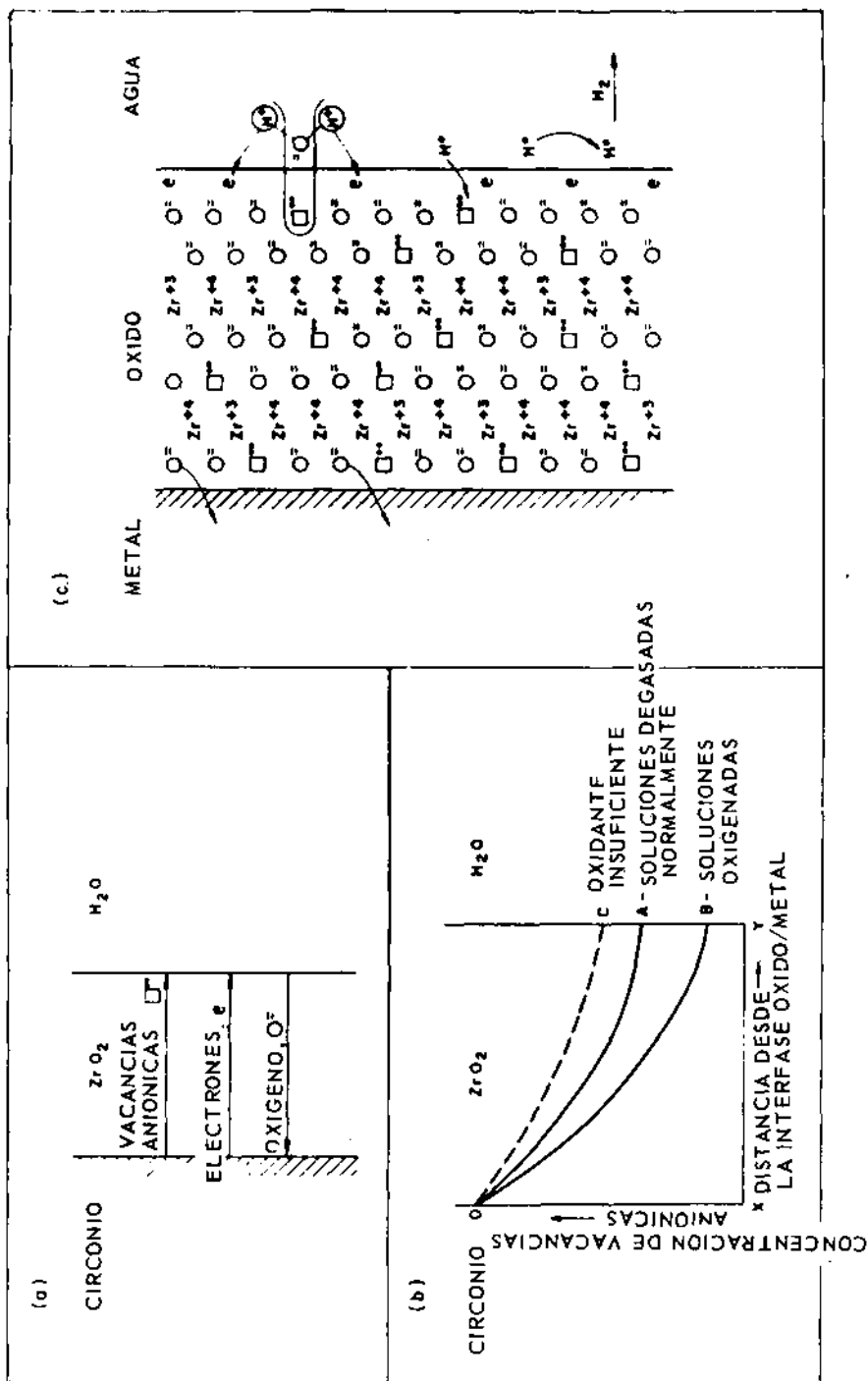


Fig. 24 - Representación esquemática de la corrosión y la absorción de hidrógeno en el Zircaloy (55).

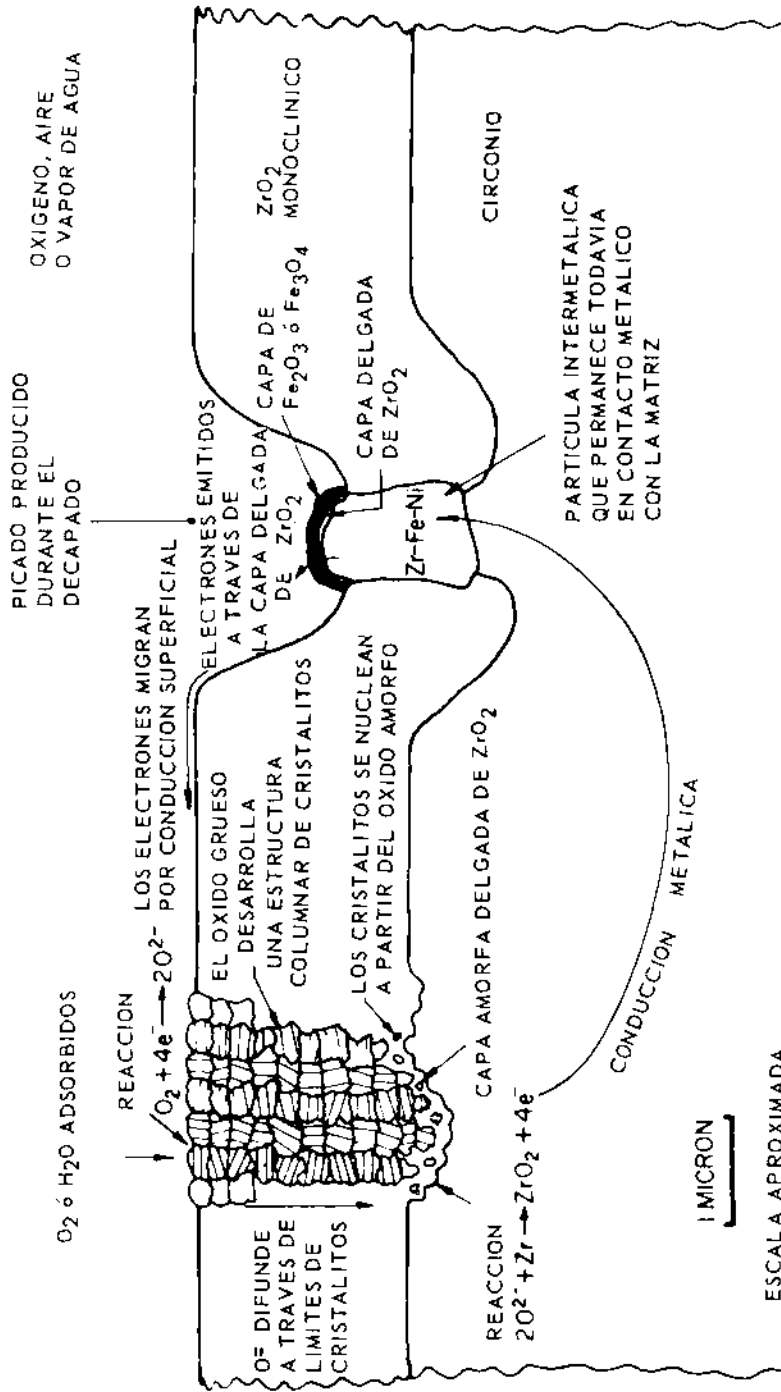


Fig. 25 - Representación de los procesos que se producen durante la corrosión del Zircaloy (75).

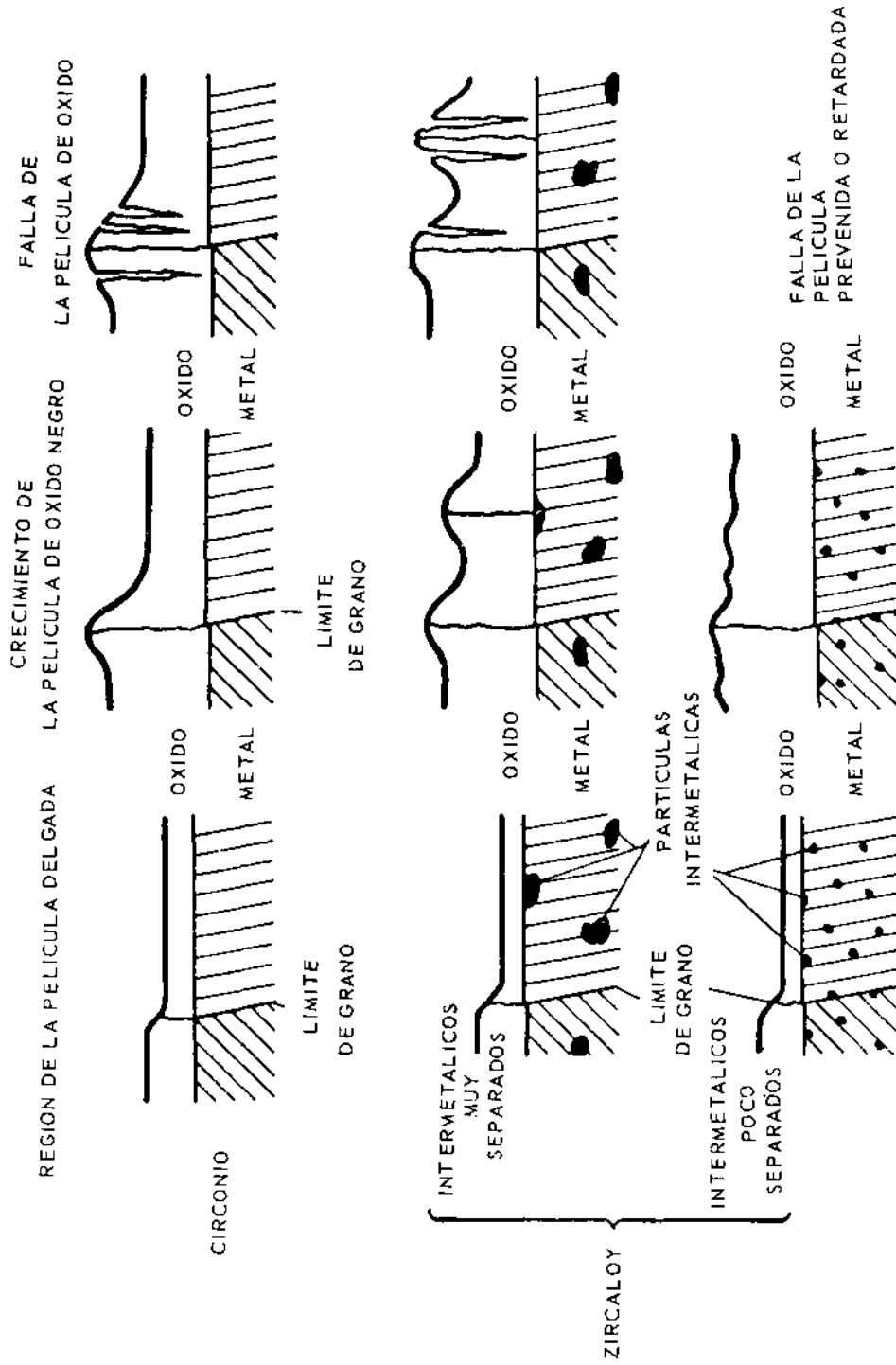


Fig. 26 - Representación del crecimiento y el colapso de la película de óxido durante la corrosión de las aleaciones de circonio (6).