

## APLICACIONES DE MICROSCOPIA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAYOS X EN EL ÁMBITO DE CENTRALES NUCLEARES

Ana María Olmedo<sup>a\*</sup>, Marcela Miyagusuku<sup>a</sup>, Mariana Rosenbusch<sup>a,b</sup>, Roberto Bordoni<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Argentina.

<sup>b</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

\*Autor de correspondencia, E-mail: [olmedo@cnea.gov.ar](mailto:olmedo@cnea.gov.ar)

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Diciembre 2009.

Publicado: Enero 2010.

### RESUMEN

En los materiales estructurales, tanto de las centrales convencionales como de las nucleares, un aspecto de particular importancia está relacionado a su corrosión p.ej.: el crecimiento de óxidos y de depósitos sobre éstos por su interacción con el refrigerante. La microscopía electrónica de barrido y el análisis elemental por EDS son herramientas muy útiles para la caracterización, análisis de composición y medición de espesores de depósitos en componentes de Centrales Nucleares. El trabajo presenta la aplicación de estas técnicas en estudios de óxidos y/o depósitos crecidos en dos componentes de la Central Nuclear de Embalse, que operaron durante un tiempo prolongado en contacto con el refrigerante del circuito primario y/o secundario. Se caracterizaron los depósitos del lado primario y secundario de 2 tramos de tubos (de Aleación 800 NG\*) de Generadores de Vapor extraídos de la Central en 1992 luego de 2750 días de plena potencia (DPP) y en 2005 luego de 7287 DPP, sin que en los mismos se hubieran detectado pérdidas. Se determinó la morfología, los perfiles de concentración elemental a través del espesor de estos depósitos y se midió su espesor. En la segunda parte, se caracterizó la microestructura del Zr-2.5Nb de Tubo de Presión (TP) y se determinó la influencia de los tratamientos térmicos en la velocidad de corrosión acuosa a alta presión y temperatura en autoclaves estáticas. Además, se midieron los espesores y se caracterizaron los óxidos de dos TP extraídos de la Central en 1995, después de 9,9 APP (Años de Plena Potencia).

**Palabras claves:** corrosión, alta T, Aleación 800NG, Zr-2.5Nb

### SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND ENERGY DISPERSIVE SPECTROSCOPY ANALYSIS IN NUCLEAR POWER PLANTS RELATED APPLICATIONS

#### ABSTRACT

The structural materials, either in conventional or nuclear power plants, present a particular subject of interest related with their corrosion, i.e. the growth of oxides and deposits grown on them due to their interaction with the coolant. Scanning Electron Microscopy (SEM) in conjunction with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) result as useful tools in order to study the composition, thickness and morphology of these oxides and deposits. This work describes the application of these techniques to study and measure the oxides and scales grown on parts of two main components of Embalse Nuclear Power Plant primary circuit that were in operation during a long exposure time. The morphology, profile composition and thicknesses of the oxides and deposits in the primary and secondary sides of a section from two SG tubing (of Alloy 800NG) removed from this plant, one in 2005 and the other in 1992, after 7287 and 2750 DFP (Days of Full Power) respectively, without leaking were obtained. In the second part of the work, the microstructure of Zr-2.5Nb of a pressure tube from the Plant was characterized and the influence of thermal treatments in the corrosion rate of this material was also studied at high temperature, high pressure in laboratory static autoclaves. The oxide characterization and oxide thicknesses of two pressure tubes removed from the Plant after 9,9 EFPY (Electrical Full Power Years) of operation were also obtained.

**Keywords:** corrosion, high T, Alloy 800 NG, Zr-2.5Nb

\* Aleación 800NG.: Aleación de grado nuclear empleada en tubos de Generadores de Vapor (ver composición en el texto)

#### INTRODUCCIÓN

El contacto de los distintos materiales estructurales con el medio refrigerante, tanto en centrales convencionales como nucleares, genera óxidos y/u oxohidróxidos debido

al proceso de corrosión natural de los materiales por su interacción con el medio refrigerante, así como depósitos debido a los productos de corrosión generados en otras partes del circuito, que son transportados y luego

depositados en diferentes partes del mismo dependiendo de las condiciones hidrodinámicas. locales del sistema.

La caracterización, morfología, espesor, porosidad, etc, de estos óxidos y/o depósitos es importante en diferentes aspectos o problemas del mantenimiento de estas plantas, p.ej. en la limpieza mecánica o química de componentes, en la menor transferencia de calor por la presencia de estos depósitos, etc.. La microscopía electrónica de barrido (MEB) con el análisis dispersivo de energía por rayos X (EDS) ha demostrado ser una herramienta muy eficaz en el estudio de la caracterización y composición química de estos óxidos y/o depósitos.

En este trabajo se mostrará algunos ejemplos de la aplicación de estas técnicas en: **(a)** estudio de la morfología, composición elemental y medición de espesores de los óxidos y depósitos de dos tramos de tubos de GV extraídos de la Central Nuclear de Embalse (CNE) en 2005 y 1992 que estuvieron en operación 7287 y 2750 días de plena potencia (dpp) respectivamente, sin detectarse pérdidas de los mismos; **(b)** la influencia de los tratamientos térmicos (TT) en la cinética de corrosión del Zr-2.5Nb de TP y la medición de espesores del óxido de la superficie interna de dos Tubos de Presión (TP) extraídos de la CNE luego de 9,9 años de plena potencia de operación.

Este, no pretende ser un trabajo exhaustivo, si no sólo ilustrativo de algunos aspectos que se pueden encarar en este campo, que desde el punto de vista tecnológico es un ejemplo típico de la aplicación de estas técnicas en la ciencia de los materiales.

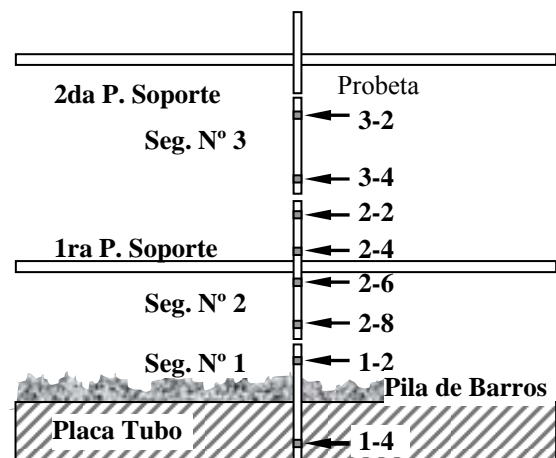
## MATERIALES Y MÉTODOS

La CNE es una central CANDU 600 de 640 Mwe que está en operación desde 1984. Dos componentes importantes de la misma son: los Generadores de Vapor (GV) y los tubos de presión (TP). Los tubos de los GV, en cuya parte interna circula el refrigerante primario, son de Aleación 800 (de grado nuclear) y los TP, los que también están en contacto con el primario, son de

Zr-2.5Nb. La Aleación 800, es una aleación inoxidable austenítica con una composición (en % en peso): 20-23 %Cr, 32-35 %Ni, balance Fe. Para el grado nuclear se establece  $C_{\max}$  0,03 y  $(Ti/C)_{\min}$  12, para tener un mejor comportamiento a la corrosión bajo tensión. El Zr-2.5 Nb es una aleación bifásica, cuya microestructura consiste de granos alargados de  $\alpha$ -Zr (~1%Nb) rodeados de una fina malla de fase  $\beta$ -Zr (~20%Nb) metastable.

## Tubos de Generador de Vapor

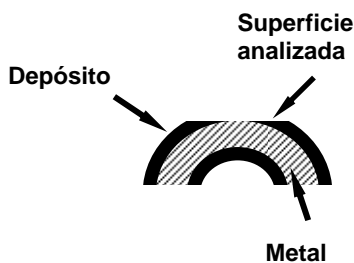
Se cortaron probetas de ~10 mm de altura en diferentes zonas de los tubos de GV, Figura 1, las que se cortaron axialmente por la mitad. Una mitad, se incluyó en resina acrílica para medir el espesor del depósito del lado primario y del secundario. Estas probetas se pulieron con papel de carburo de Si hasta granulometría 1000 y la terminación final se realizó hasta pasta de diamante de 1  $\mu$ m.



**Fig. 1.** Esquema de los tramos de tubo y ubicación de las probetas seleccionadas

La composición y morfología de los depósitos se estudió mediante MEB y EDS, tanto la de las superficies de las probetas como en los cortes metalográficos realizados para la medición de los espesores. Para todos los estudios se utilizó un equipo Philips SEM 515 con un espectrómetro EDAX. Algunas probetas, se pulieron

también en la parte externa y no se las incluyó en resina acrílica, como se muestra en la Figura 2.



**Fig. 2.** Esquema de las probetas pulidas en su superficie externa sin inclusión en resina.

Este método ofrece la alternativa de realizar el análisis por EDS a través del óxido [1], sin realizar la inclusión en resina y así evitar la consecuente deposición de un film conductor sobre la misma.

#### Efecto de los TT en la velocidad de corrosión

Las probetas de Zr-2.5Nb se cortaron de dos aros de un mismo TP, que se denominaron “A” y “B”. Se eliminó el óxido producido durante el proceso de fabricación del TP. Con dos lotes de probetas, se realizaron tratamientos térmicos (TT) de envejecimiento a 500°C (en tubo de cuarzo con Argón) durante 2,6 y 10 hs y se enfriaron en aire. Con otros dos lotes se efectuaron TT a 400°C durante 48 y 976 horas, en vapor de agua dentro de una autoclave. En este último TT el óxido crecido sobre la superficie de las probetas se eliminó con un desbastado mecánico. Los aros utilizados pertenecen a un TP terminado, que ya tiene un relevado de tensiones en autoclave de 24 hs a 400°C en vapor, por lo tanto los TT totales a 400°C son de 72 y 1000 hs y a los de 500°C se debe sumar las 24 horas a 400°C. Las probetas se pulieron con papel esmeril de carburo de Si hasta granulometría 1200 y luego se decaparon de acuerdo a la norma ASTM-G2.

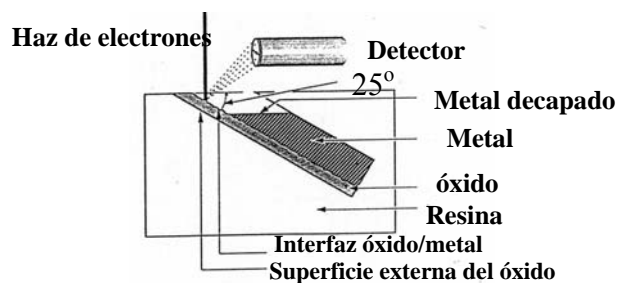
Las probetas con y sin TT, se oxidaron a 400°C en autoclaves en vapor de agua de acuerdo al procedimiento indicado en la norma ASTM-G2. Las cinéticas se

obtuvieron determinando el incremento de peso por unidad de área de las probetas en función del tiempo.

La morfología de la interfaz óxido-metal se observó utilizando siguiente el método [2], se cortó una probeta oxidada de tal manera de obtener la superficie oxidada que se desea observar y se la incluyó en resina acrílica formando un ángulo de alrededor 25°, Figura 3. Después, se pulió con papel esmeril de granulometría hasta 1200 y luego se la atacó durante 30 segundos aproximadamente, con la misma solución que se utilizó para los decapados de las probetas, una mezcla de 10% HF + 15% HNO<sub>3</sub> + 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua. Lo cual permite remover unos 50 µm de metal, suficientes para mostrar la interfaz óxido/metal. luego se recubre con una delgada capa de oro.

#### Medición de espesores del óxido de los TP de la CNE.

Para la medición del espesor de óxido de los TP extraídos de la C.N.E, se maquinaron probetas a partir de segmentos de los TP en la facilidad de Celdas Calientes del Centro Atómico Ezeiza de la CNEA. Las probetas se obtuvieron de diferentes posiciones axiales desde la entrada del refrigerante al tubo y en diferentes posiciones horarias para cada posición axial y se prepararon cortes metalográficos. Previamente, se determinó la integridad del óxido mediante la observación de la morfología de las superficies de las probetas utilizando MEB [3]. La preparación de las muestras se realizó en un laboratorio anexo a las Celdas Calientes y todas las operaciones se realizaron bajo control radiológico.



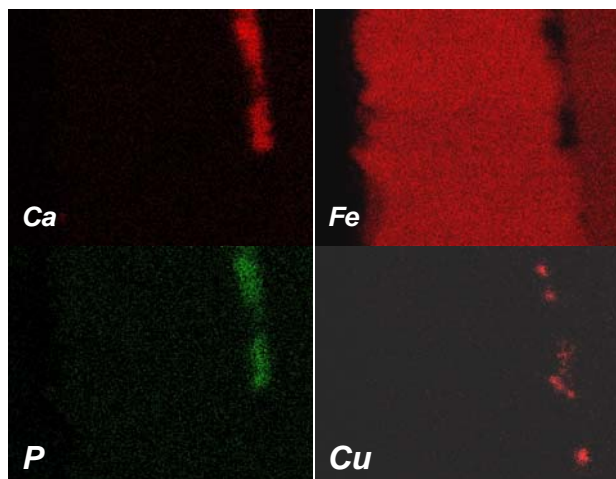
**Fig. 3.** Esquema del procedimiento para la observación de la interfaz óxido/metal.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Tubo de GV extraído en 2005**

**Lado secundario**

Las Figuras 4 y 5, muestran un ejemplo, de las mediciones realizadas en un corte transversal de una de las probetas cortadas en una región del segmento del tubo de GV extraído en 2005. Estas Figuras presentan algunos de los mapeados de los elementos detectados y los perfiles de concentración realizados a lo largo de la línea mostrada en la micrografía. Los mapeados son un excelente complemento de los perfiles, puesto que muestran la distribución de los elementos en toda la zona. En todas las probetas estudiadas se identificó al Fe como el componente principal del depósito [1]. La micrografía de la Figura 5, también muestra zonas oscuras, cercanas a la interfaz depósito/metal en las que se detectó Ca y P, los cuales generalmente están asociados. Esta característica se encontró en numerosas probetas estudiadas. En muchos casos, el Cu se presentó en islas cercanas a esta zona, pero en otras probetas también se lo detectó localizado en otras regiones del depósito.

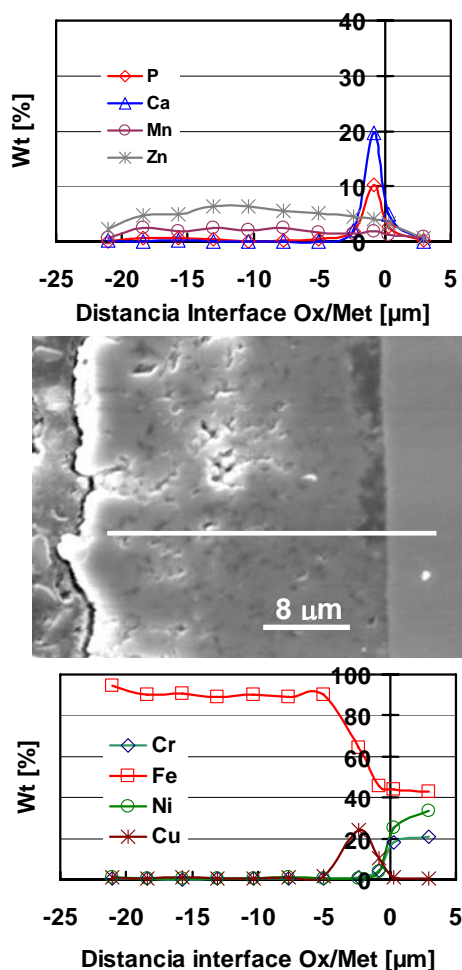


**Fig. 4.** Mapeados de Ca, P, Fe y Cu correspondientes a la micrografía de la Figura 5.

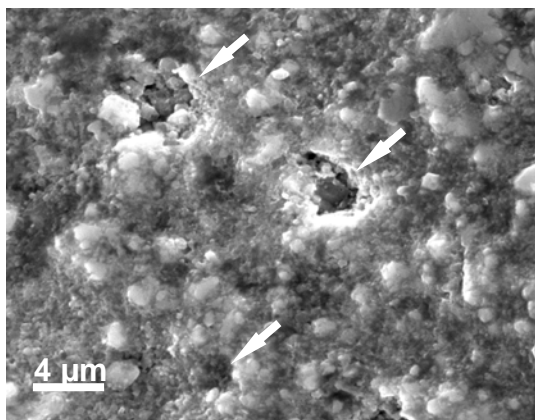
La Figura 6 muestra un ejemplo de la morfología del depósito encontrado en la superficie de diferentes probetas. La superficie presenta un aspecto granular y se detectaron poros de diferentes tamaños en estos depósitos

(flechas). En las micrografías de alto aumento, también se observaron claramente la presencia de cristales de diferentes tamaños.

La investigación realizada con los cortes metalográficos, también detectó que la porosidad del depósito disminuía a través del mismo, siendo la zona de la interfaz refrigerante/depósito, la de mayor porosidad. Los poros encontrados en las micrografías son similares a los informados en trabajos relacionados con depósitos encontrados en el lado secundario de tubos de GV de centrales nucleares [4].



**Fig. 5.** Perfiles de concentración de los diferentes elementos detectados a lo largo de la línea mostrada en la micrografía del corte metalográfico de la figura.

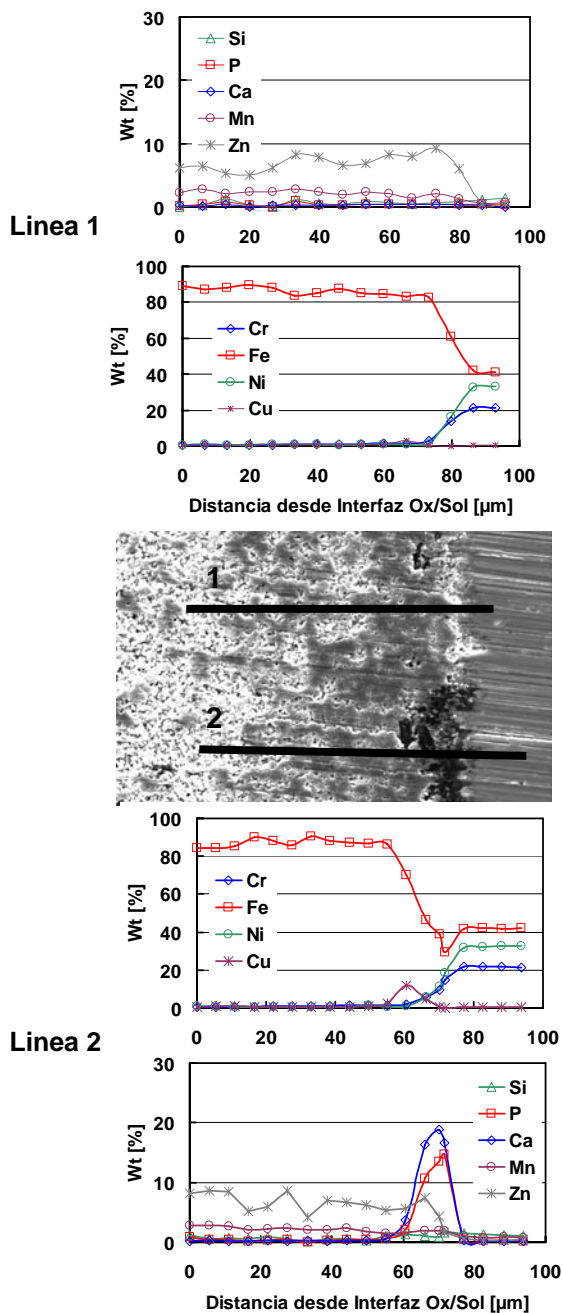


**Fig. 6.** Morfología del depósito de una zona del lado secundario. Las flechas señalan los poros en el mismo.

La Figura 7 presenta los perfiles de concentración obtenidos a lo largo de las líneas 1 y 2 y la micrografía de una probeta sin incluir en resina. En la micrografía se distingue claramente la porosidad del depósito.

Debido a las condiciones reductoras del medio, en el cual operan los tubos de GV, se detecta que el componente principal es la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), coincidente con la mayor concentración de Fe detectada por EDS. La presencia de la magnetita y de otros óxidos y sales se verificó mediante difracción de rayos X [1]

La presencia de otros elementos en el seno del depósito se debe a diversos mecanismos y factores como p.ej: las impurezas provenientes de las resinas o del agua de refrigeración pueden penetrar a través de los poros u otros caminos del depósito de magnetita y concentrarse en el fondo de los mismos a medida que el agua alcanza la zona cercana a la superficie del tubo donde puede ebullición y evaporarse dentro de los poros debido a la temperatura [5,6]. La presencia de Cu y Zn en estos depósitos se debe a la contribución de los productos de corrosión de componentes de circuito como son los condensadores (latón almirantazgo) así como impurezas provenientes del agua del lago debido a ínfugas del condensador. El espesor promedio del depósito, medido en las áreas libres del tubo, fue entre 23 y 54  $\mu m$  [1]



**Fig. 7.** Micrografía correspondiente a una probeta sin incluir y perfiles de concentración de los diferentes elementos detectados a lo largo de las líneas 1 y 2.

**Lado primario**

La Figura 8 muestra la morfología del depósito del lado primario del tubo de GV de una zona donde había un espesor de depósito importante de aproximadamente 5  $\mu m$  de espesor. En otras regiones del tubo, más próximas a la entrada del refrigerante al tubo, se encontraron zonas con menor densidad de productos de

corrosión sobre la superficie, como se muestra en la Figura 9. Las zonas con poco depósito permiten ver la capa de óxido que crece sobre el material base debido a la corrosión del mismo.

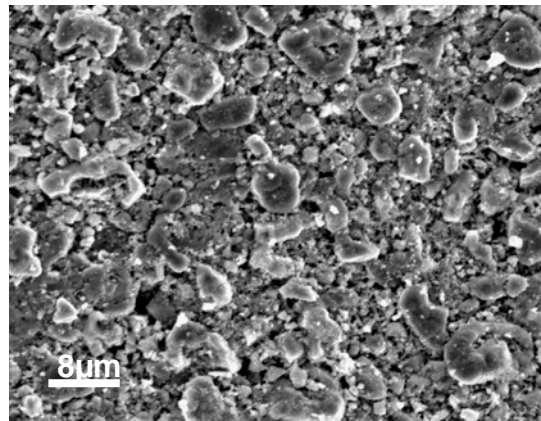
En el lado primario, en las regiones donde el depósito es importante, se observaron zonas con desprendimiento del mismo. No obstante, en esas zonas siempre se detectó la presencia de la película de óxido protectora de la Aleación que crece por corrosión debido a la interacción del material base con el medio refrigerante [1,7,8].

La presencia de esta película protectora, en la zona de descascarado, se pudo corroborar mediante un análisis de EDS de las zonas con y sin depósito. El análisis de la zona con depósito detectó una concentración (% en peso) de: 3,1 Cr; 90,3 Fe y 3,0 Ni, mientras que en la zona sin depósito se detectó una concentración (% en peso) de: 23,0 Cr; 46,1 Fe y 26,5 Ni. No se tiene en cuenta los elementos minoritarios como el Si, Mn, Ti etc. El análisis del material base dió una concentración (% en peso) de: 21,6 Cr y 33,3 Ni, lo cual indica que en la zona donde se descascaró el depósito, se detecta un pequeño enriquecimiento en Cr y una disminución en la concentración de Ni respecto del material base, esto es debido a la presencia de la película de corrosión protectora de la Aleación 800 que se forma naturalmente por interacción de la misma con el medio acuoso a esa temperatura [7,8].

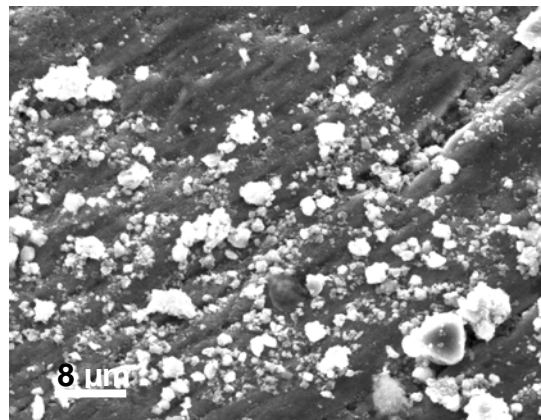
La Figura 10 presenta un corte metalográfico del óxido del lado primario. Esta micrografía muestra una característica destacable de este depósito, que es la irregularidad del mismo. En ella se puede observar la película de óxido de corrosión del material base y además los cristales que resultan de procesos de disolución/reprecipitación desde el material y deposición de productos de corrosión desde el refrigerante [7-11].

La Figura 11 muestra la micrografía de un corte metalográfico del depósito del lado primario y los perfiles de concentración elemental de Fe, Cr y Ni. Estos perfiles, indicaron que éste está compuesto

mayoritariamente por Fe, presumiblemente magnetita debido a las condiciones reductoras del medio. Esta concentración es grande hasta cerca de la interfaz óxido/metal. El Cr y Ni se detectaron en los 3-4  $\mu\text{m}$  cercanos a esta interfaz con valores crecientes hasta alcanzar las concentraciones de la composición de la aleación. La capa delgada más oscura que se observa en la interfaz óxido/metal, es la formada debido al proceso de corrosión del material base, el resto de la película corresponde fundamentalmente al proceso de deposición de productos de corrosión provenientes del refrigerante.



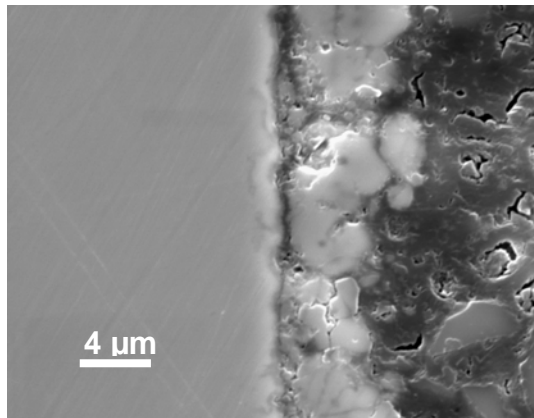
**Fig. 8.** Morfología del depósito de una probeta donde había un gran cubrimiento de depósito.



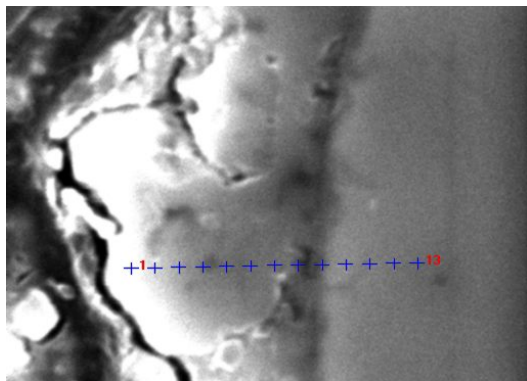
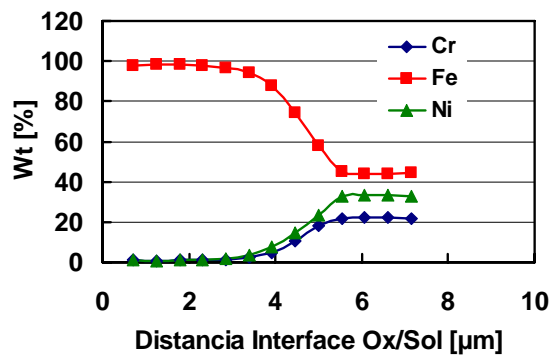
**Fig. 9.** Morfología del depósito de una probeta con menor densidad de depósito.

Todos estos estudios: morfología, análisis elemental y medición de espesores realizados con MEB y EDS, nos permiten conocer los elementos presentes en los depósitos y su concentración, medir los espesores de los

depósitos, tanto del lado secundario como primario a distintas distancias desde de la entrada del refrigerante al tubo.



**Fig. 10.** Corte metalográfico del depósito del lado primario.



**Fig. 11.** Micrografía de un corte metalográfico del lado primario y de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni a través del mismo.

Las características mencionadas anteriormente son de gran utilidad para la operación de las plantas ya que las

mismas se pueden relacionar con la química del sistema primario y secundario [1].

**Tubo de GV extraído en 1992**

Para el tubo extraído de la Central en 1992 se realizaron los mismos estudios y análisis que los mencionados para el tubo extraído en diciembre de 2005.

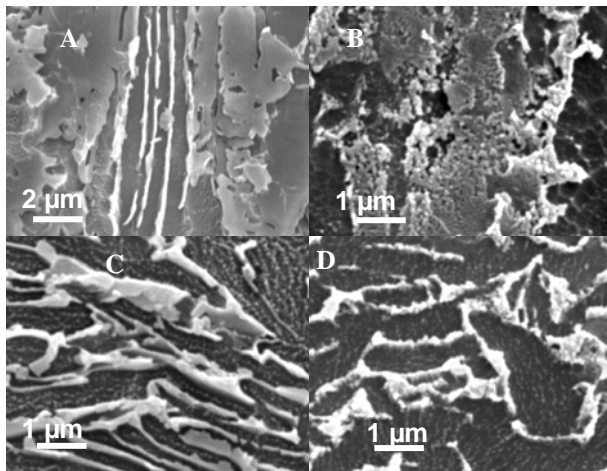
En los depósitos se detectaron los mismos elementos, siendo el Fe el componente mayoritario en los mismos, tanto del lado primario como secundario. Las micrografías de los cortes metalográficos presentaron un aspecto semejante. La comparación de los resultados encontrados para ambos tubos, mostraron que los espesores medidos para el tubo extraído en 1992 eran un poco menor, para las probetas obtenidas a una altura similar desde la entrada del refrigerante [12,13].

**Efecto de las microestructura en la velocidad de corrosión del Zr-2.5Nb de TP**

Como se indicó en la introducción, los TP de las centrales CANDU son de Zr-2.5Nb y su microestructura es el resultado del proceso de fabricación. El TP está compuesto de granos  $\alpha\text{Zr}$  ( $\approx 1\%$  Nb) entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  de largo, hasta 2  $\mu\text{m}$  de ancho y hasta de 0,5  $\mu\text{m}$  de espesor, rodeados por una red de fase  $\beta\text{Zr}$  metaestable que contiene entre 18 y 20% de Nb [14].

Estos tubos, en servicio, están sometidos a temperaturas entre 265 y 315°C y a la radiación. Estas condiciones modifican la microestructura de los TP descomponiendo la fase  $\beta\text{Zr}$  en  $\omega$  y  $\beta\text{Zr}_{\text{enr}}$  enriquecido e induciendo precipitados  $\beta\text{Nb}$  en la fase  $\alpha\text{Zr}$ . Estos cambios en la microestructura modifican la velocidad de corrosión de los mismos [3,14,15]. Los TT a temperaturas menores que 600°C inducen cambios en la microestructura de estos tubos similares a las indicados anteriormente, por lo tanto pueden utilizarse para comprender mejor el comportamiento a la corrosión de estos tubos en el reactor.

Los TT realizados a 400 y 500°C inducen modificaciones en la microestructura del material similares a las que pueden observarse en la Figura 12. En ella se compara la microestructura del material sin TT y luego del TT a 500°C durante 10 horas. Las micrografías muestran que las placas que forma la red de fase  $\beta\text{Zr}$ , que rodea a los granos de fase  $\alpha\text{Zr}$ , se ha descompuesto globulizándose luego del TT.

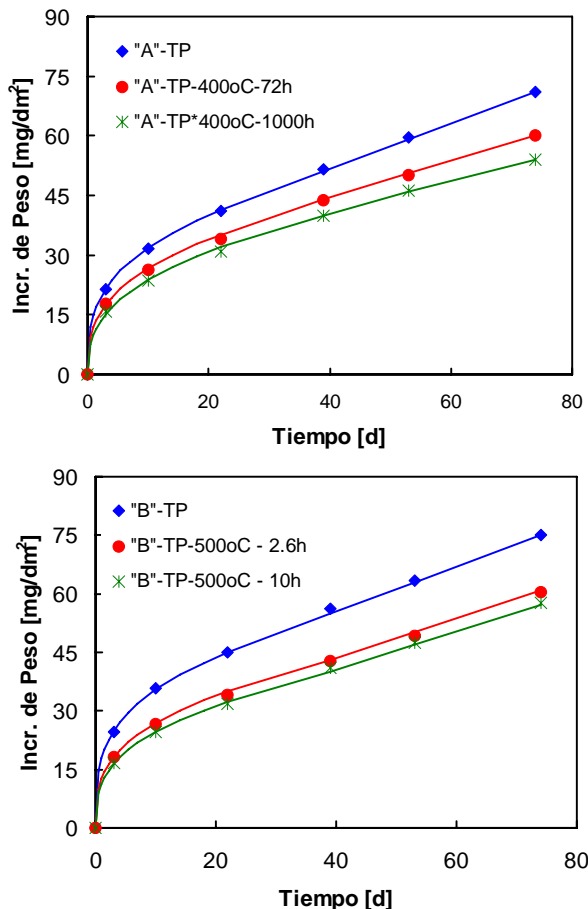


**Fig. 12.** Microestructura del material de TP con y sin TT. A) y B) Superficie perpendicular a la dirección radial, C) y D) Superficie perpendicular a la dirección axial. A) y C) Sin TT. B) y D) con TT 500°C-10 horas.

Griffiths y Winegar [16,17] analizaron la descomposición de la fase  $\beta\text{Zr}$  en el Zr-2.5Nb de TP sin relevado de tensiones, para diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento y obtuvieron los diagramas TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo) y observaron resultados similares. Estos autores reportan que el envejecimiento a 400°C descompone la fase  $\beta\text{Zr}$  en fase  $\omega$  y  $\beta\text{Zr}_{\text{enr}}$  enriquecida en Nb. En particular luego de 72 horas, la fase  $\beta\text{Zr}$  se ha enriquecido hasta alcanzar un contenido de Nb entre 60 y 69 % y la extensión del TT a 1000 hs induce un enriquecimiento mayor de la fase  $\beta\text{-Zr}$ , de aproximadamente 77-80% en Nb y todavía hay fase  $\omega$  presente. Mientras que los envejecimientos a 500°C, 2.6 horas y 10 horas, inducen contenidos de Nb

próximos a 76-77 % y mayores que 77-80 % respectivamente de la fase  $\beta\text{Zr}_{\text{enr}}$ , sin presencia de fase  $\omega$ . La Figura 13 compara las cinéticas de corrosión de las probetas "A" con y sin envejecimiento a 400°C y de las probetas "B" con y sin TT a 500°C. La razón de analizar las probetas de ambos aros por separado es la de evitar que las posibles variaciones en la velocidad de corrosión entre zonas diferentes del tubo de presión dificulten el análisis de los datos. Las cinéticas de estas probetas muestran como varía el comportamiento a la corrosión cuando se producen cambios en la microestructura del material. Los resultados indican que la velocidad de corrosión de las probetas con TT es menor que las que no tienen TT y que el decremento de la velocidad de corrosión es mucho más pronunciado en las primeras 2.6 hs de envejecimiento a 500°C y en las primeras 72 hs a 400°C. Además, cuanto mayor es el tiempo del TT, tanto mejor es el comportamiento a la corrosión. O sea, las modificaciones inducidas en la microestructura del material por los TT, que conducen a una microestructura más próxima a la de equilibrio de  $\alpha\text{Zr}$  y  $\beta\text{Nb}$ , producen un aumento en la resistencia a la corrosión del material. Resulta interesante analizar la interfaz óxido/metal de las probetas con y sin TT y determinar si existen diferencias en las mismas. La Figura 14 compara la interfaz óxido/ metal de las probetas con y sin TT. En la probeta sin TT se observan cordones de óxido que penetran profundamente en el metal los cuales coinciden con la fase  $\beta\text{Zr}$  (indicados con una flecha), estos cordones de óxido no se presentan en la interfaz óxido/metal de las probetas con TT. O sea que la descomposición de la fase  $\beta\text{Zr}$  y por lo tanto la eliminación de los cordones de óxido es una de las causas principales de la mayor resistencia a la corrosión del material. Otra de las posibles causas es la de una disminución en el contenido de Nb de la fase  $\alpha\text{Zr}$  debido a la formación de pequeños precipitados  $\beta\text{Nb}$  [18]. Esta modificación no es posible observarla con el MEB, es necesario usar otras técnicas como por ejemplo TEM.



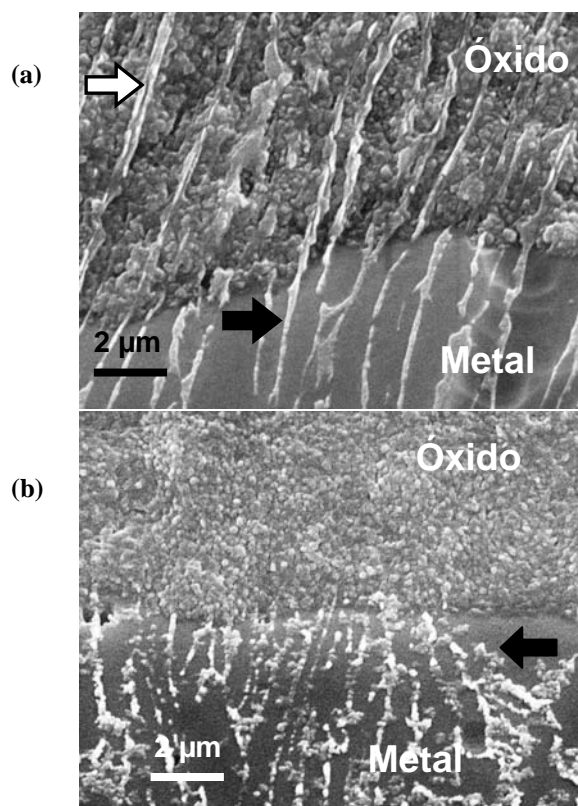


**Fig. 13.** Cinéticas de corrosión en vapor a 400°C de los cupones "A" y "B" con y sin envejecimiento

**Medición de espesores del óxido de los TP.**

Los TP de las centrales CANDU cumplen la función de los recipientes de presión en los reactores PWR. Estos TP forman parte de los canales combustibles, por su interior circula el refrigerante que es agua pesada a alta presión y temperatura y por afuera de los mismos circula el gas anular, que en el caso de C.N. Embalse es CO<sub>2</sub>. Estas condiciones hacen que durante su permanencia dentro del núcleo del reactor el óxido, que cubre ambas superficies debido al proceso de fabricación (relevado de tensiones), crezca. La determinación de la velocidad de corrosión de la superficie interna puede indicar si el comportamiento a la corrosión del TP es el esperado y en particular predecir el pick-up de deuterio del mismo [19, 20]. Análogamente el espesor del óxido de la superficie externa indica el comportamiento del TP respecto del gas anular [19,20]

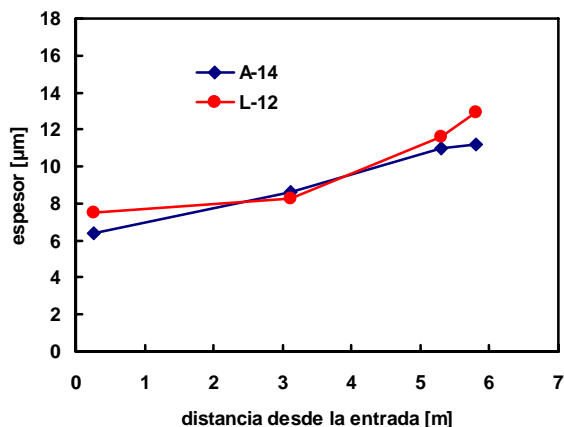
La Figura 15 muestra el espesor promedio del óxido de la superficie interna de los TPs A-14 y L-12 en función de la distancia a la entrada del refrigerante. El promedio de cada posición axial es el resultado del promedio del espesor de cuatro posiciones horarias que son: 3, 6, 9 y 12 horas. Estos resultados indican que la velocidad de corrosión crece con el aumento de la temperatura, como era esperable, pero también muestran la poca dependencia de esta velocidad con la intensidad del flujo neutrónico, pues el TP A-14 es periférico y el L-12 es central. Valores similares obtuvieron Warr y col. [20].



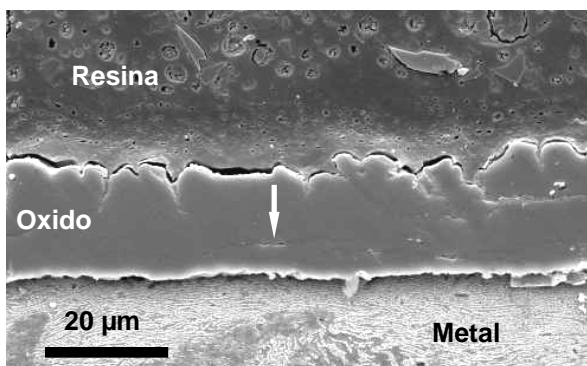
**Fig. 14.** Interfaz óxido/metal (a) Probeta sin TT, la flecha negra indica la fase  $\beta$ Zr en el metal y la blanca indica los cordones de óxido que penetran en el metal. (b) Probeta con TT 500°C-10 horas, se observa la globulización de la fase  $\beta$ Zr en el metal y la ausencia de cordones en el óxido.

El espesor promedio de cada posición horaria se obtiene de medir, a intervalos regulares, diez imágenes como la que se muestra en la Figura 16. En ella se observa la micrografía de un corte metalográfico de la probeta

obtenida del TP L-12 ubicada a 5.8 m desde la entrada del refrigerante y en la posición horaria de 3 horas. La micrografía muestra claramente el óxido de la superficie interna del TP, también se indican las microfisuras laterales típicas de los óxidos de estas aleaciones [21].



**Fig. 15.** Espesor promedio del óxido de la superficie interna de los TPs A-14 y L-12 en función de la distancia a la entrada del refrigerante.



**Fig. 16.** Espesor del óxido de la superficie interna del TP L-12. La flecha indica la presencia de microfisuras laterales.

## CONCLUSIONES

La microscopía electrónica de barrido (MEB) conjuntamente con la espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS) resultaron ser herramientas muy útiles para estudiar, caracterizar, analizar los óxidos y/o depósitos crecidos en los materiales de diferentes componentes de las plantas nucleares y permitió:

- Detectar los elementos presentes en los depósitos y óxidos y cuantificar la concentración de los mismos en diferentes zonas de éstos.
- Realizar el análisis de los elementos presentes en los depósitos de probetas no incluidas en resina acrílica, sin efectuar la deposición de un film conductor sobre las mismas.
- Observar la morfología, porosidad, irregularidades de los depósitos y/o óxidos y medir sus espesores.
- Caracterizar los cambios de la microestructura en el material de tubo de presión después de realizar los tratamientos térmicos.
- Caracterizar la interfaz óxido/metal del material de tubo de presión y el cambio de la misma luego de realizar tratamientos térmicos y correlacionarlos con la velocidad de corrosión.
- Caracterizar el óxido crecido en tubos de presión irradiados.

## REFERENCIAS

- [1] Olmedo, A.M, Bordoni, R. Miyagusuku, Chocrón, M, Fernández, N, Quinteros, D, Ovando, L, Saínz, R. (2008), *Proc. Int. Conf. On Water Chemistry Nuclear Reactor System, NPC08*, sept. 15-18, 2008, Berlin, Germany. P2-07.
- [2] Warr, B.D, Rasile, E.M, Brennenstuhl, A.M. (1990) "Electron microscopical analyses of oxides in Zr-2.5 wt% Nb", *Fundamental aspects of corrosion on zirconium base alloys in water reactor environments,, IWGFPT/34 International Atomic Energy Agency*, Vienna 1990: p.124-134.
- [3]. Bordoni, R, Olmedo, A.M. (2005) "Oxide thickness measurements of two Zr-2.5Nb C.N.E tubes and kinetics corrosion of samples obtained from these tubes" *IAEA Technical Meeting on "Behaviour of High Corrosion Resistance of Zr-Base Alloys"*, IAEA-CNEA- 23-28 October 2005, Buenos Aires, Argentina-

- [4] Thompson, R. (1989) "Determining the effectiveness of a plant's water chemistry program by steam generator deposit analysis", *Proc. of the 9<sup>th</sup> Int. Symp. In Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Georgia, August 1989. Publ. NACE: p.7-93, 7-107.*
- [5] Sala, B, Chevalier, S, Dupin, M, Gelpi, A. (1998) "Complementary investigations concerning the analyses of the deposits and underlying surfaces observed on French PWR steam generator pulled out tubes", *Proc. of Fontevraud IV, SFEN IV (Société Francaise d'Énergie Nucleaire)* 14-18 set. 1998.
- [6] Tapping, R.L, Thompson, R, (1988) "Inferring the corrosion susceptibility of the Crystal River Unit-3 steam generator tubes from deposit analyses", *Proc. of CORROSION 88, USA 1988, paper 256.*
- [7] Alvarez, M.G, Olmedo, A.M., Villegas, M. (1996) "Corrosion behaviour of Alloy 800 in high temperature aqueous solutions: long term autoclave studies" *Journal of Nuclear Materials* 229: 93-101.
- [8] Stellwag, B. (1998) "The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water" *Corrosion Science* 40: 337-370.
- [9] Tapping, R.L, Davidson, R.D, McAlpine, Lister, D.H. (1986) "The composition and morphology of oxide films formed on type 304 stainless steel in lithiated high temperature water" *Corrosion Science: 26: 563-576.*
- [10] Lister, D.H, Davidson, R.D, Mc Alpine, E. (1987) "The mechanism and kinetics of corrosion product release from stainless steel in lithiated high temperature water" *Corrosion Science: 27:113-123.*
- [11] Lister, D.H, Davidson, R.D. (1989) "Corrosion – product release in light water reactors" Rp EPRI-NP-6512, Final Report, September 1989.
- [12] Blesa, M.A, Alvarez, M.G, Bordoni, R, Miyagusuku, M, Olmedo, A.M., Villegas, M. (1996). "Isothermal and non-isothermal corrosion aspects of Alloy 800 in PHWR primary and secondary conditions" *Conference on Materials and Nuclear Power, EUROMAT 96, 21-28 october 1996, Bournemouth, UK:p.117-124.*
- [13] Maroto, A.J.G, Blesa, M.A, Villegas, M, Olmedo, A.M, Bordoni, R, Alvarez, M.G., Sainz, R. (1998) "Corrosion of Alloy 800 in PHWR primary and secondary conditions" *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Steam Generator and Heat Exchanger Conference, Toronto, Canada: 409-421.*
- [14] Urbanic, V.F., Gilbert, R.W. (1990) "Effect of Microstructure on The Corrosion of Zr-2.5Nb Alloy", *Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA (Ed. 1990): 262-272.*
- [15] Urbanic, V.F, Griffiths, M. (1996)"Corrosion Response of Preirradiated Zr-2.5Nb Pressure Tube Materials", *Effects of radiation on Materials, 17<sup>th</sup> International Symposium, ASTM STP 1270: (Ed. 1996) : 1088-1102.*
- [16] Griffiths, M., Winegar, J.E. (1994) "The Transformation behaviour of the Beta phase in Zr-2.5wt% Nb pressure tubes", *Report AECL-10835, COG-93-179 (1994).*
- [17] Griffiths, M., Winegar, J.E., Buyers A. (2008) "The transformation behaviour of the Beta phase in

Zr-2.5wt % Nb pressure tubes”, *Journal of Nuclear Materials* 383: 9-13

- [18] Urbanic, V.F., Griffiths, M (2000) “Microstructural Aspects of Corrosion and Hydrogen Ingress in Zr-2.5Nb”, *12<sup>th</sup> Int. Symp of Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354*, (Ed. 2000): 641-657.
- [19] Warr, B.D., Van Der Heide, P.A.W., Maguire, M.A. (1996) “Oxide Characteristics and Corrosion and Hydrogen Uptake in Zr-2.5Nb CANDU Pressure Tubes”, *Proc. of the 11<sup>th</sup> Zirconium in the Nuclear Industry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, sept. 1995, ASTM STP 1295* (Ed..1996): 265-291.
- [20] Warr, B.D., Perovic, V., Lin, Y.P., Wallace, ,A.C.. (2002) “Role of Microchemistry and Microstructure on Variability in Corrosion and Deuterium of Zr-2.5Nb Pressure Tube Material”, *Proc. of the 13<sup>th</sup> Zirconium in the Nuclear Industry, Annecy, France, june 2001, ASTM STP 1423* (Ed.2002) :p. 313-338.
- [21] Bossis, P, Pécheur, D, Hanift, K, Thomazet, J, Blat, M. (2006) “Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4” *Proc. of the 14<sup>th</sup> Zirconium in the Nuclear Industry, Stockholm, Sweden, june 2004, ASTM STP 1467* (Ed. 2006): 494-524.