

Comportamiento del acero de baja aleación SA-508 y del acero al carbono A-410b en las condiciones de operación y parada del circuito primario de los reactores de agua ligera tipo PWR(*)

María del Sol García-Redondo*, María Luisa Castaño-Marin*
y Dolores Gómez-Briceño*

Resumen En este trabajo se ha determinado la cinética de corrosión del acero de baja aleación SA-508 y del acero al carbono A-410b en condiciones que simulan la operación y la parada de los reactores de agua ligera a presión. También se han realizado curvas de polarización potenciodinámica y se ha estudiado el acoplamiento galvánico con AISI-304 en condiciones de parada de los reactores de agua ligera a presión.

Palabras clave Cinética de corrosión. Condiciones de parada. Condiciones de operación. Acoplamiento galvánico. PWR.

Behavior of low alloy steel SA-508 and carbon steel A-410b in operation and shutdown conditions in primary loop of pressurized water reactor (PWR)

Abstract The corrosion rate of low alloy steel SA-508 and carbon steel A-410b in simulated operation and shutdown conditions of pressurized water reactor has been determined. Moreover potentiodynamic polarization curves and galvanic effect through coupling of AISI-304 have been carried out under shutdown simulated condition.

Keywords Corrosion kinetic. Low alloy and carbon steels. Galvanic coupling. Shutdown and operation conditions. PWR.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros al carbono y los aceros de baja aleación se utilizan habitualmente en la fabricación de componentes de los reactores de las centrales nucleares de agua ligera por su buena resistencia mecánica y por su bajo coste. Así, la vasija de presión, los presurizadores, la placa de tubos de los generadores de vapor y su carcasa, tuberías, etc, están fabricados de estos aceros. En algunos casos, para evitar que el refrigerante del reactor entre en contacto con estos materiales, los componentes se encuentran revestidos de otros materiales más nobles, tales como aceros inoxidable austeníticos o aleaciones base níquel. En el caso de la vasija de presión, ésta tiene un revestimiento de acero inoxidable austenítico AISI-308, depositado por soldadura, mientras que en otros, como las placas

de los tubos del generador de vapor que está en contacto con el refrigerante del circuito primario del reactor, presentan revestimientos, bien de Inconel 600 ó bien de aleación I-182, dependiendo de si el procedimiento de aplicación del recubrimiento es por explosión o por soldadura, respectivamente.

Este recubrimiento de aleaciones austeníticas protege al acero al carbono de corrosión generalizada, lo que evita la liberación al refrigerante del reactor de productos de corrosión. Sin embargo, en el supuesto de existir un defecto en el recubrimiento, o bien como consecuencia de una reparación en alguno de los componentes mencionados, el acero al carbono puede quedar expuesto al medio. La posibilidad de que este material en contacto con el refrigerante pueda sufrir posteriores procesos de corrosión durante la operación o en

(*) Trabajo recibido el día 3 de diciembre de 1999 y aceptado en su forma final el 21 de febrero de 2000.

(*) Programa de Materiales, DFN, CIEMAT. Av. Complutense, 22, 28040 Madrid (España).

condiciones de parada, podría condicionar la viabilidad de una reparación o comprometer la integridad del componente.

Existe abundante documentación en la bibliografía^[1,2,3] sobre los procesos de degradación típicos como son corrosión generalizada y corrosión por picaduras que pueden sufrir a alta temperatura estos materiales en medios oxidantes, condiciones estas, que se dan en la operación en una central de agua en ebullición. Sin embargo, se dispone de muy poca información sobre el comportamiento de estos materiales en las condiciones del refrigerante del circuito primario del reactor en centrales de agua a presión, tanto en operación normal a alta temperatura, como en condiciones de parada.

Este trabajo experimental se ha realizado con el objetivo de disponer de información sobre el comportamiento de los aceros al carbono y de los aceros de baja aleación, frente a diversos tipos de degradación, tanto en condiciones normales de operación como en condiciones de parada de los reactores de las centrales nucleares de agua a presión.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales empleados

Los materiales utilizados para llevar a cabo el trabajo experimental han sido un acero de baja aleación, denominado SA-508, típico de la vasija del reactor con cantidades de níquel, cromo, molibdeno y vanadio, en el rango 0,5-1 % en peso, y un acero al carbono, denominado A-410b, similar al utilizado en la fabricación de presurizadores, tuberías y otros componentes del circuito primario de refrigeración con pequeñas cantidades de manganeso, fósforo, azufre y silicio, que no superan el 2 % en peso.

El material SA-508 forjado, procedía de un resto de una vasija de presión cuyas dimensiones eran 510 mm de diámetro y 80 mm de espesor, mientras que el A-410b utilizado provenía de una plancha de 1.000 mm de longitud, 1.000 mm de anchura y 15 mm de espesor.

La composición elemental del acero SA-508 y del A-410b se detalla en la tabla I.

2.1.1. Caracterización de los materiales

Se ha llevado a cabo la caracterización microestructural de los materiales ensayados, por microscopía óptica y electrónica (SEM). Las determinaciones de la dureza de ambos materiales se realizaron con un microdurómetro en escala Vickers con carga de 200 gf (gramo fuerza), con indentador de pirámide de diamante.

En la figura 1 se muestra la microestructura del material SA-508, donde se observa una matriz de martensita revenida salpicada de numerosas inclusiones de aspecto grisáceo. El análisis por EDX (Dispersión de energía de rayos X) ha permitido identificar la naturaleza de las inclusiones. Estas son de sulfuro de manganeso, acompañadas casi siempre de aluminio, presumiblemente en forma de óxido de aluminio. No ha sido posible determinar el tamaño de grano, puesto que en la matriz de martensita revenida observada no se revela el antiguo grano austenítico. La media de las medidas de microdureza fue de 192 HV, en un rango entre 197-187.

En la figura 2 se muestra la microestructura del acero A-410b en estado de recepción. Se aprecia una microestructura dual de ferrita y perlita orientada según la dirección de laminación. El tamaño de grano de la fase ferrita, de acuerdo con la norma ASTM E112 es 8,5. Mediante microscopía electrónica y posterior análisis EDX se han analizado las inclusiones existentes en el material. Todas ellas son de sulfuro de manganeso y óxido de aluminio y se presentan, en la mayoría de los casos, sobre las bandas más oscuras de perlita. La media de las medidas de microdureza fue de 157 HV, en un rango de valores entre 175 y 150.

Aunque en la mayor parte de los ensayos estos materiales se han utilizado en estado de recepción, también se han utilizado probetas que reproducían la situación real del acero al carbono en la central, es decir, acero al carbono recubierto de un revestimiento de aleación base níquel. Para ello,

Tabla I. Composición elemental de los materiales SA-508 y A-410b (% en peso)

Table I. Chemical composition of materials SA-508 and SA-410b (% weight)

MATERIAL	Fe	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al
SA-508	Bal	0,22	1,6	0,08	0,012	0,24	0,62	0,13	0,56	-	0,12	0,05
A-410b	Bal	0,16	0,43	0,013	0,022	0,21	-	-	-	-	-	-

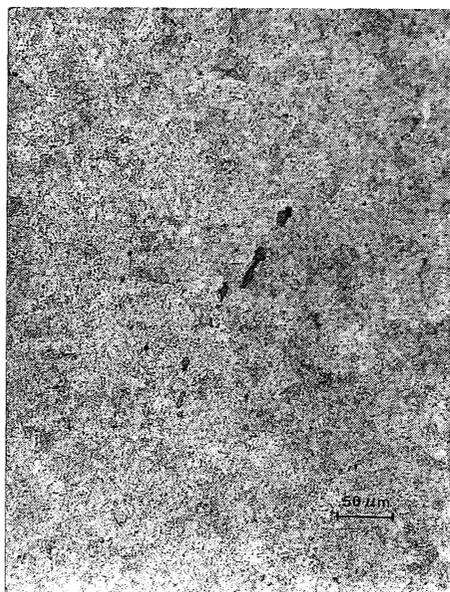


Figura 1. Microestructura del acero de baja aleación SA-508 en estado de recepción. x200 (Reproducida en imprenta al 75 %).

Figure 1. Microstructure of the as received low alloy steel SA-508. 200x (Printed reproduction at 75 %).

sobre una placa de acero A-410b se depositó, mediante soldadura con electrodo revestido, una capa de aleación I-182.

La figura 3a muestra la microestructura del acero al carbono, desde la zona de la intercara, entre los dos materiales, hasta la zona no afectada

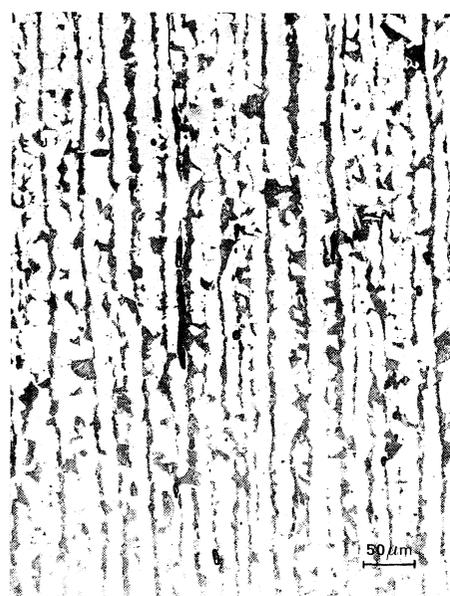


Figura 2. Microestructura del acero de baja aleación SA-508 en estado de recepción. x200 (Reproducida en imprenta al 75 %).

Figure 2. Microstructure of the as received carbon steel A-410b. 200x (Printed reproduction at 75 %).

por el aporte térmico durante el proceso de deposición. En el material es posible distinguir dos zonas: la primera cercana a la intercara (Fig. 3b) presenta una estructura martensítica con grandes granos y exceso de carburos precipitados en los bordes de grano, debido a una velocidad de enfriamiento muy rápida desde una temperatura de austenización alta. La segunda zona, a continuación de la primera, presenta una microestructura típica de recristalización, con granos más pequeños. El examen metalográfico de esta unión disimilar indicó la presencia de pequeños poros en la proximidad de la intercara, debido a un aporte térmico elevado durante el proceso de soldadura.

2.2. Tipos y condiciones de ensayos

Se han realizado ensayos electroquímicos y gravimétricos. Se ha determinado la cinética de corrosión y se ha estudiado el efecto galvánico del acoplamiento de los materiales.

Estos ensayos se han llevado a cabo en condiciones que simulan las condiciones de parada y de operación de una central nuclear del tipo de agua a presión. La parada se realiza con el propósito de mantenimiento o recarga de combustible del núcleo; en estas condiciones la temperatura del refrigerante está en torno a 60 °C, en un ambiente oxidante, correspondiente a la concentración de oxígeno en agua saturada de aire (4,8 ppm de O₂) y con una concentración de 2.000 ppm de boro como H₃BO₃. Por el contrario, las condiciones de operación normal son 1.200 ppm de boro como H₃BO₃, 2 ppm de litio como LiOH y 2 ppm de H₂. La temperatura es de 330 °C.

2.2.1. Ensayos electroquímicos

Para el desarrollo de las curvas de polarización de los aceros SA-508 y A-410b se ha utilizado un potenciostato marca EG&G Princeton Applied Research, modelo 273. Las curvas se han desarrollado a una velocidad de barrido de 0,16 mV/s en un margen de potenciales entre 250 mV por debajo del potencial de corrosión y 750 mV por encima.

Se han realizado curvas de polarización a 60 °C, en una disolución saturada de aire con 2.000 ppm de boro. Para ello, se ha utilizado una célula electroquímica conteniendo la disolución, provista de un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M), una entrada de gases, en este caso aire, dos contraelectrodos de grafito y el electrodo de trabajo del material de ensayo, con un área expuesta de 1,45 cm².

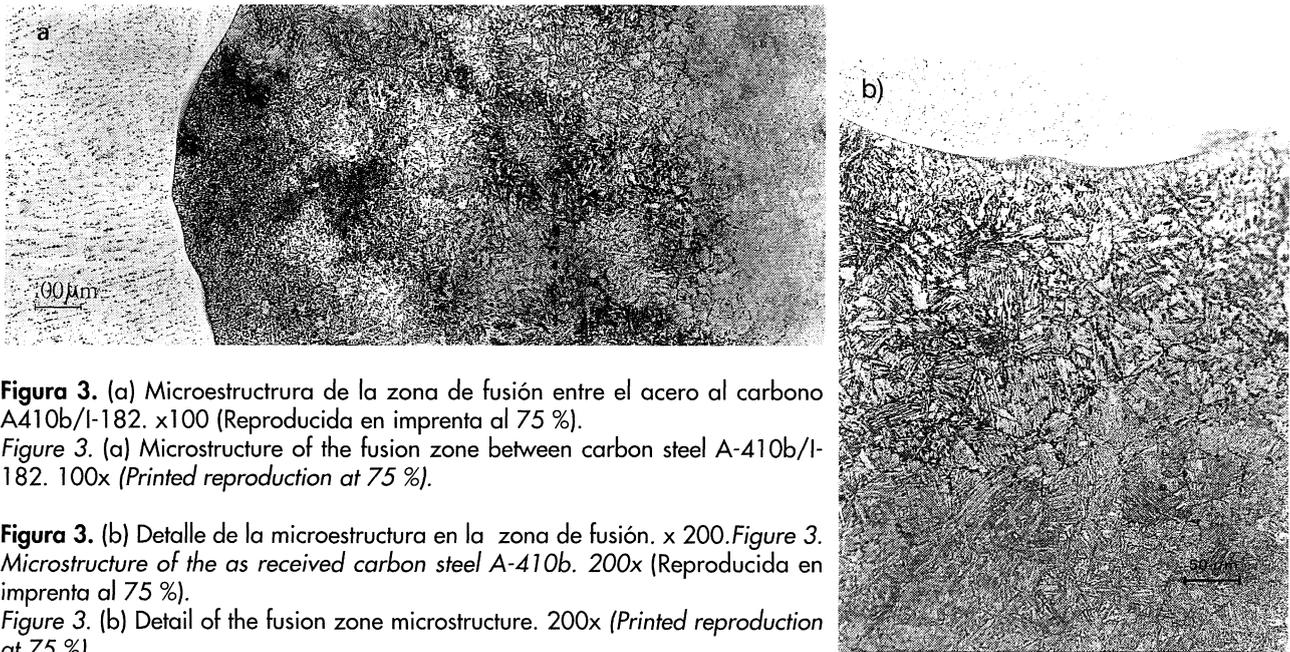


Figura 3. (a) Microestructura de la zona de fusión entre el acero al carbono A410b/I-182. x100 (Reproducida en imprenta al 75 %).
Figure 3. (a) Microstructure of the fusion zone between carbon steel A-410b/I-182. 100x (Printed reproduction at 75 %).

Figura 3. (b) Detalle de la microestructura en la zona de fusión. x 200.
Figure 3. (b) Detail of the fusion zone microstructure. 200x (Reproducida en imprenta al 75 %).
Figure 3. (b) Detail of the fusion zone microstructure. 200x (Printed reproduction at 75 %).

2.2.2. Ensayos de corrosión generalizada

Para evaluar la corrosión generalizada o uniforme de los materiales SA-508 y A-410b en los ambientes descritos anteriormente se prepararon probetas, en forma de placas de 70 mm de longitud, 40 mm de ancho y 2,5 mm de espesor y con un acabado superficial con papel abrasivo de 320.

Los ensayos en condiciones de parada se realizaron en unos reactores de vidrio, provistos de refrigerante y de un dispositivo para mantener la condición de saturación durante el ensayo. Los reactores se colocaron en unos baños termostáticos que mantenían la temperatura requerida, 60 y 40 °C. Las probetas se extrajeron transcurridos distintos periodos de tiempo entre 24 y 1.000 h; en cada una de las paradas, además de proceder a la extracción de probetas se renovaba la disolución de ensayo. En condiciones de parada a 60 °C, se ensayaron los dos materiales, pero a 40 °C sólo se ensayó el acero A-410b; sin embargo, a esta temperatura también se realizó un ensayo sin borboteo de aire.

Los ensayos realizados en condición de operación a 330 °C se llevaron a cabo en una autoclave de acero inoxidable de 16 L de capacidad, alimentada en continuo por un circuito de alta presión y alta temperatura. Estos ensayos han tenido una duración total de 1.500 h con paradas intermedias a las 300, 500, 1.000 y 1.500 h, para la determinación de la pérdida de peso de las probetas ensayadas.

2.2.3. Ensayos de acoplamiento galvánico

En el caso de que estos materiales estuvieran en contacto con el refrigerante del circuito primario, una posible forma de corrosión de los aceros al carbono y aceros de baja aleación podría ser corrosión galvánica, pues como hemos dicho anteriormente suelen estar revestidos de acero inoxidable o aleación base níquel.

En estos ensayos, se han utilizado dos tipos de configuraciones, en la primera se utilizaron probetas de 70 mm de longitud, 40 mm de anchura y 2 mm de espesor del acero SA-508 en contacto por ambas caras con placas a acero inoxidable AISI-304, de tal manera que la relación de áreas entre el material SA-508 y el acero inoxidable AISI-304 fuera 1:1, 1:2, 1:5 y 1:10. Además de estas probetas se introdujo una probeta testigo de acero SA-508.

El ensayo se realizó en los reactores de vidrio descritos anteriormente en una disolución de 2.000 ppm de boro a 60 °C, con borboteo de aire. Todas las probetas tuvieron un tiempo de exposición de 260 h.

En la segunda configuración, se procedió a depositar 20 mm aproximadamente de I-182 mediante un electrodo revestido de I-182 sobre el material A-410b. Las características microestructurales del material después de realizar este revestimiento han sido recogidas anteriormente.

Los ensayos con esta última configuración se realizaron a 60 °C en una disolución con 2.000 ppm de boro saturada de aire, en una autoclave situada en un circuito cerrado en recirculación. En el tanque de alimentación, mediante borboteo continuo de aire, se mantuvieron las concentraciones de oxígeno entre 11,3 y 8,3 ppm correspondientes a la saturación del aire a la temperatura ambiental.

2.3. Examen postensayos

En todos los ensayos se ha determinado la velocidad de corrosión de los materiales ensayados a través de la pérdida de peso en balanzas de precisión de $\pm 0,1$ mg, antes y después de exposiciones periódicas a los distintos medios de ensayo. Para garantizar la eliminación de todos los depósitos y productos de corrosión adheridos al material, todas las probetas se pesaron después de una limpieza catódica en una solución de NaCN en NaOH, a 45 °C, con ánodo de platino, aplicando una densidad de corriente de 250 mA/cm^2 en ciclos de 1 min.

Una vez limpias y pesadas, todas las probetas fueron examinadas con lupa estereoscópica y algunas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Algunas de las probetas con mayor tiempo de exposición no se limpiaron para llevar a cabo el análisis de los depósitos por ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), EDX y por difracción de rayos-X. Finalmente, una parte de las probetas ensayadas se examinaron destructivamente y se observó el corte transversal de las mismas por microscopía óptica.

3. RESULTADOS

3.1. Resultados de los ensayos electroquímicos

Se realizaron varias curvas de polarización para cada material en 2.000 ppm de boro y O_2 saturado del aire a 60 °C. Los potenciales de corrosión obtenidos para el acero de baja aleación SA-508 y el acero al carbono A-410b son $-511 \pm 18 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ y $-526 \pm 5 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, que corresponde a $-338 \pm 18 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ y $-353 \pm 5 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ respectivamente. En la figura 4 se muestra una curva representativa para cada material, en estas se observa que no hay disminución de la densidad de corriente anódica y su valor correspondiente está en torno a 1 mA/cm^2 , lo cual nos indica que en este medio, ninguno de los dos materiales presenta zona pasiva. Además, como se puede apreciar, no existe

diferencia significativa en el comportamiento electroquímico de los materiales en el medio ensayado.

3.2. Resultados de los ensayos de corrosión generalizada

Los ensayos de los dos aceros en una disolución con 2.000 ppm de boro a 60 °C han tenido una duración total de 1.000 h con paradas periódicas a las 24, 100, 250 y 600 h para determinar la pérdida de peso de las probetas extraídas.

Como puede observarse en la figura 5a, la cinética de corrosión para cada material, en términos de pérdida de peso en función del tiempo de

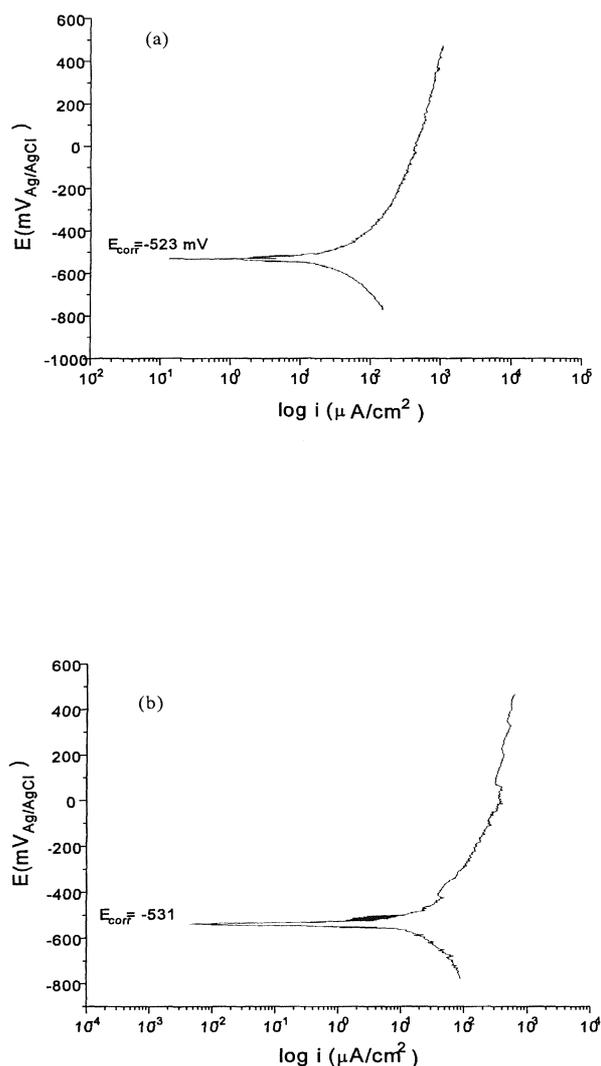


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica en 2.000 ppm de boro y O_2 saturado del aire a 60 °C. (a) acero de baja aleación SA-508. (b) acero al carbono A-410b.

Figure 4. Potentiodynamic polarization curves in 2,000 ppm boron and air saturated O_2 at 60 °C. (a) for low alloy steel SA-508. (b) for carbon steel A-410b.

ensayo, sigue una ley lineal. Los valores experimentales obtenidos pueden ajustarse a unas rectas cuyas expresiones son:

$$\Delta P = 173,9 + 7,37t \text{ para el SA-508 (I)}$$

$$\Delta P = -28,45 + 7,02t \text{ para el A-410b (II)}$$

La pendiente de estas rectas representa la velocidad de corrosión de los materiales en este medio. Así, el acero SA-508 muestra una velocidad de corrosión de 7,37 mg/dm²h, correspondiente a 811 μm/año (31,9 mpy), mientras que el acero A-410b tiene una velocidad de corrosión 7,02 mg/dm²h correspondiente a 771 μm/año (30,4 mpy). Estas diferencias obtenidas no son significativas, por lo que los datos de ambos materiales pueden representarse conjuntamente en la figura 5b, siguiendo una ley de crecimiento lineal cuya expresión sería la correspondiente a la recta (III)

$$\Delta P = 80,5 + 7,19 t \text{ (III)}$$

con una velocidad de corrosión de 791 (m/año (31,1 mpy).

Después del ensayo, las probetas de ambos materiales presentan abundantes depósitos de color marrón rojizo, no adherentes. Estos depósitos se analizaron por difracción de rayos X y ESCA. Los resultados de estos análisis indicaron que los productos de corrosión están constituidos principalmente por Fe₂O₃ (Maghemita-C) y FeO(OH) (Lepidocrocita).

Algunas probetas se prepararon metalográficamente y se analizaron por EDX. En los análisis de los depósitos del acero SA-508 se detectó fundamentalmente hierro, con cantidades de cromo y níquel alrededor del 1 % mientras que de manganeso y de azufre fueron entre el 1 y el 3 % en peso.

En los análisis sobre distintas probetas de A-410b se detectó preferentemente hierro, con cantidades de manganeso entre el 2 y el 5 % en peso y azufre en proporciones menores del 1 %, aunque puntualmente se llega a detectar hasta el 7 % en peso de estos elementos, procedentes de la disolución de inclusiones. Asimismo, se encuentran vanadio y cromo en concentración ≤ 1 % en peso; estos elementos proceden de la disolución del material.

Después de eliminar los depósitos sobre las probetas, éstas fueron examinadas por SEM. En ambos casos, se observa una corrosión generalizada irregular, junto con disoluciones locales más profundas en el SA-508, orientadas en la dirección de las in-

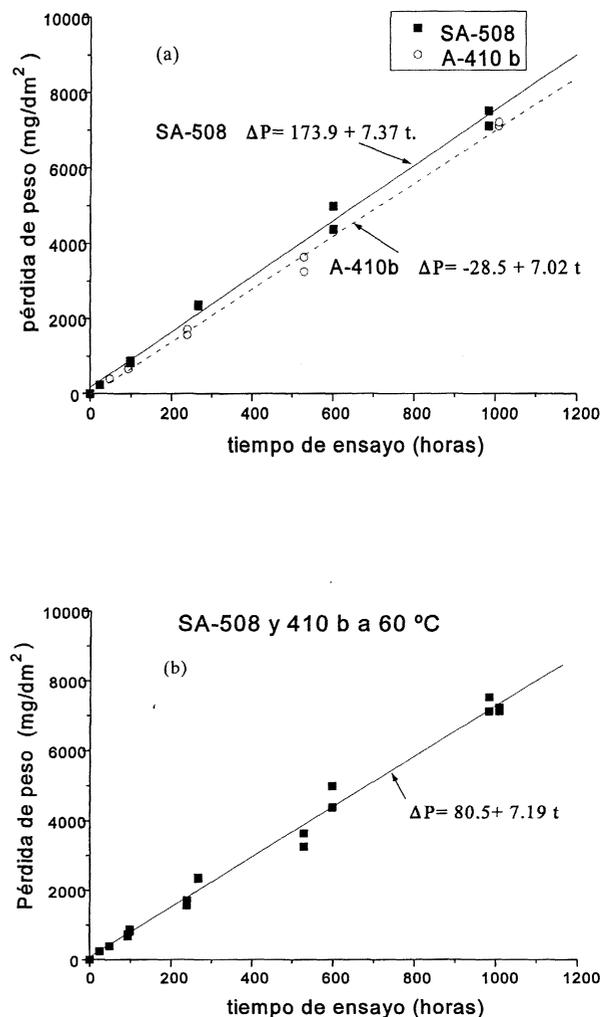


Figura 5. Pérdida de peso frente al tiempo en 2.000 ppm de boro y O₂ saturado del aire. (a) para los aceros SA-508 y A-410b separados. (b) para los dos materiales juntos.

Figure 5. Weight loss plotted against test time in 2,000 ppm boron and air saturated O₂ (a) for each material (b) for both materials.

clusiones del material. En el acero A-410b, las zonas de disolución local parecen tener muy poca profundidad. El examen metalográfico de un corte transversal de estas probetas muestra el aspecto de la corrosión irregular de la superficie en ambos materiales, como puede observarse en las figuras 6a y 6b, del acero SA-508 y A-410b, respectivamente.

Además de los ensayos a 60 °C se realizaron otros ensayos de menor duración, utilizando solamente el acero A-410b, a 40 °C con y sin borbotado de aire, lo que implica saturación de oxígeno del aire con agitación y sin agitación.

Los resultados indican que la pérdida de peso en función del tiempo sigue una ley cinética lineal, como se puede apreciar en la figura 7, siendo dependientes de las condiciones de agitación de la

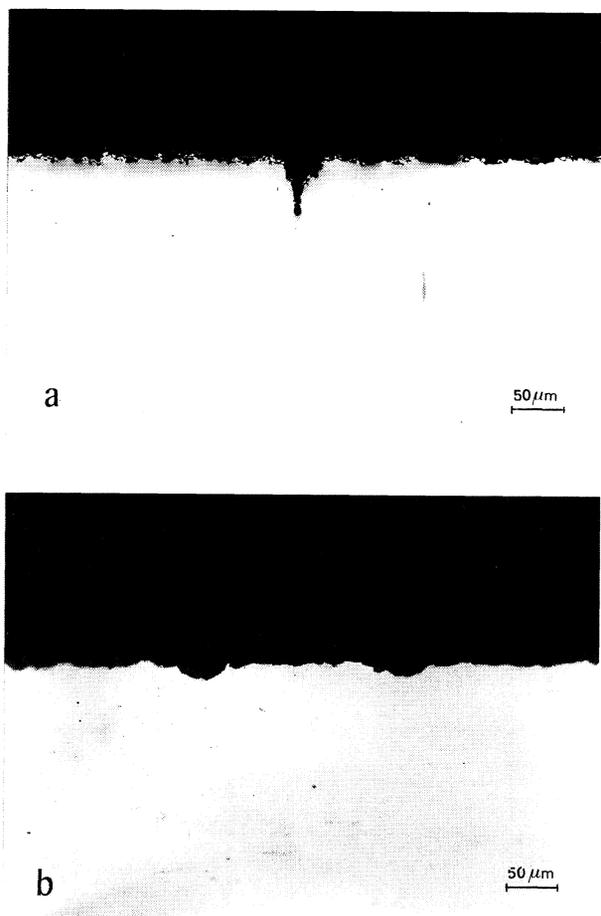


Figura 6. Corrosión general con disolución localizada en inclusiones en 2.000 ppm de boro y O₂ saturado del aire a 60 °C. (a) Probeta de SA-508 y (b) Probeta de A-410b. x 200 (Reproducida en imprenta al 72 %).

Figure 6. General corrosion with localized dissolution in inclusions, for 2,000 ppm boron and air saturated O₂ at 60 °C. (a) SA-508 specimen. (b) A-410b specimen. 200x (Printed reproduction at 72 %).

disolución. Después de realizar el ajuste de los datos se obtienen las siguientes expresiones:

$$\Delta P = 45,8 + 5,1t \text{ en el ensayo con borboteo (IV)}$$

$$\Delta P = -40,5 + 3,7t \text{ en el ensayo sin borboteo (V)}$$

Durante los ensayos con borboteo, la velocidad de corrosión del A-410b es de 5,1 mg/dm²h equivalente a 560 μm/año (22,1 mpy) mientras que durante los ensayos sin borboteo la velocidad de corrosión es de 3,7 mg/dm²h, correspondiente a 406 μm/año (15,9 mpy). En este caso, las diferencias obtenidas en ambos ensayos son significativas debido a que en el ensayo con agitación, el acceso del oxígeno a la superficie metálica es mayor. Al finalizar los ensayos a 40 °C ambos materiales presentaban depósitos del mismo aspecto que los descritos anteriormente obtenidos a 60 °C.

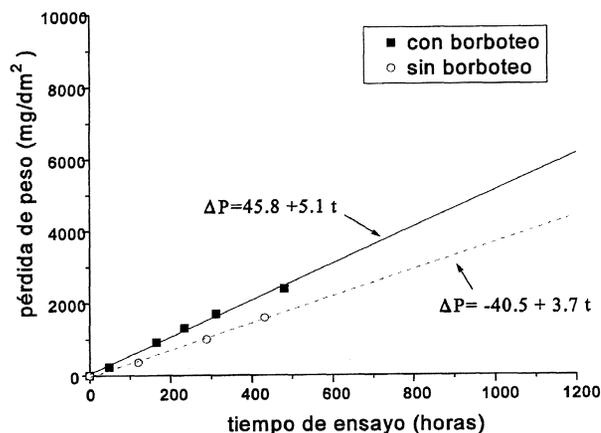


Figura 7. Pérdida de peso frente al tiempo de los materiales ensayados en 2.000 ppm de boro y O₂ saturado del aire a 40 °C con y sin borboteo.

Figure 7. Weight loss plotted against the time tested for both materials for 2,000 ppm boron and air saturated O₂ at 40 °C with and without bubbling.

Los resultados de los ensayos en condición de operación indican que ambos materiales presentan un comportamiento similar y que la pérdida de peso no es lineal con el tiempo, como en los ensayos a baja temperatura. En la figura 8 se presenta la pérdida de peso en función del tiempo de ensayo, donde se observa que para tiempos cortos (500 h) las velocidades de corrosión son más altas, en torno a 25 μm/año (1 mpy), mientras que para tiempos largos (1.500 h) estas velocidades disminuyen a valores cercanos a 11 μm/año (0,45 mpy).

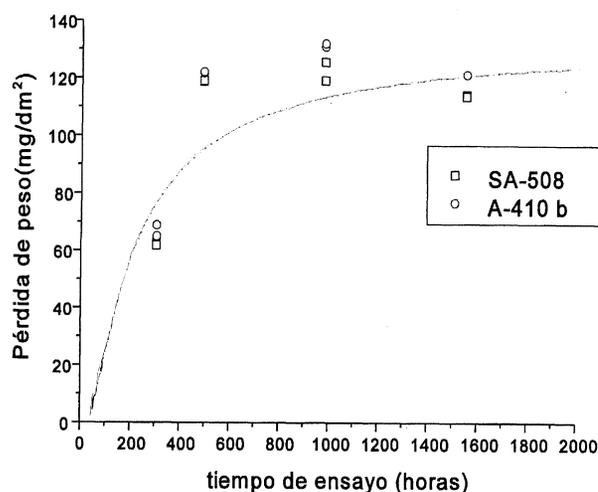


Figura 8. Pérdida de peso frente al tiempo en 1.200 ppm de boro, 2 ppm de litio y 2 ppm de H₂ a 330 °C de los aceros SA-508 y A-410b.

Figure 8. Weight loss against the tested time in 1,200 ppm boron, 2 ppm lithium and 2 ppm H₂ at 330 °C for SA-508 and A-410b.

Después del ensayo, las probetas presentaron muy pocos depósitos de color negro grisáceo. Estos fueron analizados por ESCA y el resultado obtenido fue similar para ambos materiales. En ambos casos, los depósitos contenían compuestos de hierro que pueden estar en forma de Fe_2O_3 y/o Fe_3O_4 y $\text{FeO}(\text{OH})$. El boro en forma de B_2O_3 y/o $\text{B}(\text{OH})_3$. Los depósitos del acero SA-508 contenían, además, cromo en forma de Cr_2O_3 .

En el aspecto de la superficie de las probetas examinadas por SEM se observó que apenas existía disolución del material: únicamente, el acero SA-508 presentó un ligero ataque local orientado en la dirección de las inclusiones. En el corte metalográfico de estas probetas (Fig. 9), como ya se ha indicado en el examen por SEM, no se apreció disolución del material.

3.3. Resultados del ensayo de acoplamiento galvánico

Las pérdidas de peso obtenidas para cada una de las probetas con distintas relaciones de área entre el acero al carbono y el acero inoxidable son prácticamente iguales entre sí y similares a la obtenida en la probeta sin acoplamiento galvánico. En la tabla II se muestra que la máxima pérdida de peso obtenida en estas condiciones es de 2.376 mg/dm^2 después de 260 h de exposición. No se ha observado ningún efecto apreciable por acoplamiento galvánico del acero SA-508 con acero inoxidable austenítico, para relaciones de áreas desde 1:1 hasta 1:10.

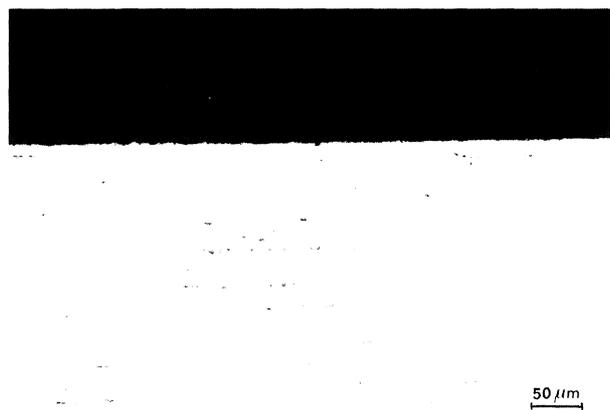


Figura 9. Corte metalográfico de la probeta de A-410b ensayada en 2.000 ppm de boro, 2 ppm de litio y 2 ppm de H_2 a 330°C . x 200 (Reproducida en imprenta al 72 %).

Figure 9. Cross section metallography of the A-410b specimen tested in 2.000 ppm boron, 2 ppm lithium and 2 ppm H_2 at 330°C . 200x (Printed reproduction at 72 %).

Rev. Metal. Madrid 36 (2000)

Tabla II. Resultados del ensayo de acoplamiento galvánico del acero SA-508 con acero inoxidable AISI 304, después de 260 h de ensayo

Table II. Results of the SA-508 specimen coupled to AISI 304, after 260 h testing

A _{SA-508} /A _{AISI-304}	Testigo	1:1	1:2	1:5	1:10
mg/dm ²	2.358	2.257	2.287	2.256	2.376
μm/y	1.010	967	980	967	1.018
mpy	39,8	38,01	38,6	38,1	40,1

Las probetas ensayadas fueron examinadas por SEM. En alguna de ellas se observó, en la zona inmediatamente en contacto con el acero inoxidable, una banda con ataque local poco profundo, atribuible a corrosión bajo resqueio.

El resultado de las probetas de A-410b sobre las que se depositó una capa de I-182 mediante un electrodo revestido, ensayadas en una disolución de 2.000 ppm de boro en un sistema cerrado en recirculación, mostraron una pérdida de espesor de 970 y 860 μm/año; ambos valores son muy similares a los obtenidos con el acero A-410b durante los ensayos de corrosión generalizada. En la figura 10 se presenta la reducción del espesor del acero al

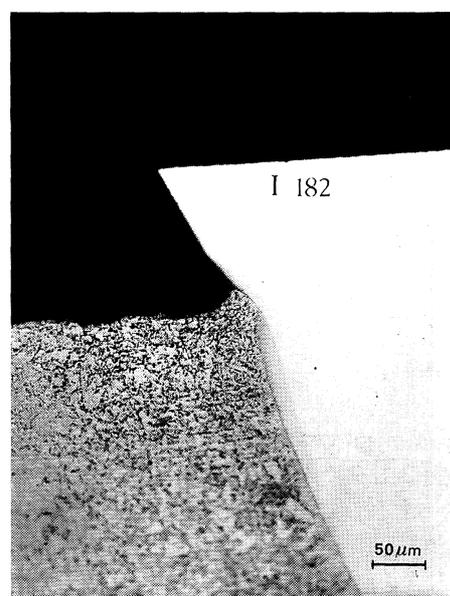


Figura 10. Corte transversal de la probeta en la unión soldada A-410b/I-182 ensayada en 2.000 ppm de boro y O_2 saturado del aire a 60°C . x 100 (Reproducida en imprenta al 75 %).

Figure 10. Cross section of the welded zone of the A-410b/I-182 specimen tested in 2.000 ppm boron and air saturated at 60°C . 100x (Printed reproduction at 75 %).

carbono A-410b, observado a lo largo de toda la probeta. En la figura se muestra que el material I-182 no ha presentado ningún signo de disolución.

4. DISCUSIÓN

Aunque los aceros al carbono y de baja aleación se utilizan en los componentes del circuito primario de refrigeración del reactor, revestidos de una aleación austenítica, en algunos casos, bien como consecuencia de una reparación o bien por la existencia de defectos en el revestimiento, el material base queda al descubierto y expuesto al medio refrigerante del circuito primario.

Este trabajo se ha llevado a cabo para los aceros SA-508 y A-410b que responden a la gran variedad de aceros al carbono y aceros de baja aleación utilizados en el circuito primario de refrigeración del reactor. Las diferencias existentes entre los distintos tipos de aceros son, fundamentalmente, sus tratamientos térmicos, que les confieren una microestructura particular y unas características mecánicas específicas. Sin embargo, con respecto a la composición, todos ellos son aceros con la adición de pequeñas concentraciones de elementos aleantes. En aquellos ensayos donde se han utilizado ambos materiales simultáneamente no se han obtenido diferencias significativas entre ellos a pesar de que ambos presentan una microestructura muy diferente. En este sentido, aunque la información disponible en la bibliografía sobre el comportamiento de estos materiales en medios de primario no es muy abundante, desde el punto de vista de corrosión parece que los elementos aleantes no tienen efecto en contenidos menores del 5 %, por lo que los aceros de baja aleación se corroen a velocidades similares a los aceros al carbono^[1,4]. Por ello, a partir de ahora los resultados obtenidos serán discutidos y evaluados en conjunto, como si hubieran sido obtenidos con un único material.

El comportamiento de ambos aceros frente a la corrosión generalizada depende fuertemente de las condiciones en las que se han realizado los ensayos. Los resultados obtenidos indican que el potencial oxidante del medio tiene una mayor influencia en la corrosión generalizada de estos materiales que la temperatura. Así, las velocidades de corrosión a 60 °C y condiciones oxidantes llegan a ser de 811 $\mu\text{m/año}$, mientras que a temperaturas de 330 °C, en medio reductor son sólo de 11 $\mu\text{m/año}$.

No obstante, la temperatura es uno de los parámetros determinantes de los procesos de corrosión

generalizada. La influencia de este parámetro ha sido determinada en ensayos realizados a 60 y a 40 °C. A medida que disminuye la temperatura de 60 a 40 °C se produce una reducción de la velocidad de corrosión del acero A-410b, desde 771 a 560 $\mu\text{m/año}$. Una dependencia semejante con la temperatura ha sido puesta de manifiesto por otros laboratorios^[4] en ensayos realizados entre 21 y 60 °C. Estos autores observan que a medida que aumenta la temperatura, la velocidad de corrosión del acero al carbono aumenta estableciendo un incremento de 7,6 $\mu\text{m/año}$ por cada grado de temperatura.

Cuando se comparan los valores de velocidad de corrosión disponibles en la bibliografía se observa la existencia de distintos resultados. Así, para temperaturas de 65 °C y medios oxidantes en agua destilada, se encuentran valores desde 84 hasta 381 $\mu\text{m/año}$ ^[2]. Por otro lado, Macdonald *et al.*^[3] presentan unas velocidades de corrosión por debajo de 110 $\mu\text{m/año}$ para temperaturas inferiores a 100 °C, independientemente del contenido de oxígeno disuelto (0,02 ppm a 8 ppm de O_2). El procedimiento utilizado en estos ensayos presenta algunas diferencias con el utilizado en nuestro trabajo. La velocidad de corrosión de los materiales es muy sensible a estas diferencias, tal y como se ha puesto de manifiesto en nuestros ensayos realizados con y sin borboteo, en los que se ha observado que cuando se produce agitación de la disolución, las velocidades de corrosión son mayores (560 $\mu\text{m/año}$) que cuando se realizan sin agitación (406 $\mu\text{m/año}$). En el caso de ensayos con borboteo, éste produce homogeneización de la disolución, garantizando la renovación y la concentración de oxígeno constante en el entorno de la probeta, de modo que la disolución del material está controlada por activación. Sin embargo, en los ensayos sin borboteo, la falta de renovación de oxígeno de la disolución produce un consumo de especies oxidantes cerca de la probeta y hace que la polarización del sistema esté controlada por difusión. Otro factor a tener en cuenta es el pH de la disolución. En la condición de parada de la central tenemos un pH ligeramente más ácido que el que corresponde a una disolución de agua pura, por lo que la velocidad de corrosión aumentará por la evolución de hidrógeno, ya que un ácido débil, como el ácido bórico, tiene una capacidad mayor para neutralizar o disolver la película de óxido formada sobre el metal base.

Las velocidades de disolución uniforme durante los ensayos realizados en condiciones de operación

a 330 °C son mucho menores que las obtenidas a baja temperatura en medios oxidantes. Además, se observa que inicialmente esta velocidad es más alta, 25 $\mu\text{m/año}$, y después de largos periodos de exposición este valor disminuye manteniéndose una velocidad constante de unas 11 $\mu\text{m/año}$. Los datos en la bibliografía sobre velocidad de corrosión de aceros al carbono y de baja aleación en condiciones de operación de reactor de agua a presión son escasos y presentan algunas diferencias. Sin embargo, es posible encontrar valores de velocidad inicial de corrosión de 10 $\mu\text{m/año}$, en agua pura, a 300 °C para decaer a valores más bajos después de centenares de horas. En este sentido, según datos de la bibliografía en agua pura desaireada a 300 °C varían entre 9 y 30 $\mu\text{m/año}$ ^[1]. Una de las razones de esta variabilidad en los resultados puede atribuirse a la duración de los ensayos. Normalmente, los aceros al carbono y de baja aleación presentan una ley de velocidad logarítmica o parabólica, aunque algunos autores apuntan a que obedecen a una ley de velocidad cúbica^[1]. En todo caso, se requiere un tiempo determinado hasta que se alcanzan valores estacionarios, mostrando en la etapa inicial velocidades sensiblemente superiores a las observadas una vez que se alcanza el equilibrio. Por tanto, para la adecuada evaluación de la velocidad de corrosión de cualquier componente en operación es necesario disponer de datos obtenidos en ensayos de largos tiempos de exposición.

Estos resultados indican que el proceso determinante de la pérdida de espesor de un componente cuyo acero al carbono esté en contacto con el medio refrigerante es la corrosión generalizada sufrida por el mismo durante el tiempo de parada, donde el material es expuesto a un medio oxidante. En estas condiciones, las velocidades de corrosión pueden aumentar casi 75 veces con respecto a las que se producen durante la operación a alta temperatura y en medio reductor.

La corrosión generalizada en estos materiales, en condiciones oxidantes y a temperaturas por debajo de 100 °C, se produce porque los aceros al carbono y de baja aleación no son capaces de generar una capa pasiva que les proteja de la acción del medio. Este comportamiento no pasivo ha sido puesto de manifiesto en los ensayos electroquímicos, donde se obtuvieron las curvas de polarización de ambos materiales en la misma condición que los ensayos de corrosión generalizada. La forma de las curvas de polarización indican que estos materiales presentan un proceso de disolución activa en las condiciones ensayadas. Esta respuesta no pasiva

también está de acuerdo con las predicciones termodinámicas de los diagramas potencial/pH. Como se observa en la figura 11, para un pH = 6 correspondiente al de las disoluciones de ensayo y potenciales medidos de $-338 \pm 18 \text{ mV}_{\text{SHE}}$, la zona correspondiente es la de corrosión y la especie estable el Fe^{+2} soluble. Este catión estaría como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, pero en disolución este compuesto se oxida pasando a hidróxido ferroso-férrico y, finalmente, a hidróxido férrico, dando lugar a los productos de corrosión obtenidos de $\text{FeO}(\text{OH})$ (lepidocrocita) y $(-\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (Maghemita-C) que están de acuerdo con los productos de corrosión del hierro encontrados en la bibliografía^[2,5]. Además, a la temperatura de ensayo según distintos autores^[6], el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no es estable.

Sin embargo, a alta temperatura, de acuerdo con el diagrama de estabilidad de los compuestos de hierro a 300 °C, (Fig. 7)^[7], para las condiciones de pH~7 y potenciales de corrosión estimados en torno a la línea de H_2 , la zona de estabilidad es la correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4), por lo que los depósitos analizados estarán formados principalmente por Fe_3O_4 y $\text{FeO}(\text{OH})$ que según el mecanismo de corrosión acuosa a alta temperatura del acero^[8], cubre la superficie del óxido a temperaturas < 350 °C. También se encuentra B_2O_3 formando parte de estos depósitos, pues según el diagrama de Pourbaix es el compuesto estable en las condiciones del ensayo. Solamente en las probetas del acero SA-508 se encuentra Cr_2O_3 .

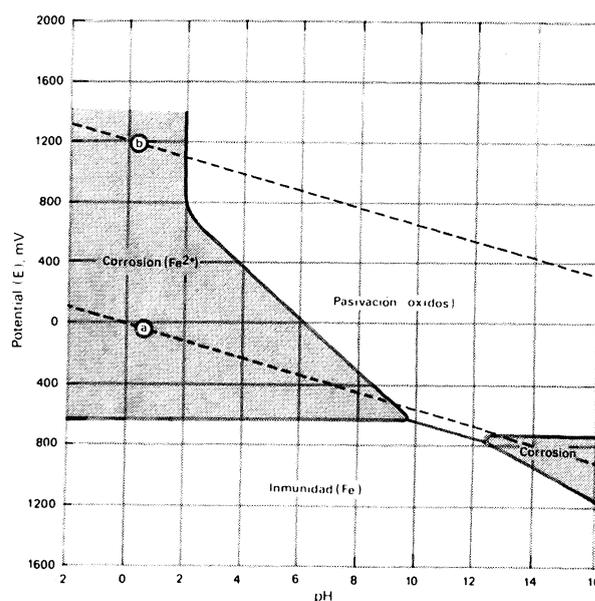


Figura 11. Diagrama potencial-pH para el sistema hierro-agua a 25 °C.

Figure 11. Potential-pH diagram for iron-water system at 25 °C.

La solubilidad de la magnetita depende de la temperatura, del pH y de la presión parcial de hidrógeno, y a 300 °C presenta un mínimo de solubilidad a pH 6-7 (Fig. 13)^[1]. La formación de esta capa de óxido estable, insoluble y protectora, explica el comportamiento observado en las condiciones de operación y que se presenta en la figura 12.

Algunos autores^[3] reportan la presencia de picaduras a bajas temperaturas, incluso en medios con poco oxígeno. En este caso particular, los ensayos se han realizado en agua pura con oxígeno disuelto, los autores asocian este ataque local por picaduras a la existencia de inclusiones de MnS. La nucleación de las picaduras en las inclusiones puede ocurrir debido a la disolución selectiva de las inclusiones por ataque de corrosión localizada sobre las imperfecciones en la capa de óxido adyacente a esas inclusiones, por la existencia de microcavidades entre el sulfuro y el metal y también porque los sulfuros son conductores de electrones y por ello pueden ser polarizados a un potencial en que son inestables termodinámicamente y tienden a disolverse a altos potenciales anódicos. Como resultado de la disolución de los sulfuros se produce H₂S que acelera la disolución del hierro. La extensión de proceso de picadura puede ser dependiente

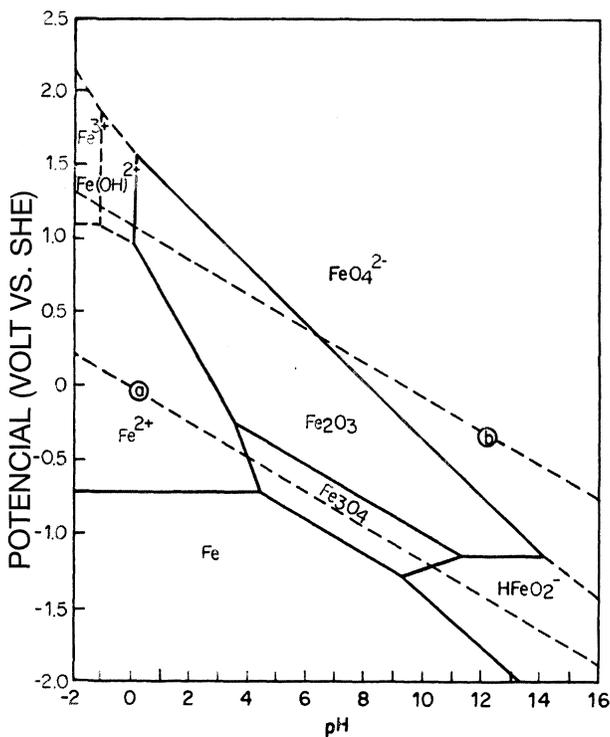


Figura 12. Diagrama potencial-pH para el sistema hierro-agua a 300 °C^[5].

Figure 12. Potential-pH diagram for iron-water system at 300 °C^[5].

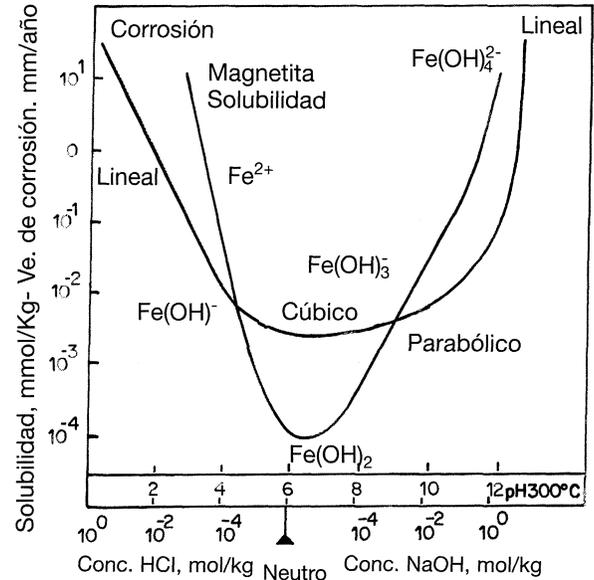


Figura 13. Solubilidad de la magnetita a 300 °C^[1].

Figure 13. Solubility of magnetite at 300 °C^[1].

de la velocidad de disolución de la inclusión de sulfuro. Una relativamente disolución de sulfuro lenta podría llevar a picaduras más pronunciadas. Si la velocidad de disolución fuera relativamente rápida o las inclusiones se desprendieran de la superficie, podría observarse una corrosión más uniforme.

En nuestros ensayos se ha observado una disolución preferencial en la zona de inclusiones, pero en este caso se trata de un ataque de poca profundidad, debido probablemente a la más alta velocidad de corrosión en el medio ensayado.

Cuando el acero al carbono queda al descubierto y mojado por el refrigerante, siempre se trata de una pequeña zona anódica rodeada de una gran área catódica correspondiente al revestimiento de acero inoxidable. En esta situación, puede darse un efecto de acoplamiento galvánico que aumentaría la velocidad de corrosión del material menos noble. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que para las relaciones de áreas entre acero al carbono y acero inoxidable desde 1:1 hasta 1:10 no se observa ningún efecto de acoplamiento galvánico, pues las probetas presentan similares velocidades de corrosión a las ensayadas sin contacto con acero inoxidable.

Esta ausencia de efecto galvánico también ha sido probada por otros laboratorios, pues en ensayos realizados a temperaturas entre 21 y 60 °C y en disoluciones con ácido bórico con y sin oxígeno, después de 4 meses de exposición, no se encontró

efecto pernicioso del acoplamiento con acero inoxidable^[4].

El único efecto detectado en los ensayos realizados con probetas de acero al carbono en contacto con acero inoxidable ha sido la aparición de una banda de ataque por resquicio, localizada en la zona de unión entre el acero al carbono y el inoxidable, mojada por el medio de ensayo, pero con dificultad de acceso. Como consecuencia de este mal acceso de la disolución, en esta zona se ha producido un microclima, que dará lugar a un proceso de corrosión por resquicio. Aunque este proceso puede llegar a producirse en condiciones extremas en servicio, su incidencia parece poco significativa frente a la corrosión generalizada del acero al carbono.

5. CONCLUSIONES

- Las velocidades de corrosión obtenidas para el acero al carbono A-410b y para el acero de baja aleación SA-508 han sido muy semejantes, no presentando entre ellas diferencias significativas, por lo que sería posible realizar una base de datos común que englobara tanto aceros al carbono como aceros de baja aleación.
- A 60 °C, y en medios con oxígeno, la cinética de corrosión sigue una ley lineal que corresponde a 791 $\mu\text{m/año}$, mientras que a 330 °C y medios reductores sigue una ley parabólica con una corrosión inicial, para tiempos cortos, que está en torno a las 25 $\mu\text{m/año}$, y que disminuye a valores alrededor de 11 $\mu\text{m/año}$ para tiempos de exposición largos.
- No se ha detectado corrosión por picaduras ni en los ensayos realizados a baja temperatura en medios oxidantes ni en los llevados a cabo en medios reductores a alta temperatura; única-

mente se ha detectado una disolución local, poco profunda asociada a la presencia de inclusiones en el material.

- No se ha detectado aumento de la velocidad de corrosión ni en el material ensayado con probetas en contacto con acero inoxidable en distintas relaciones de área, ni en el material sobre el que se ha depositado I-182.

REFERENCIAS

- [1] D.D. MACDONALD, G. CRAGNOLINO. *The ASME Handbook on water technology for thermal power systems*. Paul Cohen (Ed), New York (EE.UU.). ASME, 1989, pp 772-774.
- [2] H.H. UHLIG, R. WINSTON. *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons Inc, (Eds), 3ª ed. (EE.UU.), 1985, pp 95 y 98.
- [3] T. MIZUNÓ, S. PEDNEKAR, Z. SZLARSKA-SMIALOWSKA y D.D. MACDONALD. *Proceedings of the International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*. Myrtle Beach. South Carolina (EE.UU.), 1983, NACE, 1984, pp 395-413.
- [4] *Absorption of corrosion hydrogen by A302B steels at 70 °F to 500 °F*. Westinghouse Electric Corp. WCAP-7099. Pittsburgh, 1967. pp 1-27.
- [5] C.M. CHEN, K.ARAL y G.J. THEUS. *Computer-Calculated Potential pH Diagrams to 300 °C*. EPRI N P-3137, Palo Alto, CA (EE.UU.), Vol. 1, 1983, pp 2-1 a 2-8
- [6] *Corrosion Metal /Environment Reactions*. Vol 1, L.L: SHREIR, R.A. JARMAN & G.T. BURSTEIN (Eds), Butterworth Heinemann, Oxford (Gran Bretaña), 1994.
- [7] B. BEVERSKOG e I. PUIGDOMENECH, *Corros Sci.* 38 (1996) 2121-2135.
- [8] J. ROBERTSON, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1275-1291.