

Efectul concentrației de clorură asupra coroziunii în crevasă a îmbinărilor sudate a unor aliaje de titan

LAURENȚIU POPA^{1*}, MARIA RĂDULESCU¹, ALICE DINU¹, LUCIAN VELCIU¹, IOAN VIOREL BRÂNZOI²

¹Institute for Nuclear Research, POB 78, 115400 Mioveni, Romania

²University "Politehnica" Dept. of Applied Phys. Chem. & Electrochem., 1 Polizu, 011061, Bucharest, Romania

Geological disposal is identified by nearly all experts in the field of waste management as the only safe and sustainable option presently available, but the progress towards its implementation is slow. The nuclear waste must be safely stored for hundreds of thousand years. Titanium alloys are some of the most promising candidates as container materials for the long-term disposal of high level nuclear waste (HLW) in rock salt formations. In the case of titanium waste containers, between the containers walls and the surrounding buffer material used to pack the disposal borehole some crevices can appear in the welded zone container/ shielding lid, under a biofilm etc. For this purpose we studied the effect of chloride concentration on crevice corrosion of some welded titanium alloys (Grade 2 and Grade 12, respectively) in chloride solutions at 90°C by electrochemical methods (E_{corr} vs time, potentiodynamic tests).

Keywords: welded titanium alloys, crevice corrosion, chloride concentration

Dezideriile nucleare trebuie stocate în siguranță pentru sute de mii de ani [1]. Securitatea depozitului final de combustibil ars este asigurată de un sistem întreg de bariere naturale și ingineresti (artificiale), din care un rol important revine containerului. Alegerea materialului containerului și respectarea cerințelor de proiectare joacă un rol foarte important în controlul proceselor de coroziune. În funcție de roca în care va fi amplasat depozitul, materialele candidate sunt selectate pe principiul rezistenței la coroziune.

Comportarea foarte bună la coroziune a titanului în medii de apă de mare a făcut din acesta un candidat ideal ca material de container pentru utilizare la temperaturi ridicate în medii saline, similare celor din amplasamentul canadian de depozitare a dezideriilor de combustibil nuclear [2].

Unul dintre materialele recomandate pentru confecționarea canistrei este titanul sau un aliaj de titan, în cazul depozitării atât în roci granitice cât și în saline, iar mantaua exterioară este tot din titan, având grosimea peretelui de cca 6 mm, capabilă să reziste la o presiune hidrostatică de adâncime de 10 MPa și la o temperatură de 150°C. În literatura de specialitate există date referitoare la studiul proceselor de coroziune [3-7], în special, pe trei tipuri de aliaje de titan (Ti gr.2, Ti gr.12 și Ti gr.16), care sunt considerate potențiale la construcția canistrei pentru depozitarea finală a combustibilului ars.

Partea experimentală

Realizarea îmbinărilor sudate

Aliajele de titanium, din care s-au obținut sudurile, s-au elaborat la IMNR București. Compoziția chimică a fost determinată de producător și este prezentată în tabelul 1.

Sudarea cap la cap a tablelor de titan de tipul "Ti grad 2" și "Ti grad 12" s-a realizat prin procedeul WIG (Wolfram Inert Gaz) folosind material de adaos din sârmă din aliaj de titan din același grad cu materialul de bază cu ajutorul unui dispozitiv experimental, prin intermediul căruia a fost posibilă protecția suplimentară a rădăcinii și a marginilor rostului de sudare cu gaz inert (argon special pentru sudură).

Metode de testare

S-au efectuat teste de coroziune prin metode electrochimice (potențialul de coroziune în funcție de timp, polarizare potențiodinamică în soluții de NaCl cu concentrații de 1 mol/L și 2 mol/L la 90°C).

Evaluarea susceptibilității la coroziune în crevasă a aliajelor de titan în stare sudată testate în soluție de NaCl cu diferite concentrații s-a făcut pe baza alurii curbelor potențialului de coroziune în timp, curbelor potențiodinamice și a analizei prin microscopie metalografică a suprafețelor testate electrochimic.

Rezultate și discuții

Comportarea potențialului de coroziune în timp în soluție 1 mol/L și 2 mol/L NaCl la temperatura de 90°C

Înregistrarea profilelor potențialului de coroziune în timp este o metodă relativ simplă de detectare a inițierii coroziunii localizate (în crevasă) pe probe sudate din aliaje de titan.

În figurile 1-4 s-au comparat profilele potențialului de coroziune în timp pentru probe sudate cu crevasă simulată din Ti gr.12 și Ti gr.2 în soluție 1 mol/L NaCl la 90°C și respectiv pentru aceleași probe sudate cu crevasă simulată în soluție 2 mol/L NaCl la 90°C.

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR Ti gr. 2 și Ti gr. 12 UTILIZATE ÎN VEDEREA SUDĂRII

Tip aliaj	Compoziția chimică (% gr)								
	C	N	O ₂	H ₂	Fe	Mo	Ni	Pd	Ti
Ti gr.2	0.0194	0.009	0.068	-	0.059	-	-	-	rest
Ti gr.12	0.020	0.015	0.12	-	0.061	0.613	0.906	-	rest

* email: claur_popa@yahoo.co.uk; 0724068431

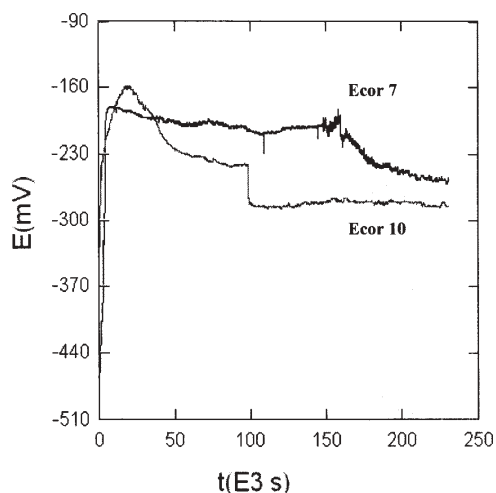


Fig. 1 Variația potențialului de coroziune în soluție aerată de NaCl la două concentrații și temperatura de 90°C pentru probe sudate din aliajul Ti gr.12 (Ecor 7- conc. 1 mol/L NaCl și Ecor 10 - conc. 2 mol/L NaCl)

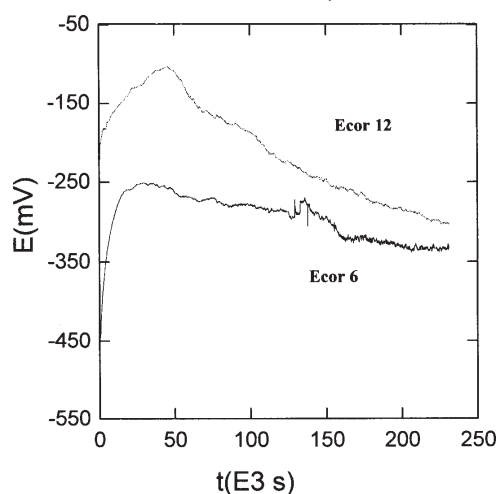


Fig. 2 Variația potențialului de coroziune în soluție aerată de NaCl la două concentrații și temperatura de 90°C pentru probe sudate din aliajul Ti gr.2 (Ecor 6- conc. 1 mol/L NaCl și Ecor 12 - conc. 2 mol/L NaCl)

Pe probele sudate, după o perioadă de inducție scurtă, potențialul descrește (perioadă de activare). În timpul acestei perioade (alura curbelor este aproximativ aceeași) potențialul din crevasă descrește spre valori negative (Fig. 3, 4). Apariția repasivării este indicată de o ușoară creștere a potențialului. Datorită sârăcirii în oxigen a interiorului crevasei, potențialul scade.

În urma comparării curbelor E_{cor} vs timp ale probelor în stare sudată din cele două aliaje de titan în soluție aerată de 1 mol/L NaCl și respectiv 2 mol/L NaCl la 90°C se pot trage următoarele concluzii:

- probele sudate de Ti gr.12 cu crevasă simulată testate în soluție NaCl la cele două concentrații (curbele Ecor 7 și Ecor 10 din fig. 1) prezintă o comportare normală în sensul că pe măsură ce concentrația de clorură crește se mărește și susceptibilitatea la coroziune în crevasă prin deplasarea potențialului de coroziune spre domeniul catodic;

- probele sudate de Ti gr. 2 cu crevasă simulată testate în soluție de NaCl (curbele Ecor 6 și Ecor 12 din Fig. 2) prezintă o anomalie în sensul micșorării susceptibilității la coroziune pe măsura creșterii concentrației de NaCl (se observă o deplasare a potențialului de coroziune spre domeniul anodic odată cu creșterea concentrației de clorură);

- la cele două concentrații de NaCl la care s-au efectuat testele, potențialele de coroziune ale probelor sudate din

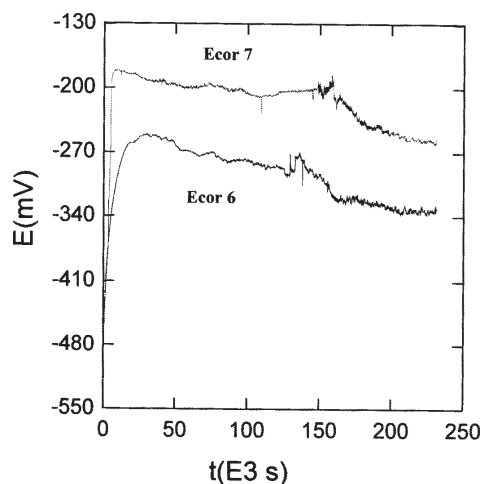


Fig.3 Variația potențialului de coroziune în soluție de 1 mol/L NaCl la 90°C pentru aliajele de Ti gr.12 (Ecor 7) și Ti gr.2 (Ecor 6) sudate

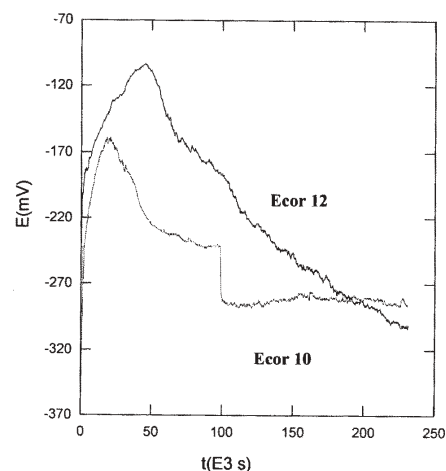


Fig. 4 Variația potențialului de coroziune în soluție de 2 mol/L NaCl la 90°C pentru aliajele de Ti gr.12 (Ecor 10) și Ti gr.2 (Ecor 12) sudate

aliajele Ti gr.12 cu crevasă simulată (curbele Ecor 7, Ecor 10 din fig. 3, 4) sunt deplasate mai spre domeniul anodic (fapt ce indică o rezistență mai bună la coroziune a acestui aliaj) comparativ cu potențialele de coroziune ale probelor sudate din Ti gr. 2 cu crevasă simulată (curbele Ecor 6, Ecor 12 din fig. 3, 4), în ambele situații având loc un proces de coroziune în crevasă atât în zona metalului de bază cât și în sudură; timpul necesar atingerii potențialului de coroziune în stare staționară a fost variabil, dar în general într-un interval de aproximativ 30-60 h potențialul de coroziune a devenit constant pentru ambele tipuri de aliaje de titan sudate cu crevasă simulată (fig. 3, 4)

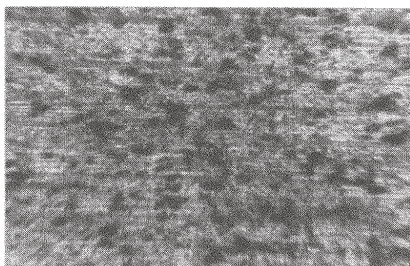
Metalografia îmbinarilor sudate

Micrografiile s-au realizat după polizarea unei adâncimi de aprox. 10μm (polizare superficială) de pe suprafața cuponului original în vederea îndepărtării excesului de produs de coroziune și relevării zonelor corodate din interiorul ariei cu crevasă. Adâncimea maximă de penetrare a probelor prin coroziune în crevasă în experimentele efectuate în soluțiile de NaCl în condiții de aerare totală este de cca 56μm.

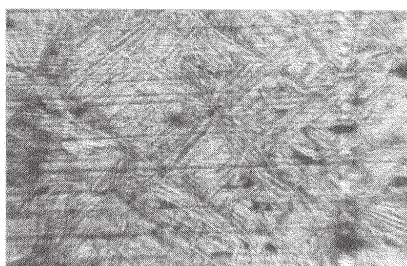
Structura metalografică a celor două aliaje de titan sudate (tabelul 2) a fost evidențiată cu ajutorul unor repete de atac din ASTM E 407 [8]. În figura 5 sunt prezentate structurile metalografice din metalul de bază, zona sudată, zona influențată termic (ZIT), cordonul de sudură (CS) și rădăcină (R).

Tabelul 2
STRUCTURA METALOGRAFICĂ (MB- ZIT- CS-R) A TABLELOR DE TITAN SUDATE

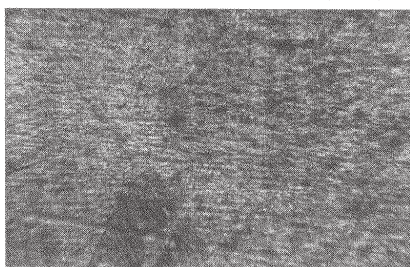
Structura metalografică			
MB	ZIT	CS	R
Placa de Ti gr.12			
Microstructură cu grăunți deformați (alunghiți)-fază $\alpha(+\beta)$	Microstructură combinată aciculo-lamelară (fază α') și grăunți ușor poligonizați fața de M.B.; structură de tipul $\alpha+\beta$	Microstructură rezultată prin transformarea martensitică (la răcire) a fazei α , cu grăunți formați din faza $\alpha'+\beta$ cu aspect de împletitură aciculo-lamelară.	Microstructură cu aspect aciculo-lamelar (fază α') caracteristică transformării martensitice (la răcire) a fazei α , de tipul $\alpha'+\beta$
Placa de Ti gr.2			
Microstructură cu grăunți deformați (turtiți)-fază α .	Microstructură combinată cu grăunți alunghiți, ușor poligonizați de fază α și aciculari de fază α'	Microstructură cu aspect acicular caracteristic transformării martensitice la răcire de fază α ; structură aciculară de fază α ($Ti\beta+Ti\alpha'$); (Widmanstatten).	Microstructură cu aspect acicular caracteristic transformării martensitice la răcire a fazei α ; structură aciculară de fază α ($Ti\beta+Ti\alpha'$); (Widmanstatten).



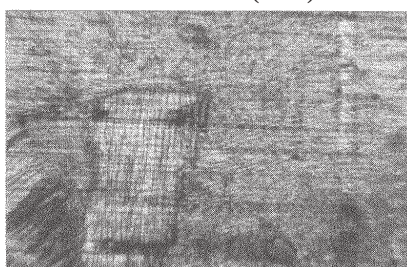
Microstructura probei sudate de Ti gr. 12 zona materialului de bază (x 200)



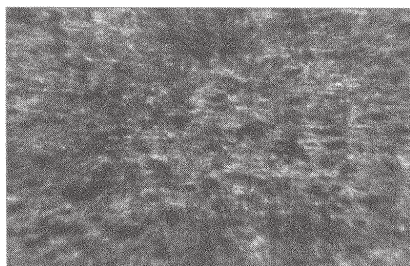
Microstructura probei sudate de Ti gr. 12 - zona cusăturii (x 200)



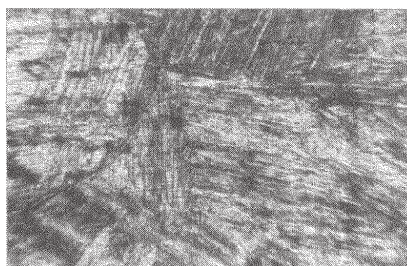
Microstructura probei sudate de Ti gr. 12 - zona influențată termic (x 200)



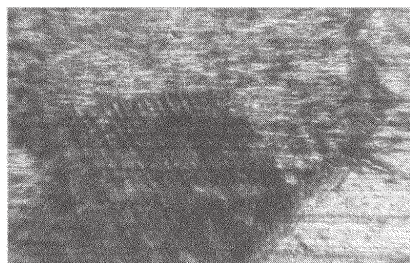
Microstructura probei sudate de Ti gr. 12 - rădăcina sudurii (x 200)



Microstructura probei sudate de Ti gr. 2 - zona materialului de bază (x 200)



Microstructura probei sudate de Ti gr. 2 - zona cusăturii (x 200)



Microstructura probei sudate de Ti gr. 2 - zona influențată termic (x 200)



Microstructura probei sudate de Ti gr. 2 - rădăcina sudurii (x 200)

Fig. 5. Microstructurile aliajelor de titanium sudate

Teste potențiodinamice în soluție 1 mol / L și 2 mol/L NaCl la 90°C pe probe sudate din aliaj de Ti gr. 2 și Ti gr. 12

Măsurătorile potențiodinamice (PD) în soluție de 1 mol/L și 2 mol/L NaCl la 90°C s-au efectuat pe un potențiostat-galvanostat marca PARSTAT model 2273 și au

constat în baleierea potențialului din domeniul catodic (-250 mV vs potențialul în circuit deschis E) în domeniul anodic (2500 mV vs potențialul electrodului de referință R) cu o viteză de 1mV/s concomitent cu înregistrarea curentului din celulă.

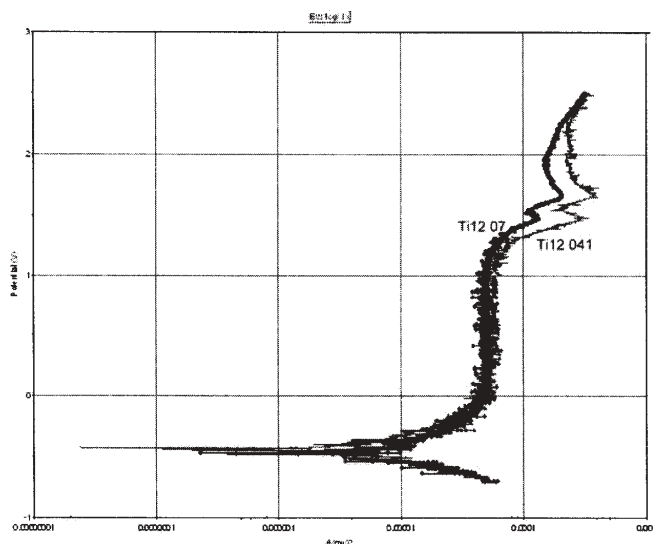


Fig. 6 Curbele potențiodinamice pentru probele sudate din aliajul Ti gr.12 - (Ti 12 041 - conc. 1 mol/L NaCl și Ti 12 07 - conc. 2 mol/L NaCl) în următoarele condiții: M=3 NM, 90°C

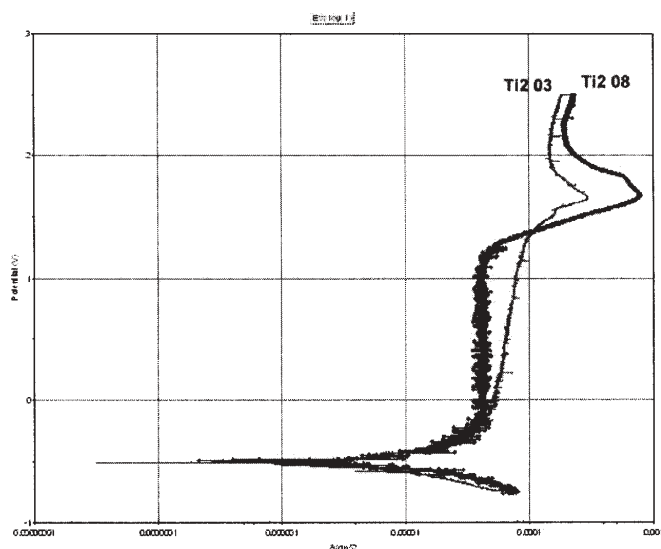


Fig. 7 Curbele potențiodinamice pentru probele sudate din aliajul Ti gr.2 - (Ti 2 03 -conc. 1 mol/L NaCl și Ti 2 08 -conc. 2 mol/L NaCl) în următoarele condiții: M=3 NM, 90°C

Comparând curbele de polarizare ale celor două tipuri de aliaje de titan studiate- probe în stare sudată cu crevasă simulată (fig. 6 și 7) în soluție 1 mol/L și respectiv 2 mol/L NaCl se constată următoarele:

- probele sudate de Ti gr.12 prezintă aproximativ aceeași comportare la polarizare (curbele Ti12 041 și Ti12 07 din Fig 6) la ambele concentrații în sensul că valorile curenților de pasivare curenți anodic sunt de aproape același ordin de mărime;

- probele sudate de Ti gr. 2 prezintă o anomalie constând în diminuarea susceptibilității la coroziune a probelor sudate de Ti gr. 2 la o concentrație de clorură mai ridicată (curba Ti2 08 din fig 7) comparativ cu concentrația mai joasă (curba Ti2 03 din fig 7) fapt care se datorează unei diferențe mici de potențial dintre crevasă și suprafața exterioară acesteia sau a unui pH crescut în crevasă.

Suprapunând curbele de polarizare ale probelor sudate din cele două tipuri de aliaje de titan (fig. 8 și 9) cu crevasă simulată în soluție 1 mol/L și respectiv 2 mol/L NaCl se constată următoarele:

- probele sudate de Ti gr. 2 cu crevasă simulată testate în soluție 1 mol/L NaCl (curba Ti2 03 din fig. 8) au picul din catodic plasat la un potențial mai negativ, ceea ce denotă

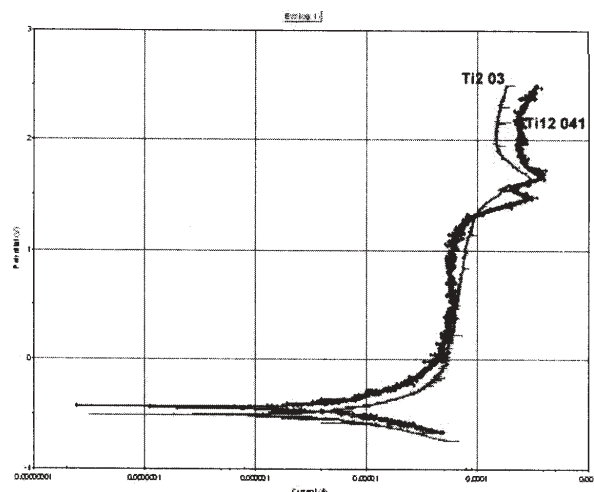


Fig. 8 Curbele potențiodinamice pentru probele sudate din aliajele de Ti gr.12 (Ti 12 041) și Ti gr.2 (Ti 2 03) în următoarele condiții: soluție 1 mol/L NaCl, M=3 NM, 90°C

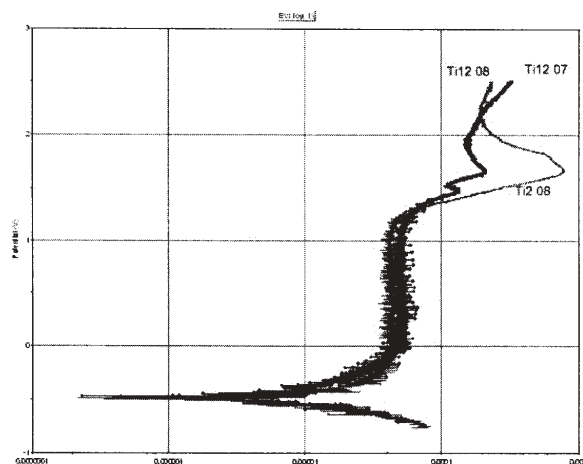


Fig. 9 Curbele potențiodinamice pentru probele sudate din aliajele de Ti gr.12 (Ti 12 08) și Ti gr.2 (Ti 2 07) în următoarele condiții: soluție 2 mol/L NaCl, M=3 NM, 90°C

o susceptibilitate mai mare la coroziune comparativ cu probele sudate de Ti gr. 12; acest fapt poate fi constatat și din reprezentarea Ecor vs timp (fig. 3);

- probele sudate de Ti gr.12 și Ti gr. 2 cu crevasă simulată testate în soluție 2 mol/L NaCl (curbele Ti12 07 și Ti2 08 din fig. 9) prezintă diferențe mici de comportare la polarizare electrochimică.

Concluzii

Ca urmare a testelor electrochimice efectuate s-a constatat că:

- a) la cele două concentrații de NaCl la care s-au efectuat testele, potențialele de coroziune ale probelor sudate din aliajele Ti gr.12 cu crevasă simulată sunt deplasate spre domeniul anodic fapt ce indică o rezistență mai bună la coroziune a acestei suduri comparativ cu probele sudate din Ti gr.2 cu crevasă simulată, cu toate că în ambele situații s-a inițiat un proces de coroziune în crevasă;

- b) la polarizare potențiodinamică probele sudate de Ti gr. 2 prezintă o anomalie constând în diminuarea susceptibilității la coroziune a probelor sudate de Ti gr. 2 la o concentrație de clorură de sodiu mai ridicată (2 mol/L) comparativ cu concentrația mai joasă (1 mol/L) fapt care se datorează unei diferențe mici de potențial dintre crevasă și suprafața exterioară acesteia sau unui pH crescut în crevasă; această comportare anormală s-a constatat și în

cazul înregistrării variației potențialului de coroziune pe aceleași probe sudate de Ti gr. 2 la cele două concentrații în funcție de timp.

Analiza prin microscopie metalografică a evidențiat că la concentrația de 1 mol/L NaCl și temperatura de 90° C sudurile pot suferi un atac coroziv localizat de tip coroziune în crevasă asupra părților din metalul de bază, în timp ce la concentrația de 2 mol/L NaCl și temperatura de 90° C atât sudurile cât și metalul de bază au suferit un atac coroziv localizat de tip coroziune în crevasă.

Bibliografie

1.DEREK M. TAYLOR, The Management of Radioactive Waste in the European Union – Options, Situation and Proposal for Changes
2. JOHNSON, L.H., LENEVEU, D.M., SHOESMITH, D.W., OSCARSON, D.W., GRAY, M.N. LEMIRE, R.J., GARISTO, N.C. , 1994. The disposal of Canada' s nuclear fuel waste: The vault model for postclosure assessment. Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-I 0714, COG-93-4

3. SMAILOS, E., KOSTER, R., Corrosion Studies on Selected Packaging Materials for Disposal of High Level Wastes, IAEA-TECDOC - 421, Vienna, (1987).

4. M.LKEDA, B., BAILEY, M.G., Crevice Corrosion of Titanium under Nuclear Fuel Waste Conditions , AECL -9568, (1989)

5.SHOESMITH, D.W., Corrosion of Nuclear Fuel Waste Containers Proceedings of a Workshop, AECL -10121. (1990)

6. SHOESMITH, D.W., LKEDA, B.M., QUINN, M.J., Estimating the Lifetimes of Titanium Containers for Nuclear Fuel Waste: A. Damage Function for the Crevice Corrosion of grade —2, Titanium,” AECL-11255, (1995)

7. JAMES J.NO, M.GRANT BAITEY, L., Hydrogen Absorption by Grade-2, Titanium, AECL -11608, (1996); IKEDA, B.M., W.SHOESMITH, D., Industrial Experience with Titanium, AECL 11750, (1997)

8. *** ASTM E 407-„Standard Methods for Microetching Metals and Alloys” (R 186/187 și R 194)

Intrat în redacție: 4.09.2006

Reînnoiți-vă abonamentele la REVISTA DE CHIMIE pe anul 2008

Prețurile sunt:

**persoană fizică - 100 RON
instituții de învățământ superior : 250 RON
societăți: 300 RON**