

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1980

04-80-13

CNEA- NT-14/80

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
PRESIDENCIA DE LA NACION

CORROSION BAJO TENSIONES DEL CIRCONIO Y
DE SUS ALEACIONES EN PRESENCIA DE IODO

Revisión bibliográfica

Roberto HADDAD

Buenos Aires - Argentina
1980

INDICE

<u>SECCION</u>	<u>PAG.</u>
I. INTRODUCCION	1
II. CONCEPTOS DE SCC	7
III. TECNICAS EXPERIMENTALES	11
IV. FENOMENOLOGIA	29
V. MECANISMOS DE CORROSION BAJO TENSIONES DEL ZRY EN ATMOSFERA IODADA	57
VI. ELEMENTOS COMBUSTIBLES EN OPERACION	77
BIBLIOGRAFIA	87

EQUIVALENCIAS ENTRE DISTINTAS UNIDADES DE MAGNITUDES DE INTERES

Presión o tensión.

$$\begin{aligned}1 \text{ Kp/mm}^2 &\equiv 1 \text{ Kgr/mm}^2 \\1 \text{ PSI} &= 7 \times 10^{-4} \text{ Kgr/mm}^2 \\1 \text{ MPa} &\equiv 1 \text{ MN/m}^2 = 1.02 \times 10^{-1} \text{ Kgr/mm}^2 \\1 \text{ at} &= 1.03 \times 10^{-2} \text{ Kgr/mm}^2\end{aligned}$$

Concentración de tensiones.

$$\begin{aligned}1 \text{ Kp/mm}^{1,5} &\equiv 1 \text{ Kgr/mm}^{1,5} \\1 \text{ MPa.m}^{0,5} &\equiv 1 \text{ MN/m}^{1,5} = 3,22 \text{ Kgr/mm}^{1,5} \\1 \text{ Ksi } \sqrt{\text{inch}} &= 3,55 \text{ Kgr/mm}^{1,5}\end{aligned}$$

Temperatura.

$$\begin{aligned}\text{Si } C &\text{ es la lectura en } ^\circ\text{C,} \\F &\text{ " " " " } ^\circ\text{F y} \\K &\text{ " " " " } ^\circ\text{K,} \\C &= \frac{5F - 160}{9} \quad \text{y} \\C &= K - 273\end{aligned}$$

Quemado.

$$\begin{aligned}1 \text{ MWd/tU} &= 2,4 \times 10^{-2} \text{ MWh/kgU} \\1 \text{ at \%} &= 2,19 \times 10^{-2} \text{ MWh/kgU} \\1 \text{ GJ/kgU} &= 2,78 \times 10^{-1} \text{ MWh/kgU}\end{aligned}$$

SECCION I

INTRODUCCION

La larga experiencia recogida sobre el comportamiento de los elementos combustibles de los reactores nucleares de potencia refrigerados con agua (PWR, BWR, HWR) permite clasificar las fallas de los mismos en distintos grupos, según el mecanismo primario involucrado (1); son ellos: hidruración, interacción pellet-vaina (PCI), corrosión externa, densificación del pellet y consecuente colapso de la vaina, dilatación y pandeo de las barras y elementos debido al crecimiento por irradiación, creep u otras interacciones mecánicas y, por último, corrosión por frotamiento, abrasión, fatiga superficial, etc.. De todas estas posibilidades, una a la que más atención se le ha prestado es la PCI, habiendo en este momento acumulada una enorme cantidad de información procedente de laboratorios de todo el mundo, la cual ha sido volcada en sinnúmero de publicaciones y en conferencias de la magnitud de la realizada en el año 1977 por la American Nuclear Society (ANS) en St. Charles, Illinois U.S.A. (2) (3) (4) (5) (6) (7), lo cual habla a las claras de la importancia atribuida a este tipo de falla. La PCI se caracteriza por un fuerte contacto mecánico entre las pastillas de elementos combustibles y la vaina que las contiene, bajo condiciones de irradiación intensa, altas temperaturas, localización de tensiones debida a fractura general de los pellets y presencia de gran número de elementos químicos producidos por la fisión nuclear; por lo tanto -y como resultado de esta interacción- se podría producir tanto fractura dúctil de los tubos, como fragilización por metales líquidos (LME), fragilización por hidrógeno (DHC) o corrosión bajo tensiones (SCC) inducida por productos de fisión.

Desde que H.S. ROSENBAUM y colaboradores (8) publicaron los resultados que sobre el tema "The Interaction of Iodine with Zircaloy 2" realizaron por 1966 bajo el auspicio de la General Electric Company y dentro del "High Performance UO₂ Program", toda la evidencia disponible tiene a confirmar la sospecha de que muchas de las fallas que presentan los elementos combustibles nucleares -englobadas dentro de la PCI- se origi-

nan en el último de los procesos nombrados (SCC). En efecto, se ha comprobado que muchos de los productos generados por la fisión del combustible son agentes agresivos para el Zr, Zircaloy 2 y Zircaloy 4 (aleaciones de Zr usadas en la fabricación de los tubos que contienen las pastillas de UO_2 ; se usarán las abreviaturas Zry-2 y Zry-4)) de modo que se encuentran presentes los dos factores necesarios para que se produzca SCC, a saber, medio corrosivo y tensiones mecánicas, provenientes estas últimas de la dilatación térmica de los pellets; las deformaciones resultantes de las vainas están, en general, en el rango plástico y a veces se superan los límites de resistencia del material, produciéndose en tales circunstancias fractura dúctil; sin embargo, no es necesario llegar a tal extremo, ya que la SCC reduce las tensiones necesarias para provocar una falla a valores cercanos al punto de fluencia del metal. No sólo se ha podido demostrar que "puede" haber SCC, sino que se ha llegado a probar que sin duda es un proceso de este tipo el que tiene la mayor parte de la responsabilidad de los fenómenos de PCI observados. Téngase en cuenta para llegar a esta conclusión los siguientes hechos:

- 1) Los cracks siempre nacen en el interior de los tubos, aún en aquellas circunstancias en que las tensiones tensiles máximas se produzcan en la superficie externa. (9)
- 2) Se ha observado que las fallas debidas a PCI comienzan a niveles de potencia caracterizados por un incremento notable de la liberación de productos de fisión, permitiéndose de esta forma obtener las concentraciones necesarias para que se produzca SCC (6); más aún, las fallas ocurren en determinados sitios del reactor, no coincidentes con los lugares donde se desarrolla la máxima potencia, en los cuales se pudo detectar, en cambio, máxima concentración de determinados elementos tales como Iodo y Teluro. (3)
- 3) Mientras que los elementos que estuvieron en funcionamiento a baja potencia fallan cuando se eleva la misma sobre determinado valor en un tiempo dado, se comprobó que elementos igualmente irradiados no defecionan si se los carga con combustible fresco (sin productos

de fisión) antes de someterlos al incremento de potencia (3) (10) (11).

- 4) Se observa similitud en la morfología de falla de las probetas de laboratorio con respecto a las vainas de los elementos combustibles, así como también en la magnitud de las variables (mecánicas o no) involucradas en el proceso; por ejemplo, se ha podido distinguir claramente en muchos casos -en base a las observaciones de las características fractográficas- la no ocurrencia de un mecanismo de fragilización por hidrógeno (3) (12) (6) (7) (13) (14).

Con respecto a este último hecho, es importante hacer notar que la SCC es distinguible fractográficamente de otros mecanismos, tales como DHC, si bien no siempre se puede establecer fehacientemente cual es el agente corrosivo. Sin embargo, la mayor parte de los investigadores coinciden en responsabilizar al lodo como el principal elemento inductor, basándose en la detección de compuestos de lodo en la superficie de fractura (15) (13), como así también en el marcado aumento en la concentración de I_{131} en las regiones adyacentes a las fallas (16) y, fundamentalmente, la presencia de profusos depósitos de IC_s (17) (13) en la cara interna de los tubos pertenecientes a elementos irradiados. El IC_s de por sí no es un compuesto agresivo para el Zry (17) pero, en las condiciones de intensa irradiación imperantes en un reactor en operación, se descompone radiolíticamente liberando lodo, elemento de comprobada acción agresiva (9). El C_s puede, en forma líquida, fragilizar el Zry y si se dan ciertas condiciones, pero dicha sustancia no está presente en las barras (17). De los otros depósitos detectados en la cara interna de los tubos, el Cd y el Fe son peligrosos, pero del Fe se encuentran sólo trazas como impurezas dentro del pellet y el Cd -que fuera denunciado como fragilizante del Zry (18) (63), pero fuera encontrado menos peligroso que el lodo (19)- no ha sido detectado entre los elementos presentes en las barras combustibles por varios investigadores (17) (20), ó solo lo ha sido en muy pequeñas cantidades, aún en elementos altamente quemados (3) (1). Otros elementos, tales como el Mo -que fuera denunciado como altamente agresivo en un trabajo de validez muy relativa (19) (ver sección VI)- tampoco figuran entre los depósitos encontrados

Esta revisión pretende resumir los resultados de los trabajos he-

chos hasta la fecha, clasificando la información disponible en el laboratorio de acuerdo a los tópicos que son de interés para la caracterización de las fallas que ocurren en los elementos combustibles en operación por comparación con experiencias de laboratorio. Gran parte de la experiencia acumulada en la materia fue compilada por B. COX y J.C. WOOD en el año 1974 (9). Dicho trabajo fue tomado como base y sólo una reducida porción de su bibliografía nuevamente analizada en la presente revisión.

La compilación de los alrededor de 70 trabajos revisados se ve dificultada por la diversidad de criterios usados en las distintas investigaciones, lo que provoca, en consecuencia, resultados que, en general, son difícilmente comparables. De esto dan cuenta las tablas que resumen el valor de varios parámetros medidos por distintos autores. Se observa en ellas que las condiciones de medición varían de unos a otros y que las cifras publicadas suelen diferir hasta en un orden de magnitud. Por si esto no bastara para dificultar la revisión existen también errores; ya sea de impresión o cometidos por los autores al redactar los informes, los errores -sobre todo aquellos referentes a conversión de unidades- constituyen un factor de confusión importante.

Ejemplos representativos los constituyen los siguientes:

- 1) En un trabajo aparecido en el Journal of Nuclear Materials (21) el autor publica un dato con un error en las unidades (22); posteriormente, otros autores realizan comparaciones con datos propios y hasta suelen realizar proposiciones para explicar las diferencias obtenidas (23) (24).
- 2) En el informe final de un proyecto realizado por el Electric Power Research Institute (17) se incluye al comienzo una página con las unidades usadas y sus respectivas equivalencias con otras unidades, para facilitar la comprensión del lector; en muchos de los casos los factores de conversión están invertidos.

Procurando que estas observaciones no sean aplicables al presente trabajo, se adjuntan los que se supone son los verdaderos factores de conversión de las distintas unidades usadas en la literatura.

Finalmente, es importante remarcar que tanto los elementos combustibles de los reactores tipo Candu como los del tipo Atucha son susceptibles al tipo de falla aquí discutidas (9).

SECCION II

CONCEPTOS DE SCC

Si se tracciona una probeta metálica no fisurada, aplicando tensiones crecientes, la misma se romperá cuando se alcance la tensión de rotura. De acuerdo a la dureza del material la ruptura será frágil o dúctil, observándose, según el caso, poca o mucha deformación, respectivamente; cuando mayor es la temperatura de trabajo más se da el caso de fracturas dúctiles. La fig. 11.1 muestra el aspecto que tiene la superficie de fractura en este caso. Por otra parte, la acción de un agente corrosivo sobre un metal puede provocar distintos tipos de daños, que pueden consistir en perforaciones, disolución generalizada, corrosión preferencial, etc.. En estos casos, cuando el proceso no involucra tensiones mecánicas, no se producen deformaciones en la probeta y la superficie atacada puede presentar distintos aspectos, como ser productos de corrosión depositados, estructura revelada, etc.. La acción combinada de tensiones y medio corrosivo puede muchas veces lograr daños mayores a los previsibles para cada mecanismo separadamente, y es así como, materiales inmunes a la acción de determinados agentes agresivos y resistentes a determinadas exigencias mecánicas no son capaces de soportar la acción simultánea de ambos elementos. La forma típica por la cual la combinación tensión-corrosión provoca la falla de una pieza metálica es la propagación de fisuras cuyo origen es provocado y su crecimiento asistido por el medio corrosivo. En estas circunstancias el metal se puede fracturar a tensiones menores a la de rotura (ver fig. 11.2) y la superficie de fractura muestra aspectos combinados de ambos efectos (fig. 11.3). Este fenómeno es lo que se conoce como Corrosión Bajo tensiones (SCC) y la fig. 11.4 muestra esquemáticamente los distintos comportamientos.

Para un sistema dado no se puede definir una tensión crítica a la cual se produzca la ruptura, ya que su valor va a depender del estado de fisuración previo de la muestra. En efecto, la presencia de una fisura aumenta las probabilidades de que una probeta se rompa, ya que en el crack se produce una concentración de tensiones debida al aumento de la tensión efectiva actuante (por la disminución de la sección trans-

versal de la probeta), el momento actuante y las condiciones mecánicas especiales existentes en el extremo del crack, derivadas de su particular geometría. En fractomecánica existe un parámetro llamado "coeficiente de intensificación de tensiones", K_I , con el que se describe el estado de tensiones en el vértice de la fisura, que depende fuertemente de las condiciones geométricas del crack; por ejemplo, para una muestra plana infinita con una fisura de longitud mucho menor que el espesor de la chapa, sometida ésta a un sistema plano de tensiones tensiles, K_I tiene la siguiente expresión:

$$K_I = \alpha \sigma \sqrt{a} \quad (11.1)$$

donde:

- α : es una constante de proporcionalidad que depende del material y de la geometría del sistema.
- σ : es la tensión aplicada.
- a : es la longitud del crack.

Para otros sistemas de tensiones y geometrías de probetas existen distintas expresiones para K_I , aunque, en general, todas contienen un factor proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la fisura. Esto indica, que al aumentar la longitud de la falla crece el efecto concentrador en la misma, por lo que se llega a un momento en el cual las tensiones se intensifican de tal modo que se produce fractura del material; en este punto se tiene un valor de K_I que es característico de cada material, llamado tenacidad de fractura, simbolizándolo como K_{IC} . La efectividad de K_{IC} como definidor de un estado crítico deriva de su independencia de los factores geométricos o mecánicos involucrados. Ante la presencia de un medio corrosivo, se observa que se produce falla en las probetas a valores de K_I menores que los establecidos para un dado material. Lo que ocurre en estos casos es que la acción del agente agresivo genera fisuras o hace crecer las ya existentes, de modo que llega un momento en que K_I alcanza el valor crítico K_{IC} del material; esta situación está graficada en la fig. 11.5. El valor de K_I mínimo necesario para generar SCC se llama K_{ISCC} , y es menor que K_{IC} .

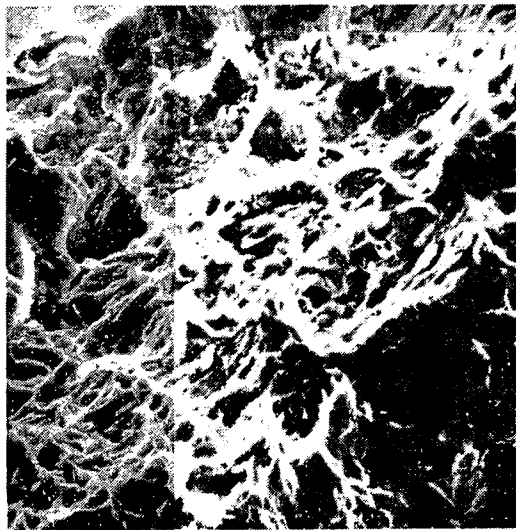


Fig. 11.1: Aspecto de la superficie de fractura de una ruptura dúctil. (X 1.000) (Ref.39)

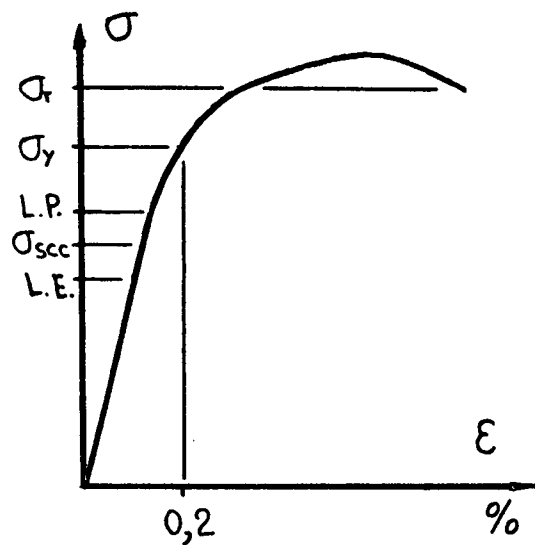


Fig. 11.2: Curva típica tracción-deformación. (Ref. 25)

LE: límite elástico.

LP: límite de proporcionalidad.

σ_y : límite de fluencia.

σ_r : tensión de fractura en aire.

σ_{scc} : tensión de fractura en medio corr.

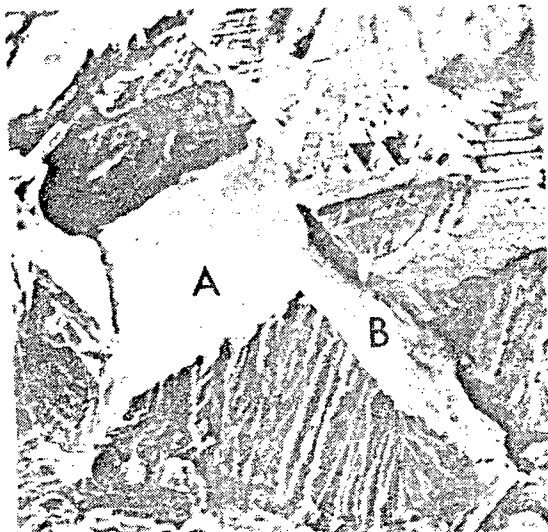


Fig. 11.3: Aspecto de la superficie de fractura de una ruptura por Corrosión Bajo Tensiones transgranular de acero inox. austenítico en soluciones de H_2SO_4 y $NaCl$. A y B: planos 111. (Ref. 25) ^a

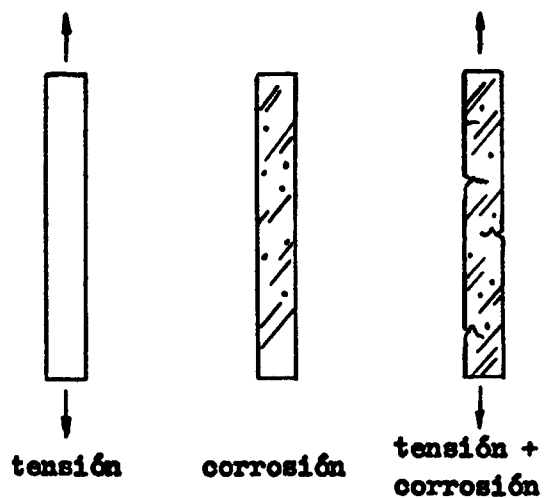


Fig. 11.4: Representación esquemática de tres procesos: a) Tracción Pura; b) Corrosión Pura; c) Corrosión bajo tensiones. (Ref. 25)

Ahora bien, el K_I no sólo es un parámetro útil para determinar la susceptibilidad de un dado material a la SCC, sino que también controla el crecimiento de los cracks producidos en el mismo; en efecto, se ha comprobado que la velocidad de propagación de una fisura sigue una ley del tipo

$$\frac{da}{dt} = C \cdot K_I^n \quad (11.2)$$

donde:

$\frac{da}{dt}$: es la velocidad de propagación de la fisura.

C : constante que está relacionada, entre otras cosas, con la energía de activación de la reacción química involucrada.

n : constante que toma distintos valores según el sistema de que se trate.

Esta expresión permite identificar las distintas etapas por las que atraviesa el proceso SCC. Cuando no hay fisuras, o las mismas son de reducida longitud, la fórmula (11.2) indica que la velocidad de propagación es muy baja o nula (ya que K_I es bajo o nulo de la fórmula (11.1)), de lo que se deduce que esta etapa inicial de formación de los cracks no es tá gobernada por K_I , sino por un mecanismo en el cual participa fundamen talmente la química del sistema; al profundizarse la fisura aumenta el K_I (por la fórmula 11.1) y al alcanzarse $K_{I\text{SCC}}$ se produce un mayor contro l mecánico sobre la propagación, con velocidades dadas por la relación 11.2, hasta alcanzar el valor característico K_{IC} , momento en el cual se produce la ruptura del material por propagación inestable del crack, a velocidades del orden de la del sonido (puede ser 1/3 ó 1/2 de la velocidad del sonido en el medio) (25) (26).

SECCION III

TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han usado técnicas experimentales muy diversas para estudiar la SCC del Zr y sus aleaciones en atmósfera iodada, algunas de las cuales tienden a reproducir mejor las condiciones imperantes en las vainas de los elementos combustibles en operación dentro de un reactor, mientras que otras fueron concebidas para lograr el control de algunos de los parámetros involucrados en el proceso en estudio; en general, las dos condiciones no se pueden lograr simultáneamente. Hay tres formas básicas de determinar si se produce o no SCC, efectuando además evaluaciones comparativas:

- 1) Por comparación de tiempos de falla de probetas de SCC con otras en iguales condiciones pero sin Iodo. Los tiempos de falla de probetas que sufren SCC son menores que los otros (disminuyendo más cuanto más agresivo sea el agente incorporado).
- 2) Por comparación de las deformaciones de falla de probetas con y sin Iodo, aprovechando la fragilización que caracteriza el proceso de SCC (disminución en la deformación de falla con respecto a probetas sin Iodo).
- 3) Por comparación de fractografías de falla, ya que cuando se produce SCC la fractura tiene características de ruptura frágil en contraposición a la fractura dúctil que caracteriza a los tests realizados en ausencia de Iodo.

Se han desarrollado las siguientes técnicas experimentales:

III.1) Tubos presurizados.

Esta es una de las técnicas preferidas por los investigadores (9) (27) (2) (15) (17) (28) (16) (29) (30) (31) (32) por el buen control

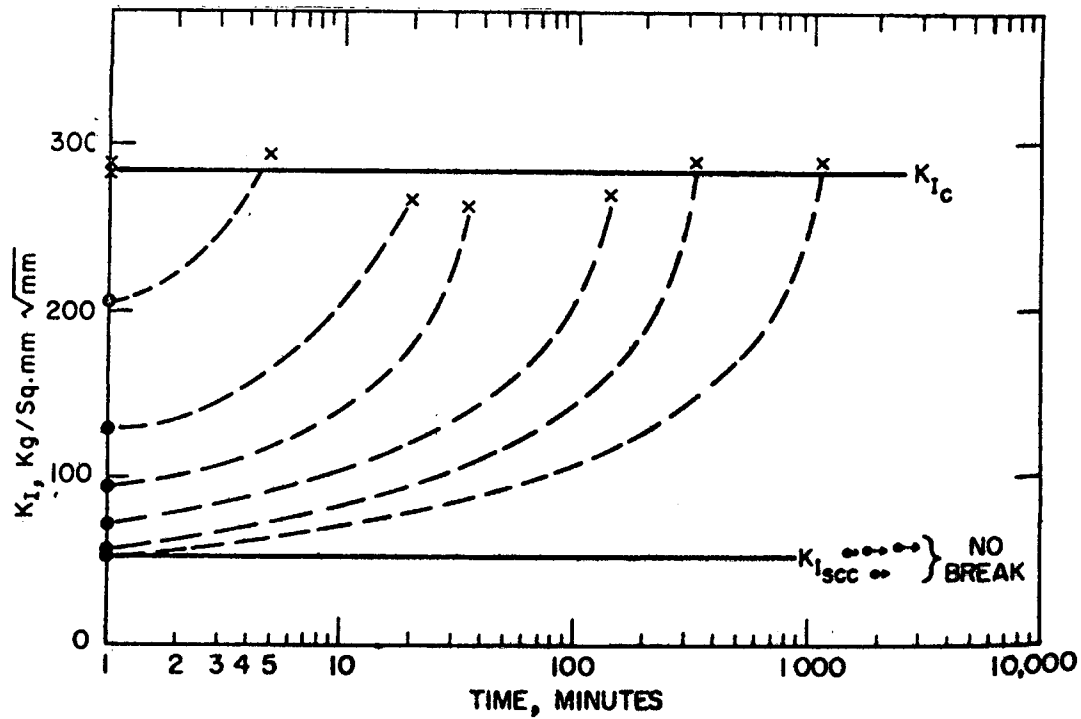


Fig. 11.5: Efecto del K_I en la SCC: A medida que la fisura se propaga el valor de K_I aumenta hasta alcanzar el valor crítico K_{Ic} correspondiente a una fractura puramente mecánica, que no depende del medio corrosivo. (Ref. 26).

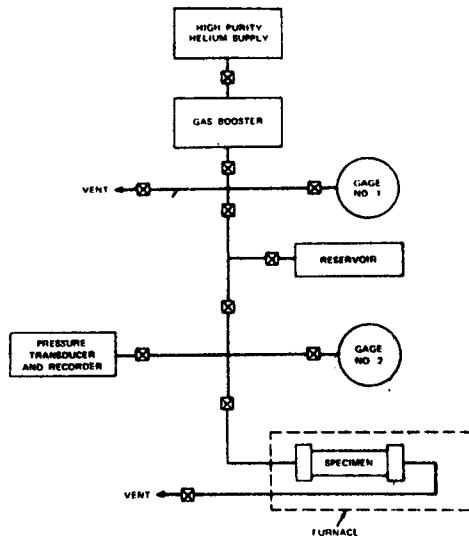


Fig. 111.1: Esquema de uno de los sistemas usados para presurizar tubos (Ref. 17).

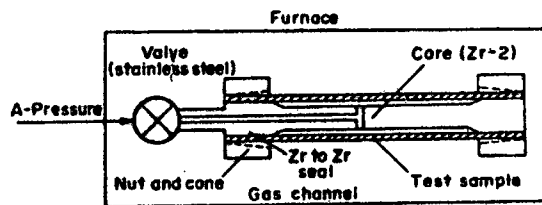


Fig. 111.2: Sistema utilizado para evitar el pandeo de tubos presurizados (Ref. 27).

que se ejerce sobre las tensiones actuantes y por su simplicidad experimental. Consiste en utilizar una sección de la vaina sellada en un extremo y presurizada por el otro con algún gas inerte -que puede ser argón o helio- con o sin purgamiento previo del aire contenido; a veces se presuriza con aire; el sellado de los extremos puede ser mecánico o por soldadura (fig. III.1). El extremo usado para presurizar puede mantenerse abierto, comunicando la probeta al sistema presurizador para permitir un mejor control de la presión, pero esto trae aparejado el riesgo de que los vapores corrosivos se filtren por ese orificio al resto de la máquina. Otra posibilidad consiste en cerrar ese extremo luego de llevar la presión en el interior de la muestra al valor deseado. El lodo se puede incorporar directamente agregando los cristales al interior de la muestra lo cual trae aparejado un error debido a la volatilización producida antes de efectuar el sellado, o bien se lo puede incluir dentro de una ampolla de vidrio muy fino que se rompe una vez sellado el tubo y antes de empezar la experiencia; la incorporación directa evita la presencia durante la experiencia de los trozos de vidrio, cuya influencia no está bien determinada. Otra forma de incorporar el agente agresivo consiste en hacer fluir a través de la probeta gas de presurizado mezclado con lodo, lo cual trae aparejado el riesgo de tener todo el sistema de presurizado en contacto con el elemento corrosivo.

Para llevar el sistema a la temperatura deseada se suele introducir al mismo dentro de hornos o autoclaves.

Para evitar el pandeo de las muestras en este tipo de probetas se suele incorporar un corazón interno -preferiblemente la de la misma aleación a estudiar- según se ve en la fig. III.2 (27).

La presión gaseosa en el interior de la muestra genera un sistema de tensiones biaxial, ya que se produce simultáneamente una tracción longitudinal (por la presión actuante en los extremos) y una expansión circunferencial; ambas tensiones guardan entre sí una relación:

$$\sigma_{\theta} \approx 2 \sigma_z \quad (III.1)$$

donde:

σ_{θ} = tensión circunferencial.

σ_z = tensión logitudinal.

La tensión circunferencial se puede establecer arbitrariamente por medio de la presión gaseosa, ya que en este tipo de tests ambas variables guardan la siguiente relación (15):

$$\sigma_{\theta} = \frac{P \cdot d}{2 \cdot t} \quad (III.2)$$

donde:

P = presión del gas en el interior de la muestra

d = diámetro medio del tubo

t = espesor medio de pared

σ_{θ} = tensión circunferencial.

Existe una fórmula alternativa (17)

$$\sigma_{\theta} = \frac{R_o^2 + R_i^2}{R_o^2 - R_i^2} \cdot P \quad (III.3)$$

donde:

R_i = radio interno del tubo.

R_o = radio externo del tubo.

Esta expresión se deduce a partir de la suposición $t \ll d$ de donde se puede aproximar $d^2 - t^2 \approx d^2$

Hay que tener en cuenta que, al ser los ensayos realizados a temperaturas elevadas, la presión debe calcularse a temperatura de trabajo a partir de su valor a temperatura ambiente; se puede usar como aproximación la fórmula de los gases ideales.

En el transcurso de este tipo de experiencias se producen variaciones de σ_{θ} debido a que d y t modifican su valor a causa de la deformación. El cambio de volumen consecuente determina a su vez la alteración de P .

Mientras los cambios en $\underline{d}$ y $\underline{t}$ tienden a aumentar σ_{θ} , ya que $\underline{d}$ aumenta y $\underline{t}$ disminuye, la variación de $\underline{P}$ tiende a disminuirla; por lo tanto, los efectos tienden a compensarse y la variación total resultante de la tensión circunferencial puede ser del orden del 0,3% a 1,5% en el peor de los casos, correspondiente a una deformación total bastante alta (del orden del 10%) (21); con todo, si se quiere conocer exactamente la influencia de la deformación en el valor de σ_{θ} se puede medir directamente la variación de los parámetros $\underline{d}$, $\underline{t}$ y longitud de la probeta, para obtener directamente la modificación de $\underline{P}$ a través del cambio de volumen aplicando la ecuación de los gases ideales en primera aproximación, e insertando los valores así corregidos en la relación (III.2); si se desea efectuar la corrección en el transcurso de la experiencia, durante la cual no se puede medir $\underline{d}$ ni $\underline{t}$ directamente, se hace una estimación de estos parámetros teniendo en cuenta el grado de deformación plástica del material a constancia del volumen del mismo. Como se ha dicho, si se desea mantener un control permanente sobre la tensión tangencial σ_{θ} , es necesario tener la probeta conectada constantemente al sistema presurizador, lo cual permite aplicar tensiones constantes, o cualquier programa de carga deseado: rampas de distintas velocidades, aumentos escalonados de presión, etc.

Suele ocurrir que las fallas se produzcan en las soldaduras de los extremos. Para evitar este efecto -que no responde al mecanismo en estudio- se suele recocer las zonas soldadas para inmunizarlas (15), o bien refrigerarlas para evitar su falla (16); Weinberg (16) aprovecha la posibilidad de variar la temperatura de los extremos soldados para regular la presión en el interior de la muestra (fig.III.3).

Para medir tiempos de falla con este método se puede utilizar un sistema de pesadas a intervalos constantes para detectar la pérdida eventual de gases (33). Si se tiene un manómetro conectado al tubo la detección es mucho más sencilla.

Con este método se obtienen resultados precisos en condiciones altamente repetitivas ; sin embargo, la técnica no reproduce todas las condiciones reales de trabajo ya que pasa por alto el problema de la concentración de tensiones debida a las discontinuidades en la interfase pellet-vaina.

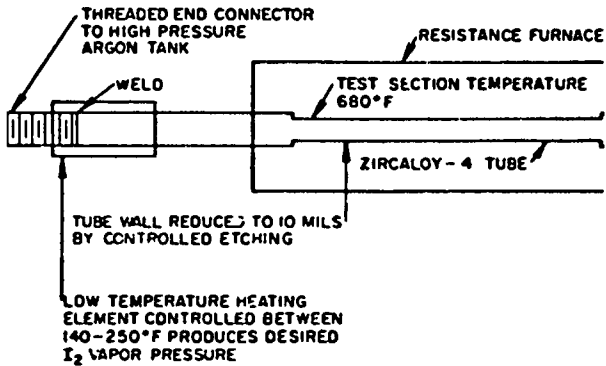


Fig. III.3: Esquema del método utilizado para controlar la presión gaseosa en el interior de tubos presurizados, mediante refrigeración de las áreas adyacentes a los extremos soldados (Ref. 16)

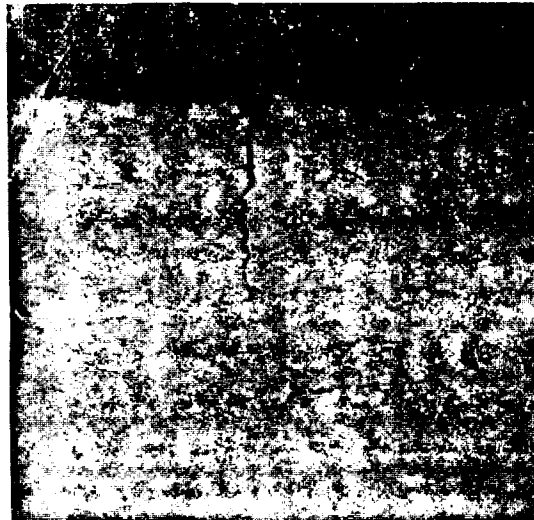


Fig. III.4: Crack producido por fatiga en la cara interna de un tubo previamente indentado. La muestra está algo tensionada para mostrar mejor la fisura (Ref. 24). (X 140).

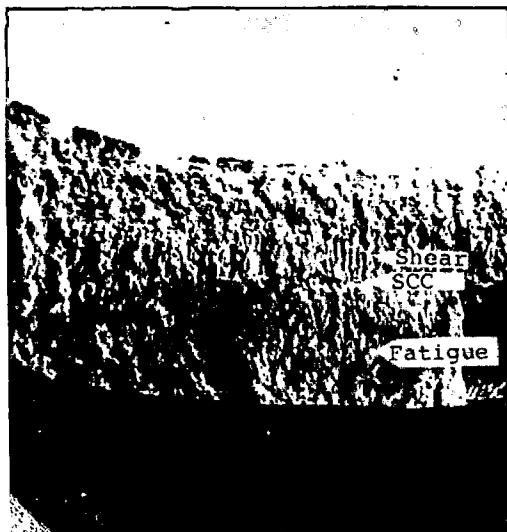


Fig. III.5: Superficie de fractura de una muestra del tipo III.2 sometida a una experiencia de SCC. (Ref. 24). (X50)

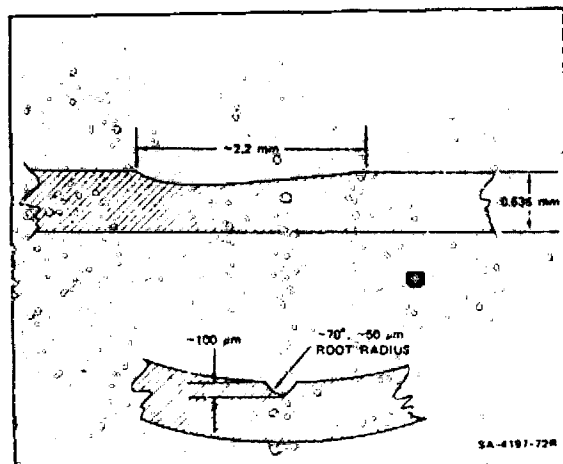


Fig. III.6: Forma y dimensiones reales de un típico defecto maquinado (Ref. 17).

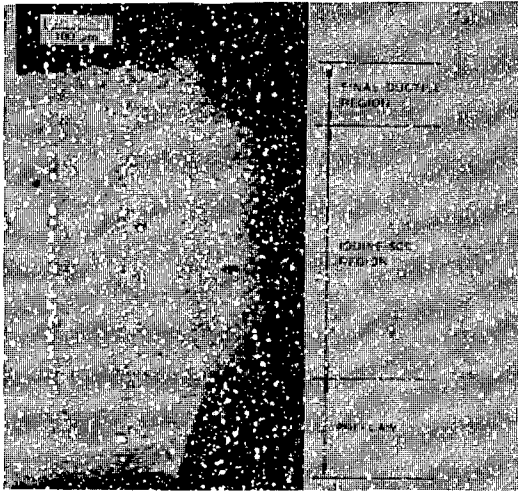


Fig. III.7: Sección transversal a través de la superficie de fractura, mostrando las distintas zonas de ruptura de una probeta del tipo III.2 con un defecto hecho por indentación. (Ref. 17)

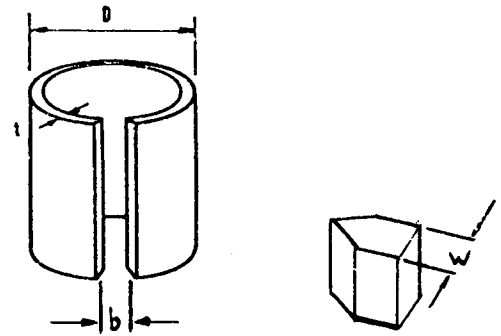


Fig. III.8: Anillo ranurado y tensionado mediante la inserción de una cuña.

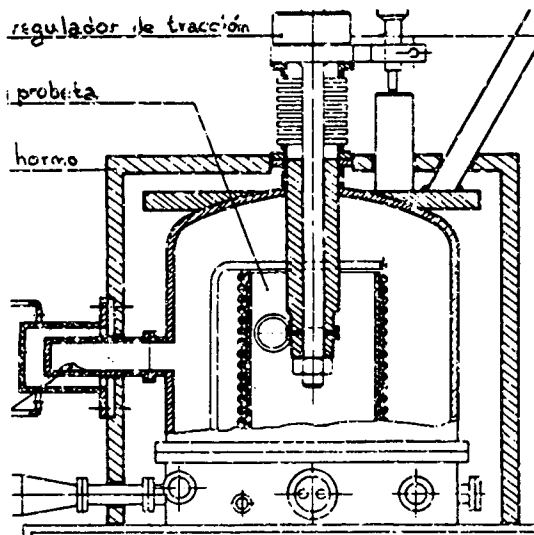


Fig. III.9: Detalle de un sistema utilizado para tensionar anillos ranurados (Ref. 31)

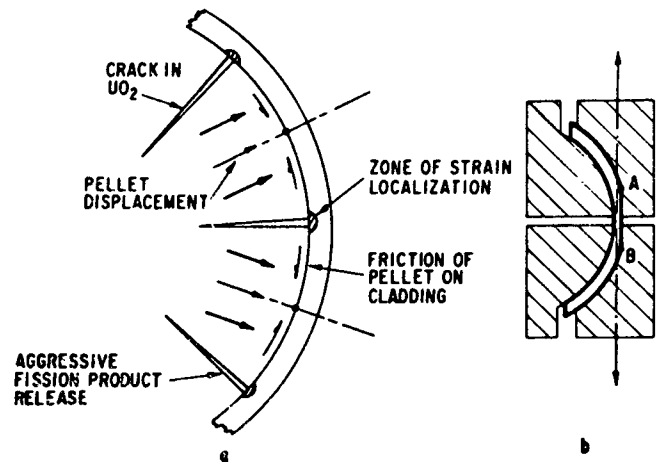


Fig. III.11: Esquema del aparato de simulación de ductilidad localizada.
a) Máquina de tracción.
b) Detalle de las mordazas y el espécimen. (Ref. 4)

III.2) Tubos presurizados y precraqueados.

La introducción de un precrack en el sistema descrito en la parte III.1 permite medir en el mismo velocidades de propagación de fisuras, ya que se obvia toda la parte del proceso SCC correspondiente a la incubación, formación o creación de la rajadura. El precrack o prefisura o fisura inicial se puede producir sometiendo los tubos a una carga oscilante, con frecuencias que pueden variar entre 10 y 100.000 ciclos por segundo (24), dando esto como resultado la obtención de fisuras con longitudes variables entre 0,1 y 0,5mm de profundidad, según se evidencia en las figuras III.4 y III.5. También se pueden obtener prefisuras por maquinado (17) (29), aunque en este caso los precracks son mucho menos agudos, pareciéndose más a una indentación, tal como se aprecia en las figuras III.6 y III.7; en estos casos la forma y tamaño de la prefisura se puede obtener mediante una réplica en acetato de polivinilo (17).

Es importante hacer notar que la presencia de una prefisura modifica el estado de tensiones generado por la presurización, llevándolo en su vértice a uno triaxial; la triaxialidad se vuelve importante con unas pocas distancias atómica que tenga el precrack.

Para medir velocidades de propagación se puede determinar el tiempo de falla estimando el espesor atravesado por SCC mediante observaciones fractográficas.

III.3) Anillos ranurados y tensionados.

Si en un segmento de tubo se efectúa una ranura longitudinal, se puede provocar en el mismo un estado de tensiones biaxial mediante la inserción de una cuña que abra la ranura, según se ve en la fig. III.8. Una forma más controlada de efectuar la tracción la lograron Peehs y colaboradores (31) usando el equipo de la figura III.9. Esta situación resulta en la generación de tensiones de tracción en la superficie interna del tubo y de compresión en la externa, siendo ambas máximas en la zona opuesta a la ranura; se puede probar (21) (34) (35) (5) que la máxima tensión generada en la superficie interna de una probeta de este tipo cumple la relación:

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{E \cdot t \cdot (w - b)}{3 \pi R^2} \quad (III.4)$$

Donde:

E = módulo elástico.

t = espesor de pared.

R = radio del tubo.

w = ancho de la cuña.

b = ancho de la ranura antes de deformar.

Esta técnica tiene la ventaja de su simplicidad, ya que no requiere como la anterior manejar riesgosos sistemas presurizados, y permite man tener un control sobre las tensiones aplicadas inicialmente; sin embargo, éstas sufren un relajamiento a temperatura de trabajo, lo que obliga a efectuar correcciones importantes, para lo cual es necesario conocer la evolución temporal de las mismas. WOOD (21) encontró que en una hora a 300°C se produce de un 10% a un 15% de relajación y sólo otro 5% en las siguientes cinco horas, en probetas testigo (probablemente de Zry-2 trabajado en frío) tensionadas hasta el punto de fluencia. Al igual que en las probetas de tipo III.1, en éstas no es posible medir la velocidad de propagación del crack. COX (9) señala que el rango de tensiones de trabajo no permite medir deformación plástica.

Para poder medir velocidades de propagación de fisuras y K_{ISCC} se han diseñado probetas de este tipo con un precrack consistente en una ranura maquinada (29) o bien con una prefisura obtenida por fatiga (22).

III.4) Tracción uniaxial.

En los 14 años en que investigadores de distintos países han hecho a portes al estudio de la SCC de Zr y sus aleaciones, sólo uno de los precursores, ROSENBAUM (8), y GARLICK y WOLFENDEN (36) utilizaron la tracción de alambres como técnica. Ellos no encontraron que se produjese SCC, lo que fue tomado por la generalidad de los investigadores como que los ma teriales mencionados no sufren SCC bajo un sistema uniaxial de tensiones; WEINBERG (16) atribuye la responsabilidad del fenómeno a características especiales de los alambres, derivadas de su proceso de fabricación. Sin embargo, estos trabajos no indican la velocidad de de-

formación usada. HUMPHRIES y PARKINS (37) investigando la SCC de aceros en medio cáustico, demuestran que la SCC es dependiente de la velocidad de tracción, sobre todo en procesos en que la iniciación o incubación de fisuras es una etapa limitante, o sea, toma una parte considerable de la reacción total; en estos casos, el método usado por Rosenbaum (8) y Garlick (36) no permite que se produzca SCC si las velocidades de deformación son altas, porque no da tiempo para que se formen las fisuras. La técnica de tracción lenta recién comenzó a utilizarse después del trabajo de Humpries y Parkins (37) que fue publicado un año después que el de Rosenbaum (8). Para más información sobre la influencia de la velocidad de deformación en la SCC ver la sección (IV.2.b). Una de las razones para que este método no haya sido utilizado con mayor asiduidad es que el mismo no presenta similitud con las condiciones reales de las vainas de Zry, ya que no reproduce el sistema de tensiones provocado por la dilatación de las pastillas combustibles como así tampoco da cuenta de las tensiones localizadas y/o concentración de tensiones provocadas por los distintos aspectos de la PCI.

Una variante utilizada sobre esta técnica consiste en la tracción uniaxial de chapas, método que Najumdar y Scully (38) aplicaron al estudio de la SCC de Zry en soluciones metanólicas de Iodo, consistente en incorporar el medio agresivo a una probeta ya traccionada, procediendo luego a polarizarla anódicamente durante un tiempo; finalmente, se retira del medio agresivo y se tracciona hasta ruptura para medir la deformación final. Se suele intercalar alguna que otra operación para medir distintos efectos. Obviamente, por el hecho de que el medio electrolítico permite el desarrollo de reacciones electroquímicas, los resultados difícilmente pueden ser relacionados directamente con lo que ocurre en un reactor, aunque proveen una información confiable sobre los mecanismos de fragilización en las condiciones de la experiencia. Otros autores emplearon esta técnica para efectuar determinaciones en vapores de Iodo (4) (39), para lo cual se requiere un equipamiento especial, del tipo del mostrado en la fig. III.10.

Kohli y Holub (19) traccionaron uniaxialmente -a temperatura ambiente- tubos cortados de vainas a las que previamente sometieron a distintos tratamientos de fragilización, consistentes en recocido en atmósfera corrosiva debido a la presencia de distintos agentes, tales como Sb, In,

Se, Te, Cd, Br y Mo, con el objeto de evaluar las distintas agresividades. De esta forma, el medio corrosivo y el sistema de tensiones no están actuando simultáneamente, por lo que no se debe esperar la ocurrencia de un mecanismo de SCC, lo cual no quita validez a los resultados en el sentido de que la acción corrosiva del medio ambiente puede alterar las propiedades mecánicas.

Una variante dentro de la tracción uniaxial es la técnica de simulación de ductilidad localizada, que consiste en la tracción de una zona localizada de una sección de tubo, en atmósfera iodada (4) utilizando el esquema de la fig. III.11. Reproduce el efecto de la deformación localizada derivada del efecto de la expansión del pellet craqueado contra la vaina, en condiciones de alta fricción (ver sección V.2.c). Muestras de este tipo se usan también con prefisuras.

III.5) Tests SIMFEX (Simulation Fuel Expansion).

Estas técnicas tratan de reproducir el efecto causado por la expansión del pellet dentro de la vaina de Zry en presencia de los gases de fisión. Se basan en provocar, por distintos métodos, la expansión de una pieza -generalmente cilíndrica- que se encuentra firmemente ajustada al interior del tubo. Distintas variaciones procuran tomar en cuenta efectos como la textura de las pastillas, su craqueado, deformaciones localizadas, etc.

III.5.a) Expansión térmica de un mandril.

Un eje metálico ajustado firmemente a baja temperatura (ambiente o de nitrógeno líquido) en el interior de una sección de tubo, puede generar a 300° C -por diferencias de dilatación-, un sistema de tensiones semejante al que deriva de la dilatación de los pellets dentro de las barras. Este método fue usado por Rosenbaum (8), Garlick (36) (28), Weinberg (16) y Une (40) (41). Se trata siempre de elegir para el mandril metales que tengan un alto coeficiente de expansión térmica, para disponer de un alto rango de tensionamiento; por otro lado, se busca que los materiales a usar no sufran corrosión u otro tipo de ataque en el medio agresivo utilizado; en la práctica todas estas restricciones no

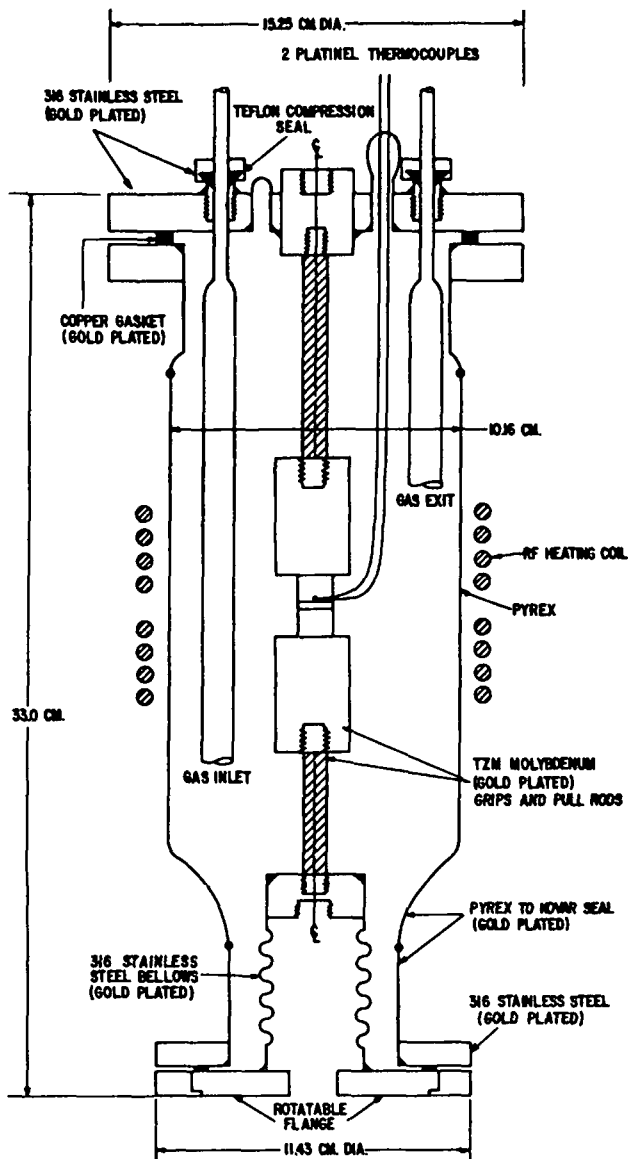


Fig. III.10: Diagrama esquemático del sistema de tracción de chapas usado en SCC (Ref. 39).

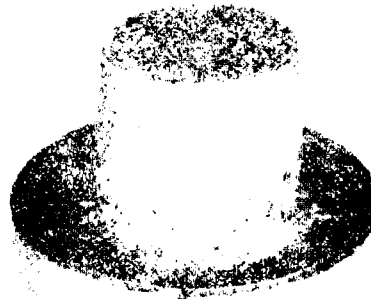


Fig. III.12: Probeta para la simulación de expansión de la pastilla combustible por expansión térmica de un mandril (Ref. 28)

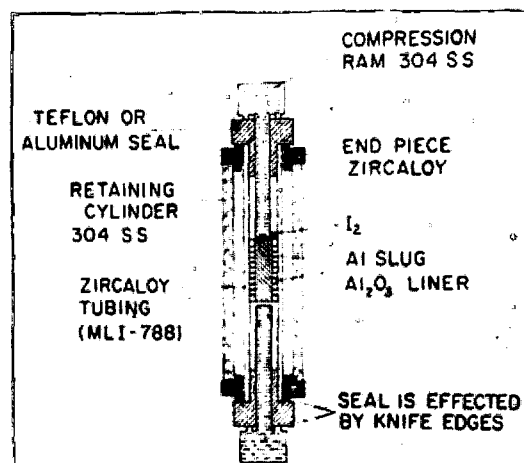


Fig. III.13: Sistema usado para la simulación de expansión del combustible, por expansión mecánica de un mandril (Ref. 12).

se pueden satisfacer, y se usan aluminio, bronce y aceros sin saber exactamente la influencia que puedan tener en el mecanismo estudiado. Las tensiones no siempre están bien determinadas ya que los mandriles suelen sufrir creep a altas temperaturas; aún en el caso en que se evitara este fenómeno, las tensiones resultan difíciles de evaluar. Este método tiene, por otra parte, la ventaja de su simplicidad; además, como la tensión va creciendo a medida que la temperatura se eleva, esta técnica reproduce en parte lo que sería la situación de "rampa de potencia" dentro del reactor.

Una variación usada (28) incorpora un anillo de UO_2 , o bien de alúmina, entre el mandril y el tubo, con lo cual se simula la textura de la pastilla combustible (fig. III.12).

III.5.b) Expansión mecánica.

Esta técnica consiste en una simulación del proceso de dilatación del pellet, que provoca una tensión expansiva sobre las paredes de la vaina, combinada con efectos derivados del craqueado de la pastilla, roce, etc. Es uno de los métodos que mejor reproduce la situación en la barra de elementos combustibles y fue utilizado por varios investigadores (21) (4) (12) (42). El dispositivo es el de la fig. III.13 y es similar a una de las variantes descritas en el punto anterior, siendo la principal diferencia que el método para provocar la expansión del mandril es mecánico, ya que se lo comprime longitudinalmente. La expansión consecuente del mandril comprime al anillo de alúmina contra las paredes de la vaina; esta se deforma y simultáneamente la alúmina se craquea recreándose así condiciones mecánicas similares a las que se dan en condiciones de trabajo. El lodo se puede adicionar con alguno de los métodos descritos en puntos anteriores, así como cualquier otro agente agresivo que se desee probar. La desventaja de esta técnica es que no se pueden conocer exactamente las tensiones actuantes ya que la PCI provoca efectos concentradores no controlados.

Una variación sobre el método descrito (9) (4) consiste en segmentar el anillo de alúmina con el objeto de controlar el craqueado. Otra variación reemplaza al mandril y al anillo de alúmina por un mandril

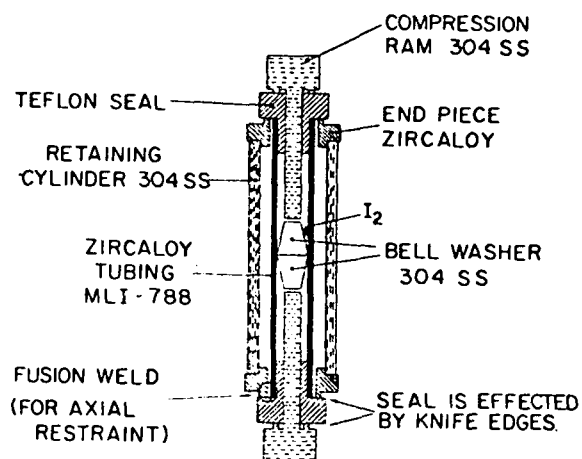


Fig. III.14: Simulación del efecto "caña de bambú", una de las variantes SIMFEX usadas (Ref.9).

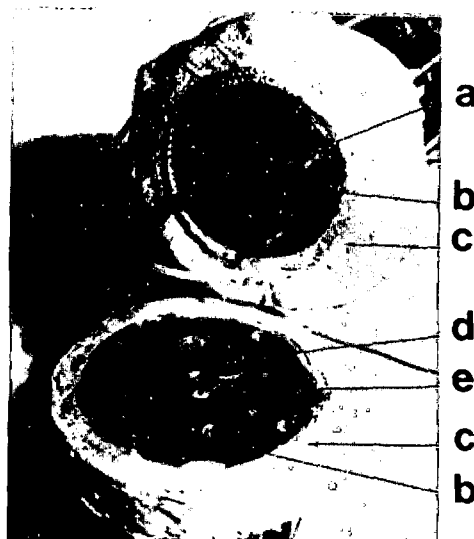


Fig. III.16: Sistema para indentar chapas; a) Entrada de Ar con lodo; b) Cámara de Mo; c) calefactor; d) muestra; e) bolilla indentora; (Ref. 17)

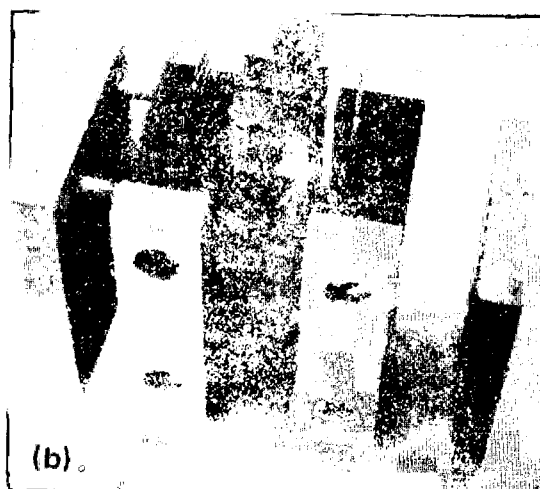
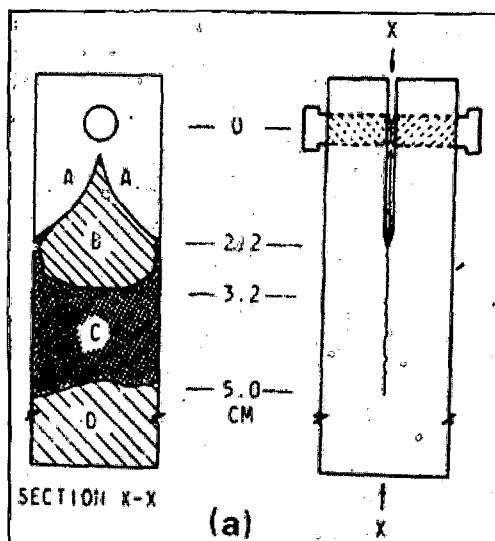


Fig. III.15: Probeta tipo DCB (Double Cantilever Beam); a) Esquema mostrando: Ranura maquinada (A), prefisura producida por fatiga (B), zona de SCC (C) y zona no fracturada (D); b) vista de la probeta DCB instalada en el sistema calefactor. Nótese los cuatro grandes agujeros para las resistencias calefactoras tubulares, el pequeño orificio en el DCB para una termocupla y las delgadas placas de Zry que forman un receptáculo para contener determinadas sustancias agresivas. (Ref.12)

compuesto por dos arandelas acampanadas (ver fig.III.14) que al deformar se expanden a lo largo de una circunferencia, simulando así el fenómeno de deformación localizada que se produce a la altura de las interfases pellet-pellet y que da lugar al efecto conocido como "caña de bambú" (9). Se obtienen deformaciones del 2 al 8%.

III.6) Pruebas de explosión hidráulica con lodo actuando en la superficie externa del tubo.

Fueron experimentadas por WOOD (9) y GARLICK (28) y si bien permiten un buen control de las tensiones actuantes sobre la muestra no aportan datos significativos ya que el lodo actúa del lado externo del tubo y en los casos de falla sólo se conocen fisuras iniciadas en la cara interna de los mismos.

III.7) Especímenes DCB (Double Cantilever Beam).

Probetas de este tipo son muy usadas en fractomecánica y consisten en un trozo de metal al cual se le hace una ranura, que sirve para generar una fisura por fatiga. En la Figura III.15 se puede apreciar una de ellas. Este sistema fue descrito por HYATT y SPEIDEL (43) y permite observar el fenómeno de SCC prescindiendo de la parte de iniciación, y focalizando entonces la atención en el proceso de crecimiento exclusivamente. Si bien no representa una situación similar a la existente en un tubo, permite determinar precisamente concentración de tensiones y la velocidad de propagación; ésta última, ya sea por el método descrito en III.2, o por determinación directa por métodos ópticos o acústicos. Además estas probetas se pueden construir de modo que valgan las condiciones de la fractomecánica lineal, siendo así aplicables las fórmulas deducidas dentro de la misma, cosa que, como se ha dicho, no ocurre totalmente en los tubos (9) (12) (17) (21).

III.8) Indentores.

Van DER SCHAAF (44) y CUBICCIOTTI y JONES (17) (46) hicieron experiencias en las cuales presionaron chapas de Zry con indentores de acero cónicos (44) y esféricos (17) en presencia de vapores de lodo. Los investigadores mencionados en segundo término realizaron también algunas experien

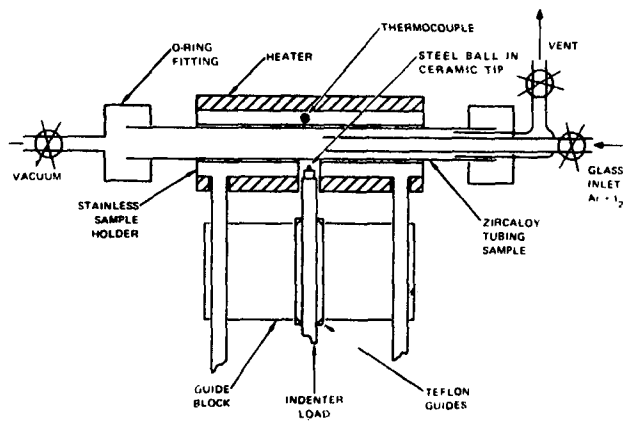


Fig. III.17: Dispositivo usado para indentar tubos. (Ref. 17).

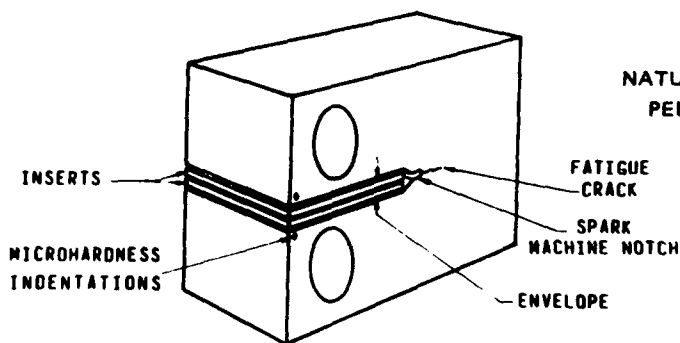
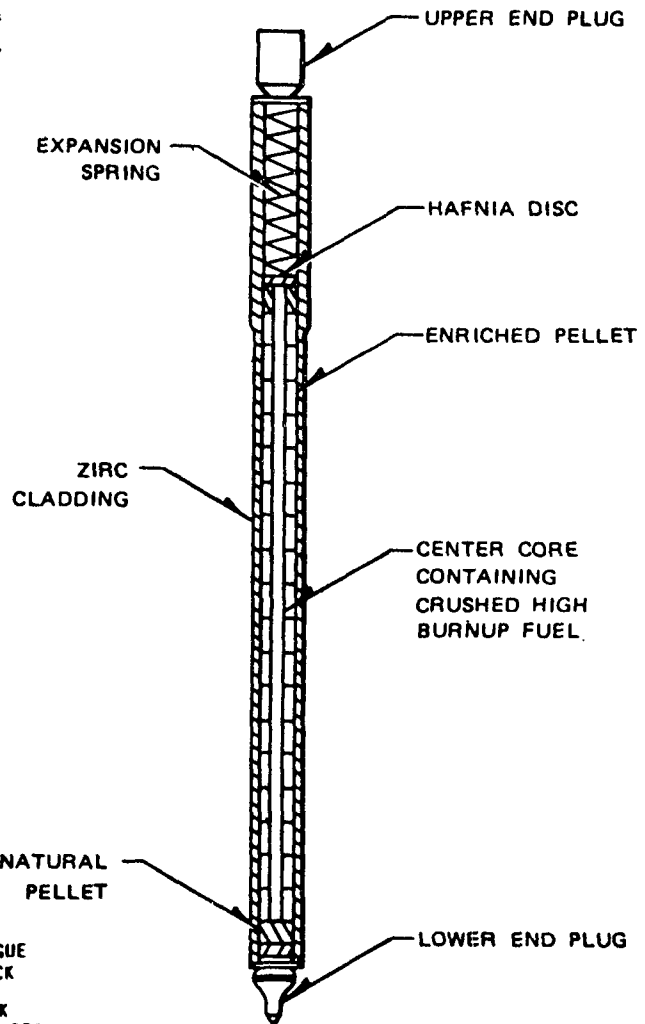


Fig. III.18: Probeta utilizada para simular el efecto de autotensionamiento (Ref. 46)

Fig. III.19: Elemento combustible diseñado para estudiar el efecto del irradiado de vainas de Zry con combustible quemado (Ref. 3).

cias con puntas de alúmina, para reproducir la textura de las pastillas de UO_2 ; el equipo usado se muestra en la figura III.16. Los mismos autores hicieron, además experiencias indentando secciones de tubos, con el aparato que se ve en la figura III.17. De esta forma se reproducen las tensiones y deformaciones localizadas que ocurren cuando el pellet se craquea y se expande clavándose en la vaina; es un test específico para este tipo de efecto, pero adolece de un pobre control de las tensiones aplicadas, así como de las velocidades de deformación.

III.9) Simulación de autotensionamiento.

Especímenes del tipo DCB hechos con material a estudiar (ver punto III.7) son modificados para simular el efecto de autotensionamiento derivado de la acumulación de productos de corrosión voluminosos (46) mediante la inserción en la ranura de la muestra de chapas del mismo metal en estudio, formando así un espécimen compacto, según se ve en la figura III.18. Al corroerse el metal insertado los productos pueden provocar la apertura de la ranura (lo que se puede medir haciendo una indentación a cada lado de la misma) y la consecuente propagación de la fisura inicial.

III.10) Experiencias para el estudio de los efectos de la irradiación.

Todas las técnicas hasta aquí descriptas son aplicables al estudio de materiales irradiados (17) (32) (12) (35). Además, también se realizan experiencias para investigar aspectos de la PCI en relación con la SCC de Zry por lodo, en las cuales se utilizan elementos combustibles operando en reactores nucleares de potencia experimentales, como ser la introducción de elementos combustibles con vainas precraqueadas (47), el agregado de hidrógeno, humedad o sustancias químicas al combustible (6), hidruración de las vainas de Zry (6), reemplazo de combustible quemado por otro fresco en elementos combustibles irradiados, o recíproco reemplazo de vainas (3), etc. La figura III.19 muestra un prototipo de elemento combustible usado en estas experiencias.

SECCION IV

FENOMENOLOGIA

IV.1) Factores no mecánicos.

Los principales factores no mecánicos tenidos en cuenta por los investigadores en relación con la SCC de Zry por lodo son: concentración de halógeno, temperatura y presencia de catalizadores o inhibidores, que pueden ser: a) elementos aleantes o impurezas presentes en la aleación en estudio; b) elementos provenientes de materiales usados en las técnicas experimentales; c) elementos provenientes de las sustancias constitutivas de las pastillas de elementos combustibles o que se producen como productos de fisión; d) elementos provenientes de los recubrimientos usados para prevenir PCI.

IV.1.a) Concentración de lodo.

En la gran mayoría de las experiencias realizadas con el objeto de estudiar la SCC de Zry por lodo, la atmósfera corrosiva contiene vapores de esa sustancia. La cantidad de agente agresivo que puede llegar a estar en contacto con la probeta depende, entonces, de la cantidad presente del citado vapor; ésta se puede medir tanto en unidades de masa por unidad de volumen (densidad) como en unidades de presión parcial. Está muy generalizado el uso de unidades de densidad superficial, o sea, masa por unidad de superficie de la muestra, siendo esta cuantificación de muy relativa validez, ya que supone toda la masa de reactante depositada en la superficie de la muestra, lo que no es cierto en la realidad; en efecto, esto sólo ocurriría con un volumen nulo, mientras que en sistemas reales el lodo está inicialmente repartido uniformemente en el volumen en que está confinado. De las dos posibilidades de cuantificar volumétricamente la cantidad de halógeno se preferirá en este trabajo la densidad, ya que la presión parcial depende de la temperatura.

No está determinado conclusivamente que exista una concentración límite de lodo para que se produzca SCC. Los valores existentes en la li-

TABLA IV.1

CONCENTRACIONES MINIMAS DE IODO NECESARIAS PARA PRODUCIR SCC

Referencia	Concentración (mg/cm ³)	Tiempo de falla (horas)	Temperatura (°C)
Wood (21)	3×10^{-3}	200 - 1.000	300
Wood (21)	5×10^{-1}	0,1 - 3	300
Van der Schaaf (44)	4×10^{-1}	0,14	300
Garlick (36)	$1,2 \times 10^{-1}$	0,1 - 60	340
Yaggee (32)	10 *	1	344
Busby (15)	$<1,5 \times 10^{-2}$ *	40 - 100	360
Peehs (31)	$4,3 \times 10^{-3}$	50	400
Peehs (31)	8×10^{-3}	1.000	350
Hofmann (29)	0,1 - 1	1	800
Une (40)	$1,5 \times 10^{-1}$	7	300
Une (40)	1,14	2	350

* Valores estimados.

temperatura como concentraciones mínimas necesarias de lodo varían en la medida en que los distintos investigadores realicen experiencias con distintos tiempos de falla. En efecto, en la tabla IV.1 se puede apreciar que los valores más bajos de concentraciones límite de lodo medidos corresponden a experiencias en las que el tiempo de ruptura es el más elevado; por ejemplo, 1.000 horas. Por lo tanto, no queda claro que a mayores tiempos de falla no se produzca SCC con menor concentración de lodo. Además, los valores también varían con la temperatura de trabajo, las condiciones termo-mecánicas (tensiones aplicadas, tratamiento térmico), el estado de oxidación superficial y la presencia de otros elementos, en el caso de que éstos produzcan inhibición de la reacción.

Con respecto a la influencia del lodo en los tiempos de falla hay coincidencias (3) (33) en que estos siguen una ley del tipo:

$$t_f = k \cdot l^n \quad (IV.1)$$

donde:

t_f = tiempo de falla

k = constante

l = concentración de lodo

n = constante.

Ambos k y n dependen de la temperatura y de variables mecánicas, tales como tensiones aplicadas, tratamientos térmicos, etc.. Sin embargo, los investigadores de Westinghouse Electric Co. (15) (33) y los de KWU (31) obtienen resultados experimentales distintos a pesar de haber trabajado con materiales con similares tratamientos, parecidas tensiones aplicadas e idénticas temperaturas. Los primeros miden un valor experimental $n = -0,75$, mientras que los segundos dan $n = 1,15$.

También la tensión límite (Ver Sección IV.2.a) varía con la concentración de lodo presente. Tucker y colaboradores (33) predicen una relación del tipo:

$$\sigma_{th} = \frac{(2.710 \text{ } ^\circ\text{K} - 3 \text{ } T) \cdot l^{-3/16}}{\sqrt{a_o} \cdot Y} \quad (IV.2)$$

donde:

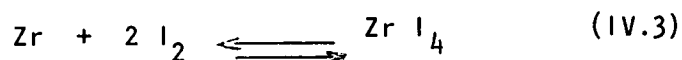
σ_{th} = tensión límite para la SCC

T = temperatura (°K)

a_o = profundidad de los mayores defectos superficiales

Y = factor de forma de los defectos mencionados.

Resulta difícil, a causa de la cantidad de variables presente establecer una relación comparativa que permita determinar el origen de un presunto límite para la concentración de lodo. YAGGEE y colaboradores (32), trabajando con altas concentraciones de lodo (10 a 100 mg/cm³) encontraron que el límite de tensiones para la SCC era independiente de la cantidad presente de lodo. Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta que en el rango de trabajo el gas de presurizado está siempre saturado con lodo, habiendo, por lo tanto, siempre la misma cantidad de lodo en la fase vapor. Otros autores (31), sugieren que la concentración mínima de lodo necesaria para que se produzca SCC, está dada por la cantidad mínima de lodo necesaria en equilibrio con ZrI₄ para que los vapores de esta última sustancia condensen sobre la superficie del Zry, a la temperatura de trabajo. En apoyo a esta teoría mencionan que mientras trabajan con concentraciones de lodo mucho mayores a las mínimas la aparición de microcracks asociados al proceso de SCC se da en forma generalizada, mientras que al aproximarse a las concentraciones de lodo límite los microcracks aparecen formando "islas", lo que les hace suponer que es en esos lugares donde se produce la condensación aislada de ZrI₄. En la figura IV.1 se aprecia el diagrama de equilibrio de la reacción:



en función de la temperatura, habiéndose ubicado en el mismo las experiencias realizadas por distintos autores. Obsérvese que la gran mayoría de las mismas se encuentran en la zona correspondiente a ZrI₄ condensado. Sin embargo, algunos investigadores han encontrado valores mínimos de concentración de lodo que no se pueden explicar de esta forma por ser más bajos que los mínimos requeridos por el diagrama. Recientemente, Gangloff y colaboradores (39) establecieron, además, que la pre

sencia en el ambiente de elementos que puedan reaccionar con el Iodo o con el Zr altera la cantidad necesaria de agente corrosivo para provocar SCC, de acuerdo al equilibrio químico de las distintas reacciones; por ejemplo, adicionando a 350 °C 6 kPa de oxígeno (36,4mg/l) a una atmósfera de argón que contiene 40 Pa de (1,9mg/l) Iodo se inhibe la formación de $Zr I_4$ por la formación del mas estable ZrO_2 ; en este caso, para que Iodo remanente pueda atacar el metal es necesaria la ruptura del óxido, pudiéndose producir SCC sin la formación del $Zr I_4$. Une (40) encuentra que para inhibir la SCC hace falta como mínimo concentraciones de oxígeno de 52mg/lt a 300°C y 17mg/lt a 350°C. El mismo autor (41) estableció que mezclando Iodo con Cs se produce SCC, sólo si hay más Iodo del necesario para agotar el Cs en la producción de CsI que es el ioduro más estable de todos los conocidos. Cubicciotti y Jones (17) encontraron que la SCC por Iodo es inmune a la presencia de oxígeno, pero no aclaran la cantidad de este gas usado, por lo que pueden estar trabajando con cantidades menores de las necesarias -de acuerdo al equilibrio químico- para que se produzca la mencionada inhibición. Otros investigadores que encuentran inhibición de la SCC por la presencia de oxígeno son WOOD y HARDY (6) quienes también encuentran un efecto similar provocado por la humedad, lo cual asimismo ha sido comprobado por VIDEM y LUNDE (27). La SCC de Zry por Iodo también se inhibe si se agrega H_2 al medio, o si se hidruran los tubos previamente (6), aunque este hecho está asociado a la interacción entre el H_2 y la vaina a alta temperatura (Ver Sección V.3).

Todo esto indica que si se pretende, encontrar un límite de concentración de Iodo para la ocurrencia de SCC, hay que tener en cuenta que el mismo puede estar enmascarado por la acción de elementos presentes simultáneamente en la experiencia, como así también por las variables naturales del proceso.

IV.1.b) Temperatura.

En especímenes sin una prefisura inicial se ha observado SCC en un rango de temperaturas aproximado de entre 250 °C y 510 °C (36), variable de acuerdo a factores químicos o metalúrgicos. VIDEM y LUNDE (27) encuentran un valor inferior similar, 240°C, mientras que para otros autores (9) (21) (44) es de alrededor de 210°C(1). Quizás el dato de GARLICK y WOLFENDEN

(36) para que el límite inferior sea un poco mayor que el de los otros investigadores debido a la técnica usada. En efecto, la expansión térmica de un mandril no permite realizar determinaciones precisas a bajas temperaturas porque el mandril no dilata suficientemente.

Mientras el límite inferior de temperaturas pareciera estar relacionado al proceso químico involucrado (Ver Sección V.2.a) en la SCC de Zry por lodo, el límite superior parece tener que ver más bien con la variación de las propiedades mecánicas. HOFMANN (29) estableció que a 950°C la presencia del lodo no ejerce influencia en las propiedades mecánicas del Zry, y sí lo hace en cambio por debajo de los 850 °C. A esas temperaturas el material es sumamente dúctil (48) posibilitando el relajamiento de tensiones. El límite encontrado por GARLICK (36), 510°C, puede deberse a la técnica usada.

A temperaturas entre el límite inferior y 400 °C se verifica una intensificación de la SCC con la temperatura. En este rango la dependencia de la reacción con la temperatura se puede describir mediante una ley tipo ARRHENIUS (23) con energía de activación dependiente de los tratamientos térmicos previos: 42,9 Kcal/mol para material recristalizado y 35,9 Kcal/mol para material trabajado en frío. PEEHS y colaboradores (31) midieron un aumento de un orden de magnitud en el tiempo de falla por disminución de la temperatura de 400 °C a 350 °C. Similar es el resultado publicado por BUSBY (15), quien encuentra un aumento de la susceptibilidad a la SCC por aumento de temperatura en el mismo rango.

En especímenes con una prefisura inicial, la propagación del crack por un mecanismo asistido ambientalmente es factible a temperaturas muy inferiores a las habituales para probetas sin fallas; por ejemplo, a temperatura ambiente (21). En estos casos la energía de activación es mayor. VIDEM y LUNDE (47) determinaron midiendo a 80 °C y 340 °C una energía de activación de 87 Kcal/mol.

La temperatura influye también en las variables mecánicas involucradas en el proceso de SCC; a saber: tensiones límites, intensidad de tensiones, punto de fluencia, etc., pero a ello se referirá la sección de factores mecánicos.

IV.1.c) Influencia de elementos presentes como aleantes o impurezas.

CUBICCIOTTI y JONES (17) observaron que en experiencias de SCC sólo se produce fisuración total de las probetas si los cracks son iniciados en determinados sitios en la superficie del metal, ricos en elementos aleantes o impurezas. Anteriormente, WOOD (21) ya había dado la voz de alarma sobre la acción de "catalizadores" de la SCC de Zry por lodo, y había mencionado principalmente al Fe. También COFFIN y GANGLOFF (4) indican que en experiencias del tipo SIMFEX en las cuales se expande un mandril de aluminio, compuestos de este metal provocan una aceleración atípica de la SCC. VIDEM y LUNDE (27) encontraron que no hace falta lodo molecular o atómico para dar SCC, sino que ésta se puede producir por la acción agresiva de ioduros de Zr, Fe y Al. En el otro extremo, GANGLOFF y colaboradores (39) demostraron que no es imprescindible la presencia de contaminantes o elementos aleantes para producir SCC, ya que ellos lograron observarla en experiencias realizadas con materiales de alta pureza (5 nueves) y ambiente controlado, en el cual el único agente corrosivo era lodo; sin embargo, estos investigadores, al usar una técnica de velocidad de deformación constante, no miden la tensión umbral, por lo que no se puede efectuar una comparación precisa de la susceptibilidad a la SCC en distintos medios.

IV.1.d) Estado de oxidación superficial.

Como se ha dicho, el ZrO_2 es termodinámicamente más estable que el ZrI_4 . Sin embargo, se sabe (9) que el lodo puede alterar el crecimiento del óxido por la formación de un film poroso. VIDEM y LUNDE encontraron que el Zry con un grueso film de óxido es inmune a la SCC mientras no se lo deforme; en general, las probetas cubiertas con un film de óxido son siempre más resistentes a la SCC que aquellas que no lo están; por ejemlo, WEINBERG (16) encuentra que la tensión umbral para producir SCC es mayor para muestras oxidadas que para decapadas en igualdad de condiciones, como así también que los films de óxido minimizan la SCC en materiales trabajados en frío a $0,52 \text{ mg/cm}^3$ de lodo, no teniendo efecto a mayores concentraciones de lodo. VIDEM y LUNDE (27), por su parte, midieron un notable aumento en el tiempo de falla de probetas autoclaveadas con respecto a otras decapadas. CUBICCIOTTI y JONES (17) por el contrario, no

miden diferencias entre las tensiones umbrales de probetas con un film de 1,5 micrón de espesor y otras decapadas. HOFMANN (29) indicó a su vez la existencia de una reducción en la ductilidad de probetas cubiertas con una película de 20 a 30 micrones a 850 °C; más aún, en materiales preoxidados encontró a esa temperatura que el límite de concentración de lodo es un orden de magnitud menor que en los tubos sin oxidar.

Las experiencias en las que la superficie metálica es pulida mecánicamente dan resultados similares a aquellas en que las probetas son decapadas (24). Sin embargo, la presencia de rayas de pulido profundas o de pozos hechos durante el ataque químico puede provocar un aumento en la susceptibilidad a la SCC, como se verá en la sección correspondiente a Factores Mecánicos.

IV.2) Factores Mecánicos.

Tensiones mecánicas, deformaciones, respuesta a la velocidad de deformación, concentración de tensiones, etc., son variables importantes para caracterizar el proceso de SCC, ya que permiten realizar evaluaciones comparativas en distintos sistemas, como entre experiencias de laboratorio y tubos de elementos combustibles en operación.

IV.2.a) Tensiones aplicadas. Efecto del trabajado mecánico y de las tensiones residuales.

La SCC de Zry por lodo en probetas sin una prefisura inicial sólo ocurre cuando se aplican tensiones superiores a cierto umbral (en general un poco menor pero del orden del punto de fluencia del metal), que depende de las condiciones metalúrgicas del material, la concentración de lodo, la temperatura, etc.. La tabla IV.2 resume los valores obtenidos por distintos autores y en distintas condiciones. Puede apreciarse la disparidad de resultados, que no permite hacer comparaciones entre los distintos valores debido a la diversidad de condiciones que se dan en cada experiencia. Varios factores convergen para que esto ocurra: distintas concentraciones de lodo en atmósferas que contienen distintos elementos, materiales con diferentes historias de fabricación, tratamientos térmicos y características superficiales, etc.

TABLA IV. 2
TENSIONES CIRCUNFERENCIALES DE TRACCION MINIMAS QUE DEBEN APLICARSE
PARA PROVOCAR LA SCC DE TUBOS

$$\left[\sigma_{th} = \text{Kgr/mm}^2 \right]$$

Referencia	BUSBY (15)	VIDEM (24)	WOOD (6) (21)	CUBIC. (17)	COFFIN (4)	WEINBERG (16)	WEINBERG (16)	YAGGEE (32)
Concentración de lodo usada (mg/cm ³)	0,12*	1	4	1-100*	$1,92 \times 10^{-3}$	0,5*	1,57*	10 a 110*
Tratamiento realizado sobre el material	Recristalizado	31		28,6	21	12,6	12,6	37,8
	Relevado de tensiones	35		34,7		15,4	10,5	28
	Trabajado en frío	40	22,1			10,5		
	Irradiado			20,4				20,7

* Valores estimados

TABLA IV.3

VALORES MEDIDOS DE LA TENSION DE FLUENCIA DEL ZRY-4 CON DISTINTOS

TRATAMIENTOS TERMOMECANICOS

TABLA IV.3.a : PUNTOS DE FLUENCIA MEDIDOS; $\left[\sigma_{0,2} = \text{Kgr/mm}^2 \right]$

Referencia	BUSBY y Colab. (15)	WEINBERG (16)	VIDEM y LUNDE (27)	CUBIOCIOTTI Y JONES (17)	UNE (40)
Trabajado en frío		35,1	64,6		49,7
Relevado de tensiones	62,9	50	25,5	59,5	28,4
Recristalizado	31,5	28,3	15	30,5	14,2

TABLA IV.3.b : TRATAMIENTOS TERMICOS CORRESPONDIENTES

Referencia	BUSBY y Colab. (15)	WEINBERG (16)	VIDEM y LUNDE (27)	CUBICCIOTTI Y JONES (17)	UNE (40)
Trabajado en frío.		recocido + trabajado en frío 15 a 20%	Reducción en frío.		
Relevado de tensiones.	Trabajado 61,5% + 5-6 horas a 496 °C	Trabajado en frío 78% + 10 hs a 510°C	Recocido a 520°C (no se aclara dura- ción)	Recocido 4 hs. a 500°C.	recocido a 520°C (no se aclara duración)
Recrista- lizado.	Trabajado 56% + 5-6 hs. a 663°C.	Trabajado 78% + 12 hs. a 650 °C	Recocido a 600 °C (X hs.?)	Recocido 2hs. a 570 °C	Recocido a 580°C (no aclara durac)

SMITH y RANJAN (49) dedujeron que el umbral de tensiones σ_{th} debe ser un poco menor que el límite de fluencia. Es sabido, además, que este valor (el punto de fluencia) es mayor para materiales endurecidos por trabajado que para materiales con tensiones relevadas por recocidos o llevados hasta recristalización, debido a que en aquellos se introducen defectos que provocan el anclaje de las dislocaciones generadas al efectuar, sobre los mismos, esfuerzos mecánicos. La tabla IV.3 muestra los valores de $\sigma_{0,2}$ medidos por distintos autores a 360°C para Zry-4 con distintos tratamientos termomecánicos. Se observa también aquí una fuerte dispersión en los valores encontrados, debida probablemente a la diferencia en los tratamientos termomecánicos usados; en efecto, la figura IV.2 muestra la variación del $\sigma_{0,2}$ con la temperatura de recocido, lo cual puede dar cuenta de algunas de las diferencias, no de otras que pueden estar relacionadas con la duración del tratamiento térmico, con el trabajado previo al recocido, etc. Si el σ_{th} es una fracción del $\sigma_{0,2}$ debe esperarse un aumento del σ_{th} con el endurecimiento: esto no se cumple en todos los casos; por otra parte, se ha medido (35) un aumento de la susceptibilidad a la SCC con el endurecimiento. En este punto son relevantes las tensiones residuales.

WOOD (21) demostró que las tensiones residuales protagonizan un papel fundamental en la resistencia a la SCC de los tubos de Zry; en efecto, midió la variación de la tensión residual a lo largo del espesor de los tubos con distintos tratamientos, estableciendo de esa forma que aquellas muestras que poseen tensiones residuales tensiles en la cara interna del tubo son susceptibles a la SCC, mientras que otras con tensiones residuales de compresión en la cara interna son inmunes a la SCC; como en general los tubos tienen tensiones residuales tensiles en la cara interna, cualquier método de eliminación de las tensiones residuales aumenta la resistencia de los mismos a la SCC. Por eso, los tratamientos térmicos hechos sobre las probetas afectan su comportamiento en los tests de SCC, de forma tal que aquellas muestras que han sido sometidas a recocidos hasta recristalización -por tener menores tensiones residuales- son más resistentes que otras que han sido recocidas a temperaturas menores, y éstas a su vez son menos susceptibles que materiales trabajados en frío (21) (35) (27) (24). Otra forma de reducir las tensiones residuales es mediante trabajos mecánicos que produzcan deformación axial, como la reducción de tubos. Este es un caso de trabajado que no aumenta

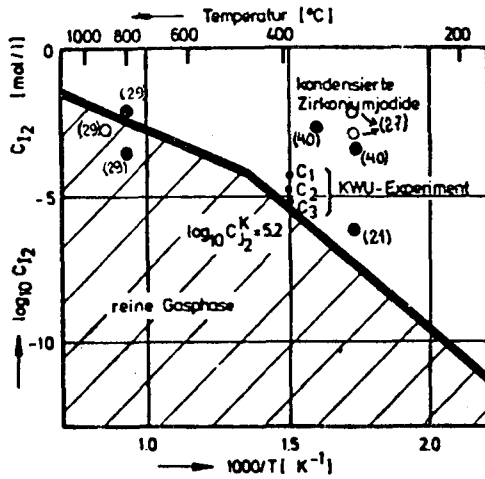


Fig. IV.1: Diagrama de equilibrio para la condensación de ZrI_4 . Círculos abiertos: puntos de trabajo de distintos investigadores. Círculos cerrados: concentraciones mínimas de yodo medidas. Números entre paréntesis: referencias. Referencia de la figura: (31).

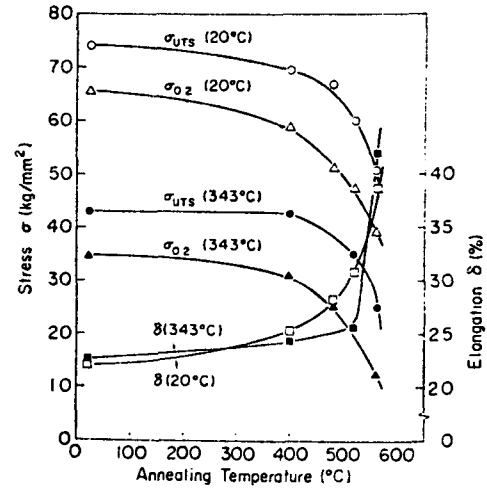


Fig. IV.2: Variación de las propiedades mecánicas con el tratamiento térmico dado al material (Ref. 40)

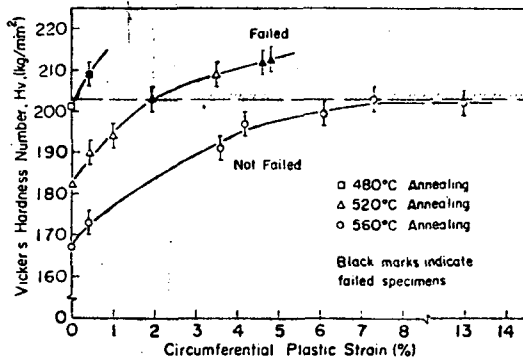


Fig. IV.3: Susceptibilidad del Zry 2 a la SCC en función de la dureza Vickers (Ref. 40)

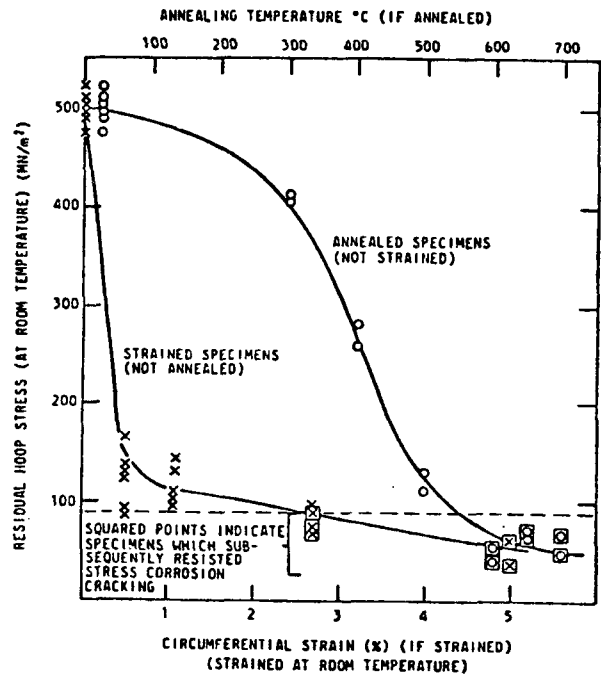


Fig. IV.4: Susceptibilidad a la SCC en función de las tensiones residuales (Ref. 21).

las tensiones residuales, sino que por el contrario las disminuye, en la zona adyacente a la superficie interna de los tubos. La figura IV.3 resume una serie de experiencias realizadas por WOOD (21) en las cuales se mide la susceptibilidad a la SCC en función de las tensiones residuales circunferenciales y tensiles, para probetas con distintas tensiones residuales, obtenidas mediante distintos tratamientos de relajación de las mismas, ya sea térmicos o mecánicos. Las muestras son tensionadas hasta el punto de fluencia a 300°C en atmósfera iodada en experiencias del tipo III.3 (ver sección III). Se observa que existe un límite de aproximadamente 9 Kgr/mm² para las tensiones tensiles circunferenciales residuales por debajo del cual no se produce SCC. Se deduce también que no necesariamente materiales trabajados en frío deben ser más susceptibles a la SCC ya que con tratamientos mecánicos adecuados (enderezamiento por laminación, forjado, irradiación con un bajo flujo de neutrones rápidos etc.) pueden ser inmunizados. Esta respuesta de los materiales al trabajado mecánico puede deberse a que las tensiones tensiles residuales actúan superpuestas a la tracción circunferencial aplicada. Sin embargo, UNE (40) encontró que -por el contrario- las tensiones residuales casi no tienen influencia en el comportamiento a la SCC del Zry, siendo en cambio el trabajado mecánico una variable fundamental. La figura IV.4 muestra la susceptibilidad a la SCC en función de la dureza para Zry-2 con distintos recocidos. Se observa la existencia de un umbral aparente de 203 Kgr/mm² para la dureza VICKERS por debajo del cual no se produce SCC, que es independiente de los tratamientos termomecánicos previos a que hayan sido sometidas las probetas. Por otra parte, cuando se comparan las deformaciones de falla para probetas con distintos tratamientos térmicos, lo cual es otra forma de medir la susceptibilidad a la SCC (ver punto IV.2.b) (ver figura IV.5), no se aprecian diferencias entre el comportamiento de probetas recocidas dos horas a 480°C y otras trabajadas en frío. Como el autor encuentra que las tensiones residuales de ambas clases de muestras son muy distintas (ver figura IV.6), concluye que las tensiones residuales no juegan un papel relevante en la SCC de Zry por lo tanto, siendo en cambio el trabajado mecánico una variable fundamental.

Existe un factor que puede dar cuenta de las diferencias observadas por WOOD (21) y UNE (40), que está relacionado con el método de medida.

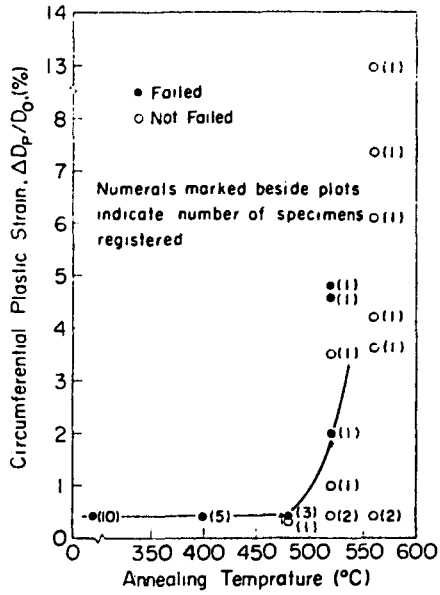


Fig. IV.5: Deformación de falla a 350°C en función del tratamiento térmico (Ref. 40)

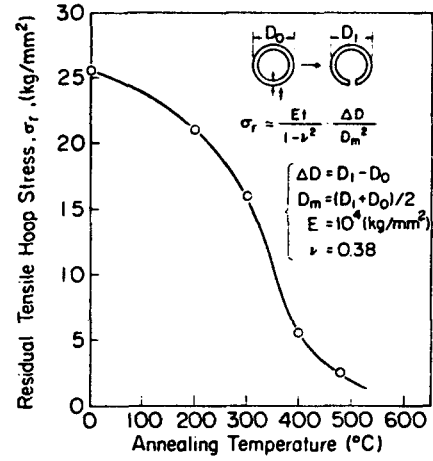
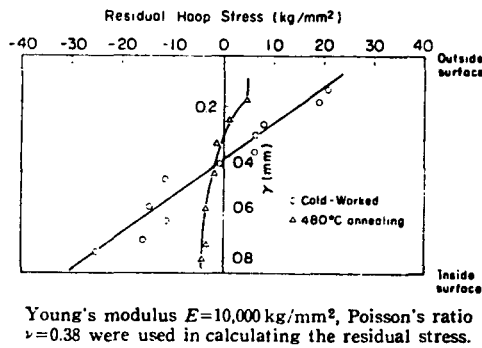


Fig. IV.6: Variación de las tensiones residuales con la temperatura de recocido (Ref. 40)



Young's modulus $E=10,000 \text{ kg/mm}^2$, Poisson's ratio $\nu=0.38$ were used in calculating the residual stress.

Fig. IV.8: Id. fig. IV.7, ref. 42

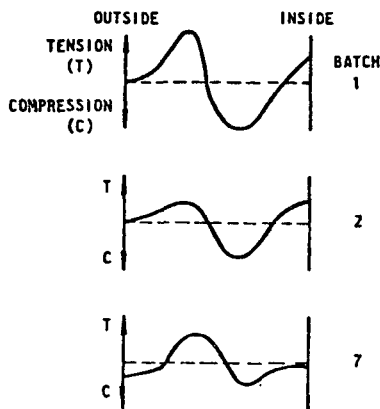


Fig. IV.7: Distribución de las tensiones residuales a lo largo del espesor en tubos con distintos tratamientos termomecánicos (Ref.21)

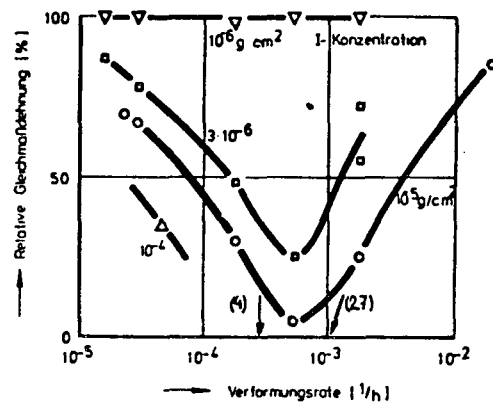


Fig. IV.9: Susceptibilidad a la SCC en función de la velocidad de deformación (Ref. 31)

WOOD (21), usando anillos ranurados y tensionados, trabajó con probetas en las cuales la SCC se originaba en las zonas de la superficie interna de los tubos sometidas a las máximas tensiones tensiles, que siempre se encuentran en oposición a la ranura de la probeta. En el caso de las experiencias realizadas por UNE (40), en las que utilizó el método de expansión térmica de un mandril, se observó que los cracks se iniciaron en la superficie externa de los tubos; por lo tanto, no cabe esperar diferencias en probetas con diferentes tratamientos termomecánicos, ya que se supone que en la cara externa de los tubos las tensiones residuales derivadas del trabajado mecánico son nulas o a lo sumo son de compresión, si bien en este punto también existen diferencias, según se puede apreciar en las figuras IV.7 y IV.8.

Por lo comentado, se deduce que la diferencia estriba en el método de medida. Efectivamente, el mismo UNE en un trabajo posterior (42), utilizando la expansión mecánica de un mandril, obtuvo SCC con fisuras iniciadas en la superficie interna de las muestras. En estas experiencias el autor sí pudo observar que tensiones residuales compresivas derivadas del trabajado en frío provocan una disminución en la susceptibilidad a la SCC.

Todo lo expuesto explica el porqué se ha observado que el umbral de tensiones para SCC es afectado por la microestructura cristalina (17), el mayor tiempo de falla observado en materiales recristalizados con respecto a relevados de tensiones y de éstos con respecto a tubos no recocidos con tensiones residuales tensiles en la cara interna (15) (21), y la necesidad de aplicar mayores tensiones para provocar falla en materiales más duros (21) (27) (24) (6).

IV.2.b) Deformaciones y velocidad de deformación.

Cuando se produce SCC los tubos se rompen con deformaciones menores a las que se producen si se los tensiona a rotura en ausencia de medio agresivo. Esta reducción en la ductilidad o fragilización es usada por muchos científicos para medir la susceptibilidad a la SCC a través de la reducción de la deformación de falla por la presencia de agentes corrosivos, ya que a agentes más agresivos corresponden mayores reducciones en la deformación de falla con respecto a experiencias de creep (sin

agente químico inductor). Lógicamente, las deformaciones que sufren las probetas de SCC van a depender de la dureza del material, la cantidad de lodo presente, la velocidad de deformación, etc., por lo cual al efectuar comparaciones debe tenerse en cuenta estos factores. La tabla IV.4 muestra los valores obtenidos por diversos autores como deformaciones mínimas necesarias para que se produzca SCC. Si bien hay cierta dispersión en los datos, se evidencia que las deformaciones de falla son menores para materiales más duros.

Cuando se deforma Zr o Zry en presencia de lodo, la acción de este agente va a estar condicionada por la velocidad de deformación, ya que si la velocidad de deformación es muy alta no va a haber tiempo para que ocurran reacciones químicas; por lo tanto, a medida que se trabaje con mayores velocidades de deformación los resultados se aproximarán a los obtenidos en tests sin lodo, o sea, a mayor velocidad de deformacione se mide menor reduccion en la deformación de ruptura. Por otro lado, cuando las velocidades de deformación son muy bajas, el Zry sufre creep por debajo de las tensiones necesarias para que se produzca SCC (6), por lo que en este caso también se obtienen deformaciones semejantes a las resultantes de los tests sin lodo. En el rango intermedio, puede detectarse la influencia del lodo en la deformación de falla, sobre todo en un punto en el cual la influencia es máxima. Este punto crítico corresponde a una cierta velocidad de deformación para la cual la influencia del lodo es máxima. Este comportamiento se puede visualizar en la figura IV.9, elaborada por PEEHS y colaboradores (31), donde además se comparan resultados de experiencias realizadas con distintas cantidades de lodo, lo cual da como resultado deformaciones de falla distintas. También está indicada en la figura la velocidad de deformación crítica hallada por VIDEM y LUNDE (27), quienes la midieron con el mismo método (tubos presurizados); cabe acotar que esta respuesta de la deformación a la velocidad de deformación no depende del método usado, ya que es idéntica en SIMFEX y en tubos presurizados (12). En la misma figura se encuentra indicada, también, la velocidad de deformación crítica medida por COFFIN y GANGLOFF (4) tracciondo uniaxialmente chapas.

Todo lo expuesto explica, también, la variación de las deformaciones de falla con las tensiones aplicadas. En efecto, BUSBY y colabora

TABLA IV.4
DEFORMACIONES MINIMAS NECESARIAS PARA PRODUCIR SCC
EN MATERIALES CON DISTINTOS TRATAMIENTOS (T = 360°C)

$$\frac{[\epsilon_{th}]}{ } = \%$$

Referencia	BUSBY y Colab. (15)	WOOD y HARDY (6)	VIDEM y LUNDE (27)	UNE (42)	COFFIN y GANGLOFF (4)
Trabajado en frío		< 0,1	0,7	0,4 * > 3	3
Relevado de Tensiones	0,5		1	2	
Recristalizado			2 a 3	> 6	

* Recocido a 480°C.

TABLA IV.5

VALORES DE K_{ISCC} MEDIDOS PARA MATERIALES CON DISTINTOS TRATAMIENTOS. (T = 360°C)

$$[K_{ISCC}] = \text{Kgr/mm}^{1,5}$$

Referencia	BUSBY y Colab. (15)	VIDEM y LUNDE (27)	WOOD (21)	CUBICCIOTTI y JONES (17)	COFFIN y GANGLOFF (4)	GARLICK y GRAVENOR (5)
Cantidad de lodo usado (mg/cm ³)	0,12*	1	4	1 a 100*	1,92 x 10 ⁻³	?
Tipo de experiencia	Cálculo Teórico +	111.2	111.7	111.7	111.4 con defecto.	111.3 con defecto.
Trabajado en frío			32			19,5
Revelado de Tensiones	1,5			29		
Recristalizado	2,61	< 15			10 a 13	
Irradiado				25,4		

*Valores estimados
ver Sección IV.2.c

dores (15) hallaron que los tiempos de falla de los tubos presurizados en presencia de lodo son menores que los tiempos de falla de los tubos presurizados sin lodo sólo en un cierto rango de tensiones superiores a los umbrales de tensión para SCC. Esta reducción de los tiempos de falla en función de la tensión aplicada sigue una ley similar a la reducción de la deformación en función de la velocidad de deformación, siendo los tiempos de falla de probetas sometidas a tensiones muy altas similares en experiencias con y sin lodo; lo mismo ocurre si la tensión aplicada es del orden de la tensión umbral, y en el rango intermedio se operan las mayores diferencias. Es evidente que las distintas tensiones aplicadas darán como resultado distintas velocidades de deformación, por lo cual debe esperarse que el efecto del lodo deba evidenciarse en el rango de tensiones que, en las condiciones en que se realice la experiencia, corresponda al rango de velocidades de deformación sensibles a la SCC.

IV.2.c) Concentración de tensiones.

La SCC de Zry por lodo de probetas con una prefisura inicial ocurre a tensiones menores que los umbrales para SCC de probetas sin defectos superficiales. Esto indica que los umbrales de tensión está relacionados con la formación de fisuras. VIDEM y LUNDE (47) dicen que para tensiones superiores a las umbrales la velocidad de formación de defectos es proporcional aproximadamente a la tensión aplicada elevada a la potencia 10. La existencia de una fisura reduce la sección del material traccionado, por lo cual la tensión neta aplicada aumenta; además, tal como se explicó en la sección II, de acuerdo a la geometría de la fisura y a la profundidad de la misma se produce un efecto concentrador de tensiones que es descripto en Fractomecánica por el parámetro K_I . La tabla IV.5 muestra los valores de K_I medidos por distintos autores en distintas condiciones. Se observa, al igual que en otras recopilaciones, una gran dispersión en los resultados, aunque en este caso muchas de las diferencias se pueden explicar a partir de la diferencia en los métodos de medida usados.

TUCKER y colaboradores (33), basándose en los resultados obtenidos por BUSBY y colaboradores (15) con tubos presurizados sin prefisuras iniciales, calcularon teóricamente el K_{ISCC} suponiendo que las tensiones umbrales para SCC se originan en la necesidad de llegar a K_{ISCC} en el

vértice de los defectos naturalmente existentes en la superficie interna de los tubos usados. Esta evaluación ignora la formación de fisuras por mecanismos asistidos químicamente. Los defectos naturales dentro de los tubos de Zry son evaluados por los autores en alrededor de 5 micrones de profundidad, mientras que es sabido (47) (17) que las fisuras formadas por SCC pueden llegar a tener 100 micrones antes de que se llegue en ellas al valor de K_{ISCC} . Por lo tanto, es de esperarse que estos investigadores encuentren valores de K_{ISCC} bajos, ya que este parámetro es proporcional a la raíz cuadrada de la profundidad de la fisura.

VIDEM y LUNDE (2) (24) (47), COFFIN y GANGLOFF (4) y GARLICK y GRAVENOR (5) midieron K_{ISCC} en distintos tipos de experiencias realizadas, en todos los casos, con tubos, secciones de tubos o muestras de reducido espesor. Es sabido (17) (24) que las fórmulas deducidas de la Fractomecánica Lineal para calcular K_I en distintos sistemas tienen validez sólo cuando la fisura inicial es mucho menor que el espesor de pared a atravesar; como esta condición no se cumple en estos casos, los valores obtenidos mediante la aplicación de las fórmulas de la Fractomecánica Lineal no son los reales, sino que tienden a ser inferiores. Esto explicaría porque los valores publicados por WOOD (21) y CUBICCIOTTI y JONES (17) son mayores, ya que estos investigadores trabajaron con especímenes DCB, en los cuales sí se satisfacen los requerimientos para aplicar las fórmulas de la Fractomecánica Elástica Lineal.

El K_{ISCC} parece estar afectado por la temperatura, ya que VIDEM y LUNDE (24) midieron un valor 3 veces mayor a 80°C que a 340°C; también la historia termomecánica previa tiene influencia, ya que se miden valores aproximadamente 25 a 100% mayores para materiales relevados de tensiones que para recristalizados en condiciones de igual velocidad de propagación.

La velocidad de propagación de las fisuras debería cumplir con la relación 11.2; sin embargo, cuando se pretende efectuar una representación gráfica de esta relación -lo cual debería dar una recta en papel log:log- aparecen gruesas diferencias; VIDEM y LUNDE hallan que la recta tiene una pendiente de 9 ó 10 (24) mientras que KREYNS y colaboradores (23) sostienen el valor 4; los autores mencionados en último térmi-

no citan, además, los resultados de WOOD (21) de los cuales muestran solamente la mitad, de modo que aparentan coincidir en la pendiente; ahora bien, si se plotean los restantes valores obtenidos por WOOD, se observa que estos se apartan de los calculados por KREYNS y colaboradores, pareciéndose en cambio a los valores publicados por los científicos noruegos; esto en cuanto a la inclinación de la recta. En lo que respecta a las velocidades de propagación observadas, los resultados de WOOD difieren al menos en un orden de magnitud con los de los demás; sin embargo, un estudio detallado de la bibliografía indica la posibilidad de un error en la publicación (21) ya que COX en una oportunidad (50) y CUBICCIOTTI en otra (17) citan el valor de K_{ISCC} obtenido por WOOD como $10 \text{ MN/m}^{1,5}$ cuando en el trabajo original dice $32 \text{ MN/m}^{1,5}$; el probable error sería una confusión de unidades, ya que $10 \text{ MN/m}^{1,5} = 32 \text{ Kgr/mm}^{1,5}$; debe suponerse que -en caso de ser cierta la sospecha- tanto COX como CUBICCIOTTI deben haber estado al tanto de la situación debido a la estrecha colaboración que mantienen con WOOD. La figura IV.10 agrupa toda la información disponible sobre el tópico, observándose que -si se corrige el supuesto error en la publicación de WOOD (21)- hay en realidad bastante coincidencia entre los distintos autores, proviniendo las discutidas diferencias de pendiente de los distintos rangos de velocidades de propagación en que se trabajó. Queda claro que la fórmula 11.2 no es válida en general, sino que la representación log-log de la relación estudiada se aproxima a una recta sólo en rangos limitados de velocidad de propagación, a saber:

$$\begin{array}{llll} \text{para} & \frac{da}{dt} < 10^{-3} & \text{mm/seg} & \text{con pendiente } 10 \\ \text{y para} & \frac{da}{dt} > 10^{-3} & \text{mm/seg} & \text{con pendiente } 4 \end{array}$$

En lo que respecta al valor de K_{ISCC} calculado en cada caso, se ve en la misma figura IV.10 que las curvas no son claramente asintóticas, sino que al prolongarlas para hallar el valor de K_I al cual la velocidad de propagación sea menor que 10^{-7} mm/seg , por ejemplo, y debido al error de apreciación gráfico, se observa un cierto rango de valores para K_{ISCC} . Esto se ve acentuado por la dificultad experimental para medir K_I y $\frac{da}{dt}$, lo que introduce en todos los casos errores cuyas cotas nunca son ^{dt}explicitadas.

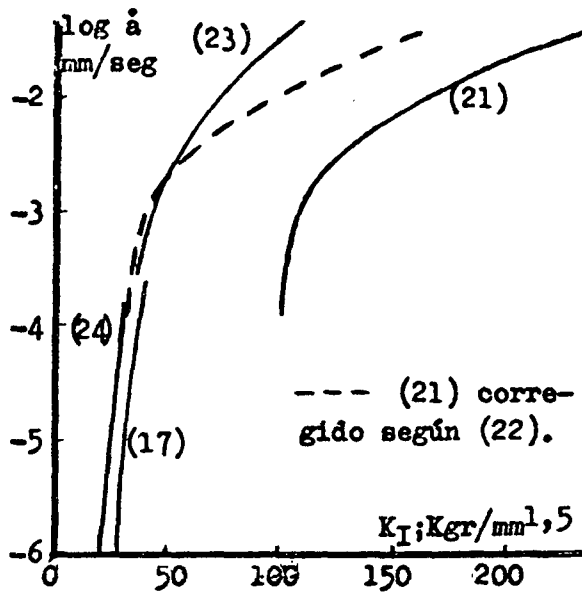


Fig. IV.10: Velocidad de propagación de fisuras en función de la intensidad de tensiones. SCC de Zry en vapor de lodo. Referencias indicadas.

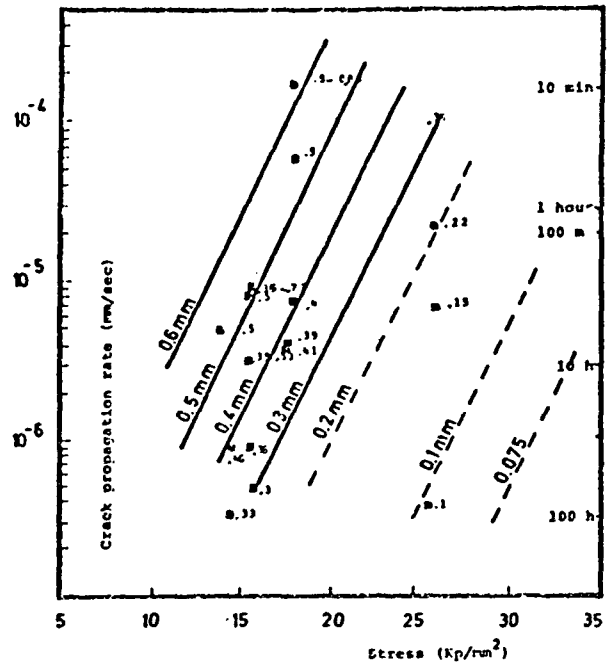


Fig. IV.11: Velocidad de propagación de fisuras por SCC en Zry en función de la tensión aplicada, para distintas longitudes iniciales del crack (Ref. 24)



Fig. IV.12: Ataque localizado que suelen sufrir las probetas de Zry expuestas a la acción del lodo. Estas zonas suelen ser sitios de iniciación de fisuras. (Ref. 17) (X1.600)



Fig. IV.13: Crack iniciado en una zona de una probeta de Zry expuesta a la acción del lodo, asociado con la presencia de elementos aleantes e impurezas. (Ref. 17) (X 10.000)

Finalmente, se verifica una relación exponencial entre la velocidad de propagación del crack y la tensión nominal aplicada (circunferencial), para una dada longitud del crack, del tipo (2) (24) (47):

$$\frac{da}{dt} = A \cdot e^{B \cdot \sigma} \quad (IV.4)$$

Graficando esta relación en escala semilogarítmica para un dado a se obtiene una recta cuya pendiente y ordenada al origen están dadas por las constantes A y B , respectivamente, según se ve en la figura IV.11.

IV.3) Características fractográficas.

El estudio de la superficie de fractura en experiencias de SCC muestra la existencia de características fractográficas múltiples y dependientes de las condiciones de trabajo. En general, existen cuatro zonas típicas que responden a cuatro modos distintos de propagación, que son:

- a) Zona de iniciación del crack, adyacente a la superficie interna del tubo, de morfología no definida, a veces con apariencia de ataque químico localizado (9) (51) (2) (Fig. IV.12) otras veces originadas en defectos generados por diversos mecanismos (9) (17) (52) (Ver sec. V. 2.) CUBICCIOTTI y JONES (17) encontraron que siempre las fisuras se o riginan en inhomogeneidades microestructurales tales como bordes de grano o en lugares donde existen inhomogeneidades químicas tales como concentración anormal de elementos aleantes o impurezas, fig. IV.13.
- b) Zona de propagación intergranular. De acuerdo a las condiciones de ensayo puede abarcar parte o toda la fractura, o incluso puede no existir (15) (2) (fig. IV.14).
- c) Zona de propagación transgranular. Modo rápido de propagación, caracterizado por la presencia de formaciones particulares llamadas generalmente "river patterns" y "fluting" que son características del pro ceso de SCC (9) (14). Ver fig. IV.15.
- d) Zona de ruptura dúctil. Parte final de la fractura, adyacente a la



Fig. IV.14: Superficie de fractura intergranular observada en experiencias de SCC de Zry por lodo (Ref.15) (X1.000)



Fig. IV.15: Superficie de fractura transgranular; obsérvese las configuraciones llamadas "river patterns" (marcadas con X) y "fluting" (marcadas con Y). Ref. 12. (X 2.500)

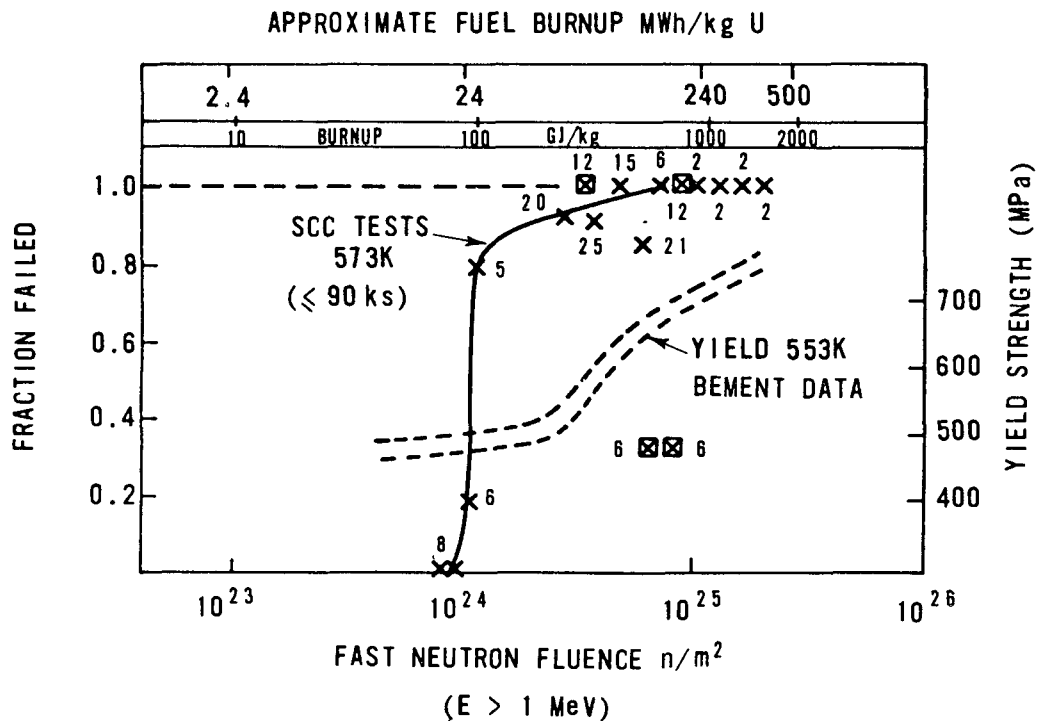


Fig. IV.16: Aumento de la susceptibilidad a la SCC de Zry por lodo con la irradiación. Los números indican la cantidad de probetas testeadas. Se aprecia una diferencia con los datos de Bement (65) para el punto de fluencia. Ref. (6)

cara externa de los tubos, guarda similitud con la morfología de fractura de probetas sometidas a tests de creep sin lodo. (fig. 11.1)

Cuando se encuentran presentes los cuatro modos de propagación, la secuencia es la indicada anteriormente (9) (17). Dependiendo de las velocidades de deformación (15) (35) (47) pueden predominar uno u otro modo; a bajas velocidades de deformación predomina el modo intergranular, a altas el transgranular y a muy altas la ruptura dúctil (9) (2) (24) (47) (17) (15), aunque WOOD y colaboradores encuentran lo contrario (35), o sea que a velocidades bajas predomina la propagación transgranular y a altas la intergranular. En general, estos cuadros se pueden visualizar claramente en materiales recristalizados, mientras que en otros trabajados en frío o relevados de tensiones el aspecto suele estar enmascarado por la deformación que han sufrido los granos.

IV.4 Efecto de la irradiación.

Los defectos introducidos por irradiado en Zry dan como resultado un endurecimiento del material, caracterizado por un aumento del punto de fluencia (6), según se aprecia en la figura IV.16. Se observa que existe un umbral para el flujo de neutrones por encima del cual se produce el mencionado efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas. Muestras del tipo III.3 (35) que en experiencias de laboratorio no sufrieron SCC por lodo antes de irradiar, fallaron después de recibir un flujo neutrónico de $2,1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$. Si se las irradia con una dosis de $8 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ no fallan. El límite es del orden de $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ (para neutrones rápidos con energías mayores a 1 Mev); los materiales irradiados por arriba de este valor sufren tales alteraciones que sus propiedades mecánicas se asemejan a las de las aleaciones endurecidas por trabajado en frío. Consecuentemente, las tensiones umbrales para SCC de materiales irradiados por encima del flujo umbral se asemejan a las de aquellos trabajados en frío (47). Coincidentemente con lo visto en la Sección IV.2 sobre la influencia del endurecimiento en la susceptibilidad a la SCC, se verifica que el Zry irradiado por encima del umbral es más susceptible que el Zry no irradiado y relevado de tensiones (9) (21) (35) (6) (17), mientras que no se observan diferencias apreciables

cuando el nivel de irradiación es inferior al umbral (6) (17). En el comportamiento de los materiales irradiados no se han observado diferencias que no sean atribuibles a la variación de sus propiedades mecánicas (17).

SECCION V

MECANISMOS DE CORROSION BAJO TENSIONES DEL ZRY EN ATMOSFERA IODADA

Cuando se somete a un tubo de Zry -tal como el de los elementos combustibles nucleares- a tensiones poliaxiales suficientemente altas, en una atmósfera que contenga suficiente cantidad de Iodo y a una temperatura superior a cierto límite, se produce SCC, o sea, rotura del material a tensiones, deformaciones y tiempos inferiores a los correspondientes a una fractura en ausencia de medio agresivo; también, los tiempos son inferiores a aquellos a que darían lugar procesos de corrosión puros (sin tensiones aplicadas) (ver sección II) (25). En el estado en que se encuentra actualmente la investigación en el mundo sobre este tema, está claro que el proceso global de SCC pasa por varias etapas, en cada una de las cuales están en juego diversos factores. En primer término es necesario superar la barrera que significa la capa superficial de óxido para permitir que el metal se ponga en contacto con el medio corrosivo, produciéndose a partir de esta interacción la formación de defectos en la superficie, los que dan lugar a la generación de pequeñas fisuras que pueden propagarse hasta que finalmente lo gran atravesar completamente el material (figura V.1).

V.1) Penetración a través del óxido.

Tanto las probetas que se usan en los tests de SCC en laboratorio, como los tubos de Zry que operan en centrales nucleares, se encuentran cubiertos de una película de óxido cuyo espesor depende de las condiciones de temperatura y tiempo que permanecieron en ambientes conteniendo oxígeno, y de la presión de este gas. Como guía, los espesores de óxido formados en distintas condiciones son (9):

<u>TEMPERATURA</u>	<u>PRESION</u>	<u>ESPESOR</u>
25 °C	1 at	50 a 150 Å
300 a 400 °C	10^{-3} Torr	200 a 500 Å
Condiciones de operación dentro del reactor		1 a 10 µm

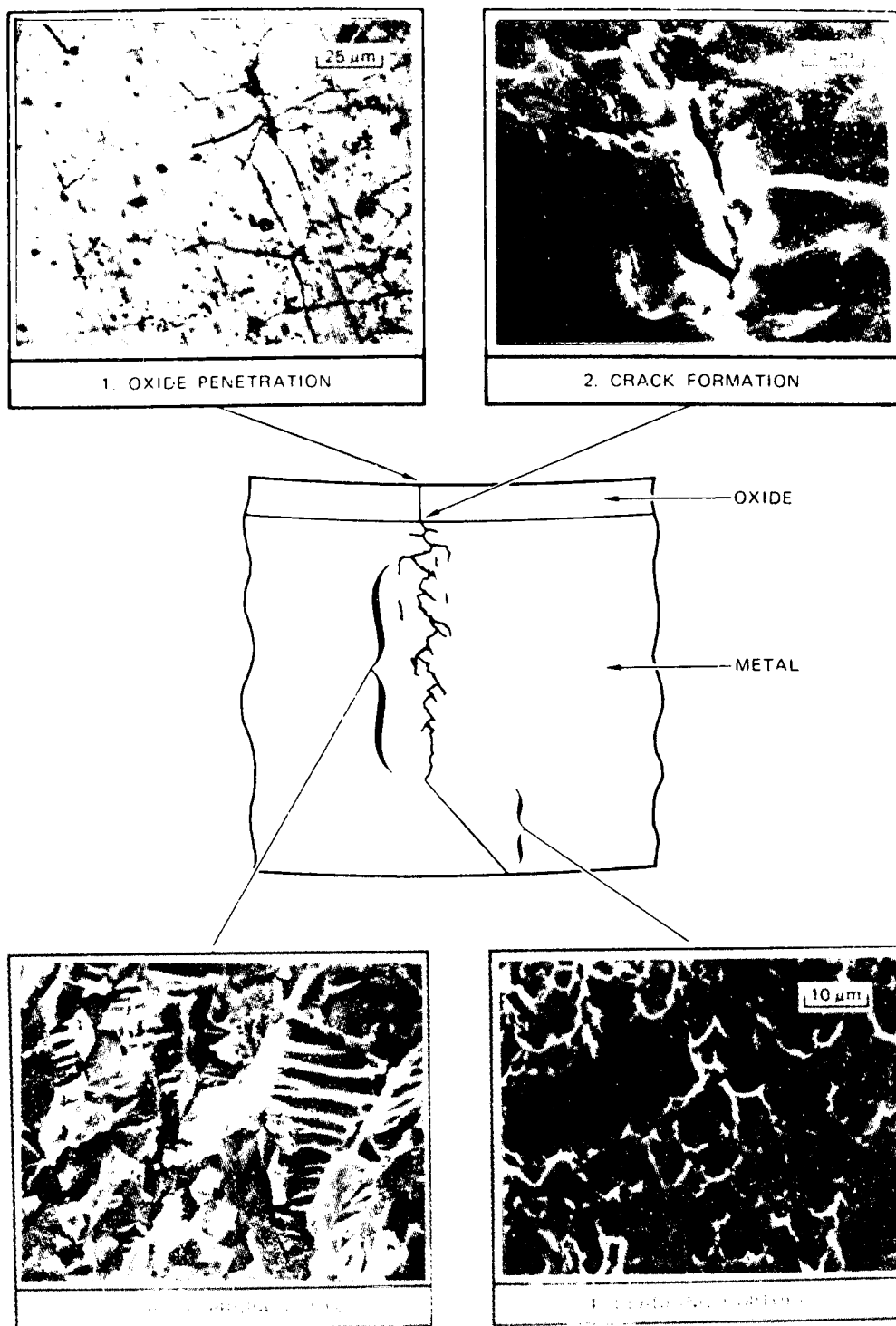


Fig. V.1: Micrografías que ilustran las cuatro etapas de la SCC de tubos de Zry por acción del lodo.



Fig. V.2: Depósitos esponjosos hallados en la zona donde se produjo una fisura por SCC (Ref. 15) (X260)

(a) Ref. 15
(X 900)



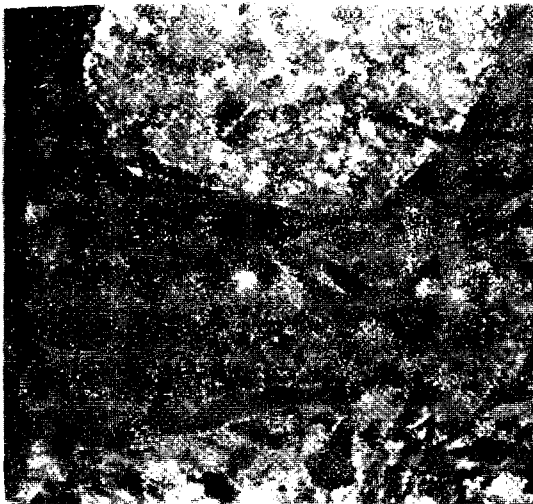
(b) Ref. 30



(c) Ref. 30

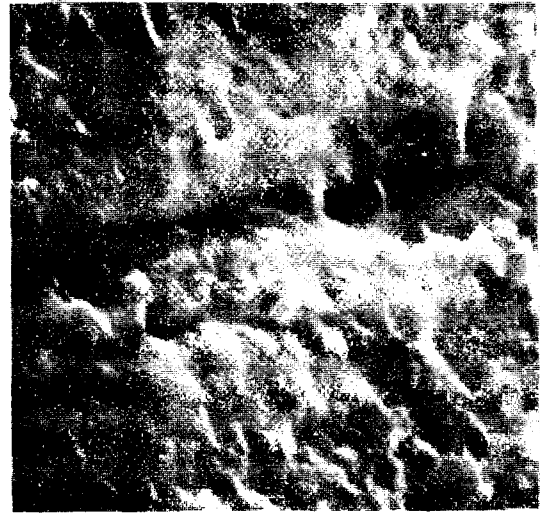
Fig. V.3: (a, b y c) Distintos aspectos que presentan las superficies de probetas sometidas a experiencias de SCC por lodo.

VIDEM y LUNDE (2) encontraron que tubos de Zry con un film de óxido grueso son inmunes a la acción agresiva del lodo mientras no se los deforme, y que sólo se produce SCC cuando se ha alcanzado el nivel de deformación suficiente como para que se produzca ruptura del óxido; WEINBERG (16) encuentra que muestras decapadas son rápidamente atacadas por el lodo dando como resultado un picado intenso y general, mientras que en otras, autoclaveadas, el vapor de lodo demora 6 horas en difundir y atacar al metal base, produciéndose pits irregulares en zonas muy localizadas; además, el tiempo de falla de probetas oxidadas es siempre mayor que el de muestras sin oxidar; por ejemplo (2), en experiencias realizadas con probetas del tipo III.1 se midieron tiempos de falla de 20 horas para muestras autoclaveadas, mientras que otras en condiciones similares pero decapadas, fallaron en cuatro horas. Se sabe también que el lodo puede modificar el crecimiento del óxido convirtiéndolo en un film poroso (51) por la formación de ZrI_4 , compuesto del cual se conoce una forma altamente higroscópica, de modo que se descompone fácilmente en aire húmedo (figura V.2 y V.3) (15), o bien por la inducción del crecimiento anormal del óxido que da lugar a un film poroso (figuras V.4 y V.5). De todos modos, si se tienen en cuenta los tiempos de falla observados y las velocidades de reacción se deduce que el mecanismo de ataque del óxido sólo es operativo cuando el espesor del óxido es pequeño, del orden de los films formados a temperatura ambiente, no siendo aplicables a las condiciones de trabajo dentro de un reactor; además, la deformación necesaria para producir la ruptura de un film de óxido relativamente grueso (3 micrones) es del orden de 0,4% (17); si se considera que a estas deformaciones se llega con tensiones menores que los límites observados para la SCC y que las deformaciones mínimas que sufren los tubos que fallan por un proceso de SCC son del orden del 0,5 % (15) (ver sección IV.2.b), se concluye que la penetración del óxido no es una etapa limitante de la SCC de Zry por lodo, ya que -haya ataque químico o no sobre el óxido- éste siempre estará craqueado cuando se den las condiciones de SCC. En este punto adquieren trascendencia los resultados obtenidos por WEINBERG (16) quien encontró minimización de la SCC por la presencia de films de óxido en materiales trabajados en frío y no en recristalizados. Observando la tabla IV.3 se encuentra que justamente para los materiales trabajados en frío las deformaciones mínimas para SCC son com



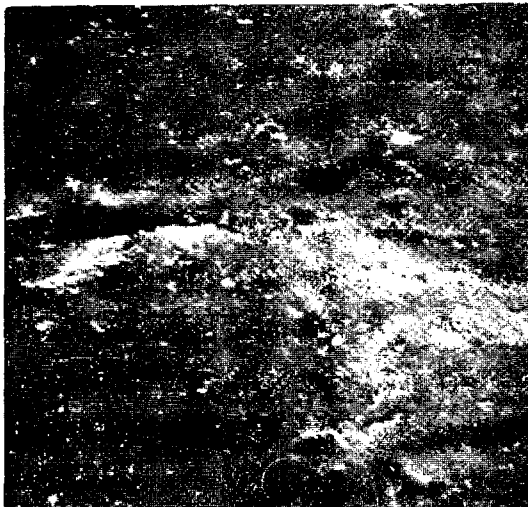
(TEM X 130.000)

Fig. V.4: Film anódico de zirconia que ha sufrido "stripping" en una solución orgánica de lodo. Se piensa que las manchas aciculares negras son resultado del ataque del film por el lodo (Ref. 9)



(SEM X 10.000)

Fig. V.5: Crack que se está formando por debajo de una película de óxido no craqueado, sino más bien poroso (Ref. 9).



(SEM X 1.000)

Fig. V.6: Iniciación de fisuras por SCC en pequeños cracks producidos en el óxido que cubre una muestra (Ref. 9).

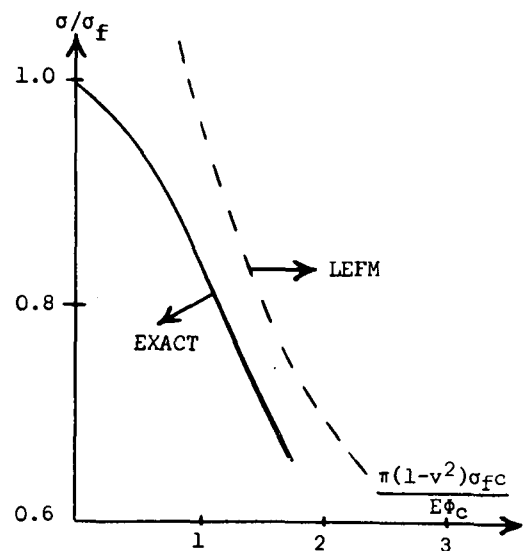


Fig. V.7: Tensión requerida para extender un crack de longitud "c", según el modelo propuesto en ref. 49.

parables con la tensión de rotura del óxido, mientras que las deformaciones mínimas correspondientes a materiales relevados de tensiones o recristalizados son mucho mayores que las necesarias para romper dicha película.

La figura V.6 muestra formación de fisuras en lugares del metal coincidentes con zonas del óxido craqueadas. Las fisuras se producen preferencialmente en los bordes de grano; esto ocurre así dado que es en esas zonas donde se producen las mayores deformaciones (5).

V.2) Formación de la fisura.

Una vez que se produjo la ruptura del óxido, el metal se encuentra expuesto a la acción agresiva del lodo simultáneamente con la presencia de tensiones; en estas circunstancias pueden producirse en la superficie del metal -según el mecanismo que sea operativo- distintos tipos de defectos, los cuales devienen posteriormente en fisuras; éstas son, a veces, capaces de propagarse con tensiones bastante menores que los límites establecidos para producir SCC, de modo que es importante estudiar esta etapa con detenimiento, ya que es la parte limitante dentro del proceso global, aquella que va a decidir si se produce o no la falla.

SMITH y RANJAN (49) elaboraron un modelo teórico tentativo con el que evaluaron el efecto de la tensión en la formación de la fisura, obteniendo como resultado que la tensión límite es la tensión promedio en la zona en que la fisura está en progreso, y establecen en base a observaciones experimentales que debe ser menor que el punto de fluencia del material en las condiciones de trabajo; además, deducen que cuando hay una prefisura formada la tensión necesaria para que se propague disminuye al aumentar su longitud; pero si esta se reduce (ver figura V.7) llega un momento en que ya no influye en la tensión, la cual llega a un valor asintótico que es justamente la tensión umbral; calculan que la longitud crítica es del orden de 0,1mm a 0,2mm, valor que está en excelente correlación con los obtenidos experimentalmente (2) (17) (24). Esto estaría indicando -entre otras cosas- que las condiciones superficiales no influyen en el límite de tensiones σ_{th} .

La formación de la fisura puede seguir los siguientes caminos:

V.2.a) Corrosión localizada.

Varios investigadores encuentran que -dependiendo de las condiciones en que se realizan los ensayos- al analizar probetas sometidas a tests de SCC aparecen fisuras en el fondo de pozos agudos asociados a un proceso de corrosión localizada. En probetas poco o no tensionadas y expuestas a la acción del lodo la morfología de estos defectos tiende a asemejarse a la de un picado (figuras IV.12, V.8 y V.9) y se los suele observar alineados, formando una falla alargada (figura V.10), muchas veces en zonas adyacentes a precipitados intermetálicos (2) (51). En general, se tiende a considerarlos como resultado de la acción agresiva directa del lodo sobre el metal (9) (15) (17) (45), al que ataca para formar algún compuesto. Se conocen cuatro compuestos de lodo y Zr: $ZrI_{0,9}$, $ZrI_{1,9}$, $ZrI_{1,6}$ y ZrI_4 (17), de los cuales a la temperatura de trabajo los tres primeros son sólidos, mientras que recientes experiencias (53) demuestran que el ZrI_4 en equilibrio con Zr sólido y I_2 gaseoso sublima rápidamente a 300 °C. De aquí surge la creencia general de que la acción corrosiva del lodo sobre el Zry se efectúe mediante la reacción química dada por la ecuación IV.3. Esta tiene un límite inferior de temperatura del orden de los 250 °C (54) (44) (33) por debajo del cual su velocidad disminuye rápidamente; este valor está en muy buena correlación con los valores experimentales de temperatura mínima para la SCC de Zry por lodo (21) (27) (3) (10).

La formación de este primer defecto, que daría lugar a la posterior fisura, responde a un mecanismo que parece tener preferencia por determinados lugares en la superficie del metal; en efecto, se ha observado que no en todos los lugares expuestos a la acción corrosiva del lodo se producen cracks, sino que se prefieren los siguientes sitios:

V.2.a.i) Bordes de grano.

Estos sitios se ven favorecidos por el ataque debido a que son lugares donde el óxido se rompe preferencialmente (5) y porque además se produce en los mismos concentración de tensiones. Se ha observado

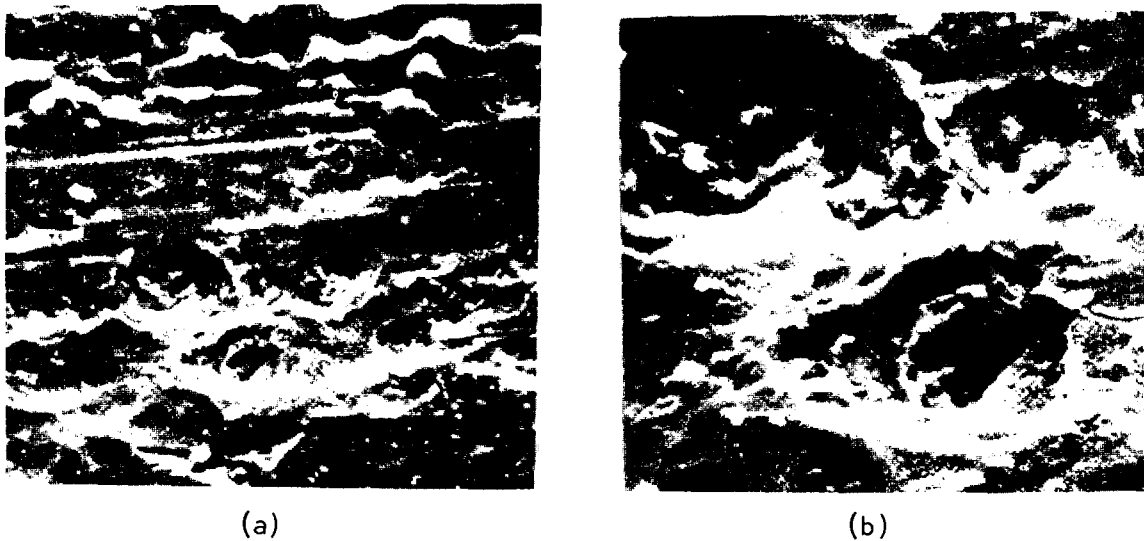


Fig. V.8: Pits sobre la superficie de una probeta que falló en vapor de lodo a 300 °C. La superficie no ha sido limpiada, y el interior de los pits todavía contienen productos de reacción (hidrolizados). El borde de óxido roto alrededor del pit es visible en (b). SEM (a) X 1.000; (b) X 3.000 (Ref. 9).

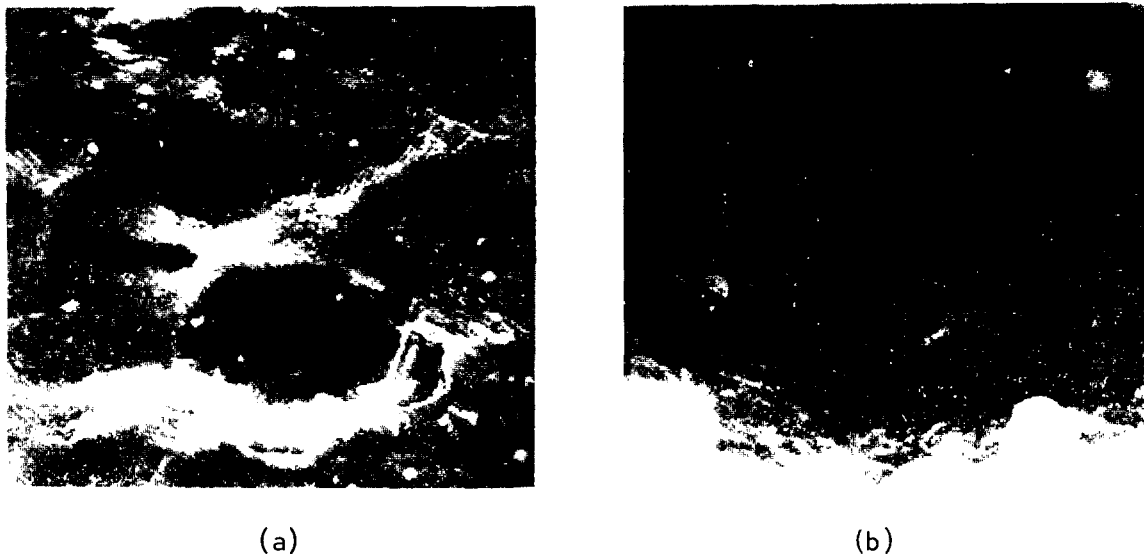
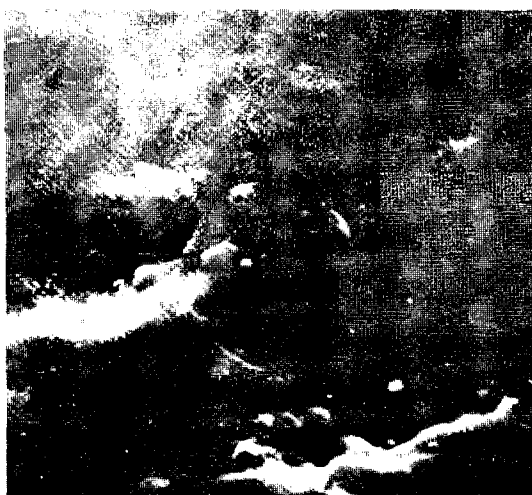


Fig. V.9: Interior de los pits, después de limpieza ultrasónica, mostrando una superficie relativamente limpia y la iniciación de cracks en el interior de los pits. SEM (a) X 3.000; (b) X 10.000.



(a)

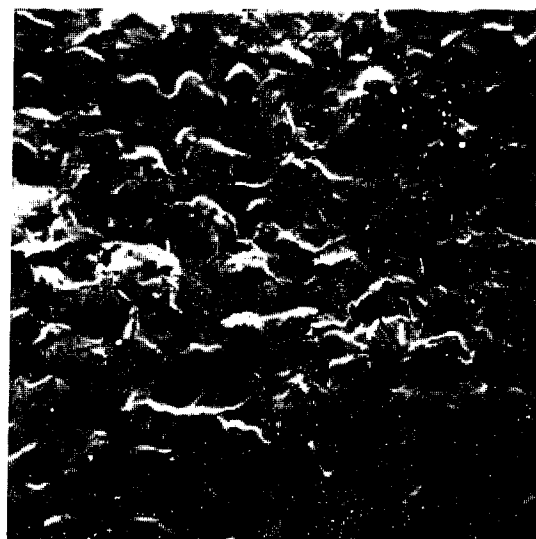


(b)

Fig. V.10: Cracks que se extienden más allá de los límites de cadenas de pits. En (b) se puede ver claramente el borde del óxido roto. SEM X3.000. (Ref.9)



(a)



(b)

Fig. V.11: Crack pequeños típicos producidos en tubos presurizados de ZrO_2 expuestos a la acción del lodo (Ref. 17). (800 X)

(17) (45) que a tensiones tangenciales bastante menores que los límites establecidos para SCC se generan allí fisuras, aún con valores de concentración de lodo y deformaciones tan bajos como $0,002 \text{ mg/dm}^3$ y 2% respectivamente y en tiempos tan cortos como 5 minutos. Estos incipientes cracks siguen trayectorias intergranulares y en general no prosperan, aún en el caso de que las tensiones tangenciales aplicadas superen los límites para SCC (figura V.11).

V.2.a.ii) Zonas en la superficie del metal que contienen mayor concentración de elementos aleantes o impurezas.

Los defectos formados en estos lugares se producen con tensiones mayores que las límites y adquieren mayor profundidad que aquellos del tipo anterior (17) (45). Son transgranulares y generan cracks que son -en mayor proporción que los del caso anterior- capaces de propagarse hasta producir la ruptura de los tubos. Se estima que en la formación de estos cracks se encuentra la mayor limitación para la SCC, ya que aparentemente es la que origina los límites de tensión observados (17).

En ambos casos, la velocidad de nucleación de los defectos disminuye con la concentración de lodo (6), lo cual puede explicar la diferencia en los tiempos de falla observados en probetas sometidas a experiencias de SCC con distintas cantidades de dicha sustancia agresiva (15). La nucleación de estos defectos se produce rápidamente, observándose la ocurrencia de los mismos en tiempos tan cortos como cinco minutos (45).

V.2.b) Defectos previos en la superficie de la probeta.

Cualquier defecto que proporcione una concentración de tensiones suficientemente alta puede generar, al aplicar tensiones, la propagación de un crack a partir de la punta del mismo. Si se usa la expresión (11.1) para calcular el K_I correspondiente a una fisura originada en la cara interna de un tubo (2) (17), se tiene que para un determinado valor de σ hay un valor de a que resulta en un K_I igual o mayor a $K_{I,SCC}$, lo cual da como resultado que la fisura se propague;

por ejemplo, teniendo en cuenta que el valor más confiable de K_{ISCC} obtenido (para un material relevado de tensiones en una atmósfera con una presión parcial de Iodo de 1 at y a 340°C) es del orden de $30\text{Kgr/mm}^{1,5}$, es dable esperar que, tensionando la aleación hasta su punto de fluencia, una fisura de 0,12 mm provoque la ruptura del material. Como se ha dicho, los límites de tensión observados para SCC están relacionados con la formación de fisuras de esa longitud, considerada crítica por varios autores (9) (21) (24) (17) (49). COX (55) (56) (57) (58) (52) encontró que en muchos casos las fisuras se originan en defectos superficiales producidos por ruptura a temperatura ambiente de hidruros precipitados en la cara interna de los tubos; sus cálculos indican que normalmente debe haber en todos los tubos en operación defectos de este tipo, cuya forma es la de un pozo agudo de unos $30\text{ }\mu\text{m}$ de profundidad o más; según sea la geometría de dicha imperfección, puede llegarse en condiciones de trabajo a un K_I suficientemente grande como para producir la propagación espontánea del crack. Igualmente, cualquier inclusión frágil que pueda romperse, por ejemplo, debido a las tensiones residuales en las vainas, o bien cualquier inclusión que pueda romperse o atacarse en forma preferencial puede ser un buen sitio de iniciación.

V.2.c) Intensificación de tensiones debido a la fricción y a la presencia de cracks en el pellet.

Al observar fallas ocurridas en elementos combustibles en operación, muchas veces no se pudo individualizar una zona en la cual se iniciara la fisura, como por ejemplo alguno de los casos discutidos en los puntos anteriores (24). En esas circunstancias se hizo necesario desarrollar un modelo alternativo para la etapa de formación que de alguna manera explicara cómo se puede llegar a superar K_{ISCC} sin tener una fisura inicial. Varios autores (2) (24) (4) (13) han sugerido que, en condiciones de estrecho contacto entre el pellet y la vaina, la dilatación del pellet puede generar, en zonas de la vaina adyacentes a lugares donde el pellet está craqueado, grandes deformaciones en zonas localizadas del tubo debido a un proceso de deslizamiento en el que juega un papel fundamental la fricción, según se representa en la figura V.12. El proceso consta de las siguientes etapas: primero, la dilatación del pellet produce un fuerte contacto entre la

pastilla y el tubo, lo cual trae aparejado un fuerte incremento en el rozamiento, así como la aparición de fisuras en el combustible; al producirse un incremento de potencia -con la consecuente expansión del pellet- la apertura de los cracks en el UO_2 , en condiciones de alta fricción, puede producir deformaciones circunferenciales altamente localizadas en la vaina que se encuentra a su vez fragilizada por la dosis neutrónica recibida (ver sección IV.4); además, a esto hay que agregar la acción agresiva simultánea de los productos de fisión que son liberados por el combustible, probablemente en mayor medida justamente en las fisuras abiertas en el pellet. En apoyo a este mecanismo se menciona (3) (28) (42) la detección de fallas originadas en zonas adyacentes a cracks en el pellet, tanto en probetas de laboratorio -irradiadas o no-, particularmente en tests SIMFEX, como en elementos combustibles. La figura V.13 muestra un caso. Es importante señalar que este mecanismo debe ser asistido por la corrosión dado que la propagación puramente mecánica es inestable (59) y nunca podría dar lugar a cracks parciales como los que se suelen observar. En este sentido cabe mencionar los resultados de WOOD (35) quien encuentra que el material fragilizado por irradiación a dosis superiores a las umbrales falla solo en zonas a las que ha tenido acceso el lodo.

V.3) Propagación del crack.

Como se ha dicho, cuando una fisura formada en un test de SCC de Zry por lodo llega a medir entre 100 y 200 μm de longitud, se supera $K_{I,SCC}$ y su prolongación se produce con tensiones y temperaturas sustancialmente menores que los valores necesarios para producir SCC en materiales no craqueados (2) (9) (17) (21).

No hay acuerdo sobre la existencia por parte de K_I de un control sobre la propagación de las fisuras, ya que los datos son interpretados por algunos autores como que la velocidad de propagación está directamente controlada por K_I (2) (24) (47), mientras que otros (17) suponen que es la tensión aplicada, en cambio, la que permite predecir con mayor exactitud los tiempos de falla encontrados.

Las observaciones fractográficas muestran distintos tipos de propa

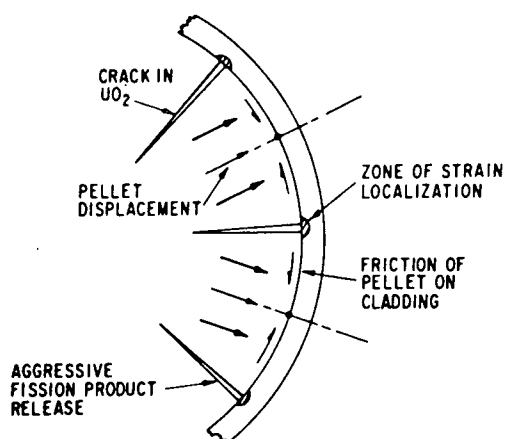


Fig. V.12: Modelo de tracción localizada propuesto para explicar las coincidencias observadas entre los cracks que se producen en los tubos y los existentes en los pellets (Ref. 4).

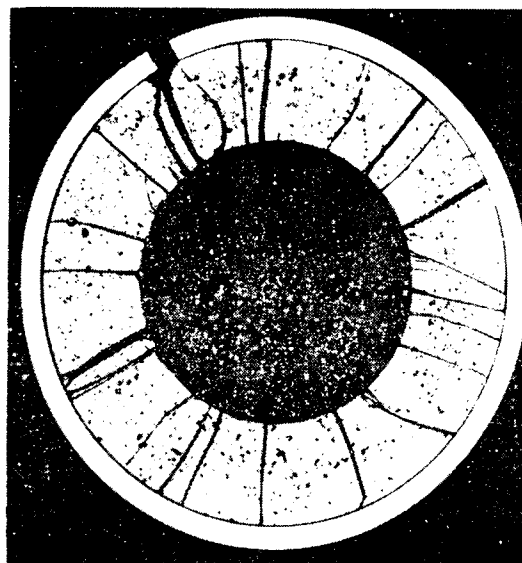


Fig. V.13: Rotura de una vaina de Zry lograda mediante la expansión térmica de un mandril. Nótese la coincidencia entre la fisura en el metal con el crack en el anillo de UO_2 (Ref. 28)



(a) (x280)



(b) (x130)

Fig. V.14: Falla tipo perforación observada en tubos presurizados un poco por encima de las tensiones umbrales en presencia de lodo; (a) vista de la superficie externa del tubo; (b) superficie de fractura conteniendo la perforación (pared interna del tubo a la izquierda en la micrografía). (Ref. 15).

gación de las fisuras, según sean las condiciones de ensayo: intergranular, transgranular o mixta. La propagación por bordes de grano se produce a bajas tensiones y bajas velocidades de propagación, mientras que las fisuras se mueven por caminos transgranulares cuando las tensiones son muy superiores a las umbrales para SCC (9). BUSBY y colaboradores (15) encuentran que en tubos presurizados hechos con material recristalizado y sometido a experiencias de SCC con tensiones muy poco superiores a las umbrales la fisura procede por vía íntegramente intergranular, siendo el aspecto final de la falla el de una perforación tipo picado (ver figura V.14) mientras que a tensiones superiores la superficie de fractura pasa a ser predominantemente transgranular y a tensiones del orden de la U.T.S. no se aprecia diferencia entre la morfología de falla con o sin lodo. Esto último también fue observado por COFFIN y GANGLOFF (4). VIDEM y LUNDE (2), por su parte, hallan que para valores de K_I inferiores a $23 \text{ Kgr/mm}^{1,5}$ el modo de propagación de fisuras en materiales recristalizados es intergranular, para valores superiores a $27 \text{ Kgr/mm}^{1,5}$ es transgranular, mientras que para el rango intermedio se presentan propagaciones mixtas. Los mismos autores (24) (47) sugieren que, mejor que K_I , es la velocidad de deformación la que controla el modo de propagación, correspondiendo el modo intergranular a las velocidades bajas y el transgranular a las altas. No queda claro, sin embargo, la existencia de un control por parte de alguna de las dos variables sobre el modo de propagación, ya que WOOD (21) obtiene propagación transgranular en especímenes del tipo DCB en los cuales se verifica una disminución de K_I a medida que avanza la fisura, por un efecto de relajación, hasta que finalmente la propagación se detiene, no observándose en ningún momento pasaje de modo transgranular a intergranular a pesar de que K_I disminuye a valores muy inferiores a los umbrales reportados. También WOOD, junto con otros investigadores (12) estudia el efecto de la velocidad de deformación en el modo de propagación, llegando nuevamente a conclusiones opuestas a las de otros autores: con velocidades de deformación entre 10^{-7} y $2 \cdot 10^{-4} \text{ 1s/seg}$ observó propagación transgranular; entre $2 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/seg}$ intergranular, y finalmente ruptura dúctil de $8 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-2} \text{ 1/seg}$ o más.

Las figuras IV.14, IV.15, y II.1 son micrografías típicas de las distintas superficies de fractura correspondientes a cada caso. Tómán

dolas como modelo se pueden interpretar las micrografías obtenidas en condiciones en las cuales la propagación es mixta, como ocurre generalmente en las fallas que suceden en elementos en operación, o en experiencias de laboratorio en las que la tensión o la velocidad de deformación no son constantes, como se aprecia en la figura V.15.

Es muy importante detenerse a observar la figura IV.15, que muestra una superficie de fractura transgranular, ya que en ella se observan ciertas características exclusivas de la SCC: en efecto, marcadas con X e Y, se ven formaciones muy particulares llamadas respectivamente "river patterns" y "fluting" aunque en la actualidad los investigadores se refieren a ambas como "fluting". AITCHISON y COX (60) interpretaron el "fluting" como causado por un deslizamiento prismático en un grano individual cuando las tensiones perpendiculares al plano basal se relajan por clivaje. Cuando estas formaciones aparecen en una superficie de fractura transgranular presentando un cuadro de regularidad como se aprecia en la fig. V.15 es indicio indiscutible de la existencia de SCC. Puede aparecer "fluting" en una fractura dúctil, pero en mucho menor proporción, en forma irregular y además se reconoce la morfología típica del caso como la de la figura II.1. Es también importante advertir que también varía el aspecto que presenta el "fluting" con el tipo de experiencia que se desarrolla, ya que, por ejemplo, la regularidad es mucho mayor en especímenes DCB que en anillo ranurados o en test SIMFEX.

La existencia de "fluting" es uno de los factores decisivos que se tienen en cuenta al observar superficies de fractura. Si bien su presencia no alcanza para indicar exactamente cuál es el agente corrosivo, sirve para eliminar otras posibilidades. COX (14), por ejemplo, estableció las pautas para distinguir una fractura por SCC de una por DHC en base a la presencia de "fluting" y la escala en que se da el clivaje; si se da en escala menor que el tamaño de grano corresponde a la fractura de las pequeñas plateletas de hidruro de Zr, mientras que el clivaje en una escala del orden del tamaño de grano corresponde a la SCC. Figs. V.16 y V.17.

De todos los mecanismos propuestos para explicar el fenómeno hay general acuerdo en que el más probable sería el de reducción de la energía de unión Zr-Zr por parte del lodo adsorbido en el extremo de la fi

suras (9) (17) (5) (16) (50). En apoyo a esta tesis, COX (9) menciona la disminución en la velocidad de propagación de los cracks al aumentar la temperatura, lo cual sería natural de esperar en un proceso controlado por adsorción. Sin embargo, trabajos posteriores muestran lo inverso, o sea, aumento en la velocidad de propagación de los cracks con la temperatura (15) (24) (47). Esto favorecería la idea de un proceso de remoción química del material en el fondo de la fisura para mantener la agudeza de la misma, mecanismo que sería favorecido por una mayor temperatura, aunque a este respecto la literatura no es coincidente ya que los datos sobre la velocidad de la reacción química entre el Zr y el lodo en función de la temperatura son muy disímiles (9); en efecto, según algunos autores la velocidad de reacción decrece por sobre los 250°C, mientras que otros afirman la existencia de una relación monótonamente creciente. Sin embargo, todos coinciden en que la velocidad disminuye rápidamente cuando la temperatura desciende por debajo de los 250°C, lo cual, ante el hecho de que existe propagación aún a temperatura ambiente (21), indica que la reacción química no ejerce control sobre la propagación de fisuras. Esto no quiere decir que no exista -a temperaturas mayores a 250°C- alguna reacción entre el lodo y el Zr, lo cual podría resultar en los productos de corrosión observados por BUSBY y colaboradores (15), entre otros investigadores, en la superficie de fractura.

Otro mecanismo propuesto, la fragilización por hidrógeno, ha sido desechado como posible forma de propagación de cracks a temperaturas típicas de trabajo (9), si bien se sabe que existe DHC a temperatura ambiente (38) (61) (62). Esto es así ya que se ha probado (35) que los hidruros de Zr son dúctiles a temperaturas del orden de los 300°C, lo cual no sólo evita la fragilización, sino que aún mejora las propiedades de los materiales debido a la relajación de tensiones que produce. WOOD y colaboradores (6) (35), por ejemplo, han encontrado que la SCC se inhibe si se hidruran previamente los tubos, o si se mezcla H_2 con el lodo, o cuando hay humedad (ver Sección IV.1.a). Se estima que en este proceso influye el volumen específico de los hidruros de Zr, que llega a ser un 16% mayor que el de la matriz α de Zr.

Con respecto a la posibilidad de que el lodo difunda a través

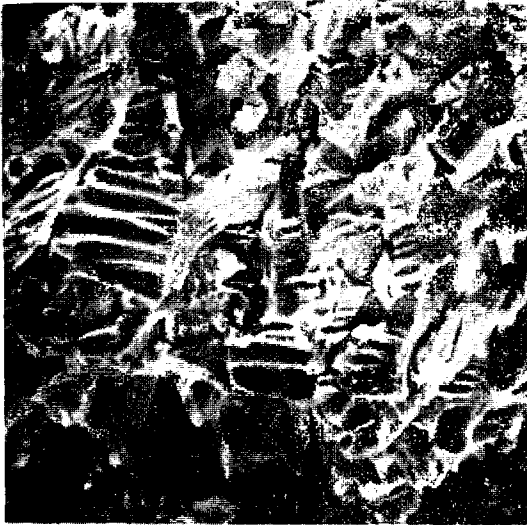


Fig. V.15: Superficie de fractura de un tubo de Zry-2 en la cual se aprecia un modo mixto de propagación, intergranular-transgranular. (X 1.000) (Ref. 14).



Fig. V.16: Aspecto general de una superficie de fractura transgranular de Zr (X 300) (Ref. 14)

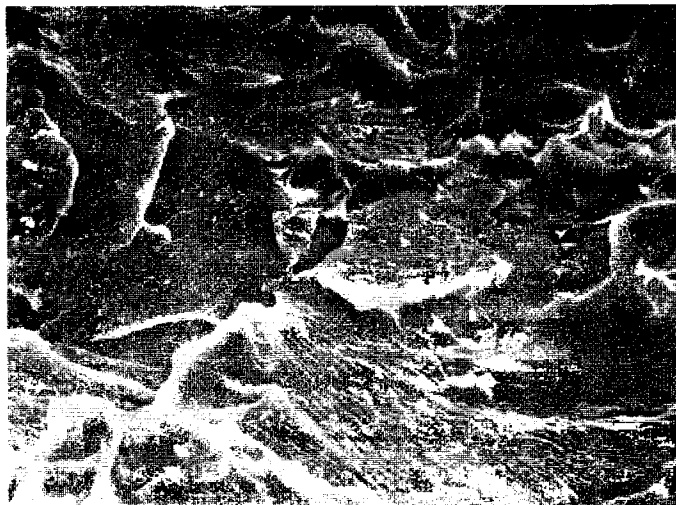


Fig. V.17: Hidruros craqueados en tubos de Zry-2 (X 3.500) (Ref. 14).

del material y por delante de la fisura para nuclear nuevos cracks, se concluye que tal circunstancia es descartable teniendo en cuenta el gran tamaño de los átomos de Iodo con respecto a la red del Zr (9) y la existencia de SCC a temperatura ambiente (50).

Otro mecanismo que se ha mencionado es el de autotensionamiento debido a la formación de productos de corrosión voluminosos en el fondo del crack. URBANIC (46) menciona tal posibilidad y prueba que de ésta forma se pueden generar concentraciones de tensiones del orden de $K_I = 113 \text{ Kgr/mm}^{1,5}$ (mucho mayor que los $K_{I\text{SCC}}$ conocidos en Zry) por acumulación de ZrO_2 en un crack prefabricado en una muestra de Zr-2,5% Nb, pero eso no significa que ocurra lo mismo en Zry, sobre todo teniendo en cuenta que el autor usó en su experiencia un material elegido de forma tal que fuera altamente susceptible a la oxidación; además, el hecho de que en especímenes DCB los cracks interrumpen su propagación por relajación de tensiones (21) contradice la hipótesis de URBANIC.

V.4) Ruptura del tubo.

A medida que la fisura generada en el proceso de corrosión bajo tensiones se propaga, las tensiones se van concentrando en el vértice de la misma de acuerdo a lo expuesto en la Sección II, lo cual a su vez determina un aumento en la velocidad de propagación, generándose una aceleración en el mecanismo hasta que el tubo se termina de perforar cuando ocurran alguna de las siguientes circunstancias: 1°) que el crecimiento siga su curso hasta atravesar la pared, lo que se da cuando las tensiones aplicadas son bajas, o 2°) que se llegue a un punto en el que las tensiones se intensifiquen de tal modo que supere el límite de resistencia mecánica del material, lo cual deviene en una propagación inestable hasta completar la fractura, que en general es dúctil.

La figura II.1 muestra una típica superficie de fractura producida en esta etapa.

V.5) Conclusión.

De acuerdo a los datos disponibles se han analizado con detenimiento

to los posibles mecanismos que podrían provocar la SCC de Zry en atmósfera que contiene vapores de lodo. Es evidente que existen distintos procesos para cada etapa de la SCC (penetración de óxido, formación de la fisura, propagación de la misma y ruptura final) y que dentro de cada etapa pueden ser varios los mecanismos operativos, según sean las condiciones que se den en el momento de producirse la SCC.

La etapa limitante de todo el proceso es la formación de la fisura; para que sea posible deben concurrir factores como temperatura y tensiones mecánicas superiores a los umbrales, presencia de agente corrosivo y zonas en la superficie interna de la vaina que presenten sitios propicios para el ataque, como por ejemplo los precipitados intermetálicos. Además, estas condiciones especiales deben darse durante un cierto tiempo, que es el que demora en incubarse un crack.

SECCION VI

ELEMENTOS COMBUSTIBLES EN OPERACION

Para caracterizar el comportamiento de las vainas de los elementos combustibles en operación, en relación al mecanismo mediante el cual la PCI produce falla, conviene detallar los siguientes aspectos: naturaleza de los depósitos remanentes en el interior de los tubos, condiciones de operación que derivan en falla, evolución de las variables mecánicas involucradas y análisis fractográfico de las superficies de falla.

VI.1) Naturaleza de los depósitos en la superficie interna de las vainas de los elementos combustibles de reactores de potencia. Potenciales agentes agresivos.

En aquellos elementos combustibles en los que ha habido una alta fracción de gases de fisión liberados (11 a 13,5%) las vainas de Zry, examinadas fuera del reactor, muestran depósitos de diversos tipos. En cambio, si la fracción de gases liberados es baja (menor o igual a 1%) los tubos permanecen interiormente limpios. Hay tres tipos de depósitos, de acuerdo al lugar del tubo donde se encuentren (13) (17).

VI.1.a) Zonas ubicadas en oposición a cracks de la pastilla de UO_2 .

Son depósitos lineales, de contornos bien definidos, que contienen mucho Zr y además U, Cs y Te, muy adheridos a la vaina; a veces se encuentra algo de Cl, Si, Mn, Cu en pequeñas cantidades, CsI y Cs_2Te , fig. VI.1

VI.1.b) Zonas adyacentes a la interfase pellet-pellet.

Se hallaron en estos lugares depósitos muy densos, de una sustancia semejante a un cerámico, que contiene Cs y U, fig. VI.2

VI.1.c) Zonas distribuídas al azar.

Ocasionalmente aparecen acumulaciones circulares que parecen estar constituídas del mismo material cerámico hallado en las zonas adyacentes a las interfases pellet-pellet, fig. VI.2. También se encontraron pedazos de combustible fuertemente adheridos a la vaina; la adhesión parece estar lograda por el mismo material cerámico descrito en el punto (b). Además se detectó, mediante Microsonda Iónica, la presencia de Iodo (asociado con Cs), Te (con Fe), Cl, Al, Ag, Ba y Si. No se ha podido detectar Cd entre los elementos presentes en los depósitos (20) (13) ni con Microscopía Electrónica de Barrido ni con Microsonda Iónica, salvo en elementos combustibles experimentales (3) en los que también se detectó Ce Sn y Sr en cantidades decrecientes en ese orden. No parece haber Cs en forma líquida (17) en elementos combustibles en operación.

De acuerdo a los potenciales de equilibrio a las temperaturas consideradas, los únicos elementos que pueden llegar hasta la vaina por vaporización son: compuestos de Cs y Rb; I, Br, Te y Se combinados con Cs; Cd, Sb, Ag, Sn y Pd, Ba (como BaO) y, posiblemente, MoO₂. De todas las sustancias mencionadas sólo el Cd, el Cs en forma líquida, el I y el Mo son fragilizantes del Zry (9) (17) (18) (19): no se han encontrado datos sobre la agresividad del Pd ni del Ba; con respecto al Cs líquido y al Cd ya se ha dicho que dichos elementos no se encuentran presentes en la lista de elementos detectados entre los depósitos estudiados; además (17) la SCC de Zry por Cd -así como por Cs- se inhibe con la presencia de muy pequeñas cantidades de oxígeno y sólo procede en experiencias en que la tensión aumenta con el tiempo, no prosperando en tests a carga constante, aún por encima de la tensión umbral; el Cs, por otra parte, necesita de trazas de Fe para promover SCC. Si a esto agregamos que una estimación (17) del K_{ISCC} para la SCC de Zry por Cd da 64,4 Kgr/mm^{1,5}, o sea el doble que para el Iodo, se concluye que ni el Cd ni el Cs son los principales responsables de las fallas tipo PCI en los reactores.

Queda por comparar los efectos del Mo y el I. KOHLI y HOLUB (19), traccionando tubos a velocidad de deformación constante, trataron de

comparar los efectos fragilizantes de distintos elementos, obteniendo la siguiente serie de elementos agresivos en orden creciente: Sn, In, Se, Cd, Te, I, Br y -en último término, identificado como el más fragilizante- Mo. Sin embargo, mientras el Sb, In, Se, Te, Cd y Br fueron ensayados en concentraciones similares a las existentes en los gases de fisión, las pruebas con Mo contienen este elemento en exceso, y en las experiencias con lodo se utiliza sólo un 3% del total que se supone existe, lo cual impide comparar los resultados ya que se sabe (ver Sección IV.1.a) que la concentración de lodo presente en contacto con el metal influye grandemente en su poder fragilizante. Además, en el trabajo mencionado no están explicitadas las velocidades de deformación usadas, aunque un rápido cálculo estimativo indica que las mismas deben ser mucho mayores (no menos de dos órdenes de magnitud) que aquellas en las cuales se detecta SCC por lodo (ver Sección IV.2. b). Finalmente, cabe acotar que el medio corrosivo no está presente simultáneamente con las tensiones aplicadas, todo lo cual contribuye a restar trascendencia a estos resultados en el marco de las investigaciones en torno al fenómeno de PCI.

De todo lo expuesto, se concluye que de todos los elementos presentes en los elementos combustibles en operación, el lodo es el que en mayor medida parecería ser el responsable de las fallas derivadas de la PCI asimilables a un proceso de SCC. Este supuesto se refuerza con el dato (35) de que productos de fisión implantados o adheridos a los tubos de Zry no provocan SCC, salvo en el caso de que se agregue lodo deliberadamente.

Sin embargo, lo que se ha visto en la presente sección es que el lodo puede llegar hasta la pared interior de la vaina combinado con Cs; de hecho, es CsI y no I lo que se ha observado en los depósitos. De todos los yoduros, el de Cs es el termodinámicamente más estable (41) (17) y se ha comprobado (6) (17) que por sí sólo no provoca SCC de Zry; sin embargo, en condiciones de irradiación dicha sustancia se puede descomponer radiolíticamente (64) liberando lodo en cantidades que, si bien no están bien determinadas, pueden llegar, de acuerdo a cálculos estimativos (17), a provocar concentraciones locales muy superiores a los mínimos necesarios para que se produzca SCC. Obviamente-

te, la producción de lodo va a depender de la intensidad con que se efectúe la irradiación ya que ésta va a influir directamente en el nivel de radiólisis. UNE (41) encontró que el Csl no provoca SCC de Zry aún bajo un flujo neutrónico de $8 \times 10^{16} \text{ n/m}^2 \cdot \text{seg}$ durante 24 horas, lo que equivale a una dosis total de $7 \times 10^{21} \text{ n/m}^2$; este valor es inferior al umbral necesario para fragilizar las vainas por irradiado (ver Sección VI.2.a), de donde se deduce que en las experiencias de UNE puede no haber habido suficiente radiólisis del Csl. En cambio, DAVIES y colaboradores (3), trabajando con niveles de irradiación suficientemente altos, encuentran que elementos combustibles experimentales sufren fallas del tipo de la SCC inducidas por algún producto de fisión, sólo en aquellos casos en que agregan ciertas cantidades de Niobio al combustible. El Nb actúa como getter del oxígeno, provocando por lo tanto una reducción en la presión parcial de este elemento (3). Se sabe (7) que la presencia de oxígeno reduce la susceptibilidad a la SCC, ya sea por reoxidación del metal (ver Sección IV.1.a) o por dificultar la liberación del lodo a partir de Csl, aún en condiciones de alta irradiación (3).

VI.2) Condiciones de operación que devienen en falla del elemento combustible.

Existen condiciones límite de operación que determinan la posibilidad de falla de los elementos combustibles por un mecanismo relacionado con la PCI.

VI.2.a) Quemado.

Se ha determinado (6) que para que se produzca una falla por PCI debe llegarse al menos a un nivel de quemado de 72 a 108 GJ/KgU (aproximadamente 24 MW.h/KgU). Este valor corresponde a un flujo integrado de neutrones rápidos (energías mayores a 1 Mev) de 0,8 a $1,2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$. Si se tiene en cuenta (ver sección IV.4) que el flujo neutrónico crítico para fragilizar Zry es del orden de 10^{24} n/m^2 se concluye que el valor medido para el nivel crítico de quemado puede explicarse suponiendo que el mecanismo de falla sea SCC por lodo. Además, se ha comprobado que a un quemado del orden de 1.000 GJ/KgU (280 MW.h/KgU) la concentración de lodo

puede llegar a alcanzar localmente un valor varias veces mayor que la concentración límite para que se produzca SCC (17) (ver Sección IV.1. a).

VI.2.b) Potencia.

Se midió (6) que existe una potencia mínima a la que deben ser rampeados los elementos combustibles para provocar una falla; esta potencia crítica es del orden de $P_c = 46 \text{ KW/m}$. Se ha determinado (6) que a este valor se produce un agudo incremento en la liberación de gases de fisión, lo que sugiere que P_c está relacionada con la disponibilidad de productos de fisión, de los cuales el Iodo -según lo visto en la Sección VI.1- es el posible responsable de las fallas a través de un mecanismo de SCC.

VI.2.c) Rampas de potencia.

Existe (6) una velocidad crítica por debajo de la cual debe elevarse la potencia de un reactor del tipo LWR si se desea disminuir la posibilidad de que se produzcan fallas en los elementos combustibles. Esta rampa crítica es del orden de $0,09 \text{ W/m.seg}$ ($0,1 \text{ KW/ft.h}$). Una rampa que eleve la potencia a la velocidad crítica desde 27 KW/m a 60 KW/m demoraría aproximadamente 100 horas. Si se supone que la deformación de falla resultante (ver Sección VI.3) es del orden de $0,5\%$, se obtiene que la velocidad de deformación de la vaina en estas condiciones de rampeado crítico es, en promedio, de $1,4 \times 10^{-8} \text{ 1/seg}$, que es coincidente con el valor límite inferior de velocidades de deformación observado en los tests de laboratorio para que se produzca la SCC de Zry por Iodo.

VI.3) Evolución de las variables mecánicas en elementos en operación.

De todas las variables mecánicas involucradas en el proceso de SCC de Zry por Iodo, sólo la deformación puede ser medida directamente en los tubos de elementos combustibles irradiados; también se pueden realizar estimaciones sobre la velocidad de deformación, extrayendo un promedio de la deformación durante el tiempo que dure una rampa. Mientras que la deformación depende mayormente de la temperatura de

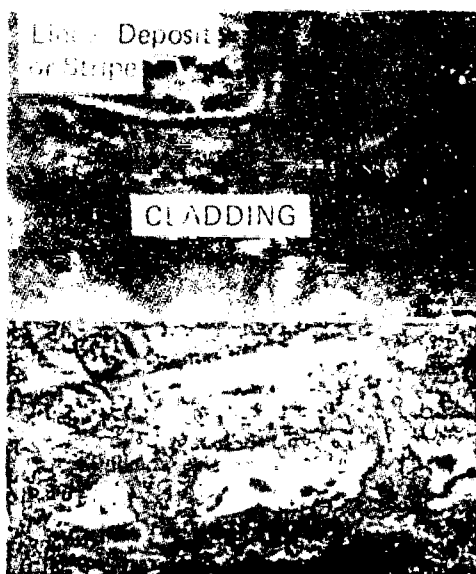


Fig. VI.1: Depósitos lineales encontrados sobre la superficie interna de tubos de elementos combustibles de reactores de potencia, irradiados (Ref. 13).

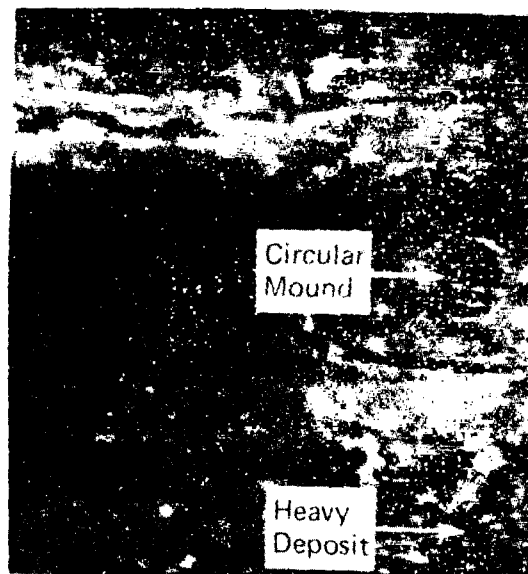


Fig. VI.2: Depósitos densos y acumulaciones circulares observados sobre la superficie interna de tubos de elementos combustibles irradiados (Ref. 13).



Fig. VI.3: Superficie de fractura de un tubo de elementos combustibles fallado. Zona inicial de la fisura, con propagación intergranular. (Ref. 2)



Fig. VI.4: Superficie de fractura de un tubo de elemento combustible fallado. Zona intermedia de la fisura, con propagación transgranular. Obsérvese las formaciones llamadas "fluting" (Ref.5).

trabajo que se alcance, la cual está determinada por la potencia desarrollada (9), la velocidad de deformación está relacionada con la velocidad a la que la potencia se eleve (6). VIDEM y LUNDE (27) encontraron deformaciones del 0,5 a 0,8% en vainas de elementos combustibles irradiados a una potencia promedio de 30 KW/m. WOOD y colaboradores (12) calcularon que la velocidad de deformación de los tubos de elementos combustibles sometidos a una rampa de potencia del orden de 2 W/cm.min es aproximadamente 10^{-6} 1/seg. Esto significa que, en condiciones normales de operación, las deformaciones que sufren los tubos de Zry -ylas velocidades a las que estas deformaciones ocurren- se encuentran dentro de los rangos en que se verifica, en los tests de laboratorio, SCC de Zry por todo.

VI.4) Análisis fractográfico de las superficies de falla.

Las superficies de fallas de un defecto provocado por PCI muestran aspectos muy similares a aquellas obtenidas en experiencias de laboratorio, es decir, que constan de las cuatro zonas típicas que se presentan cuando hay SCC (2) (9) (13) (6) (47) (3): una primera de morfología no muy bien definida, una segunda obtenida por propagación intergranular, otra siguiente transgranular y por último una zona de ruptura dúctil. Las figuras VI.3, VI.4 y VI.5, muestran algunos de esos aspectos. Nótese la presencia de "fluting" en la superficie de fractura. Puede ocurrir que la zona de SCC penetre completamente la pared del tubo y no haya una zona dúctil final, pero esto ocurre en un número escaso de oportunidades (2). También es posible que la propagación de las fisuras sea transgranular y dúctil y no haya una porción intergranular inicial (13). WOOD y HARDY (6) lograron condiciones para que la ruptura sea íntegramente dúctil, pero las mismas son en extremo críticas, correspondiendo a situaciones anormales en la operación del reactor. Se han encontrado también cracks parciales (2) que en general siguen trayectorias intergranulares. En general (6) el mayor número de cracks se encuentra en las adyacencias de las interfases pellet-pellet, que son las zonas donde se producen las mayores deformaciones. Suele existir (1) (2) (6) cierta correlación entre cracks en el pellet y cracks en la vaina; esta correlación es máxima (6) justamente cuando la rampa es igual a la rampa umbral necesaria para producir defectos (recuérdese que -ver Sección VI.2.c- la rampa límite corresponde a las velocidades de deformación lí

mite para que se produzca SCC); el aspecto que presenta la sección de un tubo fisurado en coincidencia con cracks del pellet es muy similar al de aquellas probetas de laboratorio en las que ocurre un fenómeno similar (compárense las figs.VI.6 y V.13) (ver Sección V.2.c).

VI.5) Conclusión.

Las condiciones de operación de los reactores de potencia que producen fallas de los elementos combustibles, derivadas de mecanismos relacionados con la PCI, guardan, según se expuso en la Sección VI.2, estrecha relación con las condiciones mecánicas y químicas límite para la posibilidad de ocurrencia de SCC de Zry por lodo. El análisis fractográfico de las superficies de falla (ver Sección IV.4) demuestran que las rupturas que ocurren en las vainas de elementos combustibles en condiciones normales de operación, son provocadas por un mecanismo no puramente mecánico, sino asistido químicamente. De todos los elementos y compuestos presentes en la citada situación, un análisis de posibilidades (Sección VI.1) deja al lodo como principal posible responsable. Prácticamente todos los aspectos de las fallas de este tipo son explicables a partir de las características de la SCC de Zry por lodo.

AGRADECIMIENTO

El autor agradece al Programa Multinacional de Metalurgia (OEA-CNEA) la financiación parcial de la impresión del trabajo.

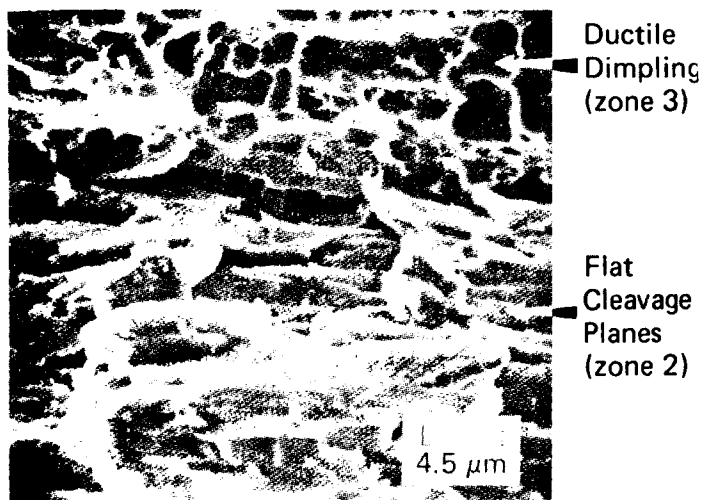


Fig. VI.5: Superficie de fractura de un elemento combustible fallado, que presenta una transición del modo de propagación transgranular a fractura dúctil, a medida que se observan zonas más cercanas a la pared externa del tubo (Ref. 13).

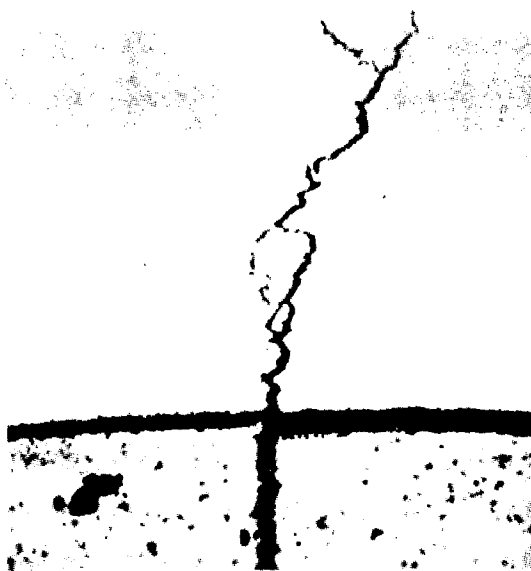


Fig. VI.6: Crack de una vaina correspondiente a un elemento combustible fallado. Nótese la coincidencia entre la fisura en el metal con el crack en el anillo de UO_2 (Ref. 3).

BIBLIOGRAFIA

- 1) F. GARZAROLLI, R. von JAN y H. STEHLE, Atomic Energy Review, 17, 31 (1979).
- 2) K. VIDEM y L. LUNDE, Proc. de la Conferencia "Water Reactor Fuel Performance", ANS, 9 al 11 de Mayo de 1977, St. Charles, Illinois, E.E.U.U., pag. 274.
- 3) J. H. DAVIES, H.S. ROSENBAUM, J.S. ARMIJO, R.A. PROEBSTLE, T.C. ROWLAND, J.R. THOMPSON, E.L. ESCH, G. ROMEO y D.R. RUTKIN, *ibid.*, pag. 230.
- 4) L.F. COFFIN y R.P. GANGLOFF, *ibid.*, pag. 346.
- 5) A. GARLICK y J.G. GRAVENOR, *ibid.*, pag. 305.
- 6) J.C. WOOD y D.G. HARDY, *ibid.*, pag. 315.
- 7) Sumario de la Discusión Final sobre el Problema de la PCI, *ibid.*, pag. 358.
- 8) H.S. ROSENBAUM, Electrochemical Technology, 4, 153 (1966).
- 9) B. COX y J.C. WOOD, en "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", Ed. C.S. TEDMON Jr., Electrochemical Society, N. York, pag. 275.
- 10) R. D. MAC DONALD, D.G. HARDY y C.E.L. HUNT, Transactions of the ANS, 17, 216 (1973).
- 11) R.D. MAC DONALD, D.G. HARDY, C.E.L. HUNT y J.A. SCOBBERG, informe AECL-6579 (1979).
- 12) J.C. WOOD, B.A. SURETTE, I.M. LONDON y J. BAIRD, Journal of Nuclear Materials, 57, 155 (1975).
- 13) J.T.A. ROBERTS, E. SMITH, N. FUHRMAN y D. CUBICCIOTTI, Nuclear Technology, 35, 131 (1977).
- 14) B. COX, Informe AECL-6181, (1978).
- 15) C.C. BUSBY, R.P. TUCKER y J.E. McCAULEY, Journal of Nuclear Materials, 55, 64 (1975).
- 16) J.G. WEINBERG, WAPD-TM-1048, (1974).
- 17) D. CUBICCIOTTI y R.L. JONES, EPRI-NP-717 (1978).
- 18) W.T. GRUBB, Nature, 265, 36 (1977).
- 19) R. KOHLI y F. HOLUB, Transactions of the ANS, 31, 201 (1979).
- 20) S. AAS, Comunicación personal a S.M. de De MICHELI.
- 21) J.C. WOOD, Journal of Nuclear Materials, 45, 105 (1972/3).
- 22) J.C. WOOD, comunicación personal a J.R. GALVELE.
- 23) P.H. KREYNS, G.L. SPAHR y J.E. Mc CAULEY, Journal of Nuclear Materials, 61, 203 (1976).
- 24) K. VIDEM y L. LUNDE, trabajo presentado en el OECD enlarged HPG-meeting Sanderstølen (1977).
- 25) G.A. CRAGNOLINO, PMM/A-107, Buenos Aires (1972).
- 26) B.F. BROWN, Metallurgical Review, 13, 171 (1968).
- 27) K. VIDEM y L. LUNDE, Annals of Nuclear Energy, 3, 305 (1976).
- 28) A. GARLICK, Journal of Nuclear Materials, 49, 209 (1973/74).
- 29) P. HOFMANN, Journal of Nuclear Materials, 87, 49 (1979).
- 30) R. BORDONI, comunicación personal a R. HADDAD.
- 31) M. PEEHS, H. STEHLE y E. STEINBERG, trabajo presentado en la Conferencia "Zirconium in Nuclear Industry", ASTM, Stratford-Upon-Avon (1978).
- 32) F. L. YAGGEE, R.F. MATTAS y L.A. NEIMARK, Transactions of the ANS, 30, 199 (1978).
- 33) R.P. TUCKER, P.H. KREYNS y J.J. KEARNS, WAPD-TM-1248 (1976).
- 34) B. COX, ASTM-STP-551 (1974), pag. 419.

- 35) J.C. WOOD, Nuclear Technology, 23, 63 (1974).
- 36) A. GARLICK y P.D. WOLFENDEN, Journal of Nuclear Materials, 41, 274 (1971).
- 37) J.R. GALVELE, PMM/R-274, Buenos Aires (1979).
- 38) P. NAJUMDAR y J.C. SCULLY, Corrosion Science, 19, 141 (1979).
- 39) R.P. GANGLOFF, D.E. GRAHAM y A.W. FUNKENBUSCH, Corrosion, 35, 316 (1979).
- 40) K. UNE, Journal of Nuclear Science and Technology, 14, 443 (1977).
- 41) K. UNE, Journal of Nuclear Materials, 87, 207 (1979).
- 42) K. UNE, Journal of Nuclear Science and Technology, 14, 610 (1977).
- 43) M.V. HYATT y M.O. SPEIDEL, Advances in Corrosion Science and Technology, 11, 115 (1972).
- 44) B. van DER SCHAAF, trabajo presentado al ASTM/AIME Symposium on Zirconium in Nuclear Applications, Portland, Oregon (1973) (STP-551).
- 45) D. CUBICCIOTTI, S.M. HOWARD y R.L. JONES, Journal of Nuclear Materials, 78, 2 (1978).
- 46) V.F. URBANIC, Corrosion, 33, 188 (1977).
- 47) K. VIDEM y L. LUNDE, 4th International Conference on Zirconium in Nuclear Industry, ASTM, Stratford-Upon-Avon (1978).
- 48) A.D. BANCHIK y B.A. CHEADLE, CRNL-1563 (1976).
- 49) E. SMITH y G.V. RANJAN, Proc. de la Conferencia "Water Reactor Fuel Performance", ANS, 9 al 11 de Mayo de 1977, St. Charles, Illinois, E.E.U.U., pag. 337.
- 50) B. COX, Reviews on Coatings and Corrosion, 1, 366 (1975).
- 51) B. COX, AECL-4589 (1973).
- 52) B. COX, ASTM-STP-681 (1979).
- 53) D. CUBICCIOTTI, D.L. HILDENBRAND, K.H. LAW y P.D. KLEINSCHMIDT, Proc. del Symposium on Metal-Halides Chemistry at High Temperatures", Electrochemical Society, N. York (1977).
- 54) S. AAS, K.D. OLSHAUSEN y K. VIDEM, trabajo presentado a la Conferencia de la Sociedad de Energía Nuclear Británica, Octubre de 1973.
- 55) B. COX, AECL-5851 (Pr-CMa-41) (1977).
- 56) B. COX y V.C. LING, AECL-6179 (Pr-CMa-44) (1978).
- 57) B. COX y V.C. LING, AECL-6327 (Pr-CMa-45) (1978).
- 58) B. COX y V.C. LING, AECL-6401 (Pr-CMa-46) (1978).
- 59) E. SMITH, G.V. RANJAN y R.C. CIPOLLA, EPRI-NP-330 TR-10 (1976).
- 60) I. AITCHISON y B. COX, Corrosion, 28, 83 (1972).
- 61) B. COX y V.C. LING, AECL-6455 (Pr-CMa-47) (1978).
- 62) B. COX y V.C. LING, AECL-6538 (Pr-CMa-48) (1979).
- 63) W.T. GRUBB y M.H. MORGAN, III, Proc. de la Conferencia "Water Reactor Fuel Performance", ANS, Mayo de 1977, St. Charles, Illinois, pag. 295.
- 64) D. CUBICCIOTTI y J.H. DAVIES, Nuclear Science and Engineering, 60, 314 (1976).
- 65) A.L. BEMENT, J.C. TOBIN y R.G. HOAGLAND, ASTM-STP-380, pag. 372 (1964).