

C. N. E. A. Bibliotecario	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO	AÑO
1	1985

ESTUDIO DEL PROCESO DE INICIACION DE FISURAS DURANTE LA CORROSION BAJO TENSIONES DE LAS ALEACIONES DE Zr USADAS EN VAINAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES NUCLEARES.

R. Haddad (Depto. Materiales CNEA) y B. Cox (Mat. Sci AECL)

Introducción: Los elementos combustibles nucleares suelen fallar por un proceso de corrosión interna que se produce en las vainas de Zry (aleación de Zr) como resultado de la interacción entre éstas y las pastillas de UO_2 en condiciones de alta irradiación, temperatura, tensiones mecánicas y presencia de elementos corrosivos generados como productos de fisión (1). Uno de los mecanismos de falla más aceptados entre los propuestos es el de Corrosión Bajo Tensiones (1) siendo el Iodo el agente corrosivo más estudiado y mencionándose también la mezcla de vapores de Cs-Cd como otra posibilidad (2).

La caracterización del proceso de SCC (Corrosión Bajo Tensiones) en laboratorios demostró la existencia de varias fases, evidenciadas por el análisis fractográfico y las diferentes fenomenologías correspondientes a distintas etapas (1); así, se demostró que los valores umbrales de tensiones mecánicas, temperaturas y concentraciones de elementos agresivos están asociados a la formación de un defecto inicial. Tubos que contienen prefisuras pueden fallar por propagación rápida mixta transgranular e intergranular en condiciones mucho menos exigentes (1). Este período de formación (o iniciación) de la fisura requiere un cierto tiempo -que puede variar de acuerdo a las condiciones de ensayo- relacionado con el tiempo de incubación observado en las fallas en reactores, lapso posterior a la ejecución de una rampa de potencia y que transcurre antes de que se detecte falla alguna. Constituye la etapa limitante del proceso global y se propusieron distintos modelos para explicarla. Cox (3) mostró que algunas fisuras suelen nacer en el fondo de picaduras producidas por ataque químico, pero no queda claro si los citados defectos se encontraban antes de producirse la propagación o se formaron a posteriori como resultado de la acción agresiva de los productos de corrosión provenientes del interior del crack. El mismo autor (4) encontró que hidruros de Zr precipitados radialmente en la superficie de la cara interna de los tubos pueden dar lugar -al fracturarse- a la producción de defectos agudos que actúen como iniciadores. Cubicciotti y Jones (5) sugirieron que la falla de una vaina de Zry por SCC está condicionada a la existencia de inhomogeneidades químicas o metalúrgicas de tipo de inclusiones, precipitados intermetálicos, concentraciones de elementos aleantes mayores que lo normal o impurezas. Afirman haber detectado partículas de tamaño de hasta 30 micrones.

Siendo la formación de fisuras la etapa limitante del proceso, que requiere las condiciones más exigentes, es el objeto de este trabajo el estudiar los mecanismos posiblemente involucrados en ella. Para cumplir con tal fin, se desarrolló una técnica que permitió obtener fisuras suficientemente pequeñas como para poder localizar los sitios de iniciación, evitando al mismo tiempo la exposición de las superficies de fractura al medio corrosivo, preservando así los eventuales rasgos identificatorios de los mecanismos de iniciación operantes. Luego, se trató de medir la difusión de Iodo en probetas bajo tracción a $300^{\circ}C$, condición necesaria para la validez del modelo de "trayectoria activa" para la propagación de fisuras. Esta determinación se había hecho anteriormente en probetas no traccionadas (6). En cambio, para constatar la validez del mecanismo de adsorción en el vértice de la fisura para reducir la energía de unión Zr-Zr

se realizaron determinaciones de tiempo de incubación. De acuerdo a la teoría mencionada, la generación de una fisura no requeriría ningún proceso de formación previo. Sería asimilable a lo que ocurre en el caso de Fragilización por Metal líquido. Otro aspecto estudiado es la influencia del Ioduro de Metilo (ICH_3) en la SCC de Zry. Se sabe que este compuesto forma parte de la atmósfera del reactor en determinadas condiciones (7). Finalmente, se procedió a observar sitios de iniciación en las superficies de fractura de vainas de elementos combustibles irradiados para comparar con los obtenidos en laboratorio.

Disposición experimental: Con el objeto de obtener fisuras suficientemente pequeñas como para poder localizar los sitios de iniciación, se procedió a aplicar pulsos de alta deformación a probetas de Zry a $300\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósferas conteniendo los agentes corrosivos; de esta forma se logró nuclear rápidamente los cracks, arrestándolos en sus inicios mediante el control de la duración de los pulsos. Las probetas usadas fueron secciones de vainas de Zry-2 cortadas de elementos combustibles CANDU de aproximadamente 3" de longitud selladas en los extremos con tapones de Zry soldados conteniendo en su interior una ampolla de vidrio de Iodo, Cs o I/ICH_3 ; el Cd se incorporó en pequeños trozos en aquellos casos en que fue necesario. Las probetas se montaron en un aparato de compresión que deformaba una zona de $1/2$ " en el centro de las cápsulas. El sistema estaba colocado dentro de un horno. La figura 1 muestra la forma de compresión, que genera tensiones de tracción en la cara interna de los tubos. Inicialmente se rompían las ampollas de vidrio y las probetas se dejaban a temperatura hasta que éstas se estabilizasen. Luego de cada experiencia las probetas eran limpiadas y las zonas traccionadas eran abiertas por completo para examinar las superficies de fractura en el SEM, en busca de sitios de iniciación.

Las determinaciones de difusión de Iodo en Zry se realizaron usando el método de Rutherford Backscattering en anillos ranurados y tensionados sobre los que se implantó ^{127}I , procediéndose luego a recocerlos a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Para las determinaciones de tiempo de incubación se efectuaron experiencias en las que las probetas fueron sometidas a pulsos de deformación luego de tiempos de estabilización gradualmente menores hasta llegar a tiempos tan cortos que no se producía falla ni se encontraban sitios de iniciación.

Resultados: Con el método descrito se obtuvo un número estadístico de pequeñas fisuras de profundidad del orden del tamaño de grano (aproximadamente 10 micrones). La figura 2 muestra el tipo de superficie de fractura obtenida. Los sitios de iniciación -superficies planas con la presencia de "river patterns" -sugieren propagación transgranular desde el principio de la fisuración, no advirtiéndose la presencia de inhomogeneidades químicas o metalúrgicas en esos lugares. El análisis EDAX efectuado en esos puntos no indicó tampoco ninguna anomalía.

Las determinaciones efectuadas con el método de Rutherford Back-Scattering dio como resultado que no se encontró difusión alguna medible de Iodo en Zry.

Los tiempos de estabilización fueron reducidos a valores del orden del minuto sin que eso evite la formación de pequeñas fisuras.

Las experiencias realizadas en atmósferas de vapores de I/ICH_3 dieron como resultado superficies de fractura particulares, con rasgos especiales, no vistos en los casos de Iodo puro ni en el caso de Cs-Cd. La figura 3 muestra uno de esos casos, asimilables a lo que se espera obtener

en el caso de propagación transgranular pero mostrando una distribución de "river Patterns" más ramificada; en otras circunstancias la apariencia es más semejante a una propagación intergranular, según lo evidencia la figura 4. En todos los casos, el número de sitios de iniciación producidos y la velocidad de propagación en un pulso de tensiones resultaron ser un orden de magnitud mayor que en los experimentos con Iodo puro o Cs-Cd, llegando a producir fisuras que atravesaban la pared de los tubos en tiempos del orden de los 30 segundos si se mantenía la tensión.

La figura 5 muestra una fractografía de una vaina de un elemento combustible fallado durante operación en reactor. Se aprecia un modo de propagación predominantemente intergranular.

Discusión y conclusiones: La observación fractográfica, juntamente con el análisis EDAX efectuado en los sitios de iniciación demuestran que no es necesaria la presencia de concentraciones de elementos aleantes o impurezas mayores que lo normal. precipitados intermetálicos ni inhomogeneidades químicas o metalúrgicas como ser inclusiones de ningún tipo en la superficie de la cara interna de los tubos de Zry para que se produzca SCC. En la mayoría de los experimentos realizados la forma de propagación es transgranular desde el mismo comienzo de la fisura, lo que sugiere que el mecanismo operante es el mismo para iniciación y propagación. La imposibilidad de medir difusión de Iodo en Zry aún en probetas tensionadas debilita la hipótesis de un mecanismo de trayectoria activa con Iodo difundiendo por delante del vértice de la fisura para nuclear la extensión del crack. El hecho de haberse logrado producir SCC en probetas sin prefisuras y con tiempos de estabilización del orden del minuto (lapso notoriamente inferior a los tiempos de incubación aceptados) refuerza la suposición de que no tiene porqué existir un proceso de formación de fisuras diferenciado. Se elimina de esta forma una de las trabas para la aceptación de un modo de propagación basado en la adsorción del Iodo en el extremo de la fisura para reducir la energía de unión Zr-Zr como una posibilidad a estudiar.

El hallazgo de caracteres fractográficos particulares en el caso de SCC en I/ICH₃ es de interés ya que aporta un nuevo elemento para la interpretación de las fractografías de elementos combustibles fallados; si bien no se encontraron tales rasgos en las probetas tomadas de elementos fallados, la gran proporción de ataque intergranular encontrada es consistente con la mayor proporción de este tipo de propagación hallada en el caso de probetas de material no irradiado fracturadas en atmósferas del tipo descrito anteriormente. Se concluye que una de las responsables de este fenómeno puede ser la presencia de ICH₃, compuesto cuya presencia se sospecha en la atmósfera interna de las vainas de elementos combustibles en operación bajo ciertas condiciones (7). Dado el alto grado de agresividad observado para tal compuesto se produciría en las vainas una situación notoriamente más riesgosa que la supuesta en los casos de Iodo puro o Cs-Cd.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R. Haddad, CNEA-NT-14 (1980).
- 2) B. Cox, B.A. Surette and J.C. Wood, Proc. "Environmental Degradation of Engineering Materials in Aggressive Environments", p.193 (1981).
- 3) B. Cox and J.C. Wood, Proc. "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", p. 275, (1974)
- 4) B. Cox, Proc. "Zr in Nuclear Industry", p. 306, (1978).
- 5) D. Cubicciotti and R.L. Jones, EPRI-NP-717 (1978).

- 6) J.C. Wood, B.A. Surette, I.M. London and J. Baird, J. Nucl. Mat., 57 (1975) p.155.
- 7) J.F. Cline, P.G. Voillette, C.A. Telletier and C.D. Thomas, EPRI-NP-1389 (1980).



Figura 1

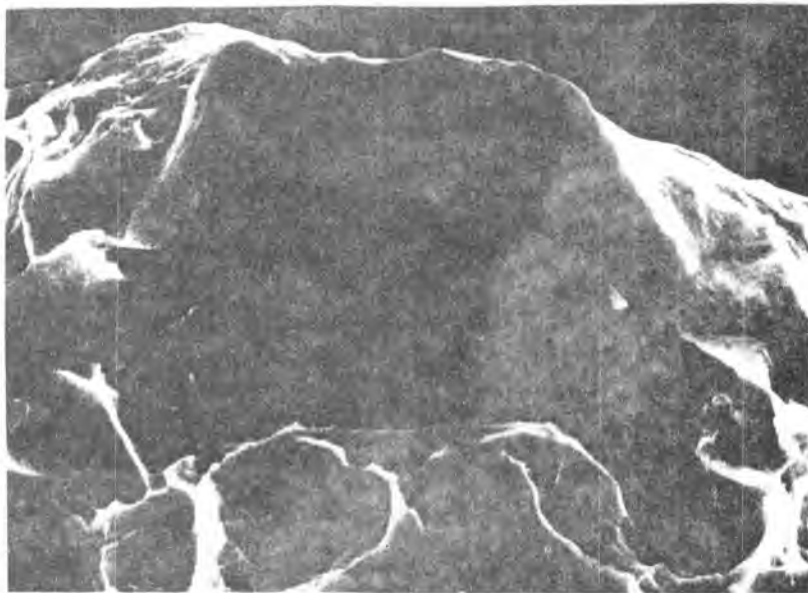


Figura 2

X 5.000



Figura 3

X 3.000

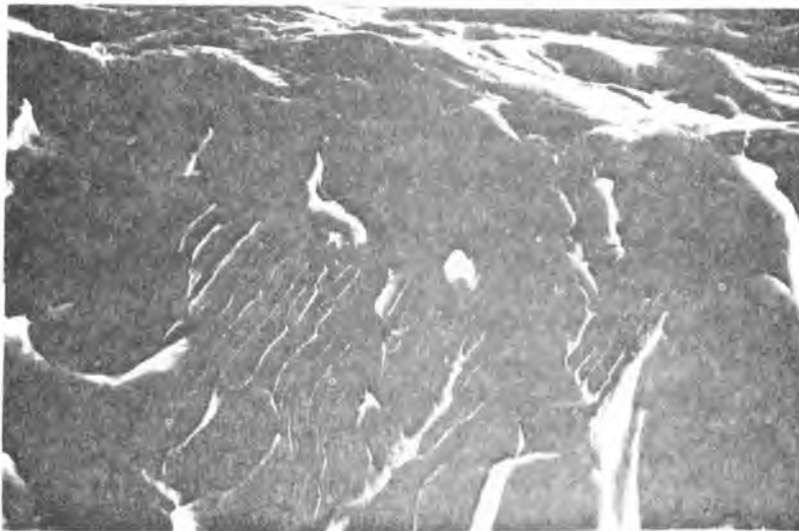


Figura 4

X 3.000

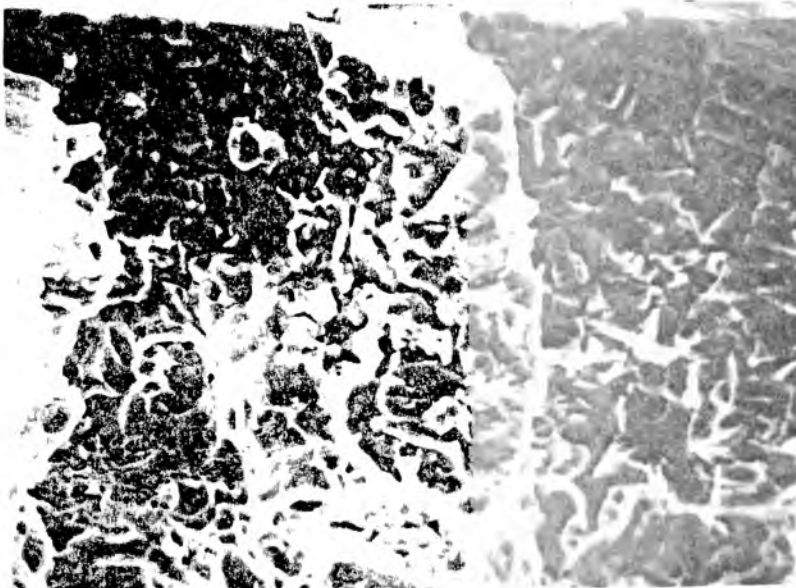


Figura 5

X 1.500