



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO DE CORROSIÓN BAJO
TENSION DE ALEACIONES DE CIRCONIO
EN VAPORES DE YODO, EN RELACIÓN
CON LAS FALLAS DE ELEMENTOS
COMBUSTIBLES NUCLEARES
POR INTERACCIÓN PASTILLA - VAINA**

Claudia Daniela Bojorge

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

Estudio de corrosión bajo tensión de aleaciones de circonio en vapores de yodo, en relación con las fallas de elementos combustibles nucleares por interacción pastilla-vaina

por Lic. Claudia Bojorge

Director

Lic. Roberto Haddad



(*) Tesis para optar el título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2003

Agradecimientos

Deseo agradecer a todas las personas de CNEA que, de alguna manera, han colaborado en la realización de este trabajo de tesis, en particular:

- a Roberto Haddad, quien me dirigió, por todo el apoyo y el estímulo que me ha brindado.
- a la gente del grupo de Corrosión, con la que siempre pude contar.
- a Roberto Amorusso, Pepe Falcone, Julio Miglioli, Gustavo Sapia por haber sido incondicionales en el momento de requerir su colaboración.
- a Ramón Castillo y Ricardo Montero quienes, más allá de los chantajes con lemmon pies y cornalitos rellenos, me brindaron cuanta ayuda he necesitado.
- a Carpineta, José Cuccinielo y Gonzalo, quienes siempre se mostraron con ánimo bien predispuesto para cuanto trabajo les solicitara.
- al Dr. Banchick, Daniel Bianchi , la Dra. Delia Arias, Ing. de Vedia, Ing. Hey, e Ing. Silvio Terliski por el tiempo brindado en discusiones y por los conocimientos transmitidos.
- a la Dr. Alicia Sarce, por su paciencia y comprensión.
- a Sara y Adriana, siempre sonrientes.
- a Silvia Balart, por su manera tan gentil y colaboradora.
- a Julio Papalia.
- a Claudio Lafont.
- a FAESA y PPFAE, por haberme facilitado el material de trabajo.
- a mis compañeros de la maestría y a los de oficina, por todos los mates y los cafecitos compartidos, y porque fueron parte de que venir a realizar el trabajo fuera realmente un gusto.
- especialmente a Rubén, mi dulce compañero, quien me apoyo incondicional e incluso económicamente para que pudiera completar la tesis.

RESUMEN

Los códigos de computación usados para simular el comportamiento de las vainas combustibles de Zircaloy (Zry) son alimentados con diferentes parámetros, entre ellos aquellos correspondientes al material tales como su resistencia mecánica, endurecimiento por irradiación, dependencia de las propiedades con la temperatura, etc. También es tomada en cuenta la susceptibilidad de la aleación a la corrosión bajo tensión (SCC) inducida por los productos de fisión; esto es generalmente introducido a través de la tensión tangencial umbral (σ_{th}) necesaria para promover este tipo de falla. Sin embargo, no se conoce realmente si la propagación podría ocurrir a tensiones menores, ya que normalmente no hay datos de ensayos realizados por más de 240 horas.

El objetivo de este trabajo es, en un sentido general, la comprensión de los mecanismos involucrados en el fenómeno de SCC, para lo cual se propuso caracterizar materiales con distintas historias de fabricación midiendo dicha tensión umbral. Parte de este objetivo es aportar datos válidos a los programas de simulación de los reactores nucleares y dar una base más confiable para la predicción de fallas. Estas mediciones son hechas para distintos tipos de vainas (Atucha y CAREM), y bajo condiciones de temperatura de 350° C y 400° C.

Con tal propósito, se estudió la SCC inducida por Yodo en las vainas de Zry mediante la técnica de tubos presurizados, la cual es experimentalmente simple y permite un control de las tensiones actuantes sobre la pared de la vaina, mientras que el resto de los parámetros permanecen constantes.

Los ensayos realizados con tubos Atucha mostraron, tanto a 350° C como a 400° C, un comportamiento consistente, en lo que respecta a tensiones aplicadas sobre las paredes versus tiempo de falla, y los valores obtenidos de σ_{th} fueron 390 y 200MPa respectivamente. Con los tubos CAREM no sucedió lo mismo: en el caso de las probetas ensayadas a 350° C la respuesta frente a la SCC fue impredecible, probablemente debido a la influencia de defectos superficiales de fabricación, no lográndose entonces estimar un valor de σ_{th} ; a 400° C sí se pudo obtener un valor de σ_{th} , de aproximadamente 180MPa, pero el material manifestó una importante inestabilidad plástica.

INDICE

Página

CAPITULO I. FUNDAMENTACION TEORICA Y ANTECEDENTES	1
I.1 INTRODUCCION.....	1
I.2 EL ZIRCALOY.....	4
I.3 HISTORIA.....	5
I.4 CONCEPTOS DE CORROSION BAJO TENSION.....	6
I.5 FENOMENOLOGIA.....	9
I.5.1 Suficiente Tensión	9
I.5.1.1 Geometría del combustible.....	9
I.5.1.2 Potencia máxima y cambio de potencia.....	10
I.5.1.3 Coeficiente de fricción entre la pastilla y la vaina.....	11
I.5.1.4 Presencia de concentradores de tensiones.....	11
I.5.2 Suficiente Tiempo	11
I.5.2.1 Tiempos de falla en los ensayos de laboratorio.....	11
I.5.2.2 Tiempos de falla en el reactor.....	12
I.5.2.3 Parámetro de daño acumulado.....	13
I.5.3 Material Susceptible	13
I.5.3.1 Efecto de las propiedades metalúrgicas.....	13
I.5.3.2 Efectos de la composición de la aleación.....	16
I.5.3.3 Efectos de la irradiación sobre la aleación.....	17
I.5.3.4 Efecto de recubrimientos protectores.....	17
I.5.4 Medio Químico Adecuado	19
I.5.4.1 Productos de fisión.....	19
I.5.4.2 Inhibidores y promotores.....	20
I.5.4.3 Estado químico del Iodo.....	21
I.5.4.4 Termodinámica de los productos de fisión.....	21
I.5.4.5 Disponibilidad de productos de fisión.....	21
I.5.4.6 Química de la irradiación del CsI.....	22
I.5.4.7 Química en la punta de la fisura.....	22
I.6 CARACTERÍSTICAS FRACTOGRÁFICAS.....	22

I.7 MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSIÓN EN ATMÓSFERA IODADA.....	24
I.7.1 Penetración a través de óxido.....	25
I.7.2 Formación de la fisura.....	26
I.7.3 Propagación de la fisura.....	28
I.7.4 Ruptura del tubo.....	29
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
II.1 INTRODUCCION.....	30
II.2 TECNICAS EXPERIMENTALES.....	31
II.3 REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	36
II.3.1 Preparación de las probetas.....	36
II.3.2 Descripción del equipo.....	40
II.3.3 Ensayo.....	42
II.4 ANÁLISIS POST- ENSAYO.....	43
II.4.1 Metalografías y Superficies de Fractura	43
II.4.2 Observación de Superficies Internas.....	44
II.4.3 Medición de la Microdureza.....	44
CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	46
III.1 CURVAS “S”.....	46
III.1.1 Curva “S” para vainas tipo ATUCHA a T=350° C.....	46
III.1.2 Curva “S” para vainas tipo ATUCHA a T=400° C.....	49
III.1.3 Curva “S” para vainas tipo CAREM a T=350° C.....	50
III.1.4 Curva “S” para vainas tipo CAREM a T=400° C.....	53
III.2 METALOGRAFIAS.....	54
III.3 SUPERFICIES DE FRACTURA.....	62
III.4 MEDICION DE LA MICRODUREZA.....	64
III.5 DISCUSION.....	65

CAPITULO IV. CONCLUSIONES	70
PROYECCIÓN DEL TRABAJO.....	71
BIBLIOGRAFIA.....	72

CAPITULO I

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ANTECEDENTES

I.1 INTRODUCCIÓN

Son varios los motivos por los cuales se pueden producir fallas en los elementos combustibles de los reactores nucleares de potencia refrigerados con agua (PWR, BWR, HWR), y estas fallas se pueden clasificar en distintos grupos según el mecanismo primario involucrado [Garzarolli F., 1979]: interacción pastilla-vaina (Pellet Cladding Interaction o PCI), hidruración, corrosión externa, pandeo de los elementos debido al crecimiento por irradiación, etc. De todos estos tipos de fallas, las más frecuentes y las que más atención han recibido son las ocasionadas por PCI. Este efecto se manifiesta durante las rampas de potencia, cuando el combustible ha superado cierto grado de quemado, y se caracteriza por el intenso contacto entre las pastillas de combustible y la vaina que las contiene, bajo condiciones de altas temperaturas, tensiones localizadas debido a la geometría de las pastillas y a la fractura de las mismas, y a la presencia de gases productos de la fisión nuclear durante la combustión. Una forma particularmente dañina de PCI tiene lugar cuando se combinan fracturas en la pastilla con altos grados de rozamiento entre ésta y la vaina, situación que se representa en la figura I.1.

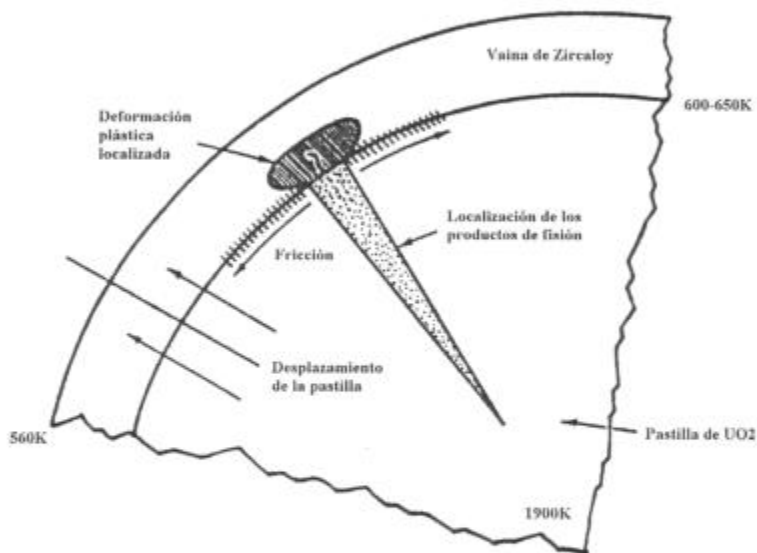


Fig. I.1 Representación esquemática de un modelo de interacción pastilla-vaina (PCI) [Cox B., 1990-b]

Como consecuencia de esta interacción se puede producir fractura dúctil de las vainas, fragilización por hidrógeno (Delayed Hydride Cracking o DHC), fragilización por metales líquidos o corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking o SCC) inducida por ciertos elementos, productos de la fisión.

La experiencia demostró que gran cantidad de fallas por PCI que en la práctica presentan los elementos combustibles, se originan a través del mecanismo de SCC. Cuando se producen este tipo de fallas los costos son muy altos debido al costo del combustible fallado, al de la reparación de eventuales daños producidos por el evento y, fundamentalmente, al de la parada forzada. Más aún, para evitar estas consecuencias de las fallas por PCI, se condiciona el modo de operación de los reactores, limitando las rampas de potencia lo que reduce, al menos temporalmente, la capacidad de generación. De modo que, considerando que el mecanismo de SCC es particularmente complejo por la cantidad de fenómenos y parámetros que involucra, y que hay más de 400 reactores de todo tipo alrededor del mundo, un conocimiento más completo y profundo sobre el tema aún sigue siendo de mucho interés ya que permitiría, entre otras cosas, liberar a los reactores de límites innecesarios en las condiciones de operación, contar con datos más confiables para los códigos de simulación, y poder aplicar una extensión del quemado de los combustibles y el ciclado de potencia de los reactores para efectuar seguimiento de carga.

La combustión de las pastillas de UO_2 genera, como resultado de la fisión, agentes agresivos para el circonio y las aleaciones de Zry usadas para la fabricación de las vainas. De modo que se encuentran presentes, como se verá en I.5, dos factores necesarios para que se produzca SCC: el medio corrosivo y las tensiones mecánicas que provienen de la dilatación térmica de las pastillas.

Las tensiones resultantes en el interior de las vainas producen deformaciones en el rango plástico, e incluso pueden llegar a superar los límites de resistencia del material, en cuyo caso se produce fractura dúctil. Sin embargo, aún a tensiones inferiores al punto de fluencia del material puede haber fractura, ya que el mecanismo de SCC reduce las tensiones de falla.

Son varios los indicadores que prueban que la mayoría de las fallas del tipo PCI son producidas por el fenómeno de SCC:

- Las fisuras resultantes de la SCC tienen como rasgo característico que nacen en la cara interior de los tubos, predominantemente en la interfase pastilla-pastilla o alineadas con el final de las fisuras transversales de las pastillas (Fig. I.2) y, menos frecuentemente, en imperfecciones como astillas de combustible depositadas en el interespaciado pastilla-vaina [Garzarolli F., 1979];

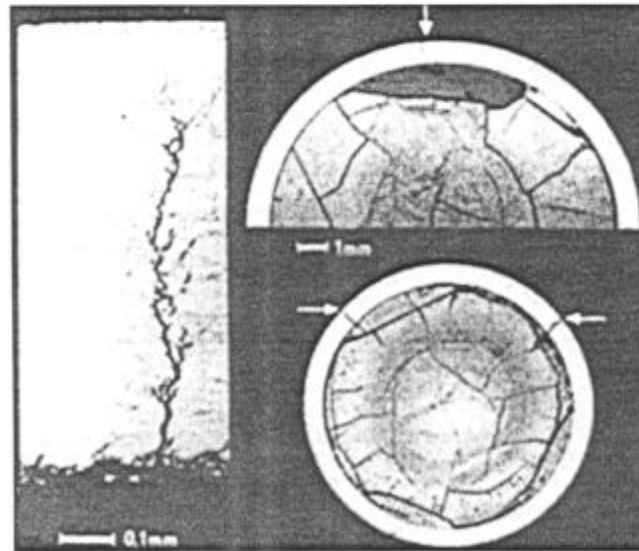


Fig. I.2 Rasgos típicos de una metalografía de falla por SCC [Garzarolli F., 1979]

- Los niveles de potencia para los cuales se manifiesta la PCI (quemado por encima de 10 GWd/tU, necesarios para que se cierre el interespaciado UO_2 -Zry debido a la dilatación de las pastillas) están caracterizados por un incremento notable en la liberación de productos de fisión, habiendo de este modo concentraciones de agentes agresivos necesarias para que se produzca SCC [Sidky P.S., 1998]. La concentración de Yodo no excede los pocos miligramos de I_2 / cm^3 [Sharkawy S.W., 1989].
- Se observó que elementos armados con tubos ya irradiados pero cargados con combustible fresco no fallan ante determinado incremento de potencia (experimento conocido como “vino nuevo en botellas viejas”), mientras que vainas nuevas sí lo hacen si previamente al incremento el combustible fue quemado a baja potencia y generando productos de fisión. Esto indica que la concentración de ciertos productos de fisión es un factor dominante, y no la fragilización por irradiación con neutrones rápidos. De hecho, ésta fue una de las pruebas más concluyentes de que las fallas

eran producidas por SCC inducida por productos de la fisión, y no por daño por radiación [Cox B., 1990-b];

- Hay similitud entre las probetas ensayadas en laboratorio y las vainas del reactor falladas en servicio en cuanto a la morfología de falla, la superficie de fractura y en la magnitud de las variables involucradas (mecánicas y no mecánicas) [Haddad R., 1980] [Markiewicz M., 1992].

A pesar de que no siempre se puede establecer con certeza cuál es el agente corrosivo, la SCC es distinguible fractográficamente de otros mecanismos, tales como DHC [Cox B., 1990-a] [Cox B., 1993]. La mayoría de las investigaciones coinciden concluyendo que el Yodo es el principal responsable de la SCC. Esta afirmación se basa en tres razones: la detección de compuestos de Yodo en la superficie de fractura; un notable aumento en la concentración de I^{131} en las regiones adyacentes a las fallas y, principalmente, la presencia de abundantes depósitos de CsI en la cara interna de los tubos pertenecientes a los elementos irradiados. Como se verá en la sección I.5.4, el CsI, fundamentalmente en condiciones de intensa radiación como las que imperan en un reactor en operación, se descompone radiolíticamente liberando Yodo, el cual tiene una acción agresiva sobre el Zry.

I.2 EL ZIRCALOY

La excelente resistencia mecánica, a la corrosión en agua a altas temperaturas y la alta permeabilidad neutrónica de las aleaciones de circonio hacen que comercialmente, su principal uso se dé en la industria de los reactores nucleares. Las centrales nucleares argentinas utilizan vainas combustibles y tubos de presión y calandria fabricados con diversas aleaciones de circonio. El circonio puro es demasiado blando, pero la introducción de aleantes forma precipitados en la matriz *hcp* de circonio, que le confieren al material una mayor resistencia mecánica.

A pesar de que el uso del Zry se ha ido extendiendo cada vez más en el desarrollo de las plantas químicas, la aplicación en los reactores nucleares ha sido el motivo de la mayoría de las investigaciones en SCC y otros procesos de fisuración inducida por el medio, debido a que la mayoría de los problemas surgieron durante tal uso.

El desarrollo comercial en la industria aeroespacial de las aleaciones de titanio precede en varios años a la expansión en los usos nucleares de las aleaciones de circonio. Ambas presentan mucha similitud, de manera que muchos de los medios agresivos para las aleaciones de titanio ya eran conocidos y habían sido investigados para cuando comenzaron a aparecer problemas de fisuración en los componentes de aleaciones de circonio; este volumen de trabajo representó una fuente importante de conocimiento a la cual se pudo acudir.

I.3 HISTORIA

El primer caso reportado que se conoció como una falla debida a la PCI ocurrió el 17 de junio de 1963 durante el encendido del tercer ciclo de exposición del G.E. Test Reactor (GETR) en Vallecitos. Seguramente hubo muchos casos anteriores de fallas por este mecanismo que no fueron documentadas. En ese momento el defecto en la barra 12D del montaje ETP-12C fue considerado como una forma de ataque químico por los productos de fisión, y los investigadores de Vallecitos pronto identificaron al Yodo como una especie activa actuando mediante el mecanismo de SCC; de esa manera comenzó el estudio de la SCC de las aleaciones de circonio en tales medios. La consecuente observación de que las fallas PCI eran un problema genérico de las vainas de combustibles de aleaciones de circonio que se daba con rampas importantes de potencia, hizo que se volcaran muchos esfuerzos a la comprensión y la resolución del problema. Ese trabajo llevó a muchas áreas de estudio a través de las cuales el conocimiento de un número de campos (análisis de tensiones en las vainas, termodinámica de los productos de fisión, química de los complejos circonio-yodo, efecto de la irradiación en la metalurgia de la vaina, etc.) fue avanzando significativamente. Finalmente se logró una noción más clara del desarrollo del mecanismo.

Desde el momento en que se reconoció la seriedad de este potencial problema se intentaron distintas soluciones y, a fines de 1972, esencialmente se eliminó el problema en lo que respecta a combustibles CANDU con el desarrollo de CANLUB usando grafito, junto con cambios operacionales en el programa de reabastecimiento de combustible. El desarrollo de barreras usando un recubrimiento interior de circonio puro, el cual fue la solución preferida de GE y otros fabricantes de combustible BWR, tomó un tiempo considerablemente largo hasta alcanzar aplicabilidad comercial. Con la adopción difundida de dichos recubrimientos en las vainas, alrededor de 1987, el interés en un trabajo mas amplio sobre el tema y el

número de publicaciones decayeron considerablemente, a pesar de que aún quedan importantes brechas en la comprensión de los procesos que ocurren.

1.4 CONCEPTOS DE CORROSION BAJO TENSION

Cuando se diseñan estructuras o componentes tecnológicos se tiene en cuenta que las tensiones a las que serán sometidos no superen la tensión de rotura del material; de no ser así, éstos se romperían por exceso de carga. También se evitan tensiones superiores a las de fluencia, las cuales provocarían deformación plástica. Desde el punto de vista químico, deben usarse materiales que presenten una adecuada resistencia a la corrosión.

Sin embargo, a pesar de que las condiciones a las que está sometido un material cumplan con los requisitos enunciados, existen materiales que, en presencia de determinados medios y con tensiones mecánicas por debajo de las del límite de fluencia, se rompen mediante el desarrollo de fisuras que se propagan a velocidades que van desde unos pocos milímetros por año hasta varios milímetros por minuto. Este fenómeno sinérgico que sufren los materiales cuando son sometidos a la presencia simultánea de las tensiones y el medio se denomina Corrosión Bajo Tensión, y la susceptibilidad al mismo se presenta sólo para determinadas combinaciones específicas de material y medio corrosivo.

Cuando un material es traccionado en un medio inerte, presenta una gran reducción de área (deformación plástica) y la superficie de fractura presenta el típico aspecto de una fractura dúctil. Pero si el mismo material es traccionado en presencia de un medio bajo el cual sufre corrosión bajo tensión, se rompe a niveles muy bajos de tensión (por debajo del límite de fluencia), no presenta reducción de área y el aspecto de la fractura es típicamente frágil.

El valor de la tensión crítica a la cual se produce la ruptura va a depender del estado previo de la muestra. El sitio donde se genera una fisura puede ser submicroscópico y determinado por diferencias locales en la composición del metal, fallas preexistentes en el material o formadas en servicio, variaciones en el espesor de la película superficial, concentración de los agentes agresivos o de tensiones. En efecto, la presencia de una fisura aumenta las probabilidades de que una probeta se rompa, ya que una fisura en avance actúa como un

intensificador de tensiones mecánicas en el vértice de la misma; la tensión macroscópica aplicada no refleja el verdadero campo de tensiones en dicha zona.

En fractomecánica se define un parámetro llamado “coeficiente de intensificación de tensiones”, K_I , que describe el estado de tensiones en el vértice de la fisura, y que depende fuertemente de las condiciones geométricas de la fisura. K_I tiene la siguiente expresión:

$$K_I = \alpha \sigma a^{1/2}$$

donde a es la profundidad de la fisura, σ es la tensión nominal aplicada y α es un parámetro que depende la geometría de la probeta. Por ejemplo, para el caso de fisuras elípticas en un tubo, la expresión correspondiente es:

$$K_I = 1,12 \sigma (\pi a/Q)^{1/2} \tag{I.1}$$

siendo Q un parámetro que depende de las dimensiones del defecto [Barsom J., 1999]. La validez de la aplicación depende de que se satisfaga la condición de fluencia en pequeña escala, es decir, que la zona plástica en el vértice de la fisura tenga un tamaño pequeño, típicamente el 2% de las dimensiones características del sistema bajo estudio.

Según el sistema de tensiones y la geometría de la probeta habrá distintas expresiones de α , pero independientemente de tales condiciones, K_I siempre será proporcional a $a^{1/2}$. Esto indica que al aumentar la longitud de la falla crece el efecto concentrador de la misma, por lo que llega un momento en el cual las tensiones se intensifican de tal modo que se produce la fractura del material; en este punto se tiene un valor de K_I que es característico de cada material, llamado tenacidad a la fractura (K_{IC}). En este sentido K_{IC} juega un papel muy importante, ya que estaría definiendo un estado crítico independientemente de los factores geométricos y mecánicos involucrados.

Ese mismo material, ante la presencia de un medio corrosivo específico, falla a valores de K_I sustancialmente menores al valor crítico K_{IC} . Esto se debe a la acción del agente agresivo que genera fisuras o hace crecer las ya existentes, de modo que llega un momento en que K_I

alcanza cierto valor mínimo necesario para generar SCC, conocido como K_{ISCC} , y que es función del material y del medio corrosivo.

La figura I.3 muestra el significado de estas magnitudes. En la zona de bajas intensidades de tensión la velocidad de propagación de fisuras crece fuertemente con K_I (zona I), luego existe una región donde la velocidad de propagación de las fisuras es independiente de K_I (zona II) y, finalmente, le sigue una tercera zona que comienza en K_{IC} (zona III), de propagación inestable, donde la velocidad de propagación vuelve a ser dependiente de K_I , aumentando abruptamente con este último. Para valores de K_I inferiores a K_{ISCC} no se observa propagación de fisuras. Durante el proceso global de corrosión bajo tensión se dan una sucesión de reacciones, de las cuales la más lenta es la que controla la velocidad global del fenómeno; esto es lo que ocurriría en la zona II, donde la velocidad de propagación de fisuras está limitada por algunos de los procesos y reacciones intervinientes y no depende de la concentración de tensiones.

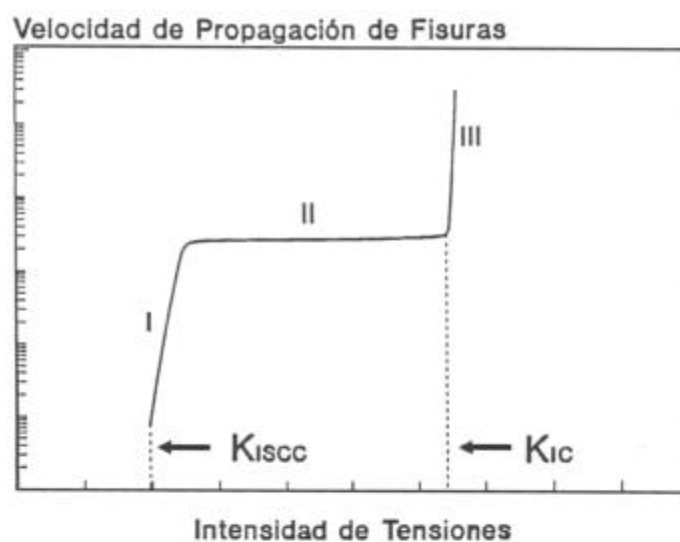


Fig. I.3 Esquema de la relación entre velocidad de propagación de fisuras e intensidad de tensiones [Galvele J.R., 1995]

Los ensayos con probetas prefisuradas, para los que se utilizan especímenes con una geometría adecuada, permiten determinar experimentalmente los valores de K_{ISCC} y diseñar estructuras de modo que no se sobrepase ese umbral en ningún momento. Para ello hay que limitar el tamaño de los defectos iniciales de la pieza mediante, por ejemplo, inspección ultrasónica.

I.5 FENOMENOLOGIA

Luego de que las fallas PCI fueran reconocidas como una manifestación de SCC, se pudo ver que una serie de factores eran simultáneamente necesarios para que ocurriera la falla: suficiente tensión, suficiente tiempo, un material susceptible y un medio químico agresivo.

Para poder comprender el proceso de SCC hay que analizar cómo estos cuatro factores se traducen en sus respectivas variables, y cómo las mismas se relacionan entre sí [Cox B., 1990-b].

I.5.1 SUFICIENTE TENSIÓN

Son varios los factores que contribuyen a la tensión para se produzcan las fallas PCI; entre ellos podemos mencionar:

I.5.1.1 Geometría del combustible

Durante la elevación de la potencia del reactor, la expansión térmica hace que las pastillas de UO_2 no sólo aumenten su diámetro, sino también que cambien el perfil a una configuración “reloj de arena” o “hourglass”.

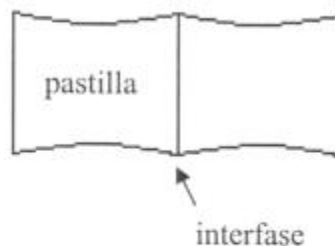


Fig. I.4 Expansión térmica de las pastillas. Perfil “reloj de arena”

La deformación en la vaina dependerá del espacio libre (gap) entre la misma y la pastilla combustible, la distorsión del perfil de la pastilla y los efectos de todas las estrías y surcos que puedan aparecer en la pastilla o en el interior de la vaina que modifican las tensiones locales. Las fisuras en las pastillas también llevan a un desplazamiento diferencial relativo entre diferentes partes de una pastillas (Fig. I.1). El coeficiente de fricción entre la vaina y la pastilla, junto con la cementación de estas dos debido a las especies producidas durante la

fisión que se depositan en el gap, o si sucede que el borde de alguna fisura se engancha con la cara interior de la vaina, todos estos aspectos influyen en la tensión. La geometría de la vaina, es decir, la razón entre el espesor de la pared y su diámetro, y su velocidad de termofluencia bajo las condiciones de operación del reactor, afectan tanto a la tensión inicial, a la tensión alcanzada en cualquier defecto preexistente en la vaina y a la velocidad a la cual esa tensión decae. El cálculo de la intensidad de las tensiones a las que se ve sometida la vaina, y su dependencia con el tiempo es, por lo tanto, muy complejo.

I.5.1.2 Potencia máxima y cambio de potencia

Las tensiones impuestas sobre la vaina provienen de una combinación de la máxima potencia desarrollada por el combustible, la cual determina la temperatura y por lo tanto la expansión total del UO_2 , y el cambio de la potencia durante la rampa (velocidad de la rampa), la cual establece el incremento de la deformación que la vaina sufre en un período corto mientras la potencia está subiendo (velocidad de deformación); esta última incide en la fragilización.

La importancia relativa y los valores críticos de estos dos factores dependerán del diseño del combustible y, en particular, de si la vaina es autoportante, como en el combustible LWR, o colapsable, como en CANDU. Los datos de combustibles fallados y no fallados pueden, por lo tanto, ser graficados sobre la base de estos dos factores versus el quemado, para construir lo que se conoce como “fuelograma” (Fig. I.5). Estos fuelogramas ya han sido publicados para varios tipos de combustibles, y son usados para comparar la severidad de las rampas de potencia. Las rampas más rápidas son más severas que las más lentas.

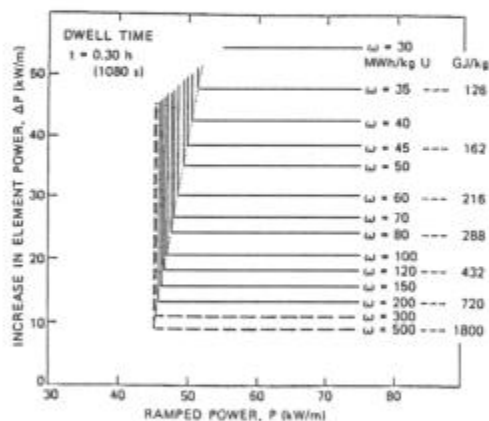


Fig. I.5 Gráfico de fuelograma [Cox B., 1990-b]

I.5.1.3 Coeficiente de fricción entre la pastilla y la vaina

Este factor es muy importante en la determinación de la tensión alcanzada por una rampa de potencia particular. Hasta ahora se han publicado muy pocas mediciones del coeficiente [Wood J.C.,1980]. Estos valores dan en un rango entre 0,7 y 0,9 para Zry desnudo, y de 0,15 y 0,3 para recubrimientos de grafito CANLUB.

I.5.1.4 Presencia de concentradores de tensiones

Tal como ya se mencionó en I.4 cuando se hizo referencia al intensificador de tensiones K_t , la existencia de una fisura produce un efecto concentrador de tensiones, de modo que las tensiones umbrales para SCC están relacionadas con la formación de fisuras. La SCC de Zry por Yodo de probetas con una prefisura inicial ocurre a tensiones menores que los umbrales para SCC de probetas sin defectos superficiales.

En muchos casos las fisuras se originan en defectos superficiales producidos por la rotura a temperatura ambiente de hidruros precipitados en la cara interna de los tubos o en otro tipo de defectos como surcos de laminación, inclusiones, etc.

I.5.2. SUFICIENTE TIEMPO

I.5.2.1 Tiempos de falla en los ensayos de laboratorio

Los ensayos de SCC en vapores de Yodo usados para simular en el laboratorio el proceso de fisuración por PCI, muestran que el tiempo de falla depende del método elegido, las propiedades del material, la concentración de Yodo y otros factores químicos, la temperatura y la aleación. Por tal motivo, los datos hallados en la literatura muchas veces difieren. Cuando los factores permanecen constantes, la variación prácticamente puede ser atribuida a las diferencias secundarias en las técnicas experimentales y a la variación del material. A pesar de estos efectos, el tiempo total de falla puede ser dividido en dos periodos: un tiempo de incubación, al final del cual las fisuras incipientes recién son detectadas, y el tiempo de propagación durante el cual estas fisuras crecen a través de la pared.

Tiempo de incubación: En los ensayos de probetas prefisuradas se asume que el tiempo de incubación es cero y que la propagación comienza inmediatamente. Sin embargo, la emisión acústica muestra que, aún con probetas DCB, la propagación de una fisura está precedida por un tiempo de incubación [Cox B., 1990-a], período en el cual el medio químico en la punta de

la fisura alcanza su equilibrio. De esto surge como conclusión que, probablemente, el I_2 no es la forma crítica del Yodo responsable del proceso de fisuración. La transformación del I_2 a la forma de ZrI_4 , y probablemente a algún yoduro de circonio con menor valencia, sería un paso crítico en la iniciación de la fisura.

Tiempo de propagación: En muchos de los resultados publicados sólo fue medido el tiempo total de falla; la división del mismo en tiempo de incubación y tiempo de propagación es difícil, sino imposible. Sin embargo, teniendo esto en cuenta, es posible observar que parece haber una concentración crítica de Yodo por debajo de la cual el tiempo de falla es mucho más largo (y la velocidad de propagación mucho más lenta). También la tensión afecta el tiempo de falla, observándose que a medida que la misma decrece el tiempo de falla aumenta, hasta que por debajo de cierto valor de tensión límite éste es tan largo que puede considerarse que no representa un problema. Estos y otros parámetros han sido investigados extensamente, como también sus significado y las causas de las diferencias en los resultados.

De todas maneras hay que tener en cuenta que los tiempos de falla en el reactor son generalmente desconocidos; lo que se conoce es solamente el tiempo de detección de la falla.

I.5.2.2 Tiempos de falla en el reactor

En la mayoría de los casos el tiempo de falla en el reactor no es conocido; usualmente lo que se conoce es el tiempo en el cual se detectan gases liberados en la fisión. Esto es un límite superior en el tiempo de falla, ya que por un lado los gases producto de la fisión deben difundir hacia afuera de la falla del tubo y, por el otro lado, hay un ingreso de agua hacia adentro; para pequeñas pinchaduras el tiempo involucrado en el equilibrio de este flujo y en la difusión de los gases puede ser considerable. Sin embargo, en algunos ensayos de rampa adecuadamente instrumentados, se pudo observar que el tiempo de falla puede ser detectado por un pequeño pico de temperatura, de muy corta duración. En tales casos, el tiempo de detección de los productos de fisión en el refrigerante puede ser diez veces más largo que el tiempo de la falla. Una serie de observaciones durante la operación de recambio de combustible, llevaron a la conclusión de que, como en el laboratorio, la mayor parte del tiempo de falla corresponde a un tiempo de incubación, durante el cual no ocurre ningún daño aparente en las vainas. Esta observación es consistente con la hipótesis de que el tiempo de incubación está relacionado con que se establezcan las condiciones químicas necesarias para SCC.

I.5.2.3 Parámetro de daño acumulado

La idea de este parámetro surgió como cálculo del efecto acumulativo de una sucesión de pequeñas rampas de potencia, y se estima sobre la base del perfil de la curva de crecimiento de una fisura, que comienza en tiempo cero con un crecimiento lento durante el período de incubación y se acelera rápidamente una vez que la profundidad de la fisura hace que la intensidad de tensiones alcance un valor por encima de K_{ISCC} [Cox B., 1990-b]. Cuando las condiciones químicas están establecidas, el tiempo de incubación es aproximadamente cero y el tiempo total de falla corresponde a una propagación casi por completo transgranular. Si embargo, bajo ciertas condiciones, hay un período de crecimiento intergranular al comienzo de la SCC, que puede continuar hasta que alcanza K_{ISCC} para seguir propagando en forma transgranular. Bajo tales condiciones se puede estimar un parámetro de daño acumulado, aunque en el modelado de la fallas sus méritos son bastante limitados. Todavía no se han podido establecer las condiciones precisas que hacen que exista o no la región intergranular en el inicio de la fisura. Si se conociera que ocurre la propagación intergranular, entonces tendría sentido el uso de este parámetro; pero como la existencia de tal región se puede conocer en forma retrospectiva y como los tiempos breves de falla vinculados a las rampas rápidas son generalmente de naturaleza completamente transgranular, el valor práctico del parámetro de daño acumulado es bastante limitado.

I.5.3 MATERIAL SUSCEPTIBLE

I.5.3.1 Efecto de las propiedades metalúrgicas

En distintos laboratorios se han estudiado los efectos de las variables metalúrgicas que afectan la susceptibilidad de un material a la SCC por Yodo, pero los resultados han sido un tanto variables, probablemente porque no se han adoptado ensayos estandarizados que permitieran comparaciones reproducibles entre laboratorios. Sin embargo se han podido establecer algunos factores:

Tensión de fluencia: En general la susceptibilidad de los materiales a la SCC aumenta con la tensión de fluencia, probablemente porque una mayor tensión de fluencia permite solicitar mayores intensidades de tensiones en la cercanía de los vértices de las fisuras incipientes de un dado tamaño. En el caso de las vainas de Zry, inicialmente se propuso como una solución al problema PCI, un relevado de tensiones a través de un tratamiento térmico. Sin embargo, los resultados mostraron que esto no ofrecía ninguna ventaja luego de una dosis crítica de

radiación. Más tarde se adoptaron los recubrimientos CANLUB en lugar de las modificaciones en las variables metalúrgicas.

Textura: Las primeras investigaciones sobre este aspecto esperaban que, por analogía con los resultados en las aleaciones de titanio, la propagación de la fisura transgranular por pseudo-clivaje en las aleaciones de circonio ocurriera solamente sobre planos dentro de los 12-15° del plano basal; algunos resultados así lo indicaban [Syrett B.C., 1981] [Peehs M., 1979]. Un trabajo posterior realizado usando la técnica de Laue sobre facetas transgranulares en granos alargados de circonio [Haddad R., 1994] mostró que, dentro de los errores experimentales en la técnica ($< \pm 1^\circ$), el pseudo clivaje ocurre exclusivamente sobre el plano basal. Los resultados obtenidos por otros investigadores [Kubo T., 1985-a] inferían este hecho, pero no alcanzaban a ser una demostración concluyente de que la propagación sucede únicamente sobre los planos basales. También se determinó que la SCC transgranular se propaga a lo largo de los granos con mayor tensión resuelta en la dirección perpendicular a dicho plano. Se sospecha, por lo tanto, que la aparente orientación de las fisuras transgranulares 12-15° fuera del plano basal, que se deduce de un análisis de la traza de la fisura sobre superficies pulidas, puede surgir de pequeños pasos que ocurren en la mayoría de las facetas de pseudo-clivaje (Fig. I.6). Si estos pasos fueran demasiado chicos como para ser vistos en el microscopio óptico, sólo se mediría una orientación promedio de la fisura.

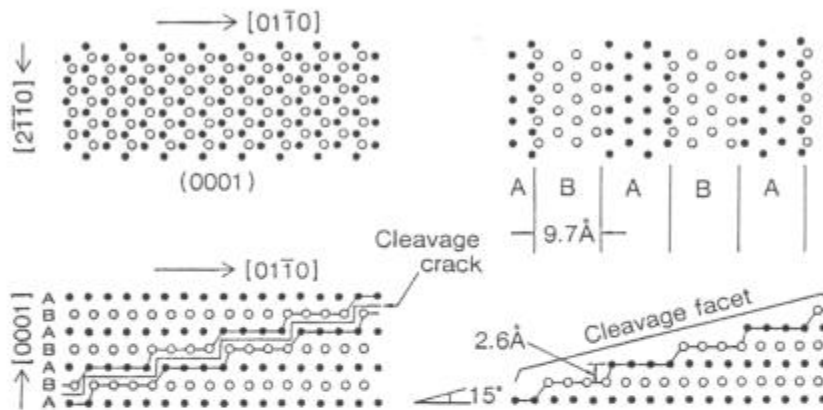


Fig. I.6 Una posible microestructura para una faceta de clivaje. Los círculos sólidos y abiertos exhiben los planos compactos (A y B) del circonio α con una estructura cristalina *hcp* [Cox B., 1990-b]

Los planos basales están normalmente alineados dentro de los 30° del plano de laminado; en este caso, hay una proporción significativa de granos favorablemente orientados para la propagación transgranular. Sin embargo, un segundo laminado - perpendicular al anterior- deja a la mayoría de los granos orientados de tal manera que la tensión resuelta en la dirección perpendicular a los planos basales es nula o, en el mejor de los casos (considerando la mínima dispersión en las orientaciones), muy pequeña. Esto significa una reducción de la susceptibilidad a la SCC transgranular del material y explica la inmunidad mostrada en el material laminado en forma cruzada [Haddad R., 1994].

Sistemas de deformación operativos en tubos bajo presión interna: La figura I.7 muestra un elemento de tubo tensionado de manera biaxial (flechas sólidas), donde $\alpha = \sigma_{AD}/\sigma_{TD} = 1/2$, mientras que en la dirección radial resulta una deformación de contracción. Las tensiones aplicadas llevan a que el tubo se deforme a través de la reducción del espesor de la pared. Sin embargo, en la reducción del espesor de la pared pueden operar dos mecanismos: por maclado $\{11\bar{2}2\}$ o por deslizamiento prismático; el primero requiere una fuerza de iniciación mayor. El maclado se ve favorecido con una orientación de polos basales radiales, mientras que el deslizamiento prismático es más fácil cuando los polos están alineados en la dirección tangencial. Consecuentemente, un tubo con posición radial preferencial de los polos basales (como el caso de los tubos laminados de uso en las centrales de Atucha y Embalse) posee una mayor resistencia que un tubo con una orientación preferencial tangencial del polo basal [Tenckhoff E., 1974] [Syrett B.C., 1981].

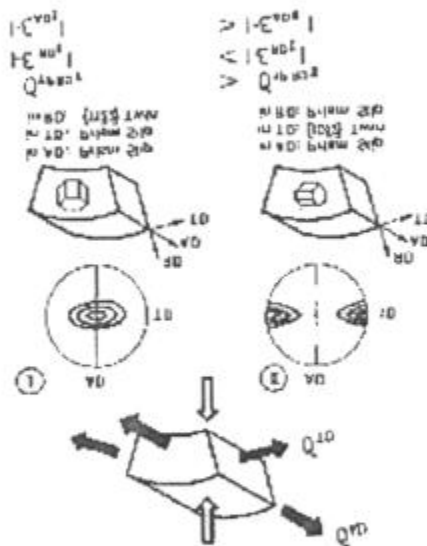


Fig. I.7 Tubo bajo tensión circunferencial, $\alpha = \sigma_{AD}/\sigma_{TD} = 1/2$
[Tenckhoff E., 1974]

Tensiones residuales: Cuando se determinan las condiciones de tensión en la punta de una fisura, hay que tener en cuenta que las tensiones residuales presentes en el material se deben sumar a las tensiones aplicadas para obtener la tensión total. Hay dos tipos de tensiones residuales: las tensiones macroscópicas, resultantes de la fabricación del material, y las tensiones microscópicas entre cada uno de los granos, que resultan de las propiedades físicas anisotrópicas, por ejemplo del enfriamiento; cuanto mayor sea la desorientación entre granos vecinos más notable será este efecto. La tensión residual en el plano basal dependerá de la textura del material, de la orientación relativa entre los granos y de la deformación plástica aplicada durante la fabricación.

Bajo irradiación habrá una evolución de las tensiones intergranulares como resultado de la migración y aniquilación de los defectos puntuales. Estas tensiones internas que se desarrollan bajo irradiación pueden ser tales que, dependiendo de la textura y la orientación del grano, reviertan la tensión en el plano basal de compresiva a tensil. Estas tensiones desarrolladas durante la irradiación pueden explicar por qué lotes de material que no fueron susceptibles a la SCC inducida por Yodo llegan a ser susceptibles después de la irradiación [Cox B., 1990-b].

Distribución de precipitados: Cuando los bordes de granos están libres de precipitados (como en el circonio) la fisura encuentra un paso intergranular largo para su propagación, pero la presencia de partículas intermetálicas en el borde de grano hace que en esos sitios se produzcan ramificaciones transgranulares o deflexión. Los resultados de un trabajo realizado por investigadores japoneses indican que las partículas intermetálicas localizadas en borde de grano son importantes sitios de iniciación de fisuras transgranulares, mientras que la iniciación en partículas ubicadas dentro de los granos es observada rara vez [Kubo T., 1985-b].

I.5.3.2 Efectos de la composición de la aleación

Todas las aleaciones de circonio comercialmente usadas son susceptibles a las fallas PCI y a la SCC inducida por Yodo. A pesar de que en el laboratorio los materiales más dúctiles, tales como el circonio no aleado y el Zr-1%Nb, son los más difíciles de fisurar (y requieren de una deformación plástica significativa para iniciar la fisura), y los materiales de mayor tensión de fluencia (por ejemplo el Zr-25%Nb) son más susceptibles a la fisuración, después de una prolongada irradiación como la que sufren las vainas combustibles en el reactor, parece haber

muy poca diferencia entre las distintas aleaciones en cuanto a la susceptibilidad a la fisuración.

Tampoco se encontraron efectos medibles entre distintos tipos de Zry, con variaciones secundarias en la composición dentro del rango de especificación. Otros factores como la resistencia mecánica y la textura tienen sobre los resultados experimentales una influencia mucho mayor que las variables composicionales.

I.5.3.3 Efectos de la irradiación sobre la aleación

Los defectos introducidos por irradiado en Zry representan un obstáculo para el movimiento de las dislocaciones, dando como resultado un endurecimiento del material. 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, con la consecuente influencia del endurecimiento sobre la susceptibilidad a la SCC. El Zry irradiado por debajo del umbral no presenta diferencias apreciables con respecto a los no irradiados. A ese umbral se llega en pocos meses (1 a 3) [Wood J.C., 1972/73].

Todas las diferencias entre el comportamiento de un material irradiado y no irradiado son debidas a la variación de sus propiedades mecánicas [Cox B., 1990-b].

Este factor ha tenido un importante efecto en el curso de las investigaciones sobre fallas PCI, ya que inicialmente todos los trabajos sobre los efectos de las variables metalúrgicas apuntaban a diseñar un material que fuera inmune a las fallas PCI, o al menos muy resistente a las mismas. Al observarse que aún los lotes de tubos de Zry que no habían podido hacerse fallar por SCC en el laboratorio llegaban a ser susceptibles cuando eran irradiados, la mayoría de los programas de desarrollo replantearon sus objetivos y se comenzó a pensar en desarrollar recubrimientos protectores.

I.5.3.4 Efecto de recubrimientos protectores

Hay cuatro materiales que han sido estudiados extensamente como capas protectoras; el grafito y el siloxano son aplicados como recubrimiento después de la fabricación del tubo, mientras que las barreras de Cu y de circonio son aplicadas en forma de capa metálica delgada, como parte integral del proceso de fabricación.

Grafito: En un principio se creía que las fisuras eran producidas mecánicamente, y se pensó en los recubrimientos de grafito como un lubricante para el UO_2 ; las mediciones del coeficiente de fricción mostraron que a tal fin el grafito funcionaba bien [Wood J.C., 1980]. Sin embargo estos recubrimientos estaban aportando un beneficio adicional en cuanto a las mejoras en la resistencia a la PCI; a través de ensayos realizados en un laboratorio con muestras recubiertas con grafito, se pudo ver que la presencia de grafito afecta en sí mismo el proceso de SCC, actuando como inhibidor [Syrett B.C., 1981] [Markiewicz M., 1992]. Lo que no se pudo establecer es si este efecto se debe a que la absorción del Yodo por la capa de grafito reduce el acceso de Yodo a la superficie, o si modifica la química del sistema Zr/I formando productos menos agresivos [Cox B., 1990-b].

La eficiencia de estos recubrimientos depende del método de aplicación, de la uniformidad del espesor, de la extensión que cubra y de si está descascarado. En la práctica los recubrimiento de grafito CANLUB parecen ofrecer suficiente protección; sólo se han presentado unos pocos casos de fallas PCI, la mayoría causadas por defectos en la manufacturación. Una comparación de las barreras de grafito con las de circonio mostró que ambos son prácticamente iguales en cuanto a la efectividad, sin embargo ninguna ofrece una completa protección y con ambas se pueden producir fallas después de una larga dosis de irradiación cuando se tienen rampas de potencia severas.

Siloxano: Las grasas de siloxano reaccionan con el Yodo inmovilizándolo de tal modo que evitan las fisuras, es decir, inhibiendo el proceso de SCC [Syrett B.C., 1981]. Los experimentos realizados en circuitos experimentales dentro de los reactores mostraron que estos recubrimientos ofrecían una mayor protección que los de grafito frente a las rampas de potencia severas; no obstante son más caros que los de grafito y no necesariamente se justifica el costo. Los recubrimientos de siloxano se tienen como una alternativa para el caso de que, en futuros reactores, condiciones más severas excedan las capacidades de protección de los recubrimientos de grafito [Cox B., 1990-b]. Habría que ver si, como consecuencia del uso de las grasas de siloxano, en determinadas circunstancias no se pueden producir compuestos orgánicos de Yodo que resulten agresivos y si no se puede producir hidruración [Haddad R., 1986-a].

Circonio: Experiencias previas de GE llevaron a pensar en una barrera metálica como protección, en lugar de una barrera química. Para el desarrollo de las mismas se eligieron el

cobre y el circonio. La experiencia demostró que las barreras de circonio son más efectivas después de un gran quemado de combustible, por lo que estos recubrimientos han sido adoptados como solución estándar.

Cobre: Se lo vio como una alternativa a los recubrimientos de circonio por su compatibilidad con el Zry en el sentido mecánico y metalúrgico, aunque presenta la desventaja de tener una sección eficaz de captura de neutrones térmicos mucho mayor que la del circonio. Las barreras de cobre presentan una buena resistencia a la PCI, pero cuando la experiencia demostró que después de una dosis alta de radiación éstas ofrecían una protección mucho menor que las de circonio, fueron desplazadas por estas últimas. Otro problema adicional del Cu es que se activa más que el circonio, lo que complica la gestión posterior del combustible gastado.

I.5.4 MEDIO QUIMICO ADECUADO

I.5.4.1 Productos de fisión

De todos los elementos producidos durante la fisión, el principal sospechoso fue el Yodo por su volatilidad, por la cantidad producida y por las conocidas propiedades de los halógenos como causantes de SCC. También se producen otros elementos corrosivos como el Cd y el Cs, los cuales combinados tienen un efecto sinérgico. Existen modelos que describen, tanto para el Yodo como para el Cs, el proceso de liberación durante la combustión [MATPRO-VERSION 11, 1981].

La fractografía de las fallas inducidas por Cs/Cd son muy similares a las inducidas por Yodo. Estos dos tipos de falla se distinguen entre sí porque en el Yodo hay dos modos potenciales de propagación de la fisura: pseudo-clivaje transgranular, siendo éste el más rápido, y ataque por borde de grano, el cual es más lento. Las fracturas en medios con Yodo son predominantemente transgranulares, pero siempre contienen al menos algún rasgo intergranular. En los tubos de pared delgada con estructura de grano equiaxiada, como los usados en los reactores CANDU, esta fracción intergranular es mayor que en los tubos más gruesos con una estructura de grano fino alargado, como los usados en LWRs. Cuando las aleaciones de circonio son fisuradas en Cs/Cd las fracturas son enteramente transgranulares; no hay ningún rasgo intergranular o regiones de *fluting*. De manera que esta distinción entre la potencial causa de las fallas PCI se tiene sobre la base de una cuidadosa identificación de los

rasgos de la superficie de fractura. Así fue como se concluyó, a través de rasgos intergranulares que siempre se observaban en la superficie de fractura, que las fallas PCI en los reactores CANDU eran inducidas por el Yodo.

Para obtener fractografías claras de las fallas PCI es necesario sacarlas rápidamente del reactor para evitar la corrosión de las superficies de fractura. No obstante haberse observado áreas significativas de ataque intergranular cerca de los sitios de iniciación de la fisura, lo cual es indicativo de la fisuración inducida por Yodo, en muchos casos dichas áreas no son visibles. Sin una evidencia clara de rasgos intergranulares en la superficie de fractura es imposible llegar a una conclusión sobre el agente responsable de la falla.

I.5.4.2 Inhibidores y promotores

En la sección I.5.3.4 se habló del efecto inhibidor del grafito y las grasas de siloxano; además de estos también existen otros elementos que actúan como inhibidores o promotores.

Oxígeno: El ZrO_2 es termodinámicamente más estable que el ZrI_4 , de modo que la formación de una capa de óxido sobre la superficie inhibe la reacción del Yodo con el Zry y lo hace resistente a la SCC. La acción corrosiva del Yodo se reduce a las áreas donde la película protectora de óxido se rompe.

Hierro: El agregado de Fe al medio corrosivo en un experimento de SCC demostró que este elemento promueve la fisuración. Esta observación de la acción del Fe como “catalizador” de la SCC, surgió fortuitamente del hecho de que se obtenían resultados diferentes con los mismos lotes de vaina cuando eran ensayados en recipientes de vidrio o de acero [Wood J.C., 1972/73].

Yoduros orgánicos: En ensayos de SCC en laboratorio, realizados en dispositivos con componentes orgánicos, se observaron un gran incremento en la frecuencia de iniciación de las fisuras y un tiempo de falla más corto. El Yodo ataca los anillos de goma empleados por la máquina para sellar, produciendo yoduros orgánicos que son los responsables de una mayor susceptibilidad. Se comprobó que el CH_3I , que podría ser uno de los compuestos orgánicos producidos por la reacción del Yodo con la goma, actúa como catalizador que aumenta la agresividad del vapor de Yodo, quizás acelerando la velocidad de formación de yoduros de circonio con estado de oxidación más bajos [Haddad R., 1986-a].

I.5.4.3 Estado químico del Yodo

A pesar de que el Yodo se usa para simular el medio activo dentro del reactor, es sabido que el período de incubación depende en forma crítica de si se preestableció o no el medio químico del sistema, y que hay algunas formas químicas del Yodo que son importantes en el proceso de fisuración. Los tiempos de falla en ZrI_4 son mucho menores que en I_2 , por lo tanto, parte del aparente tiempo de incubación se debería a la formación de una cantidad crítica de ZrI_4 en el sistema. Sin embargo, cuando el ZrI_4 reacciona en la punta de la fisura, se formarán yoduros de circonio de menor valencia; la química de esos yoduros es muy compleja, y alguno de ellos se vuelven estables por la presencia de otras especies, tales como el carbono.

I.5.4.4 Termodinámica de los productos de fisión

La comprensión de la termodinámica de los productos de fisión es clave en el entendimiento de sus formas químicas y de sus potenciales velocidades de migración en el UO_2 . En un principio, las investigaciones sobre el tema en los sistemas Cs/I/U/O avanzaron sobre la idea errada de que el CsI no causaba SCC en las aleaciones de circonio, y que este compuesto capturaba la mayor parte del Yodo en el sistema. Esta conclusión desacertada surgió de considerar que lo que controlaba la SCC era el acceso a la punta de la fisura de la especie crítica, y no su forma química. Pero, como será comentado en I.5.4.6, el transporte iónico en una capa iónica inerte puede ser un modo de transporte, para tales especies, lo suficientemente rápido y aceptable. En este caso la fisura puede ser causada por I^- difundiendo a través de una película superficial de óxido [Cox B., 1986].

I.5.4.5 Disponibilidad de productos de fisión

Se ha discutido mucho sobre si, en altos quemados, está siempre presente dentro de la vaina una adecuada atmósfera de productos de fisión o si esta atmósfera crítica es solamente producida por los productos de fisión liberados durante las rampas de potencia. Muchos experimentos muestran que, con un incremento en la potencia, se liberan muy rápidamente ráfagas de productos de fisión. Sin embargo, ensayos en circuitos mostraron iniciación y propagación de la fisura durante rampas muy cortas, llevando a la conclusión de que en este caso la atmósfera química adecuada debe estar presente dentro de la vaina antes de la rampa. Esto es sustentado por la observación de que, si se quieren obtener fallas rápidas, son necesarias al menos 6 hs de empapado a la máxima potencia desarrollada por el combustible [Cox B., 1990-b].

I.5.4.6 Química de la irradiación del CsI

Los resultados de experimentos realizados en un laboratorio canadiense, muestran muy claramente que el CsI es capaz de causar SCC en las vainas de Zry por un proceso de transporte que podría ser la difusión iónica a través de un óxido, producto de la fisión, fundido en el interespaciado pastilla-vaina. Por otro lado, un flujo alto de irradiación y causa suficiente disociación del CsI como para provocar SCC inducida por Yodo en las aleaciones de circonio. Sin embargo, la observación de que los tiempos de falla son mucho más largos con CsI que con vapores de Yodo, sugiere que la radiólisis del CsI juega un papel mucho más importante que la difusión del I⁻ en la generación de las fisuras durante las rampas de potencia, especialmente cuando se observan fallas en tiempos cortos [Cox B., 1986].

I.5.4.7 Química en la punta de la fisura

Finalmente, lo que decide si una fisura se propagará o no es la química en la punta de la fisura y el acceso a la punta de la fisura de la especie fragilizante; estas dos cuestiones son más importantes que la forma química inicial.

I.6 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, y que se presentan en el siguiente orden:

- a) Zona de iniciación de la fisura, adyacente a la superficie interna del tubo, de morfología no definida, originada en defectos, inhomogeneidades microestructurales, como por ejemplo los bordes de grano, o inhomogeneidades químicas, como concentración excesiva de aleantes o impurezas.
- b) Zona de propagación intergranular. De acuerdo a las condiciones del ensayo puede abarcar parte o toda la fractura, o incluso no existir. (Fig. I.8).

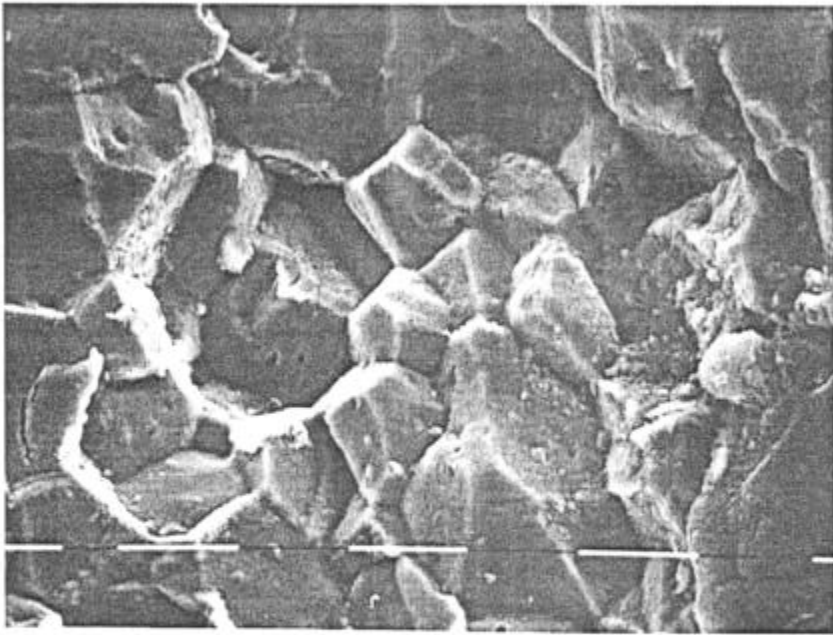


Fig. I.8 Superficie intergranular en Zry-4 recristalizado

- c) Zona de propagación transgranular. Es un modo de propagación rápido, caracterizado por la presencia de formaciones particulares llamadas “fluting” y “river patterns” que se producen por el deslizamiento sobre los planos prismáticos y que son características del proceso de SCC (Fig. I.9).

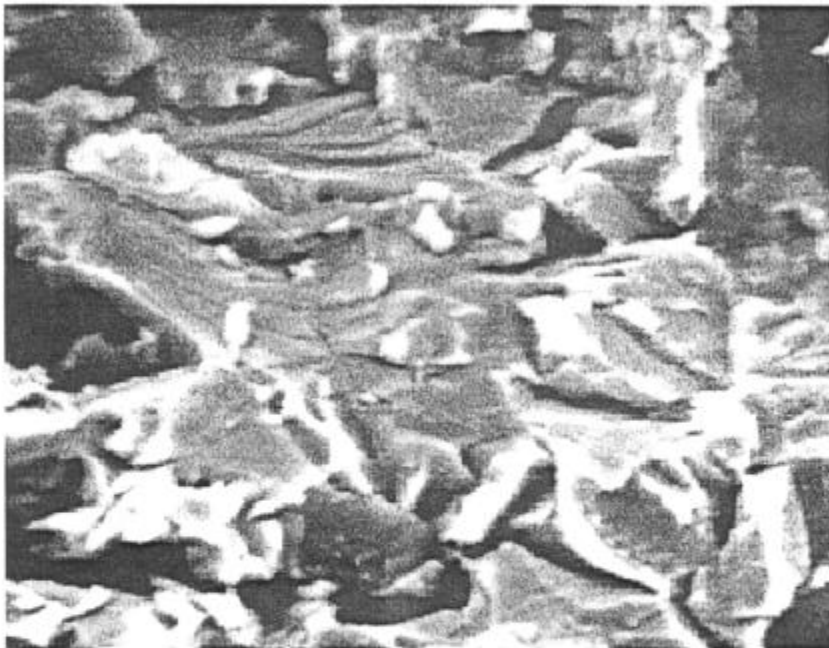


Fig. I.9 Superficie transgranular en Zry-4 laminado

- d) Zona de ruptura dúctil. Es la parte final de la fractura, adyacente a la cara externa de los tubos, y su aspecto guarda similitud con la morfología de fractura de probetas sometidas a ensayos de termofluencia sin Yodo.

Dependiendo de las velocidades de deformación pueden predominar uno u otro modo. En general, estos cuadros se pueden visualizar claramente en materiales recristalizados, mientras que en los materiales trabajados en frío o relevados de tensiones el aspecto suele estar enmascarado por la deformación que han sufrido los granos.

I.7 MECANISMOS DE CORROSIÓN BAJO TENSION EN ATMÓSFERA IODADA

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 logren atravesar completamente el material (Fig. I.10).

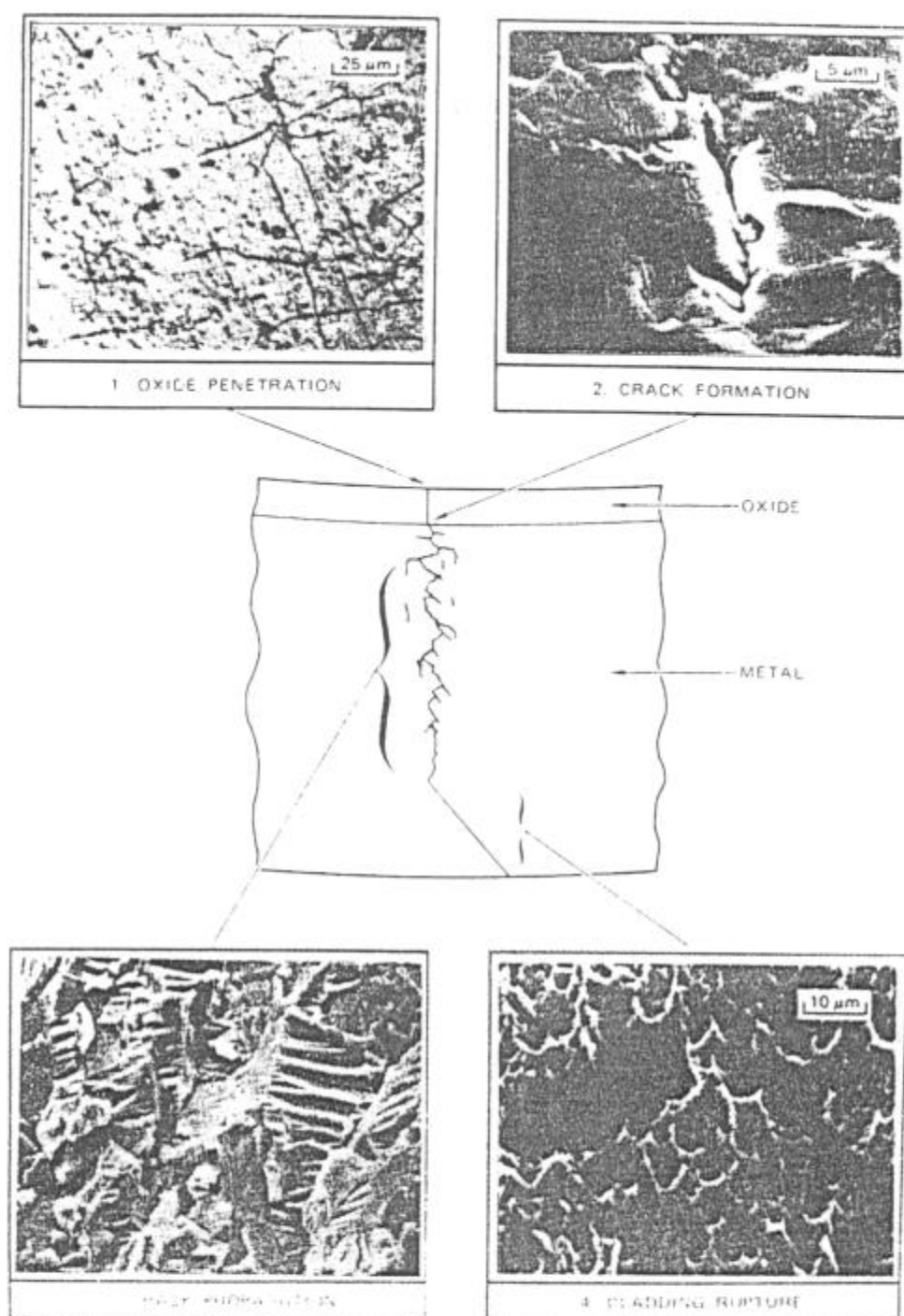


Fig. I.10 Micrografía mostrando las cuatro etapas de la SCC

I.7.1 PENETRACIÓN A TRAVÉS DE ÓXIDO

Tanto las probetas que se usan en los ensayos 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.

Los tubos de Zry con un film de óxido grueso son inmunes a la acción agresiva del Yodo mientras no se los deforme, y sólo se produce SCC cuando se ha alcanzado el nivel de deformación suficiente para que se produzca ruptura del óxido.

El tiempo de falla de probetas oxidadas es siempre mayor que el de muestras sin oxidar.

La deformación necesaria para producir la ruptura de un film de óxido relativamente grueso (3 μm) es del orden del 0,4%; teniendo en cuenta que a estas deformaciones se llega con tensiones menores que los límites observados para SCC y que en el caso de los reactores las deformaciones mínimas que sufren los tubos que fallan por SCC son del orden del 0,5%, se puede considerar que la penetración del óxido no es una etapa limitante de la SCC de Zry por Yodo, ya que éste estará fisurado cuando se den las condiciones de SCC.

I.7.2 FORMACIÓN DE LA FISURA

Una vez que se produjo la ruptura del óxido, el metal está expuesto a la acción agresiva del Yodo 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.

La formación de fisuras puede seguir los siguientes caminos:

Corrosión localizada: Al observarse probetas sometidas a ensayos de SCC, suelen aparecer fisuras en el fondo de pozos agudos, asociados a un proceso de corrosión localizada. En el caso de tensiones bajas, la morfología de estos defectos se asemeja a la de un picado, y son considerados como resultado de la acción agresiva directa del Yodo sobre el metal.

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. Se observa que no en todos los lugares expuestos a la acción corrosiva del Yodo se producen fisuras, sino que se prefieren sitios como borde de grano -donde el óxido se rompe preferencialmente y donde se produce concentración de tensiones-, o las zonas del metal con mayor concentración de aleantes o impurezas.

La observación de algunas pocas fisuras intergranulares cerca de los orígenes de las fisuras por SCC, y la medición de pérdida de peso en las probetas evidenciando ataque intergranular, llevan a plantear un mecanismo de iniciación en el cual el material es removido de algunos bordes de grano, preferencialmente en la forma de un yoduro volátil, causando una fisura incipiente que crece hasta que la punta de la fisura alcanza K_{ISCC} . Luego continúa propagándose en forma transgranular.

Defectos previos en la superficie de la probeta: La existencia de defectos preexistentes en la superficie interior de la vaina afecta a la SCC ya que, según la ecuación I.1, tensiones aún menores que σ_{th} pueden ser suficiente como para superar el K_{ISCC} y activar fractomecánicamente la propagación. Cuando estas fisuras proporcionan una concentración de tensiones suficientemente alta, al aplicar tensiones muy probablemente se propagarán. La distribución de tales defectos debe ser controlada por la preparación de la superficie durante el proceso de fabricación.

Hidruros superficiales: El estudio de algunos lotes de tubos CANDU particularmente susceptibles presentó otro micromecanismo de iniciación de fisuras. Un examen en el SEM mostró que todas las fisuras SCC en estos tubos, se habían iniciado en pequeños hidruros radiales fracturados. Se pudo comprobar que algunos de ellos se habían fracturado durante el largo período en el que habían sido guardados, mientras que otros se formaron y se fracturaron durante los ensayos de SCC con el método de anillos ranurados (ver sección II.2), donde las muestras primero son tensionadas en frío y luego alcanzan la temperatura de trabajo. Normalmente, en un tubo especificado no debería haber hidruros de tamaño crítico.

Intensificación de tensiones debido a la fricción y a la presencia de fisuras en la pastilla: En condiciones de estrecho contacto entre la vaina y la pastilla, la dilatación de esta última puede generar, en zonas de la vaina adyacentes a lugares donde la pastilla está fisurada,

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 I.1. El proceso consta de las siguientes etapas: primero, la dilatación de la pastilla produce un fuerte contacto entre la misma 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 de la pastilla- la apertura de las fisuras 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; además a esto hay que agregarle 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 la pastilla.

I.7.3 PROPAGACIÓN DE LA FISURA

Se ha sostenido que cuando una fisura formada en un ensayo de SCC de Zry por Yodo llega a medir entre 100 y 200 μm de longitud, se supera K_{ISCC} y su propagación se produce con tensiones y temperaturas sustancialmente menores que los valores necesarios para producir SCC en materiales no fisurados [Wood J.C., 1972/73].

Las observaciones fractográficas muestran distintos tipos de propagación 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 trangranulares cuando las tensiones son muy superiores a las umbrales para SCC. Busby y su grupo de colaboradores [Busby C.C., 1975] 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. A tensiones superiores la superficie de fractura pasa a ser predominantemente transgranular.

De todos los mecanismos propuestos para explicar el fenómeno de propagación, hay un acuerdo general entre los investigadores en que el más probable sería el de reducción de la energía de unión Zr-Zr por parte del Yodo adsorbido en el extremo de la fisura; la separación de las ligaduras será más fácil a lo largo de los planos basales (planos de clivaje). Un modelo cinético que permite predecir varios aspectos fenomenológicos del problema es el modelo de difusión superficial [Galvele J.R., 1995].

I.7.4 RUPTURA DEL TUBO

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

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 las umbrales, presencia de agente corrosivo y zonas en la superficie interna de la vaina que presenten sitios propicios para el ataque. Además, estas condiciones especiales deben darse durante un cierto tiempo, que es el que demora en incubarse la fisura.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 INTRODUCCIÓN

Los tubos de Zry utilizados en las vainas combustibles nucleares, generalmente especifican sus requerimientos haciendo referencia a las normas A.S.T.M. Standard B 353. Las características típicamente especificadas incluyen dimensiones finales, composición química, propiedades mecánicas, estado superficial, orientación y distribución de hidruros y comportamiento a la corrosión. Sin embargo, los ensayos usuales no incluyen ninguna medición de la susceptibilidad a la SCC, factor limitante en la operación de los combustibles, cuya ocurrencia no es excluida por la verificación de todos los parámetros controlados.

El propósito del presente trabajo es caracterizar un determinado tipo de vaina a una dada temperatura, encontrando uno de los parámetros representativos del material y que da cuenta del grado de resistencia a la SCC. Este parámetro es la tensión umbral, conocida como σ_{th} , y es el valor a partir del cual se activa el mecanismo de SCC inducida por Yodo. Para ello se realiza una serie de ensayos, empleando el método de tubos presurizados que permite controlar la tensión sobre las paredes de las vainas y determinar el tiempo de falla, y a partir de cuyos resultados se puede graficar una curva σ_{θ} vs. Tiempo de falla, donde σ_{θ} es la tensión circunferencial. Esta curva se conoce como curva "S", y en el comportamiento asintótico de la misma se puede ver cómo a medida que la tensión en las vainas disminuye el tiempo de falla aumenta, hasta alcanzar un determinado valor (σ_{th}) por debajo del cual no se produce la falla. Debido a la necesidad de acotar el tiempo del ensayo, si una probeta no ha fallado luego de 240 horas, se interrumpe el ensayo considerándose en tal situación que la tensión a la cual esa probeta estuvo sometida es inferior a σ_{th} .

El significado práctico del valor de σ_{th} podría ser discutible dada la duración limitada de los ensayos, ya que no es posible asegurar que una probeta que no se fracturó en determinadas condiciones experimentales, no lo hubiese hecho tiempo después de haber finalizado el ensayo. Pero este valor cobra sentido si se lo considera como un valor estadístico de mínima tensión por debajo de la cual es muy improbable que se produzca la falla en un tiempo razonable. Hay autores que consideran como un tiempo razonable a un período de 100 hs

[Wood J.C., 1972/73]. Incluso algunos investigadores definen la tensión límite como la tensión que no causa falla antes de 10-20 hs, el cual es el período requerido para causar la falla de un elemento combustible rampeado [Sharkawy S.W., 1989].

Los materiales elegidos como materia de estudio fueron vainas del reactor Atucha y vainas tipo CAREM-25, y en ambos casos se construyeron las curvas S a las temperaturas $T = 350^{\circ}\text{C}$ y $T = 400^{\circ}\text{C}$, valores cercanos a las temperaturas que normalmente alcanzan las vainas en los reactores en operación.

En este capítulo se hará una descripción de distintas técnicas que existen para el estudio de este tema, y en particular se desarrollará la empleada en la realización de este trabajo.

II.2 TECNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas experimentales usadas para el estudio de las fallas PCI son muy variadas, y se pueden dividir en dos grupos según el criterio con el que fueron concebidas: por un lado están las que tienden a reproducir mejor las condiciones imperantes en las vainas de los elementos combustibles en operación dentro del reactor, mientras que otras fueron diseñadas para lograr sólo el control de algunos de los parámetros involucrados en el proceso en estudio; en general, las dos condiciones no se pueden lograr simultáneamente. Por lo tanto, no todas las técnicas son apropiadas para medir las tensiones actuantes con la precisión buscada en este trabajo.

Cualquiera sea la técnica empleada, existen tres formas básicas de determinar si se produce o no SCC, a partir de probetas en igualdad de condiciones, pero ensayadas con y sin Yodo; de modo que se comparan:

- 1) *Tiempos de falla.* En presencia de una atmósfera corrosiva, cuanto más agresivo sea el agente y mayor la susceptibilidad a la SCC, los tiempos de falla de probeta son menores.
- 2) *Deformaciones de falla.* El proceso de SCC se caracteriza por la fragilización, de modo que para las probetas con Yodo la deformación de falla es menor que para las probetas sin Yodo.
- 3) *Fractografías de falla.* Como ya fue mencionado, la fractura por SCC se caracteriza por ser del tipo frágil, mientras que en ausencia de Yodo las fracturas son dúctiles.

Como se busca controlar la tensión circunferencial de tracción, responsable de la propagación de la fisura en forma radial a través de la delgada pared del tubo, el tipo de ensayo a utilizar debe promover el avance de la fisura en la dirección del espesor de la muestra. Esto resulta imposible con la utilización del tipo de probetas planas que se usan en el estudio convencional de SCC; por este motivo para el estudio en las vainas de Zry se usan como muestras segmentos de tubo.

Hay diversas técnicas que permiten estudiar la SCC con vainas, mediante la generación de tensiones o de deformaciones y la creación de una atmósfera corrosiva. Uno de los primeros métodos adoptados consiste en un anillo de vaina con un mandril de metal de mayor coeficiente de dilatación que se expande térmicamente. Las dificultades para controlar las tensiones y el relajamiento de las mismas cuando alcanzan la temperatura de trabajo, limitan su utilidad.

Posteriormente se adoptó como método de ensayo el de anillos ranurados, por ser muy simple [Wood J.C., 1972/73]. Este ensayo consiste en un anillo de vaina combustible, dividido longitudinalmente, que es abierto y tensionado mediante la inserción de una cuña (usualmente de Zry) o mediante máquina, y expuesto a un medio activo (Fig. II.1). Esta situación genera sobre la pared interna del tubo una tensión de tracción que es máxima en la zona opuesta a la ranura; de este modo, al igual que en las fallas PCI, en este ensayo las fisuras se inician en la superficie interior del la vaina. La desventaja de esta técnica es que, si bien permite un buen control de las tensiones aplicadas inicialmente, también éstas sufren un relajamiento a la temperatura de trabajo, lo que hace más difícil la interpretación de los resultados. Además no permite medir la velocidad de propagación de la fisura.

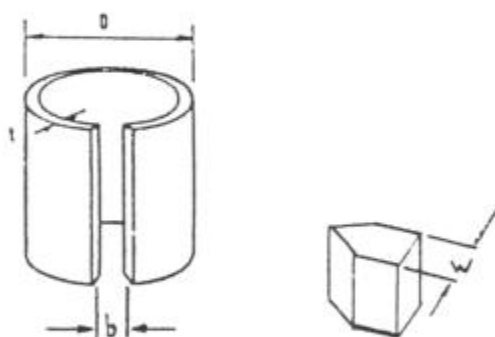


Fig. II.1 Anillo ranurado y tensionado mediante la inserción de una cuña [Haddad R., 1980]

Una variante de este tipo de ensayo ha sido aplicar y controlar la tensión de la muestra externamente mediante una máquina de tracción, de modo que la tensión no tenga que ser aplicada antes de que la muestra y el medio alcancen la temperatura de equilibrio, y se pueda mantener constante durante el ensayo.

Otra de las técnicas es la SIMFEX (Simulation Fuel Expansion) [Wood J.C., 1980]. Se trata de simular los efectos la expansión de las pastillas combustibles y la presencia de los gases de fisión dentro del las vainas de Zry, mediante la expansión diametral de un mandril que se encuentra ajustado en el centro del tubo. Distintas variantes pueden reproducir otros efectos como la textura de las pastillas, la forma en que se rompen, deformaciones localizadas, etc. La expansión del mandril se puede provocar de dos maneras: térmicamente o mecánicamente - comprimiéndolo longitudinalmente y generando en consecuencia una dilatación circunferencial- (Fig. II.2). La incorporación de un anillo de UO_2 , o bien de alúmina, entre el mandril y el tubo, simula la textura de la pastilla combustible. La expansión del mandril comprime al anillo contra las paredes de la vaina, y éste se fractura recreando las condiciones mecánicas en los combustibles. La atmósfera corrosiva es incorporada al sistema antes del experimento. La limitación de esta técnica es que no se pueden conocer con exactitud las tensiones actuantes, ya que no se pueden controlar los efectos del anillo fracturado. Este problema se puede resolver mediante la introducción de una variante en el método descrito: un anillo de alúmina segmentado, con el objeto de controlar la fisuración.

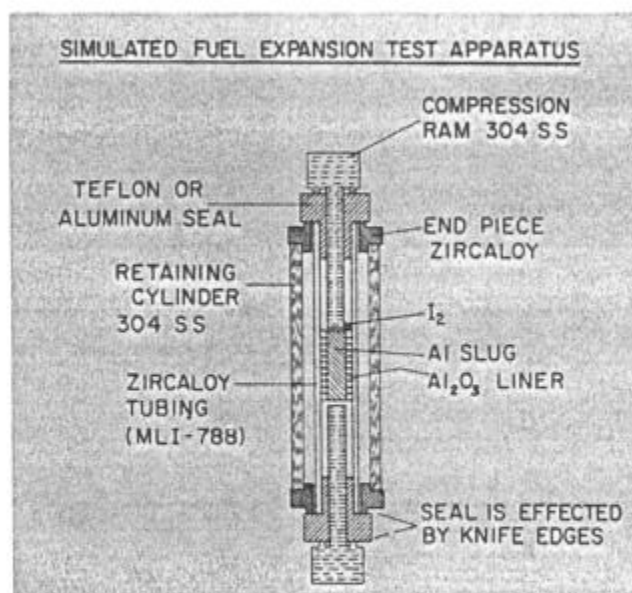


Fig. II.2 Sistema usado para simulación de expansión de combustible, por expansión mecánica de un mandril [Wood J.C., 1975]

Sobre la base de esta misma idea, otra variante se obtiene reemplazando al mandril y al anillo de alúmina por dos arandelas acampanadas (Fig. II.3) que, al expandirse en forma circunferencial, simulan el fenómeno de deformación localizada que se produce en la interfase pastilla-pastilla conocido como efecto “caña de bambú”.

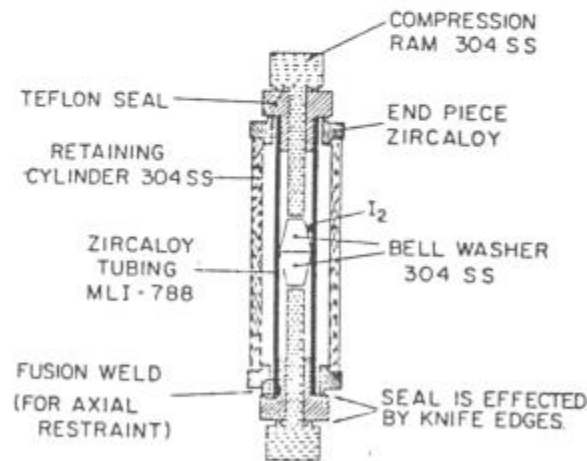


Fig. II.3 Simulación del efecto “caña de bambú”, una de las variantes SIMFEX [Cox B., 1990-b]

La mayor parte de los datos relevantes aplicables al modelado de fallas por PCI se han obtenido usando alguna de las versiones de tubos presurizados. Básicamente consiste en utilizar un segmento de vaina sellado en un extremo, en forma mecánica o por soldadura, y presurizado por el otro con algún gas inerte. En el presente trabajo se utiliza dicha técnica, la cual es experimentalmente simple y permite un buen control de las tensiones actuantes mientras que el resto de los parámetros que intervienen en el fenómeno permanecen constantes.

En estos ensayos la presión gaseosa genera sobre la pared cilíndrica de la muestra un sistema de tensiones biaxiales debido a la acción simultánea de una tracción longitudinal (por la presión actuante en los extremos) y una expansión circunferencial (Fig. II.4); mientras que la tensión radial es despreciada por ser un orden de magnitud inferior a las otras dos componentes, y las componentes de corte resultan nulas por simetrías de rotación y traslación longitudinal.

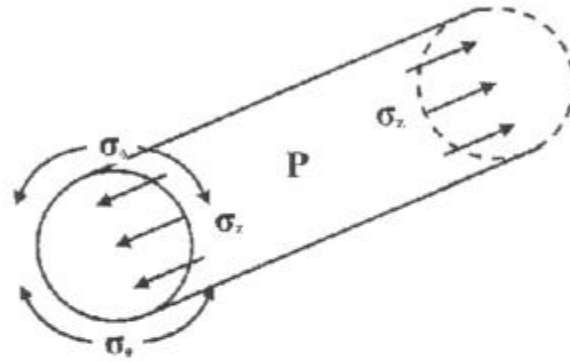


Fig. II.4 Tensiones en las paredes del tubo

Esto resulta así bajo la suposición de un material isótropo y considerando que la relación entre el espesor de la pared y el diámetro permite aplicar la aproximación de *tubos de paredes delgadas*. De este modo, las tensiones actuantes quedan relacionadas mediante:

$$\sigma_\theta \approx 2 \sigma_z \quad (2.1)$$

donde:

σ_θ = tensión circunferencial.

σ_z = tensión longitudinal.

La tensión circunferencial se puede controlar por medio de la presión gaseosa, ya que en estos ensayos, en la aproximación mencionada, ambas magnitudes mantienen la siguiente relación:

$$\sigma_\theta = P \cdot \underline{d} / (2 \cdot \underline{t}) \quad (2.2)$$

donde:

P = presión del gas en el interior de la muestra,

\underline{d} = diámetro medio del tubo,

\underline{t} = espesor medio de la pared.

A esta tensión, que según la ecuación (2.1) es la tensión principal, se la suele denominar tensión nominal aplicada, y se la usa como variable que representa la sollicitación aplicada en ensayos de este tipo. En el transcurso de estas experiencias se producen variaciones de σ_θ

debido a que \underline{d} y \underline{t} modifican su valor a causa de la deformación. El cambio de volumen consecuente determina a su vez la caída de P. Mientras que los cambios de \underline{d} y \underline{t} tienden a aumentar σ_0 , ya que \underline{d} aumenta y \underline{t} disminuye ($d/2t$ crece del orden de 0,3 a 1,5% [Busby C.C., 1975]), la variación de P tiende a disminuirla (en los ensayos realizados para el presente trabajo de tesis decrece de un 0,3 a un 2%); por lo tanto, los efectos tienden a compensarse. La variación total resultante de la tensión circunferencial es tan baja que se puede considerar constante. De modo que se calcula σ_0 sobre valores iniciales, tomando como P a la presión en el momento de arrancar el ensayo (presión inicial). Los valores de \underline{d} y \underline{t} son calculados como:

$$\underline{d} = (\underline{de} + \underline{di}) / 2 \quad \underline{t} = (\underline{de} - \underline{di}) / 2 \quad (2.3)$$

con \underline{de} : diámetro medio exterior,

\underline{di} : diámetro medio interior,

ambos medidos antes del ensayo.

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 pastilla-vaina.

II.3 REALIZACIÓN DEL ENSAYO

Mediante la técnica de tubos presurizados se trata de reproducir sólo el efecto de la presencia del gas Yodo como producto de la fisión, bajo las tensiones generadas por la interacción pastilla-vaina (simuladas por la presión del gas de Ar) a las temperaturas usuales del interior de la vaina en un reactor en operación. La atmósfera corrosiva es creada por la incorporación de cristales de Yodo en forma directa al interior de la probeta.

II.3.1 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

El estudio se realizó para los elementos combustibles del tipo Atucha y tipo CAREM-25, ambos de Zry-4 cuya composición se indica en la tabla II.1

Aleantes	Sn	Fe	Cr
Concentración (% en peso)	1,55	0,21	0,105

Impurezas	Al	B	C	Cl	Co	Cu	Hf
Concentración (en p.p.m.)	21	<0,5	194	<10	<10	68	93

Mn	Mo	Nb	Ni	N	Pb	Si	Ta	Ti	W	U	V
22	<10	26	29	45	<20	<30	<100	23	33	<3	<10

Tabla II.1 Composición del Zircaloy-4

Las vainas tipo Atucha utilizadas son vainas terminadas que cumplen con los requisitos exigidos por las especificaciones, mientras que las vainas CAREM corresponden a una producción experimental. Estos materiales fueron provistos por FAESA y PPF AE respectivamente.

Para la realización de los ensayos se tomaron como probetas segmentos de dichas vainas, de aproximadamente 150 mm de largo.

Las dimensiones correspondientes a los diámetros externo (d_e) e interno (d_i) son, para las vainas tipo Atucha:

$$d_e = 11,9 \text{ mm}$$

$$d_i = 10,8 \text{ mm}$$

En el caso de las vainas CAREM

$$d_e = 9,00 \text{ mm}$$

$$d_i = 7,75 \text{ mm}$$

En particular, para el cálculo de (2.3) en cada uno de los ensayos se tomaron los valores medios d_e y d_i correspondientes a la probeta usada. Estos valores resultan de promediar 12 mediciones: 4 de ellas tomadas a 25 mm de cada uno de los extremos y las otras 4 en la zona central de la probeta. Cada una de estas mediciones se realizaron girando la probeta en 45°.

Para medir el diámetro externo se utilizó un micrómetro milesimal con una precisión de 0,010 mm, mientras que para el diámetro interno se usó un alesómetro con la misma precisión.

Los tubos CAREM fueron recibidos con la advertencia de que posiblemente algunos de ellos requerían del último tratamiento térmico de recocido, correspondiente al relevado de las tensiones originadas en el último paso de laminado. Ante la duda de cuáles ya lo habían recibido y cuáles no, a todas las vainas se les efectuó un recocido, a 510° C, durante un tiempo de 5 hs y en un encapsulado de tubo Pyrex con una presión de aire de $5 \cdot 10^{-6}$ atms. Durante el mismo las muestras fueron recubiertas con una lámina de tantalio para evitar la contaminación con el silicio del Pyrex y, previo al tratamiento, tanto las muestras como la lámina fueron desengrasadas en tricloroetileno en ebullición durante unos minutos y secadas al aire.

A estas probetas se les realizó un decapado químico en el tercio central de la cara exterior, de modo de adelgazar la pared para aumentar la probabilidad de falla en dicha zona alejada de tensiones de vínculo desconocidas.

Para la realización de un decapado uniforme y profundo, de más de una centésima de milímetro, que no ocasione problemas de picado o concentración de tensiones en los límites de dicha zona, se desarrolló una técnica apropiada. La solución utilizada es de 47% agua desmineralizada, 44% HNO₃ y 9% HF; durante su uso, la misma debe mantenerse refrigerada mediante la inmersión en un recipiente con hielo. La probeta es enmascarada en sus extremos con cinta aisladora, de modo que sólo quede expuesta a la solución la zona central. Para minimizar el efecto concentrador de tensiones que produciría el escalón resultante del rebaje, se realiza el decapado en tres etapas:

- 1) Se sumerge la probeta en la solución agitando en forma continua, durante aproximadamente un minuto; se enjuaga con agua, luego con alcohol y se seca con aire caliente.
- 2) Se enmascara aproximadamente 2mm más de ambos bordes de la zona central y se vuelve a realizar el decapado siguiendo los pasos de 1).

3) Se repite la etapa 2), de manera que en el pasaje de la zona decapada a la no decapada quedan tres relieves (Fig. II.5), a manera de escalones, que hacen más gradual el cambio de diámetro externo de la probeta y atenúan la concentración de tensiones.



Fig. II.5 Esquema de una probeta decapada

Una vez realizado el decapado, se procede a enjuagar las probetas en agua desmineralizada en ebullición durante unos minutos, con el propósito de decontaminarlas, fundamentalmente para eliminar el flúor adsorbido.

El tiempo de sumergido de las probetas puede depender del uso previo que ha tenido la solución, es decir, de la velocidad de reacción del reactivo, y de cuán profundo se desea el adelgazamiento de la pared.

En el caso de las vainas tipo Atucha, el decapado realizado fue de aproximadamente 0,120mm. Según la ecuación (2.2), la tensión circunferencial en la pared de la vaina está relacionada con el diámetro y el espesor de la misma, y la presión gaseosa en el interior. Por esta razón, y debido a las dimensiones correspondientes a las vainas CAREM, hubo que realizar en las mismas un adelgazamiento mayor, de aproximadamente 0,170 mm, que permitiera suplir las limitaciones del equipo presurizador en el momento de solicitar tensiones altas.

Para la presurización de las probetas los extremos de las mismas requieren de un cierre hermético para altas presiones para lo que se ha usado un sistema mecánico de tapones y arandelas que implica la realización de un abocardado. Uno de los extremos debe ser conectado a la fuente de presión, por lo cual el correspondiente tapón cuenta con un orificio (Fig. II.6).

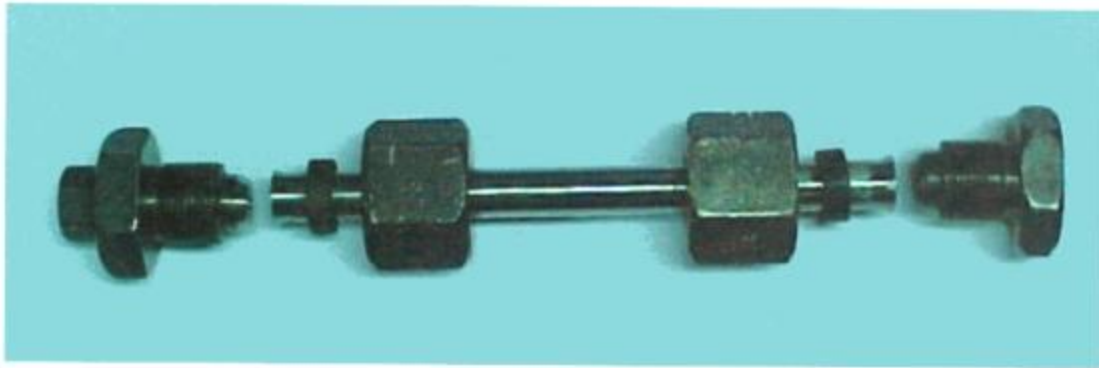


Fig. II.6 Probeta de vaina tipo Atucha abocardada y decapada en la zona central

II.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El equipo utilizado está esquematizado en la figura II.7

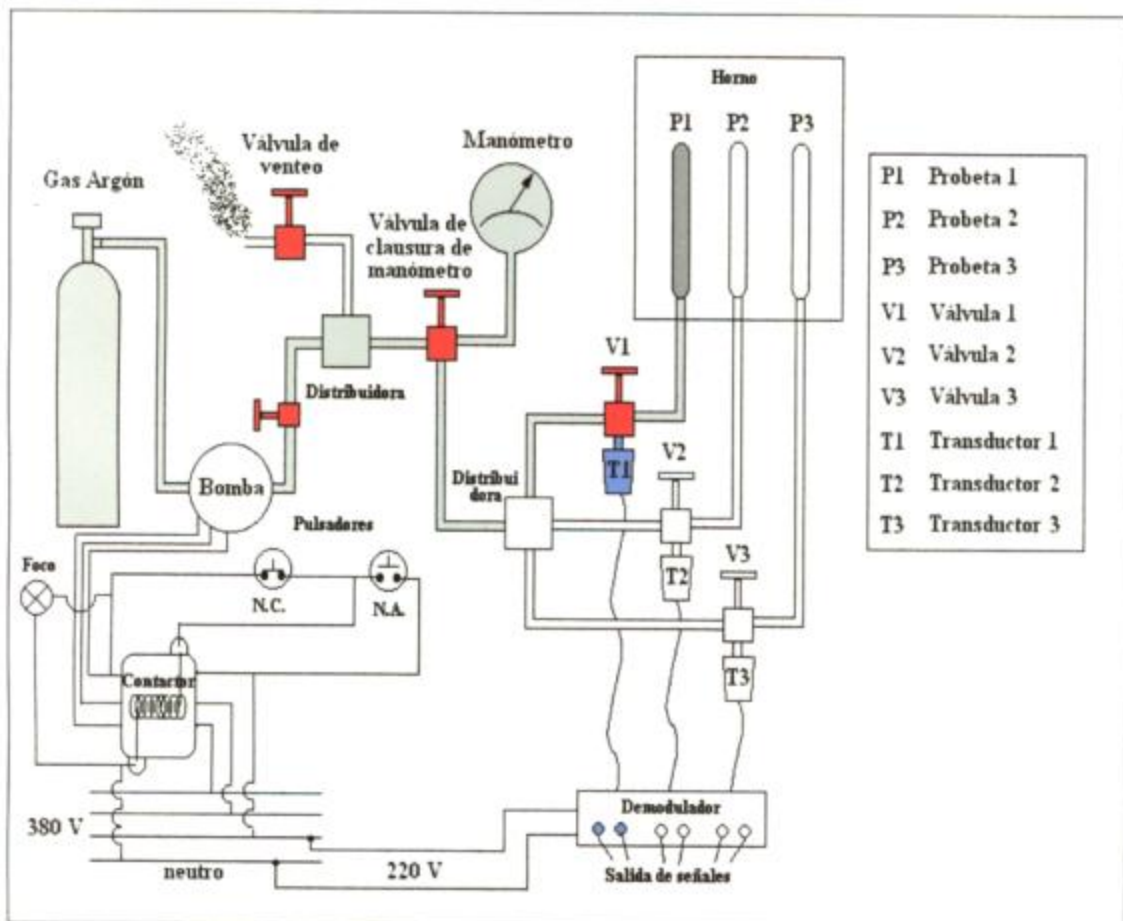


Fig. II.7 Esquema del equipo de presurización

El mismo consta de una estufa (horno) marca LINGBERG con un sistema de convección forzada interno que le permite homogeneizar la temperatura evitando gradientes mayores a $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Dentro de esta estufa va colocada la probeta (P1), que por medio de un capilar se conecta a una bomba rotativa presurizadora y a un tubo de gas Ar que permiten la presurización de dicha probeta. Un juego de válvulas permite controlar la presión de dicha carga y a través de un manómetro marca WIKA, cuya menor división es 2 bar y su error en la lectura del 0,2%, se puede conocer el valor de la presión (Fig. II.8). En la figura II.7 se pueden ver el circuito por donde circula el gas de Ar, señalado con color gris, y las válvulas usadas para cargar, aislar o descargar, resaltadas en color rojo.

La lectura del manómetro es útil en el momento de presurizar la probeta, al iniciar el ensayo; una vez presurizada, la válvula V1 es cerrada para aislar la probeta y evitar de este modo que el vapor de Yodo se distribuya por el resto del circuito.

Una vez comenzado el ensayo, la presión en el interior de la probeta se mide a través de un transductor de presión (T1) que envía una señal a un demodulador, y este último a una tarjeta adquisidora de datos colocada en una PC. La velocidad de adquisición de la tarjeta es de 64000 muestras/seg. Esa cantidad de datos se promedia para arrojar un valor cada 1min que es almacenado en un archivo de datos en la PC. Entonces, este registro de los valores de la presión dentro de la probeta a lo largo del tiempo, permite reconocer cuando se produce una falla al detectar una pérdida de gas (Fig. II.9).



Fig. II.8 Panel de control de válvulas con manómetro (izq.) y horno (der.)



Fig. II.9 PC registrando los valores de la presión dentro de la probeta a lo largo del tiempo.

La temperatura se mide con milivoltímetro, a través de una termocupla Chromel –Alumel ubicada en la pared interna del horno en forma muy próxima a la probeta.

II.3.3 ENSAYO

Para la realización de un ensayo, se cierra el extremo de la probeta por el cual será presurizada y se coloca en su interior una pequeña cazoleta conteniendo los cristales de Yodo (100 mg). Considerando las dimensiones de las probetas, esta cantidad corresponde a una concentración de $2,12 \text{ mg/cm}^2$, o el equivalente a $8,5 \text{ mg/cm}^3$, para las vainas de Atucha y de $3,03 \text{ mg/cm}^2$, o el equivalente a $17,33 \text{ mg/cm}^3$, para tubos CAREM. Según distintos investigadores, estas concentraciones de Yodo corresponden al rango de sobresaturación, lo que significa que para cantidades dentro de dicho rango el tiempo de falla ya no es sensible a las variaciones de concentración [Busby C.C., 1975] [Ryu S., 1988] [Wood J.C., 1972/73] [Yaggee F., 1978].

Una vez cargada la probeta, se cierra herméticamente el otro extremo y se coloca la probeta en el horno, asegurándose mediante la carga de gas y el uso de detergente que no haya pérdidas en ninguno de los cierres.

Se purga el contenido de aire del sistema para reducir la presencia de oxígeno dentro de la probeta, y por lo tanto evitar la oxidación de la pared interna que, como ya se mencionó, inhibe el proceso de SCC. Con tal propósito se carga y descarga la probeta con gas de Ar repetidas veces quedando el aire diluido. Las presiones de carga y descarga en los tres ciclos sucesivos pueden ser, por ejemplo, de 100 a 10 bar, 100 a 10 bar y 100 a 20 bar, lo que produce una dilución de aproximadamente 1/500.

Habiendo dejado la probeta cargada con el último valor de presión de purga (de aproximadamente 20 bar), se cierra la válvula V1 para aislar la probeta. Esta pre-presurización impide el ingreso de aire y no afecta a la probeta mientras el ensayo alcanza y se estabiliza en la temperatura de trabajo, ya que, alcanzada ésta, la presión final resultante está por debajo de la presión de ensayo.

Se lleva al sistema a la temperatura a la cual se quiere realizar el ensayo. Una vez estabilizada la misma, se abre la conexión al sistema presurizador y se bombea hasta que la presión de Ar en el interior de la muestra alcance el valor deseado. Se vuelve a cerrar V1 para mantener la concentración de Yodo en el interior de la probeta y se conecta el programa de registro de datos, a través del cual se va a conocer la presión dentro de la probeta durante el transcurso del ensayo.

La eventual perforación por SCC produce pérdida de gas; la consecuente disminución de la presión se detecta en el registro, indicando la ocurrencia de falla. Cuando esto sucede, el ensayo ha finalizado. En caso de no registrarse ninguna caída de presión pasadas las 240 hs (en algunos casos se dejó pasar más tiempo) el ensayo es interrumpido y se da por concluido, interpretándose ese resultado como que la probeta no manifestó susceptibilidad a la SCC.

II.4 ANÁLISIS POST- ENSAYO

II.4.1 METALOGRAFÍAS Y SUPERFICIES DE FRACTURA

El estudio de la susceptibilidad a la SCC y los tiempos de falla en los elementos combustibles tipo Atucha y CAREM se completó, en algunos casos, con las observaciones y el análisis de fractografías o metalografías de fallas. Con tal propósito se seleccionaron algunas probetas para su preparación metalográfica y examen microscópico.

Las superficies de fractura fueron limpiadas en ultrasonido con acetona, lavadas con alcohol, secadas con una corriente de aire caliente y luego metalizadas para ser observadas y fotografiadas en un microscopio electrónico (SEM).

Para la preparación de las muestras metalográficas se realizaron cortes transversales al tubo, a modo de anillo, con uno de ellos a una distancia de aproximadamente un milímetro de la fisura. Para el posterior pulido se evitó incluir a la muestra debido a la exudación que perjudicaba la observación con el microscopio óptico. Por este motivo se prefirió sujetar la muestra con un soporte acrílico de caras planas, fácil de enjuagar y secar, el cual permitió lograr un pulido uniforme.

Todas las probetas fueron desbastadas con papeles de carburo de silicio (SiC) de granulometría sucesivamente más fina comenzando con 200 hasta 2500. Luego se realizó un pulido químico con una solución de 50% agua desmineralizada, 47% HNO₃ y 3% HF. Siguiendo estos pasos se avanzó sobre la muestra hasta llegar al plano en el cual la fisura se hiciera pasante.

II.4.2 OBSERVACIÓN DE SUPERFICIES INTERNAS

Para la observación de las superficies internas de ambas vainas, se cortó un anillo al que luego se dividió en dos partes con la realización de un segundo corte longitudinal. Estas piezas, al igual que las superficies de fractura, fueron limpiadas con acetona en ultrasonido y luego metalizadas. La observación y examinación topográfica de las superficies internas se realizaron tanto a través del SEM como del microscopio óptico, los cuales permitieron ver aspectos diferentes.

II.4.3 MEDICIÓN DE LA MICRODUREZA

Con el objeto de determinar la posible existencia de inhomogeneidades en las propiedades mecánicas de los tubos CAREM, y frente a la poca disponibilidad de material como para la realización de ensayos de tracción que permitieran determinar la tensión de fluencia, se midió la microdureza Vickers de un conjunto de probetas CAREM y, como referencia para poder comparar, la de una probeta Atucha. A tal fin, se cortaron anillos de las mismas que se

incluyeron en acrílico. Una vez incluidas, se les realizó un desbaste con papeles de SiC, como el que recibieron las metalografías, con papeles de granulometría cada vez más fina hasta llegar en este caso al de 1200.

Una vez lograda una superficie plana y sin rayas más profundas que las correspondiente al papel 1200, se tomaron los recaudos para que la inclusión quedara con caras paralelas, de modo de evitar distorsión en la realización de la impronta. Se procedió a marcar las improntas con una carga de 200 g, haciendo 12 impresiones en una misma sección de la probeta y, con el valor de la dureza correspondiente a la diagonal de cada impronta, se calculó el valor medio de dureza Vickers para dicha probeta. Cada una de estas marcas se dispuso como lo indica el esquema que muestra la figura II.10

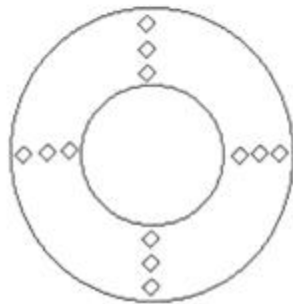


Fig. II.10 Disposición de las improntas para la medición de la microdureza

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la realización de los ensayos las variables registradas por el archivo de salida son la presión dentro de la probeta y el tiempo al que esta lectura es tomada. Para cada ensayo dicho archivo es importado a una planilla de cálculo (Origin 5.0) de donde se toma el tiempo de falla. En otra planilla de cálculo, correspondiente a ensayos realizados bajo determinadas condiciones de tipo de vaina y temperatura, se calcula a partir de las dimensiones de la probeta decajada y de la presión inicial correspondiente al ensayo, la tensión circunferencial a la que estuvieron sometidas las paredes de la probeta (Ecu. II.2).

Como criterio de trabajo para el estudio en cada uno de los casos, se comenzó dándole a las probetas una carga alta de presión de Ar, de manera de generar sobre las paredes tensiones lo suficientemente altas como para provocar la falla por SCC en un tiempo relativamente breve. Luego se fueron realizando ensayos con presiones cada vez más bajas, bajando por lo tanto también las tensiones, de modo que los tiempos de falla fueran aumentando, hasta llegar a un valor de tensión para el cual la probeta no sufriera falla dentro del periodo de 240 hs. En todos los casos, los ensayos realizados que resultaron en fallas cercanas a la zona de los tapones, fueron descartados.

Estos resultados fueron representados en un gráfico σ_{θ} (MPa) vs. Tiempo de falla (hs), (Curva "S"), para los casos:

- Vainas tipo Atucha, con T = 350° C;
- Vainas tipo Atucha, con T = 400° C;
- Vainas CAREM, con T = 350° C;
- Vainas CAREM, con T = 400° C.

III.1 CURVAS "S"

III.1.1 CURVA "S" PARA VAINAS TIPO ATUCHA A T = 350° C

Se graficó la curva “S” con los valores de σ_{θ} vs. Tiempo de falla resultantes de cada una de las probetas Atucha ensayadas a la temperatura de 350° C (Fig. III.1).

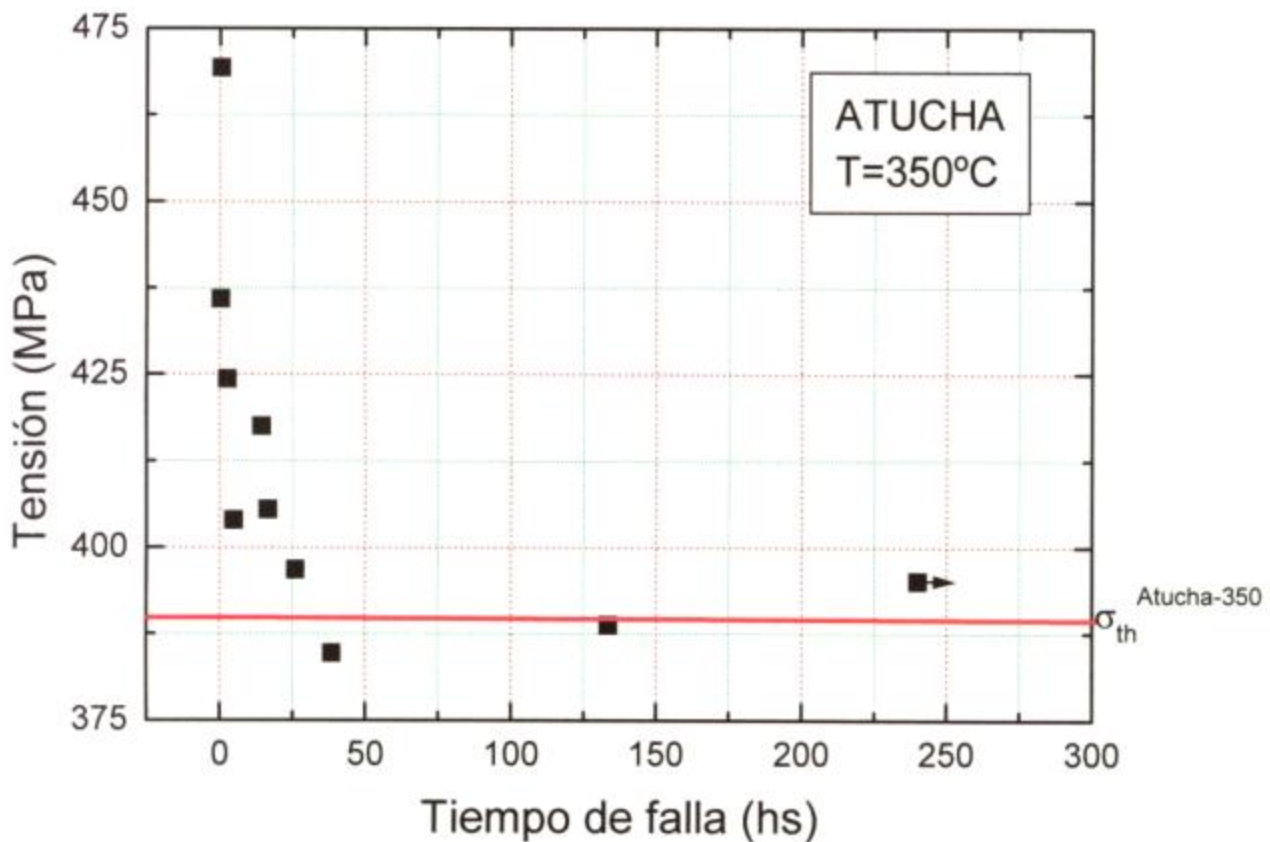


Fig. III.1 Curva “S” para Atucha a T = 350° C

El punto con flecha representa una probeta que, hasta el tiempo indicado por la abscisa, no ha manifestado susceptibilidad a la SCC.

El comportamiento de este tipo de vainas resultó ser el esperado, en el sentido de que para menores tensiones aplicadas, los tiempos de falla son más largos. Se puede observar en dicha curva la existencia de una tensión umbral σ_{th} por debajo de la cual la probabilidad de falla por SCC es muy baja. El valor de tal tensión umbral estaría en el rango 390 ± 10 MPa con un error $\epsilon \leq 3\%$.

También las fallas resultantes en cada probeta mantienen coherencia, ya que a tensiones menores las deformaciones ocasionadas son menores; valores de tensiones muy altos provocan una ruptura tipo explosión, mientras que cuando la intensidad de la tensión aplicada

es más baja el aspecto característicos de este tipo de fallas es el de una deformación plástica bien localizada, a modo de una X longitudinal, sobre la superficie exterior de la probeta. Las figuras III.2, III.3 y III.4 muestran las fallas que resultaron con distintas intensidades de tensiones aplicadas. La figura III.3 refleja la transición desde el comportamiento a intensidades altas al comportamiento a intensidades bajas.



Fig. III.2 Probeta Atucha ensayada a $\sigma=469$ MPa



Fig. III.3 Probeta Atucha ensayada a $\sigma=436$ MPa

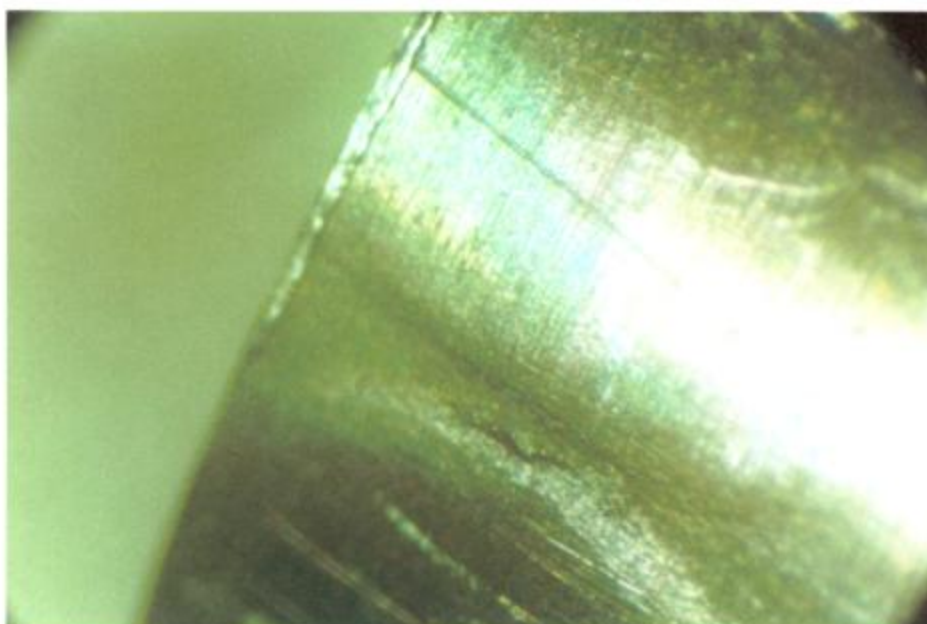


Fig. III.4 Probeta Atucha ensayada a $\sigma=417$ MPa

III.1.2 CURVA "S" PARA VAINAS TIPO ATUCHA A T = 400° C

Los valores resultantes de los ensayos realizados con probetas Atucha a la temperatura de 400° C son graficados en la figura III.5.

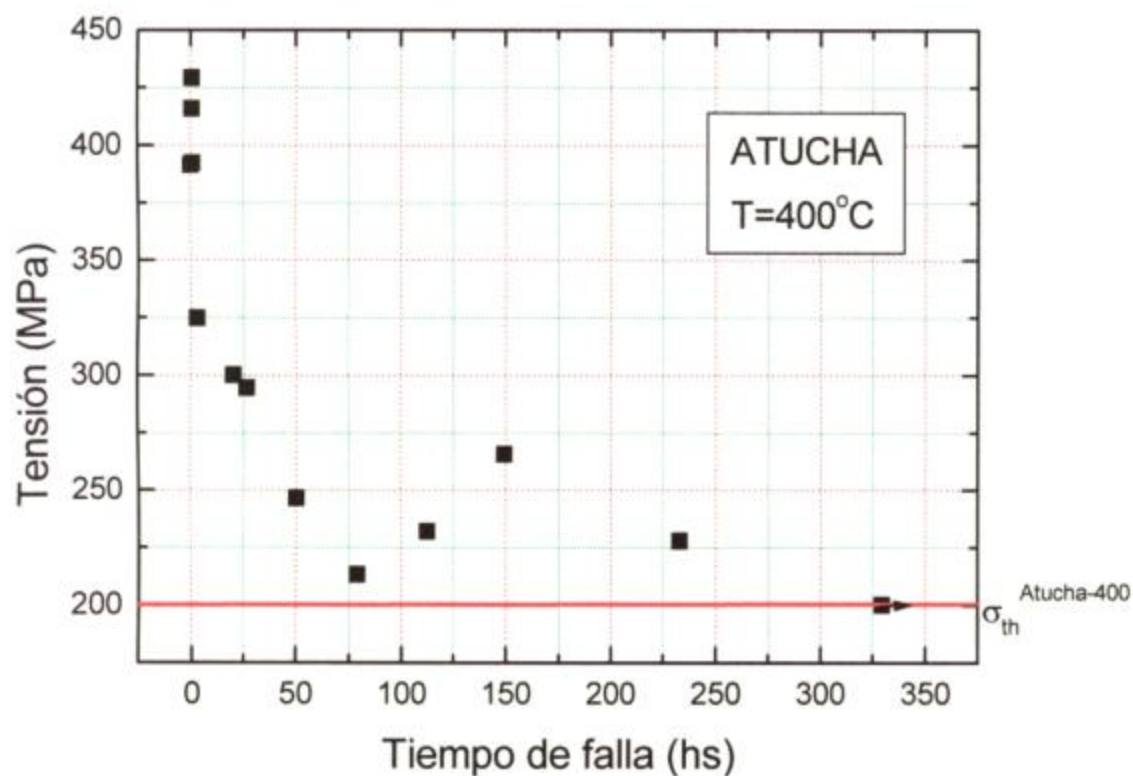


Fig. III.5 Curva "S" para Atucha a T = 400° C

En esta curva también se puede observar una tendencia en el comportamiento de este tipo de vaina, con unas pocas excepciones de puntos que se dispersan. Para esta condición de temperatura se puede apreciar, como en la curva anterior, la existencia de una tensión umbral. En este caso podría decirse que el valor de $\sigma_{th}^{Atucha-400}$ se encuentra aproximadamente a los 200 MPa.

La deformación resultante en cada falla mantuvo, como era de esperar, una relación con el correspondiente valor de la tensión circunferencial aplicada.

III.1.3 CURVA “S” PARA VAINAS CAREM A T = 350° C

Se construyó la curva “S” con los resultados obtenidos de los tubos CAREM ensayados a 350° C (Fig. III.6). En la misma se representó el valor estimado de $\sigma_{th}^{Atucha-350}$ con el propósito de poder comparar ambas vainas.

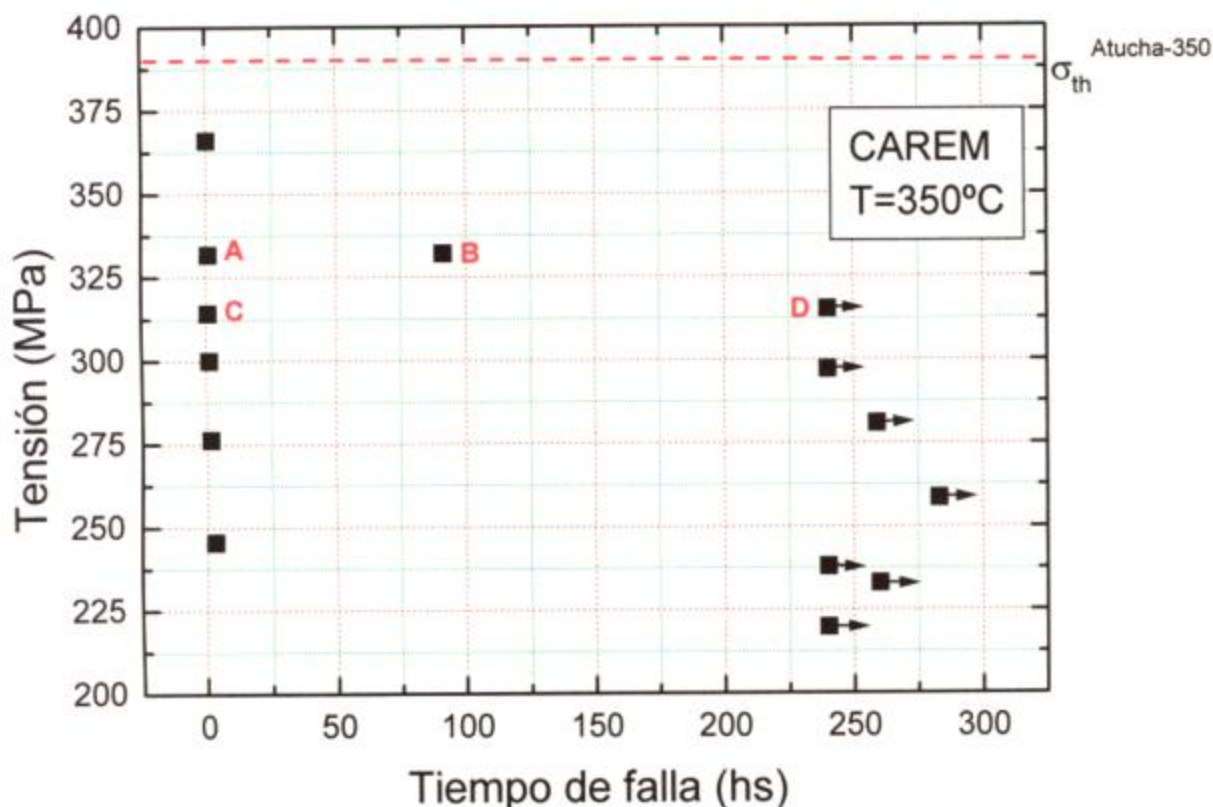
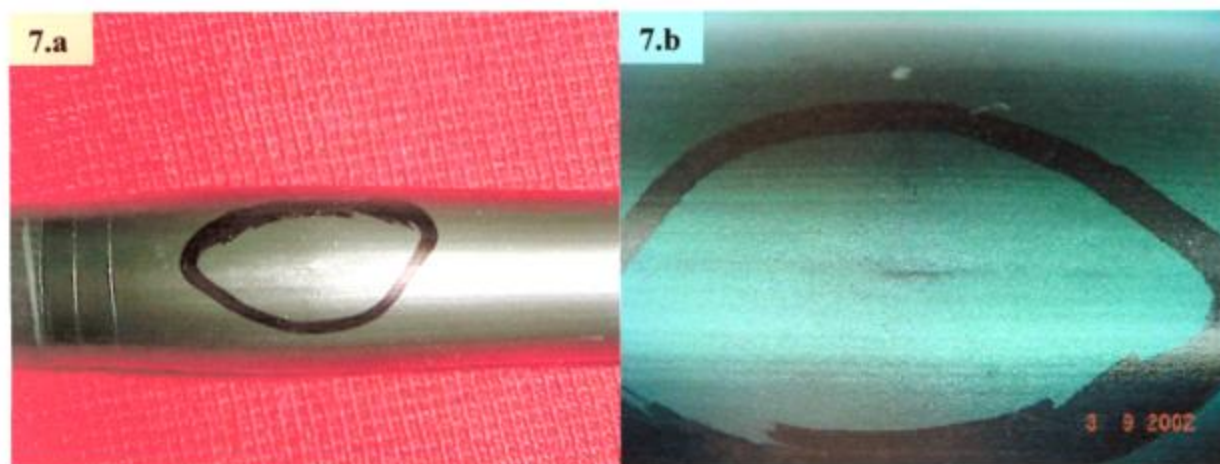


Fig. III.6 Curva “S” para CAREM a T = 350° C

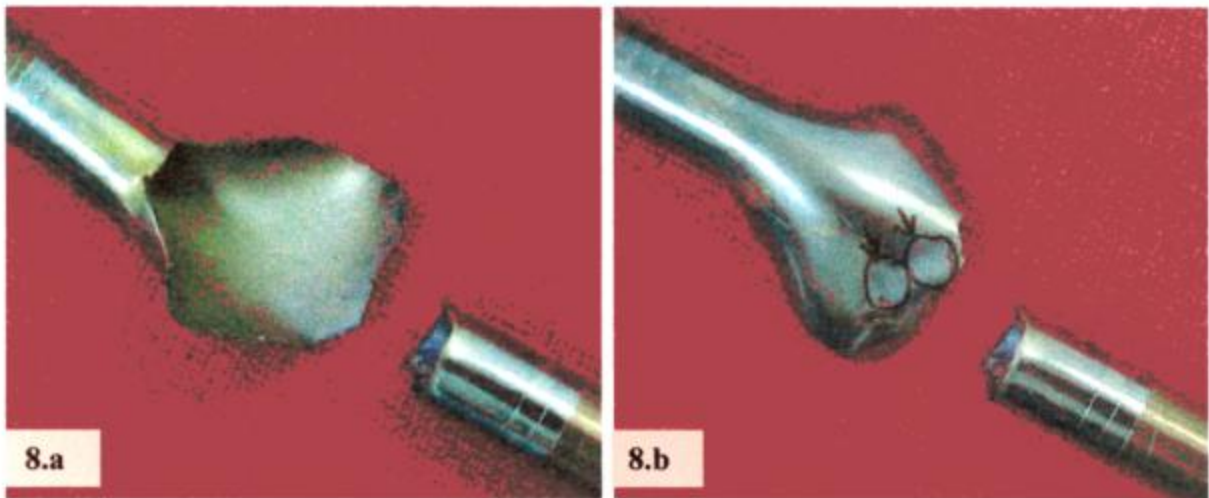
El comportamiento de este material durante dichos ensayos resultó ser anómalo, ya que probetas ensayadas a tensiones muy similares, se comportaron de manera muy diferente. En la figura III.6 se puede observar un conjunto de puntos, sobre la izquierda, de probetas que fallaron en tiempos muy cortos, mientras que a la derecha se encuentra otro conjunto de puntos de ensayos que no fallaron durante el período de 240 hs.

A su vez no se mantuvo una correlación razonable entre las tensiones de las probetas que fueron ensayadas y fallaron, y las deformaciones resultantes. Una de las probetas (A) ensayadas a una tensión relativamente alta (332 MPa) presentó una deformación de falla muy reducida y un tiempo de falla de 0,74hs, mientras que otra (B) ensayada a una tensión similar (332 MPa) sufrió "ballooning" (deformación plástica con ensanchamiento localizado del diámetro de manera elíptica) en la zona decapada, con una falla localizada en un pliegue longitudinal (Figs. III.7.a-b) y un tiempo de falla de 91,23hs. Por otra parte, una probeta (C) ensayada a una tensión más baja (314MPa) explotó a las 0,54hs partiéndose en tres partes (Fig. III.8.a), como si hubiera estado sometida a una presión muy alta, y mostrando dos estricciones en la zona decapada como de fisuras a punto de ser pasantes (Fig. III.8.b). Este resultado tampoco es coherente con el obtenido de otra probeta (D) ensayada a (315 MPa), la cual no sufrió SCC ni deformación significativa.



Figs. III.7.a-b Probeta CAREM (B) ensayada a $\sigma=332$ MPa

La realización de un corte de la probeta (B) muestra una superficie interna con una alta densidad de pequeñas fisuras longitudinales (Fig. III.9).



Figs. III.8.a-b Probeta CAREM (C) ensayada a $\sigma=314$ MPa

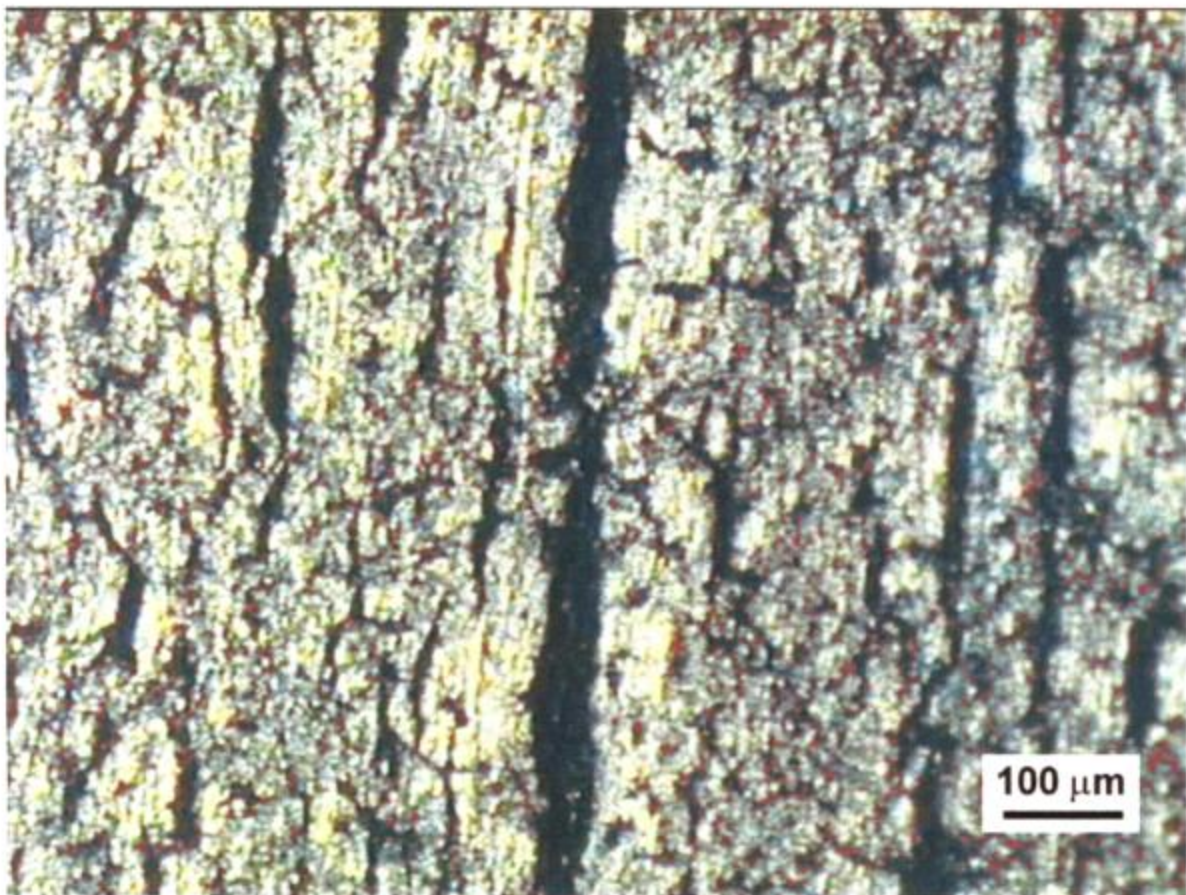


Fig. III.9 Probeta CAREM (B) ensayada a $\sigma=332$ MPa
Fisuras longitudinales en superficie interior

En el caso de la probeta explotada fue la ruptura lo que permitió la observación de la superficie interna (Fig. III.10), en la que también se puede ver una distribución de pequeñas fisuras, fundamentalmente en la dirección longitudinal.

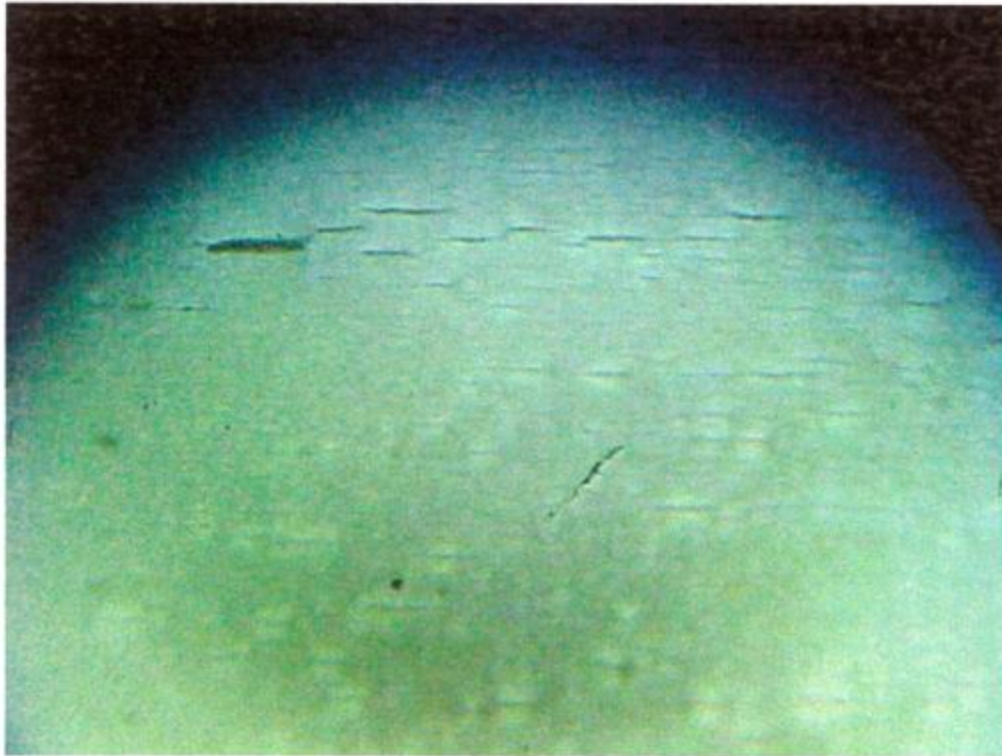


Fig. III.10 Probeta CAREM (C) ensayada a $\sigma=314$ MPa
Fisuras pequeñas en la superficie interior

Debido a los resultados obtenidos en la serie de ensayos realizados, no se pudo estimar un valor de σ_{th} para las vainas CAREM a 350° C.

III.1.4 CURVA "S" PARA VAINAS CAREM A $T = 400^{\circ}$ C

Se graficó la curva "S" con los valores de σ_{θ} vs. Tiempo de falla de las probetas CAREM ensayadas a la temperatura de 400° C (Fig. III.11). Se puede ver en la misma que, dentro de cierta franja de dispersión, este material muestra una tendencia en su respuesta a la SCC similar a las vainas Atucha ensayadas a 400° C. En este caso el umbral $\sigma_{th}^{CAREM-400}$ podría estimarse en el rango de 180 ± 13 MPa con un error $\epsilon \leq 7,5\%$.

En esta serie de ensayos no se llegó a obtener un valor de tensión para el cual la probeta no fallara dentro de las primeras 240hs. Los puntos con flecha representan ensayos que tuvieron que ser interrumpidos por diferentes motivos en tiempos menores a las 240hs, pero que no manifestaron susceptibilidad a la SCC a tales tensiones.

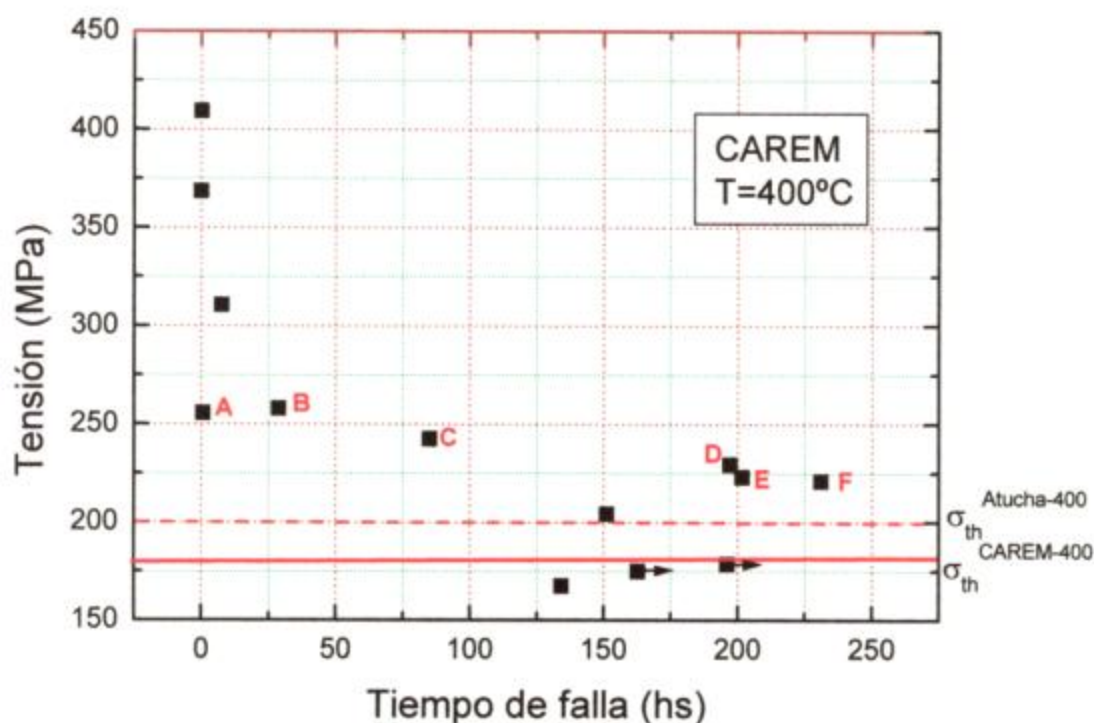


Fig. III.11 Curva "S" para CAREM a T = 400° C

Se observó que, en general, a esta temperatura y para tensiones superiores a los 220 MPa, el material sufre *ballooning*, siendo más importante la deformación a medida que crecen la tensión y el tiempo de ensayo; por lo tanto, en ensayos con tensiones demasiado altas donde el tiempo de falla es corto este fenómeno puede no manifestarse, éste es el caso de la probeta (A) que falló a las 0,59 hs con una pequeña deformación localizada en la zona de la fisura. En cambio, la probeta (B), cuyo tiempo de falla fue de 28,6 hs sufrió una gran deformación, y en menor grado las probetas (C) y (D). La probeta (E) ensayada a 223 MPa presentó un comportamiento anómalo ya que explotó luego de más de 200 hs a una tensión relativamente baja, hecho que de ninguna manera se condice con los ensayos de Atucha de la misma duración. Por otro lado la probeta (D), con una tensión y tiempos similares a la (E), falló a las 202 hs con la típica forma de X. Estos casos particulares trataron de explicarse junto con las anomalías de CAREM a 350° C.

III.2 METALOGRAFIAS Y SUPERFICIAS INTERNAS

Se realizaron metalografías de las vainas Atucha y CAREM con el propósito de comparar la microestructura de las mismas. Ambas fueron observadas en el microscopio óptico (Figs. III.12 y III.13, respectivamente), mostrando similitud, con un tamaño de grano fino del orden

de unos pocos μm , forma alargada en la dirección circunferencial, típica de un material laminado, y una distribución bastante homogénea.

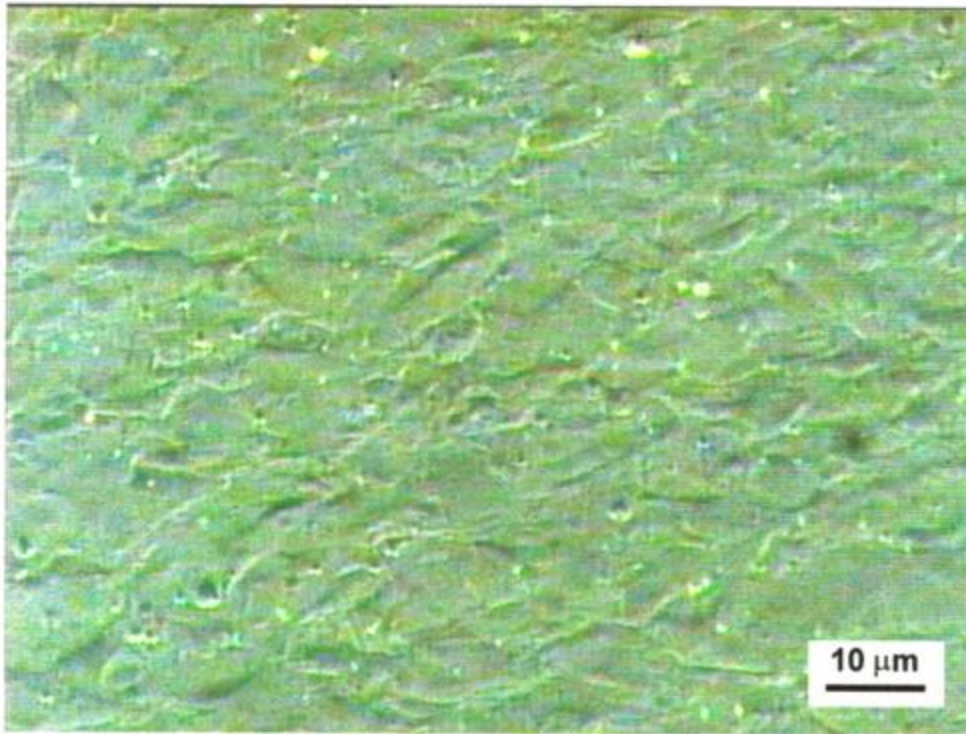


Fig. III.12 Microestructura de vaina Atucha

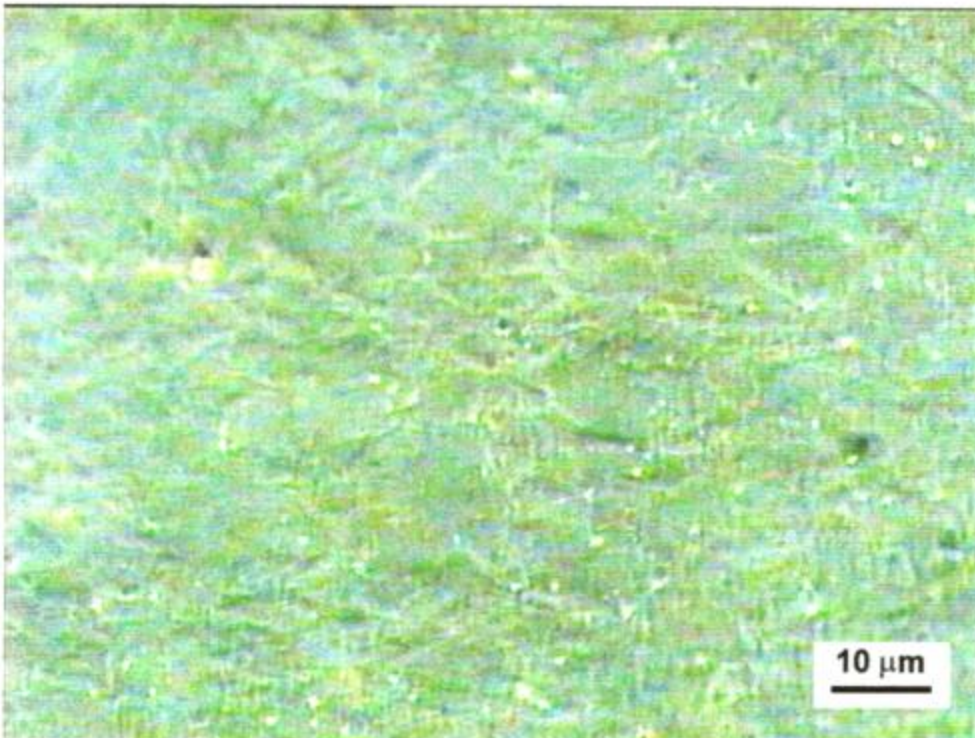


Fig. III.13 Microestructura de vaina CAREM

También se realizaron las metalografías de falla de varias de las probetas, presentándose en este trabajo sólo una selección de las mismas. Debido al tamaño de grano, en ninguno de los casos la inspección metalográfica en microscopio óptico con luz polarizada mostró si las fisuras se iniciaban en sitios preferenciales como bordes de grano, ni el tipo de propagación transgranular o intergranular. En este sentido, todo lo que se pudo apreciar es una propagación en dirección preferencialmente radial, tanto para las fisuras incipientes como pasantes.

Las metalografías realizadas con los tubos tipo Atucha ensayados mostraron un acabado de la superficie interior de apariencia uniforme y sin imperfecciones; no hay indicios de que las fisuras se inicien en algún tipo de defecto o irregularidad (Figs. III.14-15). Tampoco se observaron fisuras incipientes.

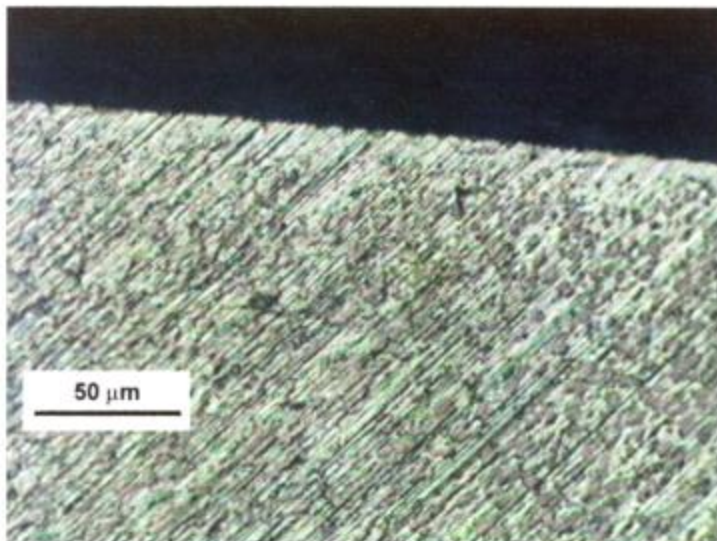
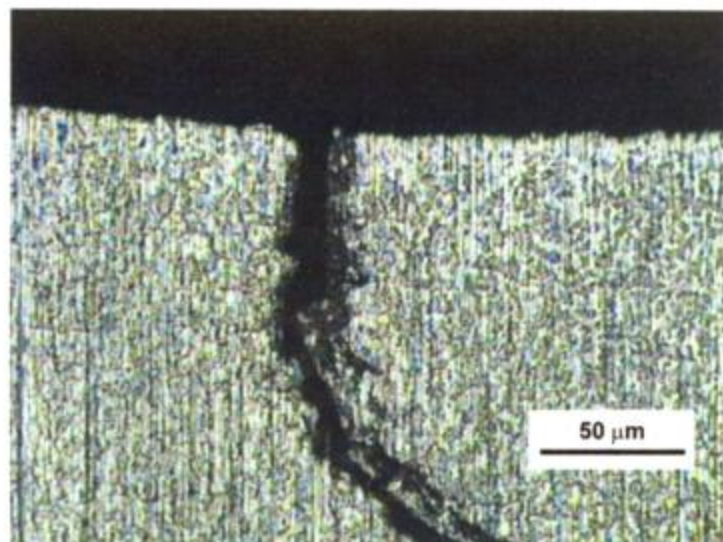
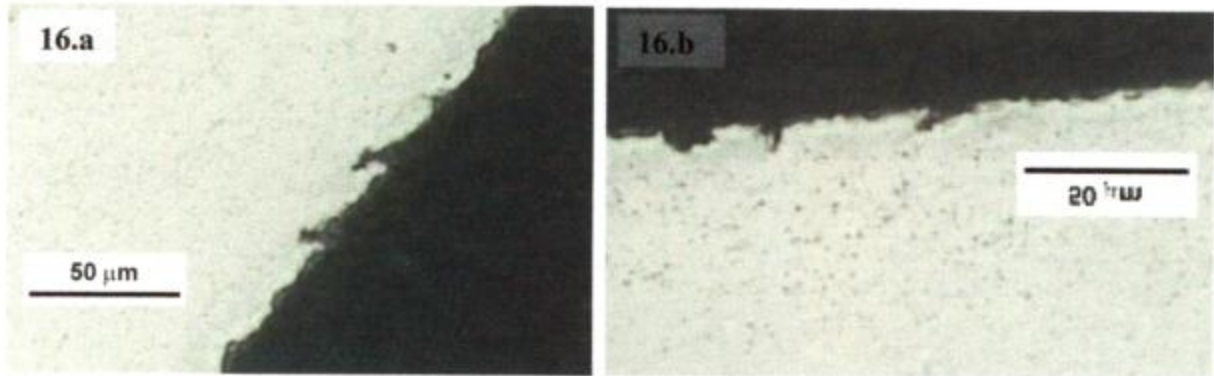


Fig. III.14 Superficie interior de vaina Atucha. No se observan defectos.

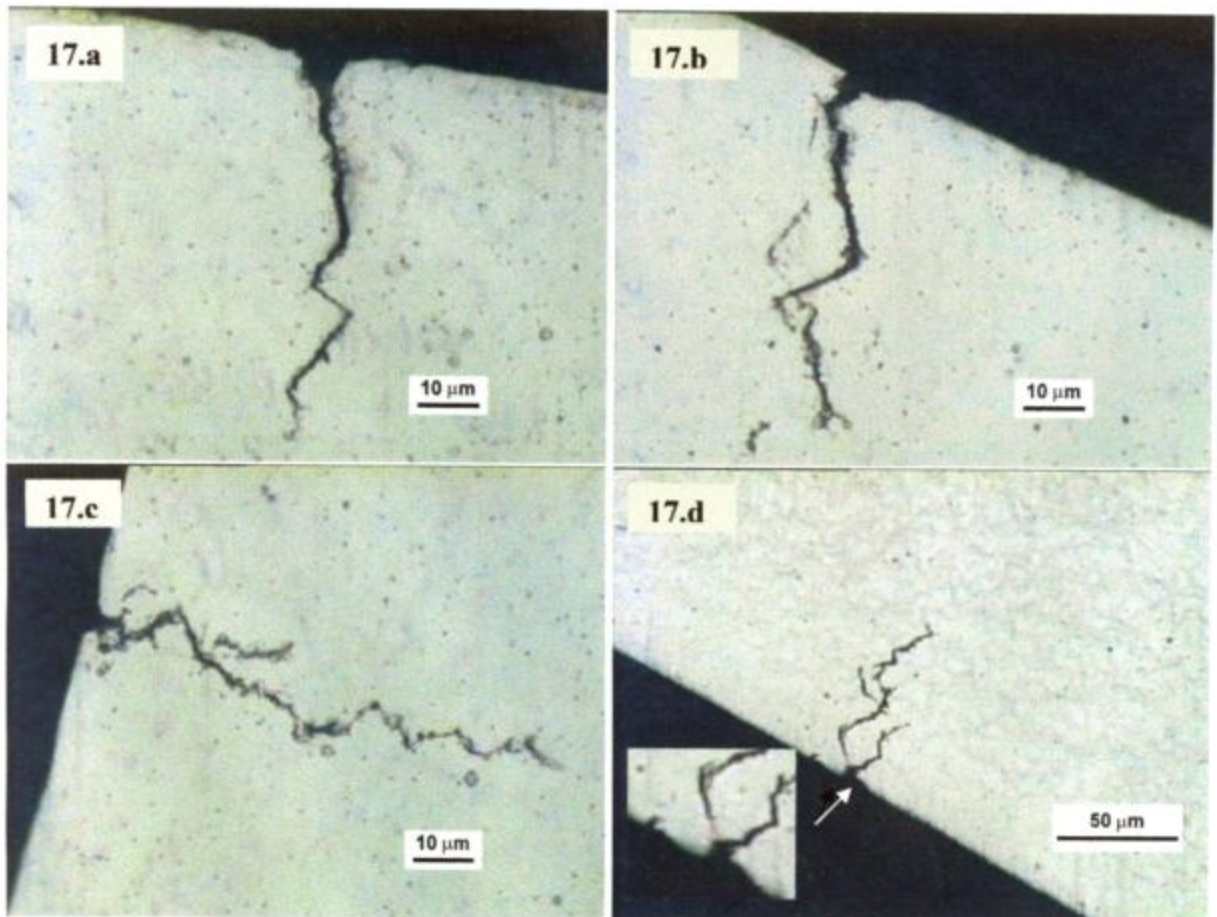
Fig. III.15 Fisura pasante de vaina Atucha. No se ven defectos en el inicio de la misma.



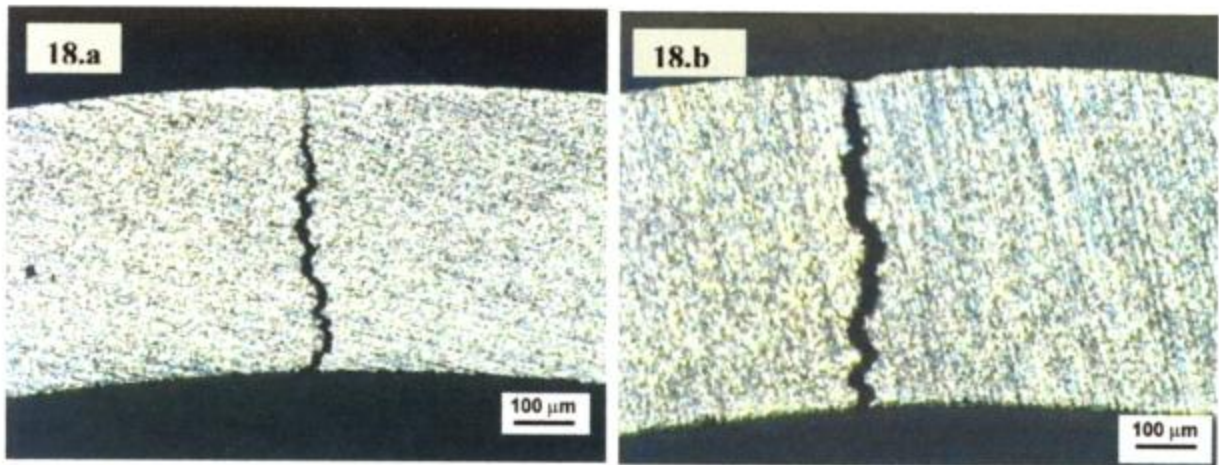
En las metalografías correspondientes a probetas ensayadas de vainas CAREM se puede observar la presencia de defectos en la superficie interior (Figs. III.16.a-b); si bien no ha sido posible establecer una relación concluyente entre los mismos y las fisuras pasantes, sí se han observado fisuras incipientes iniciadas en surcos superficiales internos (Figs. III.17.a-b-c-d). En estos casos es más fácil localizar la iniciación que en fisuras pasantes, muy extendidas y abiertas por la deformación plástica que conlleva el proceso de SCC (Figs. III.18.a-b).



Figs. III.16.a-b Defectos en superficie interior de vaina CAREM



Figs. III.17.a-b-c-d Fisuras incipientes iniciadas en surcos en vainas CAREM



Figs. III.18.a-b Fisuras pasantes en vainas CAREM

También se pueden ver defectos a manera de pliegues (Fig. III.19), formados por material que se solapa durante el proceso de laminado.

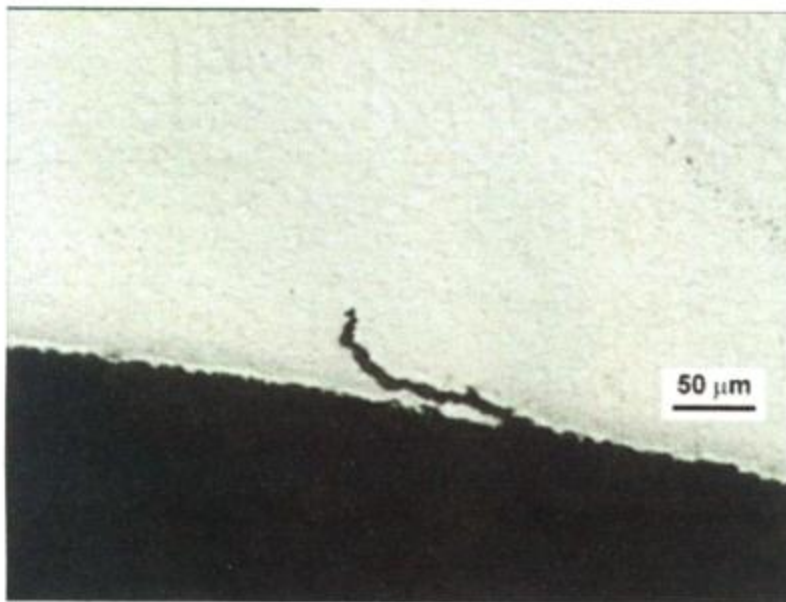
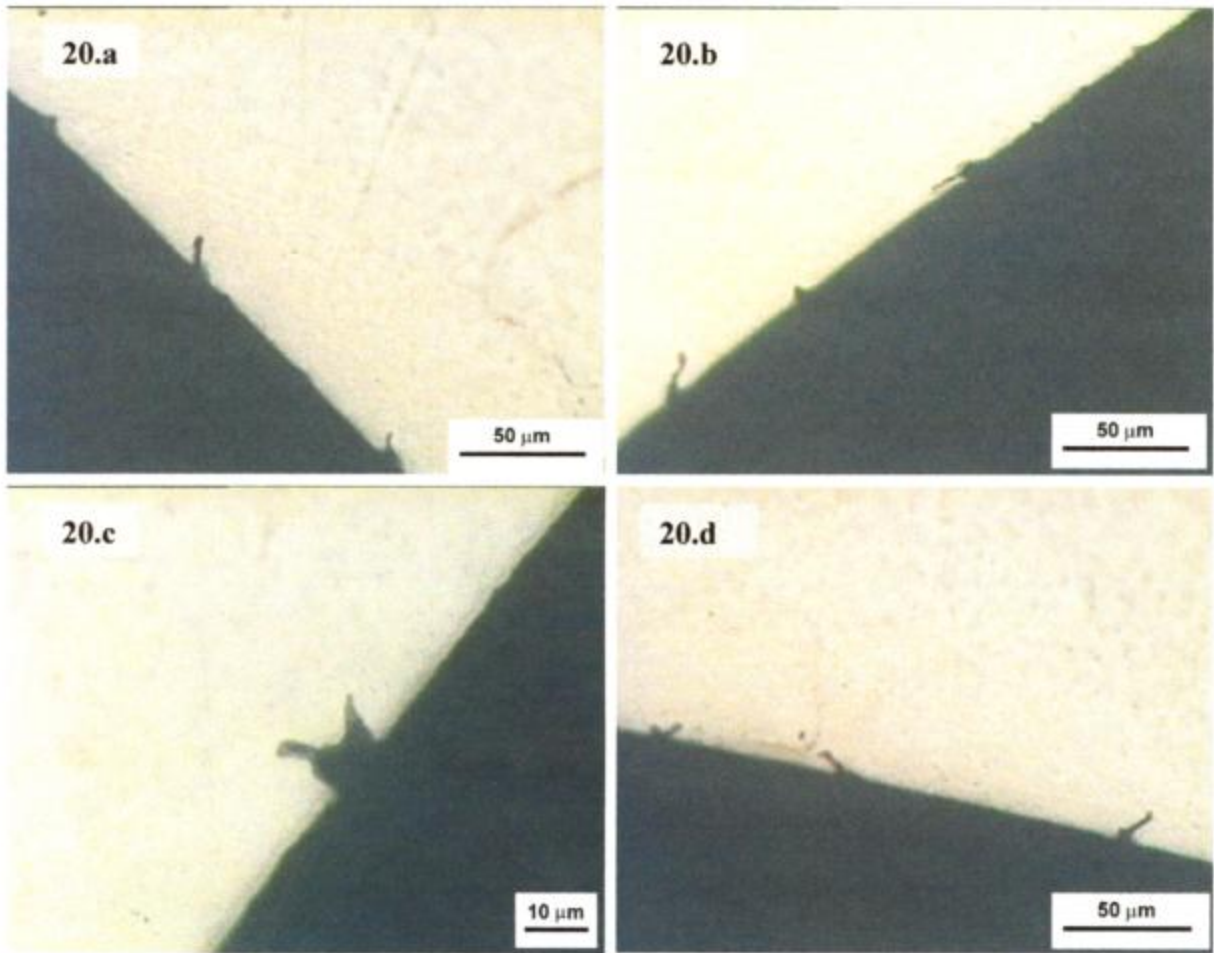


Fig. III.19 Defecto tipo pliegue en vaina CAREM

Es un hecho llamativo que probetas CAREM que resistieron la SCC, como la ensayada a 350° C con $\sigma=315$ MPa, muestran en sus metalografías (Figs. III.20.a-b-c-d) igual densidad de defectos superficiales que otras ensayadas bajo las mismas condiciones y que fallaron en tiempos breves.



Figs. III.20.a-b-c-d Metalografía de vaina CAREM
 Probeta que no falló a pesar de tener defectos en la superficie interior

La figura III.21 muestra el inicio de la fisura pasante, vista a través del SEM, de una probeta CAREM ensayada a 350°C, donde aparentemente un defecto superficial inició la fisura. En la misma metalografía también se puede ver una superficie interior con defectos en los cuales claramente se inician fisuras incipientes (Figs. III.22.a-b-c-d).

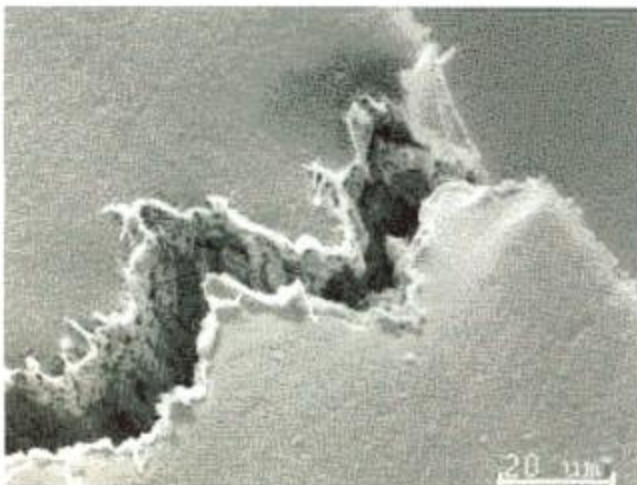
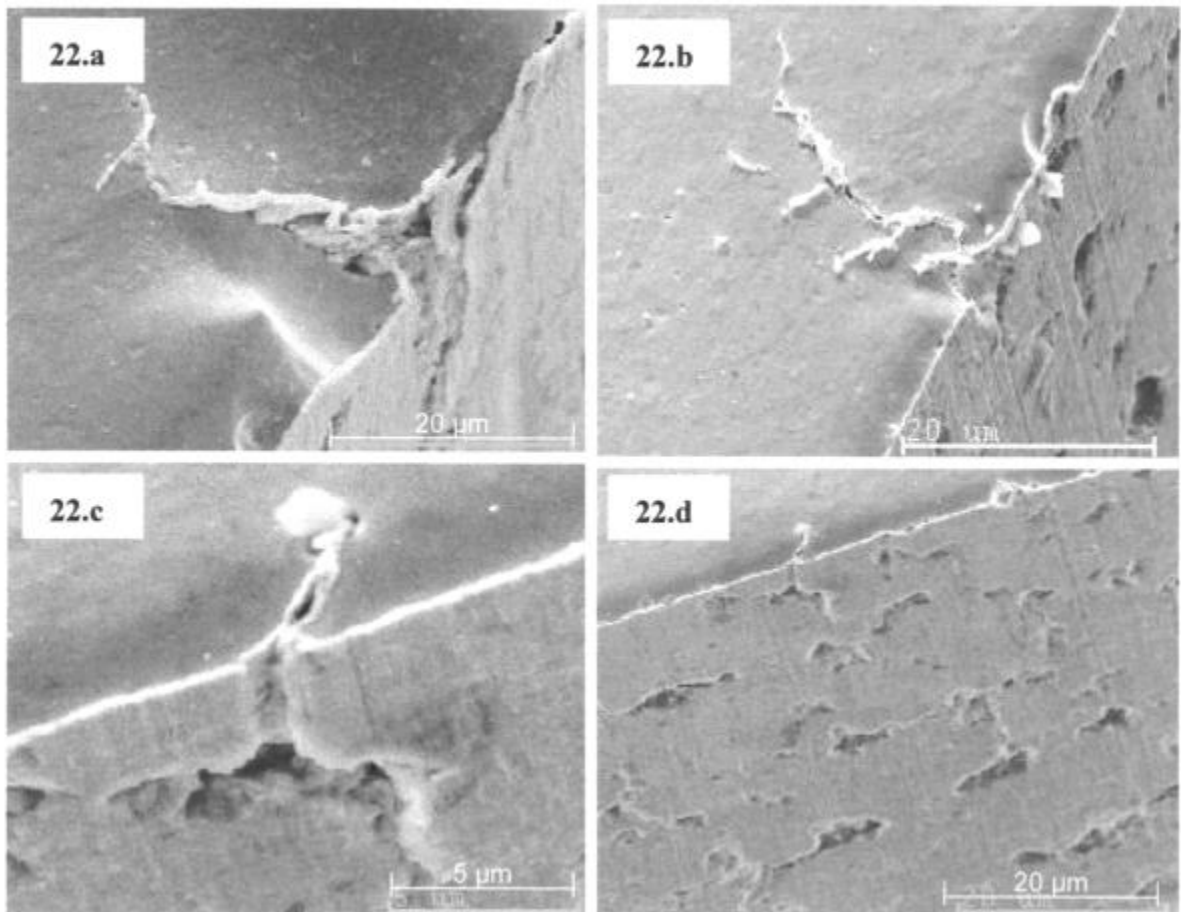


Fig. III.21 Fisura pasante en probeta CAREM vista a través del SEM



Figs. III.22.a-b-c-d Defectos de vainas CAREM vistos a través de SEM

En dos de las metalografías realizadas (Figs. III.23-24), correspondientes a ensayos hechos a 400° C, se podía observar de manera notable, incluso en forma previa al ataque químico, la presencia de hidruros circunferenciales; por tal motivo dichas metalografía se realizaron con una solución de reactivos para revelar hidruros, y para mayor seguridad se les realizó tal revelado al 50% del total de las metalografías. Este hecho no afectó los resultados y sólo se presentó en los dos casos mencionados, que son una pequeña minoría del total de los ensayos. La causa de la hidruración de tales probetas podría ser una incorrecta limpieza o secado de las mismas antes del tratamiento térmico.

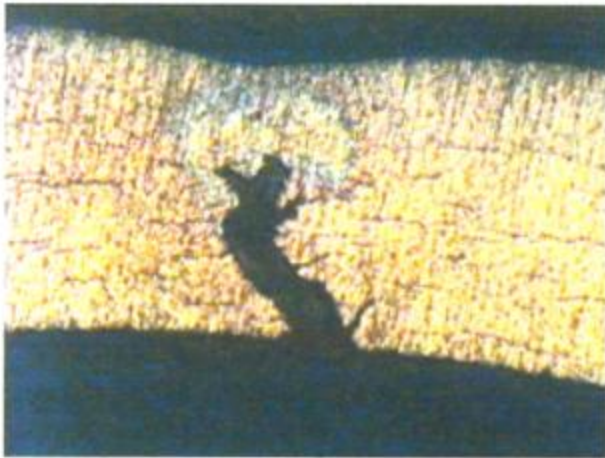


Fig. III.23 Probeta CAREM ensayada a $\sigma=221$ MPa. Presencia de hidruros circunferenciales.

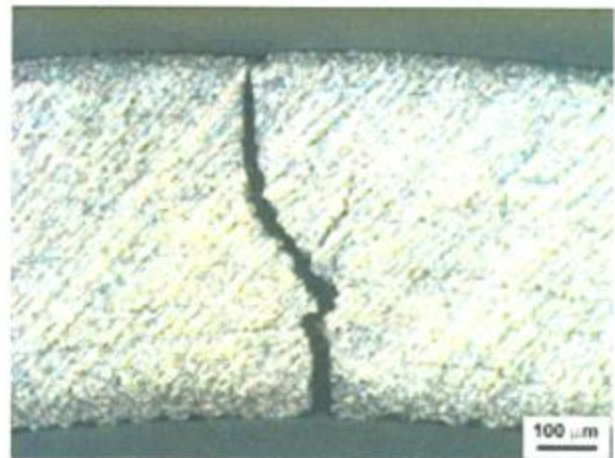


Fig. III.24 Probeta CAREM ensayada a $\sigma=204$ MPa. Presencia de hidruros circunferenciales.

Se observaron las superficies internas de las vainas Atucha y CAREM a través del microscopio óptico, para lo cual se cortaron longitudinalmente segmentos de tubo sin ensayar, y se pudo ver que, a diferencia de CAREM (Fig. II.26), los tubos Atucha (Fig. III.25) contaban con un proceso de arenado en la superficie interior.

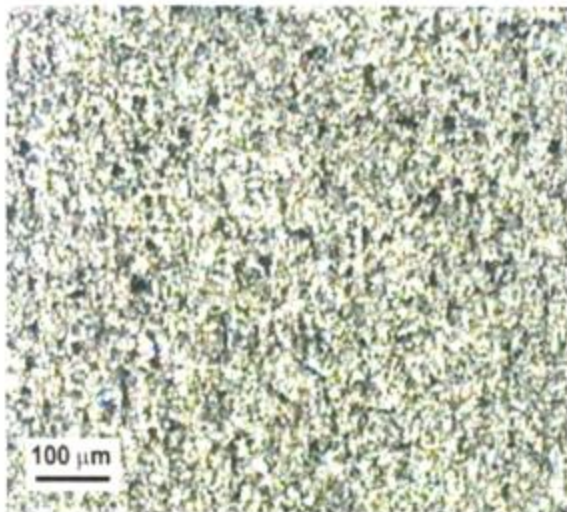


Fig. III.25 Superficie interior de vainas Atucha

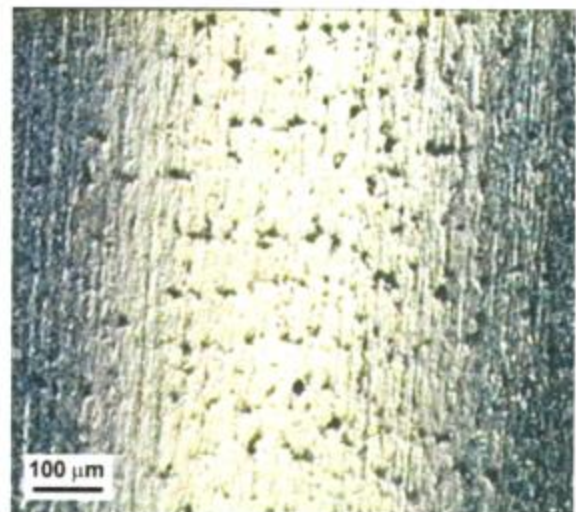


Fig. III.26 Superficie interior de vainas CAREM

Las mismas superficies observadas en el SEM muestran otro tipo de defectos (Fig. III.27), que son problema de desgarro del material por un laminado incorrecto. Estos defectos después pueden quedar tapados por material en posteriores pasos de laminación.



Fig. III.27 Superficie interior de vaina CAREM observada en SEM

III.3 SUPERFICIES DE FRACTURA

El estudio de las superficies de fractura obtenidas en el presente trabajo con Zry-4, tanto en Atucha como en CAREM, revela que la fisuración por SCC se inicia en forma intergranular. La zona intergranular (Fig. III.28) sólo alcanza unos pocos granos y luego se propaga en forma transgranular. En la figura III.29 se observan planos de pseudo-clivaje, característicos de la propagación por SCC, como así como también estructuras de "rivers patterns".

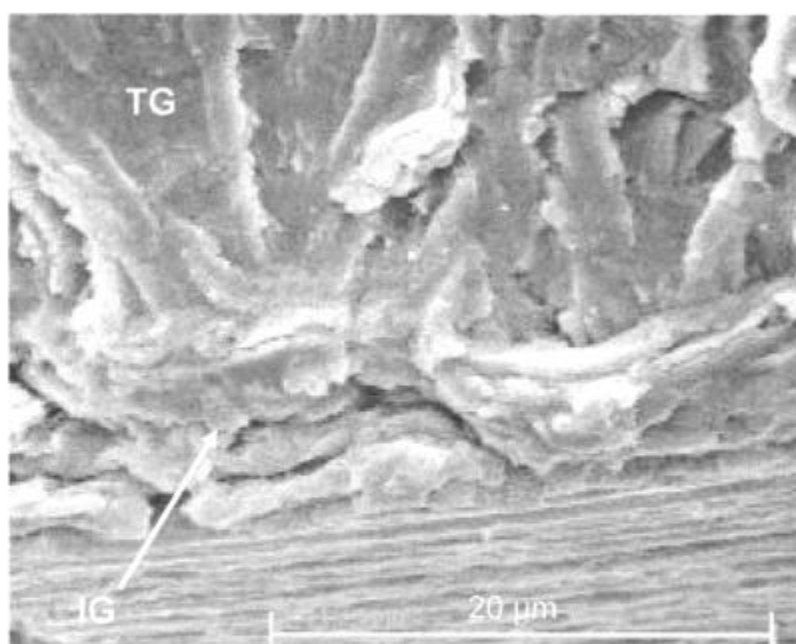


Fig. III.28 Iniciación Intergranular (IG) seguida por propagación transgranular (TG).

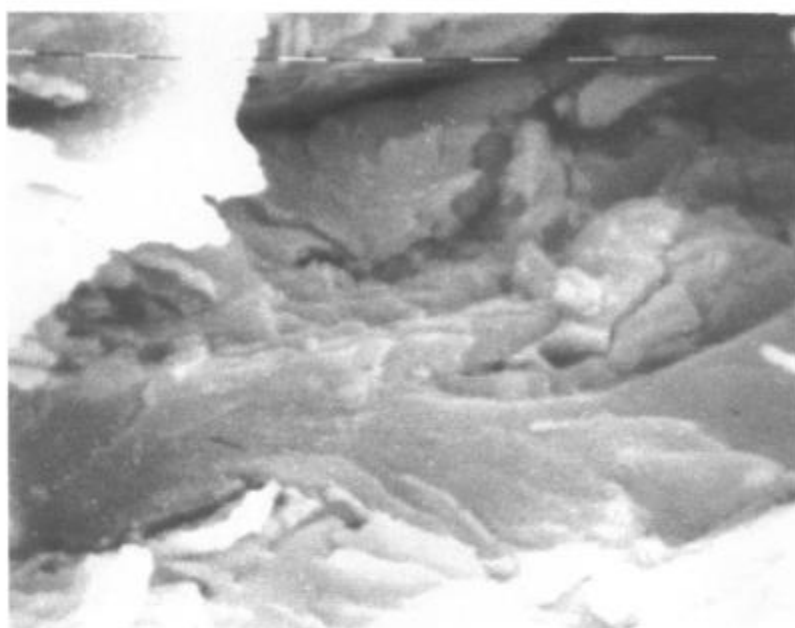


Fig. III.29 Superficie Transgranular

En algunos casos resultó un tanto difícil encontrar signos de propagación intergranular, debido a que la zona donde es más factible encontrarla, la zona inicial de la propagación, se halla muy atacada por el Iodo y cubierta de depósitos de productos de corrosión, por ser la superficie que mayor cantidad de horas estuvo expuesta al agente agresivo.

También aparecen en la zona de la superficie de fractura correspondiente a la última etapa de la propagación, los rasgos comunes esperados en un proceso de tipo dúctil: deformación y ligamentos dúctiles cortados que rodean a hoyuelos. En la figura III.30 se pueden ver los tres modos de fractura.

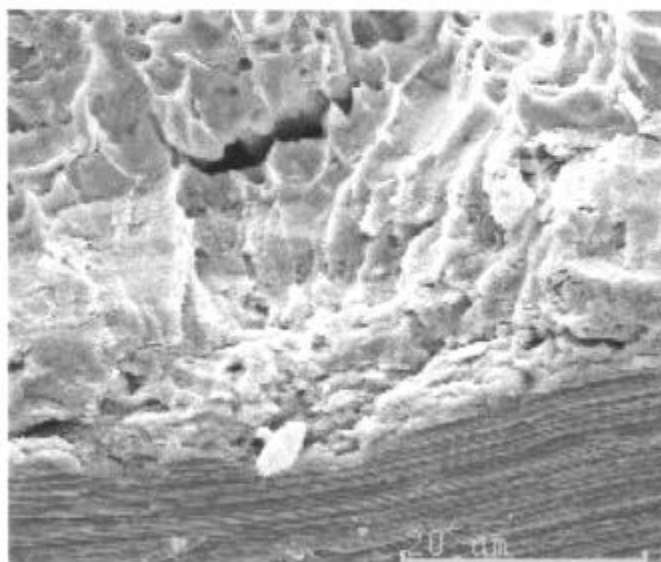


Fig. III.30 Sup. de fractura con zona IG, TG y dúctil

III.4 MEDICIÓN DE LA MICRODUREZA

Los valores obtenidos en las mediciones de microdurezas de las vainas CAREM y Atucha se presentan en la tabla III.1.

probeta	μ -dureza (HV)
CAREM 1	198,1 \pm 13,99
CAREM 2	199,33 \pm 13,44
CAREM 3	194,17 \pm 11,09
CAREM 4	204,4 \pm 11,13
CAREM 5	192,83 \pm 21,07
CAREM 6	195,58 \pm 12,88
CAREM 7	201 \pm 12,22
ATUCHA 1	226,25 \pm 13,43

Tabla III.1

III.5 DISCUSIÓN

Se han obtenido experimentalmente las curvas de tensión versus tiempo de falla por SCC inducida por I_2 a 350 y 400 °C de vainas de Zircaloy-4 de tipo Atucha y CAREM. De estas 4 curvas, 3 de ellas conservan la forma típica conocida de acuerdo a la fenomenología establecida en los antecedentes, mientras que la cuarta (CAREM a 350 °C) resultó anómala.

Los valores de tensión umbral obtenidos en los diferentes casos son presentados en la tabla III.2 junto con los resultados de otros autores, obtenidos en diferentes materiales y condiciones. Debido a la diversidad de situaciones representadas, no se pueden efectuar comparaciones significativas.

La dependencia medida de σ_{th} con la temperatura es razonable; a mayor temperatura la tensión umbral disminuye por dos razones conjuntas: el sistema químico es más agresivo, lo cual redundaría en una disminución de σ_{th} ; por otra parte, en el mismo sentido apunta el hecho de que éste valor siempre resulta ser una fracción proporcional del punto de fluencia, que también es menor a temperaturas más altas.

También resulta consistente la similitud de valores de σ_{th} en Atucha y CAREM a 400 °C. Los dos tipos de tubos fueron manufacturados siguiendo el mismo método de fabricación; tienen composición química y microestructuras similares, difiriendo en la geometría y probablemente en algunas propiedades mecánicas. Vale recordar que las vainas Atucha verifican las especificaciones, mientras que las vainas CAREM no han sido sometidos a controles de calidad.

En la curva de CAREM a 350 °C se obtuvieron comportamientos inconsistentes, agrupados en dos series de puntos: un conjunto de ensayos no produjeron fisuración mientras que en el otro las probetas fallaron en corto tiempo. Buscando encontrar una tensión límite inferior, se trabajó con un rango de tensiones **inferiores** al de la curva hecha con material Atucha, como se ve en las figuras III.1 y III.6. Los análisis metalográficos y por microscopía electrónica muestran que el supuesto comportamiento aleatorio de las vainas CAREM podría entenderse considerando que el conjunto de puntos de tiempos breves de fisuración corresponde a probetas cuyas fallas se aceleraron afectadas por algún otro factor, como podría ser, por

Referencia	Temperatura (°C)	Características	Concentración de lodo	σ_{th} (MPa)
Sharkawy S.W., 1989	340	Zry-2 Recristalizado	1,5 (mg/cm ³)	300
			100(mg/cm ³)	280
Sharkawy S.W., 1989	340	Zry-2 Relevado de Tensiones	1,5 (mg/cm ³)	360
			100(mg/cm ³)	300
Busby C.C., 1975	360	Zry-4 Recristalizado		138
	400			< 138
	360	Zry-4 Relevado de Tensiones		185
	400			172
Weinberg (•)	360	Decapado	0,08(mg/cm ²)	138
		Recristalizado		124
Yaggee F.L., 1978	360	Zry-4 Relevado de Tensiones	6,7 (mg/cm ²)	276,6
Garzarolli F., 1979	350	Zry-4 Relevado de Tensiones	3 (mg/cm ²)	260
Atrens A., 1984	343	Zry-4 Tubos tipo A (*)	6,3 (mg/cm ³)	333
	400			269
	343	Zry-4 Tubos tipo B (*)		257
	400			238
Parkins R.N., 1984 (••)	350	Zry-4	---	255
Parkins R.N., 1979 (••)	400	Zry-4	---	210
Syrett B.C., 1981 (••)	400	Zry-4 Recristalizado	---	145
Markiewicz M., 1992	340	Zry-4 Tubos de FAE	0,85 (mg/cm ³)	360
		Zry-4 Tubos NORANDA		300
Presente trabajo	350	Zry-4 Tubos Atucha	2,12 (mg/cm ²)	390
	400			200
	400	Zry-4 Tubos CAREM		3,03 (mg/cm ²)

(•) Cita de [Busby C.C., 1975]

(••) Cita de [Atrens A., 1984]

(*) Tipo A y B: lotes de vainas hechas por dos fabricantes diferentes pero con las mismas especificaciones

Tabla III.2: Valores de tensión umbral recopilados de literatura.

ejemplo, la presencia de defectos concentradores de tensiones, tal como los detectados en la superficie interior de los tubos. En cambio, de la comparación de las microestructuras (Figs. III.12-13) no se pudo establecer ninguna diferencia que justificara el comportamiento de las muestras frente a este tipo de ensayos.

Los defectos superficiales presentes pueden actuar como iniciadores de SCC, ya que en ellos se puede producir una intensificación de tensiones como se mide con el coeficiente K_I . Cuando este valor supera el umbral K_{ISCC} las fisuras se propagan bajo control fractomecánico y ya no es necesaria la aplicación de una tensión para generar el proceso de iniciación. Según se vio en el Capítulo I, los valores de K_I a los que se puede llegar dependen, entre otras cosas, de la geometría de los defectos o prefisuras.

Se observaron dos tipos distintos de defectos superficiales: unos agudos, radiales, en forma de surcos; otros, más circunferenciales, como pliegues; ambos fueron probablemente producidos durante la laminación (Figs. III.16.a-b, III.19 y III.20.a-b-d). Se pudo comprobar que los primeros originan fisuras, mientras que los segundos no, lo cual es de esperar debido a su poca eficiencia como concentradores de tensiones en la dirección circunferencial.

Es interesante analizar por qué, para las vainas CAREM, se ha podido obtener a los 400° C la curva "S" con la respectiva estimación de σ_{th} , pero no así para una temperatura de 350° C. Es decir, si los defectos superficiales influyeron presentando un comportamiento impredecible de los tubos en los ensayos realizados a 350° C, por qué no sucedió lo mismo a 400° C. Esto podría encontrar una explicación en la relación entre el K_I aplicado y el K_{ISCC} .

Para trazar las curvas CAREM se aplicaron tensiones en los rangos correspondientes a las temperaturas de ensayo con material Atucha. Para 350° C los valores de tensiones ensayadas son mayores que a 400° C; por lo tanto, para una dada profundidad de defectos preexistentes, los K_I aplicados serían también mayores, según surge del cálculo correspondiente (ecu I.1), lo que muy probablemente los ubica por encima del K_{ISCC} , mientras que a 400° C los K_I aplicados no superarían K_{ISCC} . En el caso de los ensayos a 350° C, las fisuras propagan con control fractomecánico y no es necesaria la aplicación de una tensión umbral para iniciarlas. Este análisis no se vería afectado por la dependencia de K_{ISCC} con la temperatura ($K_{ISCC}^{350^{\circ}C} > K_{ISCC}^{400^{\circ}C}$) ya que estas variaciones no son tan importantes [Haddad R., 2000].

Todos estos resultados se explicaron con la comparación de las superficies internas de los tubos CAREM (Fig. III.26) y Atucha (Fig. III.25). De la observación a través del microscopio óptico de las superficies internas, se puede ver que una de las diferencias más significativas entre las mismas es que las segundas cuentan con un tratamiento de arenado interior de remoción superficial con carburo de silicio. Este proceso hace que se recorten de alguna manera las crestas de los surcos que se forman durante el laminado. Los defectos del laminado, entonces, con el arenado disminuyen su profundidad. Los defectos de una superficie interior que no ha recibido ningún tipo de tratamiento superficial, hace que el material responda de una manera totalmente impredecible a la susceptibilidad a la SCC. Los resultados de un trabajo realizado sobre la influencia de las condiciones superficiales en la iniciación de las fisuras inducidas por SCC [Cubicciotti D., 1981] indican que en muestras que contaban con un decapado la iniciación de las fisuras alcanzaban un grado menor de desarrollo, mientras que en superficies granalladas un grado mayor y en superficies con decapado y arenado un desarrollo intermedio. Sin embargo, el efecto de cualquier tratamiento superficial, en detrimento o beneficio, es una función compleja de los efectos combinados de cambios resultantes en la tensión residual, la concentración de tensiones, la textura local, la rugosidad superficial, la actividad química superficial, etc, y es probable que la susceptibilidad a la SCC pueda cambiar significativamente con un cambio aparentemente secundario en la técnica del tratamiento superficial [Syrett B.C., 1981].

Las inestabilidades plásticas observadas en ciertas probetas CAREM, como por ejemplo el *ballooning*, pueden deberse a inhomogeneidades geométricas o mecánicas. Las primeras pueden ser descartadas ya que las numerosas mediciones realizadas en todas las probetas presentaron una dispersión estadística muy pequeña. Las segundas pueden ser el resultado del proceso de fabricación o de tratamientos térmicos incorrectos, manifestándose en alteraciones de variables tales como la tensión de fluencia, la microdureza, la textura, etc. Las determinaciones de microdureza (Tabla III.1), realizadas en cuatro ángulos de una misma sección metalográfica, por triplicado en cada uno, eliminan toda sospecha en ese sentido, al ser muy coincidentes. Las mismas indicarían que el tubo CAREM puede tener menor tensión de fluencia que el de Atucha, lo que explicaría la diferencia de comportamiento entre ambos, ya que éste nunca presentó inestabilidad. Por lo tanto se debe inferir que las grandes deformaciones –y explosiones- observadas en tubos CAREM se deben a la deformación natural del material, quizás más notoria por ser éste un poco más blando.

Una posibilidad analizada fue que algunos de los tubos CAREM, que fueron recocidos en el laboratorio para relevar tensiones, ya hubieran tenido el tratamiento correspondiente en fábrica, lo que podría producir cambios significativos en las propiedades mecánicas, que podrían estar relacionadas con las observaciones descriptas.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) En las curvas correspondiente a tubos Atucha a 350 y 400° C y a tubos CAREM a 400°C, se puede observar que existe una clara tendencia hacia mayores tiempos de falla con la disminución de las tensiones aplicadas. En todos estos casos se pudieron determinar los valores de la tensión umbral para la SCC inducida por Yodo.
- 2) A una temperatura de 400° C, las vainas CAREM tienen un comportamiento frente a la SCC similar al de las vainas Atucha.
- 3) La tensión umbral para Atucha disminuye con el aumento de la temperatura; para las vainas CAREM no se pudo determinar tal conclusión al no poderse obtener un valor de σ_{th} a 350° C.
- 4) La diferencia observada entre los dos tipos de vaina es que los tubos CAREM cuentan con defectos en la superficie interior originados durante la fabricación.
- 5) De los dos tipos de defectos observados en vaina CAREM, los surcos parecen ser mejores iniciadores de fisuras que los pliegues.
- 6) Los tubos Atucha, que cuentan con un proceso de arenado en la superficie interior, no presentan tal problema.
- 7) La tensión umbral para CAREM se pudo medir bien a los 400° C, muy probablemente porque a esa temperatura, con los valores de tensiones usados en los ensayos, los K_I aplicados no llegan a alcanzar al umbral K_{ISCC} .

8) Las inestabilidades plásticas de las vainas CAREM observadas en los ensayos a 400° C, indicarían que dicho material tiene una tensión de fluencia inferior a la de los tubos Atucha. Esta conclusión es sustentada con los valores obtenidos de microdureza.

PROYECCIÓN DEL TRABAJO

A partir de la experiencia acumulada se plantea el desarrollo de nuevas líneas de trabajo para completar y continuar con este estudio. Si bien el espectro de posibilidades de estudio es muy amplio, la continuación natural incluiría las siguientes:

- Repetir los ensayos con vainas CAREM bajo especificación.
- Incorporar otro tipo de vainas al estudio (CARA, CANDU).
- Realizar el mismo trabajo con material irradiado, para establecer la influencia del daño por radiación.
- Realizar ensayos bajo irradiación para incorporar el efecto de la generación de defectos continua en tiempo real.

Con estas acciones, se podría disponer de una visión mucho más cercana al problema de los combustibles en operación, cuyo comportamiento está muy afectado –según se estableció en el Capítulo I- por la radiación.

BIBLIOGRAFIA

- Atrens A., Dannhäuser G. y Bairo G., *Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4 cladding tubes*, Journal of Nuclear Materials 126 (1984) 91-102.
- Barsom J. Y Stanley T, *Fracture and Fatigue Control in Structures*, ASTM (1999).
- Bordoni R., *Efecto de los patines y de la interacción patin-separador en el comportamiento a la corrosión bajo tensiones en vainas del tipo Atucha I*, C.N.E.A., Gcia de Investigaciones, Dpto. de Química de Reactores (1981).
- Busby C.C., Tucker R.P. y McCauley J.E., *Halogen Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4 tubing*, Journal of Nuclear Materials 55 (1975) 64-82.
- Choo K., Pyun S. y Choi J., *A Study on the Mechanism of Iodine-Induced Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4 tubing*, Journal of Nuclear Materials 149 (1987) 289-295.
- Cox B., *Environmentally-induced cracking of zirconium alloys. A review*, Journal of Nuclear Materials 170 (1990-a) 1-23.
- Cox B., *Identifying the Failure Mechanisms of Zirconium Alloys from Fractographics Studies*, International Metallographic Society, Annual Meeting, Calgary (1983).
- Cox B., *Pellet-Clad interaction (PCI) failures of Zirconium alloys fuel cladding. A review*, Journal of Nuclear Materials 172 (1990-b) 249-292.
- Cox B., Surette B.A. y Wood J.C., *Stress Corrosion Cracking of Zircalloys in Unirradiated and Irradiated CsI*, Journal of Nuclear Materials 138 (1986) 89-98.
- Cubicciotti D., Syrett B.C. y Jones R.L., *Influence of Surface Condition on Crack Initiation in Iodine-Induced Stress Corrosion Cracking of Zircalloys*, Nuclear Technology 55 (1981) 720-723.
- Farina S.B., *Corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en soluciones de halogenuros*, Trabajo de Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto de Tecnología, UNSAM-CNEA (2001).
- Galvele J.R., Duffó G.S., *Procesos de Corrosión*, IT 51/95 (OEA-CNEA), (1995).
- Garzarolli F., Von Jan R. y Stehle H., *The main causes of fuel element failure in water-cooled power reactors*, Atomic Energy Review 17, (1979) 31-128.
- Haddad R y Cox B., *Methyl Iodide as a promoter of the SCC of Zirconium alloys in iodine vapour*, Journal of Nuclear Materials 137 (1986-a) 115-123.

- Haddad R. y Cox B., *On the initiation of cracks in Zircaloy tubes by I₂ and Cs/Cd vapours*, Journal of Nuclear Materials 138 (1986-b) 81-88.
- Haddad R. y Dorado A., *Grain-by-Grain of the Mechanisms of Crack Propagation During Iodine Stress Corrosion Cracking of Zircaloy-4*, Zirconium in Nuclear Industry: Tenth Symposium, ASTM STP 1245 (1994) 559-575.
- Haddad R., *Corrosión Bajo Tensiones del Circonio y de sus Aleaciones en presencia de Iodo*. Revisión bibliográfica, CNEA (1980).
- Haddad R., *Iodine Stress Corrosion Cracking of Zirconium alloys in Argentina*, IAEA-TECDOC-1185. Iodine induced stress corrosion cracking of Zircaloy fuel cladding materials (Nov. 2000) 44-70.
- Kubo T., Wakashima Y., Amano K. y Nagai M., *Effects of Crystallographic Orientation on Plastic Deformation and SCC Initiation of Zirconium Alloys*, Journal of Nuclear Materials 132 (1985-a) 1-9.
- Kubo T., Wakashima Y., Imahashi H. y Nagai M., *Effects of Intermetallic Particles on the SCC Initiation of Zirconium Alloys*, Journal of Nuclear Materials 132 (1985-b) 126-136.
- Markiewicz M., Amoroso R., Anichiarico A., Falcone J., Galasso H., Migliori J., Sapia G. y Sapia H., *Estudio de la Sensibilidad a la Corrosión bajo Tensiones en Vainas C.N.A.*, (1992).
- Maruffo S.C., *Influencia de la microestructura y de la temperatura en la susceptibilidad a la CBT inducida por I₂ es chapa de Zry-4, estudiada mediante DCPD*, Trabajo de Tesis Licenciatura en Física, Instituto Balseiro, UNC-CNEA (1996).
- MATPRO-VERSION 11, *A Handbook of Materials Properties for use in the Analysis of Light Water Reactors Fuel Rod Behavior*, 1981.
- Nuñez S.I. y Fiori J.M., *Vainas de Zry-4 (Semielaborado)*, Departamento de Combustibles Nucleares. CNEA (1984).
- Peehs M., Stehle H. y Steinberg E., *Out of Pile Testing of Iodine Stress Corrosion Cracking in Zircaloy Tubing in Relation with the PCI-Phenomenon*, Zirconium in Nuclear Industry (4th Conference), ASTM STP 681 (1979) 244-260.
- Ryu W.S., Kang Y.H. y Lee J., *Effects of iodine concentration on iodine-induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 tube*, Journal of Nuclear Materials 152 (1988) 194-203.
- Sharkawy S.W., Hammad F.H., Abou-Zahara A.A. y Videm K., *Influence of some factors on the susceptibility of Zircaloy-2 tubes to iodine stress corrosion cracking*, Journal of Nuclear Materials 165 (1989) 184-192.

- Sidky P.S., *Iodine stress corrosion cracking of Zircaloy reactor cladding: iodine chemistry*, Journal of Nuclear Materials 256 (1998) 1-17.
- Syrett B.C., Cubicciotti D. y Jones R.L., *The Effects of Texture and Surface Condition on the Iodine Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Unirradiated Zircaloy-2*, Nuclear Technology 55 (1981) 628-641.
- Tenckhoff E., *Operable Deformation Systems and Mechanical Behavior of Textured Zircaloy Tubing*, Zirconio en Aplicaciones Nucleares, ASTM STP 551, American Society for Testing and Materials, (1974) 179-200.
- Wood J.C., *Factors affecting Stress Corrosion Cracking of Zircalloys in Iodine Vapour*, Journal of Nuclear Materials 45, (1972/73) 105-122.
- Wood J.C., Surette B.A., Aitchison I. y Clendening W.R., *Pellet Cladding Interaction – Evaluation of Lubrication by Graphite*, Journal of Nuclear Materials 88 (1980) 81-94.
- Wood J.C., Surette B.A., London I.M. y Baird J., *Environmentally induced fracture of Zircaloy by Iodine and Cesium: the effects of strain rate, localized stresses and temperature*, Journal of Nuclear Materials 57 (1975) 155.
- Yaggee F., Mattas R. y Neimark L., *Iodine Stress Corrosion Cracking in Irradiated LWR Cladding*, Transactions of the ASN, 30 (1978) 199-200.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C