

TRIP: AI 13281

ESTUDIO DE LA CINETICA DE FORMACION DE FASE  
LIQUIDA DEBIDO A LA INTERACCION QUIMICA  
SOLIDO/SOLIDO Y SU MODELO.  
APLICACION AL SISTEMA ZIRCALOY/INCONEL

FOR

E.A. GARCIA, y A. DENIS

Dpto. Materiales  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
República Argentina

P. HOFMANN

Centro Nuclear de Karlsruhe  
Alemania

Trabajo a ser presentado a la XVIII Reunión Anual de  
la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 22-26  
octubre de 1990 en Buenos Aires, Argentina.

The first part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow \infty$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow \infty$ . The second part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow 0$ .

The third part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow \infty$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow \infty$ . The fourth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow 0$ .

The fifth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow \infty$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow \infty$ . The sixth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow 0$ .

The seventh part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow \infty$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow \infty$ . The eighth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow 0$ .

The ninth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow \infty$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow \infty$ . The tenth part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as  $t \rightarrow 0$ . It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as  $t \rightarrow 0$ .

Estudio de la cinética de formación de fase líquida  
debido a la interacción química sólido/sólido y su modelo.  
Aplicación al sistema zircaloy/inconel.

E.A.García\*, P.Hofmann# and A.Denis\*

\*Comisión Nacional de Energía Atómica.

#Centro Nuclear de Karlsruhe, KfK, Alemania.

## Resumen

De acuerdo con recientes resultados experimentales, la interacción química entre diversos componentes del núcleo del reactor puede dar lugar a la formación de fases de bajo punto de fusión. En este trabajo se describe la interacción entre las grillas espaciadoras de inconel con el zircaloy de las vainas. Los experimentos realizados a 1000, 1100 y 1200°C con zircaloy desnudo y con una capa de  $ZrO_2$  previamente formada muestra que la cinética es parabólica. La diferencia entre ambos tipos de experimentos reside en que la capa de óxido retarda la iniciación de la interacción entre el Zry y el inconel. Se presenta, por un lado, un modelo para describir la interacción sólido/sólido que da lugar a la formación de un eutéctico, líquido a la temperatura del experimento y, por otro, un modelo que representa la disolución de la capa de óxido y predice el instante en que éste se consume totalmente.

## 1. Introducción

En accidentes severos del núcleo del reactor la temperatura puede exceder en ciertas zonas localizadas los valores máximos permitidos en el diseño. Los materiales del núcleo pueden interactuar químicamente dando lugar a la formación de eutécticos de punto de fusión muy inferior al de los componentes individuales y pueden, al fluir, obstruir los canales normales de refrigeración del reactor, dando así inicio a una escalada descontrolada de la temperatura. La aleación constituyente de las barras de control, (Ag,In,Cd), tiene muy bajo punto de fusión, alrededor de 800°C, pero esto no crea problemas en tanto las vainas de acero inoxidable que la contienen se mantengan íntegras. Pero si se produce una falla mecánica del acero o bien si éste interactúa químicamente con el zircaloy, se forma un eutéctico de bajo punto de fusión y entonces la aleación (Ag,In,Cd) entra en contacto con el Zry para formar a su vez nuevos eutécticos. Esto puede ocurrir alrededor de los 1200°C. A esta temperatura también las grillas espaciadoras de inconel interactúan con el Zry y forman fases líquidas.

En el experimento CORA [1] algunas grillas separadoras de inconel fueron sustituidas por otras de Zry. Luego de elevar la temperatura a 2000°C se vio que, en las vecindades de las grillas de inconel, las vainas se encontraban casi completamente destruidas en tanto que alrededor de las de Zry las vainas habían conservado su geometría y sólo mostraban una oxidación importante.

En este trabajo se desarrolla un modelo que describe la inte-

reacción química entre materiales sólidos que da lugar a la formación de fases líquidas. Se analiza en particular el comportamiento de las grillas de Inconel en contacto con los tubos de Zircaloy de los elementos combustibles y de las guías de las barras de control. Se analiza también la influencia de una capa delgada de óxido en la superficie de Zircaloy sobre la interacción química.

## 2. Los datos experimentales

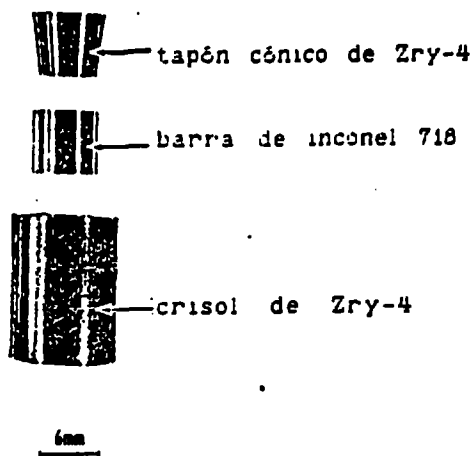


Fig.1

Los experimentos [2] consistieron en colocar cilindros de Inconel 718 (54wt%Ni, 18wt%Cr, 18wt%Fe, 2.9wt%Hf) dentro de crisoles de Zry (Fig.1) y someterlos a recocidos isotérmicos. Dado que durante la operación normal del reactor se forma una capa de  $ZrO_2$  sobre la superficie del Zircaloy, resulta interesante analizar su influencia sobre la interacción Inconel/Zry. Por ese motivo se produjeron previamente capas de óxido de distintos espesores (10, 20, 45 y 100µm) sobre algunos crisoles. Se observa que la presencia del óxido retarda la interacción Inconel/Zry. Los experimentos se realizaron a temperaturas de hasta 1200°C para las muestras no oxidadas y de hasta 1400°C en las previamente oxidadas. A temperaturas levemente superiores se produce muy rápidamente una licuefacción completa de los crisoles.

Para determinar la cinética de la reacción, las muestras se seccionaron transversalmente y se midió la disminución del espesor

Reaction Zone Thickness in Zry for the System: Inconel 718/Zry-4

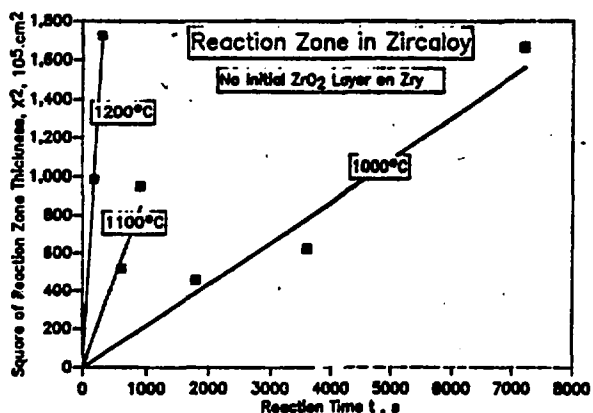


Fig.2

Reaction Zone Thickness in Zry for the System: Inconel 718/Zry-4

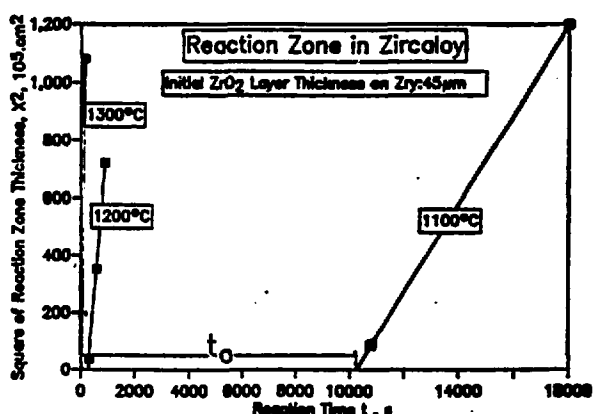


Fig.3

de la pared del crisol y la del diámetro del inserto. En las Fig.2 y 3 se representó el cuadrado del espesor de la zona atacada de Inconel y Zry en función del tiempo para las temperaturas analizadas de 1000, 1100 y 1200°C. En ellas se observa que el movimiento de las interfaces sigue leyes parabólicas tanto con o sin un espesor inicial de óxido, lo que indica que el proceso está controlado por difusión. En las Fig. 4, 5 y 6 se representan las constantes parabólicas del movimiento de cada una de las interfaces. Se observa que el Inconel no interactúa con el  $ZrO_2$ , pero éste se disuelve transfiriendo oxígeno al Zry, durante un tiempo  $t_0$  a partir del cual comienza la interacción Inconel/Zry. Por esta razón se ha descontado  $t_0$  del tiempo de reacción para hacer evidente que la cinética es parabólica.

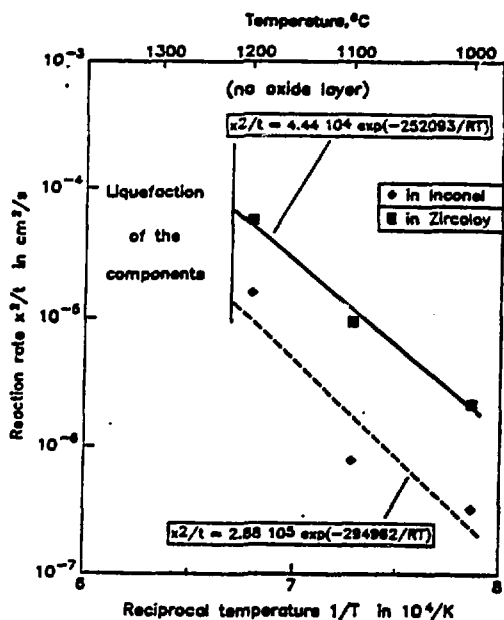


Fig.4

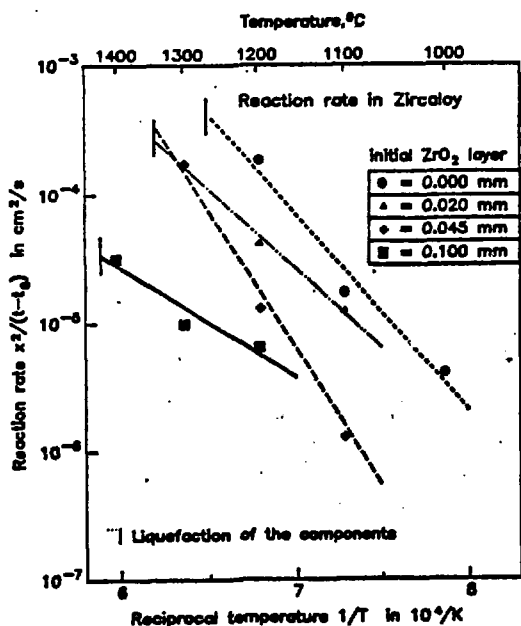


Fig.5

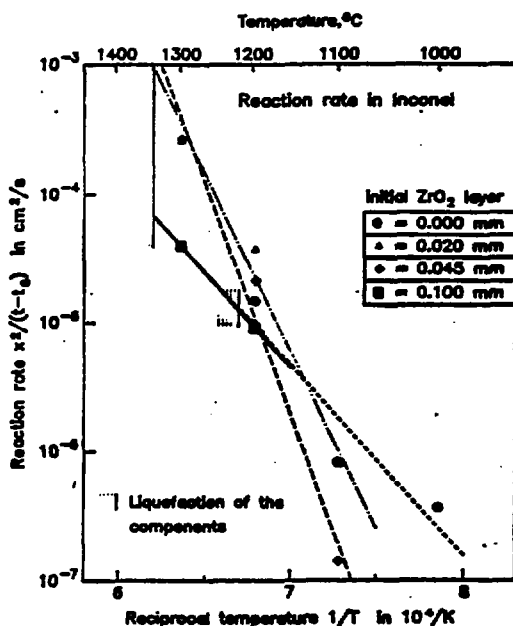


Fig.6

### 3. El modelo

3.1. Sin capa de óxido. Se considera que el Inconel y el Zry están en buen contacto en  $t=0$  y  $x=0$ , con el eje  $x$  perpendicular a la superficie de contacto. La Fig.7 representa al sistema después de un tiempo de interacción.

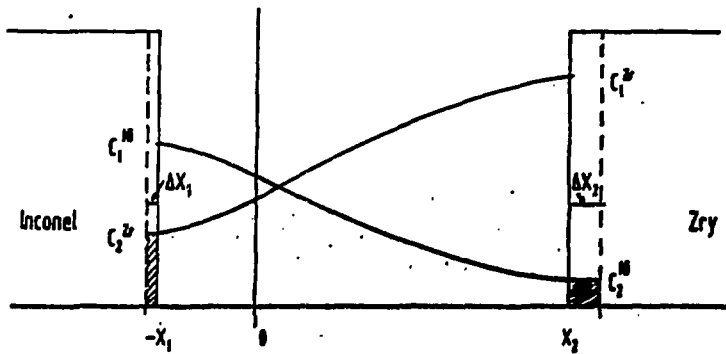


Fig.7

La región comprendida entre  $-X_1$  y  $X_2$  está ocupada por el eutéctico líquido cuya composición está dada por los volúmenes involucrados  $X_1S$  y  $X_2S$ . Se supone que no hay convección y que el único movimiento es debido a difusión. Ya que el Ni es el componente mayoritario del Inconel y el Zr del Zry, suponemos que el crecimiento está controlado por la difusión de Ni hacia el Zry y del Zr hacia el Inconel y resolvemos las ecuaciones de Fick para ambos elementos. Dado que no se dispone del diagrama de equilibrio Inconel/Zry, tomamos los datos de concentraciones del diagrama Ni/Zr. A partir de las ecuaciones que de aquí resultan, calculamos los coeficientes de difusión de Ni y Zr en el eutéctico, que se muestran en la Fig.8.

Diffusion Coefficients of Ni and Zr in the Eutectic,

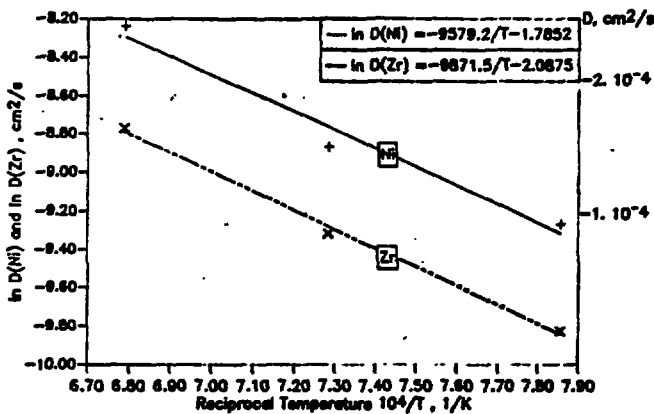


Fig.8

3.2 Con capa de óxido. En primera aproximación, el tiempo de retardo  $t_0$  puede atribuirse a la disolución de la capa de  $ZrO_2$  por parte del Zr. Se desarrolló el código DISOL que simula la evolución de capas de  $ZrO_2$ ,  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Zr que se producen por oxidación de Zr a alta temperatura, hasta alcanzar un espesor dado de óxido. Luego se interrumpe la entrada de oxígeno y su concentración tiende a homogeneizarse; simultáneamente van disminuyendo los espesores de  $ZrO_2$  y de  $\beta$ -Zr hasta que la fase  $\alpha$  ocupa todo el espesor de la muestra. Dado que este proceso está controlado por la difusión de oxígeno, el código resuelve las ecuaciones de difusión de Fick y de frontera móvil de Stefan. La comparación entre los resultados experimentales y los del modelo se muestran en la Fig.9 donde la

Formation and Dissapearance of  $ZrO_2$  Layer, Comparison between DISOL Calculation and Experimental Results for  $1000^\circ C$

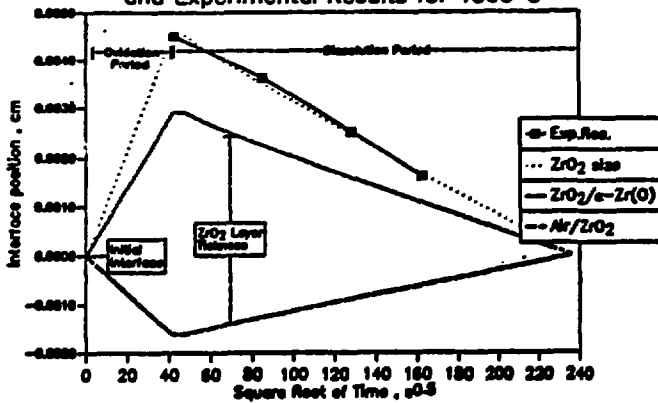


Fig.9

sultan dependientes no sólo de la temperatura sino también del espesor inicial de óxido.

Los resultados indican que la fase líquida aparece a temperaturas superiores a las medidas en el caso anterior.

#### 4. Conclusiones

La interacción química entre inconel y circaloy puede ser descrita por leyes parabólicas. La presencia de una capa de óxido sobre la superficie del circaloy retarda el comienzo de la interacción y desplaza la temperatura de licuefacción hacia valores superiores.

Este modelo de interacción sólido/sólido que da lugar a la formación de un eutéctico ha mostrado ser una buena herramienta para interpretar los resultados experimentales y para calcular los coeficientes de difusión de Ni y Zr en el eutéctico, en buen acuerdo con los coeficientes de difusión en líquidos que se encuentran en la literatura. Estos resultados pueden en el futuro ser empleados en códigos más poderosos que simulen accidentes con daño severo del combustible (SFD).

#### Referencias

- [1] S.Hagen, P.Hofmann, G.Schanz and L.Sepold, Interaction in Zry/ $UO_2$  Fuel Rod Bundles with Inconel Spacers at Temperatures above  $1200^\circ C$ ; Rest. Results of the Experiments CORA-2 and CORA-3, KfK Report 4378 (1990).
- [2] P.Hofmann and M.Makiewicz, Chemical Interactions between Inconel Spacer Grids and Zircaloy Fuel Rod Cladding beyond  $1000^\circ C$ , KfK Report 4729 (1990).

curva inferior representa la interfase óxido/aire, que se desplaza hacia afuera debido a la expansión del óxido. La curva siguiente corresponde a la interfase  $ZrO_2/\alpha-Zr$  y la superior representa al espesor total del óxido, medido desde la superficie externa de la probeta. Se puede ver que el acuerdo con los valores experimentales es bueno.

Una vez producida la disolución completa del óxido, se utiliza un modelo similar al del caso anterior, sin oxidación previa, con la única diferencia que los parámetros re-