

COMBUSTIBLE

INTEGRIDAD ESTRUCTURAL DE VAINAS DE COMBUSTIBLE NUCLEAR CON HIDRUROS RADIALES

JESÚS RUIZ-HERVIAS
MIGUEL CRISTÓBAL BENEYTO
DANIEL PÉREZ GALLEGÓ

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID.
ETSI CAMINOS. CIENCIA DE MATERIALES

El objetivo de este artículo es investigar la relación entre la morfología de hidruros, en concreto la presencia de hidruros radiales, y los mecanismos de fallo asociados al ensayo de compresión diametral (RCT). Para ello se cargaron con hidrógeno muestras de vainas de ZIRLO® y se realizó un tratamiento termomecánico para precipitar hidruros largos en la dirección radial. Los resultados muestran que el tratamiento de reorientación fue muy satisfactorio. Se logró reorientar una fracción muy considerable de hidruros en dirección radial y el camino que conecta hidruros radiales cercanos se extiende hasta el 90 % de la pared de la vaina en algunos casos. Las muestras se ensayaron en compresión diametral a temperatura ambiente y se observaron roturas frágiles con caídas de carga bruscas para valores del desplazamiento de aproximadamente 0,5 mm. Se ha observado que las grietas se nuclean en hidruros radiales situados en las regiones con los valores más elevados de tensiones circunferenciales durante el ensayo. Estas regiones son el diámetro interior de la vaina en el plano vertical de la muestra (posiciones 12 y 6 en punto) y el diámetro exterior en el plano horizontal (posiciones 3 y 9 en punto). Las caídas de carga durante el ensayo están asociadas a la propagación inestable de grietas a través de los hidruros radiales, con longitudes de grieta de hasta el 90 % del espesor de vaina. La conclusión principal es que el porcentaje de hidruros reorientados no es el único parámetro que determina la rotura de la vaina en presencia de hidruros radiales, sino la interacción entre la localización y la continuidad de los hidruros radiales y la tensión normal al hidruro (la tensión circunferencial en este caso). Si un hidruro radial se encuentra en una posición en la vaina donde la tensión circunferencial no es suficientemente grande no será fácil que se convierta en un iniciador de grieta durante el ensayo de compresión diametral.

INTRODUCCIÓN

Los hidruros de circonio son clave para entender los mecanismos de fallo de las vainas de circonio del combustible nuclear gastado en los reactores de agua ligera (LWR) debido a su fragilidad en comparación con la matriz de Zr.

Las aleaciones de circonio se usan como vainas de combustible en los reactores de agua ligera por su resistencia a la corrosión, transparencia neutrónica y buenas propiedades mecánicas a la temperatura de trabajo. La corrosión del circonio en contacto con el agua del circuito primario produce óxido de circonio e hidrógeno [1]. El hidrógeno entra a través de la capa de óxido en forma de protones y, si la concentración es suficientemente alta, precipita en forma de hidruros de circonio. Los hidruros se orientan en la dirección circunferencial en vainas trabajadas en frío con alivio de tensiones mientras y tanto en dirección circunferencial como radial en las aleaciones recristalizadas [2].

Esta morfología se mantiene durante el almacenamiento en piscina, pero no así durante el almacenamiento en seco. Durante el secado previo al almacenamiento la temperatura aumenta debido a la ausencia de refrigerante, siendo la máxima temperatura recomendada por la NRC 400 °C [3]. A esta temperatura el límite de solubilidad del hidrógeno (disolución) en circonio es de aproximadamente 200 wppm [2], por lo que parte del hidrógeno precipitado como hidruros se disolverá de nuevo en la matriz. Durante la etapa de almacenamiento después del secado la temperatura disminuye lentamente, lo que producirá la precipitación del hidrógeno previamente disuelto cuando se llegue al límite de solubilidad en la curva de precipitación. Si la tensión circunferencial (causada por la presión interna de la vaina) es lo suficientemente alta, los nuevos hidruros precipitarán perpendicularmente a dicha tensión, esto es en dirección radial. Este fenómeno de reorientación de hidruros ha sido ampliamente estudiado en ZIRLO™ y otras aleaciones de circonio [4, 5, 6] debido sus

efectos sobre el comportamiento mecánico de las vainas de circonio [4, 5, 6, 7] bajo determinadas condiciones de carga. Su interés reside en el hecho de que la vaina es la primera barrera de contención de los productos de fisión y es preciso garantizar su integridad estructural durante el almacenamiento en seco.

La mayoría de los esfuerzos se han centrado en la importancia de la morfología de los hidruros, proponiendo diferentes métricas para describir el grado de reorientación; como la fracción de hidruros radiales (RHF) [8], o el factor de continuidad de los hidruros radiales (RHCF) [4].

Sin embargo, se ha prestado menos atención a la relación entre la morfología de los hidruros y el estado tensional en la vaina, que a su vez depende de las condiciones de un hipotético accidente. Dichas condiciones han sido ampliamente estudiadas en [9] y se han identificado tres posibles modos de fallo. De ellos, solamente el modo III puede verse afectado por la presencia de hidruros radiales y es totalmente independiente de los otros dos modos. En dicho modo, la fractura puede ocurrir en la dirección longitudinal de la vaina como consecuencia de cargas de compresión sobre la barra de combustible en un accidente de caída de contenedor.

Este modo de fallo puede reproducirse en laboratorio a través del ensayo de compresión diametral (RCT) [4, 10]. Este ensayo es fácil de realizar pero difícil de interpretar, puesto que el estado tensional es complejo. Las tensiones a lo largo del espesor de la vaina no son homogéneas. Se producen flexiones de signo opuesto en las generatrices localizadas en el plano de aplicación de las cargas (12 y 6 en punto del reloj) y en el plano perpendicular a éste (3 y 9 en punto del reloj). En el primer caso las máximas tensiones de tracción en dirección circunferencial se producen en el diámetro interior de la vaina, mientras que en el segundo caso se dan en el diámetro exterior. Como consecuencia, la integridad de la vaina no solo dependerá de la morfología o longitud de los hidruros, sino también de su posición a lo largo del espesor.

El principal objetivo de este trabajo es relacionar los mecanismos de fallo con la morfología de los hidruros y el estado tensional en muestras con hidruros radiales. Para ello, se ha realizado un tratamiento de reorientación de hidruros en muestras de ZIRLO™ prehiduradas con una tensión circunferencial constante de 140 MPa. Se han realizado ensayos de compresión diametral en muestras de vaina y se ha estudiado la morfología de los hidruros mediante microscopía. Se ha establecido la relación entre la microestructura, los micromecanismos de fallo y el estado tensional.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material

Las muestras se han obtenido a partir de vainas de ZIRLO™ de 9,52 mm de diámetro exterior y 0,57 mm de espesor de pared. Se trata de un material trabajado en frío con alivio de tensiones y ha sido proporcionado por Enusa Industrias Avanzadas, S.A.

Carga de hidrógeno

Se introdujo hidrógeno en muestras de vaina de 15 mm de longitud mediante el procedimiento de carga catódica. La

superficie interior de las muestras se recubrió con barniz para que la incorporación de hidrógeno se produjese solo por la superficie exterior. La muestra (cátodo) y un electrodo de platino en forma de bobina (ánodo) se sumergen en una disolución 0,1M de KOH durante 3 horas. La densidad de corriente era 0,25 A/Cm² y el contenido de hidrógeno previsto eran 150 wppm.

Una vez terminada la carga catódica las muestras se someten a un tratamiento de precipitación (PT), consistente en mantenerlas a 450 °C durante 7 horas seguido de un enfriamiento a 1 °C/minuto hasta 200 °C, momento en el cual se apagaba el horno.

El contenido de hidrógeno se midió en un laboratorio externo (fábrica de Enusa Industrias Avanzadas S.A., Salamanca) por la técnica de extracción en caliente en un analizador de hidrógeno LECO® RH-EN602. Se analizaron dos fragmentos de tres muestras distintas.

Tratamiento de reorientación de hidruros

Las muestras se cortaron a 10 mm de longitud eliminando el extremo usado para hacer el contacto eléctrico durante la carga catódica. Para el tratamiento de reorientación de hidruros se realizó un tratamiento termomecánico. La carga mecánica se aplicó mediante dos vigas semicilíndricas de INCONEL 713C, introducidas dentro de las muestras, con una máquina universal de ensayos SUZPECAR equipada con una célula de carga de 5 KN. El dispositivo se encontraba dentro de un horno eléctrico. El tratamiento de reorientación de hidruros (RHT) constaba de varias etapas. Primero se calentó hasta 400 °C, manteniendo durante 90 minutos esta temperatura, con una pequeña precarga constante de aproximadamente 30 N. Posteriormente se aumentó la carga hasta 1977 N en un espacio de 2 minutos y se mantuvo esta carga a 400 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se enfrió a una velocidad de 1,2 °C/min disminuyendo la carga a una velocidad de 3,3 N/min, hasta 200 °C. Posteriormente, se apagó el horno mientras que la velocidad de descarga se mantuvo constante. Los valores de carga y velocidad de descarga se eligieron para mantener una tensión circunferencial constante de 140 MPa durante el tratamiento y se calcularon mediante simulaciones numéricas con el método de elementos finitos (programa ABAQUS).

Ensayo de compresión diametral

Las muestras de 10 mm sometidas a reorientación de hidruros fueron ensayadas en una máquina universal de ensayos SUZPECAR con una célula de carga de 25 KN. Un diámetro de la muestra se sitúa en contacto con dos placas cilíndricas paralelas. El ensayo consiste en desplazar hacia abajo una de las placas controlando el desplazamiento a una velocidad 0,5 mm/min, a la vez que se registra el desplazamiento y la carga aplicada a la muestra. Las muestras se colocan de tal manera que las generatrices del cilindro situadas en el plano horizontal durante el tratamiento de reorientación (posiciones 3 y 9 en punto del reloj) quedasen a 45° del plano horizontal de la muestra durante el ensayo de compresión diametral. Esto se hizo para alejar estas zonas, donde la reorientación de hidruros es inhomogénea, de las posiciones donde las tensiones son mayores durante el ensayo de compresión diametral.

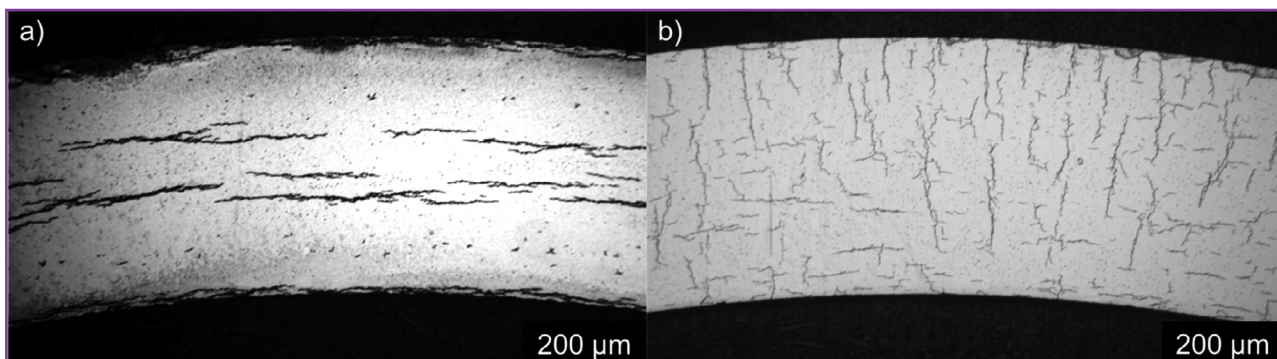


Figura 1. Morfología de los hidruros en las muestras de vaina: a) tras el tratamiento de precipitación, b) tras el tratamiento de reorientación (RHT).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Carga catódica y reorientación de hidruros

El resultado de las medidas del contenido de hidrógeno es de 163 ± 18 wppm. El valor objetivo de 150 wppm se encuentra dentro de dicho intervalo, lo que demuestra la reproducibilidad del proceso de carga de hidrógeno utilizado.

La microestructura de las muestras de vaina puede verse en la Figura 1, tras el tratamiento de precipitación (Figura 1a) y después del tratamiento de reorientación (Figura 1b). Los hidruros son las líneas oscuras sobre el fondo claro que corresponde a la matriz de circonio.

Como se puede observar, tras el tratamiento de precipitación, los hidruros se encuentran en dirección circunferencial y agrupados en el centro de la sección transversal. Tras el tratamiento de reorientación, una importante fracción de hidruros ha pasado a situarse en dirección radial, extendiéndose prácticamente desde el diámetro exterior hasta casi el diámetro interior de la vaina. Esta morfología se observa en casi toda la muestra, excepto en las áreas situadas en el plano ecuatorial durante el tratamiento de reorientación (posiciones 3 y 9 en punto del reloj). En estas posiciones el estado tensional generado durante el tratamiento de reorientación es diferente al del resto de la muestra y por ello la orientación de los hidruros no es homogénea. Es preciso aclarar que esta morfología no tiene por qué corresponderse con la encontrada durante el almacenamiento en seco, puesto que la tensión circunferencial empleada es muy alta (140 MPa). El propósito

de este tratamiento es generar una distribución de hidruros radiales muy largos que puedan servir como iniciadores de grietas en el ensayo de compresión diametral.

Ensayos de compresión diametral

La Figura 2a muestra la curva carga-desplazamiento obtenida para una muestra de vaina sin hidrurar en el ensayo de compresión diametral. La Figura 2b muestra los resultados análogos para muestras hidruradas y sometidas al tratamiento de reorientación de hidruros.

En el material en estado de recepción la carga crece de forma monótona con el desplazamiento hasta valores superiores a 5 mm, y a partir de ahí cae de forma suave desde el valor máximo (superior a 1 kN). Sin embargo, la caída de carga en las muestras con hidruros radiales (muestras RCT-XX) es muy brusca y se produce a 0,5 mm de desplazamiento aproximadamente, con un valor máximo de carga alrededor de 0,5 kN. Suelen producirse pequeñas recargas seguidas de nuevas descargas cada vez más pronunciadas, hasta que la muestra pierde por completo su capacidad resistente. Se ha observado experimentalmente que las caídas sucesivas de carga están asociadas a la aparición de grietas en los puntos donde la tensión circunferencial es mayor. La secuencia de generación de grietas está determinada por la combinación de la máxima tensión circunferencial y la presencia de hidruros radiales suficientemente largos en la misma zona. Si los hidruros radiales se encuentran en una región donde la tensión circunferencial es baja será más difícil que actúen como iniciadores de grietas.

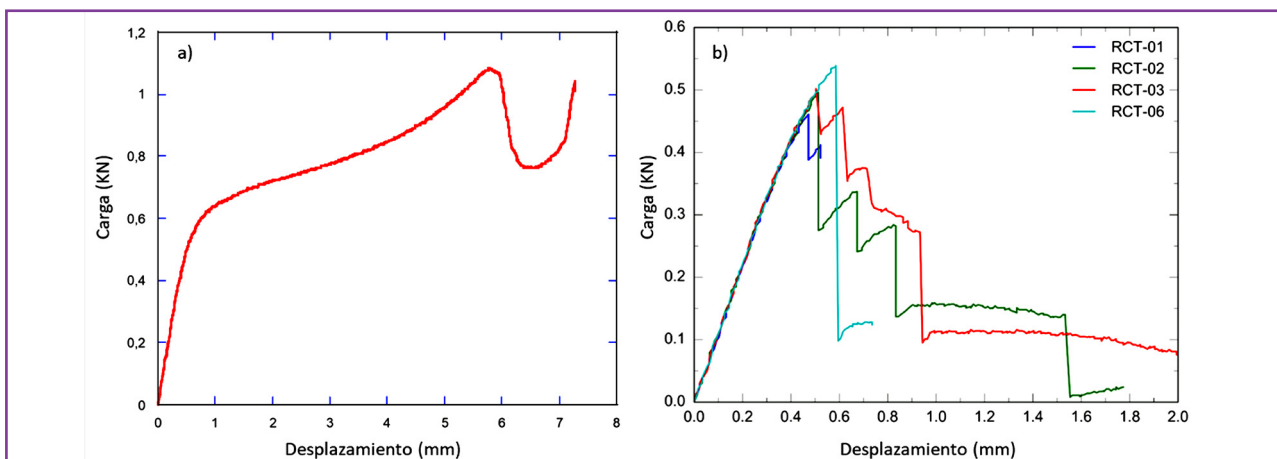


Figura 2. Curvas fuerza-desplazamiento del ensayo de compresión diametral: a) muestra en estado de recepción y b) muestras hidruradas y sometidas al tratamiento de reorientación.

Fractografía

La Figura 3a muestra la sección transversal de la grieta formada durante el ensayo de compresión diametral en la muestra RCT-01 (posición 6 en punto), mientras que la Figura 3b corresponde a la posición 9 en punto de la muestra RCT-03. Como se ha explicado anteriormente, las grietas se originarán en las zonas con mayores tensiones circunferenciales, en concreto el diámetro interior de la muestra en las posiciones 12 y 6 en punto y el diámetro exterior en las posiciones 3 y 9 en punto. En ambas figuras se ha marcado en rojo el camino que conecta hidruros radiales cercanos a la fisura principal y que tienen aproximadamente la misma longitud que esta. La grieta ocupa casi todo el espesor de la muestra y solamente queda un pequeño ligamento sin romper. El crecimiento de la grieta se produce a través de los hidruros radiales situados en planos paralelos y la rotura dúctil de la matriz de circonio entre hidruros próximos. También se pueden observar grietas secundarias adyacentes a la grieta principal, asociadas a otros hidruros radiales. Los resultados de los ensayos y la caracterización fractográfica permiten concluir que las caídas de carga están asociadas a la aparición de grietas en aquellas zonas donde se produzca la combinación más desfavorable de tensión circunferencial y morfología de los hidruros, esto es aquellas donde la tensión circunferencial sea máxima y haya hidruros radiales de suficiente longitud. Cabe destacar que este

estudio solo es aplicable a vainas sin combustible, puesto que la presencia de la pastilla dentro de la vaina cambia totalmente la distribución de tensiones en el momento que se produzca el contacto vaina-pastilla.

CONCLUSIONES

Se han cargado muestras de vaina de ZIRLO™ con 163 ± 18 wppm de hidrógeno y se han sometido a un tratamiento de reorientación de hidruros. Este tratamiento no es representativo de las condiciones esperadas en almacenamiento en seco. Su objetivo es producir la fragilización de las muestras al precipitar hidruros radiales largos.

El estudio metalográfico de las muestras reorientadas confirma que la microestructura obtenida consta de hidruros largos orientados en dirección radial, llegando algunos a ocupar el 80-90 % del espesor total de la vaina.

Los ensayos de compresión diametral en muestras con hidruros radiales muestran caídas repentinas de carga para desplazamientos de aproximadamente 0,5 mm, seguidos de un fallo catastrófico. Estas caídas en la carga están asociadas a la aparición de grietas en las zonas donde las tensiones circunferenciales son mayores, es decir, en el diámetro interior de la muestra en las posiciones 6 y 12 en punto y en el diámetro exterior a las 3 y 9 en punto.

La nucleación de las grietas tendrá lugar preferentemente en aquellos hidruros lo suficientemente largos localizados en las zonas con mayores tensiones circunferenciales descritas anteriormente. Aquellos hidruros radiales que se encuentren en regiones con menores tensiones circunferenciales tendrán menos probabilidad de dar lugar a grietas durante el ensayo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto BRUZL del Ministerio Federal de Economía y Energía de Alemania (BMWi) (contrato 1501561); por el programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea (acuerdo 847593) y por el Ministerio de Innovación y Universidades a través de los proyectos RTI2018-097221-B-I00 y PGC2018-097116-A-I00. El material utilizado ha sido suministrado por Enusa Industrias avanzadas S.A. y los autores expresan su agradecimiento a Manuel Quecedo y Cristina Muñoz-Reja por su apoyo.

REFERENCIAS

- [1]. A.T. Motta, A. Couet, R.J. Comstock, Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding, *Annu. Rev. Mater. Res.* 45 (2015) 311–343. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951>.
- [2]. A.T. Motta, L. Capolungo, L.-Q. Chen, M.N. Cinbiz, M.R. Daymond, D.A. Koss, E. Lacroix, G. Pastore, P.-C.A. Simon, M.R. Tonks, B.D. Wirth, M.A. Zikry, Hydrogen in zirconium alloys: A review, *J. Nucl. Mater.* 518 (2019) 440–460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.042>.
- [3]. United States Nuclear Regulatory Commission, Interim Staff Guidance No. 11, Revision 3, Cladding Considerations for the Transportation and Storage of Spent Fuel (2003), <https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/isg/isg-11R3.pdf>.

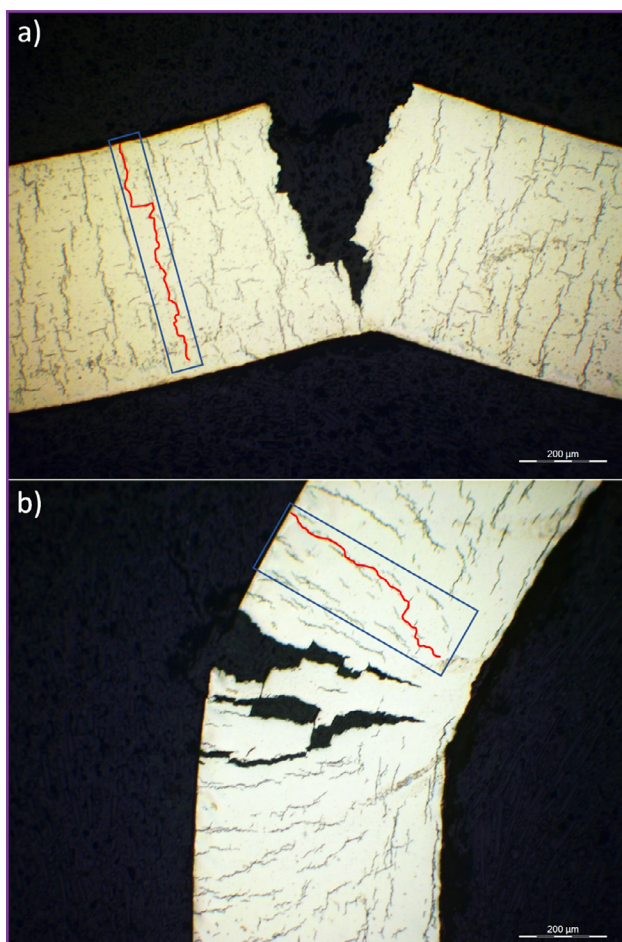


Figura 3. Micrografía de las grietas producidas durante el ensayo de compresión diametral en muestras con hidruros reorientados: a) muestra RCT-01, 6 en punto y b) muestra RCT-03, 9 en punto.

- [4]. M.C. Billone, T.A. Burtseva, R.E. Einziger, Ductile-to-brittle transition temperature for high-burnup cladding alloys exposed to simulated drying-storage conditions, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 431–448. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.10.002>.
- [5]. M.C. Billone, T.A. Burtseva, Z. Han, Y.Y. Liu, Embrittlement and DBTT of High-Burnup PWR Fuel Cladding Alloys, FCRD-UFD-2013-000401, Argonne National Laboratory, Lemont, September 30, 2013.
- [6]. M.C. Billone, T.A. Burtseva, Z. Han, Y.Y. Liu, Effects of Multiple Drying Cycles on High-Burnup PWR Cladding Alloys, FCRD-UFD-2014-000052, Argonne National Laboratory, Lemont, September 26, 2014.
- [7]. M.R. Louthan, R.P. Marshall, Control of hydride orientation in Zircaloy, *J. Nucl. Mater.* 9 (1963) 170–184. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115\(63\)90132-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3115(63)90132-6).
- [8]. M. Aomi, T. Baba, T. Miyashita, K. Kamimura, T. Yasuda, Y. Shinohara, T. Takeda, Evaluation of hydride reorientation behavior and mechanical properties for high-burnup fuel-cladding tubes in interim dry storage, *J. ASTM Int.* 5 (2008) 101–262. <https://doi.org/10.1520/JAI101262>.
- [9]. T.L. Sanders, K.D. Seager, Y.R. Rashid, P.R. Barrett, A.P. Malinauskas, R.E. Einziger, H. Jordan, T.A. Duffey, S.H. Sutherland, P.C. Reardon. A method for determining the spent-fuel contribution to transport cask containment requirements (SAND--90-2406). United States, 1992.
- [10]. M.A. Martín-Rengel, F.J. Gómez Sánchez, J. Ruiz-Hervías, L. Caballero, Determination of the hoop fracture properties of unirradiated hydrogen-charged nuclear fuel cladding from ring compression tests, *J. Nucl. Mater.* 436 (2013) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.311>. ■