

FENOMENOS DE CORROSION Y SU CONTROL EN LOS GENERADORES DE VAPOR DE CENTRALES NUCLEARES PWR

Adrián GONZALVO LORENTE
y Juan Manuel LUPIAÑEZ ROMERO

RESUMEN

La corrosión del haz tubular de los generadores de vapor es posiblemente la causa que tiene mayor incidencia sobre el factor de disponibilidad de las centrales; a su vez puede dar lugar a problemas radiológicos por el paso de refrigerante del circuito primario al secundario.

Las causas y control de estos fenómenos corrosivos siguen siendo objeto de numerosos estudios e investigaciones. Destaca en este sentido la creación en 1977 del Steam Generator Owners Group (SGOG), bajo la supervisión del Electric Power Research Institute.

Con el presente trabajo se pretende, por una parte, dar una panorámica general de los mencionados fenómenos de corrosión y control de los mismos, y por otra, establecer unas conclusiones derivadas de la propia experiencia adquirida en la Central Nuclear José Cabrera y del estudio de otras centrales.

INTRODUCCION

Los generadores de vapor con tubos en U y aleaciones de níquel, objeto de este trabajo, siguen respondiendo básicamente a su diseño original y, por consiguiente, persiste la relación directa entre zonas de acumulación de depósito y fenómenos corrosivos en el haz tubular.

Conforme se han ido mejorando las técnicas de ensayos no destructivos para la detección de los defectos, profundizando en los análisis de laboratorio sobre tubos extraídos y experiencias con prototipos, se ha conseguido discriminar y dimensionar, dentro de ciertos márgenes, diferentes tipos de degradación, los cuales son analizados en el siguiente apartado.

Sin embargo, no se dispone hasta la fecha de un exacto conocimiento de las diversas causas físico-químicas que inducen a tales fenómenos. En consecuencia, y tal como más adelante se detalla, el tratamiento generalizado que se aplica a este componente consiste básicamente en evitar la entrada de todo hipotético contaminante. Como ello, claro está, es utópico por las características del sistema, se recurre por diversos métodos a eliminar dichas sustancias.

Conviene resaltar, que los defectos aquí analizados son los de origen químico, puesto que los de origen mecánico, como son la separación de la chana de revesti-

miento de la placa tubular y la corrosión por rozamiento (barras antivibratorias), son perfectamente conocidos y no presentan problemas tras las soluciones adoptadas.

TIPOS DE DEGRADACION

THINNING

Las inspecciones con corrientes inducidas (ECT) realizadas en 1973 sobre los tubos de algunos generadores, pusieron de manifiesto este tipo de ataque. Se trata de una pérdida uniforme de material alrededor del tubo sobre un área de dimensiones macroscópicas.

La observación de este fenómeno corrosivo fue en plantas que utilizaban fosfato como sistema de tratamiento, y su causa fundamental son los depósitos de carácter ácido que de este aditivo, en combinación con otras sustancias, precipitan principalmente sobre la placa tubular.

La agresividad de estos depósitos que se localizan en las zonas de menor flujo de agua, es función, de la concentración de fosfato y relación motor Na/Po_4 mantenidos durante la operación, materiales utilizados en el circuito secundario y grado de oxidación de los mismos, fugas de agua dura y sus productos de reacción con el fosfato, así como del volumen de dichos depósitos.

Aun cuando el fenómeno de adelgazamiento de tubos está íntimamente asociado al tratamiento con fosfato, no es éste el único medio que causa «wastage» en los tubos de Inconel 600. En experiencias realizadas en laboratorios se ha comprobado que disoluciones ácidas de sulfatos, ácido sulfúrico y algunos productos de descomposición hidrolítica de resinas catiónicas, podrían ser otra causa de esta forma de corrosión.

DENTING

En denting ha sido el fenómeno de corrosión más generalizado en los generadores de vapor, en lo que se refiere al número de estos afectados, siendo el resultado de la combinación del diseño de estructuras mecánicas de soportes de acero al carbono y de las impurezas contenidas en el agua de alimentación, que provocan un ambiente corrosivo en el generador de vapor.

El fenómeno se observó al realizar las pruebas por corrientes inducidas. La son-

Adrián GONZALVO LORENTE es Licenciado en Ciencias Químicas. Trabaja en la Central Nuclear José Cabrera desde 1971 como Jefe de Química y Protección Radiológica.

Juan Manuel LUPIAÑEZ ROMERO es Licenciado en Ciencias Químicas. Trabaja en la Central Nuclear José Cabrera desde 1981, desempeñando en la actualidad el cargo de Jefe de la Sección Química.

da no podía pasar de la primera placa soporte de algunos tubos, debido a la deformación plástica de los mismos en esa zona.

Las centrales en las que por primera vez se puso de manifiesto este fenómeno corrosivo, fueron las que habían cambiado su sistema de tratamiento con fosfato por el de todo volátiles sin haber realizado una limpieza de los depósitos previamente acumulados.

En los primeros análisis realizados de los depósitos contenidos entre placa-tubo, responsables de dicha deformación, aparece como componente mayoritario el fosfato de hierro, juntamente con magnetita, cobre metálico, partículas de sílice y trazas de sodio, calcio, etc.

El cambio de sistema de tratamiento conlleva una modificación química de los depósitos, aumentando el volumen de los mismos que presionan y deforman plásticamente al tubo. Sin embargo, experiencias posteriores demuestran que este fenómeno ocurre también en generadores que no han tenido tratamiento previo con fosfato.

Según se corroe la placa soporte y aumenta el volumen de depósito, el tubo se abolla y puede iniciarse a su vez un fenómeno de SCC (stress corrosion cracking), debido al proceso dinámico inducido.

Los cloruros presentes en el generador, como consecuencia de fugas de condensador, se concentran, entre otros lugares, en los huecos placa-tubo. La correspondiente concentración de iones-hidrógeno produce zonas locales de bajo pH, provocando la rápida corrosión del acero al carbono de la placa, con formación de magnetita en la interfase metal-óxido. La sustitución del acero al carbono de las placas por otros materiales más resistentes a la corrosión, así como el cambio de geometría de las mismas, ha sido una de las mejoras introducidas en orden a solucionar este problema. En resumen, se trata de evitar en esa zona la formación y acumulación de productos de corrosión, o bien de formar el tampón necesario, como ocurre con las soluciones de fosfato.

ATAQUE INTERGRANULAR

Tras la sustitución del acero inoxidable por aleaciones de alto contenido en níquel en la fabricación de los tubos se obviaba, entre otros, el problema de la corrosión intercrystalina por los iones cloruro, puesto que la susceptibilidad a este agente corrosivo es función del contenido en níquel de la aleación. Sin embargo, otros agentes corrosivos provocan en estas aleaciones este mismo tipo de degradación. Las zonas donde se observa fundamentalmente son el hueco entre tubo y placa tubular y entre tubo-placa soporte.

A pesar de las dificultades encontradas en laboratorio para identificar las diversas causas que desarrollan este tipo de ata-

que, parece ser que los siguientes ambientes contaminantes favorecen el desarrollo del fenómeno:

- Alta concentración de agentes cáusticos, producidos principalmente por fugas de condensador. También un tratamiento inadecuado de fosfato puede originar alta concentración cáustica.
- Los sulfuros procedentes de la reacción a alta temperatura entre sulfatos procedentes de fugas de condensador e hidracina.
- Sulfatos ácidos que provienen de la descomposición de resinas e intercambio iónico por hidrólisis ácida de sus grupos sulfónicos, o bien del ingreso de trazas de sulfúrico procedente de la regeneración de las resinas, unido a sulfato sódico introducido por fugas de condensador.
- Alta salinidad a pH, aproximadamente, neutro.
- Carbonatos alcalinos y sus productos de reacción o hidrólisis. Las experiencias de laboratorio señalan que las disoluciones de tales carbonatos son más agresivas al Inconel-600 que los propios álcalis.

Otro factor fundamental que induce al desarrollo del ataque intergranular, o mejor dicho del IGSCC (intergranular stress-corrosion cracking), es el nivel de tensiones al que está sometido el material.

Finalmente, es preciso destacar que la propia microestructura del material es también un factor decisivo en la velocidad de propagación del fenómeno en sus diversas formas, como son: «intergranular attack» (IGA), «intergranular penetration» (IGP) y el mencionado IGSCC.

CORROSION BAJO TENSIONES (LADO PRIMARIO)

Según se acaba de exponer, las zonas del material sometidas a mayores tensiones son más susceptibles de producir este tipo de corrosión. Así, se han observado numerosos casos de agrietamiento por el lado primario en las zonas de expansionado del tubo a la placa tubular, en la curvatura de los tubos de filas interiores y zonas sometidas a denting.

Respecto a la zona de expansionado, las grietas suelen orientarse axialmente con derivaciones de orientación espiral, lo que sugiere la existencia de tensiones residuales provenientes de la operación de expansionado. El fenómeno se manifiesta fundamentalmente en rama caliente, por lo que la temperatura, según ha podido demostrarse, es un factor influyente.

En los tubos de las filas interiores, es decir, con menor radio de curvatura, el ataque se localiza en la zona de máxima tensión provocada al tubo en su fabricación, esto es, cerca del punto tangente con la zona recta del tubo.

La última observación ha sido ya expuesta al tratar el denting. El SCC se desarrolla en las zonas debilitadas por deformación plástica.

La microestructura más susceptible de ocasionar este fenómeno es aquella en la que no se ha realizado ningún tratamiento térmico, o bien se ha realizado a baja temperatura. De este modo se desarrollan finos tamaños de grano conteniendo grandes cantidades de carbonos intergranulares.

PITTING

Este fenómeno corrosivo ha sido observado en las zonas de acumulación de depósitos sobre la placa tubular.

En general, las aleaciones más susceptibles a este tipo de ataque son aquellas que forman sobre su superficie una capa protectora de óxido, pues una pequeña grieta sobre la misma crea las condiciones necesarias para el desarrollo de este tipo de corrosiones locales.

La presencia de cloruros tiene una contribución importante al fenómeno, ya que oxida los elementos metálicos en la superficie no pasivada, formando un depósito de cloruros (Cl_3Fe , Cl_2Cu). Los cationes metálicos del depósito son susceptibles de reducirse fácilmente con consumo de electrones, desprendiéndose de la zona de depósitos y creando las condiciones necesarias para promover nuevas oxidaciones de los elementos metálicos de la superficie del material aun en ausencia de oxígeno. Este consumo de electrones en la reducción catódica de los cationes oxidados por cloruros es el que ayuda a propagar la corrosión, pudiendo desarrollarse las condiciones adecuadas en la zona desprotegida de la superficie del material para llegar a ser autocatalítica. Los factores más probables para provocar el defecto, obtenido a partir de ensayos destructivos realizados en tubos y de análisis de laboratorio son, entre otros, el contenido en cobre de los depósitos provenientes del tren de alimentación, impurezas ácidas por fugas en el condensador, oxígeno disuelto en el agua de alimentación y el flujo calorífico que ocasiona concentraciones localizadas de impurezas en los depósitos.

CONTROL DE LA CORROSION

Tal como se decía en la introducción, los controles se circunscriben a evitar al máximo las entradas de contaminantes al circuito secundario y eliminar los ya depositados. Por otra parte, se procede al tratamiento químico del agua de aporte como más adelante se expondrá.

Para reducir las entradas de contaminantes es preciso tener que atender a:

- Producir un agua de aporte de excelente calidad química.

- Hermetismo de condensador y de otros componentes por los que pueda existir una entrada de agua dura o aire al circuito.
- Seleccionar los materiales en todo el circuito secundario. Aplicación principal a los tubos de los intercambiadores.
- Evitar el arrastre de sólidos al generador en cambio de modos de operación.
- Purificación del agua de condensado.
- Control de calidad de los reactivos que se dosifican.

Con respecto a los métodos de evacuación de las sustancias depositadas se dispone como único sistema, estando la central en operación, de la purga del generador, aunque dada la disposición y capacidad del colector solamente es posible liberar una pequeña parte de estos contaminantes acumulados.

Aprovechando el período de recarga, se suele proceder a la limpieza de la placa tubular mediante el chorreado con agua a alta presión («sludge lancing»). Su efectividad es aceptable, aunque, claro está, no puede conseguirse una limpieza total dada la disposición del haz tubular con respecto a la lanza. Tampoco pueden extraerse aquellas sustancias depositadas en el hueco placa-tubo.

Estas deficiencias serían solventadas mediante la limpieza química, método que se ha venido demandando desde el principio de la década pasada. Actualmente comienza a presentarse como una solución efectiva tras haber sido realizada una limpieza en una central americana.

Algunas especies químicas acumuladas en el generador durante los períodos de operación son susceptibles de pasar de nuevo a la disolución a otras temperaturas. Esta operación, conocida como «hideout return», permite establecer una familia de curvas solubilidad-temperatura, a pH determinado, con lo que puede optimizarse este sistema de eliminación de sustancias contaminantes.

Para aquellos otros contaminantes fuertemente adheridos a la placa tubular y principalmente los depositados en el hueco entre placa y tubo se recurre a la evaporación súbita. Esta operación se repite varias veces, y en algunos casos se adicionan quelantes para favorecer el ablandamiento y transporte de los mismos.

El agua de aporte al circuito secundario procedente de la placa de desmineralización se pasa a medio básico para preservar el sistema de una oxidación generalizada. La hidracina que se dosifica para la eliminación del oxígeno y sus productos de reacción contribuyen a dicha basicidad. A su vez también suele dosificarse amoniaco o aminas volátiles, tales como morfina o ciclohexilamina, hasta alcanzar el pH adecuado.

Estos productos al ser todos volátiles no contribuyen directamente a la formación de depósitos, principio que teóricamente sería el deseable. Este método de

tratamiento se conoce como AVT (All volatile treatment). En contrapartida existen todavía algunas centrales, como San Onofre, José Cabrera, Biblis, etc., que continúan con el tratamiento de fosfato al generador. Este sistema, como cualquier otro, presenta ventajas e inconvenientes. No es objeto de este trabajo analizar ambos métodos, aunque sí debemos resaltar que para nuestra central estimamos que es el más adecuado, como lo demuestran los resultados operativos.

Para finalizar esta exposición de los diferentes controles de corrosión conviene resaltar el importante esfuerzo que supone una adecuada vigilancia de los parámetros químicos para mantenerlos dentro de los límites establecidos y, en su defecto, tomar rápidamente las acciones correctoras.

INSPECCIONES

Durante las paradas de la central por recarga se procede a inspeccionar principalmente el paquete de tubos mediante ensayos no destructivos (corrientes inducidas, ultrasonidos, fibra óptica, etc.). De todos estos métodos, el más ampliamente utilizado son las corrientes inducidas. Esta técnica ha mejorado considerablemente en los últimos años, merced al desarrollo de nuevas sondas, equipo electrónico asociado y experiencia operativa.

Sin embargo, la fiabilidad de estas técnicas de ensayos no destructivos no es todavía la deseable, por lo que la extracción de tubos y análisis de los mismos en laboratorio sería teóricamente el complemento de dichos ensayos.

Decimos teóricamente, por cuanto el proceso de extracción conlleva un considerable riesgo de incrementar o provocar defectos en el tubo y, por ende, los resultados pueden no responder a la realidad.

Los exámenes realizados a las diferentes secciones de los tubos extraídos son, entre otros, los siguientes:

- Scanning Electron Microscopy, que permite grandes ampliaciones con grandes profundidades de foco, de forma que las superficies de contorno son perfectamente visualizadas.
- Radiografía por rayos X para localización de defectos no detectados por ECT.
- Líquidos penetrantes para localizar grietas o IGA.
- Cross Sectional Metallography. Permite establecer la naturaleza y extensión de defectos y caracterizar la microestructura del material.
- Test de Huey, modificado para determinar el grado de sensitivación del material.
- Análisis metalúrgico para caracterizar el material.
- X-Ray Diffraction, con lo que se determina la estructura de compuestos cristalinos en los depósitos del tubo.

- Spark Source Hass Spectroscopy, para determinar la concentración relativa de los componentes del depósito a nivel de trazas.

En función de los resultados de tales inspecciones se adoptan las soluciones pertinentes, que pueden ser mecánicas (taponado, sleeving), operacionales, relajamiento de tensiones, etc.

CONCLUSIONES

Los mayores esfuerzos humanos y económicos que sobre los diversos componentes de una central nuclear PWR se vienen realizando son, sin duda, sobre el generador de vapor. Cualquier control de los reflejados anteriormente conlleva estos factores. Teóricamente debería haberse llegado a soluciones más definitivas y, sin embargo, son solamente parciales. En consecuencia, podría establecerse la siguiente conclusión a modo de pregunta: ¿es todavía posible optimizar los resultados dado el diseño de tal componente?

En este sentido es importante destacar uno de los puntos del programa del SGOG, el «New Steam Generator Design». Quizá sea la mejor alternativa.

Respecto a los diferentes métodos de limpieza cabría en algunos casos establecer previamente su alcance, pues una exhaustiva limpieza de toda la placa tubular, huecos, tubo-placa, etc., supondría en el siguiente ciclo operativo el «relleno» de dichos huecos, más ¿con especies químicas de mayor o menor agresividad? La historia de cada generador deberá marcar la pauta para establecer el grado de limpieza deseable.

El «sludge lancing», dado su alcance, se presenta como el menos problemático y siempre recomendable.

Aunque ya se ha comentado en el apartado anterior, conviene resaltar que los resultados derivados de los tubos extraídos, hay que valorarlos con ciertas reservas, dado que la técnica actual del proceso de extracción produce una importante elongación del tubo. En relación con este tema están los diferentes análisis químicos, metalográficos, etc., que se practican sobre los tubos extraídos. Hasta la fecha se viene realizando en laboratorios extranjeros, por lo que sería deseable conseguir en esta área lo mismo que se está logrando con respecto a ensayos no destructivos, como son las corrientes inducidas.

REFERENCIAS

Steam Generator Chemistry Control. L. Picone (1973).

La corrosión en los generadores de vapor de centrales nucleares PWR. A. Gonzalvo Lorente (1976).

Steam Generator Reference Book. SGOG-EPRI (1985).

JUNTA GENERAL DE ACCIONISTAS

Aspectos más importantes del discurso del Presidente de Electra de Viesgo, S.A. D. Juan-Miguel Villar Mir.

SECTOR ELECTRICO

El año 1985 se inició con la creación de la Sociedad Red Eléctrica de España, S.A. y se terminó con los acuerdos de Intercambios de Activos, todo ello con un fuerte protagonismo de la Administración del Estado.

Dentro ya del ejercicio 1986 se ha firmado un «Segundo Protocolo» entre el Sector Eléctrico y la Administración, definiendo un programa de actuaciones a cuatro años.

Estos hechos, si bien importantes en la historia de las empresas eléctricas, van a necesitar de futuros acuerdos de concertación con la Administración en materia de política tarifaria, fiscal y financiera, a fin de lograr el mejor equilibrio productivo y económico del Sector.

ACTUACION DE VIESGO

Nuestra Sociedad ha venido realizando las actuaciones precisas para:

- racionalizar mercados
 - mejorar la calidad del servicio
 - reducir costos
 - y sanear la estructura financiera de la Empresa.
- En este sentido:
- Hemos realizado durante el año la absorción de nuestras filiales distribuidoras en Cantabria.
 - Hemos dedicado una muy importante aportación, en tiempo y dinero, a los Planes de Electrificación Rural de Cantabria, Asturias, Lugo, Palencia y Burgos.
 - Hemos cancelado anticipadamente todos los créditos en moneda extranjera, excepto uno sólo, en dólares, de pequeña cuantía y muy bajo de interés.

EL EJERCICIO 1985

- Nuestro mercado aumentó hasta 2.878 millones de kWh.
- Las ventas de energía se situaron por encima de los 25.500 millones de pesetas.
- El cash-flow alcanzó 6.118 millones de pesetas.
- La situación financiera saneada y mínimamente endeudada.
- Se han terminado sin desajustes financieros, todas nuestras grandes inversiones, entre ellas el Grupo III de Soto de Ribera y la Central de Bombeo de Aguayo.
- Con el apoyo eficaz del Banco de Santander se ha logrado una reducción del conjunto de nuestros costos financieros, incluyendo una operación «swap» para el abaratamiento de los correspondientes a las emisiones de obligaciones, sin perjuicio para los obligacionistas.

PERSPECTIVAS PROXIMAS

Nuestra Sociedad continuará adecuando sus instalaciones a las nuevas técnicas de automatización, telemática y telemando.

Seguirá extendiendo aplicaciones informáticas según las directrices de nuestro propio plan definido en 1985.

Nuestra Sociedad agradece el reconocimiento internacional plasmado en la concesión del premio «Gold Mercury International», que destaca a aquellos organismos, instituciones y empresas que mayor esfuerzo han dedicado en favor de la cooperación económica, cultural y social, y en pro del desarrollo de la técnica y la producción.

En los próximos ejercicios nuestro esfuerzo continuará orientándose especialmente hacia

- la atención de nuestros clientes
- racionalización de nuestros mercados
- y mejora creciente de la productividad.

PRINCIPALES MAGNITUDES

	1985
	Millones de kWh
Producción hidroeléctrica	1.074
Producción nuclear	909
Producción térmica de carbón	1.126
Producción total	3.109

	Millones de Ptas.
Ventas	25.574
Amortizaciones del ejercicio	3.025
Inversión anual en Inmovilizado material	6.270
Inmovilizado total	86.965
Fondos propios	53.307
Beneficio neto total	3.093

	Pesetas por acción
Dividendo por acción	122