

Materiales estructurales en reactores nucleares.

Actividades de I+D en el CIEMAT

Dolores Gómez Briceño

La gestión de vida de las centrales nucleares y su operación extendida descansa en gran parte en el comportamiento de los materiales. La corrosión bajo tensión de las aleaciones austeníticas, aceros inoxidable y aleaciones base níquel, es uno de los fenómenos más penalizantes para la operación segura y económica de los reactores tipo LWR. Recientemente, la detección de múltiples grietas circunferenciales en las soldaduras disimilares del presionador del Wolf Creek ha llevado a la revisión de los planes de inspección de este componente para garantizar los márgenes de seguridad de la evaluación de su integridad estructural.

El CIEMAT, en su División de Materiales, lleva a cabo proyectos de I+D para el estudio de materiales estructurales en condiciones representativas de la operación de los reactores de agua ligera, en colaboración con diversas organizaciones internacionales y nacionales, entre las que se encuentran las Centrales Nucleares Españolas. En este artículo describiremos brevemente algunos de los proyectos experimentales en marcha o recientemente finalizados que tratan de contribuir al entendimiento de los procesos de corrosión bajo tensión.

Nuclear power plants life management, as well as their extended operation, is strongly related to the materials behaviour. Stress corrosion cracking of austenitic alloys, stainless steels and nickel base alloys, is one of the more penalising phenomena to the safe and reliable plant operation. Recently, the multiple circumferential cracks found in dissimilar welds in the pressurizer of Wolf Creek led to the revision of the inspections plan to guarantee the safety margin of the structural integrity evaluation.

CIEMAT Materials Division carries out research projects to study structural materials in representative conditions of light water nuclear reactors. These projects are performed in collaboration with international and Spanish organizations, being the Spanish nuclear power plants some of them. The objective of this article is describe in a short way some of the running or recently finished experimental projects related to stress corrosion cracking performed in our laboratory.

INTRODUCCION

El compromiso de la industria nuclear para garantizar una operación fiable y segura descansa en el adecuado comportamiento de los materiales en las centrales nucleares. A lo largo de los años se han llevado a cabo múltiples proyectos de investigación que junto con la experiencia operativa ha permitido gestionar adecuadamente el comportamiento de los componentes críticos de las centrales nucleares. Este es el caso bien conocido de la corrosión intergranular bajo tensión en las líneas de recirculación de los reactores tipo BWR o la corrosión bajo tensión de las aleaciones base níquel en los reactores tipo PWR. Sin embargo, con el tiempo de operación aparecen nuevos y a menudo inesperados problemas que obligan a las plantas nucleares a revisar sus estrategias sobre la gestión del comportamiento de los materiales.

Los fenómenos de corrosión bajo tensión siguen siendo los más penalizantes para la industria nuclear, por sus reper-

cusiones en la disponibilidad y en la economía de las plantas. A principios de esta década se han encontrado nuevos problemas en componentes y soldaduras en V.C. Summer, Oconee y Davis Besse. En Octubre de 2006, se descubrieron cinco indicaciones circunferenciales en tres soldaduras disimilares en el presurizador de Wolf Creek. Es la primera vez que se han identificado en una soldadura múltiples indicaciones de grietas circunferenciales, atribuidas a corrosión bajo tensión en condiciones de primario. Este encuentro pone sobre la mesa importantes consideraciones sobre las evaluaciones de seguridad, los programas de inspección y los planes para la gestión de la susceptibilidad a PWSCC de las soldaduras disimilares.

La estrategia de la gestión del envejecimiento de los materiales no puede ser ajena al entendimiento de los procesos de degradación, que es el objetivo implícito de cualquier proyecto de I+D. El CIEMAT, en su División de Materiales, viene realizando proyectos de I+D sobre

el comportamiento de materiales estructurales en conexión con diversas organizaciones, entre las que se encuentran las Centrales Nucleares Españolas. En este artículo describiremos brevemente algunos de los proyectos en marcha o recientemente finalizados que tratan de contribuir al entendimiento de los procesos de corrosión bajo tensión.

Aceros inoxidables austeníticos

Los aceros inoxidables austeníticos sensibilizados térmicamente son susceptibles a corrosión bajo tensión en medios oxidantes típicos de la operación normal de los reactores tipo BWR. Es bien conocido que, al disminuir la concentración de oxígeno en el refrigerante mediante la inyección de hidrógeno en le agua de alimentación, se disminuye la susceptibilidad de este tipo de material a corrosión bajo tensión. De acuerdo con esta experiencia, los aceros inoxidables austeníticos sensibilizados no son susceptibles a SCC en las condiciones reductoras del circuito primario de los reactores tipo

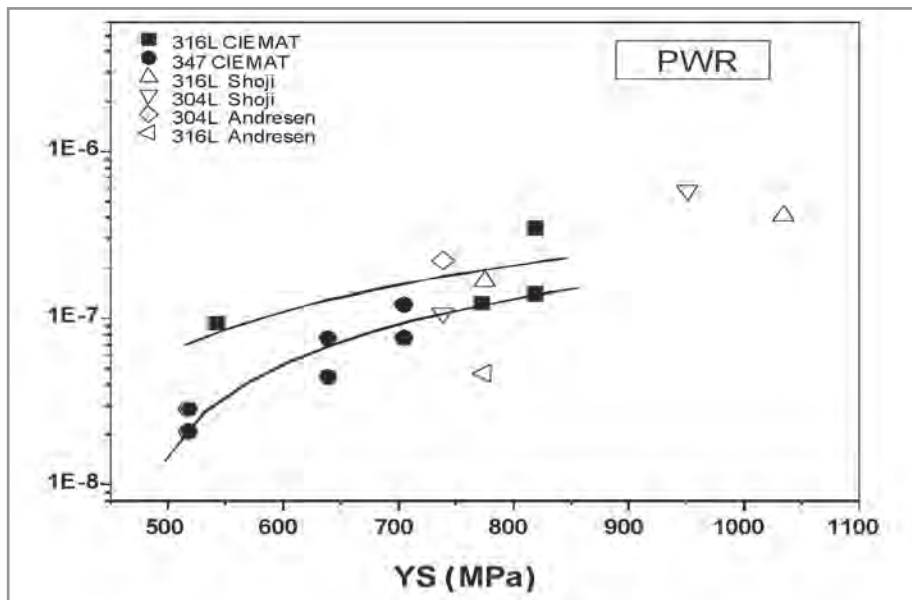


Figura 1. Datos de velocidad de crecimiento de grietas obtenidos en el proyecto ENDURO y comparación con la literatura. Agua de primario (PWR), a 340°C.

PWR. Sin embargo, si lo son cuando están endurecidos por un proceso de trabajado en frío. El endurecimiento de los aceros inoxidables austeníticos es una consecuencia típica del efecto de la irradiación neutrónica, pero además puede ocurrir como consecuencia de operaciones de montaje, soldadura, amolado, etc. En determinados casos, en los que se necesitan propiedades mecánicas elevadas, como en los “baffle former bolts” de los reactores PWR, el material se instala en planta en la condición “cold worked” (trabajado en frío). El efecto del trabajado enfriado en la susceptibilidad a corrosión bajo tensión se asocia a la presencia de altas tensiones residuales, presencia de martensita o defectos en la superficie.

En nuestros laboratorios hemos llevado a cabo un programa de investigación para el estudio de la influencia del trabajado en frío en la velocidad de crecimiento de grieta en condiciones de BWR y PWR. Este programa incluye el denominado proyecto ENDURO, que se utilizó como aportación “in-kind” al proyecto CIR de EPRI, y parte de nuestra contribución al proyecto europeo PERFECT.

En el proyecto ENDURO se ensayaron los aceros austeníticos 316L, 347 y 304 sensibilizado, con distintos grados de trabajado en frío, lo que se refleja en límites elásticos diferentes. Los dos primeros materiales se ensayaron en condiciones de PWR y los dos últimos en condiciones de BWR. Los resultados obtenidos indican que la velocidad de crecimiento de grieta aumenta al aumentar el límite elástico de los materiales, para los tres materiales tanto en condiciones de PWR como de BWR, figura 1 y 2. No obstante, el efecto del límite elástico es menos evidente en el caso del 304 sensibilizado y posteriormente endurecido, ensayado en

condiciones de BWR. El fuerte efecto de la sensibilización en la propagación de grietas intergranulares enmascara el efecto del trabajado en frío. Las velocidades de crecimiento de grietas para el mismo material, el acero inoxidable austenítico 347, son mayores en BWR que en PWR a pesar de la diferencias de temperaturas, 340°C en este caso frente a 290°C en el caso de los BWR. Este comportamiento sugiere que el efecto del medio es mayor que el de la temperatura, lo que podría indicar un diferente mecanismo de corrosión bajo tensión en medios oxidantes y reductores. Los datos obtenidos se contrastaron con los datos de la literatura observándose una cierta dispersión del conjunto de los resultados, probablemente debida, al menos en parte, a la dificultad experimental de obtener en laboratorio crecimientos uniformes de grietas intergranulares en materiales endurecidos. Un resumen de los principales resultados de este trabajo se recoge en [1].

En el marco del proyecto europeo PERFECT, se ha continuado con el programa de obtención de datos de propagación de grietas aceros inoxidables austeníticos endurecidos. En esta ocasión, los ensayos se han llevado a cabo en condiciones de PWR y se ha estudiado el efecto de la carga y de la temperatura en la velocidad de propagación de grietas.

La corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables austeníticos sensibilizados en medios oxidantes puede explicarse como consecuencia de las zonas empobrecidas en cromo en borde de grano, que se generan en las zonas afectadas por el calor de las soldaduras o durante la fabricación del material. El modelo “slip-film rupture-oxidation” desarrollado por Ford y Andresen [2] parece adecuado para medios oxidantes. Sin embargo no expli-

ca bien las observaciones procedentes de los reactores tipo PWR, a pesar de que Andresen [3] postula la existencia de un “continuum” entre el comportamiento observado en BWR y en PWR. En este “continuum”, el autor incluye los aceros inoxidables austeníticos y las aleaciones base níquel y propone establecer un modelo común para corrosión bajo tensión en agua a alta temperatura basado en los aspectos químicos del problema: química, electroquímica y convección en el fondo de la grieta.

Una aproximación diferente para establecer un modelo de corrosión bajo tensión en medios reductores, en los que la existencia de empobrecimiento en cromo en borde de grano no es justificativa de los fenómenos observados, es tener en cuenta el papel jugado por los aspectos mecánicos. Se considera, que la tendencia a sufrir deformación localizada de algunos materiales como los aceros inoxidables austeníticos podría ser un parámetro clave en la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables austeníticos irradiados y no irradiados. La localización de la deformación es el resultado final de distintos procesos de endurecimiento y ablandamiento en el material y depende fuertemente de la geometría y del modo de carga.

Ensayos de iniciación de muy larga duración (17.000 horas) y de crecimiento de grieta realizados por EDF confirman la idea de que el endurecimiento por deformación es un prerequisite para la iniciación y la propagación de SCC en medios de primario [4]. Los resultados confirman la hipótesis de que es necesaria una velocidad de deformación positiva en el fondo de la grieta para que los procesos de iniciación y propagación de grietas en aceros inoxidables en PWR. La localización de la deformación se observa como una serie de micro-maclas en materiales no irradiados y como “channeling” en materiales irradiados. De acuerdo con, Lee [5] ambos modos de localización de la deformación están asociadas a un deslizamiento planar de las dislocaciones.

Las investigaciones que se están llevando a cabo en este sentido pretenden establecer si la localización de la deformación es causa necesaria y suficiente para que un proceso de corrosión bajo tensión intergranular tenga lugar. En nuestro laboratorio, estamos trabajando en un programa experimental en el que se estudia la respuesta a IGSCC de aceros inoxidables austeníticos, previamente deformados a bajas temperaturas y altas velocidades de deformación, condiciones con las que es posible conseguir la localización de la deformación en materiales no irradiados. Este trabajo es una contribución al proyecto europeo PERFECT.

Aleación X-750

La aleación X-750 es una aleación base níquel, endurecida por precipitación, con elevadas propiedades mecánicas, que es susceptible a corrosión bajo tensión en agua a alta y baja temperatura. En la literatura pueden encontrarse descritos distintos fallos de esta aleación en reactores tipo BWR [6, 7, 8, 9]. Recientemente, se ha detectado un nuevo caso de agrietamiento en los soportes superiores de los "tie rod" de Hatch 1, atribuido igualmente a IGSCC [10].

Respecto a la posible susceptibilidad a corrosión bajo tensión asistida por irradiación (IASCC) de la aleación X-750, es posible encontrar en la literatura algunas evidencias en este sentido. Así, Andresen [11] admite que el papel de la irradiación en el agrietamiento de componentes fabricados de X-750, localizados en zonas de bajo flujo neutrónico, como las bombas de chorro de reactores tipo BWR (fluencia a final de vida $< 5 \times 10^{19}$ n/cm²), o los muelles de los elementos combustible de reactores tipo PWR (fluencia a final de vida 1 a 10×10^{21} n/cm²) es desconocido.

La fluencia estimada para los "tie rods" empleados para reparar la envuelta del núcleo, 1.8×10^{19} n/cm² es del mismo orden que la fluencia a la que Mills [12] encontró que la irradiación aumenta la susceptibilidad de la aleación X-750 a SCC en condiciones de PWR. Teniendo en cuenta que el valor umbral de fluencia para los aceros inoxidables es menor en BWR que en PWR, no es posible descartar la susceptibilidad de la aleación X-750 IASCC, en condiciones de BWR.

De acuerdo con Mills [13], las coladas de X-750 con más de 20 ppm de boro en su composición son más susceptibles a IASCC que las coladas con menos de 10 ppm de boro. El efecto perjudicial del boro se asoció a la fragilización por He, generado como consecuencia de la reacción de transmutación del $B^{10}(n,\alpha)Li^7$. El boro está presente en los aceros inoxidables y en las aleaciones base níquel en concentraciones entre 5 y 30 wppm. De los dos isótopos del boro natural (^{11}B y ^{10}B), solo el ^{10}B , cuya concentración es del 19.9%, sufre la reacción (n,α) con neutrones térmicos. A causa de su alta sección de captura neutrónica, 3840 barns, el 90% de ^{10}B se transforma en 4He y 7Li para una fluencia térmica de 10^{21} n/cm². Dado que cada átomo de ^{10}B se transforma en un átomo de 4He , la proporción de helio que se transforma a partir del boro es de 1:1.

Para fluencias superiores, el níquel del material se convierte en la fuente principal de helio por una reacción en dos etapas. El níquel natural contiene el 68.1 % de ^{58}Ni , que sufre la siguientes reac-

ciones $^{58}Ni(n,\gamma)$
 ^{59}Ni y $^{59}Ni(n,\alpha)$

^{56}Fe . La contribución de estas reacciones a la formación de helio aumenta al aumentar el tiempo de exposición y solo se satura para fluencias térmicas $> 10^{23}$ n/cm², superiores a los rangos de interés de los reactores LWR. El grado de aceleración es directamente proporcional a la relación de neutrones térmicos/rápidos que varía fuertemente con la posición en el núcleo de un LWR. En las aleaciones con níquel esta contribución llega a ser la fuente dominante de helio [13].

Como segunda contribución "in-kind" al proyecto CIR II, hemos llevado a cabo un proyecto de investigación para dilucidar la influencia del helio en la respuesta del X 750 a corrosión bajo tensión en condiciones de BWR. Para ello se utilizaron probetas de la aleación X 750 implantadas con una cierta cantidad de 3He de 34 MeV. Se optó por esta metodología como alternativa a la irradiación neutrónica. Los ensayos tipo CERT (*Constant Extension Rate Test*) se llevaron a cabo en una autoclave instalada en el interior de una celda caliente debido a la activación de las muestras, figura 3. Las concentraciones de helio ensayadas fueron 100, 500 y 1000 appm. Estas concentraciones de helio se consideran representativas de las que se puedan generar por las reacciones de transmutación durante la operación del reactor.

Los resultados obtenidos indicaron un claro efecto del helio en el comportamiento mecánico y en la morfología de las fracturas de la aleación X750. En todos los casos se observó un endurecimiento del material y una disminución de la elongación a la rotura, figura 4. La modificación de ambos parámetros se atribuyó al propio helio y no al daño por irradiación producido por la implantación que se calculó en 0.13 dpa. Sin embargo, no se observó una influencia directa de las concentraciones de helio ensayadas en

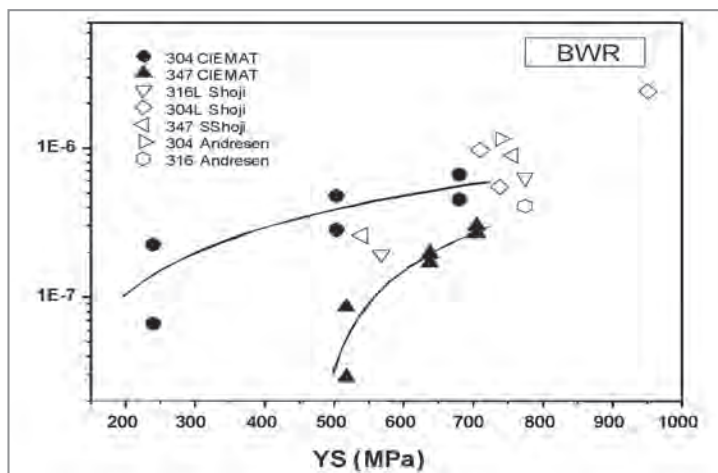


Figura 2. Datos de velocidad de crecimiento de grietas obtenidos en el proyecto ENDURO y comparación con la literatura. Agua con 200ppb de oxígeno (BWR), a 290°C.

la respuesta a corrosión bajo tensión en condiciones simuladas de BWR. El uso de muestras implantadas con helio resultó ser una buena alternativa para simular la situación del material en el reactor, con las ventajas de la menor activación de las muestras y el menor tiempo y coste. Un resumen de los principales resultados de este trabajo puede verse en [14].

Aleaciones 600 y 690: Zona afectada por el calor de soldadura

Las aleaciones base níquel siguen requiriendo la atención de los propietarios de las centrales nucleares, de los organismos reguladores y de los laboratorios. Como es conocido la aleación 600 es altamente susceptible a corrosión bajo tensión en condiciones de primario de los reactores tipo PW, mientras que la aleación 690 es altamente resistente.

A lo largo de los años se han obtenido múltiples datos de propagación de grietas en metales base (aleación 600) y metales de soldadura (aleaciones 82 y 182) pero hasta recientemente no se había prestado atención a la zona afectada por el calor de soldadura. El proceso de soldadura

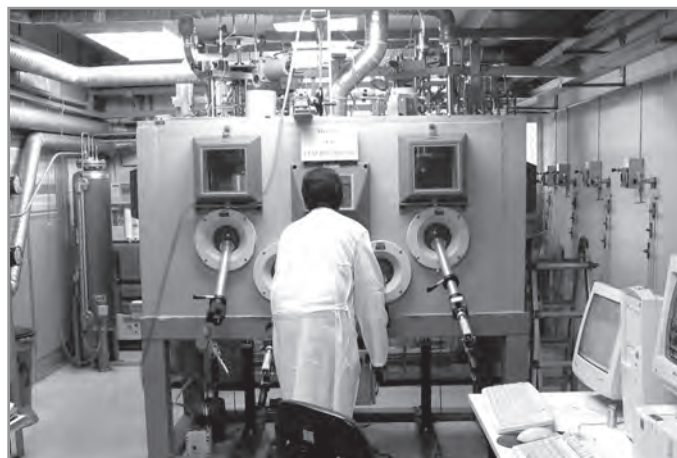


Figura 3. Instalación para ensayos de corrosión bajo tensión con material irradiado en condiciones simuladas de BWR.

provoca alteraciones de la microestructura (disolución de carburos de cromo y crecimiento del tamaño de grano) e incorpora altos niveles de deformación local en áreas adyacentes a la línea de fusión. Estos cambios podrían modificar la respuesta del material frente a PWSCC.

Los primeros resultados sobre velocidad de propagación de grietas en la zona afectada por el calor de soldadura en la aleación 600 han sido publicados por Young [1]. Las velocidades de crecimiento de grieta obtenidas en agua pura fueron de $1,47 \times 10^{-7}$ y $1,06 \times 10^{-6}$ mm/s a 316°C y 360°C, respectivamente, que son 30X mayores que las obtenidos para el metal base en las mismas condiciones. Estos resultados plantean algunas preguntas sobre el comportamiento de la zona afectada por el calor en agua del primario, no solo en el caso de la aleación 600, sino también en el caso de la aleación 690, cuando esté soldada con las aleaciones 52 y 152.

El CIEMAT está llevando a cabo un proyecto de investigación en colaboración con EPRI para la obtención de datos de propagación de grietas en la zona afectada por el calor de distintas combinaciones metal base/metal de soldadura, que atañe a las aleaciones 600 y 690. Los experimentos se están llevando a cabo en condiciones típicas del circuito primario de los reactores tipo PWR, en instalaciones adecuadas para reproducir este tipo de condiciones

CONCLUSIONES

La evolución de los procesos de envejecimiento y las previsiones de operación extendida ponen de manifiesto la necesidad de mejorar la integración del conocimiento generado durante años y la experiencia de operación para avan-

zar en el establecimiento de mecanismos y modelos que faciliten la evaluación proactiva de la vida de los componentes críticos.

REFERENCIAS

- [1]. M.L. Castaño, M.S. García Redondo, G. de Diego Velasco, D. Gómez-Briceño "Crack growth rate of hardened austenitic stainless steels in BWR and PWR environments", Eleven International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Washington 2003.
- [2]. F.P. Ford, P.L. Andresen, "Corrosion in Nuclear Systems: Environmentally Assisted Cracking in Light Water Reactors", Corrosion Mechanisms, Ed P. Marcus, Marcel Dekker, PP 501-546, 1994.
- [3]. P.L. Andresen, "Critical Processes to Model in Predicting SCC Response in Hot Water", CORROSION 2005, paper 5470
- [4]. T. Couvant y otros. "Effect of strain-hardening on stress corrosion cracking of alloy 304 stainless steel in PWR primary environment at 360°C" 12th International Symposium on environmental degradation of material in nuclear power systems-water reactors, 2005
- [5]. E.H. Lee "Origin of hardening and deformation mechanisms in irradiated 316 LN austenitic steel", Journal of Nuclear Materials 296 (2001) 183-191.
- [6]. K. Norring y otros, « Failed Components in the Ringhals 1(BWR) Steam Separator », Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 1999.
- [7]. A. Jenssen y otros, "Influence of Heat Treatment, Aging and Neutron Irradiation on the Fracture Toughness and Crack Growth Rate in BWR Environments of Alloy X-750", 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System- Water Reactors, Edited by TMS 2005.
- [8]. www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/petitions-2-206/directors-decision/1999/dd-99-14.pdf
- [9]. Documento NRC, Inspection Report 50-254/02-03(DRS)
- [10]. U. S. NRC operations Center Event Report, 05/12/2006.

Part 21 notification- BWR core shroud tie rod upper support cracking,

- [11]. P. L. Andresen, F.P. Ford, S.M. Murphy, J.M. Perks, "State of Knowledge of Radiation Effects on Environmental Cracking in Light Water Reactor Core Materials", Fourth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Jekyll Island, 1989.
- [12]. W.J. Mills y otros., "Effect of Irradiation on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloy X-750 and Alloy 625", Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (TMS, 1993), p.633.
- [13]. A. Garner, B.M. Oliver, L.R.Greenwood, D.J. Edwards, S.M. Bruemmer, M.L. Grossbeck, "Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of LWR and Test Reactor Spectral Environments", 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, 2001.
- [14]. J. Lapeña, G. de Diego, D. Gómez-Briceño "Behaviour of helium implanted X-750 in BWR conditions", Fontevraud 2006.
- [15]. G.A. Young y otros, "The Stress Corrosion Crack Growth Rate of Alloy 600 Heat Affected Zones Exposed to high Purity Water" NUREG/CP-00191, The vessel penetration inspection, crack growth and repair conference, Gaithersburg ,Oct 2003.

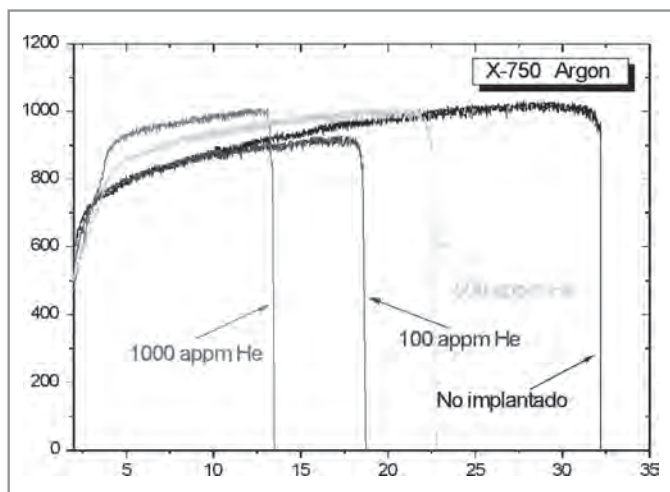


Figura 3. Efecto del helio en las características mecánicas de la aleación X-750, en un medio inerte a 290°C.



Dolores Gómez Briceño: Licenciada en Ciencias Químicas. Actualmente es la directora de la División de Materiales del Departamento de Tecnología del CIEMAT. Pertenece a diversos comités internacionales dedicados al estudio de los materiales estructurales y dispone de una larga experiencia en el estudio de la corrosión bajo tensión en componentes nucleares. Ha asumido la Dirección de los Proyectos de Materiales realizados en el CIEMAT en el marco del PCI.