

Estudios de fenómenos de hidruración y degradación secundaria en combustible BWR

M^a Begoña Remartínez Zato

Se ha desarrollado un nuevo método y un dispositivo de hidruración, fruto de una colaboración entre Iberdrola y el Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC, que permite el conocimiento de los mecanismos que conducen a la hidruración masiva, fragilización y eventual degradación secundaria de combustible BWR en condiciones de fallo primario. El método se basa en la hidruración directa de una vaina de zircaloy desde su superficie interior, estando ésta insertada en una cámara de ultra alto vacío ($T \approx 300^\circ\text{C}$), y mediante el uso de espectrometría de masas es posible observar los procesos de difusión de hidrógeno y precipitación de hidruros en las vainas de zircaloy, hasta que se produce la fragilización del material y una grieta catastrófica, que conduce al final del experimento.

As a result of a collaboration between Iberdrola and the Institute of Materials Science (CSIC), a new method to characterize the hydriding phenomenon and secondary degradation in BWR zircaloy cladding has been developed. The hydriding test method is based in the hydriding process of a BWR zirconium alloy from the inner surface. The zircaloy cladding is inserted into an ultra high vacuum chamber, it is heated up to $T \approx 300^\circ\text{C}$ and a constant flux of hydrogen is passed through the inner surface of the cladding. As a result, the hydrogen diffusion and precipitation processes are studied up to failure (a crack in the cladding material)

Con el fin de conocer los mecanismos que dan lugar a la degradación secundaria en elementos de combustibles de centrales BWR, en Iberdrola se lanzó hace casi diez años un extenso programa que permitiera llegar a entender y conocer todos los procesos involucrados en la degradación secundaria. Una de las vías de actuación de dicho programa, que incluía la participación en foros internacionales especializados de la relevancia de los programas "NFIR" (Nuclear Fuel International Research) y "RFP" (Robust Fuel Program) de EPRI, la colaboración con fabricantes de combustible (ENUSA, ABB –actualmente Westinghouse–), programas de I+D con institutos y centros tecnológicos, ha sido el desarrollo de un sistema innovador de hidruración controlada de vainas de combustible nuclear no irradiadas.

Dicho programa de hidruración, denominado inicialmente HZIRCA (Hidruración de vainas de zircaloy), proponía el desarrollo de un dispositivo de hidruración controlada a alta temperatura ($T \approx 300\text{--}350^\circ\text{C}$) desde el interior en vainas de combustible no irradiadas [1]. Su diseño innovador (primero en el mundo de sus características que consideraba los efectos de la captura de hidrógeno en el material de la vaina desde su superficie interior [2]), se desarrolló en el marco de una colaboración con el Insti-

tuto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y ha sido patentado nacional e internacionalmente, gracias a su condición única de experimentación reproduciendo temperatura y presencia de hidrógeno seco en contacto con la superficie interior de vainas de combustible no irradiadas. Se trata, por tanto, de un dispositivo diseñado específicamente para estudios de degradación secundaria de combustible por hidruración y fragilización. Estudios científicos recientes relacionan la presencia de hidrógeno seco en el interior de la vaina de combustible lejos del fallo primario (generado a partir de procesos locales de corrosión por contacto de la superficie interior de la vaina con el agua del reactor) con la hidruración masiva del material y, a consecuencia de ello, con su fragilización y posterior evolución hacia un fallo secundario.

Se trata por tanto de disponer de un método capaz de proporcionar un estudio, tanto básico como aplicado, de los procesos que tienen lugar durante la hidruración, con el fin de obtener información acerca de cómo la superficie interna y las propiedades estructurales de volumen pueden condicionar la resistencia a la hidruración de

las distintas aleaciones de zirconio utilizadas como material de las vainas de combustible BWR.

El la figura 1 se puede observar un esquema del dispositivo de hidruración desarrollado. Se ha diseñado y construido un equipo de ultra alto vacío en el cual, mediante los apropiados cierres y pasamuros, se inserta un segmento de vaina de un metro de longitud y se hace circular por su interior H_2 con un grado de pureza superior a 10 ppm., pureza lograda gracias a la estanqueidad de la línea. El trozo de vaina lleva incorporados tres

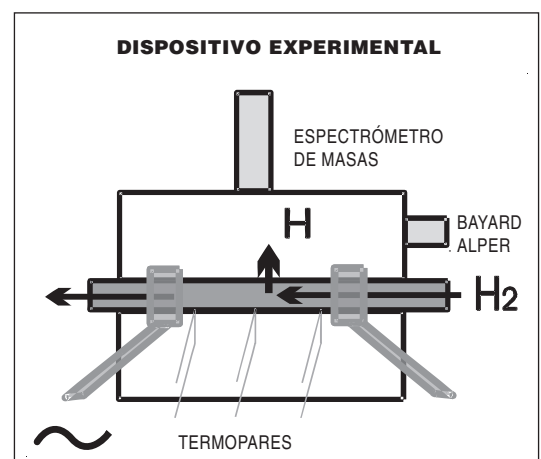


Figura 1. Dispositivo experimental desarrollado para estudios de hidruración y degradación secundaria de combustible BWR.

termopares para control de temperatura y es caldeado directamente por corriente alterna. Una vez instalada la vaina de zircaloy en el dispositivo de hidruración, se hace un desgasificado de la línea, y a continuación se hace circular un caudal constante de H_2 por el interior del tubo, a la vez que se caldea el sistema hasta la temperatura del experimento ($T \geq 300^\circ C$), que se mantiene constante durante todo el ensayo.

Los parámetros principales registrados durante el experimento son: presión total, espectros de presiones parciales, temperatura, caudal de gas circulante y corriente de caldeo. La temperatura se controla

mediante el termopar central y un sistema diferencial-integral-proporcional.

Conforme avanza el experimento el hidrógeno va penetrando hacia el interior del material base, en forma de hidrógeno atómico, quedándose la mayor parte retenido (disuelto) en la red cristalina del zircaloy, pero una pequeña parte consigue llegar hasta la superficie exterior de la vaina (situada en la cámara de ultra alto vacío), se recombina en hidrógeno molecular y es detectado por un espectrómetro de masas. Cuando la cantidad de hidrógeno disuelto en el zircaloy es superior al límite de solubilidad (a la temperatura del experimento)

[4,5,6], se produce la precipitación en forma de hidruros de zirconio. Estos hidruros tienen un volumen específico mayor que el material base, por lo que se generan tensiones en el interior a consecuencia de las cuales se produce al cabo de un tiempo el agrietamiento del material. En ese momento, se produce una subida brusca en la cantidad de hidrógeno que se detecta en la cámara de vacío, y tanto el sistema de caldeo como el paso de hidrógeno en la línea se paran automáticamente.

En la figura 2 se puede observar una fotografía del dispositivo experimental, junto con toda la instrumentación asociada.

El análisis metalográfico y de difracción de rayos X de la sección transversal en la zona del fallo, así como estudios de propiedades mecánicas del material hidrurado permiten conocer el proceso que conduce al inicio del fallo de la vaina.

Adicionalmente, gracias a la instrumentación asociada, se pueden hacer experimentos parciales de hidruración. Esto genera un gran número de posibilidades de experimentación, entre ellas parar el proceso de hidruración antes de que se produzca la saturación y precipitación de los primeros hidruros de zirconio, hidrurar solamente el "liner" o capa interior de zirconio en muestras de zircaloy-2 con "liner", conseguir una cantidad aproximada de hidrógeno en la muestra, etc. Gracias a estos experimentos, se pueden establecer correlaciones de la variación de las propiedades de las distintas aleaciones comerciales en función del contenido y distribución de hidrógeno en las mismas, así como comparar tiempos de fallo para las mismas condiciones de hidruración.

La figura 3 muestra un ejemplo de curva obtenida en un experimento de hidruración de zircaloy. Representa la evolución de la presión parcial de hidrógeno detectada en la cámara de ultra alto vacío como consecuencia de la permeación de hidrógeno a través de una vaina de zircaloy.

La curva muestra cuatro zonas: una subida inicial, seguida de una saturación, una caída de presión y un brusco incremento final de la misma. Este último incremento conduce a que el sistema de control corte automáticamente el caldeo del tubo e indica que se ha producido una grieta en la pared de la muestra ensayada, permitiendo el paso "libre" de hidrógeno hacia el detector. En líneas generales, el proceso descrito por la curva anterior podría ser el siguiente: el hidrógeno penetra en la vaina desde su superficie interior. Una parte de este hidrógeno queda retenido en solución sólida a lo largo del espesor y una pequeña parte, a través de procesos de difusión, llega hasta

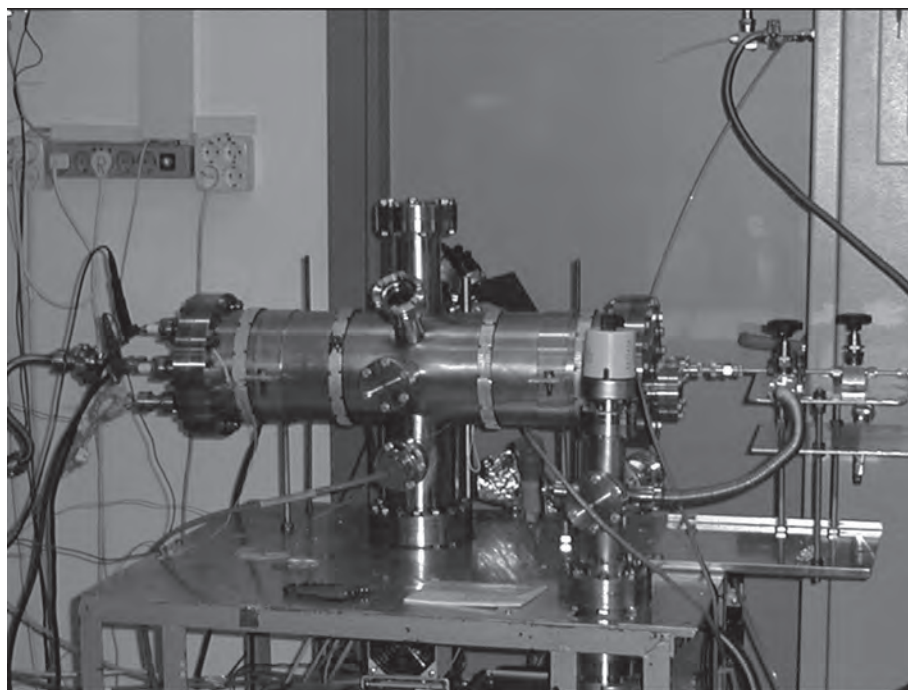


Figura 2. Fotografía del dispositivo de hidruración controlada con su instrumentación.

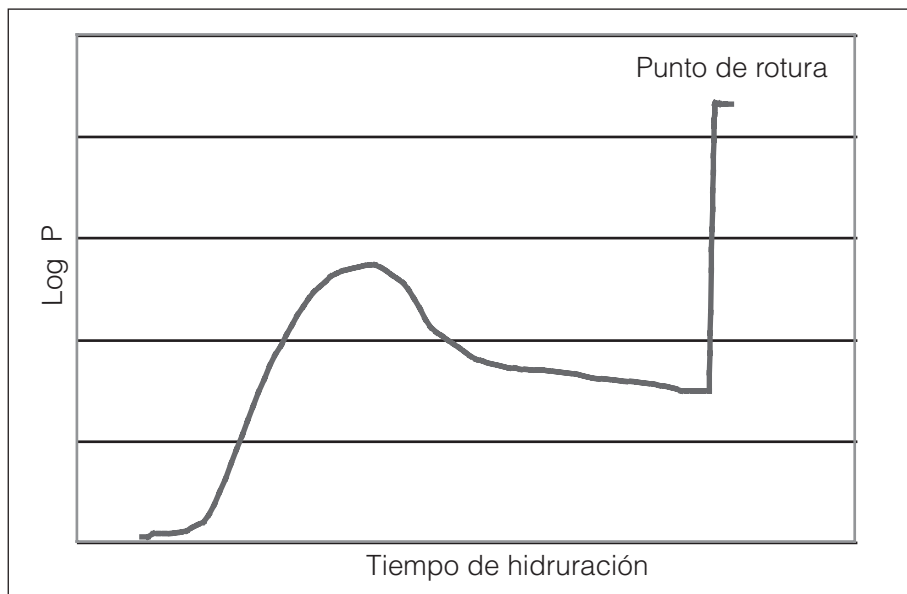


Figura 3. Curva de hidruración en muestra de zircaloy comercial.

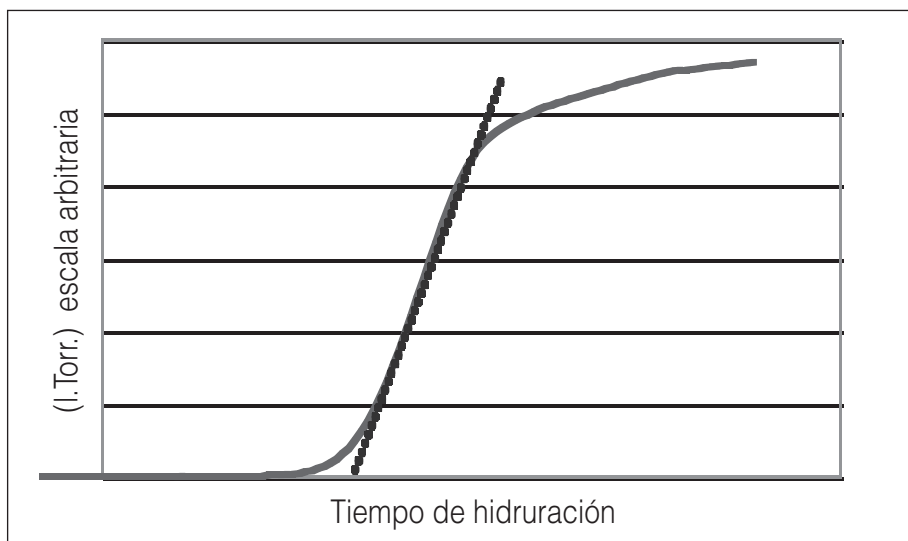


Figura 4. Curva de permeación de hidrógeno.

la superficie exterior de la vaina (que recordemos que está a su vez en una cámara de vacío), y es registrada por el detector. Conforme avanza el experimento, la cantidad de hidrógeno que llega al detector va aumentando, hasta que empieza a precipitar en forma de hidruros, que a su vez actúan como sumideros, y como consecuencia la cantidad de hidrógeno que llega a la parte exterior de la vaina disminuye y se alcanza un valor más bajo de concentración, en equilibrio, entre el hidrógeno difundido y el desorbido. Posteriormente, la evolución de la curva de hidruración varía según el tipo de aleación [2], pero siempre acaba con una subida brusca correspondiente a la formación de una grieta en la muestra ensayada, que produce un incremento muy acusado en la presión de hidrógeno de la cámara de vacío.

Integrando la curva de presiones, podemos obtener la "curva de permeación de hidrógeno" (representada en la figura 4). A partir del final de la zona de saturación de la figura 3 se observa una caída con el tiempo de la corriente necesaria para mantener la temperatura en el centro de la vaina, es decir, un aumento de la resistencia eléctrica en la muestra. Esto se puede interpretar como un incremento de la resistencia eléctrica debido al proceso de hidruración, relacionado con un crecimiento local del hidruro de forma masiva, y está ligado con la caída de la presión parcial de hidrógeno en el exterior del tubo (figura 3). Esto corresponde a un descenso del flujo de hidrógeno que atraviesa la vaina.

La zona inclinada de la figura 4 corresponde a la saturación de hidrógeno en solución en la muestra, y su intersección con el eje de tiempos (tiempo de permeación) sugiere el tiempo en que se inicia la precipitación. Este tiempo puede utilizarse como parámetro para comparar

el comportamiento a hidruración de las distintas aleaciones comerciales.

Cuando al final del proceso la presión sube bruscamente, el caldeo se interrumpe y se congela la hidruración. La vaina se retira del equipo y se estudia metalográficamente. En general presenta en la pared exterior el inicio de formación de una grieta, que corresponde a una hidruración local masiva o a un frente de hidruración (figura 5), dependiendo de la estructura metalúrgica del material. El proceso de formación del frente de hidruración en estos experimentos es morfológicamente semejante al descrito en la bibliografía para muestras irradiadas y fuertemente hidruradas.

Dos parámetros significativos pueden deducirse de los experimentos: el tiempo de permeación y el tiempo de iniciación de grieta, que permiten la comparación entre el comportamiento de distintas aleaciones. El método se ha aplicado al estudio de la resistencia a la hidruración de muestras con diferentes estructuras, y los resultados indican que las diferencias obtenidas pueden influir en el comportamiento a hidruración dentro del núcleo del reactor. Además, el método permite evaluar de forma simple, rápida y concluyente si las mejoras que se van introduciendo en los materiales de las vainas, en cuanto a permeación de hidrógeno, son o no intrínsecamente significativas, y puede considerarse un paso previo a la experimentación en reactor, que supone ahorro en tiempo, costes y complejidad de evaluación.

Finalmente, destacar que tanto la metodología descrita en este artículo como los resultados de los ensayos de hidruración aquí presentados son fruto del esfuerzo y un trabajo continuado a lo largo de varios años de un gran equipo de personas, entre las que cabe destacar Jaime Izquierdo y Diego Molina, de Iberdrola,

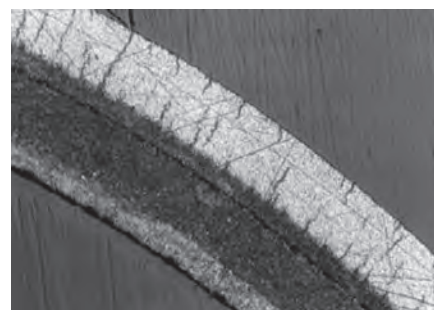


Figura 5 Sección transversal de vaina de zircaloy en la zona de fallo.

en sus inicios, José Luis Sacedón, del Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC, en el dispositivo experimental, así como Samuel Pérez y Pedro Mata, de Iberdrola, a lo largo de todo el proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Método de determinación de la resistencia a la hidruración en vainas de combustible nuclear. Procc. 27 Reunión anual SNE (2001) J. L. Sacedón, M. Díaz, J. S. Moya, B. Remartínez, J. Izquierdo.
- [2] M.B. Emolselhi. Journal of Alloys and Compounds. 231 716 (1995)
- [3] Estudio de la formación y estructura de frentes de hidruración en vainas de combustible nuclear. 29 Reunión anual SNE (2003). M. Díaz, J. S. Moya, B. Remartínez y J. Izquierdo J. L. Sacedón
- [4] J. J. Kearns, J. Nucl Mater., 22(1967) 292
- [5] D.Khatamian, V.C Ling, J. Alloys Comp., 253 (1997) 162
- [6] M. P. Puls, Acta Metall., 29 (1981) 1961.



Mª Begoña Remartínez Zato

Licenciada en Ciencia Físicas por la Universidad Complutense de Madrid, con especialización en materiales, e Ingeniero de Materiales por la Universidad Politécnica de Madrid, comenzó su carrera profesional en el estudio de tensiones residuales en soldadura con sensores de fibra óptica en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales (UPM), incorporándose posteriormente a Iberdrola en el año 1999, en la sección de materiales avanzados y materiales de combustible nuclear. Actualmente es responsable de la sección de Tecnología de Materiales del Departamento de Tecnologías de Iberdrola Generación.