

Investigación sobre el mecanismo de formación de depósitos en la barra combustible

N. Doncel

La interrelación entre la química del refrigerante y el comportamiento del combustible en el núcleo del reactor se considera hoy en día como uno de los puntos clave en la gestión del reactor. Fenómenos como el *Axial Offset Anomaly* y su asociación con potenciales mecanismos de precipitación de boro en el *crud* depositado sobre las barras combustibles, han puesto de manifiesto la necesidad de una mejora en el conocimiento de estos mecanismos. Por ello Enusa, en colaboración estrecha con la industria nacional, y más tarde con EPRI, ha impulsado un proyecto para investigar las reacciones químicas que determinan el mecanismo básico de precipitación/disolución del boro en la vaina. Con este propósito se ha llevado a cabo un programa de ensayos en una instalación específicamente construida para representar condiciones térmicas (tasa de ebullición subenfriada) y químicas (pH, concentración de Ni) de operación de barras combustible PWR, y cuyo principal objetivo ha sido la detección de boro y litio precipitados en la capa de *crud*. Los principales resultados de la investigación realizada, así como sus conclusiones, han contribuido significativamente al entendimiento general de estos fenómenos, y serán el objeto del presente artículo.

Nowadays, the interrelation between the chemistry of the coolant and the behavior of the fuel in the reactor core is considered one of the key points in the management of the reactor. Phenomena as the "Axial Offset Anomaly" and its association with potential Boron precipitation mechanisms in the "crud" deposited on the fuel have shown the necessity of an improvement in the knowledge of these mechanisms. Following this reasoning Enusa, in close collaboration with the national nuclear industry, and later with EPRI, has developed a project to investigate the chemical reactions determining the basic precipitation mechanism/dissolution of Boron in the fuel cladding. With this purpose, a test program in an specifically installation has been carried out to represent thermal conditions (sub-cooling boiling rate) and chemicals (pH, concentration of nickel) of PWR fuel rods, with the main objective of detecting the Boron and Lithium into the "crud" layers. The main results of this investigation, as well as their conclusions, have contributed significantly to the general understanding of these phenomena, and will be presented in the following paper.

INTRODUCCIÓN

Con el nombre de *Axial Offset Anomaly* (AOA) o *Crud Induced Power Shift* (CIPS) se describe el fenómeno de asimetría no esperada en la forma axial de potencia del combustible observado en algunos reactores de agua a presión (PWR). Este fenómeno, que se detecta originalmente en plantas americanas de cuatro lazos a finales de la década de los 90, se relaciona con la precipitación del boro en la superficie del combustible en presencia de una

película de depósitos de productos de corrosión [1, 2], en condiciones de ebullición subenfriada y con determinada química en el primario. Se pone así de manifiesto la necesidad de desarrollar un mayor entendimiento de la interrelación entre la operación del combustible en el reactor, la vida de los materiales que constituyen el circuito primario y los cambios en la química del refrigerante.

A partir de ciertos postulados teóricos, Enusa ha impulsado un proyecto para investigar las reacciones químicas



NURIA DONCEL GUTIÉRREZ
(ENUSA Industrias Avanzadas S.A.) es licenciada en Ciencias Químicas y Master de Energía Nuclear por la Universidad Autónoma de Madrid. Incorporada a Enusa en 1995 en el Departamento de Ingeniería del Producto como responsable de diseño de barra combustible BWR y PWR y del área de interacción entre química del refrigerante y comportamiento de la barra combustible.

cas que se producen en el entorno de la vaina y que pueda explicar el mecanismo básico de precipitación/disolución del boro en la vaina, así como las circunstancias que lo determina. Con este fin, desde hace algo más de diez años, se ha llevado a cabo un programa de ensayos en una instalación específicamente construida en Studsvik Nuclear AB, y cuyos resultados han supuesto una relevante aportación al conocimiento de este fenómeno. Para ello Enusa ha contado con la valiosa e imprescindible colaboración, tanto económica como técnica, de Iberdrola Generación S.A, Asociación Nuclear Ascó-Vandellós II A.I.E. y A.I.E. Centrales Nucleares Almaraz-Trillo.

El experimento "español" de AOA en Studsvik, como se empezó a conocer a nuestro proyecto, suscitó el interés de la industria internacional. En 2003 el *Electric Power Research Institute* (EPRI) se incorpora al proyecto como socio participante y decide incluirlo como parte del *Reliability Fuel Program*, con lo que el proyecto puede además contar con la contribución de notables expertos que colaboraron en

la evaluación de resultados y en la elaboración de ideas y propuestas interesantes para la consecución de los objetivos que perseguíamos desde la industria nuclear nacional.

EXPERIMENTO ESPAÑOL SOBRE AOA EN STUDSVIK

El término *crud* es el utilizado para denominar a los depósitos producidos como consecuencia de la deposición de los originados por la corrosión y el desgaste y que llegan a activarse al someterse a radiación. Estos depósitos pueden encontrarse tanto en las superficies fuera del núcleo, como sobre el combustible, siendo el Ni y el Fe los componentes principales en forma de níquel-ferritas. En barras combustible que han sufrido AOA se han identificado también compuestos de níquel sin Fe, bien NiO o Ni elemental.

En un PWR el control de la química del primario pasa indefectiblemente por el control del pH del refrigerante ya que es necesario operar con una concentración de ácido bórico relativamente elevada. La experiencia existente demuestra que la corrosión del material de los generadores de vapor (aleaciones base níquel: Alloy 600, Alloy 690, Alloy 800) y del resto de los materiales del primario, tales como los aceros inoxidables, disminuye cuando aumenta el pH dentro de un rango de 6,9 hasta 7,4. Por ello, con el fin de reducir la corrosión de los materiales del primario se utiliza hidróxido de litio para controlar el pH y mantenerlo dentro de estos límites.

El experimento trataba en sus inicios de comprobar la teoría propuesta por Francisco Tarín [3], que se resume en el siguiente concepto básico: "Cuando hay boro en el refrigerante, y el pH (función del boro, litio, temperatura) excede de un valor umbral (entre 7,2 y 7,4), algún mecanismo produce la precipitación del boro del refrigerante en el *crud* del combustible. Cuando este pH del refrigerante cae por debajo de dicho umbral, el boro se redissuelve en el refrigerante. La precipitación de cationes metálicos en un PWR (especialmente de níquel), en forma de hidróxidos, cuando el pH local sobrepasa el pH umbral de precipitación, puede producir la coprecipitación de algunos iones de boro".

De acuerdo con esta hipótesis, la presencia de níquel es esencial para la precipitación de los compuestos de boro que conducen a la aparición de anomalías de *Axial Offset*. La comprobación de esta primera teoría fue el motor de la primera fase del experimento que comenzó a finales de 1999 con la investigación de la influencia

del pH y Ni+2 en la formación de depósitos de productos de corrosión o *crud* y en la retención de los boratos de litio responsables del AOA en reactores PWR.

Cuatro series de experimentos en autoclave se han llevado a cabo en Studsvik Nuclear AB para simular las condiciones de las barras con *crud* que han experimentado AOA. En total han sido once años de experiencia con sucesivas y evidentes mejoras en el proceso y en los métodos analíticos fruto del trabajo de colaboración llevado a cabo.

Todos estos experimentos se ha compilado en dos informes de EPRI, incluyendo todos los detalles de los experimentos junto con los resultados obtenidos *Technical Report 1013423* [4] editado en 2006 y su actualización, *Technical Report 1021038* [5] editado en 2010. Asimismo, a lo largo de estos años los resultados del experimento se han hecho públicos tanto a nivel nacional en reuniones de la SNE [3], [9] como en congresos internacionales [6], [7], [8] y [10].

Descripción experimental

Los ensayos experimentales se realizaron en Studsvik AB simulando las condiciones de operación de un reactor PWR en autoclave. Se han utilizado vainas de Zirlo calefactadas en aproximadamente 0,055 m (ver *hot finger* en Figura 1). Se realizaron experimentos con la vaina limpia o cubierta previamente por una capa de *pre-crud*. Para generar este *pre-crud* se inyecta níquel y hierro en condiciones controladas y de alta temperatura de forma que se deposite una capa de óxidos de estos elementos de un espesor y porosidad prefijados. La estructura

se investigaba en cada experimento y dependiendo de las condiciones, el espesor variaba desde micras hasta 1 mm.

Para alcanzar las temperaturas deseadas, el agua se precalentaba antes del autoclave pero se disponía de un calentador adicional en la parte baja del autoclave para mantener las condiciones deseadas. Con todo ello, el flujo calorífico correspondía aproximadamente al 80% del promedio de operación de un reactor PWR comercial.

Aunque en autoclave no existe el fenómeno de convección forzada típico de un reactor, se confirmó analíticamente que las condiciones de flujo calorífico son las adecuadas para simular las condiciones termohidráulicas de las zonas más calientes de un reactor susceptible de sufrir una anomalía de *Axial Offset*.

Condiciones de los ensayos

La Tabla 1 muestra las condiciones de operación utilizadas a lo largo de las distintas etapas del experimento.

Todos los experimentos se realizaron con una concentración inicial de níquel inicial entorno a 1 ppb. No obstante, durante el seguimiento podían llegar a ser del orden de tres a siete veces más altas procedente de las paredes del autoclave de Inconel 600. Este hecho se considera también representativo de las condiciones de operación de un PWR.

Técnicas de análisis

Después de cada experimento, y en ocasiones antes para caracterizar el *pre-crud*, se prepararon muestras correspondientes a tres zonas definidas: inferior, media y superior en función de la posición en la zona calefactada.

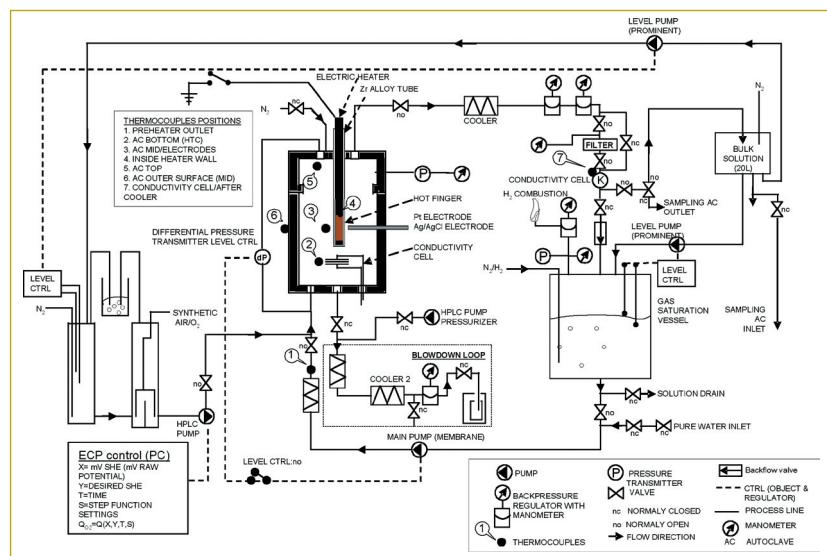


Figura 1. Descripción de la instalación del experimento español, en Studsvik.

Parámetro	Fase 1 (Demostración de capacidades)	Fase 2 (Influencia del pH y el "crud")	Fase 3A – 3B (Confirmatorias)	Fase 3C – 4A/B (Soluciones de mitigación)
P (bar)	130	155	155	155
T _{sat} (°C)	330	344 – 357	344 – 379	344 – 379
Flujo agua (ml/min)	20-30	20-30	30	30
Ebullición	Neta-Subenfriada-No	Subenfriada	Subenfriada	Subenfriada
"pre-crud"	No	No - Si	Si	Si
[B], ppm	1200	1200	300 - 1200	1200
[Li], ppm	2,2	2,2 - 6,0	0,2 - 2,2 - 6,0	2,2 - 6,0
pHT _{sat}	7,4 (4,0 con HNO ₃)	7,7 - 8,1	7,2 - 7,7 - 8,1	7,7 - 8,1
Otros aditivos	No	No	No	EBA / Cinc

Tabla 1. Resumen de las diferentes condiciones de operación a lo largo del experimento.

De cada zona se recogía de la superficie como mínimo una porción de la capa de depósitos.

Después de pesar las muestras se estimaba la densidad del *crud* (en mg/cm²). A continuación, se aplicaron a lo largo de los experimentos, técnicas cada vez más avanzadas para el análisis de los depósitos: *Laser Raman Spectroscopy*, *X-Ray Power Diffraction (XRD)*, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)* y *Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)*.

RESULTADOS

Fase 1: demostración de capacidades del experimento

Durante la primera fase se dio un paso fundamental confirmando la viabilidad del experimento para evaluar distintos escenarios y mostrar deposición de compuestos de boro y litio incluso sobre una barra limpia.

Se estableció la importancia del control de las condiciones termohidráulicas en base a ensayos en ebullición neta, subenfriada y sin ebullición. Sin ebullición, solo se observó la formación de un depósito conteniendo una pequeña cantidad de ácido bórico. La precipitación de boratos de litio (LiBO₂ y Li₂B₄O₇) se observó de forma extensa en condiciones de ebullición neta, alto pH, bajo potencial, y en menor cantidad en condiciones de ebullición subenfriada, alto pH, alto potencial. En ebullición subenfriada, las medidas de conductividad *online* confirmaron fenómenos de formación y redisolución de precipitados conteniendo litio y boro.

Fase 2: influencia del pH y del espesor de *crud*

Durante la segunda fase del programa, se realizaron estudios paramétri-

cos de las variables relacionadas con las condiciones de operación y con la química del primario que se considera tienen influencia en el fenómeno de AOA. Los efectos del pH, del espesor de *crud*, de la ebullición subenfriada y del potencial electroquímico se estudiaron en varios ensayos diferentes. Durante esta fase se identificó la necesidad de realizar modificaciones para aproximar las condiciones de operación de autoclave a los puntos calientes de un reactor comercial: temperatura, flujo calorífico y presión más alta.

En ese momento, Studsvik ideó un procedimiento de vaciado a presión que ha sido clave para demostrar que los depósitos obtenidos durante los

experimentos se preservan después de parar el autoclave. Esto nos ha permitido mostrar los depósitos obtenidos sin que los cambios de presión y temperatura al final del experimento los alteren. Esta sería la única forma de simular la operación real de un PWR a potencia, ya que las medidas que se realizan sobre combustible real están siempre afectadas por los protocolos de química de parada.

Desde la Fase 2 se aplica este procedimiento de vaciado del autoclave con resultados muy satisfactorios. La Fase 2B se realizó con barra limpia y en ella se obtuvieron depósitos de boro y litio después de varias semanas de operación de autoclave con valores de pH variable. Los espesores de de-

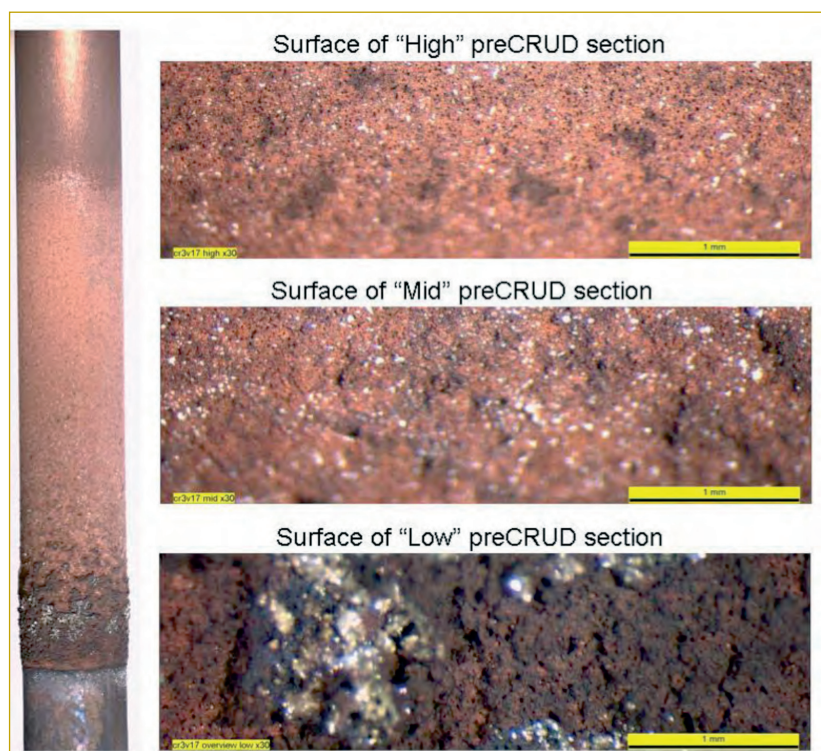


Figura 2. Aspecto del "pre-crud"

pósitos fueron desde las 2-3 μm hasta 20 μm de espesor.

En la Fase 2C se incorporó una nueva variable: barras con *pre-crud* inicial antes del ensayo (Figura 2). Si bien el aspecto era similar al *crud* de un reactor comercial, el espesor excedía los valores que se consideran típicos del combustible PWR. De hecho, el espesor del *pre-crud* tuvo una variabilidad muy importante que sin duda aceleró la deposición de los boratos. La mayor cantidad de boratos se midió en el interior de la zona de máximo espesor.

También se observó mayor deposición en condiciones de pH alto que a pH bajo para espesores de *crud* similares. En este momento se pudo empezar a evidenciar la correlación entre la deposición de boro y la presencia de níquel, aunque no era posible descifrar el papel del *pre-crud*, puesto que la mayor parte de níquel se depositaba sistemáticamente en la zona interna del *crud* y allí también se observa la mayor parte del boro. Exámenes posteriores han permitido concluir que el espesor del *crud* y su composición tienen una influencia significativa en la deposición de boro a cualquier condición de pH (Figura 3).

Implementación de mejoras entre fases

Antes de iniciar la Fase 3 se llevó a cabo una mejora en el procedimiento de preparación del *pre-crud* controlando cuidadosamente los diferentes pasos y garantizando que este *pre-crud* es reproducible.

La fase 2 también había puesto en evidencia que la concentración de oxígeno para obtener el valor de 300 mV era demasiado elevada provocando una presencia masiva de óxidos de hierro del tipo hematita Fe_2O_3 que no es típico de las experiencias de raspado de *crud* que se han realizado en reactores comerciales. Por lo tanto, en las siguientes etapas se ha reducido el valor del potencial electroquímico a -500 mV ECP, para evitar la formación de este tipo de óxidos de hierro, poco representativos.

Fases 3A y 3B: confirmatorias y garantes de la reproducibilidad de los resultados

La más importante de las observaciones obtenidas en las fases 3A y 3B fue la confirmación de la presencia de una considerable cantidad de depósitos de boro y litio en condiciones de ebullición sub-enfriada y en presencia de un *pre-crud* para distintas condiciones de pH y de potencial

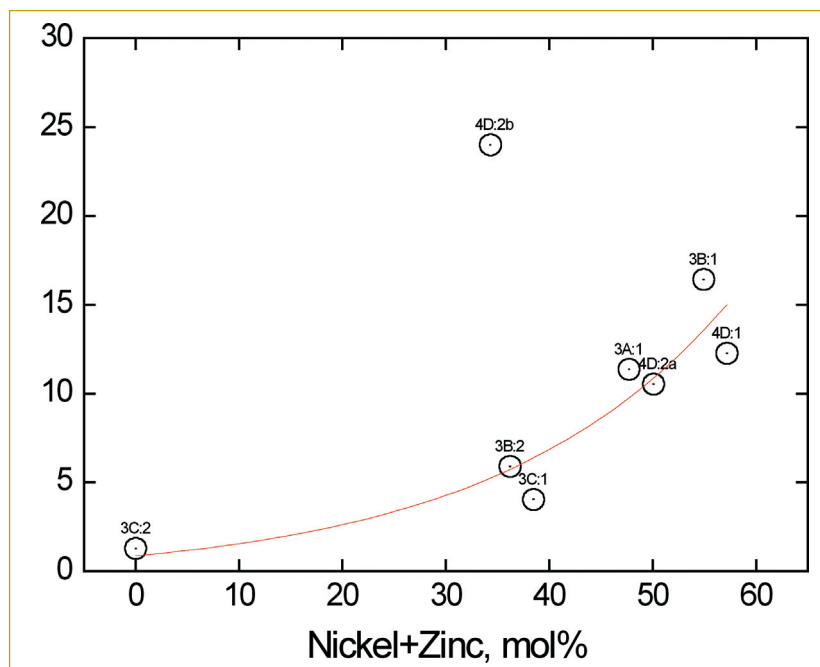


Figura 3. Correlación entre el Boro depositado en el crud y la concentración de Níquel y de Cinc en este experimento.

electroquímico.

Se hizo necesario identificar de qué compuesto se trataba para lo que se utilizó una técnica de microscopía con alta resolución (STEM) capaz de separar claramente los compuestos de boro, lo que no era posible con técnicas como la espectroscopia XRD o Láser Raman. Con esta técnica se ha confirmado la presencia del tetraborato de litio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

En la Fase 3B:2 se mantuvo el autoclave en operación durante el doble de tiempo de autoclave (cuatro semanas). Como resultado se ha obtenido una cantidad de boro y litio similar a la Fase 3A:1 y se ha confirmado la presencia de cristales de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Se sugirieron varias conclusiones: se trata de una cinética rápida de formación compuestos de boro y litio con una saturación rápida, del orden de las dos semanas para las condiciones del ensayo.

Fase 3C y Fase 4: soluciones de mitigación

A partir de la Fase 3C:1 se inició la búsqueda de posibles soluciones de mitigación para lo que se estudiaron algunas de las posibles tendencias en química del primario (como el uso del EBA, *Enriched Boric Acid*) o de prácticas más habituales (como la inyección de cinc) y evaluar el riesgo de aparición del fenómeno de AOA.

El primer objetivo fue el ácido bórico enriquecido en ^{10}B (*Enriched Boric Acid*, EBA). El uso de este compuesto

permite reducir la concentración de ácido bórico, necesario para el control de la reactividad en el núcleo, y por añadidura la de hidróxido de litio, necesario para controlar el pH. En este caso concreto, las condiciones eran muy extremas con un porcentaje elevado (80%) de EBA, por lo que las concentraciones de boro y litio fueron mucho menores (300 ppm de boro y 1.7 ppm de litio) para tener el mismo pH alto, típico de los últimos experimentos. Sin embargo, para un *pre-crud* de aproximadamente 100 micras se ha observado una presencia significativa de compuestos de boro y litio. Considerando la alta concentración en ^{10}B del ensayo (80% EBA), estaríamos provocando un riesgo de AOA mayor aún. Este resultado implica que la aplicación de una química basada en EBA para plantas susceptibles de AOA y con presencia de depósitos en el combustible deba ser analizada exhaustivamente.

Para el diseño de la segunda experiencia de mitigación, se consideró una de las conclusiones más importantes derivadas de los análisis realizados con ToF-SIMS en los diferentes ensayos: las zonas de precipitación del boro coinciden con las de níquel (Figura 4).

Por ello, la experiencia siguiente fue diseñada para evaluar un *pre-crud* de solo hierro (Fase 3C:2), eliminando las fuentes de níquel en el primario. Este experimento confirmó la conclusión de que la concentración de boro

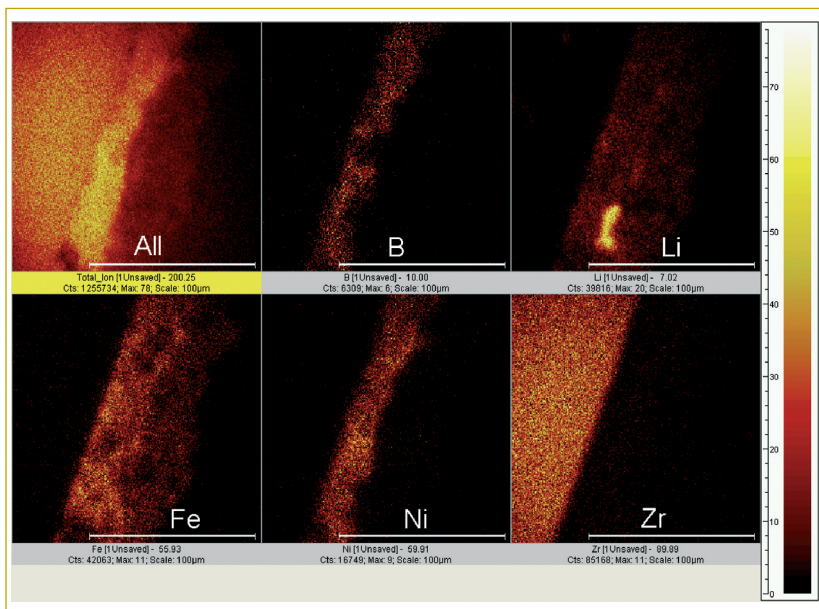


Figura 4. Distribución de elementos a lo largo de una sección medida por ToF-SIMS.

depositada aumenta linealmente con la concentración de níquel que existe en el *crud*.

Finalmente, el uso de inyección de cinc en el refrigerante primario de los reactores PWR se ha convertido en una práctica habitual en los últimos años. En este experimento se quiso dar respuesta a la perspectiva a corto plazo del impacto de la inyección de cinc sobre el riesgo de AOA. Por ello, se estudió la inyección de 40 ppb de cinc, típico valor máximo en reactores comerciales y una condición extrema de 80 ppb.

Los resultados mostraron que efectivamente el cinc queda retenido sobre las capas de *crud* presentes en la superficie del combustible en forma de espinelas conteniendo átomos de cinc aunque en cantidades relativamente bajas. No se observó formación de otros compuestos de cinc incluso con concentraciones elevadas de cinc.

En conclusión, los resultados de esta fase indicaron que la operación con inyección de cinc en un PWR no supone un aumento del riesgo de AOA a corto plazo. No obstante, teniendo en cuenta que la inyección de cinc se prolonga en el tiempo queda sin resolver el impacto de un *pre-crud* rico en cinc y cómo podría incluso mejorar el comportamiento frente al fenómeno del AOA, dado que podría considerarse una forma de eliminar el níquel.

CONCLUSIONES

Las conclusiones que se pueden extraer de este experimento se resumen a continuación y son fundamentales para el conocimiento del fenómeno de AOA:

- Una considerable cantidad de boro se deposita en presencia de *crud* bajo distintas condiciones de pH, tiempo de autoclave y espesor de *crud*.
- La deposición de boro aumenta linealmente con la concentración de níquel en el *crud*, para diferente pH, tiempo de autoclave y espesores de *crud*.
- En condiciones de alto pH, la deposición de litio aumenta con la concentración de hierro en el *crud* mientras que a bajo pH disminuye.
- Para todos los ensayos realizados a alto pH se ha confirmado la presencia de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ usando la técnica de difracción electrónica STEM.

En cuanto al efecto del EBA y de la inyección de cinc las conclusiones son claras, se debe ser muy cauto antes de implementar un cambio a química de EBA en plantas PWR con riesgo de AOA. Por el contrario, no existe efecto del cinc, en las concentraciones habituales, sobre el riesgo de AOA.

Finalmente, se debe mencionar que el experimento "español" de AOA en Studsvik ha influido en aspectos fundamentales dentro la industria internacional al confirmar un buen número de las hipótesis que se manejan en el fenómeno del AOA. Una de las más interesantes contribuciones del experimento ha sido la determinación del tetraborato de litio como el compuesto que se forma durante el proceso de retención de boro y litio. EPRI ha utilizado como referencia estos resultados de nuestro experimento para el desarrollo y validación de su código de evaluación de riesgo de AOA, denominado BOA, ampliamente utiliza-

do por la industria internacional en los últimos años.

REFERENCIAS

- [1]. Root Cause Investigation of Axial Offset Anomalies, EPRI, Palo Alto, CA: 1997 TR-108320
- [2]. EPRI TR-1008102, PWR Axial Offset Anomaly (AOA). Guidelines, Revision 1, Palo Alto, CA, June 2004
- [3]. F. TARÍN, "Anomalías de Axial Offset y pH local. Un nuevo punto de vista". Sociedad Nuclear Española, 25 Reunión Anual, Nov. 1999
- [4]. Axial Offset Anomaly (AOA) Mechanism Verification in Simulated PWR Environments, EPRI. Palo Alto, CA and ENUSA, Madrid, Spain: 2006. 1013423
- [5]. AOA Mechanism Verification in Simulated PWR Environments: Update to EPRI Report 1013423. EPRI, Palo Alto, CA and Enusa Industrias Avanzadas S.A Madrid, Spain: 2010. 1021038
- [6]. TARIN F., Experimental Verification of pH and Nickel Influences on AOA. Proceedings of the International Symposium on the Nuclear Fuel Cycle (Topfuel 2003) on CD-ROM. Trade 1, p. 209. Würzburg (2003).
- [7]. DONCEL N., "Experimental verification of water chemistry influence on AOA" Poster Session I, pages 441-445. Proceedings of the International Symposium on the Nuclear Fuel Cycle (Topfuel 2006). Salamanca (2006).
- [8]. DONCEL N. et al; "Confirmation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Presence in Fuel CRUD Formed under Simulated PWR Water Chemistry Conditions" Proceedings of the International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Korea 2006.
- [9]. Doncel N. et al; "Influencia de la química del primario en el fenómeno de AOA" Sociedad Nuclear Española 33 Reunión Anual, septiembre 2007.
- [10]. DONCEL N. et al, "Water Chemistry Influence on AOA Phase 3 of the Spanish Experiment at Studsvik" Proceedings of the 2007 International LWR Fuel Performance Meeting San Francisco, California, September 30 – October 3, 2007 - Paper 1011.■