

Selección de materiales en el combustible nuclear: presente y futuro

C. Muñoz-Reja, L. Fuentes,
J. M.^a García de la Infanta y A. Muñoz Sicilia

Uno de los aspectos fundamentales del combustible nuclear es la selección de los materiales con los que se fabrican sus componentes. Las condiciones de operación de los elementos combustible imponen un reto importante a los materiales: altas temperaturas, medios acuosos con agentes corrosivos, solicitaciones mecánicas importantes, largos periodos de tiempo en estas condiciones extremas... y el factor diferenciador, el efecto de la irradiación. Los materiales son seleccionados para que sean capaces de dar las prestaciones necesarias y para que los cambios de sus propiedades sean controlables y/o predecibles en las condiciones de trabajo. Su desarrollo, en cuanto a composición y procesado, se basa en la continua investigación de su comportamiento en operación y muchos de ellos son específicos del sector nuclear como es el caso del dióxido de uranio y el de las aleaciones de circonio.

Este artículo presenta el proceso de selección y desarrollo de los materiales del combustible en función de las prestaciones que se le solicitan. Además, se indican las nuevas propuestas de materiales de combustible nuclear que se están planteando tras el accidente de Fukushima.

One of the main aspects of the nuclear fuel is the selection of materials for the components. The operating conditions of the fuel elements impose a major challenge to materials: high temperature, corrosive aqueous environment, high mechanical properties, long periods of time under these extreme conditions ... and what is the differentiating factor; the effect of irradiation.

The materials are selected to fulfill these severe requirements and also to be able to control and to predict its behavior in the working conditions. Their development, in terms of composition and processing, is based on the continuous follow-up of the in operation behavior. Many of these materials are specific of the nuclear industry, such as the uranium dioxide and the zirconium alloys.

This article presents the selection and development of the nuclear fuel materials as a function of the services requirements. It also includes a view of the new nuclear fuel materials that are being raised after Fukushima's accident.

CRISTINA MUÑOZ-REJA RUIZ

es licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid, ingresó en Enusa en 1993 como ingeniero de Materiales pasando más tarde a ser responsable de Tecnología de Barra Combustible y finalmente, responsable de Tecnología de Combustible en el Departamento de Desarrollo de Tecnología y Equipos.

LUZ FUENTES PACHECO

es ingeniero industrial y doctora en Ciencia e Ingeniería de Materiales por la Universidad Carlos III de Madrid, trabaja en Enusa desde 2012 como ingeniero de combustible en el Departamento de Desarrollo de Tecnología y Equipos, enfocando sus tareas al proceso cerámico y a las actividades relacionadas con la pastilla combustible.

JUAN M^a GARCÍA DE LA INFANTA

es doctor en Físicas, especializado en Ciencia de Materiales. Trabaja en Enusa desde 2008, desarrollando trabajos relacionados con los materiales de los distintos componentes estructurales del combustible nuclear PWR y BWR. Desde el año 2013 trabaja fundamentalmente en proyectos relacionados con el combustible gastado.

ANA MUÑOZ SICILIA

es ingeniero industrial en la especialidad de Metalurgia por la ETSII de la Universidad Politécnica de Madrid, trabaja en Enusa desde 2000 como Ingeniero de Combustible en el Departamento de Desarrollo de Tecnología y Equipos dedicándose fundamentalmente a actividades relacionadas con la vaina combustible.

COMBUSTIBLE NUCLEAR

El combustible es el componente del reactor nuclear en el que se genera energía mediante reacciones de fisión. Por ello, la primera función del combustible es generar calor y transmitirlo al componente del reactor, el refrigerante, que tiene la función de extraer y trasladar dicha energía al sistema de generación de energía eléctrica. Además de calor, en estas reacciones se producen elementos radiactivos que deben quedar contenidos en el propio combustible y en las sucesivas barreras que le rodean.

Para cumplir con estas dos funciones, el combustible está diseñado en forma de barras de combustible, formadas por un tubo presurizado con

un gas inerte y taponado en sus extremos y en cuyo interior se encuentra el material fisible en forma de pastillas cerámicas. Estas barras de combustible se agrupan en haces reticulares sujetas mediante rejillas (PWR)/espaciadores (BWR) que mantienen la distancia entre barras y contribuyen a la extracción del calor del combustible. A su vez, estas rejillas forman una estructura mecánicamente resistente junto con otros componentes: tubos guía (PWR)/barras de sujeción (BWR) unidos a un cabezal superior y otro inferior, que son las partes del combustible que interaccionan con los componentes internos del núcleo y con las herramientas de manejo. La Figura 1 presenta un conjunto combustible típico para re-

actores de agua a presión (PWR) y de agua en ebullición (BWR).

El combustible es también el componente consumible del reactor nuclear, es decir, necesita ser repuesto periódicamente. Por lo tanto, desde el punto de vista económico es fundamental alcanzar la máxima eficiencia en su utilización, que comprende no sólo la maximización de su rendimiento en operación sino también la minimización de los residuos generados. La maximización del rendimiento del combustible se basa en el análisis continuo de su comportamiento en operación y se logra mediante mejoras en su diseño, siendo uno de los aspectos principales la selección de los materiales que lo componen.

En esta selección se deben considerar las condiciones de trabajo de los materiales en operación en reactor, en almacenamiento en las piscinas de combustible gastado y en almacenamiento en seco. En el reactor la irradiación generada en las reacciones de fisión tiene un severo efecto –conocido como daño– sobre los materiales y sus propiedades. Además, los materiales están sometidos a temperaturas de unos 300 °C, presiones de 70/155 bares y flujos caloríficos de 1 MW/m² en un medio agresivo durante tiempos de residencia de unos cinco años. Los materiales del combustible dañados por la irradiación habrán de mantenerse mecánicamente íntegros durante el tiempo que dure su almacenamiento, que pueden ser décadas, bien en la piscina del reactor o en los contenedores en seco.

Enusa, como diseñador y fabricante de combustible nuclear desde hace cuarenta años, ha participado y participa en la selección de los materiales y, por ello, presenta en este artículo cómo se ha realizado dicha selección en respuesta a la optimización del combustible que actualmente se encuentra en reactores de agua ligera, incluidos los que están en explotación en España.

Para ello, se distinguen tres grandes bloques de materiales en función del componente del combustible en que se utilizan: pastilla, vaina combustible y componentes estructurales. Finalmente, se resumen las líneas de investigación sobre los materiales del combustible nuclear que se están desarrollando en respuesta a los nuevos retos y preocupaciones de la industria.

MATERIALES DE PASTILLA COMBUSTIBLE

El dióxido de uranio (UO₂) es el material combustible utilizado en los reactores comerciales refrigerados por agua ligera. Se presenta en forma de pastillas cilíndricas que se apilan en el interior de las barras de combustible. Este material es por definición el “combustible” nuclear puesto que es el que genera el calor, a partir de la fisión del ²³⁵U, que se transmite al refrigerante a través de la vaina en la que están contenidas. El porcentaje de uranio fisible (²³⁵U) en el combustible varía entre el 0.7 % que presenta en la naturaleza y el máximo enriquecimiento permitido por la normativa, típicamente un 5 %.

Además de generar calor, el material utilizado como combustible ha de poseer una buena estabilidad dimensional en condiciones de operación, ha de ser capaz de retener en su interior la mayor parte de los productos de fisión, y ha de ser químicamente compatible tanto con el material de la vaina (de forma que no altere sus propiedades) y como con el refrigerante (en caso de fallo de vaina).

En este sentido, son varias las propiedades que hacen que se considere al dióxido de uranio como un excelente material combustible. Es químicamente estable y posee una elevada temperatura de fusión (2860 °C en estado no irradiado), protegiendo frente a una posible fusión del núcleo. Tiene una elevada resistencia a la temperatura y a la irradiación, conservando su estructura y una buena estabilidad dimensional durante la operación. Es químicamente inerte al agua a elevada temperatura, ya sea a alta presión o

en ebullición, evitando consecuencias severas por reacción con el refrigerante en caso de fugas o fallo de vaina. Finalmente, ha demostrado tener una excelente capacidad de retención de los productos de fisión en su microestructura, liberando al interior de la barra únicamente el 3-6 % de los gases generados durante la irradiación [1].

El principal inconveniente que presenta el dióxido de uranio, derivado de su naturaleza cerámica, es su baja conductividad térmica, que además disminuye paulatinamente con la temperatura y con la irradiación (al aumentar la cantidad de defectos y de productos de fisión retenidos en la microestructura). Sin embargo, este inconveniente, que afecta a la transmisión de calor al refrigerante, se compensa en su mayor parte por la elevada temperatura de fusión del UO₂.

MATERIALES DE VAINA COMBUSTIBLE

A la vaina combustible se le exige que tenga la capacidad de alcanzar el grado de quemado y la residencia prevista en el reactor con plena funcionalidad. Esta capacidad debe desarrollarse generando la potencia requerida y transfiriéndola al refrigerante. Además se le pide que sea la primera barrera en cuanto a seguridad nuclear se refiere, es decir, que retenga los productos de fisión generados en operación y almacenamiento. Finalmente, para lograr la eficiencia requerida, ha de cumplir con lo que se exige a cualquier producto industrial y es la economía en su ciclo de vida como producto.

Para ello, la vaina combustible debe tener propiedades tales como la reducida absorción de neutrones, propiedades mecánicas y térmicas, resistencia a la corrosión con una adecuada selección de los materiales y al estado microestructural de la misma, que se configura mediante la fabricación. En los primeros combustibles la vaina combustible era de acero inoxidable puesto que este material soporta excelentemente el trabajo a alta temperatura y presión. Sin embargo, el acero inoxidable tiene una alta absorción de neutrones, en detrimento del rendimiento del combustible. Por ello y dado que tiene una absorción neutrónica 15 veces inferior a la del acero, se seleccionó el circonio como material de la vaina combustible. En este punto fue fundamental el desarrollo del proceso Kroll que permite la separación, de un modo industrial y económico, del circonio y el hafnio, elemento presente siempre en el mineral y que se caracteriza precisamente por tener una alta absorción de neutrones.

Respecto a otros materiales con baja absorción de neutrones, como el alu-

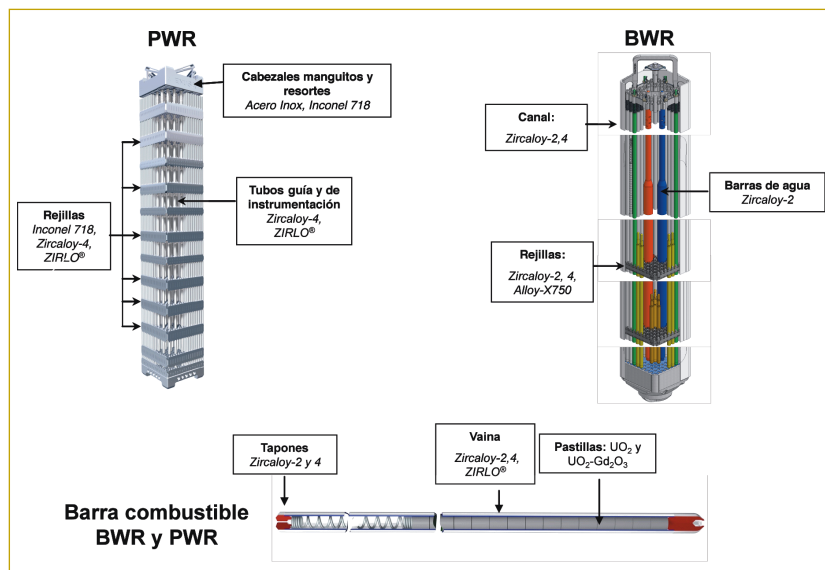


Figura 1. Conjunto combustible típico para reactores de agua a presión (PWR) y de agua en ebullición (BWR).

minio o el magnesio, el circonio tiene una buena resistencia a la corrosión y conductividad térmica y una resistencia mecánica razonable a alta temperatura, pudiendo optimizarse estas prestaciones mediante su aleación con otros elementos. Así, la primera de las aleaciones fue el Zircaloy-1 con un 2,5 % de estaño para mejorar su comportamiento mecánico y frente a corrosión. Sin embargo, esta aleación no presentaba una buena resistencia a la corrosión a largo plazo, por lo que se modificó reduciendo el estaño hasta un 1,5 % y añadiendo hierro, níquel y cromo. El resultado fue el Zircaloy-2 que presenta las buenas propiedades mecánicas del Zircaloy-1 y mejora sustancialmente su comportamiento frente a corrosión. De hecho, tanto es así que esta aleación es la que se sigue utilizando hoy en día como material de vaina en los reactores BWR.

Sin embargo, se observó que el estaño aumentaba la corrosión bajo las condiciones de operación PWR por lo que se redujo su cantidad, compensándolo con un aumento del hierro. El resultado fue el Zircaloy-3 que, finalmente, se desestimó porque presentaba unas inaceptables propiedades mecánicas. Ya por entonces la industria del combustible nuclear comenzó a considerar los efectos en las propiedades mecánicas de la vaina de los hidruros de circonio, formados por la precipitación del hidrógeno que se genera en la oxidación y se absorbe por el circonio de la vaina. Como el níquel contribuye a una mayor absorción de hidrógeno, se desarrolló el Zircaloy-4 reduciendo el contenido en níquel, de modo que la absorción de hidrógeno en el Zircaloy-4 es un 50 % menor que en el Zircaloy-2 manteniendo el resto de sus buenas propiedades.

En las dos últimas décadas y con objeto de mejorar todavía más el comportamiento frente a corrosión del Zircaloy-4, se han desarrollado las aleaciones circonio-niobio como el ZIRLO®, el ZIRLO® Optimizado y el M5. Aunque cada una tiene contenidos específicos de aleantes e impurezas, patentes de los fabricantes, todas ellas se caracterizan por tener alrededor de 1 % de niobio mientras los valores de hierro y estaño se reducen frente a los del Zircaloy-4. La Tabla 1 recoge los contenidos de aleantes de las principales aleaciones de circonio en el combustible Enusa.

Además del efecto básico de la química de la aleación, las características de la vaina vienen determinadas también por el correspondiente proceso de fabricación. La fabricación de la vaina combustible parte de un proceso de conformado en frío e incluye tratamientos termomecánicos para obtener un estado microestructural que garantice sus propiedades.

Así, mediante la adecuada combinación de composición y procesado, la vaina combustible adquiere:

- La resistencia mecánica, ductilidad y resistencia a la fractura necesarias para garantizar la ya mencionada integridad estructural, soportando las tensiones a las que está sometida durante su ciclo de vida.
- La resistencia a la corrosión y resistencia a la absorción de hidrógeno: cuanto menor sea el espesor de óxido, mayor es el espesor de vaina remanente con resistencia mecánica suficiente para garantizar su integridad. Además, asociada a esta oxidación se genera hidrógeno parte del cual es absorbido por la vaina y precipita como hidruro de circonio. Los hidruros no tienen resistencia mecánica por lo que fragilizan la vaina y pueden afectar a su integridad en condiciones de accidente o almacenamiento [2].
- La resistencia al fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensión. En el caso de la vaina para reactores BWR, donde las condiciones de operación producen más susceptibilidad a dicho fenómeno, se implementó en la vaina de Zircaloy-2 una capa interna de circonio puro o ligeramente aleado con hierro, que en la industria se conoce como *Barrier*, que reduce el efecto mecánico del contacto de las pastillas con la vaina.
- Resistencia a la fluencia mecánica, es decir, estabilidad dimensional frente a deformación permanente en el tiempo, fenómeno que se produce en general en los materiales sometidos a alta temperatura y tensión pero que en el reactor se agrava por el efecto de la irradiación. Además, como se ha mencionado anteriormente es una propiedad que se le pide a la vaina durante su almacenamiento a largo plazo, en la escala de décadas de años.
- Estabilidad dimensional frente a deformaciones debidas a la radiación

en ausencia de tensiones: la vaina presenta un crecimiento limitado durante operación aun cuando la irradiación deforma la estructura cristalina de la aleación.

MATERIALES DE LOS COMPONENTES ESTRUCTURALES

Hay tres tipos de materiales en la estructura de un elemento combustible: aleaciones de circonio, aceros inoxidables y aleaciones base níquel. El material de cada componente de un elemento combustible se selecciona principalmente en función de dos factores: la absorción neutrónica y las propiedades mecánicas requeridas. Cuando los requisitos mecánicos del componente lo permiten, se utilizan aleaciones de circonio dada su baja absorción neutrónica. Por ello, en la mayoría de los diseños, los componentes que están contenidos dentro de la longitud activa del elemento están fabricados de aleaciones de circonio [3]. Ejemplos de estos componentes son rejillas y tubos guía en elementos PWR y rejillas, barras de agua y canales en elementos BWR.

En componentes que quedan fuera de la longitud activa de combustible, la penalización por absorción neutrónica es despreciable y cobra fuerza el uso de otros materiales como los aceros inoxidables austeníticos. En efecto, tienen mayor resistencia a la corrosión y resistencia mecánica que las aleaciones de circonio y sufren en menor medida los efectos de la irradiación en la microestructura. Por ejemplo, se utiliza acero inoxidable en cabezales inferior y superior que son componentes que interaccionan con los internos del núcleo y con las herramientas de manejo. Otros componentes como manguitos, tuercas, arandelas, también se fabrican en aceros inoxidables.

El tercer tipo de materiales que se utilizan en el combustible son las aleaciones de níquel. Existen varias familias de aleaciones de níquel (Ni-Cr, Ni-Cr-Fe, Fe-Ni-Cr, Ni-Fe, etc...) que se usan en una gran variedad de aplicaciones, la mayoría de las cuales requiere un material que tenga resistencia a altas temperaturas y resistencia a la corrosión. Así, algunas piezas fabricadas de aleaciones de níquel se someten a temperaturas de operación de más de 1000 °C en la industria del automóvil, aviación, etc., manteniendo excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

	Sn	Nb	Fe	Cr	Ni	O
Zircaloy-2	1.2-1.7	-	0.07-0.2	0.05-0.15	0.03-0.08	0.1-0.14
Zircaloy-4	1.2-1.7	-	0.18-0.24	0.07-0.13	-	0.1-0.14
ZIRLO®*	1	1	0.1	-	-	0.12

(*) ZIRLO® Optimizado es una mejora del ZIRLO® con un contenido en Sn menor (0.7 %)

Tabla 1. Composición elemental de los materiales de vaina (% en masa).

	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Mo	Nb	Cu	Ti	Al	B	Fe
304	0,08	18-20	8-10.5	2	1	0,045	0,03	-	-					bal.
304L	0,03	18-20	8-12	2	1	0,045	0,03	-	-					bal.
Alloy X-750	0,08	14-17	70 (min)	1	0,5			-	0,7	0,5	2.25-2.75	0.4-1	-	5-9
Inconel 718	0,08	17-21	50-55	0,35	0,35			2.8-3.3	4.75-5.5	0,3	0.65-1.15	0.2-0.8	0,006	bal.

Tabla 2. Composición elemental de los materiales de componentes estructurales (% en masa).

En el combustible nuclear, se utilizan aleaciones de níquel en ciertos componentes, independientemente de su localización respecto a la longitud activa, en los que es imprescindible un comportamiento mecánico superior al que ofrecen las aleaciones de circonio y el acero inoxidable. En concreto, las aleaciones de níquel tienen gran resistencia a la relajación elástica que produce la irradiación en los materiales metálicos.

Dentro de las aleaciones de níquel, las que se utilizan mayoritariamente en el combustible nuclear son: Inconel 718 (PWR) y Alloy X-750 (BWR) que son aleaciones envejecibles por precipitación con una resistencia mecánica muy elevada, más del doble que los aceros inoxidables austeníticos convencionales. Utilizando el concepto de resistencia específica, la elevada resistencia de estas aleaciones permite la fabricación de piezas (por ejemplo, rejillas BWR de última generación) con menores espesores de pared, con lo que se reduce el peso de elemento combustible y el área de paso del caudal del refrigerante primario. Otros componentes fabricados en aleaciones de níquel son tornillos, rejillas y resortes (PWR) y muelles de rejillas (BWR).

En la Tabla 2 se proporciona la composición química nominal de los aceros inoxidables y aleaciones base níquel utilizadas en un elemento combustible. Cabe destacar que en estos materiales (aceros y en las aleaciones base níquel) hay un control riguroso del contenido de cobalto en la composición química. Durante la operación, el cobalto natural (^{59}Co) presente en los aceros y en las aleaciones de níquel se activa por el bombardeo neutrónico, dando lugar a un isótopo radiactivo (^{60}Co). El ^{60}Co queda retenido en los componentes estructurales generando radiación adicional a la producida por las pastillas combustibles. Para minimizar la dosis producida por este isótopo, se controla el contenido de ^{59}Co en las aleaciones mediante las especificaciones técnicas del material, de modo que el contenido de cobalto de los aceros y aleaciones de níquel utilizadas en la industria nuclear es unas diez veces menor que los mismos materiales utilizados en otros sectores.

MATERIALES DE LOS COMBUSTIBLES DEL FUTURO

El concepto de combustible nuclear basado en el sistema UO_2 -Aleación de Circonio ha sido optimizado durante décadas de

desarrollo y de operación, alcanzando unos elevados niveles de seguridad, eficiencia y fiabilidad. En la última década, la investigación y el desarrollo han estado orientados a aumentar la fiabilidad en el comportamiento del combustible, subir la potencia generada y reducir los residuos generados mediante el incremento de los quemados de descarga. De esta manera, por ejemplo, se ha producido un progreso significativo en el conocimiento del comportamiento del combustible con altos grados de quemado durante operación normal, transitorios operacionales, accidentes base de diseño y en condiciones de almacenamiento en seco.

Así, el foco de la investigación estaba en la mejora continua del sistema UO_2 -Aleación de circonio hasta el accidente en la central nuclear de Fukushima que ha motivado el desarrollo de nuevos conceptos de combustible. En efecto, a partir de este evento se ha producido un interés elevado en el desarrollo de conceptos de combustible diferentes que mejoren el comportamiento del sistema UO_2 -Zr durante accidentes más allá de las bases de diseño pero manteniendo el excelente fiabilidad y eficiencia del combustible actual.

El objetivo de estos combustibles tolerantes a los accidentes es soportar durante un periodo de tiempo más prolongado que los actuales la pérdida de refrigeración. Para ello, las propuestas que se plantean sobre el combustible actual son:

- Pastilla combustible.
 - reducir la temperatura (mejora de la conductividad térmica).
 - aumentar el punto de fusión.
 - mejorar la retención de productos de fisión.
- Vaina.
 - reducir la velocidad de corrosión a alta temperatura en vapor.
 - reducir la energía generada durante la dicha oxidación.
 - reducir la generación de hidrógeno durante la oxidación.
 - mejorar el comportamiento mecánico durante el accidente.

Para ello, en el campo de la pastilla combustible se están investigando pastillas de mayor densidad/conductividad térmica como son las de nitruros/siliciuros de uranio, pastillas dopadas (Cr, BeO_2) y con adición de fibras. En el campo de la vaina, los conceptos en desarrollo se agrupan en (a) vainas me-

tálicas, (b) vainas cerámicas (SiC) y (c) vainas con diversos recubrimientos metálicos y cerámicos (ZrSi , SiC , base Cr,...).

Los programas donde se están analizando estos nuevos materiales están soportados por gobiernos e instituciones, con la colaboración de centros de investigación, universidades, tecnólogos y fabricantes de combustible, y tienen el objetivo de introducir barras de combustible en un reactor comercial en el año 2022, después de completar el desarrollo y verificación fuera de reactor.

CONCLUSIONES

La selección de los materiales de los componentes del combustible nuclear responde a las condiciones especiales de trabajo que soportan durante su operación, particularmente a la irradiación, y su almacenamiento.

Así, los materiales que configuran el combustible son en muchos casos específicos de este sector, tales como el dióxido de uranio de las pastillas y las aleaciones de circonio de las vainas, y en otros son materiales de altas prestaciones como las aleaciones de níquel.

La continua investigación del comportamiento de estos materiales ha permitido su desarrollo en cuanto a composición y procesado, generando una gran mejora en el rendimiento del combustible hasta duplicar el quemado de descarga de los primeros elementos manteniendo una elevada seguridad y fiabilidad en sus funciones.

El accidente de Fukushima plantea nuevos retos y áreas de mejora del comportamiento de los materiales de combustible para abordar los accidentes más allá de la base de diseño.

REFERENCIAS

- [1] "Post-Irradiation Examination of High Burnup Fuel Rods from Vandellós II"; I. Arana, C. Muñoz-Reja, F. Culebras, Top Fuel 2012.
- [2] "Results of Thermal Creep Test on Highly Irradiated ZIRLO[®]", M. Quecedo et al, 2008 WRFPM.
- [3] "Oxidation and hydrogen uptake of ZIRLO[®] structural components irradiated to high burn-up" J. M. García-Infanta et Al. Artículo presentado en "17th International Zirconium In the Nuclear Industry Symposium" Hyderabad, India, February 2013. ■