

Estrategias de mitigación de la corrosión intergranular en sistemas de reactores de agua en ebullición (BWR). Acción combinada de la química del hidrógeno y del oxígeno

M. Verdugo

La corrosión intergranular bajo tensión (IGSCC) en aceros inoxidable austeníticos y aleaciones austeníticas base níquel ha sido objeto de numerosos estudios con el objetivo de resolver uno de los principales problemas a los que se han enfrentado diversas centrales nucleares de potencia tipo BWR desde finales de los años 60. Este fenómeno de corrosión es consecuencia de la acción combinada de tres factores: sensibilización del material, altos esfuerzos locales y medio agresivo. En este artículo se exponen estos temas por separado y se profundiza en el entorno de la química oxidante existente en los reactores BWR (agresividad del medio) como una de las principales causas que promueven el IGSCC.

Inter-Granular Stress Corrosion Cracking (IGSCC) in austenitic stainless steel and in austenitic nickel-based alloys has been the subject of many studies the aim of which was to resolve one of the main problems faced by BWR nuclear power plants since the 1960's. This corrosion phenomenon is the result of the combined action of three factors: sensitization of the material, high local stresses and an aggressive medium. This paper deals with these three factors separately and analyzes the oxidative chemistry of BWR reactors (aggressivity of the medium) as one of the main causes if IGSCC.



MARTA VERDUGO DEL POZO

Apoyo a ingeniería y recarga de centrales nucleares

EMPRESARIOS AGRUPADOS AIE

Ingeniero industrial, especialidad Química, por la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid. En 2001 ingresa en Empresarios Agrupados, habiendo participado en el Proyecto de Licencia del Reactor ESBWR, estudios de viabilidad y ofertas de nuevas plantas nucleares y Proyectos de Centrales Térmicas de Ciclo Combinado. Participa desde 2013 en el apoyo a ingeniería y recarga de Almaraz-Trillo.

INTRODUCCIÓN

Los primeros problemas relacionados con la corrosión intergranular bajo tensión (IGSCC, por sus siglas en inglés - *intergranular stress corrosion cracking* -) en tuberías de acero inoxidable austenítico de los lazos de recirculación e internos de la vasija del reactor aparecieron en la central nuclear de Dresden I. Desde entonces se han ido registrando numerosos casos, cada vez en líneas mayores, en diversas centrales tipo BWR [1].

El IGSCC es un fenómeno dependiente del tiempo, resultado de la ocurrencia simultánea de tres factores:

- Sensibilización del material.
- Altos esfuerzos locales.
- Medio agresivo.

El presente artículo profundiza en las acciones a tomar para hacer frente a uno de estos tres factores - la agresividad del medio - sin obviar los otros dos y la necesidad de atenderlos conjuntamente para minimizar los efectos causados por el fenómeno de IGSCC [5].

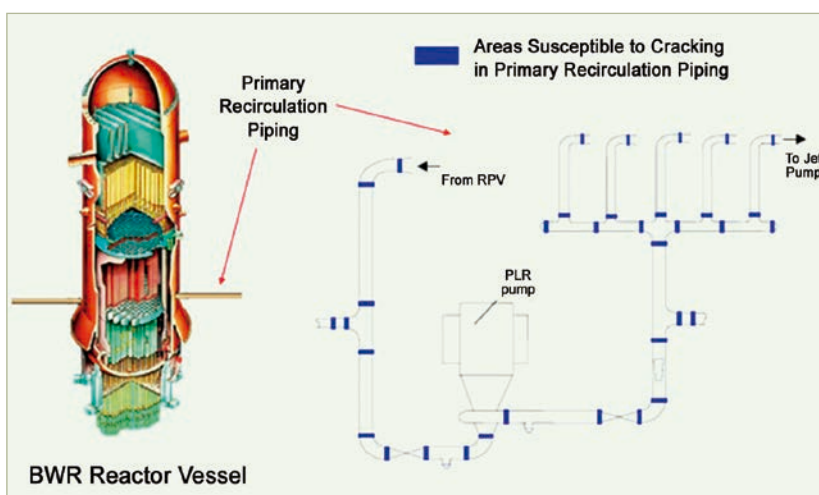


Figura 1. Regiones susceptibles a sufrir el fenómeno de Corrosión Intergranular en el sistema primario de un Reactor Nuclear en Ebullición BWR.

FACTORES DE SENSIBILIZACIÓN DEL MATERIAL Y ESFUERZOS LOCALES

Los estudios realizados concluyeron que la presencia de grietas debidas a IGSCC aparecían principalmente en la zona afectada por el calor (ZAC) de algunas soldaduras circunferenciales

de la envolvente del núcleo, en su mayoría, aceros inoxidable austeníticos tipo 304 [2, 3, 4].

El fenómeno de sensibilización térmica tiene lugar cuando el acero es expuesto a temperaturas entre los 450°C y 850°C, promoviendo la formación y

precipitación de carburos de cromo en límite de grano, dejando a su vez zonas desprotegidas adyacentes a los mismos y facilitando así el proceso de corrosión intergranular. No sólo la exposición del acero a estas temperaturas durante la unión por soldadura puede generar IGSCC, sino que el propio proceso de soldadura puede producir altos esfuerzos residuales generados por la contracción térmica de la misma durante el enfriamiento, de manera que se incrementa la susceptibilidad a sufrir el fenómeno de IGSCC.

La Figura 2 muestra la textura de una superficie de fractura generada por IGSCC en un acero inoxidable austenítico 304.

La NUREG 0313 Rev 1, propuso las siguientes soluciones [5, 6, 7]:

1. Para las plantas en etapa de proyecto, se recomendó reemplazar los aceros tipo 304 y 316 por aceros de bajo contenido en carbono (máximo 0,02 %) y en nitrógeno (máximo 0,1 %). También se recomendó la utilización de fundiciones CF8 y CF8 M, con un contenido mínimo de ferrita delta del 5 %. Todos han de ser suministrados en estado de tratamiento térmico de solubilización que los proteja de la susceptibilidad a la corrosión mediante la disolución de los carburos.
2. Con el objeto de mitigar la sensibilización térmica de los aceros inoxidables austeníticos, La NUREG 0313 Rev 1 propone métodos que reduzcan las tensiones en la soldadura y en la zona afectada térmicamente: calentamiento por inducción localizado en el exterior de la tubería (IHSI), soldaduras con sumidero de calor (HSW) con estrictos controles del aporte térmico que eviten la sensibilización, recubrimiento interior de las tuberías en las zonas afectadas con recargue resistente a la corrosión (CRC), con o sin posterior tratamiento de solubilización. Así como el aumento de la inspección en servicio de las líneas susceptibles a sufrir IGSCC.

MEDIO AGRESIVO

Existen dos factores relevantes que contribuyen a la agresividad del agua refrigerante de los reactores tipo BWR: (1) el poder oxidante del agua - reflejado en el potencial de corrosión electroquímico del material (ECP) - y (2) la calidad del agua refri-

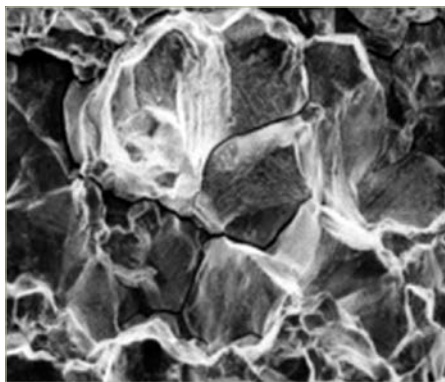


Figura 2. Superficie de Fractura de grieta generada por corrosión intergranular bajo esfuerzo.

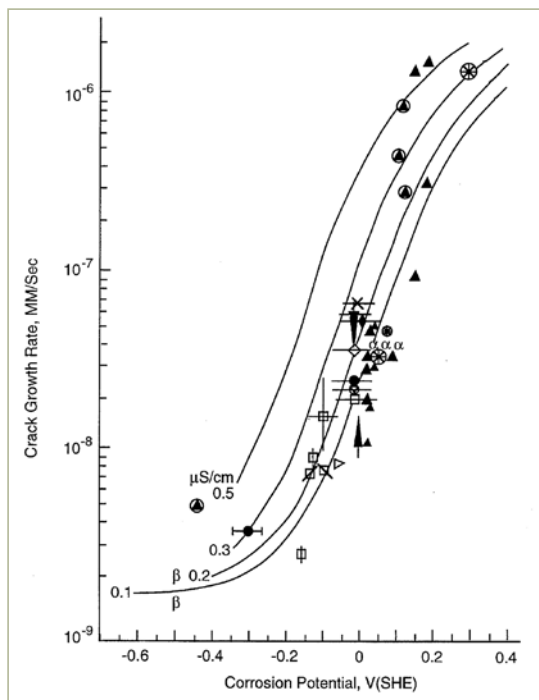


Figura 3. Inicio y propagación de grietas debidas a IGSCC en función del ECP en aceros inoxidables austeníticos tipo 304 durante la operación normal del reactor.

gerante - influenciada principalmente por la concentración de impurezas iónicas (sulfatos, cloruros) procedentes, entre otras, de las resinas del sistema de purificación de agua del reactor -.

El ECP representa la tendencia termodinámica de un material a sufrir una reacción electroquímica. Cuanto más positivo sea el ECP, mayor es la tendencia termodinámica para la iniciación y propagación del fenómeno de IGSCC.

La Figura 3 muestra este efecto en aceros inoxidables austeníticos tipo 304 durante la operación normal del reactor (288 °C).

Existe evidencia experimental que demuestra que la disminución del contenido de oxígeno reduce significativamente el valor del ECP [8].

Las fuentes de oxígeno en el refrigerante son [9]:

- Oxígeno radiolítico proveniente de la descomposición del agua. La radiación provoca su descomposición en el núcleo del reactor con formación de peróxido de hidrógeno H_2O_2 , y posteriormente O_2 .
- En las paradas, al romper el vacío del condensador y ventear el reactor entra aire, que se disuelve en el refrigerante.
- En cualquier inyección de seguridad de agua aireada; sobre todo a través de las líneas del sistema de barras de control.

Así pues, el oxígeno debe controlarse en todos los modos de operación:

Arranque: antes y durante la operación de arranque, la degasificación del condensador rebaja el contenido inicial de oxígeno del agua (~ 8 ppm) de todos los circuitos y mantiene su nivel lo más bajo posible hasta llegar al funcionamiento normal.

Operación ($T^a \sim 288^\circ C$): es preciso llevar a cabo una química del agua alternativa, en adelante Química del Hidrógeno (HWC), la cual permite obtener niveles de oxígeno menores a 5 ppb en el refrigerante del reactor.

Parada: durante la parada del reactor es necesario llevar a cabo un control de las inyecciones de seguridad de agua y los venteos con el objeto de evitar, en la medida de lo posible, la entrada de aire al circuito refrigerante.

QUÍMICA DEL HIDRÓGENO (HWC)

Actualmente, la utilización de la Química del Hidrógeno (HWC) es el método más habitual para prevenir la corrosión intergranular bajo tensión [10, 11, 12] durante el funcionamiento a potencia normal del reactor. El sistema de inyección de hidrógeno no se pone en servicio hasta que el reactor está a la temperatura de funcionamiento y a una potencia superior a aproximadamente del 5 % al 30 %.

Según se observa en la Figura 4, la HWC reduce el potencial de corrosión electroquímica (ECP) de aleaciones base níquel y acero inoxidable (normalmente en el intervalo 0 a +250 mV (SHE)) a niveles inferiores a -320 mV medidos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

La adición de hidrógeno suprime la descomposición radiolítica del agua, reduciéndose la formación de especies oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno y el oxígeno, principales

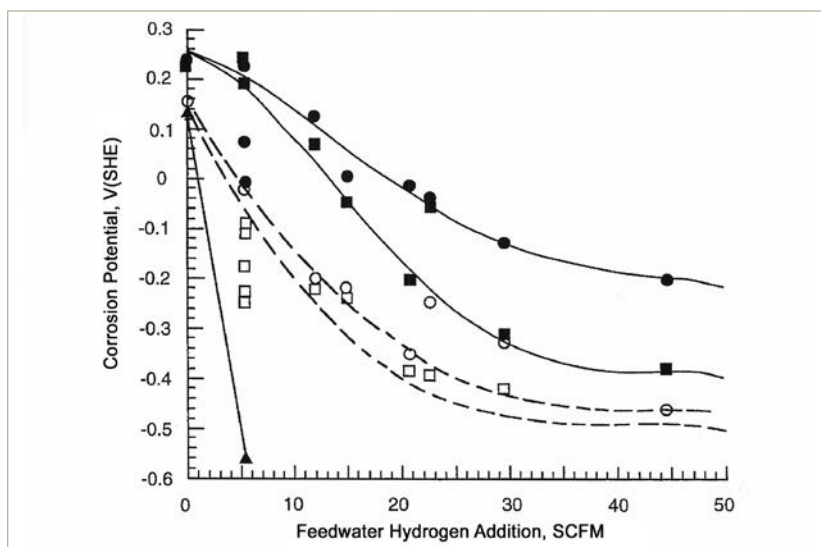


Figura 4. Efecto de la adición de hidrógeno sobre el ECP en aceros inoxidables tipo 304 en las distintas regiones del núcleo del reactor: 1. Parte alta del núcleo (□), 2. Parte baja del núcleo (■) y 3. Tuberías de recirculación (▲)

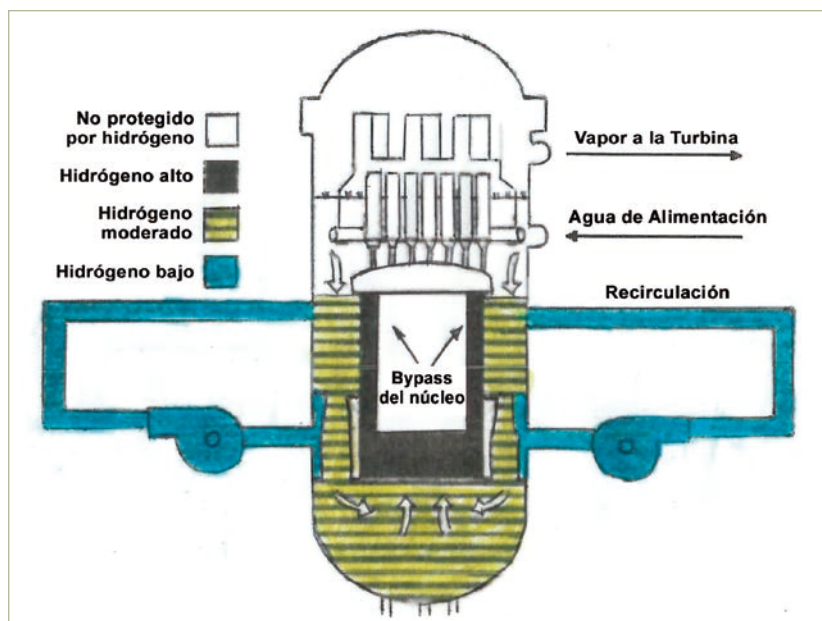


Figura 5. Concentración de H₂ requerida en las diferentes regiones de un reactor BWR para mitigar el IGSCC.

fuentes de oxígeno en el refrigerante del reactor.

La Figura 5 muestra el nivel de hidrógeno requerido para alcanzar el ECP de protección en las diferentes zonas del reactor BWR. Según se observa, las tuberías de recirculación requieren concentraciones bajas de H₂ (entre 0.3 y 0.8 ppm). Las zonas del fondo de la vasija requieren cantidades moderadas de H₂ (entre 1 y 2 ppm), mientras que las zonas baja y media del núcleo necesitan cantidades elevadas de H₂ (más de 2 ppm) [13]. La protección de las zonas situadas en la parte alta del núcleo requiere cantidades muy elevadas de H₂ por

lo que esta técnica se hace inviable para proteger esa zona.

La inyección de hidrógeno en el agua de alimentación produce un exceso de hidrógeno en las líneas de vapor principal y, por último, en el condensador. Este exceso de hidrógeno debe ser extraído mediante el sistema de tratamiento de gases (*off-gas*), donde se inyecta oxígeno en proporción estequiométrica con relación al hidrógeno no consumido para conseguir un gas no inflamable después de la recombinación catalítica.

Una de las principales desventajas de la HWC es el aumento de radiación a la que se ve expuesto el personal de

operación de la planta. Esto es debido al incremento en la concentración del isótopo radiactivo N-16 que, al constituirse como un elemento volátil, puede ingresar fácilmente al edificio de turbinas y a todos aquellos sistemas que permitan el paso de vapor. Para evitar este efecto, actualmente se llevan a cabo medidas adicionales, como son la adición de metales nobles (NMCA), la cual minimiza la dosis de H₂ necesaria para garantizar que el efecto de IGSCC sea mínimo.

Otra fuente importante que contribuye al aumento del nivel de radiación en el sistema de recirculación, es la presencia de Co-60, procedente de los productos de corrosión que son arrastrados desde las superficies corroídas hasta el núcleo del reactor y desde allí a las superficies del sistema primario. La implementación de la HWC promueve que los óxidos presentes estables cambien de hematita a estructuras espinoidales. Al ocurrir esta transformación, una fracción de óxidos es nuevamente depositada en forma de isótopos insolubles responsables del incremento en el nivel de dosis. Las velocidades de deposición de Co-60 son mayores para la química alternativa del hidrógeno. El óxido formado bajo HWC es delgado y rico en Cr, por lo que puede incorporar mayores cantidades de Co-60, responsable del incremento del nivel de dosis radiactiva. La inyección de Zn en la forma de óxido de zinc empobrecido en Zn-64 (DZO), puede inhibir la corrosión en los aceros inoxidables austeníticos del sistema primario, ya que modifica la estructura de los productos de corrosión (espinelas), creando una capa de óxidos muy inferior a la habitual y más homogénea y adherente. Por otra parte el Zn compete con el Co por los sitios tetrahedrales en las películas de óxidos espinoidales por lo que el contenido de cobalto depositado en las superficies metálicas es inferior al que se tendría sin adición de Zn.

Otro de los inconvenientes a los que se enfrentan los reactores de agua en ebullición con adición química de hidrógeno es la naturaleza explosiva de este agente reductor, que hace preciso que se tomen medidas destinadas a evitar la formación de atmósferas explosivas.

IMPLANTACIÓN DE LA QUÍMICA DEL HIDRÓGENO (HWC) EN LOS NUEVOS DISEÑOS DE REACTORES BWR

La implantación de la química de hidrógeno es la solución adoptada en gran variedad de reactores tipo BWR para hacer frente al fenómeno de

IGSCC durante la operación normal del reactor.

Las funciones del sistema son las siguientes:

- Inyección de hidrógeno en el agua de alimentación con el objeto de reducir la concentración de oxígeno en la vasija y, con ello, prevenir el fenómeno de IGSCC.
- Inyección de oxígeno en el sistema de tratamiento de gases, a fin de mantener la concentración de hidrógeno en dicho sistema por debajo del límite de inflamabilidad.
- Medición de concentraciones de oxígeno e hidrógeno en el sistema de tratamiento de gases.

De manera general, el sistema de HWC está constituido por los siguientes elementos principales:

- Estaciones de suministro de hidrógeno y oxígeno y sus módulos de regulación de caudal.
- Módulo de Aislamiento de Hidrógeno.
- Sistema de inyección de zinc.
- Analizador de H_2 / O_2 .
- Sistema de análisis cromatográfico de metales pesados (Cu, Zn, Ni, Co, Mn y Fe).
- Sistema de medición de potencial electroquímico y adición de metales pesados (NMCA).

La inyección de hidrógeno y oxígeno se realiza comúnmente de forma continua y separada, creándose así dos subsistemas: el subsistema de inyección de hidrógeno y el subsistema de inyección de oxígeno, ligados por un control común.

El caudal de inyección de hidrógeno es regulado en función del caudal del Sistema de Agua de Alimentación y el caudal de oxígeno es regulado, en cada momento, en función del caudal de hidrógeno inyectado.

Un analizador de oxígeno e hidrógeno instalado en el sistema de tratamiento de gases, monitoriza el porcentaje de ambos gases después del recombinador, para garantizar que se encuentran dentro de un rango de concentraciones adecuado, evitando que se produzcan mezclas explosivas por alto contenido en hidrógeno (>3,5 %) o exceso de inyección de oxígeno (>40 %).

De esta forma el sistema de inyección de H_2 y O_2 estaría diseñado para un suministro continuo de gases en la operación a potencia de la central, quedando aislado en parada normal.

En operación normal el sistema podrá encontrarse en dos modos de operación distintos:

Modo 1: química normal de hidrógeno. Se requiere una concentración de hidrógeno en agua de alimenta-

ción superior a la requerida en el Modo 2.

Modo 2. Baja inyección de hidrógeno con metales nobles.

De forma general, en los reactores BWR con implantación de Química del Hidrógeno (HWC), se pueden citar las siguientes medidas de protección diseñadas con el fin de prevenir y mitigar posibles fugas no controladas de hidrógeno:

- Monitores de área, para medida y señal de alarma de la concentración de H_2 en la zona de suministro de hidrógeno.
- Válvulas con posición de fallo cerrada.
- Válvulas con fuelles sellados y tuberías soldadas.
- Inyección de oxígeno en el sistema de *off-gas*.
- Tubería encamisada e inertizada, encargada de proteger a la tubería de hidrógeno que discurre por exteriores a través de zanjas. Esta camisa protege la tubería interior frente a golpes o manipulaciones y además recoge las posibles fugas de la tubería interior actuando como recipiente a presión. Está diseñada a la presión de diseño del sistema de hidrógeno y está dotada de dispositivos para detectar la fuga de hidrógeno de la tubería interior.
- Sistema de barrido con N_2 , con objeto de asegurar una atmósfera inerte entre la tubería de hidrógeno y la camisa antes de realizar el vacío en dicho anillo. Además se realiza un barrido con N_2 de todas las tuberías de H_2 cuando se produce disparo del sistema o previamente a la puesta en operación del mismo, descargando el barrido a través de la chimenea del sistema.
- Muros de separación en la estación de suministro de hidrógeno.
- Sistema de protección contra incendios, constituido por rociadores automáticos e hidrantes asociados a la estación de suministro de hidrógeno.

CONCLUSIONES

La manera más eficaz de combatir la corrosión intergranular bajo tensión (IGSCC) es atender, a la vez, a sus tres factores desencadenantes; es decir, selección de materiales para eliminar sensibilizaciones, nuevos procesos de fabricación que eliminen esfuerzos locales y una química del agua que atienda al control de oxígeno en relación con la temperatura y a la máxima pureza del agua. Esto implica llevar a cabo una desaireación óptima durante los arranques, en la que se consiga reducir la concentración inicial de

oxígeno presente en el medio refrigerante, la inyección de aditivos durante la operación normal del reactor, con el objeto de reducir el ECP por debajo del valor umbral de protección contra el IGSCC de -230 mV y con ello mitigar la naturaleza oxidante del medio, y el venteo adecuado del reactor en las paradas evitando, en la medida de lo posible, la entrada de aire al mismo.

En la actualidad los nuevos diseños de reactores avanzados tipo BWR consideran los sistemas asociados a la química del hidrógeno como una solución viable para mitigar los efectos derivados del fenómeno de IGSCC.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. NUREG CR-2541: "Environmentally assisted cracking in light water reactors. Critical issues and recommended research". Febrero 1982.
- [2]. NUREG 75/067: "Technical report investigation and evaluation of cracking in austenitic stainless steel piping in BWR plants", 1975.
- [3]. NEDO 21000-GEE: "Investigation of cause of cracking in austenitic stainless steel pipes". Julio 1975.
- [4]. NUREG 531: "Investigation and evaluation of stress corrosion cracking in piping of light water reactors". Febrero 1979.
- [5]. NUREG 0313: "Technical report on material selection and processing guidelines for BWR coolant pressure boundary piping". Julio 1977.
- [6]. AID 40/78-GEE: Marzo 1978.
- [7]. NUREG 0313: Rev 1. Octubre 1979.
- [8]. Tsung Kuang Yeh, Chung-Hsien, Ming Shen Yu, Digby D. Macdonald. "The effect of catalytic coatings on IGSCC mitigation for Boiling Water Reactors operated under Hydrogen Water Chemistry", "Proceedings of Eight International Symposium on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-water Reactor, Amelia Island, Florida, NACE international, August 10-14 (1997).
- [9]. EPRI: "Seminar of countermeasures for BWR pipe cracking". Enero 1980.
- [10]. EPRI NP-5283. "Guidelines for permanent BWR Hydrogen Water Chemistry Installations". 1987.
- [11]. EPRI NP-4947-SR. "BWR Hydrogen Water Chemistry Guidelines". 1987 Revision
- [12]. "BWR Water Chemistry Guidelines 1996". Revision EPRI Draft 1996.
- [13]. Wood Christopher J.. "Recent Developments in BWR Water Chemistry". Actes de la Conférence Internationale Proceedings of the International Conference. EPRI Nuclear Power Division. Nice France. Abril 1994.■