

Análisis de la corrosión y sedimentos en el reactor RP-10 del Centro Nuclear “RACSO”

Constantino León¹ cleon@ipen.gob.pe, Alcides López^{2,3} alopez@ipen.gob.pe,
Iván Babiche¹ cbabiche@ipen.gob.pe, Ángel Revilla¹ arevilla@ipen.gob.pe,
Francisco Paraguay⁴ francisco.paraguay@cimav.edu.mx

¹ Grupo de Corrosión – Inst. Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima - Perú

² Lab. Mic. Electrónica – Inst. Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima - Perú

³ Univ. Nac. de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima - Perú

⁴ Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV, Chihuahua, México

Resumen

Se describe los estudios de inmersión, monitoreo, remoción y análisis de cupones de corrosión así como los sedimentos de corrosión después de 407 días de exposición en las inmediaciones de los cementerios de elementos combustibles gastados, localizados en la piletta auxiliar del reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear RACSO. Los resultados de la inspección visual de estos cupones, indican que la corrosión ocurre aun cuando la calidad de agua de los contenedores sea controlada y mantenga los parámetros adecuados. Esta corrosión, originados principalmente por picado, es fuertemente influenciada por la presencia de sedimentos en la superficie, los mismos que forman resquicios que favorecen la formación de celdas de aireación diferencial. En una etapa avanzada, la corrosión localizada (picadura) puede conducir a la perforación de la vaina y liberar material radioactivo durante el largo período de almacenamiento en húmedo en los cementerios. Teniendo en cuenta que la iniciación de la corrosión es promovida comúnmente por picaduras, cuplas galvánicas y por resquicios; se caracterizó la calidad del agua y estudió el efecto de la concentración de algunos iones presentes (como los cloruros) y demás sedimentos con la finalidad de correlacionarlos con la corrosión de las vainas fabricadas con aleaciones de aluminio. Los análisis de las muestras se llevaron a cabo mediante microscopia de luz, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva con electrones y fluorescencia de rayos X. Esta investigación plantea soluciones prácticas al problema.

1. Introducción

Se describen los resultados de la inspección visual y microscópicas de los cupones de corrosión, en los cuales se observa que la corrosión tiene lugar y es originada principalmente por picaduras, cuplas galvánicas y por resquicios [1 - 4]; se hacen análisis de los procesos corrosivos y se correlaciona con los resultados analíticos hasta lograr contribuir con la disminución de los riesgos que el problema enfrenta.

1.1 Consideraciones Teóricas

La corrosión en resquicio en aleaciones de aluminio es un tipo de corrosión localizada, la cual ocurre en superficies estrechamente juntas e iniciándose con el ingreso de agua en el resquicio. La teoría general considera que existe un mecanismo complejo en el cual los iones cloruros son arrastrados al resquicio donde las condiciones ácidas son allí predominantes, promoviendo la disolución del metal. Los resquicios entre el soporte del

combustible y el combustible, así como en las cubetas de almacenamiento y los sedimentos incrementan la probabilidad de que ocurra este tipo de corrosión. [5]

1.2. Condiciones para la corrosión en resquicio:

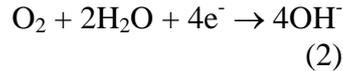
- El resquicio tiene que estar lleno de agua.
- Las superficies adyacentes al resquicio también deben tener contacto con el agua.
- El ancho del resquicio debe ser del orden de las milésimas de pulgada.

Mecanismo: Se muestran las reacciones iniciales de la corrosión en aguas oxigenadas con pH cercano al neutro.

Ánodo:



Cátodo:



Con el tiempo el oxígeno dentro del resquicio se agota y se crea una celda de concentración diferencial de oxígeno, el agua oxigenada fuera del resquicio permite que la reacción (2) continúe, volviéndose una región catódica, dentro del resquicio, la reacción (1)

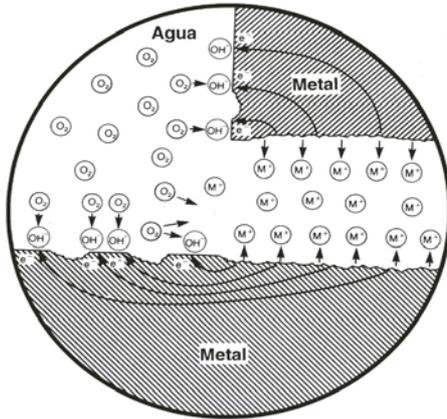


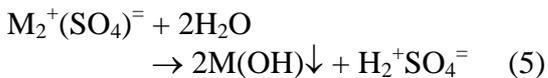
Figura 1. Esquema de la etapa inicial de la corrosión cerca de un resquicio [1].

continúa. Los iones metálicos que emigran fuera del resquicio reaccionan con el oxígeno disuelto y el agua para formar hidróxidos metálicos de acuerdo a las reacciones:



Al incrementarse la concentración de iones metálicos en el interior del resquicio, se acumula una carga positiva neta en el electrolito del resquicio, atrayendo a los iones de carga negativa disueltos en el agua. Los cloruros, sulfatos y otros aniones se concentran espontáneamente dentro del resquicio.

Adicionalmente, la hidrólisis produce ácidos en el interior que aceleran el ataque (el pH puede llegar a 2 o menos).



La corrosión se le llama “Autocatalítica”, debido al aumento espontáneo en la corrosión que se alimenta de sí misma [1].

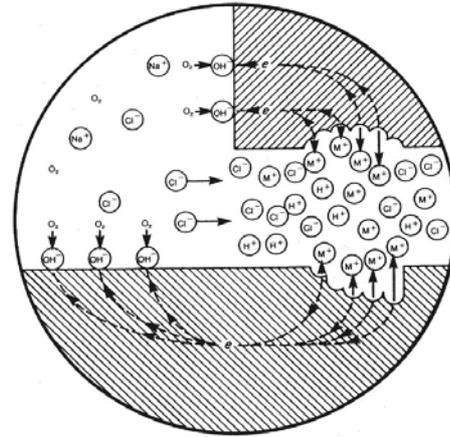


Figura 2. Esquema de la etapa avanzada de corrosión en resquicios en aguas oxigenadas conteniendo cloruros (Cl⁻).

2. Técnicas Experimentales

El estudio de muestras de sedimentos se llevaron a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) [6,7] y espectroscopia de energía dispersiva (EDS), haciendo uso del microscopio electrónico de barrido JSM-5800 a 15 keV de potencial en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados CIMAV, Chihuahua-México, estos análisis fueron complementados con fluorescencia de rayos X [8] excitados con fuente radiactiva Cd-109 y detector de Si-Li. La visualización de Cupones se hizo mediante el Microscopio Inverted Research for material testing LEICA DMIRM IPEN Brasil, Software Leica Qwin y camera de video TKC1480/1481 JVC.

2.1 Descripción de los Materiales utilizados actualmente en el IPEN

2.1.1 Aluminio

El AlMg1 se usa en vainas del elemento combustible, el AlMgSi1 se usa en vainas del elemento combustible normal y de control así como en elementos reflectores de berilio, el AlMgSi0.5 se usa en los reflectores de grafito, adicionalmente los dos últimos se usan en la construcción de placas laterales, boquillas, tornillos, remaches y guías entre otros.

Tabla 1. Composición química porcentual de las aleaciones de aluminio.

Aleación	AlMg1 AA5005A	AlMgSi1 AA6082	AlMgSi0.5 AA6060
Si	0.3	0.7 - 1.3	0.3 - 0.6
Fe	0.45	0.5	0.1 - 0.3
Cu	0.05	0.1	0.1
Mn	0.15	0.4 - 1.0	0.1
Mg	0.7 - 1.1	0.6-1.2	0.35-0.6
Cr	0.1	0.25	0.05
Zn	0.2	0.2	0.15
Ti	0	0.1	0.1
Otros	0.05-0.15	0.05-0.15	0.05-0.15

2.1.2 Acero Inoxidable

El revestimiento interior de la pileta auxiliar y del tanque principal es de acero inoxidable 316L, cuyas características de su composición se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química porcentual de la aleación de acero Inoxidable 316L.

Aleación	AISI 316L
C	0.03
Mn	2
Si	1
Cr	16 - 18
Ni	10 - 14
P	0.045
Si	0.03
Otros	2 - 3 Mo

2.1.3 Materiales en el Área de Almacenamiento

En el revestimiento de la pileta auxiliar y tanque principal se usa SS 316L y en el depósito o grillas (Grid): Aluminio 99.5 IRAM 681 (Al 99.5 min., Si+Fe 0.5 max., Zn 0.1 max., Cu 0.1 max., Mg 0.05 max., Mn 0.05 max.).

3. Procedimiento Experimental

3.1 Capacidad de almacenamiento en la pileta auxiliar

La capacidad de almacenamiento temporal con que se cuenta en la pileta auxiliar está constituido por 112 espacios para elementos combustibles.

3.2 Calidad del agua

Los resultados de las variaciones de pH, temperatura, conductividad eléctrica, concentraciones de cloruros y hierro, obtenidos de las muestras de agua del circuito

primario del RP-10 durante el período comprendido entre Octubre del 2004 y Noviembre del 2005 pueden apreciarse en la figura 3.

Durante el monitoreo de la calidad del agua de la pileta auxiliar, donde se encuentra el cementerio de elementos combustibles gastados, se tomaron muestras de agua, cuyos intervalos de los parámetros de trabajo se muestran en la tabla 3.

3.3 Rack de corrosión

El rack de corrosión, empleado en el estudio de la presente investigación se encuentra ubicado en el cementerio de elementos combustibles gastados al fondo de la pileta auxiliar, una vista fotográfica de su ubicación y el mismo rack pueden ser apreciados en la figura 4, complementariamente la figura 5 nos muestra los detalles de la estructura y la disposición de los elementos sensibles como son los cupones y las cuplas galvánicas.

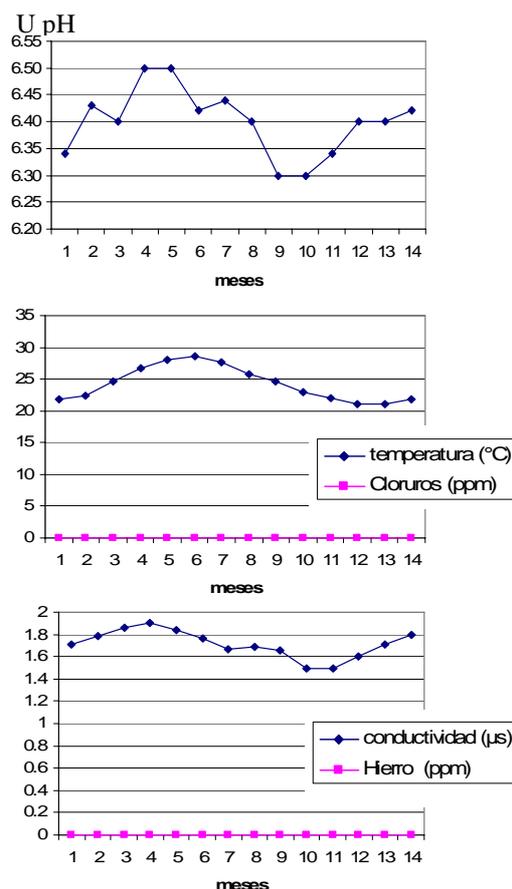


Figura 3. Variación del pH, temperatura, conductividad y la concentración de cloruros y hierro disueltos en el agua.

Tabla 3. Valores de los parámetros de trabajo para el agua del circuito primario.

Parámetro	Intervalo de Trabajo
Temperatura (°C)	15 < °C < 45
Conductividad (μS/cm)	< 2.00
pH (u.pH)	5.5 < pH < 6.5
Cloruros (mg/l)	< 1.00
Fierro Total (mg/l)	< 0.05

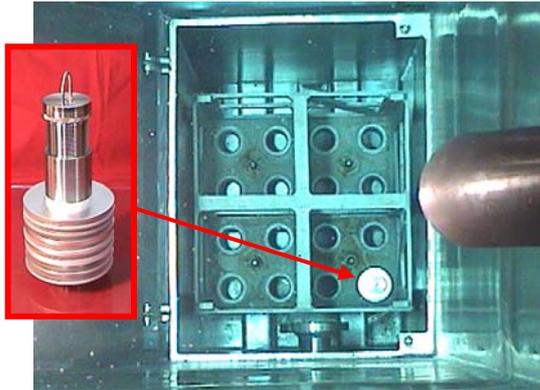


Figura 4. Vista fotográfica de la ubicación del Rack 32 en el cementerio, a la izquierda se aprecia el mismo Rack de Corrosión.

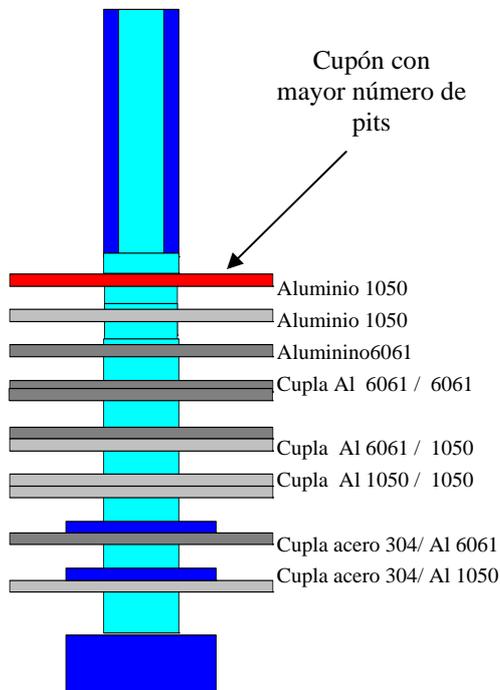


Figura 5. Esquema del Rack de Corrosión mostrando sus componentes y ubicación.

3.4 Visualización de cupones

Los cupones fueron analizados utilizando el Microscopio Inverted Research for material testing LEICA DMIRM IPEN Brasil, Software Leica Qwin y cámara de video TKC 1480/1481 JVC

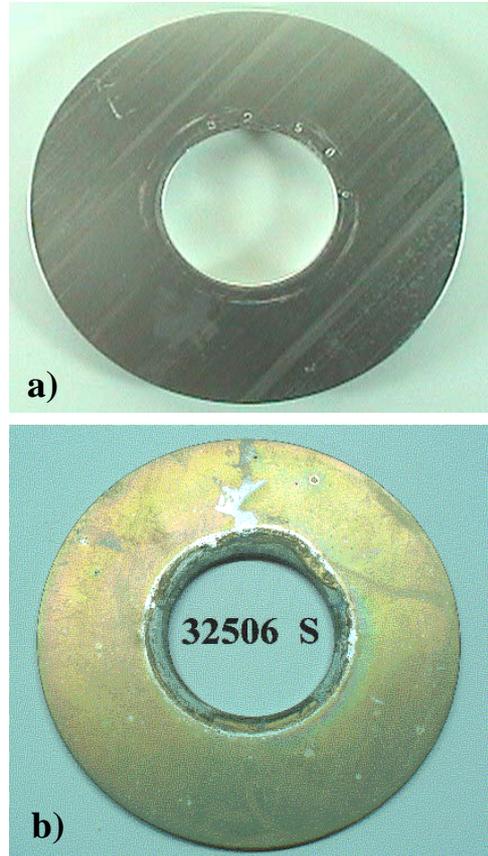


Figura 6. Vista fotográfica de Cupones correspondientes al rack de corrosión. a) Cupón 32506, cara superior al inicio. b) Cupón 32506, cara superior al final.

En la figura 6 a) se muestra el cupón 32506 hecho de aluminio 1050 que por estar ubicado en la parte superior presenta la mayor cantidad de pits registrados después de ser sometidos a una exposición de 14 meses, la figura 6 b) corresponde al cupón de la base, conformada por la cupla de acero 304/Al 1050, los efectos de la corrosión después del mismo periodo de tiempo pueden notarse en el borde del orificio central.

La figura 7 muestra las imágenes amplificadas de dos pits, en b) se aprecia claramente la zona anódica central y la zona catódica al contorno producido por efecto de la corrosión.

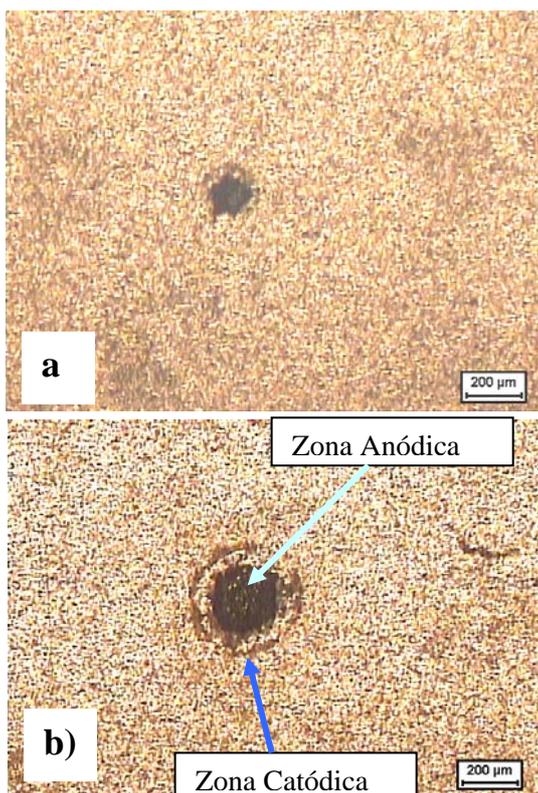


Figura 7. Imágenes de pits producidos por corrosión en resquicio, en b) se observa las zonas anódica y catódica.

Los resultados estadísticos de la distribución de pits (picaduras) producidos por corrosión en resquicio de acuerdo al diámetro alcanzado pueden ser apreciados en la figura 8. Los más abundantes tienen alrededor de 100 µm.

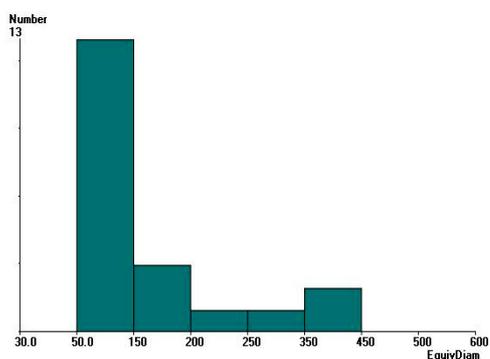


Figura 8. Distribución de pits vs. Diámetro equivalente en µm.



Figura 9. Vista fotográfica de los componentes del colector de sedimentos.

3. 5. Colector de sedimentos

El agua del colector de sedimentos fue homogenizada y los sedimentos filtrados al vacío, utilizando papel filtro de 8 µm. Los sedimentos fueron secados en un horno a 50 °C por 24 horas y luego pesados. La figura 9 muestra al colector desarmado momentos previos a su instalación en la pileta auxiliar, este colector esta hecho de acero inoxidable 304, su diámetro es 20 cm y su altura 10 cm. La figura 10 muestra la ubicación de este colector dentro de la pileta auxiliar.

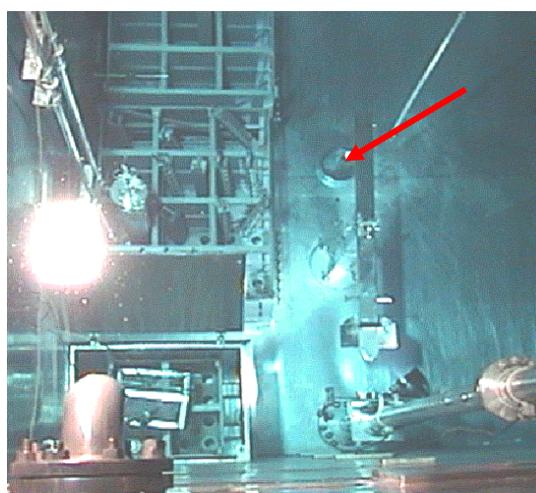


Figura 10. Ubicación del colector de sedimentos en la pileta auxiliar (ver flecha).

4. Resultados Experimentales

Los parámetros de trabajo mas importantes involucrados en el presente trabajo se indican en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de trabajo obtenidos.

Material	AISI 304
Ubicación	RP-10, pileta auxiliar
Fecha de Inmersión	05 Octubre del 2004
Fecha de Remoción	15 de Noviembre del 2005
Duración	407 días
Diámetro	20 cm
Área de Colección	314 cm ²
Peso del Sedimento	104.20 mg
Velocidad de Sedimentación	29.11 µg/cm ² .mes
Actividad Medida	20µSv/h en contacto
Inspeccion Visual	Polvo pardo

4.1 Análisis elemental de sedimentos mediante Fluorescencia de Rayos X.

Es tipo de análisis, debido a la fuente radioactiva (Cd 109) que se emplea para excitar la muestra y el detector de Si-Li, sólo permite hacer buenos análisis para elementos a partir del Potasio (K), razón por la cual no se aprecian C, O, S, Al y Si que si son perceptibles por EDS de excitación electrónica.

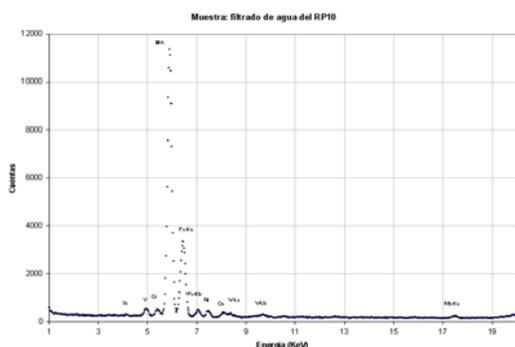


Figura 11. Espectro de Fluorescencia de Rayos X.

Los elementos químicos encontrados mediante Fluorescencia de Rayos X fueron: Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo, W, esta técnica no cuantifica los análisis, el tiempo de irradiación fue de 63000 s.

4.2 Análisis morfológico y elemental de sedimentos en el RP-10

4.2.1 Análisis de sedimentos a baja magnificación

Los sedimentos acumulados en el colector fueron filtrados en papel filtro de 8 µm y analizados con un microscopio binocular de 30X adaptado con una cámara fotográfica digital, los resultados muestran partículas prominentes hasta alrededor de 2 mm, de aspecto plástico que podrían ser restos de

pinturas (figura 10a), fibras sintéticas y naturales de diversos espesores y colores (figura 10b), en ambas imágenes se aprecian una gran cantidad de granos pequeños de tamaños y colores variados.

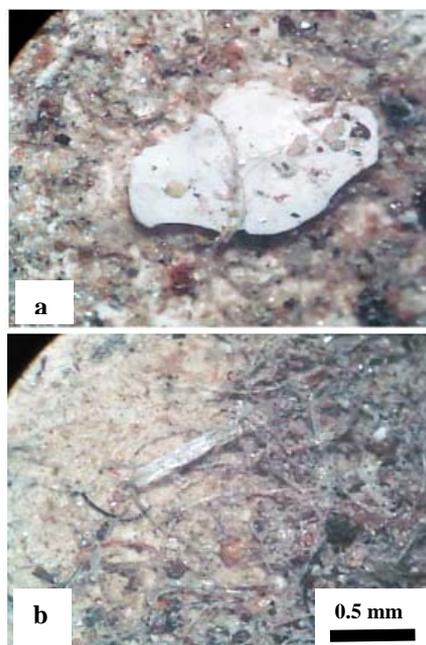


Figura 12. Vista de sedimentos. a) Se ven partículas prominentes, b) Abundancia de fibras.

4.2.2 Microanálisis morfológico y elemental de sedimentos por microscopía electrónica de barrido

Los sedimentos acumulados en el colector fueron analizados morfológicamente por SEM, las imágenes fueron obtenidas mediante electrones retrodispersados y electrones secundarios, los primeros han dado mejor resolución de imagen y se han podido medir partículas tan pequeñas como 1 µm tal como puede apreciarse en la figura 13 a) indicadas con flechas, en esta técnica, la brillantez de cada punto de la imagen está asociada directamente al número atómico. La misma zona de la muestra ha sido analizada con electrones secundarios en la cual se puede apreciar el contraste de tipo morfológico, tal como puede verse en la figura 13 b).

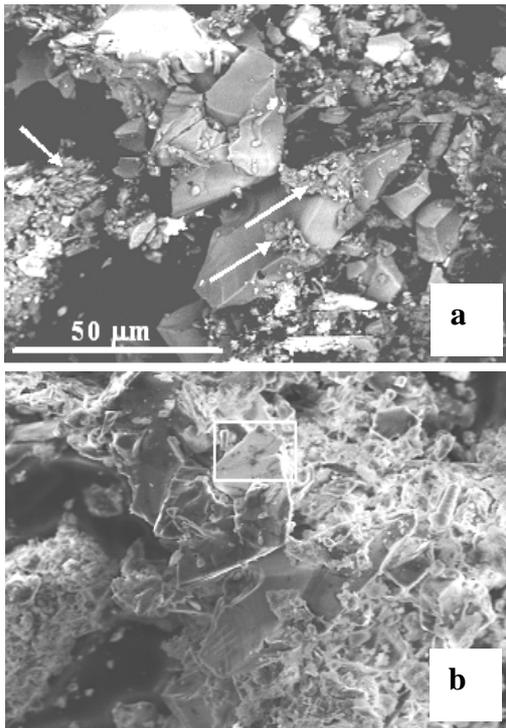


Figura 13. Micrografías SEM de sedimentos a) Imagen con electrones retrodispersados y b) Imagen con electrones secundarios.

En general, se observa una distribución amplia del tamaño de partícula que bien podrían estar entre 1 y 50 micras.

El microanálisis elemental se realizó a 15 keV y se obtuvieron resultados en forma de mapas puntuales de elementos químicos, como los mostrados en la figura 14 y en forma de espectros integrados de toda la zona visible como pueden apreciarse en la figura 15. Cada mapa elemental es una replica de la imagen topográfica situada en la parte superior izquierda, cada uno indica el elemento identificado. Las transiciones energéticas corresponden a la transición K_{α} (decaimientos L - K) en cada caso. La figura 15 muestra un espectro microanalítico por EDS de la imagen incorporada en la parte superior e incluyendo la tabla correspondiente de los componentes encontrados.

La figura 16 muestra las imágenes SEM obtenidas con electrones retrodispersados y secundarios respectivamente, en los cuales se aprecia la presencia de un filamento de aproximadamente 5 micras de diámetro rodeado de un fuerte campo magnético que distorsiona la imagen formada en su entorno, evidenciando la existencia de partículas magnéticas permanentes.

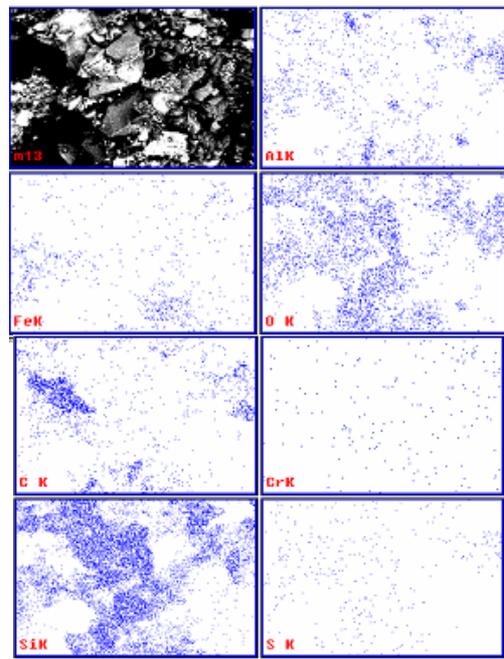


Figura 14. Microanálisis por EDS de la imagen mostrada en el extremo superior izquierdo, en cada cuadro se visualiza la localización del elemento químico indicado (mapeo elemental).

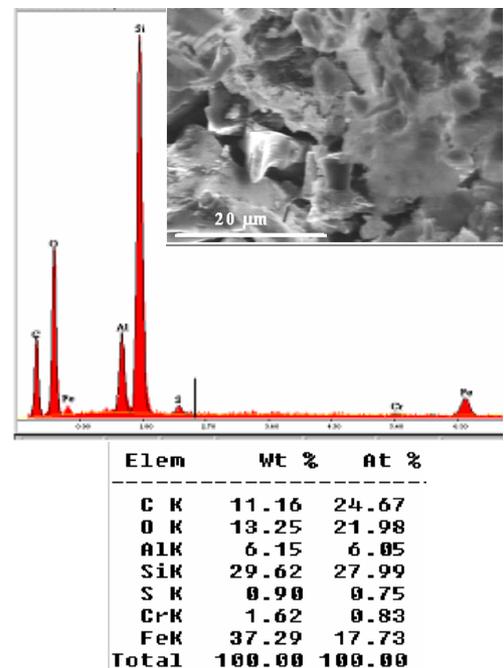


Figura 15. Espectro EDS, imagen y contenido elemental en porcentajes en peso y atómico de los sedimentos.

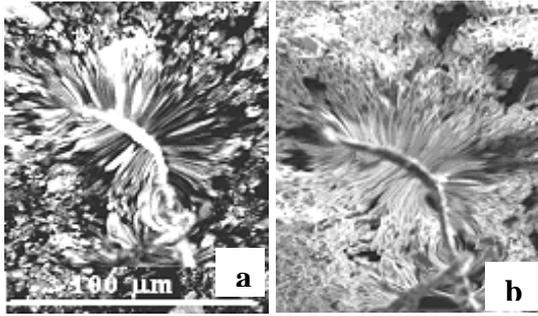


Figura 16. Imágenes SEM de un hilo magnético obtenidas con electrones: a) retrodispersados y b) secundarios.

5. Conclusiones

La presente investigación ha revelado que los niveles de sedimentación en la pileta auxiliar son considerables y exponen los elementos alojados en ella a condiciones corrosivas peligrosas. La velocidad de sedimentación estimada fue de $29.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{mes}$ y la actividad en contacto fue de $20 \mu\text{Sv}/\text{h}$. Las muestras de sedimento vistas al microscopio de luz tienen partículas con tamaños que varían de 0.1 a 2.5 mm y fibras abundantes de apariencia sintética. Aun cuando el sistema de purificación este operando con un filtro físico (que nominalmente debería retener partículas del orden de 25 micras), por SEM se aprecian partículas con una gran variedad de tamaños comprendidos entre 1 y 50 micras, algunas partículas muestran caras fracturadas limpias y otras erosionadas, el análisis morfológico también muestra la presencia de filamentos magnéticos con diámetros de aproximadamente 5 micras.

Los análisis elementales por FRX muestran picos considerables de Mn y Fe que podría provenir de partículas grandes y esporádicas, adicionalmente se han detectado V, Sc, Cr, Ni, Cu, Mo y W, sin embargo en el análisis

por EDS, el Mn no es notorio pero si la abundancia de Si y O con lo cual sugiere la abundancia de óxidos de silicio Si_xO_y , adicionalmente se han detectado C, O, Al, Si, S, Cr, Fe, V, Mn, Ni, Cu, Mo y W; lo cual indica que tanto la pileta auxiliar como el mismo reactor se encuentran expuestos a la formación de resquicios. Las partículas, especialmente las metálicas, promueven la iniciación de la corrosión ya que éstas facilitan la formación de celdas de aireación diferencial.

Los resultados de la presente investigación sugieren, a fin de minimizar el efecto promotor de la corrosión, se tomen las siguientes medidas:

1. Implementar el uso intensivo de filtros físicos de aperturas de $1 \mu\text{m}$ así como trampas magnéticas.
2. Restringir las actividades cercanas a la vecindad del cementerio, que promuevan la contaminación por caída de partículas.
3. Respetar el empleo de procedimientos de limpieza exhaustiva para la introducción de elementos y componentes a la pileta auxiliar.
4. Reponer agua de mejor calidad (menor conductividad) en los contenedores
5. Recircular de forma forzada y filtrar el agua de la base y de las cercanías de los dispositivos dentro de la pileta.

6. Agradecimientos

Se agradece la colaboración de la Ing. Paula Olivera del Departamento de Química del Centro Nuclear RACSO y al Organismo internacional de Energía Atómica OIEA por el financiamiento parcialmente del estudio.

7. Referencias

1. Herro & Port. *Nalco para análisis de fallas en los sistemas de enfriamiento por agua*. Ed. Mc Graw Hill, 1996.
2. O.S. Benderskaya, P.K. De, R. Haddad, et al. *Corrosion of Research Reactor Aluminium Clad Spent Fuel in Water*. Technical Reports Series N° 418. International RERTR Meeting, 2002.
3. Roberge Pierre. R. *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill., 2000.
4. Herbert H. Uhlig, R. Winston Revie. *Corrosion and Corrosion Control*. Jhon Wiley & Sons. Inc. 3 Edition, 1985.
5. Iván Babiche F. *Criterios para la Protección contra la Corrosión en los Elementos Combustibles Gastados en el Almacenamiento Húmedo Provisional en el Centro Nuclear RACSO*. Informe Técnico Interno.
6. M. J. Yacaman, J. Reyes G. *Microscopia electrónica una visión del microcosmos*. Ed. ECA México, 1998.
7. Ian Watt. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press 2nd Ed., 1997.
8. V. Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Vol. 29, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc. New York, 2002.