

Modelado del comportamiento del hidrógeno en vainas de elementos combustibles

Modeling hydrogen behavior in fuel rods claddings

Presentación: 06/10/2023

Francisco Rotea

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Combustibles Nucleares, Sección Códigos y Modelos, Argentina.
Instituto Sábató, Universidad Nacional de San Martín/Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.
franciscorotea@cnea.gov.ar

Ezequiel Goldberg

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Combustibles Nucleares, Sección Códigos y Modelos, Argentina.
ezequielgoldberg@cnea.gov.ar

Mauricio E. Cazado

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Combustibles Nucleares, Sección Códigos y Modelos, Argentina.
cazado@cnea.gov.ar

Matías Loza Peralta

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Combustibles Nucleares, Sección Códigos y Modelos, Argentina.
Instituto Sábató, Universidad Nacional de San Martín/Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.
loza@cnea.gov.ar

Alejandro Soba

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Combustibles Nucleares, Sección Códigos y Modelos, Argentina.
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
soba@cnea.gov.ar

Resumen

Durante la operación normal de un reactor nuclear, parte del hidrógeno generado por procesos de corrosión es absorbido por la vaina. Bajo determinadas condiciones de concentración y temperatura, este hidrógeno puede precipitar en forma de hidruros, una fase frágil que puede comprometer la integridad de la vaina. En este trabajo se presenta la implementación de un modelo computacional para predecir la evolución del hidrógeno dentro de la vaina, con el objetivo de ser incorporado al código de combustible DIONISIO. Los resultados indican que el código es capaz de reproducir de manera satisfactoria resultados experimentales disponibles en la literatura.

Palabras clave: Hidrógeno, hidruros, difusión, vaina, elemento combustible, DIONISIO.

Abstract

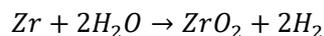
During normal operation of a nuclear reactor, hydrogen generated through corrosion can be absorbed by the cladding and form brittle hydrides that can compromise the integrity of the cladding. This paper presents the implementation of a computational model to predict the evolution of hydrogen within the cladding, with the aim of being incorporated into the DIONISIO fuel code. Preliminary results indicate that the code is able to satisfactorily reproduce experimental results available in the literature.

Keywords: Hydrogen, hydrides, diffusion, cladding, fuel rod, DIONISIO.

Introducción

El núcleo de un reactor nuclear se compone de *elementos combustibles* que contienen pastillas de combustible (en general, UO_2) apiladas dentro de tubos de alguna aleación de Zr, denominados *vainas*. Durante el funcionamiento normal de un reactor, las reacciones nucleares generan calor que es removido por un material refrigerante,

generalmente agua, que circula por un circuito primario. El agua, al estar en contacto con la vaina y a temperaturas relativamente altas (entre 280 y 360 °C, aproximadamente), promueve la corrosión de las mismas. Durante esta reacción, el oxígeno del agua reacciona con el Zr para formar una capa de óxido de zirconio (ZrO_2) sobre la superficie de la vaina, liberando átomos de hidrógeno en el proceso:



Parte de este hidrógeno puede incorporarse a la matriz metálica, en un fenómeno conocido como *captura de hidrógeno*. Luego, el hidrógeno absorbido tiende a redistribuirse dentro de la vaina debido a los gradientes de concentración, temperatura y tensión. Por otra parte, si la concentración local de hidrógeno en solución sólida excede el límite de solubilidad, el hidrógeno puede precipitar en forma de hidruros de zirconio. La aparición de estos hidruros fragiliza la vaina, lo cual puede causar fallos, ya sea durante el tiempo de operación en el reactor, así como durante el transporte y el almacenamiento de los combustibles gastados.

Debido a la gran dificultad y los altos costos para realizar experimentos en estas condiciones, contar con una herramienta de simulación resulta de gran interés para obtener conocimientos predictivos de manera económica, sobre todo para aquellos organismos involucrados en la conservación y seguridad de los elementos combustibles gastados. En este contexto, el objetivo de este trabajo es la implementación de un modelo para simular el comportamiento del hidrógeno dentro de la vaina del elemento combustible, con la finalidad de ser incorporado a DIONISIO, un código dedicado a la simulación de combustibles nucleares bajo irradiación que se desarrolla en la Sección Códigos y Modelos de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Desarrollo

La implementación del presente trabajo se basa en el modelo HNGD (*Hydride Nucleation Growth Dissolution*) (Passelaigue et al., 2021, 2022; Seo et al., 2022). La elección de este modelo se fundamenta en los buenos resultados obtenidos cuando se lo compara con distintos experimentos presentes en la literatura. En particular, trabajos previos demostraron su validez para predecir la precipitación y disolución de hidruros durante transitorios de temperatura (Lacroix et al., 2018), así como también en la predicción del perfil de hidrógeno obtenido luego de recocidos realizados bajo distintos gradientes de temperatura (Sawatzky, 1960).

En este modelo se obtiene la evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida C_{SS} [wt.ppm] y de la concentración de hidrógeno en hidruros C_P [wt.ppm] a partir de:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{SS}}{\partial t} = -\nabla J - S \\ \frac{\partial C_P}{\partial t} = S \end{cases} \quad (1)$$

donde S es el flujo de hidrógeno desde y hacia los hidruros, y J es el flujo de hidrógeno, dado por:

$$J = J_{Fick} + J_{Soret} = -D\nabla C_{SS} - \frac{DC_{SS}Q^*}{RT^2} \nabla T \quad (2)$$

donde $D = D_0 \times \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$ es el coeficiente de difusión del hidrógeno en la matriz de Zr [m^2/s], siendo D_0 [m^2/s] y E_D [J/mol] el factor pre-exponencial y la energía de activación respectivamente, Q^* es el calor de transporte [J/mol], R es la constante de los gases ideales [J/mol K] y T es la temperatura [K]. Se puede notar que el flujo de hidrógeno presenta dos componentes: por un lado, J_{Fick} da cuenta del flujo difusivo debido a gradientes de concentración, y, por otro lado, J_{Soret} da cuenta del flujo motorizado por gradientes de temperatura. En esta primera versión del modelo se ignora el efecto de los gradientes de tensión debido a que su impacto no es tan significativo en condiciones normales de operación del reactor (Konarski et al., 2023). Además, tampoco se considera la migración del hidrógeno en la fase hidruro por ser órdenes de magnitud más lenta (Stafford, 2015).

Para modelar el comportamiento del término fuente/sumidero (S), se deben tener en cuenta los límites de solubilidad sólida terminal para la disolución y la precipitación de hidruros, definidos con las siglas TSS_D y TSS_P , respectivamente. Estos parámetros tienen una dependencia del tipo Arrhenius con la temperatura:

$$TSS_D = TSS_{D0} \times \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad (3)$$

$$TSS_P = TSS_{P0} \times \exp\left(-\frac{Q_P}{RT}\right) \quad (4)$$

Luego, el modelo contempla los siguientes mecanismos en relación a estos límites de solubilidad:

Mecanismo	Condición	Ecuación	Parámetro
Disolución de hidruros	$C_{SS} < TSS_D$ & $C_p > 0$	$\frac{\partial C_{SS}}{\partial t} = -K_D(C_{SS} - TSS_D)$	$K_D = K_{D0} \times \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$
Nucleación de hidruros	$C_{SS} > TSS_P$	$\frac{\partial C_{SS}}{\partial t} = -K_N(C_{SS} - TSS_P)$	$K_N = K_{N0} \times f_\alpha \times \exp\left(-\frac{E_{th}}{RT}\right)$
Crecimiento de hidruros	$C_{SS} > TSS_D$ & $C_p > 0$	$\frac{\partial C_{SS}}{\partial t} = -K_G(C_{tot} - TSS_D)p(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/p}$ $x = \frac{C_p}{C_{tot} - TSS_D}$	$\begin{cases} K_{mob} = K_{mob0} \times v_0 \times f_\alpha \times \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \\ K_{th} = K_{th0} \times v_0 \times f_\alpha \times \exp\left(-\frac{E_{th}}{RT}\right) \end{cases}$ $K_G = \left(\frac{1}{K_{mob}} + \frac{1}{K_{th}}\right)^{-1}$
Equilibrio de fases	En otro caso	$\frac{\partial C_{SS}}{\partial t} = 0$	—

Tabla 1: Ecuaciones de modelo HNGD utilizadas en las distintas condiciones posibles de sistema.

Como se puede observar, cada mecanismo cuenta con su cinética particular, dada por su parámetro cinético. Estos parámetros cuentan con expresiones del tipo Arrhenius y, en el caso de los mecanismos de precipitación (es decir, nucleación y crecimiento), se encuentran afectados por la fracción en volumen de fase α (f_α) y la fracción atómica de hidrógeno en fase α (v_0). El término E_{th} hace referencia a la energía de formación de los hidruros, que se ajusta a un polinomio de grado 3 de la forma $E_{th} = -E_{th0} + E_{th1}T - E_{th2}T^2 + E_{th3}T^3$.

El mecanismo de crecimiento se modela mediante la teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (ecuación de Avrami o modelo JMAK), con un parámetro de forma dado por $p = 2.56$, y que corresponde a la morfología en forma de placas que presentan los hidruros. Por otra parte, se puede notar que el crecimiento de hidruros posee un parámetro cinético de mayor complejidad en relación al resto de los mecanismos. Esto se debe a que el crecimiento puede ser controlado por:

1. La difusión de hidrógeno: es decir, el tiempo requerido por el hidrógeno para viajar por el *bulk* del material, para así encontrar un núcleo de hidruro en el cual precipitar.
 2. La reacción superficial: es decir, el tiempo que necesita el hidrógeno en solución sólida para reaccionar con la matriz de zirconio para incrementar la fase hidruro.
- Finalmente, cada reacción tiene su constante cinética (K_{mob} para la difusión y K_{th} para la reacción) y ambas se suman "en paralelo" para determinar el proceso más lento como el paso limitante de la reacción. Es importante destacar que los mecanismos de precipitación (es decir, nucleación y crecimiento) pueden ocurrir simultáneamente.

En la Figura 1 se muestra un esquema demostrativo de la dependencia de los distintos mecanismos del modelo con las condiciones locales de concentración y temperatura.

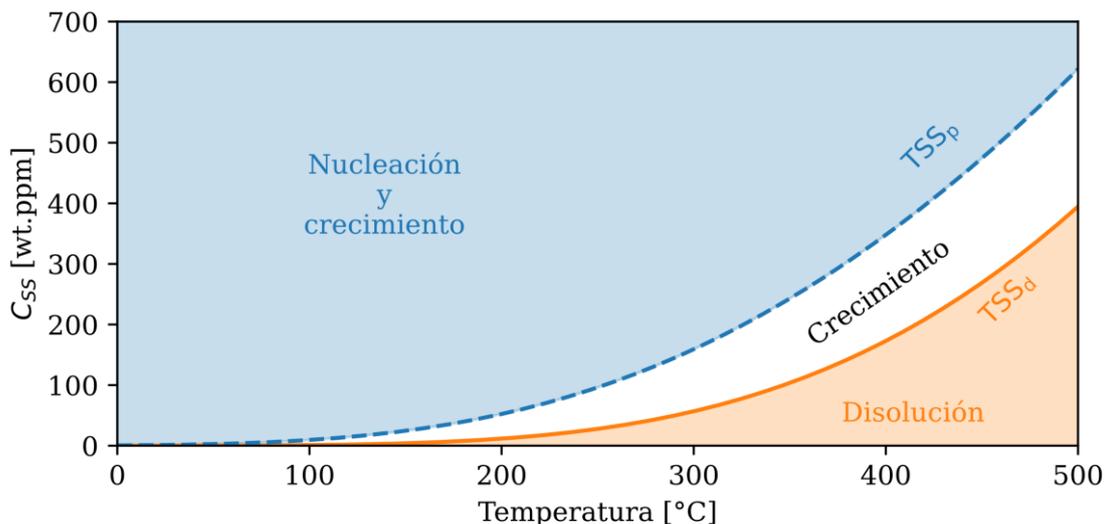


Figura 1: Relación entre los distintos mecanismos de nucleación, crecimiento y disolución de hidruros y los límites de solubilidad para la precipitación (TSS_p) y la disolución (TSS_d).

En la Tabla 2 se listan los valores utilizados para cada parámetro del modelo, obtenidos principalmente a partir de distintas mediciones experimentales (Passelaigue et al., 2021).

Parámetro	Valor	Unidades
TSS_{p0}	3.08×10^4	wt ppm
Q_p	25087.8	$J mol^{-1}$
TSS_{d0}	1.02×10^5	wt. ppm
Q_d	35701.9	$J mol^{-1}$
D_0	1.08×10^{-2}	$cm^2 s^{-1}$
E_D	44386.1	$J mol^{-1}$
K_{D0}	1.11×10^3	s^{-1}
K_{N0}	2.75×10^{-5}	s^{-1}
K_{th0}	5.35×10^5	s^{-1}
K_{mob0}	1.60×10^{-5}	s^{-1}
E_{th0}	5.66×10^{-1}	$eV at^{-1}$
E_{th1}	4.00×10^{-4}	$eV at^{-1} K^{-1}$
E_{th2}	2.00×10^{-7}	$eV at^{-1} K^{-2}$
E_{th3}	3.00×10^{-10}	$eV at^{-1} K^{-3}$
E_G	86842.4	$J mol^{-1}$
Q^*	25087.8	$J mol^{-1}$

Tabla 2: Parámetros del modelo.

Resultados

En una primera instancia del trabajo, el modelo fue implementado de forma aislada, resolviendo las ecuaciones correspondientes mediante un esquema de diferencias finitas explícito en una dimensión. Con el objetivo de validar la implementación, se reprodujeron los experimentos realizados por Sawatzky (1960) y Lacroix et al. (2018).

En el caso del experimento de Sawatzky, se trata de una muestra de Zircaloy-2 de 2.5 cm de longitud que es cargada de manera uniforme con 130 wt.ppm de hidrógeno total (C_0) y sometida a un gradiente de temperatura de 138.8 °C/cm durante 34 días. Los resultados obtenidos y el perfil de temperatura del experimento se muestran en la Figura 2.

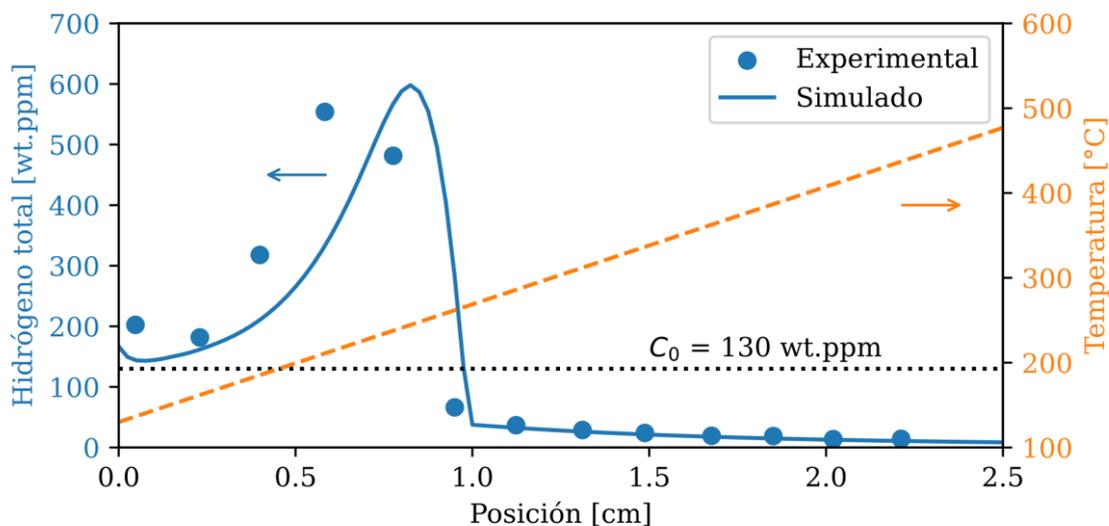


Figura 2: Comparación del perfil de la concentración de hidrógeno total ($C_{SS} + C_P$) obtenido experimentalmente por Sawatzky (1960) con los resultados del modelo implementado.

En primer lugar, se debe considerar que este perfil de temperatura resulta en una distribución inicial no uniforme de hidrógeno en solución sólida, ya que en la región de alta temperatura el hidrógeno se encuentra totalmente disuelto, mientras que a baja temperatura se tiene una región con hidruros. En un punto intermedio de la muestra existe un límite a partir del cual comienza la zona con hidruros. En esta región límite se da el crecimiento de los hidruros a partir del flujo de átomos de hidrógeno de la región aledaña, derivando en la aparición de un “pico” en el contenido de hidrógeno total. Este proceso continúa y la región hidrurada crece hasta que la concentración de hidrógeno en solución sólida es menor a TSS_D . Cuando esto ocurre, parte de los hidruros comienzan a disolverse, haciendo que el pico se mueva gradualmente hacia la zona de menor temperatura por el efecto de Soret. Luego de los 34 días de comenzado el experimento, el pico se encuentra a aproximadamente 0.7 cm de la zona fría de la muestra. Se puede notar que los resultados experimentales se condicen de forma satisfactoria con los medidos experimentalmente.

En el caso de Lacroix et al., el experimento consistió en someter a una muestra de Zircaloy-4 con un contenido de 255 wt.ppm de hidrógeno a una historia térmica compuesta por tres “ciclos” representados en la línea a trazos color naranja de la Figura 3. Por otra parte, en color azul se muestra la evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida simulada (línea continua) y observada experimentalmente (círculos).

Como se puede observar, el experimento comienza con la totalidad del hidrógeno en forma de hidruros, con lo cual la concentración de hidrógeno en solución sólida es nula. A medida que se aumenta la temperatura durante el primer ciclo térmico, los hidruros comienzan a disolverse, provocando un aumento de la concentración de hidrógeno disuelto. Durante el descenso de temperatura del primer ciclo se produce la precipitación de hidruros. Es posible notar el fenómeno de histéresis de las curvas de solubilidad, ya que la precipitación de hidruros se da a una temperatura menor de la disolución (ver Figura 1). Durante el segundo ciclo, se aumenta nuevamente la temperatura hasta un punto donde quedan hidruros presentes en la muestra, y luego se disminuye la temperatura hasta alcanzar los 287 °C. Al mantener la temperatura en la región $TSS_d < T < TSS_p$, el hidrógeno comienza a precipitar debido al mecanismo de crecimiento. Finalmente, se tiene un último ciclo similar al primero, con la diferencia de que comienza con parte del hidrógeno en solución sólida, en contraste con el primer ciclo que comienza con una concentración nula de hidrógeno disuelto.

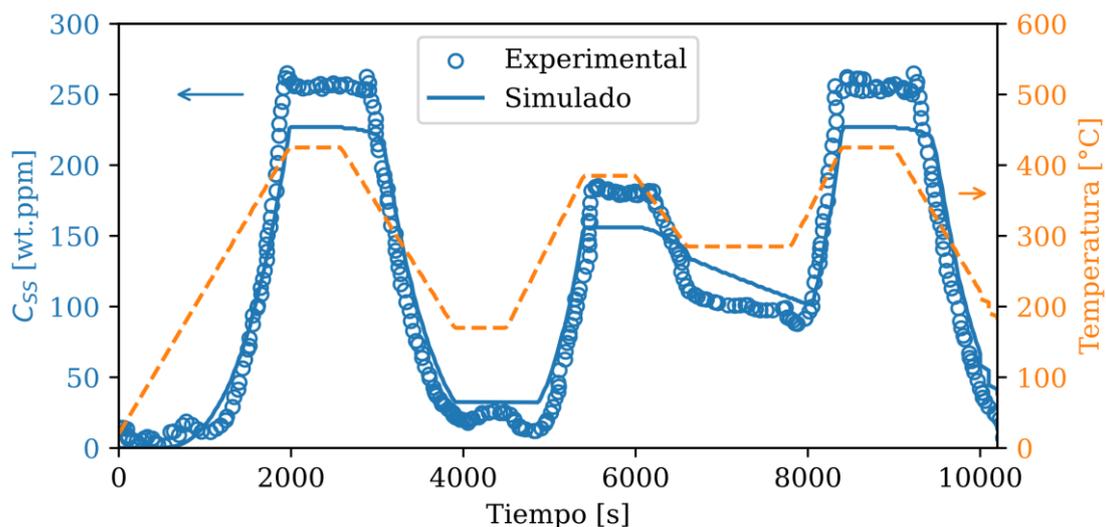


Figura 3: Evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida (C_{SS}) obtenida experimentalmente por Lacroix et al. (2018) comparada con las predicciones del modelo.

Se puede notar que el modelo es capaz de reproducir de manera satisfactoria la dinámica de la evolución de la concentración de hidrógeno en solución sólida, aún en condiciones de transitorios de temperatura. Por otra parte, si bien el modelo tiende a subestimar la concentración de hidrógeno en el caso analizado, los resultados son satisfactorios para tratarse de una primera aproximación al problema, y se espera mejorar los resultados simulados mediante un ajuste de los parámetros del modelo, principalmente los límites de solubilidad TSS_p y TSS_d .

Conclusiones

En el presente trabajo se implementó la primera versión de un modelo computacional para predecir el comportamiento del hidrógeno que ingresa a una vaina combustible durante el período de operación dentro de un reactor nuclear. El modelo fue validado frente a experimentos disponibles en la literatura, obteniéndose un buen acuerdo tanto en situaciones que involucran gradientes de temperatura como en historias térmicas con transitorios de temperatura.

La siguiente etapa del trabajo consiste en incorporar al modelo el efecto de la orientación de los hidruros, ya que los hidruros pueden tener orientaciones preferenciales dependiendo de las condiciones locales de temperatura, tensión o textura del material. A modo de ejemplo, en condiciones de almacenamiento en seco de los combustibles nucleares gastados, las tensiones a las que se encuentra sometida la vaina favorecen la aparición de hidruros orientados radialmente. Una alta concentración de este tipo de hidruros fragiliza la vaina y puede llevar al fenómeno de rotura diferida inducida por hidruros (*delayed hydride cracking*, o DHC). Por último, el objetivo final del trabajo es acoplar el modelo implementado al código de combustible DIONISIO para probar su funcionamiento en experimentos con barras combustibles completas, trabajando en conjunto con los distintos modelos termomecánicos disponibles en el código.

Referencias

- Konarski, P., Cozzo, C., Khvostov, G., & Ferroukhi, H. (2023). Modeling of hydrogen behavior in liner claddings. *Journal of Nuclear Materials*, 573, 154125. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154125>
- Lacroix, E., Motta, A. T., & Almer, J. (2018). Experimental determination of zirconium hydride precipitation and dissolution in zirconium alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 509, 162-167. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.038>

Passelaigue, F., Lacroix, E., Pastore, G., & Motta, A. T. (2021). Implementation and validation of the Hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model in BISON. *Journal of Nuclear Materials*, 544, 152683.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152683>

Passelaigue, F., Simon, P., & Motta, A. T. (2022). Predicting the hydride rim by improving the solubility limits in the hydride Nucleation-Growth-Dissolution (HNGD) model. *Journal of Nuclear Materials*, 558, 153363.

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153363>

Sawatzky, A. (1960). Hydrogen in Zircaloy-2: its distribution and heat of transport. *Journal of Nuclear Materials*,

2(4), 321-328. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(60\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(60)90004-0)

Seo, S. B., Duchnowski, E. M., Motta, A. T., Kammenzind, B., & Brown, N. R. (2022). Sensitivity analysis for characterizing the impact of HNGD model on the prediction of hydrogen redistribution in zircaloy cladding using BISON Code. *Nuclear Engineering and Design*, 393, 111813. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2022.111813>

Stafford, D. (2015). Multidimensional simulations of hydrides during fuel rod lifecycle. *Journal of Nuclear Materials*,

466, 362–372. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.037>