

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 394**

51 Int. Cl.:

**G21C 17/06** (2006.01)

**G21C 17/10** (2006.01)

**G01N 17/02** (2006.01)

**G21C 17/022** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2007 E 07852385 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2153446**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de potencial de corrosión electroquímica**

30 Prioridad:

**25.05.2007 US 807316**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.12.2013**

73 Titular/es:

**AREVA NP INC. (50.0%)  
3315 Old Forest Road  
Lynchburg, VA 24501, US y  
AREVA GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**POP, MIHAI G. M.;  
LOCKAMON, BRIAN G.;  
SELL, HANS-JURGEN y  
KILIAN, RENATE**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 432 394 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento de potencial de corrosión electroquímica

5 CAMPO DE LA INVENCION

**[0001]** La presente invención se refiere a la determinación del potencial de corrosión electroquímica para los componentes de una central nuclear. Más específicamente, la presente invención proporciona un dispositivo y un procedimiento para la determinación del potencial de corrosión electroquímica para barras de combustible de circonio y diversos materiales estructurales (del sistema de la central nuclear) a la temperatura del agua del reactor en un sistema refrigerante del reactor para una central nuclear, en el que el potencial de corrosión electroquímica se determina a través de medidas del potencial a distancia de la barra de combustible.

15 INFORMACIÓN DE ANTECEDENTES

**[0002]** En los reactores nucleares, por ejemplo, reactores de agua en ebullición y de agua a presión, el agua pasa a través de un núcleo de reactor que contiene combustible nuclear. El paso de esta agua a través del núcleo de reactor calienta el agua. El agua se calienta a una fase líquida caliente (agua a presión) o una combinación de una fase líquida caliente y una fase de vapor (agua en ebullición). El agua y/o el vapor son transportados a través de los sistemas de la central nuclear, como la vasija a presión del reactor, los separadores de vapor, los presionadores y los generadores de vapor para transferir la energía calorífica generada por la reacción nuclear a otros sistemas de trabajo. Estos sistemas y componentes de tuberías que transportan el fluido están hechos de diversos materiales que pueden ser susceptibles de corrosión e irradiación inducida o de fractura por corrosión bajo tensión asistida.

**[0003]** El potencial de corrosión electroquímica ("PCE") proporciona una guía para determinar la magnitud en que se produce una reacción de oxidación/reducción en una superficie metálica como, por ejemplo, en la superficie de los tubos de refrigerante del agua del circuito primario. Las reacciones de oxidación/reducción pueden depender, por ejemplo, de la concentración de oxígeno disuelto en agua en un reactor nuclear, la concentración de hidrógeno y/o la concentración de peróxido de hidrógeno obtenida durante radiólisis del agua. Para reducir el potencial de corrosión electroquímica de estos sistemas refrigerantes de reactores, las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de oxígeno disuelto en el agua se mantienen lo más bajas que sea posible, preferentemente, en un nivel de aproximadamente 25 partes por mil millones. Esto se realiza, por ejemplo, añadiendo hidrógeno al sistema. En la práctica, sin embargo, el mantenimiento del oxígeno, el hidrógeno y el peróxido de hidrógeno disueltos a este nivel bajo es extremadamente difícil debido a la química variable del sistema refrigerante del reactor.

**[0004]** Las medidas del potencial de corrosión electroquímica se realizan en centrales nucleares para determinar si se producen condiciones corrosivas en la central y si es probable que ocurra una fractura por corrosión bajo tensión. En particular, si el valor del potencial de corrosión electroquímica es relativamente bajo (es decir, inferior a un valor umbral), la tasa de corrosión y/o las tasas de desarrollo de fractura por corrosión bajo tensión no son significativas. Sin embargo, por encima del valor umbral la posibilidad de fractura por corrosión bajo tensión y/o la tasa de corrosión aumentan cuando aumentan los valores del potencial de corrosión electroquímica. Las medidas del potencial de corrosión electroquímica se realizan en un único punto del sistema refrigerante del circuito primario en los materiales de interés como, por ejemplo, los materiales más débiles de los componentes internos. Las sondas existentes de potencial electroquímico contienen detectores que son normalmente una configuración de metal-óxido metálico que responde a concentraciones de oxígeno en el agua del reactor.

**[0005]** Los sistemas existentes usados para medir el potencial de corrosión electroquímica tienen numerosos inconvenientes. En primer lugar, las sondas usadas son frágiles y sólo pueden hacerse funcionar durante tres meses aproximadamente ya que los detectores del interior de las sondas se deterioran debido al calor y la radiación. En consecuencia, las sondas sólo pueden medir el potencial de corrosión electroquímica durante menos del 25% del tiempo del núcleo de reactor residente, lo que excluye su uso en torno a un reactor nuclear. Las alternativas de los operadores de las centrales nucleares para mitigar este inconveniente son escasas. La central nuclear puede hacerse funcionar sin supervisión de las condiciones de corrosión; sin embargo, si no se mide el potencial de corrosión electroquímica durante el ciclo de combustible completo, las condiciones pueden favorecer la formación de corrosión o fractura por corrosión bajo tensión, dañando potencialmente con ello sistemas sensibles y costosos de la central nuclear. Alternativamente, puede detenerse el funcionamiento del reactor nuclear y sustituir las sondas de potencial de corrosión electroquímica en torno al reactor. Esta alternativa resulta poco atractiva en términos económicos, debido al coste del cierre de la instalación. El segundo inconveniente es que los sistemas existentes usan una sonda de punto de medida discreta para el análisis. Este tipo de sistema proporciona simplemente una

medida puntual en un sistema individual. Los sistemas existentes no pueden determinar si el potencial de corrosión electroquímica es elevado en una parte del sistema de la central nuclear no medida directamente. Los materiales complejos y cambiantes en el sistema refrigerante de una central nuclear no permiten que los sistemas actuales midan con precisión el potencial de corrosión electroquímica de unos sistemas con respecto a otros. En consecuencia, algunos sistemas o subsistemas del reactor nuclear son más propensos a corrosión y fractura por corrosión bajo tensión, en comparación con otros. Los sistemas actuales no permiten que el operador de la central nuclear compare datos obtenidos de la medida de sistemas diferentes; por tanto, la atención se centra en la posición de la sonda. No se realiza un verdadero análisis de valoración de riesgos del sistema completo de la central nuclear. Los sistemas actuales tampoco determinan un potencial de corrosión electroquímica para los elementos de combustible de revestimiento de circonio, en comparación con el potencial de corrosión electroquímica medido para los componentes estructurales internos o los materiales de las tuberías. Hasta la fecha, los sistemas actuales se limitan a determinar el potencial de corrosión electroquímica de miembros estructurales o de tuberías en el interior de los sistemas de refrigeración del reactor.

15 **[0006]** Existe la necesidad de proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que permita la determinación de un potencial de corrosión electroquímica de las barras de combustible de circonio durante un ciclo de combustible completo de una central nuclear.

**[0007]** Existe la necesidad adicional de proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que permita la sustitución de una sonda y sus detectores asociados al término de su vida útil de una forma rentable económicamente.

**[0008]** Existe también la necesidad de proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que determine el potencial de corrosión electroquímica de diversos materiales (que componen el sistema de la central nuclear) al mismo tiempo que se proporcionan datos al operador de la central nuclear acerca de que los sistemas nucleares están en riesgo de corrosión con respecto a otros sistemas nucleares.

**[0009]** Existe también la necesidad adicional de proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que pueda ser usado para determinar la magnitud de degradación potencial de las barras de combustible durante las condiciones operativas del reactor.

## RESUMEN

**[0010]** Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que permita determinar un potencial de corrosión electroquímica para las barras de combustible de circonio y los diversos materiales estructurales (del sistema de la central nuclear) a la temperatura del agua del reactor durante un ciclo de combustible completo de una central nuclear.

**[0011]** También es un objeto de la presente invención proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que permita la sustitución de una sonda y sus detectores asociados al término de la vida útil respectiva de los detectores de una manera rentable económicamente.

**[0012]** También es un objeto de la invención proporcionar un sistema de medida del potencial de corrosión electroquímica que permita la determinación del potencial de corrosión electroquímica para varios materiales estructurales diferentes de una central nuclear con el fin de proporcionar datos a un operador de la central nuclear sobre los sistemas nucleares que están en riesgo de una corrosión excesiva o de fractura por corrosión bajo tensión con respecto a otros sistemas nucleares (basándose en los materiales que componen dichos sistemas). Midiendo el potencial de corrosión electroquímica de varios componentes en todo el sistema de la central nuclear, los componentes estrechamente asociados en tipo de material y posición tendrían una corrosión electroquímica similar. Por tanto, la determinación de los sistemas de una central nuclear que están en riesgo de corrosión con respecto a otros sistemas nucleares puede conseguirse comparando el potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio con el de un elemento estructural de circonio (como una tubería u otra estructura), o un elemento estructural de acero inoxidable (como una tubería u otra estructura), o alguna combinación de los mismos. Los elementos estructurales de materiales con los valores de PCE más elevados tendrán el mayor riesgo de corrosión en relación con otros elementos estructurales de materiales elementos valores más bajos de PCE.

**[0013]** Un objeto adicional más de la presente invención es determinar el potencial de corrosión electroquímica de barras de combustible nuclear a su temperatura de funcionamiento.

**[0014]** Los objetos de la presente invención se consiguen tal y como se ilustra y se describe a continuación. La invención proporciona un sistema para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio, comprendiendo el sistema al menos dos detectores electroquímicos colocados en un reactor nuclear o en un sistema adyacente al reactor nuclear, en el que al menos uno de los al menos dos detectores electroquímicos incluye un electrodo de circonio calentado, y los al menos dos detectores electroquímicos miden tensiones proporcionales a un potencial de corrosión electroquímica para una superficie en la que está instalado cada uno de los al menos dos detectores electroquímicos. El sistema también incluye un medio para calentar el electrodo de circonio, y una disposición configurada para aceptar las tensiones producidas por los al menos dos detectores electroquímicos, en el que la disposición está configurada para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio basado en las tensiones de los al menos dos detectores electroquímicos. Preferentemente, el medio para calentar el electrodo de circonio es una camisa de calentamiento, y el electrodo de circonio se calienta por tanto a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible.

**[0015]** La presente invención también proporciona un procedimiento para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio, comprendiendo el procedimiento la colocación de al menos dos detectores de corrosión electroquímica en un reactor nuclear o en un sistema adyacente al reactor nuclear, en el que al menos uno de los al menos dos detectores electroquímicos incluye un electrodo de circonio calentado, y la producción de una tensión entre los al menos dos detectores de corrosión electroquímica. El procedimiento también incluye la medida de una corriente inducida por la tensión, y la determinación de un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio basándose en la corriente inducida. El electrodo de circonio calentado se calienta a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible. Normalmente, la temperatura superficial de la barra de combustible es de aproximadamente 400°C.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

##### **[0016]**

La fig. 1 es una disposición para la colocación de detectores de potencial electroquímico en el sistema refrigerante de un reactor nuclear de ejemplo de un reactor de agua a presión.

La fig. 2 es una disposición para la colocación de detectores de potencial electroquímico en el sistema refrigerante de un reactor nuclear de ejemplo de un reactor de agua en ebullición.

La fig. 3 es la disposición de un elemento de combustible que ilustra barras de combustible de revestimiento de circonio.

La fig. 4 es una disposición para medir un potencial de corrosión electroquímica en conformidad con la presente invención.

La fig. 5 es una gráfica que ilustra el potencial de corrosión electroquímica de varios electrodos, incluyendo un electrodo de circonio calentado, de acuerdo con un ensayo en una instalación de laboratorio.

La fig. 6 es una ilustración esquemática de los electrodos y componentes usados en un autoclave de acuerdo con una instalación de laboratorio (paredes del autoclave no mostradas).

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

En referencia a la fig. 1, se ilustra un sistema de análisis del potencial de corrosión electroquímica para un reactor de agua a presión. Aunque mostrado en la fig. 1 como relativo a reactores de agua a presión, el sistema 10 es aplicable igualmente a reactores de agua en ebullición ("BWR"), y así la forma de realización de ejemplo que se ilustra no debe considerarse limitante. Un reactor nuclear 12 contiene combustible nuclear en la forma de elementos de combustible 18. Los elementos de combustible 18 están situados en el reactor 12 de manera que en las condiciones prescritas, el combustible nuclear en los elementos de combustible 18 produce una reacción nuclear en cadena que consiguientemente produce calor. El calor generado por la reacción es extraído del reactor 12 por agua que circula en un sistema refrigerante del reactor 13 anexo. El agua circula en el sistema refrigerante del reactor 13 desde una entrada de agua del reactor 14 en el reactor nuclear 12 y a través de los elementos de combustible nuclear 18. Una salida del reactor 20 permite que el agua calentada del reactor 12 salga del reactor 12

para su posterior tratamiento. El agua calentada atraviesa la salida del reactor 20 y a continuación pasa por un presionador 22 que mantiene el control de presión e impactos para el sistema refrigerante del reactor 13. Se mantiene una fase de vapor 58 en una parte superior del presionador 22 mediante el accionamiento de un calentador 26 controlado por una unidad de control del calentador 24. El volumen de agua en el presionador 22 puede modificarse añadiendo refrigerante del reactor desde un depósito de compensación del presionador. El presionador 22 está conectado al sistema refrigerante del reactor por medio de una tubería de compensación del presionador 30, que puede ser recta o curvada, (por ejemplo, curva en S), a través de la cual se realiza el control de presión e impactos.

10 **[0018]** El agua que se desplaza a través de la salida del reactor 20 pasa al presionador a través del sistema refrigerante de la entrada del generador de vapor del reactor 48. El agua calentada pasa a través del generador de vapor 42 y transfiere el calor a un cuerpo de agua separado que pasa desde la entrada secundaria del generador de vapor 44 a la salida secundaria del generador de vapor 46. El agua que pasa a través de la entrada secundaria del generador de vapor 44 a la salida secundaria del generador de vapor 46 puede ser transformada a una fase de vapor y pasar posteriormente a través de una turbina, por ejemplo, para fines de generación eléctrica. El agua que pasa a través del generador de vapor 42 sale a través de una salida del generador de vapor del sistema refrigerante del reactor 50. A continuación, el agua regresa a través del sistema refrigerante del reactor 13 al reactor nuclear 12 con ayuda de la bomba de refrigerante del reactor 52. Si la válvula de control 34 permite que el agua calentada que sale por la salida del reactor 20 a la tubería de entrada de extracción del calor residual 54, a continuación el agua calentada pasa a través de una bomba de extracción de calor residual 36 con un intercambiador de calor conectado 38. El calor del agua calentada puede ser transferido por un intercambiador de calor 38 a un cuerpo de agua separado que circula a través de una entrada/salida 40. El agua que pasa a través de la bomba de extracción de calor residual 36 puede devolverse a continuación al resto del sistema refrigerante del reactor 13 a través de una tubería de salida de extracción del calor residual 56.

25 **[0019]** En referencia a la fig. 2, se ilustra un sistema de análisis del potencial de corrosión electroquímica para un reactor de agua en ebullición bombeada en sentido retrógrado. Un reactor nuclear 12 contiene combustible nuclear en forma de elementos de combustible 18. Los elementos de combustible 18 están situados en el reactor 12 de manera que en condiciones prescritas el combustible nuclear de los elementos de combustible 18 produce una reacción nuclear en cadena emitiendo radiación nuclear y calor. El calor, generado por la reacción, es extraído del reactor 12 por agua en ebullición y produce así vapor. El agua, que se usa para ebullición, es transportada en el reactor 12 por medio de la tubería de alimentación de agua 60. El agua puede ser forzada a través de los elementos de combustible 18 mediante el uso de bombas de inyección internas 70. El agua puede ser transformada en vapor cuando pasa a través de los elementos de combustible 18. A continuación el vapor pasa a través de un separador de vapor 62 y un secador de vapor 64 a la tubería de vapor principal 66, que conduce el vapor fuera del reactor 12. Se consigue una distribución de temperatura media del agua haciendo circular el agua a través de tuberías de recirculación externa 13. El agua es extraída del reactor 12 a través de una tubería de salida del reactor 20. A continuación es transportada a través de la bomba de recirculación 80 y a continuación es transportada de nuevo al reactor a través de la tubería de entrada del reactor 14.

40 **[0020]** En referencia a las fig. 1 y 2, pueden colocarse las sondas 200, 202 del sistema 10 en múltiples posiciones en el sistema refrigerante del reactor 13 y el reactor 12 y en sistemas adyacentes para medir el potencial de corrosión electroquímica. Por ejemplo, un sistema adyacente al reactor 12 podría ser un autoclave situado en un circuito de derivación (por ejemplo, un intercambiador de calor de regeneración), de manera que el refrigerante del reactor podría circular a través del autoclave en el circuito de derivación y el PCE podría medirse en el mismo. Las sondas 200, 202 pueden colocarse en la entrada del refrigerante del reactor 14 y en la salida del reactor 20 para medir el potencial de corrosión electroquímica en áreas cercanas al reactor 12. Las sondas 200, 202 pueden colocarse también en cualquier lugar en el sistema refrigerante del reactor 13, por ejemplo en estructuras de material de circonio para medir del potencial. Tal como se ilustra, las sondas 200, 202 también pueden instalarse en los elementos de combustible 18, por ejemplo, en una placa de refuerzo inferior o tobera de los elementos.

**[0021]** En referencia a la fig. 3, se ilustra una vista ampliada de un elemento de combustible nuclear 18. El elemento de combustible nuclear 18 tiene barras de combustible 104 que están formadas por elementos de combustible cilíndricos de combustible de dióxido de uranio enriquecido. El combustible de dióxido de uranio enriquecido está revestido con metal de aleación de circonio en forma de una barra 104. La longitud típica de una barra de combustible 104 puede ser, por ejemplo, de 350 a 450 cm. Las barras de combustible 104 individuales se mantienen en su posición relativa mediante el uso de separadores 106 colocados en posiciones intermedias entre la parte superior del elemento de combustible 110 y la parte inferior del elemento de combustible 112. Se configuran barras de control 102 para su introducción entre las barras de combustible 104 con el fin de ralentizar la reacción

nuclear que tiene lugar en el elemento de combustible.

**[0022]** Durante el proceso de reacción nuclear, el revestimiento de circonio puede ser susceptible de corrosión debido, por ejemplo, a un aumento en los niveles de oxígeno disuelto. Para medir con precisión la susceptibilidad de las barras de combustible de revestimiento de circonio nuclear a la corrosión electroquímica, el sistema del potencial de corrosión electroquímica 10 mide el potencial de corrosión electroquímica de áreas en el interior o en el exterior del núcleo de reactor (y fuera de las barras de combustible de circonio) pero suficientemente cerca de los elementos de combustible nuclear para proporcionar un valor representativo del potencial de corrosión electroquímica del revestimiento de circonio. Preferentemente, las sondas 200, 202 (incluyendo un electrodo de circonio calentado) están colocadas fuera del reactor 12 estando suficientemente cerca del reactor 12 de manera que la vida media de los productos de radiólisis predominantes (por ejemplo, hidrógeno, oxígeno y/o peróxido de hidrógeno) no se supera cuando dichos productos llegan a las sondas 200, 202. Es decir, las sondas 200, 202 (y el electrodo de circonio calentado) están situadas preferentemente en una posición dentro del sistema refrigerante del reactor 13 en la que no menos de la mitad de los productos de radiólisis predominantes siguen presentes en el refrigerante del reactor. Dicha posición de las sondas 200, 202 (y del electrodo de circonio calentado) permite reproducir las condiciones más exactas de la barra de combustible de circonio de la forma más cercana y precisa en la posición de medida de las sondas 200, 202, de lo que se obtiene una medida más precisa e informativa del potencial de corrosión electroquímica mediante las sondas 200, 202 (y el electrodo de circonio calentado). Las sondas que miden el potencial de corrosión electroquímica de áreas discretas del sistema refrigerante del reactor 13 pueden colocarse por todo el sistema refrigerante del reactor 13 como, por ejemplo, en la entrada de alimentación de agua 14 y la salida del reactor 20 tal como se describe en la forma de realización de ejemplo anterior para permitir que los operadores de la central determinen individualmente la susceptibilidad de los componentes individuales de los componentes del reactor así como una visión general de todo el sistema.

**[0023]** Mediante la medida en varios componentes dentro o fuera del reactor del potencial de corrosión electroquímica, los componentes estrechamente asociados en tipo de material y posición tendrían una corrosión electroquímica similar. Por este motivo, en la forma de realización de ejemplo descrita, las sondas de corrosión electroquímica pueden colocarse en la entrada de alimentación de agua 14, de la vasija a presión del reactor nuclear cercana al reactor 12 aunque suficientemente alejadas del flujo de neutrones y del calor del reactor 12. Estas sondas pueden configurarse de manera que cada una de las sondas mida una tensión que puede ser proporcional al potencial de corrosión electroquímica de los componentes metálicos individuales medidos. A continuación, los valores medidos pueden ser enviados mediante tomas u otras disposiciones a una disposición 208, como, por ejemplo, un potenciómetro y/o un ordenador, configurada para recibir dichas entradas de tensión. A continuación, la disposición 208 puede promediar los valores obtenidos en la entrada y la salida del reactor o en cualquier otro lugar en el reactor o el sistema adyacente para obtener un valor medio de potencial de corrosión electroquímica. La disposición 208 puede estar situada en un lugar alejado del sistema refrigerante del reactor 13 para permitir que los operadores supervisen el potencial de corrosión electroquímica fuera de un entorno radiactivo.

**[0024]** El sistema de corrosión electroquímica 10 puede tener una sonda con al menos dos detectores 200, 202 en la que al menos uno de los detectores tiene al menos un electrodo de circonio. Además, al menos uno de los detectores puede incluir un electrodo que comprende un material que corresponde a un elemento estructural de una central nuclear además de la barra de combustible de circonio. Por ejemplo, un electrodo puede comprender acero inoxidable (por ejemplo, acero inoxidable de la serie 300), que puede corresponder a un elemento estructural de la central como tuberías, etc. Así, midiendo el potencial de corrosión electroquímica con el electrodo que comprende un material correspondiente a un elemento estructural específico, ese elemento estructural tendría un potencial de corrosión electroquímica similar y, por tanto, podría medirse su susceptibilidad a la corrosión.

**[0025]** Al menos uno de los detectores 200, 202 tiene un electrodo de circonio de manera que el electrodo de circonio se corresponde estrechamente con los materiales constituyentes del revestimiento de circonio de las barras de combustible, indicando con ello un potencial de corrosión del material de revestimiento de circonio de los elementos de combustible con respecto al de otros miembros estructurales y tuberías de los componentes internos del reactor. Preferentemente, el electrodo de circonio comprende aleación de circonio, que se usa frecuentemente como material de revestimiento de barras de combustible. El electrodo de circonio se calienta a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible. Normalmente, la temperatura superficial de la barra de combustible estará entre aproximadamente 250 y 400°C, especialmente entre aproximadamente 296 y 400°C. El calentamiento del electrodo de circonio puede conseguirse mediante cualquier medio convencional, como la introducción de una barra o un elemento de calentamiento en el electrodo de circonio. La barra o elemento de calentamiento debería tener una densidad en vatios representativa de una barra de combustible nuclear de manera que el electrodo de circonio puede ser calentado a una temperatura que es

aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible. Al calentar el electrodo de circonio a la temperatura superficial de la barra de combustible, las condiciones exactas de la barra de combustible de circonio se reproducen de forma más estrecha y precisa en el electrodo de circonio, de lo cual se derivan medidas más precisas e informativas del potencial de corrosión electroquímica por parte del electrodo de circonio. Así, en comparación con cualquier electrodo y procedimiento de uso del mismo conocido anteriormente, el electrodo de circonio calentado de la presente invención proporciona una medida más precisa de la susceptibilidad de las barras de combustible de revestimiento de circonio nuclear a experimentar corrosión electroquímica.

**[0026]** Las medidas de potencial de corrosión electroquímica pueden realizarse mediante dos procedimientos diferentes. Un detector puede proporcionar datos para la determinación de un potencial de corrosión electroquímica a través de la aplicación de una corriente externa a un detector en la sonda, en el que a continuación se mide una tensión entre el detector y un detector de referencia. Alternativamente, el potencial de corrosión electroquímica puede determinarse a partir de datos proporcionados por un detector que está controlado por medios potencioestáticos (controlado por tensión) (es decir, se crea una diferencia de potencial entre al menos dos detectores). A continuación se mide la corriente entre los dos detectores. En el caso de una sonda controlada por medios potencioestáticos con dos detectores, la corriente medida puede usarse a continuación para calcular una tasa de corrosión conociendo, por ejemplo, el tipo de material, el área muestreada y la densidad aproximada del material muestreado.

**[0027]** En referencia a la fig. 4, se ilustra un sistema 10 para medir un potencial de corrosión electroquímica. Una primera sonda 200 y una segunda sonda 202 se conectan a una disposición 208. La primera sonda 200 y la segunda sonda 202 pueden tener detectores internos usados para medir el potencial de corrosión electroquímica de la superficie en que están instaladas las sondas 200, 202. La disposición 208 está configurada para al menos uno entre establecer una diferencia de potencial entre la primera sonda individual 200 y la segunda sonda 202 o aplicar una corriente a cada una de la primera sonda 200 y la segunda sonda 202 a través de tomas primera 204 y segunda 206 respectivas. Cada una de las tomas primera y segunda 204, 206 puede colocarse de manera que las tomas 204, 206 no estén sometidas a condiciones de calor excesivo. Además, cada una de las sondas 200, 202 conectadas a la disposición 208 puede ser configurada con un material diferente de aleación de circonio, de manera que se determina un potencial de corrosión electroquímica para diferentes tipos de material. Las tomas 204 y 206 pueden colocarse también de manera que se reduzca al mínimo la interferencia eléctrica potencial de la corriente en circulación y/o la tensión. Las tomas 204 y 206 se extienden entre la disposición 208 y la primera sonda 200 y la segunda sonda 202, respectivamente. Las tomas 204 y 206 pueden enviar y recibir corriente y/o tensiones a y desde las sondas 200, 202 y la disposición 208. En una configuración alternativa, las sondas 200, 202 pueden ser configuradas de manera que se realice la transmisión de datos determinada por las sondas a través de tecnología inalámbrica. La disposición 208 puede ser un potencioestato, como ejemplo no limitativo.

**[0028]** La disposición 208 puede conectarse también a un ordenador 210 que puede contener datos de las sondas 200, 202. El ordenador 210 puede obtener datos de las sondas 200, 202 sobre una base periódica o sobre una base continua a discreción del operador. El ordenador 210 puede contener los datos de las sondas 200, 202 en una memoria o puede enviar los datos a una impresora 212, un dispositivo de almacenamiento de datos 214 y/o un dispositivo de visualización 216 anexos. Cada uno entre la disposición 208, el ordenador 210, la impresora 212, el dispositivo de almacenamiento de datos 214 y/o el dispositivo de visualización 216 puede estar situado en un lugar remoto al sistema refrigerante del reactor 13 con el fin de permitir que los operadores supervisen el potencial de corrosión electroquímica fuera de un entorno radiactivo. Además, incluso si dichos componentes no están situados en un lugar alejado del sistema refrigerante del reactor 13, estos componentes pueden configurarse de manera que la transmisión de datos entre estos componentes se realice a través de tecnología inalámbrica (es decir, puede accederse a los datos de manera remota). La disposición 208 y el ordenador 210 pueden estar configurados de manera que se conecten más de dos sondas para adquisición de datos. El ordenador 210 también puede calcular la magnitud del daño corrosivo en las barras de combustible 104 con el tiempo, dado el cálculo del potencial de corrosión electroquímica y la tasa de corrosión derivada. Mediante la realización de este cálculo de la magnitud del daño previsto con el tiempo, se proporciona a los operadores del reactor una valoración de los márgenes de seguridad del elemento de combustible nuclear 18 con el tiempo. En consecuencia, esto concede a los operadores del reactor tiempo suficiente para planificar las paradas del reactor así como para predecir los trabajos que será preciso realizar durante la parada del reactor.

**[0029]** Las sondas 200, 202 y las tomas 204, 206 asociadas pueden instalarse también dentro del reactor nuclear de manera que puedan realizarse medidas cerca de los elementos de combustible 18 del reactor nuclear. Si las sondas 200, 202 y las tomas 204, 206 asociadas se instalan internamente en la vasija a presión del reactor 12, las sondas 200, 202 y las tomas 204, 206 pueden diseñarse de manera que puedan resistir el flujo de neutrones y

condiciones de calor previstos del reactor 12. Las tomas 204, 206 pueden colocarse a través de la penetración de instrumentación existente en la vasija a presión nuclear 12, permitiendo con ello instalar el sistema 10 en centrales nucleares existentes sin modificación. Las sondas 200, 202 pueden instalarse en miembros estructurales dentro de la vasija a presión del reactor 12 que contienen aleaciones de circonio, permitiendo con ello obtener las medidas.

5 Alternativamente, las sondas 200, 202 pueden acoplarse a secciones identificables de elementos de combustible 18, por ejemplo los extremos de los elementos de combustible como las posiciones externas de la tobera 108. La fijación de las sondas 200, 202 al reactor 12 se consigue de manera que el material extraño de las sondas 200, 202 quede excluido del flujo de agua del refrigerante del reactor en condiciones normales y en caso de accidente. En otra forma de realización de ejemplo, puede colocarse una sonda o detectores individuales, por ejemplo dos  
10 detectores, internamente en el reactor 12, mientras que dos detectores se mantienen fuera del reactor 12 para proporcionar una lectura de referencia. Las medidas obtenidas por los detectores en el reactor 12 y fuera del reactor 12 son proporcionadas a continuación a una disposición como, por ejemplo, un potencióstato. Las sondas 200, 202 pueden extenderse desde una penetración en la parte inferior de la vasija a presión del reactor 12, por ejemplo una penetración de tubo guía de instrumentación, y pueden colocarse en cualquier estructura del reactor 12 inferior, por  
15 ejemplo, la placa del núcleo inferior, la placa de mezclador de flujo o la placa forjada de soporte en el fondo de la vasija. A continuación, el ordenador 210 puede tomar los datos proporcionados al potencióstato 208 y calcular el potencial de corrosión electroquímica. Las sondas 200, 202 pueden configurarse de manera que puedan retirarse durante trabajos en la vasija en el curso de una parada del reactor de forma que el mantenimiento de las sondas 200, 202 no tenga un impacto económico importante en el funcionamiento del reactor.

20

**[0030]** Tal como se describe previamente, en una forma de realización preferida de la invención, un electrodo de circonio se calienta a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible. En comparación con cualquier electrodo y procedimiento de uso del mismo conocidos anteriormente, el electrodo de circonio calentado de la presente invención proporciona una medida más precisa de la susceptibilidad  
25 de las barras de combustible de revestimiento de circonio nuclear a experimentar corrosión electroquímica. Para mostrar las capacidades más precisas de medición del electrodo de circonio calentado de la presente invención, se realizaron pruebas en la instalación de laboratorio.

**[0031]** Para simular la situación en una central nuclear típica al comienzo de un ciclo de combustible (es decir, sin impurezas o depósitos de materias extrañas en las superficies), se usó un circuito de recirculación de laboratorio, equipado con todos los medios necesarios para controlar la química del agua en la entrada y la salida (por ejemplo, conductividad, nivel de O<sub>2</sub>, nivel de H<sub>2</sub>, etc.). Además, se proporcionó una bomba de dosificación controlada en el circuito de recirculación para proporcionar un nivel de impurezas especificado, si fuera necesario.

35 **[0032]** Se empleó una barra de calentamiento introducida en el revestimiento de combustible de aleación de circonio para crear superficies de circonio calentadas a 70 W/cm<sup>2</sup>, que es el nivel de calentamiento típico existente en BWR. Se usaron varios electrodos para medir el PCE de las barras de combustible de aleación de circonio: un electrodo de aleación de circonio calentado (calentado a la temperatura superficial de la barra de combustible), un electrodo de acero inoxidable tipo 347 no calentado y un electrodo de aleación de circonio no calentado. Se usó un  
40 electrodo de platino para medir el potencial redox del electrolito, y se usó un electrodo de Ag/AgCl de alta temperatura como electrodo de referencia. Se instaló el conjunto en un autoclave de recirculación de 1 litro con el fin de simular (a menor escala) el autoclave de recirculación que estaría adyacente al reactor nuclear (por ejemplo, situado en proximidad inmediata con el exterior del reactor vasija), tal como se muestra en la fig. 6.

45 **[0033]** El autoclave de recirculación de 1 litro estaba equipado con camisas de refrigeración 601, 602, 603 y 604 especialmente adaptadas en la tapa 611 del autoclave para enfriar la penetración eléctrica en el electrodo de aleación de circonio calentado 606 (dentro del tubo de aleación de circonio) y en el electrodo de referencia de Ag/AgCl de alta temperatura 607. Los electrodos pasaron a través de la tapa del autoclave 611 por medio de aberturas 612.

50

**[0034]** La temperatura del electrodo de aleación de circonio calentado se midió en tres zonas diferentes mediante tres termopares 605a, 605b y 605c llevados cerca de la superficie del electrodo de aleación de circonio calentado mediante un tubo de inmersión fijado a la tapa del autoclave 611. El tubo de inmersión tenía soldados pequeños ligamentos de acero para mantener los termopares en contacto inmediato con el electrodo de aleación de  
55 circonio calentado durante la prueba. Su posición era tal que la medida de la temperatura se realizó en la parte central del área calentada (mediante el termopar central) en la que se realizó la medida del PCE, y en las áreas no calentadas (termopar superior y termopar inferior). La distancia entre el termopar central y los termopares en las zonas no calentadas era la misma y aproximadamente de 4 cm. La anchura del área calentada en el interior del electrodo de aleación de circonio calentado era de 8 cm y estaba distribuida por igual en torno a la posición del

termopar central. Como puede verse mediante este ejemplo de un electrodo de circonio calentado, sólo la parte de la medida del PCE del electrodo de circonio debe calentarse de acuerdo con la presente invención (es decir, sólo es preciso calentar la parte del electrodo de circonio para la que se medirá el PCE, preferentemente a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible (el resto del electrodo de circonio también puede calentarse, pero no es necesario)).

**[0035]** Dentro del autoclave de recirculación de 1 litro, el electrodo de platino 609 para la medida del potencial redox estaba aproximadamente a igual distancia a una distancia de 2 cm del electrodo de aleación de circonio calentado 606, del electrodo de acero inoxidable 347 no calentado 610 y del electrodo de aleación de circonio no calentado 608. En la Tabla 1 se presenta el tamaño de las áreas superficiales de cada uno de los electrodos.

Tabla 1: Área superficial de electrodos usados en el autoclave de recirculación de 1 litro

Electrodo	Área superficial (cm <sup>2</sup> )
electrodo de aleación de circonio calentado	48 cm <sup>2</sup>
electrodo de aleación de circonio no calentado	7 cm <sup>2</sup>
electrodo de acero inoxidable 347 no calentado	5,2 cm <sup>2</sup>
electrodo de referencia de alta temperatura (Ag/AgCl)	N/D
electrodo de platino	3,1 cm <sup>2</sup>

**[0036]** En la Tabla 2 se presentan las distancias relativas de los electrodos con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl de alta temperatura.

Tabla 2: Distancia relativa de los electrodos con respecto al electrodo de referencia de Ag/AgCl de alta temperatura

Electrodo	Distancia al electrodo de referencia de Ag/AgCl de alta temperatura (cm)
electrodo de aleación de circonio calentado	~1 cm
electrodo de aleación de circonio no calentado	~2 cm
electrodo de acero inoxidable 347 no calentado	~1 cm
electrodo de platino	N/D

**[0037]** Las medidas del potencial de corrosión se realizaron en condiciones de presión y temperatura BWR (es decir, temperatura de salida de fluidos de 288°C, 86 bares, con una temperatura superficial del electrodo de aleación de circonio calentado de 296°C). Además, durante la prueba se mantuvieron varias condiciones químicas diferentes:

- condiciones de agua inerte;
- inyección de hidrógeno en tres etapas de 0,68 ppm a 1,6 ppm;
- inyección de oxígeno en tres etapas de 2,2 ppm a 8 ppm; y
- metanol 2 ppm y oxígeno 2 ppm en un bucle cerrado (sin renovación de metanol).

**[0038]** En la fig. 5 se presentan las medidas del PCE por los diferentes electrodos durante el curso de la inyección de hidrógeno. La curva A representa el PCE medido por un electrodo de Pt (frente a un electrodo de hidrógeno estándar (EHE)) que está a la temperatura del medio (es decir, el agua refrigerante en el autoclave), la curva B representa el PCE medido por el electrodo de aleación de circonio no calentado (frente a EHE), la curva C representa el PCE medido por el electrodo de acero inoxidable 347 no calentado (frente a EHE) y la curva D representa el PCE medido por el electrodo de aleación de circonio calentado (frente a EHE) (calentado a la temperatura superficial de la barra de combustible). Las curvas E y F muestran la temperatura del medio y del electrodo de aleación de circonio calentado, respectivamente. La prueba se realizó en tres condiciones de agua diferentes: nivel de H<sub>2</sub> = 0,8 ppm; nivel de H<sub>2</sub> = 1,6 ppm; y condiciones de agua inerte.

**[0039]** Como puede verse en la fig. 5, cuando la temperatura del electrodo de aleación de circonio aumenta

(es decir, el electrodo de aleación de circonio se calienta) a la temperatura de la superficie de la barra de combustible (296°C), y el nivel de H<sub>2</sub> en el agua refrigerante se incrementa a 1,6 ppm (lo que hace más probable la corrosión), el PCE resultante medido por el electrodo de aleación de circonio calentado (curva D) es muy superior al PCE medido por el electrodo no calentado del mismo material (curva B). De hecho, la curva D es aproximadamente 100 E/mV superior a la curva B en esta zona de la gráfica, lo que representa una diferencia considerable en términos de tasa de corrosión. Así, estos resultados muestran que un electrodo de circonio calentado proporciona un valor mucho más preciso del PCE (para una barra de combustible de circonio) que un electrodo de circonio no calentado, proporcionando con ello un indicador mucho más informativo de si es probable que tenga lugar la corrosión.

10 **[0040]** Como puede verse también en la fig. 5, la curva B (que representa el PCE medido por el electrodo de aleación de circonio no calentado) y la curva C (que representa el PCE medido por el electrodo de acero inoxidable 347 no calentado) coinciden en gran medida entre sí durante la parte de la prueba en la que el nivel de H<sub>2</sub> en el agua refrigerante se aumentó a 1,6 ppm. Esto indica que el uso de electrodos de circonio o de acero inoxidable en una condición no calentada produce resultados muy similares de PCE, de manera que no parece ser más indicativo de 15 susceptibilidad a la corrosión excesiva o a la fractura por corrosión bajo tensión.

**[0041]** La presente invención proporciona un sistema de potencial de corrosión electroquímica que permite la determinación de un potencial de corrosión electroquímica para barras de combustible nuclear durante un ciclo de combustible completo de una central nuclear. La proximidad de la colocación de las sondas con respecto a los 20 elementos de combustible y el calentamiento del electrodo de circonio permiten el cálculo del potencial de corrosión electroquímica para el revestimiento de circonio de los elementos de combustible que no puede realizarse mediante otros sistemas. Los costes de sustitución y mantenimiento de la presente invención permiten a los operadores de la instalación supervisar con precisión el potencial de corrosión, a la vez que proporcionan un impacto económico mínimo en la instalación.

25 **[0042]** En la anterior memoria descriptiva, la invención se ha descrito con referencia a formas de realización de ejemplo específicas de la misma. Sin embargo, será evidente que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios en la misma sin alejarse del ámbito de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas. La presente memoria descriptiva y los dibujos deben contemplarse, en consecuencia, en un sentido ilustrativo, y no 30 restrictivo.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio (104) durante un ciclo de combustible completo de una central nuclear, comprendiendo el sistema:
- 5 al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) colocados en un reactor nuclear (12) o en un sistema adyacente al reactor nuclear, en el que al menos uno de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) incluye un electrodo de circonio, y los al menos dos detectores electroquímicos miden tensiones proporcionales a un potencial de corrosión electroquímica para una superficie en la que está instalado cada uno de los al menos dos detectores
- 10 electroquímicos (200, 202);
- un medio para calentar el electrodo de circonio a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible; y
- 15 una disposición configurada para aceptar las tensiones producidas por los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202), en la que la disposición (208) está configurada para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio (104) basado en las tensiones de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202).
- 20 2. El sistema según la reivindicación 1, en el que el medio para calentar el electrodo de circonio es una barra de calentamiento introducida en el electrodo de circonio.
3. El sistema según la reivindicación 1 ó 2, en el que el medio para calentar el electrodo de circonio es un medio para calentar el electrodo de circonio a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 a 400°C.
- 25 4. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos uno de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) incluye un electrodo que comprende un material que corresponde a un elemento estructural de una central nuclear distinto a la barra de combustible de circonio.
- 30 5. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la disposición configurada para aceptar las tensiones producidas por los al menos dos detectores electroquímicos es un potencióstato (208).
6. El sistema según la reivindicación 5, que comprende además un ordenador (210) conectado al potencióstato (208).
- 35 7. El sistema según la reivindicación 6, que comprende además:
- un dispositivo de visualización (216) conectado al ordenador (210);
- 40 un dispositivo de almacenamiento de datos (214) conectado al ordenador (210), en el que el dispositivo de almacenamiento de datos (214) y el ordenador (210) están configurados para transmitir datos entre sí por medio de tecnología inalámbrica; y
- una impresora (212) conectada al ordenador (210).
- 45 8. El sistema según la reivindicación 6 ó 7, en el que el ordenador (210) está configurado para promediar los valores de tensión obtenidos de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) para determinar el potencial de corrosión electroquímica de la barra de combustible de circonio (104).
- 50 9. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que cada uno de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) incluye un electrodo de circonio.
10. El sistema según la reivindicación 9, en el que cada uno de los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) incluye un electrodo de aleación de circonio diferente.
- 55 11. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202) están colocados en un sistema adyacente al reactor nuclear (12), y están suficientemente cerca del reactor nuclear (12) como para que la vida media de un producto de radiólisis predominante no se supere cuando el producto alcanza los al menos dos detectores electroquímicos (200, 202).

12. Un procedimiento para determinar un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio (104) durante un ciclo de combustible completo de una central nuclear, comprendiendo el procedimiento:
- 5 la colocación de al menos dos detectores de corrosión electroquímica en un reactor nuclear o en un sistema adyacente al reactor nuclear (12), en el que al menos uno de los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) incluye un electrodo de circonio calentado, en el que el electrodo de circonio calentado se calienta a una temperatura que es aproximadamente igual a la temperatura superficial de la barra de combustible;
- 10 la producción de una tensión entre los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202);
- la medida de una corriente inducida por la tensión; y
- 15 la determinación de un potencial de corrosión electroquímica de una barra de combustible de circonio (104) basándose en la corriente inducida.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el electrodo de circonio calentado se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 a 400°C.
- 20 14. El procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) están colocados en el reactor nuclear (12).
15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que la colocación de los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) es uno por debajo y uno por encima de un elemento de combustible nuclear (18).
- 25 16. El procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) están colocados en un sistema adyacente al reactor nuclear (12).
- 30 17. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) están suficientemente cerca del reactor nuclear (12) como para que la vida media de un producto de radiólisis predominante no se supere cuando el producto alcanza los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202).
- 35 18. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, que comprende además la comparación del potencial de corrosión electroquímica de la barra de combustible de circonio (104) con un potencial de corrosión electroquímica de un miembro del grupo que consiste en un elemento estructural de circonio, un elemento estructural de acero inoxidable y una combinación de los mismos.
- 40 19. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en el que los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) están colocados en el reactor nuclear (12).
20. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, en el que los al menos dos detectores de corrosión electroquímica (200, 202) están colocados en un sistema adyacente al reactor nuclear (12).
- 45

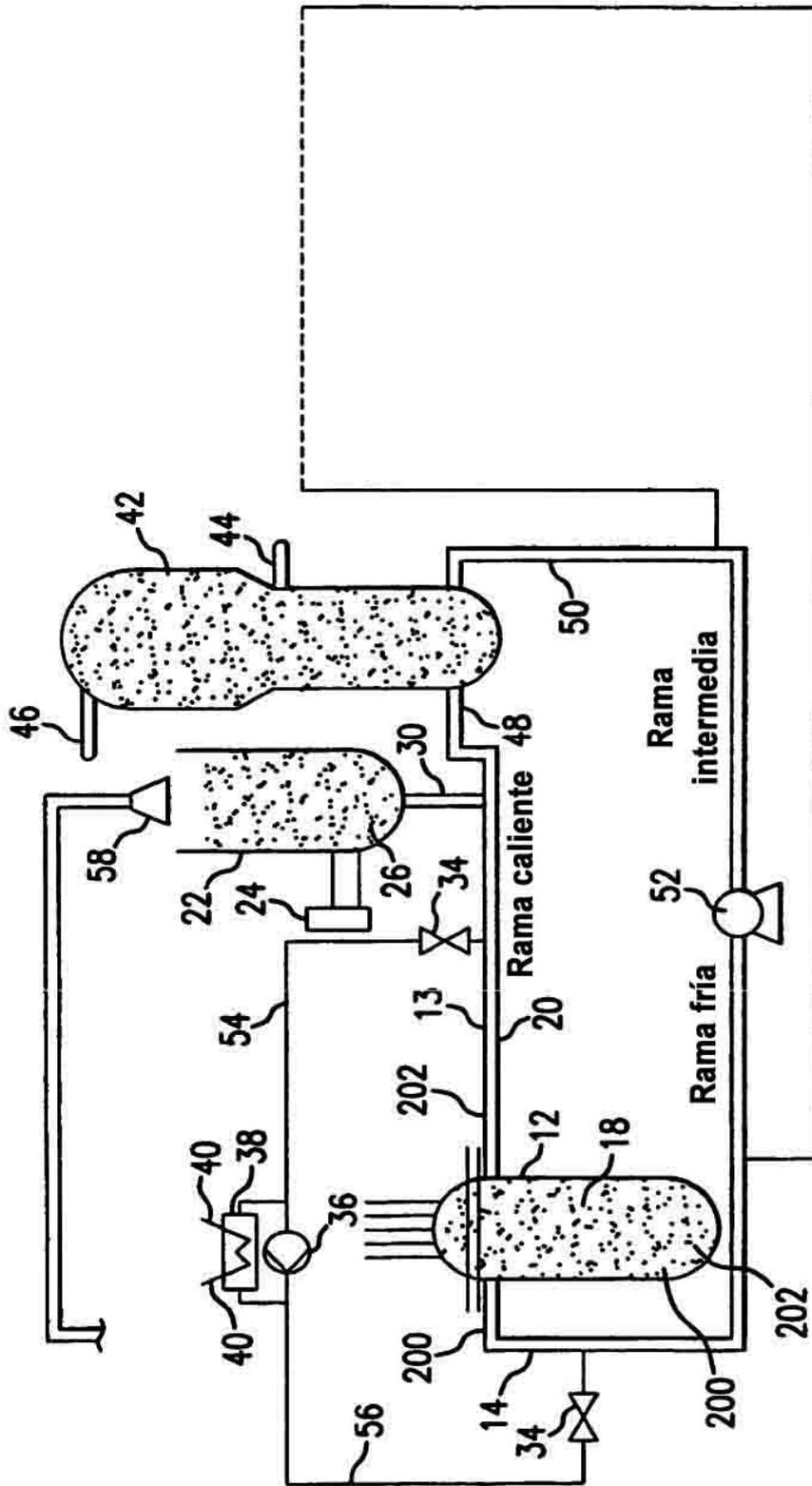


FIG.1

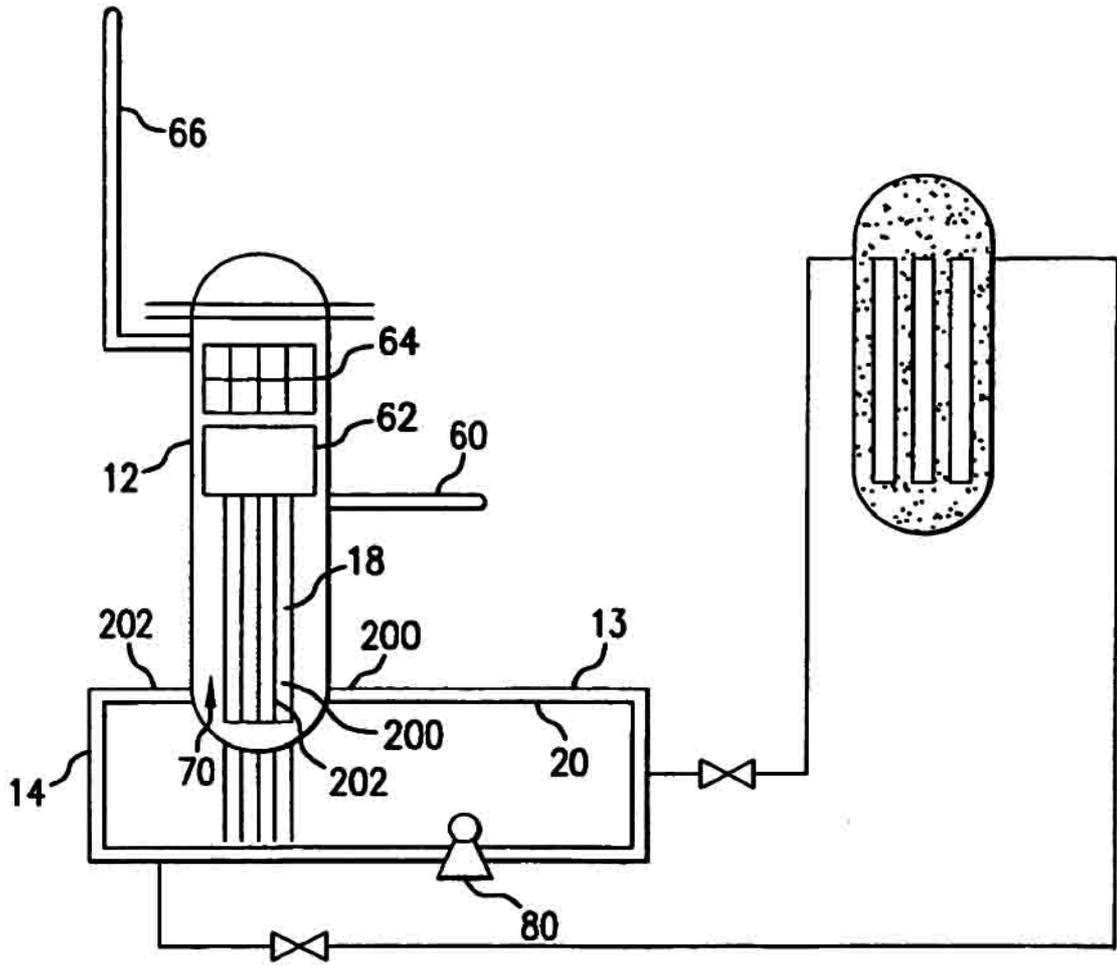


FIG. 2

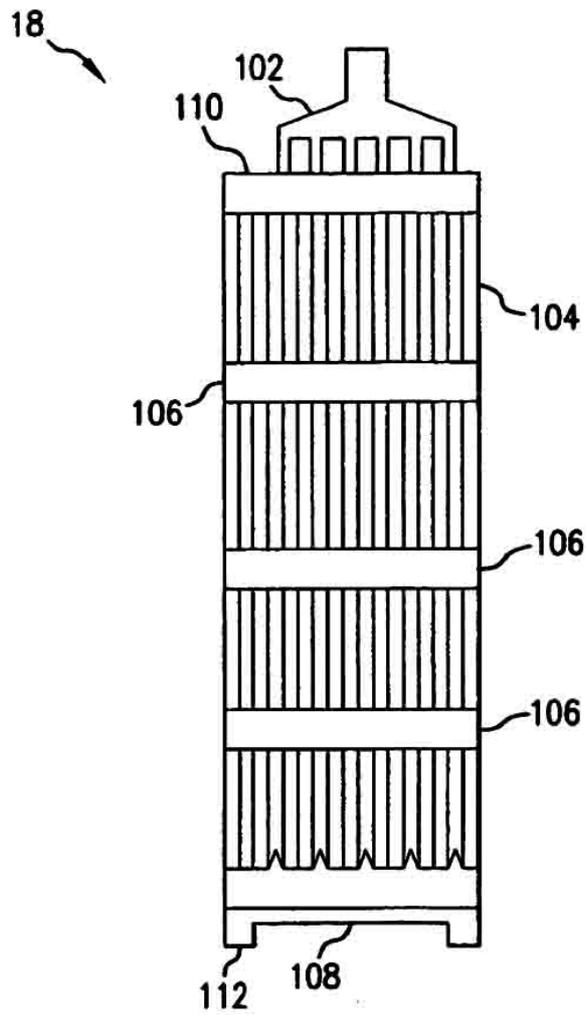


FIG. 3

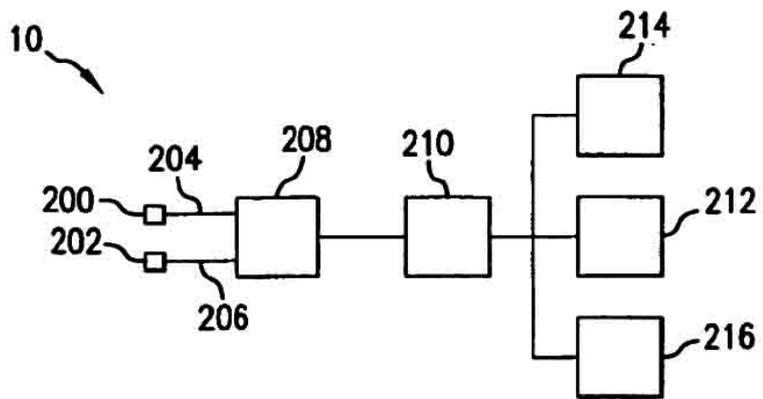


FIG. 4

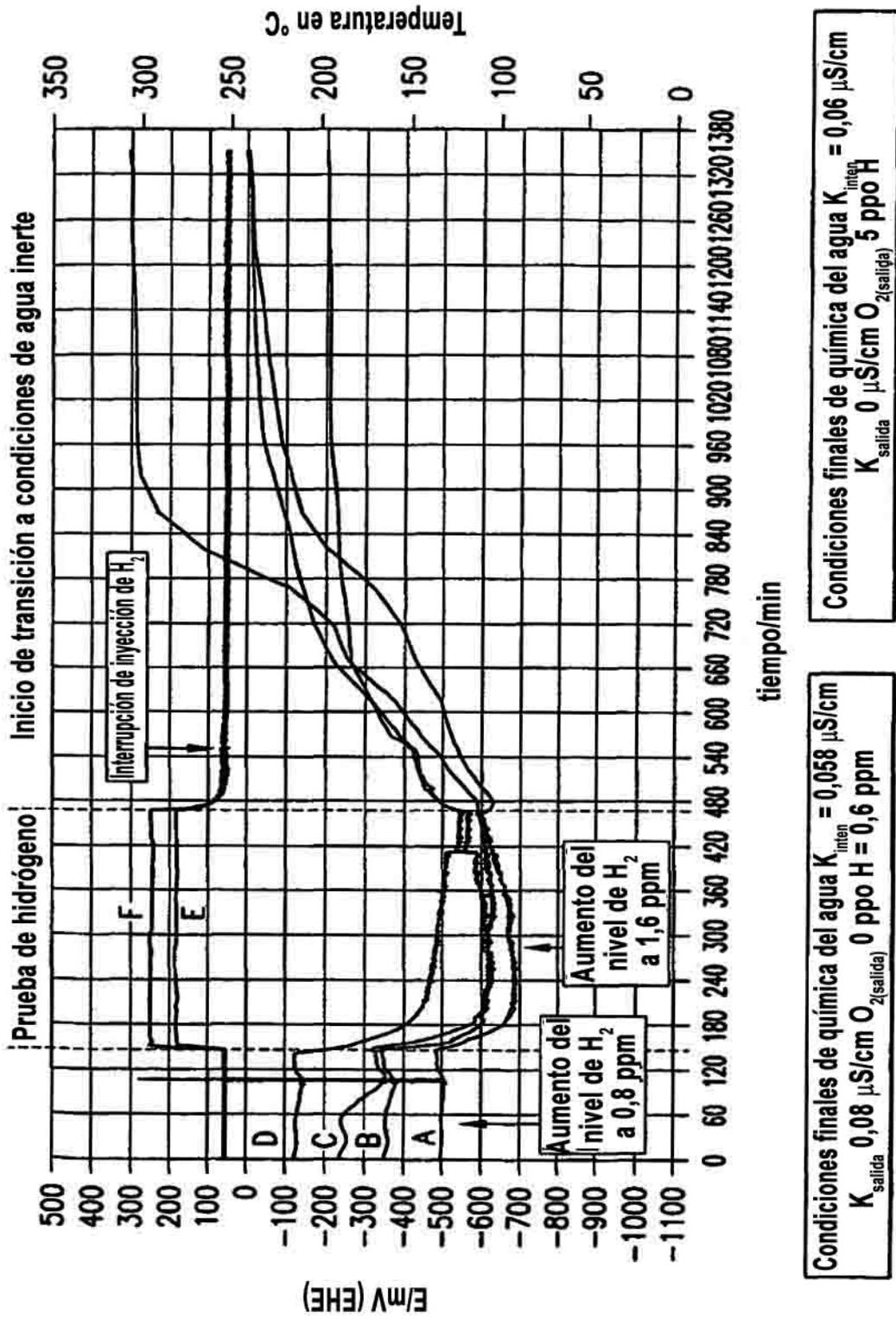


FIG.5

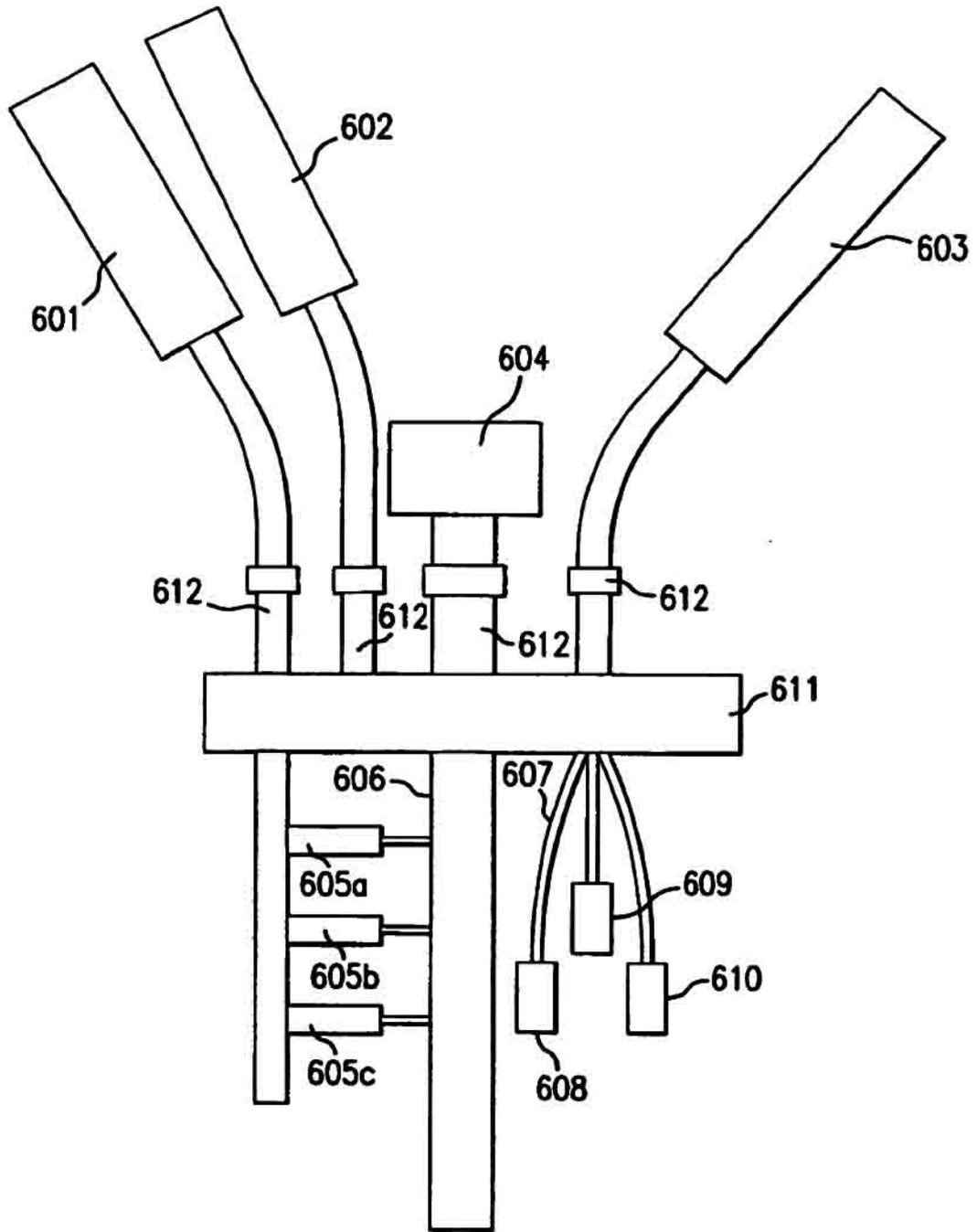


FIG. 6