

ANALISIS DE LOS DEPOSITOS DE LOS SELLOS DE LAS BOMBAS PRINCIPALES (QF) DE LA CENTRAL NUCLEAR ATUCHA

L.J.Helzel García*, A.A.Klek1**, M.A.Blesa*, J.Riesgo*, F.Roumigiere**,
y J.Magallanes***

* Departamento Química de Reactores, Gerencia de Investigaciones, CNEA

**Cental Nuclear Atucha

***Departamento de Química Analítica, Gerencia de Procesos Químicos, CNEA.

INTRODUCCION.

Las bombas principales del circuito primario de la C.N.Atucha están dotados de un sistema de sellos cuya finalidad es asegurar pérdida nula de refrigerante en la transmisión mecánica de las mismas. El primer sello, o sello de alta presión, está constituido por dos superficies anulares enfrentadas, solidarias a estator y rotor respectivamente, separadas por una pequeña luz por la que circula en sentido radial un caudal de 500-650 litros de agua por hora. El agua de suministro se provee filtrada con filtros de 0,45 m, para minimizar la abrasión (filtros TA 51/52 N01) y circula con una velocidad lineal media de aproximadamente 25 m/s.

Los sellos de alta presión están contruïdos en un acero inoxidable especial, cuya composición química aproximada es 0,05% C, 16% Cr, 4% Ni, 2% Cu, 0,8% Nb, y el resto Fe.

En la operación de la C.N.A. se reemplzó uno o ambos sellos de alta presión en tres ocasiones. En la Tabla I se detallan las operaciones efectuadas.

FECHA	PERFODO (H)	SELLO REEMPLAZADO	CAUSAS
15-12-76 al 25-4-77	—	Ambos	Parada Programada
20-10-77 al 12-11-77	544:46	QF01D01	Alto caudal en arranque
21-6-78 al 1-7-78	233:23	QF01D01	Rotura perno

TABLA I

La inspección visual de las piezas señaló la presencia de depósitos de espesor variable, en algunos casos apreciable, sobre la superficie de los sellos retirados. Dichos depósitos revisten interés por dos razones: en primer lugar, su acumulación puede causar la falla del sistema de refrigeración de las bombas; resulta pues de interés definir el origen del depósito, corrosión in situ o depósito del crud circulante, a fin de prevenir este riesgo. En segundo lugar, para una eventual descontaminación, ya sea por un proceso químico como el CANDECON, o fisicoquímico como el CQF, resulta imprescindible conocer las características del depósito en cuanto a su composición y reactividad frente a posibles agentes químicos de disolución. En particular, la elección de un agente "reductor" como el NUTEX NTL-106, u "oxidante" como

el AP debe realizarse sobre la base de la composición de los depósitos del circuito primario.

TOMA DE MUESTRA.

Las muestras fueron tomadas por raspado de las superficies con objetos de dos tipos, metálicos y no metálicos (acero inoxidable). Cada procedimiento presenta inconvenientes, en el primer caso por la escasa cantidad de material que se recoge, y en el segundo por la contaminación que se introduce, y que afecta fundamentalmente los resultados analíticos de hierro.

ENSAYOS REALIZADOS.

1. ANALISIS QUIMICO CONVENCIONAL: Se realizaron según las técnicas usuales empleadas en la C.N.A., previo ataque de la muestra con ácido sulfúrico concentrado, con evaporación a humos blancos. Sobre el producto se analizó hierro por espectrofotometría con ácido tioglicólico en medio amoniacal, cromo por espectrofotometría con difenilcarbazida, y níquel por espectrofotometría con dimetilglioxima.
2. ANALISIS POR ABSORCION ATOMICA: Se intentó la disolución del sólido por ataque con ácido tioglicólico a 80°C durante 8 horas. Este procedimiento dejó un residuo insoluble que se trató con mezclas $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ hasta aparente disolución. En las soluciones se midió Fe, Cr y Ni en un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN. Los resultados de los métodos 1 y 2 se presentan comparativamente en la Tabla II

ELEMENTO	METODO A		METODO B		A/B
	%	n/ncr	%	n/ncr	
Fe	21,7	2,10	14,7	2,5	1,5
Cr	9,6	1	5,4	1	1,3
Ni	4,8	0,44	2,6	0,43	1,8

3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X: Se hizo la determinación cualitativa de los principales elementos, usando cristal de $\text{LiF } 200$ ($2d = 4,028 \text{ \AA}$), con 50 kV y 20 mA, empleando un anticátodo de oro y detector de centelleo. Los resultados se detallan en la Tabla III.

Longitud	Elemento	Radiación	Orden relativo de abundancia (cualitativo)
1,435	Zn	$\text{K } \alpha$	$\sim 4^\circ$
1,500	Ni	$\text{K } \beta_1$	2°
1,542	Cu	$\text{K } \alpha$	$\sim 4^\circ$
1,648	Ni	$\text{K } \alpha$	2°
1,757	Fe	$\text{K } \beta_1$	3°
1,936	Fe	$\text{K } \alpha$	3°
2,085	Cr	$\text{K } \beta_1$	1°
2,290	Cr	$\text{K } \alpha$	1°

4. ANALISIS ESPECTROGRAFICO: Los resultados se muestran en la Tabla IV

ELEMENTO	SELLO 1	SELLO 2	SELLO 3
Cu	g%g 0,1-0,3	g%g 0,1-0,3	g%g 0,1-0,3
Pb	g%g 0,03-0,1	$\mu\text{g/g}$ 30-100	Kg/g < 30
Si	g%g 0,03-0,1	" 0,03-0,1	g%g 0,03-0,1
Co	" 0,03-0,1	" 0,1-0,3	g%g 0,1-0,3
Mg	" 0,03-0,1	$\mu\text{g/g}$ 30-100	$\mu\text{g/g}$ 30-100
Zr	" 0,1	0,1-0,3	g%g 0,1-0,3
Sb	" 0,1	" < 0,1	" < 0,1
Mo	$\mu\text{g/g}$ ppm 300Pr	$\mu\text{g/g}$ ppm 300	" 0,03-0,1
Zn	" 300Pr	$\mu\text{g/g}$ < 300	$\mu\text{g/g}$ < 300
W	" 300	$\mu\text{g/g}$ < 300	" < 300
Al	" 100-300	g%g $\approx$ 0,1	g% $\approx$ 0,1
B	" 100-300	$\mu\text{g/g}$ ppm 100-300	$\mu\text{g/g}$ < 30
Cd	" 100	" < 100	" < 100
V	" 100	" < 100	" < 100
Su	" 100	" < 100	" < 100
Mn	" 30-100	" 100-300	g%g 0,03-0,1
Ti	" 30	" < 30	$\mu\text{g/g}$ < 30
Ag	" 10	" 10-30	$\mu\text{g/g}$ 10-30
Bl	" 10	" < 10	$\mu\text{g/g}$ < 10

5. TECNICAS ELECTROANALITICAS: El Ataque de la muestra se realizó en este caso por fusión a 600°C con peróxido de sodio en crisol de níquel, y posterior tratamiento del residuo con agua y peróxido de hidrógeno en exceso. Finalmente se agregó una pequeña cantidad de grafito en polvo y se calentó durante media hora. Se filtró, determinándose cromo como cromato en la solución, y el residuo se atacó con mezclas $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, filtrándose para separar el grafito. Con alícuotas de esta solución se determinó Ni en medio $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, y el Fe en medio citrato. Para hierro, se usó la polarografía de corriente continua muestreada, en un medio de citrato de sodio 0,25 F (pH = 5,05). En estas condiciones, $E_{1/2} = -0,120$ V. Para cromo, se realizó una polarografía de pulso diferencial, en medio NaOH 0,5 F, con el valor de $E_p = -1,070$ V. Para níquel, se llevó a cabo una polarografía de pulso diferencial, en medio NH_3 1 F - NH_4Cl 0,1 F, Triton X-100 0,02%, encontrándose el valor de $E_p = -1,035$ V. Los resultados se muestran en la Tabla V.

Elemento	w/mg (como metal)	% (como metal)	n/n_{Cr} ^(a)
Cr	25	50.2	1
Ni	13.5	27.1	0.48
Fe	3.6	7.2	0.13

(a) Relación atómica respecto al cromo

TABLA V

6. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER: Se preparó la muestra colocando una pequeña cantidad mezclada con glucosa entre dos discos de acrílico, midiéndose el espectro Mossbauer de transmisión usando una fuente de ^{59}Co en matriz de Pd, y modo de aceleración constante. Se obtuvo un espectro de baja intensidad, consistente en un singulete centrado en $-0,25$ mm/s (con respecto a Fe(Pd)), atribuible a acero inoxidable, no detectándose por lo tanto ningún óxido de hierro.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Dos son los posibles orígenes del depósito encontrado: corrosión in situ, o depósito del crud circulante en el refrigerante. Esta última hipótesis se ve en principio descartada por la notable diferencia en composición entre el crud circulante y el depósito encontrado.

La composición del sólido encontrado parece corresponder a una relación básica de un átomo de níquel por cada dos de cromo, probablemente con la estequiometría $NiCr_2O_4$, con cierta cantidad de otros elementos en menor proporción.

En general, se considera que los resultados de hierro presentan un alto error por exceso, mientras que los de níquel y cromo no se ven afectados por la contaminación con la herramienta metálica, por lo menos en cantidad importante. Sobre la base de esa composición química es posible interpretar todos los resultados, a saber:

a) De los métodos de ataque, únicamente la fusión con peróxido de sodio conduce a una disolución adecuada de la muestra. Por ese motivo, los resultados de los métodos 1 y 2 presentan bajos resultados en cromo y níquel (en cambio, las fases que contienen el hierro se disuelven adecuadamente).

b) En todos los análisis realizados, la relación de cromo a níquel es 2:1 (molar).

c) En el espectro Mossbauer sólo se detecta el acero inoxidable proveniente de la herramienta.

d) El sólido presenta una baja actividad de ^{60}Co . En informes anteriores¹ señalamos que este nucleído se encuentra asociado fundamentalmente a los óxidos de hierro y no a los óxidos de cromo.

e) El color verdoso de los depósitos está de acuerdo con la composición propuesta.

Es un hecho conocido que la capa de óxidos que se forma por encima del acero inoxidable se enriquece en cromo y níquel², y que estos óxidos juegan un papel importante en las propiedades de los aceros inoxidables; esto favorece la hipótesis de la formación in situ del sólido.

Los óxidos de cromo presentan una dificultad adicional en los procedimientos de descontaminación química, dado que los mismos son de difícil disolución, como se comprueba en el presente trabajo. Los reactivos del tipo "reductor" no los atacan apreciablemente, a diferencia de los óxidos de hierro que son disueltos más fácilmente. Por ese motivo el ataque con ácido tioglicólico no condujo a una disolución adecuada, a diferencia de lo observado con la magnetita.

En la medida en que la presencia de este tipo de depósitos se presente en otros lugares del circuito primario, deben esperarse dificultades en la implementación de métodos químicos de descontaminación como el CANDECON, con tratamiento exclusivamente de agentes reductores, y sin etapa previa con agentes oxidantes.

REFERENCIAS

- 1) "Estudio sobre los productos de corrosión del circuito primario de la Central Nuclear Atucha", M.A.Blesa, R.Fernández Prini, J.Helzel García, A.J.G.Maroto, F.M.Roumigiére y R.A.Sainz, Actas de la VI Reunión de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Alta Gracia, 1977.
- 2) "Química en Reactores Nucleares", A.J.G.Maroto, CNFA-AC-51/78.
- 3) "Disolución de óxidos de hierro. Parte I. Disolución de magnetita con ácido tioglicólico", H.Isaurralde, M.A.Blesa y A.J.G.Maroto, presentado en esta misma Reunión.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen a los diversos sectores del Departamento de Química Analítica, a la Dra. C.Saragovi de Badler y al Sr. L.Quesada la colaboración prestada.