

## **MODELO DE CAPTURA Y LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO A ALTA TEMPERATURA EN VAINAS DE COMBUSTIBLES EN EL CÓDIGO DIONISIO**

**Martin Lemes, Alicia Denis y Alejandro Soba**

*Sección Códigos y Modelos, Gerencia del Ciclo del Combustible Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes.*

**Palabras Clave:** Captura de hidrógeno, modelado combustible, accidente LOCA, DIONISIO

**Resumen.** Entre los distintos tipos de accidentes que pueden ocurrir en un reactor nuclear refrigerado por agua, el denominado LOCA (Loss Of Coolant Accident) es uno de los más severos. Bajo estas condiciones el sistema registra una fuerte caída de presión y/o una disminución marcada en la velocidad de circulación del refrigerante, por lo que el calor acumulado en las barras combustibles debe ser disipado en condiciones de refrigeración defectuosas, lo que puede ocasionar un gran aumento de la temperatura. En estas condiciones, debido a la disociación del vapor de agua producto de la rápida oxidación de las vainas, se produce un incremento considerable del contenido de hidrógeno en el material, que puede ocasionar daños severos durante un rápido enfriamiento. Por otro lado, ese hidrógeno puede ser liberado a la atmósfera al variar las condiciones de operación del núcleo con el consiguiente peligro de provocar daños severos en el recinto de contención de los elementos combustibles. En este trabajo presentamos un modelo de captura y liberación de hidrógeno en vainas de Zircaloy a alta temperatura, condiciones típicas en un escenario de accidente tipo LOCA. El mismo se encuentra en proceso de validación y será incluido dentro del código de combustible DIONISIO.

## 1. INTRODUCCION

Luego del accidente en la central nuclear de Fukushima (2011) ha crecido mundialmente el interés por predecir y cuantificar el comportamiento de los elementos y materiales que componen el núcleo de un reactor en distintas situaciones de accidentes. En particular, resultan de interés los escenarios de accidentes severos por pérdida de refrigerante, que pueden conducir a cambios en las propiedades de los materiales del reactor, alejándolos de las condiciones de diseño. En este contexto, el núcleo del reactor pierde su condición óptima de refrigeración debido a una caída de presión, que puede ir acompañada de una disminución en el flujo de refrigerante, factores que conjugados pueden provocar un gran incremento en la temperatura de las vainas combustibles de Zircaloy. Como consecuencia, las vainas sufren una rápida oxidación extrayendo oxígeno del agua de refrigeración. El hidrógeno liberado por la disociación de las moléculas de agua se acumula, en parte, en el material de las vainas y otros componentes sólidos, pudiendo ocasionar daños severos en ellos durante un rápido enfriamiento. Además, la fracción de  $H_2$  liberado dentro de la contención primaria del reactor puede eventualmente reaccionar en forma violenta con el oxígeno de la atmósfera interna, amenazando así la integridad de la instalación.

El código DIONISIO (Soba and Denis, 2008, 2015; Lemes, Soba, and Denis 2015) es un código de simulación del comportamiento de combustible bajo irradiación en condiciones normales. Sin embargo debido al interés que poseen los temas vinculados a la seguridad del reactor, han comenzado a incluirse dentro del código modelos que permiten analizar y cuantificar el comportamiento del fluido refrigerante para caracterizar la termohidráulica del canal de un reactor de potencia en función de la presión del sistema, la velocidad y el flujo del fluido (Lemes et al., 2017), permitiendo extender la aplicabilidad del código a situaciones fuera del funcionamiento normal. Asimismo, se han desarrollado modelos para predecir los cambios de fase del material de las vainas a altas temperatura, la oxidación de las mismas y la captura y liberación de hidrógeno. En este trabajo se presentan dichos modelos adaptados a vainas de barras combustibles, de aleaciones base circonio (Zr). Se supone a las mismas inmersas en un canal refrigerante con una atmósfera constituida por una mezcla de gases (considerando vapor puro, hidrógeno puro o una mezcla de ambos con oxígeno), y donde la temperatura exterior del combustible y condiciones de flujo constituyen un escenario característico de un accidente tipo LOCA.

En este trabajo se presenta el modelo físico elaborado y diversos resultados de comparaciones con datos experimentales en condiciones de accidente. El algoritmo computacional para simular la captura y liberación de hidrógeno está en proceso de validación y, una vez concluida esta etapa, será incluido en el código DIONISIO.

## 2. MODELO DE CAPTURA Y LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO

El modelo de captura y liberación de hidrógeno intenta cuantificar el proceso que ocurre en una vaina combustible dentro de un canal refrigerante a alta temperatura. Para esto los distintos parámetros intervinientes y condiciones de contorno locales que actúan en toda de la barra son calculados a partir de DIONISIO.

En su última versión, el código permite simular el comportamiento de una barra en toda su longitud dividiéndola en  $N$  segmentos en la dirección axial (Figura 1) a elección del usuario y resolviendo en cada uno un sistema completo similar, que involucra pastilla, gap y vaina. Esto permite analizar localmente (en cada sector axial) y en cada instante, las variaciones de potencia, de temperatura, crecimiento de óxido y demás parámetros importantes. La mayor parte de los modelos son altamente no lineales y trabajan en forma interconectada.

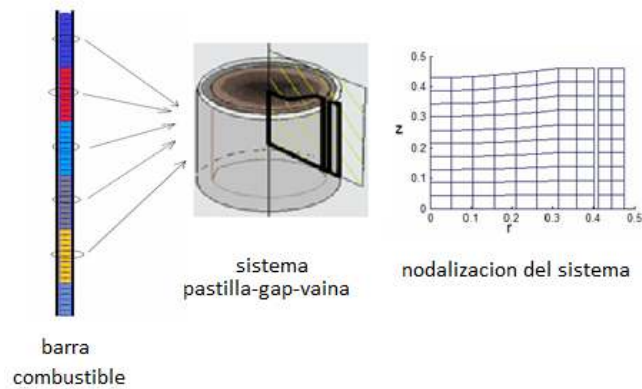


Figura 1: División en sectores axiales de una barra combustible, sistema pastilla-gap-vaina con corte representativo y nodalización

Las condiciones de contorno y parámetros que intervienen dentro del sistema canal refrigerante-vaina en condiciones de alta temperatura son calculadas mediante el módulo de accidente por pérdida de refrigerante recientemente incorporado a DIONISIO. El módulo calcula el valor de las variables termohidráulicas que serán utilizadas por el modelo de hidrógeno en cada sector. En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado de la incorporación del modelo de captura de hidrógeno en el módulo de accidente (consideración de alta temperatura). Este es llamado desde el cuerpo principal del código cuando las condiciones de la historia de potencia indican la aparición de un accidente por pérdida de refrigerante.

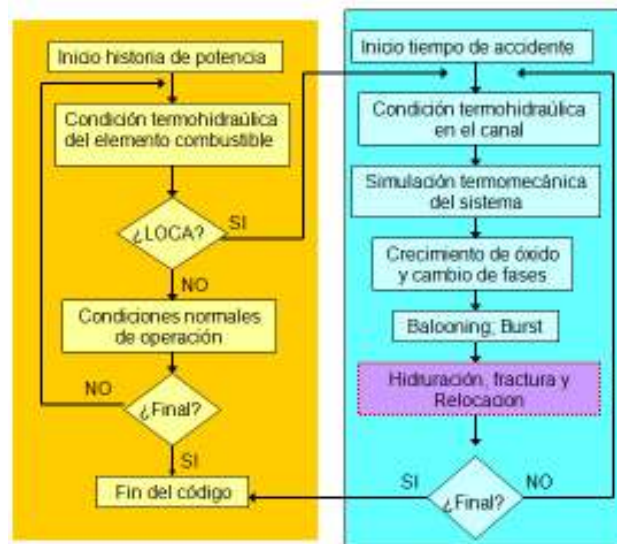


Figura 2: Esquema de incorporación del modelo de hidrógeno dentro del módulo de accidente en el código DIONISIO: en celeste, el módulo de accidente; en celeste claro, las subrutinas incorporadas; en violeta, las subrutinas en proceso de incorporación.

Para describir el proceso de captura y liberación de hidrógeno, en cada sector y en cada instante se efectúa el balance de masa en las distintas fases que componen el sistema: gas

(correspondiente a la atmósfera que envuelve a la vaina en el canal),  $ZrO_2$  (óxido exterior de la vaina) y fases  $\alpha$  y  $\beta$  en la aleación  $Zry$ , y en las interfaces correspondientes: gas/óxido y óxido/metal. En la [Figura 3](#) se muestra un esquema simplificado.

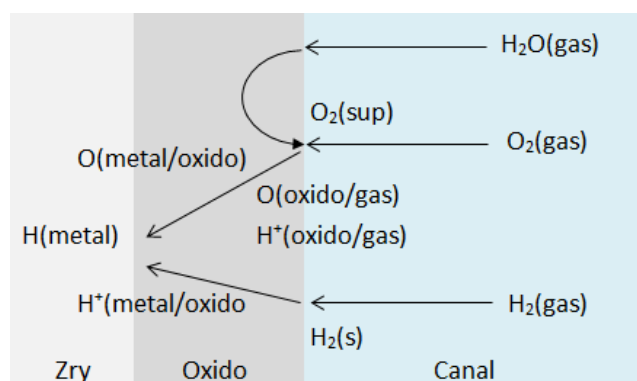


Figura 3: Representación esquemática del modelo de captura de hidrógeno en la superficie exterior de la vaina, considerando las fases metal, óxido y gas en el canal y sus respectivas interfases.

El modelo de captura y liberación de hidrógeno adoptado ([Veshchunov and Berdyshev, 1998](#); [Veshchunov and Shestak, 2015](#)) postula la existencia de dos mecanismos distintos de captura de hidrógeno en el metal a alta temperatura: el primero de ellos supone una reacción directa con el hidrógeno molecular presente en el refrigerante ( $H$ ); el segundo mecanismo considera que el hidrógeno puede ser absorbido por la vaina a través de la capa de óxido exterior en la forma de iones hidrógeno con carga positiva ( $H^+$ ), que resultan de la descomposición de la molécula de agua en el rápido proceso de oxidación a alta temperatura. Este modelo ([Cox, 1985](#); [Adamson et al., 2007](#)) supone que los protones, altamente móviles, difunden a través de la capa de óxido ( $ZrO_2$ ) y se descargan, capturando un electrón proveniente del proceso de formación del óxido, en la interfaz óxido-metal (en lugar de ocurrir en la interfaz óxido/gas como se considera en otros modelos).

## 2.1 Transferencia y balance de masa en la fase gaseosa

A causa de la gran absorción de oxígeno por el proceso de oxidación en el exterior de la vaina, la fracción molar de vapor en el gas cerca de la superficie ( $\mathbf{g}_b$ ) es menor que la fracción de vapor en el seno del gas ( $\mathbf{g}_s$ ), por lo que la velocidad de crecimiento de la capa de óxido estará limitada por el flujo de agua proveniente de la región de mayor concentración, esto es:



A cada sector axial  $i$  de la barra de longitud  $Z$  se le asocia un volumen de fase gaseosa  $V_g$ . Considerando un flujo molar constante de gas ascendente que ingresa por la parte inferior del canal, el balance de vapor en cada sector  $i$  está dado por (Olander, 1994) :

$$V_g C_g \frac{dy_i}{dt} = Q(y_{i-1} - y_i) - A_c \dot{w} \quad (2)$$

donde  $C_g$  (mol/cm<sup>3</sup>) es la concentración de gas en cada sector  $i$ , dada por:

$$C_g = p_{tot}/RT \quad (3)$$

siendo  $p_{tot}$  [atm] la presión total del sistema,  $R = 0.082$  (atm l/mol K) la constante universal de los gases,  $T$  (K) la temperatura del gas,  $A_c$  (cm<sup>2</sup>) la superficie lateral de la vaina expuesta al gas,  $Q$  (mol/s) el flujo molar del gas,  $y_i$  e  $y_s$  las fracciones molares de vapor en el seno del gas a la salida del segmento  $i$  y en la superficie de la vaina, respectivamente,  $k_g$  (cm/s) el coeficiente de transferencia másica de H<sub>2</sub>O en el gas y  $\dot{w}$  la tasa de absorción de oxígeno por unidad de área, igual al flujo de agua a través de la capa de gas, esto es:

$$\dot{w} = k_g C_g (y_i - y_s) \quad (4)$$

La composición del gas ( $y_s$ ) en la superficie externa de la vaina a cierta temperatura determinará la proporción O/Zr en la superficie del sólido. En una atmósfera rica en vapor,  $C_s$  adopta el valor de saturación  $C_s = 2.00$  correspondiente al óxido estequiométrico. Pero, en condiciones de insuficiencia de vapor (Steam-Starved-conditions),  $y_s$  puede ser lo suficientemente bajo para que  $C_s < 2$ . Cuando  $C_s$  alcanza el límite de concentración O/Zr en la fase circonia  $C_a = 1.985$  el óxido desaparece, dejando el material de la vaina expuesto.

Cuando ambas fases óxido-metal están presentes, la velocidad de absorción del oxígeno en el óxido debe ser igual al flujo de oxígeno a través de la capa de gas, esto es:

$$\dot{w} = \rho_{ox} D_O^{(ox)} (C_s - C_a) / \delta \quad (5)$$

donde  $\rho_{ox} = 0.047$  (mol/cm<sup>3</sup>) es la densidad molar del Zr en ZrO<sub>2</sub>,  $D_{ox} = 33.3 \exp(-42418/RT)$  (cm<sup>2</sup>/s) es el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido (Veshchunov and Berdyshev, 1998),  $\delta$  es el espesor de la capa de óxido dado por el modelo de crecimiento de óxido en alta temperatura (Lemes et al., 2017).

Combinando las ecuaciones (4) y (5) establecemos una relación entre  $C_s$  e  $y_s$ . Al resolver estas dos ecuaciones, se establecen las condiciones en la superficie de la vaina. Considerando que con pequeñas fracciones de vapor en el refrigerante la concentración en el óxido es muy cercana a la estequiometría, esto es,  $C_s \approx 2$ ,  $y_s$  puede ser calculada como:

$$y_s = y_i - D_O^{(ox)} \rho_{ox} (2 - C_a) / k_g C_g \delta \quad (6)$$

Mientras  $y_s$  sea positiva, la absorción de oxígeno es controlada por la difusión en estado sólido y el flujo estará dado por la ecuación (5) con  $C_s = 2$ . En el caso que (6) dé para  $y_s$  un valor negativo, la velocidad de captura será controlada por el flujo y estará dado por la ecuación (4) considerando  $y_s = 0$  y la concentración en superficie estará dada por:

$$C_s = C_a + k_g C_g y_i \delta / D_O^{(ox)} \rho_{ox} \quad (7)$$

A partir de la fracción de vapor en superficie  $y_s$  y la concentración  $C_s$ , se obtienen las presiones parciales:  $P_{H_2O}(s)$ ,  $P_{H_2}(s)$ ,  $P_{O_2}(s)$ , de los componentes del gas, vapor, hidrógeno y

oxígeno respectivamente, en la superficie de la vaina. Las presiones parciales en la interfase gas/óxido son obtenidas mediante las siguientes ecuaciones:

$$P_{H_2O}(s) + P_{H_2}(s) + P_{O_2}(s) = P_{tot} \quad (8)$$

$$P_{H_2O}(s) = kP_{H_2}(s)P_{O_2}(s)^{1/2} \quad (9)$$

$$P_{O_2}(s) = P_{O_2}(x) = \exp(-6 \ln(x) + 2.58 - 136000/T) \quad (10)$$

donde  $P_{tot}$  es la presión total del sistema. De forma similar las presiones parciales de los componentes del gas en el seno del fluido estarán dadas por:

$$P_{H_2O}(b) + P_{H_2}(b) + P_{O_2}(b) = P_{tot} \quad (11)$$

$$P_{H_2O}(b) = kP_{H_2}(b)P_{O_2}(b)^{1/2} \quad (12)$$

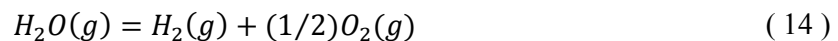
$$P_{H_2O}(b) = kP_{H_2}(b)P_{O_2}(b)^{1/2} \quad (13)$$

donde  $P_{H_2}(in)$  es la presión parcial de hidrógeno en la entrada del canal en el caso que el fluido entrante esté formado por una mezcla de gases ( $H_2O - H_2$ ).

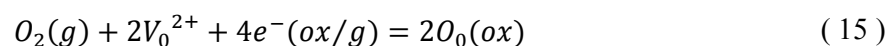
## 2.2 Transferencia de masa en la en la interfaz óxido/gas

Se considera que en condiciones de equilibrio se cumplen las siguientes reacciones químicas:

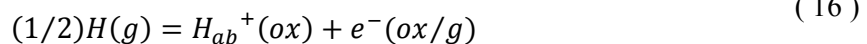
- Disociación de las moléculas de agua en la superficie del óxido:



- Disolución de oxígeno en fase gaseosa:



- Disolución de hidrógeno en el óxido en la forma de protones,  $H_{ab}^+$ :

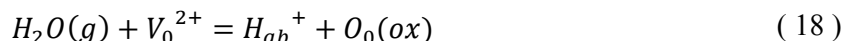


- Disolución de hidrógeno en el óxido en la forma de átomos neutros  $H_{ab}$ :



donde  $(g)$ ,  $(ox)$ ,  $(ox/g)$  indican el gas, el óxido y la interfaz óxido/gas respectivamente;  $V_0^{2+}$  y  $e^-$  denotan vacancias y electrones en el óxido.

La superposición de las ecuaciones ( 14 ) y ( 16 ) puede ser representada en la forma:



Para cada una de estas reacciones de equilibrio, la ley de acción de masas establece:

$$P_{H_2O}(S) = kP_{H_2}P_{O_2}^{1/2}(s) \quad (19)$$

$$P_{O_2}(s)C_v^2C_e^2 = \beta \quad (20)$$

$$C_{H^+}^2 = \gamma P_{H_2}(s)/C_e^2 \quad (21)$$

$$C_H = K_s^{ox}P_{H_2}^{1/2}(s) \quad (22)$$

donde  $P_{H_2O}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $P_{O_2}$  son las presiones parciales del vapor, hidrógeno molecular y oxígeno molecular respectivamente en Pa, el subíndice (s) indica la superficie exterior del óxido,  $c_v$ ,  $c_e$ ,  $C_H$ ,  $C_{H^+}$  son las concentraciones de vacancias, electrones, hidrógeno neutro y protones respectivamente en mol/cm<sup>3</sup>. Según Olander (1994), la constante de equilibrio para la disociación del agua en ( 19 ) es  $k = \exp(-6.61 + 29600/T)$ , la correspondiente a la disolución de oxígeno en ( 20 ) es según (Wang and Olander (1992)  $\beta = \sqrt{2\exp(2 - 68000/T)}$ ,  $K_s^{ox}$  es el coeficiente de Sieverts en ZrO<sub>2</sub> (Moalem and Olander, 1991) y la que gobierna la disolución de protones es  $\gamma = \sqrt{1/(1.6865 \cdot 10^8 - 2.27005 \cdot 10^7 \cdot \log(T))}$ , donde  $T$  es la temperatura de la vaina en K.

La condición de carga neutra en la interfase da lugar a:

$$2C_v + C_{H^+} = C_e \quad (23)$$

Sustituyendo ( 19 )- ( 21 ) en ( 23 ) y resolviendo ésta se tiene la concentración de protones en la superficie del óxido dada por:

$$(2k\beta^{1/2}C_{H^+}^3/\gamma P_{H_2O}(S)) + C_{H^+}^2 - \gamma^{1/2}P_{H_2}^{1/2}(s) = 0 \quad (24)$$

### 2.3 Transferencia de masa a través del óxido

La transferencia de masa en la fase óxido se obtiene considerando que su espesor es muy pequeño en comparación con el de la vaina. Esto permite que el problema de la difusión sea tratado en una dimensión (la dirección radial  $r$ ); el flujo de hidrógeno en el óxido  $J_H^{(ox)}$  en (mol/cm<sup>2</sup>) puede ser representado por:

$$J_H^{(ox)} = \frac{D_H^{(ox)}\partial C_H}{\partial r} \approx \frac{D_{H^+}^{(ox)}\Delta C_{H^+}}{\delta(t)} + \frac{D_H^{(ox)}\Delta C_H}{\delta(t)} \quad (25)$$

donde  $D_{H^+}^{(ox)}$  y  $D_H^{(ox)}$  son los coeficientes de difusión (cm<sup>2</sup>/s) del protón e hidrógeno neutro

en el óxido, respectivamente,  $\Delta C_{H^+} = C_{H^+}(s) - C_{H^+}(i)$  es el cambio de concentración de protones entre la superficie del óxido ( $s$ ), y en la interfaz óxido/metal, ( $i$ ), y de forma similar para el H neutro:  $\Delta C_H$ ;  $\Delta C_H$  es el espesor de óxido en cm y .

El valor del coeficiente de difusión de los protones a alta temperatura en el óxido fue interpolado de las mediciones experimentales de [Grosse et al. \(2008\)](#):

$$D_{H^+}^{(ox)} = 4 \cdot 10^{-4} \exp(-7.2496 \cdot 10^3 / T) \quad (26)$$

Si se considera equilibrio termodinámico en la interfaz óxido/metal, se establece una relación entre la concentración de protones en la interfase  $C_{H^+}(i)$ , los electrones en el óxido  $C_e(i)$  y el hidrógeno en la fase  $\alpha - Zr$  del metal,  $C_H(m)$  en (mol/cm<sup>3</sup>), dada por:

$$C_{H^+}(i)C_e(i) = (\gamma^{1/2}/k_s^\alpha)C_H(m) \quad (27)$$

donde  $k_s^\alpha$  es el coeficiente de Sieverts en la fase  $\alpha$ -Zr ([Steinbrück, 2004](#)) .

La condición de neutralidad en la interfase puede ser representada en la forma:

$$C_e(i) = 2C_v(i) + C_{H^+}(i) = C_{H^+}(i) + 2\chi_b\rho_{ox} \quad (28)$$

donde  $\rho_{ox} = 4.7 \cdot 10^{-2}$  mol/cm<sup>3</sup> es la densidad molar del óxido y  $\chi_b = 0.015$  es un parámetro estequiométrico en el rango de alta temperatura ([Olander, 1994](#)) . Reemplazando en (27) y resolviendo se obtiene la concentración de protones en el óxido cerca de la interfaz óxido/metal

$$C_{H^+}(i) + C_{H^+}^2(i)/2\chi_b\rho_{ox} = \lambda C_H(m) \quad (29)$$

Para el cálculo de la concentración de hidrógeno neutro en la interfaz óxido/metal se tiene:

$$C_H(i) = \lambda_* C_H(m) \quad (30)$$

donde  $\lambda_* = K_s^{ox}/k_s^\alpha$  es un parámetro de ajuste tomado de [Veshchunov and Shestak \(2015\)](#).

Las ecuaciones (29) y (30) determinan la condición de contorno del problema de difusión del hidrógeno en la fase  $\alpha$ -Zr del metal en una dimensión. Esta ecuación de balance, que considera la oxidación exterior de la vaina, está dada por:

$$\frac{d(l_m C_H(m))}{dt} = J_H^{(ox)} - \frac{d(\delta(t)(C_{H^+}(s) - C_{H^+}(i)))}{2dt} \quad (31)$$

donde  $l_m$  es el espesor de metal de la vaina en cm.

Para el cálculo de la producción de hidrógeno total  $H_{tot}$  (g/cm<sup>2</sup>) por disociación del vapor, se considera que ésta ocurre a partir de la ganancia total de oxígeno en la vaina  $O_v$  en (g/cm<sup>2</sup>) y está dado por:

$$H_{tot} = (1/8) O_v \quad (32)$$



donde  $0_v$  se obtiene del modelo de crecimiento de óxido a alta temperatura incorporado en el módulo de accidente Lemes et al. (2017) y (2016).

La cantidad de hidrógeno liberado  $H_1$  en ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) se obtiene como diferencia entre el hidrógeno producido y el capturado por la vaina, donde la cantidad capturada no supera la cantidad máxima dada por Veshchunov and Berdyshev (1998):

$$C_H^{(m)}(max) = (\phi/\varphi) (D_0^{(ox)} \Delta C_0 / \delta(t) K_2)^{1/4} \quad (33)$$

con

$$\phi = 1.86 - 3.18(T/1000) + 1.38(T/1000)^2 \quad (34)$$

$$\phi = 6.56 - 10.97(T/1000) + 4.63(T/1000)^2 \quad (35)$$

donde  $K_2 = 75$  cm/s es el coeficiente de transferencia másica del hidrógeno en el vapor dentro del canal hidráulico.

### 3. METODOS NUMERICOS

El modelo de captura y liberación de hidrógeno a alta temperatura involucra una serie de ecuaciones diferenciales ordinarias altamente no lineales, cuyos parámetros se obtienen a partir de diversos desarrollos teóricos, modelos analíticos y parametrizaciones de datos experimentales. Para cada paso de tiempo el código DIONISIO resuelve, mediante el método de elementos finitos, las ecuaciones termomecánicas en el sistema pastilla-gap-vaina en cada uno de los sectores en los que se divide la vaina. Con los resultados de cada uno de los sectores se calculan los parámetros generales de la barra, como ser la presión interna, y los gases librados al volumen libre. Esto establece también un acoplamiento entre sectores. Posteriormente se evalúa el crecimiento de la capa de óxido en cada zona axial y la concentración de hidrógeno en el metal, a partir de considerar el balance de flujos en las distintas fases en cada una de esas iteraciones resolviendo la ecuación diferencial de difusión mediante el método de diferencia finitas.

Tanto el tamaño de la capa de óxido como la cantidad de hidrógeno capturado o liberado desde la vaina modifican las condiciones térmicas y mecánicas de la barra que afectarán la resolución de las ecuaciones termomecánicas iniciales, con lo cual todo el conjunto funciona acoplado.

El código DIONISIO está desarrollado en FORTRAN 90 con algunas funcionalidades en C++. La ejecución de un caso de accidente típico, que conlleva la resolución de unos 600 segundos de simulación se realiza en aproximadamente 20 minutos empleando computadoras de escritorio usuales (I7, Xeon). El modelo por separado de captura y liberación de hidrógeno consume alrededor de 2 minutos.

### 4. RESULTADOS

En esta sección se muestran las comparaciones de resultados obtenidos con el modelo de captura y liberación de hidrógeno a alta temperatura con algunos resultados de distintos experimentos de oxidación en atmósferas de vapor y con predicciones de otros códigos.

En la Figura 4 se comparan los resultados obtenidos con el modelo alta temperatura y

mediciones experimentales obtenidas por Grosse *et al.* (2008) empleando secciones de vainas de Zry-4 de 20 mm de altura, con un diámetro interior y exterior de 9.25 y 10.75 mm de respectivamente, las cuales fueron expuestas isotérmicamente a distintas temperaturas: 1373, 1473 y 1573 K en atmósfera de vapor a un flujo constante 50 g/h. El experimento consistió en reproducir las condiciones en que se encuentran las vainas combustibles en condiciones de accidente tipo LOCA, con elevadas temperaturas y atmósfera altamente oxidante. Además se comparan las predicciones realizadas para el mismo conjunto de datos por Veshchunov and Shestak (2015).

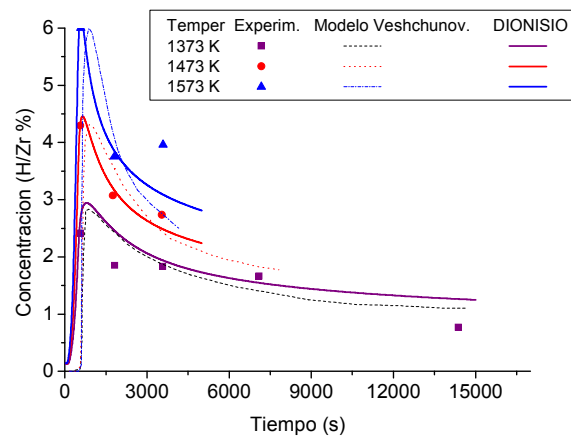


Figura 4: Comparación de resultados obtenidos con el modelo de captura de hidrógeno con mediciones de Grosse (2008) y simulaciones de Veshchunov et al. (2015) de concentración de hidrógeno en muestras de Zr-4 a distintas temperaturas.

De manera similar, en la (Figura 5) se comparan las simulaciones realizadas con DIONISIO de las mediciones en secciones de vainas Zr-1%Nb realizadas por los mismos autores.

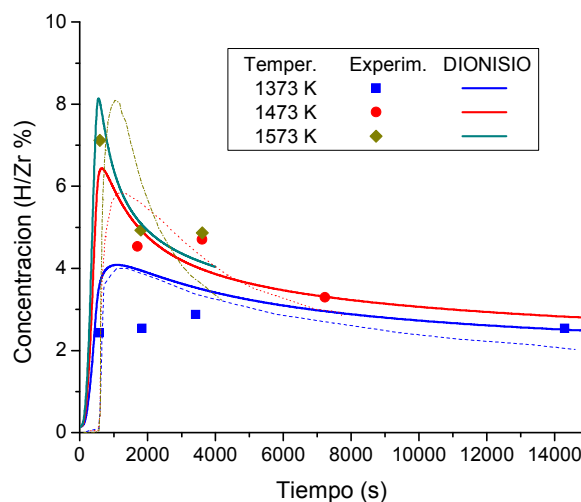


Figura 5: Comparación de resultados obtenidos con el modelo de captura de hidrógeno y mediciones de Grosse (2008) de concentración de hidrógeno en muestras de Zr-1%Nb a distintas temperaturas.

Se puede observar que las predicciones del modelo de captura de hidrógeno logran un buen ajuste con los datos experimentales obtenidos con ambos materiales de las vainas. Además adoptan la misma tendencia en el comportamiento de absorción y liberación que los predichos por Veshchunov and Shestak (2015), esto es un rápido incremento del hidrógeno absorbido al inicio del experimento, luego un paulatino descenso con el tiempo. También predicen ambos modelos el aumento de la concentración máxima en el material con el aumento de temperatura. Se evidencia, asimismo, que las predicciones de los dos modelos se apartan de algunos puntos experimentales, en particular en la muestra de Zr-1%Nb a 1373 K al comienzo del experimento, esta diferencia puede ser atribuida a la dificultad para obtener valores precisos debido a los métodos de medición usados, cuya incertidumbre es mayor al 10%.

En las Figura 6 y Figura 7 se muestran las comparaciones del modelo de captura de hidrógeno con mediciones experimentales obtenidas por Frecska et al. (1995) y resultados de Veshchunov and Berdyshev (1998), realizadas en secciones de vainas de Zr-1%Nb de 4.0 mm de altura, diámetro exterior de 9.14 mm y un espesor de 0.70 mm que fueron expuestas a altas temperaturas: 900, 1000, 1100 y 1200°C en atmósfera de vapor con un flujo entrante de 7.5 mgH<sub>2</sub>O/s .

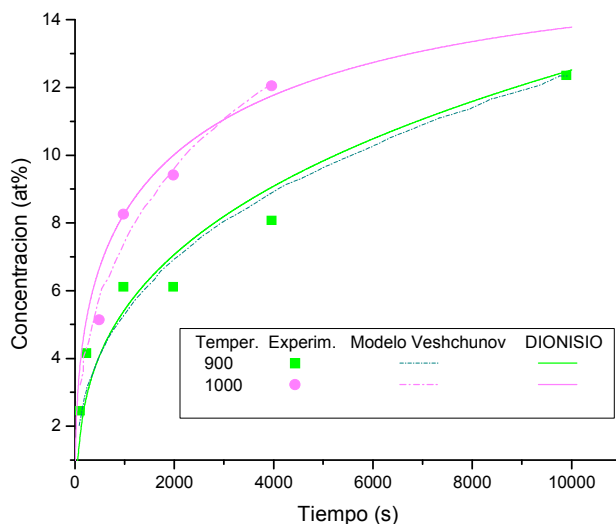


Figura 6: Comparación de resultados obtenidos con el modelo de captura de hidrógeno y mediciones de Frecska et al. (1995) de concentración de hidrógeno en muestras de Zr-1%Nb a 900 y 1000°C.

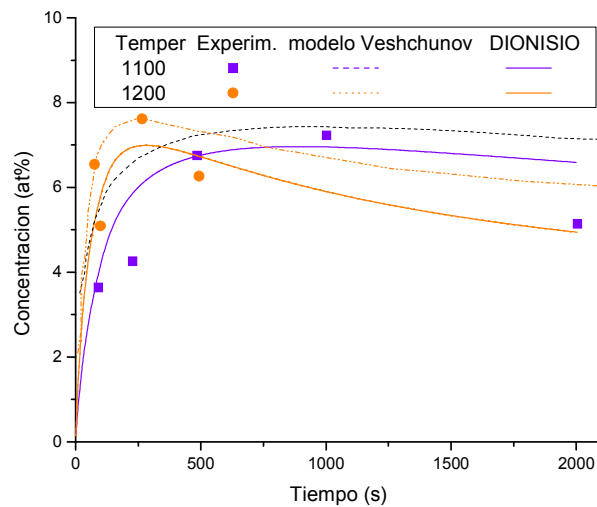


Figura 7: Comparación de resultados obtenidos con el modelo de captura de hidrógeno y mediciones de Frecska et al. (1995) de concentración de hidrógeno en muestras de Zr-1%Nb a 1100 y 1200°C.

Las predicciones del modelo de captura de hidrógeno desarrollado en este trabajo ajusta muy bien a los datos experimentales y comparte la tendencia de los valores predichos por Veshchunov et al. (2015). Se puede observar que a temperaturas entre 900-1000°C la captura de hidrógeno tiende a incrementarse sin producirse una liberación evidente. A temperaturas superiores, la liberación de hidrógeno comienza a ser más evidente, además de ocurrir antes con el aumento de temperatura.

#### 4. CONCLUSIONES

El modelo de captura y liberación de hidrógeno adoptado explica las principales características del complejo mecanismo de absorción de hidrógeno: una etapa inicial del proceso con un aumento continuo de la concentración de hidrógeno en Zr-y, una segunda etapa donde ocurre una paulatina liberación de hidrógeno con una disminución lenta de la concentración en el metal. Además, a medida que aumenta la temperatura, se observa un aumento de la concentración máxima de hidrógeno y una disminución del tiempo necesario para alcanzarla.

En este momento el modelo continúa en etapa de validación con distintos experimentos a alta temperatura en atmósferas de vapor y en continua mejora. Los buenos resultados obtenidos en la subrutina de captura de hidrógeno en las comparaciones presentadas nos permiten pensar en una muy pronta incorporación a la subrutina de accidente en el código DIONISIO.

#### REFERENCIAS

Adamson, R. B. et al. (2007), Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, *Ant-I*, (October), p. 45. doi: 10.1007/BF01929939.

- Cox, B. (1985), Mechanisms of Hydrogen Absorption By Zirconium Alloys, *Atomic Energy of Canada Limited, AECL (Report)*, (January).
- Frecska, J., Konczos, G. and Matus, L. (1995), Oxidation and hydriding of zrl % nb alloys by steam, Hungarian Academy of Sciences, *Central oxidation and hydriding of zrl % nb alloys by steam at 900-1200 °C*.
- Grosse, M. et al. (2008), Kinetics of hydrogen absorption and release in zirconium alloys during steam oxidation, *Oxidation of Metals*, 70(3–4), pp. 149–162. doi: 10.1007/s11085-008-9113-2.
- Lemes, M. et al. (2017), Inclusion of models to describe severe accident conditions in the fuel simulation code DIONISIO, *Nuclear Engineering and Design*, 315, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.015.
- Lemes, M., Soba, A. and Denis, A. (2015), An empirical formulation to describe the evolution of the high burnup structure, *Journal of Nuclear Materials*, 456, pp. 174–181. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.09.048.
- Moalem, M. and Olander, D. R. (1991), The high-temperature solubility of hydrogen in pure and oxygen-containing Zircaloy, *Journal of Nuclear Materials*, 178(1), pp. 61–72. doi: 10.1016/0022-3115(91)90456-H.
- Olander, D. R. (1994), Materials chemistry and transport modelling for severe accident analysis in light-water reactors I: External cladding oxidation, *Nuclear Engineering and Design*, 148(2–3), pp. 253–271.
- Soba, A. and Denis, A. (2008), Simulation with DIONISIO 1.0 of thermal and mechanical pellet-cladding interaction in nuclear fuel rods, *Journal of Nuclear Materials*, 374(1–2), pp. 32–43. doi: 10.1016/j.jnucmat.2007.06.020.
- Soba, A. and Denis, A. (2015), DIONISIO 2.0: New version of the code for simulating a whole nuclear fuel rod under extended irradiation, *Nuclear Engineering and Design*. Elsevier B.V., 292, pp. 213–221. doi: 10.1016/j.nucengdes.2015.06.008.
- Steinbrück, M. (2004), Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*, 334(1), pp. 58–64. doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.05.007.
- Veshchunov, M. S. and Berdyshev, A. V (1998), Modelling of hydrogen absorption by zirconium alloys during high temperature oxidation in steam, *Journal of Nuclear Materials*, 255(2–3), pp. 250–262. doi: 10.1016/s0022-3115(98)00018-x.
- Veshchunov, M. S. and Shestak, V. E. (2015), Modeling of Zr alloy burst cladding internal oxidation and secondary hydriding under LOCA conditions, *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier B.V., 461, pp. 129–142. doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.006.
- Wang, W. and Olander, D. R. (1992), *Thermochemistry of the U-0 and Zr-0 Systems*.