

CORROSÃO DO NÚCLEO DE PLACAS COMBUSTÍVEIS A BASE DE DISPERSÕES U₃O₈-AL

M. Durazzo ¹

¹ Centro do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-ipen/cnen-SP
Av.Prof.Lineu Prestes,2242 CEP 05508-900, São Paulo/SP – mdurazzo@ipen.br

RESUMO

Núcleos de placas combustíveis tipo MTR, constituídos de dispersões U₃O₈-Al com diferentes concentrações de U₃O₈, foram submetidos a ensaios de corrosão por água deionizada em temperaturas de 30, 50, 70 e 90 °C, onde os núcleos foram expostos por meio de um defeito artificial produzido no revestimento. Os resultados obtidos mostram que a corrosão dos núcleos é acompanhada pela liberação de hidrogênio. O volume total de hidrogênio liberado (V) e o tempo transcorrido até que seja observado o início da liberação de hidrogênio, denominado tempo de incubação t_i, são dependentes da porosidade do núcleo e da temperatura absoluta (T), podendo ser descritos pelas equações:

$$V = K_1 \cdot e^{\alpha_1 \cdot P} - K_2 \cdot T \cdot e^{\alpha_2 \cdot P}$$
$$t_i = e^{K_1 + K_2 \cdot P + K_3 / T + K_4 \cdot P / T}$$

onde P é a fração volumétrica de vazios (porosidade) e K₁, K₂, K₃, K₄, α₁ e α₂ são constantes. É proposto e discutido um mecanismo para o processo de corrosão de núcleos U₃O₈-Al.

Descritores: corrosão, placa combustível, combustível nuclear, dispersões, combustível MTR, U₃O₈.

INTRODUÇÃO

Um dos principais programas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo (IPEN-CNEN/SP), através do seu Centro do Combustível Nuclear - CCN, é fabricar elementos combustíveis tipo MTR, utilizando urânio de baixo enriquecimento (20% em ²³⁵U), para suprir o seu reator de pesquisas IEA-R1. Através dos anos, o IPEN tem desenvolvido o processo de fabricação

ABSTRACT

Samples of MTR type U₃O₈-Al dispersion fuel plates meats were corrosion tested in deionized water at different temperatures in the range 30 to 90 °C. In the tests the cores were exposed to the deionized water by means of an artificially produced cladding defect. The results indicate that the meat corrosion is accompanied by hydrogen evolution. The total volume of hydrogen evolved (V) and the time to initiation of hydrogen evolution, the incubation time t_i, are dependent of the porosity of the meat and temperature (T), according to equations:

$$V = K_1 \cdot e^{\alpha_1 \cdot P} - K_2 \cdot T \cdot e^{\alpha_2 \cdot P}$$
$$t_i = e^{K_1 + K_2 \cdot P + K_3 / T + K_4 \cdot P / T}$$

where P is the volumetric fraction of pores and K₁, K₂, K₃, K₄, α₁ and α₂ are constants. A mechanism for the U₃O₈-Al corrosion has been proposed and discussed.

Key-words: corrosion, fuel plate, nuclear fuel, dispersions, MTR fuel, U₃O₈.

de placas combustíveis contendo núcleos constituídos de cermets U₃O₈-Al [1,2,3], tendo produzido este tipo de combustível para o reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear, localizado no Rio de Janeiro [4,5]. Desta forma, o U₃O₈-Al foi a opção escolhida como núcleo das placas combustíveis.

Integrado neste programa, este trabalho tem como objetivo a caracterização da corrosão do núcleo de placas combustíveis, constituídos de dispersão U₃O₈-Al, sob

condições similares às condições de serviço no reator IEA-R1.

Muito poucos dados têm sido publicados sobre a corrosão de dispersões de compostos de urânio em alumínio, tradicionais constituintes do núcleo de placas combustíveis tipo MTR. Num artigo de revisão publicado por Stahl [6], verificou-se que em testes de corrosão de núcleo: placas combustíveis, constituídos de U_3O_8 -Al e U_3Si -Al, onde por meio de furo artificial os núcleos foram expostos à água desmineralizada fervente por mais de 168 h, não foram observados perda combustível ou inchamento.

Kucera [7] estudando a corrosão de núcleos de placas combustíveis, constituídos de cermet U_3O_8 -Al com 65% em peso de U_3O_8 , concluiu que estes núcleos têm resistência satisfatória à corrosão. Neste trabalho, por meio de um furo artificial no revestimento, o núcleo foi exposto a água de alta pureza à temperatura de 90 °C por 25 semanas.

Calvo, Sáenz de Tejada e Díaz Díaz [8] estudaram a corrosão de núcleos combustíveis constituídos de uma dispersão do material obtido por aluminotermia de uma mistura de alumínio, U_3O_8 (65% em peso) e silício (2%, 3% e 5% em peso) em alumínio. Os testes foram conduzidos a temperaturas entre 100 °C e 250 °C em autoclave de aço inoxidável e a corrosão foi avaliada por meio da variação de peso e volume das amostras. Estes autores concluíram que a conduta deste tipo de núcleo é muito boa a 100 °C, boa a 150 °C, perigosa acima de 200 °C e que o aumento do conteúdo de silício melhora a resistência à corrosão dos núcleos.

Em outubro de 1980 foi observado escape de produtos de fissão no Advanced Test Reactor (ATR) e exames pós-irradiação revelaram penetração no revestimento de duas placas combustíveis com conseqüente exposição do núcleo constituído de UAl_x -Al. Nestes exames pós-irradiação Vinjamuri e Hobbins [9] concluíram que a penetração do revestimento foi causada pela corrosão aquosa do alumínio do revestimento em locais onde já existia corrosão localizada (pites) de profundidade entre 102 μ m e 76 μ m. Segundo estes autores, a corrosão localizada possivelmente está associada a defeitos do revestimento e, quando exposto, as partículas do núcleo, tanto da matriz como de UAl_x , sofrem corrosão a uma velocidade

de aproximadamente 14 g/ano. A temperatura e a velocidade do refrigerante foram estimadas em 227°C e 1,22 m/s, respectivamente, na região próxima aos defeitos.

Portanto, com base no exposto, os poucos dados disponíveis indicam que núcleos U_3O_8 -Al tem satisfatória resistência à corrosão [6,7]. Contudo, trabalhos preliminares, observando a corrosão de núcleos U_3O_8 -Al em amostras de placas combustíveis fabricadas durante o desenvolvimento do combustível para o reator Argonauta, revelaram a evolução de grandes quantidades de hidrogênio (até 2 litros em 200 minutos a 50 °C) quando o núcleo é exposto a água.

Considerando o problema de segurança adicional introduzido pela evolução de hidrogênio no caso de exposição do núcleo, que deve atuar como gás de arraste de gases radioativos de fissão e é explosivo, um dos objetivos deste trabalho é caracterizar esta evolução de hidrogênio e verificar a influência que a composição e densidade do núcleo de U_3O_8 -Al e a temperatura exercem sobre o processo.

Os elementos combustíveis tipo MTR são formados pela montagem de um conjunto de placas combustíveis espaçadas entre si, permitindo a passagem de um fluxo de água que serve como refrigerante e moderador. As placas combustíveis consistem de um núcleo, contendo o material físsil, que é totalmente revestido com alumínio. Elas são fabricadas

EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas adotando-se a tradicional técnica de montagem núcleo, moldura e revestimentos e posterior laminação a quente e a frio, técnica conhecida internacionalmente com o nome de "picture frame technique" [10,11]. Foram mantidos os parâmetros de processo e procedimentos usuais de fabricação adotados pelo IPEN na fabricação do combustível usado no reator IEA-R1. As amostras foram preparadas a partir de briquetes compactados em matriz cilíndrica com diâmetro 16 mm. Por placa laminada foram preparados 12 núcleos U_3O_8 -Al, como ilustra a montagem apresentada na figura 1.

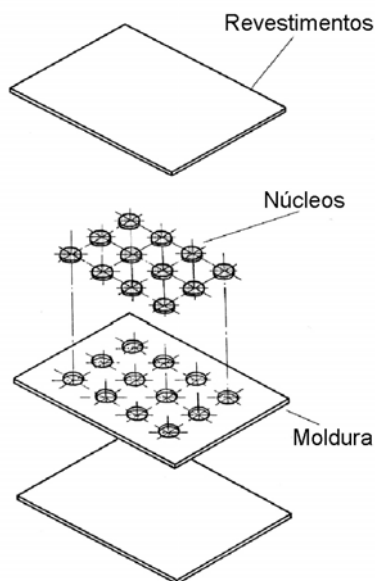


Figura 1 – Vista do esquema de montagem dos componentes da placa combustível para a fabricação das amostras de núcleos U_3O_8 -Al.

Desta maneira foram fabricados 60 núcleos a partir de briquetes com composição fixa de 58% em peso de U_3O_8 e porosidades residuais de 5, 10, 15, 20 e 25% em volume, sendo 12 briquetes para cada nível de porosidade. Além destes, foram fabricados 120 núcleos a partir de briquetes com composições de 10, 20, 30, 40, 50, 70, 75, 80, 85 e 90% em peso de U_3O_8 e porosidade fixa de 15% em volume (equivalente a 85% da densidade teórica da dispersão), totalizando 180 núcleos. Com a finalidade de corte das várias amostras individuais, todas as placas foram radiografadas para a localização dos núcleos U_3O_8 -Al.

Após o corte, cujo esquema está ilustrado na figura 2, as várias amostras tiveram sua densidade determinada segundo o método hidrostático, com água como líquido. Por meio da variação da porosidade residual e da variação da concentração de U_3O_8 do briquete, foi possível obter núcleos U_3O_8 -Al com diferentes níveis de porosidade residual.



Figura 2 – Esquema de corte das amostras individuais de núcleos U_3O_8 -Al a partir da placa laminada.

Quando a composição do briquete foi fixa em 58% em peso de U_3O_8 e a porosidade variou entre 5 e 25% em volume, observou-se que o núcleo laminado manteve uma porosidade residual em torno de 10% em volume, independentemente da porosidade inicial do briquete. A figura 3 ilustra esse efeito.

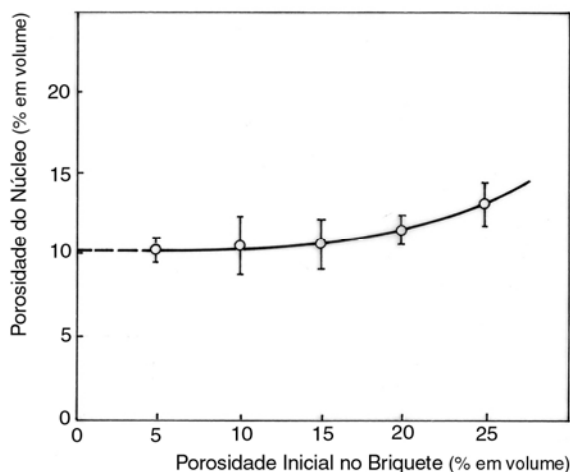


Figura 3 – Efeito da porosidade inicial do briquete sobre a porosidade do núcleo U_3O_8 -Al obtido por laminação.

Observa-se na figura 3 que as porosidades dos núcleos laminados tendem a se igualar, seja qual for a porosidade presente no briquete. Briquetes com alta porosidade densificam e, por outro lado, briquetes com baixa porosidade têm sua porosidade aumentada no processo de laminação. Assim, uma porosidade de equilíbrio resulta nos núcleos, que nas nossas condições de fabricação, para a concentração de 58% em peso de U_3O_8 , possui valor em torno de 10% em volume. O pequeno desvio do equilíbrio observado no caso de briquetes com porosidade acima de 20% em volume pode ser explicado pela presença de trincas no núcleo laminado. Cada ponto representa a porosidade média de 12 núcleos laminados a partir de briquetes com a mesma porosidade.

A figura 4 mostra o efeito da concentração de U_3O_8 sobre a porosidade dos núcleos após a laminação a frio. Foram utilizados briquetes com porosidade de 15% em volume (densidade de 85% da densidade teórica) contendo de 10 a 90% em peso de U_3O_8 . Cada ponto representa a porosidade média de 12 núcleos laminados a partir de briquetes de mesma composição.

Pode-se observar nesta figura que a porosidade de equilíbrio atingida no núcleo laminado é tanto maior quanto maior é a sua concentração de U_3O_8 , sendo que, para concentrações acima de 70% em peso de U_3O_8 (37,4% em volume) este efeito torna-se mais acentuado.

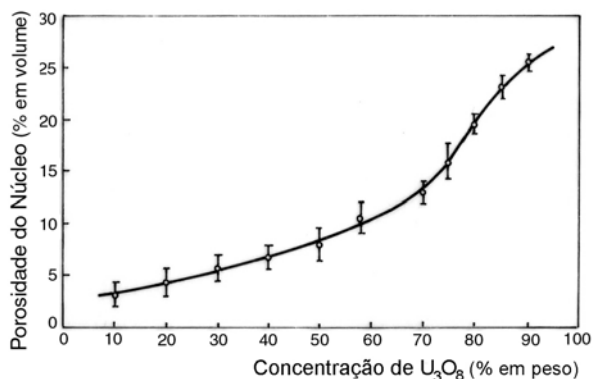


Figura 4 – Efeito da concentração de U_3O_8 sobre a porosidade do núcleo U_3O_8 -Al obtido por laminação.

Nota-se que, dependendo da concentração de U_3O_8 no briquete, pode existir uma densificação do núcleo (concentrações de U_3O_8 abaixo de aproximadamente 75% em peso ou 45% em volume) ou um aumento da sua porosidade em relação à porosidade do briquete de partida (concentrações acima deste valor). Isto sugere que, durante a laminação, vazios são formados ao mesmo tempo em que são destruídos pela deformação da matriz metálica de alumínio no núcleo. Se a predominância for a formação de vazios, teremos uma diminuição da densidade durante a laminação. Caso contrário, teremos uma densificação.

A avaliação da corrosão dos núcleos foi realizada por meio da medição do volume de H_2 liberado quando estes foram expostos à água. As amostras foram furadas sob a água mantida num tanque de polipropileno. Sobre os furos foram posicionadas verticalmente 9 buretas, de precisão $0,1\text{ cm}^3$, que permitiram a coleta e medição do H_2 liberado. Por meio de aquecedores e controladores de temperatura, a temperatura da água foi mantida constante, com variação da ordem de $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. A figura 5 mostra um esquema do equipamento experimental utilizado nos testes de corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al.

Os testes foram realizados a 30, 50, 70 e $90\text{ }^\circ\text{C}$, temperaturas estas que abrangem a faixa de temperaturas da água durante a

operação do reator IEA-R1 [12]. Três amostras, correspondendo a cada composição e densidade do briquete, foram testadas a cada temperatura.

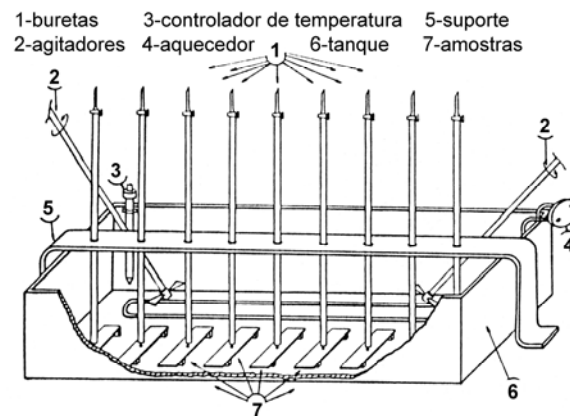


Figura 5 – Vista esquemática do equipamento experimental utilizado nos testes de corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al.

Atingida a temperatura do teste, mantida constante durante o mesmo, as amostras, previamente desengraxadas manualmente com acetona, foram posicionadas no tanque sob as buretas previamente preenchidas com água deionizada e, após 10 minutos para equilíbrio de temperatura, foram furadas sob a água. O furo foi realizado na região central da elipse formada pelo núcleo de U_3O_8 -Al, como ilustra o esquema da figura 2, e seu diâmetro foi de $0,8\text{ mm}$. Foi utilizada uma furadeira manual e broca de aço rápido.

Periodicamente, em intervalos de tempo pequenos no início e aumentando no decorrer do teste, o volume de hidrogênio liberado foi lido diretamente nas buretas. Desta forma, foram traçadas curvas de evolução de hidrogênio em função do tempo.

A água utilizada nos testes foi recolhida diretamente do circuito de tratamento da água da piscina do reator IEA-R1 imediatamente antes do teste. Sua resistividade é mantida entre $0,5$ e $1,0 \times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ e seu pH entre 5,5 e 6,5.

A máxima duração dos testes foi de 48 horas. Alguns tiveram duração de 24 horas, uma vez que, passadas 10 horas de teste, notou-se que havia cessado completamente a liberação de hidrogênio. Os valores da resistividade e pH da água no final do teste ficaram em torno de $0,1$ a $0,2 \times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ e 5,2, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al por água deionizada é caracterizada pela liberação de hidrogênio e, através do volume de hidrogênio liberado após determinados períodos de teste, foram traçadas curvas deste volume em função do tempo de exposição, denominadas curvas de evolução de hidrogênio.

Estas curvas são caracterizadas por um período de incubação, onde nenhuma evolução de hidrogênio é observada, seguido pela evolução de hidrogênio inicialmente a uma velocidade crescente que, após atingir um valor máximo, passa a diminuir até um valor muito baixo, quando não se observa mais a evolução de hidrogênio. Nestas curvas, o período de incubação, a máxima velocidade de evolução de hidrogênio e o volume total de hidrogênio liberado mostram-se dependentes da temperatura de ensaio e das características dos núcleos, como pode ser observado nas figuras 6 e 7. Para facilitar a visualização do efeito da temperatura sobre a corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al, na figura 8 estão apresentadas agrupadas as curvas de evolução de hidrogênio obtidas a 30, 50, 70 e 90 °C a partir de núcleos contendo 58% em peso de U_3O_8 (porosidade do briquete de 0,25% em volume). Três amostras foram testadas para cada condição de ensaio e as curvas de evolução de hidrogênio apresentadas representam a média obtida. As barras indicam a faixa de valores observados.

É interessante observar, principalmente a baixas temperaturas (30 °C), a forma sigmoideal destas curvas, sugerindo que a reação entre o núcleo de U_3O_8 -Al e a água é autocatalítica.

O volume total de hidrogênio liberado (V), considerado como o volume de hidrogênio liberado após 3000 minutos de teste e que corresponde ao patamar da curva, e o tempo de incubação (t_i), considerado como o tempo transcorrido entre o início do teste e a visualização da primeira bolha de hidrogênio, são as duas características mais relevantes do processo de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al. Sendo assim, são considerados, a seguir, os efeitos das características do núcleo e da temperatura sobre o volume total de hidrogênio liberado e tempo de incubação.

Nas figuras 6, 7 e 8 observa-se que o volume total de hidrogênio liberado é

sensivelmente dependente da concentração de U_3O_8 no núcleo e da temperatura, dependendo também da porosidade do compactado de partida. Um aumento da concentração de U_3O_8 ou uma diminuição da temperatura de teste causa um aumento no volume total de hidrogênio liberado. Em amostras contendo baixas concentrações de U_3O_8 não foi observada nenhuma evolução de hidrogênio (até 20% em peso a 30 °C, até 40% em peso a 50 °C e até 50% em peso acima de 70 °C). Ainda, o aumento da porosidade presente no briquete de partida conduz à liberação de maiores quantidades de hidrogênio.

A figura 9 ilustra o efeito da concentração de U_3O_8 presente no núcleo sobre o volume total de H_2 liberado nos testes de corrosão, para cada temperatura testada. Nessa figura observa-se que o abrupto aumento da porosidade do núcleo para concentrações de U_3O_8 entre 70% e 80% em peso, observado na figura 4, corresponde ao também abrupto aumento do volume total de H_2 liberado no teste de corrosão, observável na figura 9, para a mesma faixa de concentração de U_3O_8 no núcleo (entre 70% e 80% em peso). Isso é uma indicação de que a variação do volume total de hidrogênio liberado nos testes de corrosão dos núcleos em função da concentração de U_3O_8 presente está relacionada principalmente com o volume de vazios (porosidade) presente nos núcleos laminados. As microestruturas dos núcleos confirmam essa observação.

Assim, os resultados indicam que o volume total de hidrogênio liberado na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al é fundamentalmente dependente da porosidade de equilíbrio presente no núcleo laminado que, por sua vez, depende da concentração de U_3O_8 e da resistência a fragmentação das partículas de U_3O_8 (ligada à sua densidade e forma).

A variação do volume de hidrogênio em função da porosidade do núcleo laminado para as várias temperaturas de teste está ilustrada na figura 10.

Consistentemente, observou-se uma diminuição no volume total de hidrogênio liberado com o aumento da temperatura, qualquer que seja a porosidade presente no núcleo. Este efeito pode ser observado na figura 11 para cada porosidade do núcleo U_3O_8 -Al. Uma regressão não linear múltipla permitiu o ajuste dos resultados experimentais à equação (1), que exprime a

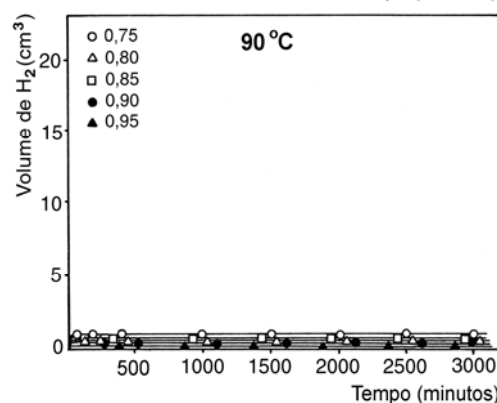
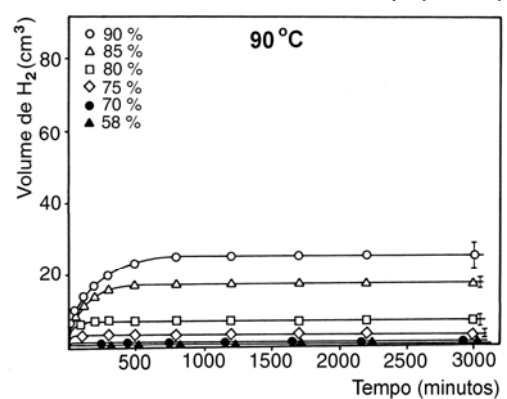
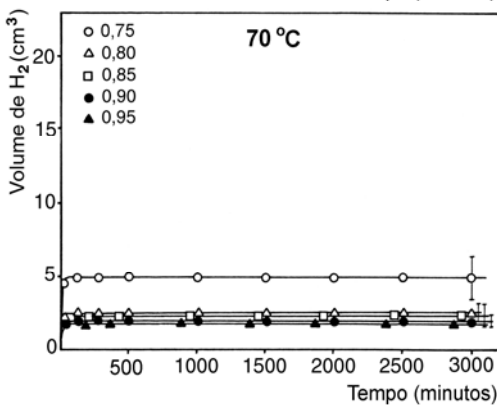
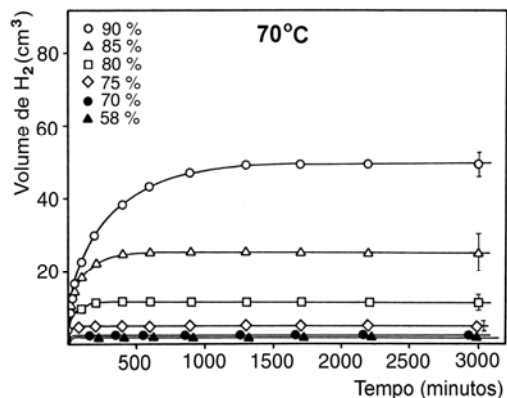
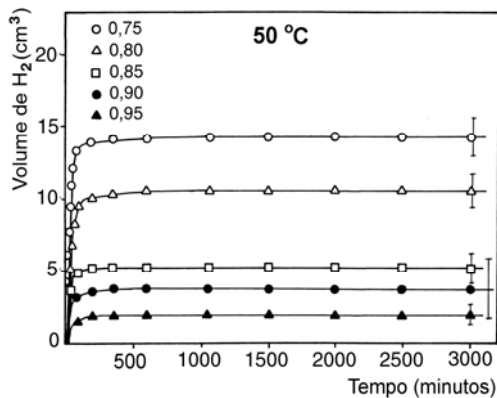
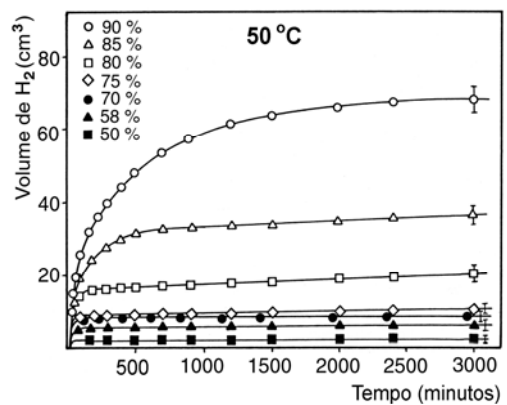
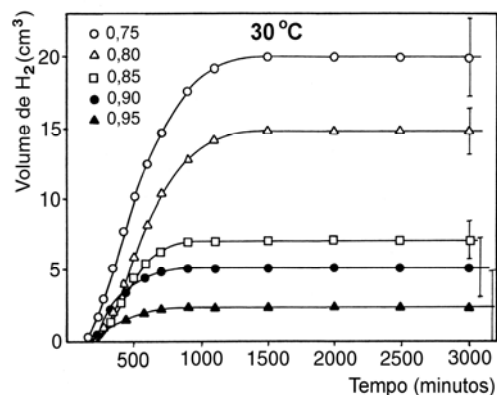
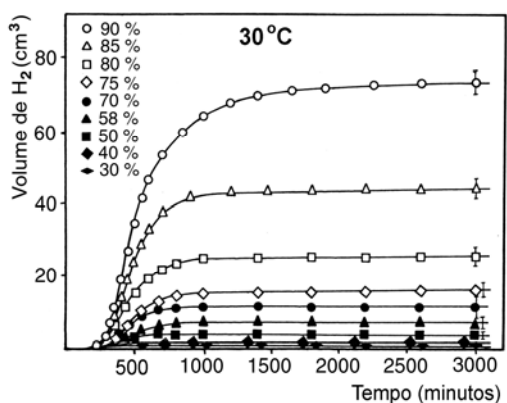


Figura 6 – Curvas de evolução de H₂ para diferentes concentrações de U₃O₈ no núcleo.

Figura 7 – Curvas de evolução de H₂ para diferentes porosidades no briquete U₃O₈-Al.

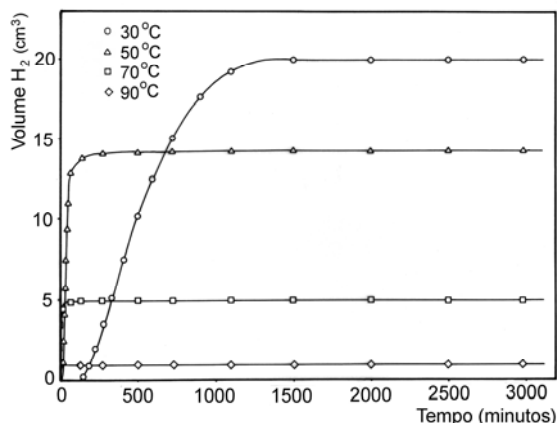


Figura 8 – Efeito da temperatura sobre a evolução de H₂ na corrosão de núcleos U₃O₈-Al.

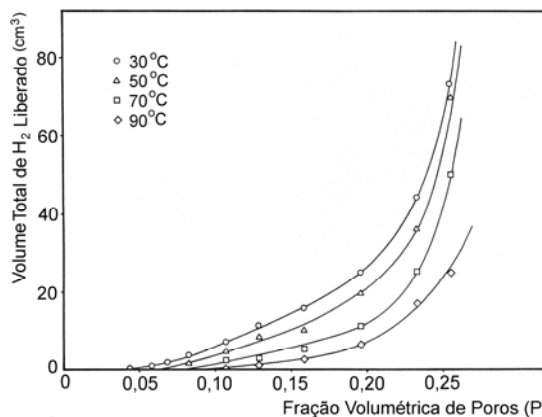


Figura 10 – Efeito da porosidade do núcleo laminado sobre o volume total de H₂ liberado nos testes de corrosão.

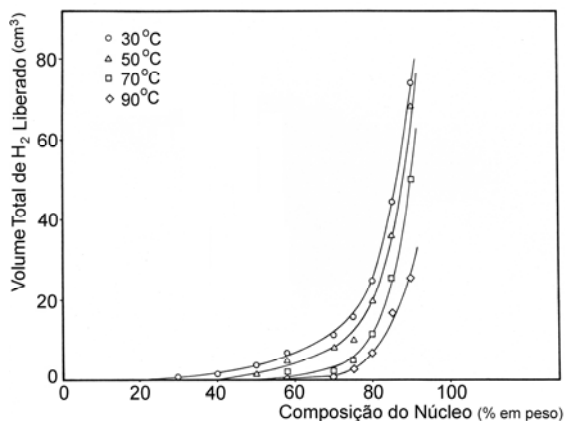


Figura 9 – Efeito da concentração de U₃O₈ sobre o volume total de H₂ liberado na corrosão de núcleos U₃O₈-Al (briquetes de partida com porosidade de 15% em volume).

variação do volume total de hidrogênio liberado em função da porosidade e da temperatura ($V = f(P, t)$), válida para a faixa de porosidades e temperaturas estudadas.

$$V = K_1 \cdot e^{\alpha_1 \cdot P} - K_2 \cdot T \cdot e^{\alpha_2 \cdot P} \quad (1)$$

onde:

V = volume total de H₂ liberado no teste de corrosão (cm³);

P = fração volumétrica de poros existente no núcleo U₃O₈-Al;

T = temperatura absoluta (K)

K₁, K₂, α₁ e α₂ = constantes.

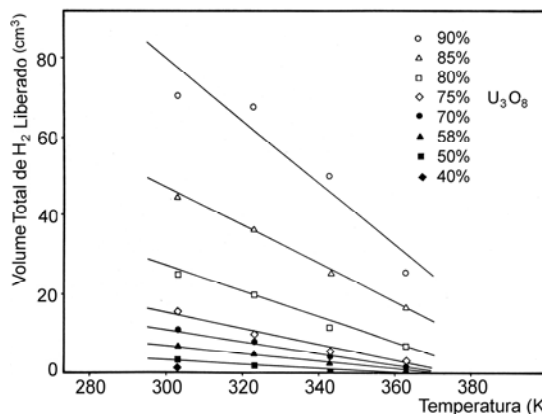


Figura 11 – Efeito da temperatura sobre o volume total de H₂ liberado nos testes de corrosão.

Nota-se, observando a equação (1), que, mantendo-se constante a temperatura, a variação do volume de hidrogênio liberado em função da porosidade é expressa pela soma de duas exponenciais, resultando nas curvas da figura 10. Da mesma forma, mantendo-se constante a porosidade, o volume de hidrogênio liberado varia linearmente com a temperatura, como pode ser observado nas retas da figura 11.

Os valores dos parâmetros α₁, K₁, α₂ e K₂ estão apresentados abaixo e a figura 12 apresenta a superfície de regressão.

$$K_1 = 4,3801 \quad K_2 = 0,0127$$

$$\alpha_1 = 16,8054 \quad \alpha_2 = 16,2263$$

Ao contrário do que foi observado com relação ao volume total de hidrogênio

liberado na corrosão de núcleos U_3O_8-Al , o tempo de incubação é mais sensível à temperatura do que à porosidade. A equação (2) foi ajustada aos resultados experimentais.

$$t_i = e^{K_1 + K_2 \cdot P + K_3 / T + K_4 \cdot P / T}$$

onde:

t_i = tempo de incubação, tomado como o tempo de exposição após o qual observou-se a evolução da primeira bolha de H_2 (minutos);

P = fração volumétrica de poros existente no núcleo U_3O_8-Al ;

T = temperatura absoluta (K)

K_1, K_2, K_3 e K_4 = constantes.

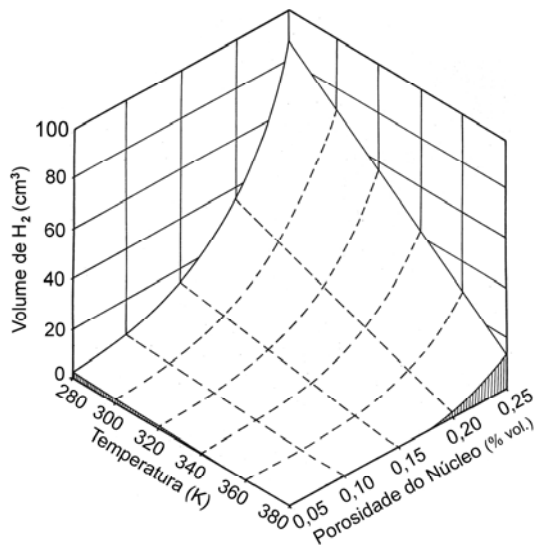


Figura 12 – Superfície de regressão representando do volume total de H_2 liberado (V) em função da fração volumétrica de poros (P) e da temperatura absoluta (T).

Observando-se esta equação, verifica-se que, mantendo-se constante a porosidade, o tempo de incubação varia exponencialmente com o inverso da temperatura, resultando nas curvas da figura 13. Mantendo-se constante a temperatura, o tempo de incubação também varia exponencialmente com a porosidade, resultando nas curvas da figura 14. Os valores dos parâmetros K_1, K_2, K_3 e K_4 da equação (2) estão apresentados abaixo.

$$\begin{aligned} K_1 &= -27,3825 & K_2 &= -21,8726 \\ K_3 &= 9907,7355 & K_4 &= 6060,0316 \end{aligned}$$

A figura 15 mostra a superfície de regressão do ajuste dos dados experimentais

à equação (2). Nota-se que para as temperaturas de 343 e 363 K (70 e 90 °C) aparentemente o ajuste não é bom, como pode ser observado nas figuras 13 e 14, apesar do alto coeficiente de determinação obtido na regressão, de 0,9918. Isso é explicado pelo maior erro experimental existente na determinação dos tempos de incubação nos testes efetuados a 343 e 363 K, considerados pequenos quando comparados com os observados a temperaturas menores.

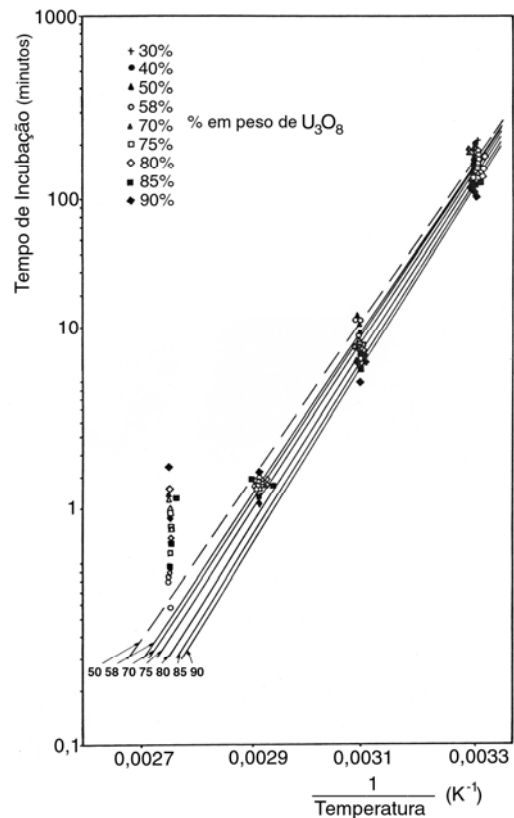


Figura 13 – Logaritmo do tempo de incubação versus inverso da temperatura absoluta.

O aspecto das curvas de evolução de hidrogênio sugere que, no instante em que o núcleo de U_3O_8-Al é exposto à água, esta penetra rapidamente através de "canais" (vazios alongados na direção de laminação) existentes no núcleo, evidenciados na micrografia apresentada na figura 16, reagindo com o alumínio que constitui a matriz da dispersão. Uma vez que estes canais aparecem durante a laminação e que o caldeamento entre o núcleo, a moldura e o revestimento se processa no início da mesma, pouco ou nenhum gás ou vapor deve

estar presente, possibilitando o rápido preenchimento total destes canais pela água.

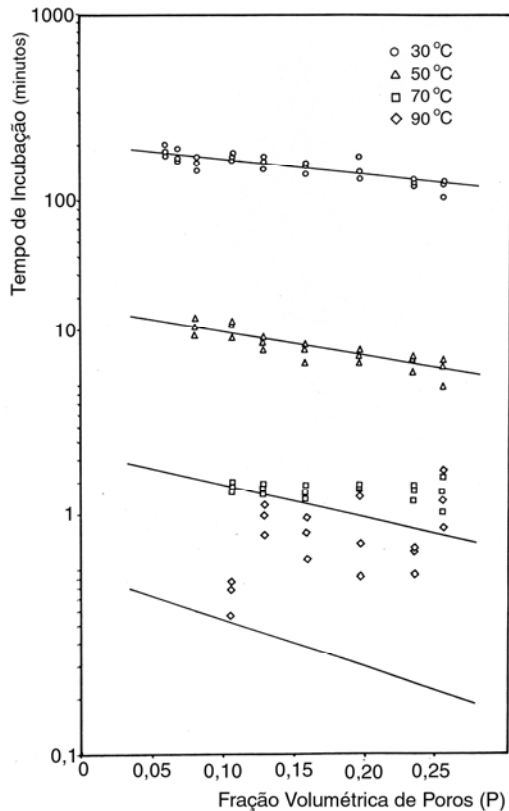


Figura 14 – Logaritmo do tempo de incubação versus fração volumétrica de poros presente no núcleo U_3O_8 -Al.

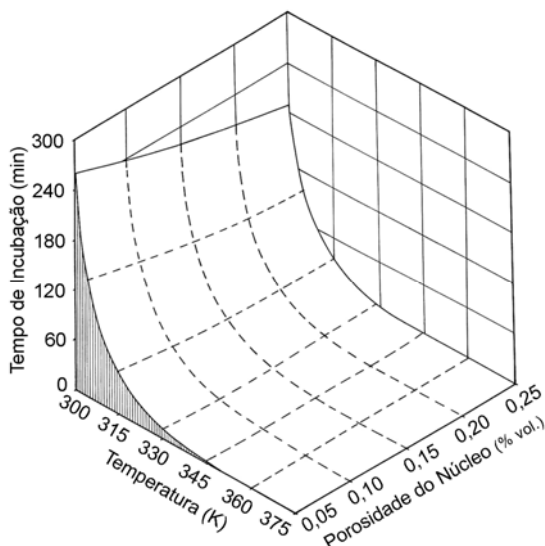


Figura 15 – Superfície de regressão representante do tempo de incubação (t_i) em função da fração volumétrica de poros (P) e da temperatura absoluta (T).

Após o seu ingresso nos canais, a água reage rapidamente com toda a área interna, formando-se uma fina película protetora de óxido que deve passar a superfície ativa do alumínio, uma vez que esta não deve apresentar a característica camada protetora de óxido, provavelmente arrancada pela ação abrasiva das partículas de U_3O_8 durante a laminação. Esta primeira película fina de óxido deve ser constituída de alumina amorfa e/ou boehmita, óxidos característicos do estágio inicial da corrosão do alumínio a baixas temperaturas [13,14,15,16,17,18]

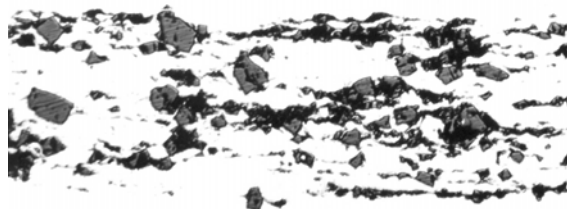
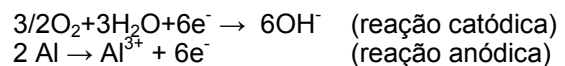


Figura 16 – Micrografia ilustrando a morfologia dos poros presentes no núcleo de U_3O_8 -Al.

Terminada esta rápida reação inicial, a camada de óxido deve continuar crescendo logaritmicamente com o tempo até que a reação catódica de redução de oxigênio, característica em soluções contendo oxigênio dissolvido com pH próximo a neutro, consuma o oxigênio dissolvido na água existente no interior dos canais, através das reações:



Devido a este consumo de oxigênio dissolvido na água no interior dos canais, a reação catódica é deslocada para regiões fora dos mesmos, na parte externa da amostra, onde ainda existe oxigênio dissolvido na água. Isto acarreta o abaixamento localizado no pH da água presente no interior dos canais, segundo o mecanismo ilustrado no esquema da figura 17, comum no caso de corrosão em frestas ("crevice corrosion"). Nas regiões onde ocorre a reação catódica existe um aumento

localizado do pH e onde ocorre a reação anódica verifica-se uma diminuição do pH devido ao aumento da concentração de íons H^+ .

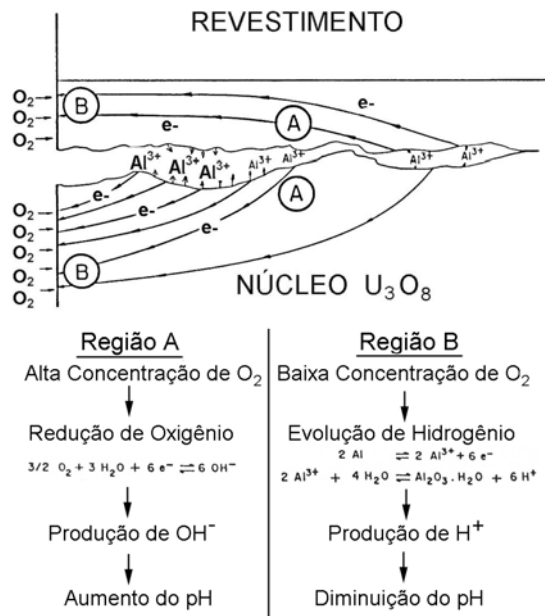


Figura 17 – Esquema ilustrativo da separação das áreas catódicas e anódicas na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al.

Esta diminuição localizada no pH da solução no interior dos canais deve produzir dois efeitos importantes:

- passa a ocorrer uma nova reação catódica, a reação de evolução de hidrogênio, característica em soluções com baixo pH na ausência de oxigênio.
- a velocidade de corrosão, e a velocidade de evolução de hidrogênio, deve aumentar devido ao aumento da dissolução da camada de óxido presente sobre a superfície do alumínio [19].

Nota-se que o aumento na velocidade de corrosão produz um aumento na concentração de íons H^+ , diminuindo-se ainda mais o pH e, conseqüentemente, aumentando-se a dissolução da camada de óxido que, por sua vez, aumenta ainda mais a velocidade de corrosão e a liberação de hidrogênio, caracterizando-se um processo autocatalítico. A velocidade de liberação de hidrogênio atinge um valor máximo.

O processo de dissolução do óxido ou metal deve aumentar a concentração e íons Al^{3+} na solução presente no interior do canal,

inibindo-se posterior dissolução e resultando numa diminuição da velocidade de corrosão e evolução de hidrogênio com o tempo. Realmente, vários pesquisadores [20,21,22] observaram que o aumento da concentração de íons Al^{3+} na solução implica na diminuição da velocidade de corrosão do alumínio.

Portanto, resumidamente, a evolução de hidrogênio decorrente da corrosão de núcleos U_3O_8 -Al possivelmente apresenta as seguintes etapas:

- 1 - Rápido ingresso da água no interior dos canais existentes no núcleo com conseqüente passivação do alumínio pela formação de uma fina película protetora de alumina amorfa e/ou boehmita.
- 2 - Aumento da espessura desta fina camada de óxido ao mesmo tempo em que o oxigênio dissolvido na água é consumido dentro dos canais pela reação catódica de redução de oxigênio.
- 3 - A reação catódica passa a acontecer fora dos canais e a reação anódica diminui localmente o pH no interior dos canais.
- 4 - Com a diminuição do pH a corrosão é acelerada pela dissolução do óxido formado e a reação catódica predominante passa a ser a reação de evolução de hidrogênio. A velocidade de liberação de hidrogênio aumenta até um valor máximo.
- 5 - O aumento da concentração de íons Al^{3+} no interior dos canais começa a inibir a dissolução do óxido ou metal com conseqüente diminuição da velocidade de liberação de hidrogênio até valores muito baixos.

O aumento da porosidade do núcleo implica num aumento da área total de alumínio no interior dos canais, resultando num aumento do volume total de hidrogênio liberado, como mostra a figura 10. Aparentemente, em núcleos com alta porosidade regiões mais afastadas da falha de revestimento podem ser atingidas devido à maior profundidade dos canais e à sua interligação (figura 16), resultando num maior volume de hidrogênio liberado.

Uma vez que o tempo de incubação máximo observado nos testes de corrosão de núcleos foi de 204 minutos a $30^\circ C$ e, segundo Draley [16] e Kawasaki et al [15] o crescimento da bayerita acontece somente após 7 horas ou 4 horas de imersão, respectivamente, somente boehmita deve

estar presente como produto de corrosão em todos os nossos testes (talvez com uma camada interna de alumina amorfa) sendo que não existe tempo para a formação de bayerita.

A diminuição do volume total de hidrogênio liberado com o aumento da temperatura provavelmente é decorrente do aumento da estabilidade da boehmita com o aumento da temperatura, dificultando-se a sua dissolução (etapa 4). Vários pesquisadores concordam que a estabilidade da boehmita aumenta com o aumento da temperatura [13,18].

O tempo decorrido a partir do início do teste até que possa ser observada a primeira bolha de hidrogênio, tempo de incubação, diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura 13. Possivelmente, isto é decorrente do aumento da velocidade com que os estágios iniciais da corrosão do núcleo ocorrem com o aumento da temperatura. Ou seja, tanto a passivação inicial como o crescimento da camada de óxido até que ocorra o deslocamento da reação catódica e a conseqüente diminuição do pH no interior dos canais, ocorrem a velocidades que aumentam exponencialmente com a temperatura, como pode ser verificado na literatura [14]. Além disto, a quantidade de oxigênio dissolvido na água deve diminuir com o aumento da temperatura, antecipando o deslocamento da reação catódica de redução de oxigênio para regiões fora do canal (etapa 3).

A diminuição do tempo de incubação com o aumento da porosidade (figura 14) pode ser explicada pela maior quantidade de hidrogênio liberado em amostras com alta porosidade. A maior quantidade de hidrogênio formada possivelmente causa uma maior pressão no interior dos canais forçando a evolução e antecipando ligeiramente o borbulhamento.

Em nenhum dos trabalhos publicados sobre testes de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al por água deionizada [6,7,8] foi observada a evolução de hidrogênio. Possivelmente este fato é devido às altas temperaturas utilizadas nestes testes (acima de 90 °C), resultando num, se existir, pequeno volume total de hidrogênio liberado que pode não ter sido percebido.

A liberação de hidrogênio no caso de exposição do núcleo, observada neste trabalho, deve ser considerada um problema

adicional de segurança na operação do reator IEA-R1. Tal problema consiste basicamente no possível arraste de produtos de fissão gasosos acomodados nos vazios (canais) existentes no núcleo U_3O_8 -Al promovido pela liberação de hidrogênio, principalmente ^{131}I (meia vida de 8 dias), ^{135}Xe e ^{85}Kr .

No caso de falha do revestimento, mesmo após o desligamento do reator, causado pelo aumento da atividade da água da piscina, poderá haver, após um período de tempo que depende principalmente da temperatura da água (tempo de incubação), um considerável aumento na atividade do ar no ambiente do reator causado pela presença dos gases de fissão arrastados pelo hidrogênio. Este aumento na atividade do ar, principalmente próximo à superfície da piscina, será tanto maior quanto maior for a taxa de queima e a porosidade da placa avariada.

Testes de irradiação [23,24] indicaram que o desempenho do combustível à base de dispersão U_3O_8 -Al está relacionado com a porosidade existente no núcleo. Uma maior porosidade conduz a uma maior estabilidade, diminuindo o inchamento pela melhor acomodação dos gases de fissão. Contudo, deve-se considerar que, paralelamente ao efeito benéfico sob o aspecto de comportamento sob irradiação, o aumento da porosidade de equilíbrio de núcleos U_3O_8 -Al resulta num aumento do volume total de hidrogênio liberado no caso de falha do revestimento, agravando os problemas de contaminação acima descritos.

CONCLUSÕES

No caso de falha do revestimento de placas combustíveis, a corrosão do núcleo U_3O_8 -Al é acompanhada pela liberação de hidrogênio. O processo é caracterizado por um período de incubação, onde nenhuma evolução de hidrogênio é observada, seguido pela evolução de hidrogênio inicialmente a uma velocidade crescente que, após atingir um máximo, passa a diminuir até um valor muito baixo, a partir do qual não se observa mais a evolução. O mecanismo proposto é baseado no mecanismo de corrosão em frestas.

O conhecimento do volume total de hidrogênio liberado na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al e do tempo de incubação poderá complementar os estudos de segurança envolvidos na operação do reator IEA-R1 e

outros reatores semelhantes. Esta liberação de hidrogênio deve arrastar gases radioativos de fissão, principalmente o ^{131}I , armazenados nos vazios existentes nos núcleos das placas combustíveis.

REFERÊNCIAS

- [1] J. D. T. CAPOCHI, S. H. L. CINTRA, E. F. GENTILE. *Metalurgia*, v 24, 124, p.207, 1968.
- [2] J. D. T. CAPOCHI, S. H. L. CINTRA, E. F. GENTILE. *Metalurgia*, v 24, 133, p.913, 1968.
- [3] S. H. L. CINTRA, E. F. GENTILE, L. NISHIOKA, M. A. S. ABRÃO, F. F. AMBROZIO. *Metalurgia*, v 26, 146, p. 31, 1970.
- [4] T. D. SOUZA SANTOS, H. M. HAYDT, C. T. FREITAS. *Metalurgia*, v 21, 90, p. 369, 1965.
- [5] T. D. SOUZA SANTOS, H. M. HAYDT, C. T. FREITAS. *Metalurgia*, v 21, 97, p. 909, 1965.
- [6] D. STAHL. Argonne, Ill., Argonne National Lab. July 1982. (ANL-83-5)
- [7] W.J. KUCERA. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1959. (ORNL-2839)
- [8] C. CALVO, L. M. SAENZ DE TEJADA, J. DIAZ DIAZ. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1969. (JEN-205-DMe-121)
- [9] K. VINJAMURI, R. R. HOBBS. *Nucl. Technol.* 62 (1983), p. 145.
- [10] J. E. CUNNINGHAM and E. J. BOYLE. MTR-Type fuel elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses atomic energy: proceedings of the International Conference on..., held in Geneva, 8-20 Aug. 1955. V. 9: Reactor technology and chemical processing. New York, N.Y., 1956. p. 203-7.
- [11] A. R. KAUFMAN. Nuclear reactor fuel elements, metallurgy and fabrication. New York, N.Y. Interscience, 1962.
- [12] R. E. F. MELLO. Estudo hidrotérmico do caroço do reator de piscina IEA-R1 com vistas ao aumento de potência. São Paulo, 1970. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP).
- [13] R. K. HART. *Trans. Faraday Soc.*, 53, p. 1020, 1957.
- [14] J. E. DRALEY and W. E. RUTHER. *Corrosion*, 12, p. 441t, 1956.
- [15] M. KAWASAKI, S. NOMURA, H. ITAMI, Y. KONDO, T. KONDO, N. ITU, C. AKUTSU. Work on corrosion of aluminium in water at the Japan Atomic Energy Research Institute. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Corrosion of Nuclear Materials: proceedings of the conference on..., held in Europattaus, Salzbur, Austria, 4-8 June, 1962, p. 427.
- [16] J. E. DRALEY. Aqueous corrosion of 1100 aluminum and aluminum-nickel alloys. In: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION. Aqueous corrosion of nuclear materials: proceedings of the conference on..., held in Brussels, Belgium, October 14-17, 1959. p. 165 (TID-7587)
- [17] A. BERZINS, J. V. EVANS, R. T. LOWSON. *Austr. J. Chem.*, 30, p. 721. 1977.
- [18] R. S. ALWITT and L. C. ARCHIBALD. *Corrosion Sci.*, 13, p. 687. 1973.
- [19] V. H. TROUTNER. Uniform aqueous corrosion of aluminum. Effects of various ions. Richland, Wa. Hanford Atomic Products Operation. 1957. (HW-50133)
- [20] K. VIDEM. *J. Nucl. Mater.* 2 (1959), p. 145.
- [21] R. J. LOBSINGER. Summary report on the corrosion of aluminum in high temperature dynamic water systems. Richland, Wa. Hanford Atomic Products Operation. 1961. (HW-59778 Rev)
- [22] J. E. DRALEY, C. R. BREDEN, W. E. RUTHER, N. R. GRANT. High temperature aqueous corrosion of aluminum alloys. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference on..., held in Geneva, 1-13 September 1958. V. 5. Properties of reactor materials. Geneva, 1958. p. 113.
- [23] M. M. MARTIN and A. E. RICHT. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 12 (1969), p. 98.
- [24] M. M. MARTIN, W. J. WERNER, C. P. LEITTEN JR. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1959. (ORNL-TM-1377)