

CORROSÃO DO NÚCLEO DE AMOSTRAS DE PLACAS COMBUSTÍVEIS**PARA REATORES NUCLEARES DE PESQUISA** ⁽¹⁾Michelangelo Durazzo ⁽²⁾Lalgudi Venkataraman Ramanathan ⁽³⁾**RESUMO**

Placas combustíveis tipo MTR (Materials Testing Reactor) contendo núcleos de cermet U_3O_8 -Al e revestidas com alumínio estão sendo utilizadas em vários reatores de pesquisa. Estudos preliminares, onde o revestimento de amostras destas placas foi perfurado para simular condições de corrosão localizada (corrosão por pites), revelaram a evolução de quantidades consideráveis de hidrogênio quando o núcleo de U_3O_8 -Al fica exposto à água. A corrosão de núcleos com diferentes densidades foi caracterizada através de medidas de liberação de hidrogênio que revelaram a existência de 3 estágios no processo. O primeiro estágio é caracterizado por um período de incubação seguido pelo início da liberação de hidrogênio. O segundo estágio, caracterizado por uma velocidade constante de liberação, é seguido por um terceiro estágio que corresponde a uma redução desta velocidade. A evolução de hidrogênio variou em função da densidade do cermet e da temperatura da água.

ABSTRACT

Materials Testing Reactor (MTR) type fuel plates containing U_3O_8 -Al cores and clad with Al are used in various research reactor. Preliminary investigations, where in the cladding of samples was drilled to simulate conditions of rupture due to pitting attack, revealed that considerable quantities of H_2 was evolved upon exposure of the core to water. The corrosion of cermet cores of different densities was characterized as a function of H_2 evolution that revealed 3 stages. A first stage consisting of an incubation period followed by initiation of H_2 evolution, a second stage with a constant rate of H_2 evolution and a third stage with a low rate of H_2 evolution. All 3 stages were found to vary as a function of cermet density and water temperature.

(1) Contribuição técnica à ser apresentada no 119 Seminário Nacional de Corrosão.

(2) Engenheiro Metalurgista, Departamento de Metalurgia Nuclear, Divisão de Materiais Metálicos. CNEEN/SP.

(3) Doutor em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Metalurgia Nuclear, Divisão de Materiais Metálicos. CNEEN/SP.

1. INTRODUÇÃO

Numerosos reatores de pesquisas em todo o mundo utilizam elementos combustíveis tipo MTR (Materials Testing Reactor). Este tipo de combustível usualmente utiliza placas combustíveis contendo núcleos de ligas urânio-alumínio fabricadas por laminação de um conjunto formado por núcleo, moldura e revestimento. A liga utilizada como núcleo geralmente contém urânio altamente enriquecido (93% em U^{235}) e, devido ao alto enriquecimento, apenas 18% em peso de urânio na liga é suficiente.

Tendo em vista o risco de proliferação nuclear associada ao extravio do urânio com alto enriquecimento, restringiu-se a comercialização deste combustível substituindo-o por urânio com baixo enriquecimento (20% em U^{235}). Desta forma, tornou-se necessário o aumento da quantidade de urânio em cada elemento combustível para que não fosse diminuída a reatividade e a vida útil dos caroços dos reatores.

Devido aos problemas de fabricação de placas combustíveis com núcleos de ligas urânio-alumínio contendo maiores concentrações de urânio (45% em peso) com baixo enriquecimento⁽¹⁾, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos combustíveis utilizando tipos diferentes de núcleos que possibilitassem a incorporação de grandes quantidades de urânio^(2,3,4).

Uma alternativa para se atingir este objetivo é a utilização de cermetos, que podem ser sumariamente descritos como uma dispersão uniforme de partículas cerâmicas (normalmente de um óxido do material físsil) numa matriz contínua de um metal não físsil. Além de permitir altas concentrações de urânio, combustíveis utilizando núcleos na forma de dispersões são mais resistentes a danos de irradiação⁽⁵⁾.

O desenvolvimento de placas combustíveis contendo núcleos de dispersões U_3O_8 -Al e UAl_x -Al com 70% e 60% em peso de urânio, respectivamente, o que parece ser o limite para estes sistemas, é suficiente para permitir a redução do enriquecimento a valores inferiores a 20% em U^{235} na maioria dos reatores que utilizam atualmente a tecnologia da liga urânio-alumínio com 93% de enriquecimento⁽⁶⁾.

Através dos anos, o Departamento de Metalurgia Nuclear da CNEN/SP tem desenvolvido pesquisas visando a obtenção de placas combustíveis contendo núcleos constituídos de cermetos U_3O_8 -Al⁽⁷⁾, tendo produzido este tipo de combustível para o reator Argonauta, do Instituto de Engenharia Nuclear⁽⁸⁾. Desta forma, o U_3O_8 -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 amostras de placas combustíveis, obtidas segundo os procedimentos mais recentes desenvolvidos pelo Departamento de Metalurgia Nuclear, no caso de corrosão localizada do revestimento (corrosão por pites) e exposição do núcleo à água utilizada como moderador e refrigerante do reator.

Poucos dados tem sido publicados relativos à corrosão de núcleos de placas combustíveis.

tíveis tipo MTR. Kucera⁽⁹⁾ estudou a corrosão de núcleos de placas combustíveis, constituídos de cermetes U_3O_8 -Al com 65% em peso de U_3O_8 , e concluiu que estes núcleos tem resistência à corrosão satisfatória. Neste trabalho, através de um furo artificial no revestimento, o núcleo foi exposto à água de alta pureza à temperatura de 90°C por 25 semanas. Em recente artigo de revisão, Stahl⁽¹⁰⁾ verificou que em testes de corrosão de núcleos de placas combustíveis, constituídos de U_3O_8 -Al e U_3Si -Al, não foi observado perda do combustível ou inchamento. A exposição dos núcleos também foi efetuada através de um furo artificial no revestimento e os testes foram conduzidos em água deionizada fervente por 168 horas.

Entretanto, nossos 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 à água⁽¹¹⁾.

Considerando o problema de segurança adicional introduzido pela evolução de hidrogênio, que deve atuar como gás de arraste de gases radioativos de fissão e é explosivo, o objetivo deste trabalho é caracterizar esta evolução e verificar a influência que a densidade do núcleo de U_3O_8 -Al e que a temperatura exercem sobre o processo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na figura 1 está apresentado um esquema da sequência de procedimentos para a preparação das amostras. Detalhes sobre cada uma das várias etapas estão disponíveis na literatura^(7,8).

O pó de U_3O_8 utilizado foi obtido por calcinação do diuranato de amônio e o pó de alumínio é de pureza comercial (Al 1100). Os pós foram misturados na proporção 58% em peso de U_3O_8 natural e 42% em peso de alumínio e a mistura foi compactada a frio em prensa hidráulica manual para obtenção de cermetes com densidades de 75, 80, 85, 90 e 95% da densidade teórica.

Os cermetes foram posicionados na placa de moldura e o conjunto foi montado como ilustra a figura 2. Tanto a placa de moldura como as placas de revestimento foram obtidas de uma placa de Al 1100 de espessura 3,2 mm.

Os conjuntos montados foram soldados e laminados, inicialmente a quente (580°C) e posteriormente a frio, num laminador de precisão para se atingir a espessura final de 1 mm. Antes da laminação a frio, todas as placas foram testadas quanto a falhas de aquecimento entre o núcleo e o revestimento. Nenhuma das placas fabricadas revelou a existência destas falhas.

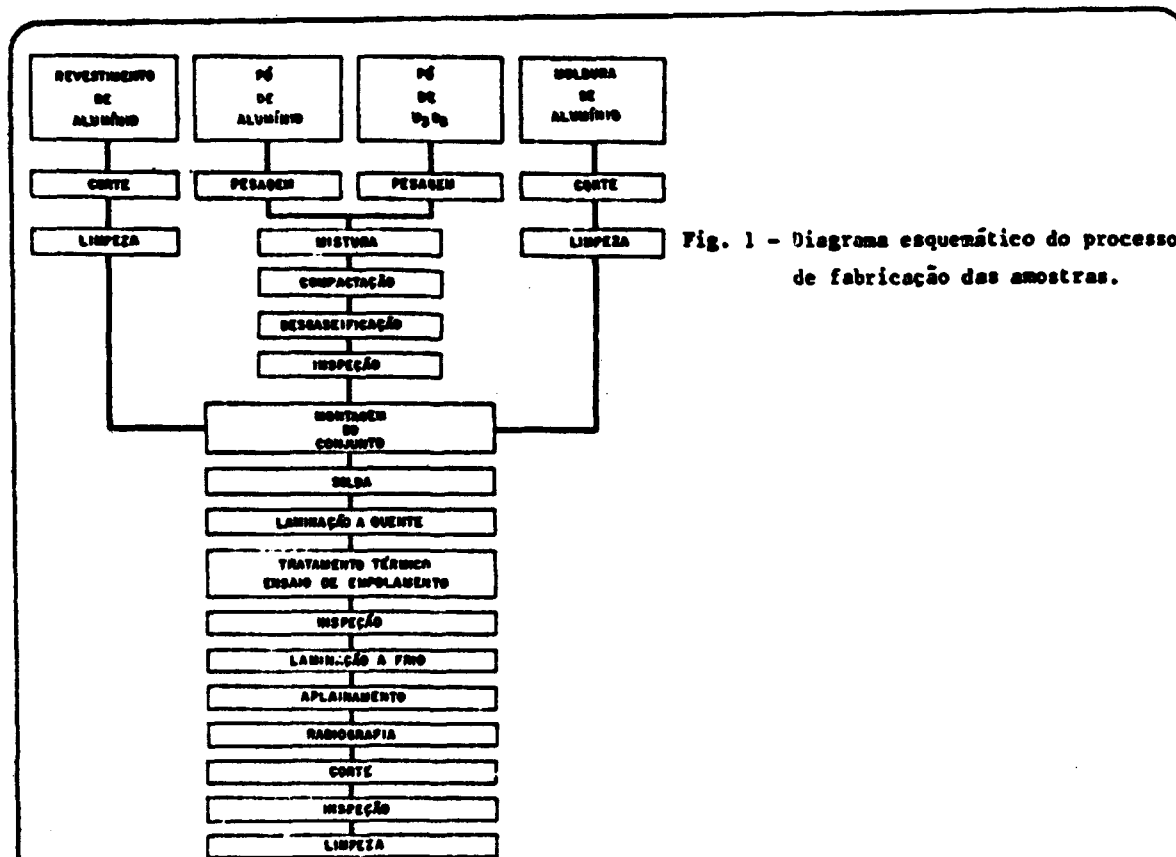
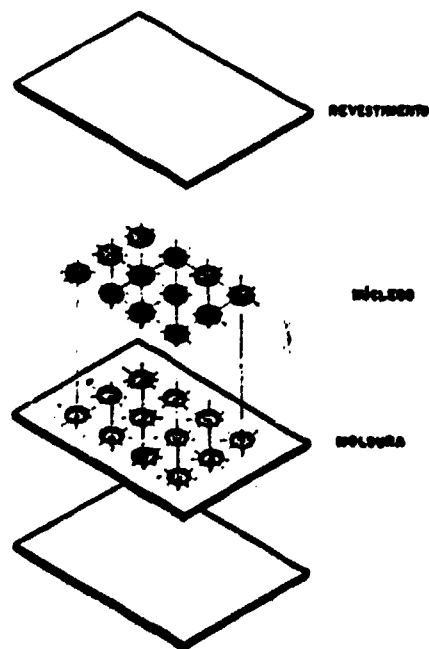


Fig. 1 - Diagrama esquemático do processo de fabricação das amostras.

Fig. 2 - Esquema de montagem do conjunto núcleo-moldura-revestimento.



Com finalidade de corte das várias amostras, as placas laminadas foram radiografadas para a localização exata dos núcleos e cortadas. A figura 3 apresenta uma destas radiografias.



Fig. 3 - Impressão de radiografia de amostra de núcleo de U_3O_8 -Al.

2.2. - ENSAIOS DE CORROSÃO

As amostras de placas combustíveis foram imersas em água deionizada proveniente do reator IEA-R1 com resistividade entre $0,5$ e $1,0 \times 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$ e pH entre 5,5 e 6,5. Após 10 minutos de imersão para equilíbrio de temperatura, as amostras foram furadas sob a água para exposição de núcleos e o hidrogênio liberado foi recolhido e medido em buretas de precisão $0,1 \text{ cm}^3$ preenchidas com água deionizada e posicionadas sobre os furos. O diâmetro do furo foi de $0,8 \text{ mm}$ e a temperatura foi controlada com precisão de $\pm 1^\circ$ utilizando-se um termostato.

Os testes foram realizados a 30 , 50 , 70 e 90°C e três amostras, correspondendo a cada densidade do cermet, foram testadas a cada temperatura. Antes do início do teste as amostras foram desengraxadas manualmente com acetona.

A duração dos testes foi de 24 horas e os valores da resistividade e pH da água no final do teste ficaram em torno de $0,1$ a $0,2 \times 10^6 \text{ } \Omega\text{cm}$ e 5,2 respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas das figuras 4, 5, 6 e 7 mostram a liberação de hidrogênio em função do tempo a 30 , 50 , 70 e 90°C , respectivamente. Para cada temperatura estão apresentadas as curvas referentes às amostras fabricadas a partir de cermets com várias densidades.

Pode-se observar nestas curvas que a liberação de hidrogênio é iniciada após um período de exposição do núcleo e que este período de incubação aumenta sensivelmente com a diminuição da temperatura e ligeiramente com o aumento da densidade do cermet. Uma vez iniciada, a velocidade de liberação de H_2 aumenta até atingir um valor constante, o que caracteriza o final do primeiro estágio.

O segundo estágio é caracterizado pela liberação de H_2 a uma velocidade constante, correspondendo a um trecho retilíneo nas curvas. Esta velocidade aumenta com a temperatura e parece diminuir ligeiramente com o aumento da densidade do cermet.

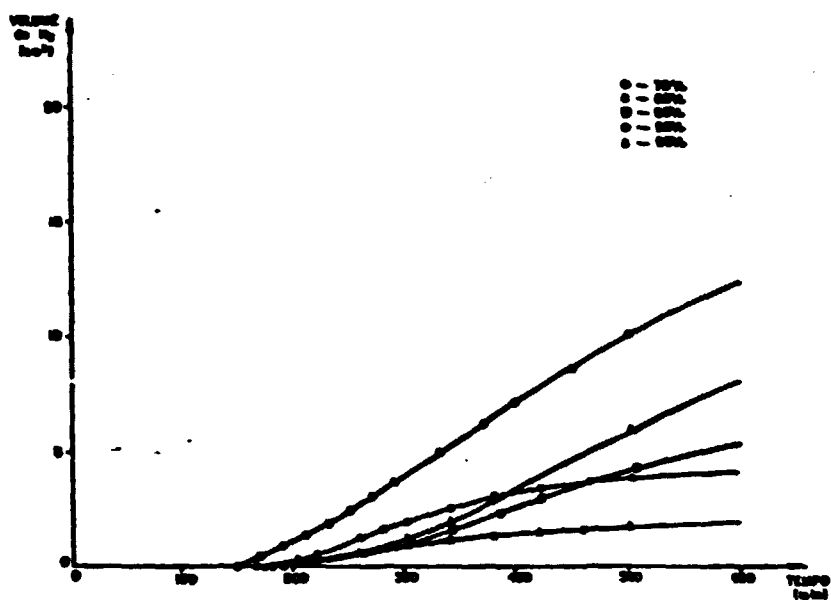


Fig. 4 - Curvas de liberação de H₂ a 30°C.

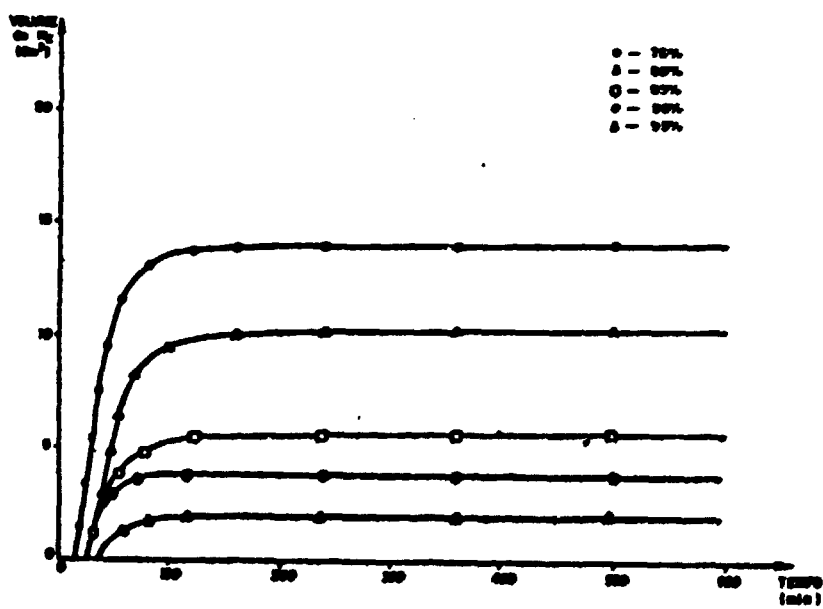


Fig. 5 - Curvas de liberação de H₂ a 50°C.

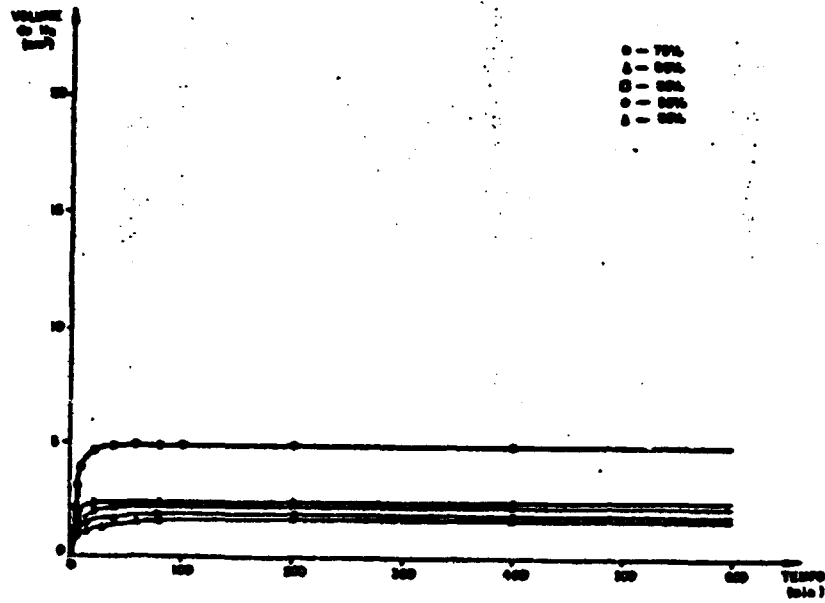


Fig. 6 - Curvas de liberação de H₂ a 70°C.

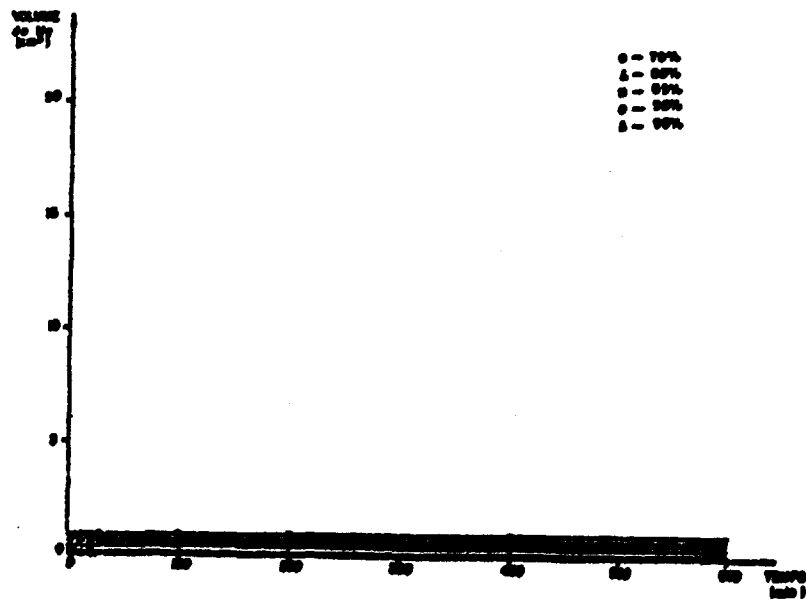


Fig. 7 - Curvas de liberação de H₂ a 90°C.

No terceiro estágio a velocidade de liberação de H_2 decresce com o tempo, tanto mais rapidamente quanto maior a temperatura, e a curva atinge um patamar. Neste estágio praticamente cessa a liberação de H_2 .

A diminuição no período de incubação no primeiro estágio e o aumento da velocidade de liberação de H_2 no segundo estágio com a temperatura pode ser atribuída ao aumento da reatividade do alumínio. A figura 8 mostra esquematicamente os estágios observados na corrosão do núcleo U_3O_8-Al .

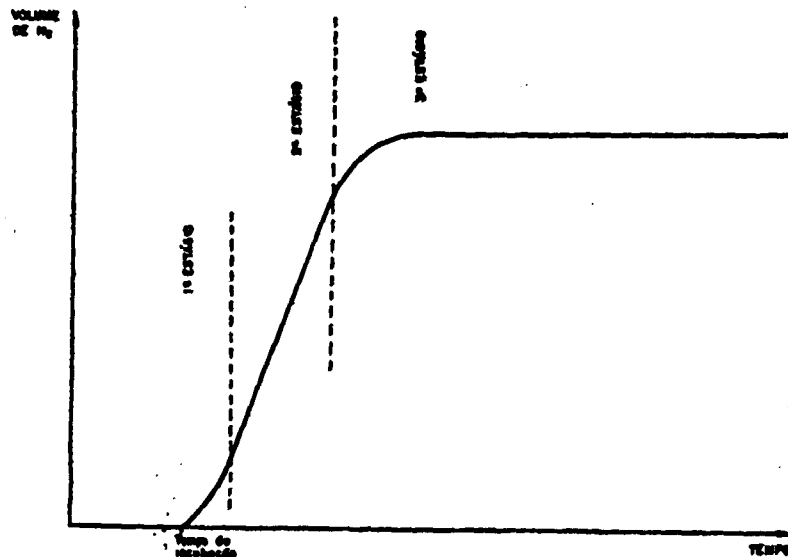


Fig. 8 - Esquema ilustrativo dos estágios observados na corrosão de núcleos U_3O_8-Al .

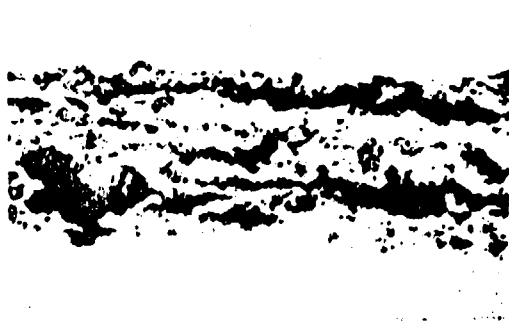
Os resultados indicam que o volume total de H_2 liberado após 24 horas de teste aumenta com a diminuição da temperatura da água e da densidade do cermet. A $30^\circ C$, amostras fabricadas a partir de cermets com densidades relativas de 75% e 95% liberaram um volume total de H_2 de $18,1 \text{ cm}^3$ e $2,6 \text{ cm}^3$, respectivamente.

A análise das estruturas dos núcleos das amostras de placas indica que após a ruptura do revestimento a água penetra no núcleo de U_3O_8-Al resultando na corrosão da matriz de alumínio, cujo processo catódico é acompanhado pela liberação de hidrogênio. A água ingressa no núcleo através de canais, muitas vezes interligados e alinhados na direção de laminação, existentes na matriz de alumínio (figura 9). Convém salientar que o alumínio no interior desses canais não deve apresentar a característica camada protetiva de óxido, retirada pela ação

abrasiva das partículas de U_3O_8 .

A formação destes canais interligados é tanto maior quanto menor a densidade do cermet de partida, como pode ser observado nas micrografias de núcleos fabricados a partir de cermets com 75% e 95% da densidade teórica, apresentadas nas figuras 9 e 10, respectivamente. Esta é a razão da maior quantidade de hidrogênio liberada por núcleos fabricados a partir de cermets com baixa densidade. A Figura 11 apresenta uma micrografia de topo de um núcleo U_3O_8 -Al, mostrando a presença destes canais na região do furo.

Possivelmente, outros autores^(9,10) não observaram a liberação de hidrogênio na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al devido ao fato das altas temperaturas dos testes ($90^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$). Em nossos testes a $90^{\circ}C$ o volume máximo de H_2 liberado foi de $1,2\text{ cm}^3$ (densidade relativa de 75%), quantidade pequena que poderia não ter sido percebida por estes autores.



Aumento 85 X

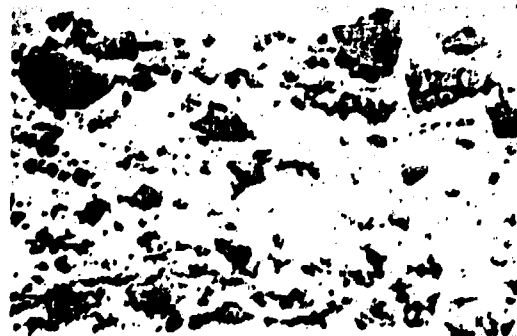


Aumento 175 X

Fig. 9 - Micrografias da secção longitudinal de núcleo U_3O_8 -Al fabricado a partir de cermet com densidade relativa de 75%. (Sem ataque).



Aumento 85 X



Aumento 175 X

Fig. 10 - Micrografias da secção longitudinal de núcleo U_3O_8 -Al fabricado a partir de cermet com densidade relativa de 95%. (Sem ataque).

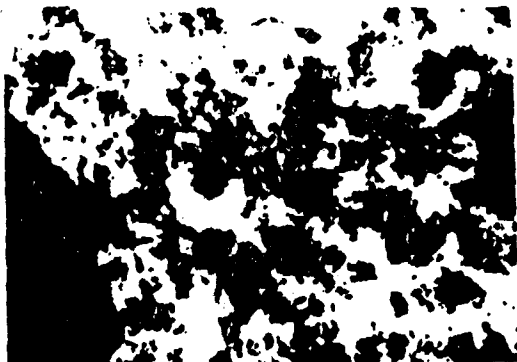


Fig. 11 - Micrografia de topo de núcleo U_3O_8 -Al na região do furo.

Aumento: 175 X

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

- a) No caso de ruptura do revestimento de placas combustíveis com núcleos de U_3O_8 -Al em água desmineralizada, o processo de corrosão do alumínio no interior do núcleo é acompanhado pela liberação de quantidades consideráveis de hidrogênio.
- b) O mecanismo proposto para a liberação de hidrogênio é baseado na penetração da água por canais interligados existentes na matriz do núcleo, com posterior reação entre o alumínio livre de óxido que é acompanhada pela liberação de hidrogênio (reação catódica).
- c) As curvas de liberação de hidrogênio revelaram 3 estágios distintos:
 - Um estágio inicial compreendendo um período de incubação seguido pelo início da liberação de H_2 . O tempo para este estágio diminui com o aumento da temperatura da água e aumenta ligeiramente com o aumento da densidade do cermet.
 - Um segundo estágio que corresponde a uma velocidade constante de liberação de H_2 . A velocidade neste estágio aumenta sensivelmente com o aumento da temperatura e ligeiramente com a diminuição da densidade do cermet.
 - O terceiro estágio corresponde a uma diminuição na velocidade da reação.
- d) A quantidade total de hidrogênio liberado chegou a 18 cm^3 a 30°C , diminuindo com o aumento da densidade do cermet e temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALLER, H.A. - Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy - Geneva, 8-20 August 1955, vol. 9 - pág. 214.
2. BINFORD, F.T.; KNIGHT, R.W. - Transactions of the American Nuclear Society, vol. 27, 1977, pág. 834.
3. STAHL, D.; CUNNINGHAM, J.E.; FRANCIS, W.C. - Transactions of the American Nuclear Society, vol. 30 - 1978, pág. 726.

4. COPELAND, G.L.; MARTIN, M.M. - Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. - December, 1980 - (ORNL - TM-7607).
5. HOLDEN, A.N. - Dispersion Fuel Elements - New York, N.Y. - Gordon & Breach, 1967.
6. TRAVELLI, A.; LEWIS, R.A.; MATOS, J.E.; DELANEY, E.; BALLARD, W.; AKERS, L. - Transaction of the American Nuclear Society, Vol. 30, 1978, pág. 725
7. CAPOCCHI, J.D.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F. - Metalurgia, vol. 24, nº 133, 1968, pág. 913.
8. SOUZA SANTOS, T.D.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. - Metalurgia, vol. 21, nº 90, 1965, pág.369.
9. KUCERA, W.J. - Oak Ridge National Laboratory - Oak Ridge - Tenn. 1959 - (ORNL 2839)
10. STAHL, D. - Argonne National Laboratory - Argonne, Illinois, 1982 - (ANL-83-5)
11. BRESSIANI, J.C.; DURAZZO, M.; RAMANATHAN, L.V.; FREITAS, C.T. - 359 Congresso Anual da ABM, pág. 597 - São Paulo, 1980.