

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CORROSÃO DE PLACAS COMBUSTÍVEIS TIPO MTR CONTENDO
NÚCLEOS DE CERMETS U_3O_8 -Al**

MICHELANGELO DURAZZO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Mestre em Tecnologia Nuclear".

Orientador: Dr. Srigudri Venkatesh Ramanathan

**São Paulo
1986**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CORROSÃO DE PLACAS COMBUSTÍVEIS TIPO MTR CONTENDO
NÚCLEOS DE CERMETS U_3O_8 -Al

MICHELANGELO DURAZZO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Lalgudl Venkataraman Ramenathan



SÃO PAULO
1985

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Ivan de Aquino Viana, Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, pelas facilidades oferecidas.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho, Chefe da Divisão de Materiais Metálicos, pelo apoio concedido e por todas as facilidades proporcionadas para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Clauer Trench de Freitas, Chefe da Divisão de Materiais Cerâmicos, pelo apoio concedido e pelas facilidades oferecidas no desenvolvimento deste trabalho.

À amiga Luzinete Pereira Barbosa pela valiosa colaboração na preparação das micrografias de varredura, pela impressão das fotografias e pelo auxílio prestado na preparação final deste trabalho.

Aos amigos, Aparecido Ferreira, Celso da Silva Pontes Filho, João Vicente Carchedi Roxo, José Antonio Batista de Souza, José Francisco Ferreira e Ronildo de Menezes, integrantes da equipe de laminação da Divisão de Materiais Metálicos do Departamento de Metalurgia Nuclear, pela eficiente colaboração na fabricação das amostras e pelo sempre oportuno auxílio prestado durante a execução deste trabalho.

A José Francisco Ferreira e Olandir Vercino Correa pela valiosa colaboração na construção do equipamento experimental, preparação das amostras e realização dos ensaios de corrosão.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo auxílio e ensinamentos recebidos.

Ao amigo Anacleto Martim de Figueredo pela constante e sempre oportuna colaboração.

Ao matemático Antonio Soares Gouveia e ao Dr. Ney Freitas de Quadros pelo auxílio e sugestões no uso de programas de regressão.

Ao amigo Nildemar Aparecido Messias Ferreira pela execução das radiografias e macrografias.

A Rubens Cima Pezzo, responsável pela Oficina Mecânica do Departamento de Metalurgia Nuclear, pelo auxílio prestado em várias etapas deste trabalho.

A João Batista, responsável pelo sistema de tratamento de água do reator IEA-R1, pelo fornecimento da água utilizada nos testes de corrosão e pela constante colaboração.

A Ítalo Salzano Junior e demais membros da equipe de operação do reator IEA-R1, pela colaboração sempre oportuna.

A Aldenice Alves Batista e Marlene de Fátima Pereira Marcelino pelo dedicado trabalho de datilografia.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Hernani Augusto Lopes de Amorim, ao Dr. Durvaldo Gonçalves, ao Dr. Claudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de pesquisa e pelas facilidades concedidas para que este trabalho pudesse ser realizado.

CORROSÃO DE PLACAS COMBUSTÍVEIS TIPO MTR CONTENDO NÚCLEOS DE CERMETS U_3O_8 -Al

Michelangelo Durazzo

RESUMO

Foram fabricadas amostras de placas combustíveis contendo núcleos de cermets U_3O_8 -Al com concentrações de U_3O_8 variando de 10 a 90% em peso (3,4 a 55,5% em volume). Amostras contendo núcleos com 58% em peso de U_3O_8 , foram fabricadas a partir de compactados com densidades variando de 75 a 95% da densidade teórica. É discutida a influência da concentração de U_3O_8 e da porosidade do compactado de partida sobre a porosidade e uniformidade da espessura do núcleo obtido.

Os núcleos U_3O_8 -Al foram submetidos a ensaios de corrosão por água deionizada nas temperaturas 30, 50, 70 e 90°C, onde os núcleos foram expostos através 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 (tempo de incubação t_i), são dependentes da porosidade do núcleo e da temperatura absoluta (T), podendo ser descritos pelas equações:

$$V = K_1 e^{\alpha_1 P} - K_2 T e^{\alpha_2 P}$$

e

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

onde P é a fração volumétrica de vazios (porosidade) e $K_1, K_2, K_3, K_4, \alpha_1$ e α_2 são constantes. É proposto e discutido um mecanis-

mo para o processo de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al.

O revestimento das amostras de placas combustíveis foi submetido a ensaios de corrosão sob condições similares às encontradas no reator IEA-R1 operando às potências de 2 MW, 5 MW e 10 MW. Foi verificado o efeito da presença de heterogeneidades superficiais e de um tratamento de limpeza química sobre o comportamento da corrosão do revestimento. Os resultados obtidos mostram que a corrosão é regulada pela dissolução/erosão da camada de óxido formada e segue lei linear para as três condições de testes e que a presença de heterogeneidades superficiais ou o tratamento de limpeza química não alteram significativamente a corrosão do revestimento para tempos de exposição de até 20 dias. Estão apresentadas as velocidades de corrosão e as espessuras das camadas de óxido observadas nos três ensaios efetuados. Não foi observado ataque localizado significativo.

CORROSION OF MTR TYPE FUEL PLATES CONTAINING U_3O_8 -Al CERMET CORES

Michelangelo Durazzo

ABSTRACT

Fuel plate specimens containing U_3O_8 -Al cermet cores were fabricated with the U_3O_8 concentration varying between 10 and 90% by weight (3.4 to 55.5% in volume). Fuel plate specimens containing 58% U_3O_8 by weight were also fabricated from compacts with densities varying between 75 and 95% of the theoretical density. The influence of U_3O_8 concentration and porosity of the initial compact on the porosity and uniformity of thickness of the core are discussed.

The U_3O_8 -Al cores were corrosion tested in deionized water at 30, 50, 70 and 90°C, where in the cores were exposed to the deionized water by means of an artificially produced cladding defect. The results indicate that core corrosion is accompanied by hydrogen evolution. The total volume of hydrogen evolved (V) and the time to initiation of hydrogen evolution (incubation time t_i), vary with the porosity of the core and temperature (T), according to equations:

$$V = K_1 e^{\alpha_1 P} - K_2 T e^{\alpha_2 P}$$

and

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

where P is the volumetric fraction of pores and $K_1, K_2, K_3, K_4, \alpha_1$ and α_2 are constants. A mechanism for the U_3O_8 -Al core corrosion has been proposed and discussed.

The cladding of the fuel plate specimens was also corrosion tested under conditions similar to those encountered in the IEA-R1 reactor operating at 2, 5 and 10 MW. The effect of the presence of surface heterogeneities and a chemical surface treatment on the corrosion behavior of the cladding have been studied. The results reveal that the corrosion is regulated by dissolution/erosion of the oxide layer, and follows a linear law under the three test conditions. The presence of surface heterogeneities or the chemical surface treatment did not significantly alter the cladding corrosion for test times of up to 20 days. The corrosion rates and the oxide layer thicknesses observed under the three test conditions are also presented. No significant localized attack was observed.

Í N D I C E

PÁGINA

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
I.1 - Combustíveis tipo MTR	01
I.2 - O Uso de Cermets U_3O_8 -Al	04
I.3 - Processo de Fabricação de Elementos Combustíveis tipo MTR	06
I.4 - Corrosão de Placas Combustíveis	10
I.4.1 - Corrosão do Núcleo	12
I.4.2 - Corrosão do Revestimento	13
I.4.2.1 - Óxidos Formados e Cinética de Corrosão	14
I.4.2.2 - Efeito da Temperatura	19
I.4.2.3 - Efeito do pH	20
I.4.2.4 - Efeito do Oxigênio Dissolvido	21
I.4.2.5 - Efeito da Velocidade do Meio Corrosivo	22
I.4.2.6 - Efeito da Transferência de Calor ...	25
I.4.2.7 - Efeito da Ciclagem Térmica	26
I.4.2.8 - Efeito da Irradiação	26
I.5 - Objetivos do trabalho	27
 CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO DO REATOR IEA-R1	 29
II.1 - Piscina e Posições de Operação do Reator	29
II.2 - Caroço do Reator e Elementos Combustíveis	32
II.3 - Sistema de refrigeração do Reator	34
II.3.1 - Circuito Primário de Refrigeração	34
II.3.2 - Circuito Secundário de Refrigeração	35

II.4 - Sistema de Tratamento e Retratamento da água da Piscina	35
II.5 - Controle do Reator	37
CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
III.1 - Fabricação das Amostras	38
III.1.1 - Obtenção dos Pós	40
III.1.1.1 - Pó de U_3O_8	40
III.1.1.2 - Pó de Alumínio	42
III.1.2 - Mistura e Compactação dos Pós	42
III.1.3 - Montagem e Laminação dos Conjuntos Núcleos-Moldura-Revestimento	48
III.1.4 - Caracterização dos Núcleos Fabricados	50
III.1.4.1 - Radiografias	50
III.1.4.2 - Medidas de Densidade dos Núcleos	58
III.1.4.3 - Metalografia	65
III.2 - Testes de Corrosão	73
III.2.1 - Corrosão de Núcleos U_3O_8 -Al	73
III.2.1.1 - Equipamento Experimental	73
III.2.1.2 - Condições dos Testes e Métodos	74
III.2.2 - Corrosão do Revestimento	76
III.2.2.1 - Equipamento Experimental	76
III.2.2.2 - Condições dos Testes e Métodos	80
III.2.2.3 - Caracterização Superficial das Amostras	88

	PÁGINA
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
IV.1 - Corrosão de Núcleos U_3O_8 -Al	100
IV.1.1 - Curvas de Evolução de Hidrogênio	100
IV.1.2 - Efeito da Porosidade do Núcleo e da Temperatura sobre o Volume Total de Hidrogênio Liberado na Corrosão de Núcleos U_3O_8 -Al	104
IV.1.3 - Efeito da Porosidade do Núcleo e da Temperatura sobre o Tempo de Incubação na Corrosão de Núcleos U_3O_8 -Al	110
IV.1.4 - Considerações sobre a Reação de Corrosão ..	115
IV.1.5 - Considerações Finais	119
IV.2 - Corrosão do Revestimento de Alumínio	121
IV.2.1 - Curvas de Corrosão	121
IV.2.2 - Cinética de Corrosão	125
IV.2.3 - Efeito do Tratamento Superficial e da Presença de Heterogeneidades	128
IV.2.4 - Velocidade de Corrosão e Espessura da Camada de Óxido	133
IV.2.5 - Considerações Finais	135
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	138
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
BIBLIOGRAFIA	143

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 COMBUSTÍVEIS TIPO MTR

Após a construção do primeiro MTR (Materials Testing Reactor), empreendimento conjunto ORNL e ANL (Oak Ridge National Laboratories e Argonne National Laboratories) e operado desde 31 de março de 1952, os reatores de pesquisas moderados e refrigerados a água leve, com elementos combustíveis tipo placa, tem sido denominados reatores tipo MTR.

Numerosos reatores de pesquisas em todo o mundo utilizam elementos combustíveis tipo MTR. 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 ^{235}U) e, devido ao alto enriquecimento, apenas 18% em peso de urânio na liga é suficiente^{47,20}.

Aproximadamente 156 reatores de pesquisas em 34 países utilizam anualmente 1200 kg de urânio altamente enriquecido, com um inventário total de aproximadamente 5000 kg⁸⁶. Isto representa um risco de proliferação nuclear associada ao extravio deste combustível durante a fabricação, transporte e armazenamento. Desta forma, restringiu-se a comercialização de urânio com alto grau de enriquecimento (acima de 90% em ^{235}U), produzindo um impacto na disponibilidade e utilização deste combustível para reatores de pesquisas.

Para que não seja diminuída a reatividade e a vida útil dos caroços dos reatores, decorrente da substituição do urânio altamente enriquecido por urânio com baixo enriquecimento (20% em ^{235}U), é necessário aumentar a quantidade de urânio em cada elemento combustível.

Placas combustíveis utilizando núcleos de liga urânio-alumínio, com 18% em peso de urânio altamente enriquecido, são facilmente fabricadas. Entretanto, surgiram dificuldades na fabricação de placas combustíveis com núcleos de ligas contendo 45% em peso de urânio com baixo enriquecimento^{21,76,85}.

O diagrama de equilíbrio urânio-alumínio, apresentado na figura 1, mostra que a composição de 45% em peso de urânio está situada numa região de duas fases, contendo alumínio e UAl_4 . Sendo assim, placas combustíveis utilizando tais ligas são de difícil fabricação devido à grande fração volumétrica do intermetálico UAl_4 presente. Além disto, as ligas com alta concentração de urânio (maiores que 25% em peso) estão propensas à segregação da fase rica em urânio devido à rápida divergência das linhas "solidus" e "liquidus", que resultam em severos gradientes durante a solidificação.

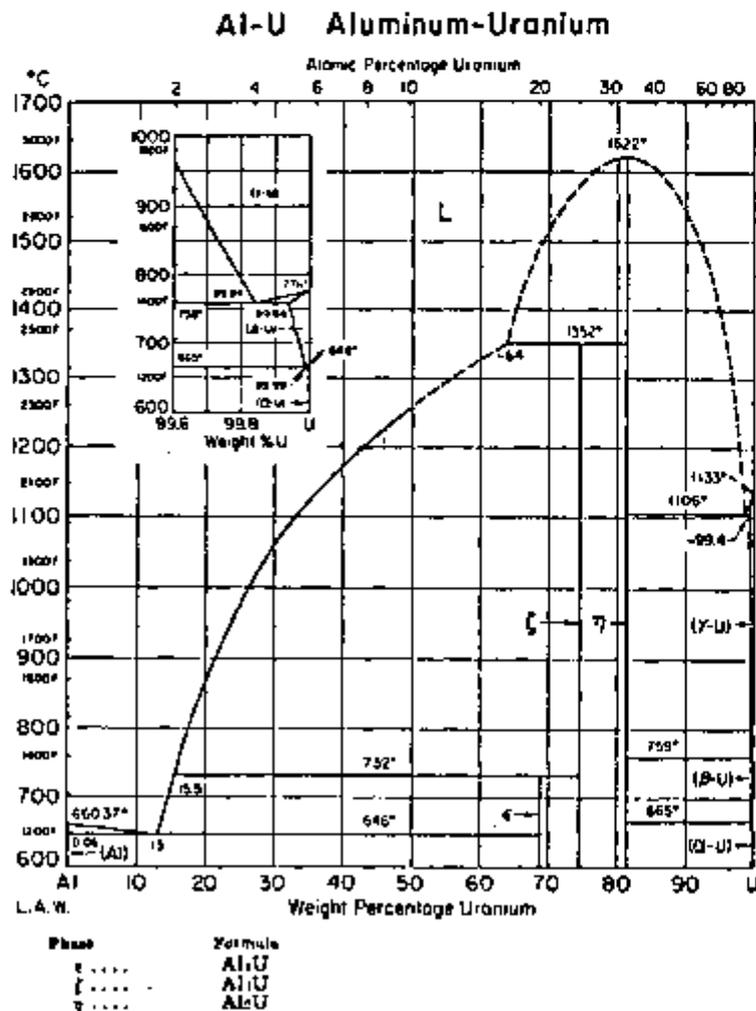


FIGURA 1 - Diagrama de Equilíbrio urânio-alumínio (Ref. 2)

Devido a estes problemas de fabricação, tornou-se necessário o desenvolvimento de novos combustíveis utilizando tipos diferentes de núcleos que possam incorporar grandes quantidades de urânio^{11,87,78,80,84,43}. Uma alternativa para se atingir este objetivo é a utilização de cermetes, 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 o emprego de altas concentrações de urânio, combustíveis utilizando núcleos na forma de dispersões são mais resistentes a danos de irradiação. Esta estabilidade à irradiação é devida principalmente ao fato dos produtos de fissão se acumularem no interior ou nas vizinhanças das partículas dispersas. Desta forma, as zonas danificadas pelos fragmentos de fissão ficam confinadas ao redor das partículas dispersas e, por meio de considerações teóricas^{47,77,91}, é possível evitar a superposição ou o contato de tais zonas de maneira que seja preservada uma matriz metálica contínua não danificada.

Muita experiência foi acumulada nos últimos 15 anos na produção e utilização de dispersões de U_3O_8 e UAl_x em alumínio contendo 42% em peso de urânio. Combustíveis contendo núcleos U_3O_8-Al e UAl_x-Al vem sendo utilizados no HFIR (High Flux Isotope Reactor) desde 1965 e no ATR (Advanced Test Reactor) desde 1967, respectivamente.

O desenvolvimento de placas combustíveis contendo núcleos de dispersões U_3O_8-Al e UAl_x-Al contendo 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 ^{235}U na maioria dos reatores que utilizam atualmente a tecnologia da liga urânio-alumínio com 93% de enriquecimento⁸⁷.

Além destas dispersões, tem sido desenvolvidos combustíveis avançados com concentrações muito altas de urânio, utilizando os sistemas U_3Si-Al , U_3Si_2-Al e U_6Fe-Al ^{68,69,48}.

1.2 O USO DE CERMETS U_3O_8 -Al

Um cermet U_3O_8 -Al é uma dispersão uniforme de partículas de U_3O_8 numa matriz metálica de alumínio. Desta maneira, as características frágeis e não plásticas do U_3O_8 são compensadas pela matriz contínua de alumínio e a estrutura formada adquire plasticidade suficiente, necessária ao processo de fabricação de placas combustíveis.

A alta concentração de urânio e a boa estabilidade sob irradiação tornam o U_3O_8 potencialmente utilizável como combustível nuclear. Certas características do alumínio, tais como a baixa seção de choque de absorção de neutrons térmicos, a facilidade de ser trabalhado por métodos de metalurgia do pó, a disponibilidade e o custo relativamente baixo, tornam adequada a sua utilização como material de matriz. Além disto, o alumínio possui propriedades mecânicas adequadas para suportar as solicitações mecânicas provenientes de:

- tensões térmicas associadas aos gradientes de temperatura;
- tensões criadas ao redor das partículas dispersas, devido ao aumento do seu volume pelo acúmulo de produtos de fissão durante a irradiação;
- tensões associadas a variações na taxa de expansão térmica dos vários componentes do elemento combustível;
- tensões causadas por distorções nos componentes do núcleo do reator;
- vibrações causadas pelas flutuações do fluxo de refrigerante.

Ainda, o alumínio possui condutividade térmica alta o suficiente para conferir ao cermet U_3O_8 -Al uma condutividade térmica adequada para sua aplicação na maioria dos reatores de pesquisa, mesmo para concentrações de U_3O_8 no cermet de até 82,5% em peso¹⁹.

Até 1977 foram consumidas pelo HFIR 25308 e 54612 placas combustíveis utilizando núcleos de cermets U_3O_8 -Al contendo 30,25 e 40,1% em peso de U_3O_8 , respectivamente. O desempenho destas placas combustíveis, sob condições térmicas e hidráulicas muito mais severas do que aquelas encontradas na maioria dos reatores de pesquisa, foi altamente satisfatório. O HFIR opera com uma densidade média de fissões de $5,3 \times 10^{20}$ fissões/cm³ (com pico de $1,9 \times 10^{21}$)

e temperaturas da ordem de 114°C a 330°C ¹¹.

Resultados experimentais⁶² indicam que cermet U_3O_8 tem de sempenho satisfatório até densidades de fissão da ordem de 1,5 a $2,4 \times 10^{21}$ fissões/ cm^3 em temperaturas de 60°C a 120°C . Exames pós-irradiação não indicaram a presença de empolamento ou falhas entre o núcleo e o revestimento, trincamento da matriz ou outros de feitos estruturais.

Contudo, uma das exigências na seleção de materiais para utilização em cermet é a compatibilidade entre as partículas dispersas e a matriz. O U_3O_8 e o alumínio, montados na forma de um cermet, tendem a reagir, com liberação de calor, num processo conhecido como reação termita. Os produtos da reação foram observados por Fleming e Johnson⁴² através de difração de raios-X e identificados como sendo UO_2 , compostos intermetálicos de urânio-alumínio e Al_2O_3 . Estes pesquisadores observaram que a reação tem início após a mistura atingir a temperatura de 649°C e, em alguns casos, observaram reações violentas com a temperatura superficial das amostras atingindo até 2200°C . Além disto, Fleming e Johnson constataram que as maiores liberações de energia ocorriam para concentrações de 55% a 75% em peso de U_3O_8 .

Estes resultados indicaram um problema de segurança na utilização de cermet U_3O_8 -Al como combustível nuclear, uma vez que essa reação poderia ter efeito agravante em casos de acidentes de perda de refrigerante envolvendo fusão do combustível ("Loss-of-coolant accident").

Entretanto, numa série de experiências realizadas posteriormente no TREAT⁵¹ (Transient Reactor Test facility), que simulou condições reais de acidente no HFIR, os resultados indicaram que, em combustíveis com 41% em peso de U_3O_8 , a reação não é uma fonte importante de calor. Além disto, para a mesma faixa de concentrações de U_3O_8 , foram observadas por Pasto, Copeland e Martin⁷² liberações de calor muito menores do que as observadas por Fleming e Johnson e, em geral, pequenas quando comparadas com a energia necessária para iniciar a reação.

Em vista destes resultados, a reação termita não parece ser um problema significativo na utilização de cermet U_3O_8 -Al como combustível nuclear, mesmo contendo altas concentrações de U_3O_8 .

1.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS TIPO MTR

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 e são usualmente fabricadas pela técnica de montagem núcleo, moldura e revestimento ("picture frame technique") e posterior laminação^{20,52}.

De maneira geral, para ser assegurado um desempenho satisfatório do reator e dos componentes combustíveis durante sua vida de operação, deve-se tomar as seguintes precauções especiais:

- incorporação precisa da quantidade desejada de combustível no caroço do reator. Excesso de combustível resulta numa maior reatividade, podendo potencialmente causar um sério acidente nuclear. Por outro lado, um erro na direção oposta deve reduzir a vida útil do caroço;
- distribuição uniforme do combustível no núcleo da placa, prevenindo o aquecimento localizado;
- contínua ligação metalúrgica entre o material de revestimento e o material de moldura e matriz do núcleo da placa combustível. Desta forma, o núcleo é protegido da corrosão pelo refrigerante, é evitada a liberação de produtos de fissão devida ao aparecimento de bolhas que podem causar ruptura e é promovida eficiente remoção de calor;
- uniformidade na espessura do núcleo e do revestimento para ser assegurada a devida proteção contra corrosão e a necessária concentração uniforme do combustível em toda área da porção ativa da placa;
- controle na composição e no processamento de materiais para minimizar a presença de contaminantes que aceleram a corrosão, contribuem para a absorção parasítica de neutrons e aumentam o nível de radioatividade na água da piscina do reator.

Técnicas de metalurgia do pó são utilizadas na fabricação de núcleos de placas combustíveis que utilizam cermetos U_3O_8-Al . Os materiais de partida são pó de alumínio (material da matriz) e pó de U_3O_8 enriquecido (material combustível). A figura 2 mostra um

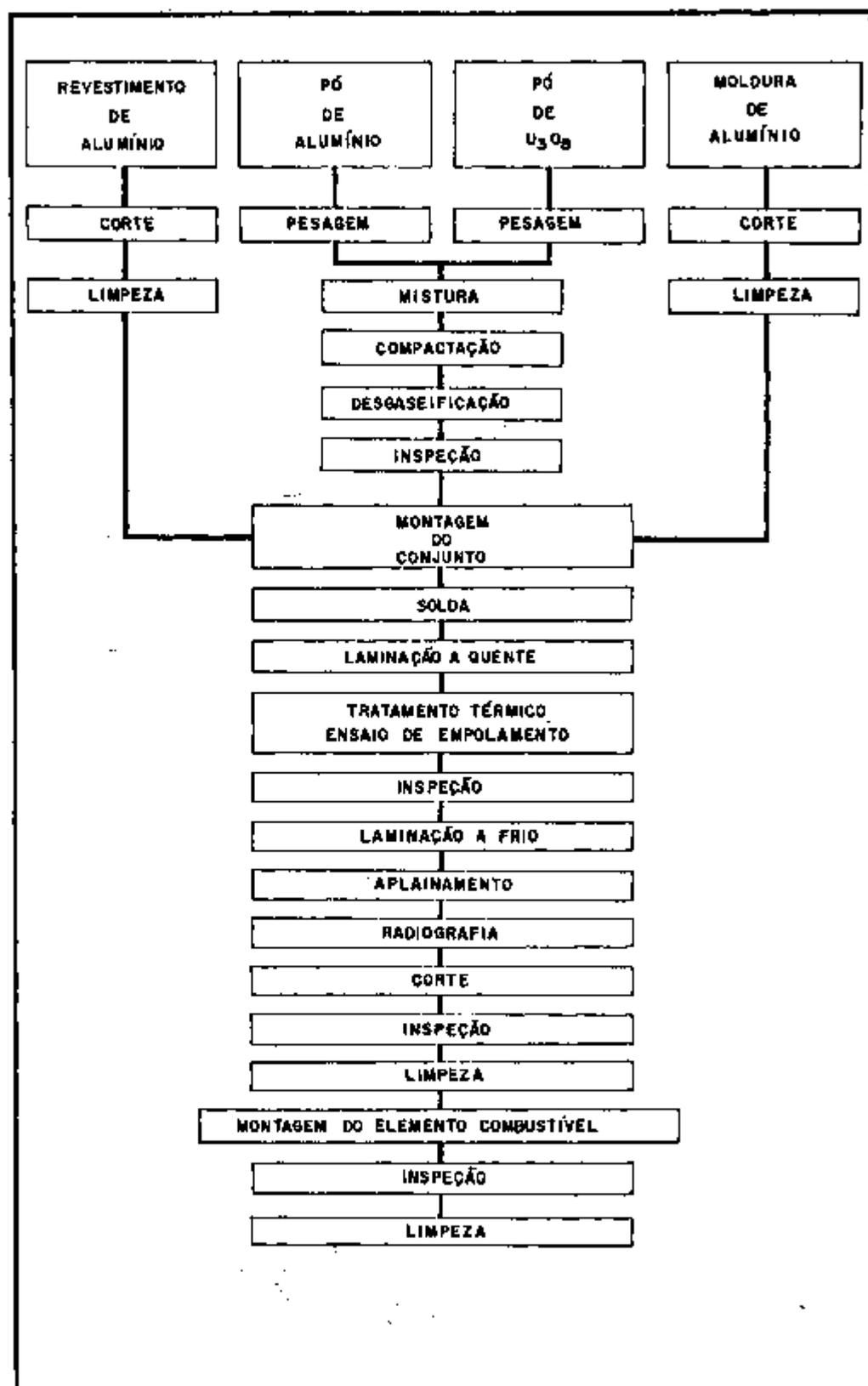


FIGURA 2 - Diagrama esquemático do processo de fabricação de elementos combustíveis planos.

diagrama esquemático do processo usual de fabricação de elementos combustíveis.

Após a pesagem e mistura dos pós na proporção desejada, a quantidade de mistura necessária para cada núcleo é carregada nu ma matriz e compactada hidráulicamente a frio. A seguir, os compactados são desgaseificados a vácuo para remoção de lubrificantes utilizados na compactação e de gases absorvidos.

Cada núcleo assim obtido é montado numa moldura de alumínio juntamente com duas placas de revestimento, como está ilustra do na figura 3.

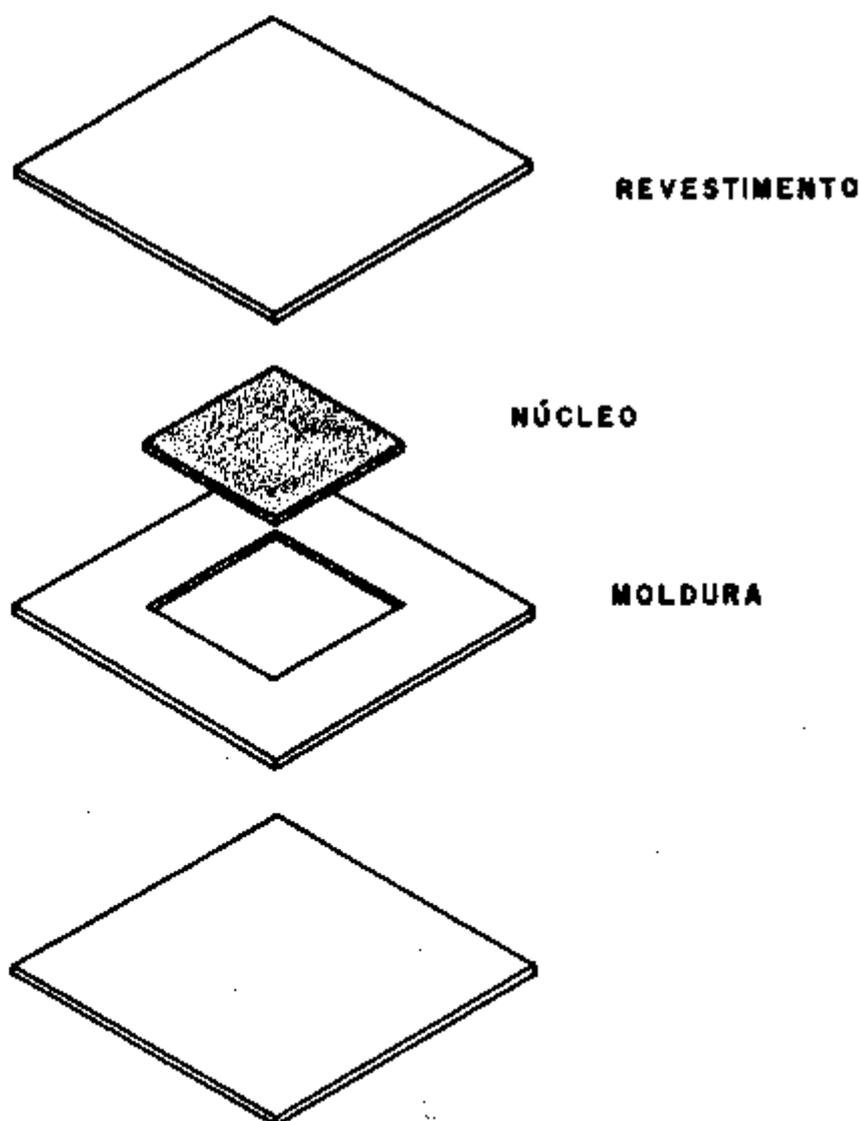


FIGURA 3 - Esquema de montagem do conjunto a ser laminado.

As placas de revestimento e de moldura são soldadas lateralmente com o objetivo de prevenir o possível deslocamento dos componentes do conjunto durante as operações iniciais de laminação. Os quatro cantos não são soldados para permitir o escape de ar durante o estágio inicial da laminação. Conjuntos que não são processados imediatamente devem ser armazenados sob vácuo para prevenir oxidação.

Após a soldagem, o conjunto é laminado a quente para a obtenção de uma placa, promovendo-se a ligação metalúrgica do núcleo e da moldura com as placas de revestimento. A ligação metalúrgica ocorre por difusão como resultado do aquecimento, pressão e deformação pela laminação. Desta forma, é necessário um tratamento de limpeza nas superfícies das placas de moldura e de revestimento antes da montagem do conjunto e devem ser tomadas precauções para que estas superfícies permaneçam limpas até o estágio da laminação.

Antes do primeiro passe de laminação, o conjunto deve ser aquecido a temperaturas da ordem de 600°C por, pelo menos, 60 minutos e aquecido entre passes por, no mínimo, 5 minutos.

Após a laminação a quente, as placas são aquecidas por 60 minutos a uma temperatura de cerca de 500°C e resfriadas ao ar. Este tratamento tem por finalidade remover tensões criadas nos últimos passes da laminação a quente e verificar a existência de bolhas causadas por eventuais falhas na ligação metalúrgica entre o núcleo e a moldura com o revestimento (ensaio de empolamento).

A seguir, as placas são laminadas a frio para se atingir a espessura final estabelecida com precisão. As placas combustíveis que não estão suficientemente planas após a laminação a frio devem ser endireitadas para ser atingido um alto grau de aplainamento. Normalmente isto é realizado num aplainador de rolos em dois passes e, após o primeiro passe, deve haver rotação da placa sobre seus eixos longitudinal e transversal.

As placas obtidas são radiografadas para localização exata do seu núcleo combustível e cortadas nas dimensões requeridas. Através de radiografias e gamagrafias são verificadas a homogeneidade da distribuição de U_3O_8 e a existência de trincas internas ou de defeitos terminais no núcleo.

Em seguida, as placas combustíveis são limpas por meio de decapagem alcalina e lavagem em água desmineralizada, estando

prontas para a montagem final do elemento combustível.

A montagem das placas para a formação do elemento combustível é realizada através da sua fixação mecânica em duas placas laterais contendo dentes que possibilitam o encaixe. A figura 4 mostra um esquema da montagem do elemento combustível e da junção mecânica das placas combustíveis com as placas laterais. Muito cuidado deve ser tomado em todas as operações de montagem pois o espaçamento entre as placas deve ser mantido dentro de rígidas tolerâncias.

Os procedimentos de fabricação de elementos combustíveis tipo placa para alguns tipos de reatores estão disponíveis na literatura^{8,56,63,54}.

1.4 CORROSÃO DE PLACAS COMBUSTÍVEIS

Sob o ponto de vista de engenharia, a corrosão pode ser definida como a reação entre um metal e o seu meio ambiente com consequente deterioração de suas propriedades⁷⁹.

De maneira geral, os metais em contato com o meio ambiente se apresentam num estado termodinamicamente instável, tendo uma tendência à transformação para o estado não metálico mais estável. Ainda que a termodinâmica indique a possibilidade de uma determinada reação ocorrer, ela não diz nada acerca da velocidade com que ocorrerá.

É precisamente o fato de que certas velocidades de reação são lentas que permite a utilização dos metais na vida diária. Desta forma, o estudo cinético é mais significativo em corrosão e, do ponto de vista cinético, pode-se dizer que todos os metais podem ser utilizados sempre que sua velocidade de deterioração seja aceitável. Sendo assim, em estudos de corrosão é determinada a velocidade com que metais se deterioram, assim como as formas de controle desta velocidade.

A corrosão é um dos principais fatores que devem ser considerados na aplicação dos princípios da energia atômica em reatores de pesquisa ou potência. Desde que teve início o uso prático da energia atômica, há cerca de 40 anos, e seu uso comercial, aproximadamente nos últimos 25 anos, uma considerável quantidade de dados

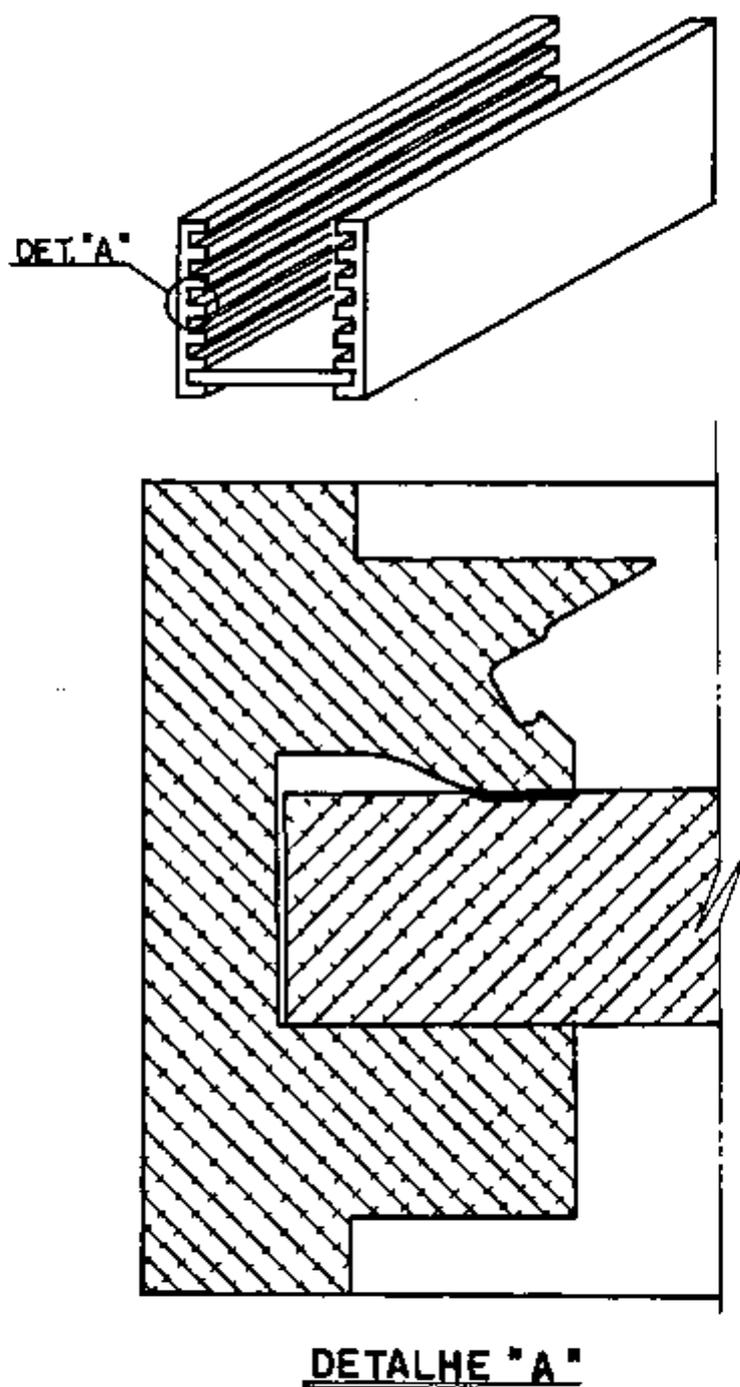


FIGURA 4 - Esquema de montagem do elemento combustível. O detalhe apresenta o esquema de fixação da placa combustível na placa lateral.

de corrosão tem sido gerados neste campo⁹.

Em consequência, uma das características exigidas do material utilizado como revestimento e matriz do núcleo de placas combustíveis é a alta resistência à corrosão pelo refrigerante. A resistência à corrosão do material de revestimento deve ser tal que permita a operação satisfatória do elemento combustível durante toda a sua vida útil. Além disto, para prevenir a contaminação do circuito primário de refrigeração do reator com produtos de fissão, o material da matriz deve possuir alta resistência à corrosão pelo refrigerante, uma vez que a possibilidade de contato direto entre ambos não deve ser excluída.

1.4.1 CORROSÃO DO NÚCLEO

Quanto à corrosão de núcleos de placas combustíveis tipo MTR, poucos dados tem sido publicados. Stahl⁸³, num recente artigo de revisão, verificou que em testes de corrosão de núcleos de placas combustíveis, constituídos de U_3O_8 -Al e U_3Si -Al, onde através de furo artificial os núcleos foram expostos à água desmineralizada fervente por mais de 168 h, não foram observados perda de combustível ou inchamento.

Kucera⁵⁵ estudou a corrosão de núcleos de placas combustíveis, constituídos de cermets U_3O_8 -Al com 65% em peso de U_3O_8 , e concluiu que estes núcleos tem resistência satisfatória à corrosão. Neste trabalho, através 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 Díaz¹⁵ 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 autoclaves 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 fis são no Advanced Test Reactor (ATR) e exames pós-irradiação revela ram penetração no revestimento de duas placas combustíveis com conseqüente exposição do núcleo constituído de UAl_x-Al . Nestes exames pós-irradiação Vinjamuri e Hobbins⁹⁰ concluíram que a pene tração do revestimento foi causada pela corrosão aquosa do alumí nio do revesti mento em locais onde já existia corrosão localizada (pites) de profundidade entre 102 μm e 76 μm . Segundo estes auto res, a corrosão localizada possivelmente está associada a defei- tos 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 refrige- rante foram estimadas em 227°C e 1,22 m/s, respectivamente, na região próxima aos defeitos.

1.4.2 CORROSÃO DO REVESTIMENTO

Desde o princípio do desenvolvimento da energia nuclear, o alumínio tem sido utilizado como material de revestimento de com bustíveis nucleares. Suas características descritas no item I.2 combinadas com a boa resistência à corrosão de suas ligas leva- ram-no a ser o principal material de revestimento em reatores de baixa temperatura.

Ligas comerciais de alumínio também tem sido utilizadas em vários reatores a água fervente projetados para produzir energia. A liga 1100 (designação da Associação Americana de Alumínio) tem sido utilizada no Halden Boiling Water Reactor (temperatura de operação de 150°C) e a liga 8001 no Experimental Boiling Water Reactor EBWR (temperatura de operação de 252°C) e outros^{28,32}.

A seguir serão discutidos vários aspectos da corrosão do alumínio utilizado como revestimento de placas combustíveis, in cluindo os efeitos de fatores encontrados em condições de serviço, tais como: velocidade do meio corrosivo, transferência de calor e irradiação.

1.4.2.1 ÓXIDOS FORMADOS E CINÉTICA DA CORROSÃO

Apesar do alumínio ser um metal muito reativo, ele é altamente resistente a uma grande variedade de agentes químicos. Esta resistência é devida ao caráter inerte e protetor da camada de óxido que se forma sobre sua superfície. Desta forma, na maioria dos meios corrosivos a velocidade de corrosão do alumínio diminui rapidamente com o tempo. A baixas temperaturas, abaixo do ponto de ebulição da água, o processo de corrosão do alumínio em água destilada estática é muito lento após um curto período inicial de exposição.

A figura 5 mostra uma típica curva de corrosão do alumínio a baixas temperaturas³¹. Como podemos observar nesta figura, a cor

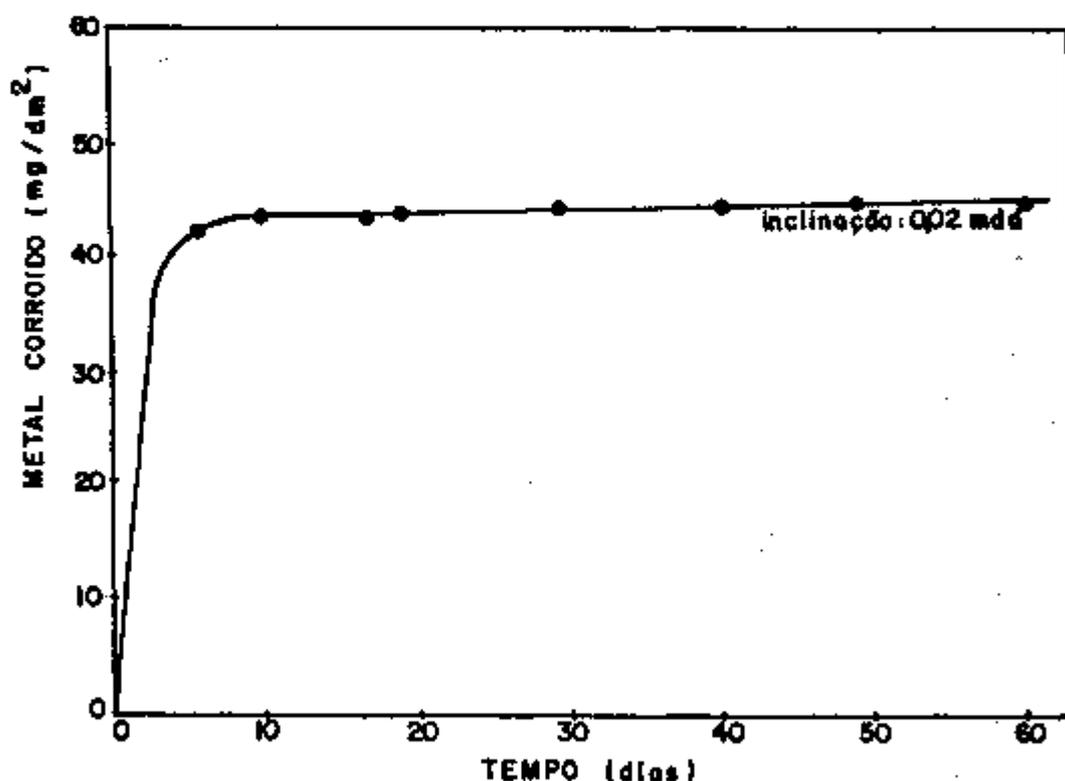


FIGURA 5 - Corrosão do alumínio 1100 em água destilada saturada de oxigênio a 50°C. (Ref. 31).

rosão é usualmente avaliada através da massa de metal corroído por unidade de área (mg/dm²) em função do tempo de exposição. A velocidade de corrosão geralmente é calculada a partir da inclinação des

ta curva após o período inicial da corrosão, admitida como um trecho retilíneo. A unidade comumente utilizada é o mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia}$), podendo também ser expressa em termos de penetração. Convém notar que, no caso do alumínio 1100, 1 mdd é equivalente a $13,47 \mu\text{m}$ de penetração por ano ($\mu\text{m}/\text{ano}$).

A composição do óxido formado sobre o alumínio é dependente da temperatura da água. Hart⁴⁵, estudando a corrosão do alumínio puro em água de alta pureza, identificou o produto de corrosão como sendo bayerita - alumina trihidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (monoclínica, $a=4,72 \text{ \AA}$, $b=8,68 \text{ \AA}$, $c=5,06 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ 11'$) em temperaturas abaixo de 60°C a 70°C e boehmita - alumina monohidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorômbica, $a=3,78 \text{ \AA}$, $b=11,80 \text{ \AA}$, $c=2,85 \text{ \AA}$) acima destas temperaturas.

A temperatura de transição acima da qual o óxido formado é a boehmita não tem sido fixada exatamente. Huddle⁴⁹ determinou-a 70°C enquanto Draley e Ruther²⁹ e Kawasaki et al⁵³ determinaram-na 90°C .

Vários pesquisadores concordam que em baixas temperaturas, abaixo da temperatura de transição, o óxido formado sobre o alumínio é constituído de camadas e o processo de corrosão ocorre em estágios^{45,29,53,27,10}.

Draley²⁷, estudando a corrosão do alumínio 1100 em água de alta pureza a 70°C , observou que os sucessivos estágios da corrosão envolviam o crescimento de uma camada de boehmita sobre a superfície do metal durante aproximadamente 7 horas, seguido por um aumento na velocidade de corrosão e posterior redução. O aumento na velocidade de corrosão foi atribuído à transformação da boehmita para bayerita e, cessada a transformação, ocorre a diminuição desta velocidade.

As conclusões de Draley foram confirmadas por Kawasaki et al⁵³. Estes pesquisadores estudaram a corrosão do alumínio puro em água desmineralizada a temperaturas entre 50°C e 90°C . Segundo as suas observações, durante os estágios iniciais do processo de corrosão ocorre a nucleação ao acaso de cristais esféricos muito finos na superfície do metal, identificados como boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), após 30 minutos de imersão a 70°C e, transcorridos 40 minutos, uma película fina deste óxido ($< 100 \text{ \AA}$) é formada. Após 4 horas de imersão foi observado o crescimento de novos cristais, identificados como bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sobre a superfície da boehmita.

Hart⁴⁵ e Berzins, Evans e Lowson¹⁰ consideram ainda a existência, sob a boehmita, de uma terceira camada interna, constituída de alumina amorfa, sempre presente sobre a superfície das amostras expostas ao ar antes dos testes.

O mecanismo sugerido por Draley²⁷ para explicar o aumento da velocidade de corrosão observado envolve a quebra da camada de boehmita devido à sua hidratação para formar bayerita.

Por outro lado, Hart⁴⁵ e Alwitt e Archibald¹ explicam o crescimento destes cristais de bayerita baseados na dissolução-precipitação. Segundo estes pesquisadores, a camada interna de boehmita é dissolvida pela água e se reprecipita como cristais do óxido trihidratado bayerita. Em temperaturas superiores a 80°C o crescimento da bayerita é inibido, presumivelmente devido ao fato da boehmita estar melhor cristalizada a estas temperaturas, dissolvendo-se mais lentamente.

Kawasaki et al⁵³ favorecem a teoria da dissolução-precipitação fundamentados na determinação da quantidade de alumínio dissolvido na água durante e após a cristalização da bayerita. Quando os dois óxidos estão expostos, enquanto estão crescendo os cristais de bayerita, o valor encontrado para a quantidade de alumínio dissolvido na água está entre os valores da solubilidade dos dois óxidos. Contudo, quando toda a superfície está coberta com bayerita a quantidade de alumínio dissolvido é bem próxima do valor da solubilidade da bayerita.

A baixas temperaturas, Mori e Draley⁶⁷ sugerem que após a formação da bayerita, no último estágio da corrosão, o processo é controlado apenas pela lenta dissolução da bayerita, sendo que não se perde a boehmita protetora da camada interna.

Vários pesquisadores concordam que o processo de corrosão do alumínio a baixas temperaturas segue lei logarítmica após o crescimento da bayerita sobre a boehmita. O trabalho de Draley²⁷ foi o primeiro a sugerir a natureza logarítmica do processo de corrosão. Posteriormente, outros pesquisadores^{53,10,35} observaram que o processo segue uma equação logarítmica simples da forma:

$$L = A + B \ln t$$

onde:

L = quantidade de metal corroído

t = tempo de exposição

A e B = constantes

A figura 6 descreve sumariamente os estágios na corrosão do alumínio a baixas temperaturas¹⁰.

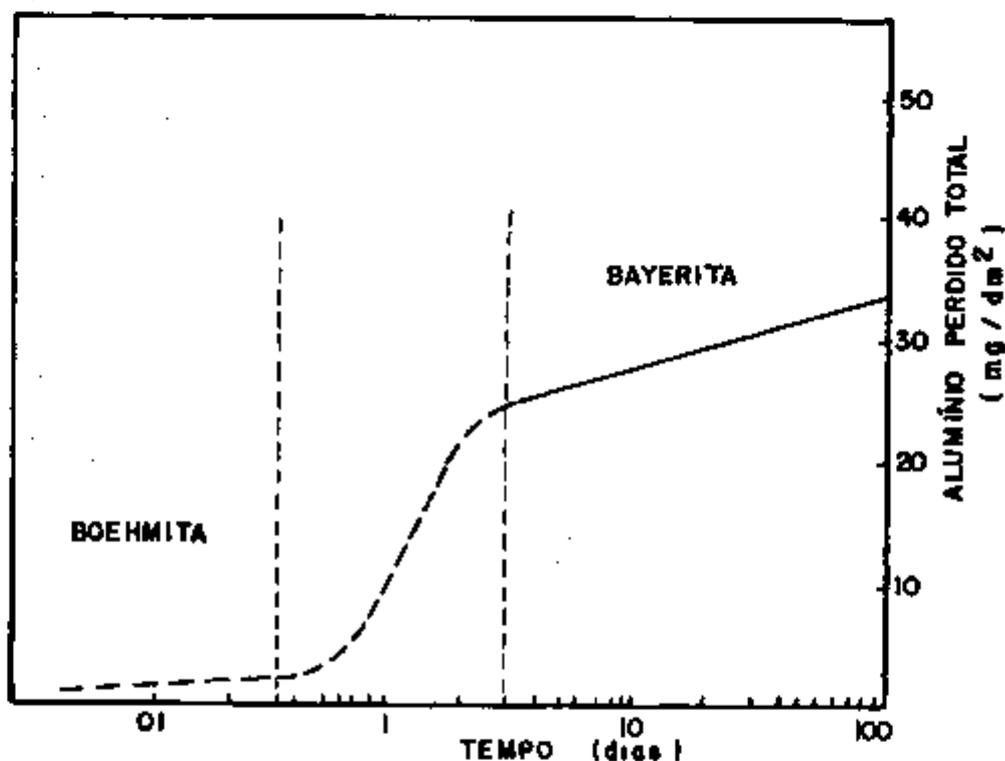


FIGURA 6 - Os vários estágios na corrosão do alumínio a 50°C.
(Ref. 10).

Em temperaturas acima da temperatura de transição há indicações de que o filme de óxido formado sobre o alumínio também se apresenta em camadas. Dillon e Troutner²⁶ observaram sobre o alumínio exposto à água a 300°C uma fina película protetora de óxido, de cerca de 35 Å de espessura, coberta com uma camada externa de óxido muito mais espessa. Análises de difração de raios-X indicaram que a camada fina interna é constituída de alumina amorfa e boehmita orientada ao acaso enquanto que a camada espessa externa consiste de boehmita altamente orientada.

O alumínio 1100, segundo Draley e Ruther³¹, possui resistência à corrosão satisfatória até temperaturas da ordem de 200°C. Contudo, acima desta temperatura o óxido formado sobre a liga 1100

não é mais plano e uniforme, desenvolvendo bolhas ou montículos que contêm uma mistura de óxido e metal^{30,33}. O princípio deste ataque corresponde a um aumento na velocidade de corrosão e ao início da desintegração intergranular do material. O tempo requerido para este tipo de ataque varia de algumas semanas para a temperatura de 250°C, a poucas horas para 315°C. Draley e Ruther^{30,33} sugerem que a causa deste ataque é a reação catódica de liberação de hidrogênio. Segundo eles, prótons da solução se difundem através da camada de óxido e são reduzidos a hidrogênio atômico na interface metal-óxido, difundindo-se para o interior do metal e alojando-se em vazios após sua combinação para formar moléculas. A pressão aumenta nestes vazios rompendo o metal e formando as bolhas. A água é admitida em contato direto com metal livre não protegido por óxido, produzindo mais hidrogênio num ponto consideravelmente abaixo da superfície normal do metal e o processo torna-se autocatalítico, como é notado experimentalmente.

Em vista disto, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas ligas de alumínio que resistissem a este tipo de ataque para uso em temperaturas superiores a 200°C até, no mínimo, 350°C. Draley e Ruther^{30,33} adicionaram níquel ao alumínio 1100 para formar uma segunda fase (NiAl₃) que deveria atuar como catodo onde o hidrogênio fosse liberado rapidamente. Inicialmente estes pesquisadores desenvolveram a liga experimental X-8001, contendo 1,0% Ni - 0,5% Fe - 0,1 a 0,3% Si, que até temperaturas de 350°C comportavam-se satisfatoriamente. Posteriormente, novas ligas foram desenvolvidas^{37,25}.

Dillon e Troutner²⁶ observaram que, para estas ligas resistentes à corrosão em altas temperaturas, o processo de corrosão segue lei parabólica do tipo:

$$L = B t^{1/2} \quad (2)$$

onde:

L = quantidade de metal corroído

t = tempo de exposição

B = constante

Segundo estes pesquisadores, a camada interna protetora de óxido reage com o ambiente convertendo-se na camada externa. Esta camada

interna é, então rapidamente recuperada e o processo de corrosão é controlado pela espessura efetiva da camada externa de óxido que permanece sem dissolver-se.

Dillon²³ observou que frequentemente ocorre uma transição no processo de corrosão de parabólico para linear. O tempo requerido para esta transição depende da composição da liga e da temperatura da água. Segundo este pesquisador, na liga 8001 a 360°C a transição da dependência parabólica para linear da corrosão ocorre provavelmente pela abertura de trincas no óxido devido à sua grande espessura, permitindo o rápido acesso da água.

1.4.2.2 EFEITO DA TEMPERATURA

Segundo Draley e Ruther²⁹, o logarítmo da velocidade de corrosão do alumínio 1100 em água destilada é proporcional ao inverso da temperatura absoluta, podendo ser expressa segundo a equação de Arrhenius, como mostra a figura 7. A descontinuidade da curva possivelmente é causada pela mudança do óxido formado sobre a

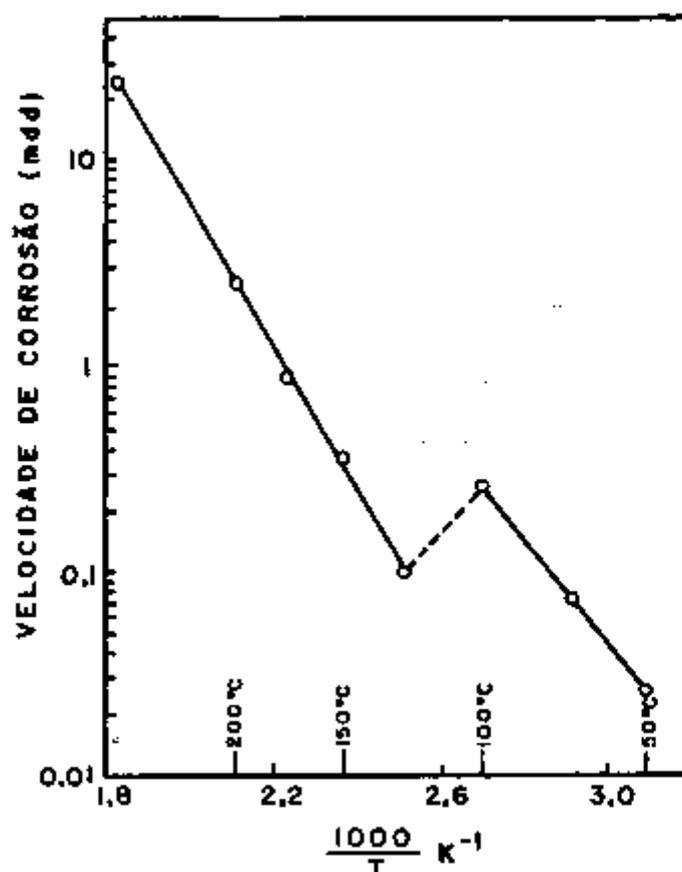


FIGURA 7 - Corrosão do alumínio 1100 em água destilada em função da temperatura absoluta (Ref. 29).

superfície do alumínio numa temperatura nas vizinhanças de 100°C , como foi mencionado no item I.4.2.1.

Até 8 dias a 275°C , a corrosão se processa à velocidade indicada pelo ponto da figura 7. Após este tempo, contudo, a reação torna-se muito mais rápida, estimada ser cerca de 10 a 20 vezes maior do que a indicada na figura, devido à presença de ataque intergranular, como foi mencionado anteriormente.

I.4.2.3 EFEITO DO PH

O efeito do pH sobre a corrosão do alumínio está bem estabelecido e vários pesquisadores concordam que, a uma dada temperatura, existe um pH para o qual ocorre mínima corrosão^{9,29,10,58}. Para valores extremos de pH, altos ou baixos, a velocidade de corrosão aumenta marcadamente. O valor encontrado por Troutner⁸⁸ do pH para mínima corrosão do alumínio 1245 (99,45% alumínio com ferro e silício controlados) está entre 5,0 e 6,0, como ilustra a figura 8. Em água a altas temperaturas (em torno de 280°C), a mínima velocidade de corrosão foi observada para pH 3,1 (medido à temperatura ambiente).

Segundo Troutner⁸⁸ este efeito é o resultado do efeito do pH sobre a solubilidade do produto de corrosão. Ele observou que o valor do pH para o qual é mínima a velocidade de corrosão corresponde ao valor do pH para o qual é mínima a solubilidade do produto de corrosão. Desta forma, o efeito do pH sobre a corrosão uniforme do alumínio deve ser considerado em termos da eficiência do filme protetor de óxido formado. Esta eficiência é a medida da quantidade de produto de corrosão protetor formado pela corrosão de uma dada quantidade de alumínio, expressa pela razão massa de óxido formado/massa de alumínio perdido. Para valores de pH altos ou baixos, a eficiência é pequena pois considerável corrosão deve ocorrer para formar uma pequena camada de óxido protetor. Para o pH de mínima corrosão, a eficiência é grande e o mínimo de corrosão é necessário para formar a camada protetora de óxido.

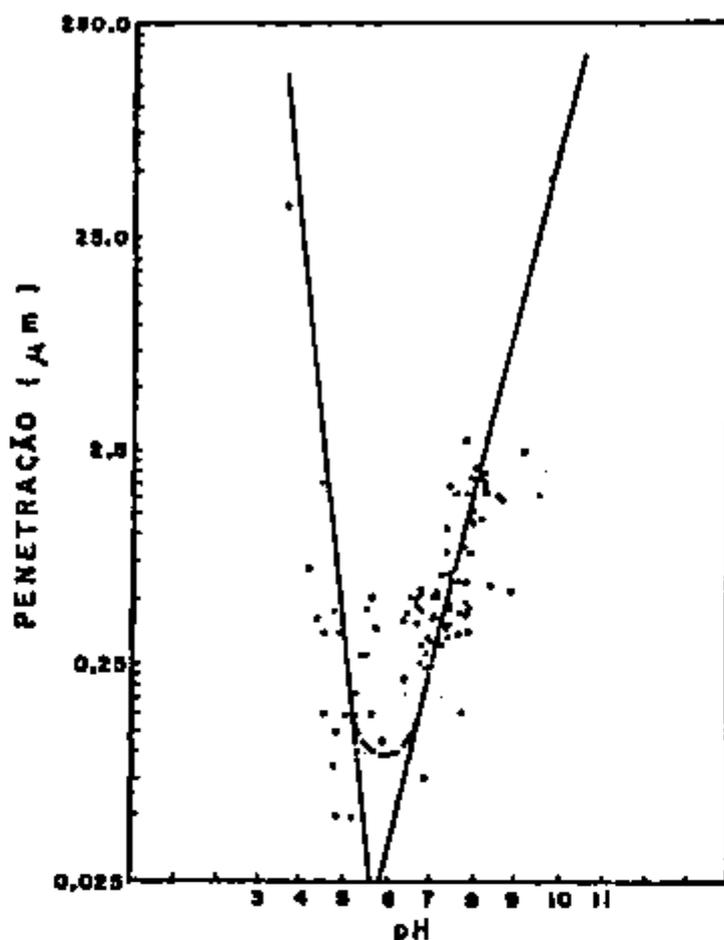


FIGURA 8 - Corrosão do alumínio 1245 em função do pH (14 dias, 92°C). (Ref. 88)

1.4.2.4 EFEITO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Os dados obtidos da literatura, referentes ao efeito da quantidade de oxigênio dissolvido na água sobre a corrosão do alumínio, são contraditórios.

Draley e Ruther²⁹, em 1956, mencionaram no seu trabalho que aparentemente a saturação de oxigênio na água não causa significativa variação no comportamento da corrosão do alumínio 1100 a 70°C. Seus resultados indicaram que a velocidade de corrosão era de 0,07 mdd tanto em água saturada com hélio como em água saturada com oxigênio.

Draley, Mori e Loess³⁶, posteriormente, concluíram que na corrosão do alumínio 1100 a temperaturas entre 50 e 95°C o aumento da concentração de oxigênio presente na água conduz a maiores velocidades de corrosão e menores quantidades de alumínio consumido no início do processo de corrosão.

Por outro lado, Berzins, Evans e Lowson¹⁰ chegaram a conclusão oposta estudando a corrosão do alumínio 99,5% puro em água saturada com oxigênio e nitrogênio a 50°C. Estes autores verificaram que o aumento da concentração de oxigênio leva a maiores velocidades de corrosão e maiores quantidades de alumínio consumido no início do processo de corrosão.

1.4.2.5 EFEITO DA VELOCIDADE DO MEIO CORROSIVO

A existência de movimento relativo entre a superfície do alumínio e o meio corrosivo exerce grande influência sobre a velocidade de corrosão. Segundo Videm⁸⁹, as velocidades de corrosão em sistemas dinâmicos acredita-se serem de 10 a 50 vezes maiores do que as encontradas em sistemas estáticos.

Kawasaki et al⁵³, estudando a corrosão do alumínio 1100 em água desmineralizada a 70°C, observaram um aumento significativo na velocidade de corrosão com o aumento da velocidade da água sobre a superfície das amostras. Segundo suas observações, a velocidade de corrosão variou de 0,04 mdd para velocidades de 0,07 m/s até 0,37 mdd em velocidades de 6 m/s, como ilustra a figura 9. Estes autores sugeriram que a velocidade de corrosão R é proporcional à raiz quadrada da velocidade V da água, como está apresentado na figura 10.

Este aumento na velocidade de corrosão com o aumento da velocidade da água também foi observado na corrosão da liga 8001 por English, Rice e Griess³⁹ a 260°C. A velocidade de corrosão variou de 2,6 mdd para velocidades de 6 a 9,5 m/s até 106 mdd para velocidades de 29 a 33 m/s.

Dillon²⁴ sugeriu que a cinética da corrosão dinâmica do alumínio é regulada pela dissolução do óxido formado. Ayeres e Dillon⁷ observaram que, em testes estáticos, mais de 90% do metal corroído permanece na forma de produtos de corrosão, enquanto que em testes dinâmicos somente 10% do alumínio perdido está presente no óxido formado.

Segundo Lobsinger⁵⁷, em sistemas estáticos, a dissolução do óxido é bastante pequena e esta condição produz uma velocidade de corrosão que diminui com o tempo. Contudo, em sistemas dinâmicos, a espessura do óxido é regulada pelo atrito mecânico e dissolução

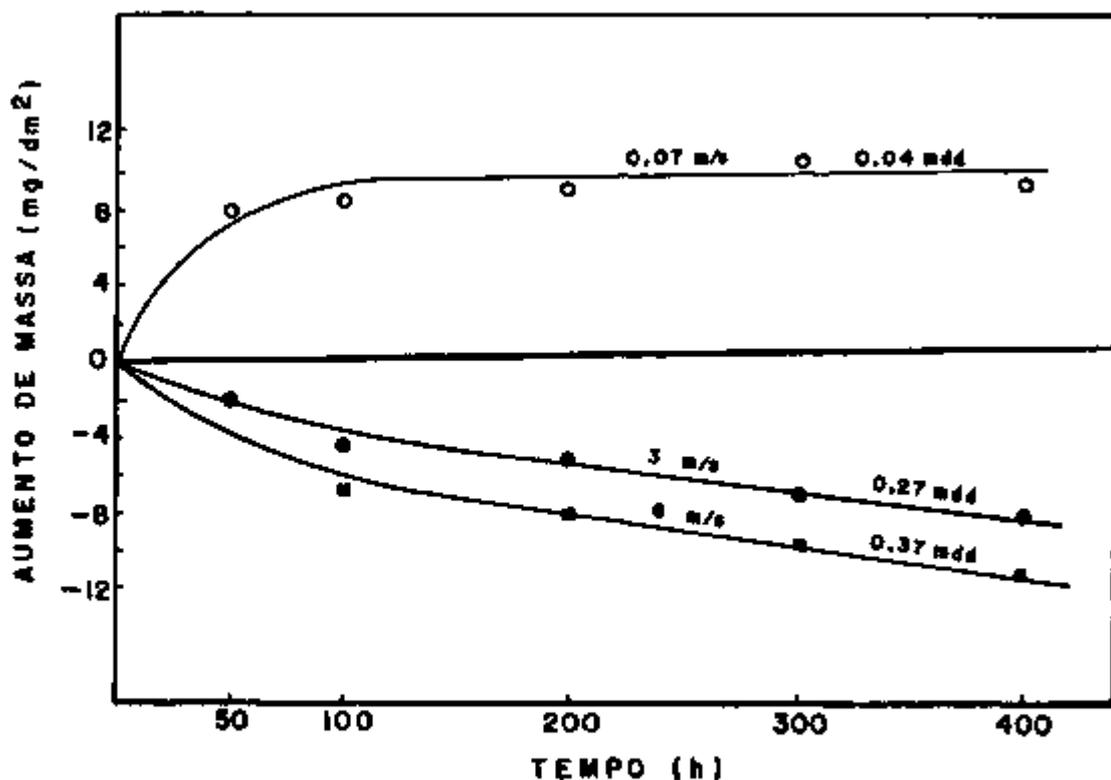


FIGURA 9 - Variação de massa do alumínio 1100 em água desmineralizada da corrente a 70°C (Ref. 53).

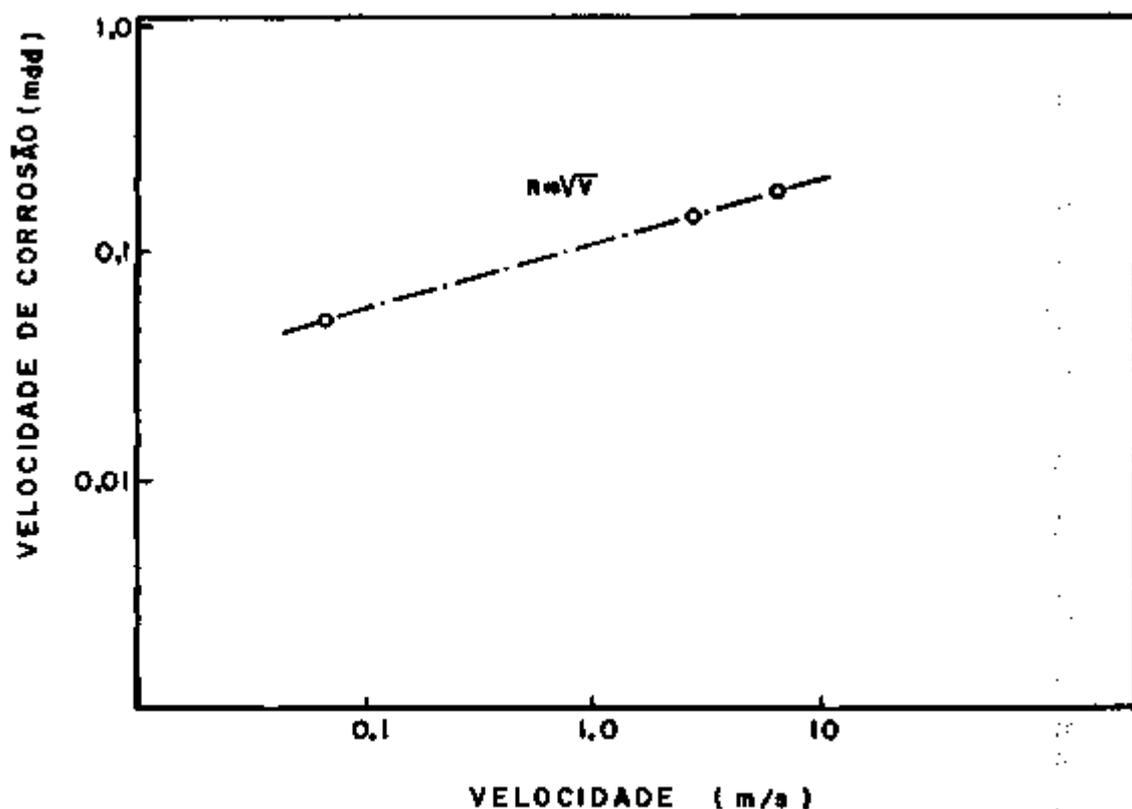


FIGURA 10 - Relação entre a velocidade de corrosão do alumínio 1100 (R) e a velocidade da água desmineralizada (V), a 70°C. (Ref. 53).

pela água, atingindo uma espessura de equilíbrio e resultando numa cinética de corrosão linear. Este mecanismo explicaria a influência que a razão área de alumínio exposta por volume de água e velocidade de purificação da água, ou seja, influência da quantidade de alumínio presente na água, exerce sobre os resultados de testes dinâmicos de corrosão, como também as discrepâncias observadas na determinação de velocidades de corrosão do alumínio em sistemas dinâmicos sob idênticas condições nominais de teste. De fato, diminuindo-se a razão área de alumínio/volume de água ou aumentando-se a velocidade de purificação da água, o sistema deve manter-se abai

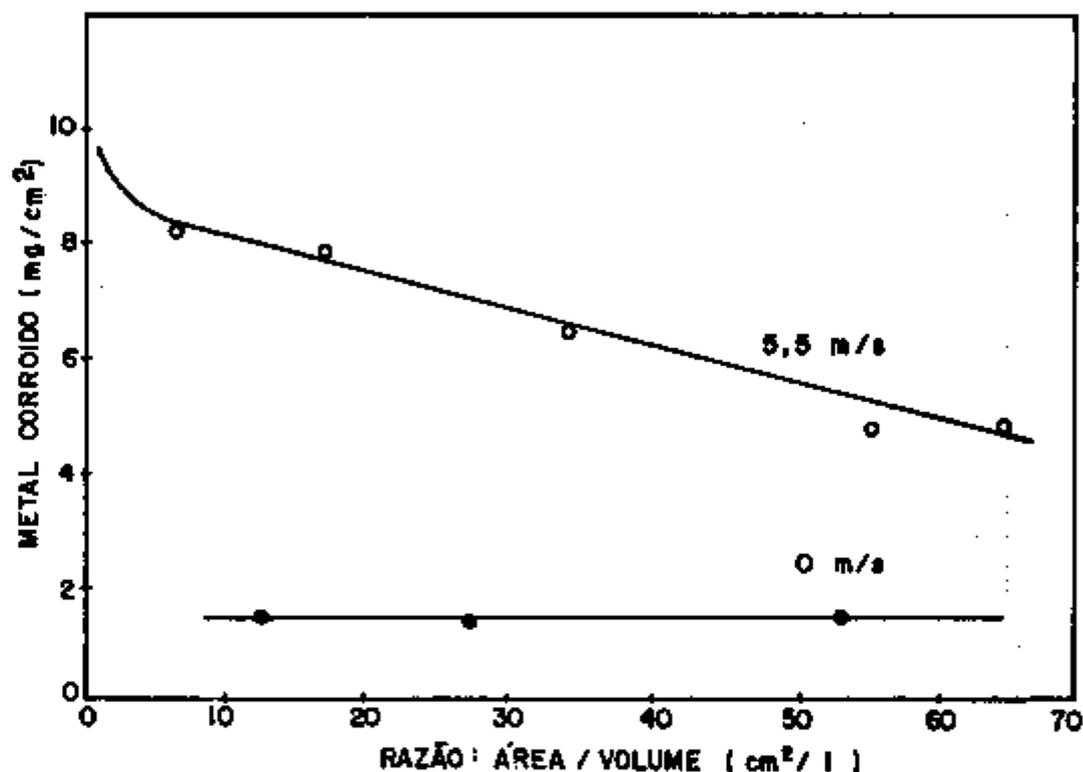


FIGURA 11 - Efeito da razão área/volume sobre a corrosão do alumínio 8001 (7 dias a 260°C em água destilada). (Ref. 34)

xo da saturação em alumínio aumentando-se a dissolução. Videm⁸⁹ observou em testes dinâmicos a 230°C um aumento na velocidade de corrosão do alumínio de cerca de 50 vezes quando a razão área de alumínio/volume de água diminui de 200 cm²/l para 0,1 cm²/l. Draley, Breden, Ruther e Grant³⁴ também observaram este efeito na corrosão da liga 8001 em água destilada a 260°C, como ilustra a figura 11.

1.4.2.6 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Quando uma superfície de alumínio que está sendo corroída é também uma superfície de transferência de calor, a temperatura da superfície do metal é maior que a temperatura da água. A presença deste gradiente de temperatura causa uma velocidade de corrosão maior do que a esperada para a temperatura em que a água se encontra. Os resultados obtidos por Draley, Breden, Ruther e Grant³⁴, apresentados na figura 12, ilustram este efeito na corrosão da liga 8001 a 217°C em água desmineralizada. Um aumento da velocidade de corrosão é observado com o aumento do fluxo de calor.

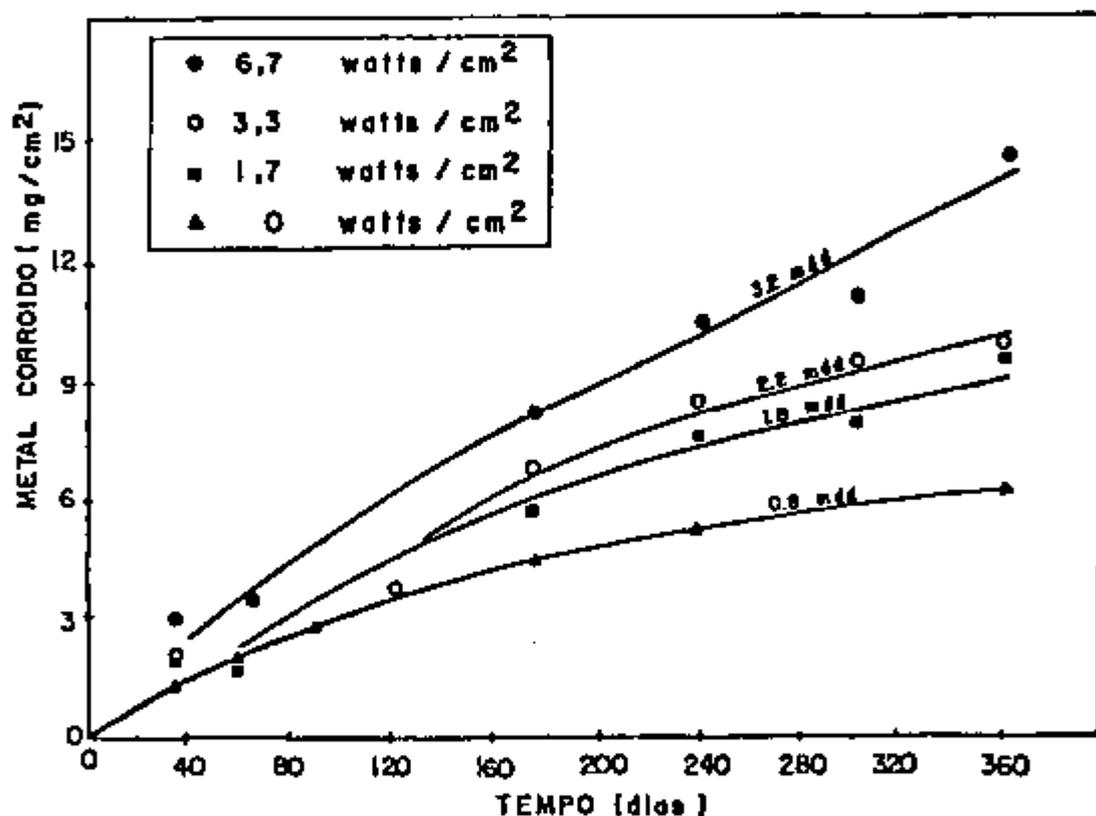


FIGURA 12 - Efeito da transferência de calor na corrosão do alumínio 8001. (Ref. 34).

Segundo Dickinson e Lobsinger²², o efeito mais significativo do fluxo de calor na corrosão do alumínio é o aumento da temperatura na interface óxido-água, promovendo uma força motriz para a dissolução do óxido protetor. Devido às condições não isotérmicas presentes quando existe transferência de calor, o potencial para a dissolução do óxido é muito maior do que num sistema isotérmico. Supon

do que a água que chega à superfície das amostras está saturada de alumínio, a maior temperatura da interface óxido-água causa um aumento na temperatura da água adjacente à superfície aumentando a solubilidade da camada de óxido.

Mantendo-se constante a temperatura superficial das amostras, Savage e English⁴⁴ não observaram efeito significativo do fluxo de calor na faixa de $1 \text{ a } 2 \times 10^6 \text{ Btu/h.ft}^2$ (320 a 640 W/cm^2).

1.4.2.7 EFEITO DA CICLAGEM TÉRMICA

Griess, Savage e English⁴⁴, durante testes de corrosão de amostras de alumínio aquecidas eletricamente, verificaram o efeito da ciclagem térmica sobre o óxido formado. A inspeção superficial de amostras cicladas termicamente, com uma variação total de temperatura de cerca de 143°C , revelou o desprendimento de pequenas lascas, de diâmetro entre 0,8 e 1,6 mm, da camada aderente de óxido superficial. Isto foi observado em amostras que apresentavam a camada de óxido com espessura superior a cerca de 25 μm . Para espessura inferior a 25 μm , não foi observada nenhuma perda de óxido durante a ciclagem térmica. Estes autores também observaram que a perda de óxido resulta principalmente da fase de aquecimento do ciclo térmico.

1.4.2.8 EFEITO DA IRRADIAÇÃO

Os dados publicados na literatura indicam que a natureza protetora da camada de óxido formada sobre o alumínio não é significativamente alterada pela presença de radiação^{28,32}. Testes comparativos mostram que a velocidade de corrosão do alumínio em água desmineralizada é menor sob irradiação^{57,34,65,13}.

Martinez⁶⁵, estudando a corrosão da liga 1100 contendo 1% de níquel em água desmineralizada a temperaturas entre 244°C e 252°C no MTR, observou uma velocidade de corrosão de 401 $\mu\text{m/ano}$ sob irradiação comparada com 442 $\mu\text{m/ano}$ para testes na ausência de radiação.

Draley, Breden, Ruther e Grant³⁴, estudando o efeito da irradiação na corrosão da liga 8001 em água desmineralizada a 244 - 261°C concluíram que o efeito da irradiação é insignificante e,

se existir um efeito consistente, ele é provavelmente benéfico. Na figura 13 estão apresentados os resultados obtidos por estes pesquisadores, ilustrando o efeito da irradiação sobre a corrosão do alumínio.

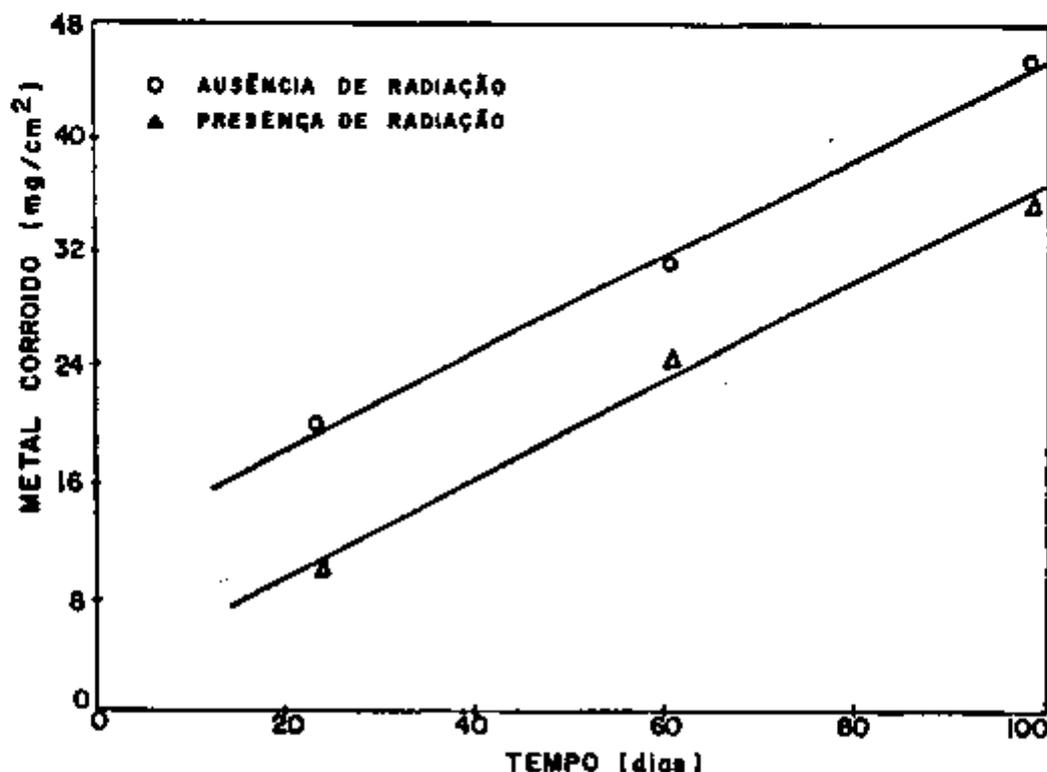


FIGURA 13 - Efeito da irradiação na corrosão do alumínio 8001.
(Ref. 34).

1.5 OBJETIVOS DO TRABALHO

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 Departamento de Metalurgia Nuclear, é fabricar elementos combustíveis tipo MTR, utilizando urânio de baixo enriquecimento (20% em ^{235}U), para suprir o reator de pesquisa IEA-R1. Através dos anos, o Departamento de Metalurgia Nuclear têm desenvolvido o processo de fabricação de placas combustíveis contendo núcleos constituídos de cermet $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}^{16,17,18}$, tendo produzido este tipo de combustível para o reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear, localizado no Rio de Janeiro^{81,82}. Desta forma, o $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ foi a opção escolhida como núcleo das placas combustíveis.

Integrado neste programa, este trabalho tem como objetivo a caracterização da corrosão de placas combustíveis, tanto de seu núcleo de U_3O_8 -Al como de seu revestimento de alumínio 1100, sob condições similares às condições de serviço no reator IEA-R1.

Relativamente ao núcleo, como foi apresentado no item I.4.1, os poucos dados disponíveis indicam que núcleos U_3O_8 -Al tem satisfatória resistência à corrosão^{83,55}. Contudo, 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^{14,38}.

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.

Relativamente ao revestimento, um dos principais problemas de corrosão encontrados em reatores de pesquisa de baixa temperatura é a corrosão localizada, podendo potencialmente levar à perfuração. Segundo Draley e Ruther^{28,32}, este problema geralmente está associado com impurezas acidentais sobre a superfície do alumínio, áreas onde a água permanece estagnada e purificação inadequada da água (presença de íons de metais pesados e Cl^-). Vinjamuri e Hobbins⁹⁰ concluíram que a perfuração do revestimento de placas combustíveis do ATR deve estar associada com defeitos superficiais e Neumann⁷⁰ atribuiu a corrosão por pites (altamente localizada), observada em testes de corrosão de várias ligas de alumínio no Oak Ridge Research Reactor (ORR), a fatores metalúrgicos, tais como: inclusões, heterogeneidades e contaminação presentes na superfície das amostras.

Tendo em vista estas observações, o objetivo deste trabalho inclui a caracterização da corrosão do revestimento de placas combustíveis, fabricadas segundo os procedimentos desenvolvidos no Departamento de Metalurgia Nuclear e utilizando alumínio 1100 nacional, sob condições similares às aquelas encontradas no reator IEA-R1 operando à potência de 2, 5 e 10 MW.

CAPITULO II

DESCRIÇÃO DO REATOR IEA-R1

O reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, é um reator nuclear de pesquisa e opera atualmente à potência nominal de 2 MW. É um reator térmico, tipo piscina, que utiliza água leve como blindagem, moderador e fluido refrigerante. As figuras 14 e 15 mostram duas vistas isométricas do reator^{50,71}.

Sendo um reator de pesquisa, a sua finalidade é a do estudo de física de reatores, efeitos da radiação em materiais, produção de radioisótopos com aplicação na indústria, medicina e nas pesquisas biológicas, assim como treinamento de pessoal na operação de reatores.

II.1 PISCINA E POSIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR

Por ser um reator tipo piscina o IEA-R1 possui grande flexibilidade de operação e permite fácil acesso ao caroço. A piscina, revestida de aço inoxidável tipo AISI-304, tem capacidade para 272 m³ com uma altura de cerca de 10 m e está construída em dois compartimentos. Uma vista de cima, em corte da piscina é apresentada na figura 16.

No compartimento do reator (compartimento de operação) existem duas posições de operação.

A posição principal A, o reator fica no centro da parte cilíndrica da piscina e está no foco de tubos colimadores para a obtenção de feixes de neutrons na parte externa do reator. Nesta posição a refrigeração é realizada por circulação forçada da água da piscina.

Na posição B, o reator está em frente à coluna térmica, localizada numa das paredes laterais de concreto, usada para experiências com neutrons térmicos. A coluna térmica é constituída de grafita disposta em blocos para facilitar a formação de gavetas que

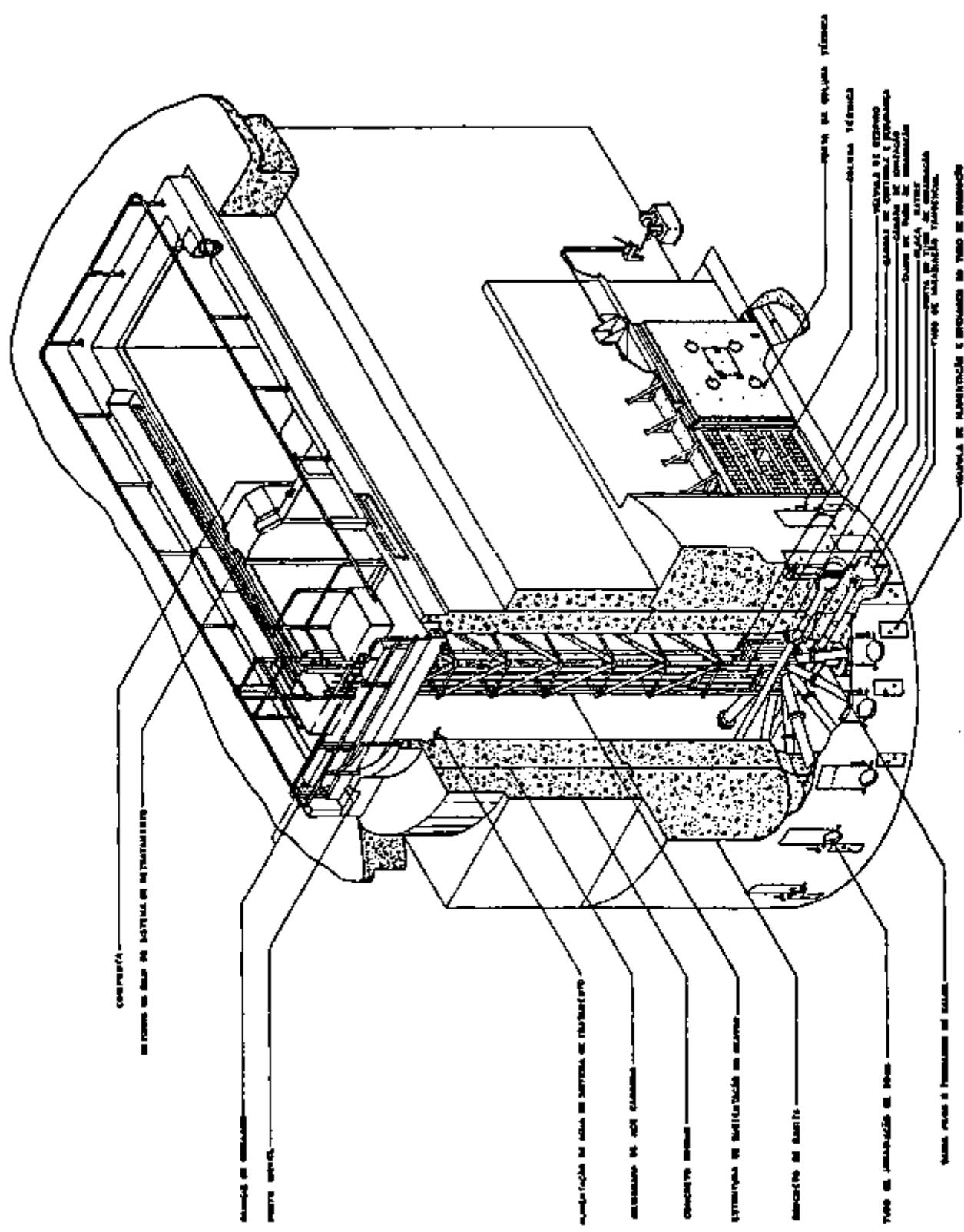


FIGURA 14 - Vista geral da piscina do Reator IEA-R1. (Ref. 71)

permitam a irradiação de amostras ou outros tipos de experiências. Existe, ainda, a possibilidade de remoção total da grafita para a irradiação de um grande volume. Nesta posição, o reator somente pode ser operado com resfriamento por convecção natural e até a potência de 200 kW.

O outro compartimento da piscina (compartimento de armazenamento) é destinado ao armazenamento de elementos combustíveis já queimados e de dispositivos de irradiação.

Os dois compartimentos podem ser isolados um do outro por uma comporta móvel, possibilitando a movimentação do reator para a posição C, mantendo-o protegido pela água, quando for necessário o esvaziamento do compartimento de operação para manutenção ou reformas.

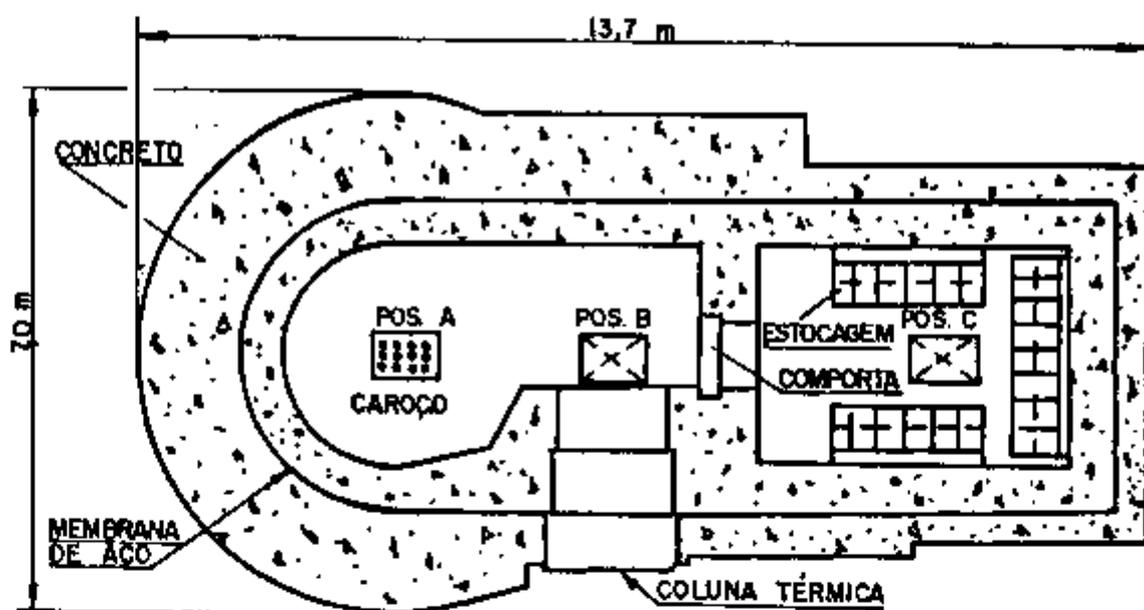


FIGURA 16 - Vista esquemática dos compartimentos do Reator IEA-R1. (Ref. 66).

II.2 CAROÇO DO REATOR E ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS

O caroço do reator consiste em um arranjo cúbico de elementos combustíveis inseridos numa placa matriz. Esta placa matriz é sustentada por uma treliça de alumínio fixada em uma plataforma rolante acima da superfície da piscina, podendo ser movimentada ao

longo do comprimento da mesma.

A placa matriz é de alumínio e possui 80 furos (8 x 10) que servem de suporte e fixação para os elementos combustíveis, elementos de controle, refletores e tampões. Ainda na placa matriz, existem 63 furos menores, localizados diagonalmente entre os furos maiores, que permitem a circulação da água refrigerante por entre as superfícies exteriores dos elementos combustíveis e refletores. Tampões podem fechar os furos maiores não usados por elementos combustíveis ou refletores, impedindo assim uma circulação desnecessária da água.

O núcleo do reator é protegido por uma camada de água de cerca de 8 m de altura e, lateralmente, por 1,2 m de água e 2,4 m de concreto de barita.

Na plataforma rolante que movimenta o caroço estão os mecanismos de acionamento das barras de controle (três) e de segurança (uma) do reator, bem como as câmaras destinadas à medida do fluxo de neutrons e outros instrumentos auxiliares.

Os elementos combustíveis do reator IEA-R1 são do tipo MTR compostos de 18 placas combustíveis planas e paralelas. Estas placas combustíveis são montadas como descrito no item I.3, formando um estojo com dimensões em torno de 80 mm x 76,1 mm de secção reta e 873,13 mm de comprimento, com 2,9 mm de distância entre as placas e 1,0 mm entre os elementos.

Existem, ainda, 4 elementos combustíveis de controle que são formados por 2 conjuntos de 4 e 5 placas ativas separadas por um canal destinado a deixar passar a barra de controle ou a barra de segurança. A fenda que possui substitui aproximadamente a metade das placas combustíveis.

Além dos elementos combustíveis, existem elementos refletores que consistem em blocos de grafita encamisados em alumínio com 80 mm x 76,1 mm de secção reta e 1067 mm de comprimento. Os elementos de grafita são colocados ao redor do caroço, na placa matriz, permitindo uma grande economia de neutrons por reflexão dos mesmos, exigindo assim uma massa crítica menor.

11.3 SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO DO REATOR

O sistema de refrigeração do reator divide-se em dois circuitos, primário e secundário, e tem como função remover a energia térmica gerada no caroço por fissões nucleares nos elementos combustíveis e dissipá-la na atmosfera. Isto é realizado pela circulação forçada da água da piscina entre as placas dos elementos combustíveis e nas suas partes laterais, sendo o fluxo de água dirigido do topo para a extremidade inferior do caroço. Por meio da utilização de trocadores de calor e torres de refrigeração, esta energia é dissipada na atmosfera. Quando o reator opera em potências inferiores a 200 kW, a refrigeração pode ser feita unicamente por convecção natural.

11.3.1 CIRCUITO PRIMÁRIO DE REFRIGERAÇÃO

O circuito primário é um circuito fechado responsável pela refrigeração forçada do caroço do reator, estando em contato direto com o mesmo. Neste circuito, a água é succionada pelas bombas hidráulicas através dos elementos combustíveis e da placa matriz, passando por um tanque de decaimento e pelos trocadores de calor, retornando à piscina através do difusor, que distribui de maneira homogênea a água que retorna à piscina.

A vazão global prevista para o circuito primário de refrigeração é de $1285 \text{ m}^3/\text{h}$, com duas bombas trabalhando em paralelo. A vazão na operação de uma só bomba com o ramo do circuito de maior perda de carga é de $818 \text{ m}^3/\text{h}^{66}$. Entre as bombas e o motor existe um volante de inércia para manter um suficiente resfriamento do caroço durante a parada das bombas, permitindo a dissipação da potência residual existente após um desligamento de emergência do reator.

Abaixo da placa matriz temos o funil de circulação, ligando-a à válvula de convecção, que é o sistema de acoplamento da parte inferior do funil de circulação com a tubulação do circuito primário. Quando a válvula está desacoplada há convecção natural e quando está acoplada a refrigeração é feita através de circulação forçada.

O tanque de decaimento tem por finalidade reter a água que sai do caroço por um tempo suficiente para o decaimento do N-16.

Os trocadores de calor são responsáveis pela transferência da energia térmica do circuito primário para o circuito secundário durante a refrigeração do caroço.

11.3.2 CIRCUITO SECUNDÁRIO DE REFRIGERAÇÃO

O circuito secundário é composto por dois sistemas independentes mas que podem ser interligadas. A função deste circuito é remover a energia térmica do circuito primário, através dos trocadores de calor, liberando-a na atmosfera por meio das torres de refrigeração.

O circuito secundário possui duas bombas com uma vazão global de $1030 \text{ m}^3/\text{h}^{66}$ que atravessa os trocadores de calor e entra nas torres de refrigeração que possuem dois ventiladores em cada.

A figura 17 mostra o fluxograma esquemático do sistema de refrigeração do reator.

11.4 SISTEMA DE TRATAMENTO E RETRATAMENTO DA ÁGUA DA PISCINA

O sistema de tratamento da água é responsável pelo abastecimento da água da piscina, completando o seu nível quando necessário para compensar perdas por evaporação superficial e por vazamento nas gaxetas das bombas hidráulicas do circuito primário.

Este sistema recebe a água proveniente da rede normal de abastecimento da cidade. A água é filtrada para retenção de partículas sólidas em suspensão e, em seguida, é tratada por meio de resina trocadora de íons catiônicos, retirando o cálcio e o magnésio. Após este tratamento, a água é novamente filtrada por um filtro de carvão ativado e tratada por meio de dois trocadores de íons do leito misto (um deles permanece em reserva, sendo colocado em uso quando o outro necessitar de regeneração de suas resinas).

A água desmineralizada proveniente deste sistema é fornecida à piscina com uma resistividade de $1,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. A regeneração das resinas é realizada quando a resistividade cai abaixo de

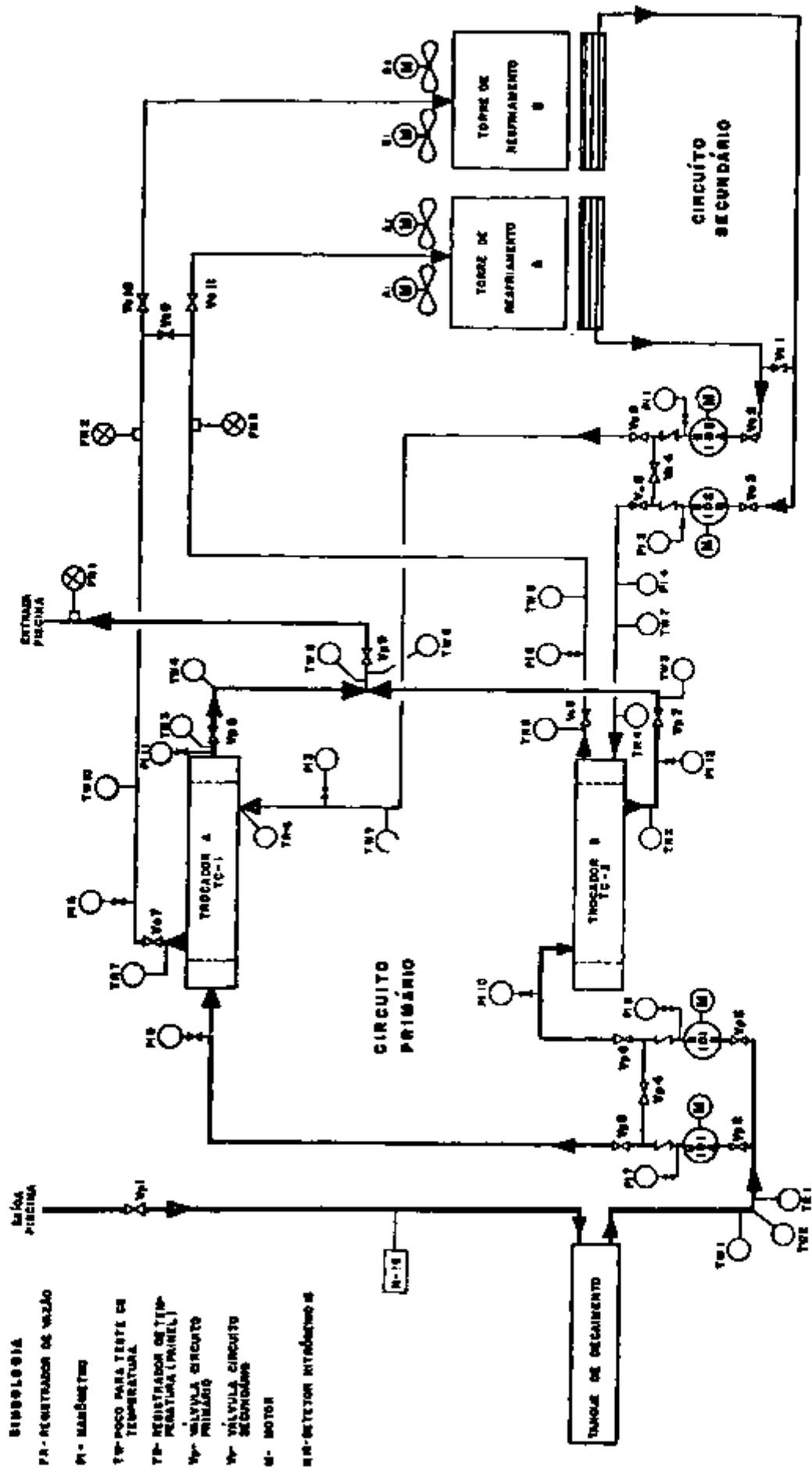


FIGURA 17 - Fluxograma esquemático do sistema de refrigeração do Reator IEA-R1. (Ref. 71)

$0,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

O sistema de retratamento da água é responsável pelo tratamento contínuo da água da piscina. É constituído por duas unidades com, cada uma delas, um filtro de carvão ativado e um trocador de íons de leito misto. Uma das unidades é mantida de reserva, entrando em funcionamento quando for necessário regenerar as resinas da unidade em uso.

A regeneração das resinas do sistema de retratamento é realizada quando a resistividade da água que retorna à piscina encontra-se abaixo de $0,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Desta forma, a resistividade é mantida entre $0,5 \times 10^6$ e $1,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

11.5 CONTROLE DO REATOR

As informações referentes ao fluxo de neutrons e à reação em cadeia são fornecidas pelos detetores instalados no caroço e enviadas ao operador. Além do sistema de controle, existe uma série de instrumentos auxiliares que permitem a centralização, na cabine de controle situada próxima à piscina, de todas as operações e o exame de condições de operação e segurança do reator.

Registradores do painel de controle fornecem informações sobre temperaturas em vários pontos dos circuitos de refrigeração e da piscina, vazões nos circuitos de refrigeração e níveis de radiação em vários pontos do reator.

Existem, ainda, na cabine de controle, alarmes de perigo proveniente de níveis excessivos de radiação, mau funcionamento das bombas, temperaturas anormais etc.

O sistema de segurança do reator atua, através de uma unidade do circuito eletrônico do controle, sobre as correntes dos magnetos que sustentam as barras de segurança. Qualquer situação anormal nas condições de operação do reator pode causar o corte da corrente nos magnetos, fazendo cair as barras de segurança no caroço do reator, através dos elementos combustíveis de controle, resultando em uma grande redução da sua reatividade e, conseqüentemente, no seu desligamento ("scram").

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras utilizadas nos testes de corrosão de placas combustíveis, tanto dos núcleos como do revestimento, foram fabricadas segundo os procedimentos mais recentes desenvolvidos pelo Departamento de Metalurgia Nuclear, utilizando-se os mesmos materiais e equipamentos. A figura 18 apresenta um esquema da sequência de procedimentos adotados na preparação das amostras. A técnica de fabricação empregada foi a mesma que usualmente é utilizada na produção de placas combustíveis tipo MTR, anteriormente descrita no item I.3.

Foram fabricadas duas séries de amostras de placas combustíveis. Na primeira série, contendo núcleos de cermets com composição fixa de 58% em peso de U_3O_8 natural e 42% em peso de alumínio, que é a composição utilizada pelo Departamento de Metalurgia Nuclear nos mais recentes desenvolvimentos de placas combustíveis, variou-se a densidade dos compactados de partida (entre 75% e 95% da densidade teórica) com o objetivo de se verificar a influência desta densidade sobre o comportamento dos núcleos combustíveis obtidos no caso de sua exposição devido a falha no revestimento. Na segunda série, objetivando a verificação da influência da composição dos núcleos, foram fabricadas amostras contendo núcleos de cermets com composições variando entre 10% e 90% em peso de U_3O_8 natural, partindo-se de compactados com densidade fixa de 85% da densidade teórica.

As amostras utilizadas nos testes de corrosão do revestimento foram retiradas destas mesmas amostras em regiões onde não existiam núcleos.

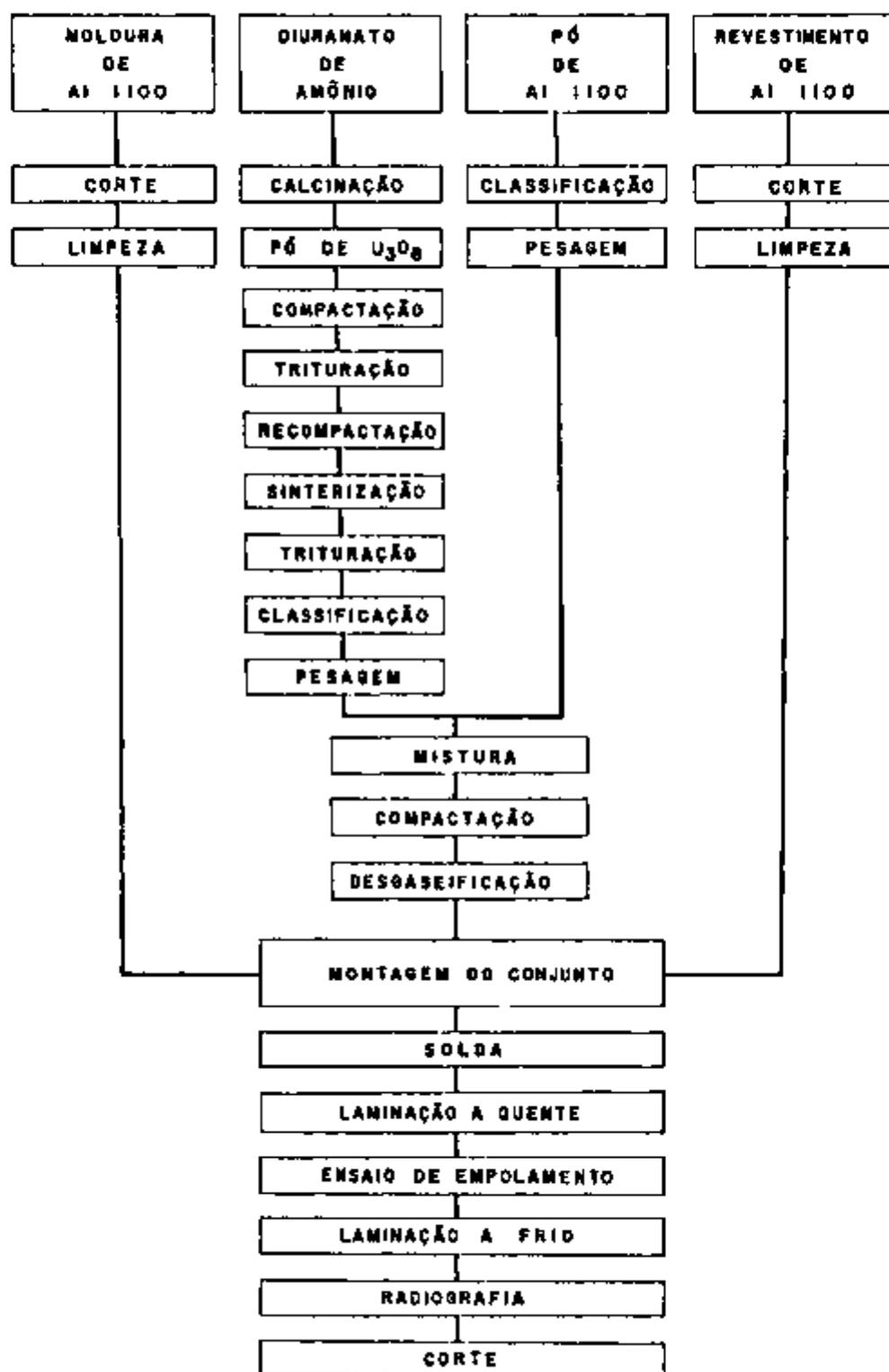


FIGURA 18 - Esquema do processo de fabricação das amostras

III.1.1 OBTENÇÃO DOS PÓS

III.1.1.1 PÓ DE U_3O_8

O total de pó de U_3O_8 utilizado na fabricação dos cermetes foi produzido em dois lotes, sendo que o primeiro lote (Lote 1) foi utilizado na fabricação da primeira série de amostras de placas combustíveis (núcleos com composição fixa) e o segundo lote (Lote 2) foi utilizado na fabricação da segunda série (núcleos com densidade fixa). Os processos de produção dos dois lotes de U_3O_8 são descritos a seguir.

Lote 1

- calcinação do diuranato de amônio de pureza nuclear proveniente do Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP. A calcinação foi realizada ao ar em forno elétrico tipo mufla a $580^{\circ}C$ por 3 horas.
- compactação do pó obtido em matriz cilíndrica de duplo efeito com 40 mm de diâmetro e pressão da ordem de 157 MPa ($1,6 \text{ tf/cm}^2$). A compactação foi efetuada à temperatura ambiente utilizando-se uma prensa hidráulica manual de capacidade 100 t.
- trituração manual dos compactados em almofariz de porcelana.
- compactação em matriz cilíndrica de duplo efeito com 12 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, utilizando-se uma prensa hidráulica manual com capacidade de 8 t. Nesta compactação a pressão foi da ordem de 343 MPa ($3,5 \text{ tf/cm}^2$).
- sinterização ao ar das pastilhas obtidas a $1400^{\circ}C$ por 6 horas.
- trituração manual das pastilhas sinterizadas em almofariz de porcelana.
- classificação do pó oriundo da trituração nas frações 105 - 74 μm e 74 - 53 μm .

Lote 2

- calcinação ao ar a 750°C por 3 horas do diuranato de amônio em forno tipo mufla.
- calcinação do pó obtido em matriz cilíndrica de duplo efeito com 40 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, utilizando-se prensa hidráulica manual de 100 t e pressão de compactação de 196 MPa (2 tf/cm^2).
- trituração manual em almofariz de porcelana.
- compactação na mesma matriz de 40 mm de diâmetro, à temperatura ambiente e pressão de 147 MPa ($1,5 \text{ tf/cm}^2$).
- compactação isostática das pastilhas obtidas, à temperatura ambiente e pressão de 588 MPa (6 tf/cm^2).
- sinterização ao ar a 1380°C durante 24 horas.
- trituração manual das pastilhas sinterizadas em almofariz de porcelana.
- classificação do pó oriundo da trituração nas frações 105 - 74 μm e 74 - 53 μm .

O processo de obtenção do U_3O_8 não foi mantido devido à impossibilidade de utilização dos equipamentos necessários, uma vez que estes estavam sendo continuamente utilizados para a produção de U_3O_8 pela Divisão de Materiais Cerâmicos do Departamento de Metalurgia Nuclear. Sendo assim, o segundo lote de U_3O_8 (Lote 2) foi recebido diretamente da Divisão de Materiais Cerâmicos. Contudo, observa-se que os dois processos de produção de U_3O_8 apresentam seqüências similares, resultando em pós com partículas de características de densidade e morfologia praticamente idênticas, como mostram a tabela 1 e as micrografias de varredura da figura 19.

Lote	Densidade (g/cm^3)	% da Densidade Teórica
1	8,32	99,2
2	8,30	98,9

TABELA 1 - Densidade das partículas do pó de U_3O_8 . Determinação por picnometria com tolueno⁶. Densidade teórica do $\text{U}_3\text{O}_8 = 8,39 \text{ g/cm}^3$ ⁷⁷.

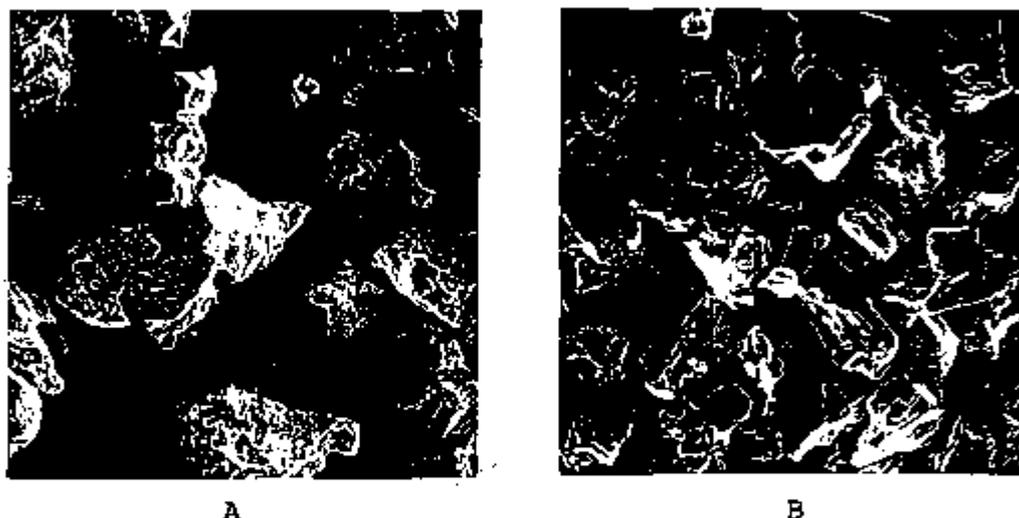


FIGURA 19 - Micrografias eletrônicas de varredura das partículas do pó de U_3O_8 . Aumento: 275 X.

A : Lote 1

B : Lote 2

III.1.1.2 PÓ DE ALUMÍNIO

O pó de alumínio utilizado na fabricação dos cermets é de pureza comercial (Al 1100) e foi classificado na fração $-44 \mu\text{m}$. Após a classificação, o pó de alumínio foi desgaseificado a 300°C por 1 hora sob vácuo dinâmico de 2×10^{-4} torr (1 torr = 133,3 Pa). A figura 20 apresenta uma micrografia de varredura deste pó, mostrando sua morfologia.

III.1.2 MISTURA E COMPACTAÇÃO DOS PÓS

Os pós constituintes dos cermets foram pesados em balança Mettler de leitura 0,01 mg nas proporções desejadas. Em termos de granulometria, o U_3O_8 utilizado na fabricação de todos os cermets apresentou 75% em peso da fração 105 - 74 μm e 25% em peso da fração 74 - 53 μm . A pesagem dos pós foi feita individualmente para cada uma das amostras.

A mistura foi realizada em um misturador de vidro, tipo V,



FIGURA 20 - Micrografia eletrônica de varredura das partículas do pó de alumínio. Aumento: 300 X.

com diâmetro de 25 mm e volume de 60 cm^3 , por 15 minutos e velocidade de 70 rpm. Esta técnica foi utilizada tendo em vista a boa homogeneidade das misturas obtidas⁴¹.

A compactação foi realizada em prensa hidráulica manual utilizando-se uma matriz cilíndrica de duplo efeito com 15 mm de diâmetro. A quantidade de mistura a compactar foi determinada de modo a serem obtidos compactados com altura nominal de 3,2 mm, sendo que a pressão de compactação variou dependendo das densidades desejadas e das composições dos compactados. A pressão de compactação foi mantida por 30 segundos e foi utilizada lubrificação na matriz e nos punções com uma suspensão de estearato de zinco em acetona. Todas as compactações foram realizadas à temperatura ambiente.

Os compactados assim obtidos foram desgaseificados a 550°C por 3 horas sob vácuo dinâmico de 2×10^{-4} torr para a eliminação do estearato de zinco usado na lubrificação e da umidade ou gases absorvidos.

Após a desgaseificação, os compactados foram pesados e medidos com o auxílio de um micrômetro para a determinação de suas densidades. Através das densidades foram determinadas as frações volumétricas do U_3O_8 e do alumínio presentes. Considerando-se a presença de U_3O_8 , alumínio e poros, a fração volumétrica de U_3O_8 é calculada através da relação:

$$f_{U_3O_8}^V = \frac{x \cdot d}{\rho_{U_3O_8}} \quad (3)$$

onde d é a densidade do compactado, x é a concentração em peso de U_3O_8 e $\rho_{U_3O_8}$ é a densidade do U_3O_8 , igual a $8,39 \text{ g/cm}^3$.

As densidades relativas dos compactados podem ser determinadas utilizando-se a relação:

$$d_r = \frac{d}{d_T} \quad (4)$$

onde d_T é a densidade teórica do cermet, determinada por:

$$d_T = \frac{1}{\frac{1-x}{\rho_{Al}} + \frac{x}{\rho_{U_3O_8}}} \quad (5)$$

onde ρ_{Al} é a densidade do alumínio utilizado na dispersão, igual a $2,71 \text{ g/cm}^3$.

Conhecendo-se a densidade relativa do compactado, pode-se determinar a sua porosidade através da relação:

$$P = 1 - d_r$$

e a fração volumétrica de alumínio é obtida utilizando-se a relação:

$$f_{Al}^V = 1 - (f_{U_3O_8}^V + P) \quad (7)$$

Desta maneira foram fabricados 60 compactados com densidades relativas de 75%, 80%, 85%, 90% e 95% da densidade teórica (12 compactados para cada densidade e composição fixa de 58% em peso de U_3O_8 natural) e 120 compactados com composições de 10, 20, 30, 40, 50, 70, 75, 80, 85 e 90% em peso de U_3O_8 natural (12 compactados para cada composição e densidade relativa fixa de 85% da densidade teórica).

ca), totalizando 180 compactados fabricados. Estes compactados foram armazenados em dessecador sob vácuo até o momento da montagem dos conjuntos a serem laminados. A tabela 2 apresenta algumas características dos compactados fabricados e as curvas das figuras 21 e 22 apresentam a variação da pressão de compactação com a composição e densidade relativa dos mesmos.

CONCENTRAÇÃO DE U ₃ O ₈ (% em peso)	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO (tf/cm ²)	MASSA (g)	DENSIDADE MÉDIA (g/cm ³)	DENSIDADE RELATIVA MÉDIA (%)	FRACÇÃO VOLUMÉTRICA (%)		POROSIDADE MÉDIA (%)
						U ₃ O ₈	Al	
10	2,9068	1,14	1,572 ± 0,008	2,437 ± 0,010	84,19 ± 0,36	2,92	81,27	15,81
20	3,1344	1,24	1,721 ± 0,002	2,671 ± 0,009	85,21 ± 0,14	6,37	79,24	14,79
30	3,4007	1,39	1,867 ± 0,004	2,968 ± 0,008	84,91 ± 0,24	10,33	74,59	16,08
40	3,7164	1,54	2,059 ± 0,002	3,152 ± 0,008	84,81 ± 0,24	16,03	69,78	16,19
50	4,0987	1,79	2,249 ± 0,002	3,474 ± 0,011	84,81 ± 0,26	20,70	64,11	15,19
56	4,4621	0,90	2,148 ± 0,005	3,316 ± 0,013	74,32 ± 0,29	22,92	51,40	25,68
		1,44	2,295 ± 0,003	3,554 ± 0,011	79,66 ± 0,24	24,57	55,08	20,34
		1,98	2,431 ± 0,002	3,742 ± 0,009	84,32 ± 0,21	26,01	58,31	15,66
		2,74	2,578 ± 0,001	4,000 ± 0,015	89,69 ± 0,34	27,65	62,00	10,35
		3,98	2,723 ± 0,001	4,225 ± 0,014	94,66 ± 0,32	29,21	65,47	5,32
70	5,1511	2,64	2,859 ± 0,003	4,397 ± 0,020	85,37 ± 0,58	35,89	48,68	14,83
75	5,5053	2,99	3,039 ± 0,002	4,696 ± 0,026	85,29 ± 0,47	41,96	43,31	14,71
80	5,8116	3,26	3,256 ± 0,003	5,024 ± 0,024	84,99 ± 0,40	47,90	37,08	15,02
85	6,3932	3,66	3,508 ± 0,003	5,414 ± 0,029	84,82 ± 0,46	54,98	29,97	15,16
90	6,9382	4,48	3,760 ± 0,007	5,829 ± 0,023	84,04 ± 0,34	62,53	21,51	15,98

TABELA 2 - Características dos compactados U₃O₈-Al utilizados na preparação de amostras de placas combustíveis.

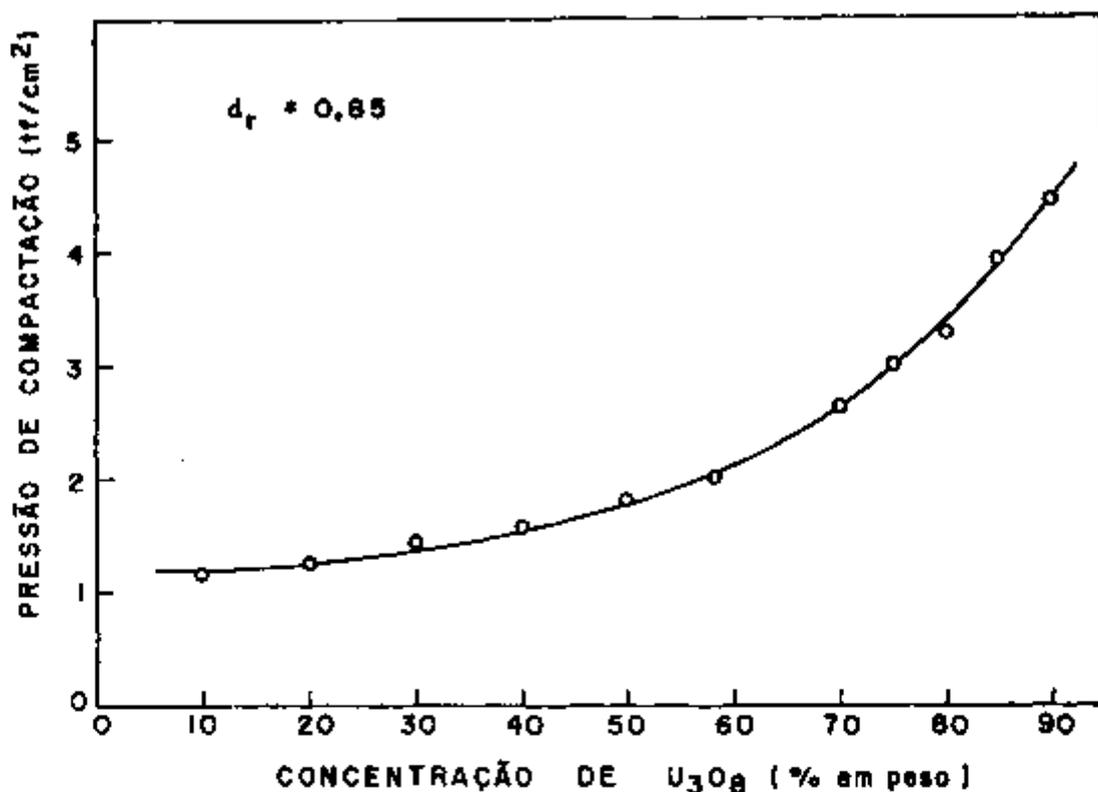


FIGURA 21 - Variação da pressão de compactação com a composição dos compactados U₃O₈-Al (altura nominal de 3,2 mm e densidade de 85% da densidade teórica).

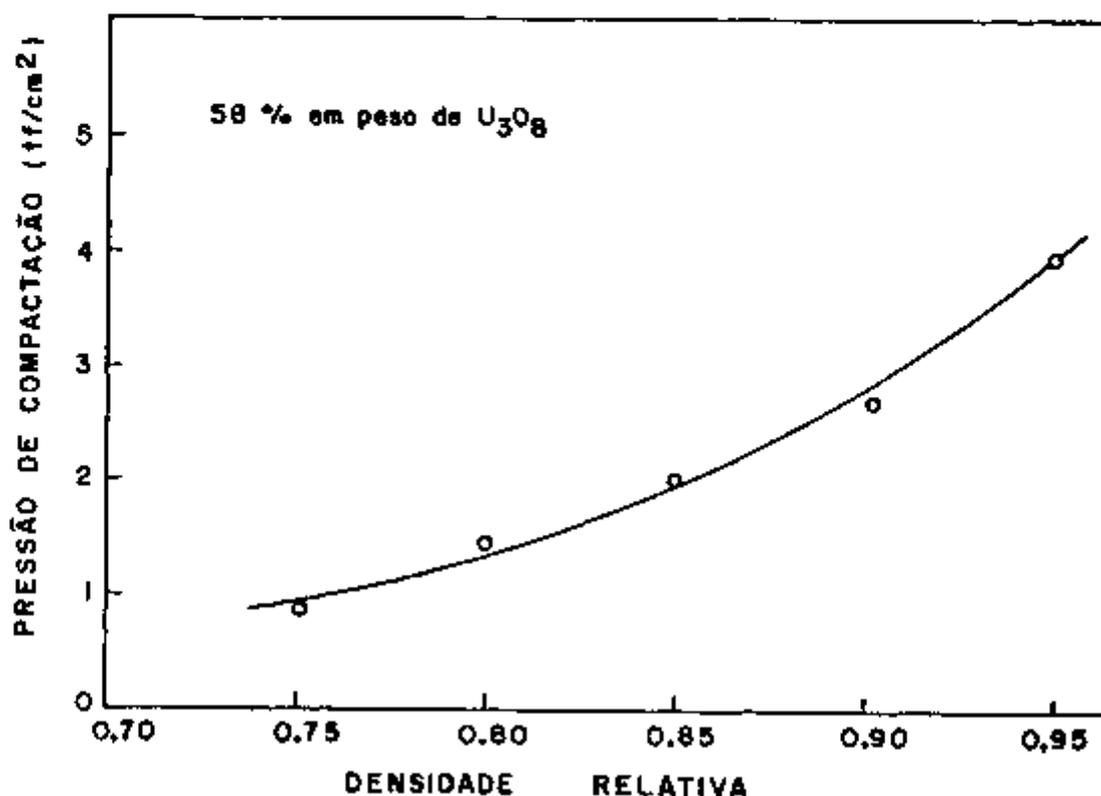


FIGURA 22 - Variação da pressão de compactação com a densidade relativa dos compactados U₃O₈-Al (altura nominal de 3,2 mm e composição de 58% em peso de U₃O₈).

III.1.3 MONTAGEM E LAMINAÇÃO DOS CONJUNTOS NÚCLEOS-MOLDURA-REVESTIMENTO

As placas de moldura e revestimento, com dimensões de 140 mm x 110 mm, foram cortadas de uma chapa de Al 1100 de 3,2 mm de espessura. As placas utilizadas como molduras foram furadas utilizando-se uma broca de diâmetro 16 mm, em 12 posições para o encaixe dos compactados. A figura 23 ilustra esquematicamente uma placa de moldura, mostrando as posições dos 12 furos.

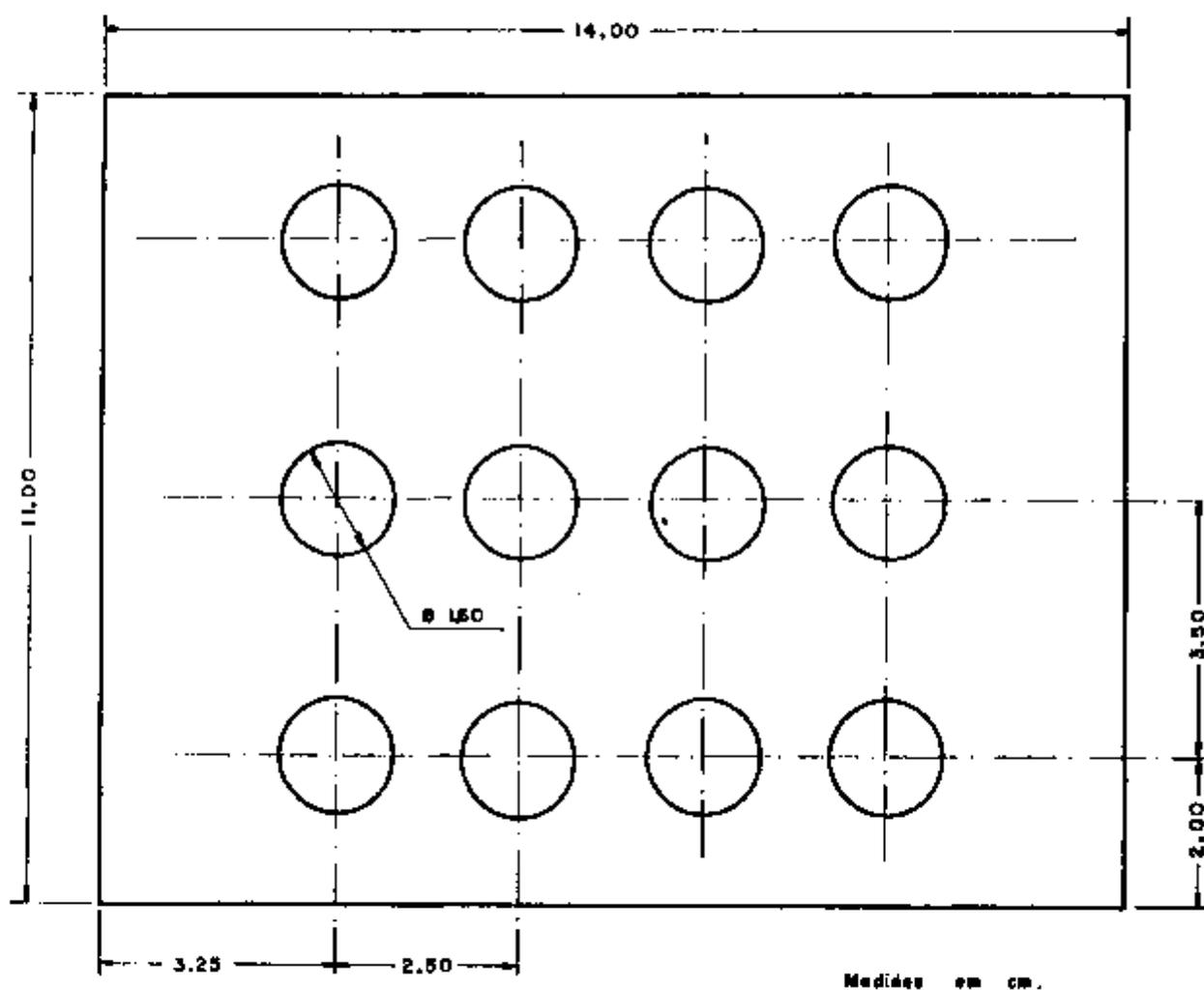


FIGURA 23 - Esquema da placa de moldura mostrando a posição dos furos.

Imediatamente antes do encaixe dos compactados, as placas de moldura e revestimento foram limpas por meio de decapagem em solução de hidróxido de sódio, a 10%, por 1 minuto a 60°C, seguida por neutralização em ácido nítrico, a 40%, à temperatura ambi

ente durante 1 minuto. Após a neutralização as placas foram lavadas em água desmineralizada a 60°C por 5 minutos e secas.

A seguir, os conjuntos foram montados e presos por grampos para a soldagem. Não pode ser realizada a montagem por interferência, pois o tempo em que a placa de moldura mantinha-se dilatada não era suficiente para o encaixe dos 12 compactados. O esquema de montagem dos conjuntos está apresentado na figura 24. Cada conjunto montado foi identificado, conhecendo-se a posição de cada compactado.

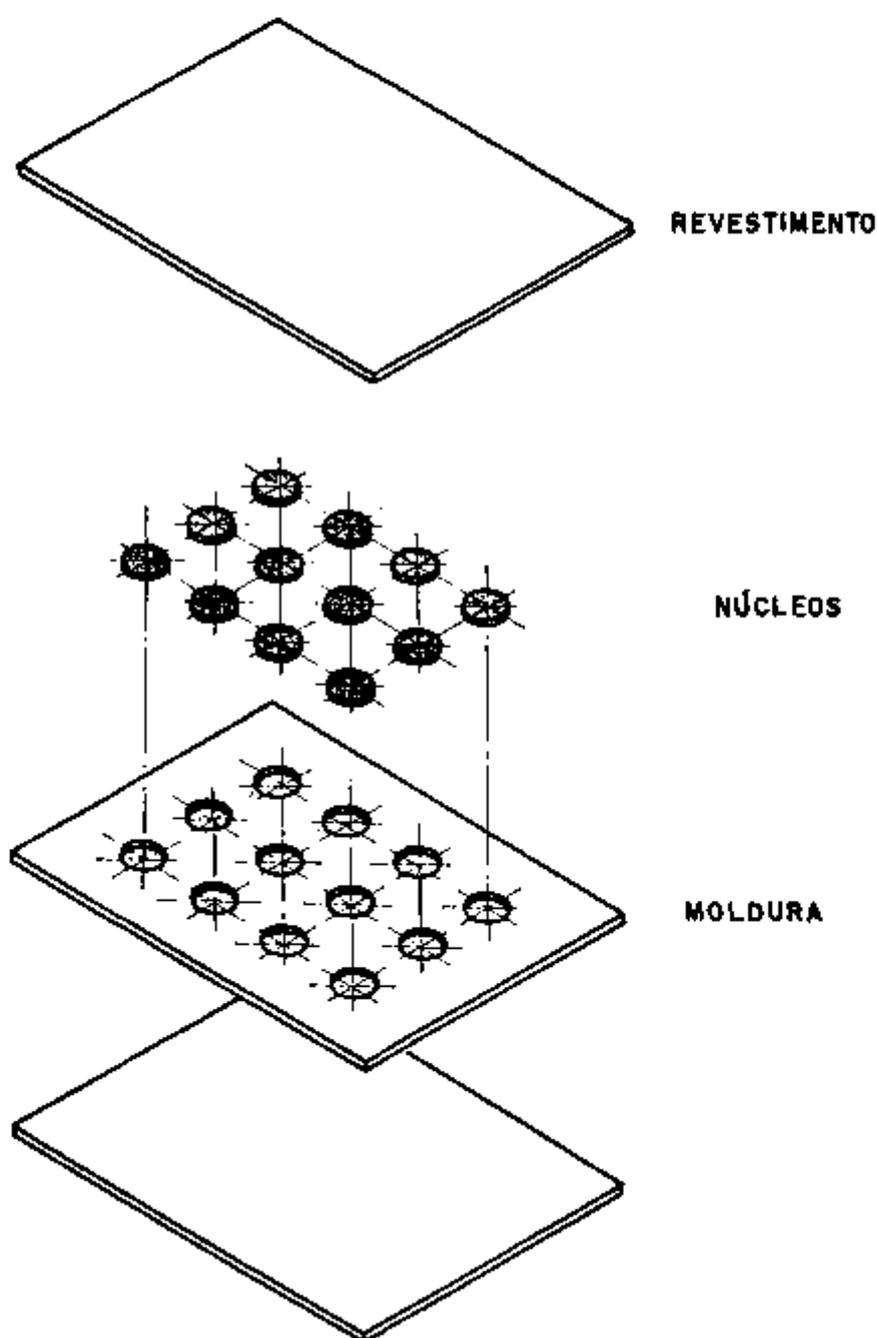


FIGURA 24 - Esquema de montagem do conjunto núcleos-moldura-revestimento a ser laminado.

Após a montagem, os conjuntos foram soldados sob arco elétrico, em atmosfera de argônio, com eletrodo de tungstênio. Foram depositados oito filetes de solda em volta dos quatro lados do conjunto. O objetivo da soldagem é o de prevenir o deslocamento dos componentes do conjunto no início da laminação. Os quatro cantos não foram soldados para permitir o escape de ar durante os passes iniciais de laminação. Aguardando a laminação, os conjuntos foram armazenados sob vácuo.

Os conjuntos soldados foram laminados a quente num laminador de precisão, equipado com cilindros de 127 mm de diâmetro e comprimento de 203 mm. Antes do primeiro passe de laminação, os conjuntos foram aquecidos em forno elétrico tipo mufla a 580°C por 1 hora, sendo reaquecidos por 20 minutos entre passes.

Após a laminação a quente, as placas obtidas foram aquecidas a 500°C por 1 hora e resfriadas ao ar. Este tratamento tem por finalidade remover as tensões criadas nos passes finais da laminação e verificar a formação de bolhas (ensaio de empolamento). Nenhuma das placas fabricadas revelou a existência de bolhas.

Em seguida, as placas foram laminadas a frio para se atingir com precisão a espessura final de 1 mm. A redução a frio foi de aproximadamente 10% e a redução total da espessura, a quente e a frio, foi de 89,5%.

Desta maneira, 15 placas foram fabricadas, contendo os 180 cermetes. Foram necessárias 3 operações de laminação, sendo que em cada operação 5 placas foram laminadas. A tabela 3 mostra o programa típico de laminação utilizado na fabricação das placas.

III.1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NÚCLEOS FABRICADOS

III.1.4.1 RADIOGRAFIAS

Com a finalidade de corte das várias amostras, todas as placas laminadas foram radiografadas para a localização dos núcleos de cermetes U_3O_8 -Al. Além disto, através das radiografias,

Passe	Redução Porcentual Nominal	Espessura do Conjunto (mm)	Redução Porcentual Real
Espessura Inicial		9,65	
1	15	8,17	15,34
2	15	6,78	17,01
3	15	5,77	14,90
4	15	4,87	15,60
5	15	4,16	14,58
6	15	3,57	14,18
7	15	3,00	15,97
8	15	2,47	17,67
9	15	2,11	14,57
10	15	1,81	14,22
11	15	1,56	13,81
12	15	1,31	16,03
13	15	1,12	14,50
*14	10	1,01	9,82

* Passe a frio

TABELA 3 - Programa típico de laminação utilizado na fabricação de amostras de placas combustíveis.

foi verificada a existência de possíveis trincas ou de outros de feitos. Na figura 25 estão apresentadas as radiografias das amostras de núcleos U_3O_8 -Al que foram fabricadas a partir de compactados contendo 58% em peso de U_3O_8 com densidades variando de 75 a 95% da densidade teórica. Na figura 26 estão apresentadas as radiografias das amostras de núcleos U_3O_8 -Al que foram fabricadas a partir de compactados com densidade fixa de 85% da densidade teórica e composição variando de 10 a 90% em peso de U_3O_8 .

Nas radiografias da figura 25 pode-se observar manchas claras, alinhadas perpendicularmente à direção de laminação, nos núcleos fabricados a partir de compactados contendo 58% em peso de U_3O_8 com baixas densidades relativas (75% e 80%). Tais manchas

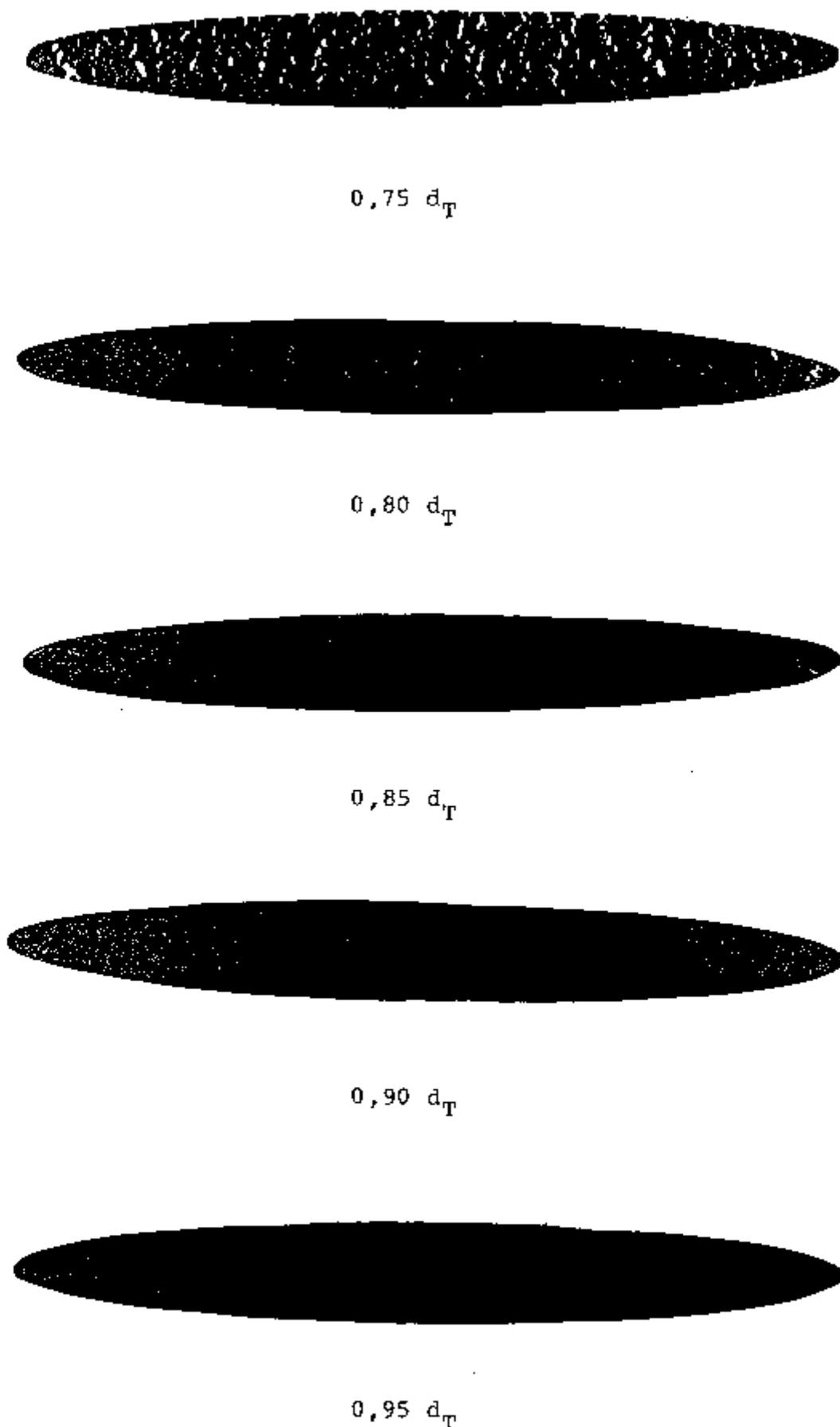


FIGURA 25 - Impressões de radiografias de amostras contendo núcleos com 58% em peso de U_3O_8 fabricadas a partir de compactados com densidades de 75, 80, 85, 90 e 95% da densidade teórica.

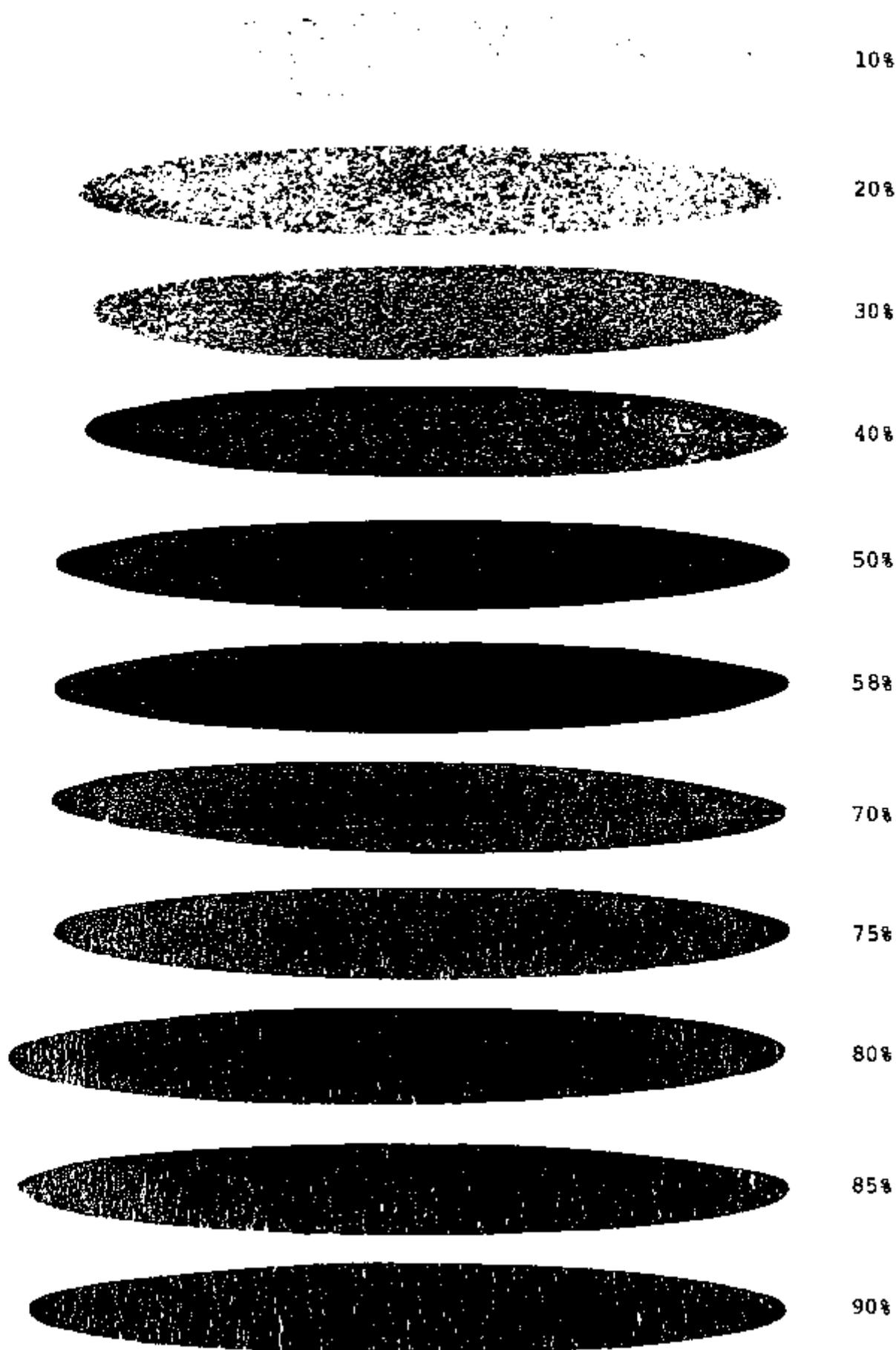


FIGURA 26 - Impressões de radiografias de amostras fabricadas a partir de compactados com composições de 10, 20, 30, 40, 50, 58, 70, 75, 80, 85 e 90% em peso de U₃O₈ e densidade fixa de 85% da densidade teórica.

também podem ser observadas, porém em menor intensidade, nas radiografias de núcleos com alta concentração de U_3O_8 (acima de 75% em peso) e densidade relativa do compactado de partida de 85% (figura 26).

Através da observação metalográfica da seção longitudinal das amostras, verificou-se que as manchas observadas nas radiografias são devidas a irregularidades pronunciadas na espessura do núcleo de U_3O_8 -Al, na forma de estrangulamentos. Esta espessura fica muito reduzida em algumas regiões, existindo situações extremas onde as placas de revestimento praticamente se tocam ou onde existe um vazio entre elas. As figuras 27 e 28 ilustram este efeito.



Compactado de partida com densidade relativa de 75%



Compactado de partida com densidade relativa de 80%.

FIGURA 27 - Macrografias da seção longitudinal de amostras de placas combustíveis contendo núcleos com 58% em peso de U_3O_8 . Sem ataque. Aumento: 9 vezes.

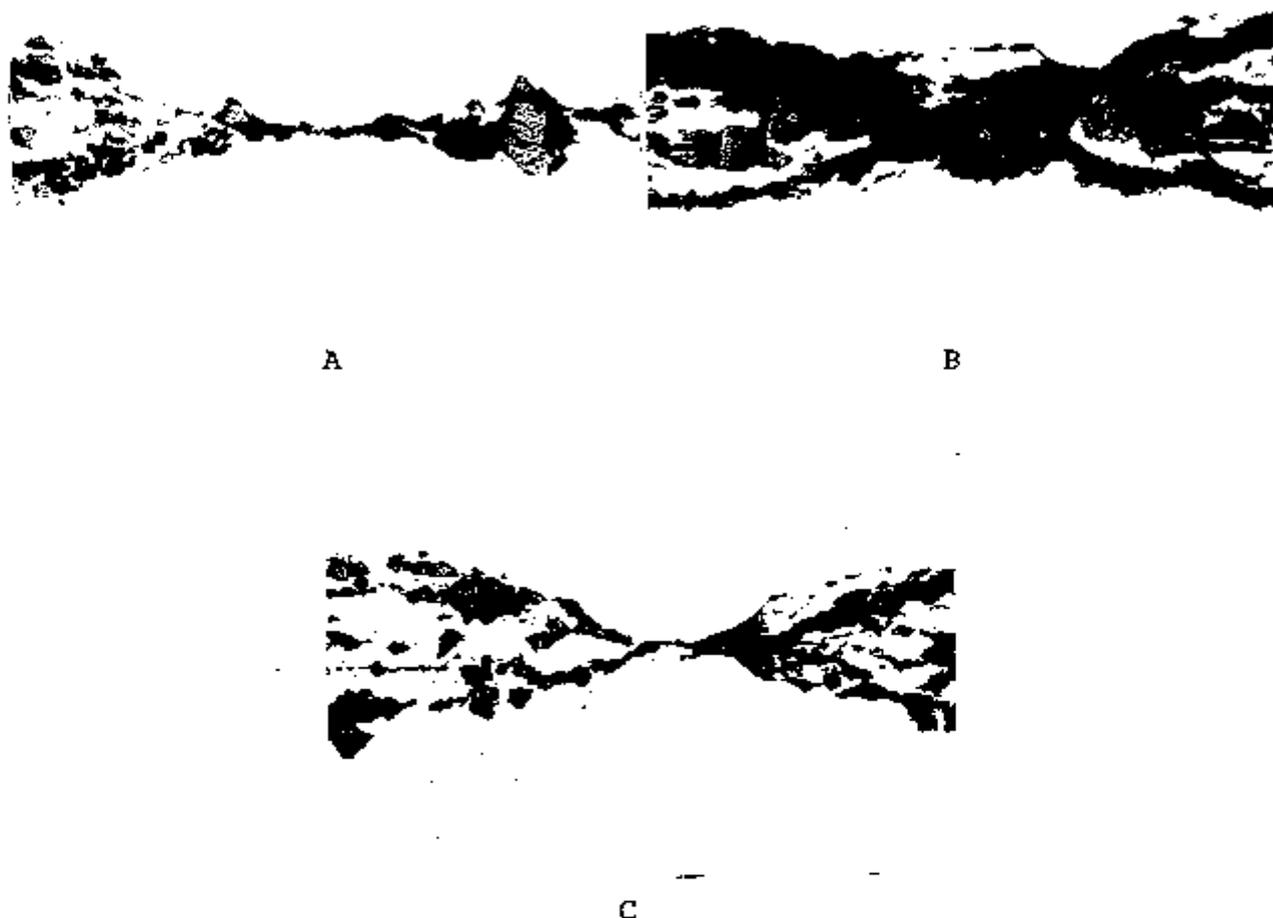


FIGURA 28 - Micrografias ópticas detalhando irregularidades existentes no núcleo de U_3O_8 -Al responsáveis pelas manchas claras observadas nas radiografias. Sem ataque. Aumento: 80 vezes.

- A : diminuição acentuada na espessura do núcleo. (58% em peso de U_3O_8 e densidade do compactado de $0,75 d_T$)
- B : presença de vazio entre as placas de revestimento. (58% em peso de U_3O_8 e densidade do compactado de $0,75 d_T$).
- C : praticamente inexistência de núcleo. (58% em peso de U_3O_8 e densidade do compactado de $0,80 d_T$).

Amostras contendo núcleos com 58% em peso de U_3O_8 e densidade do compactado de partida acima de 80% da densidade teórica não apresentaram este tipo de irregularidade, sendo que sua espessura apresentou-se uniforme, como pode ser observado na figura 29.

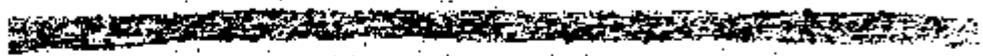


FIGURA 29 - Macrografia da seção longitudinal de amostra de placa combustível contendo núcleo com 58% em peso de U_3O_8 e densidade relativa do compactado de partida de $0,95 d_T$. Sem ataque. Aumento: 9 vezes.

Amostras com núcleos obtidos a partir de compactados com densidade de 85% da densidade teórica contendo acima de 75% em peso de U_3O_8 também apresentaram estes estrangulamentos, porém de forma menos acentuada. A figura 30 mostra a seção longitudinal de uma amostra contendo núcleo com 75% em peso de U_3O_8 (densidade do compactado de $0,85 d_T$) onde pode-se observar a uniformidade da espessura do núcleo. Por outro lado, a figura 31 mostra a macrografia de uma amostra contendo núcleo com 90% em peso de U_3O_8 (densidade do compactado de $0,85 d_T$) onde existem variações na espessura do núcleo, resultando manchas claras nas radiografias.



FIGURA 30 - Macrografia da seção longitudinal de amostra de placa combustível contendo núcleo com 75% em peso de U_3O_8 (densidade do compactado de $0,85 d_T$). Sem ataque. Aumento: 9 vezes.



FIGURA 31 - Macrografia da seção longitudinal de amostra de placa combustível contendo núcleo com 90% em peso de U_3O_8 (densidade do compactado de $0,85 d_T$). Sem ataque. Aumento: 9 vezes.

Estes estrangulamentos sugerem o aparecimento de trincas, perpendicularmente à direção de laminação, nos primeiros passes, sendo, posteriormente, preenchidas com o alumínio do revestimento. Segundo Ramirez Velazco, Badino, Muro e Hey⁷⁵, este comportamento pode ser explicado pelo campo de tensões de compressão a que está submetida a zona de deformação. Dependendo da redução aplicada, este campo tem uma certa profundidade que, em certas condições, pode abranger toda a espessura do conjunto, resultando numa deformação homogênea. Por outro lado, se as reduções aplicadas são menores, altera-se o campo de tensões originando-se uma zona central de tração, que seria a responsável pelo trincamento do núcleo e aparecimento destes estrangulamentos. Estes autores, estudando a deformação do núcleo durante a laminação de placas combustíveis, verificaram o aparecimento destes estrangulamentos em núcleos contendo 60% em peso de fase cerâmica, conseguindo eliminá-los em núcleos com até 75% em peso com o aumento da redução por passe na laminação.

Qualitativamente, nossas observações indicaram que, partindo-se de compactados com densidade de 85% da densidade teórica, pode-se obter núcleos de cermets U_3O_8 -Al com espessura uniforme para concentrações de até 75% em peso de U_3O_8 . Além disto, as observações dos núcleos contendo 58% em peso de U_3O_8 fabricados a partir de compactados com diferentes densidades indicaram que aumentando-se a densidade do compactado de partida pode-se obter núcleos combustíveis de espessura uniforme mesmo para concentrações de U_3O_8 acima de 75% em peso. Ainda, resultados experimentais⁷⁵ indicam que o aumento da redução por passe na laminação produz um efeito

benéfico em termos de uniformidade da espessura do núcleo.

Esta uniformidade na espessura do núcleo de U_3O_8 -Al deve ser considerada por duas razões. Primeiramente, deve-se considerar a diminuição na espessura do revestimento em regiões onde ocorre um aumento na espessura do núcleo. Em segundo lugar, deve-se considerar a não uniformidade de distribuição de urânio causada por variações na espessura do núcleo, sendo que a presença de regiões localizadas onde existe uma maior concentração de combustível (maior espessura do núcleo) pode resultar em temperaturas excessivamente altas nessas regiões durante a irradiação.

III.1.4.2 MEDIDAS DE DENSIDADE DOS NÚCLEOS

Após a determinação, através das radiografias, da posição dos vários núcleos em cada placa fabricada, foram cortadas pequenas placas, de dimensões aproximadas 220 mm x 35 mm, cada uma contendo um núcleo, como mostra o esquema da figura 32.

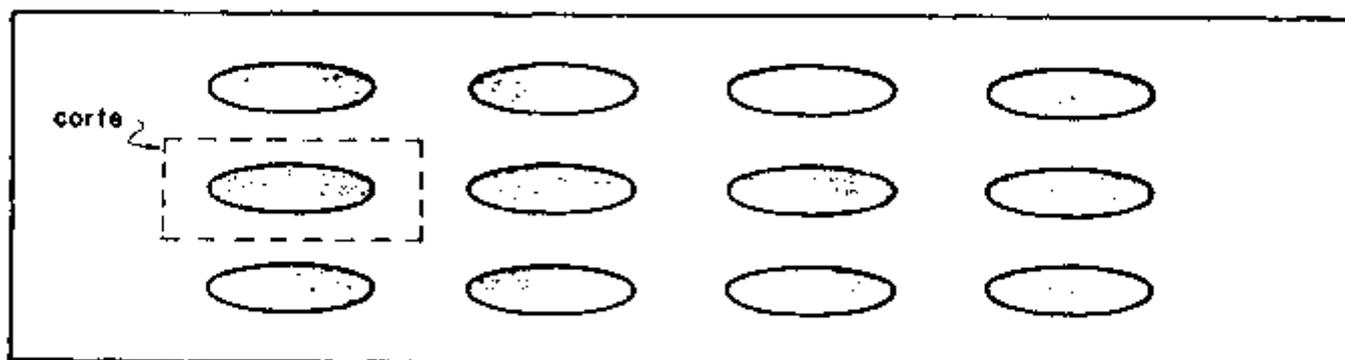


FIGURA 32 - Esquema de corte das várias amostras de placas combustíveis, cada uma contendo um núcleo de U_3O_8 -Al.

Após o corte, as placas obtidas, contendo individualmente os núcleos U_3O_8 -Al, foram identificadas através da impressão por puncionamento de um número em uma de suas extremidades, conhecendo-se as características dos compactados de partida.

Em seguida, foram determinadas as densidades de todos os núcleos fabricados. O método de medida utilizado foi o hidrostático, com água como líquido. Este método permite a determinação do volume

do núcleo deformado, por meio da relação:

$$V_n = \frac{M_p - M_i}{\rho_a} - \frac{M_p - M_n}{\rho_{Al}} \quad (8)$$

onde:

V_n = volume do núcleo deformado

M_p = massa da placa

M_i = massa correspondente à placa imersa

ρ_a = densidade do fluido de imersão (água)

M_n = massa do núcleo

ρ_{Al} = densidade do alumínio

A densidade do núcleo deformado (ρ_n) é dada por:

$$\rho_n = \frac{M_n}{V_n} \quad (9)$$

A tabela 4 apresenta os resultados das médias hidrostáticas de densidade dos núcleos. Nesta tabela estão também apresentados os valores da porosidade (% em volume) dos compactados de partida, para efeito de comparação.

A figura 33 mostra o efeito da densidade inicial do compactado sobre a porosidade do núcleo após a laminação a frio. Foram utilizados compactados contendo 58% em peso de U_3O_8 com densidades variando entre 75% e 95% da densidade teórica. Cada ponto representa a porosidade média de 12 núcleos laminados a partir de compactados da mesma densidade nominal, acompanhada do respectivo desvio padrão. Os desvios observados poderiam ser diminuídos consideravelmente com um melhor ajuste entre os compactados e a placa de moldura durante a montagem do conjunto a ser laminado. Como, no nosso caso, em cada placa de moldura foram encaixados 12 compactados não foi possível realizar o ajuste por interferência, uma vez que não era possível manter a placa de moldura dilatada por

CONCENTRAÇÃO DE U ₃ O ₈ (% em peso)	DENSIDADE TEÓRICA (g/cm ³)	DENSIDADE MÉDIA DO NÚCLEO LAMINADO (g/cm ³)	DENSIDADE RELATIVA MÉDIA DO NÚCLEO LAMINADO (%)	FRACÃO VOLUMÉTRICA (%)		POROSIDADE MÉDIA DO NÚCLEO LAMINADO (%)	POROSIDADE MÉDIA DO COMPACTADO (%)
				U ₃ O ₈	Al		
10	2,9068	2,616 ± 0,033	96,69 ± 1,12	3,36	93,53	3,11	13,81
20	3,1344	2,897 ± 0,046	95,62 ± 1,47	7,14	86,48	4,38	14,78
30	3,4007	3,202 ± 0,042	94,17 ± 1,22	11,45	82,72	5,83	15,09
40	3,7164	3,465 ± 0,041	93,23 ± 1,10	16,52	76,71	6,77	15,19
50	4,0967	3,763 ± 0,065	91,86 ± 1,58	22,43	69,43	6,14	15,19
		3,678 ± 0,062	86,00 ± 1,40	26,81	60,09	13,10	26,68
		3,946 ± 0,042	88,44 ± 0,94	27,28	61,16	11,58	20,34
55	4,4621	3,993 ± 0,065	89,30 ± 1,45	27,55	61,75	10,70	15,68
		3,986 ± 0,063	89,34 ± 1,67	27,56	61,78	10,68	10,38
		4,006 ± 0,034	88,77 ± 0,77	27,59	62,06	10,23	5,32
70	5,1511	4,488 ± 0,056	87,13 ± 1,09	37,44	49,69	12,87	14,83
75	5,5053	4,635 ± 0,102	84,19 ± 1,88	41,43	42,76	15,81	14,71
80	5,9118	4,756 ± 0,053	80,44 ± 0,90	45,55	35,09	19,58	15,02
85	6,3832	4,804 ± 0,068	76,82 ± 1,07	49,68	27,14	23,18	15,18
90	6,9362	5,171 ± 0,082	74,56 ± 0,76	55,47	19,09	25,44	15,98

TABELA 4 - Densidade dos núcleos combustíveis constituídos de cermetes U₃O₈-Al obtidos por laminação e respectivas frações volumétricas de U₃O₈ e Al e porosidades.

tempo suficiente para encaixar os compactados.

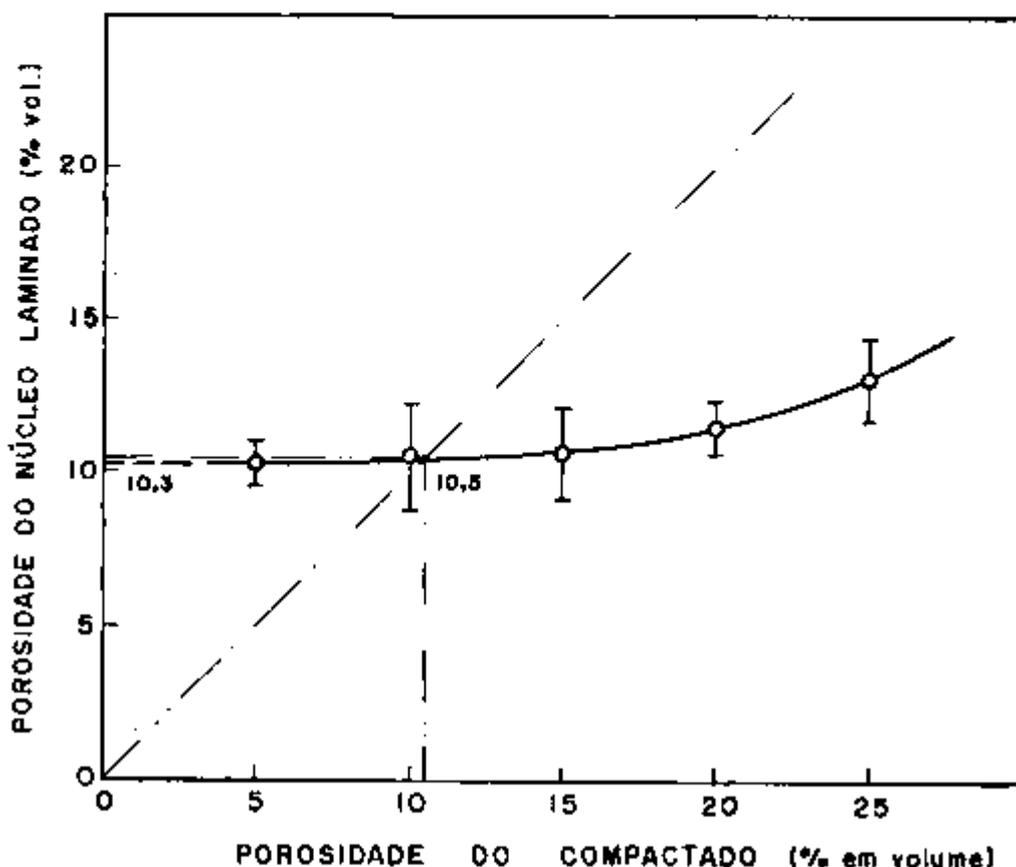


FIGURA 33 - Efeito da porosidade inicial do compactado sobre a porosidade do núcleo obtido por laminação.

Pode-se observar nesta figura que, durante a laminação, existe a densificação dos compactados com porosidades superiores a aproximadamente 10,5% em volume. Por outro lado, o efeito é contrário nos compactados com porosidades inferiores a este valor, ou seja, existe um acréscimo de porosidade durante a laminação.

Ainda, pode-se observar que, independentemente da porosidade do compactado de partida, a porosidade dos núcleos laminados tendem a se igualar, atingindo um equilíbrio. O valor desta porosidade de equilíbrio, para nossas condições de fabricação, está em torno de 10,3% em volume, como mostra a figura 33. Possivelmente, o desvio deste valor para núcleos obtidos de compactados com alta porosidade (20 e 25% em volume) é decorrente das irregularidades observadas nestes núcleos e descritas no item anterior.

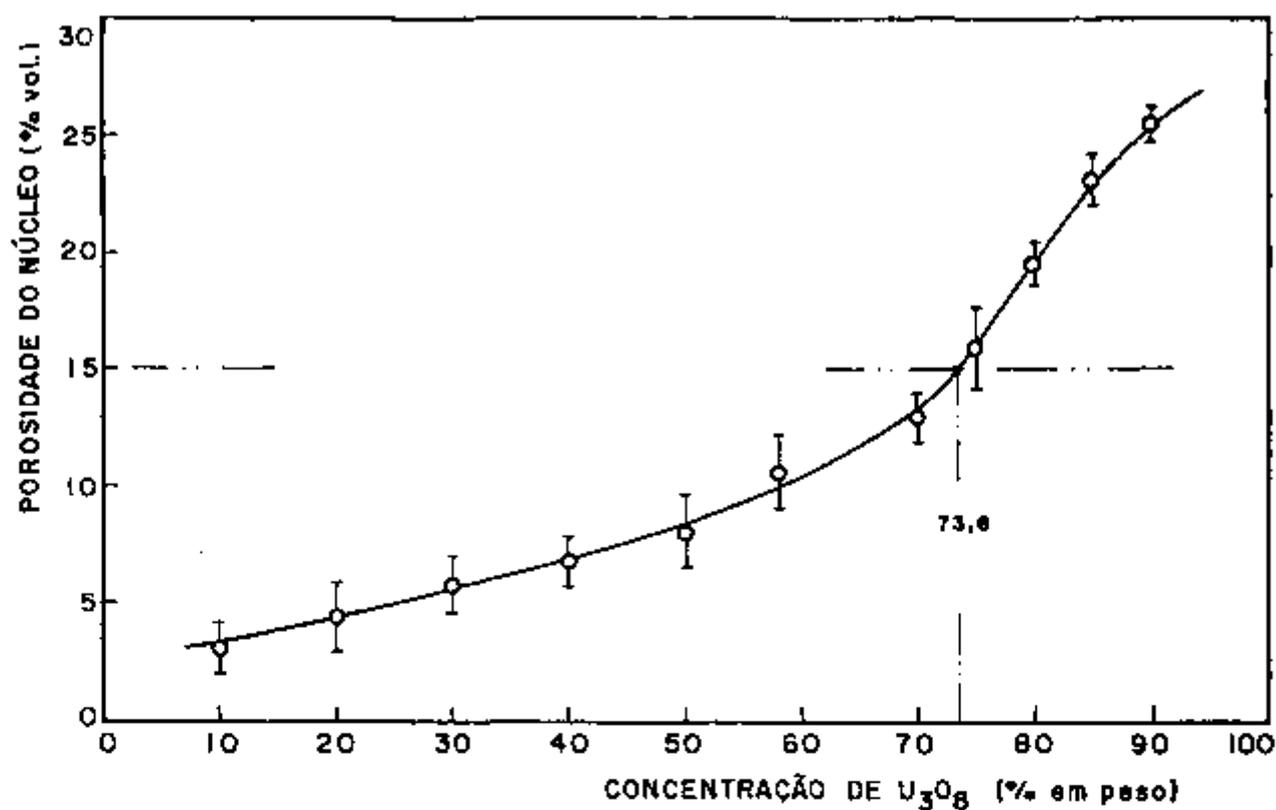
Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos

por Martin e Martin^{60,59}. Seus trabalhos, estudando a fabricação de placas combustíveis a base de dispersões U_3O_8-Al e UAl_x-Al , mostraram que após o primeiro passe de laminação a quente a porosidade do núcleo já atinge um equilíbrio, mantendo-se durante toda a laminação a quente em torno de 7% em volume. Posteriormente, durante a laminação a frio, esta porosidade de equilíbrio aumenta linearmente com a redução, chegando a um valor em torno de 10% em volume para uma redução total a frio de 18,9% em espessura. Este aumento da porosidade durante a laminação a frio é resultado da fragmentação das partículas de U_3O_8 com posterior alinhamento destes fragmentos ("stringering")^{81,82}. Pode-se concluir, portanto, que o fator principal que determina a porosidade final do núcleo laminado não é a densidade inicial do compactado, principalmente se for superior a 85% da densidade teórica, mas sim as condições de laminação e a resistência à fragmentação das partículas de U_3O_8 .

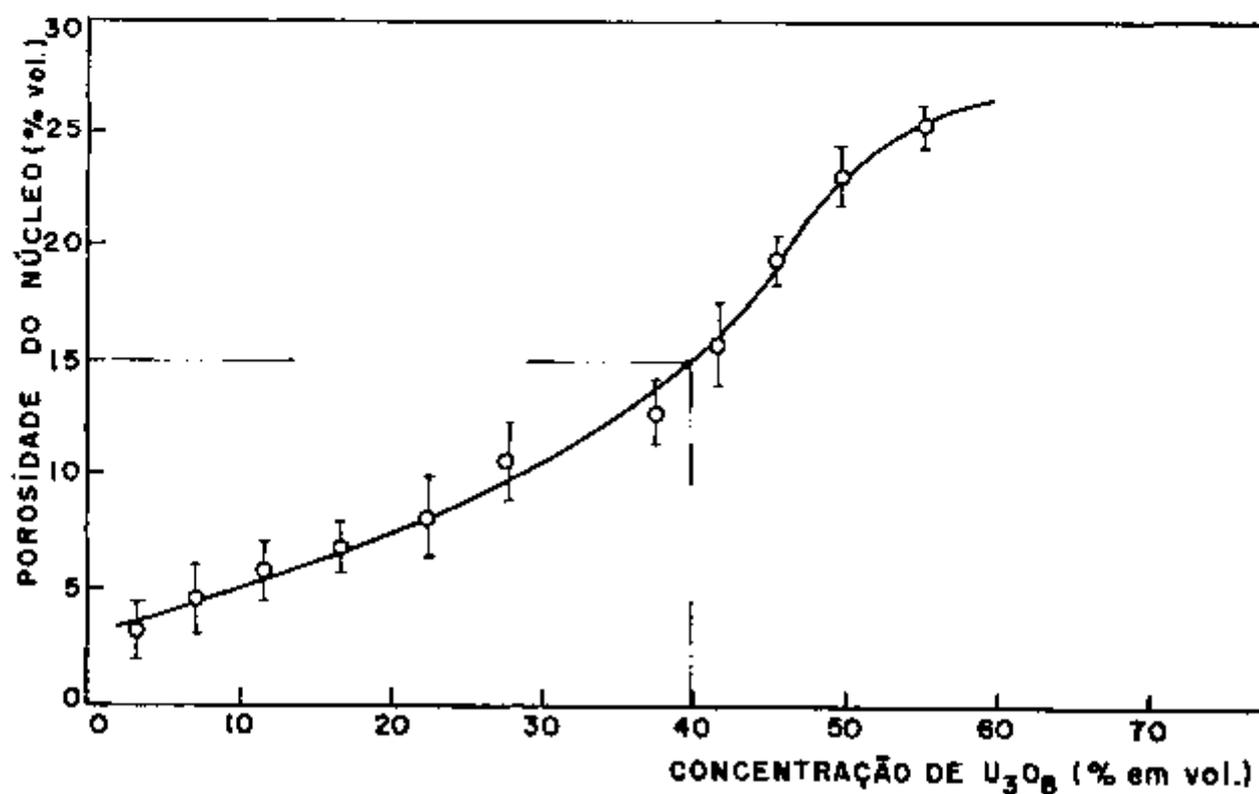
A figura 34 mostra o efeito da concentração de U_3O_8 sobre a porosidade dos núcleos U_3O_8-Al após a laminação a frio. Foram utilizados compactados com densidade de 85% da densidade teórica contendo de 10 a 90% em peso de U_3O_8 . Cada ponto representa a porosidade média de 12 núcleos laminados a partir de compactados 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. Convém notar que concentrações acima de 70% em peso correspondem a frações volumétricas de alumínio no núcleo menores que 50%.

Nota-se que, dependendo da concentração de U_3O_8 no cermet, pode existir uma densificação do núcleo (concentrações de U_3O_8 abaixo de aproximadamente 73,6% em peso ou 40% em volume) ou um aumento da sua porosidade em relação à porosidade do compactado 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



B

FIGURA 34 - Efeito da concentração de U_3O_8 (A - % em peso e B - % em volume) sobre a porosidade do núcleo obtido por la minação.

Segundo Hobson e Leitten⁴⁶ a fragmentação das partículas de U_3O_8 durante a laminação depende da resistência à fragmentação da partícula, ligada à sua densidade e forma, da temperatura de laminação, da redução por passe e do espaçamento entre partículas. Uma vez que se mantiveram constantes as características do pó de U_3O_8 utilizado na fabricação de todas as amostras e o processo de laminação, a fragmentação das partículas deve ser dependente somente do espaçamento entre elas, que, por sua vez, depende da concentração de U_3O_8 na amostra.

Observando as micrografias da seção longitudinal dos núcleos laminados (corte na direção de laminação), apresentados no próximo item, além de verificarmos a presença de fragmentação de partículas de U_3O_8 , com posterior alinhamento dos fragmentos ("stringering"), podemos observar, para altas concentrações de U_3O_8 , vazios alongados na direção de laminação. Estes vazios alongados devem ter sido formados por meio do arraste de partículas de U_3O_8 pelo fluxo de alumínio da matriz durante a deformação.

Tendo isto em vista, é de se supor que, durante a laminação, partículas de U_3O_8 fragmentam-se e são arrastadas, formando vazios, ao mesmo tempo em que a matriz metálica de alumínio se deforma plasticamente, destruindo ou fechando estes vazios. Aumentando-se a concentração de U_3O_8 , aumenta-se a formação de vazios (tanto por fragmentação quanto por arraste) ao mesmo tempo em que se diminui a fração volumétrica de alumínio, dificultando a destruição dos vazios formados, resultando num aumento da porosidade final do núcleo. Acima de 70% em peso de U_3O_8 , quando a fração volumétrica de alumínio no núcleo é menor que 50%, a fragmentação deve aumentar marcadamente, devido à grande possibilidade de choque entre partículas, ao mesmo tempo em que não existe mais a matriz metálica contínua de alumínio, responsável pelo fechamento dos vazios.

Esta porosidade do núcleo U_3O_8 -Al, segundo Martin e Richt⁶¹, está significativamente relacionada com o desempenho do combustível sob irradiação. Estes autores, comparando o desempenho de miniplacas combustíveis contendo núcleos de UAl_3 -Al e U_3O_8 -Al em testes de irradiação, atribuíram a maior estabilidade (menor inchamento) das dispersões U_3O_8 -Al à sua maior porosidade após a fabricação, possibilitando uma acomodação dos gases de fissão. Ainda, seus dados demonstraram que, para a temperatura de seus testes (175°C),

pode-se calcular com razoável precisão o inchamento que irá ocorrer durante a irradiação sabendo-se a porosidade dos núcleos das placas combustíveis e o tempo de exposição. Testes de irradiação em combustíveis à base de dispersões indicaram que a porosidade presente na matriz da dispersão reduz a menos da metade o inchamento da placa combustível para uma determinada taxa de queima⁶⁴.

No próximo item são apresentadas as micrografias das nossas amostras de núcleos U_3O_8 -Al, onde pode-se observar qualitativamente as variações na concentração, distribuição e formas dos vazios.

III.1.4.3 METALOGRAFIA

A seguir estão apresentadas as micrografias ópticas de todos os tipos de núcleos U_3O_8 -Al obtidos como descrito anteriormente. São apresentadas micrografias de seções longitudinais e transversais à direção de laminação.

A figura 35 mostra as micrografias das amostras de núcleos contendo 58% em peso de U_3O_8 , fabricadas a partir de compactados com densidades variando entre 75 e 95% da densidade teórica.

A figura 36 mostra as micrografias das amostras de núcleos contendo de 10 a 90% em peso de U_3O_8 , fabricadas a partir de compactados com densidade constante de 85% da densidade teórica.

Apesar do inevitável arrancamento de algumas partículas de U_3O_8 durante a preparação metalográfica, podemos verificar na figura 35 que, nas micrografias dos núcleos laminados a partir de compactados com densidade acima de 85% da densidade teórica, não se pode, qualitativamente, observar variações consideráveis na fração volumétrica de vazios. Abaixo desta densidade para os compactados de partida, pode-se observar um aumento na fração volumétrica de vazios existentes no núcleo laminado com o aumento da porosidade inicial do compactado. Tais observações sustentam os resultados obtidos na determinação das densidades dos núcleos após a laminação, apresentados na figura 33.

Da mesma forma, confirmando os resultados das determinações das densidades dos núcleos laminados (figura 34), pode-se observar qualitativamente na figura 36 um aumento na fração volumétrica de vazios presentes nos núcleos laminados com o aumento da concentração de U_3O_8 . Para concentrações de até 40% em peso de U_3O_8 no nú



A

0,75 d_T



B



A

0,80 d_T



B



A

0,85 d_T



B

FIGURA 35 - Micrografias de núcleos de cermetos U_3O_8 -Al contendo 58% em peso de U_3O_8 fabricados a partir de compactados de diferentes densidades. Sem ataque. Aumento: 80 vezes.

A - Seção longitudinal B - Seção transversal



A

0,90 d_T

B



A

0,95 d_T

B

FIGURA 35 - continuação ...

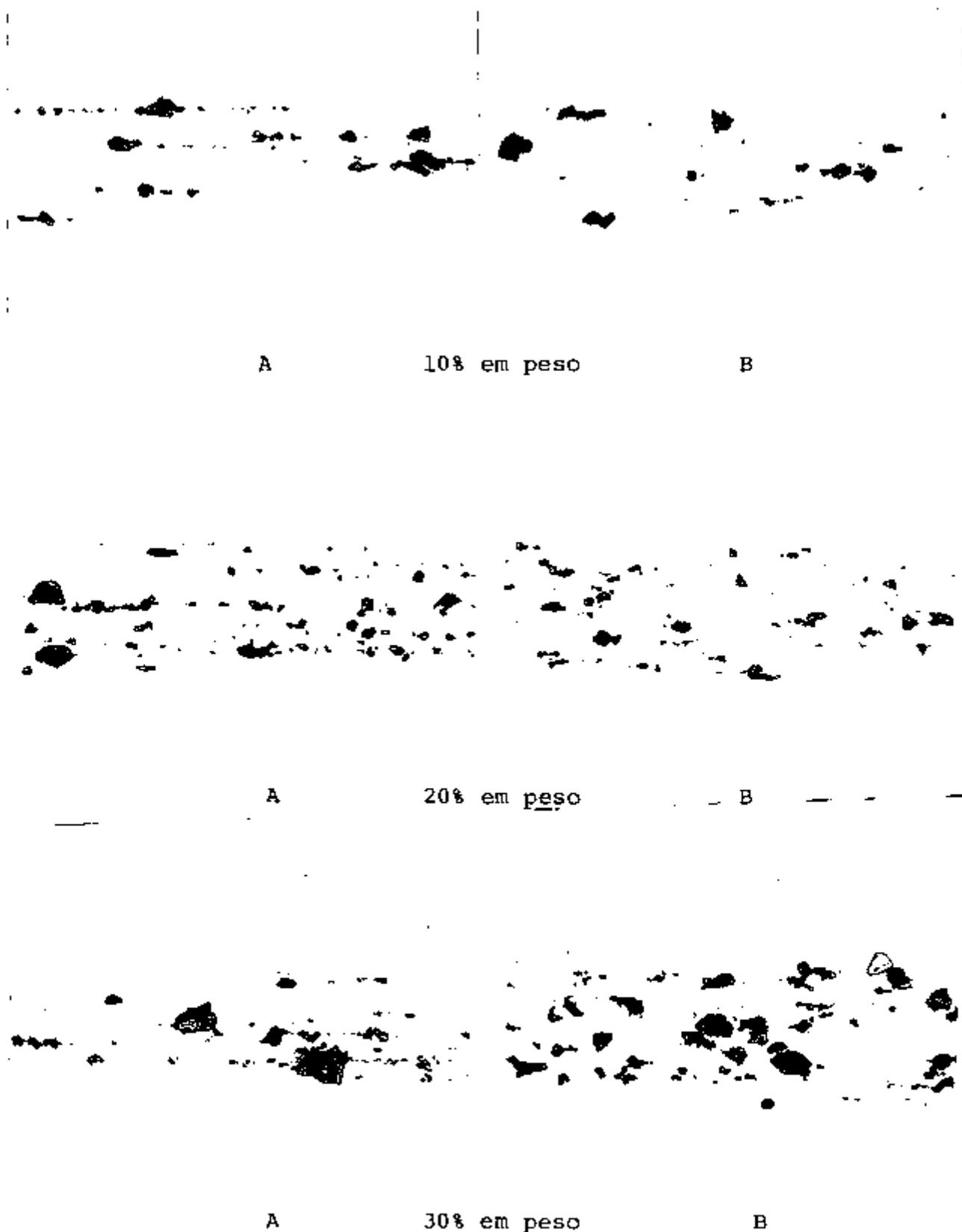


FIGURA 36 - Micrografias de núcleos de cermets U_3O_8 -Al contendo crescentes concentrações de U_3O_8 fabricados a partir de compactados com densidade relativa de $0,85 d_T$. Sem ataque. Aumento : 80 vezes.

A - seção longitudinal B - seção transversal



A

40% em peso

B



A

50% em peso

B



A

58% em peso

B

FIGURA 36 - continuação ...



A

85% em peso

B



A

90% em peso

B

FIGURA 36 - continuação ...

cleo, são poucos os vazios observados nas micrografias, o que sugere altas densidades. Nas micrografias de núcleos com concentrações de U_3O_8 de 50 a 70% em peso, observa-se um aumento gradativo na fração volumétrica de vazios. Comparando-se as micrografias das amostras contendo 70% e 75% em peso de U_3O_8 , pode-se verificar um aumento acentuado na fração volumétrica de vazios presentes no núcleo, aumento este que continua com o aumento da concentração de U_3O_8 no núcleo até 90% em peso.

Nas seções longitudinais das micrografias da figura 36, podemos observar que, para concentrações de U_3O_8 no núcleo superiores a 70% em peso, a matriz de alumínio não é mais a fase contínua e os vazios, alongados na direção de laminação, começam a aparecer interligados.

III.2 TESTES DE CORROSÃO

Como mencionado no item I.5, o objetivo deste trabalho é caracterizar a corrosão do núcleo de U_3O_8 -Al e do revestimento de placas combustíveis tipo MTR. As técnicas experimentais utilizadas nos testes de corrosão de núcleos e do revestimento, incluindo os métodos de avaliação da corrosão, foram distintas e independentes estando, portanto, descritas separadamente a seguir.

III.2.1 CORROSÃO DE NÚCLEOS U_3O_8 -Al

A avaliação da corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al foi realizada através da medição do volume de hidrogênio liberado quando estes foram expostos a água deionizada vinda diretamente do circuito de tratamento da água da piscina do reator IEA-R1.

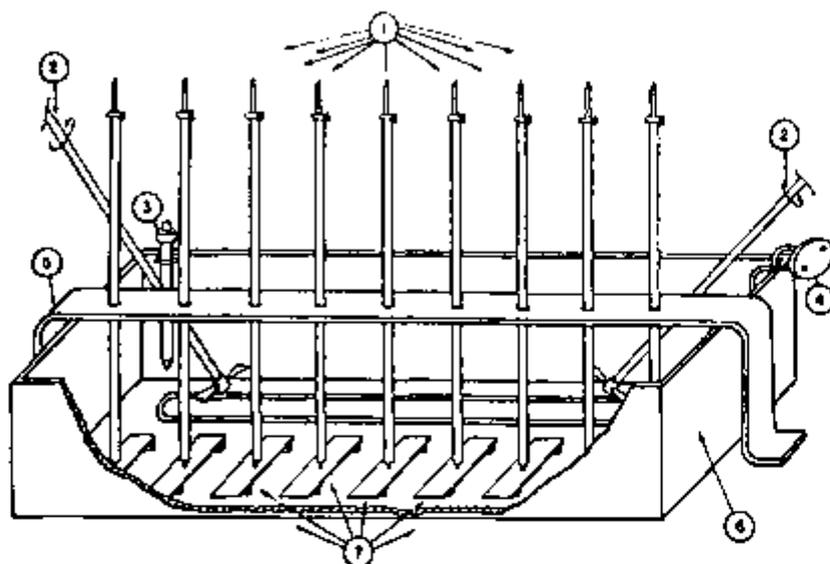
III.2.1.1 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Para os testes de corrosão de núcleos de placas combustíveis, amostras cortadas como mencionado no item III.1.4.2, contendo individualmente um núcleo U_3O_8 -Al, foram furadas sob a água deionizada contida em um tanque de polipropileno de dimensões 1 m X 0,4 m X 0,25 m de profundidade.

Sobre os furos, a uma distância de aproximadamente 5 mm da amostra, foram posicionadas verticalmente 9 buretas, de precisão $0,1 \text{ cm}^3$, que permitiram a coleta e medição do hidrogênio liberado.

O aquecimento da água do tanque foi efetuado através de uma resistência de aço inoxidável AISI 304 de potência 3000 W. A temperatura foi controlada com precisão da ordem de 1°C , utilizando-se um controlador de temperatura do tipo liga-desliga. Dois agitadores mecânicos (aço inoxidável AISI 304) foram responsáveis pela homogeneização da temperatura. As perdas por evaporação foram repostas através de um reservatório independente, situado acima do tanque.

A figura 37 mostra um esquema do equipamento experimental utilizando nos testes de corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al.



- 1 - buretas
- 2 - agitadores mecânicos
- 3 - controlador de temperatura
- 4 - aquecedor
- 5 - suporte
- 6 - tanque
- 7 - amostras

FIGURA 37 - Vista esquemática do equipamento experimental utilizado nos testes de corrosão de núcleos U_3O_8-Al .

III.2.1.2 CONDIÇÕES DOS TESTES E MÉTODOS

Os testes foram realizados a 30, 50, 70 e 90°C, temperaturas estas que abrangem a faixa de temperaturas da água durante a operação do reator IEA-R1⁶⁶. Três amostras, correspondendo a cada composição e densidade do cermet, foram testadas a cada temperatura.

Atendida 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, mostrada nas radiografias das figuras 25 e 26, e seu diâmetro foi de 0,8 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. Como mencionado no item II.4, 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 tabela 5 mostra uma análise química típica desta água.

O_2 dissolvido	-	3,8 mg/l
Cl^-	-	0,2 ppm
Fe	-	0,05 ppm
Cr	-	<0,005 ppm
Cu	-	<0,002 ppm
Ni	-	<0,005 ppm
Al	-	<0,01 ppm
Mg	-	<0,01 ppm
Mn	-	<0,004 ppm
Ca	-	<0,01 ppm
Na	-	<0,05 ppm
SiO_2	-	<0,6 ppm

TABELA 5 - Análise química da água utilizada nos testes de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al.

A máxima duração dos testes foi de 48 horas. Alguns testes tiveram duração de 24 horas, uma vez que, passadas apenas 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.

III.2.2 CORROSÃO DO REVESTIMENTO

A avaliação da corrosão do revestimento foi realizada por meio da variação da massa de amostras retiradas das placas fabricadas em regiões onde não existiam núcleos. Estas amostras foram expostas a água deionizada vinda diretamente do circuito de tratamento da água da piscina do reator IEA-R1.

III.2.2.1 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Para os testes de corrosão do revestimento, foi montado, no Departamento de Metalurgia Nuclear, um circuito fechado capaz de circular água, permitindo que as amostras de alumínio fossem imersas em água corrente. A figura 38 mostra um esquema do equipamento experimental utilizado.

O sistema tem capacidade total aproximada de 70 l e é constituído por um tanque de polietileno de capacidade 45 l, onde a água é aquecida, ligado a uma bomba centrífuga que circula esta água através da seção de teste, retornando-a ao tanque. A velocidade da água é controlada através de um registro de PVC situado após a seção de teste.

Antes do registro de controle da vazão é feita a tomada de água para o sistema de purificação. Este sistema é um circuito em paralelo que contém um resfriador de vidro e um deionizador de leito misto, com capacidade para 30 l/h. A água é previamente resfriada a uma temperatura de 40°C , passa pelo deionizador e retorna ao tanque. A vazão neste sistema é controlada através de um registro de PVC situado antes do resfriador e uma coluna deionizadora é man

- 1 - tanque principal
- 2 - dreno
- 3 - uniões
- 4 - seção de teste. (veja detalhes de montagem na figura 39)
- 5 - registro de controle de vazão do circuito principal
- 6 - bôia responsável pelo acionamento do sistema de segurança
- 7 - manômetro
- 8 - registro de controle de vazão do circuito de purificação
- 9 - resfriador
- 10 - deionizador
- 11 - tanque auxiliar
- 12 - entrada de água de refrigeração
- 13 - aquecedores
- 14 - termopar
- 15 - controlador de temperatura
- 16 - bomba centrífuga

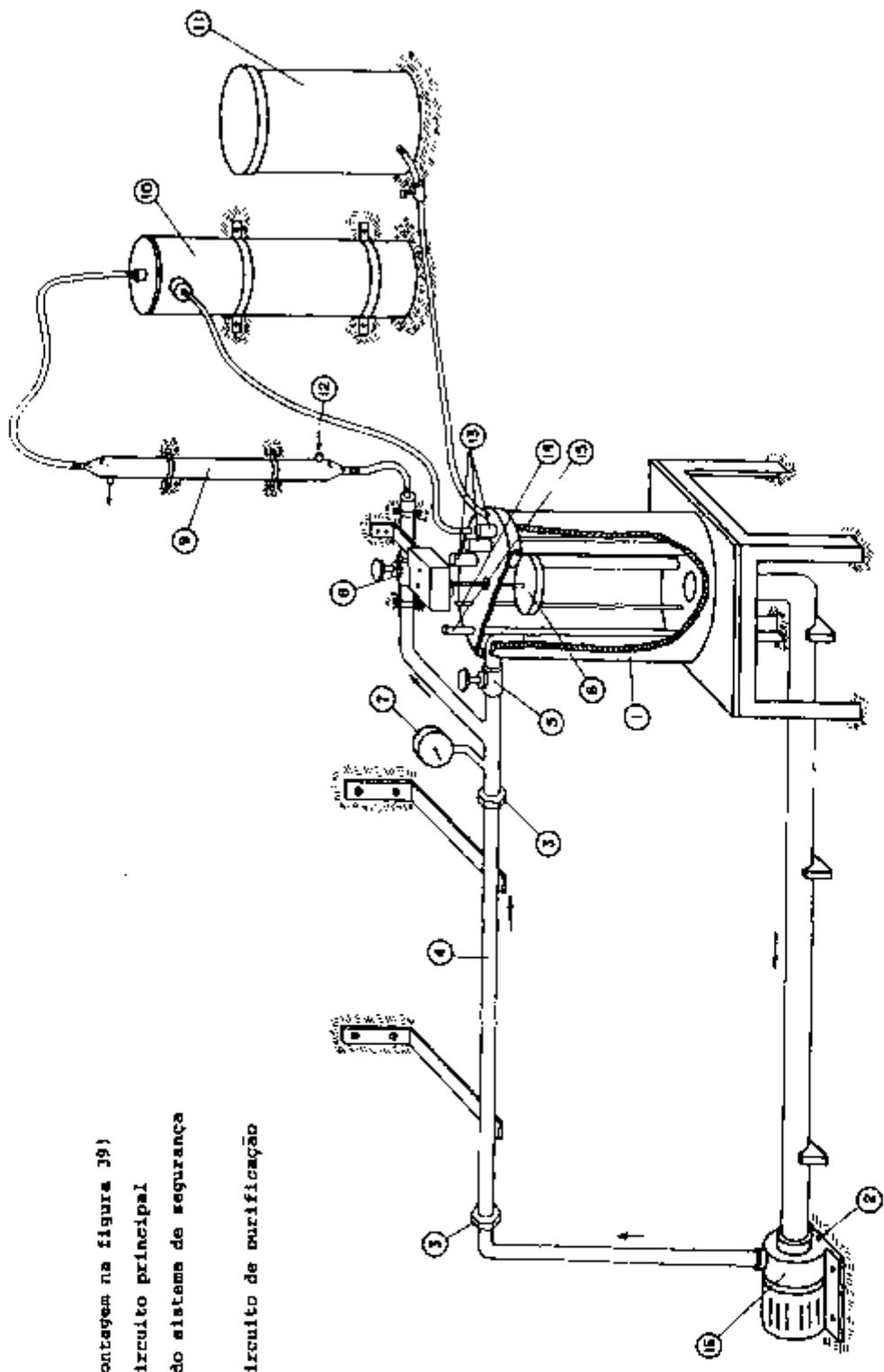


FIGURA 38 - Sistema experimental utilizado nos testes de corrosão do revestimento.

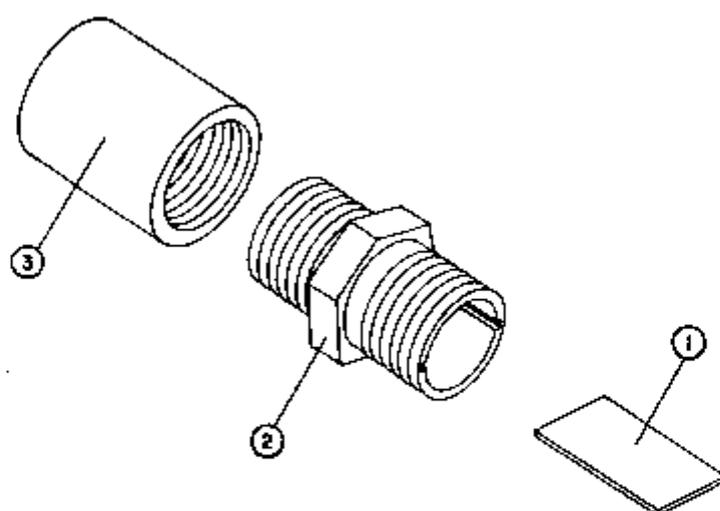
tida como reserva no caso de saturação das resinas da unidade em uso.

A tubulação que liga a base do tanque à conexão de sucção da bomba tem diâmetro de 38 mm e o restante da tubulação do sistema tem diâmetro de 19 mm. Todos os tubos utilizados são de PVC comercial.

O aquecimento foi efetuado através de 3 aquecedores elétricos de imersão com capacidade total de 3000 W, localizados no tanque. Estes aquecedores foram construídos utilizando-se tubos de alumínio 1100 de diâmetro 38 mm e comprimento 0,8 m, sendo que uma de suas extremidades foi fechada. Em cada tubo foi inserida uma haste de alumina que serviu como base para o enrolamento de fio para resistência elétrica. O espaçamento entre o elemento aquecedor e o tubo de alumínio foi preenchido com pó de alumina. Além destes, outros 2 aquecedores foram construídos, com capacidade de 1000 W cada um, que foram mantidos como reserva na eventual falha de algum aquecedor em operação.

Os aquecedores são controlados por meio de um controlador de temperatura tipo liga-desliga marca Danfoss, com seu bulbo de medição posicionado próximo ao fundo do tanque. A temperatura foi mantida constante durante cada teste e foi medida utilizando-se um termopar de cromel-alumel inserido num tubo de vidro contendo mercúrio, posicionado próximo à conexão do tanque com a tubulação de sucção. Foi realizado o registro contínuo da temperatura utilizando-se um registrador marca E.C.B. e a precisão do controle foi de 2°C. A homogeneização da temperatura foi realizada por meio da agitação causada pelo retorno da água no tanque e o gradiente de temperatura registrado entre a água do tanque e a que retorna após a circulação foi menor que 1°C para todas as temperaturas de ensaio.

A seção de teste, de comprimento 2,2 m, tem capacidade para fixação simultânea de 48 amostras e consiste de niples comerciais de PVC, contendo internamente duas ranhuras opostas de profundidade aproximada de 0,5 mm e largura 1 mm, interligados através de luvas, também de PVC. Nas duas extremidades da seção de teste existem duas uniões comerciais de PVC que permitem sua desmontagem, possibilitando a retirada e reposição de amostras. Todas as roscas foram vedadas utilizando-se fita de teflon. A figura 39 mostra o esquema de fixação das amostras e montagem da seção de teste.



- 1 - amostra de alumínio do revestimento 2 - niple de PVC
 3 - luva de PVC

FIGURA 39 - Esquema de fixação da amostra e montagem da seção de teste.

Para a circulação da água foi utilizada uma bomba centrífuga marca Allinox construída inteiramente em material plástico, podendo operar continuamente a temperaturas até 90°C . Após a seção de teste foi montado um manômetro para monitoração contínua da pressão do sistema, possibilitando-se a verificação de alguma eventual queda considerável na vazão.

Um outro tanque de polietileno, com capacidade para 50 l de água deionizada vinda diretamente do reator IEA-R1, situado acima do tanque principal, tem a função de repor a perda de água do sistema por evaporação e vazamentos nas conexões. A vazão de reposição é controlada através de um registro de PVC e o transbordamento do tanque principal é prevenido através de uma saída existente na sua parede lateral superior.

Foi montado um sistema de segurança, composto por uma bôia, situada na superfície do tanque principal, que é acionado quando o nível da água do tanque baixa além de um ponto determinado, desligando o sistema de aquecimento e a bomba centrífuga. Desta forma, pode-se evitar um eventual acidente devido à possibilidade de, por

causa da alta temperatura à qual a tubulação de PVC está submetida, alguma conexão soltar-se completamente, esvaziando o sistema e resultando na perda da bomba, dos aquecedores e do tanque principal.

O tanque principal e as tubulações, com exceção da seção de teste, foram envolvidos por uma camada de lã de vidro para minimizar perdas de calor.

III.2.2.2 CONDIÇÕES DOS TESTES E MÉTODOS

Para o estabelecimento das condições dos testes de corrosão do revestimento de placas combustíveis, tornou-se necessário o conhecimento das condições de operação do reator IEA-R1, operando a 2, 5 e 10 MW, no que se refere à velocidade do refrigerante na superfície da placa combustível e à distribuição de suas temperaturas.

Mello⁶⁶, por meio de programas de computação desenvolveu cálculos teóricos com o objetivo de determinar as condições de funcionamento do reator IEA-R1 quanto ao resfriamento do caroço, para diferentes potências de operação. Neste trabalho foi determinada a configuração provável para o caroço do reator, considerando-se a possibilidade de operação à potência de 10 MW, e localizou-se a região onde as condições termohidráulicas são as mais severas. Verificou-se que o perfil do fluxo de neutrons térmicos dentro do caroço possuía 4 picos acentuados, nas regiões onde as barras de controle e segurança são inseridas, devido à grande moderação dos neutrons pela presença de água nestas regiões. Portanto, concluiu-se que as temperaturas máximas ocorrem nos elementos combustíveis de controle ou, mais precisamente, nas placas combustíveis vizinhas aos canais da barra de segurança. Tomou-se as duas placas adjacentes a este canal e foi suposto que elas delimitam o canal de refrigeração mais quente do reator. A tabela 6 apresenta os valores calculados da velocidade da água e da temperatura máxima na superfície da placa do canal mais quente, assumindo-se a temperatura da água na entrada do caroço de 38°C e as prováveis vazões globais no caroço para a operação do reator IEA-R1 nas potências de 2, 5 e 10 MW.

Potência (MW)	Velocidade da água (m/s)	Temperatura superficial máxima (°C)
2	1,485	61,3
5	2,142	78,6
10	3,428	90,9

TABELA 6 - Valores calculados da velocidade da água e temperatura máxima na superfície da placa combustível, para os prováveis valores da vazão global no caroço do reator IEA-R1. (Ref. 76).

Estes pares de valores de velocidade da água e temperatura foram utilizados nos nossos testes no sentido de simular as condições de operação do reator IEA-R1 nas potências de 2, 5 e 10 MW.

As temperaturas apresentadas na tabela 6 são os resultados dos cálculos efetuados por Mello⁶⁶, sem a consideração de fatores de incerteza aplicados aos parâmetros e fórmulas utilizadas. As temperaturas obtidas por este autor considerando fatores de incerteza combinados segundo o método convencional, onde as fontes de incerteza são estatisticamente dependentes e atuando simultaneamente no sentido mais desfavorável, não puderam ser mantidas como as temperaturas de nossos testes devido às limitações experimentais, uma vez que seus valores são demasiado altos (acima de 100°C), impossibilitando a operação do nosso equipamento experimental.

Como mencionado no item anterior, a temperatura da água foi mantida constante durante o teste, controlada com precisão de 2°C, e não foram observadas diferenças de temperatura superiores a 1°C. A temperatura foi registrada continuamente durante o decorrer de todo o teste.

Após a montagem das amostras e atingida a temperatura de teste, por meio da medição da vazão e conhecendo-se a área da seção transversal do porta-amostras, ajustou-se a velocidade do fluxo de água com o auxílio do registro de controle de vazão do circuito principal. A vazão foi determinada pela medição do volume de

água que passa pelo circuito principal durante um determinado intervalo de tempo.

A tabela 7 apresenta as velocidades da água e o intervalo de temperatura observado nos testes de corrosão do revestimento. Três testes foram realizados, doravante designados 2 MW, 5 MW e 10 MW, referentes às condições de operação do reator IEA-R1 às potências de 2, 5 e 10 MW, respectivamente. Os valores da velocidade da água correspondem à média dos valores obtidos em 10 medições de vazão. Os valores calculados do número de Reynolds (Re) também estão apresentados nesta tabela e indicam fluxo turbulento para as três condições de testes. No reator IEA-R1 os fluxos são turbulentos para todas as condições de operação (2, 5 e 10 MW) e os números de Reynolds calculados estão apresentados na tabela 7 para e feito de comparação.

Teste	Velocidade da água (m/s)	Temperatura (°C)	Re	
			Teste	IEA-R1
2 MW	1,47 ± 0,06	60 - 62	60329	29928
5 MW	2,16 ± 0,05	77 - 80	108855	48758
10 MW	3,38 ± 0,05	89 - 92	175389	83745

TABELA 7 - Valores da velocidade da água, faixa de temperatura observada e valores calculados do número de Reynolds para os três testes de corrosão do revestimento.

A água utilizada nos testes de corrosão do revestimento 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 x 10⁶ Ω.cm e seu pH entre 5,5 e 6,5. Esta é a mesma água que foi utilizada nos testes de corrosão de núcleos U₃O₈-Al e sua análise química típica está apresentada na tabela 5. Antes do primeiro teste, água desmineralizada circulou no sistema por 24 horas para lavagem.

Durante todos os testes, com o auxílio do circuito de purificação, a água foi continuamente deionizada e a resistividade e

pH, tanto da água utilizada no circuito principal como da água proveniente do circuito de purificação, foram medidos diariamente. Estas medidas foram realizadas em amostras resfriadas a 25°C e a tabela 8 mostra os intervalos de variação da resistividade e pH da água do circuito principal para cada teste. Não foi necessária a troca da coluna trocadora de ions, visto que, ao final do último teste, o valor da resistividade da água proveniente do circuito de purificação ainda estava acima de $0,8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

Teste	Resistividade (M Ω .cm)	pH
2 MW	0,65 - 0,86	5,8 - 6,0
5 MW	0,55 - 0,62	5,6 - 5,9
10 MW	0,43 - 0,54	5,3 - 5,5

TABELA 8 - Valores da resistividade e pH da água utilizada nos testes de corrosão do revestimento.

Por meio do registrador de temperatura, foi possível a verificação da ocorrência de possíveis interrupções nos testes por falta de energia elétrica. Várias interrupções foram observadas nos três testes e, retornando a energia elétrica, o sistema era reativado automaticamente, atingindo novamente as condições de teste. O tempo durante o qual o sistema permaneceu fora das condições preestabelecidas foi descontado do tempo total do teste.

As amostras de revestimento, com dimensões 19 mm x 12,5 mm x 1 mm de espessura, foram cortadas das extremidades das placas combustíveis fabricadas como descrito no item III.1.3. Para o teste de 10 MW foi necessária a redução do diâmetro do porta-amostra devido a limitações da bomba centrífuga, sendo que, nesse caso, as dimensões das amostras foram 16,5 mm x 12,5 mm x 1 mm de espessura. Os cortes foram efetuados utilizando-se uma guilhotina manual e a tabela 9 mostra uma análise espectrográfica do alumínio utilizado na fabricação destas amostras.

Elemento	% em peso
Fe	0,300
Si	0,080
Cu	0,006
Mn	0,009
Zn	0,010

Tabela 9 - Análise espectrográfica do alumínio utilizado na fabricação das amostras utilizadas nos testes de corrosão do revestimento.

Após o corte as amostras foram medidas com o auxílio de um paquímetro com precisão de 0,02 mm para o cálculo das áreas expostas.

Foi realizada a observação do estado da superfície de algumas amostras com o auxílio de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura. O objetivo destas observações foi a caracterização destas superfícies antes do teste de corrosão e, através delas, verificou-se a presença de heterogeneidades superficiais provenientes de várias fontes prováveis, como será discutido no próximo item.

Esta observações sugeriram a realização de um tratamento químico na superfície das amostras com a finalidade de eliminação das heterogeneidades observadas. Este tratamento superficial é comumente utilizado na limpeza da superfície de peças de alumínio e foi sugerido por Braga, Menezes e Cardoso¹², num relatório interno do Departamento de Metalurgia Nuclear, para o tratamento superficial de placas combustíveis para o reator IEA-R1. A sequência de procedimentos utilizados para a realização deste tratamento superficial está apresentada a seguir.

- imersão em solução de NaOH (6 a 10% em peso) por 1 minuto a 60°C.
- lavagem em água morna (35 - 40°C) corrente por 1 minuto. •

- imersão em solução de HNO_3 (30 a 50% em peso) por 1 minuto à temperatura ambiente.
- lavagem em água fria corrente por 5 minutos.
- lavagem em água deionizada morna (35 - 40°C) corrente por 15 minutos.
- imersão em solução de HNO_3 (10% em peso) por 1 minuto à temperatura ambiente.
- lavagem em água fria corrente por 5 minutos.
- lavagem em água deionizada fria corrente por 5 minutos.
- secagem ao ar.

Em cada teste (2, 5 e 10 MW) foram utilizadas amostras de revestimento sem tratamento superficial e com tratamento superficial, com o objetivo de comparação dos resultados e verificação da influência deste tratamento na corrosão do revestimento. As amostras com tratamento superficial foram inicialmente desengraxadas manualmente com acetona e, posteriormente, submetidas ao tratamento superficial descrito acima e as amostras sem tratamento superficial foram somente desengraxadas com acetona. Uma camada de aproximadamente 0,015 nm de alumínio foi removido da superfície das amostras durante o tratamento superficial.

Antes da pesagem, todas as amostras foram submetidas a secagem com ar quente e armazenadas num dessecador sob vácuo por 1 hora.

A pesagem foi realizada numa balança microanalítica eletrônica Mettler modelo BE22 de precisão 1 µg e, em seguida, as amostras foram montadas nos porta-amostras, como ilustrado na figura 39. Os porta-amostras foram identificados com um número, permitindo o conhecimento das características e do posicionamento de cada amostra. Foram utilizadas 48 amostras para cada teste.

Após intervalos de tempo, pequenos no início do teste e aumentando no decorrer do mesmo, grupos de 8 amostras, 4 amostras com sua superfície tratada e 4 sem tratamento superficial, foram retirados da seção de teste. Após a retirada de cada grupo de amostras, novos grupos foram colocados para manter constante a vazão e, con

sequentemente, a velocidade da água na seção de teste. A duração de cada teste ficou em torno de 20 dias.

Após sua retirada do sistema, foi efetuada a secagem das amostras com ar quente e estas foram armazenadas em dessecador sob vácuo por 1 hora antes de serem novamente pesadas. Após a pesagem, a superfície das amostras, anteriormente caracterizadas, foram novamente observadas para verificação do comportamento das heterogeneidades superficiais durante o teste de corrosão.

Após esta pesagem, as amostras foram tratadas quimicamente com a finalidade da retirada da camada superficial de óxido formado durante o teste com o mínimo de ataque do alumínio metálico abaixo deste. Este tratamento consiste na imersão das amostras numa solução de ácido crômico-fosfórico a 80°C por 10 minutos⁴. A composição desta solução está apresentada a seguir.

- ácido crômico (CrO₃) - 20g
- ácido fosfórico (H₃PO₄) (d=1,69 g/cm³) - 50 ml
- água deionizada suficiente para completar 1 litro de solução

Após o tratamento químico para retirada do óxido formado, as amostras foram submetidas a uma nova secagem com ar quente, armazenadas num dessecador sob vácuo por 1 hora e repesadas.

A avaliação da corrosão foi realizada por meio da variação da massa das amostras durante o teste. Foram traçadas curvas da variação de massa por unidade de área das amostras em função do tempo de exposição.

Por meio da diferença entre a massa inicial das amostras (antes do teste) e a sua massa após a retirada do óxido, pode-se determinar a massa total de alumínio perdida por unidade de área, utilizando-se a relação:

$$A_t = \frac{M_i - M_{so}}{S} \quad (10)$$

onde: A_t = massa total de alumínio perdida por unidade de área da amostra (mg/dm²).

M_i = massa da amostra antes do início do teste (mg).

M_{SO} = massa da amostra após o teste e após a retirada do óxido superficial (mg).

S = área da amostra (dm^2).

A massa de óxido presente na superfície das amostras por unidade de área, após um determinado período de exposição, pode ser determinada por meio da relação:

$$M_o = \frac{M_{CO} - M_{SO}}{S} \quad (11)$$

onde: M_o = massa de óxido presente na superfície da amostra por unidade de área (mg/dm^2).

M_{CO} = massa da amostra contendo óxido após a exposição (mg).

Considerando-se apenas a formação da bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sobre a superfície das amostras, pode-se calcular a espessura da camada de óxido presente na superfície das amostras:

$$e_o = \frac{M_o}{d_o} \times 10^{-1} \quad (12)$$

onde: e_o = espessura da camada de óxido (μm)

d_o = densidade da bayerita, igual a $2,5 \text{ g}/\text{cm}^3$, segundo Ervin e Osborn⁴⁰.

Considerando-se, ainda, apenas a formação da bayerita, a massa de alumínio presente no óxido por unidade de área pode ser calculada por meio da equação:

$$A_o = \frac{f \cdot (M_{CO} - M_{SO})}{S} \quad (13)$$

onde: A_o = massa de alumínio presente no óxido por unidade de área (mg/dm^2)

f = fator correspondente à razão $2\text{Al} : \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$$f = \frac{2 \cdot 26,9815}{2 \cdot 26,9815 + 6 \cdot 15,9994 + 6 \cdot 1,0080} = 0,3459$$

A massa de alumínio perdida por dissolução e/ou erosão da camada de óxido não foi determinada experimentalmente, mas pode ser calculada pela diferença entre a massa total de alumínio perdida e a massa de alumínio presente no óxido:

$$A_d = A_t - A_o \quad (14)$$

onde: A_d = massa de alumínio perdida por dissolução-erosão por unidade de área (mg/dm^2).

III.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS

Como mencionado no item anterior, foi realizada a observação da superfície de 6 amostras de revestimento com o objetivo de verificação da presença de heterogeneidades superficiais. Sendo assim, as superfícies destas amostras foram observadas com o auxílio de um microscópio óptico e de um microscópio eletrônico de varredura.

Destas 6 amostras, 3 sofreram o tratamento superficial mencionado no item anterior e suas superfícies foram novamente observadas com a finalidade de verificação do comportamento destas heterogeneidades superficiais durante o tratamento superficial.

Uma vez caracterizadas suas superfícies, estas 6 amostras, 3 com tratamento superficial e 3 sem tratamento, foram montadas em porta-amostras devidamente identificadas e foram testadas sob condições de 10 MW, que foi o teste mais severo de corrosão do revestimento. Após diferentes períodos de teste, juntamente com o grupo de 8 amostras, estas amostras foram retiradas do sistema e suas superfícies foram novamente observadas com o objetivo de verificação do comportamento das heterogeneidades superficiais durante o teste de corrosão.

A inspeção visual macroscópica da superfície destas 6 amostras, apenas desengraxadas manualmente com acetona, revelou a pre

sença de heterogeneidades pontuais, muitas vezes agrupadas, como mostram as fotografias da figura 40. Nota-se que este agrupamento de heterogeneidades encontra-se alongado na direção da laminação. Além destas heterogeneidades observou-se, também, a presença de riscos, como mostra a fotografia da figura 41.

Após a observação macroscópica inicial, a superfície das amostras foram observadas através de um microscópio óptico e de um microscópio eletrônico de varredura, com o objetivo de melhor detalhamento das heterogeneidades observadas macroscopicamente.

A figura 42-A mostra uma micrografia óptica da heterogeneidade observada na figura 40-A e a figura 42-B mostra uma micrografia eletrônica de varredura desta mesma heterogeneidade. Pode-se observar claramente através das micrografias que esta heterogeneidade é proveniente de uma partícula de um material contaminante que, caindo sobre a superfície da placa, foi fragmentada durante a laminação com posterior incrustação destes fragmentos na superfície da placa. Nota-se o alinhamento dos fragmentos incrustados na direção da laminação. O maior fragmento tem aproximadamente 40 μm na sua maior dimensão e o comprimento total do conjunto de incrustações alinhadas é de aproximadamente 500 μm . A análise de energia dispersiva destes fragmentos (EDAX - Energy Dispersive Analysis of X-Ray) mostrou a presença de Si como elemento principal, como mostra a figura 42-C. Nesta figura estão sobrepostas análises pontuais realizadas num ponto afastado da heterogeneidade, mostrando a presença apenas de Al (pico K_{α} representado por barras grossas), e num ponto sobre a maior partícula incrustada, mostrando a presença de Si (pico K_{α} representado por barras finas terminadas em ponto).

O resultado desta análise por EDAX, apresentado na figura 42-C, sugere que este tipo de contaminação é proveniente do refratário da mufla elétrica que, devido ao choque térmico resultante da sua abertura para retirada das placas antes de cada passe de laminação, se desprende da parede da mufla e cai sobre a superfície das placas, fragmentando-se e incrustando-se durante a laminação.

A figura 43 mostra uma heterogeneidade que corresponde a um agrupamento, alongado na direção de laminação, de pequenas partículas incrustadas na superfície da placa. Através do microscópio óptico (figura 43-A) notou-se que este tipo de heterogeneidade tem cor avermelhada. Através de microscopia eletrônica de varredura e análise por EDAX (figuras 43-B, 43-C e 43-D), verificou-se a pre

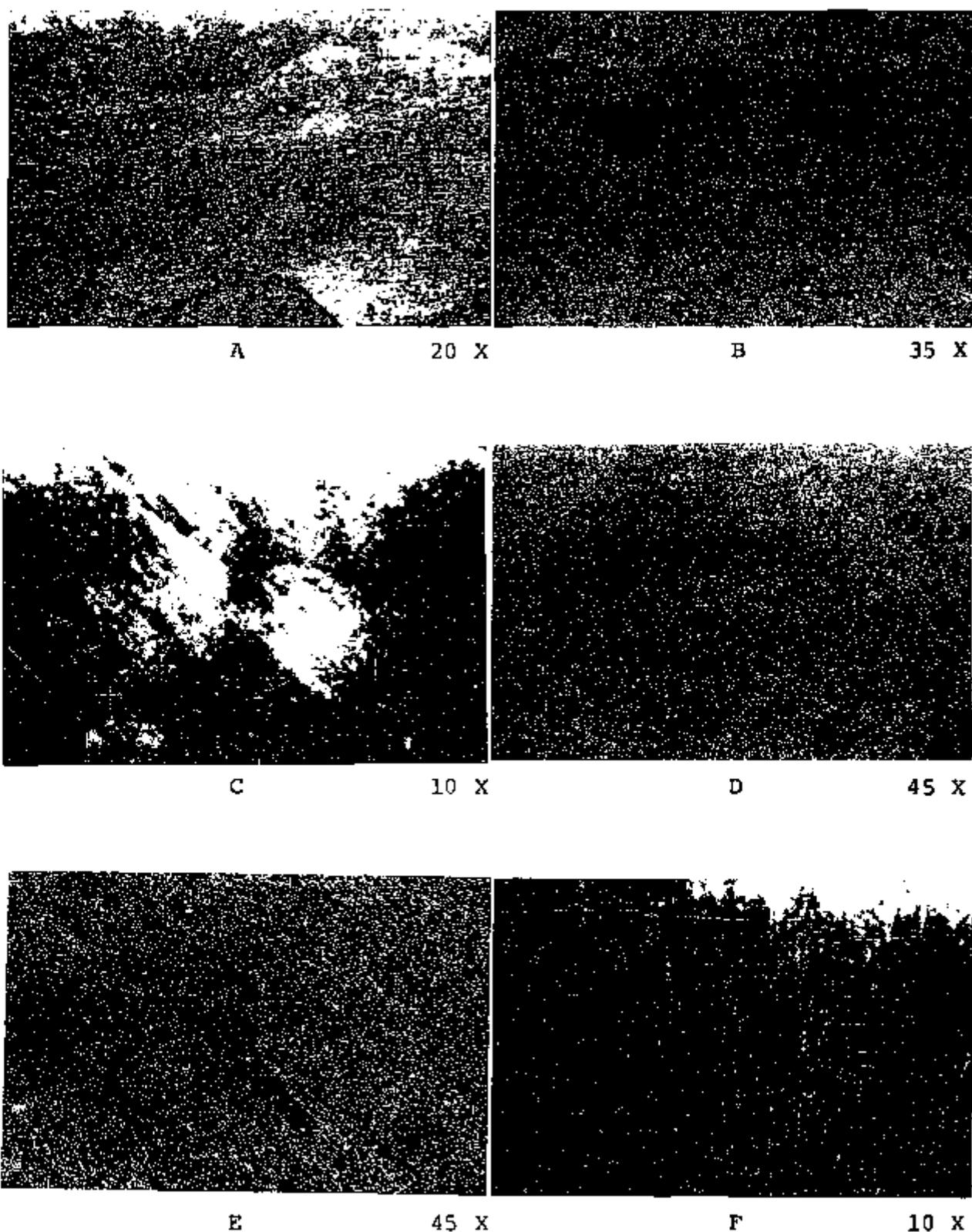


FIGURA 40 - Aspecto superficial de amostras de revestimento evidenciando a presença de heterogeneidades. Superfícies sem tratamento superficial.

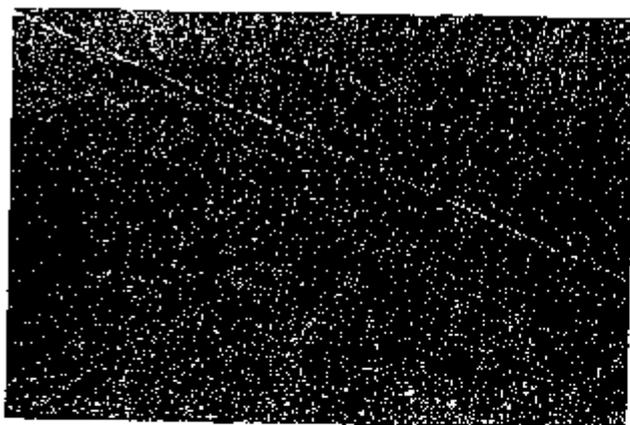
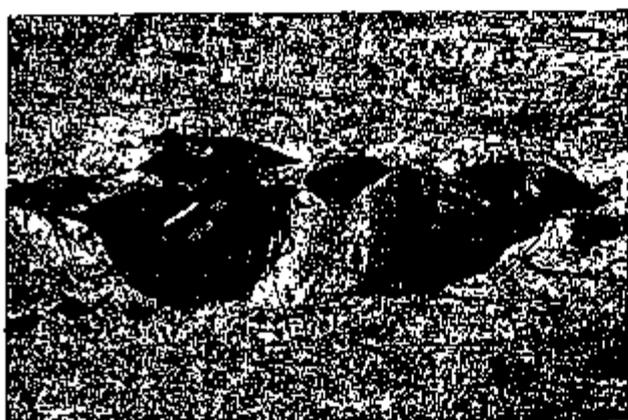
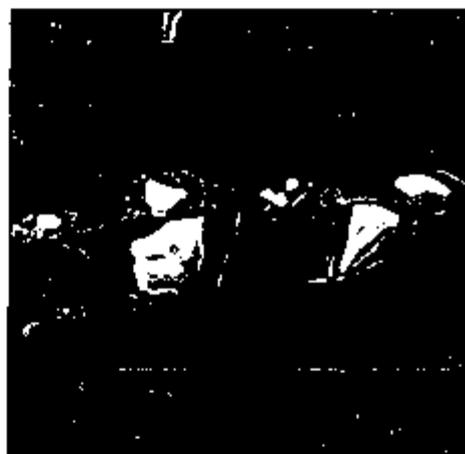


FIGURA 41

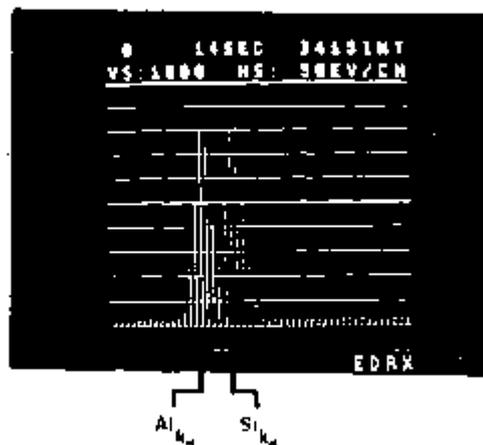
Aspecto superficial de amostra de revestimento evidenciando a presença de um risco. Superfície sem tratamento superficial. Aumento 45 X.



A



B



C

FIGURA 42 - Detalhe da heterogeneidade apresentada na figura 40a.

A - Micrografia óptica. Aumento 420 X.

B - Micrografia eletrônica de varredura. Aumento 330 X.

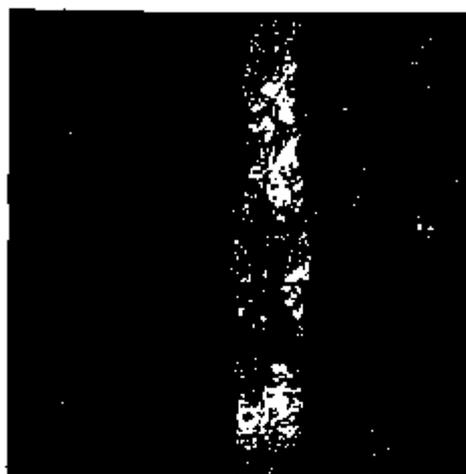
C - Análise através do EDAX.



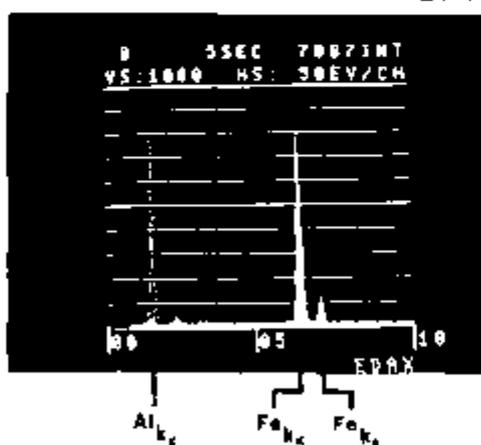
A



B



C



D

FIGURA 43 - Micrografias evidenciando incrustações de Fe na superfície de amostras de revestimento. Superfícies sem tratamento suocerficial.

- A - Micrografia Óptica. Aumento 420 X.
- B e C- Micrografias eletrônicas de varredura. Aumento 330 X e 165 X, respectivamente.
- D - Análise através do EDAX.

sença de Fe como elemento principal. Na figura 43-D estão sobrepostas análises pontuais realizadas num ponto afastado da heterogeneidade, mostrando a presença apenas de Al (pico K_{α} representado por barras finas terminadas em ponto), e num ponto sobre as partículas incrustadas, revelando a presença preponderante de Fe (picos K_{α} e K_{β} representados por barras grossas).

Possivelmente, houve contaminação superficial da placa com pequenas partículas (ou cavacos) de aço que se incrustaram na superfície e se oxidaram (cor avermelhada), posteriormente distribuindo-se de maneira alongada devido à laminação.

A exemplo da contaminação superficial pelo Fe, outros tipos de incrustações puderam ser observados. A figura 44 mostra micrografias eletrônicas de varredura que evidenciam incrustações de vários contaminantes, sempre presentes na superfície de todas as amostras observadas. A seguir estão apresentados os resultados da análise qualitativa através do EDAX dos fragmentos presentes em cada uma das micrografias eletrônicas de varredura apresentadas na figura 44:

- A E B - detectada a presença de Fe, Cr e Ni. Os fragmentos são, possivelmente, constituídos de algum tipo de aço inoxidável.
- C - detectada a presença de Fe e Cr, correspondendo, possivelmente, a algum tipo de aço inoxidável.
- D - detectada a presença de Cd e Fe.
- E - detectada a presença de Ni e Cu. Trata-se, provavelmente, de partículas de monel.
- F - detectada a presença de Si. Provavelmente, trata-se de sílica proveniente do refratário do forno de aquecimento de placas.
- G - detectada a presença de Fe, Cr e Ni na maioria das partículas. Nas 3 partículas agrupadas (região superior da micrografia) foi detectado Ca.
- H - detectada a presença de Pb e Fe.

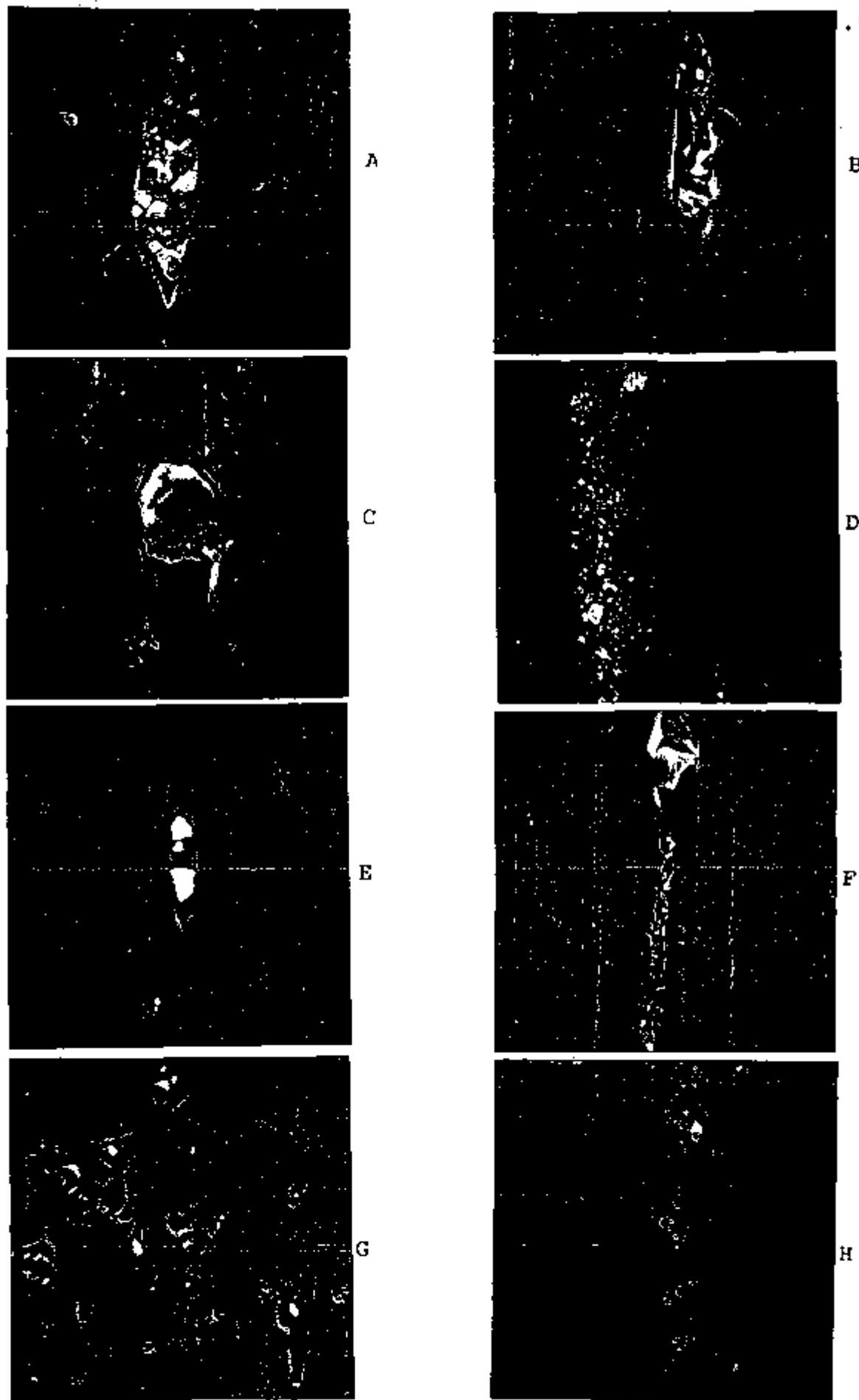


FIGURA 44 - Micrografias eletrônicas de varredura evidenciando in
crustações de vários contaminantes na superfície de
amostras de revestimento. Superfícies sem tratamento
superficial. Aumento 820 X.

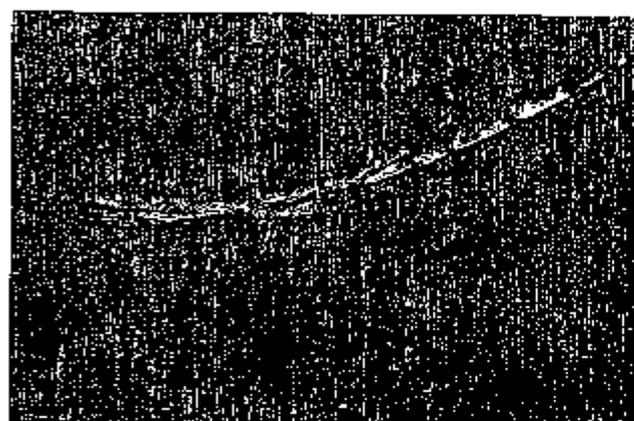
Durante as observações notou-se que dificilmente as incrustações aparecem isoladas (como no caso da figura 44-C), aparecendo normalmente na forma de um agrupamento de fragmentos menores alongados na direção da laminação. O tamanho de uma incrustação isolada variou de 1 μ m a, no máximo, 40 μ m e os agrupamentos atingiram comprimento de até 1 mm.

Estas contaminações devem, provavelmente, ser provenientes das seguintes fontes:

- contaminação superficial das placas de alumínio utilizadas como matéria prima. Incrustações já poderiam estar presentes.
- deposição de pequenas partículas de contaminantes na superfície dos cilindros de laminação, provenientes do manuseio do equipamento ou dos feltros de retenção do óleo utilizado como lubrificante, fixados em contato com a superfície dos cilindros. Durante a laminação tais partículas seriam incrustadas na superfície da placa.
- deposição e posterior incrustação de partículas do refratário do forno de aquecimento de placas, devido ao choque térmico resultante de sua abertura.
- contaminação das superfícies utilizadas na montagem do conjunto a ser laminado. Após a decapagem, as placas de revestimento são apoiadas em bancadas e outras superfícies durante a montagem. Partículas de contaminantes presentes sobre estas superfícies poderiam se aderir mecanicamente à superfície das placas de revestimento e seriam incrustadas durante a laminação.
- contaminação nas tenazes utilizadas no manuseio das placas durante a laminação.
- contaminação presente nos blocos de alumínio utilizados como suporte na soldagem dos conjuntos montados.
- contaminação pela poeira existente no ambiente, depositando-se na superfície das placas ou dos equipamentos utilizados na laminação.
- contaminação por partículas no óleo utilizado como lubrificante durante a laminação, aplicado na superfície dos cilindros.

Além de incrustações, outras heterogeneidades puderam ser observadas.

A figura 45 mostra a presença de riscos na superfície das amostras. A profundidade máxima dos riscos observados não excedeu a 20 μm .



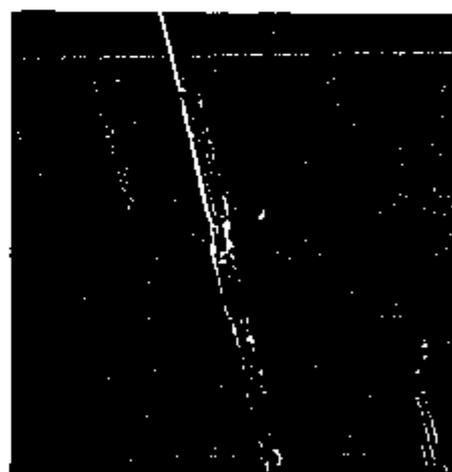
A 100 X



B 420 X



C 100 X



D 165 X

FIGURA 45 - Micrografias evidenciando riscos sobre a superfície das amostras de revestimento. Superfícies sem tratamento superficial.

A, B e C - Micrografias ópticas

D - Micrografia eletrônica de varredura.

A figura 46 mostra a presença de cavidades existentes na superfície das amostras. A profundidade máxima observada foi de 35 μm (figura 46-A) e análises através do EDAX revelaram somente a presença de alumínio.

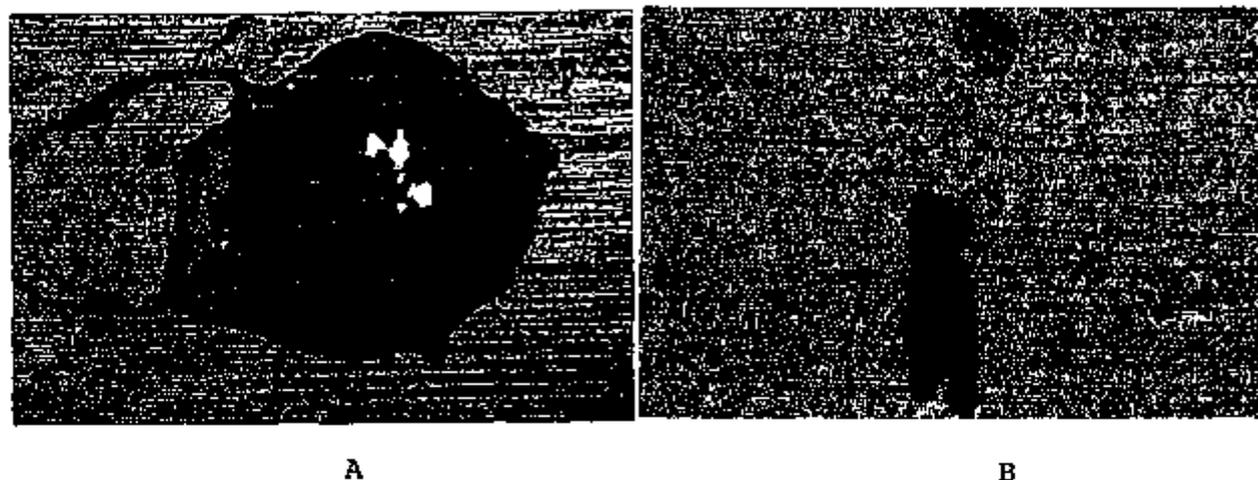
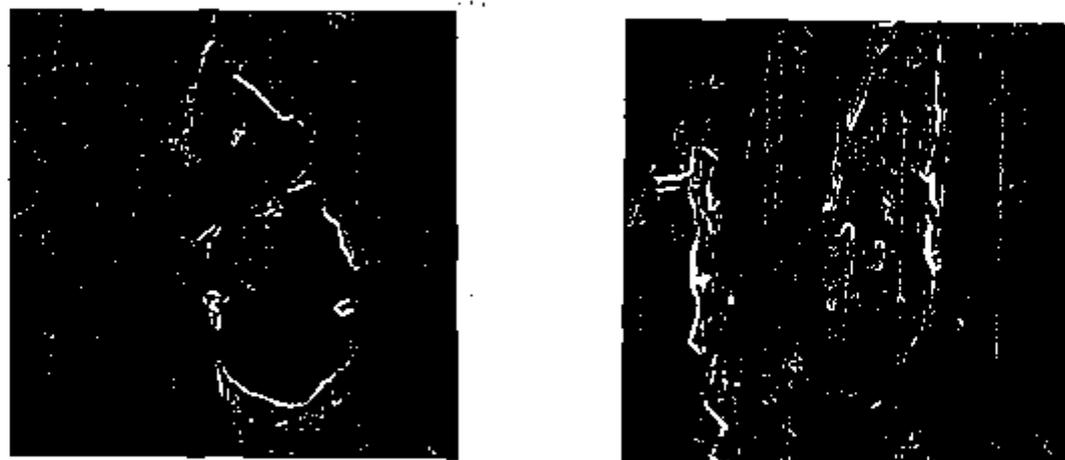


FIGURA 46 - Micrografias ópticas evidenciando a presença de cavidades na superfície das amostras de revestimento. Superfícies sem tratamento superficial. Aumento 420 X.

Finalmente, o último tipo de heterogeneidade observada está apresentada na figura 47. Este tipo de heterogeneidade sugere a desagregação de uma lâmina muito fina de alumínio da superfície da amostra durante a laminação (as linhas finas e paralelas são marcas deixadas pelo cilindro e mostram a direção de laminação). Este "desfolhamento" provavelmente é causado pela presença de inclusões de óxido de alumínio muito próximas à superfície (existentes na placa utilizada como matéria prima). No aquecimento, estas inclusões desenvolvem pequenas bolhas que devem ser rompidas durante a laminação e a inclusão de óxido de alumínio, abaixo destas, impossibilita o futuro caldeamento da lâmina de metal destacada. Análises através do EDAX revelaram somente a presença de alumínio neste tipo de heterogeneidade.

Antes de serem testadas, 3 amostras sofreram o tratamento superficial descrito anteriormente no item III.2.2.2, com a finalidade de remoção destas heterogeneidades superficiais observadas. A figura 48 ilustra o efeito deste tratamento.



A

B

FIGURA 47 - Micrografias eletrônicas de varredura evidenciando heterogeneidades superficiais causadas por inclusões de óxido de alumínio. Superfícies sem tratamento superficial. Aumento. Aumento 330 X.

Através das micrografias da figura 48 pode-se observar que as incrustações superficiais foram retiradas devido, provavelmente, à dissolução do alumínio ao redor das mesmas. Por meio de análises por EDAX, observou-se que nenhuma incrustações permaneceu na superfície das 3 amostras observadas (verificou-se a presença apenas de alumínio). Após o tratamento superficial, nos locais onde estavam alojadas as incrustações, observou-se apenas cavidades vazias com profundidades não superiores a $50\ \mu\text{m}$. Observou-se também que o ataque não é totalmente uniforme, podendo ser observados por toda a superfície pequenos pontos de ataque localizado, com diâmetro e profundidade inferiores a $3\ \mu\text{m}$. Os riscos não foram retirados pelo tratamento superficial e as imperfeições apresentadas na figura 47 não foram observadas após o tratamento, dando lugar a um ligeiro rebaixamento da superfície.



A



B



C

FIGURA 48 - Micrografias eletrônicas de varredura ilustrando o efeito do tratamento superficial sobre as heterogeneidades presentes na superfície de amostras de revestimento.

A e B - Aumento 330 X.

C - Aumento 820 X.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 CORROSÃO DE NÚCLEOS U_3O_8 -Al

IV.1.1 CURVAS DE EVOLUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Utilizando-se equipamento e método experimentais descritos no item III.2.1, foram executados ensaios de corrosão em amostras contendo núcleos U_3O_8 -Al com 10 a 90% em peso de U_3O_8 (2,9 a 62,5% em volume) nas temperaturas de 30, 50, 70 e 90°C. O objetivo foi o de avaliar o efeito da concentração de U_3O_8 e da temperatura da água sobre a corrosão dos núcleos (compactados de partida com densidade relativa de 0,85).

Da mesma forma, com o objetivo de verificar o efeito da densidade do compactado de partida sobre a corrosão do núcleo U_3O_8 -Al laminado, foram executados ensaios de corrosão em amostras contendo núcleos com 58% em peso de U_3O_8 fabricadas a partir de compactados com densidades relativas de 0,75 a 0,95.

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 de hidrogênio 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 49 e 50. Para facilitar a visualização do efeito da temperatura sobre a corrosão dos núcleos U_3O_8 -Al, na figura 51 estão apresentadas agrupadas as curvas de evolução de hidrogênio obtidas a 30, 50, 70 e 90°C a partir de

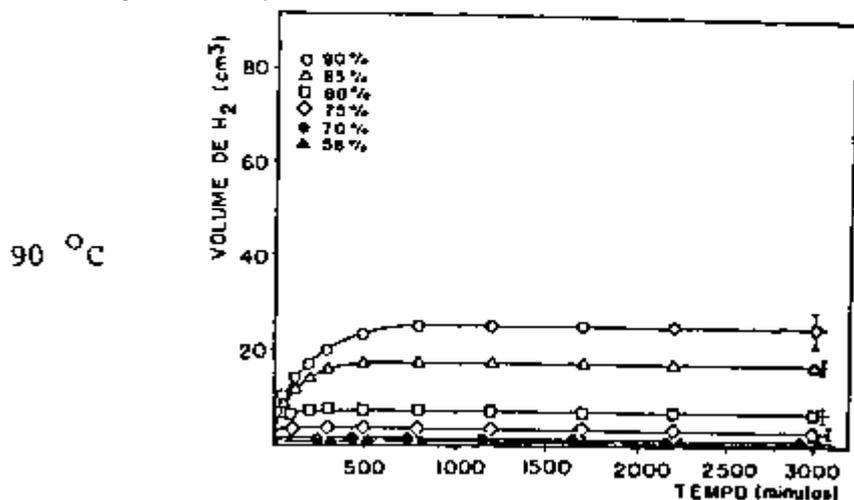
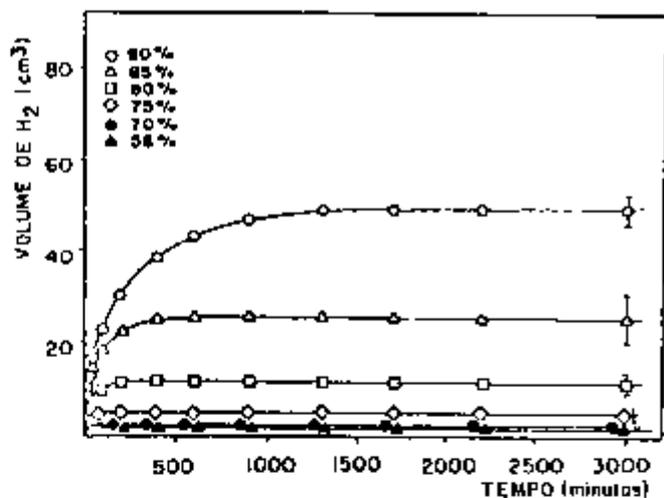
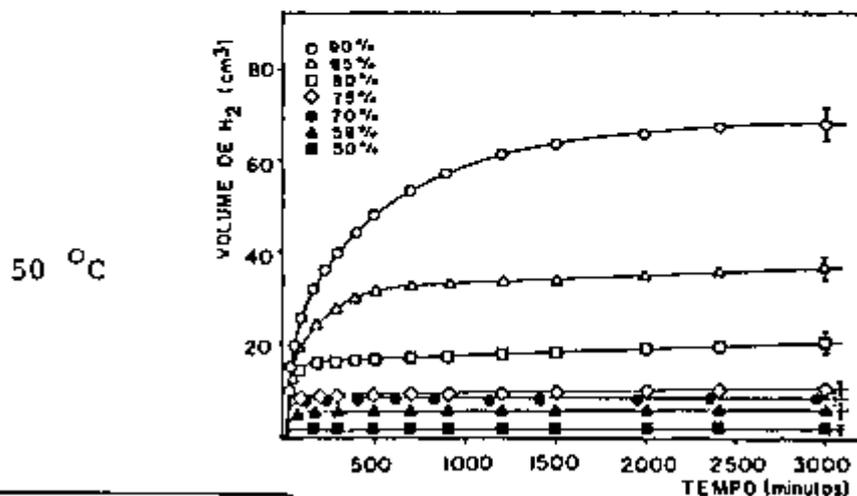
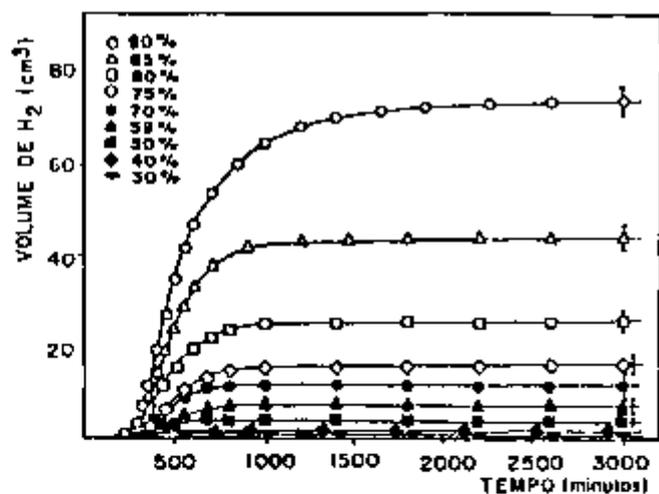
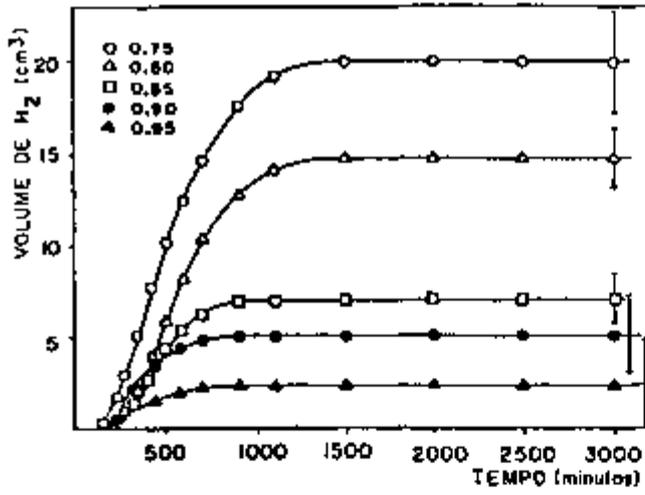
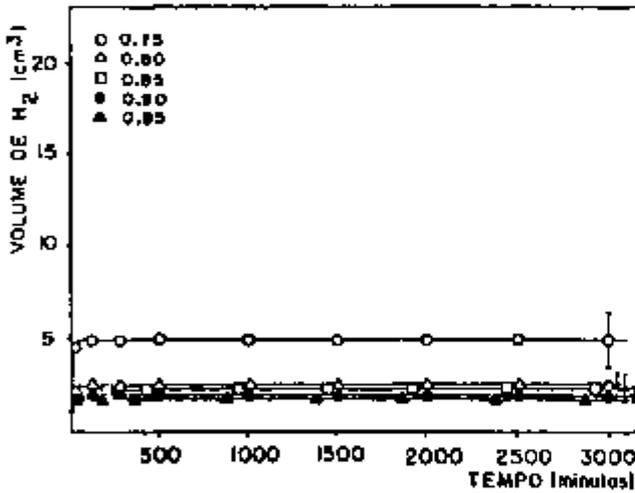
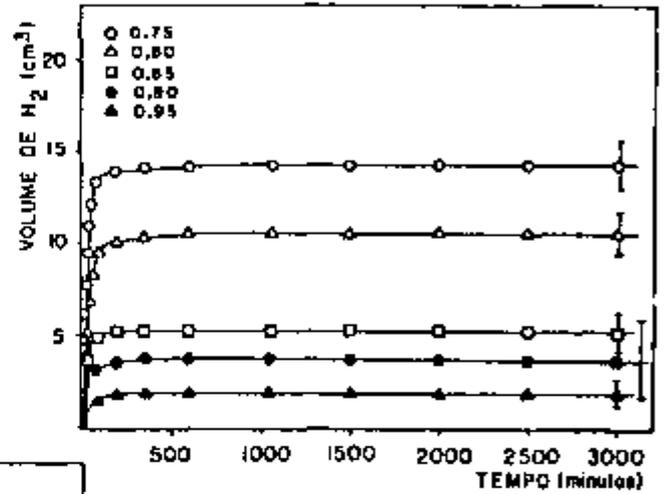


FIGURA 49 - Curvas de evolução de hidrogênio em amostras de núcleos contendo de 10 a 90% em peso de U_3O_8 . (compactados de partida com densidade relativa de 0,85).



50 °C



70 °C

90 °C

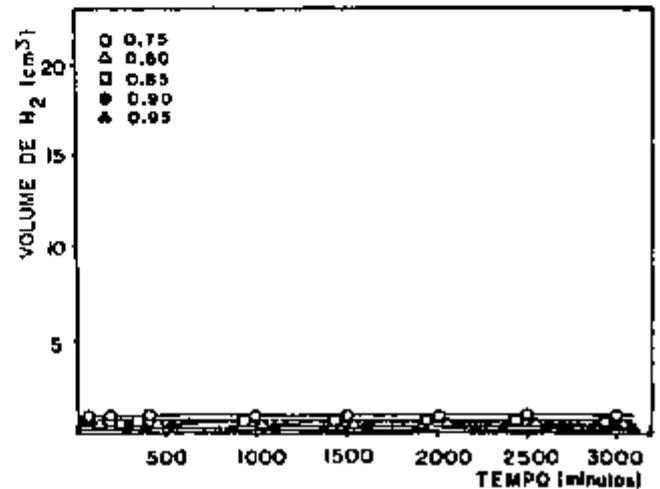


FIGURA 50 - Curvas de evolução de hidrogênio em amostras de núcleos contendo 58% em peso de U_3O_8 fabricados a partir de compactados com densidade relativa de 0,75 a 0,95.

núcleos contendo 58% em peso de U_3O_8 (densidade relativa do compactado de partida de 0,75). 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.

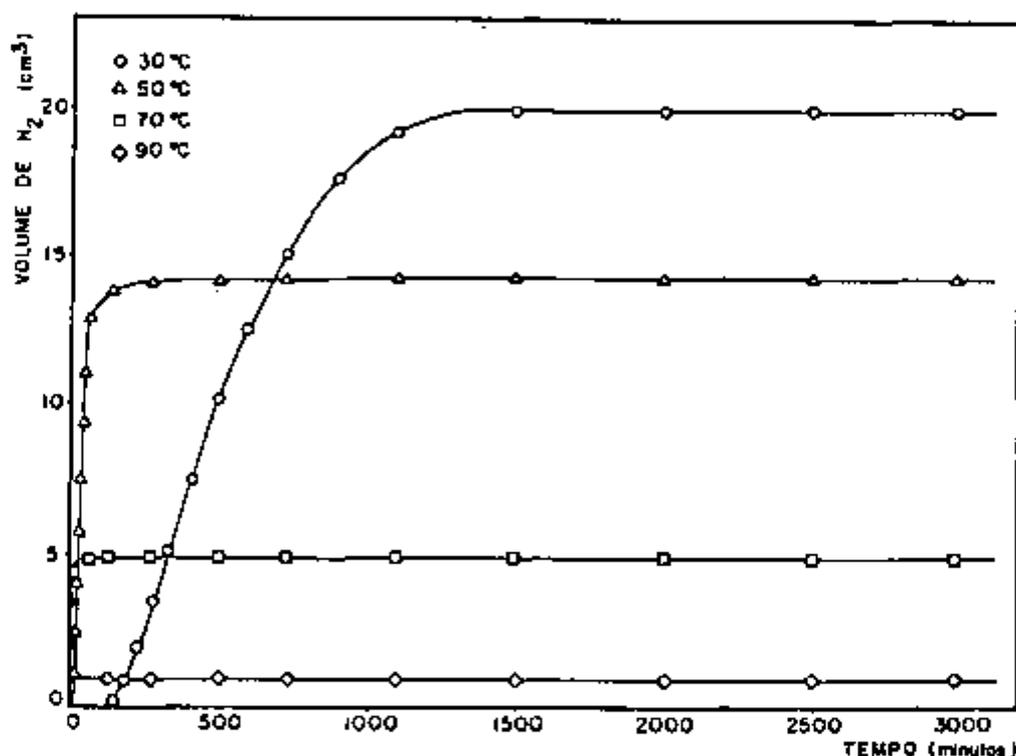


FIGURA 51 - Efeito da temperatura sobre a evolução de hidrogênio na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al.

É interessante observar, principalmente a baixas temperaturas ($30^{\circ}C$), a forma sigmoide 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.

IV.1.2 EFEITO DA POROSIDADE DO NÚCLEO E DA TEMPERATURA SOBRE O VOLUME TOTAL DE HIDROGÊNIO LIBERADO NA CORROSÃO DE NÚCLEOS U_3O_8 -Al

Nas figuras 49, 50 e 51 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 $30^{\circ}C$, até 40% em peso a $50^{\circ}C$ e até 50% em peso acima de $70^{\circ}C$). Ainda o aumento da porosidade presente no compactado de partida conduz à liberação de maiores quantidades de hidrogênio.

As figuras 52 e 53 ilustram o efeito da concentração de U_3O_8 presente no núcleo e da porosidade do compactado de partida sobre o volume total de hidrogênio liberado nos testes de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al, respectivamente, para cada temperatura.

A observação das micrografias das figuras 35 e 36 e a comparação das figuras 52 e 53 com as figuras 34-A e 33, respectivamente, indicam que a variação do volume total de hidrogênio liberado nos testes de corrosão dos núcleos em função da concentração de U_3O_8 presente e da porosidade dos compactados de partida está relacionada principalmente com o volume de vazios (porosidade) presente nos núcleos laminados.

De fato, o abrupto aumento da porosidade do núcleo para concentrações de U_3O_8 entre 70% e 80% em peso, observado na figura 34-A, corresponde ao também abrupto aumento do volume total de hidrogênio liberado no teste de corrosão, observável na figura 52, para a mesma faixa de concentração de U_3O_8 no núcleo (entre 70% e 80% em peso).

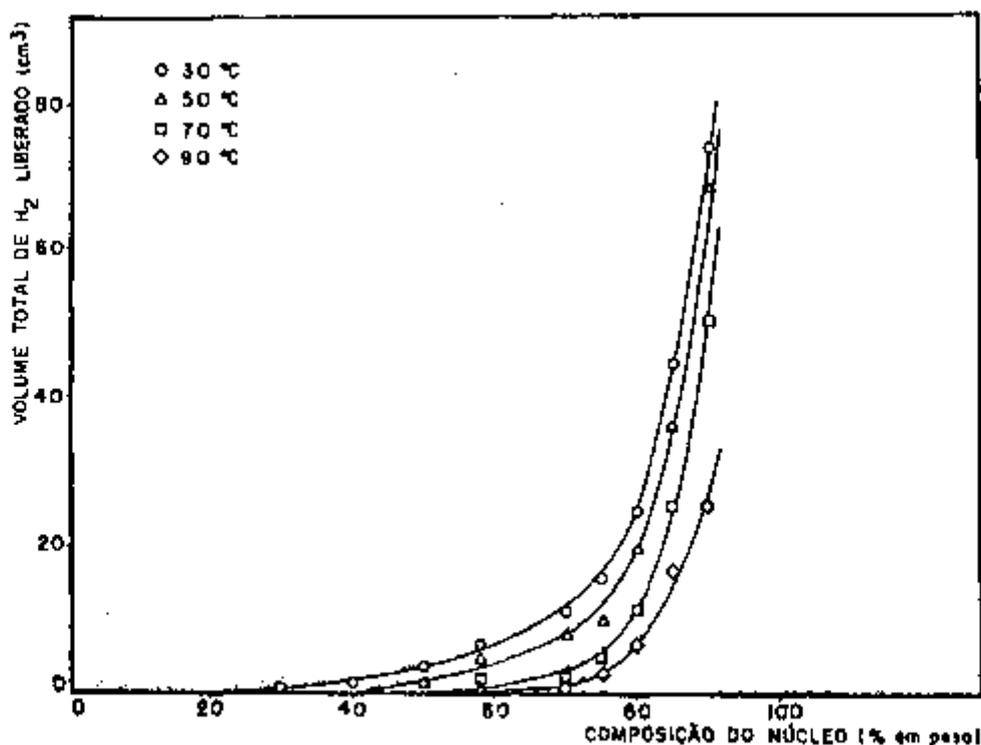


FIGURA 52 - Efeito da concentração de U_3O_8 sobre o volume total de hidrogênio liberado (compactados de partida com densidade relativa de 0,85).

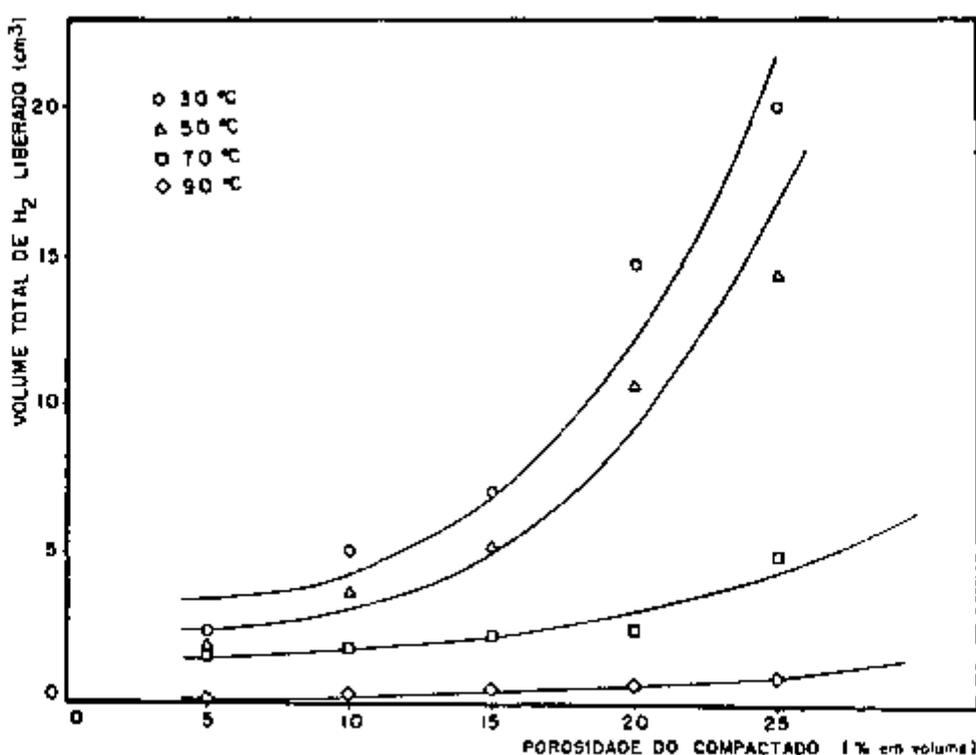


FIGURA 53 - Efeito da porosidade dos compactados de partida sobre o volume total de hidrogênio liberado (58% em peso de U_3O_8 no núcleo).

Além disto, da mesma maneira com que as porosidades iniciais, presentes nos compactados de partida, tendem a se igualar após a laminação dos núcleos com 58% em peso de U_3O_8 , uma atingindo uma porosidade de equilíbrio (figura 33), pode-se observar na figura 53 esta mesma tendência, onde, principalmente em temperaturas superiores a $70^\circ C$, o volume total de hidrogênio liberado tende a um equilíbrio. Ou seja, principalmente quando a porosidade do compactado de partida é inferior a 15% em volume, nota-se na figura 33 que o valor da porosidade do núcleo laminado é praticamente constante (10,3% em volume) e independente da porosidade do compactado de partida, conduzindo a pequenas variações no volume total de hidrogênio liberado quando comparadas com a dispersão dos resultados. Convém notar que, nestas comparações, o volume total de hidrogênio liberado é bastante sensível a variações de porosidade do núcleo pois pequenas variações desta porosidade levam a consideráveis variações no volume total de hidrogênio liberado, principalmente a baixas temperaturas.

Conclui-se, portanto, que o volume total de hidrogênio liberado na corrosão de núcleos U_3O_8 -Al é dependente fundamentalmente da porosidade de equilíbrio presente no núcleo laminado que, por sua vez, depende da concentração de U_3O_8 , da resistência à fragmentação das partículas de U_3O_8 (ligada à sua densidade e forma) e das condições de laminação, como discutido no item III.1.4.2.

A variação do volume de hidrogênio em função da porosidade do núcleo laminado para as várias temperaturas de teste está ilustrada na figura 54.

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 55 para cada porosidade do núcleo U_3O_8 -Al.

Uma regressão não linear múltipla, realizada através do "Statistical Analysis System (S.A.S.)", disponível no Departamento de Processamento de Dados do IPEN-CNEN/SP, permitiu o ajuste dos resultados experimentais à equação (15), que exprime a 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.

$$V = K_1 e^{\alpha_1 P} - K_2 T e^{\alpha_2 P} \quad \text{--(15)}$$

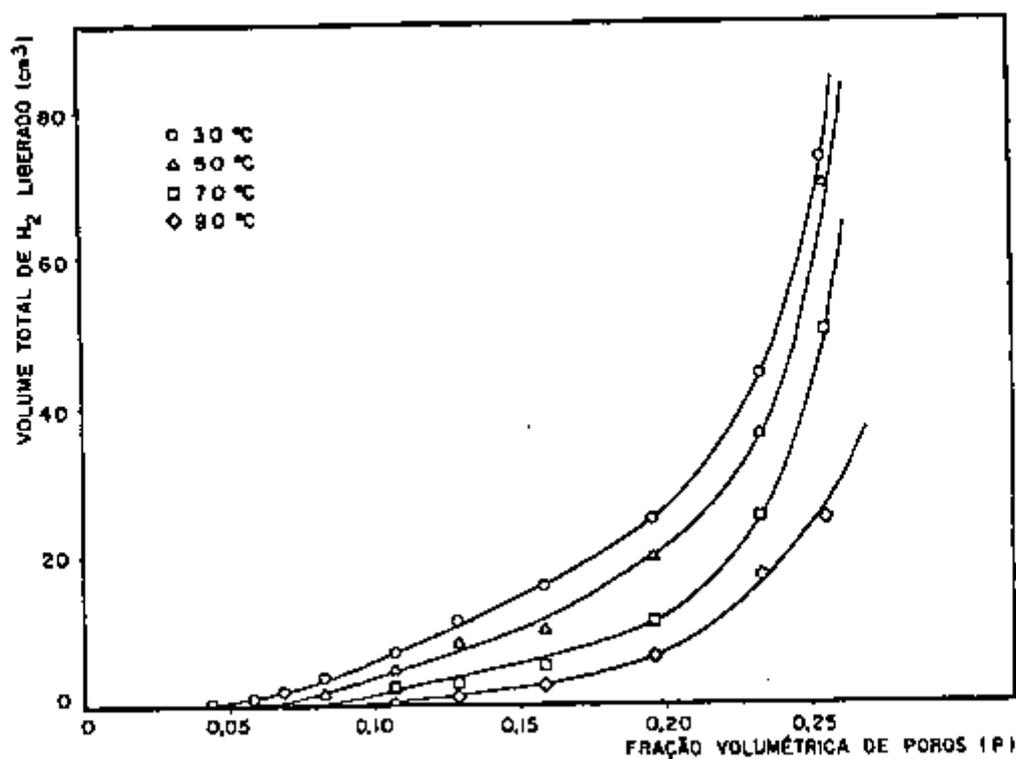


FIGURA 54 - Efeito da porosidade do núcleo laminado sobre o volume total de hidrogênio liberado nos testes de corrosão.

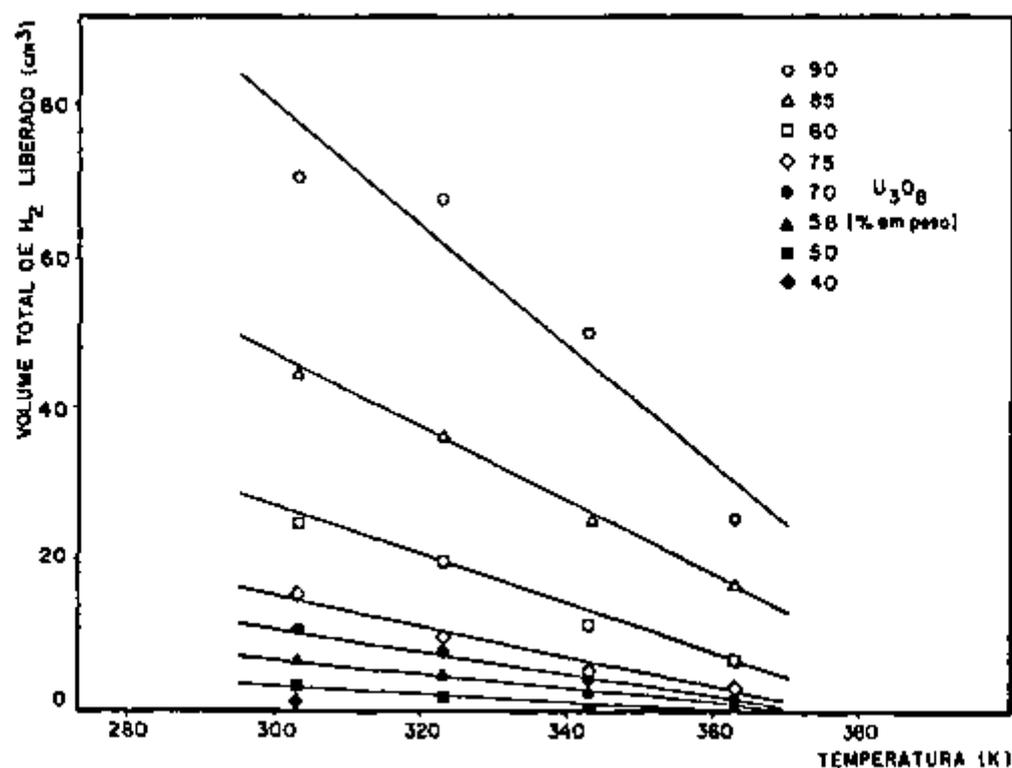


FIGURA 55 - Efeito da temperatura sobre o volume total de hidrogênio liberado nos testes de corrosão.

onde: V = volume total de hidrogênio liberado no teste de corrosão (cm^3).

P = fração volumétrica de poros existentes no núcleo $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$.

T = temperatura absoluta (K)

$K_1, \alpha_1, K_2, \alpha_2$ = constantes

Nota-se, observando a equação (15), 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 54. 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 55.

Os valores dos parâmetros α_1, K_1, α_2 e K_2 estão apresentados na tabela 10 e a figura 56 apresenta a superfície de regressão.

K_1	4,3801
K_2	0,0127
α_1	16,8054
α_2	16,2263
coeficiente de determinação (R^2)	0,9834

TABELA 10 - Valores dos parâmetros $K_1, K_2, \alpha_1, \alpha_2$ e coeficiente de determinação obtidos como o ajuste da equação (15) aos resultados experimentais.

A figura 57 mostra a distribuição dos resíduos resultantes da regressão. Nota-se que a distribuição é aproximadamente normal onde 90% dos valores estão na faixa $\pm 3,16 \text{ cm}^3$.

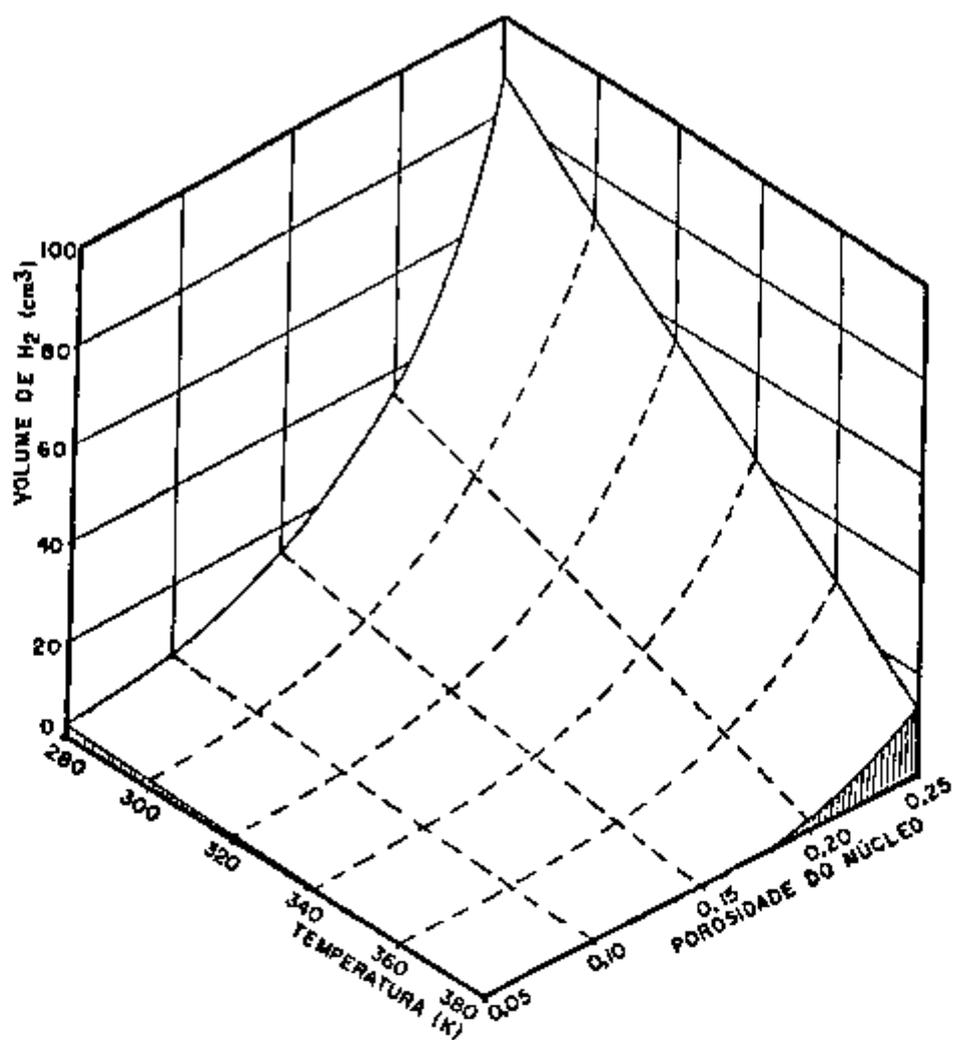


FIGURA 56 - Superfície de regressão representante do volume total de hidrogênio liberado (V) em função da fração volumétrica de poros (P) e da temperatura absoluta (T).

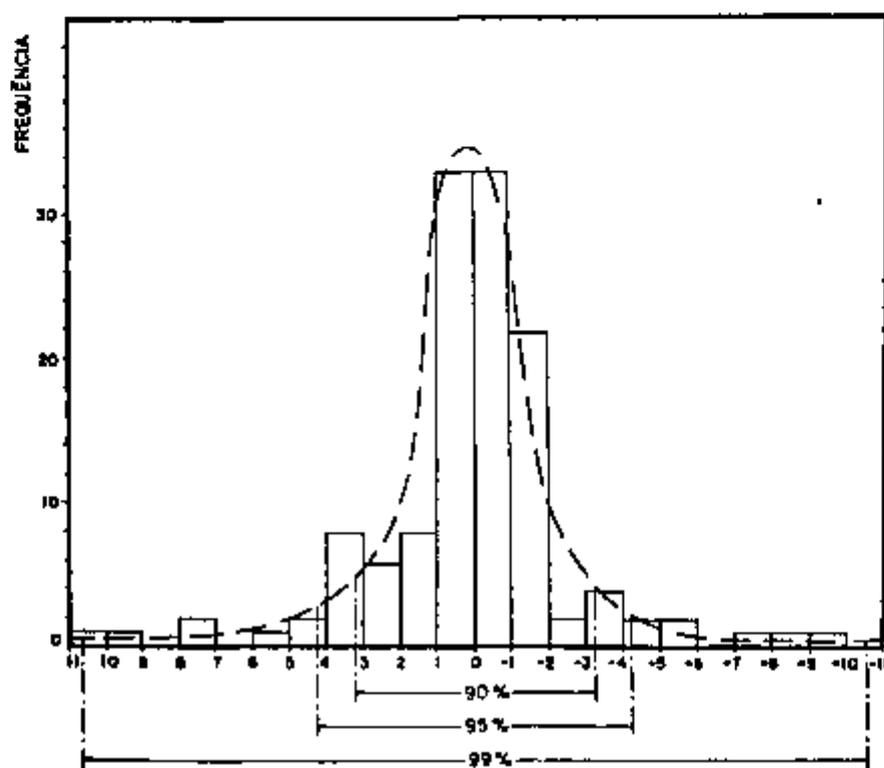


FIGURA 57 - Distribuição dos resíduos resultantes da regressão $V = f(P, T)$.

IV.1.3 EFEITO DA POROSIDADE DO NÚCLEO E DA TEMPERATURA SOBRE O TEMPO DE INCUBAÇÃO NA CORROSÃO DE NÚCLEOS U_3O_8-Al

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. Através do S.A.S., de maneira análoga à utilizada no item anterior, a equação (16) foi ajustada aos resultados experimentais.

$$t_i = e^{K_1 + K_2 P + \frac{K_3}{T} + \frac{K_4 P}{T}} \quad (16)$$

onde:

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

P = fração volumétrica de poros existentes no núcleo U_3O_8-Al .

T = Temperatura absoluta (K)

K_1, K_2, K_3, K_4 = constantes

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 58. Mantendo-se constante a temperatura, o tempo de incubação também varia exponencialmente com a porosidade, resultando nas curvas da figura 59. A tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros K_1, K_2, K_3 e K_4 da equação (16) e o respectivo coeficiente de determinação (R^2) da regressão.

A figura 60 mostra a superfície de regressão resultante do ajuste dos dados experimentais à equação (16) e a figura 61 mostra a distribuição dos resíduos.

A distribuição destes resíduos é aproximadamente normal com 90% dos valores na faixa $\pm 8,27$ minutos. 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 58 e 59, apesar do alto

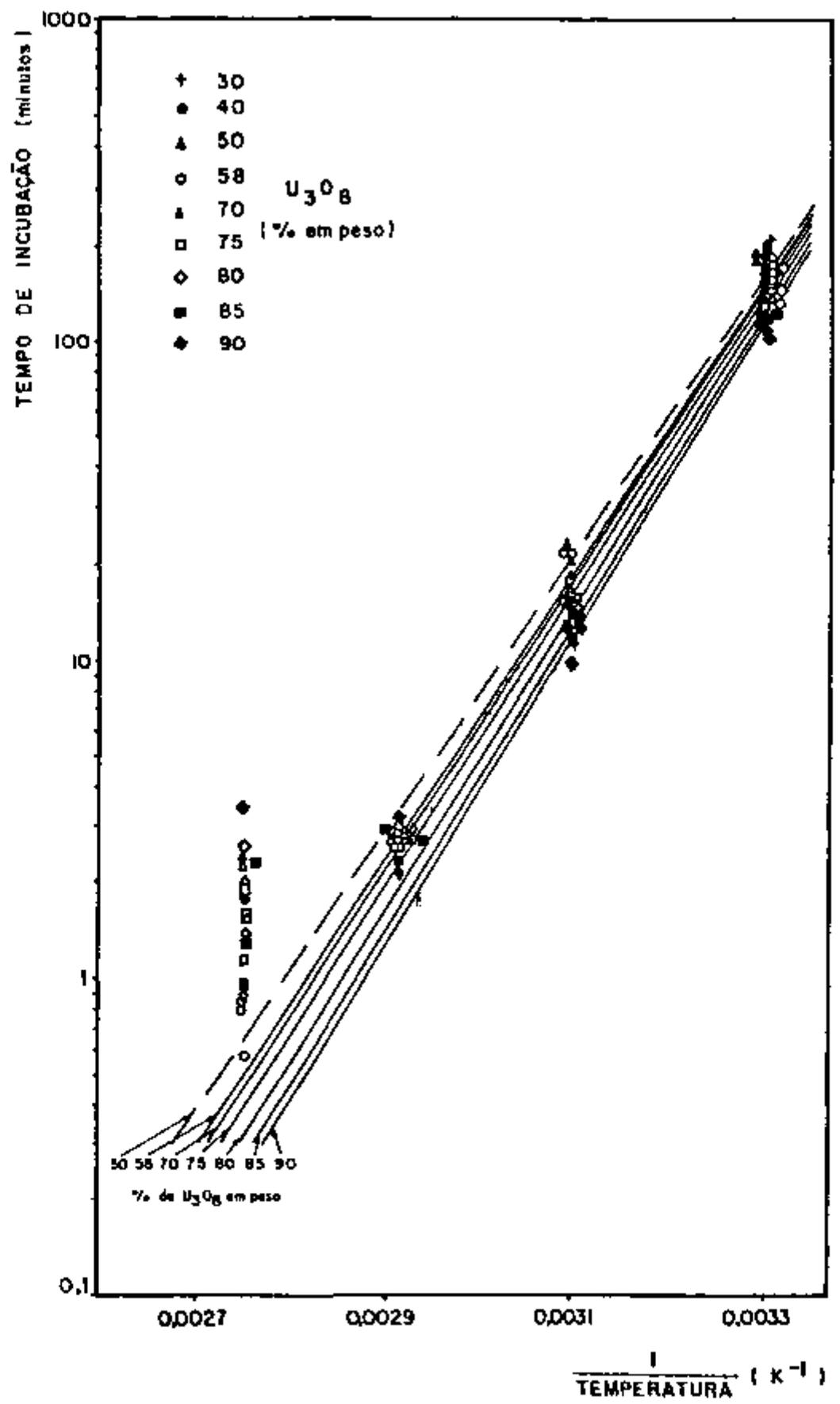


FIGURA 58 - Logarítmo do tempo de incubação versus inverso da temperatura absoluta.

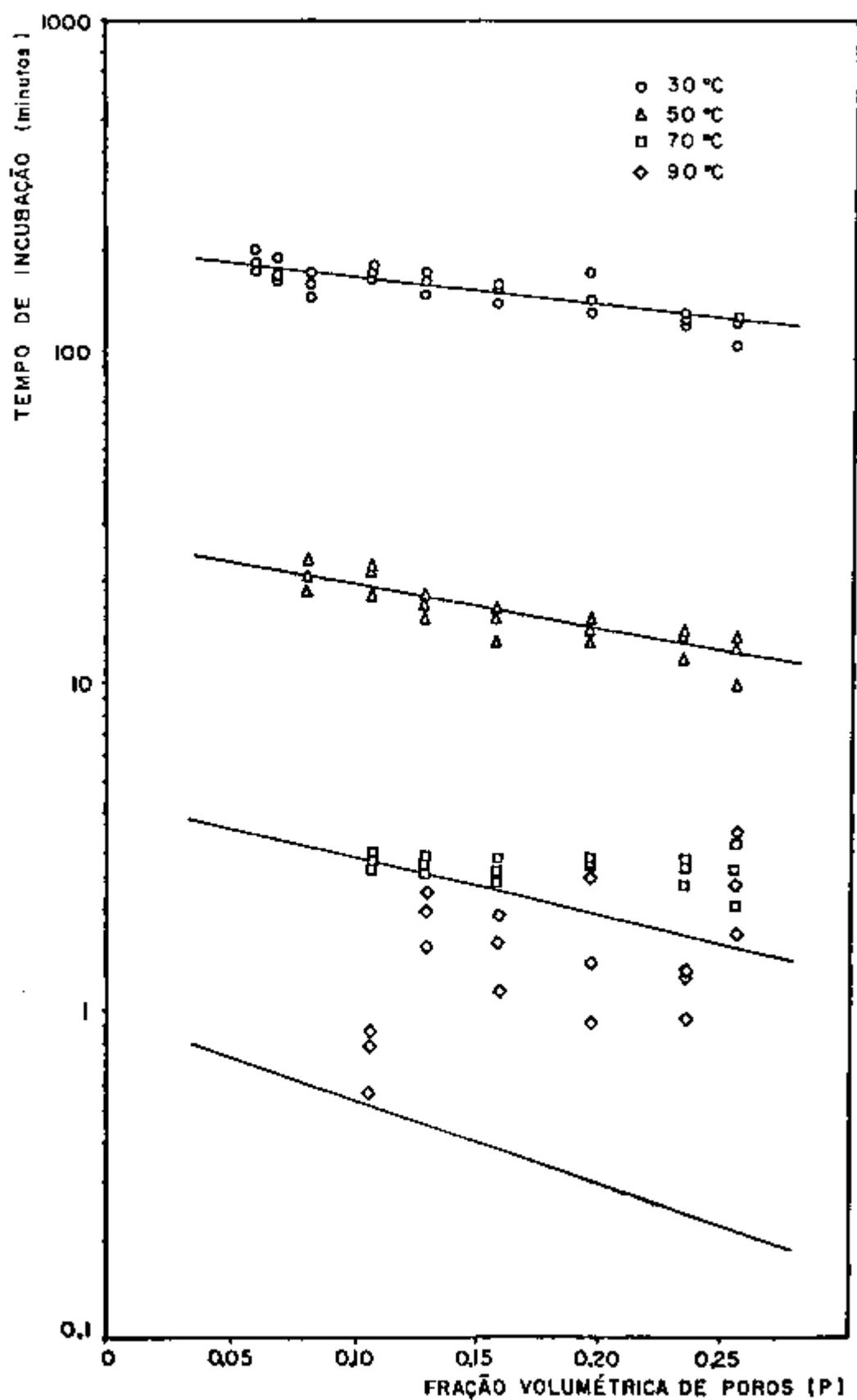


FIGURA 59 - Logarítmo do tempo de incubação versus fração volumétrica de poros presentes no núcleo U_3O_8-Al .

K_1	- 27,3825
K_2	- 21,8726
K_3	9.907,7355
K_4	6.060,0316
coeficiente de determinação (R^2)	0,9918

TABELA 11 - Valores dos parâmetros K_1 , K_2 , K_3 , K_4 e coeficiente de determinação obtidos com o ajuste da equação (16) aos resultados experimentais.

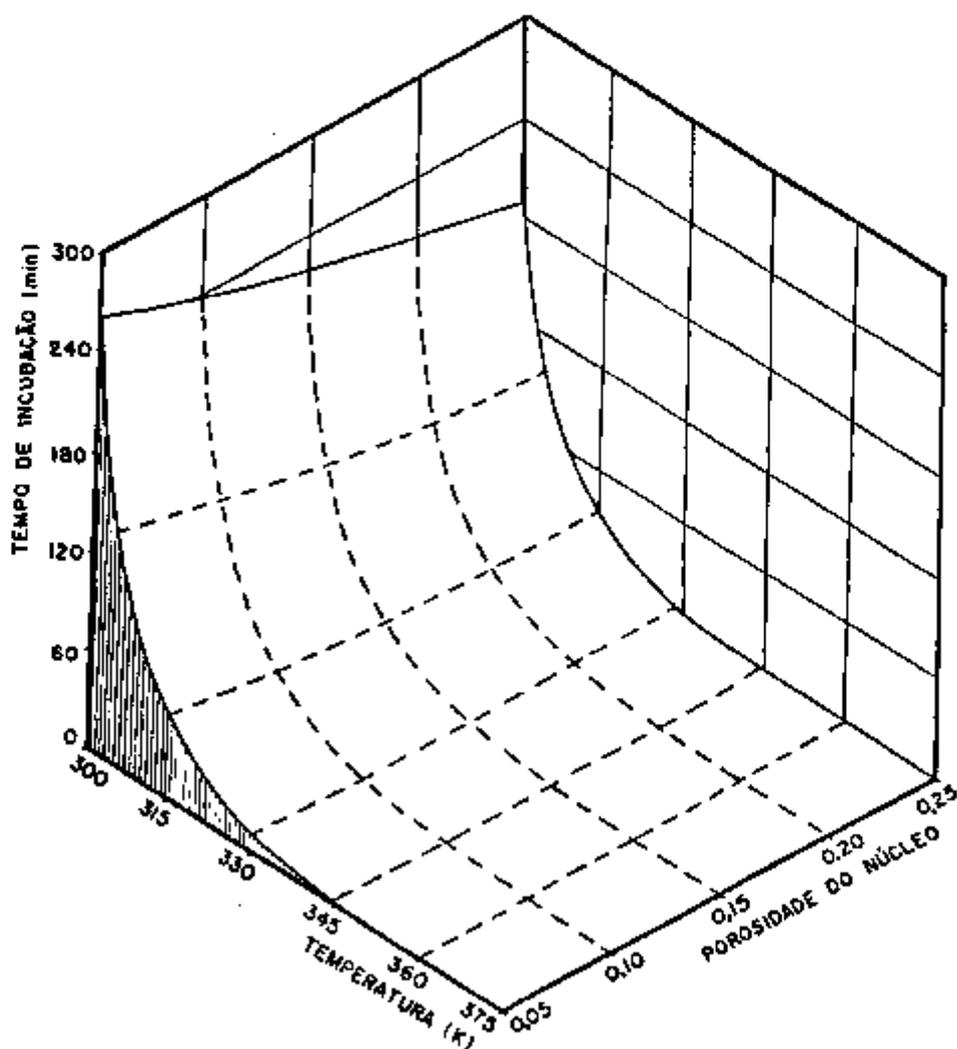


FIGURA 60 - Superfície de regressão representante do tempo de incubação (t_1) em função da temperatura absoluta (T) e da fração volumétrica de poros (P).

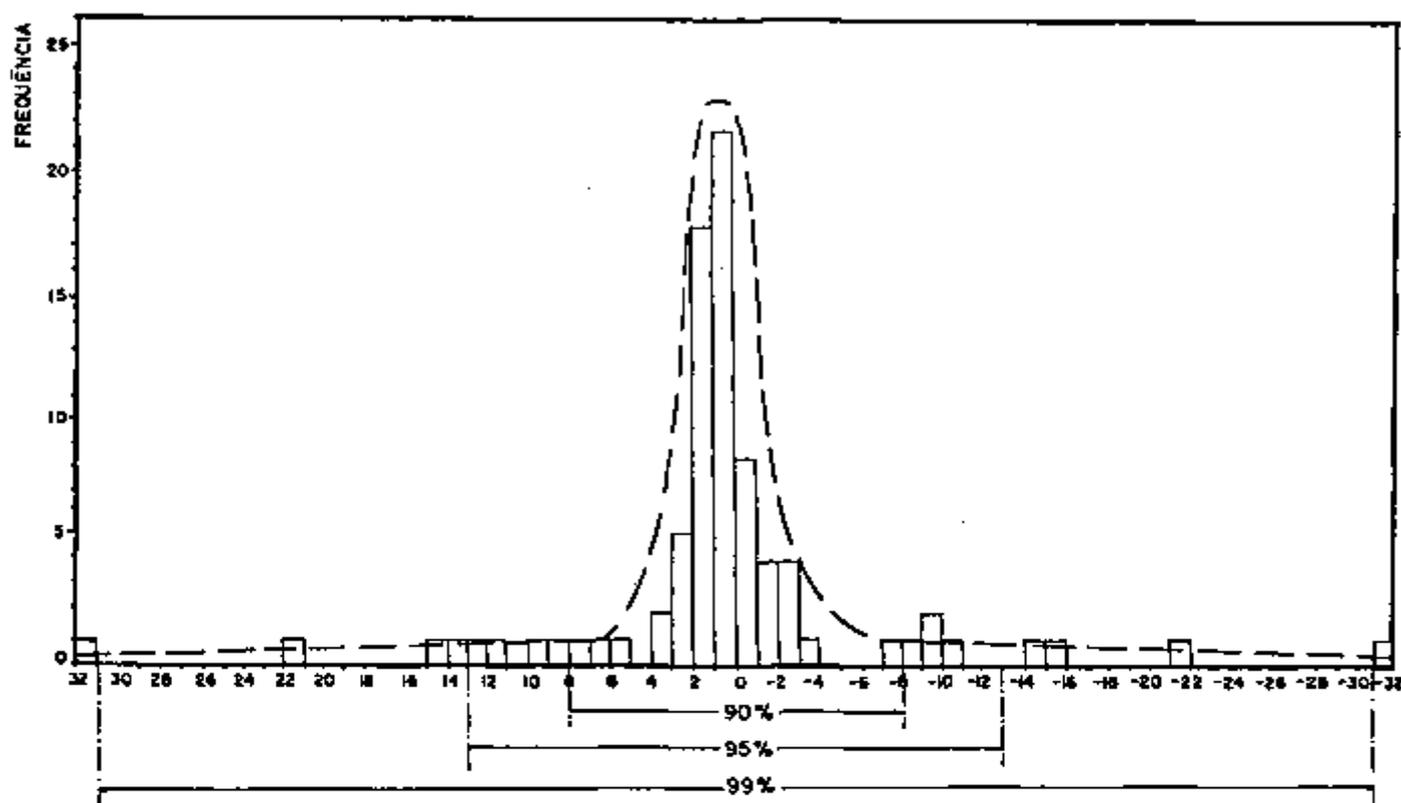


FIGURA 61 - Distribuição dos resíduos resultantes da regressão $V=f(P,T)$.

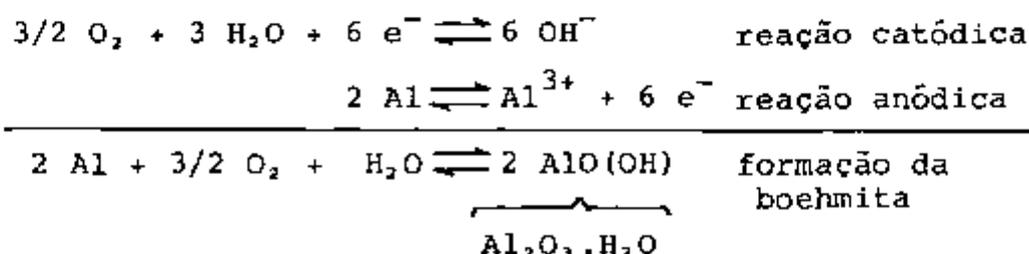
coeficiente de determinação obtido. De fato, no caso desta regressão exponencial, os maiores resíduos se encontram a baixas temperaturas e a minimização destes resíduos é o principal objetivo da regressão, em detrimento dos menores resíduos encontrados a altas temperaturas. Contudo, deve-se considerar o maior erro experimental existente na determinação dos tempos de incubação nos testes efetuados a 343 e 363 K (70 e 90 °C), considerados pequenos quando comparados com os observados a temperaturas menores. Examinando-se os valores observados e os valores preditos pela equação (16), pode-se afirmar que o tempo de incubação para 70 °C (343 K) está entre 1,54 e 3,20 minutos. Da mesma forma, o tempo de incubação para 90 °C (363 K) está entre 0,25 e 3,51 minutos.

IV.1.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REAÇÃO DE CORROSÃO

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 nas figuras 35 e 36, 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.

Após o seu ingresso nos canais, a água reage rapidamente com toda a área interna, formando-se uma fina película protetora de óxido ("barrier film") que deve passivar 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^{45,29,53,27,10,1}.

Terminada esta rápida reação inicial, a camada de óxido deve continuar crescendo logaritmicamente com o tempo^{53,27,10,35} 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 62, 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^+ .

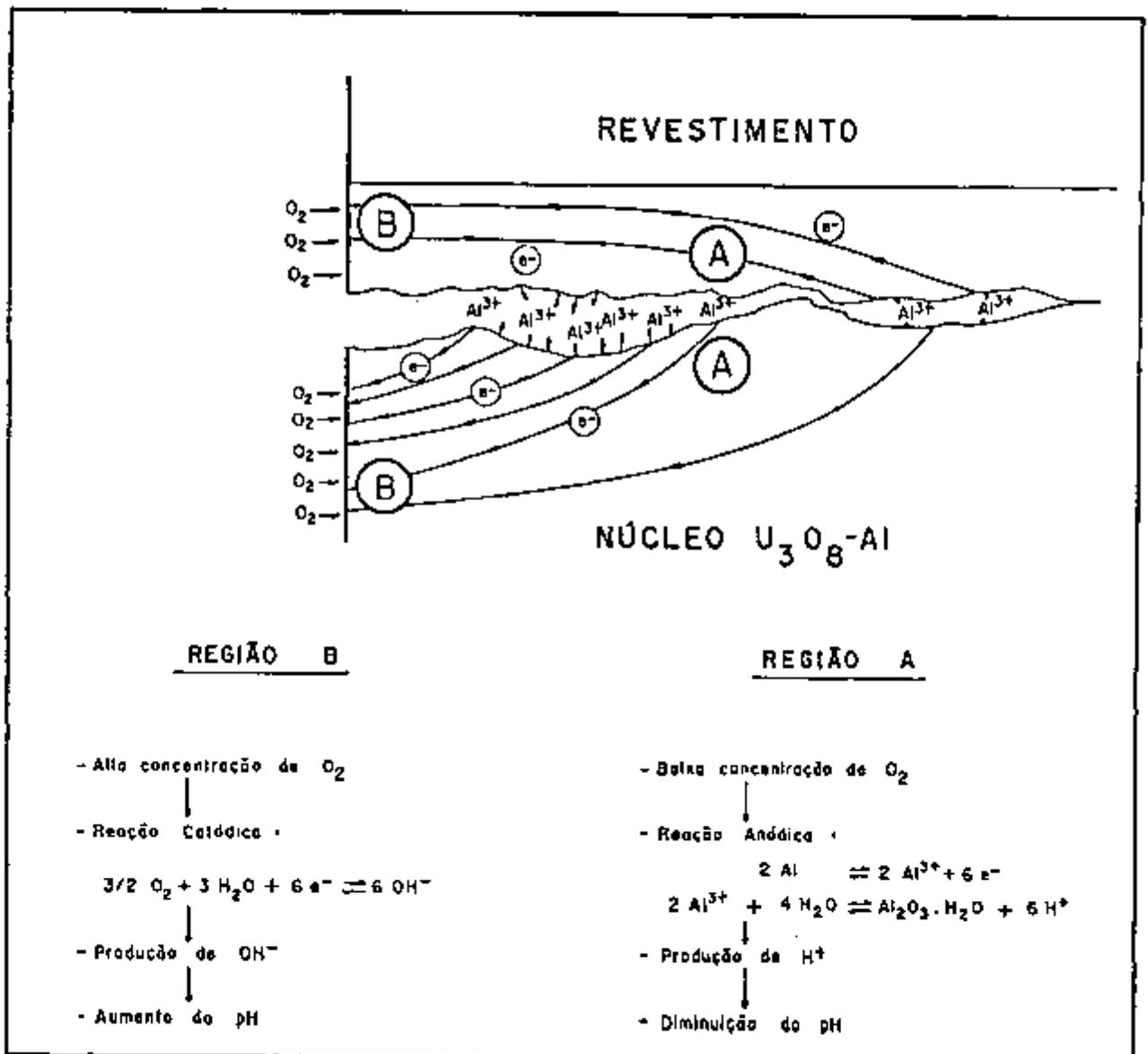
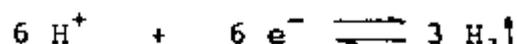


FIGURA 62 - Esquema ilustrativo da separação das áreas catódicas e anódicas na corrosão de núcleos U_3O_8-Al .

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, conseqüentemente, a velocidade de evolução de hidrogênio deve aumentar devido ao aumento da dissolução da camada de óxido presente sobre a superfície do alumínio⁸⁸.

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 de 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^{89,57,34} 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 $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ 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 ("barrier film").
- 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 consequente 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 54. 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 36), 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 Draley²⁷ e Kawasaki et al⁵³ 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^{45,1}.

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 58. 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 consequente diminuição do pH no interior dos canais, ocorrem a velocidades que aumen

tam exponencialmente com a temperatura, como pode ser observado na figura 7. 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 59) 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.

IV.1.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em nenhum dos trabalhos publicados sobre testes de corrosão de núcleos U_3O_8 -Al por água deionizada^{83,55,15} foi observada a evolução de hidrogênio. Possivelmente este fato é devido às altas temperaturas utilizadas nestes testes (acima de $90^{\circ}C$), resultando num, se existir, pequeno volume total de hidrogênio liberado que pode não ter sido percebido.

Os maiores volumes de hidrogênio observados nos nossos testes preliminares¹⁴ são decorrentes das altas porosidades presentes nos núcleos das amostras utilizadas. Nas metalografias destes núcleos observou-se que a fase contínua da dispersão é o U_3O_8 , resultando na fácil penetração da água, expondo-se praticamente todo o alumínio presente.

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.

Como mencionado no item III.1.4.2, testes de irradiação^{61,64} 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 à 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.

IV.2 CORROSÃO DO REVESTIMENTO DE ALUMÍNIO

Utilizando-se o equipamento e o método experimentais descritos nos itens III.2.2.1 e III.2.2.2, respectivamente, foram realizados três testes dinâmicos de corrosão, sob as condições descritas na tabela 7, com a finalidade de avaliar a resistência à corrosão do revestimento de amostras de placas combustíveis. Foi avaliado também o efeito do tratamento de limpeza superficial e o efeito da presença de heterogeneidades superficiais (item III.2.2.3) sobre o comportamento da corrosão.

IV.2.1 CURVAS DE CORROSÃO

Na figura 63 estão apresentadas as curvas de corrosão (variação da massa das amostras por unidade de área em função do tempo de exposição) obtidas para as três diferentes condições de teste (2 MW, 5 MW e 10 MW).

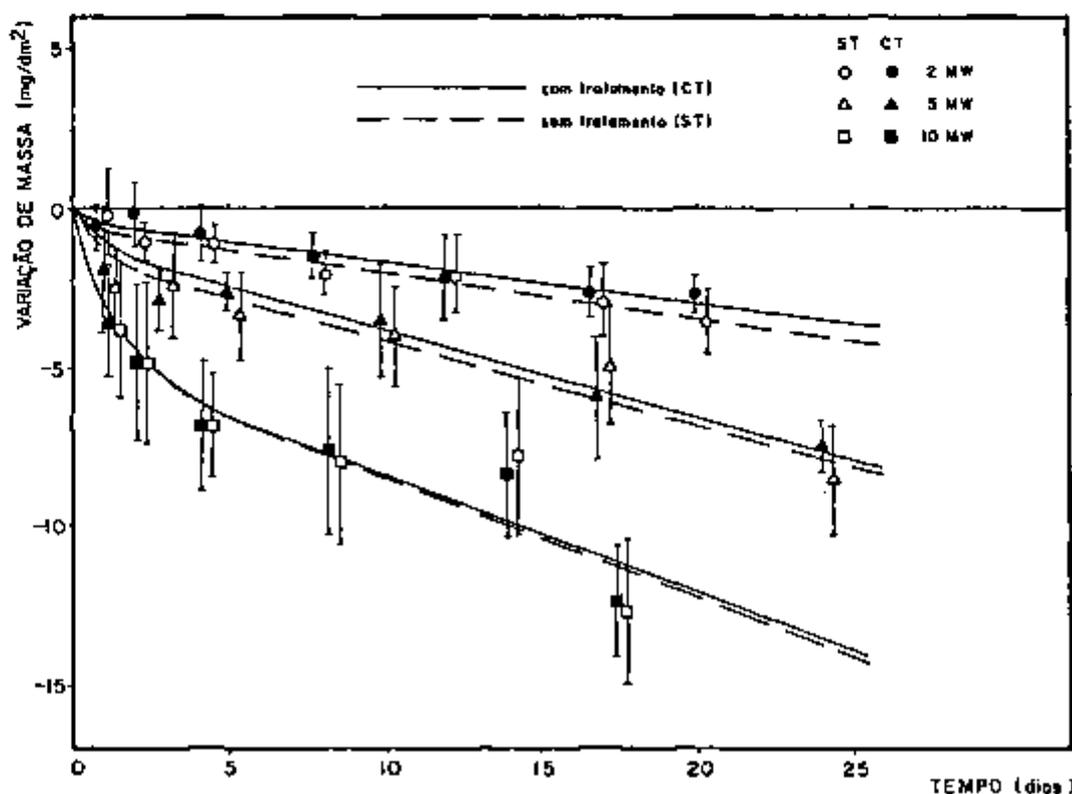


FIGURA 63 - Variação da massa das amostras de corrosão de revestimento em função do tempo de exposição.

Nesta figura cada ponto representa a média de 4 amostras seguida dos respectivos desvios padrões, segundo recomendação da norma ASTM G-16-71⁵, e está ilustrado o efeito do tratamento superficial sobre a corrosão das amostras. Os pontos representando as amostras que sofreram tratamento superficial (pontos cheios) e representando as amostras que não sofreram o tratamento (pontos vazios) estão apresentados um ao lado do outro para melhor visualização dos respectivos desvios padrões. Contudo, na realidade estes pontos estão alinhados na mesma vertical (definida pelos pontos cheios) uma vez que todas as amostras, com e sem tratamento superficial, foram retiradas simultaneamente.

Provavelmente, a considerável dispersão observada é devida à pequena área das amostras que, por limitações experimentais, tiveram dimensões bem menores do que as usualmente utilizadas em testes de corrosão semelhantes^{26,53,10}. Como a corrosão não é exatamente uniforme, existindo regiões preferenciais ligeiramente anódicas ou catódicas, uma diminuição na área das amostras acarreta uma menor reprodutividade nas variações de massa causando uma maior dispersão nos resultados. Nota-se que esta dispersão é tanto maior quanto mais severas são as condições do teste.

Como mencionado no item III.2.2.2, após a pesagem das amostras ao final de cada período de teste, estas sofreram um tratamento químico para a retirada da camada de óxido presente. Assim, foi possível o cálculo da massa total de alumínio perdida (A_T), da massa de alumínio perdida por dissolução/erosão (A_D) e da massa de alumínio presente no óxido (A_O), utilizando-se as equações (10), (14) e (13), respectivamente. As figuras 64, 65 e 66 apresentam as variações de A_T , A_D e A_O em função do tempo de exposição para os três testes de corrosão do revestimento (2, 5 e 10 MW).

Através da equação (12), foi calculada a espessura do óxido após cada período de teste e a figura 67 mostra a variação da espessura do óxido em função do tempo de exposição para os três testes de corrosão do revestimento.

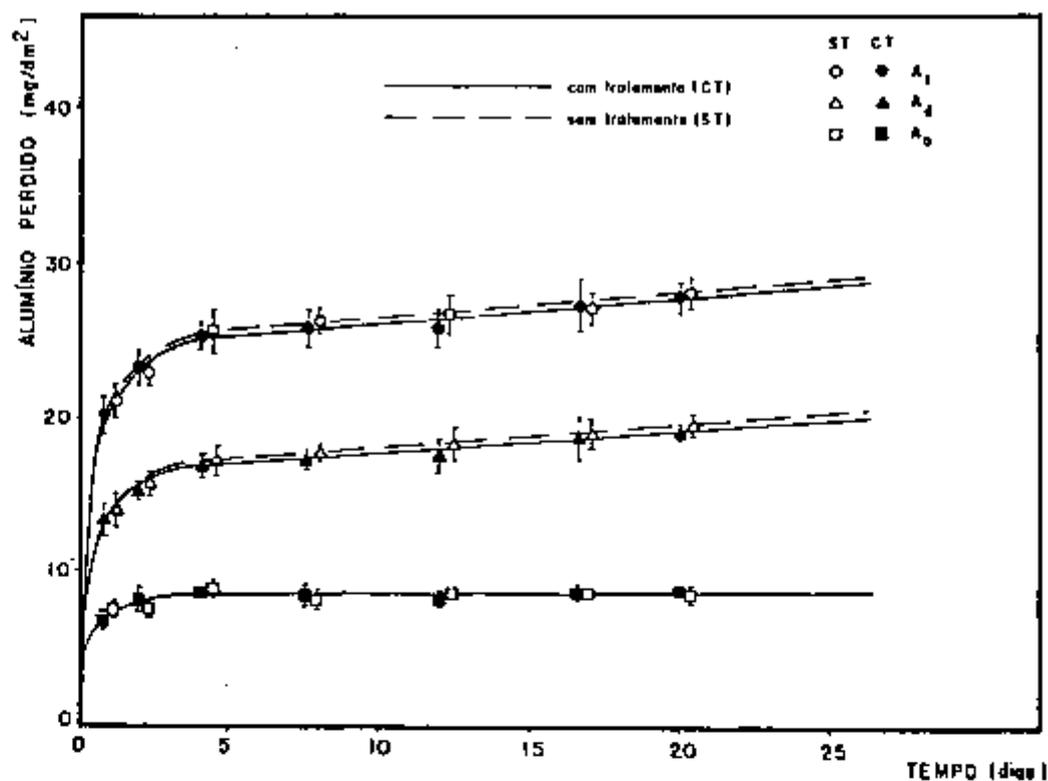


FIGURA 64 - Massa de alumínio perdida em função do tempo de exposição no teste de 2 MW.

A_t = alumínio total perdido

A_d = alumínio dissolvido

A_o = alumínio presente no óxido

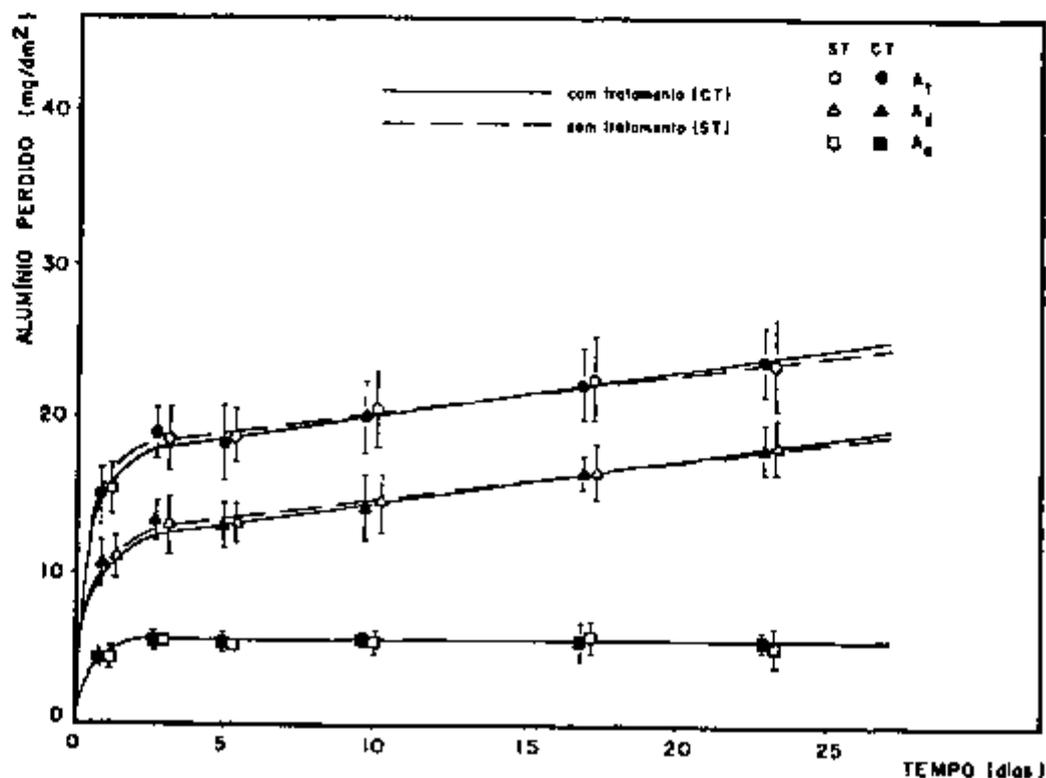


FIGURA 65 - Idem à figura 64 para o teste de 5 MW.

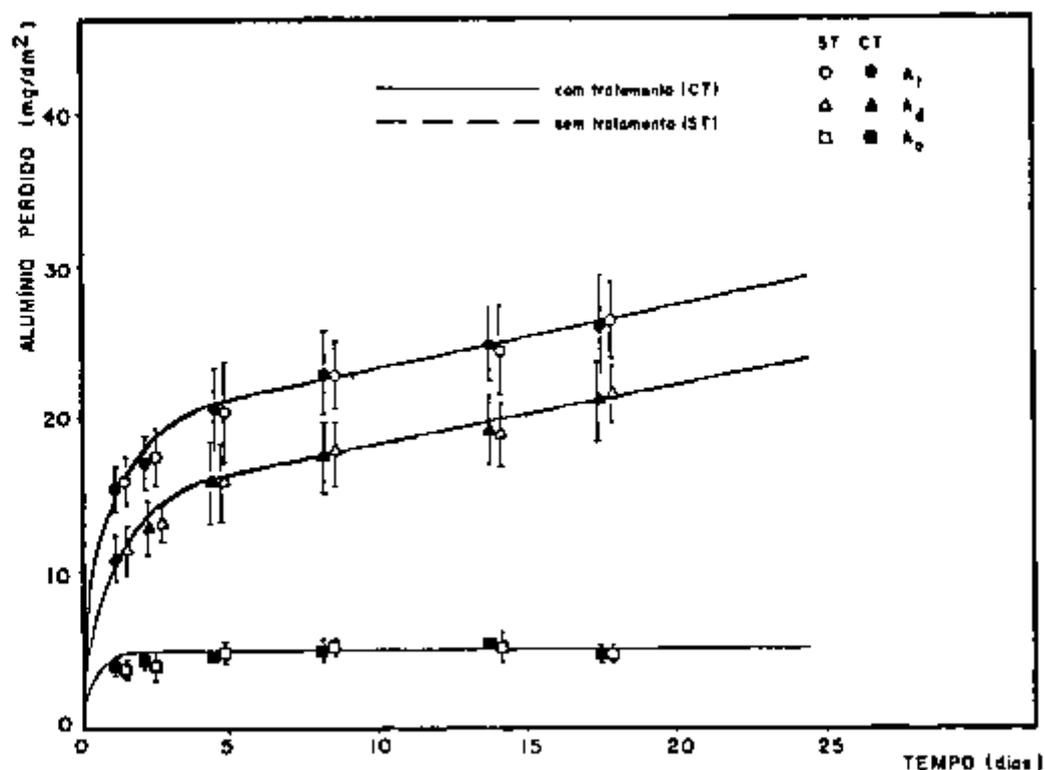


FIGURA 66 - Idem à figura 64 para o teste de 10 MW.

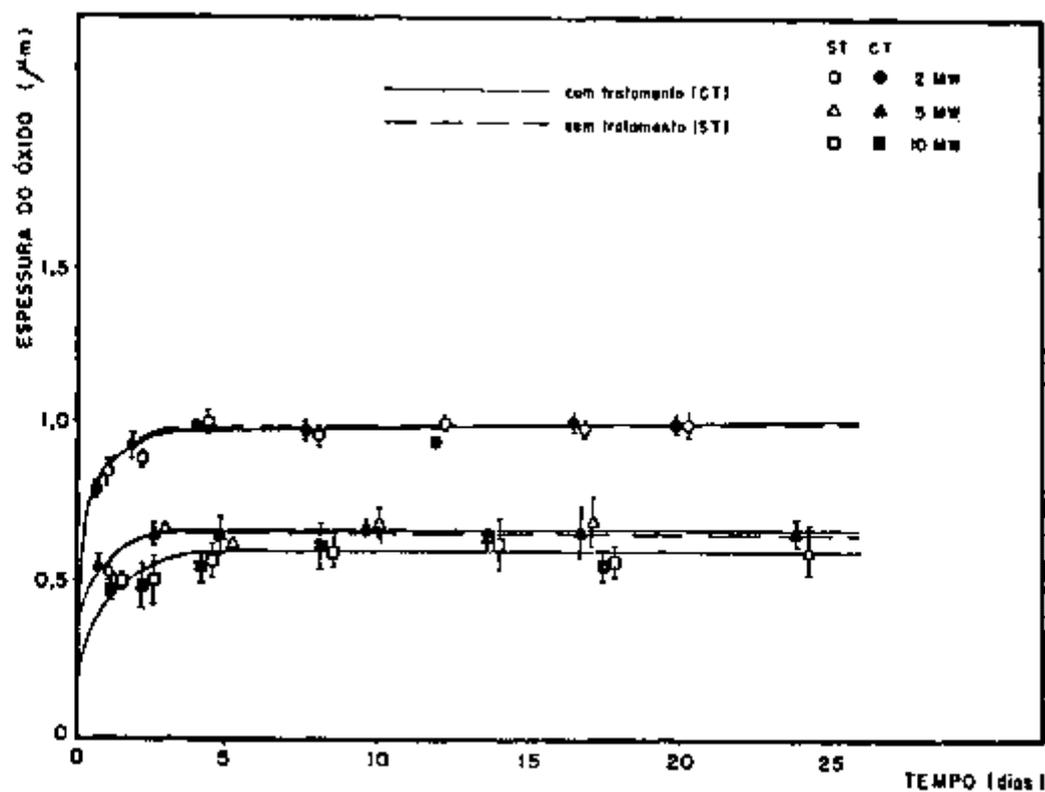


FIGURA 67 - Espessura da camada de óxido em função do tempo de exposição.

IV.2.2 CINÉTICA DE CORROSÃO

Através do S.A.S., os resultados experimentais foram ajustados a uma reta (equação 17) e a uma curva logarítmica (equação 18):

$$C = A + B t \quad (17)$$

$$C = A + B \ln t \quad (18)$$

onde C pode ser variação da massa da amostra, massa total de alumínio perdida ou massa de alumínio perdida por dissolução/erosão , por unidade de área (mg/dm^2). A e B são constantes e t é o tempo de exposição (dias). A tabela 12 apresenta os resultados destes ajustes, assumindo-se dependência linear e logarítmica. Estes ajustes foram realizados desprezando-se os pontos iniciais das curvas (tempos de exposição menores que 4 dias). O valor R^2 representa o coeficiente de determinação.

Apesar da dispersão dos resultados, observando-se a tabela 12, nota-se que os coeficientes de determinação obtidos com o ajuste linear são, salvo as quatro exceções indicadas, maiores do que os obtidos com o ajuste logarítmico.

Além disto, a quantidade de alumínio presente no óxido (A_0), assim como a espessura do óxido (e_0), é praticamente constante após um curto período inicial de exposição (aproximadamente 4 dias) para as três condições de teste (figura 64, 65, 66 e 67). A tabela 13 mostra a probabilidade do parâmetro B das equações (17) e (18) ser nulo quando estas equações exprimem a variação de A_0 e e_0 em função do tempo. Estes dados foram obtidos através do S.A.S.

Pode-se notar que estas probabilidades são altas, seja o modelo da regressão linear ou logarítmico, indicando a nulidade do parâmetro B e, conseqüentemente, que a massa de alumínio presente no óxido ou a espessura da camada de óxido é constante após um período inicial de exposição. Assim, os resultados indicam que, após um curto período inicial de exposição, a camada de óxido sobre as amostras atinge uma espessura de equilíbrio.

Portanto, com base no exposto acima, conclui-se que, decorridos aproximadamente 4 dias de teste, a corrosão do revestimento segue lei linear.

		LINEAR			LOGARÍTMICA		
		A	B	R ²	A	B	R ²
2 M	Δ M/S	-0,335 ± 0,240	-0,131 ± 0,018	0,947	1,270 ± 0,160	-1,355 ± 0,066	0,993 *
	A _t	24,294 ± 0,478	0,172 ± 0,036	0,885	22,605 ± 1,285	1,600 ± 0,532	0,751
	A _d	16,006 ± 0,260	0,157 ± 0,020	0,956	14,347 ± 0,837	1,515 ± 0,347	0,864
5 M	Δ M/S	-0,629 ± 0,286	-0,139 ± 0,021	0,933	0,968 ± 0,580	-1,392 ± 0,240	0,918
	A _t	24,946 ± 0,164	0,158 ± 0,012	0,982	23,254 ± 0,699	1,530 ± 0,289	0,903
	A _d	16,535 ± 0,081	0,151 ± 0,006	0,995	14,875 ± 0,544	1,483 ± 0,225	0,935
10 M	Δ M/S	-1,057 ± 0,374	-0,273 ± 0,024	0,985	3,055 ± 1,541	-3,200 ± 0,607	0,933
	A _t	17,267 ± 0,446	0,292 ± 0,029	0,981	12,620 ± 0,809	3,525 ± 0,319	0,984 *
	A _d	11,660 ± 0,368	0,286 ± 0,024	0,987	7,198 ± 1,061	3,413 ± 0,418	0,971
10 M	Δ M/S	-1,492 ± 1,083	-0,267 ± 0,069	0,881	2,042 ± 3,186	-2,933 ± 1,254	0,732
	A _t	17,760 ± 0,661	0,258 ± 0,042	0,949	13,468 ± 0,079	3,167 ± 0,031	0,999 *
	A _d	12,133 ± 0,242	0,261 ± 0,016	0,993	8,103 ± 1,060	3,099 ± 0,417	0,965
10 M	Δ M/S	-4,780 ± 1,651	-0,369 ± 0,137	0,784	-1,773 ± 3,753	-3,120 ± 1,618	0,650
	A _t	19,356 ± 0,464	0,400 ± 0,037	0,982	15,296 ± 0,410	3,735 ± 0,177	0,996 *
	A _d	14,314 ± 0,484	0,389 ± 0,040	0,979	10,619 ± 1,565	3,522 ± 0,675	0,932
10 M	Δ M/S	-4,828 ± 2,031	-0,366 ± 0,169	0,702	-1,779 ± 4,243	-3,125 ± 1,829	0,594
	A _t	19,423 ± 0,505	0,397 ± 0,042	0,978	15,499 ± 1,130	3,663 ± 0,487	0,966
	A _d	14,374 ± 0,931	0,387 ± 0,077	0,926	10,753 ± 2,207	3,477 ± 0,951	0,870

TABELA 12 - Valores dos parâmetros A e B e coeficientes de determinação resultantes do ajuste dos resultados experimentais de corrosão às equações (17) e (18), assumindo-se dependência linear e logarítmica, respectivamente.

Δ M/S = variação da massa da amostra por unidade de área

A_t = massa total de alumínio perdida por unidade de área

A_d = massa de alumínio perdida por dissolução/erosão por unidade de área.

			Probabilidade para B=0	
			Linear	Logarítmico
2 MW	Com Tratam.	A_o	0,4736	0,6814
		e_o	0,4655	0,6715
	Sem Tratam.	A_o	0,5860	0,7000
		e_o	0,5758	0,6924
5 MW	Com Tratam.	A_o	0,5580	0,3823
		e_o	0,5620	0,3853
	Sem Tratam.	A_o	0,9377	0,8614
		e_o	0,9356	0,8639
10 MW	Com Tratam.	A_o	0,8663	0,7111
		e_o	0,8631	0,7075
	Sem Tratam.	A_o	0,8552	0,7279
		e_o	0,8501	0,7228

TABELA 13 - Probabilidade para nulidade do parâmetro B das equações (17) e (18) exprimindo $A_o = f(t)$ e $e_o = f(t)$.

Estes resultados sugerem que, inicialmente, uma camada de óxido cresce logaritmicamente sobre a superfície das amostras, o que é característico na corrosão do alumínio a baixas temperaturas, até que esta camada de óxido atinge uma espessura máxima e não pode continuar crescendo devido à ação do fluxo de água, que deve promover sua dissolução/erosão. Ou seja, inicialmente a velo

cidade de crescimento da camada de óxido é maior do que a velocidade de dissolução/erosão da mesma e a cinética de corrosão segue lei logarítmica. Quando a velocidade de crescimento da camada de óxido se iguala com a velocidade de sua dissolução/erosão, a espessura da camada de óxido passa a ser constante e a cinética de corrosão passa a ser regulada pela dissolução/erosão a uma velocidade constante. Tais observações concordam com as observações de Dillon²⁴ e Lobsinger⁵⁷ (item I.4.2.5).

Berzins, Evans e Lowson¹⁰, estudando a corrosão do alumínio em sistemas dinâmicos a 50°C, verificaram que a corrosão segue lei logarítmica e não linear. Isto, provavelmente, é decorrente da baixa velocidade da água utilizada por estes pesquisadores (0,43 m/s), minimizando-se a ação de dissolução/erosão da camada de óxido. Estes resultados indicam a existência de um valor limite para o par de variáveis velocidade da água e temperatura para o qual a cinética de corrosão muda de logarítmica para linear.

Verificou-se que, ao final do teste, aproximadamente 30%, 24% e 18% do total de alumínio perdido estava presente no óxido formado nos testes para 2, 5 e 10 MW, respectivamente, contra 90% observado em testes estáticos⁷. Isto evidencia a ação de dissolução/erosão da camada de óxido promovida pelo fluxo de água.

IV.2.3 EFEITO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL E DA PRESENÇA DE HETEROGENEIDADES

Em termos de corrosão uniforme, o tratamento superficial das amostras, descrito no item III.2.2.2, não afeta significativamente os valores dos parâmetros A e B da equação (17), como pode ser observado na tabela 12 e nas curvas da figura 63. O parâmetro B, que é o resultado mais importante pois exprime a velocidade de corrosão, praticamente não se alterou com o tratamento superficial. As variações do parâmetro A indicam que o tratamento superficial não aumenta significativamente a massa de alumínio perdida no início do processo de corrosão. Este aumento é tanto mais sensível quanto menos severas são as condições do teste, sendo mais significativo no teste de 2 MW e praticamente inexistente no teste de 10 MW. Contudo, as variações do parâmetro A causadas pelo tratamento superficial são muito pequenas quando comparadas com a

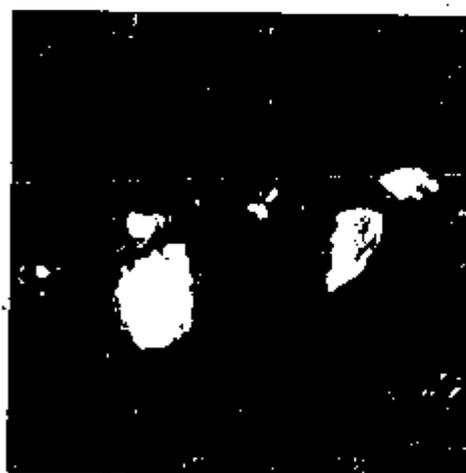
dispersão dos resultados, não sendo possível concluir com segurança a existência de qualquer efeito.

A observação da superfície das amostras após os testes, através de microscopia óptica e eletrônica de varredura, não revelou a presença de corrosão por pites ou corrosão intergranular em nenhum dos três testes realizados.

As amostras anteriormente caracterizadas (item III.2.2.3) foram testadas sob condições de 10 MW, e suas superfícies foram novamente observadas para verificação do comportamento das heterogeneidades presentes durante a exposição. A figura 68 apresenta a heterogeneidade anteriormente observada e apresentada na figura 42 após 17,5 dias de exposição no teste de 10 MW. Não se pode observar praticamente algum efeito. As partículas anteriormente observadas continuam incrustadas e não existe indicação de início de corrosão localizada. A aparência da superfície em geral não revela a presença de corrosão por pites ou de ataque intergranular.



A



B

FIGURA 68 - Aparência da heterogeneidade superficial da figura 42 após o teste de corrosão do revestimento. Amostra sem tratamento superficial.

A - Micrografia óptica. Aumento 420 X.

B - Micrografia eletrônica de varredura. Aumento 330 X.

Na figura 69 estão apresentadas micrografias eletrônicas de varredura de heterogeneidades que existiam antes do teste e continuaram incrustadas após 17,5 dias de exposição sob condições de 10 MW (amostras sem tratamento superficial). Nestas micrografias

pode-se observar que as arestas das imperfeições começam a aparecer arredondadas, possivelmente devido à ação erosiva do fluxo de água que, após algum tempo, alargaria a cavidade, libertando a incrustação. A aparência do ataque não sugere corrosão catastrófica.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas na figura 70 mostram a topografia da superfície da amostra após 17,5 dias de exposição sob condições de 10 MW (sem tratamento superficial). Pode-se notar que a corrosão não é exatamente uniforme e que a presença de riscos não parece afetar significativamente o crescimento da camada de óxido. Novamente não existem indicações de corrosão por pites.

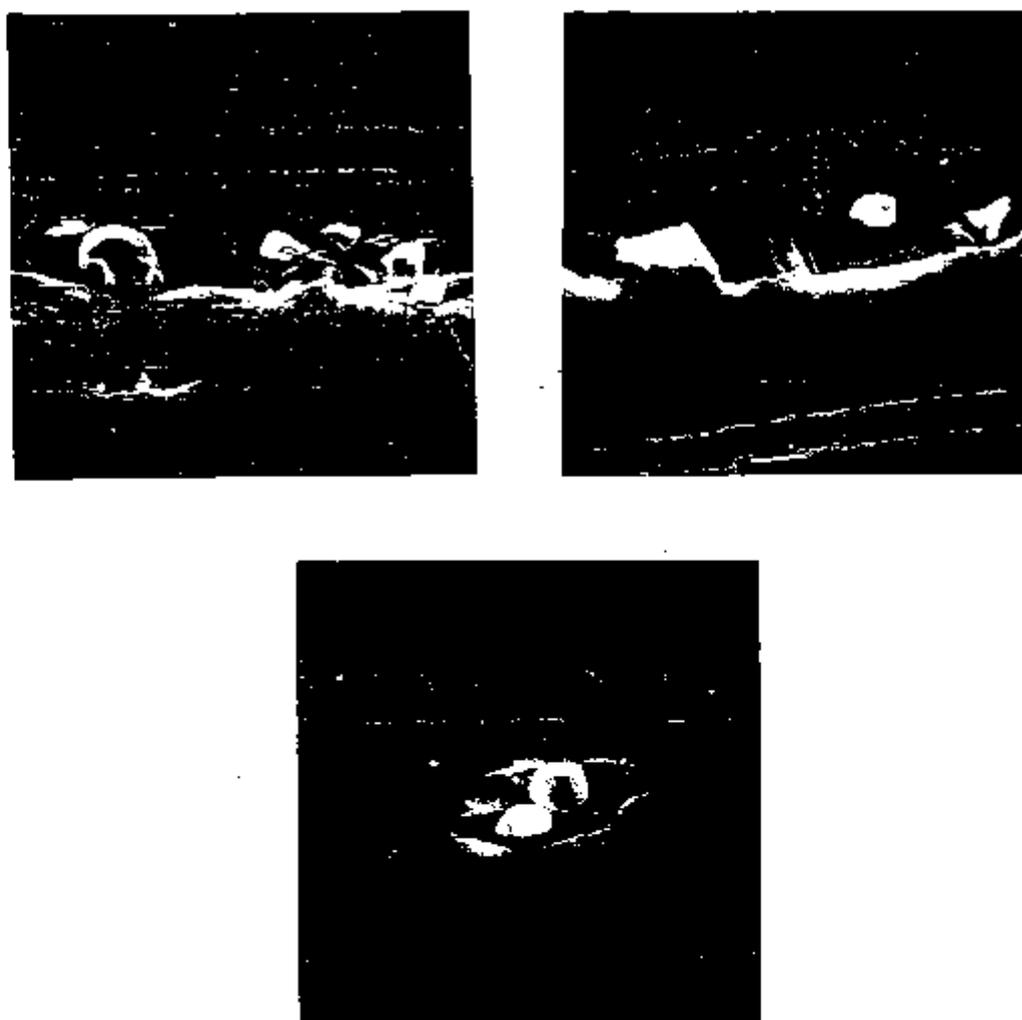


FIGURA 69 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando a aparência de heterogeneidades após o teste de corrosão do revestimento. Amostra sem tratamento superficial. Aumento 1640 X.

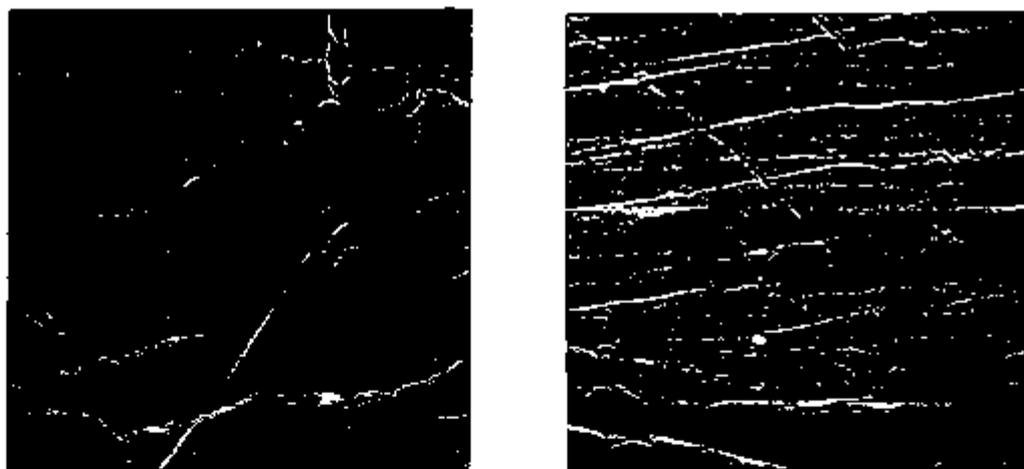


FIGURA 70 - Micrografias eletrônicas de varredura ilustrando aspectos da camada de óxido formada após o teste de corrosão do revestimento. Amostra sem tratamento superficial. Aumento 1640 X.

Não se observou variações significativas na superfície da amostra que anteriormente havia sofrido o tratamento superficial, após exposição de 17,5 dias. A figura 71 mostra a superfície desta amostra.

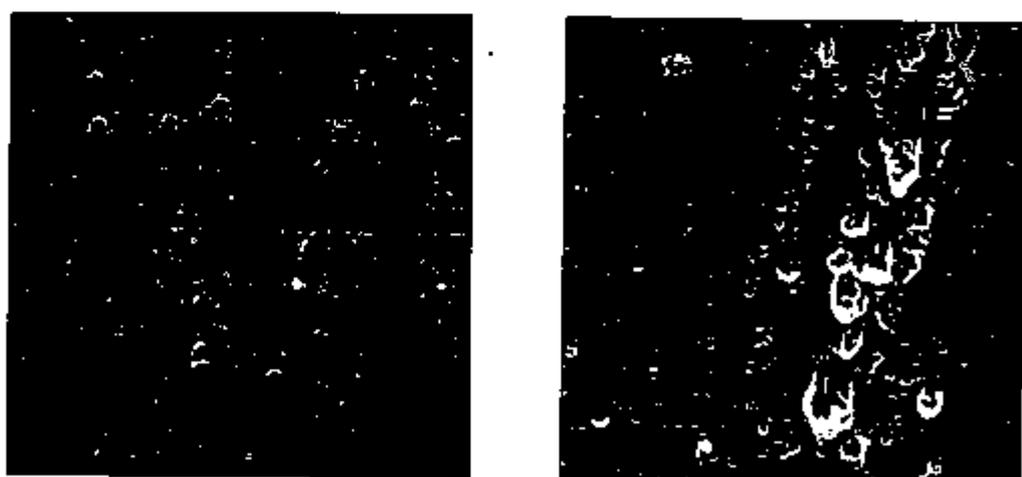


FIGURA 71 - Micrografias eletrônicas de varredura mostrando o aspecto superficial da amostra de revestimento após o teste de corrosão. Amostra com tratamento superficial. Aumento 820 X.

Não se observou o aumento do tamanho ou profundidade dos pequenos pontos de ataque localizado formados durante o tratamento superficial. Da mesma forma, não se notou alteração significativa nas dimensões das cavidades existentes onde haviam incrustações antes do tratamento superficial.

Com base nas observações acima descritas, os resultados dos testes de corrosão do revestimento não indicaram a necessidade da realização do tratamento superficial, pois este não diminui a velocidade de corrosão e as heterogeneidades não parecem causar corrosão localizada, neste período de ensaio, pelo menos de maneira catastrófica. Contudo, testes de corrosão prolongados, onde placas combustíveis fabricadas no Departamento de Metalurgia Nuclear foram expostas à água deionizada no interior da piscina do reator IEA-R1, demonstraram que a presença das heterogeneidades superficiais causam ataque localizado. Nestes testes as placas foram expostas por períodos de até 18 meses e foram observados pites com profundidades de até 310 μm , resultando na exposição do núcleo $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ (a espessura mínima do revestimento é de 250 μm na região de defeitos terminais)^{73,74}. A figura 72 mostra a aparência de um destes pites.

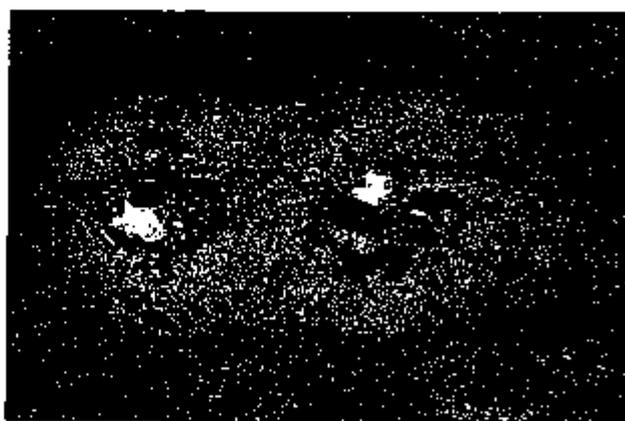


FIGURA 72 - Fotografia evidenciando ponto de corrosão localizada (pite) causada pela presença de incrustações.
Aumento 5 X.

Ainda, nestes trabalhos^{73,74}, verificou-se que o tratamento superficial, descrito anteriormente, diminui consideravelmente a formação de pites devido à remoção das heterogeneidades, contudo não a previne totalmente. Estes resultados confirmam as suspeitas

de Vinjamuri e Hobbins⁹⁰, que atribuíram a exposição do núcleo de placas combustíveis do reator ATR a defeitos superficiais com profundidade entre 102 μm e 76 μm . Aparentemente, a cavidade deixada após a remoção das incrustações (com profundidade de até 50 μm , observada neste trabalho) é a causadora da corrosão localizada observada em placas combustíveis que sofreram o tratamento superficial.

Nossos resultados não indicaram a presença de corrosão localizada possivelmente devido à existência de um fluxo de água aliada à pequena duração dos testes (em torno de 20 dias).

Convém notar que, com base no exposto acima, a realização do tratamento superficial de limpeza, ainda que diminua a corrosão localizada, não a previne totalmente, sendo necessária extrema cautela para evitar a contaminação superficial das placas combustíveis durante a sua fabricação e manuseio.

IV.2.4 VELOCIDADE DE CORROSÃO E ESPESSURA DA CAMADA DE ÓXIDO

Uma vez que, em termos de corrosão uniforme, é desprezível o efeito do tratamento superficial, foram realizadas regressões lineares, através do S.A.S., utilizando-se todos os pontos (amostras com e sem tratamento superficial) e o modelo linear, ajustando-se os resultados experimentais à equação:

$$A_t = K_1 + K_2 t \quad (19)$$

onde:

A_t = massa total de alumínio perdida por unidade de área (mg/dm^2).

K_1 = constante que exprime a massa de alumínio perdida no início do processo de corrosão por unidade de área (mg/dm^2).

K_2 = constante que exprime a velocidade de corrosão uniforme ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia} = \text{mdd}$).

t = tempo de exposição (dias)

A tabela 14 mostra os valores das constantes K_1 e K_2 .

teste	K_1 (mg/dm ²)	K_2 (mdd)
2 MW	24,618 ± 0,391	0,166 ± 0,029
5 MW	17,513 ± 0,275	0,275 ± 0,054
10 MW	19,389 ± 1,087	0,398 ± 0,090

TABELA 14 - Valores das constantes K_1 e K_2 resultantes do ajuste dos dados experimentais à equação (19).

O valor de A_t pode também ser expresso em termos de penetração (perda em espessura do revestimento), como está apresentado na tabela 15. Esta unidade facilita a visualização do efeito da corrosão.

Estes resultados indicam que o revestimento de alumínio de nossas amostras é muito resistente à corrosão uniforme. De fato, no teste mais severo, considerando-se os valores mais desfavoráveis das constantes K_1 e K_2 , iguais a 0,754 e 6,573, respectivamente, a penetração da corrosão, ou seja, a perda em espessura do revestimento seria de apenas 7,327 μ m em um ano.

Também desprezando-se o efeito do tratamento superficial, foram realizadas regressões lineares através do S.A.S., com a finalidade de ajustar os dados de espessura da camada de óxido (e_o) em função do tempo de exposição. Estas regressões indicam alta probabilidade da constante de velocidade ser nula, indicando que a espessura do óxido é constante após um curto período inicial de exposição (espessura de equilíbrio), como foi mencionado no item IV.2.2. A tabela 16 apresenta os valores das espessuras de equilíbrio da camada de óxido para os três testes efetuados.

Os valores das velocidades de corrosão observadas neste trabalho são comparáveis aos valores observados por Kawasaki et al⁵³ em testes realizados sob condições similares. Contudo, a espessura da camada de óxido observada neste trabalho (0,65 μ m a 5 MW) nos

Teste	K_1 (μm)	K_2 ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
2 MW	$0,908 \pm 0,014$	$2,236 \pm 0,391$
5 MW	$0,646 \pm 0,010$	$3,704 \pm 0,727$
10 MW	$0,715 \pm 0,039$	$5,361 \pm 1,212$

TABELA 15 - Valores das constantes K_1 e K_2 , expressas em penetração, resultantes do ajuste dos dados experimentais à equação (19).

Teste	e_o (μm)
2 MW	$0,969 \pm 0,014$
5 MW	$0,650 \pm 0,041$
10 MW	$0,584 \pm 0,043$

TABELA 16 - Valores das espessuras de equilíbrio da camada de óxido para os três testes de corrosão do revestimento.

trou-se menor do que a observada por estes pesquisadores ($2,15\mu\text{m}$) num teste sob condições aproximadamente iguais. Após aproximadamente 20 dias de exposição, Berzins, Evans e Lowson¹⁰ observaram uma espessura de camada de óxido de $1,2\mu\text{m}$ em testes de corrosão do alumínio a 50°C num fluxo de água com velocidade de $0,43\text{ m/s}$.

IV.2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando-se que:

- em termos de qualidade da água e velocidade de escoamento, as condições dos testes de corrosão do revestimento foram praticamente iguais às condições de operação do reator IEA-R1 à potência de 2,5 e 10 MW, como mostram as tabelas 7 e 8;

- as temperaturas utilizadas nos testes foram as temperaturas superficiais calculadas considerando-se o fluxo de calor existente no reator IEA-R1 e, como mencionado no item I.4.2.6, resultados experimentais indicam que o aumento da temperatura superficial é o principal efeito da presença de fluxos de calor;
- a ciclagem térmica, devida ao regime de operação do reator, não deve afetar a camada de óxido sobre a superfície da placa combustível, uma vez que sua espessura é inferior a $25 \mu\text{m}^{44}$ (item I.4.2.7);
- a presença de irradiação, existente durante a operação da placa combustível no caroço do reator, não produz efeito significativo sobre corrosão do alumínio^{57,34,65,13} (item I.4.2.8),

os resultados obtidos neste trabalho podem ser aplicados a uma placa combustível em serviço no reator IEA-R1. Nota-se que os fatores que não foram considerados nos testes (fluxo de calor, ciclagem térmica e irradiação) não devem causar efeitos significativos na corrosão de placas combustíveis. Ainda, convém lembrar que as velocidades e temperaturas utilizadas nos testes são as calculadas para o canal mais quente do reator (condições mais severas), sendo que a maioria das placas combustíveis operam sob condições menos severas.

Uma placa combustível operando nas posições mais solicitadas do caroço do reator IEA-R1 deverá atingir uma taxa de queima de 20% após aproximadamente 7 anos de operação em regime de 8 horas/dia à potência de 2 MW. Esta vida útil deverá diminuir para aproximadamente 2,5 anos se o regime de operação passar a 24 horas/dia. Se a potência for elevada para 5 ou 10 MW, estes períodos devem diminuir para aproximadamente 3 ou 1,5 anos, para regime de 8 horas/dia, e 1 ou 0,5 anos, para regime de 24 horas/dia, respectivamente.

Sendo assim, os períodos máximos estimados de exposição de verão ser de 7 anos operando a 2 MW, 3 anos operando a 5 MW e 1,5 anos operando a 10 MW. Observando-se as velocidades de corrosão uniforme obtidas neste trabalho, verifica-se que a penetração máxima da corrosão nas condições acima seria de $19,3 \mu\text{m}$ a 2 MW, $13,9 \mu\text{m}$ a 5 MW e $10,6 \mu\text{m}$ a 10 MW, tomando-se os valores mais desfavoráveis dos desvios observados.

Convém notar que os elementos combustíveis não permanecem

nas posições mais solicitadas do caroço permanentemente, tendo suas posições alteradas para regiões de menor fluxo de neutrons, o que aumenta sua vida útil. Atualmente, existem no caroço do reator IEA-R1 elementos combustíveis operando por 10 anos. Mesmo considerando-se o acima exposto, em termos de corrosão uniforme, a penetração no caso de 10 anos de exposição seria de 27,2 μ m a 2 MW, 45,0 μ m a 5 MW e 66,5 μ m a 10 MW, o que corresponde a um máximo de aproximadamente 25% de perda em espessura do revestimento.

Conclui-se, portanto, assumindo-se a existência apenas de corrosão uniforme, que o revestimento de placas combustíveis fabricadas segundo os procedimentos adotados pelo Departamento de Metalurgia Nuclear e descritos no item III.1, têm resistência satisfatória à corrosão, com penetração aproximada de 25% da espessura do revestimento a cada 10 anos de operação a 10 MW.

Finalmente, ainda que nossos testes não indicaram, o principal problema de corrosão em placas combustíveis para utilização no reator IEA-R1 deve ser a corrosão localizada causada por incrustações de impurezas na sua superfície. A realização do tratamento superficial, como mencionado anteriormente, ainda que diminua a corrosão localizada pela retirada das incrustações superficiais, não a previne totalmente. Portanto, os seguintes cuidados especiais, tomados durante a fabricação do elemento combustível, são sugeridos para prevenção da contaminação superficial e, conseqüentemente, da corrosão localizada:

- revestimento das muflas de aquecimento com material de máxima resistência a choques térmicos,
- restrição à circulação (isolamento) e filtração do ar no ambiente onde são fabricados os elementos combustíveis,
- limpeza constante das bancadas, máquinas e equipamentos, ferramentas, gabaritos ou quaisquer outros objetos utilizados durante a fabricação dos elementos combustíveis. Tais itens devem ser de uso exclusivo da fabricação,
- fora do ambiente de fabricação, qualquer manuseio do elemento combustível deve ser evitado e, se for necessário, deve ser efetuado em ambiente limpo, utilizando-se luvas descartáveis.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

1. Na fabricação de placas combustíveis contendo núcleos de ceramets U_3O_8 -Al por laminação, a porosidade presente no núcleo laminado é independente da porosidade do compactado de partida, atingindo-se uma porosidade de equilíbrio.
2. A porosidade de equilíbrio presente em núcleos U_3O_8 -Al aumenta com a concentração de U_3O_8 e é decorrente da fragmentação e arraste das partículas cerâmicas durante a laminação. Esta porosidade se apresenta na forma de canais, muitas vezes interligados, na direção de laminação.
3. Núcleos contendo alta concentração de U_3O_8 e fabricados a partir de compactados com baixa densidade apresentam irregularidades na sua espessura, na forma de estrangulamentos, causadas pelo trincamento do núcleo nos primeiros passes de laminação. Podem ser fabricados núcleos com espessura uniforme contendo até 75% em peso de U_3O_8 fabricados a partir de compactados com densidades superiores a 85% da densidade teórica.
4. 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, quando não se observa mais a evolução.
5. A corrosão de núcleos U_3O_8 -Al deve apresentar as seguintes etapas:
 - rápido ingresso da água no interior dos canais existentes no interior do núcleo, formados durante a laminação, com subsequente passivação do alumínio da matriz da dispersão pela formação de uma fina película protetora de alumina amorfa e/ou boehmita.

- aumento da espessura desta película de óxido inicialmente formada ao mesmo tempo em que o oxigênio dissolvido na água no interior dos canais é consumido pela reação catódica de redução de oxigênio.
- a reação catódica é deslocada e passa a ocorrer fora dos canais, em regiões mais externas. A reação anódica diminui localmente o pH no interior dos canais.
- com a diminuição do pH, a reação catódica passa a ser a reação de evolução de hidrogênio e a corrosão é acelerada pela dissolução de óxido formado. A velocidade de liberação de hidrogênio aumenta até um valor máximo.
- o aumento da concentração de íons Al^{3+} no interior dos canais começa a inibir a dissolução do óxido ou metal com consequente diminuição da velocidade de liberação de hidrogênio até valores muito baixos.

6. As duas características mais relevantes do processo de corrosão de núcleos U_3O_8-Al são o volume total de hidrogênio liberado (V) e o tempo de incubação (t_1). O volume de hidrogênio liberado aumenta com a porosidade do núcleo e com a diminuição da temperatura, segundo a equação

$$V = K_1 e^{\alpha_1 P} - K_2 T e^{\alpha_2 P}$$

o tempo de incubação diminui com o aumento da temperatura e da porosidade, segundo a equação

$$t_1 = e^{\frac{K_1 + K_2 P + K_3}{T} + K_4 P/T}$$

onde: V e t_1 são, respectivamente, o volume total de hidrogênio liberado e o tempo de incubação; T é a temperatura absoluta; P é a fração volumétrica de poros presentes no núcleo $K_1, K_2, K_3, K_4, \alpha_1$ e α_2 são constantes.

7. O conhecimento do volume total de hidrogênio liberado na corrosão de núcleos U_3O_8-Al e do tempo de incubação poderá com

plementar os estudos de segurança envolvidos na operação do reator IEA-R1 e outros reatores semelhantes. Esta liberação de hidrogênio pode arrastar gases radioativos de fissão, principalmente o ^{131}I , armazenados nos vazios existentes nos núcleos das placas combustíveis.

8. Sob as condições de operação do reator IEA-R1 às potências de 2, 5 e 10 MW, a corrosão uniforme do revestimento de placas combustíveis apresenta cinética linear. Após um curto período inicial de exposição (4 dias), a camada de óxido atinge uma espessura máxima de equilíbrio devido à ação de dissolução/erosão do fluxo de água.
9. As velocidades de corrosão uniforme observadas, sob condições de operação do reator IEA-R1 às potências de 2, 5 e 10 MW foram 0,166, 0,275 e 0,398 mdd, respectivamente, o que corresponde a uma penetração de 2,236, 3,704 e 5,361 $\mu\text{m}/\text{ano}$, respectivamente. As espessuras de equilíbrio da camada de óxido observadas a 2, 5 e 10 MW, foram, respectivamente, 0,969 μm , 0,650 μm e 0,584 μm .
10. Em termos de corrosão uniforme, placas combustíveis fabricadas segundo os procedimentos adotados pelo Departamento de Metalurgia Nuclear são bastante resistentes à corrosão, mesmo sob condições de operação do reator IEA-R1 à potência de 10MW. Nestas condições, a penetração máxima seria de 66,5 μm em 10 anos de operação, o que corresponde a menos de 25% de perda em espessura do revestimento.
11. Durante a fabricação de placas combustíveis são introduzidas impurezas superficiais no revestimento, apresentadas na forma de incrustações. A realização do tratamento de limpeza superficial elimina estas incrustações mas não altera significativamente as velocidades de corrosão ou as espessuras das camadas de óxido.
12. Os resultados não indicaram conclusivamente a presença de corrosão localizada (corrosão por pites ou intergranular) do revestimento de placas combustíveis.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Tendo em vista os resultados satisfatórios em termos de uniformidade de espessura do núcleo obtidos durante a fabricação das amostras utilizadas neste trabalho, mesmo para densidades relativamente baixas nos compactados de partida, com a finalidade de fabricação de placas combustíveis tipo MTR contendo núcleos de cermet com alta concentração de U_3O_8 (possivelmente até 75% em peso), é sugerido o seguinte trabalho:
 - verificação dos efeitos da concentração de U_3O_8 e da porosidade do compactado de partida sobre as características do núcleo laminado, utilizando-se placas combustíveis de tamanho natural. Tais características se referem aos defeitos terminais, uniformidade de espessura do núcleo e do revestimento, alongamento e alargamento do núcleo e porosidade de equilíbrio.
 - otimização da granulometria e morfologia do pó de U_3O_8 e das características do processo de laminação (redução em espessura por passe e lubrificação dos cilindros) com a finalidade de minimização dos defeitos terminais e da porosidade de equilíbrio do núcleo laminado, obtendo-se núcleos contendo a máxima concentração possível de U_3O_8 com espessura uniforme. A minimização da porosidade de equilíbrio é importante para que se mantenha a integridade mecânica do núcleo e para minimização do volume de hidrogênio liberado pela corrosão no caso de falha do revestimento. O pó de U_3O_8 com a morfologia obtida por Figueredo⁴¹ pelo método II de preparação parece ser indicado para que se possa minimizar a porosidade de equilíbrio.
2. Avaliação do aumento da atividade no ambiente do reator IEA-R1 promovido pelo arraste de gases de fissão durante a liberação de hidrogênio no caso de exposição do núcleo U_3O_8 -Al por falha do revestimento.

3. Realização de testes dinâmicos de corrosão do revestimento prolongados (2 anos) onde se possa estudar a corrosão localizada de placas combustíveis de tamanho natural. Uma vez que a irradiação não afeta significativamente a corrosão, tais testes poderiam ser realizados no Departamento de Metalurgia Nuclear e seria possível a avaliação contínua da distribuição, densidade e profundidade dos pites formados. Poderiam ser desenvolvidos inibidores para este tipo de corrosão.

BIBLIOGRAFIA

1. ALWITT, R.S. & ARCHIBALD, L.C. Some observations on the hydrous oxide film on aluminum immersed in warm water. Corrosion Sci., 13:687-8, 1973.
2. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. 8ed. V.8. Metallography, structures and phase diagrams. Ohio, Ill. Metals Park, 1972.
3. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. 8ed. V.1. Properties and selection. Ohio, Metals Park, 1972.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Recommended practice for preparing cleaning and evaluating corrosion test specimens. ASTM-G1-79. In: 1980 ANNUAL book of ASTM standards part. 10: Metals-physical, mechanical corrosion testing. p.722-7.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for applying statistics to analysis of corrosion data. (ASTM-G16-71). In: 1980 annual book of ASTM standards. part.10: Metals-physical, mechanical, corrosion testing. p.832-53.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standards test methods for chemical, mass spectrometric analysis of and physical tests on beryllium oxide powder. (ASTM-C-699-79). In: 1980 annual book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p.354-87.
7. AYRES, J.A. & DILLON, R.L. Corrosion of aluminum in deionized water. Progress report for September 1957-December 1957. Richland, Wa. Hanford Atomic Products Operations, 1957. (HW-53963).
8. BEAVER, R.J.; ADAMSON, G.M.; PATRIARCA, P. Procedures for fabricating aluminum-base ATR fuel element. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1964. (ORNL-3632).
9. BERRY, W.E. Corrosion in nuclear application. New York, Wiley, 1971. (Corrosion monograph Series).

10. BERZINS, A.; EVANS, J.V.; LOWSON, R.T. Aluminium corrosion studies. II Corrosion rates in water. Austr. J. Chem., 30:721-31, 1977.
11. BINFORD, F.T. & KNIGHT, R.W. The use of U_3O_8 -Al cermet fuel in research reactors. Trans. Amer. Nucl. Soc., 27:834-5, 1977.
12. BRAGA, F.J.C.; MENEZES, R.; CARDOSO, J.B.C. Levantamento inicial das especificações de fabricação do elemento combustível UNC padrão para o IEA-R1. São Paulo, IPEN, Centro de Metalurgia Nuclear, 1979. (Relatório interno - CMN-105).
13. BREDEN, C.R. & GRANT, N.R. Summary of corrosion investigations on high-temperature aluminum alloys. Period covered: february 1955-October 1956. Lemont, Ill. Argonne National Lab., 1960. (ANL-5446).
14. BRESSIANI, J.C.; DURAZZO, M.; RAMANATHAN, L.V.; FREITAS, C.T. Desenvolvimento de combustíveis de baixo enriquecimento para reatores de ensaios de materiais. In: ANAIS do 35º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais. São Paulo, 6 a 11 de julho de 1980. V.3, p. 597-612.
15. CALVO, C.; SAENZ DE TEJADA, L.M.; DIAZ DIAZ, J. Influencia del contenido en silicio sobre la corrosión acuosa de los núcleos de placas combustibles. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1969. (JEN-205-DMe-121).
16. CAPOCCHI, J.D.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F. Estudo experimental de fabricação de elementos combustíveis planos contendo núcleos de cermets. Metalurgia, 24(124):207, 1968.
17. CAPOCCHI, J.D.T.; CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F. Estudo de fabricação de elementos combustíveis planos com núcleos de cermets de 65% U_3O_8 - 35% Al, revestidos com liga de alumínio. Metalurgia, 24(133):913-9, 1968.
18. CINTRA, S.H.L.; GENTILE, E.F.; NISHIOKA, I.; ABRÃO, M.A.S.; AMBROZIO, F.F. Análise de variáveis do processo de fabricação de placas combustíveis com núcleos de dispersões Al- U_3O_8 . Metalurgia, 26(146):31-43, 1970.
19. COPELAND, G.L. & MARTIN, M.M. Fabrication of high-uranium-loaded U_3O_8 -Al developmental fuel plates. Oak Ridge, Tn. Oak Ridge National Lab., 1980 (ORNL-TM-7607).

20. CUNNINGHAM, J.E. & BOYLE, E.J. 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.
21. CUNNINGHAM, J.E.; BEAVER, R.J.; THURBER, W.C.; WAUGH, R.C. Fuel dispersions in aluminum-base elements for research reactors. In: USAEC. Fuel elements, conference held in Paris, November 18-23, 1957. Oak Ridge, Tn. 1958. V.1, p.269-97, (TID-7546).
22. DICKSON, D.R.; LOBSINGER, R.J. Effect of oxide dissolution and heat transfer on the corrosion of aluminum fuel cladding. Richland, Wa., Hanford Atomic Products Operations, 1963. (HW-77529).
23. DILLON, R.L. A proposed mechanism for the corrosion of aluminum in water. Richland, Wa., Hanford Atomic Products Operations, 1959. (HW-59687).
24. DILLON, R.L. Dissolution of aluminum oxide as a regulating factor in aqueous aluminum corrosion. 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. 134 (TID-7587).
25. DILLON, R.L. & BOWEN, H.C. A basis for design of aluminum alloys for high temperature water service. Corrosion, 18:406t-16t, 1962.
26. DILLON, R.L. & TROUTNER, V.H. Observations on the mechanisms and kinetics of aqueous aluminum corrosion. Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operations, 1957. (HW-51849).
27. DRALEY, J.E. 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. 165-87. (TID-7587).
28. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Aluminum alloys. Washington, D.C. USAEC, 1964. p. 215-319. (TID-8540).

29. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Aqueous corrosion of aluminum.Pt. 1. Behaviour of 1100 alloy. Corrosion, 12:441t-8t, 1956.
30. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Aqueous corrosion of aluminum. Part 2. Methods of protection above 200°C. Corrosion, 12:480t-90t, 1956.
31. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Aqueous corrosion of 2S aluminum at elevated temperatures. Argonne, Ill., Argonne National Lab., 1953. (ANL-5001).
32. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Corrosion of aluminum in reactor service. Trans. Amer. Nucl. Soc., 4(1):197-8, 1961.
33. DRALEY, J.E. & RUTHER, W.E. Corrosion resistant aluminum above 200°C. Argonne, Ill., Argonne National Lab., 1955. (ANL-5430).
34. DRALEY, J.E.; BREDEN, C.R.; RUTHER, W.E.; GRANT, N.R. High temperature aqueous corrosion of aluminum alloys. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 29nd international conference on... held in Geneva, 1-13 September 1958. V.5. Properties of reactor materials. Geneva, 1958. p.113-20.
35. DRALEY, J.E.; MORI, S.; LOESS, R.E. The corrosion of 1100 aluminum in oxygen-saturated water at 70°C. J. Electrochem. Soc., 110(6):622-7, 1963.
36. DRALEY, J.E.; MORI, S.; LOESS, R.E. The corrosion of 1100 aluminum in water from 50°C to 95°C. J. Electrochem. Soc., 114(4):353-4, 1967.
37. DRALEY, J.E.; RUTHER, W.E.; GREENBERG, S. Aluminum alloys with improved high temperature aqueous corrosion resistance. J. Nucl. Mater., 6(2):157-71, 1962.
38. DURAZZO, M.; RAMANATHAN, L.V.; FREITAS, C.T. The corrosion of aluminium clad materials testing reactor (MTR) fuel plate cermet cores. In: METALIC corrosion: proceedings of 8th international Congress on..., held in Mainz, 6-11 September, 1981. V. 2, p. 1731-6.
39. ENGLISH, J.L.; RICE, L.; GRIESS, J.C. The corrosion of aluminum alloys in high-velocity water at 170 to 290°C. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1961. (ORNL-3063).

40. ERVIN JR., G. & OSBORN, E.F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. J.Geol., 59:381-94, 1951.
41. FIGUEREDO, A.M. Comportamento mecânico de cermetes $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$. São Paulo, 1982. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
42. FLEMING, J.D. & JOHNSON, J.W. Exothermic reactions in $\text{Al-U}_3\text{O}_8$ composities. In: USAEC. Research reactor fuel element: proceedings of a conference..., held in Gatlinburg Tn., 17-19 September, 1962. p. 649-66 (TID-7642).
43. GIETZEN, A.J. & WEST, G.B. Low-enrichment U-ZrH fuel for TRIGA and plate-type reactors. Trans. Amer. Nucl. Soc., 30:726-7, 1978.
44. GRIESS, J.C.; SAVAGE, H.C.; ENGLISH, J.L. Effect of heat flux on the corrosion of aluminum by water. Part IV. Tests relative to the advanced test reactor and correlation with previous results. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1964. (ORNL-5783).
45. HART, R.K. The formation of films on aluminium immersed in water. Trans. Faraday Soc., 53:1020-7, 1957.
46. HOBSON, D.O. & LEITEN JR., C.P. Characterization of U_3O_8 dispersions in aluminum. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1967. (ORNL-TM-1682).
47. HOLDEN, A.N. Dispersions fuel elements. New York, N.Y., Gordon & Breach, 1967.
48. HROVAT, M.F.; HUSCHKA, H.; KOCH, K.H.; NAZARÉ, S.; ONDRACEK, G. Status of fuel element technology for plate type dispersion fuels with high uranium density. In: DEVELOPMENT fabrication and application of reduced-enriched fuels for research and test reactor: proceedings held in Argonne, Ill., 12-14 November, 1980. s.p. (CONF-801144).
49. HUDDLE, R.A.V. Fundamental aspects of the corrosion of aluminium and their application to nuclear reactor. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on..., held in Geneva 8-20 August, 1955, V.9: reactor technology and chemical processing. New York, 1956. p. 403-6.

50. INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA. Reator de pesquisas. São Paulo, 1958 (IEA-Pub-1).
51. IVINS, R.O. & TESTA, F.J. Studies with aluminum U_3O_8 cermet fuel in treat. Semiannual report. Argonne, Ill., Argonne National Lab., 1965. (ANL-7125).
52. KAUFMAN, A.R. Nuclear reactor fuel elements, metallurgy and fabrication. New York, N.Y. Interscience, 1962.
53. KAWASAKI, M.; NOMURA, S.; ITAMI, H.; KONDO, Y.; KONDO, T.; ITU, N.; AKUTSU, C. Work on corrosion of aluminium in water at the Japan Atomic Energy Research Institute. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Corrosion of reactor materials: proceedings of the conference on..., held in Europattaus, Salzbur, Austria, 4-8 June, 1962, p. 427-76.
54. KNIGHT, R.W.; BINNS, J.; ADAMSON JR., G.M. Fabrication procedures for manufacturing high flux isotope reactor fuel elements. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1968. (ORNL-4242).
55. KUCERA, W.J. Aqueous corrosion tests of aluminium-base fuels containing high concentrations of UAl_3 , UC and U_3O_8 . Annual progress report for period ending September 1, 1959. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1959. (ORNL-2839).
56. KUCERA, W.J.; LEITTEN JR, C.F.; BEAVER, R.J. Specifications and procedures used in manufacturing U_3O_8 - Aluminum dispersion fuel elements for core I of the Puerto Rico research reactor. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1966 (ORNL-TM-1377).
57. LOBSINGER, R.J. Summary report on the corrosion of aluminum in high temperature dynamic water systems. Richland, Wa., Hanford Atomic Products Operation, 1961. (HW-59778 Rev.).
58. LOBSINGER, R.J. & ATWOOD, J.M. Corrosion of aluminum in high purity water. Corrosion, 13:582t-4t, 1957.
59. MARTIN, M.M. Parametric study of the deformation of U_3O_8 -Al and UAl_x -Al dispersion fuel plates. Fuel and material development program QPR for period ending December, 31, 1969. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., May 1970. p.277-82. (ORNL-4520).

60. MARTIN, M.M. & MARTIN, W.R. Fabrication voids in aluminum base fuel dispersions. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Laboratory, 1970. (ORNL-4611).
61. MARTIN, M.M. & RICHT, A.E. Effect of void volume on the irradiation performance of aluminum-base dispersion-type fuel plates. Trans. Amer. Nucl. Soc., 12:98-9, 1969.
62. MARTIN, M.M.; RICHT, A.E.; MARTIN, W.R. Irradiation behaviour of aluminium-base fuel dispersions. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1973. (ORNL-4856).
64. MARTIN, M.M.; WERNER, W.J.; LEITEN JR., C.P. Fabrication of aluminum-base irradiation tests plates. Oak Ridge, R., Oak Ridge National Lab., 1966. (ORNL-TM-1377).
64. MARTIN, W.R.; ADAMSON JR, G.N.; CUNNINGHAM, J.E. Recent developments in materials research. Trans. Amer. Nucl. Soc., 12 (1 Suppl.):41-2, 1969.
65. MARTINEC, E.L. Corrosion of an aluminum-nickel alloy in a reactor test loop. Lemont Ill., Argonne National Lab., 1957. (ANL-5783).
66. MELLO, R.E.F. 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).
67. MORI, S. & DRALEY, J.E. Oxide dissolution and its effect on the corrosion of 1100 aluminium in water at 70°C. J. Electrochem. Soc., 114(4):352-3, 1967.
68. NAZARÉ, S. Investigations of uranium silicide-based dispersion fuels for the use low enrichment uranium (LEU) in research and test reactor. Karlsruhe Kernforschungszentrum, 1982. (KFK = 3372B).
69. NAZARÉ, S. Preparation of Al clad miniature dispersion fuel element plates with uranium aluminide (UAl₂) and silicides (U₃Si and U₃Si₂). Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1981. (Relatório interno).
70. NEUMANN, P.D. The corrosion of aluminum alloys in the Oak Ridge research reactor. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1961. (ORNL-3151).

71. PASQUALETO, H. Níveis de radiação na superfície livre de piscina do reator IEA-R1. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica). (IEA-Dt-064).
72. PASTO, A.E.; COPELAND, G.L.; MARTIN, M.M. A quantitative differential thermal analysis study of the U_3O_8 -Al thermit reaction. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., June 1980 (ORNL-5659).
- * 73. RAMANATHAN, L.V. The influence of surface inclusions on the corrosion behavior of materials testing reactor (MTR) type of fuel plates. In: METALLIC corrosion: proceedings of the 9th international congress on ..., held in Toronto, Jun. 1984. v. 2, p. 578-84.
- * 74. RAMANATHAN, L.V.; DURAZZO, M.; FREITAS, C.T. Combustíveis para reatores de ensaios de materiais. In: ANAIS do 37º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Rio de Janeiro, julho de 1982, v. 1, p.673-90.
75. RAMIREZ VELAZCO, J.; BADINO, N.; MURO, S.; HEY, A. Procesos de deformación em nucleos ceraméticos. Lima, Peru, Instituto Peruano de Energia Nuclear, s.d.
76. SALLER, H.A. Preparation, properties and cladding of aluminum-uranium-alloys. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of 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. 214-20.
77. SAMOILOV, A.G.; KASHTANOV, A.I.; VOLKOV, V.S. Dispersion fuel nuclear reactor elements. Jerusalem, IPST, 1968.
78. SCHWARTZ, J.P. Enrichment reduction in research and test reactors. Trans. Amer. Nucl. Soc., 30:729-30, 1978.
79. SHEIR, L.L. Corrosion. London, Butterworths 1979, v. 1.
80. SNELGROVE, J.L.; BURN, R.R.; KOMORIYA, H.; MOSS, T.A. Near-term reduced-enrichment conversions of plate-type research and test reactors. Trans. Amer. Nucl. Soc., 30:727-8, 1978.
81. SOUZA SANTOS, T.D.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Fabricação de elementos combustíveis para reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear. Metalurgia, 21(90):369-76, 1965.

82. SOUZA SANTOS, T.D.; HAYDT, H.M.; FREITAS, C.T. Principais características metalúrgicas dos elementos combustíveis produzidos para o reator "Argonauta" do Instituto de Engenharia Nuclear. Metalurgia, 21(97):909-21, 1965.
83. STAHL, D. Fuels for research and test reactors, status review. July 1982. Argonne, Ill., Argonne National Lab. 1982. (ANL-83-5)
84. STAHL, D.; CUNNINGHAM, J.E.; FRANCIS, W.C. Development of advanced high-uranium-density reduced-enrichment plate-type fuels. Trans. Amer. Nucl. Soc., 30:726, 1978.
85. THURBER, W.C. & BEAVER, R.J. Segregation in uranium-aluminum alloys and its effect on the fuel loading of aluminum-base fuel element. In: USAEC: Reactor fuel measurements techniques symposium, held in East Lansing, Michigan, June 18-20, 1958. Oak Ridge, Tn., 1958. p.9-29. (TID-7560).
86. TRAVELLI, A. Current status of the RERTR program. In: Development fabrication and application of reduced-enriched fuels for research and test reactor: proceedings held in Argonne, Ill., 12-14 November, 1980. s.p. (CONF-801144).
87. TRAVELLI, A., LEWIS, R.A.; MATOS, J.E.; DELANEY, E.; BALLARD, W.; AKERS, L.U.S. Reduced-enrichment research and test reactors program. Trans. Am. Nucl. Soc., 30:725, 1978.
88. TROUTNER, V.H. Uniform aqueous corrosion of aluminum. Effects of various ions. Richland, Wa. Hanford Atomic Products Operations, 1957. (HW-50133).
89. VIDEM, K. Corrosion of aluminium alloys in high temperature water. A survey. J. Nucl. Mater., 2:145-53, 1959.
90. VINJAMURI, K. & HOBBS, R.R. Aqueous corrosion of uranium-alumide fuel. Nucl. Technol., 62:145-50, 1983.
91. WEBER, C.E. & HIRSCH, H.H. Dispersion-type fuel elements. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of 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.196-202.