



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS**FENÔMENOS DE LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS
TIPO MTR OBSERVADOS NO REATOR IEA-R1**

José Augusto Perrotta *
Atsuo Yoshimoto *
Humberto Gracher Riella **
José Antonio Batista de Souza **
Michelangelo Durazzo **
Elaine Arantes Jardim **

Comissão Nacional de Energia Nuclear - SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
* Departamento de Tecnologia de Reatores
** Projeto Combustível Nuclear

SUMÁRIO

Elementos combustíveis tipo MTR contendo cermet de U_3O_8-Al , com 20% de enriquecimento, têm sido fabricados pelo IPEN/CNEN-SP para utilização no reator IEA-R1. Um programa de qualificação sob irradiação acompanha estes combustíveis no reator. Foi verificado no primeiro elemento a ser irradiado, após algumas horas de irradiação, uma liberação de gás acentuada de dentro do elemento. O mesmo fenômeno foi verificado em outro combustível, não irradiado, quando imerso em água. Um estudo sobre o problema demonstrou ser hidrogênio o gás liberado sendo este proveniente da região de interface da placa combustível com a placa suporte lateral. A liberação de gás foi decrescente ao longo do tempo demonstrando ser típico de oxidação local do alumínio até completa passivação.

ABSTRACT

MTR fuel element containing U_3O_8-Al cermet, 20% enriched, have been produced by IPEN/CNEN-SP to the IEA-R1 reactor. A program was set to qualify this fuel under irradiation at the reactor. It was noted, in the first fuel element irradiated, after some hours of irradiation, that gases came out of it. The same phenomenon was noted in an unirradiated fuel element when immersed into water. A study upon this problem showed that the gas released was hydrogen and that it appeared at the region of contact of the fuel plate with the side plate. The gas release decreased along time, showing that this phenomenon was typical of local oxidation up to complete passivation.

1. LIBERAÇÃO DE GASES DO EC-130

O IPEN/CNEN-SP tem como linha de pesquisa e desenvolvimento, para reatores do tipo MTR, elementos combustíveis do tipo dispersão de U_3O_8-Al e revestimento de alumínio. Isto permitiu que se fabricassem combustíveis para atender às necessidades do reator IEA-R1 que é do tipo MTR, piscina, de 2MW. O EC-130 foi o primeiro elemento combustível completo de fabricação IPEN/CNEN-SP a ser utilizado no IEA-R1. Entrou no núcleo do reator em setembro de 88. Após operação de 5 dias do reator, como estabelecido no programa de qualificação /1/, foi feita a primeira inspeção do elemento combustível. Nesta primeira inspeção foi notado o surgimento de pequenas bolhas de gases saindo do interior do elemento combustível. Estas saíam preferencialmente da interface da placa combustível com a placa suporte lateral. Foi tomada a decisão, como determina o procedimento de acompanhamento de irradiação, de não retornar com o EC-130 ao núcleo para se analisar o que eram estes gases e sua origem. A ativação do elemento era alta, já que este havia sido irradiado alguns dias, devendo as análises serem realizadas com ele submerso na piscina do reator IEA-R1.

Os detectores utilizados sobre a piscina não indicavam qualquer anormalidade de doses devido àquela liberação de gases. Foram coletadas amostras da água da piscina sobre o elemento combustível e amostra de gás liberado pelo elemento combustível. Estas duas amostras foram submetidas a espectrometria gama e revelaram não conter nenhum elemento radioativo proveniente de fissão. Foi montado um sistema de funil e bureta dentro da piscina, sobre o elemento combustível, de forma a coletar e quantificar o gás liberado. Foram feitas análises do gás em espectrômetro de massa verificando-se que a amostra continha ar (N_2 , O_2 , CO_2) e hidrogênio. Devido a aeração acentuada da piscina, concluiu-se que o gás liberado do elemento combustível era hidrogênio.

Para a origem destes gases foram levantadas várias hipóteses e tentado obter respostas para sua confirmação ou não/2/. Algumas destas foram:

- a) Corrosão generalizada por problemas de passivação (decapagem inadequada). Esta hipótese aparentemente estaria descartada em virtude da reação de passivação das placas de alumínio não produzir hidrogênio.
- b) Corrosão de algum cavaco das beiradas das placas. Esta hipótese não tinha uma probabilidade grande pois um cavaco não geraria, a priori, uma quantidade de hidrogênio tão acentuada quanto a observada.
- c) Corrosão em algum "risco" nas placas combustíveis (riscos superficiais). O comportamento deste tipo de corrosão seria semelhante ao que ocorreria num cavaco, sendo portanto muito remota esta possibilidade.
- d) Corrosão por fresta na ligação placa combustível-placa suporte lateral. Esta hipótese seria de grande probabilidade já que o processo de cravamento

das placas combustíveis na placa suporte é feito por um cravamento mecânico gerando sulcos na placa suporte e existindo frestas na interface.

e) Perfuração da placa combustível e corrosão do núcleo.

Esta hipótese é viável pois geraria hidrogênio. No entanto, o gás coletado não apresentava atividade de produtos de fissão.

f) Existência de algum material orgânico entre as placas do elemento combustível.

Material orgânico sob irradiação gera CO_2 e H_2 . Material orgânico é utilizado em alguns experimentos do reator (cola tipo araldite).

Com base nas observações c, d, e, f foram tomadas as seguintes ações:

i) Foram feitos riscos e furos em placas combustíveis não irradiadas e estas colocadas em água para verificação de seu comportamento.

ii) Foi feito neutrongrafia do EC-130 para verificar algum defeito ou corpo estranho.

iii) Foi feito um exame de sipping do EC-130.

Os resultados obtidos com estes exames foram os seguintes:

i) A perfuração de uma placa combustível do tipo dispersão de $\text{U}_3\text{O}_8\text{-Al}$ com revestimento de alumínio e sua imersão em água faz liberar hidrogênio pela reação do alumínio do cerne com a água. Esta experiência já havia sido estudada anteriormente no IPEN /3/ tendo sido reproduzidos os mesmos resultados. A liberação de H_2 para furos de 1,2 mm de diâmetro mostraram valores bastante inferiores aos observados no EC-130 (4 mm³ comparados a 180 mm³). Disso se concluiu que caso houvesse falha de placa, esta falha seria grosseira.

ii) Foram tiradas neutrongrafias de frente e perfil do EC-130. Estas neutrongrafias foram de boa qualidade indicando não haver qualquer dano grosseiro das placas combustíveis ou qualquer corpo estranho entre placas. Os canais de água apareceram perfeitamente paralelos e com espaçamento iguais. A largura do cerne do combustível nas placas e sua distância à placa suporte lateral mostrou ser uniforme e paralela ao longo da altura da placa e com valor dentro do especificado por projeto.

iii) As análises de espectrometria gama das amostras de gases e de água sobre o elemento combustível não indicaram atividade de produtos de fissão. Entretanto isto não é indicativo de não ocorrência de falha, a presença de produtos de fissão é que mostra a ocorrência de falha. Como cabia a hipótese de haver uma falha numa placa combustível e o gás liberado (hidrogênio) da reação do alumínio do cerne com a água arrastar produtos de fissão, e estes ficarem retidos na água, um teste de sipping /4/ foi realizado no elemento

sipping seria o teste definitivo. Foi realizado um teste de sipping /4/ no elemento combustível. Este sipping é feito com o elemento operando no reator a baixa potência pode indicar claramente elementos combustíveis com falha. O resultado do sipping foi negativo, ou seja, não se detectou produtos de fissão.

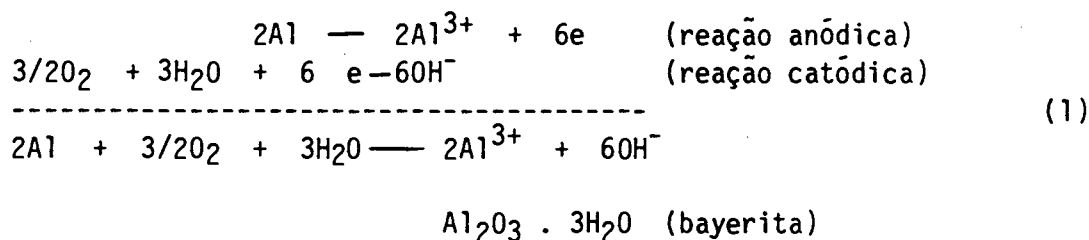
2. LIBERAÇÃO DE GASES DO EC-131

O EC-131 foi o segundo elemento combustível completo fabricado pelo IPEN/CNEN-SP para operar no núcleo do reator IEA-R1. Devido à liberação de gases do EC-130 foi proposto fazer um programa experimental com o EC-131 antes deste ser irradiado. Este foi colocado na piscina do reator em novembro de 88, sem entrar no núcleo, para verificar o que ocorreria com este. Após algum tempo, aproximadamente 1 dia, começou a haver uma volumosa liberação de gases. Como este elemento não estava irradiado pode-se fazer uma análise mais detalhada do fenômeno. Verificou-se que a maioria das bolhas saiam dos canais existentes na placa suporte lateral onde é feito o cravamento das placas combustíveis. Foi fixado um dispositivo de forma a coletar os gases liberados. Amostras de gases foram tiradas e analisadas em espectrômetro de massa confirmando conter ar mais hidrogênio /5/. A tabela 1 mostra as quantidades obtidas de gás. A figura 1 mostra a evolução da taxa de liberação de gases levando em conta também a taxa de hidrogênio liberada. A tabela 2 mostra os resultados obtidos na espectrometria de massa.

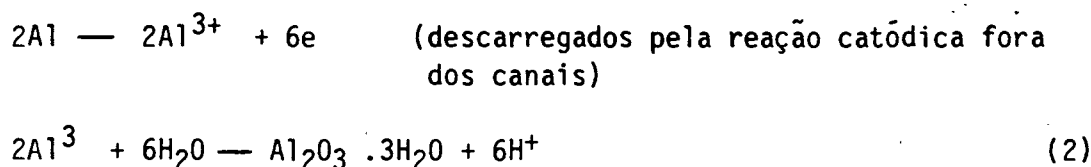
O que se nota das tabelas 1 e 2 e da figura 1 é que a taxa de liberação de gases, a qual está associada à taxa de corrosão, foi diminuindo ao longo do tempo e que a quantidade de hidrogênio na amostra foi também diminuindo, aumentando percentualmente a quantidade de ar. Isto indica que realmente há liberação de hidrogênio na reação, na região da canaleta da placa suporte na interface com a placa combustível.

3. TIPO DE REAÇÃO

A hipótese de corrosão na fresta existente na interface da placa suporte lateral e a placa combustível parece ser a de maior aplicação ao fenômeno que está sendo observado no elemento combustível. Neste ponto existe um canal de pequena dimensão com água estagnada, que foi submetida a cravamento mecânico com possível quebra da camada de óxido protetora (caso houvesse). A hipótese de reação com liberação de hidrogênio é pertinente neste ponto pois há um consumo de oxigênio livre sem reposição (na fresta), há diminuição do pH local e há decomposição da camada de óxido formada, acarretando numa maior reação e liberação de hidrogênio. Ou seja, inicialmente a reação que ocorre no interior do canal existente entre a placa combustível e a placa suporte lateral é a mesma existente em qualquer ponto do elemento, pois a água no interior destes canais ainda possui oxigênio dissolvido e tem pH semelhante.

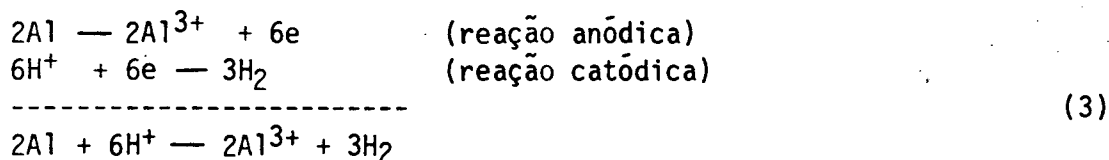


Após essa rápida reação inicial, com a formação de uma pequena camada de óxido, o oxigênio dissolvido na água no interior dos canais é consumido, sendo a reação catódica deslocada para regiões externas aos canais onde existe abundância de O_2 dissolvido. Desta forma, a reação anódica que passa a ocorrer no interior dos canais é a seguinte:



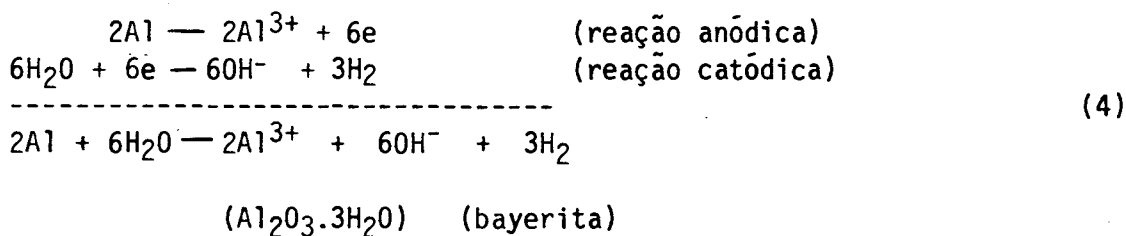
com produção de íons H^+ que diminuem o pH.

Com a diminuição do pH da água no interior dos canais existe a dissolução da pequena camada de óxido anteriormente formada no estágio inicial da corrosão e a reação catódica passa a ser a reação de evolução de H_2 , passando a acontecer novamente no interior do canal. Esta reação catódica é característica de meios com baixo pH na ausência de O_2 dissolvido:



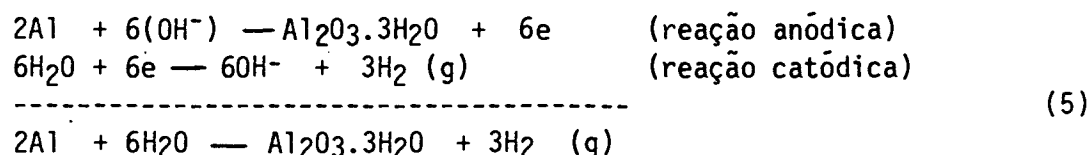
Esse hidrogênio liberado é o gás que foi observado se despreendendo do EC-130 e EC-131.

Finalmente, com o aumento da concentração do íon Al^{3+} e com o simultâneo consumo de íons H^+ pela reação catódica, é gerada uma situação onde começa novamente a existir a formação de uma camada de óxido (passivação), característica em meios onde há a ausência de O_2 dissolvido:



Com a formação desta camada de óxido, a cinética de corrosão passa a ser logarítmica, com diminuição da taxa de corrosão (e, conseqüentemente de evolução de H₂) até valores muito baixos. Este mecanismo é característico em sistemas onde existe aeração diferencial do meio e é o mesmo proposto por Durazzo /3/.

Outra hipótese proposta para a liberação de hidrogênio pode ser dada pela reação de formação de camada de óxido, na ausência de oxigênio:



Nesta hipótese não é considerada a variação do pH da água dentro das frestas.

Considerando a variação do pH dentro das frestas, podem ser supostas que as reações que levam à variação do pH e as reações de passivação ocorrem simultaneamente, sendo predominante a reação de formação de camada de óxido.

Nas hipóteses propostas acima há passivação final do metal.

Outra hipótese possível de ser levantada é o de corrosão galvânica na interface da placa combustível com a placa suporte já que o material da placa suporte lateral é Al 6262 T6 e o da placa combustível é Al 1060. Apesar da diferença de potencial eletroquímico entre estes dois materiais ser muito baixa é possível que a influência das áreas envolvidas levem a uma aceleração do processo de corrosão.

4. TESTES DE PASSIVAÇÃO

A fim de se especificar um tratamento adequado de passivação nas etapas de fabricação do elemento combustível, foram realizados testes com diferentes características de tratamento de passivação das placas combustíveis e placa suporte lateral bem como testes com e sem o cravamento mecânico da fixação da placa combustível na placa suporte lateral /6/. Dos resultados dos testes pode-se concluir que:

- i) A pré-passivação das placas, antes de se fazer o cravamento, somente retarda a liberação de hidrogênio.
- ii) A liberação de hidrogênio não ocorre por causa da deformação mecânica, na placa suporte lateral, do cravamento pois na situação com as placas combustíveis somente encaixadas também houve liberação de hidrogênio.
- iii) Verificou-se que a medida que o gás vai sendo liberado há a formação de um precipitado branco na água sendo este confirmado ser, por fluorescência de

raios-X, óxido de alumínio hidratado.

Devido ao fato de que os gases liberados diminuíram com o tempo, sugeriu-se como procedimento que os novos elementos combustíveis, a serem introduzidos no reator, ficassem dentro da água da piscina do reator por algum tempo antes de serem colocados no núcleo.

5. CONCLUSÃO

Foi comprovado que o gás liberado do EC-130 era hidrogênio proveniente da reação de passivação na fresta existente na interface da placa combustível com a placa suporte lateral. Foi comprovado não haver danos nas placas combustíveis do EC-130 através de testes específicos. Os EC-130 e EC-131, após cessada a liberação de gases, retornaram ao núcleo do reator não tendo sido notada nenhuma alteração, ou liberação de gases, em exames posteriores ao longo do programa de qualificação e acompanhamento destes combustíveis sob irradiação. Para novos combustíveis a serem irradiados no reator IEA-R1 foi estabelecido como procedimento uma pré-passivação antes de colocá-los no núcleo do reator.

6. REFERÊNCIAS

- /1/ PERROTTA, J.A., MATTOS J.R.L., HAYASHI, C.S., SILVA, A.T., Qualificação sob Irradiação do EC tipo MTR de Fabricação IPEN/CNEN-SP. Relatório Interno RTN/RT-IPEN, 21/6/88.
- /2/ PERROTTA, J.A., RIELLA, H.G., DURAZZO, M., Análises sobre Liberação de Gases do EC IEA-130 de Fabricação IPEN/CNEN-SP, relatório interno RTN-MC/IPEN, 26/10/88.
- /3/ DURAZZO, M. Corrosão de Placas Combustíveis tipo MTR Contendo Núcleos de Cermets U₃O₈-Al, Tese de Mestrado, IPEN/CNEN-SP, 1985.
- /4/ FRAJNDLICH, R., SOUZA, J.A., Ensaio para Verificação da Integridade a Camisa dos Elementos Combustíveis Utilizados no Reator IEA-R1, 3 CGEN, 1989.
- /5/ PERROTTA, J.A., YOSHIMOTO A, DURAZZO M, SOUZA, J.A.B., JARDIM E.A., Análises sobre Liberação de Gases do EC-IEA-131 de Fabricação IPEN/CNEN-SP, relatório interno RTN-MC/IPEN 28/11/88.
- /6/ JARDIM, E.A., Teste de Passivação das Placas Laminadas e Elementos Testes-Relatório interno, MC/IPEN, 28/06/89.

TABELA 1. Taxa de liberação de gás do EC-IEA-131

Dia	Hora	Volume inicial (ml)	Volume Final (ml)	Horas	Taxa de lib. (ml/h)	Observações
7/11	8:30	0	-	-	-	
7/11	12:00	-	60	4:30	13,5	% H ₂ =69,7%
7/11	12:00	0	-	-	-	
7/11	17:30	-	80	5:30	14,5	% H ₂ =74,7%
7/11	17:30	0	-	-	-	
8/11	14:30	0	(130+80)	21:00	10	Houve perdas na coleta. Valor estimado % H ₂ = 70,5%
8/11	14:45	0	-	-	-	
8/11	16:45	-	25	2:00	12,5	% H ₂ = 63,6%
8/11	17:00	0	-	-	-	
9/11	9:10	-	154	16:10	9,5	
9/11	9:10	0	-	-	-	
9/11	11:45	-	22	2:35	8,8	
9/11	12:00	0	-	-	-	
9/11	16:00	-	22	4:00	5,5	% H ₂ = 56,3%
9/11	16:00	0	-	-	-	
10/11	11:45	-	109	19:45	5,5	
10/11	11:45	0	-	-	-	
10/11	16:45	-	20	5:00	4,0	% H ₂ =54,2
10/11	16:45	0	-	-	-	
11/11	11:00	-	95	18:15	5,0	% H ₂ =23,8%
16/11	8:30	0	-	-	-	
17/11	16:30	-	60	32:00	1,9	
17/11	16:30	0	-	-	-	
18/11	8:00	-	15	16:00	1,0	
18/11	17:00	0	-	-	-	
21/11	9:00	-	50	64:00	0,8	

TABELA 2 - Análise dos Gases no Espectrômetro de Massa

AMOSTRA	H ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)
07/11/88	69,7	24,5	5,6	0,2
07/11/88	74,7	20,4	4,7	0,2
08/11/88	70,5	23,5	5,6	0,4
08/11/88	63,6	29,0	7,4	-
09/11/88	56,3	36,0	7,7	-
10/11/88	54,2	36,9	8,9	-
11/11/88	23,8	61,4	14,8	-
17/11/88	3,8	75,3	20,3	0,6
18/11/88	4,3	73,6	21,1	10
22/11/88	4,0	75,6	19,7	0,7

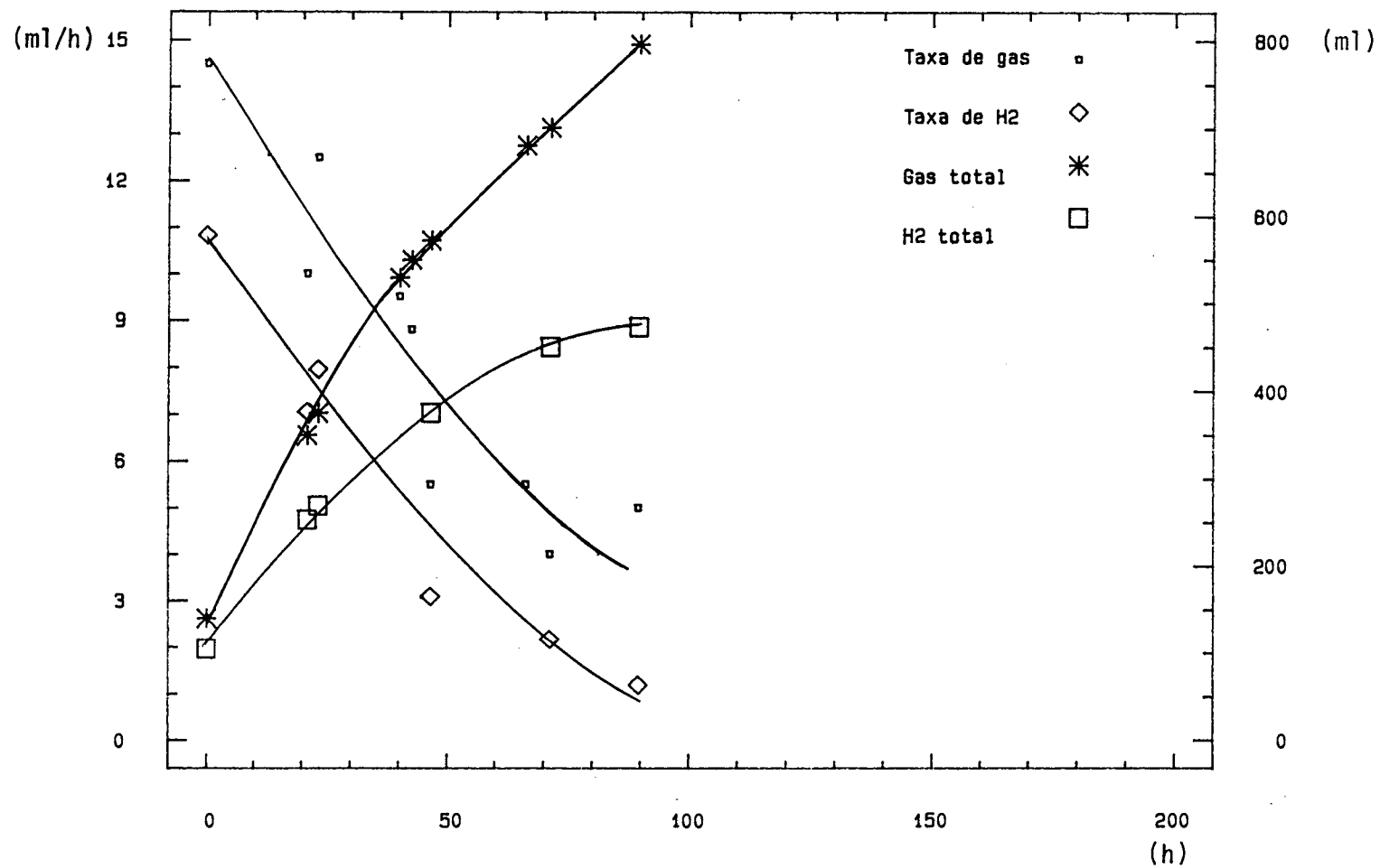


FIGURA 1 - Liberação de Gases do EC-131