

---

Copyright 2008, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Corrosão do Combustível do Reator Nuclear de Pesquisas IEA-R1 do IPEN

Michelangelo Durazzo<sup>1</sup>, Lalgudi V. Ramanathan<sup>2</sup>

### Abstract

---

The IEA-R1 nuclear research reactor of 'Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares' (IPEN) is a pool type 2 - 4 MW reactor. This reactor's fuel, in the form of MTR type fuel elements, is manufactured using the dispersion technology. Each fuel element consists of 18 fuel plates, and each plate contains fuel dispersed in an aluminum matrix and is clad with aluminum. The fuel is water cooled and operates immersed in the reactor pool. In this work, samples of fuel plates were corrosion tested under conditions similar to those encountered in the IEA-R1 research reactor operating at 2, 5 and 10 MW. The effects of the presence of surface heterogeneities and a surface chemical treatment on the corrosion behavior of the fuel plate 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 chemical treatment of the surface did not significantly alter the cladding corrosion for test times of up to 20 days. The corrosion rates and the oxide layer thicknesses under the three test conditions are presented. No significant localized attack was observed.

### Resumo

---

O reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) é um reator tipo piscina que opera a uma potência de 2 a 4 MW. Seu combustível é do tipo MTR formado por placas combustíveis fabricadas segundo a tecnologia de dispersão. O conjunto de 18 placas combustíveis montadas na forma de um estojo é denominado elemento combustível. Os elementos combustíveis operam imersos na piscina do reator, resfriados por um fluxo contínuo da água da piscina. Neste trabalho, amostras de placas combustíveis foram submetidas a ensaios de corrosão sob condições similares às encontradas no reator IEA-R1 operando sob potências de 2, 5 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 de alumínio das placas combustíveis. 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. A presença de heterogeneidades superficiais ou o tratamento de limpeza química não alteram significativamente a corrosão para tempos de exposição de até 20 dias. Estão apresentadas as velocidades de corrosão e as espessuras das camadas de óxido observadas sob as três condições estudadas. Não foi observado ataque localizado significativo.

**Palavras-chave:** corrosão, placas combustíveis, combustível MTR

---

1 PHD, Engenheiro de Materiais – Centro do Combustível Nuclear - CCN, IPEN-CNEN/SP

2 PHD, Engenheiro de Materiais – Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM, IPEN-CNEN/SP

---

## Introdução

---

Um dos principais programas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, através do seu Centro do Combustível Nuclear – CCN, é fabricar o combustível necessário para suprir o seu reator nuclear de pesquisas IEA-R1. O combustível é formado 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. As placas combustíveis são fabricadas por meio da laminação de um conjunto composto pelo núcleo combustível, por uma placa de moldura e duas placas de revestimento, como ilustra a figura 1. O elemento combustível é formado pela montagem de 18 placas combustíveis que são fixadas mecanicamente a dois suportes laterais, como ilustra a figura 2. O caroço do reator é composto por 25 elementos combustíveis, num arranjo 5 X 5. O caroço situa-se imerso em uma piscina a cerca de 10 m de profundidade. Essa camada de água atua como uma blindagem contra a radiação gerada no caroço do reator. A refrigeração é realizada por meio do bombeamento da água da piscina através dos elementos combustíveis, num circuito fechado. O calor gerado nas reações de fissão é retirado por meio de trocadores de calor, que o libera na atmosfera a partir de um circuito secundário e torres de refrigeração. Dependendo da potência de operação, que pode variar de 2 a 10 MW, a vazão é ajustada para garantir a refrigeração eficiente do caroço. Vários são os fatores que afetam a corrosão do alumínio, principalmente temperatura e velocidade do meio corrosivo, além das características da água, como pH e presença de íons. Sob as condições de operação no reator IEA-R1, os elementos combustíveis são expostos a todos eles. O objetivo deste trabalho foi a caracterização da corrosão do revestimento de placas combustíveis, fabricadas segundo os procedimentos desenvolvidos no Centro do Combustível Nuclear, sob condições similares àquelas encontradas no reator IEA-R1 operando à potência de 2, 5 e 10 MW. Além disso, um dos principais problemas de corrosão encontrados em reatores de pesquisas de baixa temperatura é a corrosão localizada, podendo potencialmente levar à perfuração do revestimento. Esse problema geralmente está associado com impurezas acidentais sobre a superfície do alumínio e purificação inadequada da água, resultando na presença de íons de metais pesados e Cloro. Assim, o objetivo deste trabalho inclui a verificação do efeito da presença de impurezas superficiais e de um tratamento químico de limpeza sobre a corrosão das placas combustíveis.

---

## Revisão Bibliográfica

---

Desde o princípio do desenvolvimento da energia nuclear, o alumínio tem sido utilizado como material de revestimento de combustíveis nucleares. Suas características mecânicas e de baixa absorção de nêutrons, combinadas com a boa resistência à corrosão de suas ligas, levaram-no a ser o principal material de revestimento do combustível usado em reatores de baixa temperatura, tipo piscina, como o reator IEA-R1 do IPEN.

Muitos estudos sobre a corrosão do alumínio foram realizados a partir da segunda metade da década de 50, incentivados pelo seu uso como material estrutural em reatores de baixa temperatura tipo piscina. Dessa forma, a maioria dos dados sobre a corrosão do alumínio e dos fatores que a afetam datam dessa época. O capítulo 2 de um recente relatório técnico publicado pela Agência Internacional de Energia Atômica (1) apresenta uma revisão sobre o assunto.

Apesar de o 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. Em 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 composição do óxido formado sobre o alumínio é dependente da temperatura da água. Hart(2), 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, com  $a=4,72 \text{ \AA}$ ,  $b=8,68 \text{ \AA}$ ,  $c=5,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ 11'$ ) em temperaturas abaixo de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e boehmita, alumina monohidratada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ortorrômbica, com  $a=3,78 \text{ \AA}$ ,  $b=11,80 \text{ \AA}$ ,  $c=2,85 \text{ \AA}$ ) acima destas temperaturas. A temperatura de transição acima da qual o óxido formado é a boehmita não tem sido fixada exatamente. Huddle(3) determinou-a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  enquanto Draley e Ruther(4) e Kawasaki e colaboradores (5) determinaram-na  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

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 (2,4,5,6,7). Estudando a corrosão do alumínio 1100 em água de alta pureza a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , Draley(6) 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.

Segundo as observações de Kawasaki e colaboradores (5), 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  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  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.

Segundo Hart e Alwitt e Archibald(2,7), o crescimento de cristais de bayerita sobre a camada interna de boehmita ocorre segundo um mecanismo de dissolução-precipitação. A camada interna de boehmita é dissolvida pela água e se reprecipita como cristais de bayerita. Em temperaturas superiores a  $70\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ , o crescimento da bayerita é inibido, presumivelmente devido ao fato da boehmita estar mais bem cristalizada a estas temperaturas.

A baixas temperaturas, Mori e Draley(8) sugerem que após a formação da bayerita, o processo é controlado apenas pela lenta dissolução da bayerita, sendo que não se perde a boehmita protetora da camada interna. Isso resulta num processo de corrosão que segue lei logarítmica.

Diversos pesquisadores (5,9,10) concordam que a corrosão do alumínio segue lei logarítmica após a formação da bayerita sobre a camada de boehmita interna, a baixas temperaturas. O processo segue uma equação logarítmica simples.

Acima da temperatura de transição (cerca de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pesquisadores observaram a existência de uma camada interna de óxido constituída de alumina amorfa, com cerca de  $40 \text{ \AA}$  de espessura, coberta com uma camada externa de óxido muito mais espessa, constituída de boehmita altamente cristalizada (11). Segundo Draley e Ruther(12), em altas temperaturas o óxido formado sobre o alumínio não é mais plano e uniforme, desenvolvendo bolhas, o que resulta num acentuado aumento na velocidade de corrosão e no início da desintegração intergranular do material. Esses pesquisadores (13,14) sugerem que a causa deste ataque é a reação catódica de liberação de hidrogênio. Prótons da solução se difundem através da camada de óxido e são reduzidos a hidrogênio atômico na interface metal-óxido, combinando-se para formar moléculas e rompendo a camada de óxido. A água é, então, admitida em contato direto com o metal livre não protegido por óxido, produzindo mais hidrogênio, configurando-se um processo 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 altas temperaturas. Draley e Ruther(10,13) adicionaram níquel ao alumínio 1100 para formar uma segunda fase ( $\text{NiAl}_3$ ) 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 (15,16).

Além da temperatura, outros fatores afetam a corrosão do alumínio. O pH afeta a corrosão como resultado de seu efeito na solubilidade do produto de corrosão, afetando a eficiência do filme protetor de óxido formado. Valores muito altos e valores muito baixos de pH resultam em altas taxas de corrosão. A diminuição do pH de 5 para 4, ou seu aumento de 7 para 9, ocasiona um aumento de 100 vezes na taxa de corrosão. O valor ótimo do pH para temperaturas ao redor de 90 °C está entre 5,5 e 6,0, faixa na qual é mínima a taxa de corrosão (17).

Outro fator importante que afeta a corrosão do alumínio é a 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. Estudando a corrosão do alumínio 1100 em água desmineralizada a 70 °C, Kawasaki e colaboradores (5) 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 (mg/dm<sup>2</sup>/dia) para velocidades de 0,07 m/s para até 0,37 mdd em velocidades de 6 m/s. Dillon(18) sugere que a cinética da corrosão dinâmica do alumínio é regulada pela dissolução do óxido formado. Segundo Lobsinger(19), 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 pela água, atingindo uma espessura de equilíbrio e resultando numa cinética de corrosão linear.

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. O aumento da temperatura na interface óxido-água devido à presença de fluxo de calor causa um aumento na dissolução do óxido protetor. Esse aumento de temperatura deve ser considerado na avaliação da corrosão. Tomando-se esse cuidado, a transferência de calor, por si só, não parece exercer um efeito significativo na corrosão do alumínio (20).

A ciclagem térmica, sempre presente devido às condições operacionais do reator, também é importante. Griess, Savage e English(20), 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 revelou o desprendimento de pequenas lascas, com 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.

Finalmente, tratando-se de aplicação em combustíveis nucleares, deve-se considerar o 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 (21,22). Testes comparativos mostram que a velocidade de corrosão do alumínio em água desmineralizada é menor sob irradiação (23).

Vários são os fatores que afetam a corrosão do alumínio. Sob condições de operação no reator IEA-R1, os elementos combustíveis são expostos a muitos deles. Neste trabalho a corrosão do revestimento das placas combustíveis foi avaliada considerando-se os fatores considerados relevantes nas condições de operação do reator IEA-R1.

---

## Experimental

---

A avaliação da corrosão do revestimento das placas combustíveis foi realizada por meio da variação da massa de amostras retiradas de placas combustíveis fabricadas de acordo com os procedimentos adotados no Centro do Combustível Nuclear – CCN do IPEN, em regiões onde não existia o núcleo combustível. Estas amostras foram expostas a água deionizada vinda diretamente do circuito de tratamento da água da piscina do reator IEA-R1.

Foi montado um circuito fechado capaz de circular água, permitindo que as amostras de alumínio fossem imersas em água corrente. A figura 3 mostra um esquema do equipamento experimental utilizado. O sistema tinha capacidade total aproximada de 70 litros e foi construído a partir de um tanque de polietileno de capacidade 45 l, onde a água foi aquecida, ligado a uma bomba centrífuga que circulava esta água através da seção de teste, retornando-a ao tanque. A velocidade da água foi controlada através de um registro de PVC situado após a seção de teste.

Antes do registro de controle da vazão existia uma tomada de água para o sistema de purificação. Este sistema era um circuito em paralelo que continha um resfriador de vidro e um deionizador de leito misto, com capacidade para 30 litros/hora. A água era previamente resfriada a uma temperatura de 40 °C, passava pelo deionizador e retornava ao tanque. A vazão neste sistema foi controlada através de um registro de PVC situado antes do resfriador. Uma coluna deionizadora foi mantida como reserva no caso de saturação das resinas da unidade em uso.

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 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. Os aquecedores foram controlados por meio de um controlador de temperatura tipo liga-desliga, com seu sensor 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.

A seção de teste, de comprimento 2,2 m, permitiu a fixação simultânea de 48 amostras e consistiu 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. A figura 4 ilustra o esquema de fixação das amostras e montagem da seção de teste.

Para o estabelecimento das condições dos testes de corrosão 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. Tais informações foram obtidas a partir do trabalho de Mello(24), que estudou as condições termo hidráulicas do reator IEA-R1 operando a 2, 5 e 10 MW. A tabela 1 apresenta as condições dos testes de corrosão adotadas neste trabalho. A variação de temperatura durante os testes foi de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

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

As amostras, com dimensões 19 mm x 12,5 mm x 1 mm de espessura, foram cortadas das extremidades de placas combustíveis fabricadas segundo os procedimentos de fabricação adotados pelo Centro do Combustível Nuclear – CCN do IPEN. Após o corte, 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 adiante.

Em algumas amostras foi realizado um tratamento químico na superfície das amostras com a finalidade de eliminação das heterogeneidades observadas. Este tratamento superficial é adotado pelo CCN na fabricação rotineira de placas combustíveis, tendo por finalidade promover a limpeza da superfície das placas combustíveis. A seqüência de procedimentos utilizados para a realização deste tratamento superficial está apresentada a seguir:

- a) imersão em solução de NaOH (6 a 10% em peso) por 1 minuto a 60 °C.
- b) lavagem em água morna (35 – 40 °C) corrente por 1 minuto.
- c) imersão em solução de HNO<sub>3</sub> (30 a 50% em peso) por 1 minuto à temperatura ambiente.
- d) lavagem em água fria corrente por 5 minutos.
- e) lavagem em água deionizada morna (35 – 40 °C) corrente por 15 minutos.
- f) imersão em solução de HNO<sub>3</sub> (10% em peso) por 1 minuto à temperatura ambiente.
- g) lavagem em água fria corrente por 5 minutos.
- h) lavagem em água deionizada fria corrente por 5 minutos.
- i) 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. Antes do teste, as amostras foram cuidadosamente pesadas.

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, conseqüentemente, 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 dissecador sob vácuo por 1 hora antes de serem novamente pesadas. Após a pesagem, a superfície das amostras, anteriormente caracterizadas, foi novamente observada 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 minutos (25). Após o tratamento químico para retirada do óxido formado, as amostras foram submetidas a uma nova secagem com ar quente, armazenadas num dissecador 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, assim como a massa de óxido que estava presente na superfície da amostra após a realização do teste. Considerando-se, ainda, apenas a formação da bayerita, foi calculada a espessura da camada de óxido presente na superfície da amostra.

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

## **Resultados e Discussão**

Na figura 5 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). Nesta figura cada ponto representa a média de 4 amostras seguida dos respectivos desvios padrões. O efeito do tratamento superficial sobre a corrosão das amostras está também ilustrado. Os pontos cheios representam as amostras que sofreram tratamento superficial e os pontos vazios as que não sofreram o tratamento.

Como mencionado anteriormente, 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 ( $A_o$ ). As figuras 6, 7 e 8 apresentam as variações de  $A_t$ ,  $A_d$  e  $A_o$  em função do tempo de exposição para os três testes de corrosão realizados (2,5 e 10 MW).

Conhecendo-se a densidade do óxido formado, sendo  $2,5 \text{ g/cm}^3$  para a bayerita (28), foi calculada a espessura do óxido após cada período de teste. A figura 9 mostra a variação da espessura do óxido em função do tempo de exposição para os três testes de corrosão realizados. Observando-se as curvas 6 a 9 nota-se que a quantidade de alumínio presente no óxido é constante após um período inicial de exposição, indicando que a camada de óxido atinge uma espessura de equilíbrio e a cinética de corrosão segue lei linear. Os 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 velocidade 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.

Estudando a corrosão do alumínio em sistemas dinâmicos a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , Berzins, Evans e Lowson(9) verificaram que a corrosão segue lei logarítmica e não linear. Isto, provavelmente, é decorrente da baixa velocidade da água utilizada por estes pesquisadores ( $0,43 \text{ m/s}$ ), 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 estáticos (29). Isto evidencia a ação de dissolução/erosão da camada de óxido promovida pelo fluxo de água.

A cinética de corrosão mostrou seguir lei linear do tipo:

$$A_t = K_1 + K_2.t \quad (1)$$

onde :

$A_t$  = massa total de alumínio perdida por unidade de área, em  $\text{mg/dm}^2$ .

$K_1$  = constante que expressa a massa de alumínio perdida no início do processo de corrosão, em  $\text{mg/dm}^2$ .

$K_2$  = constante que expressa a velocidade de corrosão do revestimento, em  $\text{mdd} (\text{mg/dm}^2/\text{dia})$ .

$t$  = tempo de exposição, em dias.

O valor de  $A_t$  pode também ser expresso em termos de penetração (perda em espessura do revestimento). Esta unidade facilita a visualização do efeito da corrosão. A tabela 2 mostra os valores das constantes  $K_1$  e  $K_2$  para as três condições de teste, incluindo os valores expressos em termos de penetração. Estes resultados indicam que o revestimento de alumínio é muito resistente à corrosão uniforme. De fato, no teste mais severo, considerando-se os valores mais desfavoráveis das constantes  $K_1$  e  $K_2$ , a penetração da corrosão, ou seja, a perda em espessura

do revestimento seria de apenas 7,3  $\mu\text{m}$  em um ano. A espessura da camada de óxido atinge um equilíbrio após um curto período inicial de exposição, em torno de 4 dias. A tabela 3 apresenta essas espessuras para as três condições de teste.

Os valores das velocidades de corrosão observadas neste trabalho são comparáveis aos valores observados por Kawasaki e colaboradores em testes realizados sob condições similares (5). Contudo, a espessura da camada de óxido observada neste trabalho (0,65  $\mu\text{m}$  a 5 MW) mostrou-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 Lowson(9) 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 m/s.

Considerando que:

- a) em termos de qualidade da água e velocidade de escoamento, as condições dos testes de corrosão adotadas neste trabalho foram praticamente iguais às condições de operação do reator IEA-R1 à potência de 2, 5 e 10 MW;
- b) as temperaturas utilizadas nos testes foram as temperaturas superficiais calculadas considerando-se o fluxo de calor existente no reator IEA-R1 e, como mencionado anteriormente, resultados experimentais indicam que o aumento da temperatura superficial é o principal efeito da presença de fluxos de calor;
- c) 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  $\mu\text{m}$  (20);
- d) a presença de irradiação não produz efeito significativo sobre a corrosão do alumínio;

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.

Uma placa combustível operando nas posições mais solicitadas do caroço do reator IEA-R1 deverá atingir uma taxa de queima de 30% após aproximadamente 7 anos de operação em regime de 8 horas/dia à potência de 2 MW. 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, respectivamente. Sendo assim, os períodos máximos estimados de exposição deverão 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. Conclui-se, portanto, assumindo-se a existência apenas de corrosão uniforme, que o revestimento das placas combustíveis fabricadas segundo os procedimentos adotados pelo Centro do Combustível Nuclear do IPEN, tem resistência satisfatória à corrosão, com penetração aproximada de 25% da espessura do revestimento a cada 10 anos de operação a 10 MW.

Contudo, como mencionado anteriormente, a inspeção da superfície das amostras mostrou a presença de heterogeneidades superficiais. 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(21,22) 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 Hobbins(26) concluíram que a perfuração do revestimento de placas combustíveis do reator de pesquisas ATR estava associada com defeitos superficiais e Neumann(27) atribuiu a corrosão por pites (altamente localizada) observada em testes de corrosão de várias ligas de alumínio no reator de pesquisas de Oak Ridge (ORR), a fatores metalúrgicos, tais como: inclusões, heterogeneidades e contaminação presentes na superfície das amostras.

### *Efeito de Impurezas Superficiais*

A observação da superfície de algumas amostras de revestimento revelou a presença de heterogeneidades superficiais. A micrografia eletrônica de varredura da figura 10 ilustra a presença de incrustações na superfície. Pode-se observar claramente através dessa micrografia 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  $\mu\text{m}$  na sua maior dimensão e o comprimento total do conjunto de incrustações alinhadas é de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ . 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 10. Nesta figura estão sobrepostas análises pontuais realizadas num ponto afastado da heterogeneidade, mostrando a presença apenas de Al (pico  $K\alpha$  representado por barras grossas), e num ponto sobre a maior partícula incrustada, mostrando a presença de Si (pico  $K\alpha$  representado por barras finas terminadas em ponto). O resultado desta análise por EDAX 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 11 mostra uma heterogeneidade que corresponde a um agrupamento, alongado na direção de laminação, de pequenas partículas incrustadas na superfície da placa. Por meio de microscopia eletrônica de varredura e análise por EDAX, verificou-se a presença de Fe como elemento principal. Na figura 11 estão sobrepostas análises pontuais realizadas num ponto afastado da heterogeneidade, mostrando a presença apenas de Al (pico  $K\alpha$  representado por barras finas terminadas em ponto), e num ponto sobre as partículas incrustadas, revelando a presença preponderante de Fe (picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  representados por barras grossas). Nesse caso, possivelmente houve contaminação superficial da placa com pequenas partículas (ou cavacos) de aço que se incrustaram na superfície, distribuindo-se de maneira alongada devido à laminação.

Após a realização dos testes de corrosão foi verificado que as incrustações inicialmente presentes continuaram incrustadas mesmo após 20 dias de exposição, como ilustram as micrografias da figura 12. Pode-se observar nessa figura que as arestas das imperfeições começam a aparecer arredondadas, provavelmente 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.

A realização do tratamento de limpeza superficial mostrou ser eficiente na retirada das incrustações. Por meio de microscopia eletrônica de varredura, observou-se que as incrustações superficiais são retiradas pelo tratamento de limpeza química, provavelmente devido à dissolução do alumínio ao redor das mesmas. As análises por EDAX revelaram que nenhuma das incrustações permaneceu na superfície após a realização do 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 durante o tratamento superficial 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. A figura 13 ilustra eficiência do tratamento superficial na retirada de incrustações.

Apesar dos resultados deste trabalho não terem indicado que as incrustações superficiais sejam causa de corrosão localizada, é recomendado que seja desenvolvido um trabalho com o objetivo de avaliar o efeito da presença dessas incrustações em tempos mais prolongados de

exposição. Além disso, também é recomendada a realização de um trabalho de pesquisa orientado especificamente pra avaliar a eficiência do tratamento superficial adotado pelo CCN na retirada das incrustações superficiais das placas combustíveis. Isso poderia ser feito por meio da incorporação proposital e controlada de incrustações durante o processo de laminação das placas combustíveis, incluindo partículas de compostos de urânio usados como material físsil na produção do combustível, como o  $U_3O_8$  e o  $U_3Si_2$ .

## Conclusões

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.

As velocidades de corrosão uniforme observadas, sob condições de operação do reator IEA-R1 às potências de 2, 5 e 10 MW, foram 0,17, 0,28 e 0,40 mdd, respectivamente, o que corresponde a uma penetração de 2,24, 3,70 e 5,36  $\mu\text{m}/\text{ano}$ , respectivamente. As espessuras de equilíbrio da camada de óxido observadas a 2, 5 e 10 MW, foram, respectivamente, 0,97  $\mu\text{m}$ , 0,65  $\mu\text{m}$  e 0,58  $\mu\text{m}$ .

Em termos de corrosão uniforme, placas combustíveis fabricadas segundo os procedimentos adotados pelo IPEN 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 aproximadamente 70  $\mu\text{m}$  em 10 anos de operação, o que corresponde a menos de 25% de perda em espessura do revestimento.

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 e não altera significativamente as velocidades de corrosão ou as espessuras das camadas de óxido.

Os resultados não indicaram a presença de corrosão localizada (corrosão por pites ou intergranular) do revestimento das placas combustíveis.

## Referências bibliográficas

- 1- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Corrosion of research reactor aluminium clad spent fuel in water**. Technical Reports Series N° 418. Vienna: IAEA, 2003. p. 35.
- 2- HART, R. K. The formation of films on aluminum immersed in water. **Trans. Faraday Soc.**, v. 53, p.1020-1027, 1957.
- 3- HUDDLE, R. A. V. Fundamental aspects of the corrosion of aluminum and their application to nuclear reactor. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PEACEFUL USES ATOMIC ENERGY, 9., Reactor technology and chemical processing, August 1955, Geneva. Proceedings... New York: United Nations, 1956. 3 p.
- 4- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. Aqueous corrosion of aluminum. Pt.1. Behaviour of 1100 alloy. **Corrosion**, v. 12, p. 441t-448t, 1956.
- 5- 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: CONFERENCE ON CORROSION OF REACTOR MATERIALS, June 1962, Salzbur. Proceedings ... Vienna, IAEA, 1962. 9 p.
- 6- DRALEY, J. E. Aqueous corrosion of 1100 aluminum and aluminum-nickel alloys. In: CONFERENCE ON AQUEOUS CORROSION OF NUCLEAR MATERIALS, October 1959, Brussels. Proceedings... Washington, USAEC, 1959. 22 p.

- 7- ALWITT, R. S.; ARCHIBALD, L. C. Some observations on the hydrous oxide film on aluminum immersed in warm water. **Corrosion Sci.**, v. 12, p. 687-688, 1973.
- 8- MORI, S.; DRALEY, J. E. Oxide dissolution and its effect on the corrosion of 1100 aluminium in water at 70 °C. **J. Electrochem. Soc.**, v. 11, n. 4, p. 352-353, 1967.
- 9- BERZINS, A.; EVANS, J. V.; LOWSON, R. T. Aluminium corrosion studies. II Corrosion rates in water. **Austr. J. Chem.**, v. 30, p. 721-731, 1977.
- 10- DRALEY, J. E.; MORI, S.; LOESS, R. E. The corrosion of 1100 aluminum in water from 50 °C to 95 °C. **J. Electrochem. Soc.**, v. 110, n. 6, p. 622-627, 1963.
- 11- DILLON, R. L.; TROUTNER, V. H. **Observations on the mechanisms and kinetics of aqueous aluminum corrosion.** Richland, Washington, Hanford Atomic Products Operations, Report HW-51849, 1957.
- 12- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. **Aqueous corrosion of 2S aluminum at elevated temperatures.** Argonne, Ill., Argonne National Lab., Report ANL-5001, 1953.
- 13- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. Aqueous corrosion of aluminum. Part 2. Methods of protection above 200 °C. **Corrosion**, v. 12, p. 480t-490t, 1956.
- 14- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. **Corrosion resistant aluminum above 200 °C.** Argonne, Ill., Argonne National Lab., Report ANL-5 430, 1955.
- 15- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E.; GREENBERG, S. Aluminum alloys with improved high temperature aqueous corrosion resistance. **J. Nucl. Mater.**, v. 6, n. 2, p. 157-171, 1962.
- 16- DILLON, R. L.; BOWEN, H. C. A basis for design of aluminum alloys for high temperature water service. **Corrosion**, v. 18, p. 406t-416t, 1962.
- 17- TROUTNER, V. H. **Uniform aqueous corrosion of aluminum. Effects of various ions.** Richland, Washington. Hanford Atomic Products Operations, Report HW-50133, 1957.
- 18- DILLON, R. L. Dissolution of aluminum oxide as a regulating factor in aqueous aluminum corrosion. In: CONFERENCE ON AQUEOUS CORROSION OF NUCLEAR MATERIALS, October 1959, Brussels. Proceedings... Brussels, USAEC, 1959, 134 p.
- 19- LOBSINGER, R. J. **Summary report on the corrosion of aluminum in high temperature dynamic water systems.** Richland, Wa., Hanford Atomic Products Operation, Report HW-59778 Ver, 1961.
- 20- 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., Report ORNL-5783, 1964.
- 21- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. **Aluminum alloys.** Washington, D.C.: USAEC, 1964. p. 215-319.
- 22- DRALEY, J. E.; RUTHER, W. E. Corrosion of aluminum in reactor service. **Trans. Amer. Nucl. Soc.**, v. 4, n. 1, p. 197-198, 1961.
- 23- MARTINEC, E. L. **Corrosion of an aluminum-nickel alloy in a reactor test loop.** Lemont, Ill., Argonne National Lab., Report ANL-5783, 1957.
- 24- MELLO, R. E. F. **Estudo hidrotérmico do caroço do reator de piscina IEA-R1 com vistas ao aumento de potência.** 1970 Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1970.
- 25- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM Standards: Recommended practice for preparing cleaning and evaluating corrosion test specimens.** ASTM-G1-79. Annual Book of ASTM Standards. Part 10: Metals-physical, mechanical corrosion testing. p. 722-727, 1980.
- 26- VINJAMURI, K.; HOBBS, R. R. Aqueous corrosion of uranium-aluminide fuel. **Nucl. Technol.**, v. 62, p. 145-150, 1983.
- 27- NEUMANN, P. D. **The corrosion of aluminum alloys in the Oak Ridge research reactor.** Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., Report ORNL-3151, 1961.

- 28- ERVIN Jr., G.; OSBORN, E. F. The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . **J. Geol.**, v. 59, p. 381-394, 1951.
- 29- AYRES, J. A.; DILLON, R. L. **Corrosion of aluminum in deionized water**. Richland, Wa. Hanford Atomic Products Operations, Report HW-53963, 1957.

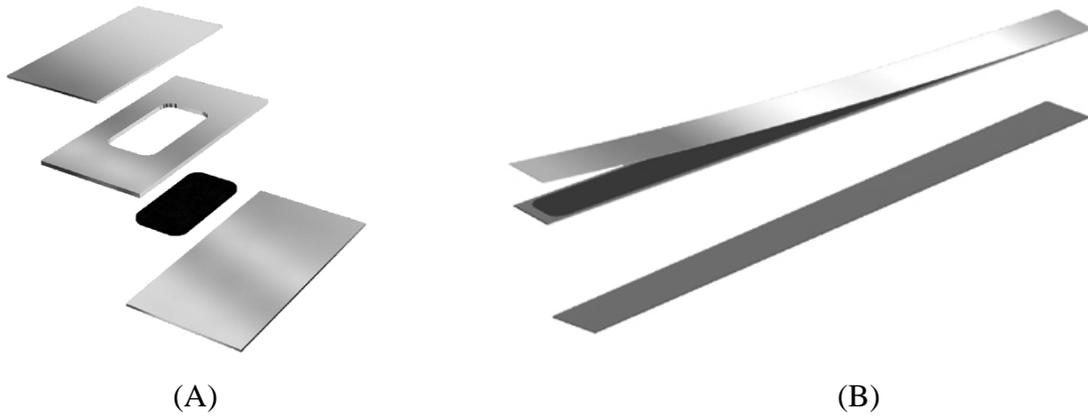


Figura 1 – Esquema de fabricação de placas combustíveis  
(A) – Montagem do conjunto núcleo-moldura-revestimentos  
(B) – Placa combustível obtida após a laminação

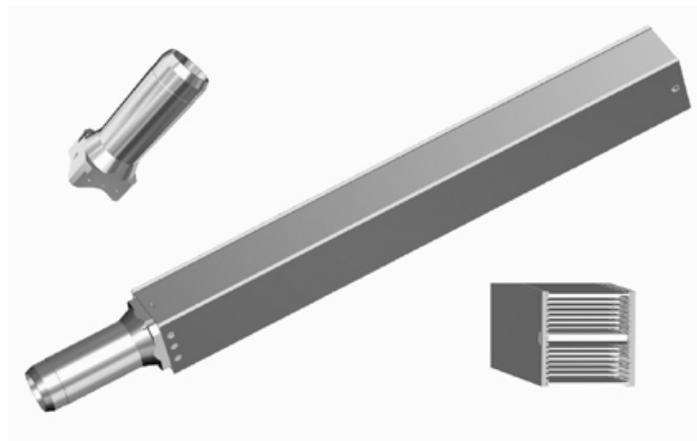


Figura 2 – Esquema ilustrativo do elemento combustível do reator IEA-R1 do IPEN

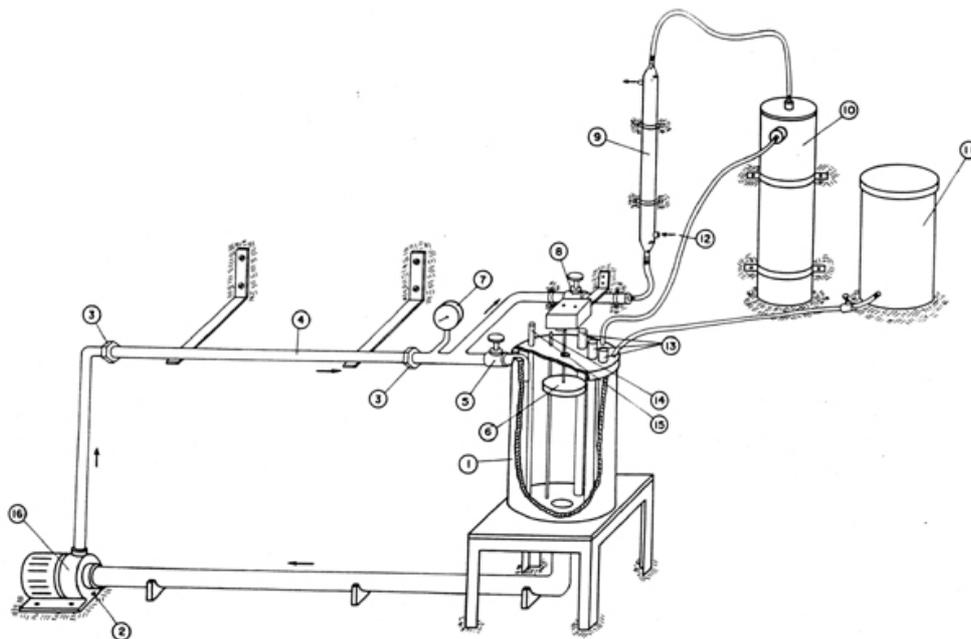


Figura 3 – Vista do sistema experimental utilizado nos testes de corrosão do revestimento de placas combustíveis

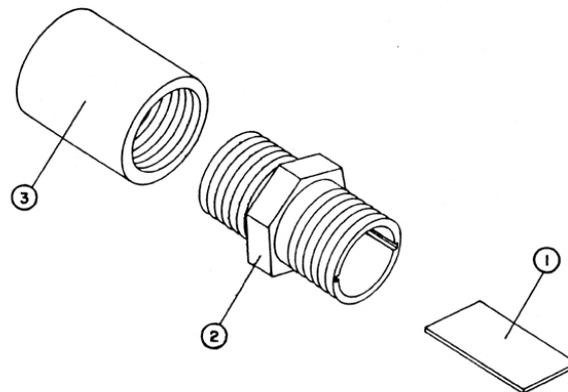


Figura 4 – Esquema de fixação da amostra e montagem da seção de teste  
1-amostra de alumínio, 2-niple de PVC, 3-luva de PVC

Tabela 1 – 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. (Referência 24).

Potência (MW)	Velocidade da Água (m/s)	Temperatura (°C)
2	1,48	61,3
5	2,14	78,6
10	3,43	90,9

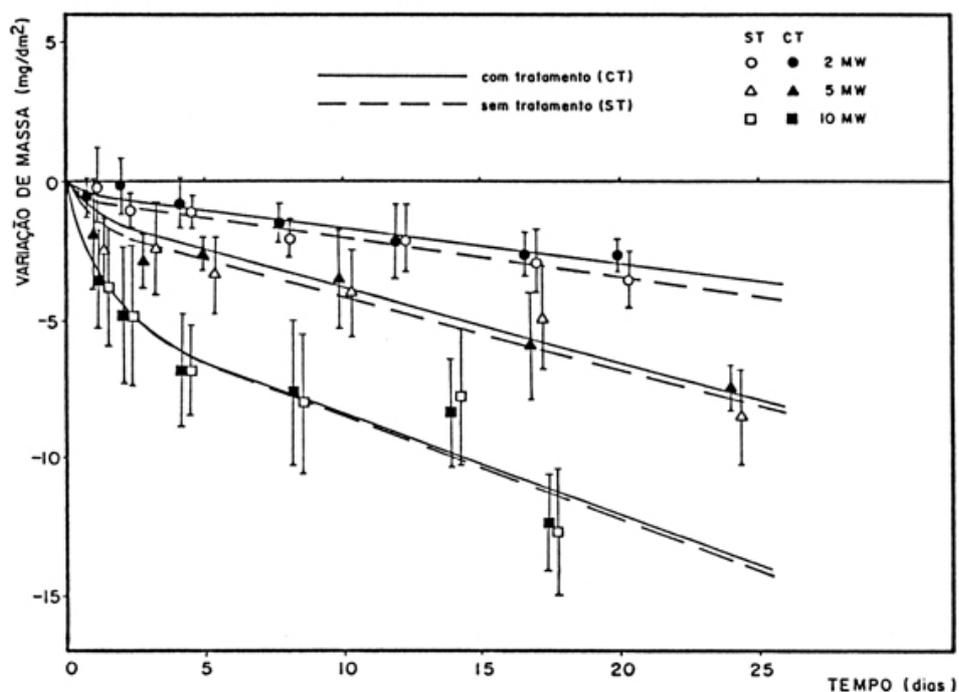


Figura 5 – Variação da massa das amostras de revestimento de placas combustíveis em função do tempo de exposição

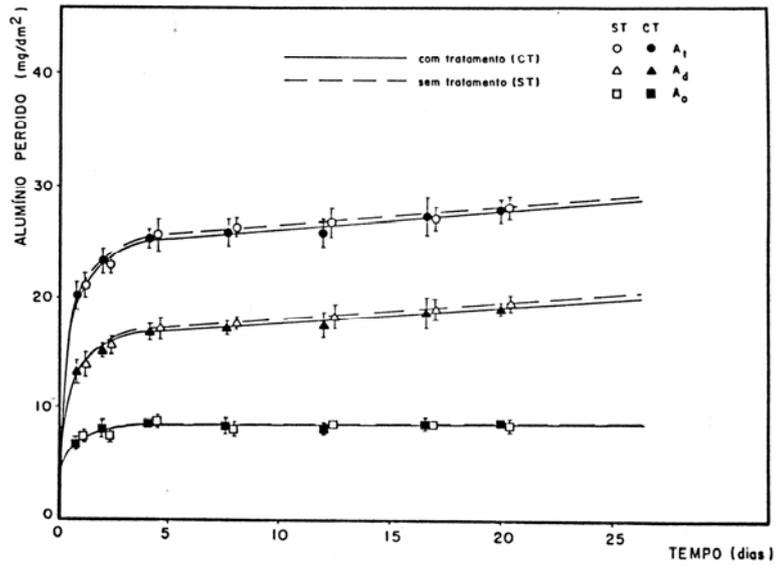


Figura 6 – Massa de alumínio perdida em função do tempo de exposição no teste de 2 MW

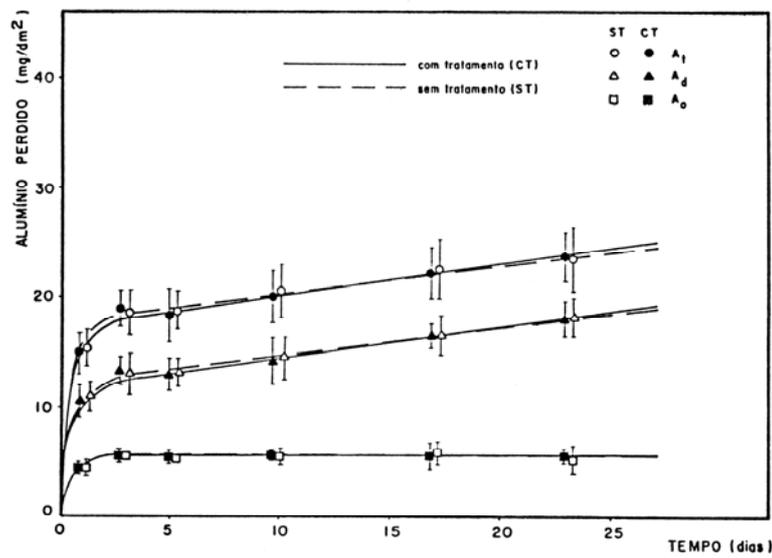


Figura 7 – Massa de alumínio perdida em função do tempo de exposição no teste de 5 MW

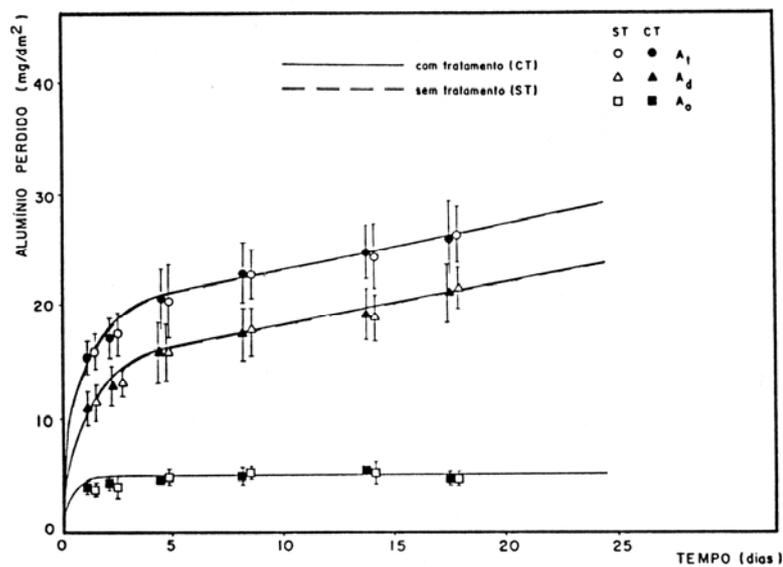


Figura 8 – Massa de alumínio perdida em função do tempo de exposição no teste de 10 MW

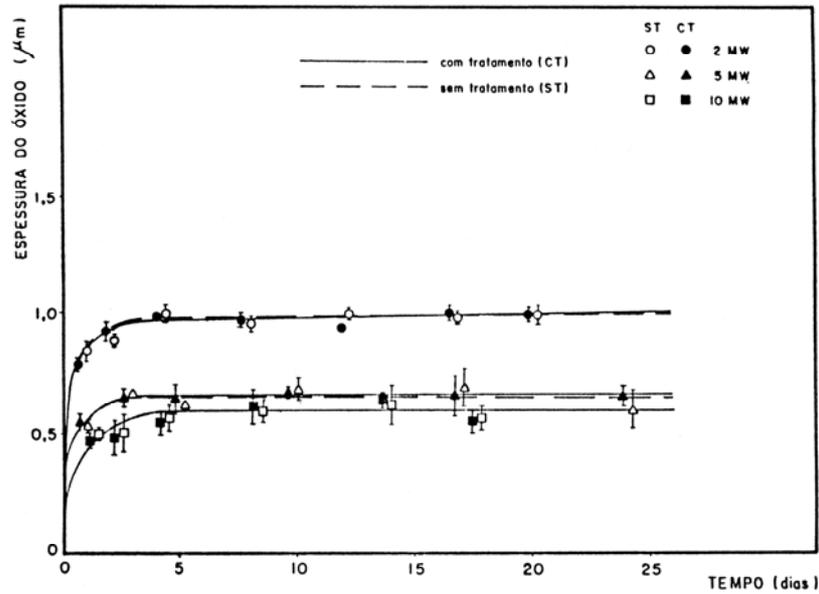


Figura 9 – Espessura da camada de óxido em função do tempo de exposição

Tabela 2 – Valores das constantes  $K_1$  e  $K_2$  da equação 1, a qual expressa a cinética de corrosão das placas combustíveis fabricadas no IPEN

Potência (MW)	$K_1$ (mg/dm <sup>2</sup> )	$K_2$ (mdd)
2	24,6 ± 0,4	0,17 ± 0,03
5	17,5 ± 0,3	0,28 ± 0,05
10	19,4 ± 1,1	0,40 ± 0,09
Potência (MW)	$K_1$ (µm)	$K_2$ (µm/ano)
2	0,91 ± 0,01	2,24 ± 0,39
5	0,65 ± 0,01	3,70 ± 0,73
10	0,71 ± 0,04	5,36 ± 1,21

Tabela 3 – Valores da espessura de equilíbrio da camada de óxido formada sobre a superfície do revestimento das placas combustíveis fabricadas no IPEN

Potência (MW)	Espessura da Camada de Óxido (µm)
2	0,97 ± 0,01
5	0,65 ± 0,04
10	0,58 ± 0,04

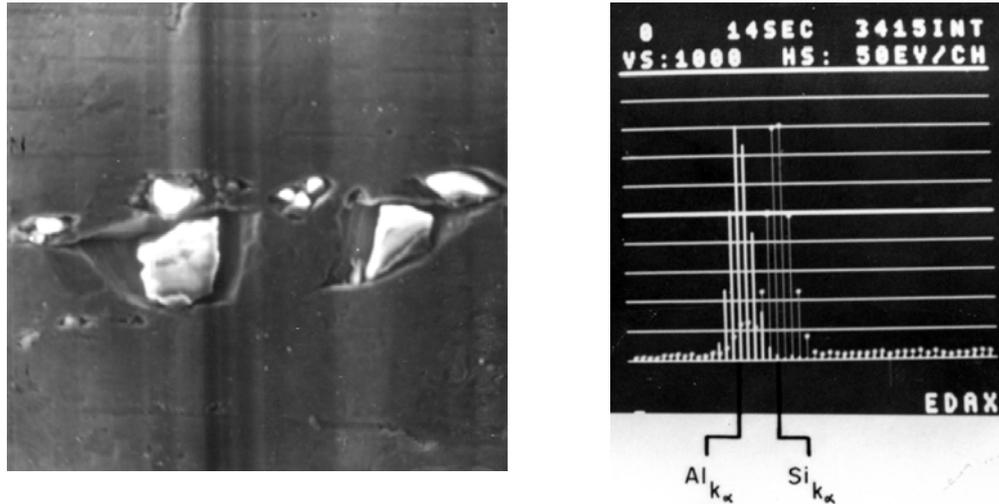


Figura 10 – Micrografia eletrônica de varredura ilustrando incrustação presente na superfície de amostras de placas combustíveis

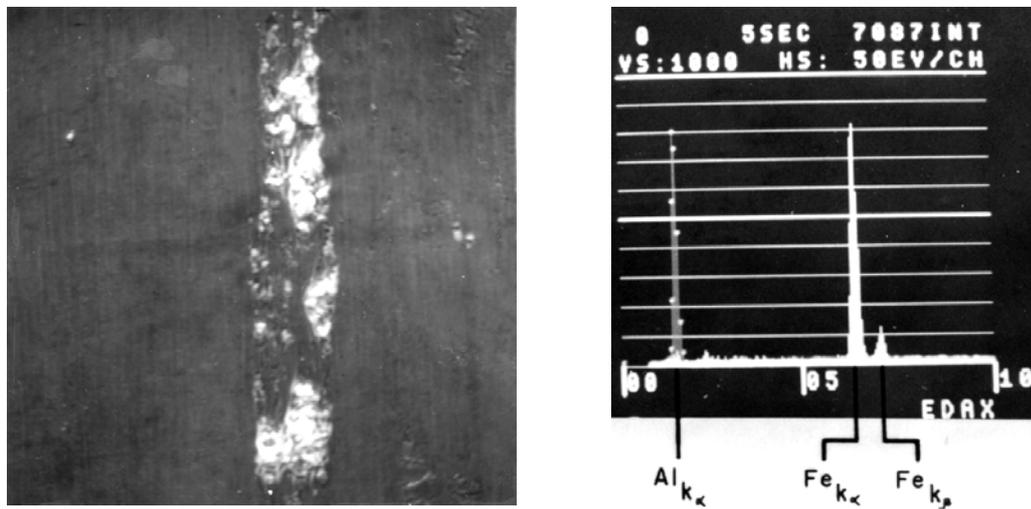


Figura 11 – Micrografia eletrônica de varredura mostrando grupo de incrustações de Fe na superfície de amostras de placas combustíveis

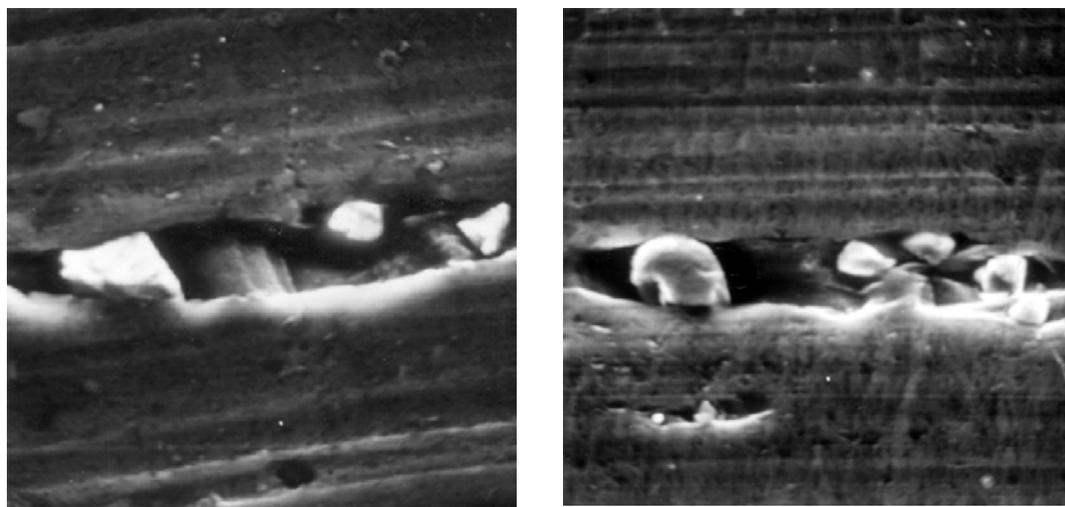


Figura 12 – Micrografia eletrônica de varredura mostrando incrustações que permaneceram na superfície das amostras após o teste de corrosão

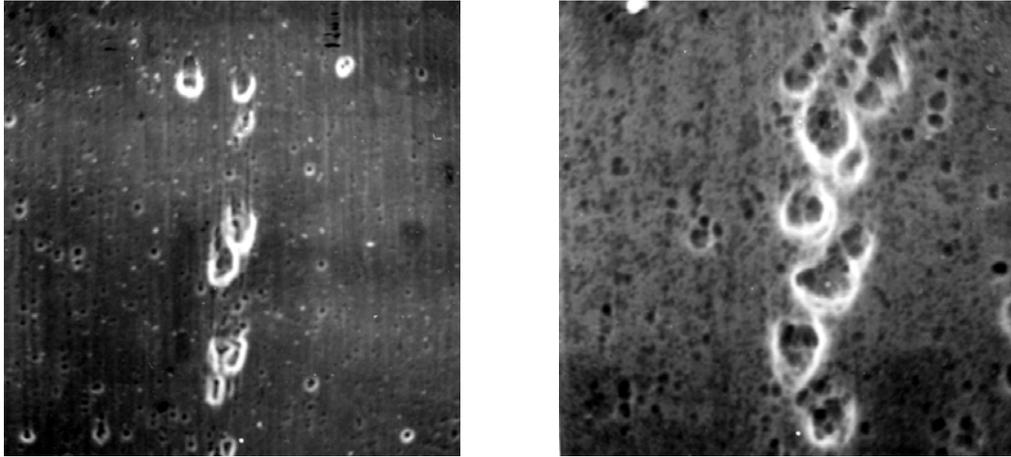


Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura ilustrando o efeito do tratamento superficial sobre as heterogeneidades superficiais presentes nas placas combustíveis