

MONITORAMENTO DA CORROSÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO EM AMBIENTE DE REATOR NUCLEAR DE PESQUISA⁽¹⁾

*Célia de Figueiredo Cordeiro Neves⁽²⁾
Wagner Reis da Costa Campos⁽²⁾
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman⁽²⁾
Marcílio Soares Moreira⁽³⁾
Nelson do Nascimento Atanazio Filho⁽⁴⁾*

Resumo

Ligas de alumínio e aço inoxidável são utilizadas como revestimento de elementos combustíveis de reatores de pesquisa, como o reator Triga IPR-R1, localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear em Belo Horizonte. Normalmente o alumínio possui uma boa resistência à corrosão devido à formação de uma camada de óxido aderida à sua superfície. Quando esta camada é danificada sem que se recomponha, pode ocorrer corrosão localizada no alumínio, na forma de pites ou corrosão intergranular. O pite pode penetrar no revestimento até alcançar o combustível, resultando na corrosão do urânio e na liberação de produtos de fissão na piscina do reator. Em vista disto, foi iniciado em 2002 o monitoramento da corrosão do alumínio no ambiente do reator. Três conjuntos de cupons com as ligas de alumínio 1050, 6061 e 5052 e pares galvânicos com a liga de aço AISI 304 foram imersos na piscina do reator durante o período de três anos. Após cada ano um conjunto de cupons é retirado para avaliação da corrosão. O objetivo do presente trabalho é avaliar o desenvolvimento de processos de corrosão nas ligas de alumínio submetidas ao ambiente do reator, após dois anos de imersão. Observou-se que a formação de pites é a principal forma de corrosão e que todos os cupons de alumínio apresentaram corrosão por pites, sendo que a liga 1050 foi a mais atacada.

Palavras-chave: Corrosão por pites; Alumínio; Combustível nuclear.

¹Contribuição técnica para 60º Congresso Anual da ABM – Internacional. 25 a 28 de julho/2005 – Minas Centro - Centro de Convenções e Feiras - Belo Horizonte

²DSc. Pesquisador. CDTN/CNEN

³Técnico em Química. CDTN/CNEN

⁴Mestrando. Eng. Metalurgista. CDTN/CNEN

1 INTRODUÇÃO

O reator nuclear de pesquisa TRIGA IPR-R1, localizado no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), possui varetas combustíveis contendo urânio, das quais 59 são revestidas da liga Al 1100-F e 4 revestidas de aço inoxidável AISI-304 (Veloso, 1999). O poço do reator é revestido da liga Al 5052.

O alumínio é termodinamicamente ativo na água ocorrendo a formação de filmes óxidos com variados graus de hidratação (Howell, 2000, p. 3) como resultado da exposição do metal a temperaturas moderadas ($\leq 100^{\circ}\text{C}$). Estes filmes são estáveis em pH na faixa de 4 a 10 e proporcionam grande resistência à corrosão (Chandler, 1997, p. 2). Quando esta proteção é danificada sem que se recomponha, pode ocorrer corrosão localizada no alumínio, na forma de pites ou ataque intergranular. O pite pode penetrar no revestimento até alcançar o combustível, resultando na corrosão do urânio e na liberação de produtos de fissão na piscina do reator (Peacock, 1995, p. 4).

Em vista disto, foi implementado um programa de monitoramento da corrosão no reator que consiste na imersão de cupons das ligas de alumínio 1050, 6061 e 5052 e da liga de aço AISI 304 na piscina do reator e sua avaliação após um período prolongado de exposição, com análises químicas periódicas da água de refrigeração.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o desenvolvimento de processos de corrosão nas ligas de alumínio submetidas ao ambiente do reator, após dois anos de imersão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Os cupons utilizados no monitoramento da corrosão são discos circulares com cerca de 10 cm de diâmetro e 3 mm de espessura, contendo um furo central que permite sua montagem em um suporte de aço inoxidável. O isolamento dos cupons individuais é feito por meio de anéis cerâmicos de Al_2O_3 . Um tubo de cerâmica isola os cupons do suporte de aço.

Utilizaram-se as ligas de alumínio Al 1050, Al 6061 e Al 5052 e o aço inoxidável AISI-304 na confecção dos cupons. A liga Al 1050 possui composição próxima à da liga Al 1100 F, não disponível no mercado. A Tabela 1 apresenta a composição nominal das ligas de alumínio utilizadas no trabalho e da liga Al 1100 F. O conjunto de cupons de corrosão mostrado na Figura 1 contém, de cima para baixo, cupons individuais das ligas 1050 e 6061, um cupom individual da liga 1050 passivado a 95°C por 12h em água e riscado, três pares de cupons das ligas 1050/1050, 1050/6061 e 6061/6061, para estudo de corrosão por fresta e três pares galvânicos alumínio/aço 1050/304, 6061/304 e 5052/304. A Tabela 2 descreve os cupons.

Métodos. Antes da imersão no reator, as superfícies de todos os cupons foram desengorduradas e secadas e as superfícies de alumínio sofreram uma decapagem adicional. Os cupons foram identificados e fotografados frente e verso.

Três conjuntos de cupons foram imersos no reator Triga IPR-R1 em 2002. O primeiro conjunto foi removido após um ano de exposição e o segundo após dois anos de exposição. Após a retirada do reator os cupons foram fotografados frente e verso e limpos com o decapante para ligas de alumínio Verosdeca AL, contendo ácido fluorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico, isobutilglicol, nonilfenoletoxilado 90

e dietanolamina. Esta limpeza tem por objetivo a remoção de óxidos da superfície dos cupons para que os pites possam ser melhor visualizados. Foi feita a inspeção visual das superfícies oxidadas e a quantificação de pites utilizando o analisador de imagens Leica DM IRM e rotina desenvolvida no software Leica QWin.

Durante o período de exposição dos cupons são realizadas medições periódicas de pH, condutividade e temperatura além da determinação de cloretos e outros íons. Essas análises são importantes, pois permitem caracterizar o meio onde estão ocorrendo os processos de corrosão. Os íons fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato foram determinados por cromatografia de íons e as demais espécies por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado. A condutividade da água foi determinada por condutivimetria e o pH por potenciometria.

Tabela 1. Composição nominal das ligas de alumínio.

Elemento	Al 5052 (%)	Al 1100-F (%)	Al 1050 (%)	Al 6061 (%)
Al	97,25	Min. 99	Min. 99,5	98
Cr	0,15 – 0,35	–	–	–
Cu	Max. 0,1	0,05 – 0,2	Max. 0,05	Max. 0.05
Fe	Max. 0,4	–	Max. 0,4	Max. 0.4
Mg	2,2 – 2,8	–	Max. 0,05	Max. 0.05
Mn	Max. 0,1	Max. 0,05	Max. 0,05	Max. 0.05
Si	Max. 0,25	Max. 0,95 (Si + Fe)	Max. 0,25	0.4 – 0.8
Ti	–	–	Max. 0,03	Max. 0.15
V	–	–	Max. 0,05	–
Zn	Max. 0,1	Max. 0,1	Max. 0,05	Max. 0.25

Fonte: MatWeb – Material Property Data



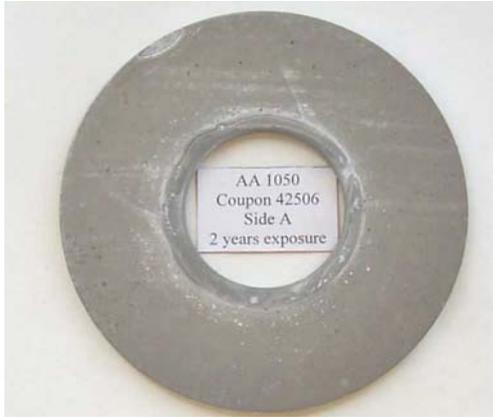
Figura 1. Cupons de alumínio e aço inoxidável colocados em um suporte de aço e isolados entre si por anéis de cerâmica.

Tabela 2. Descrição dos cupons.

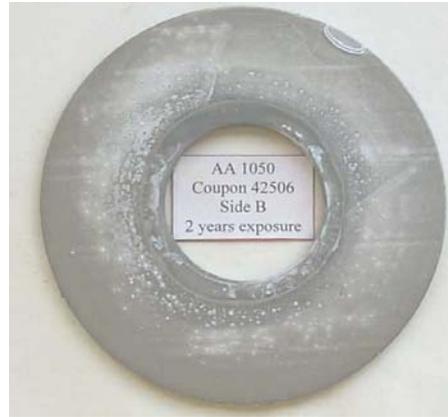
Ordem	Descrição do cupom
1	Al 1050
2	Al 6061
3	Al 1050 (passivado e riscado)
4	Al 1050 - Al 1050 (par)
5	Al 6061 - 1050 (par)
6	Al 6061 - Al 6061 (par)
7	Al 1050 - AISI 304 (par)
8	Al 6061 - AISI 304 (par)
9	Al 5052 - AISI 304 (par)

3 RESULTADOS

As Figuras 2 e 3 apresentam o aspecto dos cupons de ligas de alumínio após dois anos de exposição no reator TRIGA IPR-R1 e antes da remoção de óxidos.



a) Liga Al 1050, cupom individual, lado de cima.



b) Liga Al 1050, cupom individual, lado de baixo.



c) Liga Al 6061, cupom individual, lado de cima.



d) Liga 6061, cupom individual, lado de baixo.



e) Liga Al 1050 passivada, lado de cima.



f) Liga Al 1050 passivada, lado de baixo.

Figura 2. Cupons das ligas de alumínio 1050 e 6061 logo após a retirada do reator TRIGA IPR-R1. Tempo de exposição no reator: 2 anos.



a) Liga Al 5052, lado de cima.



b) Liga Al 5052, lado em contato com o aço.



c) Liga 1050, lado de cima.



d) Liga 1050, lado em contato com o par da liga 1050



e) Liga 6061, lado de cima.



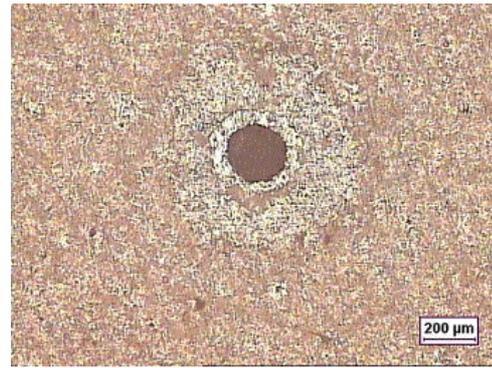
f) Liga 6061, lado em contato com o par da liga 6061.

Figura 3. Cupons das ligas de alumínio 1050, 6061 e 5052 logo após a retirada do reator TRIGA IPR-R1. Tempo de exposição no reator: 2 anos.

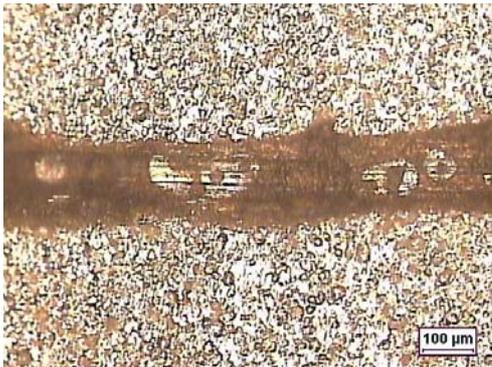
A análise visual dos cupons indicou a presença de uma camada escura cobrindo toda a superfície, com manchas e nódulos brancos que, após a limpeza, revelaram a presença de pites. O cupom passivado e riscado não foi atacado, porém apresentou pequenos pites dentro da área riscada. As superfícies da liga Al 6061 estavam mais escuras do que as das ligas 1050 e 5052, devido a diferenças na composição das ligas. As superfícies internas dos pares apresentaram manchas de oxidação não uniforme e algumas delas também sofreram corrosão por pites. Foi observada a presença de sedimentos no lado de cima de alguns cupons. A intensidade do ataque corrosivo depende do tipo de liga, da localização dos cupons no conjunto e do estado da superfície. Na Figura 4 podem ser vistos exemplos de pites encontrados nos cupons de alumínio.



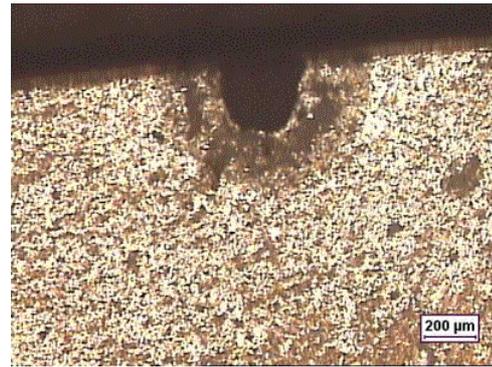
a) Pite observado na liga 1050.



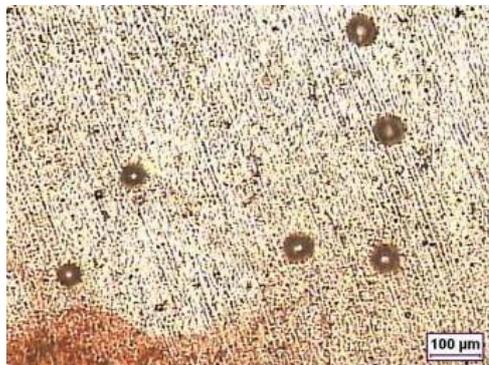
b) Pite observado na liga 6061.



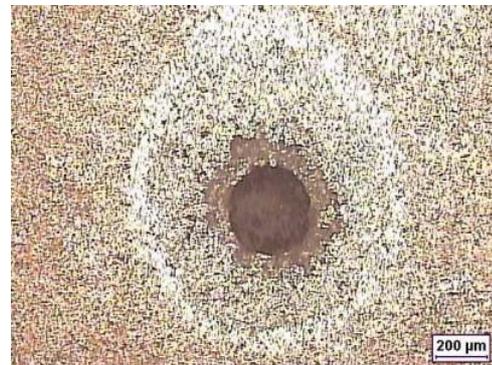
c) Pites observados dentro do risco (linha grossa e escura) no cupom passivado e riscado da liga 1050.



d) Pite observado na superfície externa do par 1050 -1050.



e) Pites observados na superfície externa da liga 5052, par 5052 – aço.



f) Pite observado na superfície externa da liga 1050, par 1050-6061.

Figura 4. Pites observados nos cupons das ligas de alumínio 1050, 6061 e 5052, após 2 anos de exposição ao ambiente do reator TRIGA IPR-R1.

A Tabela 3 apresenta os resultados da quantificação de pites nos cupons de ligas de alumínio, onde A representa o lado de cima do cupom e B o lado de baixo. No caso dos pares, o lado do cupom em contato com a superfície do outro cupom não foi contado devido à presença de manchas, que não foram removidas pela solução de limpeza. Pode-se observar que a liga Al 1050 sofreu mais corrosão por pites do que a liga 6061, conforme mostram os resultados dos cupons individuais. Em geral, o lado de cima do cupom apresentou maior número de pites do que o lado de baixo, provavelmente devido à deposição de sedimentos na superfície.

Tabela 3. Quantificação de pites nos cupons de ligas de alumínio.

Descrição do cupom	Nº de pites (> 30 µm)	Tamanho médio (µm)	Tamanho máximo (µm)
1050 individual A	125	72,6	559,8
1050 individual B	139	66,0	266,5
6061 individual A	21	47,4	123,8
6061 individual B	9	76,2	342,6
par 1050 – 1050 A	25	118,3	518,8
par 1050 – 1050 B	24	55,8	192,7
par 6061 – 6061 A	10	34,1	40,7
par 6061 – 6061 B	4	75,5	152,6
par 6061A – 1050	15	48,1	73,9
par 6061 – 1050 B	16	84,5	153,0
par Al 1050 – aço	5	40,9	44,2
par Al 6061 – aço	2	46,5	62,4
par Al 5052 – aço	2	43,1	43,5

O cupom individual da liga 1050 apresentou menor número de pites no lado de cima, porém seus tamanhos eram maiores, inclusive foi encontrado um pite com 560 µm. O contato com o aço nos pares galvânicos levou à formação de pequena quantidade de pites.

A Tabela 4 mostra as condições físico-químicas da água do reator. As análises da água mostram a presença de íons tais como cloretos, ferro, cobre, nitratos e sulfatos, que podem favorecer a corrosão do alumínio. As concentrações, porém são baixas, da ordem de ppb, com exceção do silício. A condutividade também é baixa, indicando que a água possui resistência ao fluxo de elétrons, resultando em menor nível de corrosão.

Tabela 4. Condições físico-químicas da água do reator TRIGA IPR-R1.

Elem./Comp.	Conc. (µg/ml)	Elem./Comp.	Conc. (µg/ml)	Elem./Comp.	Conc. (µg/ml)
Be	< 0,0005	Fe	< 0,02	Ba	0,006
Na	0,028	Cu	< 0,003	F ⁻	< 0,025
Mg	0,013	Zn	0,005	Cl ⁻	0,045
Al	< 0,001	Sr	< 0,005	NO ₃ ⁻	0,10
Si	0,95	Mo	< 0,01	PO ₄ ³⁻	< 0,050
K	< 0,01	Ag	< 0,002	SO ₄ ²⁻	0,11
Ca	0,13	Cd	< 0,002		
Mn	< 0,001	In	< 0,01		

Condutividade: 1,22 – 1,47 µS/cm
pH: 6,5 – 6,8

4 DISCUSSÃO

A análise dos cupons de ligas de alumínio após dois anos de exposição ao ambiente do reator TRIGA IPR-R1 mostrou que houve ataque corrosivo em todos os cupons, de intensidade variável dependendo do tipo de liga, da posição do cupom no conjunto e do estado da superfície. A liga que apresentou maior ataque na forma de pites (maior quantidade e tamanho) foi a 1050. Embora não tenha sido determinada a profundidade dos pites, pela análise visual pode ser constatado que nenhum pite alcançou a espessura do cupom (3 mm).

Os fatores que promovem a corrosão do alumínio são complexos e em muitos casos, operam de forma sinérgica. Fatores tais como a composição, inclusões e impurezas da liga, tratamento térmico, microestrutura, natureza e espessura do filme óxido protetor influenciam o processo de corrosão, mas não são controláveis durante seu uso no reator nuclear. Fatores ambientais e de serviço, que são normalmente controláveis, podem ser otimizados para proteger o revestimento dos combustíveis nucleares.

O fator mais importante na prevenção da corrosão do alumínio no ambiente do reator é a qualidade da água. As análises da água do reator TRIGA IPR-R1 indicaram a presença de baixas concentrações dos íons mais agressivos ao alumínio, como cloreto, cobre, ferro, nitrato e sulfato. Segundo Howell (2000, p.14), os níveis encontrados são considerados adequados para proteção de revestimentos de ligas de alumínio em relação à corrosão. Entretanto, devido ao interrelacionamento dos fatores ambientais e de serviço é difícil prever a influência da água considerando apenas a composição química.

Foi observado que a superfície superior dos cupons apresentou mais corrosão do que a superfície inferior do mesmo cupom e que os cupons posicionados na parte de cima do conjunto sofreram mais ataque do que os da parte de baixo. Isto sugere que a corrosão por pites observada pode estar relacionada com a sedimentação de partículas na superfície dos cupons. A presença de íons metálicos em particulados, como cobre, ferro, mercúrio, prata e outros pode levar à formação de células galvânicas provocando corrosão localizada, quando em contato com a superfície do alumínio (Howell, 1994, p. 5).

5 CONCLUSÕES

- Embora a água do reator TRIGA IPR-R1 apresente níveis de impurezas da ordem de ppb e baixa condutividade, todos os cupons de alumínio sofreram ataque por corrosão.
- A corrosão por pites foi o ataque preferencial em todos os cupons de ligas de alumínio.
- As superfícies da liga 6061 estavam mais escuras do que as das ligas 1050 e 5052, provavelmente devido à presença de maior quantidade de silício na primeira.
- A liga 1050 sofreu mais ataque corrosivo do que as ligas 6061 e 5052. Pites grandes (entre 520 a 560 μm) foram encontrados na liga 1050, inclusive na área riscada do cupom passivado.

- O par galvânico com o aço inoxidável AISI-304 provocou corrosão nas três ligas de alumínio estudadas, porém em menor extensão.
- Devido ao fato dos cupons posicionados na parte superior do conjunto e as superfícies de cima apresentarem mais pites do que os cupons da parte inferior e as superfícies de baixo, respectivamente, e à pureza da água, a hipótese formada é de que particulados depositados nos cupons podem ser os principais responsáveis pela corrosão observada.
- A fim de esclarecer essa questão, decidiu-se instalar um coletor de sedimentos na piscina do reator e realizar a análise química dos mesmos. Além disso, outro conjunto de cupons, posicionado verticalmente, foi imerso no reator, uma vez que cupons posicionados horizontalmente, como os utilizados neste estudo, possibilitam maior acúmulo de sedimentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG e à AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHANDLER, G. T., SINDELAR, R. L., LAM, P. S. Evaluation of water chemistry on the pitting susceptibility of aluminum. **Corrosion**, paper nº 104, 1997.
- 2 HOWELL, J. P. Criteria for corrosion protection of aluminum-clad spent nuclear fuel in interim storage. **Corrosion**, paper nº 200, 2000.
- 3 HOWELL, J. P. **Corrosion of aluminum-clad spent fuel in reactor basin water storage**. Aiken: Savannah River Technology Center, 1994 (WSRC-MS-94-0524).
- 4 MATWEB – Material Property Data. Disponível em: <<http://www.matweb.com>> Acesso em: 30 jun. 2004.
- 5 PEACOCK JR., H. B., SINDELAR, R. L., LAM, P. S. MURPHY, T. H. **Evaluation of corrosion of aluminum-base reactor fuel cladding materials during dry storage**. Aiken: Savannah River Technology Center, 1995 (WSRC-TR-95-0345).
- 6 VELOSO, M. A. **Análise termo-hidráulica do reator TRIGA IPR-R1 a 250 kW**, Belo Horizonte: CDTN/CNEN, 1999 (Nota Interna NI-CT4-02/99).

CORROSION SURVEILLANCE OF ALUMINUM ALLOYS IN NUCLEAR RESEARCH REACTOR⁽¹⁾

*Célia de Figueiredo Cordeiro Neves⁽²⁾
Wagner Reis da Costa Campos⁽²⁾
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman⁽²⁾
Marcílio Soares Moreira⁽³⁾
Nelson do Nascimento Atanazio Filho⁽⁴⁾*

Abstract

Aluminum alloys and stainless steel have been used as cladding materials for nuclear fuel in research reactors, as TRIGA IPR-R1 reactor, located at Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear in Belo Horizonte. Aluminum owes its good corrosion resistance in most environments to the protective barrier oxide film formed and strongly bonded to its surface. When the film is damaged under conditions that normal self-healing does not occur, localized corrosion in the form of pitting or intergranular attack can occur. For aluminum-clad spent fuel, penetration of the clad results in corrosion of uranium or uranium-aluminum alloy fuels and release of fission products to the reactor pool water. In order to develop a fundamental understanding of the corrosion problems with aluminum-clad in TRIGA IPR-R1 reactor, a corrosion surveillance program was implemented in 2002. Three corrosion racks with corrosion surveillance coupons made of aluminum alloys 1050, 6061 and 5052 and galvanic couples with AISI 304 stainless steel were immersed in reactor pool for three years. After each year one of the corrosion racks is withdrawn and the aluminum coupons are analyzed for detecting corrosion. This paper presents results from corrosion evaluation on aluminum alloys after two years of exposure to the reactor environment. The results show that pitting corrosion is the main form of corrosion and all the aluminum alloys coupons were attacked, specially the aluminum alloy 1050.

Key-words: Pitting corrosion; Aluminum; Nuclear fuel.

⁽¹⁾ *Technical contribution to the 60^o ABM Annual International Congress - July, 25 - 28 2005
Minas Centro - Centro de Convenções e Feiras - Belo Horizonte*

⁽²⁾ *Ph.D. Researcher. CDTN/CNEN*

⁽³⁾ *Chemical Technician. CDTN/CNEN*

⁽⁴⁾ *Master degree student. Metallurgist Engineer. CDTN/CNEN*