

Evolución del espesor de la película de óxido de aluminio debido al pH del refrigerante y la temperatura superficial de la vaina de los elementos combustibles de un reactor nuclear

Iván Babiche*

Dirección de Producción, Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se describe el mecanismo de crecimiento de una película del óxido de aluminio sobre una aleación del mismo material, que sirve como superficie protectora de la aleación, siendo esta aleación el material constitutivo de las vainas de los elementos combustibles del reactor nuclear RP-10. Los parámetros más influyentes en el crecimiento de la película son: el pH del agua refrigerante y la temperatura superficial de la vaina del elemento combustible. Para el estudio se utilizó un modelo matemático que relaciona la evolución del espesor de la capa de óxido de aluminio a través del tiempo, en función de la misma película de óxido, mediante una ley de potencia. Se concluye que el tiempo de irradiación, el flujo de calor en la superficie del material de aluminio, la velocidad del refrigerante, la conductividad térmica del óxido, el espesor inicial de la capa de óxido y la solubilidad del óxido protector son parámetros que influyen en la velocidad y formación de esta película.

Abstract

This paper describes the mechanism of growth of a film of aluminum oxide on an alloy of the same material, which serves as a protective surface being the constituent material of the RP-10 nuclear reactor fuel elements clads. The most influential parameters on the growth of this film are: the pH of the cooling water and the clad surface temperature of the fuel element. For this study, a mathematical model relating the evolution of the aluminum oxide layer thickness over the time, according to the same oxide film using a power law is used. It is concluded that the time of irradiation, the heat flux at the surface of the aluminum material, the speed of the coolant, the thermal conductivity of the oxide, the initial thickness of the oxide layer and the solubility of the protective oxide are parameters affecting in the rate and film formation.

1. Introducción

El propósito principal de los reactores nucleares de investigación es la producción de neutrones en lugar de potencia, para esto se necesitan combustibles que puedan operar a una alta densidad de potencia y revestimientos que resistan un alto flujo de calor superficial. Es por eso, que se usa diversas aleaciones de aluminio como revestimientos de combustibles debido a su alta conductividad térmica y su baja absorción neutrónica.

El combustible debe trabajar a temperaturas compatibles con el aluminio, teniendo en cuenta que éste forma una película de óxido, la cual afecta el rendimiento del combustible mediante el aumento de su temperatura. Se conoce que la conductividad térmica de óxido es 10 veces menor que la del aluminio. Una película de óxido de 1 μm de espesor incrementa la temperatura del combustible en 1 °C para un flujo superficial de 2.25 MW/m²

y si este óxido se engrosa demasiado la temperatura interna del combustible se incrementa de tal manera que afecta su rendimiento y las propiedades de los materiales constituyentes.

Existen modelos que predicen el espesor de la película de óxido basado en datos teóricos [1], y todos siguen la ley de potencia de crecimiento y no consideran los efectos por irradiación.

En este trabajo se hace uso de un modelo empírico desarrollado [2], el cual consiste en la predicción de correlaciones que determinan el espesor de la película de óxido sobre la aleación de aluminio tanto para pruebas realizadas dentro y fuera del reactor RP-10 [1,3,4], resultando ésta una función del tiempo de ensayo, la temperatura entre el agua y el óxido, el flujo de calor superficial en el revestimiento, el pH del agua

* Correspondencia autor: cbabiche@ipen.gob.pe

refrigerante y la velocidad del agua en los canales refrigerantes.

2. Datos experimentales

Los parámetros como la velocidad del agua a través de los canales de refrigeración, pH promedio del agua refrigerante, temperatura promedio entre la pared y el agua refrigerante, conductividad térmica del óxido, flujo de calor superficial de las placas, espesor inicial de la capa de óxido, tiempo de irradiación y solubilidad del óxido en agua fueron obtenidos de los diversos grupos de trabajo del reactor RP-10, como los de cálculo, neutrónica, termohidráulica, química y de materiales, cuyos valores se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Datos iniciales de parámetros.

Velocidad del refrigerante =	v_e	4	m/s
pH del refrigerante =	H	6	u.p.h.
Temperatura de la pared =	$T_{x/w}$	385.65	° K
Factor de corrección =	B	0.37	A.D.
Conductividad térmica del óxido [12]=	k_T	2.25	W/(m·°K)
Flujo de calor superficial =	q_x	1.05	MW/m ²
Espesor inicial de la capa de óxido =	x_0	0	µm
Tiempo de irradiación =	t	625	días

Tabla 2. Aleaciones de Aluminio utilizadas en el reactor RP-10.

Aleación	Uso
AlMg1	Vaina del elemento combustible ^[2]
AA5005A	
AlMgSi1	Vaina de elemento combustible normal y de control y elemento reflector de berilio ^[1,2]
AA6082	
AlMgSi0.5	Vaina de elemento reflector de grafito ^[1,2]
AA6060	
AlSi5Mg	Soldadura
AA---	
AlMg3	Grilla soporte del núcleo
AA5754	
AlMg1SiCu	Vaina de elemento combustible normal y de control ^[3]
AA6061	

^[1] Placas laterales, boquillas, tornillos, remaches y guías.

^[2] Fabricación NUKEM

^[3] Fabricación CNEA

3. Modelo desarrollado

La velocidad de crecimiento de la película de óxido sobre la aleación de aluminio se puede expresar mediante la siguiente ley de potencia:

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-p} \quad (1)$$

Donde x , t , k y p , son el espesor de la capa de óxido, tiempo de irradiación, constante de reacción y potencia, respectivamente. La integración de la ecuación (1) da la forma general de la ecuación cinética de la oxidación de la aleación de aluminio:

$$x = [x_0^{p+1} + (p+1)kt]^{1/(p+1)} \quad (2)$$

Donde x_0 es el espesor inicial de la película de óxido antes de ingresar el material al agua del reactor.

Las aleaciones de aluminio se oxidan en presencia de oxígeno, produciendo un óxido protector (Al_2O_3) llamado alúmina, el crecimiento de este óxido se satura en un corto tiempo. En presencia de agua este óxido protector se degrada formando varios óxidos hidratados en la superficie exterior, quedando sólo una capa muy delgada de alúmina en contacto con la superficie. Los óxidos hidratados frecuentemente encontrados son la bohemita ($\gamma-AlO(OH)$ - ortorrómbico) y la bayerita ($\alpha-Al(OH)_3$ - monoclinico). Generalmente la bayerita se encuentra por encima de la bohemita. En el presente estudio al señalar "espesor del óxido" nos referimos al espesor del óxido protector (alúmina - Al_2O_3) y a la de los óxidos hidratados (bohemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) y bayerita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)). Según Graber *et al.* [5] la bohemita es más soluble que la bayerita, esto hace que la disolución del óxido sea selectiva, haciendo que la disolución no sea exclusiva en la interface agua-óxido y sí en las fisuras y grietas. Esta disolución heterogénea incrementa la porosidad de la película de óxido. La coexistencia de óxidos y óxidos hidratados incrementa el desarrollo de grietas en la película protectora. Dillon demuestra que las películas de óxido analizadas a altos flujos tienden a tener una mayor porosidad que las películas analizadas a flujos menores [6].

La degradación del Al_2O_3 y de los óxidos hidratados depende de la temperatura, pH del agua, flujo y tal vez de la irradiación. Dillon [6] mostró que el crecimiento del óxido se incrementa con la solubilidad. En el presente trabajo la solubilidad del óxido fue formulada basada en la ecuación y datos reportados en las referencias [5,7] como sigue:

$$\ln C_s = -\left(-13.79 - \frac{1211.16}{T_{x/w}}\right)(0.041H^2 - 0.41H - 0.07) \quad (3)$$

Donde C_s es la solubilidad del óxido en g/g de H_2O , $T_{x/w}$ es la temperatura en la interface agua-óxido en °K y H el pH del agua. El rango de aplicabilidad es de 25 – 300 °C y el $\text{pH} \leq 7$. Se debe considerar que la ecuación (3) asume dilución infinita del óxido disuelto en el agua en la superficie del óxido, siendo los flujos en los reactores típicos lo suficientemente altas como para satisfacer este requerimiento. La data de medida de óxido reportado por Griess [8] y Pawel [3,9] se utilizaron simultáneamente para ajustar “p” de la ley de potencia como una función de C_s calculado por la ecuación (3) y un factor de aumento “A” que toma en cuenta los efectos de la velocidad del refrigerante. Luego el factor de potencia se define:

$$p = 0.12 + 9.22 \exp\left(-\frac{C_s}{6.82 \times 10^{-9}}\right) \quad (4)$$

No se encontraron datos de disolución del óxido como una función de la velocidad del refrigerante; sin embargo, un aumento de la velocidad parece mejorar el crecimiento del óxido mediante la degradación de la película. El efecto de la velocidad del agua refrigerante en el crecimiento del óxido se toma en cuenta mediante el factor de aumento el cual se relaciona con la velocidad usando la siguiente función sigmoide:

$$A = 0.43 + \frac{3.21}{1 + \exp\left(-\frac{v_c - 13.39}{3.60}\right)} \quad (5)$$

Donde v_c es la velocidad del refrigerante en m/s, y su rango está fijado de 3 - 28 m/s. Las Figuras 1 y 2 de la data de la bibliografía [3,8,9,10] se comparan con los resultados.

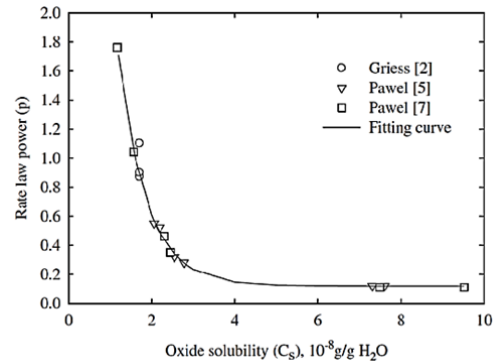


Figura 1. Ajuste de curva de la ley de potencia “p” como una función de la solubilidad del óxido “ C_s ” en base a los datos encontrados en la literatura.

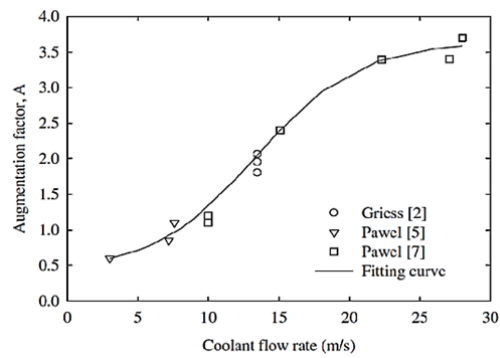


Figura 2. Ajuste del factor de aumento “A” como una función de la velocidad del refrigerante “ v_c ” en base a los datos encontrados en la literatura.

La película desarrolla grietas bajo un alto flujo de calor debido a la acumulación de tensión, el cual es otro mecanismo de aumento de la porosidad del óxido junto con su disolución heterogénea. El agrietamiento es la causa directa del desprendimiento encontrado en películas gruesas de óxido. Se hallaron [1,4,9,11] que las películas delgadas de óxido estaban libres de grietas o poros, lo cual sugiere que la degradación de la conductividad térmica de los óxidos delgados es insignificante. A medida que la capa de óxido se engrosa, su conductividad térmica disminuye debido al aumento en la porosidad o de grietas. La conductividad térmica se formula como una función del espesor del óxido [1,4,9,11] y es como sigue:

$$k_T = 2.25, \quad \text{para } x \leq 25$$

$$k_T = 2.25 - 0.016(x - 25), \text{ para } 25 \leq x \leq 100 \quad (6)$$

Donde k_T está en $\text{W/m}^\circ\text{K}$ y x en μm . La diferencia de temperatura a través de la

película de óxido puede ser calculada mediante:

$$\Delta T = \frac{qx}{k_T} \quad (7)$$

Donde q es el flujo de calor, x el espesor de la película de óxido y k_T es la conductividad térmica efectiva de la película de óxido.

La temperatura de reacción que rige a la reacción de oxidación del aluminio en vapor de agua es conocida como la temperatura de la interface metal-óxido [1,7]. De esta manera, el transporte del oxidante a través del óxido es la reacción que controla el proceso. Para óxidos delgados, desde que el ΔT a través de la película de óxido es pequeño, el uso de la temperatura de la interface óxido-agua ($T_{x/w}$) como la temperatura de reacción es aceptable. Sin embargo, esto causará una sobre predicción para ΔT grandes, con óxidos de alta porosidad y altos flujos de calor. Una modificación a la temperatura de reacción puede ser formulada mediante la adición de una constante de ajuste que considere la naturaleza porosa del óxido. El efecto se correlaciona en la constante “k” de reacción como sigue:

$$k = 3.9 * 10^5 \exp\left(\frac{-6071}{T_{x/w} + AB \frac{qx}{k_T}}\right) \quad (8)$$

Donde $T_{x/w}$ es la temperatura de la interface óxido-agua, q es el flujo de calor en MW/m², x en μm y k_T en W/m^{-°K}.

El factor pre-exponencial fue fijado de los datos disponibles en la literatura. El factor “A” se añade para considerar el efecto de la velocidad del líquido refrigerante y éste se incrementa a medida que la velocidad del refrigerante aumenta, tal como se puede apreciar en la ecuación (5). Debido al acceso del agua a través del óxido defectuoso, la distancia efectiva que el oxidante migra a través del óxido en la interface óxido-metal decrece. El factor de corrección “B” es necesario porque toma en cuenta la reducción del espesor del óxido para la migración del oxidante. El ajuste es $B = 0.37$ [4].

Debido a que “x” y “k” están correlacionadas, las ecuaciones se resuelven en forma iterativa.

4. Resultados

4.1 Evolución del espesor en el tiempo, variando el espesor inicial

Manteniendo las condiciones iniciales de velocidad del refrigerante, pH del refrigerante, temperatura de la pared, factor de corrección, conductividad térmica del óxido y flujo de calor superficial, y utilizando las ecuaciones antes descritas, se procedió a calcular el espesor de la película de óxido, lo cual se realizó en forma iterativa, ya que “x” y “k” están correlacionadas. Este cálculo se repitió en un intervalo de tiempo de 650 días de uso del reactor, para un espesor inicial de 0 μm , luego con los resultados obtenidos se procedió a trazar la gráfica correspondiente.

De igual manera y siguiendo el mismo procedimiento indicado se calculó el espesor de la película de óxido para un espesor inicial de 5, 10 y 15 μm , respectivamente. Posteriormente se procedió a graficar los resultados obtenidos. Las cuatro curvas obtenidas se presentan en la Figura 3:

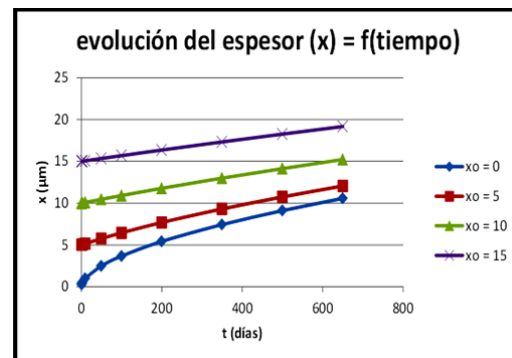


Figura 3. Evolución del espesor de la película de óxido a través del tiempo variando el espesor inicial de la película de óxido.

4.2 Evolución del espesor en el tiempo, variando el pH del refrigerante

Manteniendo las condiciones iniciales de velocidad del refrigerante, temperatura de la pared, factor de corrección, conductividad térmica del óxido, flujo de calor superficial y espesor inicial de la capa de óxido, se procedió de forma similar a lo descrito en el párrafo 4.1, para un pH inicial de 5.5 u.p.h., luego con los resultados obtenidos se procedió a trazar la gráfica correspondiente.

Siguiendo el mismo procedimiento se calculó el espesor de la película de óxido para un pH inicial de 6.0, 6.5 y 7.0 u.p.h.,

respectivamente. Posteriormente se procedió a graficar los resultados obtenidos, tal como se aprecia en la Figura 4.

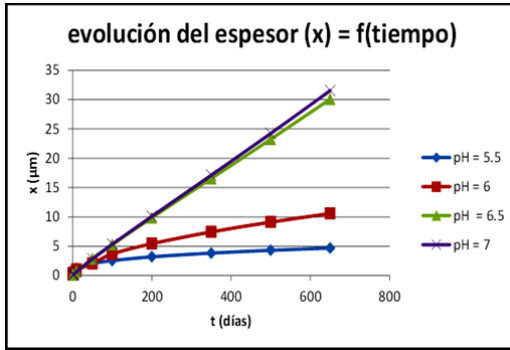


Figura 4. Evolución del espesor de la película de óxido a través del tiempo variando el pH del líquido refrigerante (agua).

4.3 Evolución del espesor en el tiempo, variando la temperatura de la pared

Manteniendo las condiciones iniciales de velocidad del refrigerante, pH del refrigerante, factor de corrección, conductividad térmica del óxido, flujo de calor superficial y espesor inicial de la capa de óxido, se realizó el cálculo para una temperatura de pared inicial de 38 °C, luego con los resultados obtenidos se procedió a trazar la gráfica correspondiente.

De igual manera y siguiendo el mismo procedimiento se calculó el espesor de la película de óxido para una temperatura de pared de 60, 85 y 112.5 °C, respectivamente. Posteriormente se procedió a graficar los resultados obtenidos, tal como se aprecia en la Figura 5.

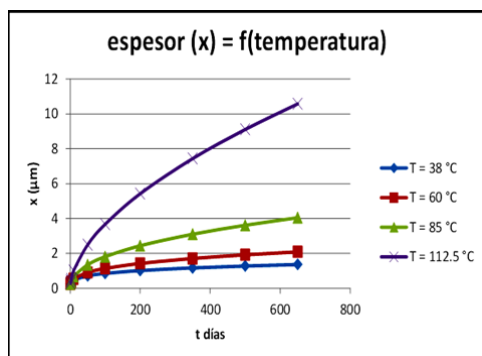


Figura 5. Evolución del espesor de la película de óxido a través del tiempo variando la temperatura de la pared.

4.4 Factor de aumento "A" vs. Velocidad del refrigerante v_c

Utilizando un rango de velocidad del refrigerante entre 3 – 28 m/s se graficó el factor de aumento "A" como una función de la velocidad del refrigerante, utilizando la ecuación (5), Figura 6.

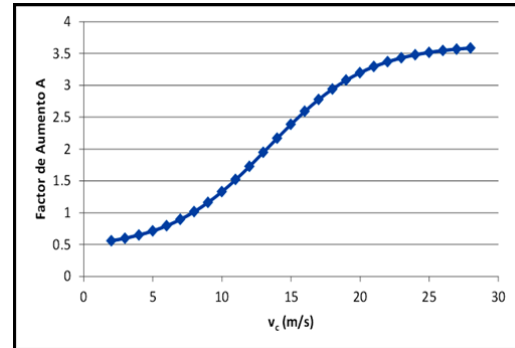


Figura 6. Factor de aumento "A" como una función de la velocidad del refrigerante " v_c " en base a la ecuación 5.

4.5 Ley de potencia "p" vs. solubilidad del óxido

Utilizando valores de pH de 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 y 7.0, se realizó el cálculo de la solubilidad del óxido protector utilizando la ecuación (3), y con los resultados de C_s obtenidos en ésta, se encontraron los valores del factor de potencia "p" utilizando la ecuación (4), Figura 7.

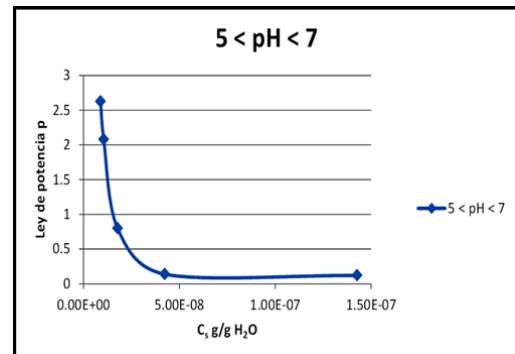


Figura 7. Curva de la ley de potencia "p" como una función de la solubilidad del óxido " C_s " en el intervalo de pH del refrigerante de 5 – 7.

5. Conclusiones

- La velocidad de crecimiento de la película de óxido para cualquier espesor inicial, decrece en el tiempo.
- La velocidad de crecimiento de la película de óxido decrece a medida que el espesor inicial crece.
- Para un determinado pH, la velocidad de crecimiento de la película de óxido decrece en el tiempo.

- La velocidad de crecimiento de la película de óxido crece con el pH del agua refrigerante, esto ocurre en el intervalo de estudio, $5.5 \leq \text{pH} \leq 7.0$.
- El crecimiento de la película de óxido es muy sensible en el intervalo de pH de 5.5 a 6.5, haciéndose más estable a pH mayores a 6.5.
- El gráfico obtenido del crecimiento de la película de óxido en función del tiempo, cuando se hace variar el pH en el intervalo 5.5 – 7.0, es similar al obtenido por otros estudios, lo que nos confirma la fiabilidad del método.
- Para valores de pH fuera del rango de evaluación, [$5.5 \leq \text{pH} \leq 7.0$], los resultados obtenidos se hacen discordantes.
- Para una determinada temperatura de pared, la velocidad de crecimiento de la película de óxido decrece en el tiempo.
- La velocidad de crecimiento de la película de óxido crece con la temperatura de la pared, en el intervalo de estudio, $38 \text{ °C} \leq T_x/w \leq 112.5 \text{ °C}$.
- El valor del factor de aumento “A”, debido que sólo es función de la velocidad del agua a través de los canales de refrigeración de los elementos combustibles, es concordante con la gráfica obtenida A vs. vc, para el intervalo de estudio.
- Los diversos valores obtenidos de la ley de potencia “p”, para las variadas condiciones de pH, temperatura de la pared y espesor inicial de la capa de óxido, son concordantes con la gráfica obtenida p vs. Cs, para el intervalo de pH de estudio.
- Este modelo teórico desarrollado para predecir el espesor de la película de óxido en las aleaciones de aluminio, las cuales se utilizan como revestimiento de elementos combustibles utilizados en reactores nucleares de investigación está en función del tiempo de irradiación, temperatura de la pared, flujo de calor en la superficie, pH y flujo del refrigerante.

6. Agradecimiento

A los diversos grupos de trabajo de la Dirección de Producción del RP-10, como el de cálculo, neutrónica, termohidráulica, química y de materiales por su colaboración para el presente trabajo.

7. Referencias

- [1]. Griess JC, Savage HC, Rainwater JG, *et al.* Effect of heat flux on the corrosion of aluminium by water. Part III. Final report on tests relative to the high-flux isotope reactor. Oak Ridge National Laboratory; 1961. Report No. ORNL-3230.
- [2]. Kim YS, Hofman GL, Hanan N, Snelgrove JL. Prediction model for oxide thickness on aluminum alloy cladding during irradiation. In: 25. International meeting on reduced enrichment for research and test reactors. Chicago, USA, October 5–10, 2003.
- [3]. Pawel SJ, Felde DK, Pawel RE. Influence of coolant pH on corrosion of 6061 aluminum under reactor heat transfer conditions. Oak Ridge National Laboratory. 1995 October. Report No. ORNL/TM-13083.
- [4]. Languille A, Plancq D, Huet F, Guigon B, Lemoine P, *et al.* Experimental irradiation of UMo fuel: Pie results and modeling of fuel behavior. In: 6. International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Ghent, Belgium, March 17–20, 2002.
- [5]. Graber MJ, Gibson GW, Walker VA, *et al.* Results of ATR sample fuel plate irradiation experiment. Phillips Petroleum Co. Atomic Energy Div., Idaho Falls, Idaho; 1964 December. Report No. IDO-16958.
- [6]. Dillon RL. Dissolution of aluminium oxide as a regulating factor in aqueous aluminum corrosion. General Electric Co., Richland, WA (USA). Hanford Atomic Products Operation. 1959. Report No. HW-61089.
- [7]. Dickinson DR, Lobsinger RJ. Effect of oxide dissolution and heat transfer on the corrosion of aluminum fuel cladding. Hanford Atomic Products Operation. 1963 December. Report No. HW-77529.
- [8]. Griess JC, Savage HC, English JL. 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. ORNL-3541, Oak Ridge National Laboratory, 1964.
- [9]. Pawel RE, Felde DK, Clinard JA, Thornton TA. In: Corrosion 93. The NACE Annual Conference and Corrosion Show, 188/1, 1993.
- [10]. Kim YS, Hofman GL, Robinson AB, *et al.* Journal of Nuclear Materials. 2008; 378:220-228.
- [11]. Leenaers A, Koonen E, Parthoens Y, *et al.* Journal Nuclear Materials. 2008; 375:243.