

UNIVERSIDAD NACIONAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

ESTUDIO DE OXIDACIÓN DE PLACAS DE ALUMINIO DE ELEMENTOS
COMBUSTIBLES NUCLEARES DE REACTORES EXPERIMENTALES (*)

Por Ing. Dennis Valdez Tordoya

Director:

Lic. Roberto E. Haddad Andalaf

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*
República Argentina
2020

Dedicado a mis abuelos, Olga y Jaime Tordoya, quienes me inculcaron los valores esenciales de mi persona y que me permitieron avanzar y afrontar los retos en mi vida. A ellos estaré eternamente agradecido.

ÍNDICE

RESUMEN	4
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUCCIÓN	6
1.1 Antecedentes históricos de fallas por Corrosión	9
1.2 Formación del óxido de aluminio	11
1.3 Envejecimiento del hidróxido de aluminio.....	13
1.4 Estudio de la oxidación de aluminio de interés nuclear	15
1.5 Modelos predictivos de crecimiento de óxido existentes	18
1.6 Objetivos.....	20
2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	21
2.1 Loop de oxidación	21
2.1.1 Circuito de fluido térmico	22
2.1.2 Circuito de agua	24
2.1.3 Sistema porta placas.....	26
2.1.4 Instrumentación y control	28
2.1.5 Preparación de probetas	30
2.2 Autoclave rotatoria	32
2.2.1 Descripción del equipo	33
2.3 Preparación de las probetas	35
2.4 Ensayos de oxidación en distintas condiciones hidrodinámicas de agua y disposición de probetas a temperatura ambiente	36
2.4.1 Ensayos de oxidación en diferentes disposiciones de probetas en medio estanco a temperatura ambiente	36
2.4.2 Ensayos de oxidación en agua desmineralizada en diferentes condiciones hidrodinámicas a temperatura ambiente	37
2.5 Técnica de medición de espesores de óxido	39
3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	40
3.1 Cinética de crecimiento de óxido en condiciones de reactor.....	40
3.2 Oxidación Isotérmica en Autoclave Rotatoria.....	50
3.3 Efecto del gradiente térmico y el flujo másico de oxígeno sobre la oxidación de placas de aluminio.	55
3.4 Efecto de las interrupciones en la oxidación de aluminio.	64
3.5 Ensayos de oxidación a temperatura ambiente en distintas condiciones hidrodinámicas y de disposición de probetas.	73

3.5.1	Ensayos de oxidación de probetas en medio estanco a temperatura ambiente en diferentes disposiciones.	73
3.5.2	Ensayos de oxidación en agua desmineralizada en diferentes condiciones hidrodinámicas a temperatura ambiente	78
4	CONCLUSIONES	82
5	LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.....	84
6	REFERENCIAS.....	85
7	APÉNDICE A.....	89
7.1	Armado de portaplacas	89
8	CONGRESOS Y PUBLICACIONES	92
9	AGRADECIMIENTOS	93

RESUMEN

En los combustibles de reactores nucleares experimentales (RI) -particularmente en los existentes o en construcción en Argentina- el material nuclear se encuentra incluido dentro de una vaina de aleación de aluminio. La oxidación de ésta es uno de los factores limitantes en su funcionamiento, principalmente en aquellos de alto flujo. Como resultado del proceso corrosivo se produce un crecimiento paulatino del óxido de aluminio sobre la superficie del metal, el cual al ser un aislante térmico, dificulta la transferencia de calor dentro del reactor. Esto genera un incremento de la temperatura interna de las placas, que puede provocar deformación indeseable de las mismas, así como también algunas formas de degradación del aluminio que pueden llegar a ocasionar el deterioro del poder de contención y por lo tanto la liberación de productos de fisión al refrigerante. Por lo tanto, es necesario tener en cuenta esta circunstancia al momento del diseño de los combustibles nucleares.

En el presente trabajo se estudió la cinética de crecimiento del óxido de aluminio en condiciones termo-hidráulicas similares a las de un RI. Para tal fin se empleó un doble circuito experimental cerrado, denominado "Loop de Oxidación", el cual puede alcanzar flujos calóricos comparables a los de este tipo de reactores.

Se estudia y discute la influencia sobre la oxidación de dos parámetros presentes en el funcionamiento de un RI: gradiente de temperatura a través del film de óxido y flujo másico de oxígeno disuelto en el agua refrigerante; también se evalúa el efecto que producen las paradas de operación.

Para el primer caso se realizaron ensayos comparativos de oxidación en el Loop y en otro sistema donde no existe gradiente de temperatura; para ello se empleó una autoclave rotatoria, obteniéndose que la oxidación en este último sistema es un orden de magnitud menor que aquél con gradiente de temperatura.

Para estudiar el segundo efecto, se realizó una serie de ensayos en el Loop pero sin gradiente de temperatura, modificando la velocidad de circulación, temperatura y el contenido de oxígeno disuelto en el refrigerante; se observa que la oxidación aumenta con el flujo másico de oxígeno.

Finalmente, se comparó la oxidación de placas ensayadas por periodos iguales, pero donde unas fueron expuestas en forma continua, mientras que con otras se efectuaron interrupciones intermedias; se observó que -para aquellas placas expuestas con paradas intermedias- existe un tiempo de incubación posterior a la parada, luego de la cual se restablece la velocidad de oxidación anterior.

Adicionalmente, con el propósito de comenzar con el estudio del mecanismo de formación del óxido de aluminio, se realizaron ensayos de oxidación a temperatura de laboratorio, donde se buscó conocer el efecto de la posición (vertical u horizontal) de las probetas durante la oxidación. También, se realizaron ensayos de exposición de probetas a agua circulante a diversas velocidades, a temperatura ambiente; se encontró que en tales condiciones la convección inhibe la formación de la película de óxido.

Palabras claves: Reactores Nucleares de Investigación, Oxidación de Aluminio, Combustibles tipo placa, Gradiente Térmico, Flujo Másico de Oxígeno.

ABSTRACT

In most Experimental or Research Reactors (RR) –particular in those existing or in construction in Argentina- the nuclear fuel is composed of fuel plates where the fissile material is enclosed into an aluminum alloy clad. Plate oxidation is one of the limiting factors in their operation, mainly for those of higher flux. As a consequence of the corrosive process, a poor thermal conductor aluminum oxide grows on the plate's surfaces, hampering heat transfer, what gives place to an increasing internal plate temperature. This situation may stimulate various degradation mechanisms, deteriorating the content capacity of the plates and rising the risk of loss of the nuclear material and fission products to the coolant. For this reasons, it is very important to take into account this effect in the fuel and reactor design.

In the present work, the aluminum oxidation kinetics was studied in thermos-hydraulic conditions similar to those of an RR. In order to do so, an experimental closed double circuit was used, named "Oxidation Loop", capable of producing heat flux values similar to those transferred in the reactors.

The influences of the temperature gradient through the oxide film and the oxygen mass flow through the coolant are discussed. Also, the effect of periodic reactor shutdowns is evaluated.

For the first purpose, comparative oxidations tests were carried out in the Oxidation Loop an in a rotating autoclave (no temperature gradient). The produced oxidation was one order of magnitude larger in the first device. As for the second, a series of experiments were performed in the Loop, but without heat transfer, changing in each case the test temperature, the coolant oxygen content and its velocity. Oxidation is found to increase with the oxygen mass flow. Finally, another set of tests were carried out, some continuously and some including intermediate interruptions, finding that –if the plates are dried between test- there is an incubation time for the oxidation to restart.

With the purpose of studying the oxidation mechanism, additional tests were conducted at room temperature, exposing aluminum plates to water circulating at different speeds and in different positions (vertical or horizontal). It was found that convections inhibits the formation of a thick oxide layer.

Keywords: Research Reactor, Aluminum Oxidation, Plate type-Fuel, Thermal Gradient, Oxygen Mass Flow.

1 INTRODUCCIÓN

De acuerdo con los últimos datos publicados por la Agencia Internacional de Energía Atómica, (IAEA) [1], en el mundo existen 781 Reactores Nucleares de Investigación (RI), de los cuales 223 están actualmente en operación, 8 en construcción y 14 nuevos reactores están planeados que se construyan. Entre ellos, la República de Argentina cuenta con 5 en operación (RA-0, RA-1, RA-3, RA-4 y RA-6), tiene uno temporalmente apagado (RA-8) y tiene dos en construcción (RA-10 y CAREM-25).

Las potencia térmica de los reactores de investigación van desde casi cero a 100 MW térmicos, aunque algunos tienen potencias cercanas a los 300 MW térmicos, ya en el rango de las centrales nucleares productoras de energía.

No es sencillo tener una única clasificación de los RI, es más común que se hable de tipo de reactores según la aplicación que este tendrá. Según West [2], por ejemplo, algunas de ellas son: scattering de neutrones (dispersión de neutrones en muestras con el objetivo de revelar su estructura, estado magnético o las energías de enlace de sus átomos), análisis de activación neutrónica, radiografías, ensayos de irradiación sobre materiales, producción de radioisótopos para medicina nuclear, investigación, formación de recursos humanos y usos industriales. Se utiliza frecuentemente la denominación MTR (por sus siglas en inglés Material Testing Reactor) para designar a aquellos que se aplican a la irradiación de materiales con objetivos de investigación y desarrollo. En la actualidad se utiliza el término de “reactores multipropósito”, tal cual será el reactor argentino RA-10 y su gemelo el brasilero RMB, para un tipo de reactor versátil, donde sus funciones y objetivos son varios, dentro de los cuales los más importantes serán la producción de radioisótopos -tendrá la capacidad de cubrir el 10% de la producción mundial de radioisótopos- y la instalación de haces de neutrones (fríos y térmicos para aplicaciones en ciencia y tecnología, ensayos que actualmente no se realizan en la República Argentina).

En cuanto al diseño de los RI, datos de la IAEA muestran que más de la mitad de los existentes están comprendidos entre los del tipo: Pileta, Tanque y TRIGA.

Esta tesis busca aportar conocimientos en lo referente a la oxidación de combustibles nucleares tipo placa plana tales como serán los del RA-10. Este reactor es de tipo pileta refrigerada por agua desmineralizada (**Figura 1.1-a**); donde el material fisil de las placas combustibles está contenido en dos láminas de aluminio, que -en general- pueden ser planas o ligeramente curvas (**Figura 1.1-b**). Particularmente, interesa estudiar el comportamiento para el caso del reactor RA10.

La placa combustible para este tipo de reactor utiliza polvo de óxido de uranio disperso en una matriz de polvo de aluminio, encerrado entre un marco y dos tapas de aluminio que actúan como material de contención. Todo este conjunto se suelda por co-laminación en sucesivas pasadas en caliente hasta alcanzar sus dimensiones finales. Éstas pueden variar de un reactor a otro, siendo unas dimensiones promedio la de 655x74.8x1.45 mm, con un espesor de material fisil que se encuentra en el medio de la placa (“meat”) de aproximadamente 500 μm . En la **Figura 1.2** [3] se puede observar un esquema del conjunto meat, tapa y marco que forma la placa combustible.

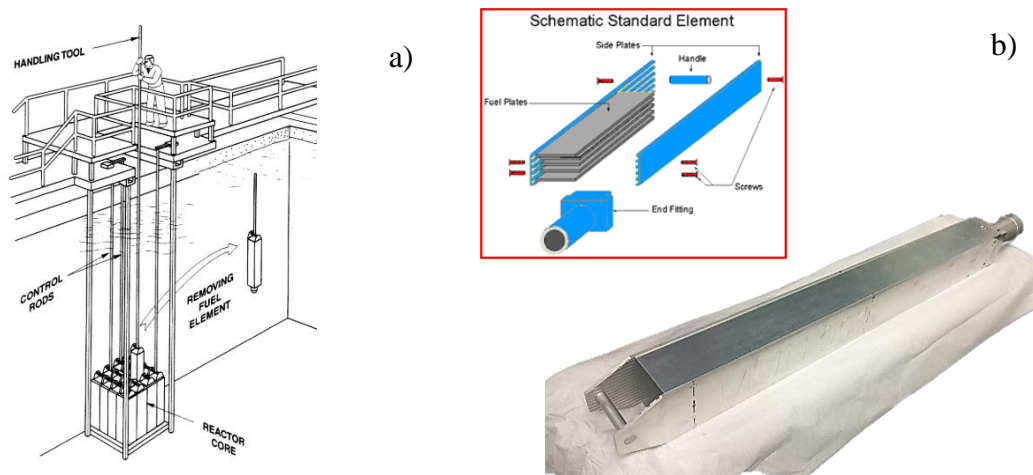


Figura 1.1: a) Esquema básico de reactor refrigera con agua tipo pileta. b) Esquema y foto de elemento combustible tipo MTR.

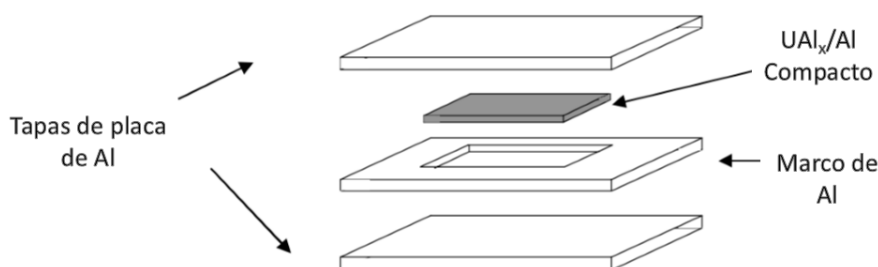


Figura 1.2: Esquema del ensamblado de los elementos combustibles nucleares realizados con marco y tapa de aluminio. El conjunto se lamina en caliente para garantizar la unión entre el “meat” y el revestimiento de aluminio.

Una vez llevadas las placa a sus dimensiones finales, se realiza un acabado superficial tipo decapado (el cual se explicará en la *Sección Experimental*) para quitarles algún posible contaminante producido durante el proceso de laminación. Finalmente, un conjunto de alrededor de diecinueve placas se disponen una al lado de otra en forma paralela, soportadas entre dos placa laterales de la misma aleación, para conformar lo que se denomina “Elemento Combustible” (EC), cada uno de éstos ocupará una posición específica dentro del núcleo del reactor nuclear; la cantidad de EC varía según el reactor; a modo de ejemplo el reactor RA-10 estará conformado por 19 ECs.

El uso del aluminio como revestimiento en los EC tiene muchos beneficios, entre ellos, su elevada conductividad térmica con respecto a otros metales, baja actividad específica, baja absorción de neutrones térmicos, maleabilidad y costo. Por el contrario, el uso de aluminio proporciona una menor temperatura de fusión y una mayor tasa de corrosión, comparado con otras aleaciones utilizadas a menudo como revestimiento (como el circonio o el acero inoxidable).

En la **Tabla 1.1** se pueden ver las composiciones de las principales aleaciones comerciales de aluminio utilizadas como material de revestimiento.

Aleación	Elemento (% peso)							
	Ni	Fe	Mg	Si	Cu	Cr	Zn	Al
AA-1100		0.45		0.04	0.11			Balance
AA-6061		0.41	1.15	0.39	0.24	0.18	0.03	Balance
X-8001	1.14	0.55		0.03				Balance
AA-1060		0.35	0.03	0.25	0.05		0.05	Balance
AlFeNi	1	1	1	0.30	0.20-0.50			Balance

Tabla 1.1: Principales aleaciones comerciales de aluminio utilizadas como revestimiento en combustibles nucleares.

Los primeros desarrollos de combustibles nucleares utilizaron la aleación AA-1100 (99 % de aluminio puro) con gran éxito; luego se comenzó con el uso de la denominada “Alclad”, en la cual la aleación 1100 se unía por laminación a la aleación AA-6061 para mejorar la resistencia mecánica y la soldabilidad. En la actualidad la aleación más utilizada es la AA-6061; particularmente, la Argentina la utiliza para sus reactores de investigación.

Según Shaber [4] el uso de la aleación AA-6061 puede no ser la mejor opción para los revestimientos de los combustibles, según este autor durante el proceso de fabricación de los EC (recocido en la laminación) se pierde la condición “T6” (tratamiento térmico y envejecimiento por precipitación) de la aleación, y a causa de ello los compuestos presentes que se encuentran en la superficie pueden causar micro-picado en el metal. Si se buscara la aleación de mejores prestaciones como revestimiento, se debería pensar que, si los requerimientos mecánicos y soldabilidad no son críticos el aluminio puro (por ejemplo la aleación AA-1100) sería la mejor opción; en cambio, sí se requiere resistencia mecánica sin soldabilidad, se podría recomendar la serie 5000. Sin embargo, debe enfatizarse que la aleación AA-6061 se ha utilizado con bastante éxito como material de revestimiento de combustibles durante muchos años de servicio en los reactores, incluso en las condiciones más exigentes. Aunque el micro picado es indeseable, no ha sido un problema en la performance de los combustibles revestidos con esta aleación. Por lo tanto, la aleación AA6061 debe considerarse un material de revestimiento completamente aceptable.

Cuando los reactores de investigación poseen elevadas potencias térmicas, es necesario realizar la extracción de calor en forma rápida y eficiente, siendo la geometría de placa plana una excelente alternativa. La refrigeración se realiza mediante agua que circula por los canales que se forman entre las placas combustibles. El agua, cuya presión es la hidrostática, dada por la profundidad del núcleo en la pileta (alrededor de 2 atmósferas) tiene una temperatura de entrada a este de unas decenas de grados y una de salida superior. Existen límites térmicos y mecánicos necesarios para un buen desempeño de los combustibles; se piensa en límites térmicos con el fin de evitar puntos calientes en la superficie de las placas donde se pueda producir ebullición del agua, la cual dificultaría la transferencia calórica debido a la mala conductividad térmica que presentan las burbujas; por su parte, los límites mecánicos no permiten una diferencia de presión entre dos caras de las placas que provoque vibración o pandeo, lo cual generaría un

eventual contracción del ancho del canal o contacto entre ellas, dificultando la extracción calórica.

Una consecuencia importante debido al contacto de la aleación con el agua refrigerante es la oxidación, la película de óxido formada en la superficie actúa como aislante térmico debido a su relativa baja conductividad térmica, aproximadamente $2.25 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{K})$ [5], afectando de esta manera la transferencia calórica desde el meat al refrigerante. Como consecuencia de este proceso, se va produciendo el incremento de la temperatura del metal y también de la capa de óxido. Esto puede provocar algunas consecuencias importantes en la performance de las placas combustibles, las más importantes, según Lee [6] y otros trabajos, son: pérdida de resistencia al creep, expansiones térmicas del combustible y perforación del revestimiento debido a una excesiva corrosión. Con respecto a la corrosión, el aumento de la temperatura genera una mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular del aluminio [7]; además, una excesiva oxidación puede generar ampollado y desprendiendo la capa de óxido; esto último puede generar un aumento de la susceptibilidad al ataque localizado y también la obstrucción de los canales de refrigeración por los restos de óxido desprendido.

Los límites de diseño de las placas combustibles para este tipo de reactores, estarán sujetos principalmente a su tipo y objetivo principal. Sin embargo, el punto principal es la seguridad, impidiendo la degradación prematura de los recubrimientos para evitar algún tipo de accidente nuclear.

Hay poca información disponible en literatura abierta sobre límites de diseño; Gambill [8] en su trabajo menciona las principales restricciones involucradas en el diseño termo-hidráulico de núcleos de reactores de investigación refrigerados por agua; por ejemplo, para vainas de aluminio la velocidad de circulación del refrigerante no debe superar los 30 m/s debido a la erosión del metal. Pawel y colaboradores [9] indican que para flujos calóricos de 12 a $20 \text{ MW}/\text{m}^2$, óxidos mayores a los $25 \mu\text{m}$ de espesor sufren el fenómeno de descascaramiento. Consistentemente Griess [10][11][12] reportó este fenómeno para espesores de óxido alrededor de los $50 \mu\text{m}$, en flujos y velocidades inferiores a las reportadas por Pawel. Ambos autores concuerdan que este fenómeno no sería esperable si la caída de temperatura en el film de óxido no supera los 120°K . Además, concluyeron que si bien el fenómeno de descascaramiento, involucra un beneficio para la transferencia de calor del aluminio, este fenómeno está asociado con el comienzo de reacciones de degradación interna debajo del óxido; por ejemplo observaron posibles burbujas localizadas en los límites de granos del aluminio y corrosión intergranular.

1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE FALLAS POR CORROSIÓN

A continuación se describirán algunos casos históricos encontrados en bibliografía, en los que se muestran los efectos del sobrecalentamiento de las placas combustibles [13]:

- **ETR Cycles 108-109 B/C:** El incidente ocurrió en el ciclo de operación 108 en el reactor de prueba de Ingeniería en Idaho. Al producirse el arranque de dicho ciclo, se observó una coloración turbia en el agua, dándose aviso de falla de combustible lo que ocasionó la suspensión del arranque. A consecuencia de ello se decidió bajar el pH del

refrigerante agregando CO_2 . El análisis [14] realizado a este evento concluyó que la turbidez del agua se debió a la presencia de partículas de hidróxido de aluminio y mezcla de coloides. Que el intento de reducir el pH con CO_2 produjo que el ion carbonato se adhiriera a los hidróxidos de aluminio en solución y en la superficie de los combustibles. Esto evitó el proceso normal de envejecimiento del hidróxido (el cual se explicará más adelante). De esta manera se formaron anillo polinucleares/geles de cadenas de bohemia en la superficie del combustible causando rápidamente el incremento de la capa de hidróxido, con la consecuencia del bloqueo del paso del refrigerante y la extracción del calor. Por esta razón se produjo pandeo en algunas placas debido a sobrecalentamientos, lo que ocasionó el aviso de falla del combustible.

- **Iowa State UTR-10 Fuel Plate Corrosion:** Otro caso relevante más reciente, ocurrió en el reactor de Iowa State University en los principios de la década del 90. A causa de la reconversión del núcleo de reactor (se pasó de alto a bajo enriquecimiento de uranio 235), se debieron colocar combustibles adicionales al núcleo, reduciendo de esta manera el espacio disponible para el pasaje del refrigerante. Al comienzo de la operación del reactor se observaron manchas de corrosión en las placas combustibles; con la intención de corregir el problema se decidió realizar el cambio del agua del núcleo. Posterior a este hecho se colocaron placas combustibles sin material fisil (dummy) para poder determinar las causas del incidente. Las placas fueron removidas e inspeccionadas cada 20 horas en el agua del reactor. Se observó una severa corrosión en la zona de los sujetadores, los cuales eran de acero inoxidable, así como también se vieron manchas de corrosión en el resto del área de las placas, como se puede ver **Figura 1.3**.

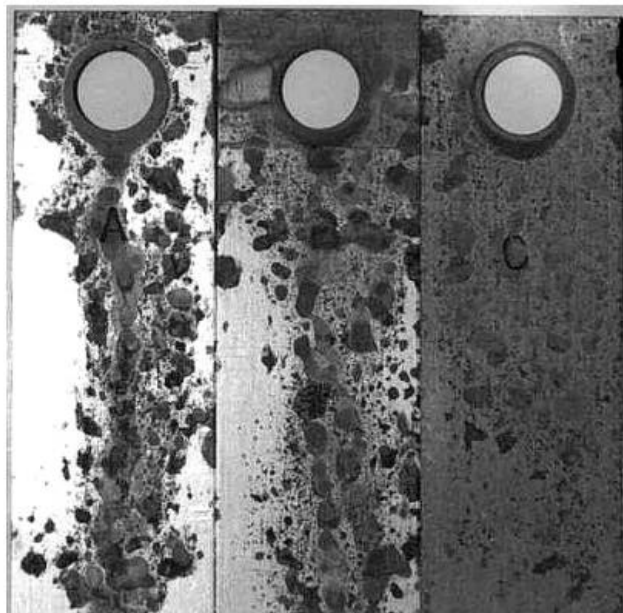


Figura 1.3: Placas combustibles “dummy”, después de ser expuestas en el núcleo del reactor de Iowa State University.

Un análisis inicial realizado sobre las placas dummy [15] indicó que no existía nada en el agua que pudiera explicar la corrosión, se observó formación de bayerita (una forma

de hidróxido de aluminio) debido a la exposición de las placas mojadas en aire. Otro análisis realizado posteriormente [16] sostuvo que en esas condiciones las placas estaban en buenas condiciones para ser usadas como tales, encontrándose picaduras de aproximadamente 18 μm de profundidad, espesor menor a la pérdida de material que se produce durante el tratamiento de decapado del combustible. Aunque no se dispone de información suficiente para determinar las causas que produjeron las manchas de corrosión, se obtuvo información importante sobre el incidente y sobre los materiales. Algunas de las observaciones e hipótesis realizadas fueron: no se hicieron las pruebas de agua en las primeras instancias de funcionamiento del reactor, momento en el cual el espesor de la capa de bayerita tiene un crecimiento activo desde unos pocos nanómetros hasta aproximadamente los 0.5 μm , por lo que se deduce que las manchas se produjeron como consecuencia de la calidad del agua, posiblemente contaminada con algún ion carbonato proveniente de alguna etapa previa. Las picaduras informadas previamente provienen de elementos de la aleación, este tipo de micro picado es normal con el tratamiento térmico tipo AA-6061-O [4]. Por otra parte, existieron errores en el diseño y el esquema de inspección de las placas dummy, ya que se promovió el par galvánico, lo cual aceleró la corrosión, además durante la inspección y limpieza de las placas se utilizaron elementos químicos que eliminaban la capa de óxido formada y junto a los carbonatos residuales no permitieron el envejecimiento normal del hidróxido formado.

- **Reactor de investigación IAE-R1:** El reactor de investigación brasilero, sufrió un cambio de coloración de todas las superficies de aluminio, cuando se cambió la potencia de operación del este pasando de 2 a 5 MW, primeramente fueron los componentes estructurales y posteriormente los elementos combustibles, cambiando su color gris claro y brillante a un aspecto gris oscuro. Durante este incidente los parámetros del reactor se mantuvieron invariantes a excepción de la temperatura de la pileta del reactor, la cual se vio incrementada en 10°C; hecho que fue atribuido a una insuficiente refrigeración en los canales combustibles. Mediante análisis de cupones testigos de aluminio ubicados en la pileta de almacenamiento junto al núcleo y comparándolos con cupones extraídos previamente al incidente del aumento de potencia, se encontró que los análisis de espectroscopia dispersiva de energía revelaba picos de oxígeno significativamente más altos para los cupones retirados posterior al incidente, también mediante ensayos de rayos x se evidencio la presencia de bayerita en ellos, fase que no estuvo presente en los cupones retirados previo al incidente. La conclusión obtenida mediante el programa de vigilancia demostró que el cambio de la coloración de las superficies de aluminio se debió a un incremento de la oxidación del metal y al cambio de fase de óxido presente, debido a una insuficiente refrigeración en los canales combustibles [17].

1.2 FORMACIÓN DEL ÓXIDO DE ALUMINIO

Según Wefers [18] a temperaturas inferiores a los 400°C en agua o aire, el aluminio forma en su superficie uno de sus tipos de óxidos/hidróxidos. Cuando la temperatura es inferior a los 77°C, y el pH es menor a 5.8 o mayor a 9 el hidróxido formado será un tri-hidróxido de aluminio con la estructura de la Gibbsita (Hidralgirita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$); en cambio si el pH está entre 5.8 y

9 el producto formado es Bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$) o Nordstantita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], a menudo considerado una mezcla de las otras formas. En cambio, cuando la temperatura es mayor a 77°C y menor a 102°C , la estructura que se obtiene es Pseudobohemita, la cual puede envejecer convirtiéndose en alguna de las otras estructuras o retener la propia. Finalmente, entre 102°C y 400°C y a presiones menores a 20 MPa, se forma Bohemita cristalina (γ - AlOOH).

Por otra parte, si bien el crecimiento del óxido depende de la temperatura, varía mucho según el medio sea agua o aire; aún a 20°C , en agua su espesor es varias veces mayor que el producido en aire [19]. Hart [20] reportó un espesor de óxido de $5.5\ \mu\text{m}$ en agua destilada crecido en 20 días, mientras que Barker y Godard [21] reportaron óxido de 480 nm en agua corriente en 22 días, lo que sugiere también que la pureza del agua tiene influencia en la velocidad de formación del film.

Es conocido que la formación de óxido estabiliza al aluminio aún a temperaturas cercanas a la ebullición del agua; por ejemplo, una despasivación del aluminio por amalgama, produciría - en medio acuoso o aireado- una vigorosa reacción con el oxígeno hasta consumirlo por completo. Algunos trabajos, entre ellos [20] y [22], demuestran que, entre 20°C y 100°C , el incremento del volumen del film sigue una ley exponencial con un previo periodo de inducción, cuya duración es inversamente proporcional a la temperatura. Hart [20] fue uno de los primeros que sostuvo que el film formado entre 20°C y 80°C está compuesto por un conjunto de capas: la primera amorfa, en contacto con el metal, seguida de una segunda capa de bohemita gelatinosa, y finalmente la capa exterior de bayerita o bohemita cristalizada, ver **Figura 1.4**. La relación de estas tres capas depende de la temperatura, pH y el tiempo de exposición.

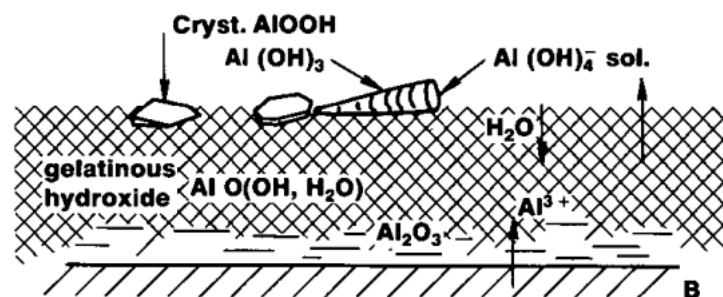


Figura 1.4: Esquema multicapa del film de óxido de aluminio en agua [20].

La estratigrafía del film de la superficie refleja los mecanismos de transporte predominantes y los roles relativos del aluminio y el agua. Tanto el óxido adyacente al metal como el hidróxido gelatinoso se desarrollan debido a la difusión de los iones de aluminio a través de la barrera continua/amorfa [18], el desarrollo de la capa exterior es función de la solubilidad, pH y temperatura del agua. Debido a ello sería lógico pensar que -para obtener un recubrimiento óptimamente protector- se necesita promover el crecimiento de las dos capas internas, controlados principalmente por difusión, y suprimir la re-cristalización que transforma al hidróxido gelatinoso. Con respecto a este último proceso, el inconveniente radica en que el aluminio posee una baja solubilidad en agua pura, por lo tanto los iones solvatados precipitan, principalmente vía el proceso de deprotonación/condensación, aumentando de esta manera el

grosor de la capa gelatinosa; esta fase cristalina que precipitará dependerá de la presión y temperatura del sistema.

1.3 ENVEJECIMIENTO DEL HIDRÓXIDO DE ALUMINIO

El término gel de aluminio se refiere a un sistema de dos fases; la primera corresponde al hidróxido u óxido de aluminio (fase sólida), mientras la segunda es agua (en el caso de oxidación acuosa). Los hidróxidos de aluminio son anfóteros, o sea solubles en ácidos y bases fuertes, ver **Figura 1.5** [23]. En soluciones acuosas y pHs intermedios, su solubilidad es baja, registrándose un valor mínimo alrededor de pH 5 a 25°C. Debido a las pendientes pronunciadas de la curva de solubilidad, un pequeño cambio en el valor de pH puede causar una considerable sobresaturación, con la consecuencia de una rápida precipitación. Como resultado, el primer precipitado es generalmente de tamaño coloidal y de bajo orden cristalino.

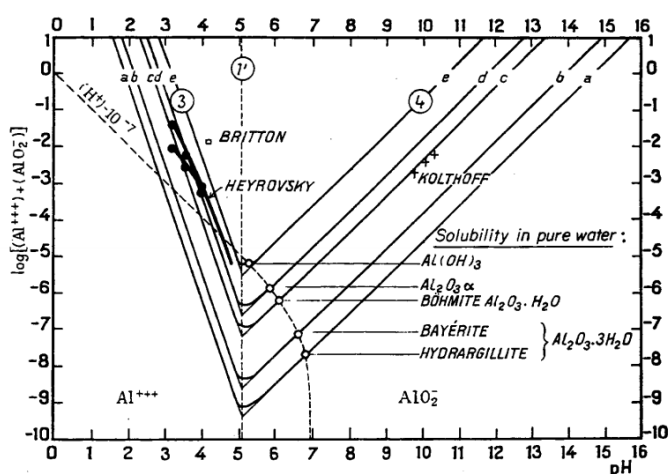


Figura 1.5: Influencia del pH en la solubilidad de los óxidos/hidróxidos de aluminio a 25°C [23].

En caso de que este precipitado amorfo esté en contacto con líquido, se produce la transformación en un hidróxido cristalino. La velocidad de transformación, depende en forma compleja de la presión, temperatura y de la química. Este fenómeno es denominado por varios autores como envejecimiento de la fase amorfa.

Más en detalle, según Wefers [18], este proceso comienza con la especie iónica de aluminio $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, la cual al perder un protón, produce junto a otra molécula idéntica un proceso de dimerización por condensación, siendo su estructura un doble octaedro unido por oxidrilos comunes, esta reacción puede progresar formando unidades mayores en forma de cadenas o anillos. Hsu y Bates [24] informaron que cuando la carga neta por aluminio de estas unidades es nula (situación que se produce cuando la proporción de $OH/Al \leq 3$) – en consecuencia la repulsión entre unidades desaparece y además la proporción de agua de hidratación es insignificante – es de esperar que las unidades se agrupen y formen $Al(OH)$ cristalino. En la **Figura 1.6** se observa este proceso de envejecimiento para producir un cristal de bohemia.

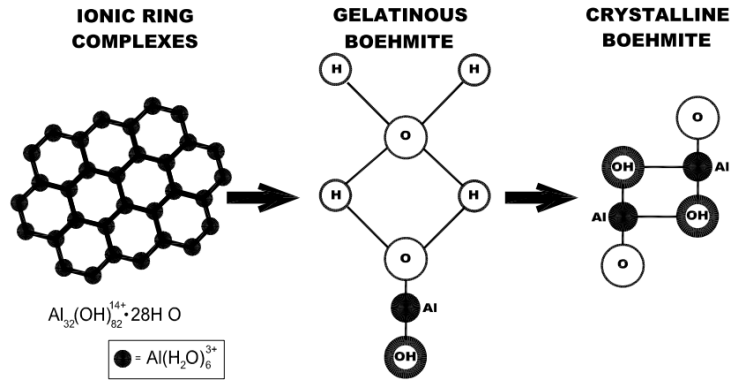


Figura 1.6: Precipitación y envejecimiento del hidróxido de aluminio a bohemita [13].

Algunos iones adsorbidos sobre el sólido pueden retardar el proceso de envejecimiento del gel; Serna, Hem y colaboradores [25], [26], estudiaron la interacción de nitrato, sulfato, clorato y carbonato con el hidróxido de aluminio. Estos aniones presentes en solución se incorporan a la estructura del gel, formando de esta manera un producto más estable. Al considerarse el gel como un polímero con carga positiva, la unión con el anión es mayoritariamente del tipo electrostática. De esta forma la inclusión de estos iones pueden provocar óxidos de baja densidad capaces de bloquear los canales que se forman entre las placas combustibles, por lo que es deseable evitar su presencia en el refrigerante que está en contacto con el aluminio.

La velocidad neta de crecimiento de todo el óxido baja con el tiempo, alcanzando un límite de espesor que depende de la temperatura, contenido de iones y oxígeno en el agua, pH y tiempo de inmersión. Una vez que se produjo el envejecimiento del gel de aluminio, también se produce el envejecimiento o transformación del hidróxido final. Por consideraciones termodinámicas, Pourbaix [23] propone un orden de formación hacia los óxidos menos solubles: Bohemita → Bayerita → Hidralgirita. Altenpohl [27] sugiere que la bohemita posee la mejor performance de los hidróxidos de aluminio frente a la corrosión, por ser este óxido más denso y tener mayor adhesión al metal.

Según varios autores [13], [28], [29], [30], [31], [32], una de las variables que más afecta la oxidación del aluminio es la acidez del medio. Según el diagrama de Pourbaix para el aluminio en agua (**Figura 1.7**), la zona de estabilidad del óxido, donde se produce la pasivación, se encuentra en un ámbito de pH que va de 4 a 8. Más aún, si se considera que un óxido menos soluble sería más protector, el pH óptimo para minimizar la corrosión sería 5.07 [13], en acuerdo con los gráficos de Pourbaix de la **Figura 1.5**, también en él se puede observar que entre los distintos óxidos, el menos soluble resulta ser la Hidralgirita. Haddad y colaboradores [28], en ensayos de oxidación fuera de reactor, reportaron que los espesores de óxidos obtenidos a pH 5 son de un orden de magnitud menor que los que se obtenían a pH libre (valor cercano a 7). A su vez Griess [11], en trabajos en el A.T.R. (Advanced Test Reactor), reporta que a pH alrededor de 5 los espesores de óxido formados son menores que a valores mayores o menores. El mínimo de solubilidad depende de la temperatura, cayendo a valores de pH inferiores a 5 por encima de los 90°C [33].

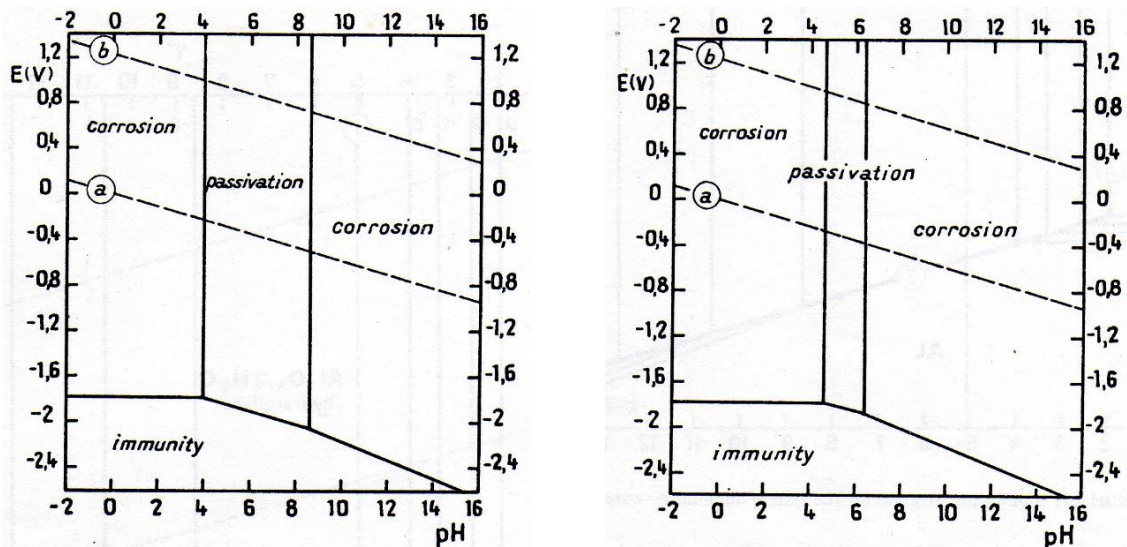


Figura 1.7: Diagrama de Pourbaix, mostrando la zona de estabilidad de la capa pasivante, para: a) Hidralgiritá y b) Bohemita [23].

Debido a la dependencia de la oxidación con el pH, en algunos reactores de alto flujo, donde las condiciones son más exigentes, se regula la acidez, por ejemplo, mediante la dosificación de ácido nítrico (HNO_3) en el refrigerante, para mantener el pH en el valor óptimo. Esto suele traer aparejado cierto incremento en la disolución de óxidos del circuito primario, produciendo deposición de hierro sobre las placas combustibles, que son la parte más caliente del circuito, lo que genera una leve coloración sobre las mismas. Esta práctica no se lleva a cabo en reactores de menor potencia.

1.4 ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE ALUMINIO DE INTERÉS NUCLEAR

Los primeros estudios realizados para abordar el tema de la oxidación de los ECs fueron realizados dentro de autoclaves estáticas en diversas condiciones, algunos de ellos fueron Draley y Ruther en 1956 [30], Greenblantt [34] y MacMillan [35] en 1963 entre otros.

Wintergerst y colaboradores [36], realizaron experiencias comparativas entre óxidos crecidos en autoclave con aquellos obtenidos en reactor. La aleación utilizada fue AlFeNi , utilizada en los reactores franceses; placas combustibles manufacturadas con esta aleación fueron irradiadas en el reactor Belga "BR2", como parte de su calificación para el reactor Jules Horowitz (JHR); se realizaron 3 ciclos de 20.5, 22.2 y 26.1 días. Se comparó el óxido crecido con el obtenido en autoclave estática a 70, 165 y 250°C, durante diversos períodos (6 a 45 días).

Mediante un análisis de imágenes en microscopio, los resultados concluyeron que las morfologías entre ambos tipos de óxido presentaban diferencias significativas. En el obtenido en autoclave se podría distinguir tres capas: una interna pegada al metal de morfología amorfa y compacta, en la que observan precipitados intermetálicos. Una segunda capa intermedia, de pequeño espesor, en la cual los precipitados sólo se observan en el lado de la cara que está contacto con la capa interna. Y finalmente, la tercera capa exterior en contacto con el agua, la cual presenta una estructura cristalina y en la cual no se ven precipitados, ver **Figura 1.8-a**. Por otra parte, los óxidos obtenidos en las placas ensayadas en el reactor no mostraban la presencia

de la capa externa cristalina obtenida en autoclave y además resulta difícil identificar una capa intermedia. El óxido obtenido muestra una estructura única y muy protectora, ver **Figura 1.8- b**. Mediante un análisis de microsonda se verificó un perfil de concentración de magnesio decreciente a través del espesor de óxido; por lo tanto, esta capa no sería semejante a la capa externa cristalina, carente de ese elemento, ni tampoco a la interna debido a la existencia del perfil de concentración. Por lo tanto, según los autores, este óxido se podría asemejar más a la capa intermedia obtenida en los ensayos de autoclave.

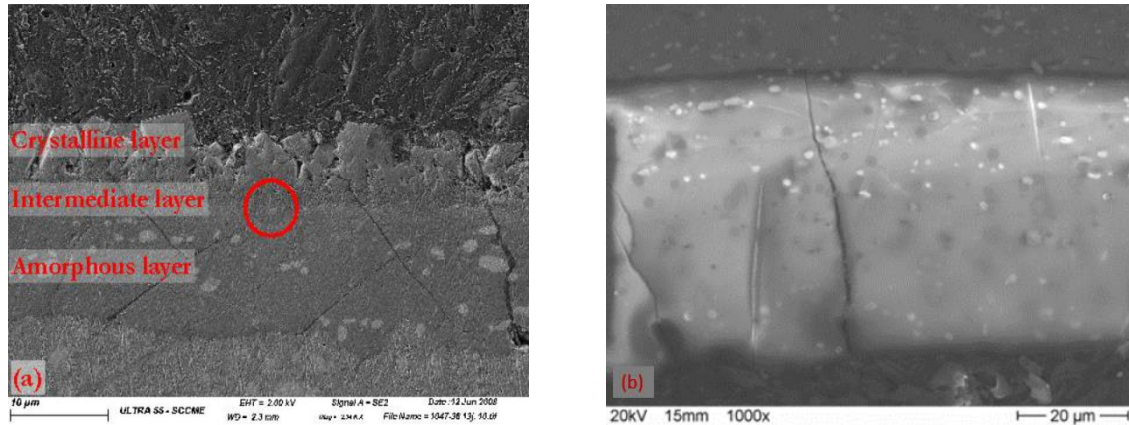


Figura 1.8: a) Micrografía de óxido de aluminio en agua obtenido durante 13 días en autoclave estática a 250°C [36]. b) Micrografía del óxido de la aleación AlFeNi ensayada en el reactor BR2, durante 69 días de exposición [36].

En cuanto a los espesores de óxido medidos, el obtenido en reactor alcanzó alrededor de 50 µm luego de 69 días de exposición en el punto más caliente (alrededor de 140°C) mientras que el crecido en autoclave fue de 5 µm de promedio luego de 34 días a 165°C. Los autores asignan esta diferencia de cinética a tres condiciones que son diferentes entre ambos tipo de ensayos. Primero, la alta velocidad del refrigerante en el reactor (~ 16m/s). Segundo, la radiólisis, que genera un agua más oxidante, formación de complejos y diferentes ámbitos de pH. En tercer lugar, la aceleración de la difusión sólida generada por la radiación.

La interacción neutrónica y de otro tipo de radiación con el agua da como resultado la formación de numerosas especies estables y de vida corta. Se mencionan entre ellas [37]: H_2 , O_2 , H_2O_2 , OH , H , e_{aq}^- , HO_2 , O_2^- , HO_2^- , OH^- , H^+ . La **Tabla 1.2** presenta una lista de los posibles mecanismos de descomposición de estas especies y sus correspondientes constantes de velocidad. Como se puede ver, la vida media de la mayoría de estas especies es corta, del orden de los microsegundos a los nanosegundos.

Reaction	Rate constant (s) ⁻¹	Activation energy (J/mol)
e ⁻ + H ₂ O = H + OH ⁻	2.4 × 10 ¹⁰	1.26 × 10 ⁴
e ⁻ + OH = OH ⁻	3.0 × 10 ¹⁰	1.26 × 10 ⁴
H + H = H ₂	1 × 10 ¹⁰	1.26 × 10 ⁴
e ⁻ + HO ₂ = HO ₂ ⁻	2 × 10 ¹⁰	1.26 × 10 ⁴
OH + OH = H₂O₂	4.5 × 10⁹	1.26 × 10⁴
H + OH = H₂O	2.4 × 10¹⁰	1.26 × 10⁴
H + O ₂ = HO ₂	1 × 10 ⁹	1.26 × 10 ⁴
OH ⁻ + H ₂ O ₂ = HO ₂ ⁻ + H ₂ O	1 × 10 ⁸	1.89 × 10 ⁴
HO ₂ = O ₂ ⁻ + H ⁺	8 × 10 ⁵	1.26 × 10 ⁴

Tabla 1.2: Se muestra algunos productos de la radiólisis de agua formados por irradiación, su mecanismo de descomposición, velocidad de reacción y energía de activación [38].

Por otra parte, productos como el peróxido, oxígeno e hidrógeno son las especies con mayor probabilidad de influir en la oxidación, tanto por ser las especies más oxidantes (ver **Tabla 1.3**) como por poseer los tiempos de vida más largos, del orden de días o semanas

Especie	E _{ENH} ^o (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidróxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Oxígeno molecular	1.23
Hidrógeno	0

Tabla 1.3: Potenciales redox referidos al electrodo normal de hidrogeno de algunas especies oxidantes.

En reactores de potencia se inyecta hidrógeno y se utilizan recubrimientos como métodos preventivos frente a la radiólisis del agua. La inyección de hidrógeno tiene como finalidad inhibir la formación de peróxido de hidrogeno, ya que el radical OH prefiere unirse a una molécula de hidrógeno para formar agua en lugar de recombinarse con otros similares para formar H₂O₂. En cuanto a los recubrimientos, se suelen depositar capas de metales nobles tales como el paladio o platino [39] de algunas decenas de nanómetros de espesor, que catalizan la reacción reversible de hidrógeno.

En cuanto al material, se sabe que el daño producido por la radiación genera fragilización en aleación de aluminio-magnesio debido a la precipitación de partículas de Mg₂Si donde el Si es producido por la transmutación del aluminio. Aleaciones que tienen Si en su composición – como la AA-6061- el magnesio ya se encuentra precipitado, por lo que son menos vulnerables a este proceso de degradación.

1.5 MODELOS PREDICTIVOS DE CRECIMIENTO DE ÓXIDO EXISTENTES

Al presentar el óxido de aluminio un valor relativamente bajo de conductividad térmica, alrededor de diez veces menor que la del aluminio [5], se generan las consecuencias anteriormente nombradas que provocan el detrimento del correcto funcionamiento de los ECs; entonces, se hace necesario que los encargados de diseño conozcan la cinética de crecimiento de este óxido durante el funcionamiento del reactor, con el fin de asegurar la performance y seguridad de la instalación.

En cuanto al calentamiento de la vaina de un EC, Kim y colaboradores [5] informan que un óxido de 1 μm de espesor incrementaría la temperatura de la placa en aproximadamente 1°C para un flujo de calor de 2.25 MW/m².

Existen modelos predictivos de crecimiento de óxido basados en datos obtenidos fuera y dentro de los reactores [10], [11], [40] y [9]. Todos ellos son modelos descriptos matemáticamente por funciones potencia y no tienen en cuenta el efecto de la radiación.

Los mismos presentan inconsistencias entre sí, probablemente provenientes de los estrechos intervalos de validez de los parámetros usados en cada uno. Se estima que sólo son válidos en los ámbitos que fueron obtenidos y solamente para los reactores para los cuales fueron desarrollados.

La ecuación general del cambio del espesor del óxido se puede expresar como:

$$\frac{dx}{dt} = kx^{-p}$$

Donde “ x ” es el espesor del film, “ t ” es el tiempo, “ k ” es una constante de velocidad y “ p ” es la potencia. Integrando dicha ecuación se puede obtener la forma general de la cinética de corrosión del aluminio, como se ve a continuación.

$$x = (x_0^{p+1} + (p + 1)kt)^{\frac{1}{p+1}}$$

Donde x_0 es el espesor en micrones a tiempo cero.

A continuación se listan brevemente las correlaciones de crecimiento más comúnmente usadas para el diseño de EC.

CORRELACIÓN DE GRIESS

Esta correlación fue obtenida en ensayos de loop fuera del reactor en Oak Ridge National Laboratory (ORNL) a principios de la década del 60; se desarrolló para evaluar la corrosión de los revestimientos de aluminio para los reactores High Flux Isotope Reactor (HFIR) y Advance Test Reactor (ATR) [41], [10] y [11]. Las condiciones de los ensayos se muestran en la **Tabla 1.4**. La mayoría de ellos se realizaron a pH 5 y sólo algunos en el ámbito de pH de 5.5-5.7. Las aleaciones utilizadas fueron AA-1100, X-8001 y AA-6061; se puede mencionar que los autores no encontraron diferencia significativa en la oxidación entre las diferentes

aleaciones. A continuación se muestra la correlación que los autores obtuvieron con su correspondiente constante de velocidad.

$$x = (x_0^{1.28535} + 1.28535 k t)^{0.778}$$

$$k = 1.2538 \times 10^5 \exp\left(\frac{-5913}{T_{x/c}}\right)$$

Donde $T_{x/c}$ es la temperatura de interfaz óxido-agua; como se puede ver, la constante de velocidad de oxidación según esta ecuación solo depende de esta temperatura.

CORRELACIÓN DE KRITZ

El modelo de Kritz [40] se desarrolló para aplicarlo en el Savannah River Production Reactor (SRP); tiene la misma cinética de crecimiento de óxido que el modelo de Griess, así como los ámbitos de aplicación. Lo que modifica es la constante de velocidad, donde este autor incluye al flujo de calor (q) en su dependencia. De esta forma la constante de velocidad queda expresada de la siguiente forma:

$$k = 8.686 q^{1.28535} \exp\left(\frac{-2416.5}{T_{x/c}}\right)$$

CORRELACIÓN ANSR

Este modelo fue desarrollado por Pawel y colaboradores [9] y [29], fue elaborado con datos obtenidos fuera del reactor realizados en la aleación AA-6061. Se hizo para evaluar la corrosión de los EC del Advance Nuclear Source Reactor (ANSR). Las condiciones de las pruebas se pueden ver en la **Tabla 1.4**. Este modelo también incluye al flujo de calor en la constante de velocidad, aunque de manera distinta al propuesto por Kritz.

$$x = (x_0^{1.351} + 1.351 k t)^{0.74}$$

$$k = 6.3888 \times 10^7 \exp\left(\frac{-9154}{T_{x/c} + 1.056 q}\right)$$

CORRELACIÓN DE KIM, SNELGROVE Y COLABORADORES

Este es el último modelo desarrollado, se realizó entre investigadores de Argonne National Laboratory y Idaho National Laboratory [5] [42]. Fue elaborada con datos obtenidos de exposiciones dentro del reactor. Este modelo trató de incluir más parámetros que influyen en la oxidación que los anteriores modelos.

Para el cálculo de la ley de potencia en la ecuación general se incluye a la solubilidad del óxido, que a su vez es función del valor de pH.

$$\ln C_s = -\left(-13.79 - \frac{1211.16}{T_{x/c}}\right)(0.041pH^2 - 0.41 pH - 0.07)$$

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

Donde C_s es la solubilidad del óxido de aluminio en agua y p es la potencia.

Otro parámetro que se considera es la velocidad de circulación del refrigerante, que se encuentra dentro de un factor “A”, que afecta a la constante de velocidad del crecimiento:

$$A = 0.43 + \frac{3.21}{1 + \exp\left(-\frac{v_c - 13.39}{3.6}\right)}$$

$$k = 3.9 \times 10^5 \exp\left(\frac{-6071}{T_{x/c} + A B \frac{q x}{k_T}}\right)$$

El factor “B” es un valor correctivo que se necesita para tener en cuenta la distancia efectiva que recorre el oxidante dentro del óxido, hacia la interfaz óxido/metal, debido a los defectos que puedan existir. Los autores informan que el mejor ajuste para datos de este factor es 0.37. El término k_T es la conductividad térmica del óxido, la cual tiene un valor constante de 2.25 W/mK hasta un espesor de óxido de 25 μm y para valores mayores tienen una dependencia lineal suave con el espesor.

Correlación	pH	Temp. de Agua (°C)	Temp. de placa (°C)	Vel. de Agua (m/s)	Flujo Calórico (MW/m ²)	Tiempo (días)	Facilidad	Aleación	Reactor de Referencia
Griess	5 y 5.7-7	54-121	121-204	7.6-15.2	3.2-6.3	10-17	Loop de ensayo	AA-6061 AA-1100 X-8001	HFIR, ATR
Kritz	5	-	-	-	2.2 (máx.)	-	Reactor	AA-6061	SRP
ANSR	5	Entrada 39-49 Salida 44-99	96-201	25-28	6.2-20.2	2-24	Loop de ensayo	AA-6061	ANSR
Kim et al	< 7	-	25-300	3-28	1-3.8	-	Reactor	AA-6061	HFR, ORR, PETTENn, OSIRIS

Tabla 1.4: Condiciones de ensayos experimentales utilizados para distintos modelos de cinética de crecimiento de óxido de aluminio para RR.

1.6 OBJETIVOS

Los objetivos generales de este trabajo de tesis han sido:

1. Estudiar el mecanismo de oxidación de placas de aluminio de combustibles nucleares de reactores experimentales en servicio.
2. Adquirir datos que permitan elaborar correlaciones para predecir la oxidación de las placas en distintas condiciones de operación de los reactores.
3. Generar conocimientos útiles para evaluar alternativas en el diseño y en la operación del combustible que contribuya a controlar el impacto del fenómeno de oxidación.

2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A continuación se detallarán los equipos utilizados, como así también los procedimientos para su puesta en marcha y las técnicas utilizadas para caracterizar los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

2.1 LOOP DE OXIDACIÓN

Con el objeto de poder medir los espesores de óxido de aluminio en condiciones similares al funcionamiento de reactores experimentales, se emplea la facilidad denominada “Loop de Oxidación”, que reproduce la transferencia de calor que tiene lugar en los canales de combustibles reales. Se trata de un doble circuito donde los lazos funcionan a temperaturas diferentes.

En este equipo se buscó como objetivo crear un canal artificial, similar al canal de refrigeración de los EC. El cual se construye con la aleación en estudio, AA-6061, donde se hace circular agua de calidad nuclear como medio extractor de calor. Para tal propósito, se colocaron dos placas rectangulares enfrentadas de aluminio separadas entre sí por una junta de material de fibras de celulosa en forma de láminas comprimidas.

El canal formado tiene unas dimensiones de 333 mm de largo, 40 mm de ancho y 2.5 mm de espesor; este último representa un valor promedio de la separación entre placas de los combustibles nucleares, que -según se informa en literatura específica- van desde los 2.23 mm [43] a los 2.7 mm [44].

La facilidad está compuesta por dos sistemas de cañerías independientes y cerradas, las cuales confluyen en un sistema que se denomina “Portaplacas” (lugar donde se encuentra el material a ensayar). Por la cañería principal circula un fluido sintético comercial llamado “Therminol 55”, cuya estabilidad líquida va desde los 10 a 315°C y posee óptimas propiedades térmicas lo que lo convierte en un excelente fluido térmico. Por la cañería secundaria circula agua de alta pureza, cuya conductividad está regulada por debajo de $1 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor especificado para reactores nucleares [45].

En la **Figura 2.1** se muestra una vista general de la facilidad y en la **Figura 2.2** su diagrama de proceso.



Figura 2.1. Vista general del “Loop de Oxidación”.

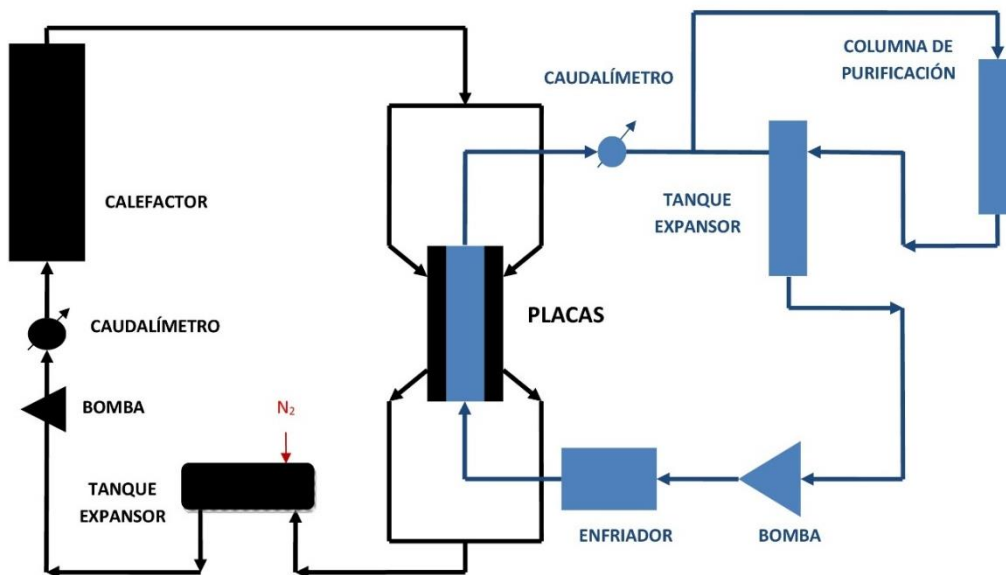


Figura 2.2. Diagrama de proceso del “Loop de oxidación”.

A continuación se describe las partes principales del equipamiento.

2.1.1 Circuito de fluido térmico

La cañería por la cual circula el fluido calefactor está construida de acero al carbono, cuyo diámetro es de 2 pulgadas (Schedule 40), las uniones de los tramos de cañería está realizadas a través de bridas abulonadas.

Los principales componente del circuito son:

- a) Bomba centrífuga para fluido térmico, marca KSB-Etarnom 32-250 (**Figura 2.3 a**) cuya curva característica se muestra en la **Figura 2.3 b**.
- b) Tanque pulmón/ expansor (**Figura 2.4 a**).
- c) Calefactor eléctrico (**Figura 2.5 a**), cuyo plano se muestra en la **Figura 2.5 b**.

d) Tanque de nitrógeno (ver **Figura 2.4 b**).

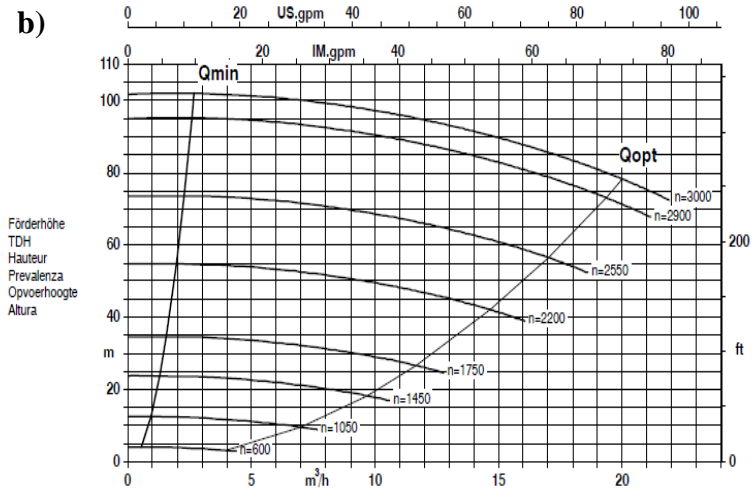


Figura 2.3. a) Vista de la bomba impulsadora de aceite. b) Curva característica provista por el fabricante.



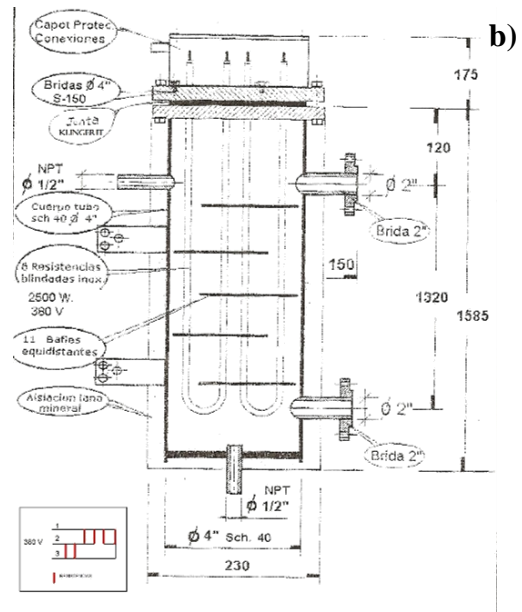
Figura 2.4. a) Tanque expansor de fluido térmico. b) Tubo de N₂.

Uno de los parámetros más importantes del circuito de aceite es el caudal del fluido. Éste es impulsado por una bomba centrífuga de 15 HP de potencia, la cual opera normalmente a 2900 rpm; con la configuración de un diámetro del rotor de 250 mm, desarrolla una altura de trabajo de 70 m, entregando de esta manera un caudal nominal de $24.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Para mantener el valor de la altura de trabajo es importante mantener la diferencia de presión entre la admisión y la descarga de la bomba; para ello, se controló la presión de admisión mediante la presurización con nitrógeno gaseoso aplicado en el tanque de expansión.

Otro parámetro relevante es la temperatura del fluido térmico, esta variable es controlada mediante la acción del calefactor eléctrico; éste consta de seis resistencias eléctricas calefactoras blindadas de 2.5 kW cada una, ubicadas dentro de un recipiente cilíndrico, el cual cuenta con baffles desviadores de flujo en disposición zigzag; de esta manera, el fluido permanece mayor tiempo dentro del calefactor. La temperatura del fluido es sensada mediante una termocupla situada a la salida del calefactor; este valor es utilizado por un Controlador Lógico Programable (PLC) que regula la potencia de las resistencias, mediante un control tipo PID. De esta manera se controla y mide exactamente la temperatura del fluido térmico que ingresa del canal de intercambio.



a)



b)

Figura 2.5. a) Vista del calefactor eléctrico. b) Plano del equipo.

El pulmón de fluido térmico es un tanque que se encuentra en el punto más alto del sistema y en posición horizontal; aproximadamente sus dimensiones son: longitud de 100 cm y diámetro de 17 cm. Este tanque posee un indicador de nivel del fluido, válvula de seguridad y una conexión para el ingreso de nitrógeno. Sus funciones principales son: regular la presión del fluido térmico al ingreso de la bomba de aceite y también provee un volumen extra necesario para la expansión del fluido térmico; asimismo, proporciona un área relativamente importante para alojar la espuma que se podría formar por la descomposición del fluido.

Es importante mencionar que el uso de nitrógeno tiene dos propósitos importantes: el primero es el mencionado anteriormente la presurización de la admisión de la bomba, el segundo es prolongar la vida útil del fluido térmico y también evitar la oxidación de la cañería. El fluido térmico es susceptible a oxidarse en contacto con aire, lo cual trae como consecuencia la formación de productos insolubles y humos, produciendo el ensuciamiento de las paredes de la cañería y las placas de aluminio en estudio, por lo tanto se generaría un detrimento de las capacidades térmicas del sistema y deterioro de componentes mecánicos como los sellos de grafito de la bomba impulsora, estos efectos se ven reducidos drásticamente con la inyección de atmósferas inertes como la de nitrógeno.

2.1.2 Circuito de agua

La cañería por la que circula el agua desmineralizada está construida en acero inoxidable de 1 ½ pulgada de diámetro (Schedule 10); las uniones de los tramos de cañería están realizadas con bridas del mismo material, abulonadas.

Los principales componentes del circuito son:

- a) Bomba de acero inoxidable marca GRUNDFOS modelo CHI 4-40 (ésta se muestra en la **Figura 2.6 a** y en la misma figura **b** se muestra su curva característica provista por el fabricante).
- b) Tanque pulmón/expansor de acero inoxidable (**Figura 2.7 a**).
- c) Tanque/columna de resinas de intercambio iónico (**Figura 2.7 b**).
- d) Intercambiadores de calor de doble tubo (**Figura 2.8 a**).
- e) Sistema de enfriamiento/calentamiento -baño termostático- (**Figura 2.8 b**).

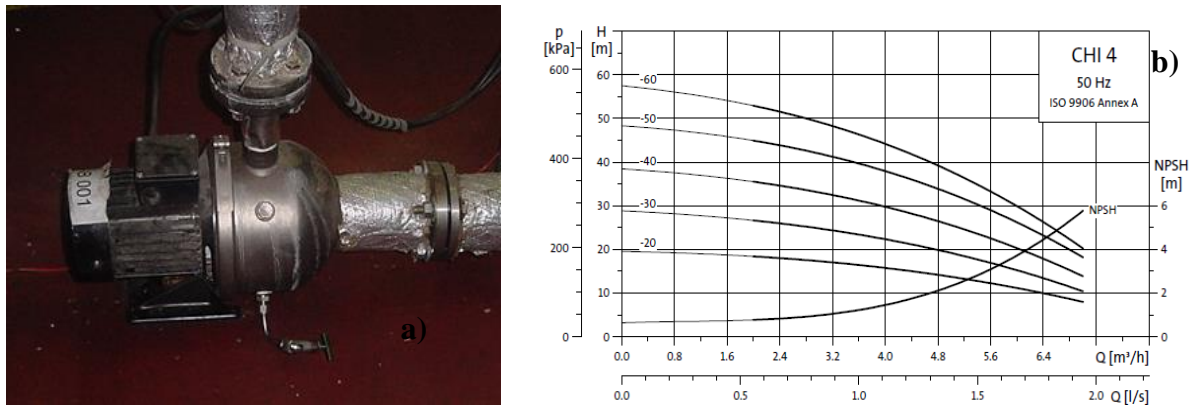


Figura 2.6. a) Vista de la bomba impulsadora de agua. b) Curva característica provista por el fabricante.

A continuación se detalla el diagrama de proceso del agua dentro de este circuito.

El agua, luego de pasar por la bomba, se ramifica en dos cañerías; la primera, de 1 ½ de pulgada tiene dirección hacia el canal de intercambio. La segunda ramificación, de ¾ de pulgada, tiene dirección hacia la columna de resinas. El caudal que circula por ambas ramificaciones está controlado mediante una válvula globo.

El agua que se dirige hacia el canal de intercambio atraviesa previamente los dos intercambiadores de doble tubo, ubicados en forma paralela. Estos tienen como objetivo controlar de forma precisa la temperatura que tendrá el agua al ingresar al canal de ensayo. Las dimensiones de estos intercambiadores son: 50 mm de diámetro del tubo interior, 95.5 mm de diámetro exterior y 300 mm de longitud del tubo. Por el interior del tubo circula el agua desmineralizada, mientras que por el ánulo -y en contracorriente- circula un fluido refrigerante, que puede ser agua o Etilenglicol. El etilenglicol circula en un circuito cerrado, que comunica los intercambiadores y un baño termostático marca Polyscience de enfriamiento y calentamiento eléctrico con una capacidad de 28 litros.



a)



b)

Figura 2.7. a) Vista del tanque expansor del circuito de agua. b) Vista de la columna de purificación.



a)



b)

Figura 2.8. a) Vista de los intercambiadores doble tubo. b) Baño termostático.

Después del paso por los intercambiadores, el agua ingresa al canal de ensayo, lugar donde se produce la extracción de calor del circuito de aceite; luego, atraviesa un juego de placas orificios calibradas, mediante el cual se mide el caudal de circulación; finalmente, el agua se dirige hacia el tanque de expansión para cerrar el circuito en la bomba.

La segunda derivación tiene dirección hacia la columna de resinas de intercambio; una vez que el agua la atraviesa, retorna hacia el tanque expansión para cerrar el circuito en la bomba. En la columna de resinas se mantiene la conductividad del agua desmineralizada; en ella se aloja un lecho empacado de resinas mixtas de intercambio iónico equilibrada de tipo ácido y básico (capacidad efectiva: 2.5 equivalentes); el valor de conductividad del agua al egresar de la columna es menor de $1 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor aceptado para considerarlo de calidad nuclear.

2.1.3 Sistema porta placas

Ésta es la esta parte del sistema donde se aloja el canal del intercambio. Consta de: dos piezas maquinadas en acero inoxidable, las dos placas de aluminio a ensayar, una placa de aluminio

separadora y el juego de juntas. En la **Figura 2.9** se puede observar un esquema explotado del sistema.

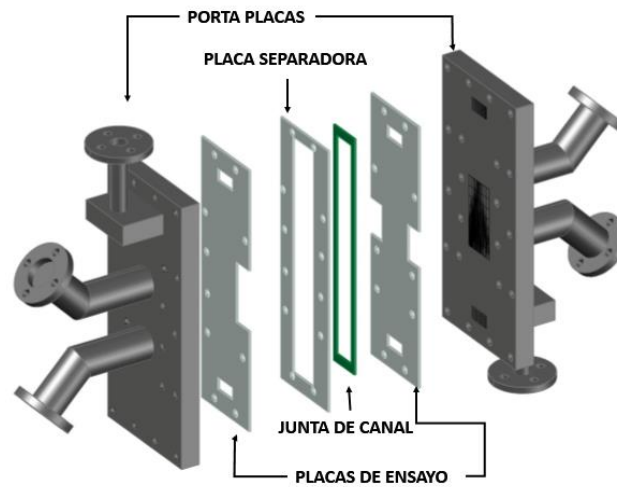


Figura 2.9. Esquema del sistema portaplacas.

Cada parte del portaplacas cuenta con tres conexiones a las cañerías, dos para el circuito del fluido térmico y una para la cañería de agua desmineralizada. El agua ingresa por el lado inferior de una de las partes y abandona el canal por el lado superior de la parte opuesta. En cuanto al fluido térmico, cada parte del portaplacas cuenta con una conexión de ingreso y otra de egreso de este fluido, siendo el sentido de circulación en contra corriente al sentido del agua. Es así que -según esta configuración- la calefacción de las dos placas de aluminio se realiza de forma idéntica en la parte externa de cada una (siendo la interna la que corresponde al canal).

En la **Figura 2.9**, se pueden ver las conexiones del fluido térmico en la zona central de cada uno de los portaplacas; el fluido térmico solo recorre una distancia central de 10cm de longitud a lo largo del canal. Esta zona es, por consiguiente, el área donde se realiza el intercambio de calor desde el fluido térmico al agua. En adelante se hablará de esta zona como la ventana de transferencia térmica.

Cada porta placa posee alojamientos maquinados para ubicar juntas, la cuales proporcionan la estanqueidad de los líquidos entre cada portaplaca y las correspondientes placas de aluminio, en la **Figura 2.10 a** se pueden ver en el portaplaca de la izquierda dichos alojamientos, mientras que en la de la derecha se aprecia la placa con las juntas.

La **Figura 2.10 b** muestra al porta placa posicionado en el loop de oxidación, se detallan los conductos de ingreso y egreso de los fluidos.

Para unir las dos partes del portaplacas se utilizan juegos de tornillos y tuercas pasantes a través de todo el conjunto. Se ejerce sobre éstos el torque necesario para evitar pérdidas de líquidos y a su vez evitar la deformación de las placas de aluminio por exceso de ajuste.

2.1.4 Instrumentación y control

Los circuitos, como también las placas están provistos de sensores para medir las variables del proceso. Estas variables son:

- a. En el circuito de fluido térmico: temperatura del fluido al ingreso del canal, presión de admisión y de descarga en la bomba, detector de bajo caudal en la salida de la bomba, marcador de nivel del fluido en el tanque expansor.
- b. En el circuito de agua: temperatura de entrada y salida del canal, presión a la salida de la bomba, presión de entrada y salida en el canal, detector de bajo caudal a la salida de la bomba, marcador de nivel en el tanque pulmón, medidor de caudal a la salida del canal.
- c. En las placas: se miden las temperaturas de placas, las cuales corresponden a la temperatura interna, medida en el semi-espesor de las mismas, en diferentes posiciones dentro del área de transferencia.
- d. En el baño termostático: temperatura interna del baño.

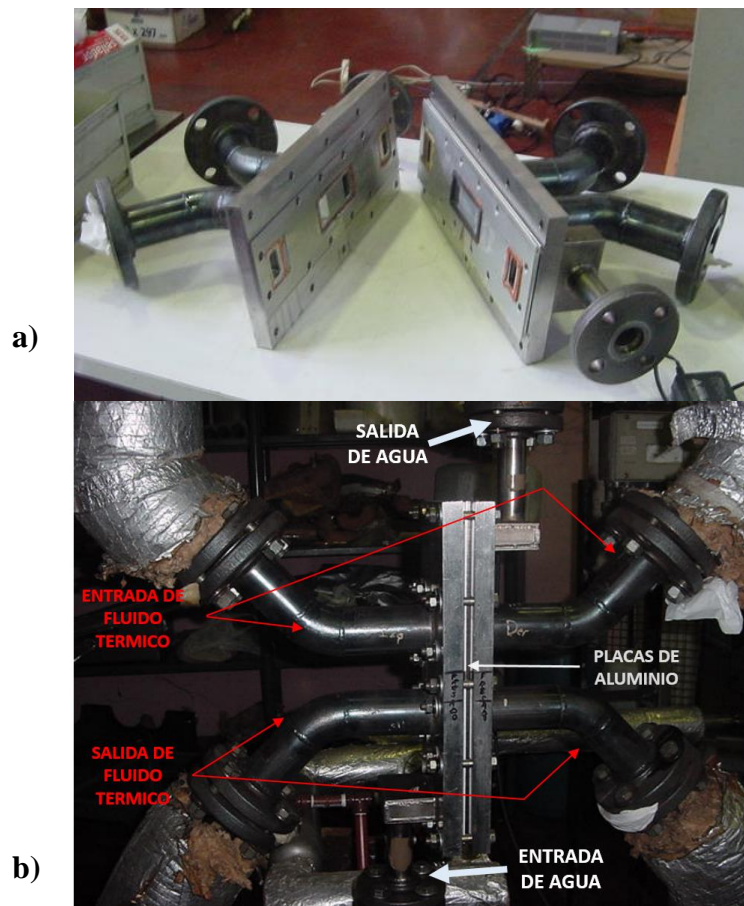


Figura 2.10. a) Sistema portaplacas desarmado. b) Vista del sistema porta placas montadas en los circuitos.

La instalación cuenta con un PLC marca Micrologix Línea 1500 de Rockwell; este equipo adquiere, controla y registra las señales provenientes de los sensores. Posee un controlador tipo Proporcional Integral y Derivativo (PID), el cual controla la potencia que entregan las resistencias del calefactor en el circuito de aceite. Además, se cuenta con un variador de

velocidad marca ABB para regular las revoluciones del motor eléctrico de la bomba del circuito de fluido térmico.

En la **Figura 2.11** se muestra el diagrama de instrumentación y proceso (DTI) (en inglés: Piping and Instrumentation Diagram, P&ID), en el cual se puede ver la disposición de los sensores.

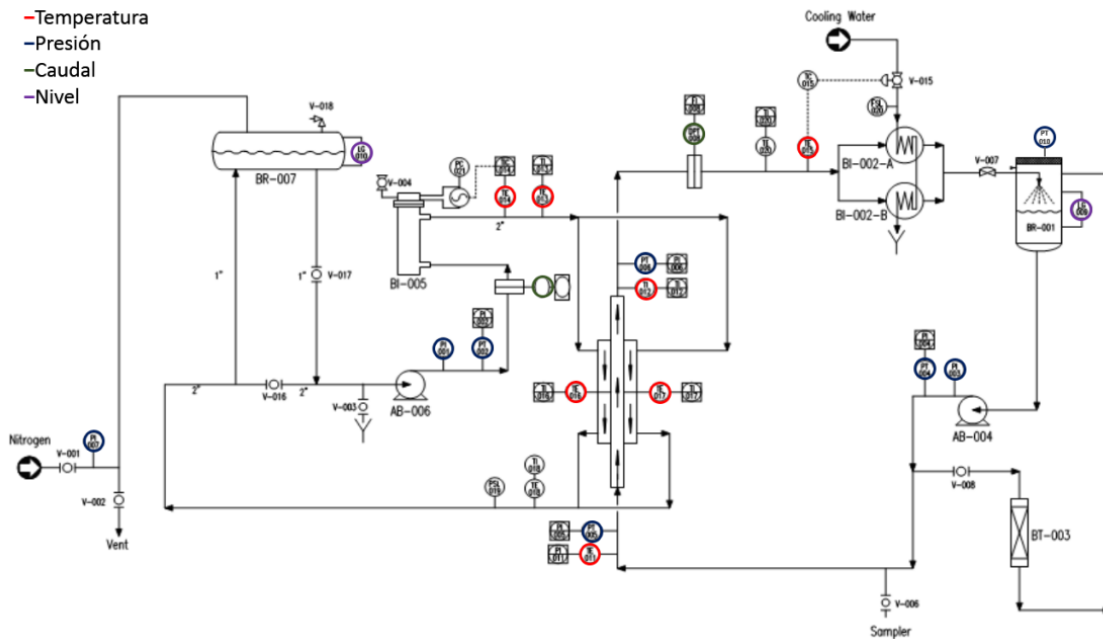


Figura 2.11 Diagrama P&ID del Loop de Oxidación.

En cuanto a los principales sensores, se utilizó transmisores de presión de acero inoxidable con conexión tipo NPT ½” y salida de 4-20 mA (**Figura 2 12 a**), también se utilizaron termocuplas tipo “K” (Chromel-Alumel) envainadas en acero inoxidable de 3 mm (**Figura 2 12 c**) y 1 mm de diámetro (**Figura 2 12 b**). Las primeras se utilizan en los dos circuitos, mientras que las segundas se insertan en las placas a ensayar.

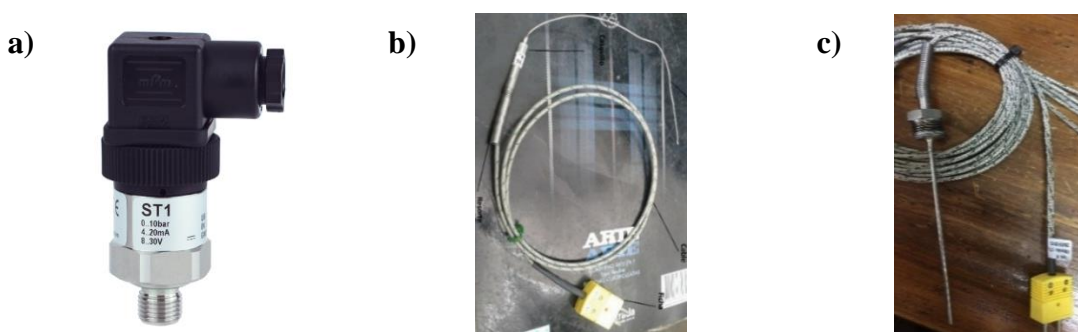


Figura 2 12. Principales sensores del loop de Oxidación. a) Transmisor de Presión. b) Termocupla tipo “K” de 1 mm de diámetro. c) Termocupla tipo “K” de 3 mm de diámetro.

2.1.5 Preparación de probetas

El material que se utilizó para la fabricación de las placas a ensayar fue la aleación base de aluminio AA-6061 en su condición T6.

Las placas son de geometría rectangular, de 430 mm de largo, 130 mm de ancho y 3 mm de espesor. En cada ensayo se utilizaron dos placas (necesarias para formar el canal), de dos modelos diferentes, denominadas PLACA I y PLACA II; éstas se pueden observar en la **Figura 2.13 a** y en la **Figura 2.13 b** se muestra la placa separadora, que se utiliza para formar el canal.

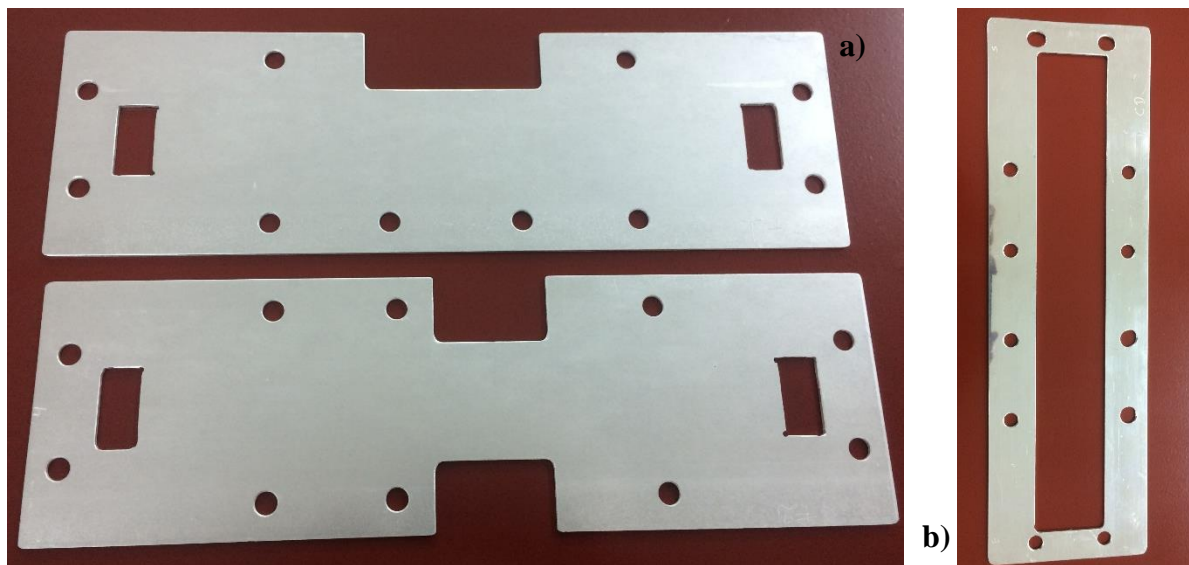


Figura 2.13. a) PLACA I (Superior) y PLACA II (Inferior). b) Placa separadora.

El objetivo de trabajar con dos modelos distintos de placas, fue para poder realizar diferentes medidas de temperatura en el área de intercambio dentro de cada placa, como se puede observar en la **Figura 2.14 a**. Todos los orificios de la Placa I tienen la misma profundidad alcanzando el centro del canal, de esta forma se puede conocer la distribución longitudinal de temperaturas en la ventana de transferencia. Mientras, en la Placa II (**Figura 2.14 b**) se tienen dos posiciones para termocuplas enfrentadas a 10 mm del eje del canal y otra posición central para comparar con la análoga de la Placa I. Como se observa en la **Figura 2.15** se enumeró la posición de los orificios de las termocuplas como sigue: en Placa I, desde la posición “1” a la “5” en sentido de circulación del fluido térmico (en sentido axial, desde arriba hacia abajo). De la misma manera en la Placa II, las posiciones desde la “6” a la “8”. Como se mencionó anteriormente, con esta denominación las posiciones 6 y 8 se encuentran enfrentadas y su profundidad no alcanza el centro del canal; por lo tanto, estas dos termocuplas junto a la 2 de la Placa I, permite conocer la distribución transversal de temperaturas a esa altura de la ventana. Con respecto a la posición 7, esta sirve para contrastar el valor con la posición 3 de la Placa I.

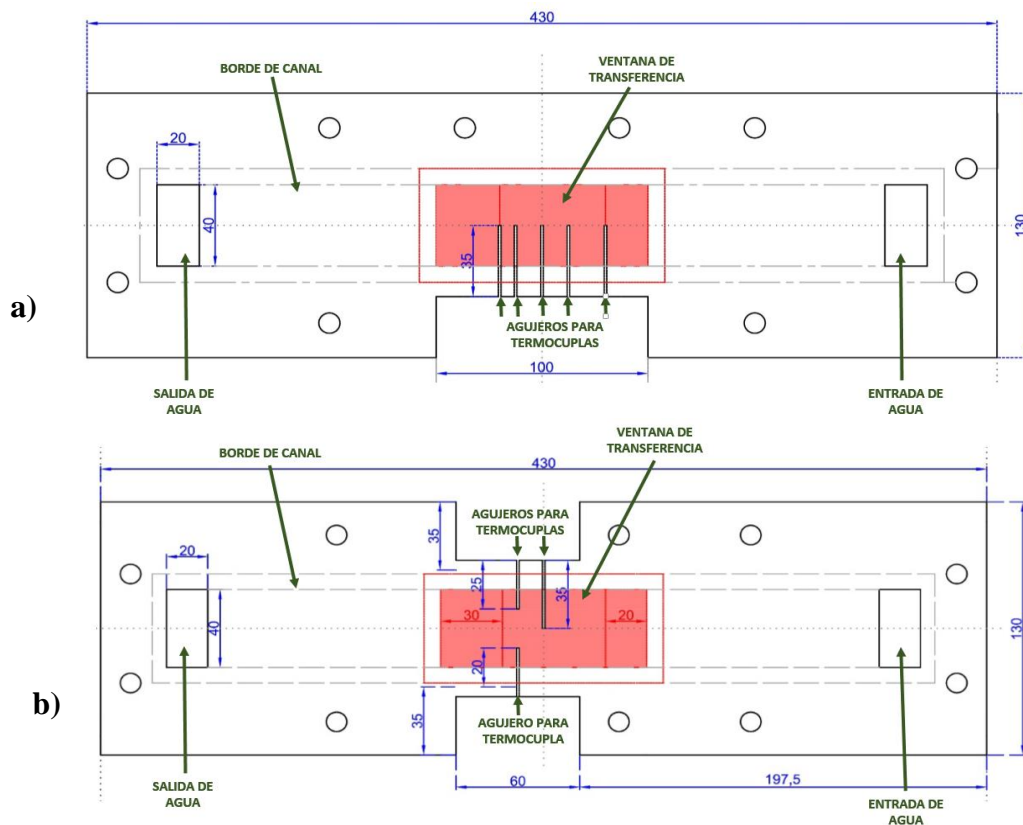


Figura 2.14. a) “PLACA Tipo I”, se pueden observar la posición de las 5 termocuplas. b) “PLACA Tipo II”, se puede observar la posición de las 3 termocuplas en la ventana de transferencia.

En cuanto a la fabricación de las placas, este proceso consta principalmente de las siguientes etapas:

- a) Laminado.
- b) Maquinado.
- c) Decapado.

La primera etapa se realiza en la planta de Elementos Combustible de Reactores de Investigación (ECRI) ubicado en el Centro Atómico Constituyentes, siguiendo el mismo procedimiento para la fabricación de elementos combustibles, sin material fisil, con el fin de obtener un espesor final de placas de 3 mm.

A continuación se menciona las principales tareas para el laminado.

El material fue provisto por una firma comercial, en forma de chapas de 6.45 mm de espesor. Las etapas del proceso de laminación fueron:

1. **Laminación en caliente:** Previo a la laminación, se sometió al material a un tratamiento térmico a 500°C por una hora, dentro de horno. Alcanzada dicha temperatura y tiempo, se retiró el material y se realizó la pasada por la laminadora, en la cual se alcanza una deformación de alrededor del 52 % del espesor original, pasando de un espesor inicial de 6.54 mm a un espesor final en caliente de 3.1 mm.
2. **Laminación en frío:** Luego de la etapa de laminación en caliente, las placas retornaron al horno, donde se alcanzó nuevamente la temperatura de 500°C por el tiempo de una hora; cumplido este tiempo, se dejó enfriar el material dentro del horno, hasta que la

temperatura estuvo por debajo de los 250°C. Luego se realizó la pasada final por la laminadora, en la cual se alcanzó una deformación de alrededor el 3.2 % del espesor inicial (espesor final en caliente); pasando de 3.1 mm a 3 mm.

3. **Enderezadora:** Posteriormente a las etapas de laminación, se hizo atravesar las placas por una máquina enderezadora, la cual consta de una batería de rodillos alternativamente ubicados uno sobre otro, quedando un espacio suficiente entre rodillos para el paso de las placas, las que alcanzan de esta manera una mayor planitud.

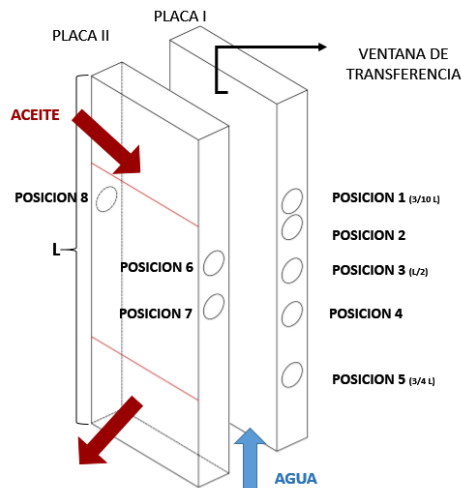


Figura 2.15. Distribución de orificios de termocuplas de placas en la ventana de transferencia del canal simulado en el loop de Oxidación.

Posteriormente al laminado, se enviaron las placas a la etapa de maquinado; aquí se trabajó sobre las ventanas de ingreso/egreso de cada placa, se perforó los orificios para el pasaje de los bulones y también los agujeros para insertar las termocuplas.

Luego del proceso de mecanizado, se procedió a la terminación superficial mediante decapado. La misma consiste en sumergir las placas en una batea que contiene una solución de NaOH (10% p/p), durante alrededor de 1.5 min a 70°C, para luego enjuagar en una segunda batea con agua desmineralizada; a continuación se pasa la placa a una tercera batea que contiene una solución de HNO₃ (70% v/v.), para finalmente enjuagar nuevamente en la segunda batea. Este procedimiento se repite dos veces. El proceso finaliza con la aplicación de un *spray* de alcohol sobre toda la superficie de cada placa y secado con aire caliente. El aspecto final de las placas se puede ver en la **Figura 2.13 a**.

Finalmente se procede a armar el conjunto del portaplacas, el cual se explica en el Apéndice A, en el capítulo 7.

2.2 AUTOCLAVE ROTATORIA

Con el objeto de generar óxidos que crezcan en condiciones hidrodinámicas y de temperatura controladas, se empleó una autoclave rotatoria. Se busca comparar los óxidos obtenidos en el “Loop de Oxidación” con los obtenidos en este equipo. De esta manera se contrastan dos

condiciones diferentes: en el loop de oxidación, el aluminio es expuesto a un gradiente de temperatura entre una fuente caliente y una fría; mientras que en la autoclave rotatoria, se somete al aluminio a una temperatura constante y una velocidad de rotación controlada.

2.2.1 Descripción del equipo

Este equipo está formado principalmente por dos partes: un recipiente y una tapa. En la **Figura 2.16**, se puede ver el esquema de la autoclave rotatoria, donde se aprecian los componentes que se describirán en esta sección.

El recipiente cilíndrico está construido de acero inoxidable, con un cierre para brida en su parte superior. En él se alojan las probetas a ensayar, junto al medio oxidante, en nuestro caso, agua desmineralizada de baja conductividad. Este recipiente está cubierto externamente en su área lateral por una manta calefactora eléctrica, la que proporciona la potencia necesaria para alcanzar la temperatura deseada en su interior. El control de la potencia se realiza mediante un controlador marca Novus N480D-RPR 220V y la medición de temperatura se realiza mediante una termocupla tipo “K” ubicada entre la pared exterior del recipiente y la manta calefactora.

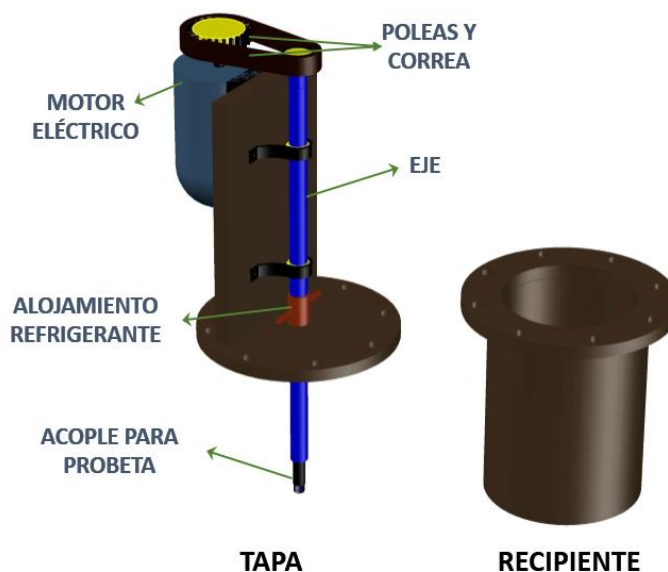


Figura 2.16. Esquema de componentes principales de la autoclave rotatoria.

La tapa, también construida en acero inoxidable, tiene la particularidad de tener incorporado un sistema que posibilita la rotación de la probeta sobre su eje dentro del recipiente. Además, para asegurar la hermeticidad, junto a la tapa bridada se utiliza una junta de gráfito, de esta manera el equipo pueda trabajar a temperatura y presión.

El sistema de rotación está comprendido por: un motor eléctrico, un sistema de poleas y correa, un sistema de lubricación y un eje.

El eje es una varilla de acero inoxidable que atraviesa la tapa de cierre; en su parte superior posee una polea dentada, mientras que en su parte inferior tiene un acople roscado. La polea

dentada sirve para transferir el movimiento de rotación que entrega el motor eléctrico, a través de una correa también dentada. El acople roscado en la parte inferior sirve para alojar la probeta y fijarla al eje de rotación. Se usó un motor eléctrico monofásico de ¼ HP, que gira a 1420 rpm.

Se utilizaron dos poleas dentadas de igual diámetro, una ubicada en el eje del motor eléctrico y la restante en la parte superior del eje de la tapa de la autoclave; la unión entre los ejes se realizó mediante una correa, también dentada.

El sistema de lubricación, consiste en un alojamiento ubicado en el punto de contacto entre el eje y la tapa. Este dispositivo es necesario para aliviar la fricción que se genera. Este sistema es un alojamiento de acero inoxidable, por el cual ingresa y egresa agua en forma continua, la cual actúa como lubricante. Además, contiene un sello mecánico que evita que ingrese el agua de lubricación al interior del recipiente.



a)



b)



c)

Figura 2.17. a y b) Imágenes del equipo en funcionamiento. c) Detalle del alojamiento de lubricación.

El equipo también está instrumentado con termocuplas y manómetros, para controlar la temperatura y presión en el interior.

En la **Figura 2.17 a y b**, se muestran imágenes de la autoclave rotatoria en funcionamiento; la de la izquierda muestra el sistema de rotación del equipo, mientras que en la de la derecha se puede apreciar el equipo calefactor. En la **Figura 2.17 c** se muestra el sistema de refrigeración, en el que se puede observar el alojamiento que contiene la zona de contacto entre el eje y la tapa; como así también el conducto de ingreso del agua refrigerante.

2.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

El material que se utilizó para la fabricación de las probetas a ensayar fue la aleación de base de aluminio AA-6061 en la condición T6.

Como se mencionó anteriormente, en este dispositivo se busca comparar la oxidación del aluminio que se produce en este dispositivo con el que se produce en el “Loop de Oxidación”. Para realizar una correcta comparación, se necesita que las condiciones hidrodinámicas y de temperatura sean similares. De esta manera se buscó que la velocidad en la superficie de la probeta dentro de la autoclave sea la misma que la velocidad de circulación dentro del canal en el Loop. De esta manera se eligió una geometría cilíndrica de probeta, la cual fue construida completamente de la aleación en estudio. En tal sentido la velocidad tangencial sobre la superficie de la probeta cilíndrica es comparable con la velocidad de circulación dentro del canal.

De esta manera las dimensiones de la probeta cilíndrica estarán sujetas a: la velocidad de circulación del refrigerante dentro del canal en el Loop, las revoluciones que entrega el motor eléctrico, el juego de poleas y las dimensiones del recipiente de la autoclave.

Para el cálculo del diámetro y la altura del cilindro se utilizaron los datos de la **Tabla 2.1**.

RPM (del motor eléctrico)	1420
Relación de transmisión de poleas	1
Velocidad del refrigerante en ensayo de Loop de Oxidación (m s^{-1})	5.72
Altura del Recipiente de autoclave (m)	0.32

Tabla 2.1: Datos utilizados para el diseño de la probeta cilíndrica.

A partir de estos datos se dimensionó las probetas con los siguientes valores: Diámetro del cilindro 72 mm y altura 109 mm.

Para el armado de la probeta se utilizó una chapa de la aleación en estudio de 1 mm de espesor, 109 mm de ancho y 226 mm de largo. Además de la chapa mencionada, se utilizaron dos discos del mismo material, de 3 mm de espesor y 72 mm de diámetro, como tapas para el armado del cilindro. Estos discos permitieron fijar la chapa mediante tornillos de acero inoxidable y de esta manera obtener la forma cilíndrica.

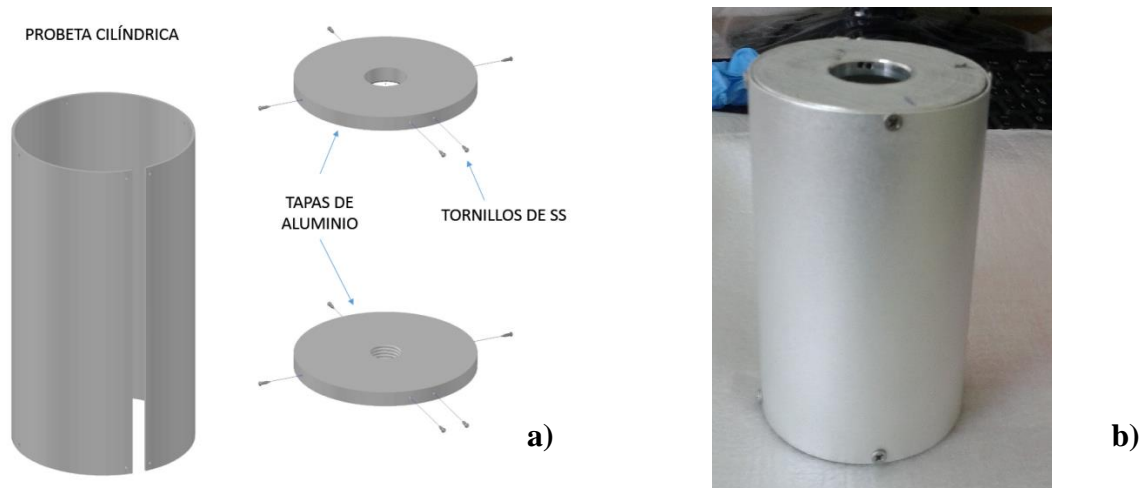


Figura 2.18. a) Esquema de armado de probeta cilíndrica. b) Aspecto final de la probeta.

Las etapas de armado del cilindro fueron: Doblado de la chapa de aluminio en una máquina cilindradora, decapado sobre la chapa y los dos discos y finalmente; fijado de la chapa a los discos mediante el uso de los tornillos; el esquina y posición de los tornillos se puede observar **Figura 2.18 a**, y en la **Figura 2.18 b** se puede observar el aspecto final de la probeta a ensayo.

2.4 ENSAYOS DE OXIDACIÓN EN DISTINTAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS DE AGUA Y DISPOSICIÓN DE PROBETAS A TEMPERATURA AMBIENTE

Con el objeto de estudiar el mecanismo de oxidación del aluminio, se realizaron ensayos de oxidación en medio acuoso en distintas condiciones hidrodinámicas y a temperatura ambiente. También, con el mismo objetivo, se realizaron ensayos de oxidación en medio acuoso, en condiciones estancas, donde se dispuso a las probetas a ensayar en posiciones horizontales y verticales, con el fin de comparar los óxidos crecidos a distintos tiempos.

2.4.1 Ensayos de oxidación en diferentes disposiciones de probetas en medio estanco a temperatura ambiente

Se buscó realizar ensayos de oxidación de probetas de la aleación de aluminio AA6061, en dos disposiciones: horizontales y verticales, para luego comparar los espesores de óxidos que han crecido a temperatura ambiente. Para ello se utilizaron dos recipientes de vidrio de 600 ml de volumen, los cuales se llenaron con agua desmineralizada de baja conductividad (menor a $1 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Para cada una de las dos disposiciones se utilizaron dos tipos de probetas diferentes; a continuación se detallan las dimensiones de cada una de ellas:

- Ensayos con probetas horizontales: La geometría elegida fue rectangular de 40 mm de largo, 25 mm de ancho y 3 mm de espesor. Dichas probetas se colocaron apoyadas en el fondo de un recipiente de vidrio, como se puede observar en la **Figura 2.19 a**.

- Ensayos con probetas verticales: La geometría elegida fue rectangular de 80 mm de largo, 23 mm de ancho y 3 mm de espesor. Se colocaron las probetas suspendidas en forma vertical dentro del recipiente de vidrio, para esto se perforó uno de los extremos y -mediante un alambre de aluminio puro, doblado en forma de “S”- se colgó de un cordón polimérico que atraviesa la parte superior del recipiente, según se puede observar en la **Figura 2.19 b**.

Como se puede observar en la **Figura 2.19**, se colocaron dos probetas por cada disposición en cada uno de los recipientes, la terminación superficial de todas ellas fue la misma que se explicó en la *Sección 2.1.15* (Preparación de probetas). También, para aislar a los recipientes de una posible contaminación con partículas del ambiente, se los cubrió con papel de aluminio.

La duración total de los ensayos fue de 120 días en 5 etapas: las primeras dos de 15 días de duración y las restantes de 30 días cada una. Cada vez que se cumplía una etapa se sacó a las probetas de los recipientes y -previo secado- se midió el espesor de óxido mediante la técnica de corrientes inducidas. Finalizado este proceso se volvía a introducir las probetas en el recipiente correspondiente.

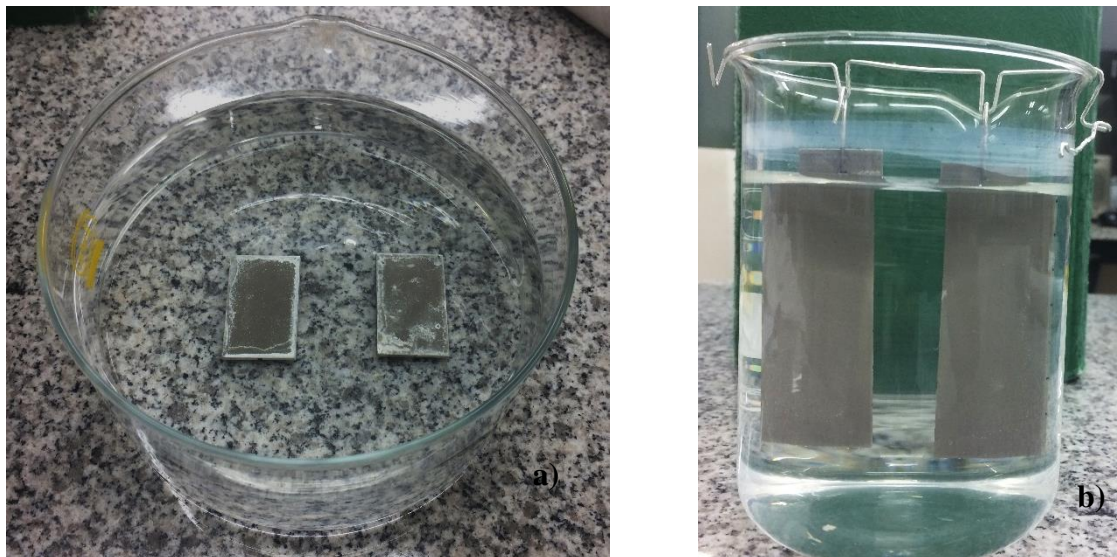


Figura 2.19. Disposición de probetas. a) Posición horizontal y b) en posición vertical.

2.4.2 Ensayos de oxidación en agua desmineralizada en diferentes condiciones hidrodinámicas a temperatura ambiente

Se buscó realizar experiencias de oxidación de la aleación aluminio AA6061 en distintas condiciones hidrodinámicas de agua a temperatura ambiente.

Con este objetivo se diseñó un dispositivo mediante el cual se expuso a cuatro probetas de aluminio a diferentes velocidades de circulación de agua desmineralizada.

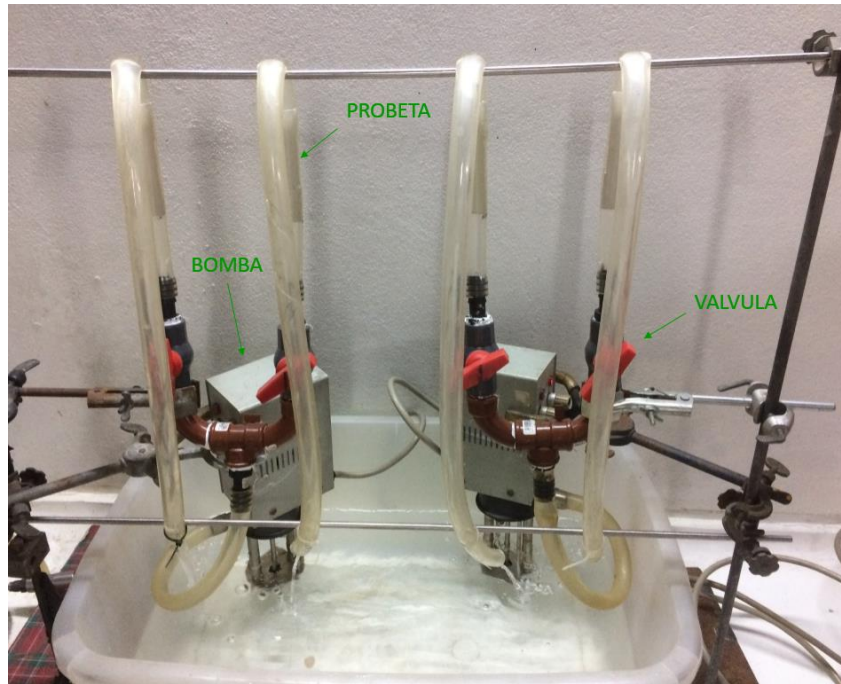


Figura 2.20. Vista del equipo de oxidación de aluminio con diferentes caudales de circulación de agua.

Con este objeto se armó un equipo de recirculación de agua, utilizando: un recipiente de plástico de 30 litros, dos bombas succionadoras marca “LAUDA”, mangueras tipo “Cristal” y derivaciones de PVC de $\frac{1}{4}$ de pulgada. La bombas impulsaban el fluido desde el fondo del recipiente, haciéndolo atravesar una derivación tipo “T”, de la cual se derivan dos líneas de agua (una por cada probeta); a cada una de ellas se conectó una válvula reguladora tipo globo, con el propósito de regular el caudal de circulación, luego, a la salida de la válvula se conectó un tramo de manguera tipo “Cristal” (donde se alojaron las probetas); finalmente, a la salida de la manguera el fluido retornaba al recipiente plástico. Se armaron dos sistemas como el descrito para poder realizar el ensayo con cuatro probetas al mismo tiempo. En **Figura 2.20** se puede ver el equipo utilizado con alguna de sus partes más importantes.

Las dimensiones de las probetas fueron: 95 mm de longitud, 15 mm de ancho y 1.5 mm de espesor. Estas fueron insertadas dentro de las mangueras, en su sección media. La forma de la probeta, con una pestaña extra en cada uno de sus extremos (en lados opuestos), permitía que estas permanecieran fijas en su posición durante todo el ensayo y además evitaba una excesiva deformación de la sección de la manguera, al existir contacto entre la manguera y la probeta solo en los extremos de esta última. En la **Figura 2.21 a** se muestra la forma de la probeta y en la **Figura 2.21 b** se muestra la probeta inserta dentro de la manguera.

Como se mencionó anteriormente se ensayaron cuatro probetas. Las velocidad de circulación de agua fueron: 0.05, 0.15, 0.65 y 0.95 m s^{-1} .



Figura 2.21. a) Aspecto de la probeta utilizada en los ensayos de oxidación a diferentes velocidades de circulación de agua. b) Montaje de la probeta en el equipo de recirculación.

2.5 TÉCNICA DE MEDICIÓN DE ESPESORES DE ÓXIDO

Los espesores de óxido obtenidos fueron medidos por la técnica de corrientes inducidas, usando un equipo marca “DUALSCOPE MP40E-S”, con una sonda ED10 (DUAL) para materiales no ferrosos, cuyo rango de medición es de 0-800 μm (Figura 2.22-a), que pertenece al Departamento de Ensayos no Destructivos (E.N.D.E.) del Centro Atómico Constituyentes. Esta técnica fue calibrada por Haddad y colaboradores [46], mediante comparaciones de resultados con imágenes de microscopio óptico e imágenes de microscopio electrónico de barrido (S.E.M.).

Con el propósito de preservar los óxidos durante las mediciones, se utilizaron láminas delgadas de calibración (foils), adquirido de los fabricantes del equipo. Éste está calibrado con un espesor de $11.1 \pm 0.5 \mu\text{m}$, Figura 2.22-b. Este valor de espesor fue restado finalmente al valor medido. Además el equipo de medición tiene una precisión de $0.250 \mu\text{m}$; de esta manera el error en la medición de esta técnica se puede tomar como de $1 \mu\text{m}$.

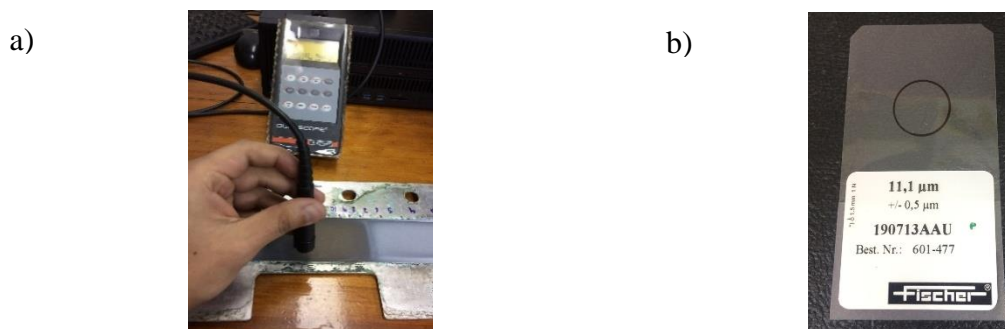


Figura 2.22: a) Equipo de corrientes inducida utilizado para la medición de espesores de óxido. b) Foil de calibración utilizado para la protección del óxido durante las mediciones.

También, con el propósito de calibrar esta técnica, se realizaron imágenes en microscopio óptico y electrónico sobre probetas seleccionadas, tanto para placas planas, como para probetas cilíndricas.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos experimentalmente. A su vez se desarrollará la discusión de los mismos.

3.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE ÓXIDO EN CONDICIONES DE REACTOR

Como se explicó anteriormente la facilidad “Loop de Oxidación” intenta simular las condiciones termo-hidráulicas a las que están sometidas las placas combustibles dentro de los RR, sin tener en cuenta el posible efecto que pudiera tener la radiación sobre estos materiales.

Una de las formas que se utiliza para evaluar el grado de degradación de las placas es medir los espesores de óxido crecidos durante un periodo de tiempo.

Por esta razón, en los ensayos propuestos se obtendrán los perfiles de espesores de óxido a lo largo de todo el canal ensayado, esto se hizo midiendo en tres posiciones por cada altura de canal: las dos de los extremos y la restante en la zona central con respecto el ancho del canal; por cada uno de estas posiciones se midió 3 veces para registrar el valor promedio. Las mediciones se realizaron a intervalos de 1 cm dentro de la ventana de transferencia y cada 2 cm fuera de ella. Las mediciones se realizaron desde la zona que corresponde al ingreso del refrigerante (posición “0 cm”), hasta la zona de egreso de este (posición “32 cm”). En la **Figura 3.1** se observa el esquema de medición.

Para la representación de los resultados se utilizó los datos medidos en la zona central del canal, la cual corresponde a la zona de mayor transferencia térmica (línea punteada roja en la **Figura 3.1**). De esta forma nuestros resultados presentan una posición conservativa en cuanto a los límites permitidos para espesores de óxido en los combustibles nucleares.

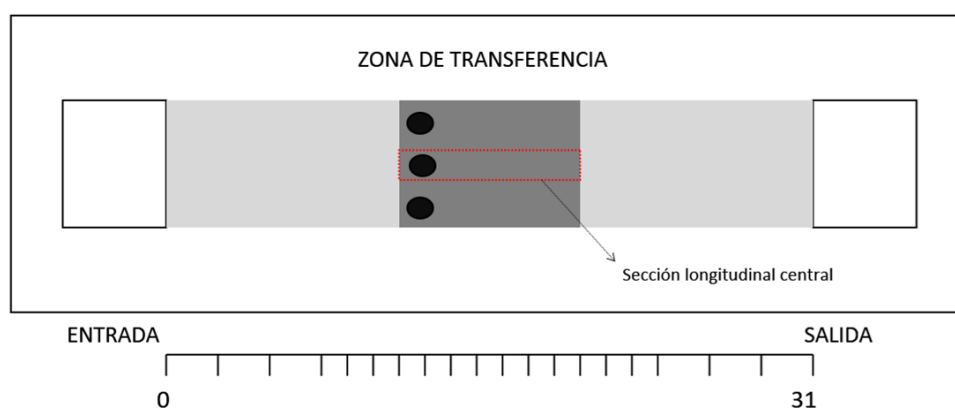


Figura 3.1. Esquema de medición de perfiles de óxido a lo largo del canal de ensayo simulado.

Se realizaron ensayos en el “Loop de Oxidación” para una dada condición de operación de reactor, elegida de modo tal que represente el punto más caliente de una de las placas más calientes de un reactor de investigación (tipo RA-10), con el fin de obtener resultados

correspondientes a una condición exigente. Solamente el valor de la velocidad del refrigerante quedó en un valor más bajo que en el caso real, debido a las limitaciones operativas.

Las condiciones iniciales de los ensayos fueron:

- Flujo calórico: 1.7 MW/m^2
- Velocidad del refrigerante: 5.72 m s^{-1} .
- Sección de Canal de ensayo: $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.
- Caudal del refrigerante: $1.9 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.
- Temperatura promedio de ingreso del refrigerante al canal: 50°C .
- Variación promedio de temperatura del refrigerante en el canal: 4.2°C .
- pH del refrigerante: 7 (Libre)
- Conductividad del refrigerante: $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$.
- Temperatura inicial de placa: 100 C .
- Rango de temperatura del fluido térmico: $116\text{-}195 \text{ C}$.

Todos los parámetros antes mencionados se mantuvieron constantes a lo largo de la duración de cada uno de los ensayos, con excepción de la temperatura de placa, la cual evoluciona a causa del crecimiento del óxido.

Se realizaron 3 ensayos, estos tuvieron una duración de 96, 600 y 1200 horas continuas en las condiciones de operación; para cada uno de ellos se utilizaron dos placas nuevas de la aleación en estudio. Se contabilizó las horas de ensayo desde el momento en que el equipo funcionaba en régimen, lo cual ocurre cuando se alcanzan las condiciones anteriormente enumeradas.

Ensayo de 96 horas

En este ensayo las placas contaban con un orificio para termocupla que llegaba hasta el centro de la ventana de transferencia por cada una de las placas. En la **Figura 3.2** se muestra la evolución de la temperatura de cada placa en función del tiempo. Se identificaron a las placas como “AA1” y “AA2”. La primera corresponde a la placa izquierda y la segunda a la placa derecha, respecto a una vista frontal del canal.

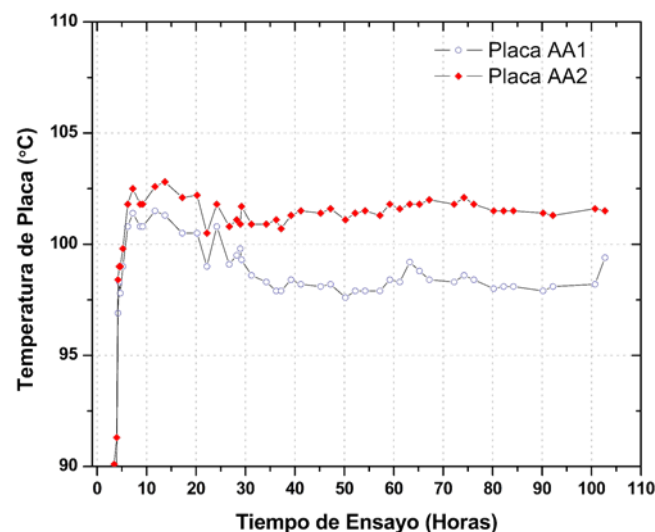


Figura 3.2. Evolución de temperatura de placa en ensayo de 96 horas.

Durante el inicio del ensayo, hasta las primeras 25 horas, la temperatura del refrigerante a la entrada al canal estuvo por encima del valor nominal (50°C), razón por la cual las temperaturas de placa fueron mayores en este período que en el resto del ensayo, como se observa en la **Figura 3.2**.

Los histogramas de espesores de óxido obtenidos para cada una de las placas se muestran en la **Figura 3.3**. También se han representado los valores promedios y máximos para cada una de las placas dentro de la ventana de transferencia (delimitada mediante un rectángulo gris), que tiene una extensión de 10 cm, desde la posición 11 a 21 cm en el eje horizontal de dichas figuras.

En la **Figura 3.3** el histograma de la placa “AA1” muestra diferencias entre los valores de los espesores de óxido dentro y fuera de la ventana de transferencia (zona gris), siendo éstos mayores dentro de esta ventana; sin embargo esta diferencia no es tan evidente en la placa “AA2”, donde se obtuvieron valores similares entre ellos. Estas diferencias se pueden atribuir al hecho de medir espesores de óxido relativamente pequeños, los cuales son valores cercanos al error de la técnica de medición.

En la **Figura 3.4** se muestra el aspecto de las placas ensayadas después de las 96 horas. La dirección de circulación del agua refrigerante fue de derecha hacia izquierda de la imagen, mientras que la dirección del fluido calefactor fue en sentido contrario, aclarando -como se mencionó anteriormente- que el cruce de estos fluidos sólo se produce en la zona central del canal, llamada ventana de transferencia

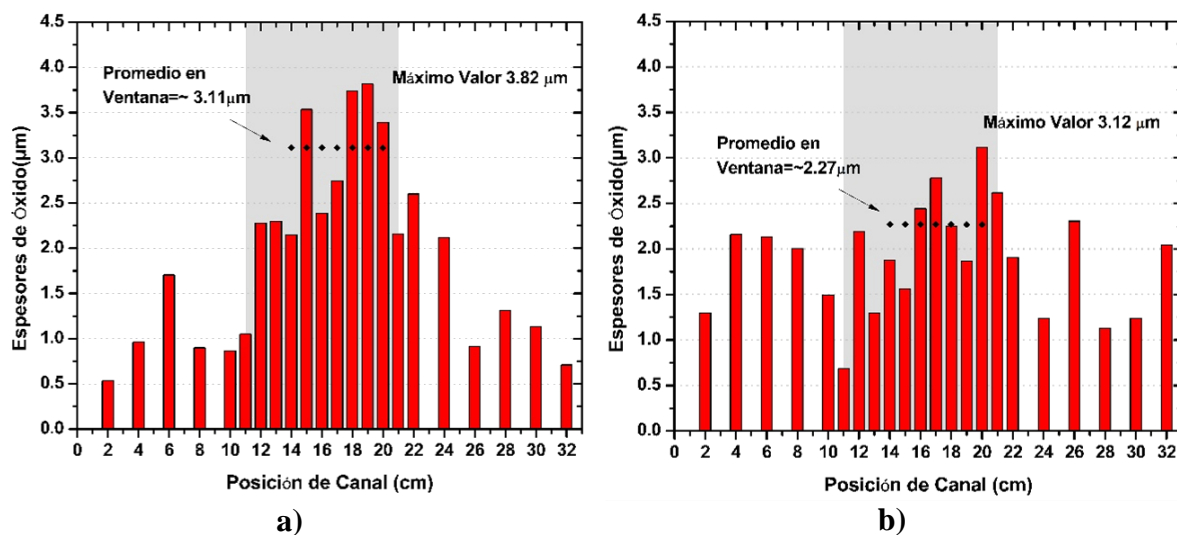


Figura 3.3: Histograma de espesor de óxido obtenido a 96 horas de ensayo. a) Placa “AA1” y b) Placa “AA2”.

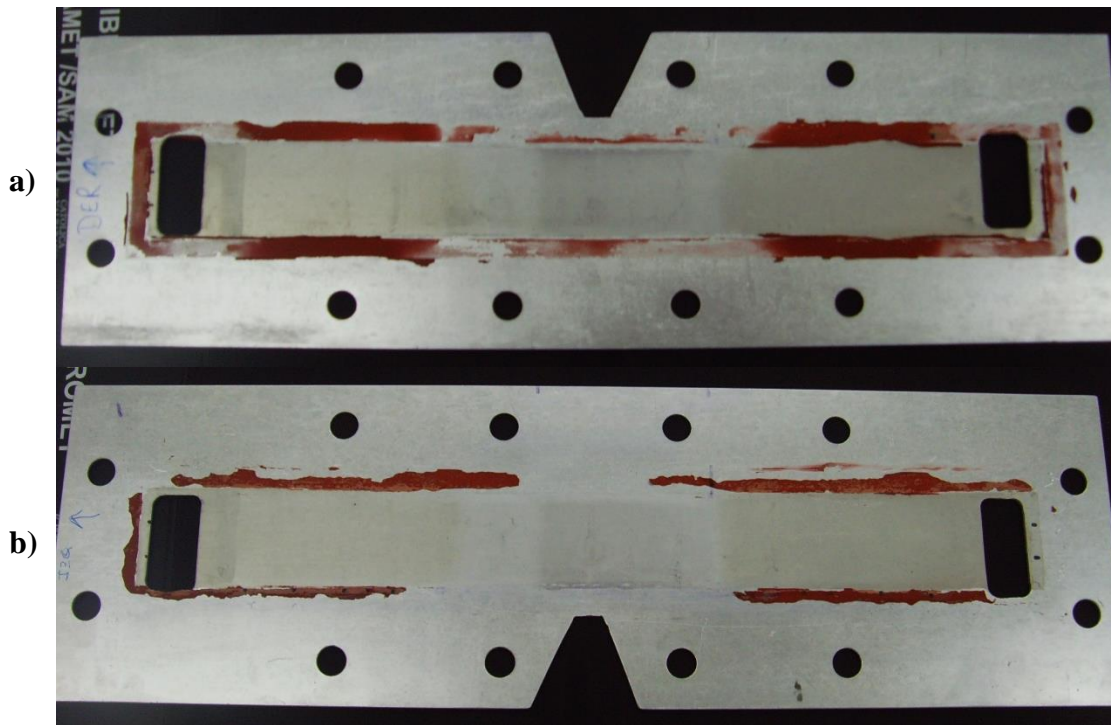


Figura 3.4 Aspecto de las placas a) AA1 y b) AA2; ensayada por 96 horas en agua desmineralizada con transferencia térmica.

Ensayo de 600 horas

Durante este ensayo se midió la temperatura de placa en sólo una de las placas, la cual fue identificada como placa “AA3”. Ésta se registró mediante una termocupla ubicada en el centro de la ventana de transferencia; en la **Figura 3.5** se muestra dicha evolución.

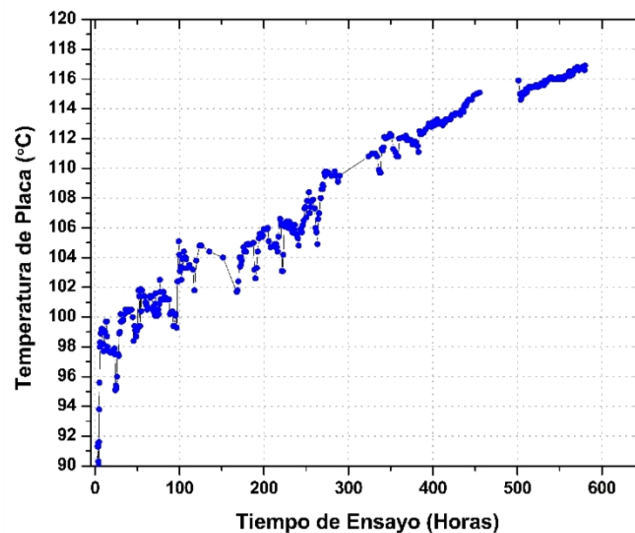


Figura 3.5. Evolución de la temperatura de placa en ensayo de 600 horas.

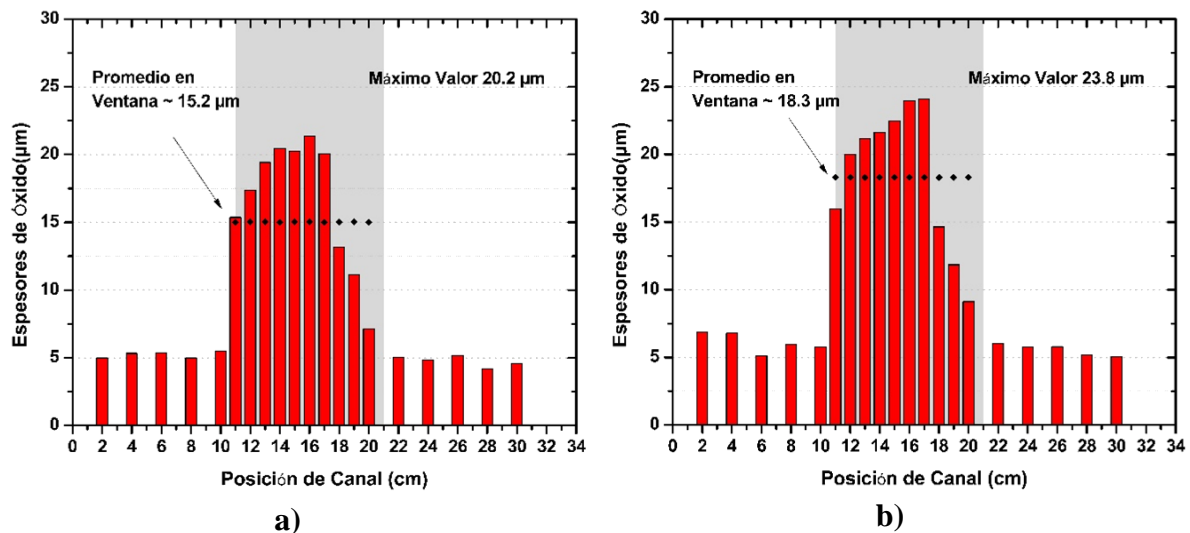


Figura 3.6. Histograma de espesores de óxido obtenidos a 600 horas de ensayo. a) Placa "AA3" y b) Placa "AA4".

Los histogramas de los espesores de óxido obtenidos a lo largo del canal de ensayo se muestran en la **Figura 3.6 a** para la placa "AA3", y **Figura 3.6 b** para la placa "AA4". Las dos figuras muestran que existe diferencia apreciable entre la oxidación dentro y fuera de la ventana de transferencia (zona gris), como así también que existe una distribución no simétrica de los espesores de óxido a lo largo de esos 10 centímetros, quedando los valores máximos de espesores en la zona central, alrededor de la posición 16 y 17 (cm). La distribución asimétrica de espesores de óxido está relacionada con la evolución de la temperatura del aceite, que -a su vez- depende de la distribución de velocidades a lo largo del canal del aceite. Éste tiene las mismas dimensiones que la ventana de transferencia; el aceite ingresa y egresa en dirección perpendicular a la superficie. Con esta configuración, el flujo de aceite no se encuentra desarrollado en el primer y último cuarto de la ventana, formándose vórtices debido la contracción y expansión brusca que sufre al pasar desde secciones de 2" de diámetro (de la cañería) al canal cuyo espesor nominal es de alrededor de 2.5 mm. De esta manera también se genera un perfil de temperaturas en la superficie del aluminio en contacto con el aceite, donde las temperaturas de placa en las zonas de ingreso y egreso del aceite son menores a los valores en la zona central del canal, lo que trae como consecuencia que el flujo térmico sea diferente en las diferentes posiciones, teniendo valores mayores en la zona central, y como se ve en los histogramas de espesores de óxido, estos son de mayor espesor en esta zona que en los extremos del canal. En la **Figura 3.7** se muestra un esquema de un corte de la zona de ventana de aceite del portaplaquetas.

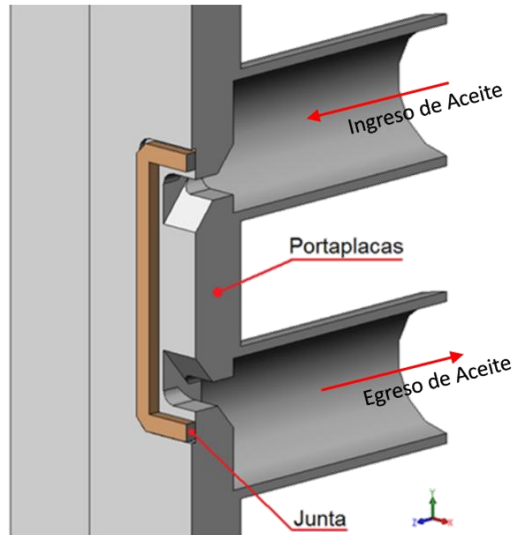


Figura 3.7. Esquema de ventana de aceite en portaplaclas.

En la **Figura 3.8** se puede ver el aspecto final de las dos placas ensayadas después de las 600 horas de exposición. El óxido presenta una coloración más oscura en la zona central de cada una de las placas, que corresponde a la ventana de transferencia, lo cual es coincidente con la diferencia de espesores de óxido medidos y mostrados en sus correspondientes histogramas.

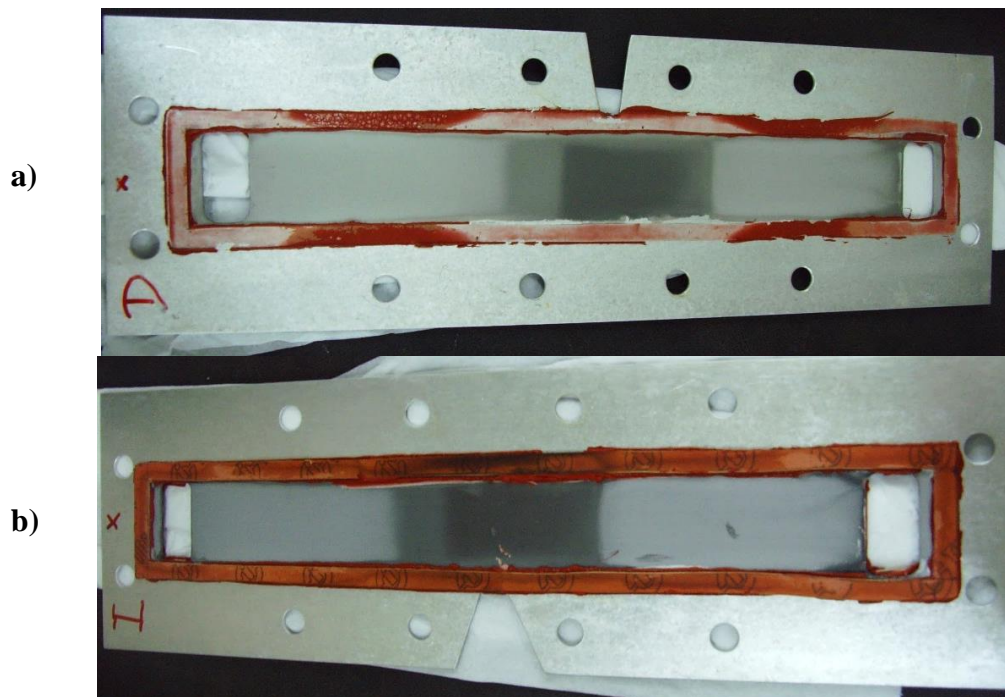


Figura 3.8. Aspecto de las placas: a) AA3 y b) AA4; ensayada por 600 horas en agua desmineralizada con transferencia térmica.

Para conocer el aspecto del óxido crecido y poder corroborar los valores de óxido medidos con la técnica de corrientes inducidas, se realizó una prueba metalográfica a la placa “AA3”. Para tal fin la placa fue seccionada con disco de diamante, para obtener una probeta más pequeña,

la cual fue incluida en resina, dejando expuesto el corte transversal. La preparación superficial de la muestra se realizó por pulido mecánico con papeles esmeriles y luego con pasta de diamante hasta 3 μm . Finalmente, se observaron las muestras en el microscopio electrónico de barrido (S.E.M.). En la **Figura 3.9** se muestran las imágenes obtenidas; los espesores medidos con el microscopio presentan -dentro del error- concordancia con los valores obtenidos mediante la técnica de corrientes inducidas; además, se puede observar que el óxido es poco poroso, y que la interfaz expuesta al agua (en la imagen en contacto con la resina) posee forma plana; además, se observan agrietamientos en el film de óxido, que según Leenaers y colaboradores [47] son debidos a la deshidratación de la capa (evaporación del agua de la red) durante el secado. Por otro lado, es importante mencionar que la morfología del óxido que se muestra en las imágenes de la **Figura 3.9** es similar a los que muestra Wintergerst [48], que presenta óxidos obtenidos de la aleación AlFeNi ensayada en el reactor nuclear experimental de Bélgica BR2.

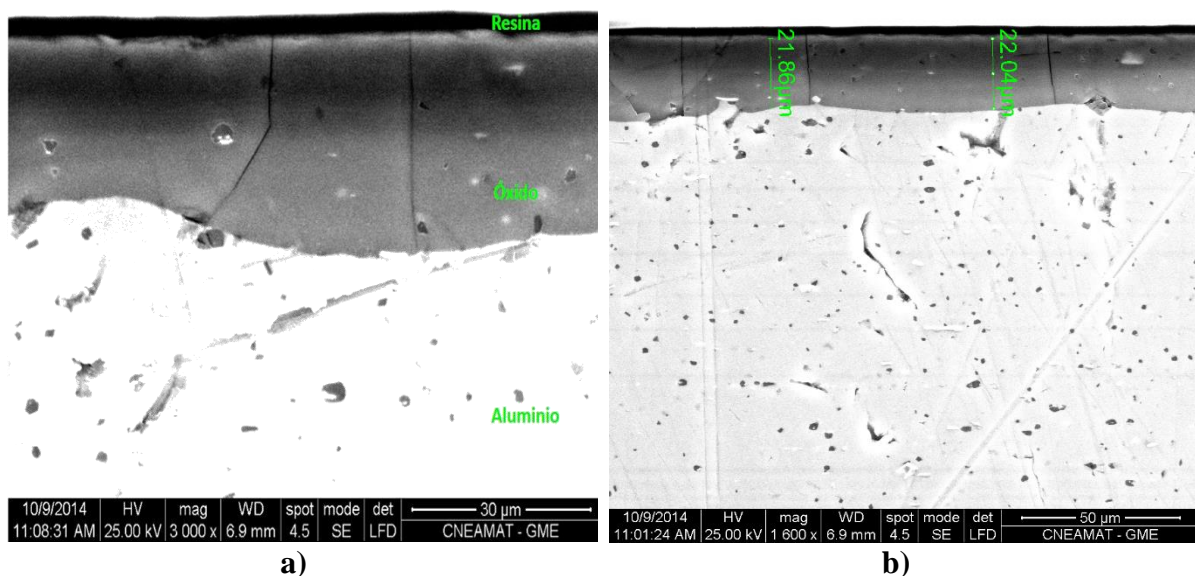


Figura 3.9. Imágenes en microscopio electrónico de barrido de probeta de aluminio oxidada en agua desmineralizada y con transferencia térmica a 600 horas de exposición, a) esquema de inclusión y b) mediciones de espesor de óxido.

Ensayo de 1200 horas

En este ensayo -de 1200 horas continuas de duración- las placas fueron identificadas como “AA5” y “AA6”. En él se midió la temperatura de placa en el centro del canal de transferencia para la placa para “AA5”, cuya evolución temporal se muestra en la **Figura 3.10**.

Los histogramas de crecimiento de óxido para cada una de las placas se muestran en la **Figura 3.11**; al igual que en el caso del ensayo a 600 horas, hay diferencia entre la oxidación dentro y fuera de la ventana de transferencia, observándose nuevamente el perfil asimétrico de espesores dentro de ella, así como también diferente coloración, según se puede observar en la **Figura 3.12**.

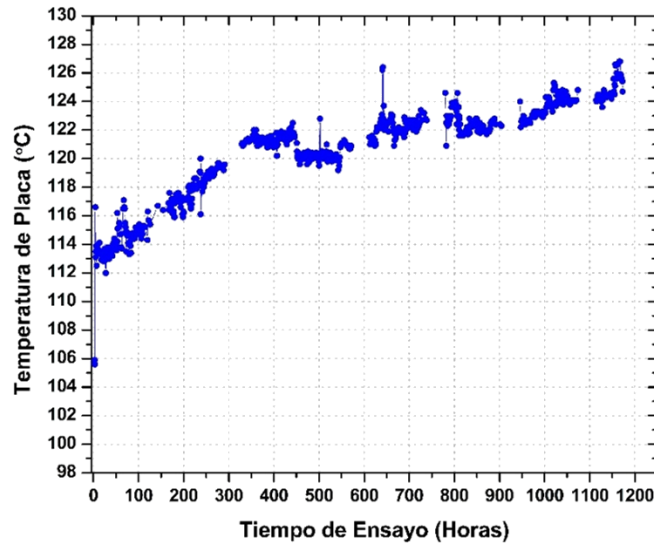


Figura 3.10. Evolución de la temperatura de placa en ensayo de 1200 horas.

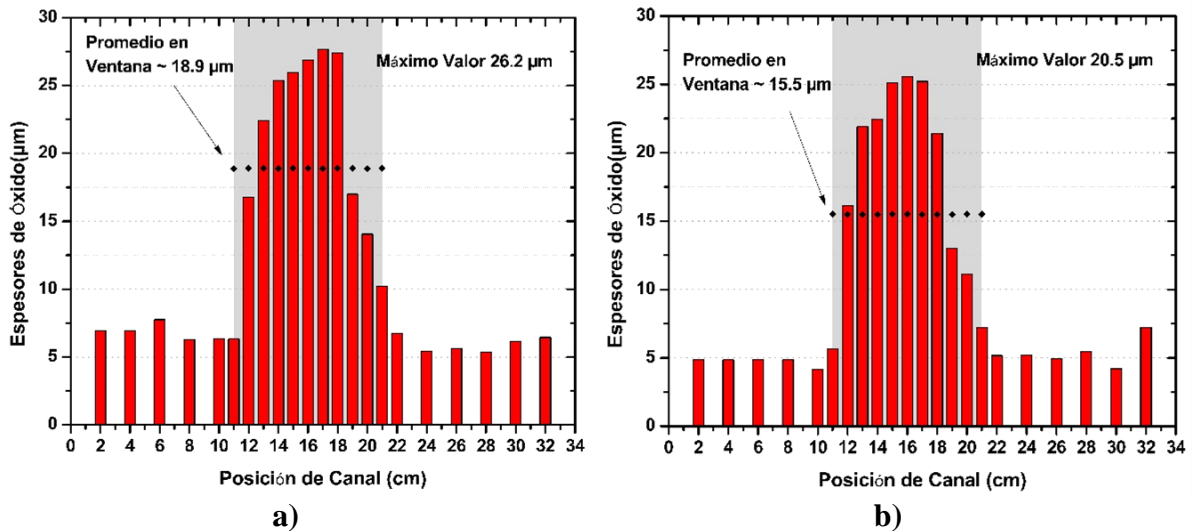


Figura 3.11. Histogramas de espesores de óxido obtenido a 1200 horas de ensayo para a) Placa “AA5” y b) Placa “AA6”.

Si se compara los espesores máximos obtenido para cada uno de los diferentes ensayos, como se muestra en la **Tabla 3.1**, se puede apreciar que el incremento para el último período de tiempo fue solamente de 2.4 μm respecto al valor registrado para el período de 600 horas; este comportamiento donde se observa una desaceleración del proceso de oxidación, estaría relacionado con el carácter difusivo que tendría este proceso.

Tiempo de ensayo (horas)	Espesor de óxido máximo obtenido (μm)
96	3.82
600	23.80
1200	26.20

Tabla 3.1: Valores máximos de espesores de óxido obtenidos en los diferentes tiempos de ensayo.

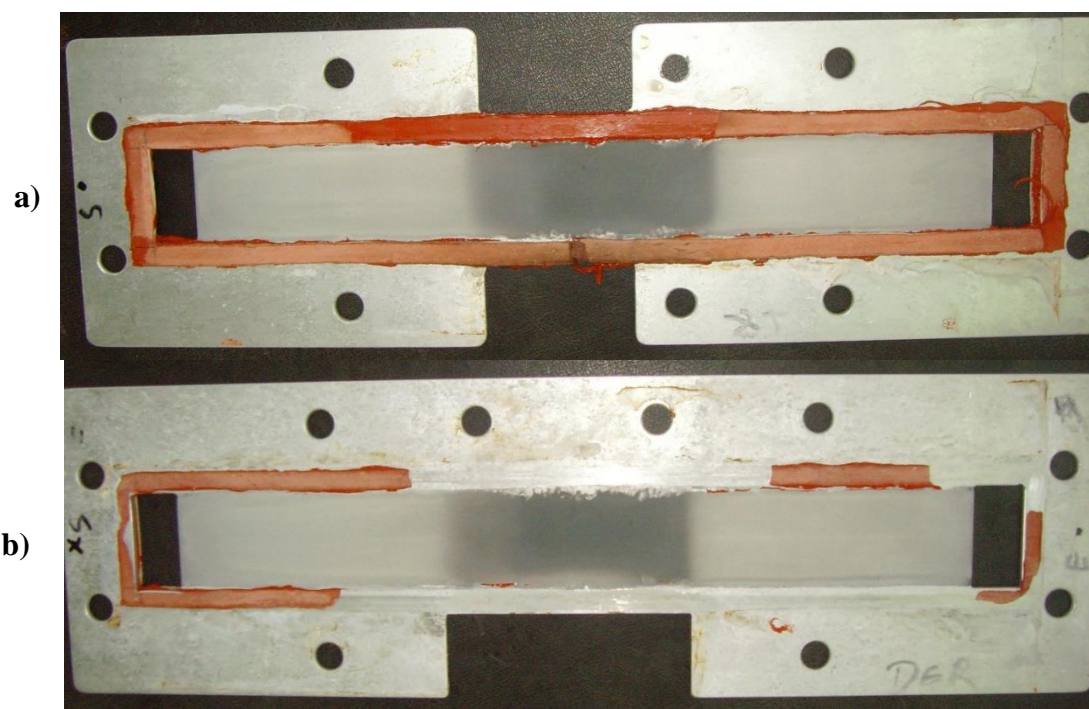


Figura 3.12. Aspecto de las placas a) AA5 y b) AA6, ensayadas por 1200 horas en agua desmineralizada con transferencia térmica.

En la **Figura 3.13** se representan las cinéticas de oxidación de las placas de aluminio expuestas a diferentes períodos de tiempo para los valores promediados y máximos en la ventana de transferencia.

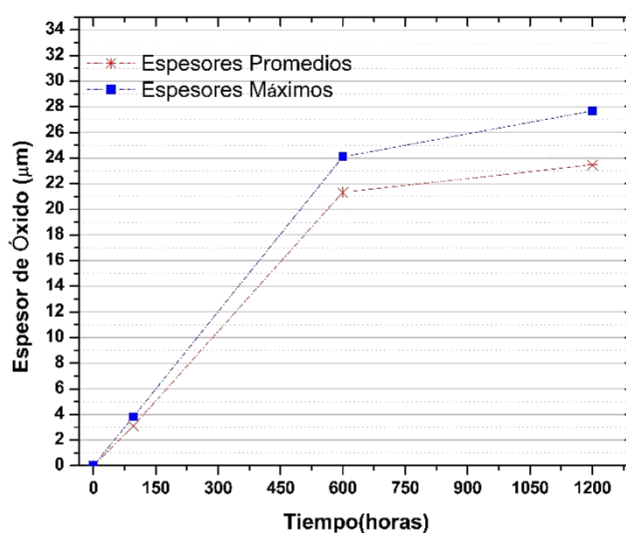


Figura 3.13. Cinética de crecimiento de óxido de aluminio en agua desmineralizada con transferencia térmica.

Tomando como valores de referencia los máximos espesores obtenidos en la ventana de transferencia para cada condición y representándolos gráficamente con las predicciones de otros autores previamente citados, se obtiene la **Figura 3.14**, donde se puede observar que los

resultados obtenidos en esta tesis no coinciden en todo los intervalos de tiempos con las predicciones de estos autores; los primeros valores obtenidos son más coincidentes con los de la predicción de Kim [5], a 600 horas esta diferencia se ve incrementa a 6.6 μm mayor para los datos experimentales que para la predicción de este autor; sin embargo para 1200 horas la tendencia se invierte registrándose alrededor de 8 μm de diferencia a favor de la predicción de Kim (es importante recordar que los ámbitos de aplicación de este modelo son $\text{pH} \leq 7$, velocidades entre 3 – 28 m/s y tiempos largos). Por otra parte, las predicciones de Griess [41] y Pawel [9] dan como resultado espesores de óxido menores a los obtenidos en esta tesis. Con respecto al modelo de Griess, el ámbito de aplicabilidad está limitado a pH 5-7, velocidades de circulación de 7.6 – 15.2 m/s y períodos cortos de duración de 10 a 17 días; probablemente ésta sea la causa de la diferencia obtenida. Por otro parte, el modelo de Pawel fue obtenido a pH 5, velocidades elevadas (entre 25-28 m/s) y tiempos entre 2 – 24 días; nuevamente existen diferencias en cuanto a las velocidades y tiempos de exposición con los resultados experimentales obtenidos.

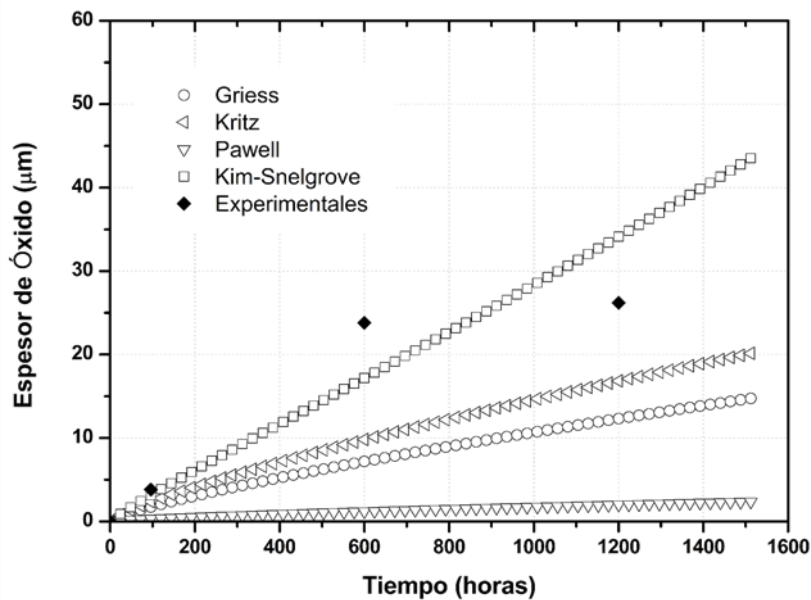


Figura 3.14: Cinética de crecimiento de óxido de aluminio en agua desmineralizada para diferentes autores. Las condiciones de ensayo son $T_{x/c} = 373^\circ\text{K}$, $\text{pH} = 7$, $q = 1.7 \text{ MW/m}^2$, $v_c = 5.27 \text{ m s}^{-1}$.

En la **Figura 3.15** se grafica la temperatura de placa alcanzada al final de cada ensayo versus el valor de espesor de óxido, la temperatura de placa es una variable que puede ser usada como variable para conocer el estado de oxidación de las placas, como se ve en la figura mencionada, presentando una tendencia lineal con un coeficiente de ajuste de 0.91897.

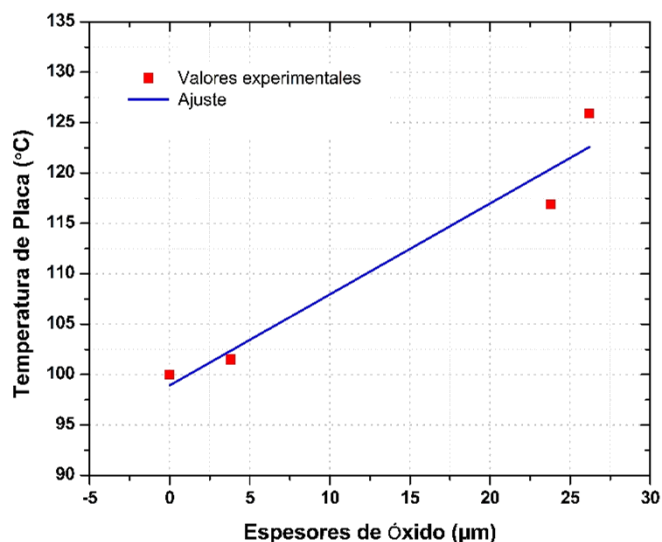


Figura 3.15. Valores de temperatura de placa versus espesores de óxido obtenidos al final de cada ensayo.

3.2 OXIDACIÓN ISOTÉRMICA EN AUTOCLAVE ROTATORIA

En función de conocer si el gradiente de temperatura juega un rol importante en la oxidación de las placas de aluminio, se realizaron ensayos de oxidación sin transferencia de calor. Para tal fin se utilizó una autoclave para oxidar probetas de aluminio a una temperatura seleccionada y en agua desmineralizada. En trabajos anteriores a la realización de esta tesis, este autor [49] desarrolló experiencias de oxidación de placas de aluminio de la aleación 6061 en autoclave estática en agua desmineralizada a 100°C durante un período de tiempo de 7.5 días, obteniendo valores de espesores de óxido del orden de los $7\ \mu\text{m}$ en promedio; Wintergerst [48] reportó espesores formados en la aleación AlFeNi luego de 34 días de exposición en autoclave estática y en agua desmineralizada de $5\ \mu\text{m}$ de espesor a 165°C , valor alejado de los $50\ \mu\text{m}$ reportados por el mismo autor obtenido en el punto más caliente ($\sim 160^{\circ}\text{C}$) del reactor BR2 (Bélgica) en 69 días de exposición. Una diferencia inmediata de las condiciones en una autoclave estática a la del reactor es la condición hidrodinámica del medio oxidante; el refrigerante al fluir entre las placas combustibles va limpiando continuamente sus superficies evitando de esta manera la re-precipitación de los iones disueltos del metal sobre el óxido, efecto que no se produce en una autoclave estática.

Teniendo en cuenta esta diferencia se decidió utilizar una autoclave que posibilita la rotación de una probeta dentro de la vasija de dicho equipo en un volumen considerable de medio oxidante; la velocidad de rotación de esta probeta debería ajustarse para que la velocidad relativa (tangencial) entre metal y agua sea comparable a la de circulación del refrigerante dentro del canal de refrigeración de un RI.

En las secciones anteriores se describió la forma y el diseño las probetas utilizadas, estas son cilíndricas donde el cuerpo y las tapas estas realizadas con el material de estudio. Este cilindro está sujeto solidariamente a un conjunto de poleas y un motor eléctrico que posibilita su rotación, las dimensiones del cilindro ($72\ \text{mm}$ de diámetro y $109\ \text{mm}$ de altura) están diseñadas para alcanzar una velocidad de circulación en un ensayo de oxidación con transferencia

térmica, esta velocidad fue de 5.72 m/s (igual velocidad utilizada en la cinética de crecimiento de óxido).

Se realizaron tres ensayos continuos en autoclave rotatoria a diferentes tiempos; 96, 600 horas y a 1200 horas en forma continua cada uno y en agua desmineralizada (conductividad menor a $1 \mu\text{S}/\text{cm}$). Estos tiempos fueron los mismos que se utilizaron para llevar a cabo los ensayos de “Cinética de crecimiento de Óxido en condiciones de reactor”, realizados con transferencia térmica en el “Loop de Oxidación”.

Las condiciones de cada uno de los ensayos fueron:

- Tiempo de ensayo: 96, 600 y 1200 horas.
- Temperatura de ensayo: Según evolución de temperatura de placa en los ensayos de Cinética de Oxidación, para cada período correspondientemente (ver **Figura 3.2**, **Figura 3.5** y **Figura 3.10**).
- Presión: Equilibrio a la temperatura de ensayo.
- Conductividad del agua: $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$
- pH del agua: alrededor de 7
- Velocidad de rotación del motor: 1420rpm
- Velocidad tangencial en superficie de cilindro: 5.72 m/s

Las medidas de los espesores de óxido se realizaron con la técnica de corrientes inducidas, seleccionando una zona del cilindro donde el aspecto del óxido fuera más regular, ésta zona de medición tuvo dimensiones de aproximadamente 6.5 por 6 cm, ubicada en la zona más alejada de la junta del cilindro, la cual provoca distorsiones en el flujo de agua; además, la zona de medición está ubicada en la parte central del cilindro, donde el efecto de borde de la tapa y base del cilindro es mínimo.

Se realizaron tres repeticiones en doce puntos de la zona de medición, con el fin de obtener el promedio en cada punto.

En la Figura 3.16 **a-c**, se observa el aspecto general de la zona de medición de cada una de las probetas ensayadas en los correspondientes periodos de tiempo.

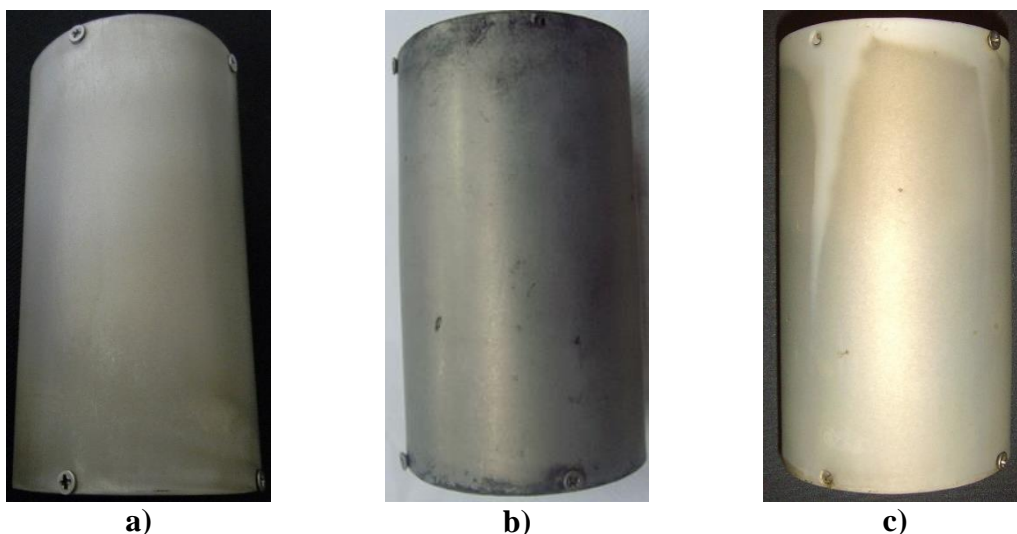


Figura 3.16. Aspecto de los cilindros ensayados en agua desmineralizada en autoclave rotatoria por: a) 96, b) 600 y c) 1200 horas de exposición.

En la **Figura 3.17** se muestran los histogramas de los espesores de óxido medidos en el área mencionada para cada periodo de tiempo.

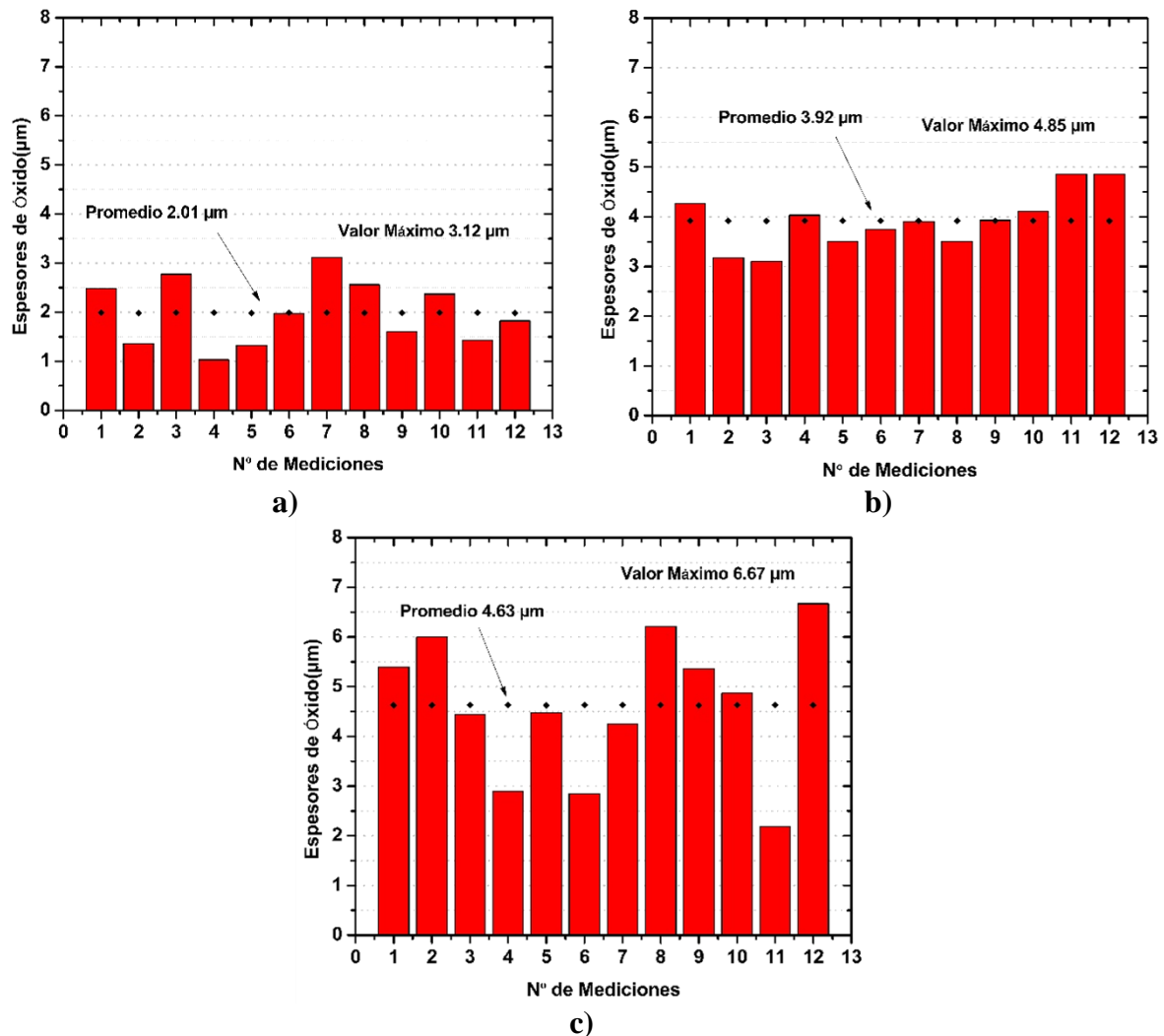


Figura 3.17. Histograma de espesores de óxidos en Al 6061 oxidadas en agua desmineralizada en autoclave rotatoria por: a) 96, b) 600 y c) 1200 horas.

Debido a la curvatura del cilindro, fue necesario corroborar la medición de espesores de óxido realizada con la técnica de corrientes inducidas; para ello se realizaron imágenes de microscopio electrónico de barrido sobre tres secciones de cada uno de los cilindros, para luego compararlos con las mediciones obtenidas con la sonda de corrientes parásitas. En la **Figura 3.18** se muestran las imágenes obtenidas. La comparación de los resultados entre ambas técnicas se muestra **Tabla 3.2**, apreciándose una excelente concordancia entre los valores obtenidos, por lo tanto, las mediciones realizadas con la sonda de corrientes inducidas son válidas para la superficie cilíndrica utilizada.

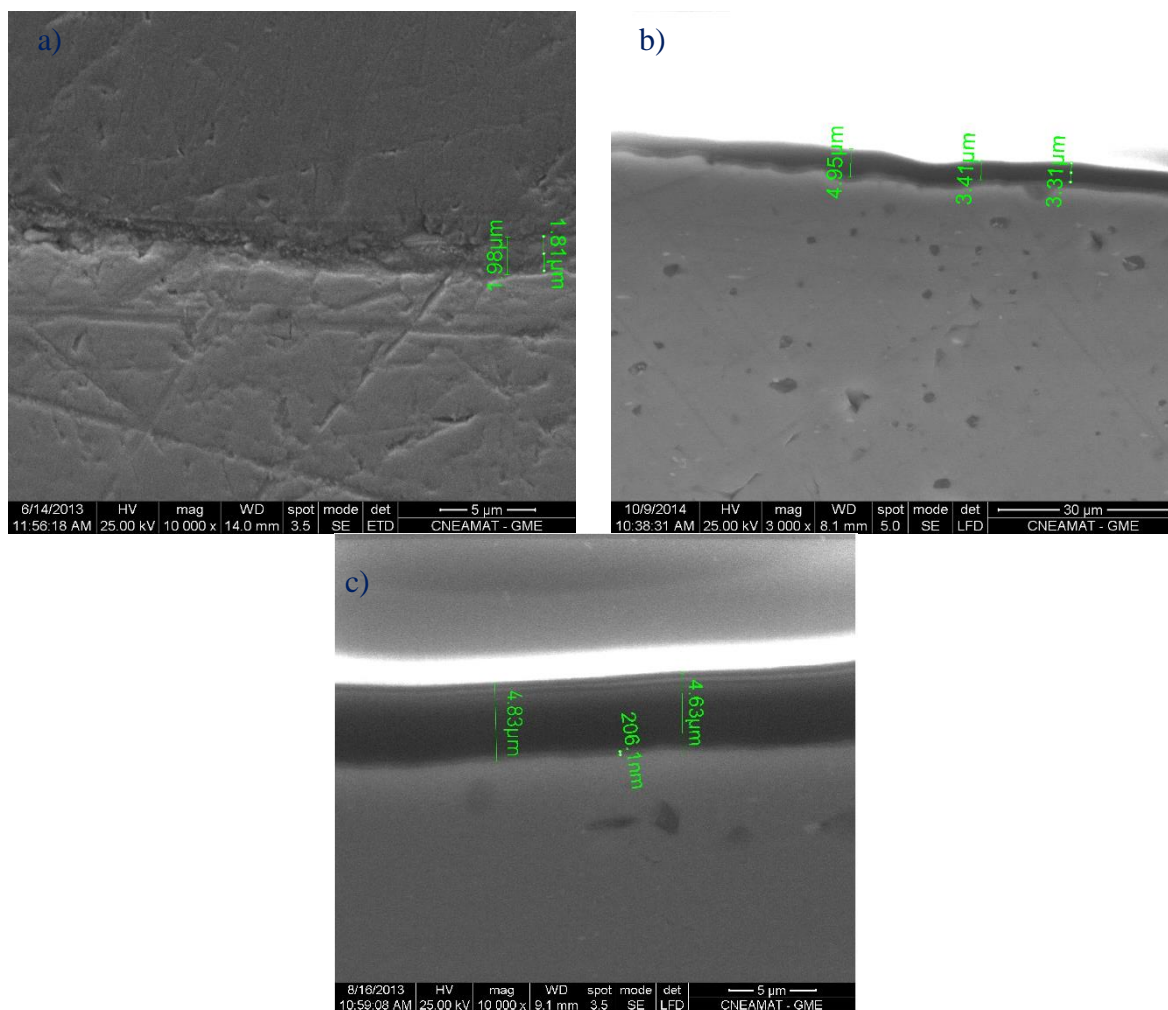


Figura 3.18. Imágenes y mediciones S.E.M. de espesores de óxido de aluminio obtenidos en agua desmineralizada en autoclave rotatoria en: a) 96, b) 600 y c) 1200 horas.

Tiempo (horas)	Técnica	
	Corrientes Inducidas	S.E.M.
96	2.01	1.89
600	3.92	3.89
1200	4.63	4.78

Tabla 3.2. Comparación de espesores de óxido crecidos en diferentes períodos de tiempo, medidos con dos técnicas diferentes.

En la **Figura 3.19** se compara las cinéticas realizadas para el caso de oxidación en autoclave rotatoria y el de oxidación con transferencia térmica (loop de oxidación); en ella se puede observar que a mayor tiempo de ensayo, la diferencia entre la oxidación en el loop de oxidación (ensayo con transferencia térmica) y la que tiene lugar en la autoclave rotatoria (ensayo sin transferencia térmica) va en aumento; con 1200 horas continuas de ensayo el óxido formado en el equipo con transferencia es aproximadamente **SEIS** veces mayor que en el caso de la oxidación en la autoclave.

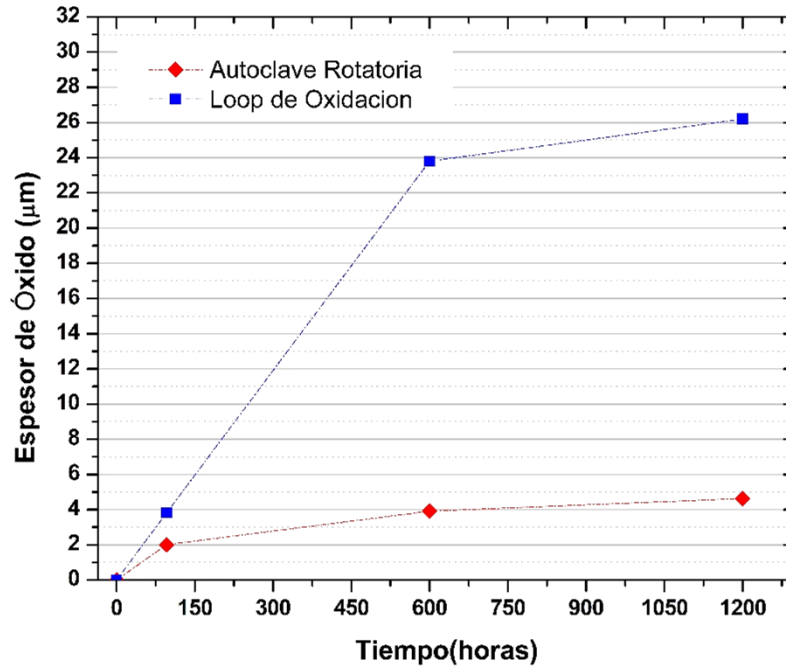


Figura 3.19. Cinéticas comparativas de crecimiento de óxido de aluminio en agua desmineralizada en loop de oxidación (puntos azules) y en autoclave rotatoria (puntos rojos).

Estos resultados indicarían que el efecto de la presencia de un gradiente de temperatura en la oxidación de aluminio en agua desmineralizada, aceleraría dicho proceso. Sin embargo la comparación de los dos tipos de ensayos realizados presentan ciertas inconsistencias, de las cuales se concluyen que ambos ensayos no son totalmente similares para llevar a cabo dicho estudio. Las principales diferencias que se plantean entre ambos ensayos son:

- Las temperaturas medias del seno del medio oxidante son diferentes, en el caso del loop de oxidación su temperatura media es de 50°C en cambio en la autoclave la temperatura inicial es de 100°C aumentando su valor con el transcurso del ensayo; esta diferencia provoca diferencias en el comportamiento de la viscosidad del agua desmineralizada y también en la difusión del oxígeno en este medio.
- Por consiguiente, al existir esta diferencia de temperaturas, la cantidad de oxígeno disuelto en el agua será diferente, estando más empobrecida para el caso de mayor temperatura.
- Existe diferencia en el movimiento relativo del refrigerante con respecto a la probeta ensayada; en el loop el movimiento es paralelo a la superficie, en cambio en la autoclave rotatoria es tangencial a la superficie del cilindro, esta diferencia puede provocar diferencia en la geometría de la capa difusa adherida a la superficie de las probetas/placas de aluminio.
- Existen diferencias en el control de la química del agua, ya que en el caso del loop de oxidación se realiza una purificación continua, mientras que en la autoclave rotatoria no se realiza dicho control, esto trae como consecuencia que existan diferencia en la conductividad del medio y también en la cantidad de material disuelto.

Debido a estos puntos mencionados, no se puede establecer totalmente que la diferencia entre la oxidación entre ambas condiciones realizadas sea debido a la presencia de un gradiente de

temperatura a través del espesor de las placas de aluminio; por lo que para continuar este estudio se realizaron los ensayos sin transferencia térmica en el mismo loop de oxidación, resultados que serán mostrados en la sección “Efecto del gradiente térmico y el flujo másico de oxígeno sobre la oxidación de placas de aluminio”.

Como se mencionó anteriormente el uso de una autoclave para simular la oxidación de las placas combustibles tendría ventajas sobre el loop de oxidación principalmente debido a la simpleza experimental, lo cual conllevaría a utilizar menos recursos, menos espacio físico y menos controles sobre el equipo; pero -debido a los resultados obtenidos- el uso de este equipo no es el más adecuado para poder simular las condiciones de las placas combustible dentro de un reactor nuclear de investigación, por lo que el doble circuito es el adecuado para poder llevar a cabo las experiencia de oxidación.

3.3 EFECTO DEL GRADIENTE TÉRMICO Y EL FLUJO MÁSIKO DE OXÍGENO SOBRE LA OXIDACIÓN DE PLACAS DE ALUMINIO.

Para estudiar el efecto del gradiente de temperatura sobre la oxidación del aluminio, se realizaron ensayos sin la presencia de dicho fenómeno; en tal sentido se realizaron comparaciones de los espesores de óxido obtenidos con y sin gradiente térmico.

Los ensayos sin la presencia del gradiente de temperatura se denominaron “ISOTÉRMICOS” y fueron realizados en el equipo “Loop de Oxidación”, al igual que los ensayos con transferencia térmica. De esta manera, la diferencia de oxidación entre estos dos tipos de ensayos solo será a causa de la presencia o no del gradiente de temperatura (manteniendo iguales el resto de los parámetros); de esta manera se superaran las diferencias mencionadas que existieron en la comparación de las cinéticas de oxidación entre las obtenidas en autoclave rotatoria y las del loop de oxidación.

En los ensayos isotérmicos se llevaron tanto la temperatura del fluido calefactor como la del refrigerante al mismo valor durante todo el período del ensayo; consecuentemente con ello, las temperaturas de las placas también fueron iguales a las de dichos fluidos. Para producir tales condiciones se incorporó nuevo equipamiento a los dos circuitos. El circuito térmico eleva la temperatura del fluido hasta alrededor de los 120°C debido a los procesos de fricción; como fue necesario trabajar a temperaturas menores a ésta, fue necesario reducir el efecto de fricción; para ello, se instaló un variador de velocidad para regular las revoluciones por minuto que entrega la bomba impulsora, reduciendo de esta manera la fricción y por lo tanto la temperatura que alcanza el fluido en el circuito debido a su movimiento. Por otra parte, en el circuito refrigerante se instaló un baño termostático de 22 litros de capacidad y tres resistencias calefactoras; el primero se conectó a los dos intercambiadores de calor doble tubo y las resistencia se instalaron sobre la cañería en un sector previo al ingreso a los intercambiadores, tal equipamiento se puede observar en la **Figura 2.8**; estos accesorios fueron necesarios para elevar la temperatura del agua al valor deseado. Además, se acondicionó el tanque pulmón de este circuito para que pueda ser presurizado.

La temperatura seleccionada para llevar a cabo las experiencias isotérmicas fue la temperatura de placa en el centro de la ventana de transferencia de un ensayo con gradiente de temperatura.

La razón de esta elección fue para realizar los ensayos en las condiciones más exigentes de oxidación para las placas de aluminio, la otra temperatura posible es la temperatura del refrigerante, pero como ésta es menor a la temperatura del centro de la placa, ella presenta una condición menos exigente. Hart [20] realizó inmersiones de aluminio puro en agua destilada entre 20 y 80°C midiendo el peso ganado, a 20°C durante dos semanas el espesor de óxido calculado fue de 7 μm , en cambio a 40°C por una semana este fue de 9.1 μm , este valor es sensiblemente mayor al reportado por Alwitt [50] de 5.3 μm , probablemente debido al ataque intergranular reportado por Hart. De esta manera, al elegir la condición más favorable para la oxidación estamos en la condición más exigente para las placas de aluminio; con lo cual la comparación será entre una condición normal de operación de un reactor en el caso de la presencia del gradiente de temperatura y una condición exigente de ensayo para el caso de los ensayos isotérmicos.

La temperatura de placa de los ensayos con transferencia térmica tiene como valor inicial 100°C y evoluciona según la condición de ensayo y el tiempo del mismo. El tiempo de duración elegido para los ensayos isotérmicos fue de 600 horas, el cual es el mismo que uno de los ensayos que se realizaron en la sección de cinética de crecimiento en los ensayos con transferencia, en la **Figura 3.20** (línea azul) se muestra la evolución de la temperatura de calentamiento de este ensayo; lo que se busca es que la temperatura de trabajo en los ensayos isotérmicos siga una evolución equivalente (línea roja de dicha figura). Para ello se dividió el tiempo total en 4 etapas (de 150 horas aproximadamente), durante cada uno de las cuales el valor de la temperatura isotérmica es un promedio de la temperatura de calentamiento con transferencia térmica en el mismo intervalo de tiempo; de esta manera, la temperatura de trabajo en los ensayos isotérmicos fueron: 100, 106, 113 y 116° C.

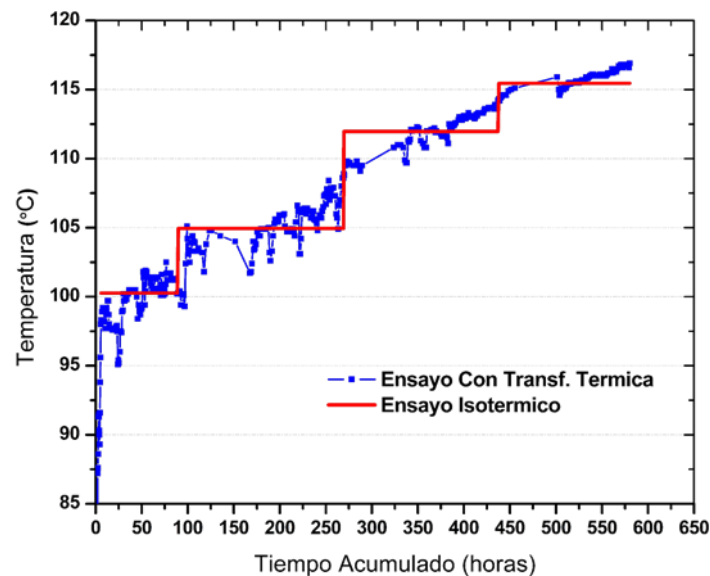


Figura 3.20. Evolución de la temperatura de placa en ensayos con transferencia térmica (línea Azul). Temperatura controlada en ensayo isotérmicos (en rojo).

Durante los ensayos isotérmicos, la temperatura del seno del agua refrigerante es más alta que en el caso de los ensayos con transferencia térmica (en el primer caso la temperatura del agua sigue una rampa como se ve en la **Figura 3.20**, mientras que en el segundo el seno del agua se encuentra a 50°C); esta diferencia trae como consecuencia que la cantidad de oxígeno disuelto en los ensayos isotérmicos sea menor que en el otro caso. Este comportamiento es explicado por la ley experimental de Henry, ella establece que para soluciones diluidas, a una temperatura constante la solubilidad de un gas en una dada masa de líquido es proporcional a su presión parcial, lo que queda expresado para un elemento “A” de la siguiente manera:

$$P_A = H_A X_A \quad (\text{Ec. 3-1})$$

Donde P_A es la presión parcial, X_A es la fracción másica disuelta en el líquido y H_A es la constante de Henry para el componente “A”. En la **Figura 3.21**, se muestra la evolución de la constante de Henry del oxígeno en agua en función de la temperatura, en ella se puede observar que el comportamiento de la disolución depende de los rangos de trabajo, el punto de inflexión corresponde para un valor de temperatura alrededor de los 100°C; hasta ese valor un aumento de temperatura conlleva a un aumento de la constante de Henry por lo tanto la fracción másica del soluto disminuye, para valores mayores a 100°C el aumento de la temperatura tiene un efecto contrario al descrito anteriormente [51], por lo tanto en el ámbito de trabajo -50 a 100°C- se corrobora la idea de la menor cantidad de oxígeno disuelto en agua al aumentar la temperatura.

Debido a esta diferencia, para realizar la comparación de oxidación en iguales condiciones entre los ensayos con y sin transferencia térmica, es necesario trabajar en igualdad de flujos másicos de oxígeno que llega a la superficie de las placas.

Para lograr tal fin se realizaron los cálculos teóricos de flujo másico que existió en el ensayo con transferencia térmica.

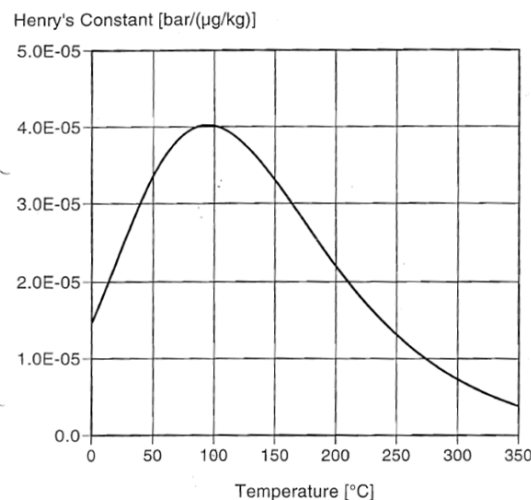


Figura 3.21. Evolución de la constante de Henry para oxígeno en agua en función de la temperatura.

CÁLCULO DEL FLUJO MÁSICO DE OXÍGENO EN ENSAYOS CON TRANSFERENCIA TÉRMICA

Se utilizó como ensayo de comparación el que fue expuesto en la sección “**Cinética de Oxidación a 600 horas**” (Sección 3.1). A continuación se realizan los cálculos para obtener el flujo másico de oxígeno para este ensayo; para ello se utilizaron los parámetros descriptos en la mencionada sección.

Fenomenológicamente el pasaje de la cantidad de materia por unidad de área y tiempo (J_{O_2}) se calcula como el producto de un coeficiente local de transferencia de masa (K) y una fuerza impulsora, dado por una diferencia de concentración de la especie en cuestión entre dos puntos diferentes del espacio. Su cálculo viene dado por la siguiente expresión:

$$J_{O_2} = k(c_{O_2}^{bulk} - c_{O_2}^{sup}) \quad (\text{Ec. 3-2})$$

La fuerza impulsora para este flujo es la diferencia de concentración del oxígeno en los extremos de la capa difusa la cual se encuentra adherida a la superficie sólida. Estos extremos son: el límite de la capa, donde la concentración de oxígeno es igual a la del seno de agua en el canal de refrigeración $-c_{O_2}^{bulk}$ -, y el otro extremo corresponde a la concentración de oxígeno sobre la superficie sólida $-c_{O_2}^{sup}$ -.

Si se plantea que el oxígeno que alcanza la superficie sólida inmediatamente difunde o migra hacia el interior del óxido para recombinarse y continuar formándolo, es razonable pensar que la concentración del oxígeno en la superficie debería tener un valor cercano a cero [52]. De esta forma, el flujo de oxígeno puede quedar expresado como:

$$J_{O_2} = k c_{O_2}^{bulk} \quad (\text{Ec. 3-3})$$

La concentración de oxígeno en el seno del líquido viene dada por el equilibrio de disolución de este gas en agua a una dada temperatura, este comportamiento se relaciona mediante la ley de Henry y su valor se obtiene de la **Figura 3.21**.

El coeficiente local de transferencia de masa es un factor que depende de las propiedades físicas del agua y del soluto a una dada condición hidrodinámica y de temperatura. Empíricamente se calcula a través de correlaciones que utilizan números adimensionales. A continuación se detalla el procedimiento de su cálculo.

El cálculo de este coeficiente de transferencia de masa se realiza mediante el número adimensional conocido como el número de Sherwood:

$$Sh = k d_h / D_{O_2} \quad (\text{Ec. 3-4})$$

Donde “ D_{O_2} ” es el coeficiente de difusión del oxígeno en agua, “ d_h ” es una dimensión característica que se denomina diámetro hidráulico, tiene en cuenta la sección de pasaje de flujo del líquido, que en nuestro caso está relacionado con la geometría del canal simulado. Se calcula como:

$$d_h = 2(a e) / (a + e) \quad (\text{Ec. 3-5})$$

Donde “ a ” y “ e ” es el ancho y el espesor del canal respectivamente. Tomando los datos descriptos en la sección experimental, este valor es $d_h = 4.7 \times 10^{-3} m$.

El número de Sherwood es una función del número de Reynolds (Re) y del número de Schmidt (Sc) y se define para superficies planas en régimen turbulento [53] según la expresión:

$$Sh = 0.0223 Re^{0.8} Sc^{1/3} \quad (\text{Ec. 3-6})$$

El número de Reynolds (Re) relaciona las fuerzas inerciales con las fuerzas viscosas en un fluido y se define como:

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu} \quad (\text{Ec. 3-7})$$

Siendo “ ρ ” la densidad, “ v ” la velocidad y “ μ ” la viscosidad del agua (el valor de la velocidad fue 5.72 m/s).

Sc es el número de Schmidt, según Cengel [54] representa la magnitud relativa entre la cantidad de movimiento y la difusión de masa; es decir entre las capas límites de velocidad y de concentración respectivamente. Un número de Schmidt cercano a 1 indicaría que las capas límites de velocidad y concentración coincidirían. Este número se calcula como:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{O_2}} \quad (\text{Ec. 3-8})$$

Para el cálculo del coeficiente de difusión de oxígeno se usaron datos experimentales tomados de literatura a diferentes temperaturas [55]; con ellos se realizó una regresión de tipo Arrhenius para ajustar los factores de dicha ecuación. En la **Tabla 3.3** se muestran los coeficientes obtenidos. A partir de dicha ecuación se calculan los coeficientes de difusión a las temperaturas de interés:

D_0 (cm ² /s)	Q/R (°K)
3.69×10^{-4}	-3556.5

Tabla 3.3. Factores en la ecuación de Arrhenius para el coeficiente de difusión del oxígeno en agua.

Para el ensayo con transferencia térmica, las propiedades del agua se calcularon a una temperatura que se denominó “**FILM**”, la cual corresponde a un promedio entre la temperatura del seno del agua y la temperatura de placa. Debido a que esta última va cambiando a lo largo del tiempo de duración del ensayo, el valor de la temperatura film -y por lo tanto las propiedades del agua- también van cambiando. En la **Tabla 3.4** se muestran todos los valores de las propiedades del agua utilizadas para realizar los cálculos.

En el ensayo con transferencia térmica, el tanque expansor de agua refrigerante estuvo abierto a la atmósfera (a través de una tapa con filtro para evitar el ingreso de contaminantes al circuito); por lo tanto, la concentración de oxígeno disuelto en el agua corresponde a una presión parcial de oxígeno de aproximadamente 0.21 bar a la temperatura de 76.71°C (temperatura de film), cuyo valor se obtiene de la **Figura 3.21**.

Temp. (°C)	Pres. (bar)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad. (Pa-s)	Sc	D_{O_2} (m ² /s)
50	1	988.10	5.5×10^{-4}	91.04	6.10×10^{-9}
76.71	1	973.81	3.7×10^{-4}	26.73	1.42×10^{-8}
78	1	973.03	3.6×10^{-4}	25.46	1.46×10^{-8}
81.46	1	970.88	3.5×10^{-4}	22.14	1.62×10^{-8}
83	1	969.90	3.4×10^{-4}	20.82	1.70×10^{-8}
100	1	959.07	2.9×10^{-3}	11.38	2.61×10^{-8}
106	1.75	953.99	2.6×10^{-4}	8.92	3.10×10^{-8}
112.9	2.17	948.75	2.6×10^{-3}	7.09	3.68×10^{-8}
116	2.4	946.30	2.4×10^{-4}	6.41	3.96×10^{-8}

Tabla 3.4. Principales propiedades del agua utilizadas para el cálculo de flujo másico de oxígeno.

En la **Tabla 3.5** se muestran los cálculos de flujo másico de oxígeno para el ensayo con transferencia térmica a lo largo de las 600 horas de duración, tomando como temperatura de placa un valor promedio semanal, tal cual se observa en la **Figura 3.20** (línea roja).

Temp. Placa (°C)	Temp. Film (°C)	Re	Sc	Sh	$X_{O_2}^{bulk}$ (μg/kg)	k (m/s)	J_{O_2} (μg/m ² s)
100	76.71	6.62×10^4	26.85	494.86	6.21×10^3	1.49×10^{-3}	9.00×10^3
106	78.00	6.72×10^4	25.46	492.33	6.21×10^3	1.54×10^{-3}	9.29×10^3
112.9	81.46	7.00×10^4	22.14	485.62	6.21×10^3	1.67×10^{-3}	1.01×10^4
116	83.00	7.13×10^4	20.82	482.63	6.21×10^3	1.74×10^{-3}	1.05×10^4
$J_{O_2}^{Prom}$ (μg/m ² s)							9.71×10^3

Tabla 3.5. Calculo del flujo másico de oxígeno para ensayo con transferencia térmica a 600 horas.

Además, de realizar la comparación entre un ensayo isotérmico y los de transferencia térmica, se realizaron un conjunto de experimentos isotérmicos donde se variaron los flujos másicos de oxígeno en cada uno de ellos. Para realizar las variaciones se tomaron como base el conocimiento de la evolución de la temperatura de placa y el flujo másico promedio de oxígeno de la **Tabla 3.5**.

Para tal fin se realizaron cambios en la velocidad de circulación del refrigerante, y en la cantidad de oxígeno gaseoso disuelto en el agua. Esto último se logró mediante la presurización con una atmósfera controlada de oxígeno en el tanque pulmón del circuito de agua.

Cinco condiciones fueron comparadas: tres isotérmicas, denominadas como OMF3, OMF4 y OMF5; una con transferencia térmica (OMF2) y la última situación corresponde al ensayo con transferencia térmica, pero tomando como punto de medición la zona fuera de la ventana de transferencia (OMF1), esta última condición se puede asimilar a un ensayo isotérmico a la temperatura del seno del refrigerante (aproximadamente 50°C). Todos los ensayos tuvieron una

duración de 600 horas (cerca de un mes). En la **Tabla 3.6** se muestra la información de las condiciones de los ensayos realizados. También en esta tabla se puede observar los valores de los promedios de los flujos másicos de oxígeno, temperaturas de trabajo y velocidades de circulación del refrigerante para cada uno de los ensayos nombrados anteriormente.

	FLUJO CALÓRICO	TEMP. DE PLACA	TEMP. DE AGUA	VEL. DE AGUA	FRACCIÓN MÁSCICA PROMEDIO DE O ₂	FLUJO MÁSCICO PROMEDIO DE O ₂
TEST	(MW/m ²)	(°C)	(°C)	(m/s)	(μg/kg)	(μg/m ² s)/1000
OMF1	0	50	50	5.72	6.21x10 ³	4.37
OMF2	1.7	100-116	50	5.72	6.21x10 ³	9.71
OMF3	0	100	100	5.72	5.25x10 ³	12.8
OMF4	0	100-116	100-116	8.99	1.90x10 ⁴	85.80
OMF5	0	100-116	100-116	3.79	4.28x10 ³	9.45

Tabla 3.6. Condiciones de ensayos para estudio del efecto del flujo másico de oxígeno sobre la oxidación del aluminio.

El aspecto de las placas ensayadas para cada una de las condiciones de la **Tabla 3.6** se pueden observar en la **Figura 3.22**. Las figuras **b)**, **c)** y **d)** corresponden a las placas de los ensayos isotérmicos; en ellas se puede ver que el aspecto de los óxidos es homogéneo a lo largo del todo el canal, mientras que en la placa que tuvo transferencia térmica **-figura a)-** se ve que la coloración del óxido en la zona central (ventana de transferencia) es diferente que en el resto del canal, la cual corresponde al ensayo OMF1.

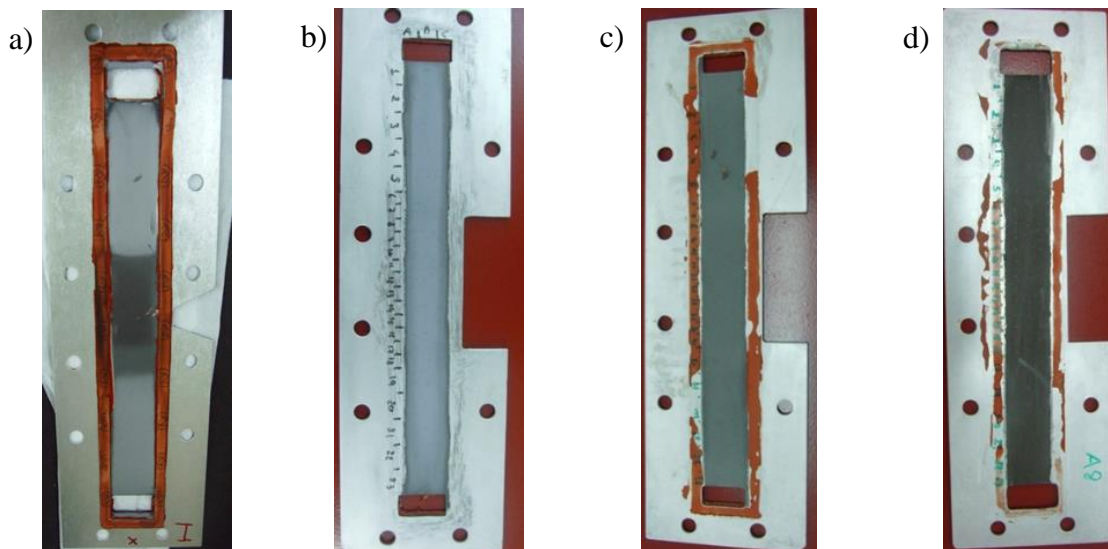


Figura 3.22. Aspecto de placas ensayadas por 600 horas en agua desmineralizada y a diferentes flujos másicos de oxígeno: a) Con transferencia térmica (OMF2) en ventana de transferencia e isotérmica fuera de ventana (OMF1), b) Isotérmica (OMF3), c) Isotérmica (OMF4) y d) Isotérmica (OMF5).

En la **Figura 3.23** se pueden ver los perfiles de los óxidos obtenidos en los diferentes ensayos; la figura **a)** muestra el histograma para el caso del ensayo con transferencia térmica; donde se puede observar una distribución de espesores de óxido dentro de la ventana de transferencia, en la cual el valor máximo registrado es de 23.8 μm , mientras que fuera de ella no se observa tal distribución, los óxido son más homogéneos en ambas zonas, donde el valor promedio obtenido fue de 5.83 μm ; en el resto de las figuras **b)**, **c)** y **d)** la distribución de óxido es homogénea en todo el largo del canal refrigerante. Los valores promedios obtenidos dependen del flujo másico de oxígeno. En la **Tabla 3.7**, se listan los valores de todas las experiencias con su correspondiente flujo másico de oxígeno.

	PROMEDIO DE FLUJO MÁSCICO DE O ₂	ESPESOR DE ÓXIDO
TEST	($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$)/1000	(μm)
OMF1	4.37	5.83
OMF2	9.71	23.80
OMF3	12.80	12.70
OMF4	85.80	24.29
OMF5	9.45	5.88

Tabla 3.7. Medidas de espesores de óxido en función del flujo másico de O₂ promedio.

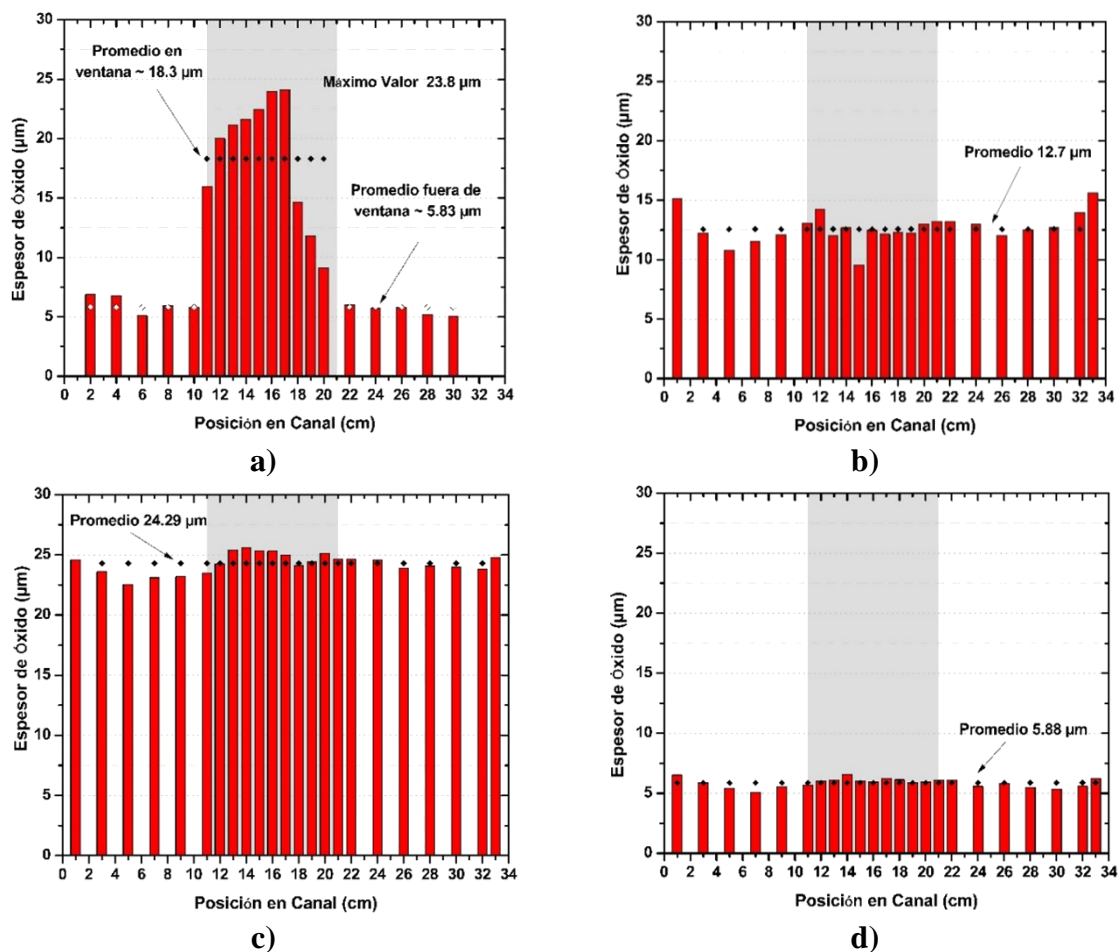


Figura 3.23. Histogramas de espesores de óxido para diferentes flujos másicos de oxígeno a 600 horas de exposición en agua desmineraliza. a) Condición OMF1 (fuera de ventana de transferencia) y OMF2 (dentro de ventana de transferencia), b) Condición OMF3, c) Condición OMF4 y d) Condición OMF5.

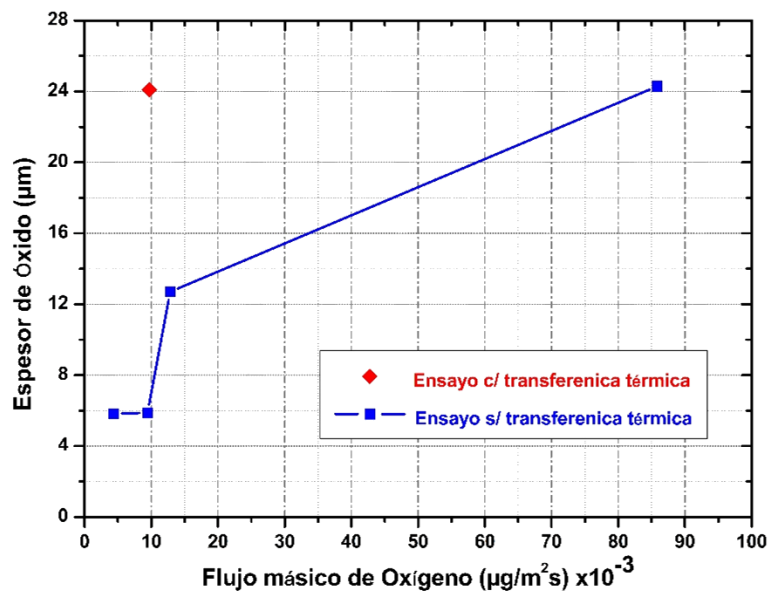


Figura 3.24. Espesor de óxido de aluminio en función del flujo másico de oxígeno.

En la **Figura 3.24** se han graficado los valores de espesores de óxido para cada uno de los ensayos propuestos en función del flujo másico de oxígeno. Se observa una fuerte influencia en la oxidación del aluminio al incrementar el flujo másico de oxígeno para los ensayos isotérmicos, resultado que concuerda con los obtenidos por Draley [56] para las condiciones de alta y baja concentración de oxígeno, donde la oxidación se ve incrementada en el segundo caso (oxigenada). En los reactores en operación -situación con transferencia térmica- el efecto del flujo másico de oxígeno no sería importante, ya que si la temperatura de circulación del refrigerante fuera de 50°C -y sólo se tendría en cuenta la oxidación debido al flujo mencionado- se obtendrían espesores de óxido de alrededor de los $6 \mu\text{m}$ a las 600 horas de funcionamiento.

En la **Figura 3.24** se puede observar que a valores bajos del flujo másico de oxígeno la oxidación tiende a un límite inferior el cual es del orden de los $6 \mu\text{m}$ de espesor; lo que indicaría que en estos casos la oxidación es debida a la descomposición de las moléculas de agua. En la misma figura también se ha representado el valor de espesor de óxido para el caso con transferencia térmica (punto rojo) el cual queda fuera de la curva que representa la oxidación en los ensayos isotérmicos; comparando este óxido con aquel isotérmico a igual flujo másico de oxígeno se ve que el primero es del orden de **CUATRO** veces mayor que para el caso isotérmico (24 contra 6 micrones respectivamente). Por otra parte, el efecto del gradiente de temperatura sobre la oxidación sería comparable a una exposición isotérmica y con una disponibilidad de agente oxidante **DIEZ** veces mayor que en la primera (9.71×10^3 contra $85.8 \times 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ de oxígeno) para el mismo tiempo.

De estos resultados se desprende que existe un efecto directo del gradiente térmico sobre la cinética de crecimiento de óxido.

Según la termodinámica de los procesos irreversibles, asumiendo que el movimiento de los iones se da por un mecanismo de movimiento de vacancias, ante la presencia de un gradiente de temperatura y en ausencia de otro tipo de fuerzas (campos eléctricos, etc.), Flynn [57] postula que el flujo de materia de una especie “i” se puede describir como:

$$J_i = -J_V \cong D_V \left(\nabla[V] - \frac{Q^*[V]\nabla T}{RT^2} \right) \quad (\text{Ec. 3-9})$$

Donde J_V = Flujo de vacancias

$[V]$ = Concentración de vacancias

D_V = Coeficiente de difusión de vacancias

Q^* = Calor de transporte para el movimiento de la especie “i”

El segundo término en la (Ec. 3-9)

corresponde al fenómeno de termotransporte, termomigración o difusión térmica, el cual se torna relevante para aquellos casos físicos donde existan grandes gradientes de temperatura, tal es el caso de los elementos combustibles nucleares. Mediante el tratamiento fenomenológico vía termodinámica de los procesos irreversibles [58] en la descripción de este tipo de comportamiento aparece el parámetro Q^* (calor de transporte) el cual caracteriza a este sistema. El significado del calor de transporte no es tan obvio, por ejemplo según Smith [59] se lo puede interpretar como una energía de activación análogo al proceso de difusión, este tendría en cuenta el propio mecanismo difusivo más el aporte del gradiente de temperatura, de esta forma el efecto inmediato en el mecanismo sería un cambio en la magnitud de las diferentes barreras de energías que los átomos deben vencer para genera un movimiento en alguna dirección preferencial, por lo tanto tendría un efecto directo en el flujo de materia de los elementos participantes.

3.4 EFECTO DE LAS INTERRUPCIONES EN LA OXIDACIÓN DE ALUMINIO.

En este análisis se intenta estudiar el efecto que podrían tener las paradas de funcionamiento de los RI sobre la cinética de oxidación de los elementos combustibles; Griess [11] en sus estudios del efecto del flujo de calórico sobre la oxidación de aluminio en agua, encontró que, si se producía una interrupción en sus pruebas de oxidación (lo que el denomino “ciclo térmico”) y el espesor de óxido formado superaba los 25.4 μm , observo en la superficie de las placas zonas desnudas, donde el óxido se había desprendido; este hecho se evidencio cuando la prueba fue reiniciada y los sensores de temperatura registraron valores menores a los obtenidos previo a la interrupción; una vez finalizada la prueba se observó que la zona de medición de la temperatura coincida con una zona desnuda; a su vez en otros ensayos este proceso no se producía si el espesor de óxido formado era menor a los 25.4 μm de espesor. Por otra parte Draley [60] demostró que, para tiempos de exposición cortos, la extracción de probetas de aluminio de un medio acuoso y luego su reinsertión, producía una película de óxido menor que en el caso que se hubiera sumergido continuamente en el mismo período de tiempo, esto lo atribuyo a que la película debía re hidratarse antes de volver a acumular un crecimiento apreciable.

Para investigar este efecto se utilizó el loop de oxidación, el estudio se realizó mediante un análisis comparativo entre placas ensayadas que no sufrieron parada alguna a lo largo de la duración del ensayo, contra placas que tuvieron al menos una parada de funcionamiento en el mismo tiempo.

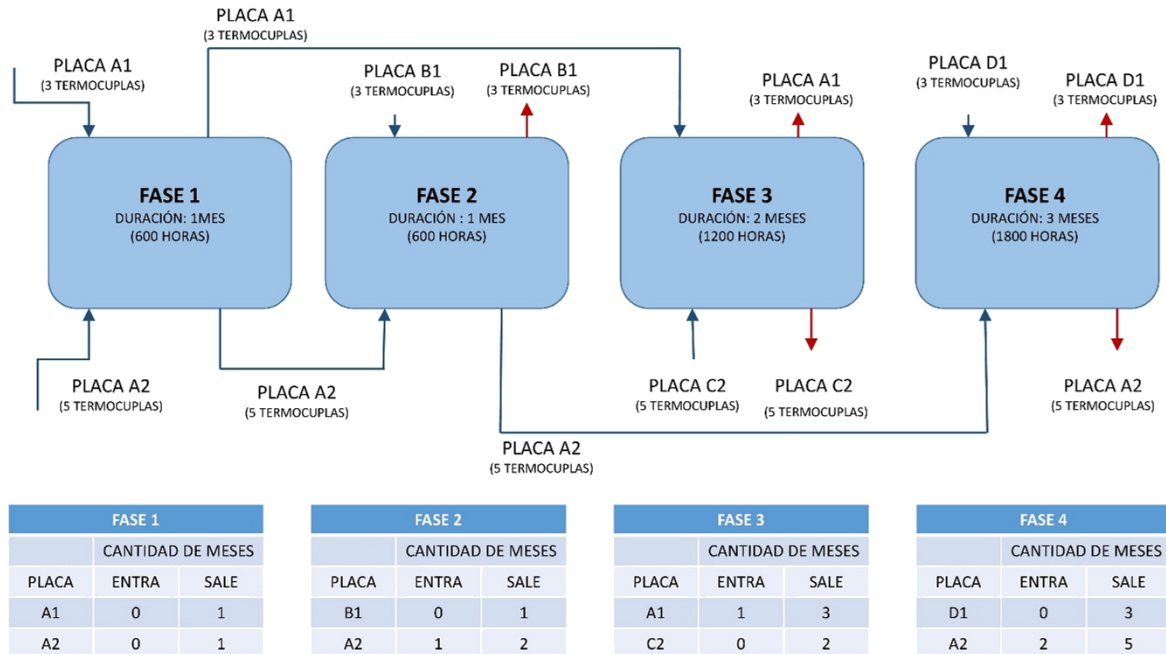


Figura 3.25. Programa de estudio del efecto de las paradas de los reactores sobre la oxidación del aluminio.

Se elaboró un programa de ensayos de siete meses de duración, el cual se puede observar en **Figura 3.25**, para su ello se utilizó la posibilidad de ensayar dos placas a la vez en el canal de simulación; de esta manera, se colocaron en algunos de los ensayos una placa nueva (sin tiempo previo de ensayo) junto a otra placa que sí estuvo expuesta a oxidación en algún ensayo anterior.

El programa de ensayo constó de cuatro fases; las primeras dos tuvieron una duración de un mes cada una (600 horas), la tercera fase fue de dos meses continuos (1200 horas) y finalmente la cuarta fase de tres meses (1800 horas).

Se utilizaron 5 placas para realizar todos los ensayos, identificadas como A1, A2, B1, C2 y D1. En el diagrama de la **Figura 3.25** se muestra cómo fue utilizada cada una de ellas en cada fase; también, en la parte inferior del diagrama, se puede observar la cantidad total de meses que fue ensayada cada una.

Como resultado del programa se hicieron ensayos continuos de oxidación de 1, 2 y 3 meses, así como ensayos discontinuos de 2 y 3 meses. De esta forma se puede comparar los resultados obtenidos de la placa C2, ensayada dos meses en forma continua, con los de la placa A2, expuesta un mes durante la Fase 1 y otro mes en la Fase 2. De manera similar se compara el crecimiento de óxido en un período total de tres meses, utilizando para ello la placa D1, que estuvo expuesta en forma continua en la Fase 4, y la placa A1 ensayada por un mes en la Fase 1 y luego por dos meses más en la Fase 3, completando de esta manera tres meses en total con

una parada intermedia. Completado el programa, el máximo tiempo de exposición de una placa en forma discontinua fue de cinco meses (3000 horas), que corresponde a la placa A2, sometida a dos períodos de un mes (en la Fase 1 y 2) y tres meses continuos en la Fase 4.

En forma de resumen, se muestra en la **Tabla 3.8** el esquema de comparación entre placas en diferentes condiciones y tiempos.

TIEMPO DE ENSAYO (meses)	CONTINUO	DISCONTINUO
1 (600 horas)	A1, A2, B1	
2 (1200 horas)	C2	A2
3 (1800 horas)	D1	A1

Tabla 3.8: Esquema de comparación de placas en ensayos de oxidación.

Las mediciones de los espesores de óxido se realizaron al finalizar cada una de las fases, posterior a ello las placas volvían al equipo de oxidación si correspondía según el programa de ensayo.

Las condiciones de ensayo a todo lo largo de este programa fueron:

- Flujo calórico: 2.23 MW/m²
- Velocidad del refrigerante: 10 m s⁻¹.
- Sección de Canal de ensayo: 10⁻⁴ m².
- Caudal del refrigerante: 3.62 m³ h⁻¹.
- Temperatura promedio de ingreso del refrigerante al canal: 50°C.
- Variación promedio de temperatura del refrigerante en el canal: 2.7-3°C.
- pH del refrigerante: 7 (Libre)
- Conductividad del refrigerante: < 1 μS cm⁻¹.
- Temperatura inicial de placa: 100 C.
- Ámbito de temperatura de trabajo del fluido térmico: 175-180 C.

En todas las placas se monitoreó la evolución de su temperatura en la posición central de la ventana de transferencia. En la **Figura 3.26** se compararan estas tendencias en las placas A2 (línea roja) y C2 (línea azul), expuestas durante dos meses con y sin interrupción respectivamente. Lo mismo se muestra en la **Figura 3.27**, donde el tiempo total de ensayo fue de tres meses (1800 horas), se comparan la temperatura de la placa **D1**, ensayada en forma continua (línea azul), con la temperatura de la placa **A1** ensayada por el mismo tiempo total pero en dos períodos, el primero de un mes y el segundo de dos meses (línea roja). Finalmente, en la **Figura 3.28** se muestra la evolución de la temperatura para la placa **A2**, que corresponde a la placa que fue expuesta por más tiempo en forma discontinua, con un total de cinco meses (3000 horas de ensayo).

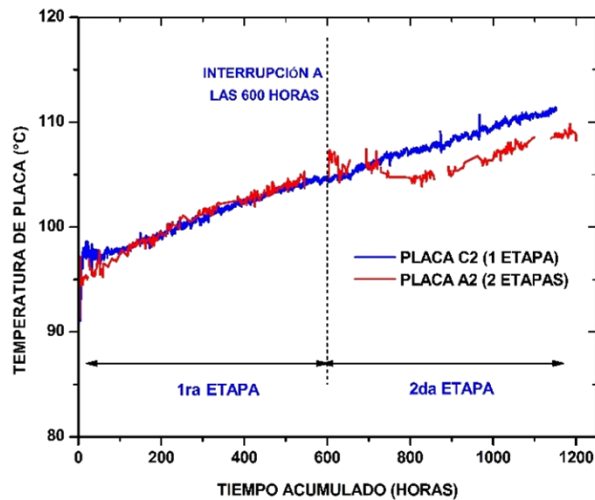


Figura 3.26. Evolución de temperatura de placa para ensayos continuos y discontinuos para dos meses de exposición.

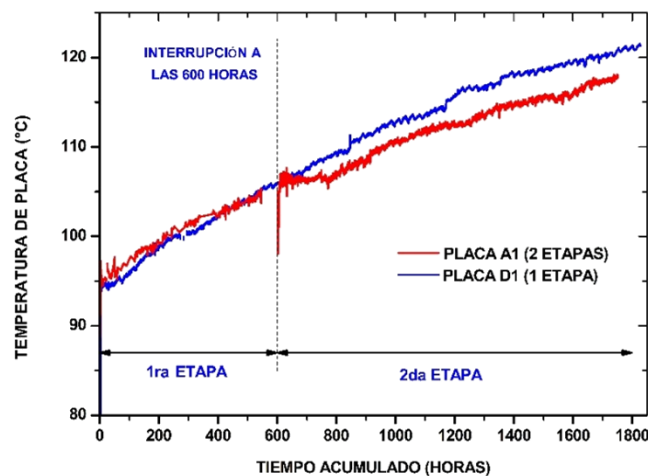


Figura 3.27. Evolución de temperatura de placa para ensayos continuos y discontinuos para tres meses de exposición.

Como se puede observar en las figuras de evolución de temperaturas de placas para dos y tres meses, una vez reestablecidas las condiciones de ensayo luego de una interrupción existe un tiempo de exposición donde estas temperaturas no registran incrementos de su valor; al permanecer las condiciones de ensayo constantes y no registrarse calentamiento, se deduce que el óxido de aluminio no continuó creciendo durante este período. Para el caso de dos meses la duración, este tiempo fue 188.7 horas y la temperatura de placa se mantuvo alrededor de los 105°C; mientras que para tres meses este tiempo fue de 174.32 horas con una temperatura de placa promedio de 106°C y finalmente la placa A2, luego de la segunda parada, este tiempo fue de 318.78 horas con una temperatura alrededor de 113°C. Luego de transcurrido este período de tiempo la velocidad de crecimiento del óxido mantiene un ritmo similar al que poseía antes de la interrupción.

Es importante remarcar que, posterior a la interrupción del ensayo, las placas fueron retiradas del equipo, secadas mediante aire frío y posteriormente se realizaba las mediciones de espesores de óxido mediante la sonda de corrientes inducidas.

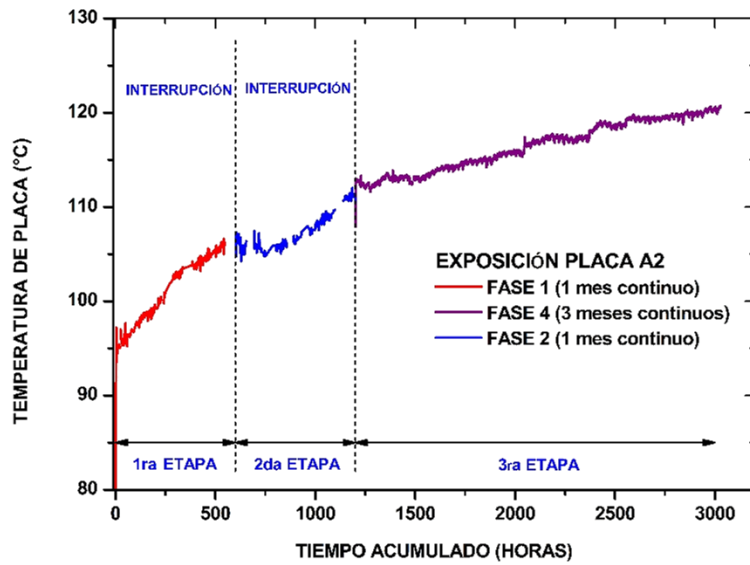


Figura 3.28. Evolución de la temperatura del centro del canal con el tiempo para placa A2, durante cinco meses con interrupción.

En cuanto a los espesores de óxido obtenidos, se comparan los histogramas a dos meses de exposición, para la placa C2 ensayada continuamente (Figura 3.29 a) y la A2 (Figura 3.29 b), ensayada en forma interrumpida por ese período de tiempo. Para el caso de tres meses: placa A1 ensayada en forma discontinua (Figura 3.30 a) y la placa D1 ensayada en forma continua (Figura 3.30 b). Finalmente, en la Figura 3.31 se muestra el histograma final para la placa A2, la cual estuvo cinco meses expuesta en forma discontinua.

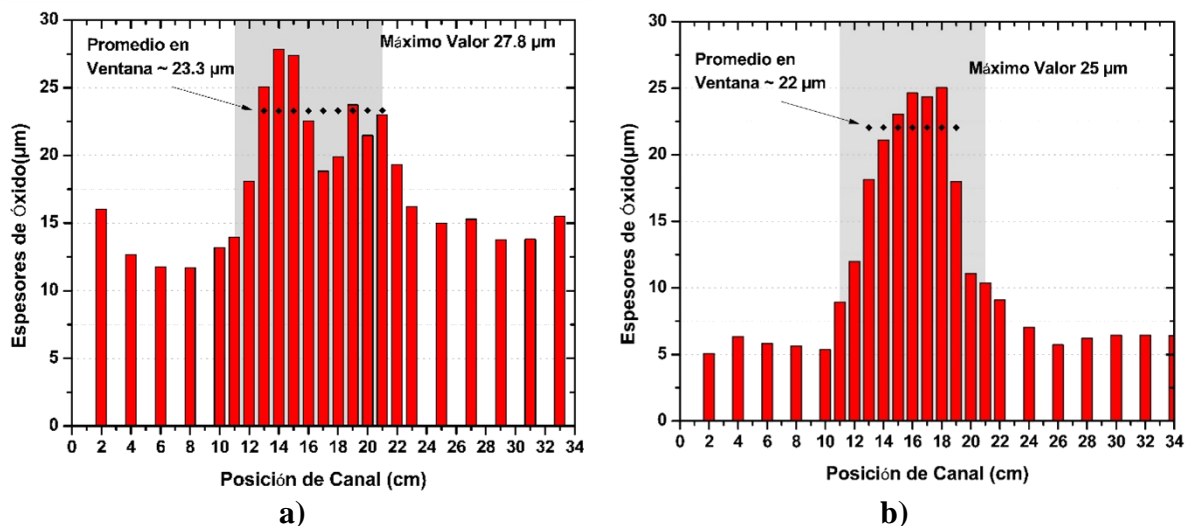


Figura 3.29. Comparación de perfiles de espesor de óxido a lo largo de canal en dos meses. a) Exposición continua y b) Exposición discontinua.

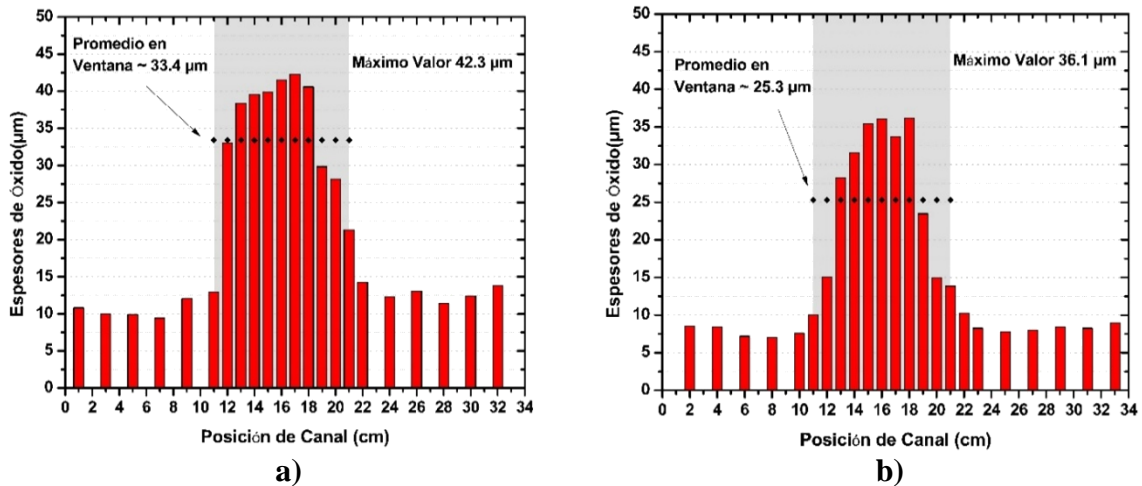


Figura 3.30. Comparación de perfiles de espesor de óxido a lo largo de canal en tres meses. a) Exposición continua y b) Exposición discontinua.

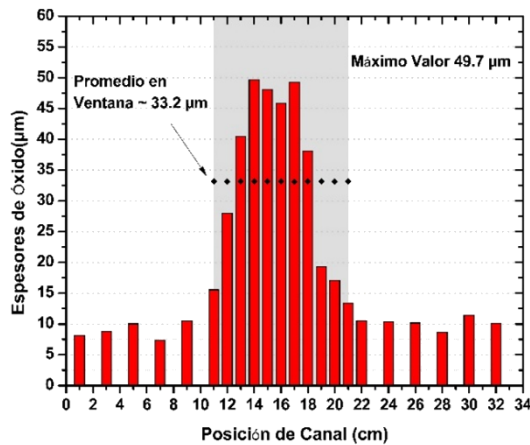


Figura 3.31. Histograma de espesor de óxido en el canal de simulación para la placa A2, en cinco meses de exposición, en tres etapas.

En la **Tabla 3.9** se resumen los valores máximos de espesores de óxidos obtenidos para las condiciones planteadas en los diferentes tiempos de ensayo.

Tiempo de ensayo (horas)	Espesor de óxido máximo (μm)	
	Ensayo Continuo	Ensayo Discontinuo
600	17.1	
1200	27.8	25
1800	42.3	36.1
3000	-	49.7

Tabla 3.9: Máximos espesores de óxido obtenidos en ensayos continuos y discontinuos a diferentes tiempos de ensayo.

En la **Figura 3.32**, se grafican los valores de la **Tabla 3.9**, comparando ambas condiciones de ensayo a iguales tiempos; como resultado, el espesor de óxido producido durante un período

de tiempo dado es menor si la exposición tiene lugar en varias etapas que si se realiza en una sola exposición. Debido a que el tiempo mínimo de exposición fue de 600 horas, el primer punto es común para ambos tipos de ensayos, en el segundo período (1200 horas) la diferencia es de $2.8 \mu\text{m}$ mayor para el ensayo continuo y -finalmente- para 1800 horas, la diferencia fue de $6.2 \mu\text{m}$; es de esperar que a mayores tiempos esta diferencia vaya incrementándose. Finalmente, para el ensayo discontinuo de 3000 horas de exposición, el valor de espesor de óxido alcanzó el valor de diseño de los reactores.

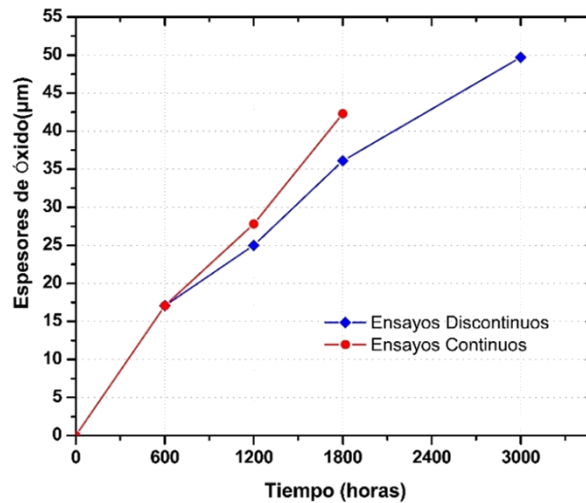


Figura 3.32. Comparación de la cinética de crecimiento de óxido para ensayos continuos y ensayos con interrupciones.

Con respecto al aspecto de las placas, en la **Figura 3.33** se muestran las placas ensayadas por dos meses, en la **Figura 3.34** las placas 3 meses y en la **Figura 3.35** se muestra el aspecto de la placa A2 la cual fue ensayada por 5 meses en forma interrumpida.

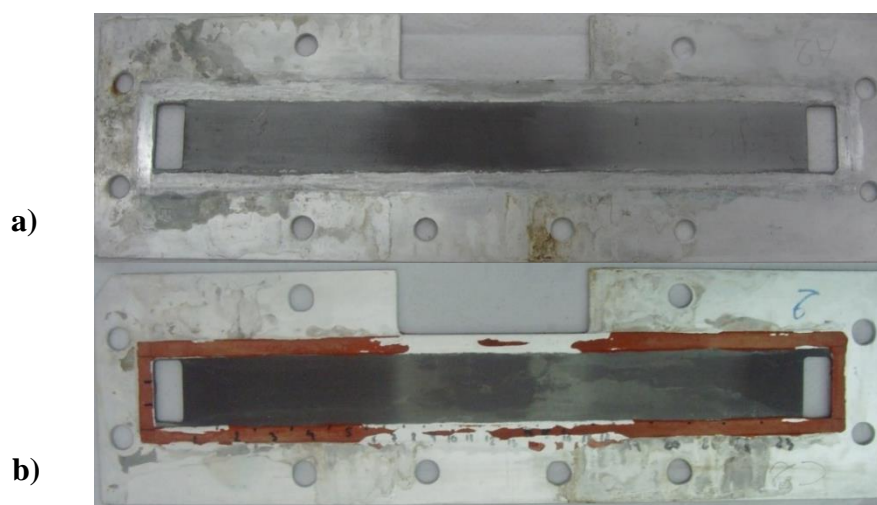


Figura 3.33: a) Aspecto de la placa A2 ensayada por dos meses con una parada intermedia y b) placa C2 ensayada por dos meses en forma continua.

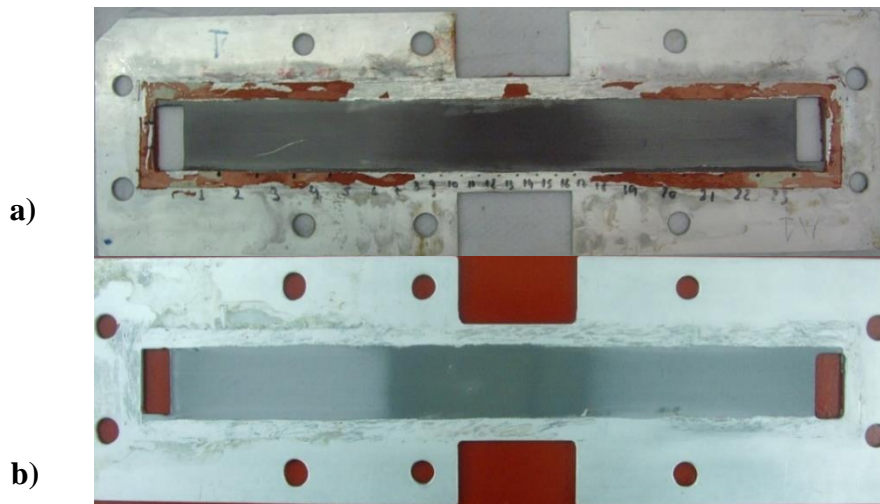


Figura 3.34: a) Aspecto de la placa A1 ensayada por tres meses con una parada intermedia y b) placa D1 ensayada por tres meses en forma continua.



Figura 3.35: Aspecto de la placa A2 la cual fue ensayada en forma discontinua por cinco meses, con dos paradas intermedias.

Mediante la inspección visual de las placas, no se encontró rastro de desprendimiento de óxido en ninguna zona del canal (las marcas que se observan en las figuras fueron realizadas durante el proceso de desarmado del portaplacas).

Los espesores de óxido medidos en esta tesis se acercan al valor límite de $25.4 \mu\text{m}$ encontrado por Griess [11] para ensayos continuos y discontinuos a las 600 horas de exposición (ver **Tabla 3.9**); a pesar de ello, en ninguno de los dos casos se produjo descascamiento del óxido. Con respecto a los resultados de Griess, la velocidad del refrigerante (13.72 m s^{-1}) y pH (5). no están muy alejados a los utilizados en esta tesis; con respecto al pH, el valor utilizado por Griess es muy próximo al valor de menor solubilidad de óxido, por lo que es de esperar que en esta condición el óxido posea un carácter más protector que a otros valores de pHs; en nuestro caso el valor de pH fue 7, por lo que debería esperarse mayor probabilidad de desprendimiento que en el caso de pH 5, por lo que la diferencia en el descascamiento, no se debería atribuir al pH del agua.

Como se mencionó anteriormente, en los ensayos discontinuos se evidenció que después de reiniciarse la exposición, posterior a una parada, las temperaturas de calentamiento de las placas se mantenían relativamente constante durante un período de tiempo, este hecho evidencia que el óxido no estuvo creciendo en ese lapso y -luego de transcurrido éste- el crecimiento continuó con una velocidad similar a la que ocurría antes de la parada. Este efecto podría estar relacionado con la necesidad de reestablecer las mismas condiciones que existían para la oxidación previo a la interrupción del ensayo; se manejan dos posibles causas para la existencia de este tiempo: la primera está relacionada con los procesos difusivos que ocurren

en el óxido; este tiempo podría ser el necesario para reestablecer los perfiles de concentración necesarios para continuar el movimiento de la especie involucradas en la oxidación, ya sea el ion aluminio, el oxígeno o ambos. La segunda causa podría estar relacionada con el secado de las placas, lo que podría haber causado una deshidratación de óxido, resultando de esta manera que la velocidad de difusión en este caso sea menor al que tiene lugar en un óxido hidratado; en la **Tabla 3.10** se muestran los valores de estos tiempos y los máximos espesores de óxido medidos durante la parada correspondiente. También en la **Figura 3.36** se representan los valores de esta tabla, donde se puede ver una relación lineal de este tiempo con respecto al valor del espesor de óxido, el ajuste de estos valores tiene un coeficiente de correlación lineal de 0.9836, y de la pendiente se puede obtener una velocidad necesaria para reestablecer las condiciones previas de oxidación, la cual puede estar relacionada ya sea con una velocidad de difusión o de hidratación del óxido, cuyo valor es de $0.0573 \mu\text{m}/\text{hora}$ (aproximadamente $1.6 \times 10^{-11} \text{ m/s}$).

Tiempo de inducción (horas)	Espesor de óxido máximo (μm)
188.7	17.07
174.32	17.07
318.78	25

Tabla 3.10: Valores de tiempos de inducción despues de las paradas en funcionamiento del equipo y sus correspondientes espesores óxido maximo.

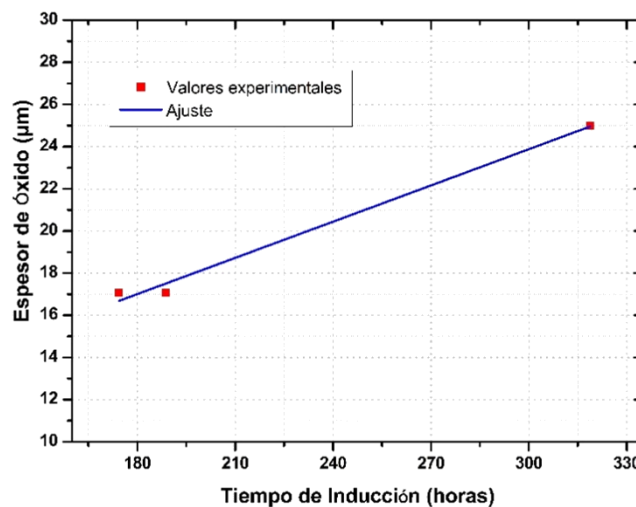


Figura 3.36: Valores experimentales y ajuste lineal del espesor de óxido y tiempo de incubación.

3.5 ENSAYOS DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE EN DISTINTAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS Y DE DISPOSICIÓN DE PROBETAS.

3.5.1 Ensayos de oxidación de probetas en medio estanco a temperatura ambiente en diferentes disposiciones.

El óxido formado sobre la superficie de aluminio está compuesto por al menos dos capas superpuestas, una interna en contacto con el aluminio cuya característica más sobresaliente es su carácter amorfo, mientras que la capa más exterior -en contacto con el medio oxidante- posee un carácter cristalino en su estructura [36], la cual es probablemente generada por un mecanismo de precipitación del material disuelto de la capa de óxido; de esta forma es posible pensar que la formación de esta última capa tiene una dependencia importante con las condiciones hidrodinámicas y térmicas del medio que lo rodea. Aballe [61] reporta que existe fuertes dependencias entre la orientación geométrica de las muestras (horizontal o vertical) y la aparición de picaduras hemisféricas, estas fueron observadas en el caso vertical a causa del desprendimiento por acción de la gravedad de los precipitados catódicos. Por lo tanto podría esperarse que también exista diferencia en la oxidación entre las diferentes disposiciones de las probetas.

En tal sentido, se trata de dilucidar si el efecto de la gravedad juega un rol importante sobre las características del óxido formado. Se utilizaron dos disposiciones de probetas en agua desmineralizada estanca, horizontal y vertical; se expusieron dos probetas de aluminio en cada posición, las cuales se ensayaron en cinco etapas de tiempo. Las etapas tuvieron los siguientes períodos de duración: las dos primeras de quince días y las restantes tres de treinta días cada una, obteniéndose así un total de 120 días de exposición. Una vez finalizada cada etapa, se extrajo cada probeta de los correspondientes recipientes y mediante la técnica de corrientes inducidas se midió su espesor de óxido.

Las probetas utilizadas en el ensayo estanco en posición horizontal estuvieron apoyadas en el fondo de un vaso de precipitado; mientras que las ensayadas en posición vertical estuvieron suspendidas mediante un aislante dentro de un vaso de precipitado sin tener contacto con las paredes o el fondo del recipiente.

En **Figura 3.37** se muestran los aspectos de cada una de las dos probetas utilizadas en la disposición horizontal para cada etapa.


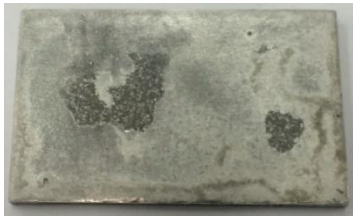






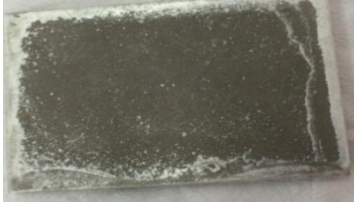

TIEMPO	PROBETA H-1	PROBETA H-2
15 DÍAS		
30 DÍAS		
60 DÍAS		
90 DÍAS		
120 DÍAS		

Figura 3.37. Aspecto de las probetas expuestas a agua estanca en posición horizontal.

De igual manera en la **Figura 3.38** se muestra el aspecto de las dos probetas ensayadas en posición vertical para cada tiempo; en estas imágenes la zona donde se encuentra los agujeros de sujeción corresponde a la parte superior de las probetas.

Como se puede observar en las figuras anteriores, el óxido formado en las probetas verticales presenta una cobertura total de las probetas y regular, excepto en la zona del agujero de sujeción; en cambio, en las probetas horizontales se puede ver un óxido más irregular sobre la superficie, evidenciando zonas donde se puede observar la matriz (aluminio), también en esta

disposición en los bordes de la probeta no se observa óxido formado, por lo que se supone que hay un efecto de borde que genera dicha característica.

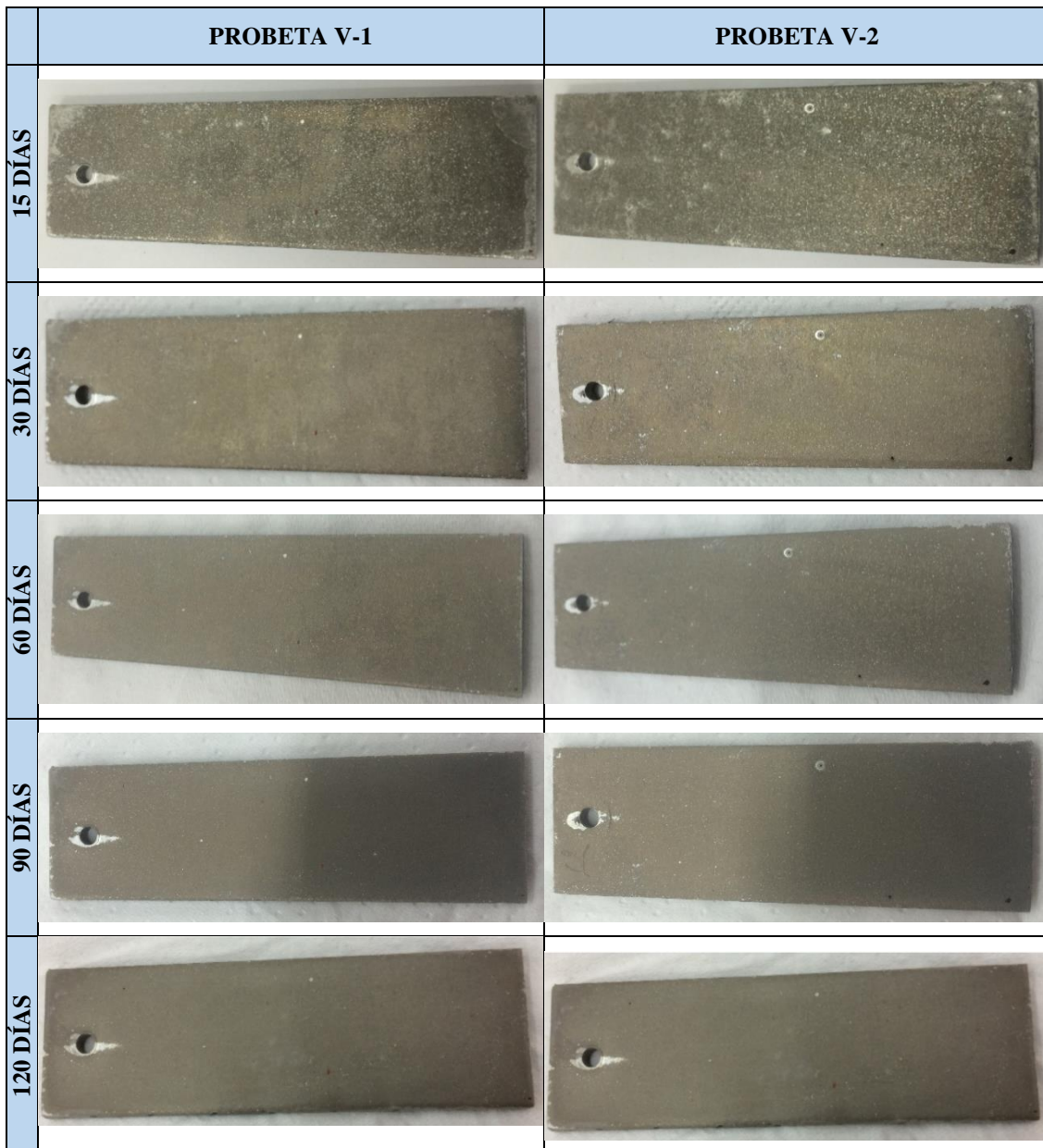


Figura 3.38. Aspecto de las probetas expuestas a agua estanca en posición vertical.

En las probetas horizontales la medición de los espesores de óxido se realizó sobre la cara expuesta al agua, en seis posiciones, ver **Figura 3.39-a**; por cada una de ellas se hicieron tres mediciones. En tanto, en las probetas verticales el esquema de medición fue como se muestra en la **Figura 3.39 - b**, en ella se midieron en 12 posiciones en cada una de las dos caras, repitiéndolas tres veces por posición.

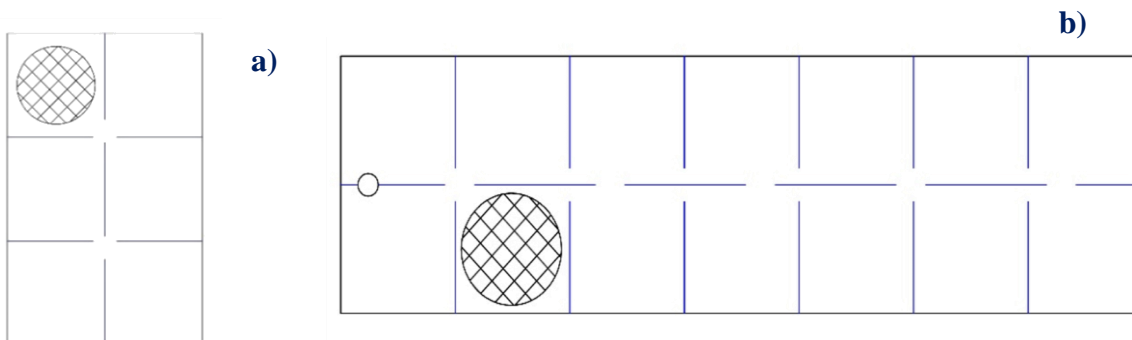


Figura 3.39. Esquema de medición en probetas a) horizontales y b) verticales. Los círculos rayados indican el área cubierta en cada medición.

Los promedios de los resultados de las mediciones de los espesores de óxido se muestran en la **Figura 3.40**; en ella se representaron las cuatro probetas ensayadas en las dos condiciones. Las probetas horizontales se identificaron como **H-1** y **H-2**, mientras que las verticales son **V-1** y **V-2**.

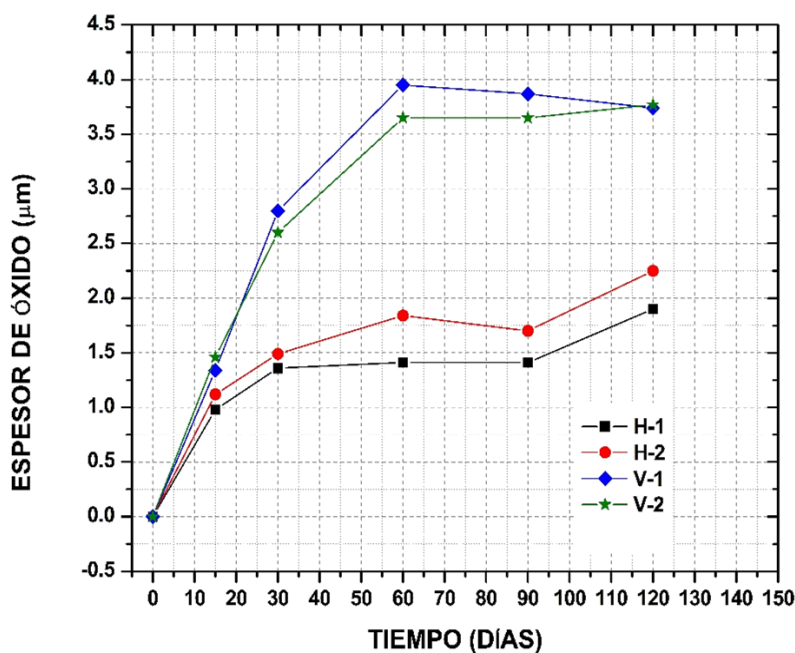


Figura 3.40. Cinética de oxidación en agua desmineralizada para probetas en medios estancos en dos posiciones: (H-1 y H-2) horizontales y (V-1 y V-2) verticales.

También se realizaron pruebas metalográficas sobre las probetas en cada disposición para el último período de exposición (120 días); las imágenes correspondientes se muestran en la **Figura 3.41**.

Como se puede observar en las metalografías las mediciones de los espesores de óxido medidos por la técnica S.E.M. presentan buena concordancia con los valores promedios reportados mediante la técnica de corrientes inducidas (ver **Figura 3.40** y **Figura 3.41**).

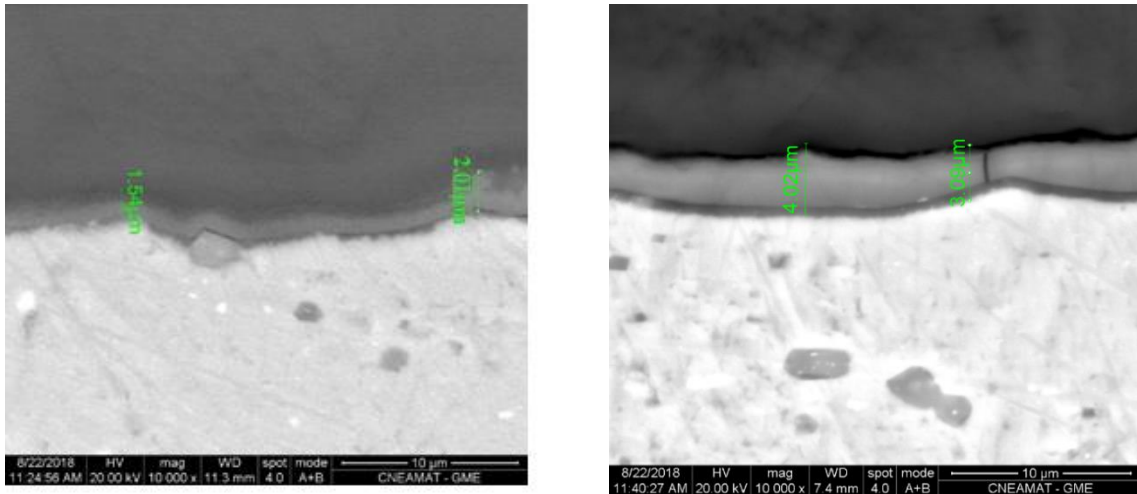


Figura 3.41. Imágenes en microscopio electrónico de barrido de probeta de aluminio oxidada en agua estanca desmineralizada a 120 días de exposición, para disposición HORIZONTAL (izquierda) y disposición VERTICAL (derecha).

La forma de las curvas de crecimiento de óxido de aluminio en agua desmineralizada muestra una tendencia parabólica en ambas disposiciones, donde se observa una marcada aceleración en las instancias iniciales y una ralentización en la velocidad de crecimiento para tiempos mayores en ambos casos. Los resultados muestran que las probetas colocadas en posición vertical sufrieron mayor oxidación que aquellas que estuvieron horizontales durante el mismo tiempo de exposición; los valores obtenidos en las condiciones dadas (temperatura ambiente y ambientes estancos) corresponden a espesores delgados comparados con los producidos en condiciones de reactor.

Según Vermilyea [62,63] la superficie del óxido se hidroliza primero y luego se disuelve para producir especies solubles que permanecen en solución o, a valores intermedios de pH, precipitan como un hidróxido poroso. La disposición de las probetas tendría una fuerte dependencia en la segunda etapa de dicho mecanismo, ya que en posición horizontal los productos disueltos pueden precipitar sobre la superficie de las probetas, generando de esta forma un óxido poroso, mientras que en el caso de las probetas verticales estos productos tendrían poca probabilidad de precipitar permaneciendo en solución por acción de la gravedad. Debido a este hecho, el óxido formado en posición vertical podrá tener un aspecto más homogéneo en su superficie y también podrá ser más protector que aquel que se forma en posición horizontal, el cual tiene una apariencia más heterogénea y por el mecanismo de precipitación su óxido es poroso y por lo tanto menos protector. De esta forma, estos óxidos tendrán espesores más gruesos e irregulares. Los resultados obtenidos muestran esta irregularidad en la superficie; pero, comparando con los obtenidos en posición vertical, los espesores medidos son más delgados. Este hecho podría estar relacionado con una adherencia débil entre el óxido poroso y la matriz, lo cual ocasionaría que durante alguna acción que se realice sobre estas probetas el óxido se desprenda o se dañe, resultando de esta forma un espesor menor. En nuestro caso este posible desprendimiento o daño pudo ocasionarse cuando se realizó la extracción de las probetas o durante la medición de los espesores, debido al contacto que se debe realizar entre el óxido y la sonda de medición.

3.5.2 Ensayos de oxidación en agua desmineralizada en diferentes condiciones hidrodinámicas a temperatura ambiente

Los resultados obtenidos en la sección de oxidación en diferentes disposiciones de probetas en medios estancos, mostraron que los óxidos formados en posición vertical son más protectores que los correspondientes a posición horizontal, lo cual se podría atribuir al hecho de por algún mecanismo se impide la precipitación de las especies disueltas; entonces, es posible pensar que si se renueva forzosamente el medio que está en contacto con las probetas oxidadas, se puede evitar con más eficacia el mecanismo de precipitación; de esta manera, el óxido que se habrá formado posiblemente sea uno más protector; una forma de realizar la renovación del agente oxidante en la superficie es impulsándolo por acción de una bomba.

Por tal razón, se pensó en realizar ensayos de oxidación, exponiendo a probetas de la aleación Al-6061 en su condición T6 a diferentes velocidades de circulación del agua desmineralizada a temperatura ambiente. Se eligieron cuatro condiciones hidrodinámicas diferentes, utilizando el equipo de mangueras y bombas succionadoras descrito en la *Sección Experimental 2.4.2*; éste posibilita regular los caudales de circulación mediante válvulas a las salidas de las bombas.

Se colocaron cuatro probetas, una por cada manguera; las velocidades seleccionadas fueron: 0.05, 0.15, 0.65 y 0.95 m s⁻¹. El tiempo de exposición se distribuyó en cinco períodos similares a los de los ensayos en diferentes posiciones: los dos primeros de quince días cada uno y los restantes tres de treinta días cada uno, alcanzándose un total de 120 días de exposición. Luego de cumplido el tiempo de cada etapa, se procedió a extraer la probeta y se realizó la medida de los espesores de óxido mediante la técnica de corrientes parásitas, para finalmente volver a colocar la probeta dentro de la manguera correspondiente para continuar con la siguiente etapa.

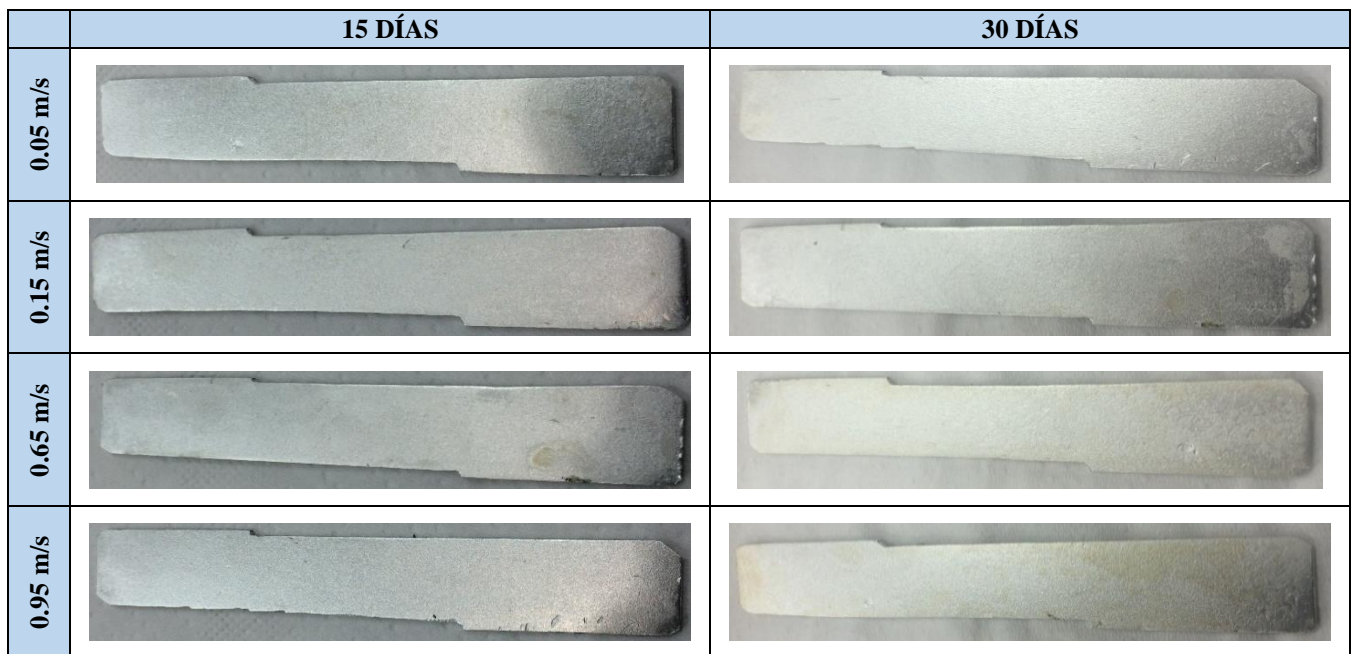


Figura 3.42. Aspecto de las placas ensayadas a diferentes velocidades para 15 y 30 días de exposición.

En las **Figura 3.42 a 3.44**, se muestra la evolución del aspecto de las probetas ensayadas para cada una de las velocidades en los diferentes períodos de tiempo; en estas figuras se puede observar que las apariencias de las probetas para todas las velocidades y tiempos son similares a su apariencia inicial (ver **Figura 2.21 a**) apreciándose su color metálico característico.

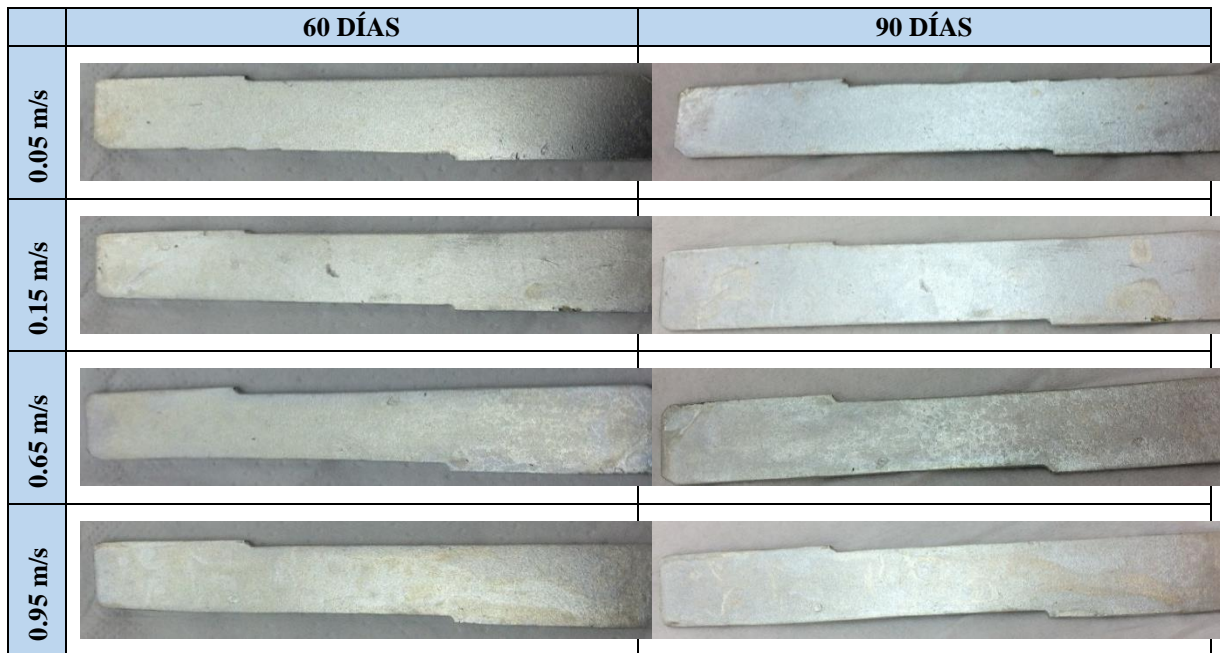


Figura 3.43 Aspecto de las placas ensayadas a diferentes velocidades para 60 y 90 días de exposición.

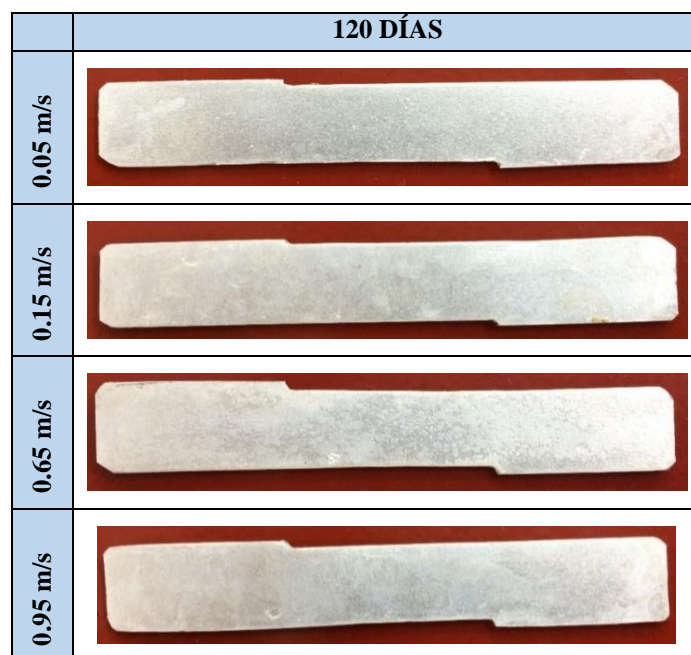


Figura 3.44. Aspecto de las placas ensayadas a diferentes velocidades para 120 días de exposición.

Las mediciones de los espesores de óxido se realizaron en ambas caras de la probeta, en nueve posiciones a lo largo de esta, desde el frente de circulación del agua, haciéndose tres mediciones por posición para finalmente promediarlas. La evolución de los espesores de óxido medidos para las diferentes velocidades en función del tiempo se muestra en forma comparativa en la **Figura 3.45**.

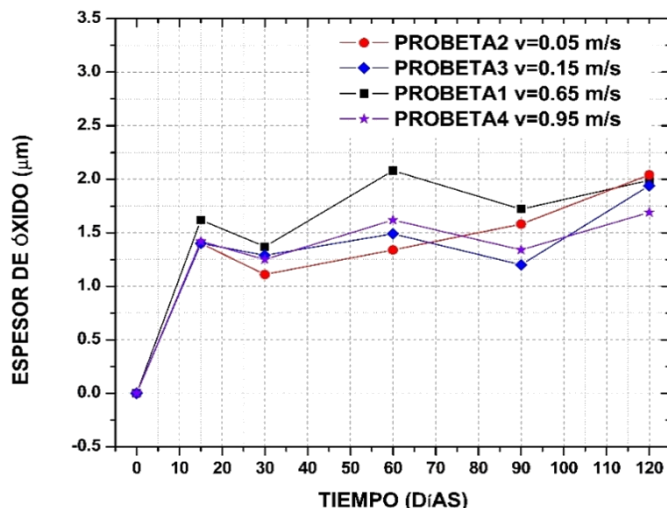


Figura 3.45. Cinética de oxidación de Al-6061 en agua para diferentes velocidades de circulación.

Se realizaron mediciones metalográficas sobre la probeta 2, la cual fue sometida a la menor velocidad de circulación de agua (0.05 m/s), las cuales se pueden observar en la **Figura 3.46**, esta muestra la imagen SEM junto al análisis E.D.S. (espectroscopia de dispersión de energía de rayos X), en la primera se puede observar una zona de alrededor de unas decenas de nanómetros de espesor, en la cual se realizó el análisis de E.D.S. para confirmar la presencia de óxido sobre la superficie del aluminio. En la **Figura 3.46 derecha**, no se observa cantidad apreciable de oxígeno pero sí de aluminio, aunque las proporciones entre estos elementos no son compatibles con un óxido estequiométrico de aluminio, la presencia de aluminio podría indicar la existencia de un óxido de poco espesor, pero en principio con esta técnica no se puede asegurar que la interfaz oscura que se ve en la imagen sea este óxido; de todos modos, si esta zona corresponde a este producto, su espesor es del orden del micrón, lo cual está en concordancia con las mediciones realizada con la técnica de corrientes inducidas. Además, este valor es independiente de la velocidad de circulación en el intervalo cubierto, según se ve en las cinéticas mostradas en la **Figura 3.45**.

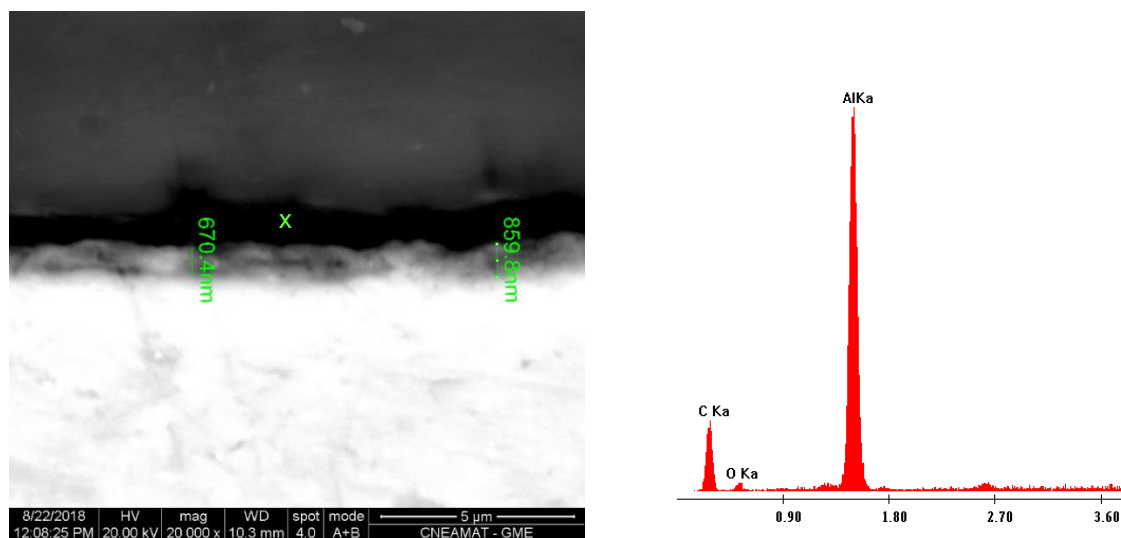


Figura 3.46. Izquierda, Imagen SEM de probeta ensayada en agua a 0.05 m/s de velocidad de circulación. Derecha, Análisis EDAX realizada sobre la zona oscura de la imagen SEM.

A temperatura ambiente el óxido crecido a los 120 días alcanzó los 1.5 a 2 micrones de espesor para las diferentes velocidades de circulación de agua; teniendo en cuenta estos valores y comparando los ensayos estancos en diferentes posiciones de probeta, es probable que el efecto hidrodinámico actúe evitando la formación de un óxido sobre la superficie del aluminio, debido a que la convección forzada del agua evita que los productos de corrosión vuelvan a precipitar; de esta forma, sobre la superficie del aluminio sólo se formaría la capa amorfa protectora.

4 CONCLUSIONES

Los principales logros alcanzados en la presente Tesis de Maestría pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1. En condiciones simuladas similares a las de un reactor experimental, la exposición de placas de aluminio al agua produce una película de óxido que crece con una cinética parabólica, lo que es consistente con un mecanismo controlado por difusión.
2. Se observó que, luego de 5 meses de ensayo en varias etapas en las condiciones de operación nombradas, se alcanzan valores cercanos a los límites de diseño, -aproximadamente 50 μm de espesor de óxido- y una temperatura de placa de alrededor de los 120°C; en efecto, los valores obtenidos para un flujo calórico de 2.23 MW/m² alcanzaron los 49.7 μm de espesor de óxido y un par de grados por encima de los 120°C de temperatura de placa.
3. El gradiente de temperatura a través del óxido genera una aceleración del proceso de oxidación en placas planas. Este hecho está sustentado por la comparación de espesores de óxido para un mismo período de exposición, resultando que el caso donde existe un gradiente de temperatura el óxido tiene un espesor **CUATRO** veces mayor al caso donde no existe dicho gradiente, en iguales condiciones hidráulicas y de disponibilidad de oxígeno disuelto en agua.
4. Se observó que el efecto de las paradas sobre el crecimiento de óxido en sistemas con transferencia térmica; produce un retardamiento de la velocidad de crecimiento. El crecimiento de óxido no se reanuda inmediatamente después de reiniciar la exposición de las placas; existe un período de incubación necesario -el cual depende del espesor del óxido crecido- para que la tasa de crecimiento se iguale a la que tenía antes de la interrupción. Si la difusión se produce por el transporte de iones de aluminio u oxígeno a través de la película de óxido, este tiempo estará relacionado con el transitorio entre la condición de parada -cuando no existe perfil de concentraciones de las especies en el óxido- y la condición estacionaria que corresponde a la situación antes de la parada, con un perfil establecido de difusión de las especies actuantes. Como resultado, el espesor de óxido obtenido para un mismo período de comparación es menor si la exposición tuvo al menos una parada que si se realiza en una sola exposición continua.
5. En condiciones isotérmicas de oxidación del aluminio en agua, el crecimiento del óxido se ve incrementado al aumentar el flujo másico de oxígeno disuelto que llega a la superficie oxidada. En estas condiciones, cuando la disponibilidad de oxígeno disuelto tiende a un valor cercano a cero, parece existir un mínimo valor de espesor de óxido que está cercano a 6 μm , el cual puede estar relacionado con la posibilidad de obtener oxígeno a partir de la descomposición del agua en la superficie de oxidación. En la operación normal de un reactor nuclear experimental el efecto del flujo másico de oxígeno es despreciable, siendo más preponderante otros factores como, por ejemplo, el ya mencionado gradiente de temperatura. Por ejemplo, para lograr el mismo nivel de oxidación que en condiciones de transferencia térmica, los ensayos isotérmicos necesitan un flujo másico de oxígeno **DIEZ** veces mayor. También, -a igual condición hidrodinámica y de disponibilidad de oxígeno- en el sistema con transferencia calórica se obtuvieron espesores de óxido **CUATRO** veces mayor que en el caso isotérmico.

Todos estos hechos confirman que la presencia del gradiente de temperatura tiene un efecto muy importante en el proceso de oxidación de las placas combustibles.

6. Se observó que la posición vertical u horizontal de las probetas de aluminio expuestas en agua desmineralizada y a temperatura ambiente afecta la oxidación del metal, obteniéndose óxidos más regulares y de mayor espesor para el caso de probetas dispuestas verticalmente, probablemente debido a la diferencia de morfología entre la estructura de los óxidos de ambos casos. Probablemente al evitarse la precipitación de los elementos disueltos -para la posición vertical- debido al escurrimiento por la gravedad, se forman óxidos menos porosos y por lo tanto más protectores que en el caso de oxidación horizontal en las mismas condiciones.
7. Se midió la oxidación de aluminio en agua a temperatura ambiente para velocidades de circulación de este fluido entre los 0.05 a 0.95 m/s en tiempos de hasta 120 días de exposición, obteniéndose espesores de óxido que estuvieron en el orden del error de medición de la técnica de corrientes inducidas para todas las velocidades; mediante imágenes de microscopio de barrido electrónico -para el caso de la menor velocidad- se midió un espesor entre el metal y la resina de inclusión del orden de los 1000 nm, cuya estequiometría no se pudo confirmar mediante un análisis de E.D.S.; de todas formas, los óxidos formados fueron menores que en el caso de los ensayos estancos a temperatura ambiente y por el mismo tiempo, hecho que podría confirmar la hipótesis de formación de óxidos más finos cuando se evita la re-precipitación de los elementos disueltos en la solución, lo que en estos casos se debe a la convección forzada impuesta.
8. La simulación del proceso de oxidación de placas combustibles tipo MTR, sólo puede ser realizadas en facilidades que tengan la capacidad de producir transferencia térmica a través de la placa en estudio; aquellos sistemas isotérmicos, tal el caso de los ensayos en autoclaves tanto estáticas como rotatorias, se alejan de las condiciones reales de operación de los reactores nucleares de investigación, por lo que los resultados no son representativos de la condición deseada.

5 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

En base a los resultados obtenidos y el análisis de este trabajo se plantean como posibles futuras líneas de investigaciones los siguientes puntos:

1. Estudio del **MECANISMO** de oxidación de placas de aluminio para combustibles nucleares de reactores experimentales en servicio.
2. Evaluar y comparar con datos bibliográficos, la dirección de crecimiento del óxido de aluminio, se buscara evaluar la velocidad relativa de movimiento de los iones Al^{+3} y O^{-2} con el fin de determinar si el plano de reacción para el crecimiento se encuentra en los extremos de la capa de óxido o en algún punto intermedio.
3. Medir el coeficiente de transporte de calor de los iones involucrados en el óxido de aluminio para diferentes valores de gradientes de temperatura.
4. En el mismo sentido realizar el estudio, vía mecanismos de termodinámica de procesos irreversibles, sobre la influencia del gradiente de temperatura en el flujo másico de los iones.
5. Verificar si el tiempo de incubación, que se observa cuando se realizan paradas intermedias, ocurre en el caso que se mantengan a las placas en contacto con agua durante este periodo; es decir que durante la interrupción no se las seque.
6. Adquirir datos que permitan elaborar correlaciones para predecir la oxidación de las placas en distintas condiciones de operaciones de los reactores nucleares de investigación.
7. Realizar experiencias de oxidación de placas de aluminio para diferentes flujos calóricos, poniendo énfasis en los flujos altos, los cuales podrían ser posibles escenarios de futuros diseños de reactores de investigación.
8. Generar conocimientos útiles para evaluar alternativas en el diseño y la operación del combustible que contribuya a controlar el impacto del fenómeno de oxidación.

6 REFERENCIAS

- [1] IAEA, Research Reactor Database, (2018). <https://nucleus.iaea.org/RRDB/RR/ReactorSearch.aspx?filter=0> (accessed February 21, 2018).
- [2] C.D. West, RESEARCH REACTORS - AN OVERVIEW, 2009.
- [3] M. Kaminski, Aqueous Corrosion of Aluminum- Based Nuclear Fuel, Argonne, 2003.
- [4] E. Shaber, Micro-Pitting of 6061-O Aluminim fuel Plates During Hydroxide Coating, 1998.
- [5] Y.S. Kim, G.L. Hofman, a. B. Robinson, J.L. Snelgrove, N. Hanan, Oxidation of aluminum alloy cladding for research and test reactor fuel, J. Nucl. Mater. 378 (2008) 220–228. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.06.032.
- [6] K.Y. Lee, Y.W. Tahk, D. Jo, Effect of oxide layer growth on fuel temperature of mini fuel plates, Prog. Nucl. Energy. 91 (2016) 153–158. doi:10.1016/j.pnucene.2016.04.013.
- [7] J. Mazza, J.R. Galvele, Corrosion of superpure aluminium in distilled water at high temperature, J. Nucl. Mater. 13 (1964) 92–99. doi:10.1016/0022-3115(64)90071-6.
- [8] W.R. Gambill, Thermal-hydraulic constraints on water-cooled research reactor performance, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 249 (1986) 53–57. doi:10.1016/0168-9002(86)90241-X.
- [9] R.E. Pawel, G.L. Yoder, D.K. Felde, B.H. Montgomery, M.T. McFee, The corrosion of 6061 aluminum under heat transfer conditions in the ANS corrosion test loop, Oxid. Met. 36 (1991) 175–194. doi:10.1007/BF00938461.
- [10] J.C. Griess, H.C. Savage, T.H. Mauney, T.H. Mauney, J.G. Rainwater, ALUMINUM BY WATER. PART II. INFLUENCE OF EFFECT OF HEAT FLUX ON THE CORROSION OF WATER TEMPERATURE, VELOCITY, AND pH ON CORROSION-PRODUCT FORMATION, 1961.
- [11] J.C. Griess, H.C. Savage, J.L. English, EFFECT OF HEAT FLUX ON THE CORROSION OF ALUMINUM BY WATER. PART IV, 1964.
- [12] J.C. Griess, H.C. Savage, T.H. Mauney, T.H. Mauney, J.G. Rainwater, EFECT OF HETA FLUX ON THE CORROSION OF ALUMINUM BY WATER PART III, 1961.
- [13] E. Shaber, G. Hofman, Corrosion Minimization For Research Reactor Fuel, (2005).
- [14] M.L. Griebenow, TRA Oxide Film Control and Surveillance, 1977.
- [15] G.L. Hofman, J.L. Snelgrove, Corrosion of Iowa State University UTR-10 Fuel Plates, 1993.
- [16] E.L. Shaber, Iowa State REsearch Reactor Fuel Cladding Surface Quality Evaluation, 1999.
- [17] IAEA, Corrosion of research reactor aluminium clad spent fuel in water., 2009. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1637_web.pdf.

- [18] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Tech. Pap. 19 (1987) 100.
- [19] H.P. Godard, The corrosion of light metals, Wiley, 1967. <https://books.google.com.ar/books?id=8dlRAAAAMAAJ>.
- [20] B.Y.R.K. Hart, The Formation of Films on Aluminium, (1956). <http://pubs.rsc.org/-/content/articlepdf/1957/tf/tf9575301020>.
- [21] L.J. Barker, H.P. Godard, unpublished work, 1960.
- [22] W.J. Bernard, J.J. Randall, The Reaction between Anodic Aluminum Oxide and Water, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 822–825. doi:10.1149/1.2428230.
- [23] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, 1974. <https://books.google.com.ar/books?id=QjxRAAAAMAAJ>.
- [24] P.H. Hsu, Formation of X-ray Amorphous and Crystalline Aluminum Hydroxides, Clays Clay Miner. 11 (1962) 299–300. doi:10.1346/CCMN.1962.0110130.
- [25] C.J. Serna, J.L. White, S.L. Hem, Anion-Aluminum Hydroxide Gel Interactions¹, Soil Sci. Soc. Am. J. 41 (1977) 1009. doi:10.2136/sssaj1977.03615995004100050041x.
- [26] S.A. Khalil, A.N. Martin, J.P. Sci, S.L. Hem, E.J. Russo, S.M. Bahal, R.S. Lev, Effect of pH of Precipitation on Antacid Properties of Hydrous Aluminum Oxide, 59 (1970) 317–321.
- [27] D.G. ALTENPOHL, Use of Boehmite Films For Corrosion Protection of Aluminum, CORROSION. 18 (1962) 143t–153t. doi:10.5006/0010-9312-18.4.143.
- [28] R. HADDAD, A. BURKART, C. LAFONT, R. AMORUSO, EXPERIMENTAL SIMULATION OF AL FUEL PLATE OXIDATION, in: Trans. RRFM 2009, Viena, Austria, 2009: pp. 18–22.
- [29] S.J. Pawel, K. Felde, R.E. Pawel, Influence of pH on Corrosion of 6061 Aluminum Under React or Heat Transfer, 1995.
- [30] J.E. DRALEY, W.E. RUTHER, Aqueous Corrosion of Aluminum, CORROSION. 12 (1956) 31–38. doi:10.5006/0010-9312-12.9.31.
- [31] A. Berzins, J. Evans, R. Lowson, Aluminium corrosion studies. II. Corrosion rates in water, Aust. J. Chem. 30 (1977) 721. doi:10.1071/CH9770721.
- [32] R.J. LOBSINGER, J.M. ATWOOD, Corrosion of Aluminum In High Purity Water, CORROSION. 13 (1957) 50–52. doi:10.5006/0010-9312-13.9.50.
- [33] S. Castet, J.L. Dandurand, J. Schott, R. Gout, Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90–350°C): Experimental study and modeling, Geochim. Cosmochim. Acta. 57 (1993) 4869–4884. doi:10.1016/0016-7037(93)90126-H.
- [34] J.H. GREENBLATT, Initial Corrosion of Aluminum Alloys In High Temperature Water, CORROSION. 19 (1963) 295t–299t. doi:10.5006/0010-9312-19.9.295.
- [35] J.H. GREENBLATT, A.F. McMILLAN, Polarization Studies of Aluminum Alloys In Water at 200 C and 300 C, CORROSION. 19 (1963) 146t–155t. doi:10.5006/0010-

9312-19.4.146.

- [36] M. Wintergerst, B. Kapusta, Study of the generalized corrosion of an aluminium alloy used for the fuel cladding of the Jules Horowitz material testing reactor ., Proc. Res. React. Fuel Manag. Hamburg, 2008. (n.d.) 1–8. doi:www-ist.cea.fr/publica/exl-doc/200800000764.pdf.
- [37] T.-K. Yeh, D.D. Macdonald, A.T. Motta, Modeling water chemistry, electrochemical corrosion potential, and crack growth rate in the boiling water reactor heat transport circuits - I: the damage-predictor algorithm, Nucl. Sci. Eng. 121 (1995) 468–482. doi:10.13182/NSE95-A24148.
- [38] W.G. Burns, P.B. Moore, No Title, Radiat. Eff. 30 (1976) 233.
- [39] Y.L. Kim, P.L. Andersen, T.M. Angeliu, No Title, Corrosion. 109 (1996).
- [40] R.S. Ondrejcin, Evaluation of Mark 22 cladding, (1983). https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:16035143 (accessed June 6, 2018).
- [41] J.C. Griess, H.C. Savage, T.H. Mauney, J.L. English, EFFECT OF HEAT FLUX ON THE CORROSION OF ALUMINUM BY WATER PART I. EXPERIMENTAL EQUIPMENT AND PRELIMINARY TEST RESULTS, 1960.
- [42] Y.S. Kim, G.L. Hofman, N.A. Hanan, J. L. Snelgrove, Prediction Model for Oxide Thickness on Aluminum Alloy Cladding During Irradiation, in: Int. Meet. Reduc. Enrich. Res. Test React., Chicago, Illinois, n.d.
- [43] Q. Lu, S. Qiu, G.H. Su, Development of a thermal-hydraulic analysis code for research reactors with plate fuels, Ann. Nucl. Energy. 36 (2009) 433–447. doi:10.1016/j.anucene.2008.11.038.
- [44] M. Gharib, M. Arkani, a. Hossnirokh, Design and application of MTR fuel assemblies in new proposed inverted mode, Nucl. Eng. Des. 240 (2010) 2981–2987. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.05.044.
- [45] IAEA, Good Practices for Water Quality Management in Research Reactors and Spent Fuel Storage Facilities, IAEA Nucl. Energy Ser. (2011) 4–6.
- [46] R. Haddad, a B.R. Amoroso, Estudio De Oxidación De Placas De Aluminio En Condiciones De Transferencia Térmica, (2010).
- [47] A. Leenaers, E. Koonen, Y. Parthoens, P. Lemoine, S. Van den Berghe, Post-irradiation examination of AlFeNi clad U3Si2 fuel plates irradiated under severe conditions, J. Nucl. Mater. 375 (2008) 243–251. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.01.013.
- [48] M. Wintergerst, N. Dacheux, F. Datcharry, E. Herms, B. Kapusta, Corrosion of the AlFeNi alloy used for the fuel cladding in the Jules Horowitz research reactor, J. Nucl. Mater. 393 (2009) 369–380. doi:10.1016/j.jnucmat.2009.06.003.
- [49] D. Valdez Tordoya, OXIDACION DE PLACAS COMBUSTIBLES DE ALUMINIO DE COMBUSTIBLES MTR EN CONDICIONES DE TRANSFERENCIA TERMICA, Buenos Aires, 2013.
- [50] R.S. Alwitt, The Growth of Hydrous Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1322. doi:10.1149/1.2401679.
- [51] A.L. Capparelli, Fisicoquímica básica, 1a ed, La Plata, 2013.

- [52] J.R. Galvele, G.S. Duffo, DEGRADACIÓN DE MATERIALES CORROSIÓN, 1ra ed., Buenos Aires, 2006.
- [53] D.D. T. Bergman, A. Lavine, F.P. Incropera, FUNDAMENTALS OF HEAT and MASS TRANSFER, 7th ed., 2011.
- [54] Yunus A. Cengel, Transferencia de calor y masa: enfoque practico, 3 (2007) 930.
- [55] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, Taylor & Francis, 2004. <https://books.google.com.ar/books?id=WDI18hA006AC>.
- [56] J.E. Draley, S. Mori, R.E. Loess, The Corrosion of 1100 Aluminum in Water from 50°C to 95°C, 114 (n.d.) 353–354.
- [57] C.P. Flynn, Point Defects and Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1972.
- [58] S.R. De Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, North-HollandPub. Company, 1951. <https://books.google.com.ar/books?id=vzoFAAAAMAAJ>.
- [59] J.F. Smith, D.T. Peterson, M.F. Smith, An interpretation of Q^* in thermotransport, J. Less Common Met. 106 (1985) 19–26. doi:10.1016/0022-5088(85)90361-3.
- [60] J.E. Draley, S. Mori, R.E. Loess, The Corrosion of 1100 Aluminum in Oxygen-Saturated Water at 70°C, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 622. doi:10.1149/1.2425840.
- [61] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3 . 5 % NaCl solution, 43 (2001). doi:10.1016/S0010-938X(00)00166-9.
- [62] D.A. Vermilyea, Aluminum + Water Reaction, (1968).
- [63] W.J. Liang, P. a. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu, Corros. Sci. 76 (2013) 119–128. doi:10.1016/j.corsci.2013.06.035.

7 APÉNDICE A

7.1 ARMADO DE PORTAPLACAS

En este apartado se explicara la etapa de armado de los canales de agua, aceite y el posicionamiento del portaplacas entre los dos circuitos.

El armado de los canales se logra mediante la utilización de las placas de aluminio y el juego de juntas. Con respecto a las juntas utilizadas, ellas están formadas por láminas comprimidas (mezclas de fibras sintéticas con cauchos y otros materiales). En este caso se utilizó la marca “Teadit-NA1040”, donde el caucho que se utiliza es Nitrílica, el cual proporciona mayor resistencia a la temperatura y al ataque químico con respecto a otros cauchos; este tipo de juntas posee excelentes características de compresibilidad y sellabilidad.

Se manufacturaron 3 tipos de juntas: la Tipo “1” es la que conformaba el canal central de agua (se utilizó uno por cada ensayo), la Tipo “2” para formar los canales de fluido térmico (se utilizó dos, uno por cada rama) y finalmente las de Tipo “3” para las ventanas de ingreso y egreso de agua (se utilizó 4 de este tipo por ensayo, dos por cada portaplaca). En la **Figura 7.1 a** se muestra un croquis con las dimensiones correspondientes de cada tipo de junta y en la **Figura 7.1 b** se muestra el aspecto de ellas terminadas.

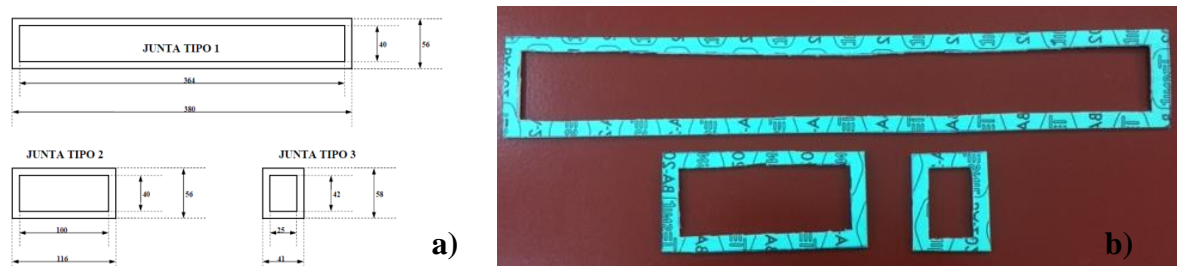


Figura 7.1. a) Plano con medidas (en mm) de los tipos de juntas utilizadas. b) Aspecto final de las juntas utilizadas.

También se utilizó una placa extra de aluminio, de la misma aleación que las placas a ensayar. La misma se posiciona entre las dos placas a ensayar, conteniendo en su interior a la junta que forma el canal de agua (Tipo “1”). Esta placa extra tiene dos funciones en el armado del canal: la primera, evita que la junta de canal se comprima demás, de forma de asegurar que el espesor del canal sea constante a todo lo largo, con un valor de 2.5 mm; la segunda función es contener a la junta de canal, ya que podría ocurrir que por exceso de torque esta junta tienda a moverse hacia fuera alterando las dimensiones. Además se utilizó pegamento marca “Siloc” de alta temperatura para fijar las juntas en su posición.

A continuación se detallan brevemente los pasos más importante relacionados con el armado del sistema de portaplacas.

Primero: Se realiza la limpieza de los portaplacas, con papel y alcohol.

Segundo: Sobre cada uno de los portaplacas, se pegan dos juntas Tipo “3” y una Tipo “2”, en los alojamientos correspondientes. El pegado se realiza sobre una de las dos caras de las juntas,

dejando secar dicho pegamento por un tiempo de alrededor de 24 horas. En la **Figura 7.2. a** se muestran estas juntas pegadas en el porta placas.

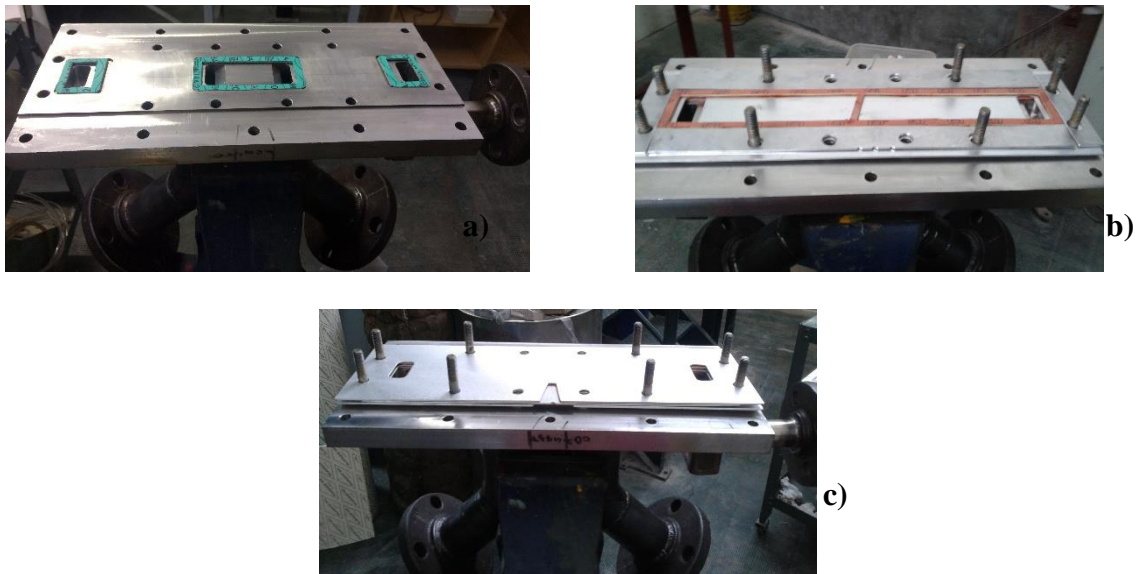


Figura 7.2. a) Vista de portaplacas con juntas de tipo “2” y “3”. **b)** Vista de portaplacas, con junta tipo “1” y placa separadora. **c)** Vista de porta placas con segunda placa de ensayo.

Tercero: En uno de los porta placas se coloca el pegamento sobre la cara expuesta de las tres juntas que se colocaron en el paso anterior; además, se posicionan seis tornillos que servirán de guía para la correcta ubicación de las placas. A continuación se procede a colocar la primera placa a ensayar, teniendo en cuenta la correcta ubicación con respecto a las entradas y salidas de los fluidos, así como también la ubicación de los respectivos orificios de las termocupas. Posteriormente, se coloca la placa separadora sobre la primera placa, luego se pone pegamento sobre una de las dos caras de la junta tipo “1” y se la posiciona en el alojamiento central de la placa separadora. Con el objeto de evitar que esta junta se cierre hacia el centro del canal, se utiliza un segmento de junta cuyo largo es igual al ancho del canal, la cual se coloca en el centro del canal, sin pegamento. Este paso se puede observar en la **Figura 7.2.**

El posicionamiento de la junta del canal de agua (tipo “1”) es de gran importancia para el correcto desarrollo de las experiencias; para lograr esto se debe dejar secar el pegamento utilizado para fijar esta junta a la primera placa por un tiempo de 24 horas, además el secado debe realizarse en condiciones finales de armado, es decir que se ejerza la presión sobre este que tendrá una vez concluido el armado, para ello durante las 24 horas de duración se coloca el segundo portaplaca para ejercer la presión deseada sobre la junta.

Cuarto: Transcurrido las 24 horas, se retira el portaplaca superior, y el segmento extra de junta. Es necesario verificar que la junta de canal de agua este correctamente posicionado como se explicó en el paso anterior. Luego se comienza con el pegado de la segunda placa a ensayar. Para ello se coloca pegamento sobre la cara de junta de agua expuesta y también sobre las juntas que están colocadas en el portaplaca superior (el que se retiró previamente); luego se coloca la segunda placa sobre la junta de agua, **Figura 7.2 c.**

Quinto: A continuación se coloca el segundo porta placas sobre el conjunto (**Figura 7.3. a**) y se coloca el resto de los tornillos, utilizando un torquímetro se ajusta el torque de los tornillos a 1 Nm (**Figura 7.3. b**). Este ajuste se realiza repetidas veces y con una secuencia específica, para lograr una presión igual en todos los puntos del porta placas.



a)



b)

Figura 7.3. a) Montaje de segundo PortaPlaca. b) Ajuste de los tornillos.

Finalmente, se coloca el sistema portaplacas en la facilidad y se vuelve a ajustar el torque de los tornillos.

8 CONGRESOS Y PUBLICACIONES

- Valdez D., Amoruso R. y Haddad R. – **“Oxidación de placas combustibles de Aluminio de Combustibles MTR en condiciones de transferencia térmica”** - XL Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Diciembre -2013, Buenos Aires Argentina.
- Valdez D., Amoruso R. y Haddad R. - **“Oxidación de placas de Aluminio de combustibles MTR en condiciones de transferencia térmica”** – Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 14° SAM-CONAMET, Octubre 2014, Santa Fe Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. - **“Oxidación de placas de Aluminio de combustibles MTR en condiciones de transferencia térmica”** - Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Diciembre -2015, Buenos Aires Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Oxidation of aluminum plates MTR fuel in thermal transfer conditions”**-RRFM 2015, Bucarest Rumania.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Oxidación de placas de aluminio de combustibles MTR en condiciones de transferencia térmica”** - 16° Reunión de combustibles Gerencia ciclo del Combustible Nuclear, Junio 2016, Buenos Aires Argentina.
- Chocrón M., Conti C., Valdez D. y Haddad R. – **“Similitud térmica e hidrodinámica para modificaciones en la temperatura y velocidad de circulación en experimentos de corrosión de Aluminio en combustibles de reactores de investigación”** - 16° Reunión de combustibles Gerencia ciclo del Combustible Nuclear, Junio 2016, Buenos Aires Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Estudio de la oxidación de placas de aluminio tipo combustible MTR”** - 17° Reunión de combustibles Gerencia ciclo del Combustible Nuclear, Septiembre 2017, Buenos Aires Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Oxidation studies of MTR fuel plates in reactor conditions”** – RRFM 2017, Rotterdam Holanda.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Estudio de la oxidación de placas de aluminio de combustible tipo MTR en condiciones de reactor”** - Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Diciembre -2017, Buenos Aires Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. – **“Oxidation studies of MTR fuel plates in reactor conditions”** – RRFM 2018, Múnich Alemania.
- Haddad R. y Valdez D. **“Estudio de la oxidación de placas de la aleación aa6061 en condiciones de transferencia térmica”** - Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET, Octubre 2018, Bariloche Argentina.
- Haddad R. y Valdez D. **“Oxidation studies of MTR fuel plates in reactor conditions”** – XI Corrosion Latinamerican Congress Octubre 2018, Buenos Aires Argentina.
- D.Valdez. Tordoya, R. Haddad, R. Amoruso, **Oxidation of Aluminum Plates MTR Fuel in Thermal Transfer Conditions**, Procedia Mater. Sci. 9 (2015) 604–611. doi:10.1016/j.mspro.2015.05.036.

9 AGRADECIMIENTOS

A mi familia en Argentina y Bolivia por el apoyo incondicional a la distancia, especialmente a mi madre Yolanda Tordoya por su apoyo y confianza.

Muy especialmente a mi director Roberto Haddad, principalmente por darme la oportunidad de ingresar al grupo de Corrosión, así como también por su constante apoyo, apuntalamiento e interés en este trabajo de tesis.

A todos mis compañeros del Departamento de Corrosión, por el compañerismo y su dedicación en llevar a delante cada uno de los temas de trabajo y por hacer más llevadero cada uno de los días que nos toca compartir.

Al grupo de la Gerencia de Materiales (administrativos, técnicos, profesionales y autoridades), por haber brindado el apoyo al proyecto en diferentes maneras.

Al personal y docente del Instituto Jorge A. Sabato, por compartir sus conocimientos y permitir realizar los cursos de la mejor manera posible.

A los varios compañeros de los diferentes años de cursada de la maestría, brindándome su compañerismo y por los momentos compartidos.

A mis compañeros Evelina Linardi, Ana Forte, Damian Vazquez, Jhon Torres, Juan Collet, Enzo Gomez, Eduardo Fuentes Quesada, Edgar Ibañez, Silvia Fernandez, Carolina Hurtado y el grupo de América Resiste, por su fundamental compañía a lo largo de estos años.

A Roberto Amoroso, Julio Migliore, Fernando Rodriguez, Claudio Lafont, Rodrigo Perez, Luis Vela quienes forman parte del grupo que controla y mantiene durante las 24 horas de todos los días de funcionamiento del loop de oxidación.

Al grupo del ENDE (Ensayos No Destructivos), especialmente al Dr. Javier Fava, por permitirme llevar a cabo las mediciones de espesores de óxido en sus laboratorios. Como así también al grupo de Metalografía del Departamento de Materiales, por facilitarme y ayudarme con las imágenes de microscopia de Barrido y óptico.

Al grupo ECRI, especialmente a Daniel Podesta, por su gran predisposición y por los trabajos en la laminación de las placas ensayadas.

Al Luis Vazque y Mauricio Chocron con el importantísimo asesoramiento en diversos temas relacionados con los ensayos realizados.

Al proyecto RA-10, por su apoyo en equipamiento y recursos necesarios para llevar adelante los trabajos de investigación.