



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E NA FORMAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS A BASE DE Zr-Nb PARA APLICAÇÃO NUCLEAR

Rodrigo Vitorino da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro


Rio de Janeiro
Novembro de 2017


EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA NA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO
E NA FORMAÇÃO DE HIDRETOS EM LIGAS A BASE DE Zr-Nb PARA APLICAÇÃO
NUCLEAR

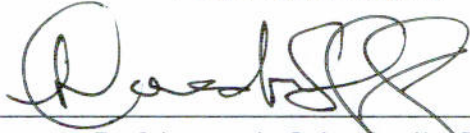
Rodrigo Vitorino da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:


Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ


Eng. Leandro Martins de Oliveira, M.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ


Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO de 2017

Silva, Rodrigo Vitorino da

Efeito da Adição de Elementos de Liga na Absorção de Hidrogênio e na Formação de Hidretos em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação Nuclear/ Rodrigo Vitorino da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

X, 58 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 53-58.

1. Zircônio. 2. Nuclear. 3. Hidrogênio. 4. Hidreto. I. Ribeiro, Rafaella Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Efeito da Adição de Elementos de Liga na Absorção de Hidrogênio e na Formação de Hidretos em Ligas a Base de Zr-Nb para Aplicação Nuclear.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar comigo a todo momento, me abençoando, protegendo e colocando pessoas especiais na minha vida que me abençoam de acordo com o seu propósito.

Aos meus pais pela educação, sustento e incentivo aos estudos.

A Camila por estar ao meu lado em todos esses anos, permitindo compartilhar momentos bons e ruins, sempre me incentivando a não desanimar e completar esta etapa.

A minha orientadora Rafaella por todos os ensinamentos técnicos, acadêmicos, profissionais e comportamentais; pelo carinho e atenção dados em todo este tempo de pesquisa.

Ao professor Dilson pelos ensinamentos e por ter me dado a oportunidade de fazer uma iniciação científica que me permitiu conhecer novas pessoas e adquirir conhecimentos técnicos que vão além das matérias da graduação.

A todos os colegas da graduação que me acompanharam, que me ajudaram a agregar conhecimento e que me proporcionaram diversos momentos de alegria e descontração durante esta etapa.

A todos do Laboratório de Propriedades Mecânicas, em especial ao Gabriel, Leandro e Thaís, que acompanharam minha pesquisa mais de perto.

Ao professor Leonardo e ao Leandro por terem participado da banca examinadora.

Ao Laboratório TERMIC, onde foi feita a laminação das ligas estudadas, e ao Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia onde foi feita a preparação das amostras.

A todos os professores e funcionários do PEMM.

Ao CNPq pelo apoio financeiro em parte do período de iniciação científica.

“Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar.” Josué 1.9.

“O que as suas mãos tiverem que fazer, que o façam com toda a sua força, pois na sepultura, para onde você vai, não há atividade nem planejamento, não há conhecimento nem sabedoria.” Eclesiastes 9.10.

“Busquem, pois, em primeiro lugar o reino de Deus e a sua justiça, e todas essas coisas lhes serão acrescentadas.” Mateus 6.33.

“Não estou dizendo isso porque esteja necessitado, pois aprendi a adaptar-me a toda e qualquer circunstância. Sei o que é passar necessidade e sei o que é ter fartura. Aprendi o segredo de viver contente em toda e qualquer situação, seja bem alimentado, seja com fome, tendo muito, ou passando necessidade. Tudo posso naquele que me fortalece.” Filipenses 4.11-13.

“Pois Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas. A Ele seja a glória para sempre! Amém.” Romanos 11.36.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Efeito da adição de elementos de liga na absorção de hidrogênio e na formação de hidretos em ligas a base de Zr-Nb para aplicação nuclear

Rodrigo Vitorino da Silva

Novembro/2017

Orientadora: Rafaella Martins Ribeiro

Curso: Engenharia Metalúrgica

Ligas a base de zircônio são utilizadas na indústria nuclear devido as suas boas propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão e, principalmente, baixa capacidade de absorção de nêutrons. Entretanto, durante as condições de operação do reator, o material está sujeito a diversos fenômenos, entre eles a absorção de hidrogênio, podendo levar à formação de hidretos que são causadores de efeitos deletérios ao material. Para aumentar o tempo de operação desses componentes, é necessário o desenvolvimento de novas ligas que retardem ou inibam esse efeito.

Este trabalho tem como objetivo propor uma nova composição de liga de zircônio (Zir-Brasil-2) e avaliar seu desempenho comparando com duas ligas comerciais. Para isto, as ligas foram fundidas e submetidas a um processamento termomecânico e tratamento térmico. A interação com o hidrogênio e a formação de hidretos foram avaliadas através de ensaios de cinética de absorção, difração de raios-X e microscopia óptica.

A curva de cinética de absorção de hidrogênio mostra que a liga Zir-Brasil-2 apresenta uma absorção inicial, chegando à uma quantidade absorvida de 0,4%p. de H após 25 horas. A análise de difração de raios-X indica a formação parcial de ZrH nas três ligas após hidrogenação gasosa. As micrografias indicam que a liga Zr-Nb apresenta hidretos menos alinhados, a liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta hidretos mais alongados e os hidretos observados na liga Zir-Brasil-2 estão mais próximos.

O conjunto de resultados mostra que a liga Zir-Brasil-2 apresenta bom potencial para utilização comercial visto que possui características similares às aquelas encontradas nas ligas comerciais.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for degree of Metallurgical Engineer.

Effect of addition of alloying elements in hydrogen absorption and hydride formation in Zr-Nb-based alloys for nuclear application

Rodrigo Vitorino da Silva

November/2017

Advisor: Rafaella Martins Ribeiro

Course: Metallurgical Engineering

Zirconium based alloys are used in the nuclear industry owing to its good mechanical properties, good corrosion resistance, and mainly, low absorption cross-section. However, during the operation of the reactor, the Zr-alloy is submitted to several phenomena, such as hydrogen absorption, which can lead to the formation of hydrides, causing deleterious effect in the material. In order to increase the operating time of these components, it is necessary to develop new alloys that delay or inhibit this effect.

The aim of this study is to develop a new Zr-alloy (Zir-Brasil-2) and evaluate its performance, comparing it to commercial alloys. In order to do this, the alloys were melted and submitted to a thermomechanical processing and heat treatment. The hydrogen interaction and hydride formation were evaluated through hydrogen absorption test, X-ray diffraction and optical microscopy.

The hydrogen absorption kinetic curve shows the Zir-Brasil-2 alloy presents a initial absorption and it absorbs 0,4 wt.%H after 25 hours. The X-ray diffraction analysis indicate the partial formation of ZrH in the three alloys after hydrogenation gaseous. The micrographs indicate the Zr-Nb alloy presents less aligned hydrides, the Zr-Nb-Sn-Fe alloy presents more elongated hydrides, and the hydrides observed in the Zir-Brasil-2 alloy are more close.

The results show that the Zir-Brasil-2 alloy presents a good potential to commercial utilization since it has similar features as commercial alloys.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. ENERGIA NUCLEAR NO MUNDO..... | 3 |
| 2.1.1. Energia nuclear no Brasil..... | 3 |
| 2.2. REATORES NUCLEARES..... | 5 |
| 2.3. ELEMENTO COMBUSTÍVEL..... | 7 |
| 2.4. ZIRCÔNIO..... | 9 |
| 2.5. LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA REATORES PWR..... | 10 |
| 2.6. EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA..... | 12 |
| 2.6.1. Efeito do cromo..... | 13 |
| 2.6.2. Efeito do estanho..... | 14 |
| 2.6.3. Efeito do ferro..... | 15 |
| 2.6.4. Efeito do molibdênio..... | 17 |
| 2.6.5. Efeito do nióbio..... | 18 |
| 2.6.6. Efeito do oxigênio..... | 19 |
| 2.7. FABRICAÇÃO DA VARETA COMBUSTÍVEL..... | 20 |
| 2.9. INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL..... | 23 |
| 2.10. EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS DE ZIRCÔNIO..... | 26 |
| 2.10.1. Efeito da concentração de hidrogênio..... | 26 |
| 2.10.2. Efeito da distribuição dos hidretos..... | 26 |
| 2.10.3. Efeito da orientação dos hidretos..... | 27 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... | 29 |
| 3.1 MATERIAIS..... | 29 |
| 3.1.1. Fusão das ligas..... | 29 |
| 3.1.2. Processamento Termomecânico..... | 31 |
| 3.1.2.1. Laminação a quente..... | 31 |
| 3.1.2.2. Laminação a frio..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 3.1.2.3. Tratamento térmico | 32 |
| 3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 33 |
| 3.2.1. Cinética de absorção de hidrogênio | 33 |
| 3.2.1.1 Preparação das amostras..... | 33 |
| 3.2.1.2. Realização do ensaio | 33 |
| 3.2.2. Hidrogenação gasosa | 34 |
| 3.2.2.1. Preparação das amostras..... | 35 |
| 3.2.2.2. Realização da hidrogenação | 35 |
| 3.2.3. Difração de raios-X | 35 |
| 3.2.3.1. Preparação das amostras..... | 35 |
| 3.2.3.2. Realização do ensaio | 35 |
| 3.2.4. Microscopia ótica | 36 |
| 3.2.4.1. Preparação das amostras..... | 36 |
| 3.2.4.2. Realização da análise | 36 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 37 |
| 4.1. FUSÃO DAS LIGAS | 37 |
| 4.2. PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO..... | 38 |
| 4.3. TRATAMENTO TÉRMICO | 39 |
| 4.4. CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO..... | 40 |
| 4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X | 42 |
| 4.6. MICROSCOPIA ÓTICA | 46 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 51 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 52 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 53 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) (Adaptado de [6]). | 4 |
| Figura 2. Circuito de funcionamento de um reator PWR (Adaptado de [12]). | 6 |
| Figura 3. Elemento combustível e seus componentes (Adaptado de [5]). | 8 |
| Figura 4. Diagrama Zr-Cr (Adaptado de [28]). | 14 |
| Figura 5. Diagrama Zr-Sn (Adaptado de [28]). | 15 |
| Figura 6. Diagrama Zr-Fe (Adaptado de [28]). | 16 |
| Figura 7. Diagrama Mo-Zr (Adaptado de [28]). | 17 |
| Figura 8. Diagrama Zr-Nb (Adaptado de [28]). | 18 |
| Figura 9. Diagrama Zr-O (Adaptado de [28]). | 19 |
| Figura 10. Processo de fabricação das varetas combustíveis. | 20 |
| Figura 11. Textura desenvolvida durante o trabalho a frio (Adaptado de [17]). | 21 |
| Figura 12. Microestrutura parcialmente recristalizada da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe: presença de grãos alongados e alta densidade de discordâncias (Adaptado de [44]). | 22 |
| Figura 13. Microestrutura completamente recristalizada da liga Zr-1Nb: presença de grãos equiaxiais e precipitados uniformemente distribuídos (Adaptado de [44]). | 22 |
| Figura 14. Perfis de energia potencial para (a) difusão na rede, (b) difusão incluindo um tipo de aprisionamento (Adaptado de [49]). | 23 |
| Figura 15. Sítios intersticiais octaédrico e tetraédrico na estrutura hc e ccc (Adaptado de [50]). | 24 |
| Figura 16. Diagrama Zr-H (Adaptado de [51]). | 25 |
| Figura 17. Efeito da concentração de H nas propriedades mecânicas na Zircaloy-4 (Adaptado de [52]). | 26 |
| Figura 18. (a) Camada de hidretos (Adaptado de [55]) e (b) blister de hidretos (Adaptado de [56]) formados na Zircaloy-4. | 27 |
| Figura 19. Exemplo de hidretos (a) circunferenciais e (b) radiais (Adaptado de [52]). | 28 |
| Figura 20. Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400. | 30 |
| Figura 21. Cadinho de Cu resfriado a água contendo o lingote gerado após a fusão e o capturador de O ₂ . | 31 |
| Figura 22. Rota de processamento termomecânico utilizada para estudo das ligas. | 31 |
| Figura 23. Etapas da laminação a quente. | 32 |
| Figura 24. Etapas da laminação a frio. | 32 |
| Figura 25. Equipamento utilizado no ensaio de cinética de absorção de hidrogênio. | 34 |
| Figura 26. Microscópio Olympus utilizado para obtenção das micrografias. | 36 |
| Figura 27. Lingote da liga Zir-Brasil-2 após a fusão. | 38 |
| Figura 28. Chapa da liga Zir-Brasil-2 após processamento termomecânico. | 38 |
| Figura 29. Valores de dureza Vickers da liga Zir-Brasil-2 em diferentes condições. | 39 |
| Figura 30. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das ligas em estudo. | 40 |
| Figura 31. Difratoograma padrão das fases existentes nas ligas após análise. | 43 |
| Figura 32. Difratoograma da liga Zr-Nb antes e após hidrogenação. | 43 |
| Figura 33. Difratoograma da liga Zr-Nb-Sn-Fe antes e após hidrogenação. | 44 |
| Figura 34. Difratoograma da liga Zir-Brasil-2 antes e após hidrogenação. | 44 |
| Figura 35. Diferença no formato do pico entre as amostras da liga Zir-Brasil-2 antes e após hidrogenação. Sobreposição de picos de Zr-α e ZrH após hidrogenação. | 45 |
| Figura 36. Micrografia da liga Zr-Nb (aumento de 50x nominal). | 46 |
| Figura 37. Micrografia da liga Zr-Nb (aumento de 100x nominal). | 46 |
| Figura 38. Micrografia da liga Zr-Nb-Sn-Fe (aumento 50x nominal). | 47 |
| Figura 39. Micrografia da liga Zr-Nb-Sn-Fe (aumento 100x nominal). | 47 |
| Figura 40. Micrografia da liga Zir-Brasil-2 (aumento 50x nominal). | 48 |
| Figura 41. Micrografia da liga Zir-Brasil-2 (aumento 100x nominal). | 48 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Características dos elementos combustível de Angra 1 e 2 [14]. | 7 |
| Tabela 2. Características do Zr elementar (Adaptado de [15]). | 9 |
| Tabela 3. Ligas de zircônio de uso industrial (elementos em % peso ou ppm) [23]. | 11 |
| Tabela 4. Seção de choque de absorção de nêutrons (1 barn = 10^{-28} m ²) [15]. | 13 |
| Tabela 5. Características dos elementos utilizados na fusão das ligas. | 29 |
| Tabela 6. Massa (em gramas) dos elementos utilizados para a produção dos lingotes das ligas. | 29 |
| Tabela 7. Características dos lingotes gerados após fusão. | 37 |
| Tabela 8. Características das chapas após processamento termomecânico. | 38 |
| Tabela 9. Dureza Vickers da liga Zir-Brasil-2 em diferentes condições de processamento. | 39 |
| Tabela 10. Valores do ensaio de cinética de absorção de hidrogênio para as ligas estudadas. | 41 |

1. INTRODUÇÃO

Devido ao constante crescimento global, muitos esforços têm sido feitos para aumentar a oferta energética e a energia nuclear se configura como uma das tecnologias mais importantes para suprir esta demanda [1]. A tecnologia nuclear usa a energia liberada durante a fissão nuclear (divisão do núcleo atômico) de determinados átomos. Ela foi desenvolvida pela primeira vez na década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial, em pesquisas focadas na produção de bombas, utilizando isótopos de urânio ou plutônio. Na década de 1950, as atenções se voltaram para fins pacíficos de geração de energia [2].

A geração de eletricidade através da energia nuclear reduz a quantidade de energia gerada a partir de combustíveis fósseis (carvão e petróleo), reduzindo as emissões de gases causadores do efeito estufa. Outra vantagem é a quantidade necessária de combustível: menos combustível proporciona mais energia, o que representa uma significativa economia não só de matéria-prima como também no transporte, manuseio e extração do combustível nuclear. A produção de energia elétrica também é contínua; uma usina nuclear é capaz de gerar eletricidade por quase 90% do tempo anual. Isto reduz a volatilidade dos preços de outros combustíveis e facilita o planejamento energético [3].

No Brasil, cálculos apresentados pelo Ministério de Minas e Energia no Plano Nacional de Energia 2030 [4] confirmam que é relativamente grande o potencial de geração nuclear no Brasil e que, no atual nível de conhecimento das reservas e da tecnologia, pode-se concluir que a geração nuclear é uma alternativa efetiva para ajudar a suprir a demanda energética brasileira. Um dos aspectos necessários para atingir este potencial é o desenvolvimento de tecnologia nacional necessária para dominar toda cadeia de produção de energia nuclear, desde a extração do urânio até a distribuição de energia. Isto garantiria os suprimentos necessários para as usinas instaladas e geraria grande economia para o país.

Partindo desta visão, a COPPE, em parceria com o FINEP e a INB, possui um projeto cujo objetivo é desenvolver ligas de zircônio para serem utilizadas nos reatores brasileiros. As ligas de zircônio são utilizadas na fabricação de varetas que compõem o elemento combustível dos reatores instalados no Brasil. O desenvolvimento deste projeto permitirá ao país deter tecnologia para o desenvolvimento de ligas metálicas especiais, entre elas a de zircônio. A previsão é de que, com a detenção dessa tecnologia, o Brasil passe a economizar mais de 15 % do preço do elemento combustível importado [5].

Durante a operação dos reatores nucleares brasileiros, as ligas de zircônio são submetidas às condições severas de corrosão, radiação e interação com o hidrogênio. Nesta interação, o hidrogênio pode ser absorvido pelo material. Quando o hidrogênio absorvido excede o limite de solubilidade na liga, ocorre à formação de hidretos, reduzindo a ductilidade e a tenacidade à fratura.

Como a composição química da liga e a rota de fabricação da vareta combustível impactam diretamente na absorção de hidrogênio e na formação de hidretos, este trabalho tem como objetivo propor uma composição inédita de liga de zircônio, chamada Zir-Brasil-2, e avaliar seu desempenho comparando com duas ligas comerciais. As três ligas foram fundidas e submetidas a um processamento termomecânico e tratamento térmico para adequação da microestrutura. A interação com o hidrogênio e a formação de hidretos nas três ligas após tratamento térmico foram avaliadas através de ensaios de cinética de absorção e difração de raios-X. As características dos hidretos formados após hidrogenação gasosa foram analisadas por microscopia ótica.

Os resultados do ensaio de cinética de absorção de hidrogênio mostram que as ligas Zir-Brasil-2 e Zr-Nb iniciam a absorção de hidrogênio assim que são submetidas as condições de hidrogenação, enquanto que a liga Zr-Nb-Sn-Fe não apresenta uma absorção inicial. Porém, as três ligas apresentam taxas de absorção diferentes. As micrografias mostram uma distribuição uniforme de hidretos ao longo da espessura das amostras. A liga Zr-Nb apresenta hidretos menos alinhados e os hidretos da liga Zir-Brasil-2 estão mais próximos. O espaçamento inter-hidretos observado na liga Zr-Nb-Sn-Fe é maior. Os resultados deste estudo mostram que a liga Zir-Brasil-2 apresenta bom potencial para uma futura aplicação na área visto que suas características são similares às aquelas encontradas nas ligas utilizadas nos reatores nucleares atualmente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ENERGIA NUCLEAR NO MUNDO

A energia nuclear é a terceira fonte de energia mais utilizada mundialmente. Atualmente, existem no mundo 445 reatores nucleares ligados à rede elétrica em 31 países com capacidade total para produzir cerca de 389 GWe. Existem também 170 usinas aprovadas e com expectativa para entrarem em operação dentro de 8-10 anos que contribuirão com cerca de 177 GWe [6]. Dezesesseis países dependem da energia nuclear para pelo menos 25% de sua eletricidade. Coreia do Sul e Bulgária obtém mais de 30% de sua energia a partir da energia nuclear, enquanto que nos EUA, Reino Unido, Espanha, Romênia e Rússia é quase 20%. O Japão é projetado para depender da energia nuclear por mais de 25% e é esperado que retome a esse nível após o acidente em Fukushima. A França obtém cerca de 75% de sua energia elétrica a partir da energia nuclear. Entre os países que não possuem usinas nucleares, Itália e Dinamarca obtém quase 10% de sua energia a partir da energia nuclear [7].

Em dezembro de 2015, o acordo de Paris consolidou anos de negociações com um acordo entre 188 países para limitar as emissões de dióxido de carbono. Muitos países estão impulsionando ativamente o crescimento de seus planos de produção de energia nuclear para fazer frente aos compromissos que assumiram quanto às mudanças climáticas [1].

2.1.1. Energia nuclear no Brasil

A procura da tecnologia nuclear no Brasil começou na década de 50, com o Almirante Álvaro Alberto. O Almirante, entre outros feitos, criou o Conselho Nacional de Pesquisa em 1951 e importou duas ultracentrifugadoras da Alemanha para o enriquecimento do urânio em 1953. Era de se imaginar que o desenvolvimento transcorresse numa velocidade maior, porém são obscuras as reais causas que impediram este deslanche e o país não passou da instalação de alguns centros de pesquisas na área nuclear [8].

Em 1970, o governo decidiu buscar propostas para uma planta nuclear inicial. O contrato para Angra 1 foi atribuído à Westinghouse e a construção começou em 1971 em Angra dos Reis, cidade costeira entre Rio de Janeiro e São Paulo. Esta é hoje a Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA). Em 1975, o governo adotou uma política para se tornar totalmente autossuficiente em tecnologia nuclear e assinou um acordo com a Alemanha Ocidental para o fornecimento de oito unidades

nucleares. As duas primeiras (Angra 2 e 3) deviam ser construídas imediatamente e as outras eram para ter 90% de conteúdo brasileiro sob acordo de transferência de tecnologia. No entanto, problemas econômicos no Brasil fizeram com que as construções de Angra 2 e 3 fossem interrompidas e todo programa foi reorganizado no final da década de 80. A construção de Angra 2 foi retomada em 1995 e, após revisão política, em maio de 2015 o governo afirmou que Angra 3 será a última usina nuclear construída como um projeto de obras públicas [1].

O Brasil atualmente possui duas usinas nucleares em operação (Angra 1 e Angra 2) cuja produção de eletricidade em 2015 foi de 13.900 GWh ou 2,8 % da energia elétrica do país [4], e uma em construção (Angra 3) com obras iniciadas em 2010 e conclusão prevista para 2021. Os planos de expansão da matriz elétrica brasileira preveem a construção de 4 a 8 usinas nucleares num horizonte até 2030, localizadas no Nordeste e no Sudeste do país [1].



Figura 1. Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA) (Adaptado de [6]).

2.2. REATORES NUCLEARES

Um reator nuclear produz e controla a liberação de energia gerada a partir da divisão atômica de certos elementos [9]. Os principais componentes de um reator nuclear são [10]:

- Elemento combustível: contém o combustível nuclear que gera todo o calor;
- Líquido refrigerante: material que passa pelo núcleo transferindo o calor do combustível para a turbina;
- Turbina: transforma o calor do líquido refrigerante em eletricidade;
- Vaso de contenção: estrutura que separa o reator do ambiente. Possui geralmente a forma de cúpula, feito de concreto reforçado com aço;
- Torres de resfriamento: em algumas plantas é necessário dissipar o excesso de calor que não pôde ser convertido em energia devido às leis da termodinâmica. Emitem apenas vapor de água limpa.

Existem vários tipos de reatores nucleares. Eles podem ser classificados quanto à capacidade de produzir energia elétrica, tipo de combustível, meio refrigerante e moderador. São eles [11]:

- PWR (*Pressurized Water Reactor*) – Reator de Água Pressurizada;
- BWR (*Boiling Water Reactor*) – Reator de Água Fervente;
- PHWR (*Pressurized Heavy Water Reactor*) – Reator de Água Pesada Pressurizada;
- AGR & Magnox (*Gas-cooled Reactor*) – Reator Arrefecido à Gás;
- RBMK & EGP (*Light Water Graphite Reactor*) – Reator de Água Leve e Moderado à Grafite;
- FBR (*Fast Neutron Reactor*) – Reator de Nêutrons Rápidos.

O princípio de utilização da energia nuclear para produzir eletricidade é o mesmo para a maioria dos tipos de reatores. A energia liberada a partir da fissão contínua dos átomos do combustível é utilizada em um fluido para produzir vapor. Este vapor é usado para acionar as turbinas que produzem eletricidade [9].

O reator a água pressurizada (PWR) é utilizado em Angra 1 e 2. Em uma usina PWR, a fissão dos átomos de urânio dentro das varetas do elemento combustível aquece a água que passa pelo reator a uma temperatura média de 320°C. Para que a água não entre em ebulição, é mantida uma pressão 157 vezes maior que a pressão atmosférica. O gerador de vapor realiza uma troca de calor entre a água deste primeiro circuito e a do circuito secundário, que são independentes entre si. Com essa

troca de calor, a água do circuito secundário se transforma em vapor e movimenta a turbina - a uma velocidade de 1.800 rpm - que, por sua vez, aciona o gerador elétrico. Esse vapor, depois de mover a turbina, passa por um condensador, onde é refrigerado pela água do mar, trazida por um terceiro circuito independente. A existência desses três circuitos impede o contato da água que passa pelo reator com a dos demais [2]. A figura 2 mostra o circuito de funcionamento de um reator PWR.

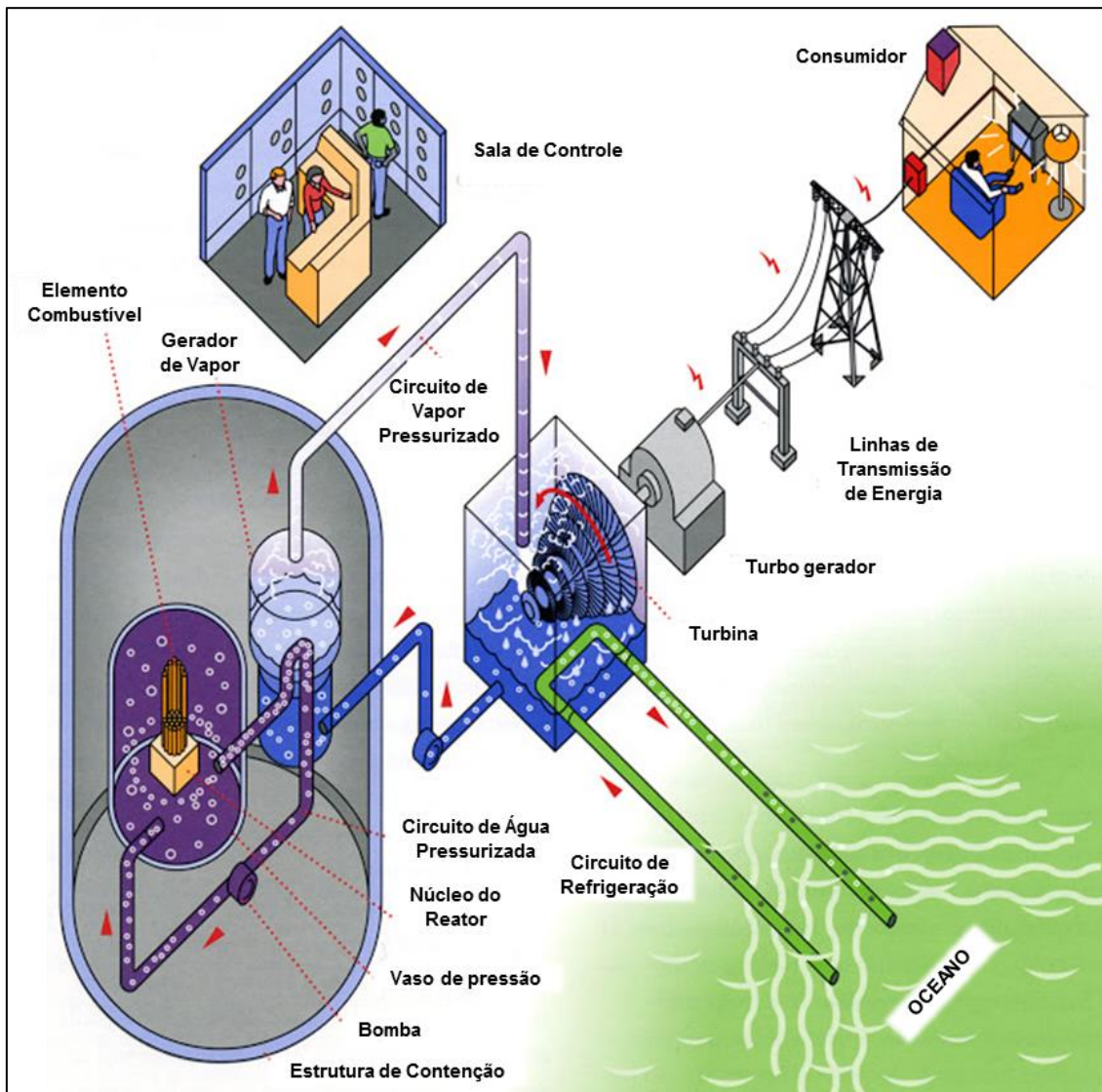


Figura 2. Circuito de funcionamento de um reator PWR (Adaptado de [12]).

2.3. ELEMENTO COMBUSTÍVEL

Os principais componentes do elemento combustível são [5]:

- Vareta combustível: tubo metálico que contém o material físsil (pastilhas de UO_2 sinterizadas e enriquecidas com U-235), fechado por tampões terminais, mantendo as pastilhas e os produtos gasosos produzidos durante a irradiação totalmente isolados;
- Bocal superior e inferior: elementos estruturais de ligação entre o elemento combustível e a estrutura do reator, orientando o fluxo de água para os canais de refrigeração das varetas combustíveis. São fabricados em aço inoxidável;
- Grades espaçadoras: mantêm a posição das varetas combustíveis dentro do elemento combustível. São fabricadas em ligas de níquel ou zircônio;
- Varetas de controle: são varetas que contém material absorvedor de nêutrons, como cádmio e boro, no qual controla a reação de fissão dos átomos, mantendo a segurança do reator.
- Tubo guia da vareta de controle: são guias para as varetas de controle entrarem no elemento combustível. São fabricados em ligas de zircônio.

A figura 3 mostra o elemento combustível e seus componentes. O elemento combustível utilizado na usina Angra 1 é de tecnologia Westinghouse. Seu conjunto possui 235 varetas combustíveis, oito grades espaçadoras, 20 tubos guias e dois bocais (um inferior e um superior). Já o elemento combustível fabricado para abastecer Angra 2 é de tecnologia Siemens/Areva e seu conjunto possui 236 varetas combustíveis, nove grades espaçadoras e dois bocais (inferior e superior) [13]. Cada elemento combustível pode oferecer energia elétrica para 42.000 residências de porte médio durante um mês [14]. A tabela 1 apresenta outras características dos elementos combustíveis utilizados em Angra 1 e 2.

Tabela 1. Características dos elementos combustível de Angra 1 e 2 [14].

| Elemento Combustível | Angra 1 | Angra 2 |
|----------------------|--------------|--------------|
| Quantidade | 121 | 193 |
| Varetas | 28.435 | 45.548 |
| Pastilhas | 10,5 milhões | 17,5 milhões |
| Comprimento | 4,00 m | 5,00 m |
| Peso – urânio | 411 kg | 543 kg |
| Peso – total | 600 kg | 840 kg |

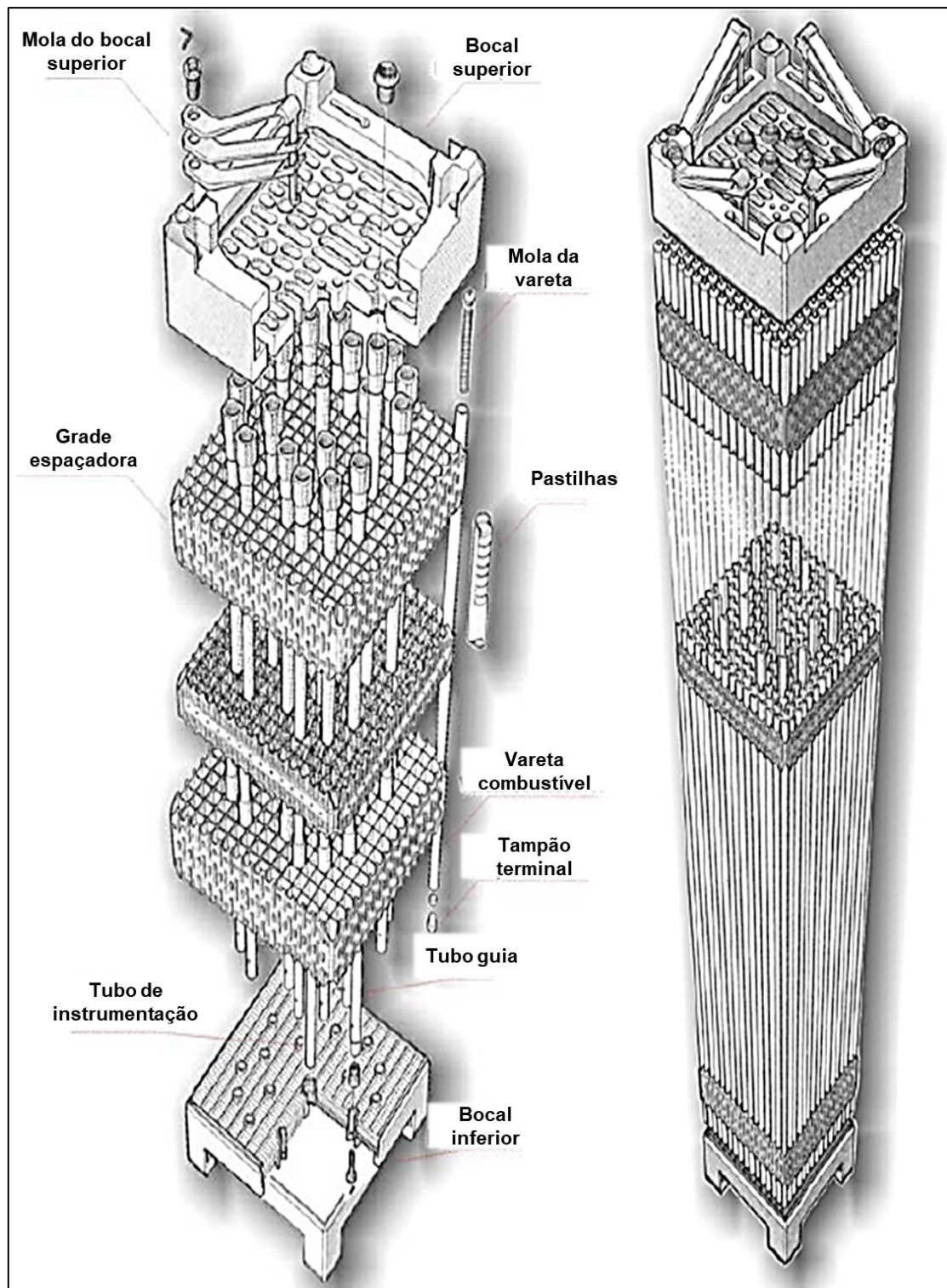


Figura 3. Elemento combustível e seus componentes (Adaptado de [5]).

2.4. ZIRCÔNIO

O zircônio (Zr) é um metal de transição pertencente ao grupo 4 da tabela periódica. Características importantes deste elemento são mostradas na tabela 2.

Tabela 2. Características do Zr elementar (Adaptado de [15]).

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Número atômico (Z) | 40 |
| Massa atômica (u.m.a.) | 91,22 |
| Densidade a 25°C (g/cm ³) | 6,505 |
| Temperatura de fusão (°C) | 1825 ± 2°C |
| Temperatura de ebulição (°C) | 4377°C |
| Entropia a 25°C (J/kg.K) | 426,1 |

Assim como o titânio, o Zr elementar apresenta, na temperatura ambiente e pressão atmosférica, uma estrutura hexagonal compacta (hc), chamada fase α , com razão c/a igual a 1,5929. Caso a pressão aumente para 2 GPa, a fase α é convertida para fase ω , hexagonal, com razão c/a igual a 0,617. Na pressão atmosférica, o Zr- α quando chega a 841°C se transforma em Zr- β , uma fase de estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e com parâmetro de rede igual a 0,3609 [16]. A figura 4 mostra o diagrama de fases unário (temperatura-pressão) determinado experimentalmente para o zircônio.

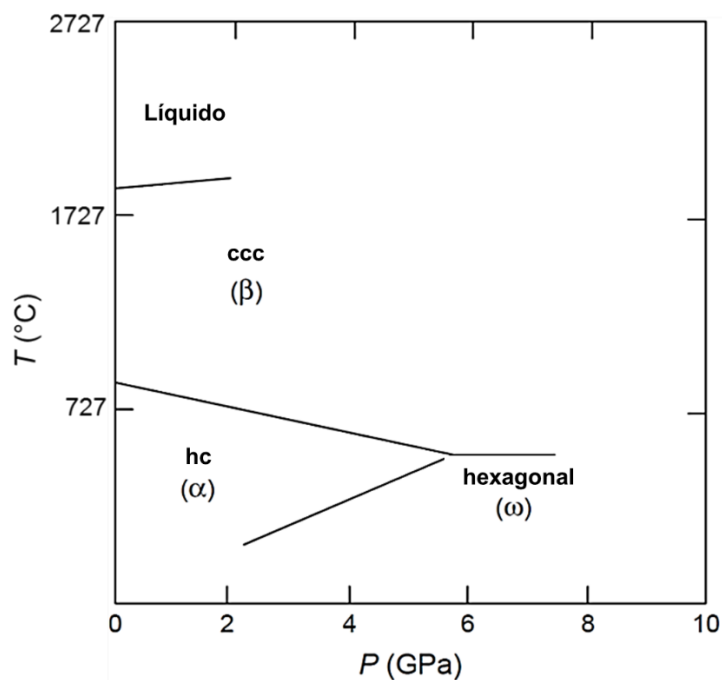


Figura 4. Diagrama de fases para o zircônio (Adaptado de [16]).

A combinação destas características, aliadas à baixa capacidade de absorção de nêutrons, excelente resistência à corrosão em água e boas propriedades mecânicas em temperaturas de operação dos reatores nucleares, dão às ligas de zircônio um importante papel como material utilizado para a fabricação de componentes estruturais do reator [17].

2.5. LIGAS DE ZIRCÔNIO PARA REATORES PWR

O primeiro passo dado para o desenvolvimento das ligas de zircônio para aplicação nuclear foi identificar os elementos que aumentavam a resistência à corrosão. Após intensas pesquisas, o estanho foi o elemento selecionado por ser mais efetivo na resistência à corrosão sem muito prejudicar a baixa capacidade de absorção de nêutrons necessária para a liga. O teor adicionado foi definido em 2,5% p., o que garantia boas propriedades mecânicas, trabalhabilidade e resistência à corrosão. Esta liga foi denominada Zircaloy-1. Amostras da Zircaloy-1 foram submetidas à testes de corrosão em água em alta temperatura por longos tempos e notou-se que ao invés da taxa de corrosão diminuir ao longo do tempo, ela aumentava e mantinha-se constante daí em diante. Após estes testes, a fabricação da Zircaloy-1 foi paralisada e uma urgente pesquisa em busca de uma liga alternativa foi iniciada [18].

Neste período, foi descoberto o efeito da adição do ferro no comportamento do zircônio durante a corrosão após um lingote da Zircaloy-1 ser contaminado por um aço inoxidável durante a fusão. Com esta importante descoberta, o passo seguinte foi determinar a composição da liga que resultaria em uma maior resistência à corrosão e que poderia ser fabricada utilizando a mesma rota de processamento da Zircaloy-1. O teor de ferro foi definido em 0,15% p.; devido ao benéfico efeito na resistência à corrosão em altas temperaturas, foi adicionado 0,05% p. Ni e o teor de cromo foi fixado em 0,1% p. Para o estanho, foi adicionado 1,5% p. para neutralizar o efeito deletério do nitrogênio na corrosão. Esta nova liga, denominada Zircaloy-2, possui propriedades mecânicas semelhantes a Zircaloy-1, porém apresenta melhor resistência à corrosão em altas temperaturas [18].

Com o aumento da vida útil das pastilhas de material físsil, houve uma preocupação com o efeito deletério do estanho na corrosão após longos períodos. Então, foi decidido limitar o teor de estanho para apenas o necessário para neutralizar os níveis de nitrogênio presentes no zircônio. Uma liga com a adição de 0,25% p. de Sn e 0,25% p. de Fe foi desenvolvida e possuía maior resistência à corrosão do que todas as ligas de zircônio fabricadas desde então. Esta liga foi chamada de Zircaloy-3.

Entretanto, as baixas propriedades mecânicas oferecidas pela liga fizeram com que o projeto fosse abandonado [18].

Com o passar do tempo, o efeito deletério do hidrogênio nas propriedades mecânicas das ligas de zircônio foi se tornando mais evidente. Testes em amostras de Zircaloy-2 mostraram que o níquel fazia com que a absorção de hidrogênio pela liga aumentasse consideravelmente. Uma sugestão foi retirar o níquel da Zircaloy-2, porém reduziria a resistência à corrosão. A solução foi aumentar o teor de ferro. Uma nova liga com 0,18-0,24% p. de Fe, 0,1% p. de Cr e 1,5% p. de Sn foi apresentada e denominada Zircaloy-4. Assim como a Zircaloy-2, a Zircaloy-4 possui boa resistência à corrosão em temperaturas elevadas, porém apresenta menor capacidade de absorção de hidrogênio e é utilizada nos reatores PWR [19].

Uma renovação de interesse em tais ligas no mundo ocidental na década de 1990 levou ao desenvolvimento da liga Zr-1Nb, com adições controladas de ferro e enxofre [20]. Estudos recentes [21] observaram que o enxofre melhora as propriedades mecânicas da liga em altas temperaturas quando presente em baixas concentrações (30-50 ppm). A liga Zr-1Nb também é usada regularmente nos reatores PWR, com excelente resistência à corrosão se comparada a liga Zircaloy-4 [20]. Os reatores PWR de Angra 1 e Angra 2 utilizam as ligas Zircaloy-4 e Zr-1Nb, porém o plano para os próximos anos é fabricar todos os componentes com a liga Zr-1Nb.

Uma liga quaternária Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe foi desenvolvida como uma mistura das Zircalloys e a Zr-1Nb, com a expectativa de manter as propriedades geradas pela adição de cada elemento. Os resultados parecem estar alinhados com as expectativas e a liga também é utilizada em reatores PWR, apresentando alta resistência à corrosão e baixos danos gerados pela irradiação [22].

A tabela 3 mostra a composição química das principais ligas de zircônio utilizadas nos reatores nucleares PWR.

Tabela 3. Ligas de zircônio de uso industrial (elementos em % peso ou ppm) [23].

| Liga | Sn | Nb | Fe | Cr | O | S |
|-------------|---------|---------|-----------|-----|-----------|-----------|
| Zircaloy-4 | 1,2-1,7 | - | 0,18-0,24 | 0,1 | 0,10-0,14 | - |
| Zr-Nb | - | 0,8-1,2 | <500 ppm | - | 0,11-0,16 | 10-35 ppm |
| Zr-Sn-Nb-Fe | 1 | 1 | 0,1 | - | 0,09-0,12 | - |

Novos materiais têm sido desenvolvidos para futura aplicação nuclear. Uma liga quaternária Zr-1Nb-0,6Sn-0,1Fe tem apresentado melhor resistência à corrosão se comparado à liga de composição semelhante, com 1% p. de Sn. Embora apresente menor resistência à fluência devido ao menor teor de estanho, esse efeito é compensado na etapa de fabricação das varetas, alterando o grau de redução de área e a temperatura final de tratamento térmico [24]. Outra liga, Zr-0,5Sn-0,35Fe-0,25Cr-0,3Nb, também tem sido desenvolvida e resultados recentes mostram melhor resistência à corrosão a baixa temperatura, menor capacidade de absorção de hidrogênio e menor dilatação se comparado a liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe [25]. Tais ligas compõem o grupo das ligas avançadas de zircônio.

Em 2010, a COPPE/UFRJ produziu, em escala laboratorial, a primeira liga de zircônio brasileira para uso na área nuclear, batizada de Zir-Brasil-1. Estudos iniciais apresentam resultados favoráveis com relação as propriedades mecânicas e interação com o hidrogênio [26].

2.6. EFEITO DA ADIÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA

Uma liga de zircônio utilizada para aplicação nuclear não deve apenas cumprir os requisitos de resistência mecânica e de corrosão, também deve-se levar em consideração a baixa capacidade de absorção de nêutrons oriundos da irradiação das pastilhas de urânio. Alguns elementos, quando adicionados, pouco prejudicam esta propriedade. Elementos como oxigênio, estanho e nióbio possuem baixa taxa de absorção de nêutrons. O alumínio e silício possuem esta característica, porém são evitados por prejudicarem a resistência à corrosão. Outros metais de transição como ferro, cromo e níquel são aceitos quando adicionados em concentração abaixo de 0,5% em peso. Elementos como háfnio, cádmio, tungstênio e cobalto devem ser evitados para não prejudicar a resistência à absorção de nêutrons necessária para a liga [23]. A tabela 4 apresenta a capacidade de absorção de nêutrons de alguns elementos químicos.

Tabela 4. Seção de choque de absorção de nêutrons (1 barn = 10^{-28} m²) [15].

| Metal | Seção de choque de nêutrons (barns) |
|-------|-------------------------------------|
| Mg | 0,059 |
| Pb | 0,17 |
| Zr | 0,18 |
| Sn | 0,65 |
| Nb | 1,1 |
| Fe | 2,4 |
| Mo | 2,4 |
| Hf | 113 |
| Cd | $2,4 \times 10^3$ |

Os elementos adicionados nas ligas de zircônio podem ser classificados com α -estabilizadores e β -estabilizadores. Estanho, oxigênio e alumínio são α -estabilizadores e aumentam a temperatura de transformação de fase α - β das ligas. Ferro, cromo, níquel, nióbio, molibdênio e hidrogênio são β -estabilizadores e reduzem a temperatura de transformação de fase α - β . A grande variedade de transformações de fases nas ligas de zircônio permite um controle microestrutural através de combinações adequadas de processamentos termomecânicos [17].

2.6.1. Efeito do cromo

O cromo é um elemento que permanece solúvel na fase β em concentrações inferiores a 5%. Entretanto, na fase α , sua solubilidade máxima é muito baixa: 200 ppm. A figura 4 mostra o diagrama Zr-Cr. O sistema Zr-Cr apresenta as fases: L (líquida), Zr- α (hc), Zr- β (ccc) e a fase de Laves ZrCr₂ que, dependendo da composição e tratamento térmico, pode apresentar estrutura cúbica ou hexagonal [27].

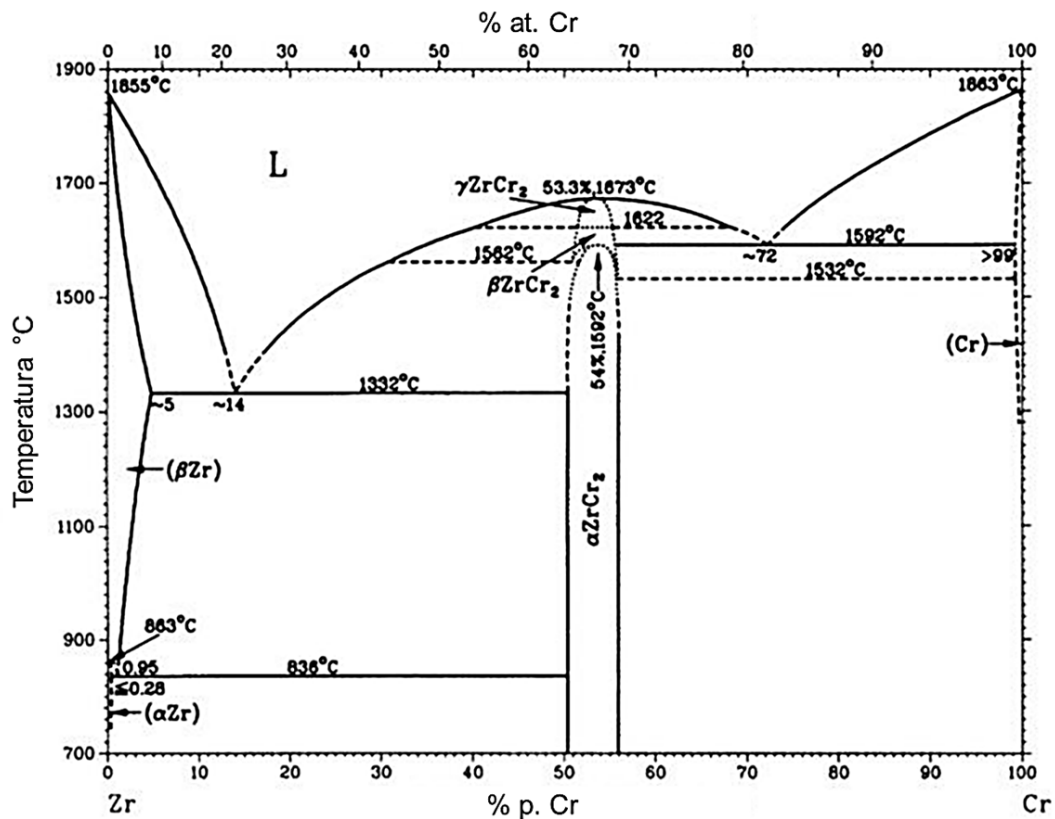


Figura 4. Diagrama Zr-Cr (Adaptado de [28]).

O cromo foi adicionado acidentalmente na Zircaloy-1 após contato com um aço inoxidável e notou-se um aumento na resistência a corrosão [27]. Esta descoberta contribuiu para criação da liga Zircaloy-2. Em ligas de zircônio com adição de cromo, o intermetálico ZrCr_2 é encontrado na forma de pequenos precipitados na matriz Zr- α e nos contornos de grão [29].

2.6.2. Efeito do estanho

O estanho é um elemento α -estabilizador que pode permanecer em solução sólida substitucional nas fases α e β [27]. A figura 5 mostra o diagrama de fases Zr-Sn.

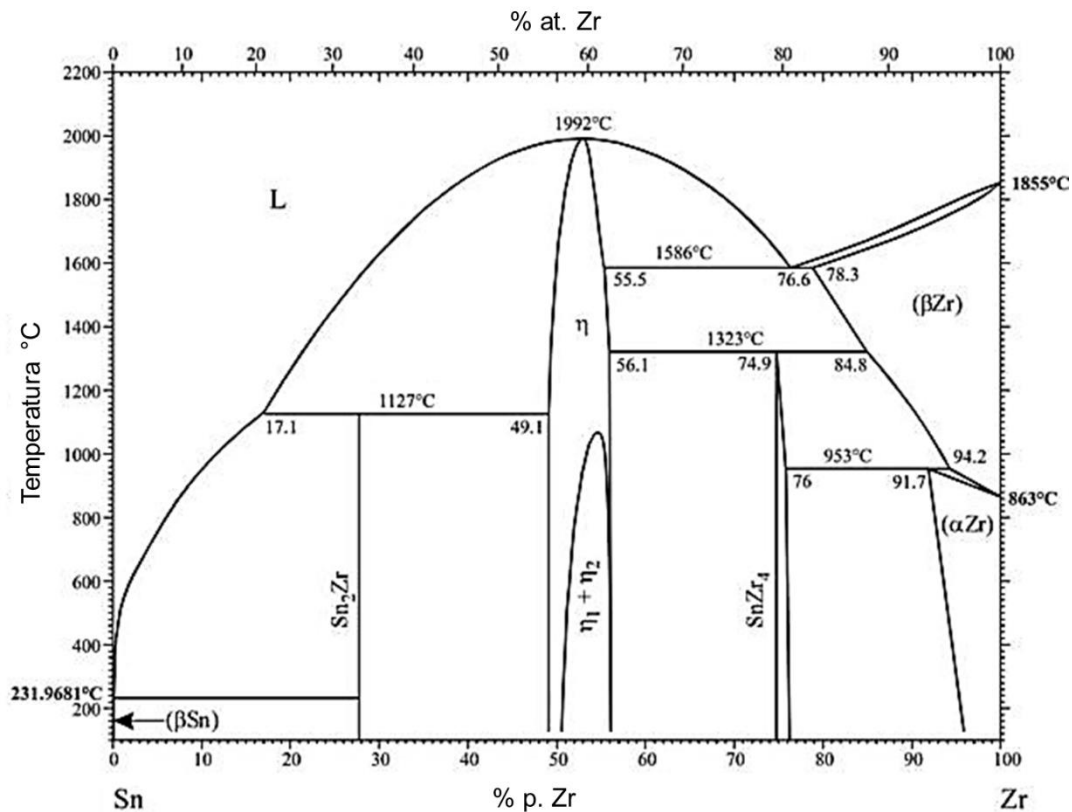


Figura 5. Diagrama Zr-Sn (Adaptado de [28]).

O sistema Zr-Sn apresenta uma reação eutética, uma peritética e duas peritétoides. As fases existentes são: L (líquida), Zr- α (hc), Zr- β (ccc), Sn- α , Sn- β ; além dos intermetálicos $ZrSn_2$ e Zr_4Sn [16].

O estanho é adicionado nas ligas de zircônio para reduzir o efeito deletério do nitrogênio no material durante a corrosão [27]. Porém, a resistência à corrosão aumenta significativamente com a redução de estanho em ambientes com alta concentração de lítio ou condições químicas anormais [30]. Nos reatores PWR, é adicionado LiOH na água do circuito primário principalmente para neutralizar o pH [31].

Devido ao melhor controle dos parâmetros de processamento, e conseqüentemente no teor de nitrogênio, a necessidade do Sn nas ligas está menor. Estudos [32] afirmam que cerca de 0,5% p. Sn é necessário para obter uma melhor resistência a corrosão em ligas de zircônio com 60 ppm de N.

2.6.3. Efeito do ferro

O ferro é um elemento que permanece solubilizado na fase β , porém possui baixa solubilidade na fase α [23], como mostra o diagrama de fases Zr-Fe apresentado na figura 6.

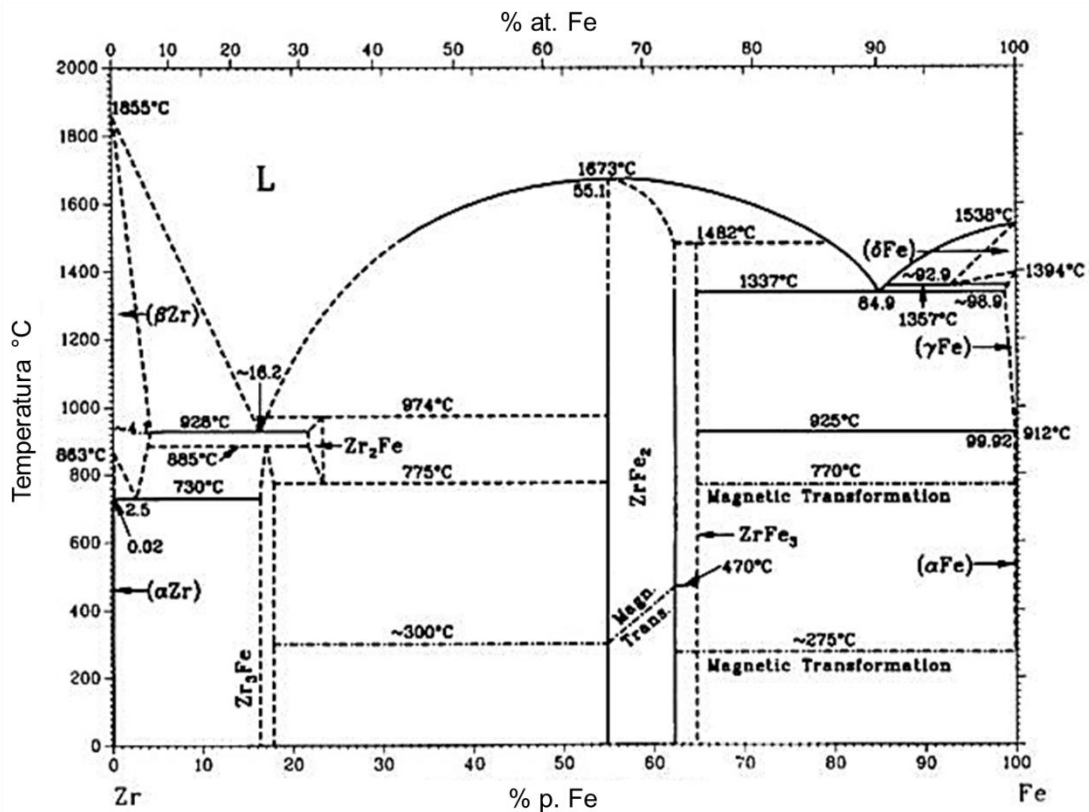


Figura 6. Diagrama Zr-Fe (Adaptado de [28]).

As fases em equilíbrio no sistema Zr-Fe são: L (líquida), Zr- α (hc, solubilidade máxima do Fe: 0,02% p.), Zr- β (ccc, solubilidade máxima do Fe: 4% p.), quatro intermetálicos, Zr_3Fe , Zr_2Fe , $ZrFe_2$ e $ZrFe_3$; Fe- δ (ccc, solubilidade máxima do Zr: 7,1% p.), Zr- γ (cfc, solubilidade máxima do Zr: 1,1% p.); e Fe- α (ccc, solubilidade máxima do Zr: 0,08% p.) [16].

Os compostos intermetálicos Zr_2Fe , $ZrFe_2$ são encontrados nas Zircalloys 2 e 4 [27], enquanto que a fase Zr_3Fe não é encontrada, pois sua formação é muito lenta [33]. As precipitações destes intermetálicos levam a um aumento na resistência a corrosão nas ligas, bem como sua distribuição como elemento solúvel na matriz [34].

A adição de ferro nas ligas de zircônio reduz o gradiente de potencial elétrico do óxido formado durante a corrosão, na qual controlaria a difusão de prótons no filme formado, reduzindo a absorção de hidrogênio pela liga [35].

2.6.4. Efeito do molibdênio

O molibdênio é um elemento β -estabilizador adicionado nas ligas de zircônio quando se deseja ter um controle do tamanho de grão, da textura e das propriedades mecânicas [36]. O diagrama de fases Mo-Zr é apresentado na figura 7. As fases em equilíbrio no sistema Mo-Zr são: L (Líquida); Mo (ccc, solubilidade máxima do Zr: 10% p.); Mo_2Zr ; Zr- β (ccc, solubilidade máxima do Mo: 42% p.); e Zr- α (hc, solubilidade máxima do Mo: 0,2% p.) [16].

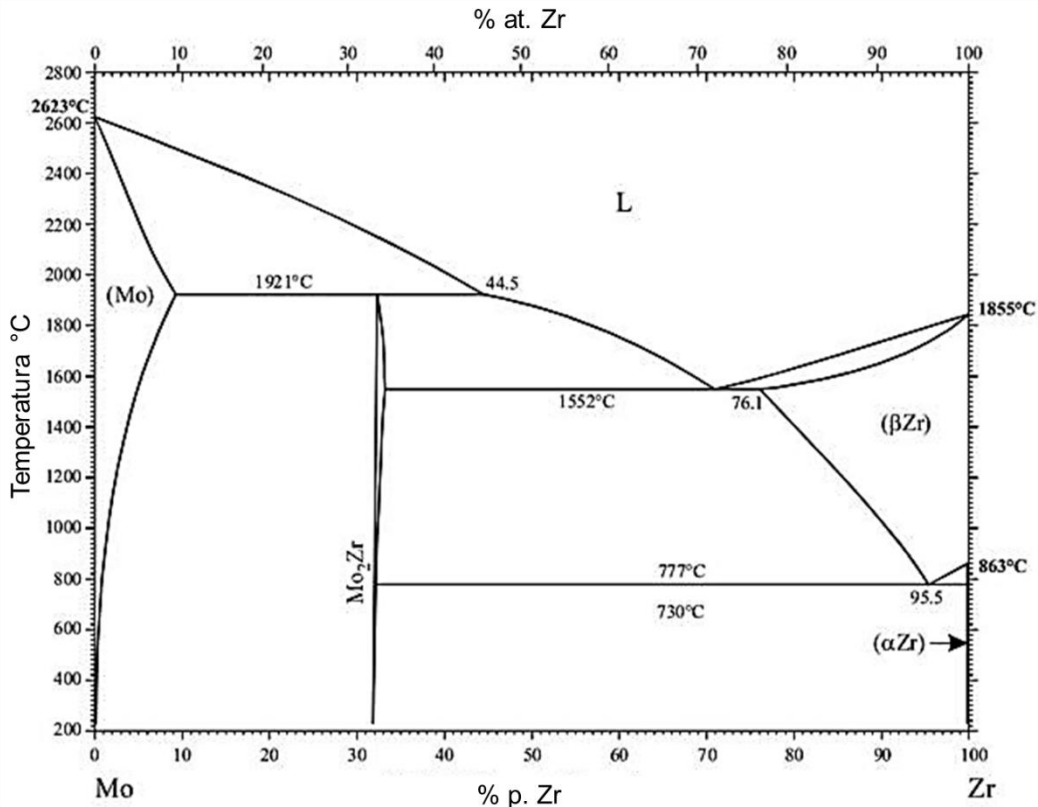


Figura 7. Diagrama Mo-Zr (Adaptado de [28]).

O molibdênio é um elemento que aumenta a dureza nas ligas de zircônio tanto por solução sólida quanto por precipitação. Devido a seção de choque de absorção de nêutrons do molibdênio ser relativamente alta, sua adição é limitada a 1,5% p [37].

Estudos [38] afirmam que durante os tratamentos térmicos em ligas a base de Zr-Nb pode ocorrer um crescimento anormal de grão devido à falta de barreiras que restrinjam a fase β na matriz α . O molibdênio, quando adicionado, age como barreira evitando a formação de grãos grosseiros, assim como seu crescimento anormal em altas temperaturas.

2.6.5. Efeito do nióbio

O nióbio é um elemento β -estabilizador que se mantém em solução sólida substitucional no Zr- β em altas temperaturas [26], como mostra o diagrama de fases Zr-Nb na figura 8.

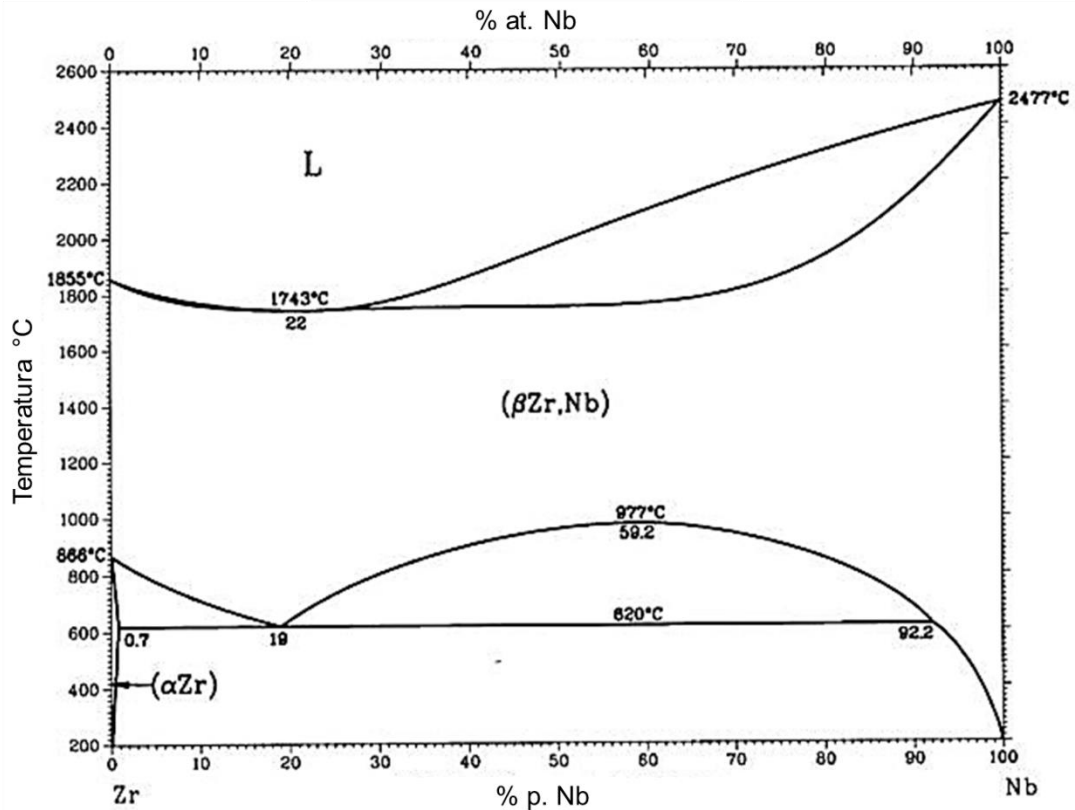


Figura 8. Diagrama Zr-Nb (Adaptado de [28]).

As fases em equilíbrio encontradas no sistema Zr-Nb são: L (líquida), Zr- β (ccc, Nb em solução sólida), e Zr- α (hc) [15]. Uma transformação monoeutetóide Zr- β \leftrightarrow Zr- α + Nb ocorre em 620°C e 19% p Nb. A solubilidade do Nb no Zr- α é 0,7% p na temperatura monotetóide [23].

Uma têmpera partindo de temperaturas superiores a região $\alpha+\beta$ com resfriamento em água faz com que os grãos ricos em Nb sofram uma transformação martensítica formando uma fase hc supersaturada α' ; um subsequente tratamento térmico abaixo da temperatura monotetóide leva a precipitação de Nb- β' nos contornos de α' [39]. A fase ω pode ser obtida a partir da fase β com resfriamento lento ou envelhecimento após têmpera [40]. A adição de Nb nas ligas de zircônio faz com que ocorra a formação de precipitados Zr- β , o que aumenta a resistência a corrosão através da estabilização da camada de óxido ZrO₂ tetragonal [16] e aumenta a capacidade máxima de hidrogênio em solução sólida nas ligas [41].

2.6.6. Efeito do oxigênio

O oxigênio é considerado um elemento de liga (neste caso, não é uma impureza) estabilizador da fase α [27]. A figura 9 mostra o diagrama de fases Zr-O.

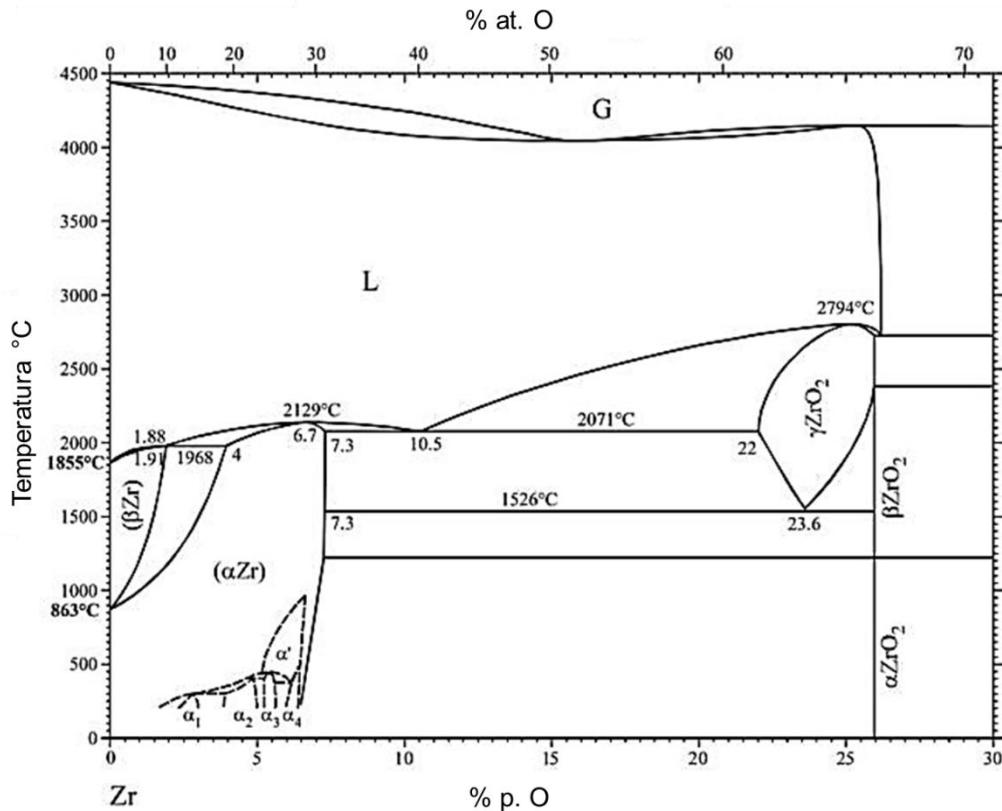


Figura 9. Diagrama Zr-O (Adaptado de [28]).

As fases em equilíbrio apresentadas no diagrama são: L (líquida); Zr- β (ccc); Zr- α (hc) e os óxidos ZrO_{2-x}- γ (cúbico), ZrO_{2-x}- α (tetragonal) e ZrO_{2-x}- β (monoclínico) [16]. As condições de temperatura e pressão impostas pelas ligas influenciam nas fases de óxidos presentes durante a corrosão.

O propósito da adição de oxigênio nas ligas de zircônio é aumentar a resistência mecânica sem afetar a resistência a corrosão. A adição do elemento na liga é feita antes da fusão com pequenas adições de ZrO₂ em pó [27]. Geralmente é adicionado 600-1200 ppm de oxigênio nas ligas. Altas concentrações de oxigênio (acima de 2000 ppm) reduzem a ductilidade das ligas; portanto, não é recomendado adicionar mais que 1500 ppm [23]. Os átomos de oxigênio também podem interagir com as discordâncias conduzindo ao endurecimento por deformação em certas faixas de temperatura dependendo da taxa de deformação [42].

2.7. FABRICAÇÃO DA VARETA COMBUSTÍVEL

A rota de fabricação das varetas combustíveis varia de acordo com o fabricante, inclusive existem estudos [43] que propõem rotas de processamento, porém, de uma forma geral, as varetas são fabricadas através de um processo semelhante ao apresentado na figura 10.

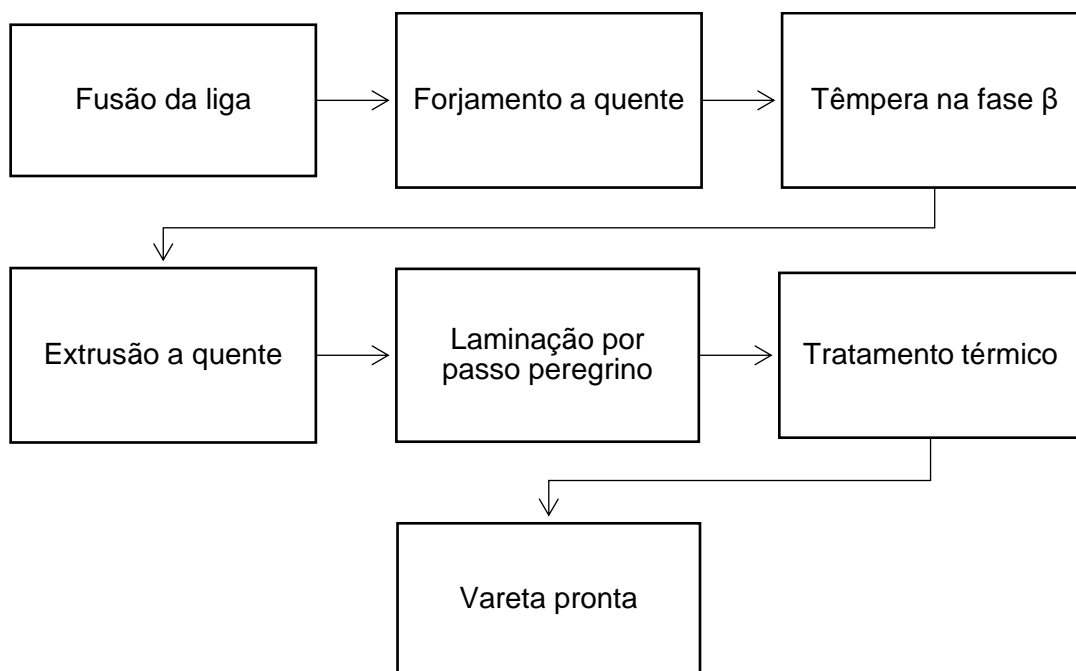


Figura 10. Processo de fabricação das varetas combustíveis.

A fabricação das varetas combustíveis utilizadas nos reatores nucleares inicia-se com a fusão da liga de zircônio através de um processo de fusão a arco sob vácuo. O zircônio esponja, produto obtido na redução do minério, é compactado na forma de briquetes junto com os elementos de liga. Estes briquetes são soldados e servirão de eletrodo consumível que é fundido em um forno elétrico a arco sob vácuo com cadinho de cobre refrigerado. Durante a fusão, campos eletromagnéticos são utilizados para agitar o banho metálico e reduzir as segregações. Após três ou quatro refusões para homogeneização da composição química, o lingote da liga de zircônio está pronto [23].

A primeira conformação realizada no lingote é o forjamento a quente para a redução das dimensões. O produto forjado é cortado em comprimentos menores, formando tarugos nos quais é feito um furo central. Após o forjamento, os tarugos são aquecidos até o campo da fase β seguido de uma têmpera em água [23]. Este tratamento permite homogeneizar a composição química e produzir uma estrutura martensítica [17].

Para a produção do tubo sem costura, é feita uma extrusão a quente com alta redução na seção transversal. Os parâmetros do trabalho a quente, como temperatura e taxa de deformação, têm um efeito pronunciado não só na microestrutura da liga, como também na capacidade de conformação em um posterior trabalho a frio. O controle das dimensões do material trabalhado a quente é fundamental para garantir que o produto no final do processo esteja dentro das tolerâncias dimensionais [17]. A extrusão produz um largo tubo chamado TREX (*Tube Reduced Extrusion*) [23].

Os próximos estágios de fabricação do tubo envolvem uma série de trabalhos a frio seguidos de tratamentos térmicos para recuperar a ductilidade, na faixa de 530-600°C, resultando numa microestrutura completamente recristalizada com grãos equiaxiais de Zr- α e precipitados localizados dentro ou nos contornos de grão. O TREX tem suas dimensões reduzidas através de um processo chamado laminação por passo peregrino. Neste processo, um estado de tensões e deformações triaxiais é imposto para reduzir, simultaneamente, a espessura da parede (EP) e o diâmetro externo (DE) do tubo. Dependendo da razão $Q=EP/DE$, diferentes texturas cristalográficas são desenvolvidas. Se a redução da espessura da parede for maior do que a redução do diâmetro externo ($Q>1$), uma textura com o plano basal alinhado paralelamente a direção radial será gerada; enquanto que uma deformação com $Q<1$ conduzirá a uma textura com o plano basal alinhado paralelamente a direção circunferencial. A textura desenvolvida para diferentes deformações aplicadas é ilustrada na figura 11. O principal objetivo no controle da textura das varetas é orientar os planos basais dos grãos de Zr- α de modo que fiquem paralelos a direção circunferencial. A textura cristalográfica das ligas de zircônio influencia nas propriedades físicas e mecânicas, na corrosão e na formação de hidretos [17].

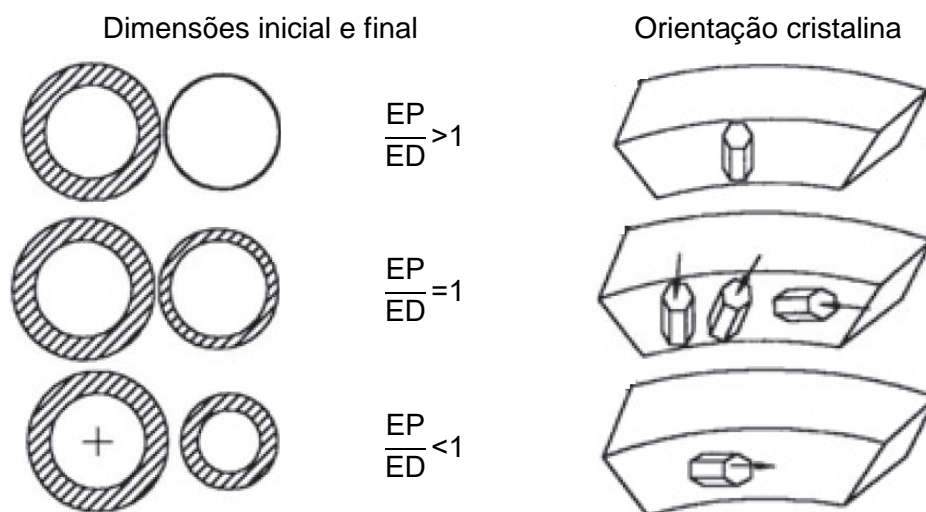


Figura 11. Textura desenvolvida durante o trabalho a frio (Adaptado de [17]).

Dependendo da liga na qual está sendo utilizada para a fabricação da vareta, o último tratamento térmico pode ser realizado entre 450-500°C para alívio de tensões. A microestrutura resultante é caracterizada por grão alongados e alta densidade de discordâncias (Figura 12), porém com melhor ductilidade se comparada ao material laminado a frio. Outro tratamento utilizado visa a completa recristalização do material e é realizado entre 550-600°C [23]. A microestrutura resultante é caracterizada por grãos equiaxiais e precipitados uniformemente distribuídos no interior e nos contornos dos grãos (Figura 13).

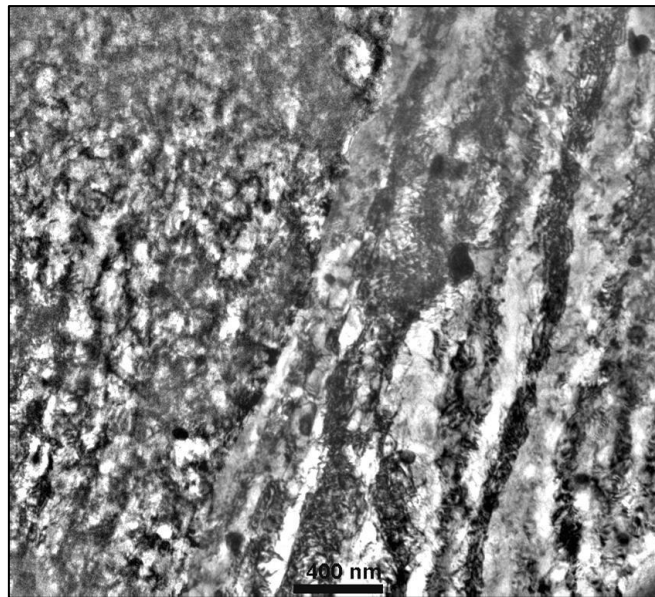


Figura 12. Microestrutura parcialmente recristalizada da liga Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe: presença de grãos alongados e alta densidade de discordâncias (Adaptado de [44]).

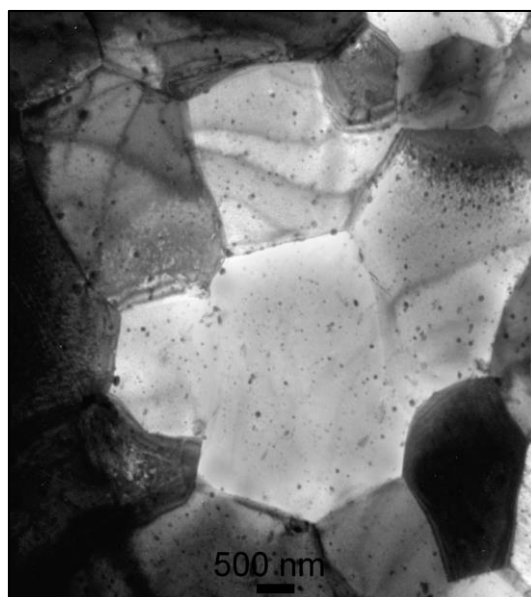
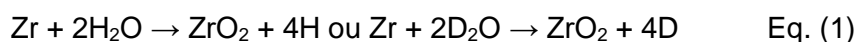


Figura 13. Microestrutura completamente recristalizada da liga Zr-1Nb: presença de grãos equiaxiais e precipitados uniformemente distribuídos (Adaptado de [44]).

2.9. INTERAÇÃO HIDROGÊNIO-METAL

Um dos mecanismos de falha das varetas combustíveis está associado com a interação hidrogênio-metal. Durante a operação do reator, o hidrogênio e/ou deutério (um isótopo do hidrogênio) pode ser gerado das seguintes formas [45]:

- Corrosão da vareta;



- Decomposição radiolítica do líquido refrigerante;



- Presença de umidade no material físsil.

A interação H-metal envolve a ionização dos átomos de H, com os elétrons entrando na banda de condução do metal e os íons difundindo para o interior da rede cristalina [16]. A absorção de hidrogênio pelo material é influenciada pela composição química da liga e do líquido refrigerante, condições de serviço e pela qualidade da superfície da peça [46]. A presença de pequenas concentrações de óxidos na superfície dificulta o contato entre o hidrogênio e o metal. Já que apenas uma pequena fração de hidrogênio é adsorvida pela superfície, a entrada de hidrogênio tende a ser um processo lento [47].

O hidrogênio não se distribui uniformemente na microestrutura do metal. Durante a difusão, o hidrogênio, além de se movimentar de um sítio intersticial a outro de forma aleatória, possui a tendência de ser aprisionado ou retardado por uma variada gama de imperfeições e interfaces internas da rede cristalina, tais como: contornos de grão, precipitados, interfaces precipitado-matriz, discordâncias, lacunas e vazios [48]. A ocupação desses aprisionadores é determinada pela energia de ligação e pela concentração de hidrogênio nos sítios ao redor. Aprisionadores com uma energia de ligação muito grande têm ocupação elevada devido à elevada taxa de captura e baixa taxa de liberação [49]. A figura 14 ilustra exemplos de níveis de energia potencial para difusão e aprisionamento de hidrogênio.

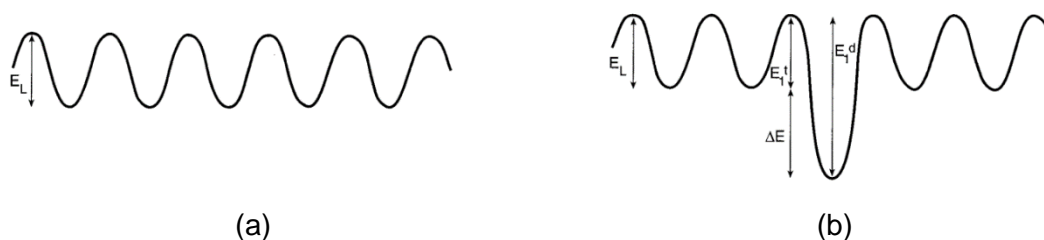


Figura 14. Perfis de energia potencial para (a) difusão na rede, (b) difusão incluindo um tipo de aprisionamento (Adaptado de [49]).

O átomo de hidrogênio é muito pequeno e tende a ocupar os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos da rede cristalina do zircônio, como mostra a figura 15 [50].

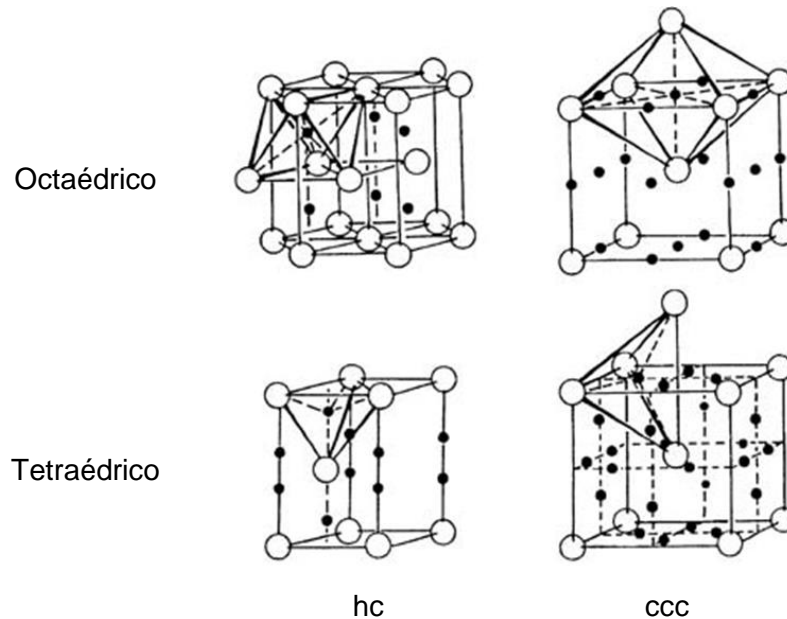


Figura 15. Sítios intersticiais octaédrico e tetraédrico na estrutura hc e ccc (Adaptado de [50]).

Quando o limite de solubilidade do hidrogênio na liga de zircônio é excedido, precipita hidreto de zircônio, como mostra o diagrama de fases Zr-H na figura 16. Dependendo da quantidade de hidrogênio difundido e da taxa de aquecimento ou resfriamento, existem quatro tipos de hidreto de zircônio: hidreto- ζ , hidreto- γ , hidreto- δ e hidreto- ϵ . O hidreto- ζ possui estrutura cristalina trigonal coerente com a matriz de Zr- α , estequiometria na faixa de $ZrH_{0,25}$ a $ZrH_{0,5}$ e supõe ser o precursor do hidreto- γ (para alta taxa de resfriamento) ou hidreto- δ (para baixa taxa de resfriamento). O hidreto- γ possui estrutura cristalina tetragonal de face centrada e estequiometria ZrH , enquanto que o hidreto- δ possui estrutura cristalina cúbica de face centrada com estequiometria na faixa de $ZrH_{1,4}$ a $ZrH_{1,66}$. O hidreto- ϵ possui estrutura tetragonal e estequiometria na faixa $ZrH_{1,66}$ a ZrH_2 . O hidreto- ζ e o hidreto- γ não são representados no diagrama de fases Zr-H, pois são consideradas fases metaestáveis (estado de não equilíbrio de um material cujas propriedades se alteram reversivelmente durante o tempo) [45].

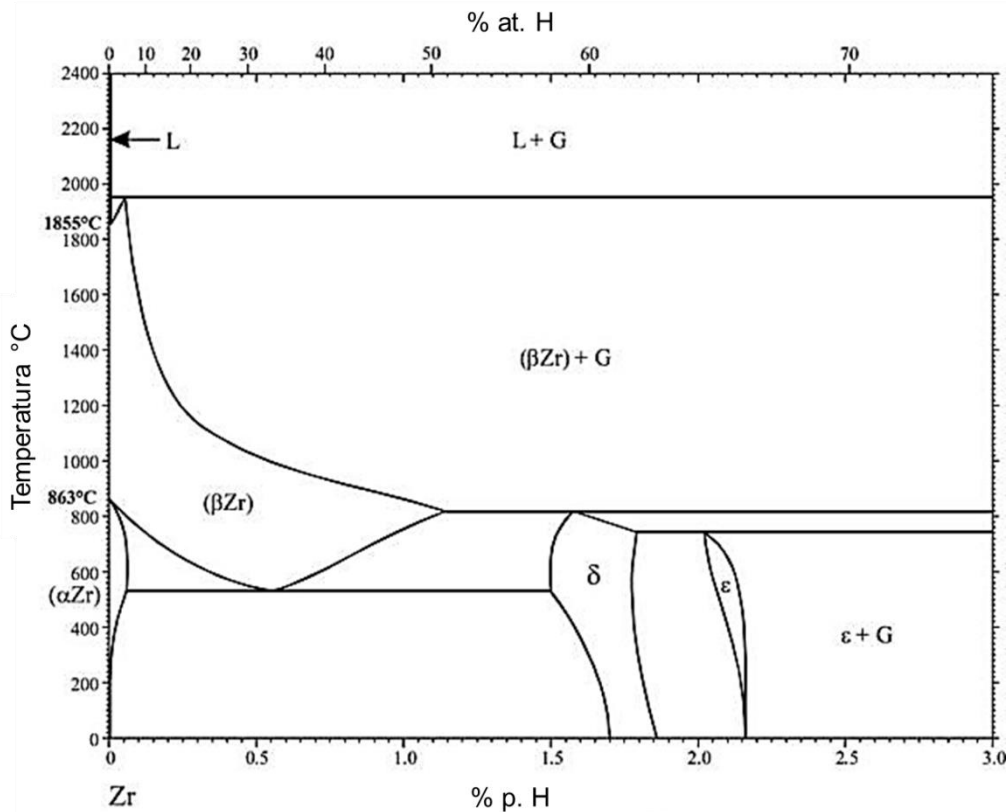


Figura 16. Diagrama Zr-H (Adaptado de [51]).

O diagrama mostra que a capacidade máxima do Zr- α de manter o hidrogênio em solução sólida intersticial é de 0,15%p de H a 550°C. A 320°C, temperatura média de operação do reator nuclear, o limite de solubilidade de H no zircônio é 0,05%p de H. Quando o limite de solubilidade a uma dada temperatura é atingido, inicia-se a precipitação de hidretos- δ . Conforme a quantidade de hidrogênio absorvido aumenta, a concentração de hidreto- δ aumenta. Para concentrações maiores de hidrogênio, há a formação de hidreto- ϵ . Também se pode notar no diagrama que o limite de solubilidade no Zr- β é bem maior do que no Zr- α e que existe uma decomposição eutetóide a 550°C e 0,6%p H.

A adição de elementos de liga modifica o equilíbrio zircônio-hidrogênio. Assim, sistemas ternários ou de mais elementos podem sofrer variações nas temperaturas de transformação, na solubilidade do hidrogênio no zircônio e nas fases presentes [44].

2.10. EFEITOS DO HIDROGÊNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS DE ZIRCÔNIO

2.10.1. Efeito da concentração de hidrogênio

A adição de hidrogênio acarreta na redução da ductilidade e em um pequeno incremento na resistência mecânica à medida que sua concentração aumenta nas ligas de zircônio, como mostrado na figura 17.

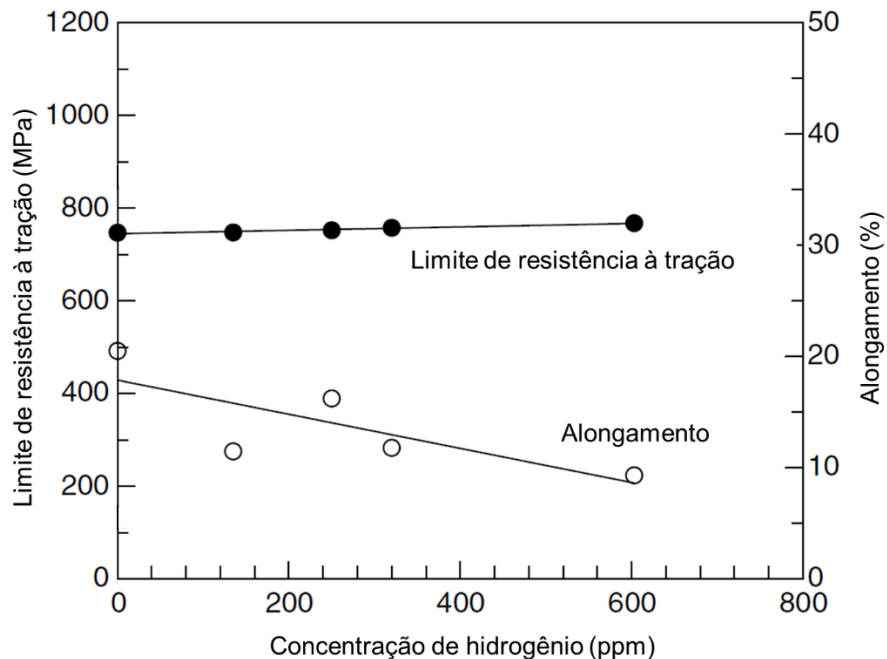


Figura 17. Efeito da concentração de H nas propriedades mecânicas na Zircaloy-4 (Adaptado de [52]).

A resistência à fratura das ligas de zircônio decresce drasticamente com a precipitação de hidretos. Os hidretos induzem a formação de vazios na microestrutura que podem levar a formação de trincas. Essas trincas podem crescer e encontrar outros vazios induzidos por hidretos facilitando a sua propagação e reduzindo a resistência à fratura do material [53]. O tamanho das trincas depende fortemente do tamanho de grão [54]. A influência dos hidretos nas ligas de zircônio não depende apenas da fração de hidretos presente, mas também da distribuição e orientação.

2.10.2. Efeito da distribuição dos hidretos

O fluxo de calor da geração de energia gera um gradiente térmico na vareta combustível. O hidrogênio presente no material tende a se concentrar em regiões de temperatura mais baixa formando uma camada ou um *blister* de hidretos [55], como mostra a figura 18. A diferença entre camada e *blister* de hidretos é que a camada

possui uma profundidade uniforme que pode atingir 50-60 μm e cobrir uma ampla área da vareta. Já o *blister* possui um formato elíptico, é localizado próximo da superfície externa do tubo e é mais profundo, geralmente cobrindo metade da espessura do revestimento [56].

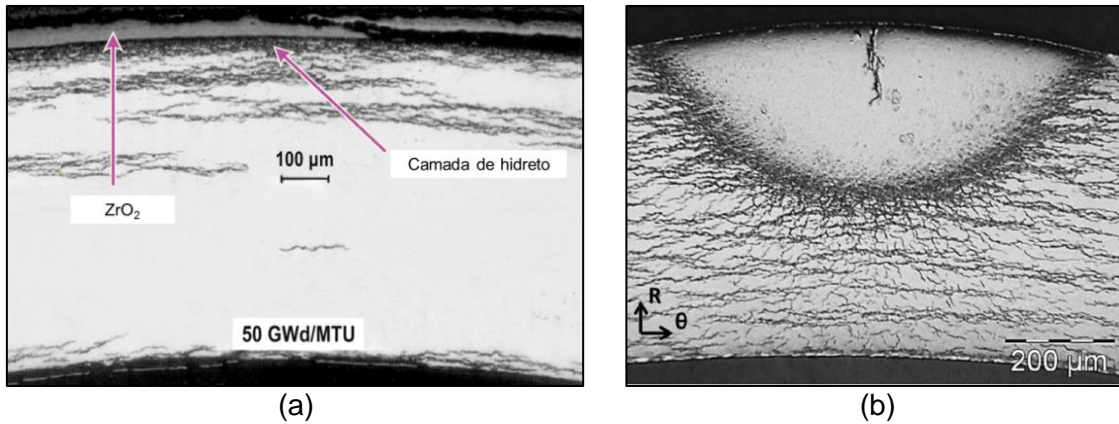


Figura 18. (a) Camada de hidretos (Adaptado de [55]) e (b) *blister* de hidretos (Adaptado de [56]) formados na Zircaloy-4.

A formação de uma camada ou de um *blister* de hidretos faz com que a ductilidade do componente seja menor se comparado a um material com hidretos uniformemente distribuídos e com a mesma quantidade de hidrogênio absorvido. Para o caso da formação de *blister*, nota-se protuberâncias na superfície da peça [57]. Outros estudos [58] mostram que a ductilidade diminui até cerca de 100 μm de espessura da camada de hidretos; para espessuras maiores, a ductilidade se mantém constante. Apesar do aspecto negativo, a camada de hidretos impede a permeação do hidrogênio para o interior do material [59].

2.10.3. Efeito da orientação dos hidretos

Especificamente para as varetas combustíveis, os hidretos, quanto à orientação, podem ser classificados como:

- Circunferenciais: são hidretos formados paralelamente à superfície da vareta;
- Radiais: são hidretos formados perpendicularmente à superfície da vareta.

Hidretos circunferenciais e radiais são mostrados na figura 19.

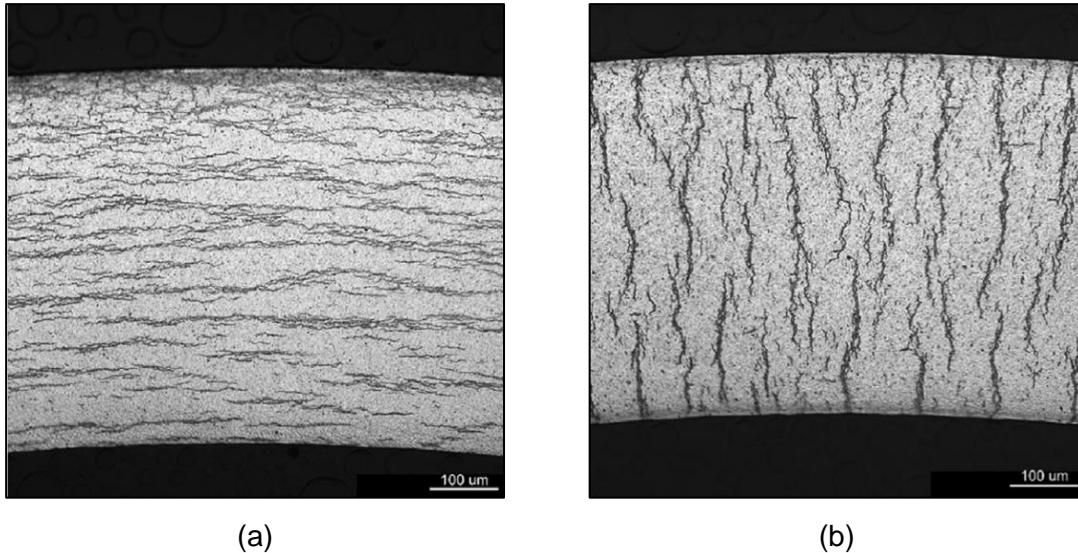


Figura 19. Exemplo de hidretos (a) circunferenciais e (b) radiais (Adaptado de [52]).

A orientação dos hidretos nas ligas de zircônio é influenciada:

- Pela microestrutura: hidretos tendem a precipitar nos contornos e paralelamente ao plano basal dos grãos [60];
- Pelo estado de tensões: hidretos tendem a precipitar perpendicularmente a direção da maior tensão de tração aplicada [61];
- Pela temperatura: hidretos se dissolvem em temperaturas elevadas e podem se redistribuir e se reorientar [62].

A orientação dos hidretos tem importante influência na resistência à fratura das ligas de zircônio. Varetas com hidretos radiais possuem menor resistência à fratura do que aquelas com hidretos circunferenciais. Para o estado de tensões aplicado nas varetas, a orientação radial dos hidretos facilita a propagação de trincas, enquanto que nos hidretos circunferenciais este problema é minimizado [63]. Sendo assim, é desejável que as varetas tenham hidretos orientados circunferencialmente, dado que o grau de degradação induzido por estes é menor, comparativamente.

A nucleação de uma trinca e sua propagação são fenômenos difíceis de prever nas condições de operação de um reator. Existem várias tentativas para entender a influência do hidrogênio na resistência à fratura, porém existe um âmbito de avaliações mais precisas em condições de irradiação e temperatura elevada para estabelecer firmemente mecanismos amplamente aceitos e correlações [45].

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste estudo foram realizadas fusões de três ligas de zircônio: duas comerciais, Zr-1Nb (Zr-Nb) e Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe (Zr-Nb-Sn-Fe); e uma inédita cuja composição é Zr-0,8Nb-0,2X-0,5Z (Zir-Brasil-2), onde X é um elemento de transição β estabilizador e Z é um elemento representativo α estabilizador. Os lingotes das ligas comerciais foram obtidos a partir da refusão de varetas cedidas pela INB. Já para liga de composição inédita, os elementos químicos foram colocados em um cadinho e fundidos. As características dos elementos utilizados na fusão das ligas Zir-Brasil-2 são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5. Características dos elementos utilizados na fusão das ligas.

| Elemento | Precedência | Formato | Pureza |
|----------|--------------|-------------|---------------|
| Zircônio | INB | Britas | Maior que 99% |
| Nióbio | CBMM | Fitas | |
| X | Alfa Aesar | Pó prensado | |
| Z | Desconhecida | Lascas | |

3.1.1. Fusão das ligas

A fusão das ligas teve por objetivo produzir lingotes de 60 g. O percentual em peso de cada elemento definiu a quantidade adicionada nas cargas para a produção das ligas. Os elementos foram pesados individualmente em uma balança analítica Adventurer da OHAVS, com capacidade máxima de 210 g e precisão de 0,0001 g. As massas utilizadas de cada elemento para a produção dos lingotes são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Massa (em gramas) dos elementos utilizados para a produção dos lingotes das ligas.

| Liga | Zr | Nb | Sn | Fe | X | Y | Total (g) |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|-----------|
| Zr-Nb | 59,37 | 0,61 | - | - | - | - | 59,98 |
| Zr-Nb-Sn-Fe | 58,75 | 0,59 | 0,60 | 0,07 | - | - | 60,01 |
| Zir-Brasil-2 | 59,14 | 0,48 | - | - | 0,12 | 0,30 | 60,04 |

As fusões foram realizadas no forno elétrico a arco sob atmosfera controlada da empresa Bühler, modelo AM-VARIO 400 (figura 20), disponível no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT).



Figura 20. Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400.

Os parâmetros utilizados para a fusão foram: pressão de 200 mbar de gás argônio comercial e corrente entre 120 e 160 A. Antes de realizar cada fusão, uma peça de zircônio foi fundida para servir de capturador de oxigênio residual que poderia estar retido na câmara. O processo de fusão das ligas consistiu das seguintes etapas:

1. Limpeza da câmara;
2. Colocação da carga e do capturador de oxigênio nos cadinhos;
3. Fechamento da câmara;
4. Purga com argônio (3x);
5. Realização de vácuo até 10^{-4} bar;
6. Inserção de argônio na câmara, fusão do capturador de oxigênio;
7. Fusão e refusão da carga;
8. Abertura da válvula de entrada de ar atmosférico para a retirada do argônio;
9. Abertura da câmara;
10. Retirada do lingote.

As três ligas foram fundidas e refundidas cinco vezes para garantir a homogeneização da composição do lingote. Em cada refusão, o lingote foi girado 180° para verificação do aspecto superficial e para favorecer a homogeneização. O resfriamento foi realizado dentro do forno. A figura 21 mostra o lingote gerado após a fusão.

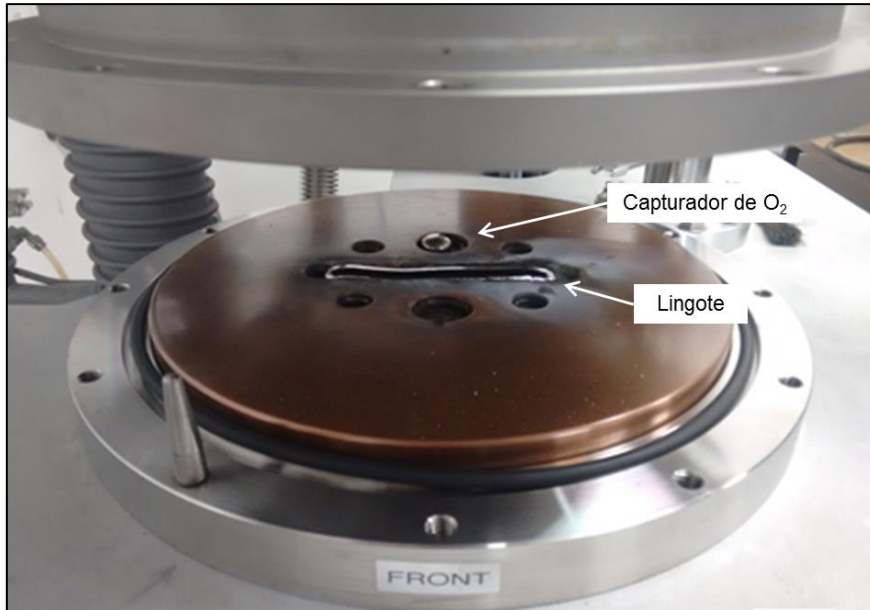


Figura 21. Cadinho de Cu resfriado a água contendo o lingote gerado após a fusão e o capturador de O₂.

3.1.2. Processamento Termomecânico

A rota de processamento termomecânico após a fusão das três ligas é apresentada na figura 22.

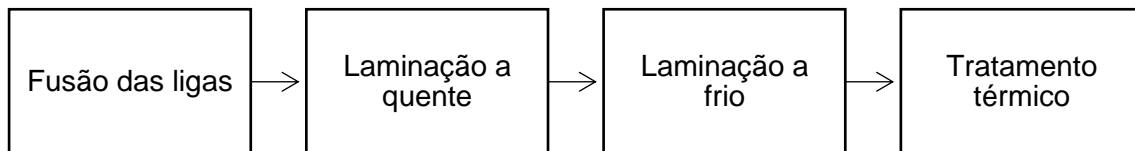


Figura 22. Rota de processamento termomecânico utilizada para estudo das ligas.

3.1.2.1. Laminação a quente

A laminação a quente foi realizada à temperatura de 850°C no laminador FENN 150 – HARTFORD, CONN, HORSBURG e SCOTT, presente no Laboratório de Processamento Termomecânico (TERMIC). Os lingotes das três ligas foram aquecidos em um forno mufla Carbolite localizado no mesmo laboratório por 15 minutos e submetidos a 3 passes de laminação de 1,5 mm cada. O objetivo da laminação a quente foi obter um grau de redução nos lingotes de aproximadamente 80%. Devido à perda de calor, os lingotes retornavam ao forno com objetivo de recuperarem a temperatura e sofrerem novos 3 passes de laminação. A figura 23 mostra as etapas da laminação a quente.

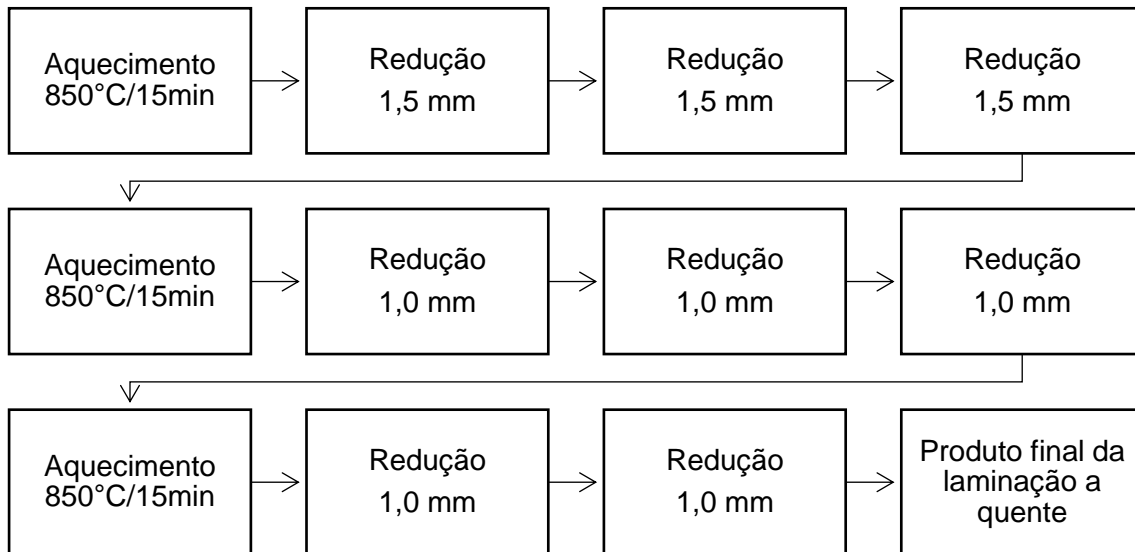


Figura 23. Etapas da laminação a quente.

3.1.2.2. Laminação a frio

A laminação a frio foi realizada a temperatura ambiente no mesmo laminador do processo anterior. O objetivo desta etapa foi obter um grau de redução de aproximadamente 30% nos produtos oriundos da laminação a quente. A figura 24 mostra as etapas da laminação a frio.

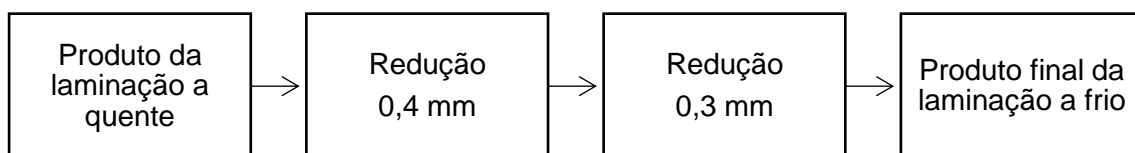


Figura 24. Etapas da laminação a frio.

3.1.2.3. Tratamento térmico

A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram determinados após análise de dureza da liga Zir-Brasil-2 em diferentes condições. Os resultados de dureza foram determinados por ensaios de microdureza Vickers utilizando um microdurômetro Zwick/Roell modelo Indentec Zhµ-MkII-M, presente no Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC). Para a realização das medidas, foi aplicada uma carga de 200 g por 15 s. Foram coletadas 15 medidas e a média foi calculada para a determinação da dureza em cada condição.

Após análise de microdureza, foi definido um tratamento térmico de 600°C por 2 horas. Amostras das três ligas após laminação a frio foram cortadas e submetidas ao tratamento térmico em um forno tubular Carbolite presente no DEMAT. Elas foram

encapsuladas em tubos de quartzo sob vácuo com o objetivo de reduzir a oxidação superficial durante o tratamento térmico.

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Cinética de absorção de hidrogênio

As medidas de cinética de absorção de hidrogênio foram utilizadas para avaliar o comportamento do material sob atmosfera de hidrogênio, em temperatura e pressão próximas as utilizadas na operação dos reatores nucleares. Neste ensaio é possível determinar o percentual em peso de hidrogênio absorvido pelo material e o tempo que esta absorção ocorre.

3.2.1.1 Preparação das amostras

As amostras foram cortadas para caberem no porta-amostra do equipamento, lixadas até a lixa de SiC 1200 para a remoção da camada de óxido e melhor acabamento superficial, limpas com acetona e secadas com o soprador térmico. As amostras possuíam 11 mm de comprimento, 4 mm de largura e 1 mm de espessura. Suas massas variavam entre 0,37 e 0,42 g.

3.2.1.2. Realização do ensaio

As medidas de cinética de absorção foram realizadas no equipamento PCT Pro 2000 Hy Energy (figura 25) presente no PROPMEC. O equipamento é controlado pelo software HyData v2.2.119 que também realiza a aquisição dos dados.



Figura 25. Equipamento utilizado no ensaio de cinética de absorção de hidrogênio.

O procedimento para a realização deste ensaio consistiu das seguintes etapas:

1. Teste de vazamento de gás com hélio;
2. Purga com hélio;
3. Calibração do volume do porta-amostra;
4. Aquecimento da amostra até a temperatura de ensaio sob vácuo;
5. Introdução de hidrogênio;
6. Aquisição dos dados;
7. Resfriamento da amostra;
8. Realização de vácuo para a retirada de hidrogênio;
9. Retirada da amostra.

Os ensaios foram realizados a 320°C sob atmosfera de 10 bar de H₂ nas amostras das três ligas após processamento termomecânico.

3.2.2. Hidrogenação gasosa

A hidrogenação por carregamento gasoso teve por objetivo promover a absorção de hidrogênio pelas amostras das três ligas após processamento termomecânico para induzir a formação de hidretos.

3.2.2.1. Preparação das amostras

As amostras foram cortadas para caberem na autoclave, lixadas até a lixa de SiC 1200 para a remoção da camada de óxido e melhor acabamento superficial, limpas com acetona e secadas com o soprador térmico. As amostras possuíam 20 mm de altura, 20 mm de comprimento e 1,5 mm de espessura. Suas massas variavam entre 2 e 2,5 g.

3.2.2.2. Realização da hidrogenação

As amostras foram colocadas na autoclave e, antes de inserir hidrogênio, foi realizada purga com argônio. Após a purga, foi inserido gás hidrogênio a uma pressão de 10 bar. Em seguida, a autoclave contendo as amostras sob atmosfera de hidrogênio foi levada para um forno tubular Carbolite presente no DEMAT, onde permaneceu por 48 horas a uma temperatura de 320°C. A temperatura e pressão foram escolhidas para simular as condições operacionais submetidas ao material em um reator nuclear.

3.2.3. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) permitiu identificar as fases presentes nas ligas estudadas antes e após a hidrogenação gasosa.

3.2.3.1. Preparação das amostras

As amostras foram cortadas, lixadas até a lixa de SiC 1200 para a remoção da camada de óxido e melhor acabamento superficial, limpas com acetona e secadas com o soprador térmico.

3.2.3.2. Realização do ensaio

O difratômetro de raios-X utilizado é da marca Bruker modelo D8 Discover com detector Linx Eye XE presente no Laboratório Núcleo Multiusuário de Microscopia. Foi utilizada radiação de Cu-K α , cujo comprimento de onda é 1,5457 Å. As condições para os ensaios foram: varredura contínua no intervalo de 20 a 90° com passo de 0,02° e velocidade de 2°/min. As fases foram identificadas com o auxílio do software Powdercell e indexadas com base nos dados do livro *Pearson's Handbook Desk Edition* [64].

3.2.4. Microscopia ótica

A microscopia ótica permitiu observar a orientação e a distribuição dos hidretos formados nas amostras após a hidrogenação gasosa.

3.2.4.1. Preparação das amostras

As amostras oriundas da hidrogenação gasosa foram cortadas e embutidas a quente com baquelite para facilitar o manuseio. Elas foram lixadas até a lixa de SiC 1200 para a remoção da camada de óxido e melhor acabamento superficial, polidas utilizando o pano OP-CHEM 200 mm da Struers com uma solução de 10% de ácido oxálico (20 mL de alumina, 80 mL H₂O e 10 g ácido oxálico), limpas com acetona e secadas com o soprador térmico.

3.2.4.2. Realização da análise

O microscópio utilizado para a obtenção das micrografias foi o modelo Olympus BX60M (figura 26) presente no Laboratório de Aulas Práticas e Metalografia. Foram obtidas imagens das três ligas após a hidrogenação com aumento de 50x, 100x e 200x.



Figura 26. Microscópio Olympus utilizado para obtenção das micrografias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. FUSÃO DAS LIGAS

A fusão tradicional das ligas de zircônio ocorre em uma única etapa onde todos os elementos são fundidos juntos [17]. Este procedimento foi bem-sucedido para as ligas Zr-Nb e Zr-Nb-Sn-Fe, no qual as varetas foram cortadas em pedaços menores e estes pedaços foram colocados no cadinho e fundidos em uma única vez. No entanto, para a liga Zir-Brasil-2, ao colocar todos os elementos químicos juntos e fundi-los, houve projeção de material, gerando perda de massa da carga e, principalmente, perda da garantia da composição química do lingote gerado.

Após análises sobre a afinidade dos elementos químicos adicionados e o método de fusão empregado, foi definido um novo método de fusão para a liga. A fusão da liga Zir-Brasil-2 consistiu nas seguintes etapas:

1. Fusão de parte da carga de Zr com o elemento Z;
2. Fusão de parte da carga de Zr com o elemento X;
3. Fusão da carga de Zr restante;
4. Refusão das cargas fundidas com o nióbio.

Durante este processo, não foram observadas projeções. Após a fusão das três ligas, seus respectivos lingotes foram refundidos cinco vezes para garantir a homogeneização da composição química. Algumas características dos lingotes produzidos são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7. Características dos lingotes gerados após fusão.

| Liga | Comprimento (mm) | Largura (mm) | Espessura (mm) | Massa (g) |
|--------------|------------------|--------------|----------------|-----------|
| Zr-Nb | 94,15 | 13,25 | 8,80 | 55,82 |
| Zr-Nb-Sn-Fe | 84,41 | 13,77 | 9,46 | 56,70 |
| Zir-Brasil-2 | 103,60 | 13,78 | 8,78 | 59,91 |

O aspecto superficial dos três lingotes não apresentava trincas e nem áreas aparentemente não solubilizadas; porém apresentava algumas áreas de coloração dourada indicando a presença de uma fina camada de óxido provavelmente formada durante o resfriamento dos lingotes no forno. Tal aparência já foi encontrada em estudos anteriores [5]. As perdas metálicas durante o processo foram inferiores a 7%. A figura 27 mostra o aspecto final do lingote produzido na fusão da liga Zir-Brasil-2.



Figura 27. Lingote da liga Zir-Brasil-2 após a fusão.

4.2. PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

Ao serem submetidos às laminações a quente e a frio, os lingotes oriundos da fusão foram transformados em chapas de grande comprimento e pequena espessura. A tabela 8 mostra a espessura final das chapas após a laminação a quente e a frio e o respectivo grau de redução obtido em cada etapa.

Tabela 8. Características das chapas após processamento termomecânico.

| Liga | Esp. final após laminação a quente (grau de redução) | Esp. final após laminação a frio (grau de redução) |
|--------------|--|--|
| Zr-Nb | 1,54 mm (82,5%) | 0,92 mm (37,8%) |
| Zr-Nb-Sn-Fe | 1,48 mm (84,3%) | 0,94 mm (39,0%) |
| Zir-Brasil-2 | 1,35 mm (84,6%) | 0,91 mm (32,6%) |

As três ligas foram facilmente laminadas e, ao final do processo, as três chapas apresentaram o mesmo aspecto superficial, com pequenas trincas nas bordas e na superfície; aspecto semelhante ao encontrado por Ribeiro [5] após laminar a frio ligas a base de zircônio com adição de cobre e manganês. A figura 28 mostra a chapa da liga Zir-Brasil-2 após processamento termomecânico.



Figura 28. Chapa da liga Zir-Brasil-2 após processamento termomecânico.

4.3. TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico visava obter uma microestrutura totalmente recristalizada, com grãos pequenos e precipitados de Nb- β finamente dispersos em uma matriz de Zr- α . Estudos anteriores [65] têm estabelecido que ligas de zircônio recristalizadas são mais adequadas para aplicações nucleares devido a maior resistência aos danos causados pela irradiação. Além disso, Zhao et al. [54] observou que o tamanho das trincas formadas pelos hidretos é proporcional ao tamanho de grão.

A partir dos resultados obtidos por Tian et al. [66], foi definido que a temperatura do tratamento térmico seria 600°C. A liga Zir-Brasil-2 foi submetida a esta temperatura por 1, 2, 6 e 12 horas para avaliação do grau de recristalização de sua microestrutura. Os valores de dureza Vickers obtidos para diferentes condições são apresentados na tabela 9. A figura 29 mostra um gráfico com os valores médios e desvios padrão dos resultados da análise microdureza Vickers.

Tabela 9. Dureza Vickers da liga Zir-Brasil-2 em diferentes condições de processamento.

| Condição | Dureza Vickers (HV) |
|----------------|---------------------|
| Fundida | 221 \pm 5 |
| Laminada | 271 \pm 4 |
| 600°C por 1 h | 250 \pm 6 |
| 600°C por 2 h | 224 \pm 5 |
| 600°C por 6 h | 215 \pm 4 |
| 600°C por 12 h | 220 \pm 4 |

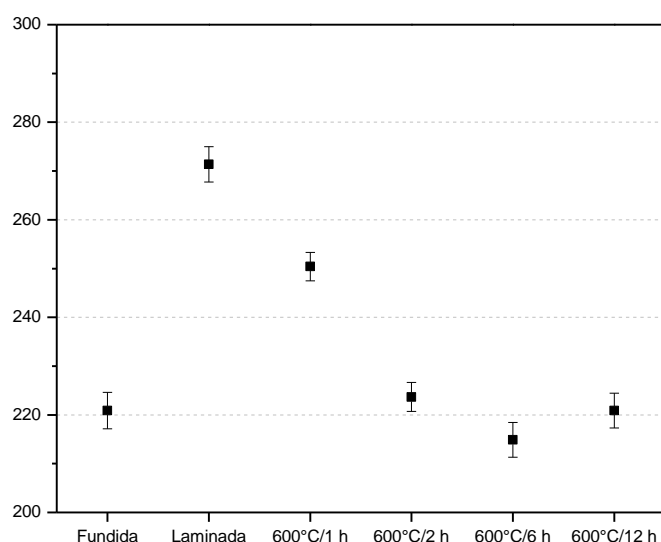


Figura 29. Valores de dureza Vickers da liga Zir-Brasil-2 em diferentes condições.

Os resultados obtidos mostram que o lingote produzido na fusão possuía uma dureza de 220 HV, aproximadamente, e após o processamento termomecânico, com o aumento da densidade de discordâncias durante a laminação a frio, houve um grande aumento no valor da dureza. Para as condições tratadas termicamente, houve uma redução do valor de dureza até o tratamento de 600°C por 6 horas, seguido de um ligeiro aumento após o tratamento térmico de 600°C por 12 horas. O aumento da dureza sugere a formação de precipitados cujo tamanho seja suficiente para influenciar neste parâmetro. O decaimento da dureza nos tratamentos térmicos a 600°C por 1, 2 e 6 horas mostra que o grau de recristalização foi aumentando de acordo com o tempo de tratamento a ponto do baixo valor da dureza encontrado no tratamento térmico de 600°C por 6 horas sugerir que a amostra estava totalmente recristalizada, com grãos maiores do que os objetivados. Com base nos resultados obtidos na análise de microdureza, foi realizado um tratamento térmico de 600°C por 2 horas nas amostras das ligas Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe e Zir-Brasil-2 após processamento termomecânico.

4.4. CINÉTICA DE ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

O ensaio de cinética de absorção de hidrogênio foi realizado nas ligas Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe e Zir-Brasil-2 após tratamento térmico de 600°C por 2 h. As curvas de cinética de absorção das três ligas são apresentadas no gráfico da figura 30.

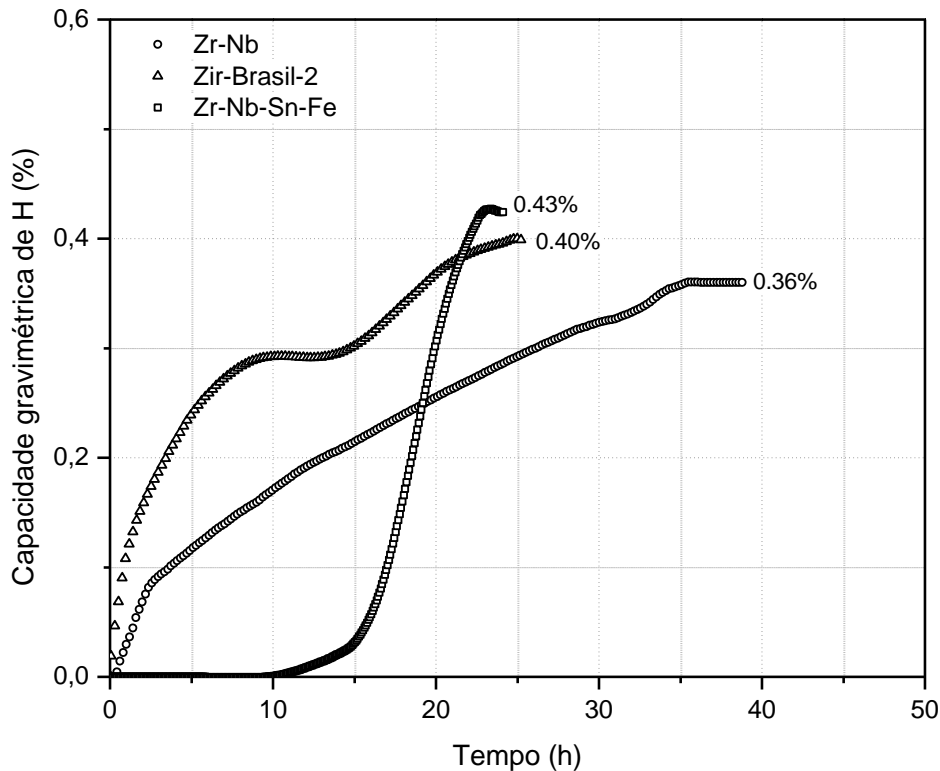


Figura 30. Curvas de cinética de absorção de hidrogênio das ligas em estudo.

Ao analisar as curvas obtidas, a liga Zir-Brasil-2 apresentou uma absorção inicial, atingindo um estado estacionário quando chegou a 0,29 %p de H absorvido. Após 14 horas de ensaio, a liga Zir-Brasil-2 voltou a absorver hidrogênio, chegando a uma quantidade absorvida que de 0,40 %p de H em 25 horas. A liga Zr-Nb também começou a absorver hidrogênio assim que foi submetida às condições de hidrogenação, porém apresentou uma cinética mais lenta, chegando a uma quantidade absorvida de 0,36 %p de H após 35 horas. A liga Zr-Nb-Sn-Fe não apresentou uma absorção inicial, permanecendo sem absorver hidrogênio por 12 horas. Após este tempo, a liga apresentou uma rápida cinética de absorção, atingindo uma quantidade absorvida de 0,43 %p de H após 23 horas. A tabela 10 apresenta um resumo dos resultados dos ensaios de cinética de absorção das ligas estudadas.

Tabela 10. Valores do ensaio de cinética de absorção de hidrogênio para as ligas estudadas.

| Liga | Tempo para o início da absorção (h) | %p H absorvido |
|--------------|-------------------------------------|----------------|
| Zr-Nb | 0 | 0,36 |
| Zir-Brasil-2 | 0 | 0,40 |
| Zr-Nb-Sn-Fe | 12 | 0,43 |

A cinética absorção de hidrogênio pela amostra é um fenômeno influenciado por diversos fatores, entre eles a composição química da liga. O início da absorção de hidrogênio após 12 horas de ensaio pela liga Zr-Nb-Sn-Fe é influenciado pela maior quantidade de elementos adicionados quando comparado com as outras ligas. Estes elementos ocupam um maior número de sítios de energia livre disponíveis, dificultando sua absorção. Porém, a formação de precipitados, partículas de Zr-Nb-Fe [67] e Zr_4Sn , como observado no diagrama de fases, e a diferença de raio atômico e eletronegatividade entre o zircônio e os elementos adicionados, principalmente o estanho, levam a distorções na rede que favorecem a difusão do hidrogênio, justificando sua maior capacidade de hidrogênio absorvido. A liga Zir-Brasil-2 também possui elementos com diferença de raio atômico e eletronegatividade em relação a matriz de zircônio, porém em menor quantidade, fazendo com que sua capacidade de absorção de hidrogênio seja menor.

Estudos [59] afirmam que a formação de fase beta retarda a difusão de hidrogênio. Na liga Zr-Nb-Sn-Fe, o estanho atua como elemento α -estabilizador. A liga Zir-Brasil-2 possui elementos estabilizadores da fase β , porém possui um elemento estabilizador da fase α . Estes elementos reduzem a formação de Zr- β . A cinética mais

lenta apresentada pela liga Zr-Nb é causada pela maior presença da fase Zr- β , retardando a difusão do hidrogênio na liga.

Além da composição química, a microestrutura e superfície de adsorção dos íons de hidrogênio são fatores que possuem importante influência na cinética de absorção [68]. Por exemplo, a camada de óxido formada na superfície de uma liga de zircônio retarda o início da absorção de hidrogênio pelo material, bem como a cinética de absorção [69]. Neste ensaio, não foi considerada a influência da oxidação das amostras na absorção de hidrogênio.

As curvas de cinética mostram que a liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta melhor comportamento que as demais uma vez que o tempo para início da absorção de hidrogênio é maior. Porém, esta liga apresenta uma taxa de absorção alta, quando comparada com as outras ligas. Neste quesito, a liga Zr-Nb apresenta melhor comportamento. A liga Zir-Brasil-2 possui um desempenho pouco inferior que as demais já que passou a absorver hidrogênio assim que foi submetida às condições de hidrogenação e chegou a mesma capacidade absorvida que as outras ligas em um tempo menor do que a Zr-Nb. Ribeiro [5], ao estudar ligas a base de Zr-Nb com adição de Al, Cu ou Mn em diferentes condições de processamento mecânico, observou que as ligas absorviam pelo menos 0,59 %p de hidrogênio. Bertolo [26] mostrou que a liga Zir-Brasil-1 após um tratamento térmico de 800°C por 6 h absorveu apenas 0,5 %p de H após 26 horas. Já Dupim et al. [70] observaram que a liga Zircaloy-4 absorveu 2 %p de H em condições similares de hidrogenação. As ligas deste estudo apresentam um comportamento superior àquelas encontradas na literatura visto que absorvem menor quantidade de hidrogênio em, aproximadamente, o mesmo tempo, no pior caso.

4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X foi realizada em amostras das ligas Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe e Zir-Brasil-2 tratadas termicamente antes e após a hidrogenação. Os picos encontrados foram comparados com os picos padrão encontrados na literatura [71] e apresentados na figura 31. Os difratogramas das ligas antes e após hidrogenação são apresentados nas figuras 32 a 34.

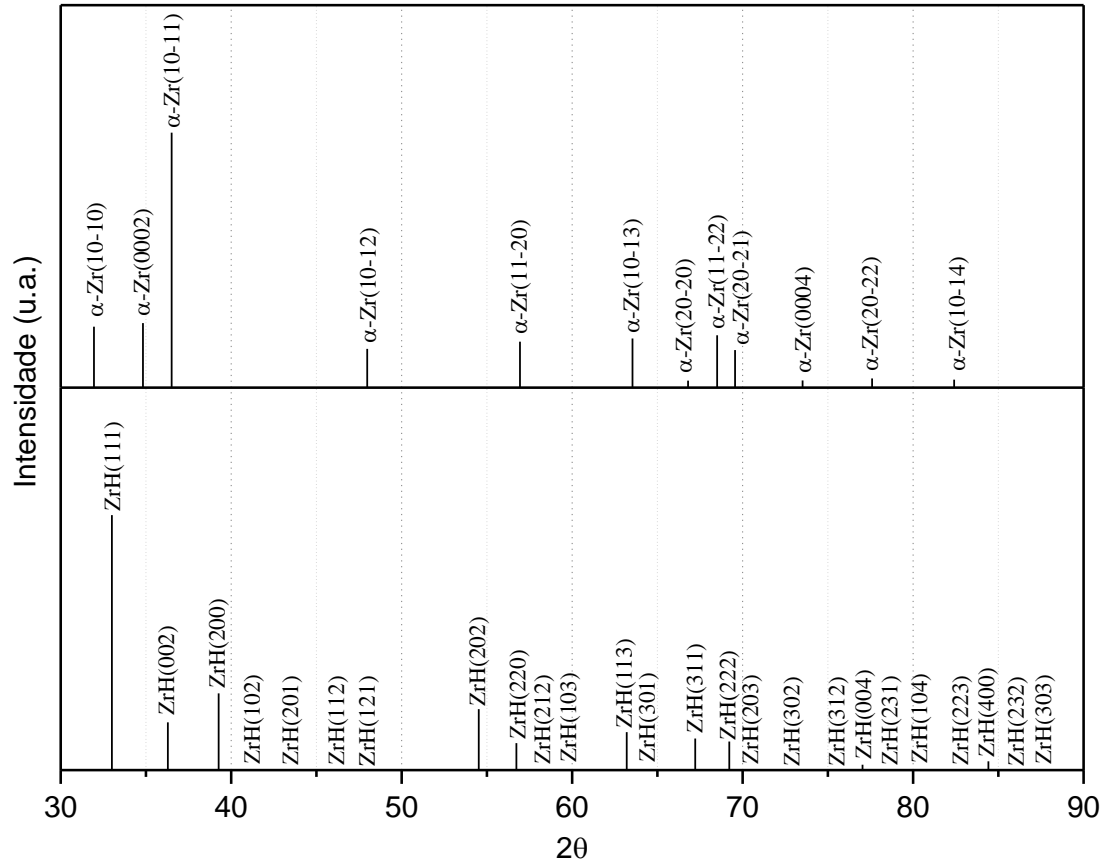


Figura 31. Difratoograma padrão das fases existentes nas ligas após análise.

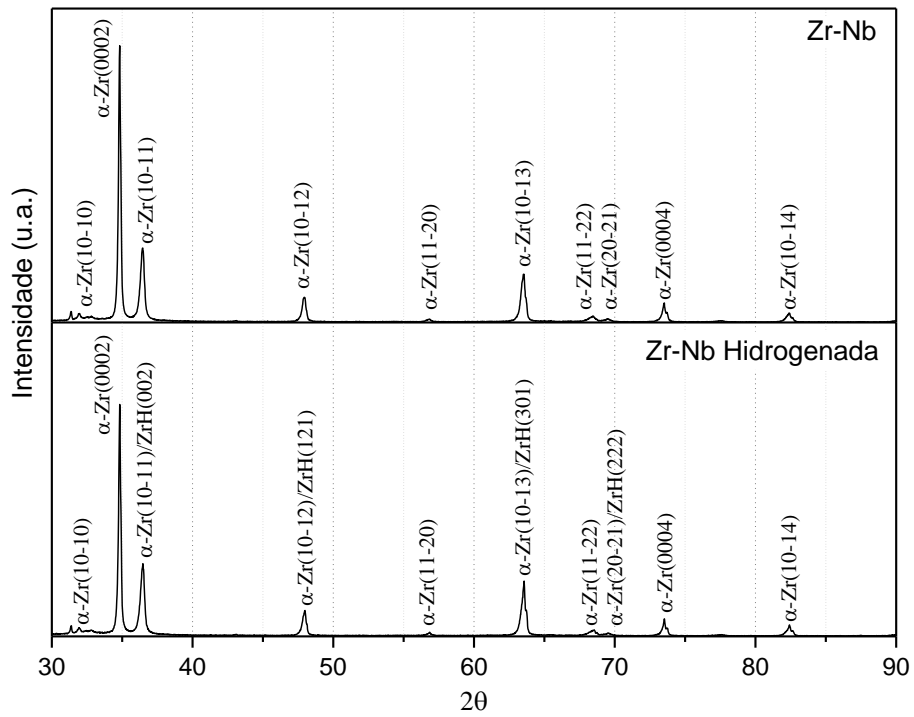


Figura 32. Difratoograma da liga Zr-Nb antes e após hidrogenação.

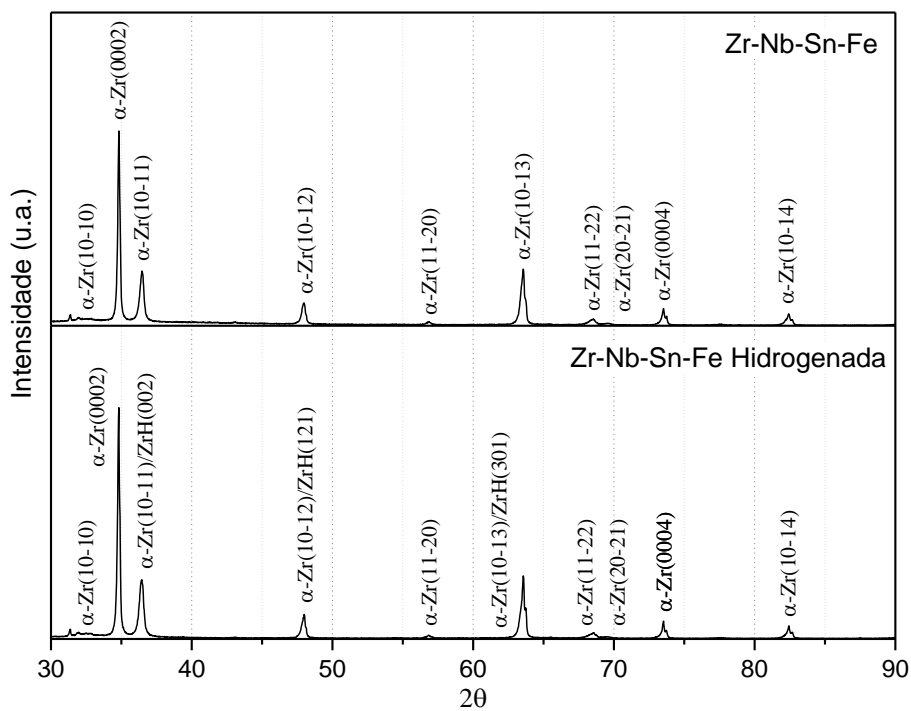


Figura 33. Difratoograma da liga Zr-Nb-Sn-Fe antes e após hidrogenação.

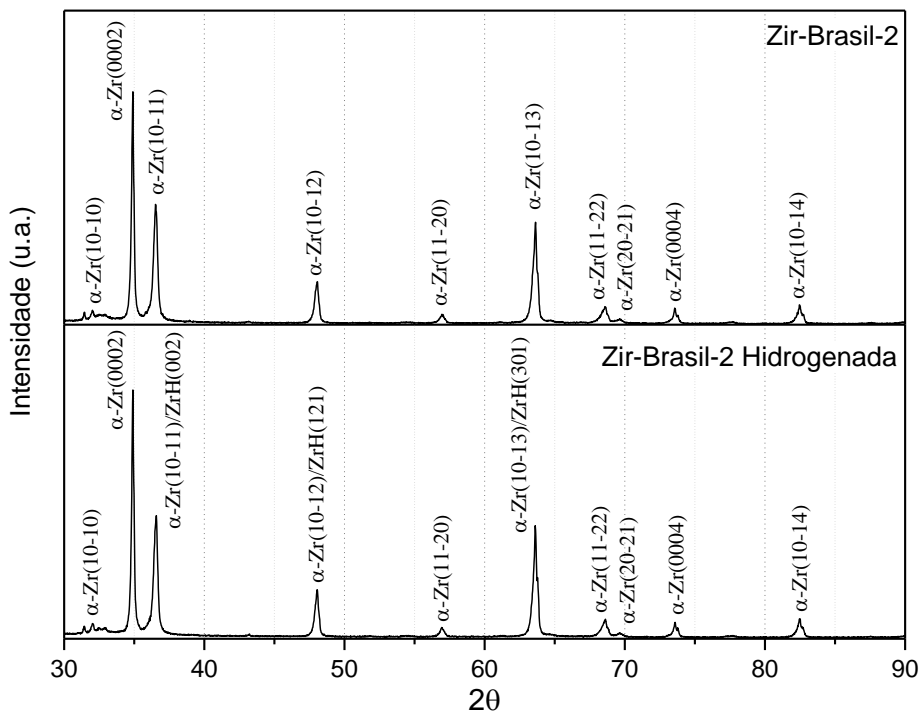


Figura 34. Difratoograma da liga Zir-Brasil-2 antes e após hidrogenação.

Os difratogramas das três ligas analisadas antes da hidrogenação possuem todos os picos correspondentes a fase Zr- α . Esta fase é a mesma encontrada em ligas de zircônio comerciais, tais como as ligas Zircaloy-4 e Zr-1Nb, ao serem analisadas por Béchade et al. [72].

Cabe ressaltar que, ao analisar os difratogramas das três ligas após a hidrogenação, não é possível a olho nu notar diferenças com relação aos difratogramas das ligas antes da hidrogenação. Porém, com o auxílio de ferramentas de análise de gráfico no software em que foi gerado o difratograma, é possível notar diferenças no formato de alguns picos, indicando que há sobreposição de picos e cada pico representa uma fase.

Partindo deste princípio, podemos observar nos difratogramas das três ligas após a hidrogenação a presença de picos de Zr- α , indicando a manutenção da matriz, e a presença de alguns picos de baixa intensidade sobrepostos aos picos de Zr- α , semelhantes ao apresentado na figura 35. Estes picos são referentes à fase ZrH, indicando que houve a precipitação parcial de hidretos após a hidrogenação. Uma vez que os resultados da cinética de absorção mostram que as ligas absorvem aproximadamente 0,5%p de H, o diagrama de fases Zr-H corrobora com esta análise já que, na presença desta quantidade de hidrogênio, indica a formação parcial de ZrH.

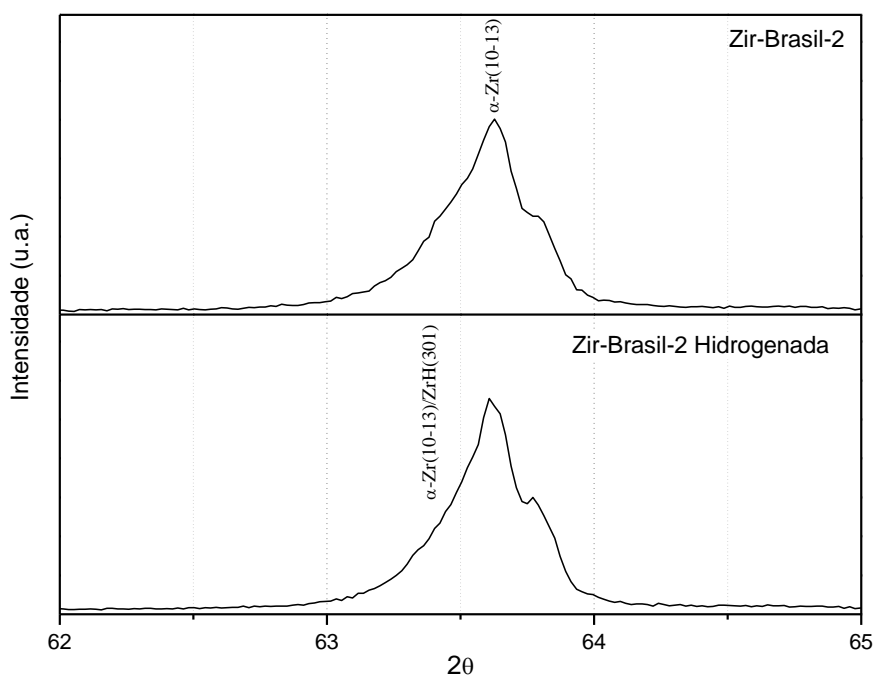


Figura 35. Diferença no formato do pico entre as amostras da liga Zir-Brasil-2 antes e após hidrogenação. Sobreposição de picos de Zr- α e ZrH após hidrogenação.

4.6. MICROSCOPIA ÓTICA

Da figura 36 até 41 são apresentadas imagens de microscopia ótica da seção transversal das ligas Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe e Zir-Brasil-2 tratadas termicamente após a hidrogenação gasosa.

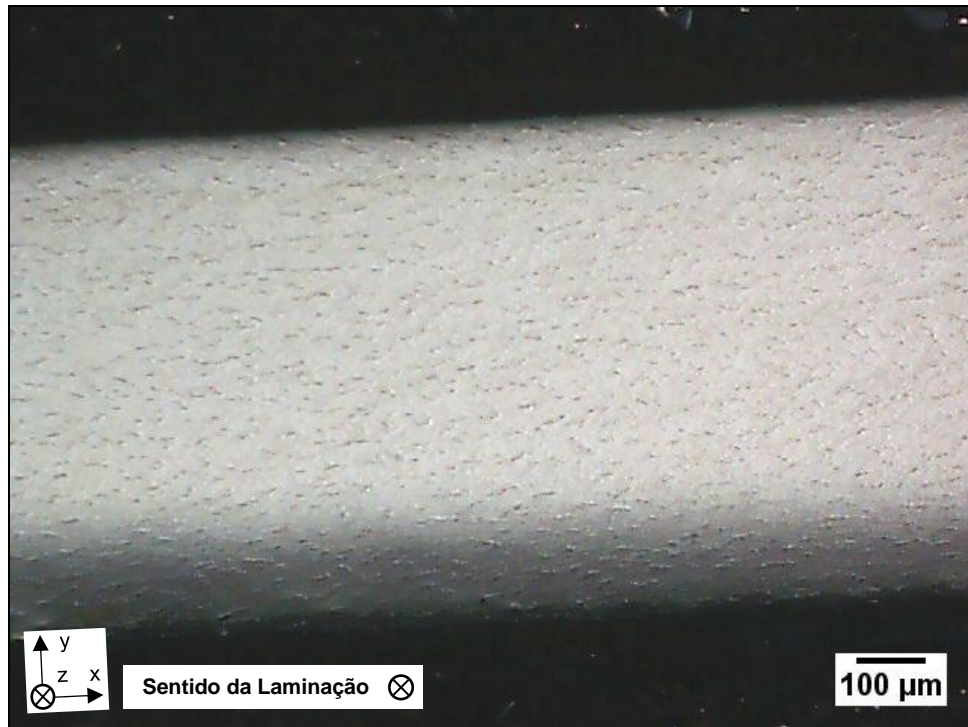


Figura 36. Micrografia da liga Zr-Nb (aumento de 50x nominal).



Figura 37. Micrografia da liga Zr-Nb (aumento de 100x nominal).

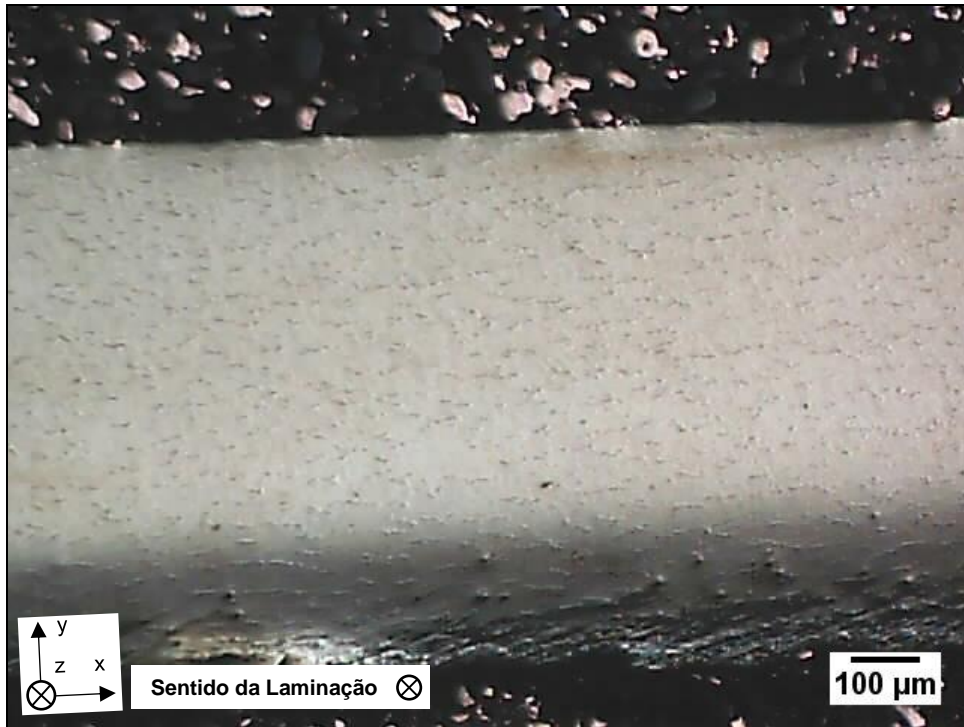


Figura 38. Micrografia da liga Zr-Nb-Sn-Fe (aumento 50x nominal).

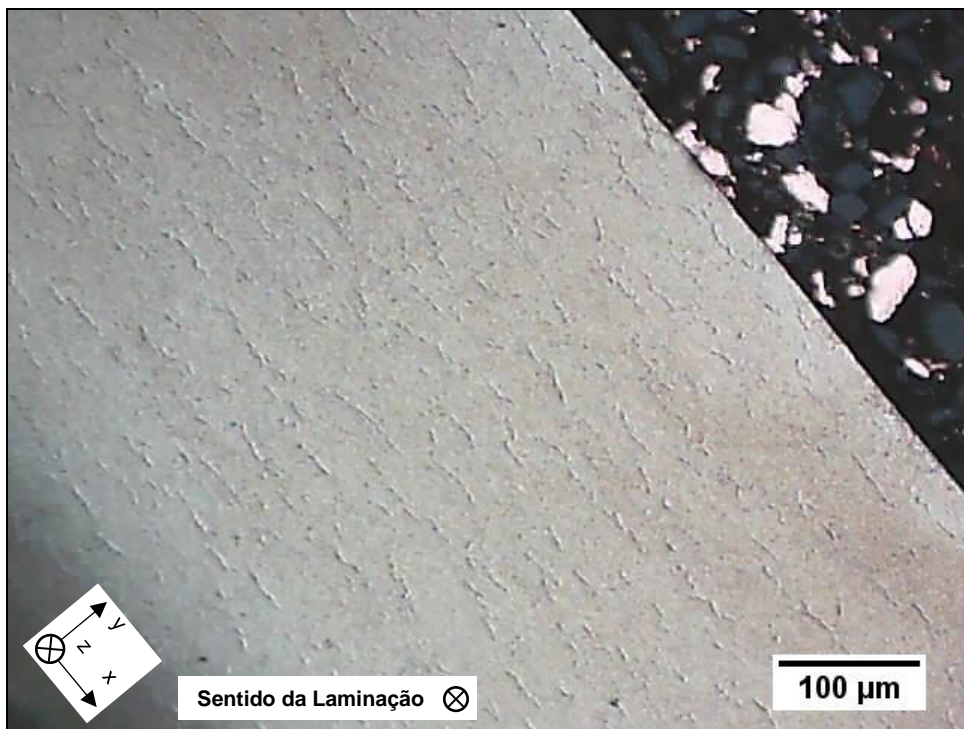


Figura 39. Micrografia da liga Zr-Nb-Sn-Fe (aumento 100x nominal).



Figura 40. Micrografia da liga Zir-Brasil-2 (aumento 50x nominal).

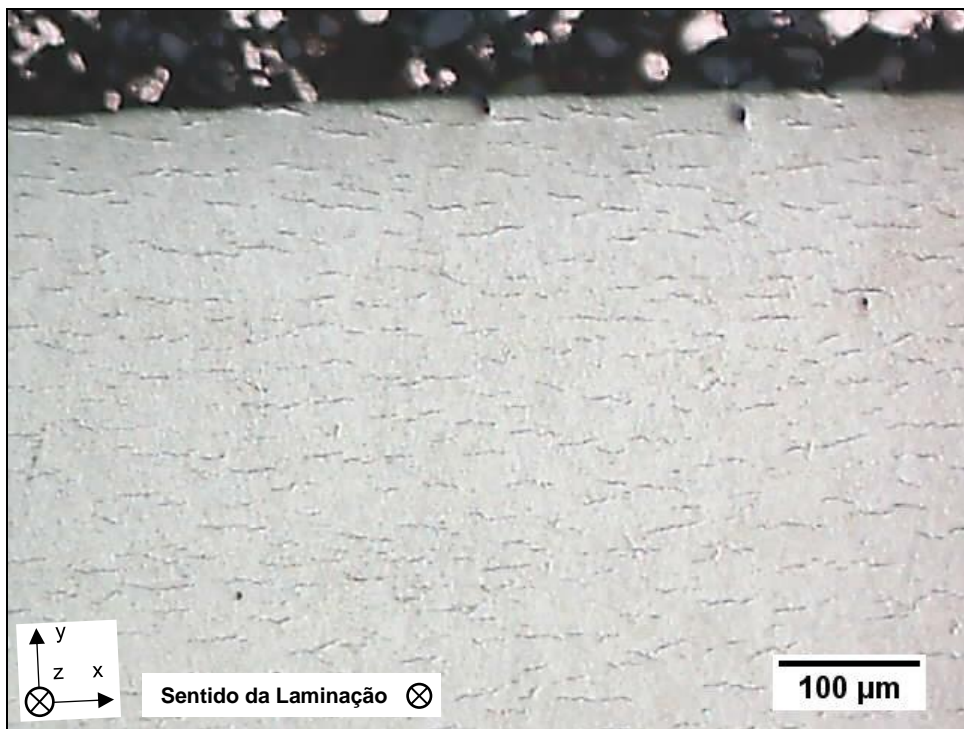


Figura 41. Micrografia da liga Zir-Brasil-2 (aumento 100x nominal).

As micrografias das três ligas mostram uma distribuição uniforme de hidretos ao longo da espessura das amostras e parcialmente alinhados a direção transversal à direção da laminação, similar aos hidretos circunferenciais encontrados nas varetas combustíveis [44]. Os hidretos em ligas de zircônio são precipitados predominantemente nos contornos de grão. A direção na qual os hidretos precipitam é determinada pelo grau de alinhamento do contorno de grão com a direção de laminação [73]. As micrografias mostram hidretos bem alinhados, indicando que a microestrutura das ligas após tratamento térmico está parcialmente recristalizada, conforme visto por Oliveira [74] ao analisar a microestrutura da Zir-Brasil-2 no MET. Ao comparar a morfologia e a distribuição dos hidretos das três ligas, a liga Zir-Brasil-2 apresenta hidretos mais próximos e estudos [75] sobre a influência do nióbio na formação de hidretos mostram que a adição de nióbio aumenta a distância inter-hidretos. A liga Zr-Nb apresenta hidretos menos alinhados, indicando que a microestrutura está mais recristalizada, enquanto que a liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta hidretos mais alinhados. Este comportamento é explicado pelo fato que, em metais de estrutura hexagonal compacta, a adição de átomos de soluto retarda a recristalização [76]. Os hidretos da liga Zr-Nb-Sn-Fe são mais alongados e tal comportamento pode estar relacionado com a adição de estanho conforme observado por Oh et al. [77] ao comparar a liga Zr-1%Sn com ligas a base de Zr-Nb. De uma forma geral, a liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta melhor comportamento, visto que o espaçamento inter-hidretos é maior e estão mais alinhados, dificultando a interação entre as trincas, bem como sua propagação na direção radial.

Como a orientação dos hidretos observados indica que as três ligas estão parcialmente recristalizadas, se as microestruturas estivessem totalmente recristalizadas, a quantidade de hidrogênio absorvido pelas ligas seria menor, já que a interação do hidrogênio com a microestrutura depende fortemente da densidade de discordâncias existente [5]. Caso a microestrutura da Zr-Nb-Sn-Fe seja a menos recristalizada, a liga deveria absorver mais hidrogênio devido à maior densidade de discordâncias. A presença de ferro pode ser a razão para a baixa capacidade de absorção, já que sua adição diminui o potencial elétrico da superfície da amostra através da redução do número de vacâncias disponíveis, controlando a difusão de íons de hidrogênio [78]. Para validar esta hipótese, é necessária a análise da microestrutura das ligas Zr-Nb-Sn-Fe e Zr-Nb após tratamento térmico.

De um modo geral, as micrografias mostram que a liga Zr-Nb-Sn-Fe possui menor quantidade de hidretos precipitados. Porém, o ensaio de cinética de absorção de hidrogênio mostra que as ligas absorvem praticamente a mesma quantidade de

hidrogênio. Logo, conclui-se que a solubilidade do hidrogênio na liga é maior do que nas ligas Zr-Nb e Zir-Brasil-2. A maior densidade de discordâncias contida na liga gerou um aumento na concentração máxima de hidrogênio absorvido sem a precipitação de hidretos devido à interação do hidrogênio com discordâncias, conforme observado por Singh [79]. Setoyama et al. [30], ao analisar a influência de diversos elementos na solubilidade do hidrogênio nas ligas da zircônio, concluiu que o estanho em solução sólida reduz a energia livre do Zr- α levando a um aumento no limite de solubilidade. A análise dos hidretos por microscopia não pode ser totalmente conclusiva visto que as características desta fase depende fortemente da preparação metalográfica das amostras.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões sobre o estudo feito sobre a interação do hidrogênio e a formação de hidretos nas ligas Zir-Brasil-2, Zr-Nb, Zr-Nb-Sn-Fe após tratamento térmico são:

- A fusão de elementos reativos da liga Zir-Brasil-2 requer a realização de co-fusões para garantir a dissolução destes no zircônio, além de evitar a existência de segregações e perda de material.
- O processamento termomecânico e o tratamento térmico propostos permitiu produzir chapas com integridade suficiente para realizar a caracterização das ligas através dos ensaios. Ao final do processo, a chapa da liga Zir-Brasil-2 apresentou o mesmo aspecto superficial das ligas comerciais, com pequenas trincas nas bordas e na superfície.
- O ensaio de cinética de absorção de hidrogênio mostrou que a liga Zir-Brasil-2 apresenta uma absorção inicial, chegando à uma quantidade absorvida de 0,40 %p de H em 25 horas. A liga Zr-Nb também inicia a absorção assim que é submetida às condições de hidrogenação, porém absorve 0,36 %p de H após 35 horas. A liga Zr-Nb-Sn-Fe não apresenta uma absorção inicial, atingindo uma quantidade absorvida de 0,43 %p de H após 23 horas. A liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta melhor comportamento uma vez que o tempo para início da absorção de hidrogênio é maior. Em relação a cinética de absorção e a quantidade de hidrogênio absorvido, a liga Zr-Nb apresenta melhor comportamento.
- A análise por difração de raios-X indica que as três ligas possuem uma matriz de Zr- α e após a hidrogenação ocorre a formação parcial de ZrH.
- As micrografias mostram uma distribuição uniforme de hidretos ao longo da espessura das amostras e parcialmente alinhados a direção transversal à direção da laminação, similar aos hidretos circunferenciais. A liga Zr-Nb apresenta hidretos menos alinhados e os hidretos da liga Zir-Brasil-2 são mais próximos. A liga Zr-Nb-Sn-Fe apresenta melhor comportamento, visto que o espaçamento inter-hidretos é maior e são mais alinhados.
- Os resultados deste estudo mostram que a liga Zir-Brasil-2 apresenta bom potencial para uma futura aplicação na área visto que suas características são similares às encontradas nas ligas utilizadas nos reatores nucleares atualmente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alterar o tempo e/ou a temperatura de tratamento térmico de modo a obter uma microestrutura totalmente recristalizada na liga Zir-Brasil-2 e analisar suas propriedades;
- Aprofundar os estudos sobre a cinética de absorção de hidrogênio para obter uma explicação sobre o porquê da liga Zir-Brasil-2 e Zr-Nb apresentarem uma absorção inicial e a Zr-Nb-Sn-Fe não apresentar.
- Analisar por MET a microestrutura e a formação de precipitados das ligas Zr-Nb e Zr-Nb-Sn-Fe após tratamento térmico.
- Analisar a textura cristalográfica das três ligas.
- Realizar o ensaio de ganho de massa para avaliar a resistência à corrosão das três ligas.
- Avaliar a resistência das ligas quanto aos danos causados pela radiação.
- Fabricar varetas combustíveis com a liga Zir-Brasil-2 e avaliar o desempenho do material instalando-as em um reator nuclear em funcionamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ELETROBRAS ELETRONUCLEAR. Panorama da Energia Nuclear no Mundo. Rio de Janeiro. 2016.
- [2] ELETROBRAS ELETRONUCLEAR. Esclarecimentos sobre as diferenças entre as usinas do tipo PWR, existentes no Brasil, e as BWR, de Fukushima Daiichi, no Japão. Eletrobras Eletronuclear, 2011. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Noticias/NoticiaDetalhes.aspx?NoticialD=321>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- [3] NUCLEAR ENERGY. Advantages and disadvantages of nuclear power. Nuclear Energy, 2014. Disponível em: <<https://nuclear-energy.net/advantages-and-disadvantages-of-nuclear-energy.html>>. Acesso em: 29 ago. 2016.
- [4] EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano Nacional de Energia 2030. Rio de Janeiro, p. 408. 2007. (ISBN).
- [5] MARTINS RIBEIRO, R. Interação hidrogênio-microestrutura em ligas a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares. Tese de D.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2014.
- [6] ELETROBRAS ELETRONUCLEAR. Central Nuclear de Angra dos Reis. Eletrobras Eletronuclear, 2016. Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/AEmpresa/CentralNuclear.aspx>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- [7] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Nuclear Power in the World Today. World Nuclear Association. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>>. Acesso em: 30 Agosto 2016.
- [8] NUCTEC - NUCLEAR TECNOLOGIA E CONSULTORIA. A energia nuclear no Brasil. Nuctec - Nuclear Tecnologia e Consultoria. Disponível em: <<http://www.nuctec.com.br/educacional/index.html>>. Acesso em: 29 ago. 2016.
- [9] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Nuclear Power Reactors. World Nuclear Association, 2016. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- [10] WHAT IS NUCLEAR? What is a nuclear reactor? What is Nuclear, 2016. Disponível em: <<https://whatisnuclear.com/articles/nucreactor.html>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- [11] NUCLEAR POWER. Types of Reactors. Nuclear Power, 2016. Disponível em: <<http://www.nuclear-power.net/nuclear-power-plant/reactor-types/>>. Acesso em: 30 ago. 2016.

- [12] SAÚDE, MEIO AMBIENTE E SEGURANÇA DO TRABALHO. Reatores Nucleares de Água Pressurizada (PWR - Pressurized Water Reactor). Saúde, Meio Ambiente e Segurança do Trabalho, 2011. Disponível em: <<http://smsseleto.blogspot.com.br/2011/04/reatores-nucleares-de-agua-pressurizada.html>>. Acesso em: 31 ago. 2016.
- [13] INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Componentes e Montagem. INB - Indústrias Nucleares do Brasil, 2016. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao_id=56>. Acesso em: 01 set. 2016.
- [14] INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. Ciclo do Combustível Nuclear - Elemento Combustível. INB - Indústrias Nucleares do Brasil, 2016. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/Galeria_fotos.aspx?secao_id=111>. Acesso em: 10 set. 2016.
- [15] ASM handbook. 2. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. Ohio: ASM International, 1990. 1328 p.
- [16] BANERJEE, S. P. M. Phase Transformations. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, v. 12, 2007.
- [17] BANERJEE, S. M. K. B. Nuclear Applications: Zirconium Alloys. Materials Science and Materials Engineering, 5 dez. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818025765>>.
- [18] KRISHNAN, R. M. K. A. Zirconium alloys in nuclear technology. Proceedings of the Indian Academy of Science, Mumbai, v. 4, n. 1, p. 41-56, abr. 1981.
- [19] GWEN, L. Etude du rôle des précipités intermétalliques dans l'absorption d'hydrogène lors de la corrosion aqueuse d'alliages de zirconium = Study of the role of intermetallic precipitates in hydrogen pick-up during aqueous corrosion of zirconium alloys. Tese de Doutorado - Université de Grenoble. Saint-Martin-d'Hères, p. 149. 1998.
- [20] MARDON, J.-P.; CHARQUET, D.; SENEVAT, J. Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy. Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM International, 2000.
- [21] FERRER, F. et al. The effect of small concentrations of sulfur on the plasticity of zirconium alloys at intermediate temperatures. Zirconium in the nuclear industry: thirteenth international symposium, ASTM International, 2002.
- [22] SABOL, G. ZIRLO™—an alloy development success. Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium, ASTM International, 2015.
- [23] LEMAIGNAN, C. Zirconium Alloys: Properties and Characteristics. Comprehensive Nuclear Materials, Grenoble, 2012. 217-232.
- [24] FOSTER, J.; YUEH, K.; COMSTOCK, R. ZIRLO™ cladding improvement. Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium, ASTM International, 2009.

- [25] GARDE, A. M. et al. Advanced Zirconium Alloy for PWR Application. Zirconium in the Nuclear Industry: 16th International Symposium, ASTM International, 2012.
- [26] BERTOLO, V. M. Influência do Processamento Termomecânico na Formação de Hidretos em Liga de Zircônio para Aplicação Nuclear. Projeto de Graduação - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.
- [27] LEMAIGNAN, ; MOTTA, A. Zirconium Alloys in Nuclear Applications. Materials Science and Technology, Grenoble, 2006.
- [28] ASM INTERNATIONAL. Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM Handbook, v. 3, 2016.
- [29] SEN, D. et al. Investigation on precipitation in Zircaloy-2 fuel cladding tube. Journal of alloys and compounds, Mumbai, v. 308, n. 1, p. 250-258, abr. 2000.
- [30] SETOYAMA, D. et al. Influence of additive elements on the terminal solid solubility of hydrogen for Zirconium alloy. Journal of Nuclear Materials, Osaka, v. 344, n. 1, p. 291-294, set. 2005.
- [31] GARZAROLLI, F.; SCHUMANN, R.; STEINBERG, E. Corrosion optimized Zircaloy for boiling water reactor (BWR) fuel elements. Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM International, 1994.
- [32] KASS, S. The development of the zircalloys. Corrosion of Zirconium Alloys, ASTM International, 1964.
- [33] BHANUMURTHY, K.; KALE, G.; KHERA, S. Reaction diffusion in the zirconium-iron system. Journal of nuclear materials, Mumbai, v. 185, n. 2, p. 208-2013, nov. 1991.
- [34] KRUGER, R. M.; ADAMSON, R. B.; BRENNER, S. S. Effects of microchemistry and precipitate size on nodular corrosion resistance of Zircaloy-2. Journal of nuclear materials, North-Holland, v. 189, n. 1, p. 193-200, mar. 1992.
- [35] KAKIUCHI, K. et al. Effect of iron on hydrogen absorption properties of zirconium alloys. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Yokohama, v. 66, n. 2, p. 308-311, fev. 2005.
- [36] CHUNA, Y. B. et al. Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr-Nb-(Sn)-Mo experimental alloys. Journal of Nuclear Materials, Inchon, v. 265, n. 1, p. 28-37, fev. 1992.
- [37] WILLIAMS, C. D.; ELLS, C. E.; DIXON, P. R. Development of high strength zirconium alloys. Canadian Metallurgical Quarterly, Canadá, v. 11, n. 1, p. 257-271, nov. 1972.
- [38] CHUN, Y. B. et al. Abnormal grain growth of Zr-1wt.% Nb alloy and the effect of Mo addition. Scripta materialia, Incheon, v. 40, n. 10, p. 1165-1170, 1999.
- [39] WILLIAMS, C. D.; GILBERT, R. W. Tempered structures of a Zr-2.5 wt% Nb alloy. Journal of Nuclear Materials, Ontario, v. 18, n. 2, p. 161-166, fev. 1966.

- [40] DAWSON, C. W.; SASS, S. L. The as-quenched form of the omega phase in Zr-Nb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*, Bloomfield, v. 1, n. 8, p. 2225-2233, ago. 1970.
- [41] ITO, M. et al. Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircaloy-4. *Journal of Alloys and Compounds*, Osaka, v. 446, n. 1, p. 451-454, out. 2007.
- [42] KELLY, P. M.; SMITH, P. D. Strain-ageing in zirconium-oxygen alloys. *Journal of Nuclear Materials*, Australia, v. 46, n. 1, p. 23-34, fev. 1973.
- [43] SAIBABA, N. Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules. *Journal of Nuclear Materials*, Hyderabad, v. 383, n. 1, p. 63-70, dez. 2008.
- [44] GABRIEL, C. W. Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares. Dissertação de M.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.
- [45] SUMAN, S. et al. Hydrogen in Zircaloy: Mechanism and its impacts. *International Journal of Hydrogen Energy*, Patna, v. 40, n. 17, p. 5976-5994, maio 2015.
- [46] IVANOVA, S. V.; SHIKOV, A. K.; BOCHAROV, O. V. Hydrogen Charging of Zirconium Parts in the Process of Manufacturing and Operation: a Factor Limiting Their Life in VVER and RBMK Reactors. *Metal Science and Heat Treatment*, Moscow, v. 45, n. 7, p. 321-327, jul. 2003.
- [47] COX, B. Mechanisms of hydrogen absorption by zirconium alloys. Atomic Energy of Canada Limited. Ontario. 1985.
- [48] TORRES, L. F. L. Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2, 25Cr-1Mo envelhecido. Tese de D.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2011.
- [49] TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R. B.; FERRISS, D. H. Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals. *Materials Science and Engineering*, Teddington, v. 238, n. 2, p. 317-328, nov. 1997.
- [50] FUKAI, Y. The metal-hydrogen system: basi bulk properties. 2. ed. Nova Iorque: Springer, 2006.
- [51] ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams. [S.l.]: [s.n.], 1992.
- [52] CHU, H. C. et al. Effect of radial hydrides on the axial and hoop mechanical properties of Zircaloy-4 cladding. *Journal of nuclear materials*, Taiwan, v. 362, n. 1, p. 93-103, maio 2007.
- [53] RAYNAUD, P.; KOSS, D.; MOTTA, A. Crack growth in the through-thickness direction of hydrided thin-wall Zircaloy sheet. *Journal of Nuclear Materials*, Washington, v. 420, n. 1, p. 69-82, jan. 2012.

- [54] ZHAO, C. et al. Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry. *International Journal of Hydrogen Energy*, Beijing, v. 38, n. 25, p. 10903-10911, ago. 2013.
- [55] GARZAROLLI, F.; PETER, R.; CHARLES, P. Performance Evaluation of New Advanced Zr Alloys for PWRs/VVERs. *Mölnlycke: Advanced Nuclear Technology International*, 2011.
- [56] MENIBUS, A. et al. Formation and characterization of hydride blisters in Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, Gif-sur-Yvette, v. 449, n. 1, p. 132-147, jun. 2014.
- [57] FUKETA, T. Behavior of PWR and BWR fuels during reactivity-initiated accident conditions. *Proc. 2000 Int. Topical Meeting on LWR Fuel Performance*, Utah, 10 abr. 2000.
- [58] PIERRON, O. N. et al. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4. *Journal of Nuclear Materials*, Pennsylvania, v. 322, n. 1, p. 21-35, out. 2003.
- [59] SILVA, K. R. F. Interação do hidrogênio com a microestrutura de ligas de zircônio usadas em reatores nucleares: estudo das propriedades mecânicas e difusão. *Dissertação de M.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro. 2009.
- [60] HUANG, F. H.; MILLS, W. J. Delayed hydride cracking behavior for ZIRCALOY-2 tubing. *Metallurgical Transactions*, Richland, v. 22, n. 9, p. 2049-2060, set. 1991.
- [61] NORTHWOOD, D. O.; KOSASIH, U. Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys. *International Metals Reviews*, Windsor, v. 28, n. 1, 1983.
- [62] HONG, S. I.; LEE, K. W. Stress-induced reorientation of hydrides and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, Taejon, v. 340, n. 2, p. 203-208, abr. 2005.
- [63] CHAN, K.; HE, X.; PAN, Y.-M. Fracture resistance of a zirconium alloy with reoriented hydrides. *Metallurgical and Materials Transactions*, SAn Antonio, v. 46, n. 1, p. 58-71, jan. 2015.
- [64] VILLARS, P. *Pearson's Handbook Desk Edition: Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. 2ª. ed. Ohio: ASM International, 1997.
- [65] MURGATROYD, R. A.; ROGERSON, A. An assessment of the influence of microstructure and test conditions on the irradiation growth phenomenon in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, Warrington, v. 90, n. 1, p. 240-248, maio 1980.
- [66] TIAN, H. et al. Recrystallization behavior of cold-rolled Zr-1Nb alloy. *Journal of Nuclear Materials*, Beijing, v. 456, n. 1, p. 321-328, jan. 2015.
- [67] COMSTOCK, R.; SCHOENBERGER, G.; SABOL, G. Influence of Processing Variables and Alloy Chemistry on the Corrosion Behavior of ZIRLO* Nuclear Fuel Cladding. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, Pittsburgh, 1996. 710-725.

- [68] BLOCHA, J.; MINTZAB, M. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation - a review. *Journal of Alloys and Compounds*, Beer-Sheva, 20 maio 1997. 529-541.
- [69] BLACKLEDGE, J. P. Chemistry of metal hydrides as related to their applications in nuclear technology. *Metal Hydrides*, Nova Iorque, 1968. 119-164.
- [70] DUPIM, I. S. et al. Effect of cold rolling on the hydrogen absorption and desorption kinetics of Zircaloy-4. *Materials Chemistry and Physics*, Santo André, v. 155, n. 1, p. 241-245, abr. 2015.
- [71] VILLARS, P. *Pearson's Handbook Desk Edition: Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Ohio: ASM International, v. 1, 1998.
- [72] BÉCHADE, J. L. et al. X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline. *Journal of Nuclear Materials*, Gif-sur-Yvette, v. 437, n. 1, p. 365-372, jun. 2013.
- [73] PARRY, G. W.; EVANS, W. The effect of strain on the directional precipitation of zirconium hydride in Zircaloy-2. *Atomic Energy of Canada*. Chalk River. 1962.
- [74] OLIVEIRA, L. M. Síntese e Caracterização de Liga Experimental a Base de Zr-Nb para Aplicação em Reatores Nucleares. Dissertação de M.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.
- [75] OH, S. et al. Effect of Nb on hydride embrittlement of Zr-xNb alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Daejeon, v. 527, n. 6, p. 1306-1313, mar. 2010.
- [76] COTTERILL, P.; MOULD, P. *Recrystallization and grain growth in metals*. Flórida: Krieger Pub Co, 1976.
- [77] OH, S. J. et al. Microstructure and hydride embrittlement of zirconium model alloys containing niobium and tin. *Materials Science and Engineering: A*, Daejeon, v. 528, n. 10, p. 3771-3776, abr. 2011.
- [78] KAKIUCHI, K. et al. Role of Iron for Hydrogen Absorption Mechanism in Zirconium Alloys. *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium*, ASTM International, 2005.
- [79] SINGH, R. N. et al. Terminal solid solubility of hydrogen in Zr-alloy pressure tube materials. *Journal of Alloys and Compounds*, Mumbai, v. 389, n. 1, p. 102-112, 08 mar. 2005.