

Conrado Christoph Rössger

Fragilização de ligas de Zircônio por precipitação de hidretos

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Engenheiro.

São Paulo
2009

Conrado Christoph Rössger

Fragilização de Ligas de Zircônio por precipitação de hidretos

Trabalho de Formatura
apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Engenheiro.

Área: Engenharia de Materiais

Orientador: Cesar Roberto de
Farias Azevedo

**São Paulo
2009**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo, pela orientação, apoio e amizade durante os anos da graduação e realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) e seus coordenadores pela disponibilização dos recursos técnicos. Aos doutorandos Sara Aida Rodriguez e Newton K. Fukumasu pela atenção despendida.

A meus pais, pelo apoio e suporte em todos os momentos e em todas as minhas decisões. Também ao meu irmão pelas conversas interessantes e estimulantes.

RESUMO

O zircônio é um metal de estrutura hexagonal compacta com características comparáveis as do titânio. As aplicações industriais mais comuns abrangem componentes de alta solicitação em plantas químicas e, sobretudo encontram larga utilização na indústria nuclear. A acomodação das pastilhas de combustível nuclear dá-se por tubos de ligas de zircônio chamados encamisantes, como também a tubulação de alta pressão dos trocadores de calor.

As ligas de zircônio podem sofrer alterações significativas das suas propriedades mecânicas quando expostas a ambientes que favoreçam a precipitação de hidretos na matriz. Diversos parâmetros influenciam este processo e entre as variáveis mais importantes constam a presença de hidrogênio retido durante a fabricação da peça, a geração de hidrogênio pelo meio e o histórico das solicitações termomecânicas sofridas pela peça.

A garantia de integridade estrutural do zircônio é desafiada pelos mecanismos de fragilização que este metal pode sofrer. Somam-se a estes os efeitos deletérios da incidência de radiação, corrosão sob tensão e a erosão por líquidos quentes.

Um modelo numérico simplificado foi produzido a fim de verificar e confirmar o efeito da orientação dos hidretos precipitados sobre o comportamento mecânico do material. Foi utilizado um algoritmo para prever a nucleação e propagação de trincas geradas por tração em uma chapa bidimensional.

Palavras-chave: Zircônio, precipitação, hidrogênio, propagação de trinca

ABSTRACT

Zirconium is a metal with hexagonal compact structure with similar characteristics of Titanium. The major commercial uses of metallic Zirconium are in chemical plants and especially in nuclear reactors. These alloys are almost exclusive for the fuel cladding and pressure tube manufacturing.

The mechanical properties of Zirconium alloy may undergo significant alterations due to precipitation of hydrides. Among the causes of this fragilization mechanism are the hydrogen content trapped during manufacturing, the generation of hydrogen by some environmental influence is required to assist this precipitation. The Delayed Hydride Cracking (DHC) is sensitive to the local microstructure and internal stress in the area of the crack tip as well as to the temperature history and stress state of the sample.

Due to the complex nature of the mechanism, a simplified study was performed using numerical methods. The effect of the oriented two dimensional hydrides on mechanical behavior was investigated in order to confirm literature references. An algorithm was used to simulate de nucleation and crack growth on a two-dimensional plate.

Key words: Zirconium, precipitation, hydrides, crack growth

ÍNDICE

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE TABELAS	8
1. Introdução.....	9
2. Desenvolvimento	11
2.1 O Programa Nuclear Brasileiro	11
2.1.1 A política nuclear brasileira	11
2.1.2 As instalações nucleares brasileiras.....	12
2.1.3 Produção e enriquecimento de combustível nuclear.....	13
2.1.4 Disposição de rejeitos nucleares.....	14
2.1.5 Aspectos básicos de uma usina termonuclear	15
2.2 Produção e aplicações industriais de ligas de Zircônio.....	18
2.3 Danos em materiais nucleares.....	20
2.4 Zircônio, um material nuclear.....	21
2.4.1 Outras ligas candidatas e critérios de seleção	22
2.5 Falhas em ligas de Zircônio	24
2.5.1 Mecanismos de falha.....	25
2.5.2 Propriedades dos hidretos e sua precipitação.....	30
2.5.3 Influências da microestrutura	32
2.5.4 Influência da temperatura.....	35
2.5.5 Práticas experimentais	36
3. Simulações Numéricas	39
3.1 Objetivos	39
3.2 Materiais e Métodos.....	40
3.5 Resultados	46
4. Discussão	47
4.1 Aprimoramentos do modelo e sugestões para trabalhos futuros	48
5. Conclusões.....	49
6. Bibliografia.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Instalações nucleares no Brasil	13
Figura 2: Desenho esquemático de um núcleo de reator nuclear	17
Figura 3: Reator do tipo PHWR	18
Figura 4: Ilustração esquemática do crescimento da trinca	25
Figura 5: Avanço da trinca versus tensão aplicada	27
Figura 6: Ciclo ABCD mostra as diferenças de solubilidade no ciclo	28
Figura 7: Micrografia (MEV) da fratura da liga Zr 2,5Nb pelo DHC	29
Figura 8: Aspecto da fratura frágil	30
Figura 9: Diagrama de Fases Zr-H	32
Figura 10: Detalhe do diagrama Zr-H	32
Figura 11: Orientação dos hidretos	33
Figura 12: Fluxograma da produção de tubos de Zircônio	34
Figura 13: Figura de pólo de um tubo de pressão	35
Figura 14: Velocidade de crescimento da trinca	36
Figura 15: Curva de carga-deslocamento do ensaio de nanoindentação	38
Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica	42
Figura 17: Micrografia de base para o modelo	42
Figura 18: Modelo da microestrutura, fração volumétrica de 5%	43
Figura 19: Malha sobre os domínios dos hidretos e da matriz	44
Figura 20: Detalho do refinamento de malha na extremidade do hidreto	45
Figura 21: Condições de contorno	45
Figura 22: CASO 1, falha do hidreto	46
Figura 23: CASO 2, falha do hidreto	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de reatores experimentais brasileiros	12
Tabela 2: Produção mundial de minério de Zircônio	19
Tabela 3: Composição das fases	31
Tabela 4: Propriedades mecânicas dos materiais considerados	44

1. Introdução

A inclusão da energia nuclear na matriz energética deu origem a intensas pesquisas a procura de materiais apropriados às solicitações presentes no interior dos reatores nucleares. Materiais e técnicas classicamente aplicados em projetos de engenharia seriam colocados em condições de trabalho sob incidência de radiação nuclear cujas consequências ainda teriam que ser estudadas. Não somente as propriedades mecânicas dariam as diretrizes para seleção de materiais. Se por um lado grafite, zircônio, berílio, alumínio, entre outros, possuem propriedades nucleares interessantes, a sua escassez, a falta de tecnologia e as propriedades mecânicas, limitariam a suas utilizações como materiais nucleares. Como “propriedades nucleares” entendem-se a resistência de um material ao bombardeamento de nêutrons, a sua capacidade de reter ou ser transparente a nêutrons, entre outros aspectos relacionados. Neste sentido define-se a seção de choque que o material oferece à passagem de nêutrons, cujo valor é cerca de 0,184 barns para o zircônio e 2,56 barns para o ferro, por exemplo.

Os interesses envolvidos em suas aplicações se alinham com interesses estratégicos para as diversas nações que possuem a energia nuclear em sua matriz energética ou que querem aumentar a proporção desta modalidade de produção de energia elétrica.

A pesquisa contemplando o zircônio como material nuclear é realizada desde a década de 50 em diversos centros tecnológicos ao redor do globo e gerou resultados expressivos e até mesmo determinantes para o desenvolvimento de novos conceitos de usinas nucleares. A precipitação de hidretos também ocorre em materiais como titânio, nióbio e vanádio. Alguns grupos de pesquisa se beneficiam de estudos prévios a partir de referências a estes trabalhos. As pesquisas com zircônio basearam-se inicialmente em publicações acerca do titânio, que já era utilizado a mais tempo. [4]

Avaliam-se as condições vigentes no interior de reatores nucleares como especialmente severas, pois combinam altas temperaturas, ambientes corrosivos, irradiação de nêutrons e solicitações mecânicas intensas. Um problema de especial interesse caracteriza-se pelo efeito deletério do

hidrogênio nas ligas de zircônio. Resumem-se neste trabalho as causas e consequências da fragilização pela precipitação de hidretos em componentes como tubos de pressão e hastas de suporte de combustível nuclear chamados elementos encamisantes. O hidrogênio incorpora-se ao metal em diferentes momentos da fabricação e da aplicação dos componentes podendo ser evitado ou diminuído tomando-se iniciativas de prevenção.

A degradação de materiais constituintes dos reatores tem grande impacto no desempenho econômico da usina como também representa riscos iminentes à segurança [6]. Núcleos de reatores nucleares definem o tempo de vida que uma determinada usina termonuclear ficará em serviço, pois não são passíveis de reparos simples e a substituição é impraticável. Constitui-se assim a importância do estudo da degradação de zircônio promovida pelo meio – “Environmentally assisted”.

A interação de hidrogênio com a matriz de zircônio pode ser caracterizada negativamente por dois aspectos: por um lado a fragilização ocorre pela geração de pequenas bolsas de hidrogênio gasoso (H_2) cuja pressão imprime esforços ao entorno. Em outra circunstância, a introdução de hidrogênio na matriz pode acarretar a precipitação de hidretos. Esta fase frágil propicia o crescimento de trincas por etapas ao caminhar ao longo dos hidretos e levando à fratura total de um componente. Especificamente o mecanismo de fragilização por precipitação de hidretos em ligas de zircônio afeta tanto os tubos de pressão típicos de Usinas PHWR e varetas de combustível empregadas em usinas do tipo PWR. Este problema constitui, hoje em dia, um dos maiores desafios apresentados por estas ligas, uma vez que diversas outras questões já obtiveram soluções apropriadas.

Em vista do desenvolvimento dos geradores de terceira geração, prevista para implantação na década de 2030, o zircônio continuará a ser empregado, contudo com exigências ainda mais restritivas, pois há a previsão para o aumento da temperatura de trabalho de 0,2 para 0,5 da temperatura homóloga nestes reatores [6].

2. Desenvolvimento

2.1 O Programa Nuclear Brasileiro

O desenvolvimento da indústria nuclear brasileira foi iniciado ao começo da década de 1950 quando o então Almirante Álvaro Alberto da Mota e Silva foi nomeado como representante brasileiro à Comissão de Energia Atômica do Conselho de Segurança da ONU. A princípio, uma instalação dedicada à pesquisa foi adquirida pela empresa americana *Babcock & Wilcox* em 1971, após quase 6 anos de negociações. [19].

Utilizar o vasto potencial representado pela abundância de Urânio em determinadas regiões do país e a menor dependência da energia hidrelétrica, justificava a intenção de tornar a energia nuclear uma tecnologia dominada pelos brasileiros. O estudo sobre concentração de Urânio a fim de produzir combustível nuclear demandaria investimentos da Federação em longo prazo, tornando o Brasil uma potência nuclear e deixando de ser apenas um fornecedor de minério bruto para a indústria nuclear internacional.

A Marinha, por sua parte, sempre foi uma das instituições mais interessadas na aquisição de tecnologia nuclear para uso em navios e submarinos. Criou o CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, que inclui laboratórios e oficinas para a pesquisa e desenvolvimento de propulsores nucleares.

2.1.1 A política nuclear brasileira

A constituição de 1988 determina que a União detenha todas as responsabilidades relacionadas à energia nuclear. Isto inclui o monopólio na produção, manuseio e descarte de todas as fontes radioativas. Além disso, o Brasil comprometeu-se a não permitir a pesquisa para aplicação bélica a partir da assinatura, em 1998, do Tratado de não Proliferação Nuclear – NPT, na sigla em inglês.

2.1.2 As instalações nucleares brasileiras

Usinas de geração

Atualmente duas usinas nucleares estão em operação no Brasil. Angra 1 e Angra 2. Juntas somam a capacidade de cerca de 1957MW. As negociações durante a década de 1960 para adquirir uma usina nuclear para efetiva geração de energia elétrica, culminou com o contrato com a Westinghouse, que desta vez forneceria a Usina Angra I. Esta entrou em operação em 1986. A expansão desta modalidade de geração deveria ser aumentada consideravelmente após o acordo com a Alemanha para a compra de outros 10 reatores, dado em 1976. Apenas Angra II, com o dobro da capacidade de Angra I, entrou em operação plena em 2001. Uma terceira planta, Angra 3, esta sendo construída nos arredores das duas usinas já existentes desde setembro de 2008, após um hiato iniciado em 1986, fortalecendo a iniciativa da exploração nuclear no Brasil.

Reatores de Pesquisa

A compra do primeiro reator nuclear pelo Brasil foi para fins de pesquisa. No ano de 1971 entrava em operação o Reator IEA – R1 adquirido da empresa norte-americana *Babcock & Wilcox*. Os demais reatores são listados abaixo:

	Localização	Potencia	Atividade desde	Rejeitos
IEA - R1	IPEN	5MW	1971	**
IPR - R1	UFRJ	250kW	1986	*
Argonauta -		340W		
IEN	UFMG	(1kW máx.)	1977	*
IPEN - MB01	IPEN	100W	1989	*

Tabela 1 - Lista de reatores experimentais brasileiros [5]

*Nenhum reator de pesquisa produz rejeitos nucleares que representem um problema.

** A quantidade que o reator IEA –R1 gerou durante todos os anos de uso somam 22 unidades de disposição, que são estocados no interior do próprio reator. O reator acomoda até 156 destas unidades, assim a capacidade de armazenar estes rejeitos está limitado para aproximadamente mais 10 anos.

Assim que o sistema de acondicionamento estiver lotado, o reator deve ser desligado permanentemente até que outro local de acomodação de rejeitos seja criado.

Além de pesquisa, há a utilização experimental do reator IPEN IEA-R1 para modificação de polímeros, esterilização de equipamentos médicos e alimentos. Além disso, também pode gerar até 5 MW e fica ligado 24 horas por dia em dias úteis. [5]

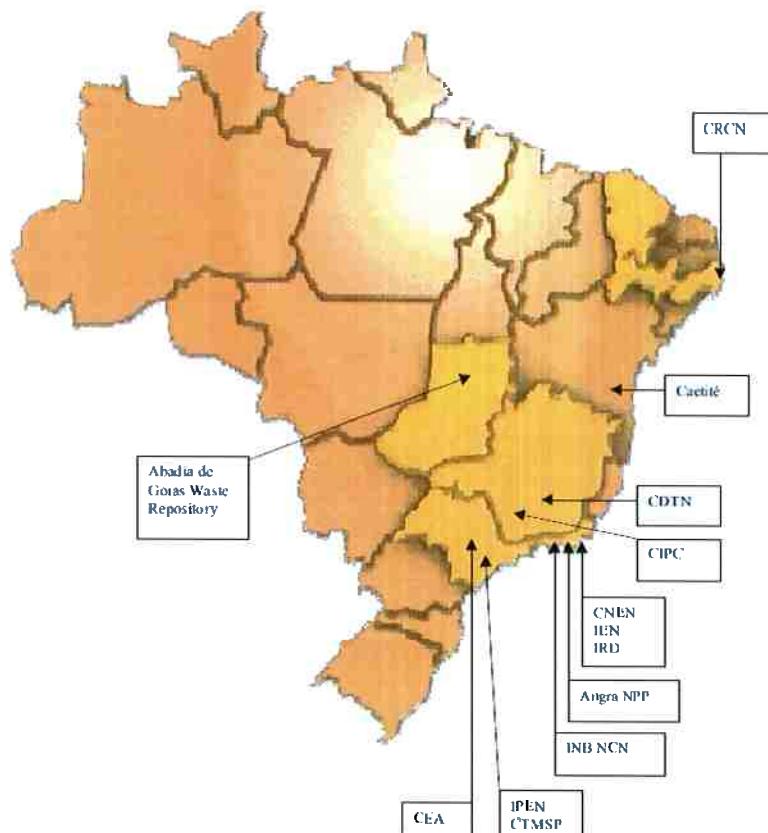


Figura 1 – Instalações nucleares no Brasil [5]

2.1.3 Produção e enriquecimento de combustível nuclear

O Brasil extrai o urânio (principal elemento utilizado para fins energéticos no Brasil) tanto de minas quanto a partir da concentração de areias monazíticas. A mineração em Poços de Caldas - SP operou entre 1982 e 1995, mais recentemente os grandes depósitos nas cercanias do município de

Caetité – CE motivaram a atividade mineradora de óxido de Urânio, U_2O_3 . Esta reserva é estimada em 100. 000 t de U_2O_3 com produção anual de 400t de concentrado de urânio. A concentração do óxido de urânio é fruto da pesquisa sobre a centrífuga de alta rotação realizada pela marinha brasileira. Em Rezende as instalações do INB fabricam o “yellow cake” e o processam para a obtenção do combustível nuclear de reatores. A capacidade de produção pode atingir 120t ao ano, porém apenas uma fração deste valor é efetivamente fabricado. [19]

A extração por concentração de areias monazíticas, tecnologia aplicada desde a década de 50, é ainda realizada em Buena – RJ. A areia monazítica contém uma abundante quantidade de monazita, minério constituído por fosfatos de metais, dentre os quais o Urânio. As instalações em Indianópolis – SP cessaram as atividades em 1997 e as obras de licenciamento encerram-se em 1998.

2.1.4 Disposição de rejeitos nucleares

A 11 de setembro de 1997 o Brasil assinou a convenção conjunta sobre segurança no gerenciamento de combustível nuclear usado e sobre segurança do gerenciamento de rejeitos radioativos [5]. Assim mesmo o Brasil não possui termos regulatórios para a armazenagem adequada de rejeitos radioativos, isto é, as discussões a esse respeito estão paralisadas até o momento em que algum problema desta natureza torne-se iminente. Os rejeitos até agora produzidos pelas usinas de Angra 1 e Angra 2 são armazenados no interior das próprias usinas numa região destinada para este fim. Os reatores experimentais espalhados pelo país ainda não produziram rejeitos em quantidade significativa para caracterizar um problema.

Em casos de excepcionalidades envolvendo risco de contaminação radioativa de uma região, o governo brasileiro, a partir do CNEN designa ações a serem tomadas. Isto ocorreu após o acidente de Goiânia e após a desativação da estação de extração de urânio de areias monazíticas Indianópolis -SP.

Em Goiânia, um aterro foi criado envolvendo uma região isolada contendo os objetos contaminados com o césio 137 que vazou de um equipamento radiológico de uso hospitalar.

Já a fabrica em Indianópolis - SP permaneceu em observação durante anos. O nível de radiação sempre se manteve em níveis considerados baixos. A remoção final dos galpões e o posterior saneamento da área de 10000m² envolveu também a retirada de 50 cm de terra do local.

A mina de extração de óxido de urânio em Águas de Lindóia, ativa entre 1982 e 1995, não demandou trabalhos de remoção de rejeitos radioativos. O local foi isolado e os riscos de contaminação não são considerados altos. Obras de desmantelamento de equipamentos estavam sendo realizadas ainda em 2006. [5]

2.1.5 Aspectos básicos de uma usina termonuclear

Uma usina termonuclear converte energia térmica em elétrica através de turbinas acionadas por vapor sob pressão. A reação em cadeia de fissão nuclear que ocorre no núcleo do reator. Grandes quantidades de calor são liberadas pela interação do fluido moderador e a radiação. O fluido moderador desacelera nêutrons rápidos (capazes de fissionar átomos e sustentar a reação em cadeia) para nêutrons térmicos que aquecem o meio. Estes fluidos, que em muitos casos é água ou água pesada, são aquecidos a cerca de 350 °C gerando vapor de água ao passar por um trocador de calor alimentado por água fria proveniente do circuito secundário. Varetas de controle, geralmente de boro ou cádmio (por absorverem grandes quantidades de nêutrons), são introduzidas e retiradas do núcleo a fim controlar a reação e com isto regular a quantidade de calor gerado. Em caso de alguma falha, estas barras são rapidamente introduzidas a fim de secar a reação completamente e retirar o sistema da criticalidade. Um processo nuclear é chamado crítico quando sustenta a reação em cadeia de fissão. Um reator nuclear de fissão apresenta, essencialmente, as seguintes partes:

1. Combustível: Isótopo fissionável, urânio-235, urânio-238, plutônio-239, Tório-232, ou uma misturas destes.
2. Moderador: Água, água pesada, grafite, sódio metálico, entre outros. Coleta o calor gerado pela reação nuclear.
3. Refrigerador: Água, água pesada, dióxido de carbono, hélio, sódio metálico: Conduzem o calor produzido durante o processo até a turbina geradora de eletricidade ou ao propulsor.
4. Refletor: Água, água pesada, grafite, urânio: Evitam a saída de nêutrons, aumentando a eficiência do reator.
5. Blindagem do núcleo: Concreto, chumbo, aço, água. Impedem a saída da radiação presente no núcleo.
6. Material de controle: cádmio ou boro: Freiam a reação em cadeia ao absorverem nêutrons. Geralmente são usados na forma de barras como aços ao boro, por exemplo.
7. Elementos de Segurança: Todos os reatores nucleares possuem múltiplos sistemas de segurança. A redundância entre eles é conseguida pela mescla entre sistemas ativos, que atuam no sentido de modificar a o arranjo do reator, e os passivos, como a introdução de barras moderadoras no reator pela ação da gravidade. A armadura de concreto visa conter qualquer vazamento radioativo, seja ele gasoso, líquido ou sólido.

Usinas do tipo PWR

A tecnologia *Pressure Water Reactor* – PWR ou Reator a Água Pressurizada, é a mais difundida pelo mundo. Estes reatores empregam um grande vaso de pressão no qual estão acondicionadas as hastes de combustível nuclear, o fluido moderador (sempre água) e as barras de controle. A água aquecida que deixa o núcleo e transfere o seu calor para um circuito secundário (não-radiativo). Um gerador de vapor é então acionado e transfere a água no estado gasoso para as turbinas acopladas a geradores elétricos.

São considerados de baixa manutenção e de segurança elevada. Variantes mais modernas destes reatores são os EPR – European Pressurized Reactor e os APWR – Advanced Pressurized Water Reactor.

Os tubos de encamisamento são constituídos por 6 peças individuais, das quais 5 são de ligas de Zircônio. As usinas Angra I e II e a futura Angra III são deste tipo. A figura apresenta o núcleo de reator PWR.

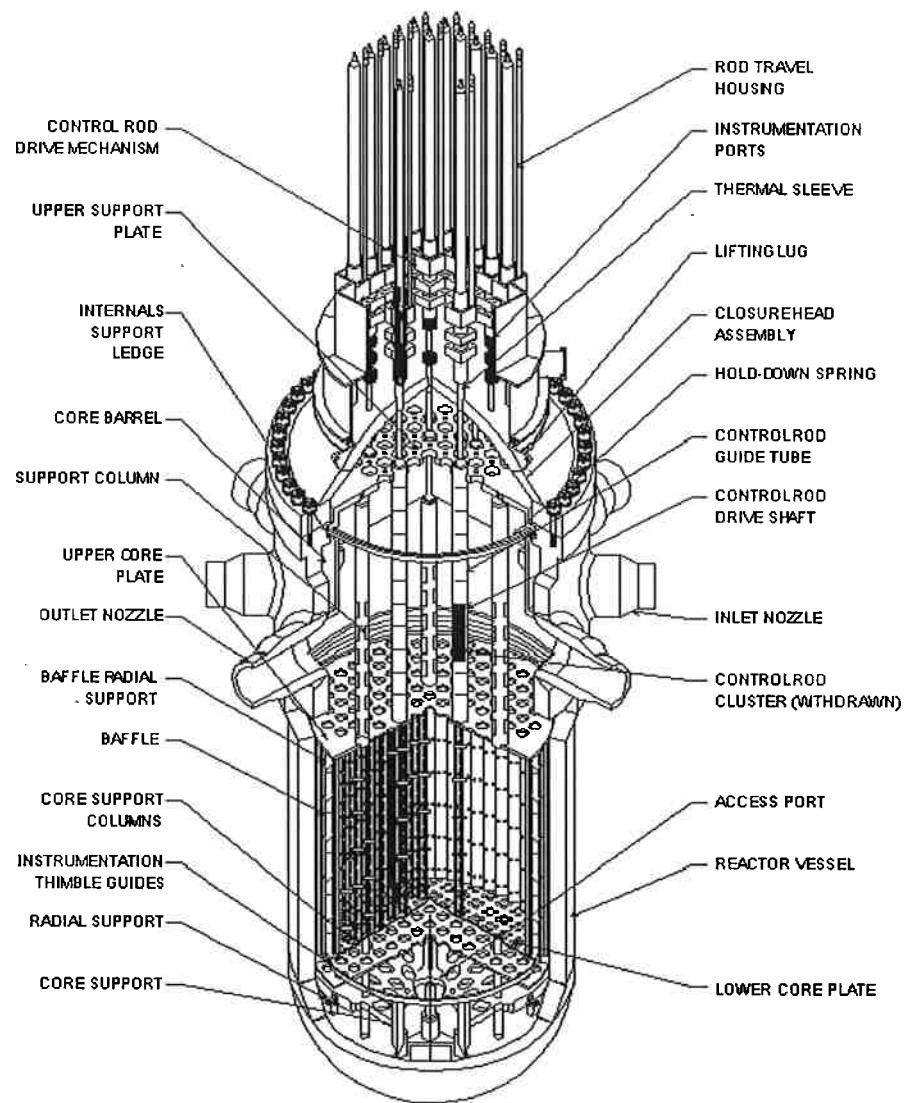


Figura 2 - Desenho esquemático de um núcleo de reator.

Usinas do Tipo PHWR

Outro desenho também largamente implementado são os Pressurized Heavy Water Reactor. Foram desenvolvidos no Canadá e conhecidos também como CANDU - Canadian Deuterium Uranium. Ao invés de empregar um

grande vaso de pressão, fazem uso de centenas de tubos de Zircônio nos quais são suportados os elementos combustíveis rodeados por água pesada. Esta é formada por átomos de oxigênio e pelo isótopo de hidrogênio Deutério, H^2 que contem dois prótons ao invés de apenas um. O Urânio não precisa ser enriquecido para ser usado como combustível. Além disso apresentam algumas vantagens construtivas e operacionais por apresentarem-se mais modulares. A geração de energia elétrica é análoga às usinas PWR. Geram também isótopos de Plutônio como sub-produto, que pode ser um problema para a comercialização segura destes reatores. A figura 3 abaixo revela o esquema simplificado do arranjo.

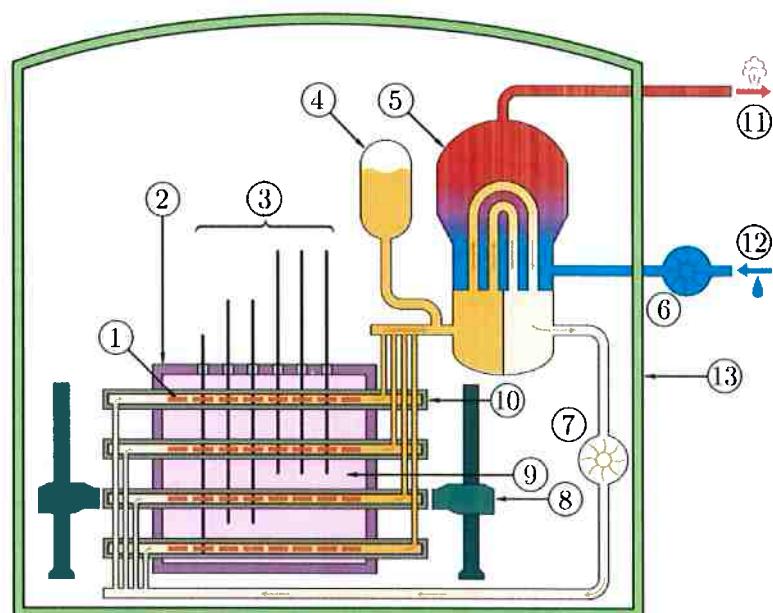


Figura 3: Reator do tipo PHWR

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Pastilhas de combustível nuclear | 7. Bomba do circuito primário |
| 2. Núcleo do reator | 8. Mecanismo de reabastecimento |
| 3. Barras de controle | 9. Fluido moderador |
| 4. Reservatório de água pesada | 10. Tubos de pressão |
| 5. Gerador de vapor | 11. Saída de vapor de água leve |
| 6. Bomba do circuito secundário | 12. Água do circuito secundário |

2.2 Produção e aplicações industriais de ligas de Zircônio

Por apresentar boa resistência à corrosão em meios ácidos e alcalinos e à névoa salina, a indústria química faz extenso uso das ligas de zircônio em componentes de bombas e tubulações. A utilização como elemento de liga e a

construção de partes de reatores nucleares completam a lista dos maiores consumidores do zircônio na forma metálica. Porém o consumo de zircônio metálico corresponde à apenas 5 % do total de minério lavrado no mundo. Os minérios de zircônio, zirconita - Silicato de Zircônio $ZrSiO_4$ e a badeleita, uma forma natural de zircônio (ZrO_2), correspondem aos outros 95% do consumo. Estas formas não-metálicas são empregadas em aditivos químicos para tintas, catalisadores, revestimentos refratários e abrasivos. [20]

A produção de zirconita no Brasil, cerca de 25.000t corresponde a 2,5 % da produção mundial. As empresas *Millennium Inorgânica Chemicals do Brazil S/A* extraí aproximadamente 11.000 t da mina Mataracá em Guajú, Paraíba e as *Indústrias Nucleares do Brasil S/A (INB)* exploram a mina São Francisco, Rio de Janeiro produzindo cerca de 10.000t ao ano. Além disso ocorrem reservas de minério de Zircônio nos estados de Amazonas 1,657 t; Bahia, 92,400 t; Minas Gerais, 94,300 t; Paraíba, 210,000 t; Rio de Janeiro, 115,500 t; Rio Grande do Norte, 40,000 t; São Paulo, 9,300 t, e Espírito Santo, 5,700 t. Totalizando estimadas 750.000 toneladas lavráveis no Brasil [21].

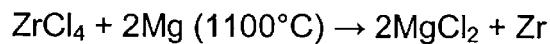
A importação de zircônio (metálico) dos EUA no ano de 2002 somou 2270 toneladas num custo total de 1,09 milhões de dólares [21]. A tabela abaixo mostra a produção mundial do principal minério de zircônio, o silicato de zircônio (mil t/ano).

País (mil t / ano)	2002	2003	2004
Austrália	393	413	462
Brasil	17	29	26
China	26	20	20
Índia	19	20	20
África do Sul	262	420	410
Ucrânia	34	34	35
EUA	170	130	150
Outros	18	23	32
Total	939	1088	1155

Tabela 2: Produção mundial de minério de Zircônio. [20]

Como o Ti, o zircônio é obtido através do Processo Kroll e envolve o uso de cloretos para a redução dos óxidos. O composto resultante, tetracloreto de

zircônio $ZrCl_4$, é então separado do tricloreto de ferro $FeCl_3$, por destilação fracionada. Num ultimo estagio ocorre a redução do $ZrCl_4$ a zircônio metálico por via de magnésio. O processo é realizado na ausência de ar para não ocorrer a contaminação por nitrogênio.



O excesso de magnésio e de cloreto de magnésio é extraído por um tratamento com ácido hipoclorítico, o que leva a formação de uma esponja de zircônio que pode ser fundida por arco elétrico. Normalmente um mesmo lingote é refundido de 3 a 5 vezes por este processo.

2.3 Danos em materiais nucleares

Um material é dito nuclear quando atende às solicitações impostas pelo ambiente vigente no interior de núcleos de usinas atômicas. Danos por radiação, abrasão de fluídos, corrosão-sob-tensão, fadiga e mecanismos de fragilização, são os fatores que oferecem os maiores riscos. [1]

A interação entre a radiação nuclear do tipo alfa α , beta β e gama γ , são de diferentes importâncias para a deterioração de materiais. Se por um lado compostos químicos (polímeros, por exemplo) podem ser degradados pelas radiações ionizantes beta β e gama γ , metais não são afetados por não apresentarem ligações covalentes entre átomos.

O arrancamento de átomos de sua posição na rede cristalina por consequência de um choque com um nêutron caracteriza a interação destrutiva de radiação nuclear com metais pela geração de lacunas. Sob certas circunstâncias redes de átomos intersticiais podem se formar. Tais redes podem favorecer a propagação de trincas ou propiciar a corrosão localizada. [10].

O efeito de transmutação, ou seja, a criação de átomos em decorrência ao decaimento dos isótopos radioativos também contribui para o dano de metais. Um dos maiores riscos está na criação de gases nobres, como

Xenônio, Helio e Hidrogênio (e o seus isótopos Deutério e Trítio). Estes gases apresentam grande mobilidade no interior dos metais a temperaturas elevadas porem são praticamente insolúveis, atingindo a saturação a até 100ppm [11]. Assim geram-se pequenas bolhas de gás comprimido que causam tensões elevadas no material, levando ao inchamento (“swelling”), à fissuração (“ridges”) e à amorfização.

Por fim a fragilização por hidretos ou na sigla em inglês DHC – Delayed Hydride cracking - e a formação de hidretos precipitados, apresentado neste trabalho em mais detalhes, é de central importância para o projeto e manutenção de reatores.

2.4 Zircônio, um material nuclear

As pesquisas envolvendo o zircônio se beneficiaram por estudos prévios realizados a cerca da tecnologia associada ao titânio, uma vez a que o desempenho frente a diversas solicitações é comparável. O emprego do titânio foi muito impulsionado a partir da necessidade por materiais que garantissem propriedades mecânicas e químicas relacionadas em grande parte aos avanços na indústria aeronáutica no pós-guerra. As pesquisas iniciais da produção em escala das aplicações de titânio datam da década de 50. Ao longo dos anos seguintes foram detectados ambientes que, sob diversas condições, favoreciam o trincamento dos componentes. Uma das linhas de pesquisa que se beneficiou destes paralelos é o da precipitação de hidretos. As semelhanças entre hidretos de metais de transição foram estudados notadamente por Libowitz [12].

O zircônio assumiu gradativamente um papel cada vez mais importante nos reatores nucleares. Hoje em dia a maior parte dos componentes internos aos reatores é constituída por ligas de zircônio, incluindo os tubos dos trocadores de calor, no caso das usinas PHWR e varetas de revestimento das pastilhas de combustível nuclear, no caso das Usinas do Tipo PWR. Assim as diversas técnicas de fabricação, tratamentos térmicos, soldagens e montagens

foram aprimoradas gradativamente. Em alguns momentos porem, falhas em serviço evidenciaram que tais métodos precisariam de revisões drásticas a fim de evitar-se a diminuição da vida útil da usina. O mais notório destes episódios ocorreu em 1974 na usina de Pickering no qual muitos bastões começaram a apresentar falhas num curto de espaço de tempo, de fato, meses [13]. Após um estudo Robertson [1] descobriu que a causa era primariamente devido a traços de impurezas halogênios (provenientes da purificação do urânio) que fragilizaram o zircônio.

Um dos componentes mais importantes de um reator são as varetas de suporte do combustível nuclear (clading). Este oferece o acondicionamento adequado aos elementos combustíveis isolando-os do fluido de refrigeração. A parede destes tubos deve ser fina o suficiente para permitir a troca de calor entre estes sistemas. O tempo de uso é de aproximadamente 3 anos.

As ligas mais comumente empregadas na indústria nuclear são as seguintes:

Zircaloy-2 (Zry- 2) Composição: 98.2% em massa de Zircônio, 1.4 – 1,7% Estanho, 0.10% Cromo, 0.14% ferro, 0.06% níquel e 0.01% hâfnio residual contaminante.

Zircaloy-4 (Zry- 4) Composição: 98.2% em massa de Zircônio, 1.4% Estanho, 0.20% Ferro, 0.1% Cromo, e 0.01% Hâfnio residual contaminante.

Zr 2,5 Nb Composição: 97,3 em massa de Zircônio, 2,5% Nióbio, 0,02% Cromo, 0.13 % Ferro (liga desenvolvida na ex – URSS)

2.4.1 Outras ligas candidatas e critérios de seleção

Outras ligas metálicas foram cogitadas durante os primeiros estagio do desenvolvimento da indústria nuclear que ocorreu primordialmente nos EUA, Canadá e URSS e em alguns países europeus logo após a segunda guerra mundial. No caso americano, aços inoxidáveis formavam o grupo de materiais selecionados para componentes vitais para uma usina, tais como tubos dos

circuito primários e secundários e o núcleo. Os especialistas canadenses e europeus consideravam ligas especiais de Alumínio-Níquel-Ferro [1] em seus projetos, enquanto os engenheiros russos adotavam o Zircônio. Logo ficaria evidenciado que os critérios de seleção não seguiriam as diretrizes que engenheiros mecânico e de materiais normalmente utilizam, isto é baseando-se nas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais.

A capacidade de não interferir e não ser afetado pelas reações nucleares é o que caracteriza de fato um material adequado. Assim a aplicação de aço inoxidável é praticamente descartada, pois a quantidade de nêutrons capturados pelos componentes pelo aço age como moderador de nêutrons. Os moderadores são necessários para manter as reações de fissão nuclear sob controle, mas se os próprios tubos de sustentação agem neste sentido será necessário que o combustível nuclear emita mais nêutrons (que são as partículas que sustentam a reação em cadeia) e isto por sua parte consome mais combustível tornando-se antieconômico gerando mais rejeitos nucleares. A disposição das pastilhas é custosa bem como sua reposição. Além disso, os projetos de usinas nucleares prevêem uma área limitada de depósito dos rejeitos no interior da usina e assim que estes estejam cheios a disposição dos rejeitos excedentes será ainda mais custosa, pois envolverá transporte para algum outro sítio.

A escolha de zircônio, perante a possibilidade da utilização de alumínio, é justificada pelas propriedades mecânicas superiores assim possibilitando a confecção de tubos de paredes mais finas que. Paredes mais espessas fabricadas de alumínio absorveriam um maior número de nêutrons.

Outro motivo pela não - utilização dos aços inoxidáveis é a propensão a danos causados pelo próprio ambiente radiativo. Segundo Cann [23] a presença de átomos de Hélio causa vastos danos nestas estruturas. O hélio, neste caso, é proveniente do decaimento de tritio. Como a solubilidade de hélio em metais costuma ser muito baixa (limitada a cerca de 1ppm), rapidamente os átomos de Hélio se unem em pequenas bolhas e assim provocando “swelling” e “blistering”, seguindo-se o surgimento de trincas. [6]

Metais de um modo geral são afetados pelos efeitos da radiação a longo prazo. Embora os aços inoxidáveis sejam mais susceptíveis, outras ligas nucleares sofrem com o constante bombardeamento por nêutrons [7]. Embora

a vida de um nêutron livre seja da ordem de 15 minutos, as consequências da presença massiva destas partículas são vacâncias, impurezas intersticiais e intergranulares. Estas últimas costumam formar redes de soluto muito finas constituídas majoritariamente por Cobre no caso do Zircônio. Exatamente por esta rede que a propagação de trincas inter-granulares é promovida.

2.5 Falhas em ligas de Zircônio

Dado que as aplicações descritas anteriormente, as falhas em componentes de Zircônio trazem implicações muito mais sérias do que apenas o ônus da reposição. A segurança em torno do projeto nuclear é de importância primordial e deve ser assegurada por materiais de alta qualidade. Antes, porém de ocorrerem falhas catastróficas, pequenos reparos também podem aumentar drasticamente o custo de manutenção, levando-se em consideração o tempo estimado de inoperação da usina. A sucata gerada por componentes comprometidos devem ser armazenados no interior da usina nuclear no compartimento designado para o acondicionamento de médio prazo de materiais contaminados por radiação. Assim se houverem muitas quebras o estoque se encherá antes do tempo inicialmente projetado para acomodar todos os resíduos nucleares gerados pela planta ao longo de sua útil, incluído-se o combustível usado.

As primeiras falhas por fragilização de zircônio por precipitação de hidretos ocorreu num curto espaço de tempo, nos reatores 3 e 4 da usina de Pickering (tipo Candu - PHWR) entre 1974 e 75 no Canadá, como descrito por Cox [13]. Estes incidentes incorreram em extensos estudos a respeito dos mecanismos de falha por DHC.

O meio ao qual os tubos de pressão e as hastes estão expostos é o responsável pela fonte secundária de hidrogênio. Mesmo tomando as precauções necessárias durante a fabricação destes componentes, quantidades críticas de hidrogênio podem ser supridas por fontes externas.

A oxidação das superfícies de Zircônio em contato com a água (moderador) aumenta a pressão parcial de hidrogênio. É estimado que cerca de 10% a 20% deste hidrogênio seja incorporado pela superfície exposta de zircônio [17]. Umidade retida durante a sinterização das pastilhas de

combustível pode configurar outra fonte de hidrogênio. Por outro lado, o hidrogênio pode ser introduzido no sistema através de rachaduras dos tubos do trocadores que, por exemplo, sofreram erosão e permitiram a entrada de água no interior do reator. Sendo que neste meio a pressão costuma ser bastante baixa e a temperatura acima dos 300°C, a água se vaporiza rapidamente. O vapor de água oxida o revestimento interno do reator e o próprio combustível, criando assim uma diminuição acentuada na pressão parcial de oxigênio implicando evidentemente numa abundância de hidrogênio.

A solicitação mecânica dos tubos de pressão (PHWR) é gerada pela água pressurizada que circula no interior destes componentes. As hastes de suporte por sua vez devem conter a expansão térmica dos elementos combustíveis e as tensões geradas pelo próprio aquecimento.

2.5.1 Mecanismos de falha

a) Descrição do mecanismo por DHC

A fragilização por hidretos ou Delayed Hydride Cracking (DHC) é um mecanismo de crescimento subcrítico de trinca promovido por precipitações de fase frágil. Com a aplicação de tensões, hidretos precipitam preferencialmente na ponta de uma trinca e sua subsequente fratura resulta no avanço desta trinca da ordem do tamanho do precipitado.

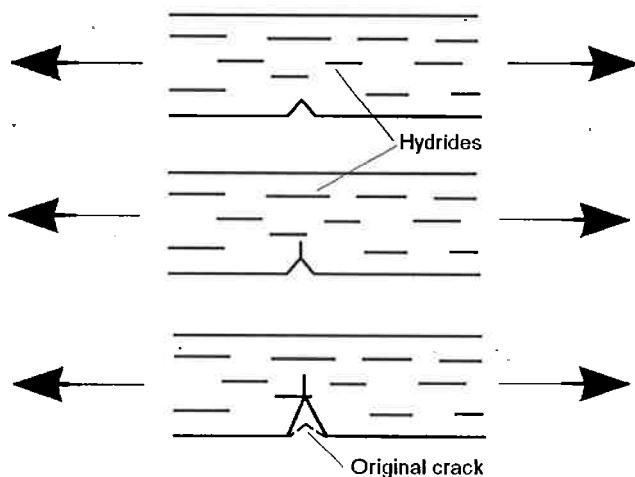


Figura 4: Ilustração esquemática do crescimento da trinca [17]

O hidrogênio em solução é transportado para as regiões onde ocorrem as maiores tensões de tração (compressão) através de difusão e lá precipita na forma de hidreto δ delta. Ao alcançar um determinado tamanho o hidreto exposto a um campo de tensões e um fator de concentração de tensões K , se fratura e a trinca caminha até a próxima interface com a matriz metálica. Isto caracteriza uma evolução gradativa da trinca, que pode ser facilmente reconhecida por microscopia óptica gerada pela precipitação continua dos hidretos.

As primeiras medidas de prevenção adotadas, determinavam diretrizes no processamento (figura 6) para restringir o teor máximo de hidrogênio retido na matriz [28]. Porem, isto não é foi a solução definitiva. Processos paralelos atuantes durante a operação de reatores nucleares também podem produzir hidrogênio como descrito no tópico anterior.

A recomendação da ASME para a fabricação de vasos de pressão é que as tensões regentes durante o regime de trabalho não atinjam 30% do limite de escoamento do material empregado. Como não existem diretrizes específicas para a fabricação de vasos de pressão de Zircônio por parte da ASME, os projetos de tubos de pressão limitam as tensões de tração a não muito superior a 10 MPa, ou seja, cerca de um oitavo do limite de escoamento das ligas de Zircaloy 2 e 4. A tensão que atua nas varetas de suporte de combustível é em grande parte devido à expansão térmica das pastilhas durante os ciclos de funcionamento.

A figura 5 mostra que há uma tensão a partir da qual uma trinca começa a se propagar. Abaixo desta tensão limite (corrigida localmente com o Fator de intensificação de tensão K) a trinca não aumenta, mesmo havendo hidretos precipitados. No entanto, a transição para o regime de crescimento estável é bastante abrupta no caso do DHC, tornando difícil a previsão de manutenção. Kerr et. al. [4].

A porção correspondente ao “platô” mostra que a velocidade de propagação é relativamente independente do aumento da tensão. Quando o valor de K se aproxima do valor de K_{Ic} , correspondente à tenacidade a fratura, a trinca avançará rapidamente caracterizando a evolução instável da trinca e o rompimento do componente.

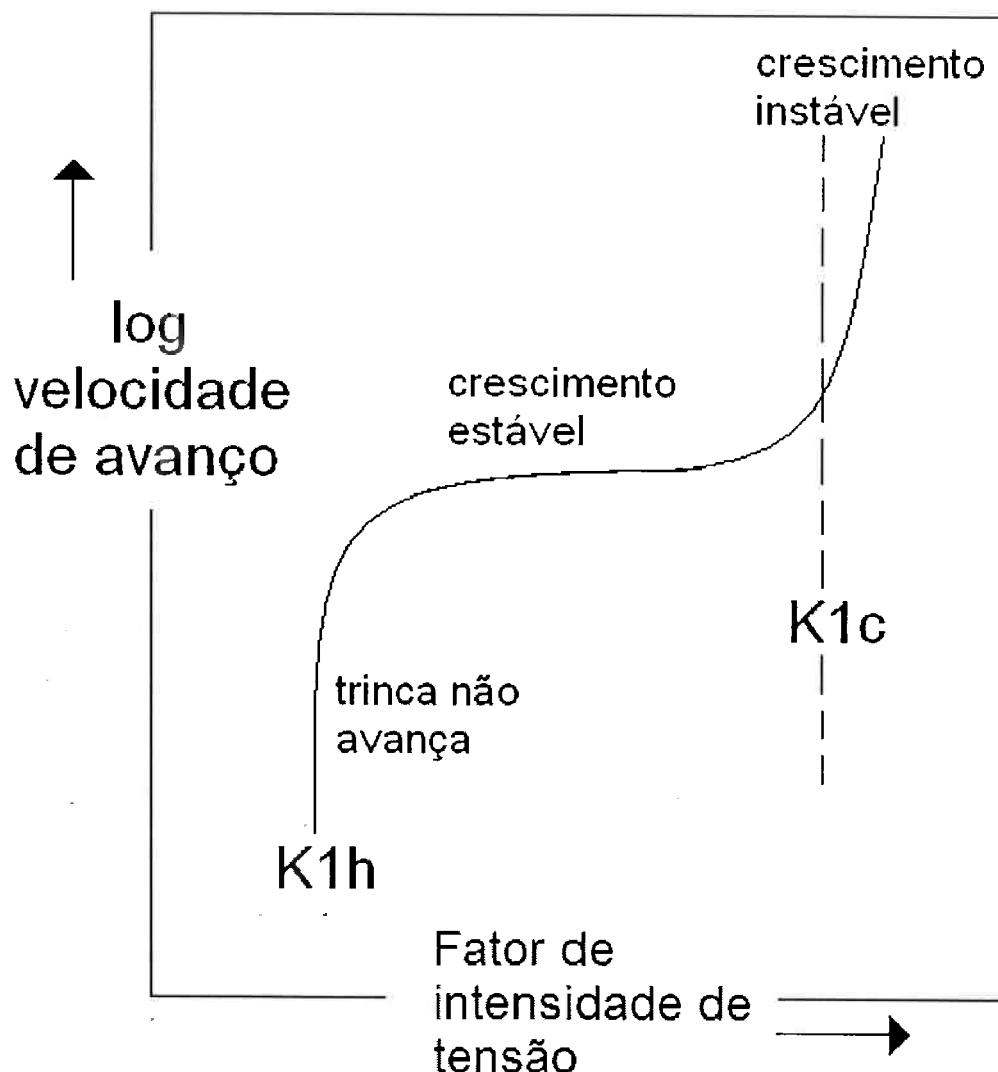


Figura 5: Avanço da trinca versus tensão aplicada [17]

A velocidade de avanço da trinca na região do “platô” é fortemente dependente da temperatura. Esta dependência ocorre por causa da maior mobilidade do hidrogênio e da quantidade de hidretos precipitados que proporcionem o avanço da trinca por etapas, isto é, atravessando hidretos consecutivamente.

Constatou-se [4] que as tensões mecânicas de tração afetam o potencial químico do hidrogênio no hidreto no sentido de diminuí-lo. Esta ocorrência é explicada pela maior volume molar parcial que o hidrogênio apresenta quando está no hidreto em relação ao estado dissolvido. Assim surge uma diferença de

potencial químico entre o hidrogênio num hidreto na ponta de uma trinca em relação ao hidrogênio dissolvido no entorno ou em hidretos mais afastados da trinca. Para manter a concentração macroscópica, hidretos afastados tendem a se dissolver em benefício dos hidretos mais próximos das regiões com as maiores trações. Locais como pontas de trincas e outras regiões onde ocorram concentrações de tensões estão assim mais propensas à falha por DHC.

Ao longo de anos de pesquisa foram agregados novos aspectos a este mecanismo, mas a sua essência continua inalterada. O maior aprimoramento incluído no entendimento do mecanismo de DHC foi à histerese de solubilidade. Muitas discrepâncias entre pesquisadores foram atribuídas a procedimentos experimentais nos quais a precipitação de hidretos era conseguida pela via do resfriamento ou pela via do aquecimento do corpo de prova. A figura 6 mostra como a solubilidade de hidrogênio se comporta num ciclo de temperaturas experimental. O “tempo de incubação” gerado pela supersaturação de hidrogênio.

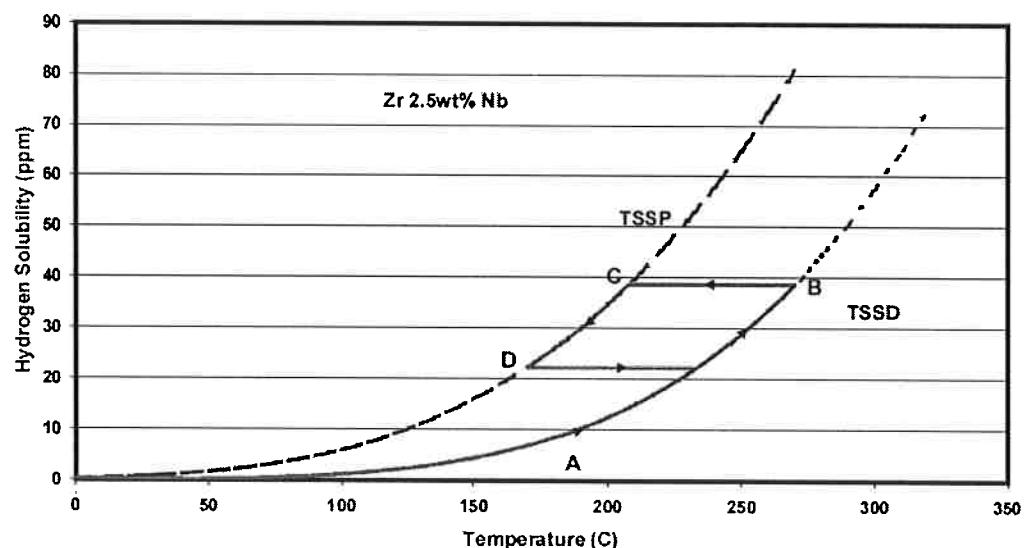


Figura 6: Ciclo ABCD mostra as diferenças de solubilidade no ciclo. [17]

A origem para a histerese de solubilidade é dado pela expansão volumétrica de cerca de 17% na transformação metal – hidreto δ delta. Isto aplica tensões na região de precipitação que afetam o potencial químico e assim o limite de solubilidade. Se esta expansão não ocorresse, seria esperado que o limite de solubilidade fosse fixo para um par concentração-

temperatura e não seriam percebidas as diferenças na precipitação promovida por esfriamento ou aquecimento.



Figura 7: Micrografia (MEV) da fratura da liga Zr 2,5Nb pelo DHC

Fonte: Kearns [16]

A fratura, produzida pelo mecanismo de DHC, é quase sempre do tipo transgranular, como mostrado na figura 7. Apesar de ocorrem precipitações de hidretos ao longo de contornos de grão, o mecanismo de DHC mostra que há a dissolução de hidretos da matriz para que ocorra a precipitação desta fase na zona de deformação plástica na ponta da trinca. [13]. A ocorrência de fratura primordialmente intergranular ocorre apenas na presença de uma rede contínua hidretos ao longo dos contornos de grão, correspondente a uma exposição massiva ao hidrogênio. [14]

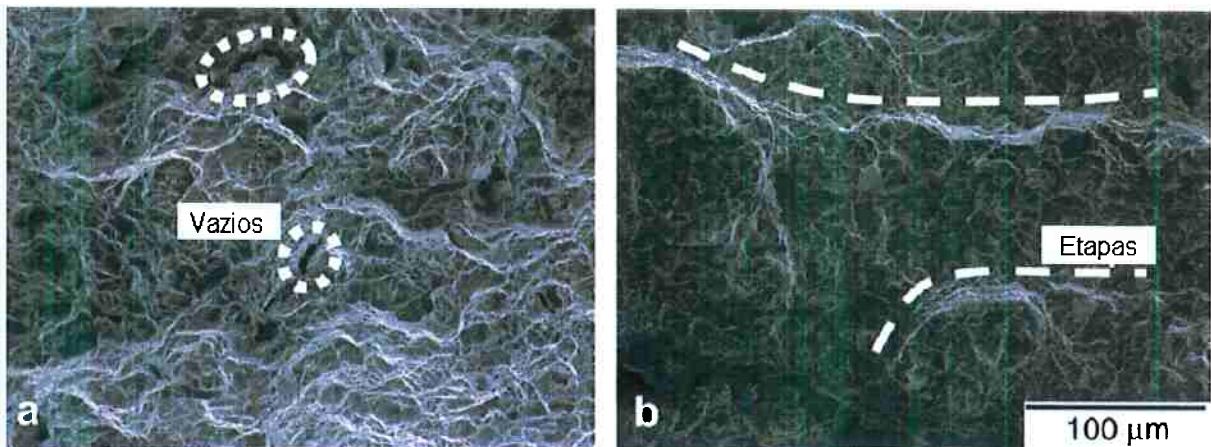


Figura 8 : Aspectos da fratura nas direções radial (a) e circumferencial (b)

2.5.2 Propriedades dos hidretos e sua precipitação

O limite de solubilidade de Hidrogênio em Zircônio é muito baixo para temperaturas ambientes, em torno de apenas 15ppm (em massa). À temperatura de trabalho, cerca de 350 °C ,este limite é de cerca de 150ppm. Em casos específicos, devido a histerese de solubilização, a matriz de zircônio contém ate 1000ppm de hidrogênio dissolvido. Por outro lado, tubos armazenados por períodos prolongados (1 ano) podem se romper por fragilização de hidretos mesmo apresentando teores tão baixos quanto 40ppm de hidrogênio. [16]

A partir destes limites, ocorre a precipitação de hidretos de zircônio alongados de fase delta, os mais comumente encontrados em peças industriais. Dependendo do teor de hidrogênio e do grau de resfriamento precipitam hidretos gama, delta ou épsilon (figuras 9 e 10). A fase Épsilon corresponde a teores de hidrogênio da ordem de 60% (em massa), situação esta conseguida apenas em laboratório.

A composição química dos hidretos pode ser considerada fixa para fins de cálculos e estimativas de fração volumétrica de hidretos precipitados a partir da injeção de hidrogênio. Para estimativas mais precisas, porém, considera-se que a composição não segue uma estequiometria definida, tratando os hidretos de zircônio como soluções sólidas de composição variável entre 0 e 2,5% em massa atômica de hidrogênio (ou 0 a 80% fração atômica de H).

Microscopicamente a precipitação dos hidretos segue planos de hábito paralelos ou próximos ao plano basal [30]. Mas estes não são os únicos planos nos quais ocorrem a precipitação e alguns outros sistemas foram verificados. Estes planos geram pequenas bifurcações a cada 3-5um. Singh [30] cogita que estes defeitos sejam responsável em alguma extensão pelos diferentes resultados de avaliações mecânicas de outros autores, uma vez que estes defeitos são concentradores de tensão adicionais na interface metal - partícula.

Composição H/Zr	Nome	Estrutura	Parâmetros de Rede (Å)
0 - 0,05	α	hc	$a=3,25$ $c=5,17$
0,25	β	cfc	$a=4,66$
0,5	γ	hc	$a=3,55$ $c=5,45$
1	δ	cfc	$a=4,78$
2	ϵ	fct	$a=4,96$ $c=4,44$

Tabela 3: Composições e parâmetros cristalográficos das fases Zr-H [24]

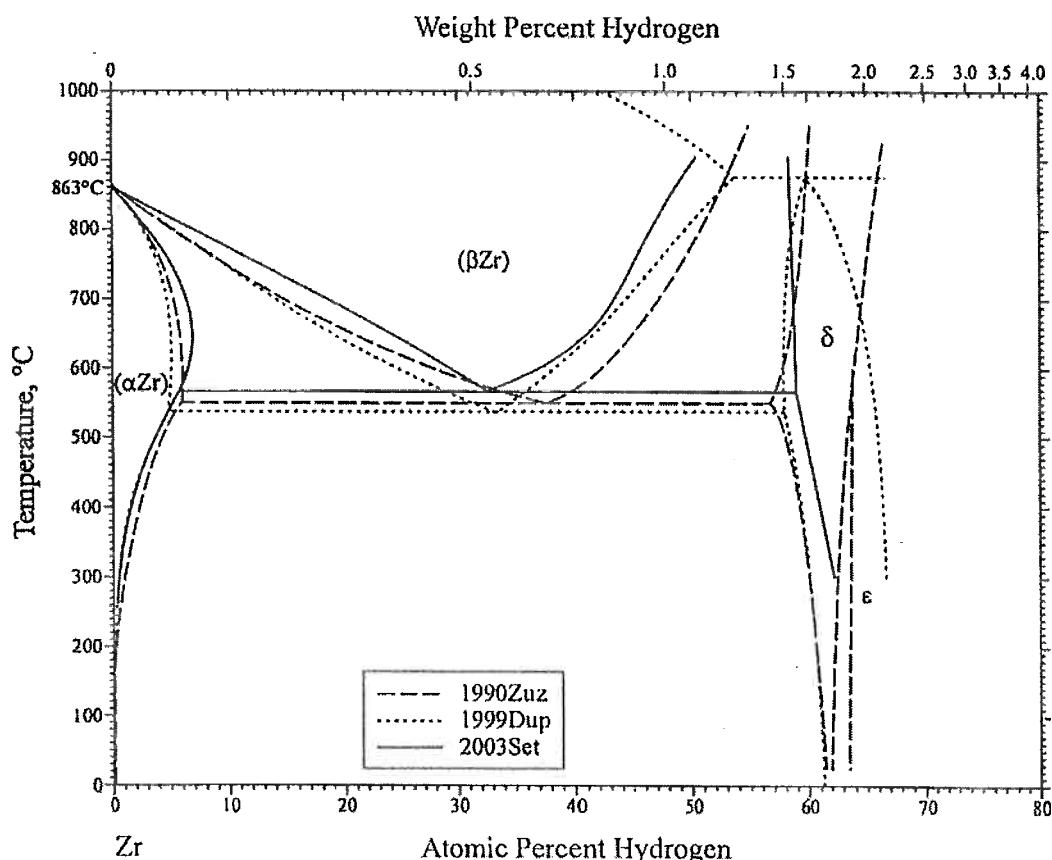


Figura 9: Diagrama de Fases Zr-H, Fonte: H. Okamoto. [38]

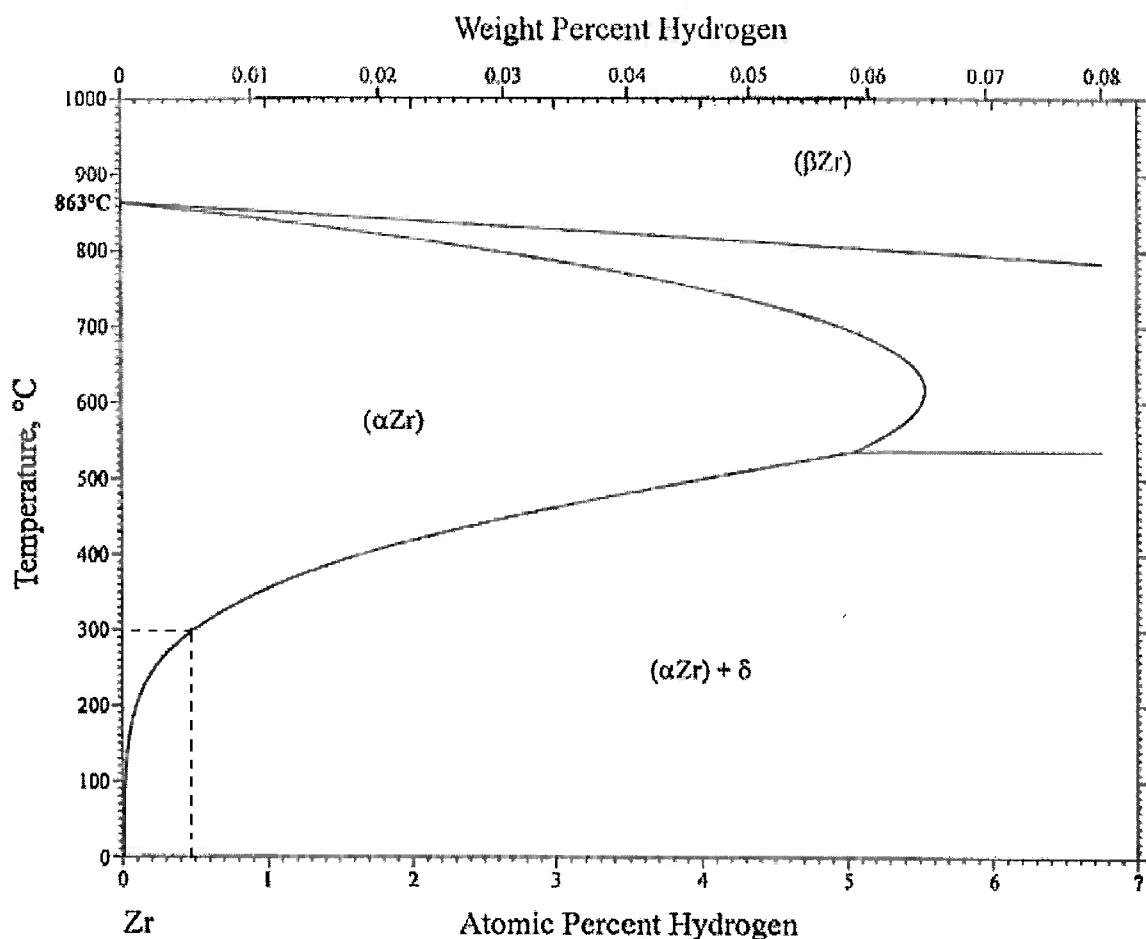


Figura 10: Detalhe do diagrama Zr-H. [38]

2.5.3 Influências da microestrutura

Como em outros materiais metálicos, o processo de produção de componentes de zircônio atravessa por etapas de ciclos térmicos e deformações plásticas de conformação. Alguns estudos a respeito destas etapas definiram diretrizes que garantissem a qualidade final das peças. A orientação e tamanho de grão têm suas características largamente influenciadas pelos processos de extrusão, calandragem, soldagem e brazagem. O objetivo é sempre conseguir a orientação e a morfologia a fim de minimizar os efeitos deletérios da precipitação de hidretos.

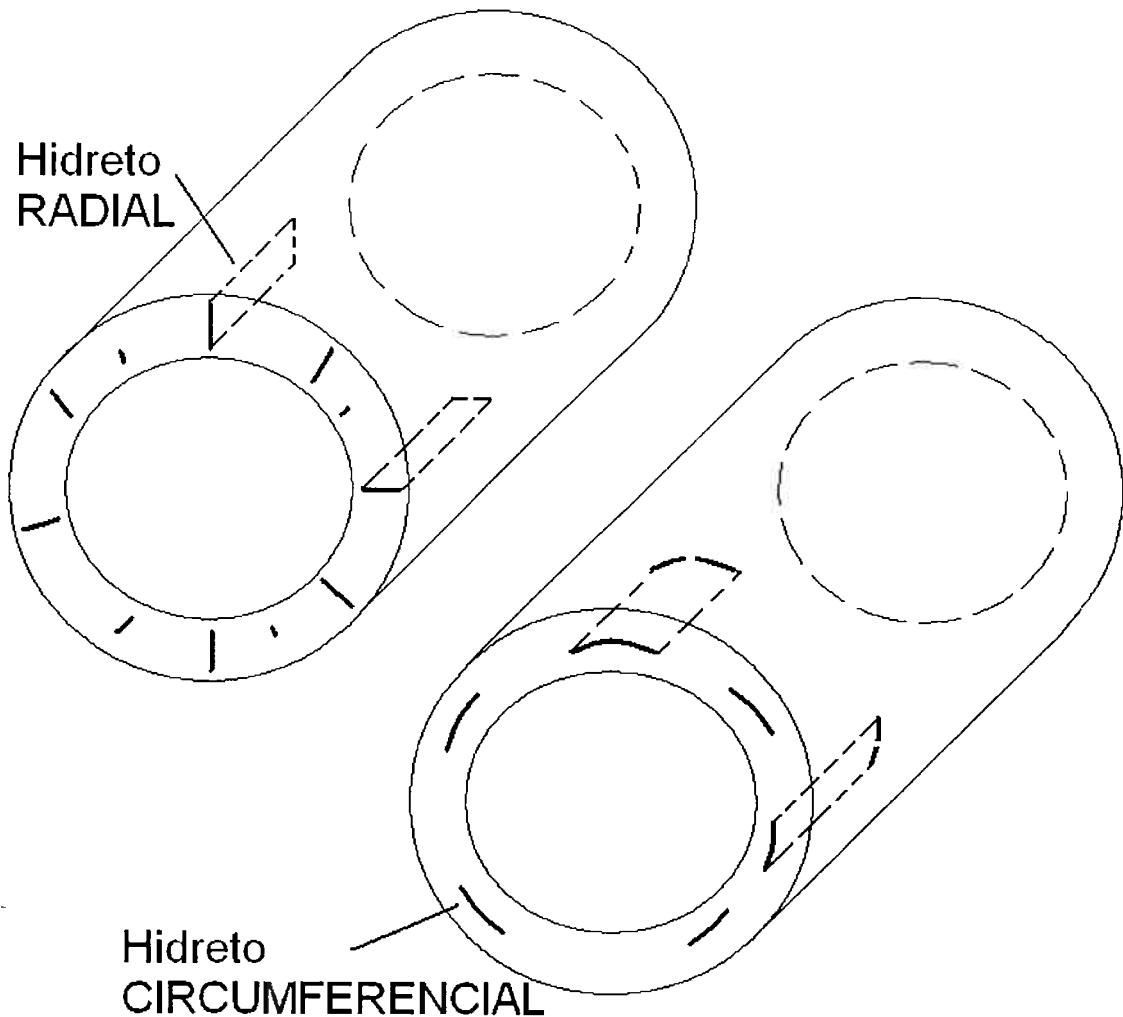


Figura 11: Orientação dos hidretos

Os hidretos assumem formatos de placas ou lentes alongadas ao se acomodarem na matriz e podem estar dispostos radialmente ou ao longo da circunferência como na figura 11.

As razões para a orientação dos hidretos são a textura cristalográfica, tensões residuais e tensões aplicadas durante o resfriamento após o tratamento de recozimento.

Sob a ação de uma tensão de tração os hidretos se orientam preferencialmente do modo que a normal às plaquetas seja paralelo à tensão. Por outro lado a orientação assumida pelos precipitados na presença de tensões compressivas se dá com os vetores normais ortogonais ao campo de tensões. Assim, hidretos orientados com o vetor normal na direção

circumferencial são largamente suprimidos pela textura do tubo, que foi produzido por extrusão e trefilação, esta ultima etapa realizada a frio (figura 12).

No caso de tubos de pressão e das varetas isto corresponde à precipitação de hidretos radiais com a aplicação de carregamentos durante a etapa de recozimento feita após a trefilação e hidretos circunferenciais para o caso sem tensão aplicada.

A dependência para a orientação dos hidretos da tensão aplicada e da temperatura é específica para cada liga e é avaliada pela evolução do limite de escoamento, limite de resistência e redução da área de fratura. Para a liga Zr 2,5Nb com hidretos reorientados – radial, foi observado [42] que o limite de resistência de corpos de prova contendo hidretos radiais (tensão aplicada atingiu valores comparáveis as dos corpos de prova sem hidretos, porem a baixa tenacidade e a propensão à fraturas frágeis são efeitos inegáveis dos hidretos radiais.

O fenômeno de orientação pela tensão é um processo dependente da cinética de precipitação ao longo do processo de fabricação, assim este fenômeno não ocorre em estados de equilíbrio solubilização - precipitação durante o uso.

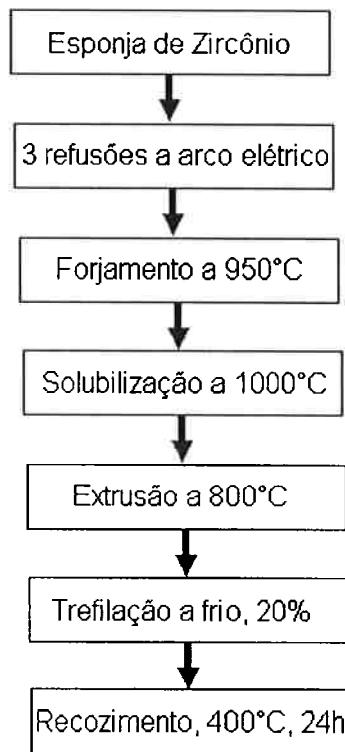


Figura 12: Fluxograma de produção de tubos de Zircônio [17]

A figura 13 abaixo revela a forte orientação dos grãos após a trefilação.

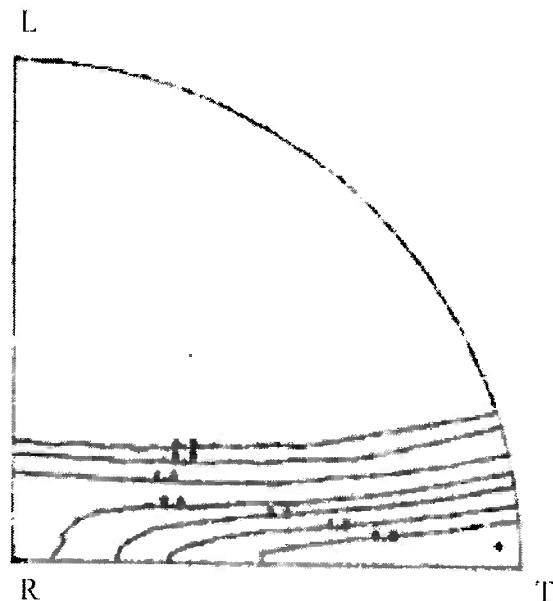


Figura 13 – Figura de pólo de um tubo de pressão. Orientação decorrente da trefilação [32]

2.5.4 Influência da temperatura

A velocidade de propagação estável de trinca pelo mecanismo de DHC tem a sua dependência com a temperatura ilustrada na figura 14. O vínculo com a temperatura surge pela taxa com a qual o Hidrogênio pode ser transportado por difusão para as zonas de concentração de tensão e do tamanho critico que o precipitado deve atingir para permitir a propagação da trinca.

Tanto a difusão quanto a disponibilidade de hidrogênio (dissolução de hidretos) são fenômenos termicamente ativados, o DHC também herda esta característica. Portanto ocorrem velocidades de crescimento menores em temperaturas mais baixas. Isto também se reflete no valor de tenacidade à fratura K_{Ic} . [17]

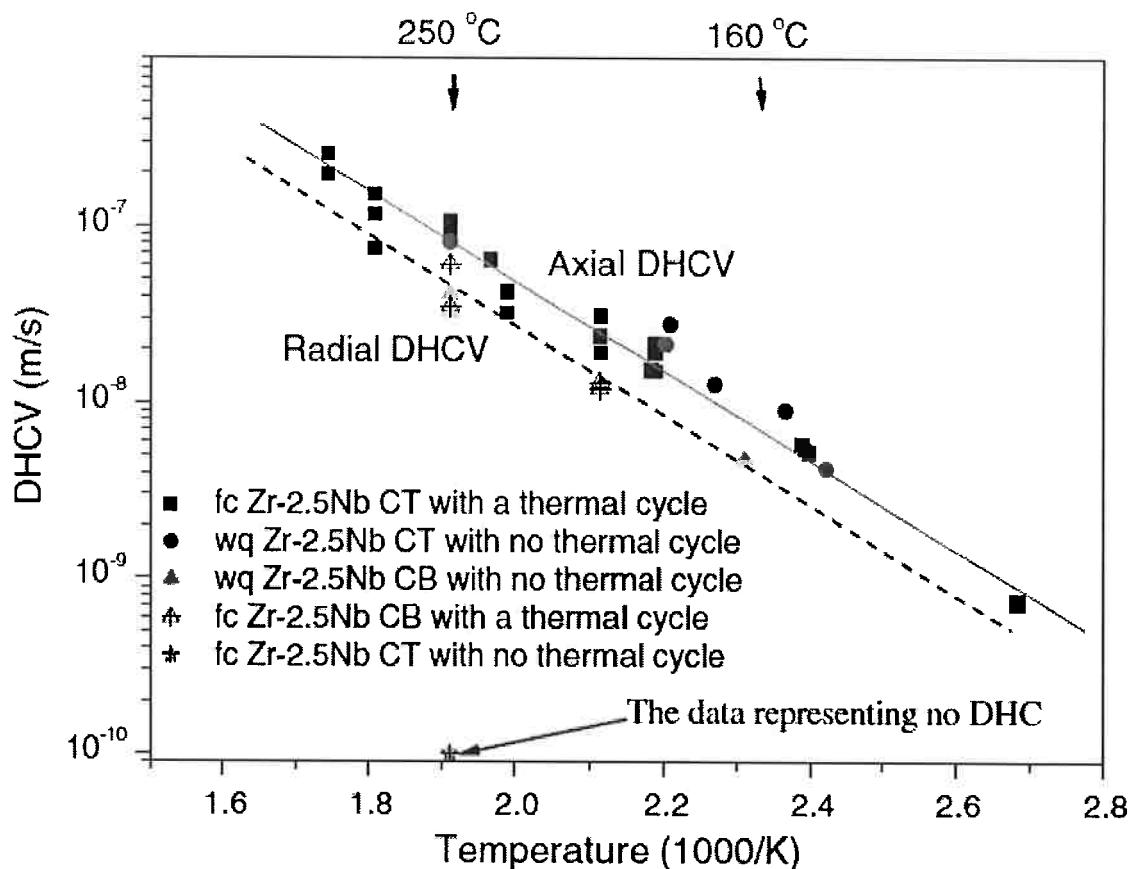


Figura 14: Velocidade de crescimento da trinca contra temperatura inversa [39]

O aumento da tenacidade a fratura está mais ligado à efeitos de acomodação dos hidretos na matriz e ao aumento da ductilidade do zircônio em temperaturas mais elevadas do que à melhoria das propriedades dos hidretos durante o aquecimento.

Eventualmente podem ocorrer falhas por DHC a temperatura ambiente (o período de armazenamento de varetas de combustível usado), mas a condição necessária para este evento é a presença de concentradores de tensões críticos, tais como soldas ou entalhes. [39]

2.5.5 Práticas experimentais

Os ensaios que visam estudar o efeito da precipitação de hidretos nas propriedades mecânicas de Zircônio têm algumas particularidades que devem

ser consideradas para a fabricação e preparação dos corpos de prova, os tratamentos térmicos aplicados e os métodos de avaliação.

A investigação de hidretos é dificultada pelos procedimentos experimentais. Criar hidretos puros e sem defeitos para a avaliação das propriedades mecânicas é minuciosa e de resultados discutíveis. A maioria dos trabalhos trata de algum aspecto muito específico do mecanismo de fragilização, como a mudança de propriedades dos hidretos com a temperatura, o alinhamento dos precipitados com a tensão, a decoesão entre a matriz e precipitados.

Tipicamente tenta-se produzir hidretos de dimensões apreciáveis e realizar ensaios mecânicos como tração, dureza, flexão e emissão acústica. Mesmo assim estes testes não fornecem todos os parâmetros para uma descrição completa do comportamento dos hidretos quando inseridos na matriz metálica.

Nem sempre a obtenção de grandes corpos de prova livres de trincas é necessária para avaliarem-se as características mecânicas dos hidretos de Zircônio. Todas as características independentes da macroestrutura podem ser realizadas em pequenas porções de material, mesmo com presença de trincas e outras irregularidades. Por exemplo, calor específico, parâmetros de rede e composições químicas. Por outro lado, ensaios mecânicos provaram gerar resultados variados por diferentes pesquisadores. Foram notadas diferenças de até 160% para medidas experimentais do limite de escoamento de hidretos de mesma composição realizadas por diferentes autores [30]. Medidas por meio de nanoindentação (figura 15) é cada vez mais empregada em pesquisas pois possibilita a investigação das propriedades mecânicas (modulo de elasticidade e dureza) em domínios muito pequenos até mesmo em materiais multifásicos. A curva carga x deslocamento registra o comportamento elástico e plástico do material [8].

Por outro lado, as propriedades que sofrem influência da microestrutura demandam a fabricação de corpos de prova condizente com o experimento a ser efetuado. Como já visto, a orientação dos grãos influencia nos resultados da resistência ao DHC.

A obtenção de hidretos de zircônio em quantidade e qualidade apreciáveis é conseguida, em sua maioria, a partir do uso do “Aparelho de

Sivert". Consiste-se de uma câmara que isola o corpo de prova metálico do meio. Um sofisticado sistema de controle de vazão, temperatura e pressão injeta hidrogênio purificado e controla o ciclo térmico que dura cerca de 15 a 20 horas. O método para hidrogenação de peças segue os seguintes passos [43] :

- Desgaseificação sob baixa pressão ($<10^{-5}$ Torr)
- Aquecimento lento da amostra de zircônio (800°C)
- Injeção de Hidrogênio Purificado

Outra alternativa é o uso de ampolas de sílica vedadas contendo uma quantidade conhecida de hidretos e um certo montante de zircônio puro. Ao aquecer-se a ampola ocorre a transferência de hidrogênio às peças de zircônio pelo equilíbrio estabelecido. A quantidade de hidretos consumidos serve de base de cálculo.

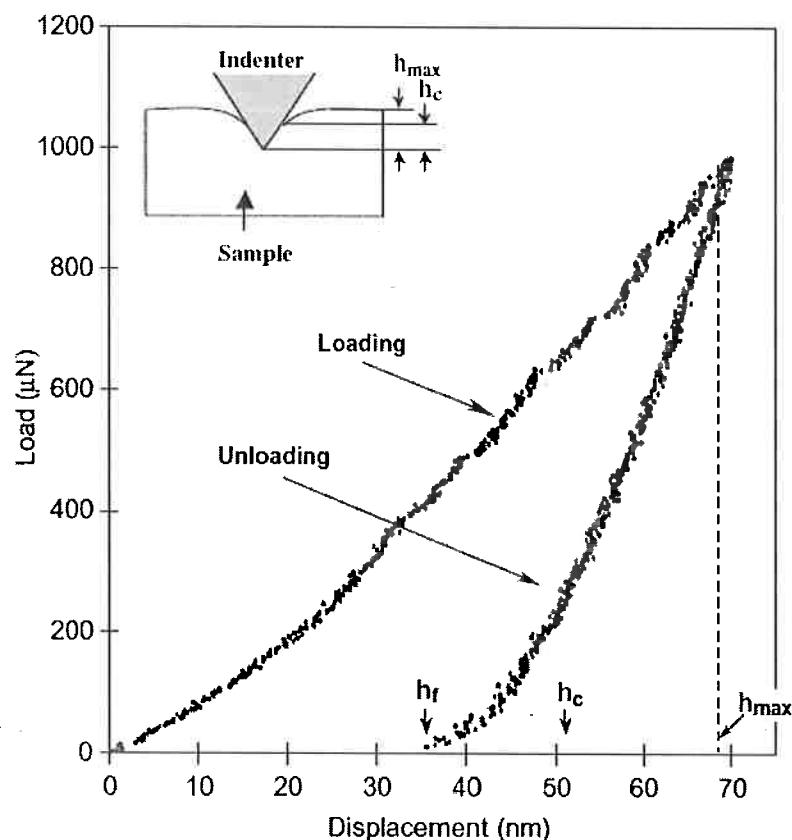


Figura 15: Curva de carga-deslocamento do ensaio de nanoindentação. [39]

3. Simulações Numéricas

A congruência entre resultados experimentais e teóricos são sempre almejados e comprovam a acuidade de um trabalho. Seja o modelo matemático suportado por métodos iterativos (método dos elementos finitos, etc) ou não, os resultados obtidos dependem da escolha coerente das condições de contorno e da simplificação adequada das equações governantes do sistema tratado. Além disso, a escolha dos experimentos empíricos pode passar a ter uma orientação provida por resultados computacionais iniciais e assim acelerar a pesquisa acerca de um tema.

A simulação da fragilização de hidretos envolve alguns fenômenos físicos independentes, tais como a difusão de hidrogênio, a precipitação dos hidretos, fluxo de calor (transporte de calor difusivo, calor gerado pela dissolução dos hidretos) deformação plástica. A difusão, especificamente, depende do gradiente de temperatura e de potencial químico. Este é afetado pelo estado de tensões que por sua vez é determinado deformações elásticas e plásticas. Finalmente, a deformação plástica é afetada por todos estes fenômenos, caracterizando um sistema de fortes acoplamentos entre os processos constituintes. Um modelo que leva em consideração uma boa parte destes aspectos separadamente e seus efeitos cruzados, foi desenvolvido por A.G. Varias [2]. Alguns autores usaram este modelo para a simulação de casos mais específicos, como por exemplo, a predição do tempo para a ocorrência de uma falha dado pela taxa de precipitação ao longo de ciclos térmicos.

3.1 Objetivos

Como ocorre a orientação dos hidretos devido aos métodos de processamento dos materiais, esta simulação teve como objetivo confirmar a hipótese que hidretos dispostos com o seu vetor normal na direção do carregamento a fragilização é mais pronunciada. Os resultados obtidos oferecem uma análise comparativa entre as situações.

3.2 Materiais e Métodos

A construção de um modelo para cálculo pelo MEF (Método dos Elementos Finitos) consiste em algumas etapas recorrentes:

1. Desenho dos componentes, atribuição das propriedades de seus materiais e montagem do sistema;
2. Seleção da malha mais indicada para o problema;
3. Escolha do tipo de análise (dinâmica, estática, implícita, explícita...);
4. Especificação dos parâmetros de interação entre os diferentes componentes do sistema;
5. Delimitação das restrições e das condições iniciais e de contorno.

Foi utilizado o software Abaqus v.6.7 para a realização deste trabalho. Trata-se de um software de modelamento em elementos finitos para problemas mecânicos, térmicos, escoamento de fluidos entre outros. Dentre os softwares de modelamento em elementos finitos, o Abaqus apresenta-se como o de maior complexidade de uso e maior tempo de processamento, porém de maior precisão e mais versátil [29], pois possibilita ao usuário implementar de pacotes dedicados à fenômenos específicos.

Recentemente, foi incluído no programa um módulo para previsão de nucleação e propagação de trincas em diversos tipos de materiais, que permite que a malha desvincule certos nós durante a simulação. A partir de um valor pré-estabelecido de tensões, por exemplo. Porém este tipo de análise traz certa complexidade ao processo de montagem do modelo por exigir a inclusão de linhas de comando além das ações feitas na interface gráfica do programa. Outra dificuldade é a obtenção de exemplos e assistência técnica para elaboração deste tipo de análise por sua dificuldade e pouco tempo de existência. O “cluster” disponível não foi necessário para o processamento das simulações que foram realizadas em computadores de uso pessoal. Porém o

custo numérico associado à análises em três dimensões demandariam o seu uso.

Os ensaios são validados a partir da análise de convergência. Ao aumentar-se o número de elementos de uma malha, os resultados serão afetados ao passo do refinamento dos elementos. A partir de um certo número de elementos esta variação fica abaixo de um erro pré-estabelecido e não é necessário, nem correto, continuar o refinamento. Malhas excessivamente refinadas além de consumir muito tempo computacional não são garantia de resultados precisos.

Foi construído uma malha em 2 dimensões dominada por um estado plano de tensões. Considerou-se o modelamento de um monocristal com a precipitação homogênea de precipitados. Aos materiais foram atribuídos comportamentos elásticos apenas. Não foi considerado o comportamento de deformação plástica do material, pois este demanda a curvas de Johnson-Cook não disponíveis no momento. Esta simplificação pode não ser tão prejudicial, pois segundo Dauma e Motta [8], a ruptura dos hidretos ocorre aos primeiros momentos da deformação plástica da matriz.

A transferência de carga entre a matriz e o hidreto provoca a ruptura frágil do hidreto quando o limite de 200 MPa é atingido. Esta é a resistência média para grãos puros de hidretos avaliada por ensaios de nanoindentação realizados por Kim [39].

A fração de área de 5% foi fixada a partir de análises metalográficas representativas para o caso de varetas de combustível nuclear pesquisados por [4]. O tamanho dos hidretos foi fixado em torno de 450 um e espessura não superior a 45um (razão de aspecto 1:10) baseado na figura 17 a seguir.

A liga Zr 2.5 Nb foi considerada monofásica por apresentar partículas de segunda fase muito menores (inferiores a 1 μ m) do que os hidretos considerados no modelo. As figuras 16 e 17 abaixo evidenciam a diferença de tamanhos entre os hidretos e a fase inetermetálica Zr-Nb.

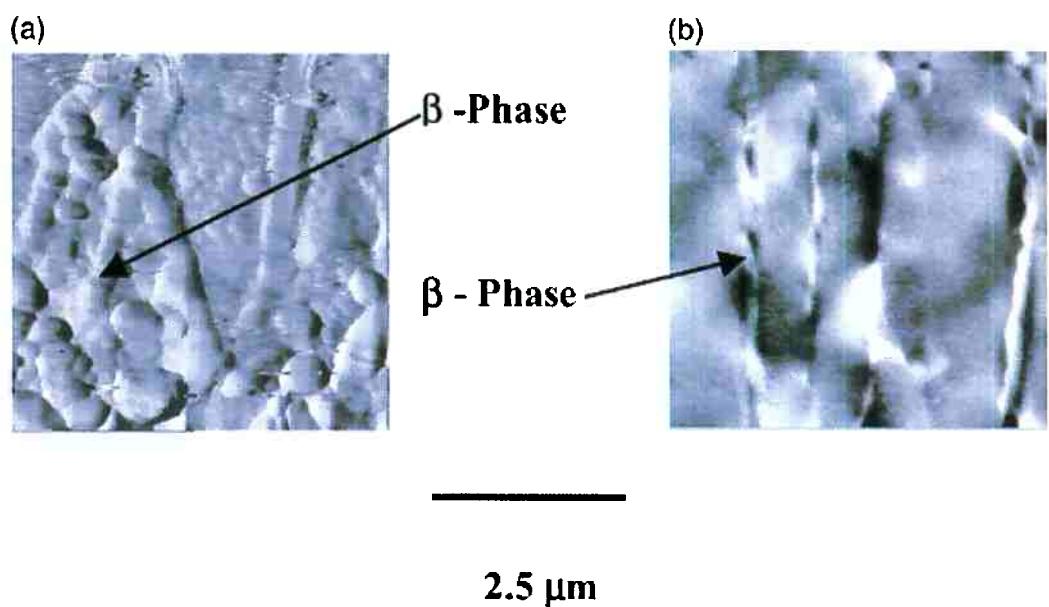


Figura 16 – Imagens de microscopia eletrônica de força lateral, LFM (lateral force microscope) [45]

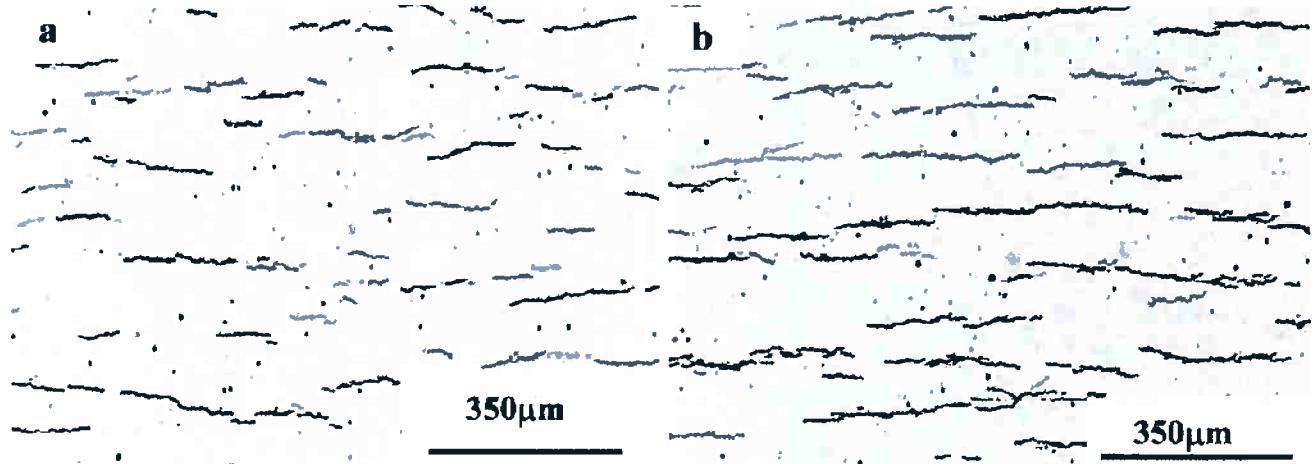


Figura 17 : Micrografia utilizada como base para o modelo

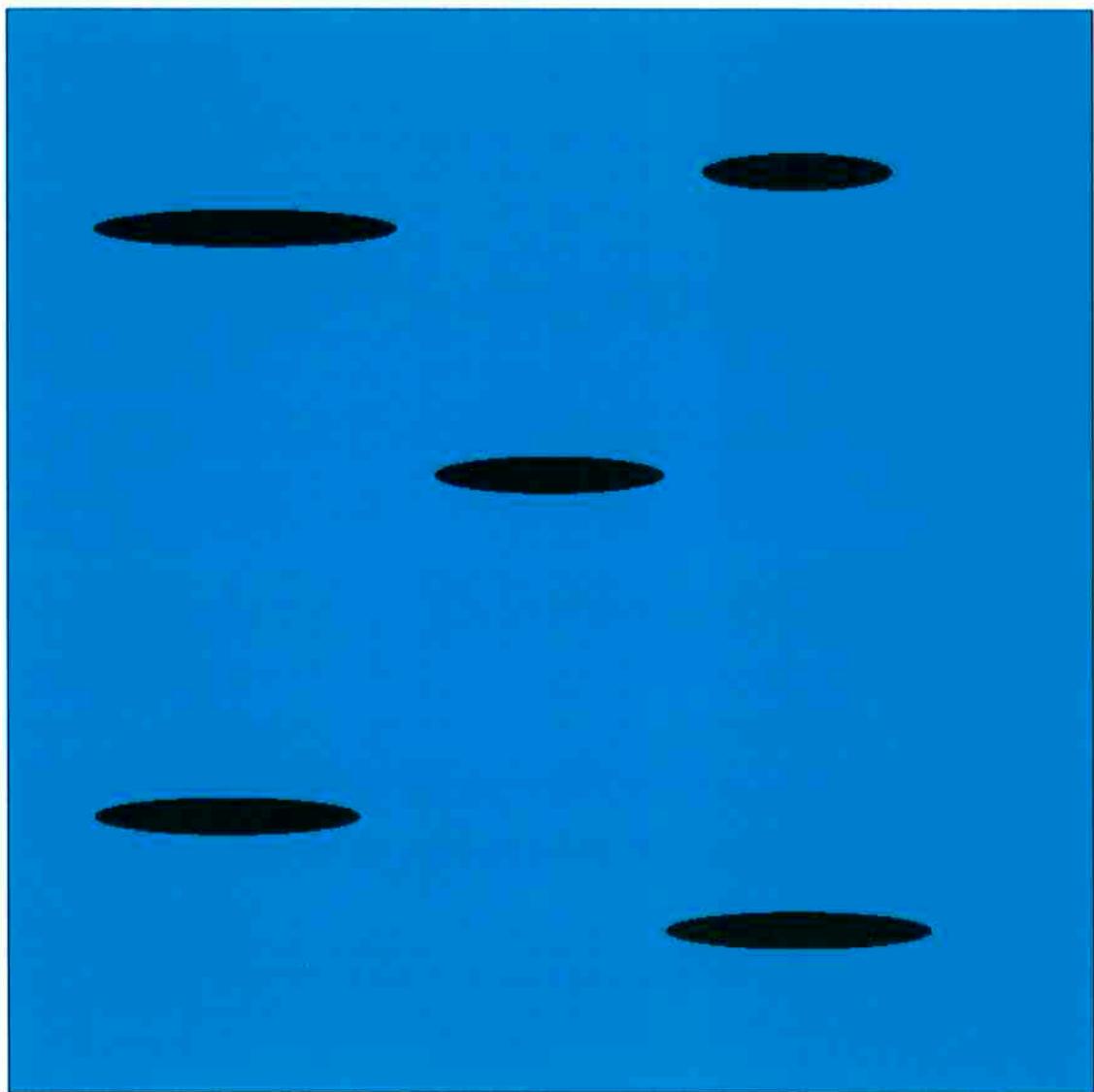


Figura 18: Modelo da microestrutura, fração volumétrica de 5%.

A malha (figura 19) construída com elementos majoritariamente quadrados, os precipitados foram arranjados de forma a serem paralelos entre si e com orientações ora com os vetores alinhados à tensão (CASO 1) e ora com os vetores ortogonais à tensão (CASO 2). Assim representando hidretos radiais (1) e circumferenciais (2). Além disso, o refino dos elementos nas regiões das extremidades dos hidretos (figuras 19 e 20) é exigido para a convergência das iterações numéricas.

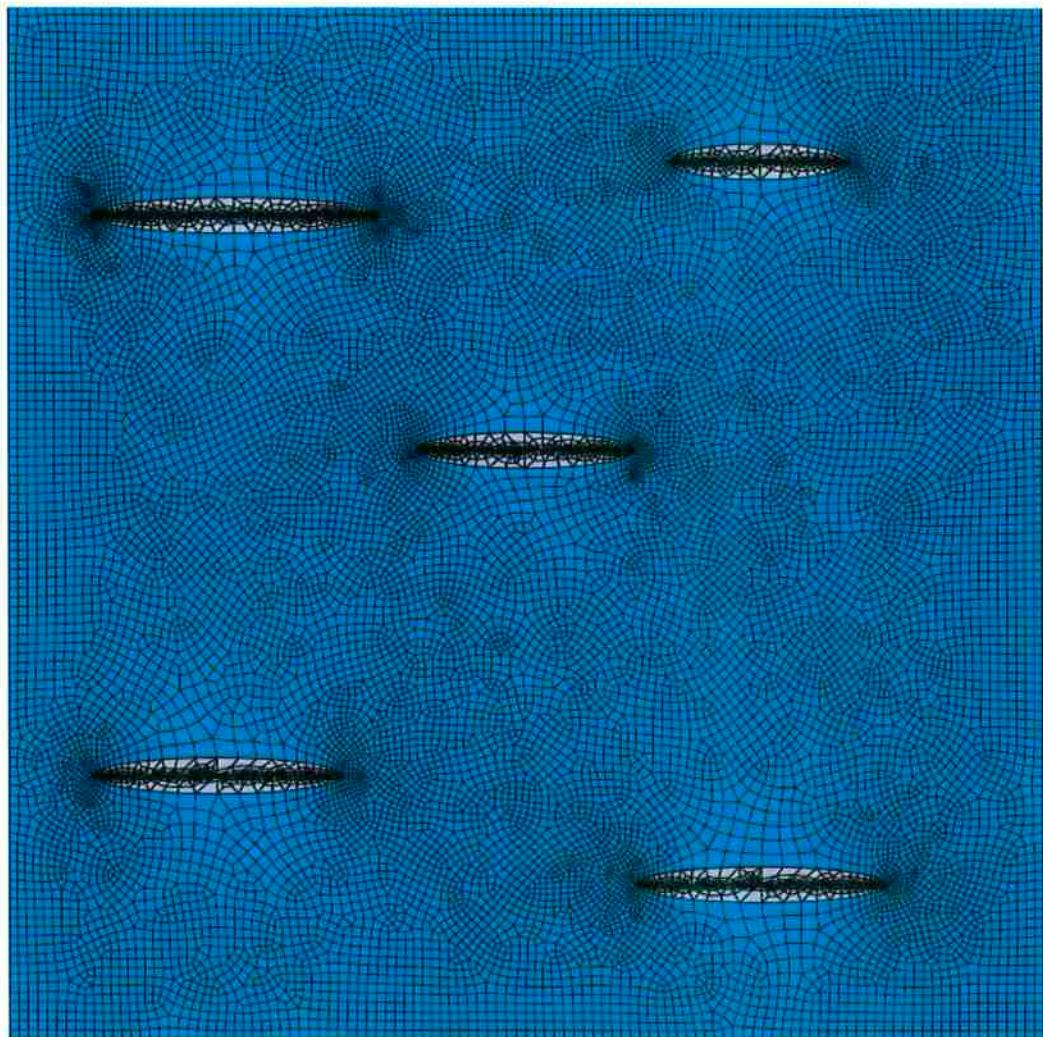


Figura 19 : Malha sobre os domínios dos hidretos e da matriz

O ensaio impôs um alongamento máximo de 30% sobre o corpo de prova. A simulação é encerrada com o rompimento da fase menos resistente. Os passos incrementais são lentos o suficiente para não conferir solicitações características de impacto.

Zr 2,5%NB	
Limite de escoamento matriz:	500 MPa
Limite de resistência matriz:	650 MPa
Modulo de elasticidade matriz:	105 GPa
Alongamento matriz:	32%
Limite de escoamento hidreto:	200 MPa
Limite de resistência hidreto:	200 Mpa
Modulo de elasticidade hidreto:	80 GPa

Tabela 4: Propriedades mecânicas dos materiais considerados

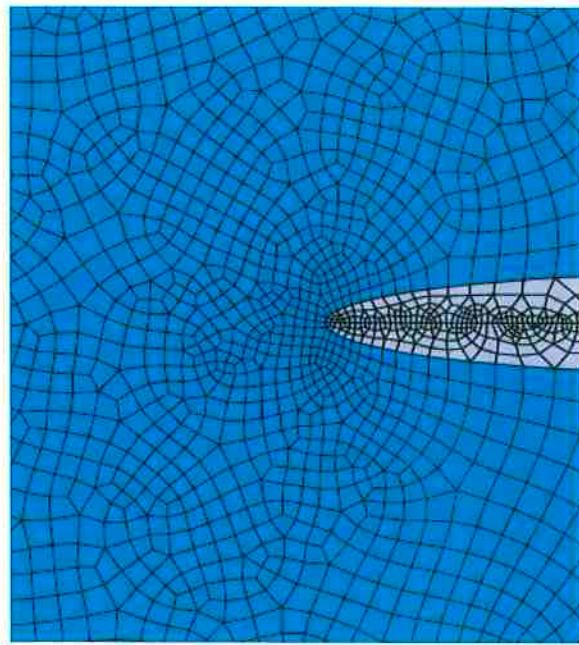


Figura 20: Detalhe do refinamento de malha na extremidade do hidreto

A figura 21 mostra as condições de contorno do ensaio. Enquanto uma aresta fica impossibilitada de se mover, a outra recebe o carregamento uniforme.

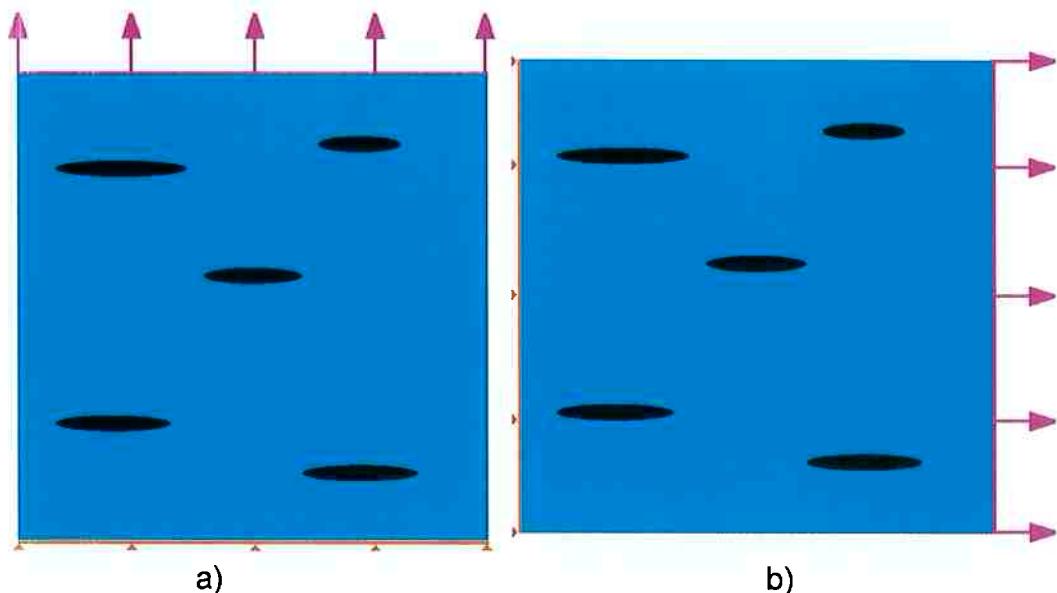


Figura 21: a) Carregamento alinhado à normal das lentes, CASO 1
 b) ortogonal ao vetor normal dos hidretos, CASO 2

3.5 Resultados

Os ensaios realizados sob as duas condições de solicitação são apresentados abaixo.

O Caso 1 (figura 22), descrito na literatura como sendo o mais prejudicial à integridade, apresentou falhas dos hidretos quando estes atingiram o limite ultimo de resistência próximo a 200MPa. A elongação do corpo foi de apenas 1%. Para possibilitar a propagação da trinca tensões maiores teriam que ser impostas, porem a simulação avança ate o momento da ruptura da fase mais frágil.

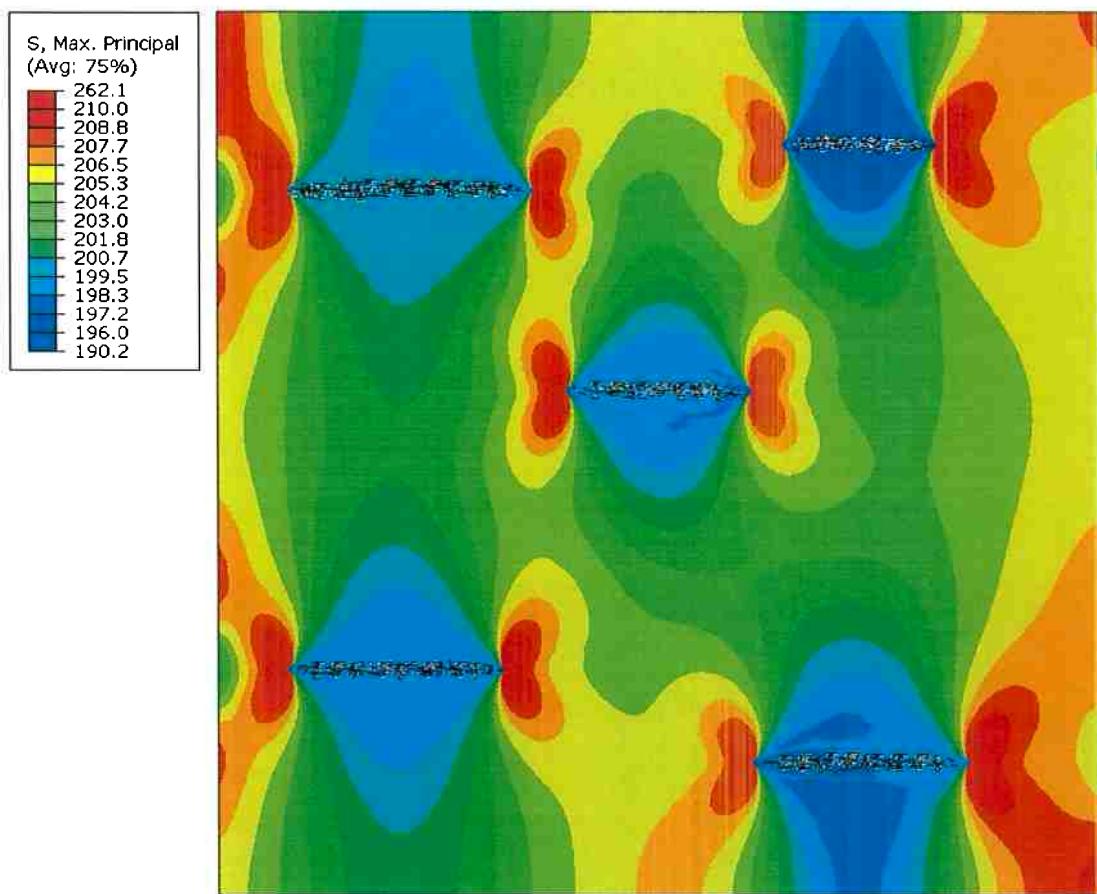


Figura 22 : CASO 1, falha do hidreto ao atingir tensões próximas a 200mpa e elongação do corpo de prova de 1%

Observa-se o intenso gradiente de tensões desenvolvido na proximidade das extremidades dos hidretos. Esta concentração de tensões pode incorrer em erros numéricos se a malha não for construída de maneira apropriada nestas regiões. Elementos com ângulos agudos ou pequenos demais geram incoerências matemáticas durante a rotina de calculo.

No caso 2 (figura 23), no qual a orientação das precipitações lenticulares é de modo que vetores normais dispostos ortogonalmente à tensão, os hidretos apresentaram fratura ao aproximar-se do seu limite de resistência estipulado em 200MPa. No entanto o alongamento do corpo de prova atingiu 3,5%.

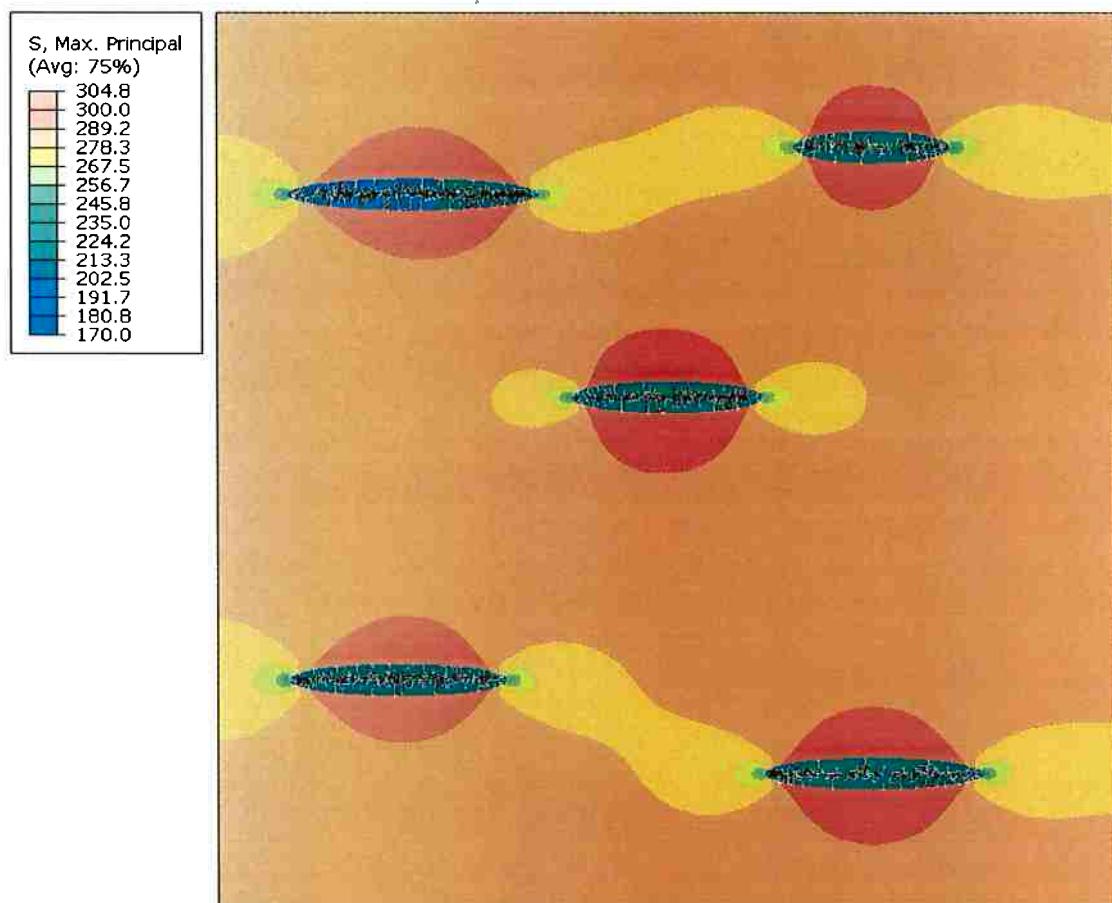


Figura 23: CASO 2, falha do hidreto ao atingir tensões próximas a 200mpa e elongação do corpo de prova de 3.5%

4. Discussão

As simulações mostraram-se coerentes com os resultados previstos com base na literatura. Hidretos com seus vetores normais paralelos à tensão

de tração são mais danosos do que os hidretos alinhados com a tensão, mantendo se as outras condições, principalmente a temperatura, inalteradas.

A concentração de tensões ao longo dos hidretos do caso 1 é mais intensa do que a observada no caso 2 e isto serve como evidencia que este é a orientação é mais propensa à fratura frágil caracterizada pela baixa elongação e pequena redução de área. Esta confirmação, porém, deve ser avaliada de modo apenas qualitativo devido às diversas simplificações adotadas. A assertividade numérica é muito mais complexa para ser obtida [2].

4.1 Aprimoramentos do modelo e sugestões para trabalhos futuros

O exemplo modelado neste trabalho é muito simples e tem o seu foco apenas na fratura elástica de um material multifásico com precipitações orientadas de certa maneira em dadas direções. O modelamento completo do problema é muito mais extenso e detalhado. As equações governantes que deveriam estar associadas a este modelo seriam as seguintes:

- Difusão de Hidrogênio, governado pelo potencial químico e temperatura
- Potencial químico regido pelo gradiente de concentrações e tensões
- Fluxo de calor gerado pelas reações de solubilização/precipitação das fases
- Deformação elasto - plástica da matriz e dos precipitados
- Decoesão entre precipitados e a matriz
- Limite de solubilidade com ação das curvas de histerese
- Encruamento do material

O objetivo de diversos trabalhos recentes é focado na previsão do tempo necessário para que uma trinca atinja um dado tamanho critico e ofereça riscos à integridade do componente [3]. Em muitos casos isto depende fortemente do “tempo de incubação” associado à histerese de solubilidade, tornando assim a previsão mais complicada.

A simulação pelo método dos elementos finitos abordando a ruptura de materiais multifásicos também requer a inclusão de efeitos de deformação

plástica de todas as fases presentes e encruamento, estes pacotes estão disponíveis em programas como o Abaqus 6.7.

A fim de reproduzir microestruturas com maior fidelidade, é possível a utilização do programa “Freeware” OOF [44]. Este programa gera uma malha de elementos a partir de uma imagem, por exemplo, uma micrografia. Os domínios distinguíveis (fases, contornos de grão, entalhes, etc.) são identificados pelo algoritmo e recobertos por pontos que gerarão uma malha de elementos finitos. O tempo para a produção de um modelo virtual de uma dada microestrutura é reduzido drasticamente, porém atentando-se às exigências de uma malha deste tipo.

5. Conclusões

As simulações numéricas mostraram-se coerentes com a literatura e confirmaram os seguintes tópicos:

- O campo de tensões não é homogeneamente distribuído, acarretando uma transferência de carga mais intensa sobre os hidretos.
- A orientação radial dos hidretos é a mais crítica, pois estes reduzem a seção efetiva da parede do tubo (encamisante ou tubo de pressão) e são os mais propensos a falhas, dada a concentração de tensões nas extremidades dos hidretos.
- O comportamento frágil dos hidretos é evidenciado pela pronta fratura logo que a matriz transfere tensões da ordem do limite de resistência para esta fase. A elongação que o corpo de prova alcança neste estado é muito reduzido, sendo da ordem de apenas 1 a 3%.
- Não foi possível o modelamento da propagação de trinca na matriz metálica por causa da ruptura e consequente separação de porções do domínio dos hidretos.

6. Bibliografia

- 1 - J.A.L. Robertson. **Zirconium: an international nuclear material.** Journal of Nuclear Materials. 100 (1-3) 108-118. 1981.
- 2 - A. G. Varias. **Simulation of hydrogen embrittlement in zirconium alloys under stress and temperature gradients.** Journal of Nuclear Materials 279. 273 – 285. 2000
- 3 - A. Ben Dhia, J. B. Bai & D. Franqois. **3D finite element analyses of a new fracture toughness testing method for tubular structures.** International Journal of Pressure Vessels and Piping, Volume 71 (2).189-195. 1997
- 4 - M. Kerr, M.R. Daymond, R.A. Holt, J.D. Almer. **Strain evolution of zirconium hydride embedded in a Zircaloy-2 matrix.** J. Nuclear Materials. 380 (1-3) 70-75. 2008.
- 5 - **National Report of Brazil for the joint Convention on the Safety of spent fuel management and on safety of the radioactive waste management – 2006** <http://www-ns.iaea.org/conventions/waste-jointconvention.htm>
Acessado em 06.10.2009
- 6 - B. Constantinescu, C. Sarbu and Luiza Simionescu, **Radiation damage Studies on Stainless Steel, Ni, Cu, Mo for Nuclear Fusion Reactors.** Radiation Physics Chemistry, Vol. 49. No. 4, p. 411 - 414, 1997
- 7 - S. Cammelli, C. Degueldre, J. Bertsch, D. Gavillet, **Neutron induced damage in reactor pressure vessel steel: An X-ray absorption fine structure study.** Journal of Nuclear Materials 385 (2009) 312–318
- 8 - R.S. Dauma, Y.S. Chu, A.T. Motta, **Identification and quantification of hydride phases in Zircaloy-4 cladding using synchrotron X-ray diffraction.** Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 453–463
- 9 - T.M. Link, D.A. Koss, A.T. Motta. **Failure of Zircaloy cladding under transverse plane-strain Deformation.** Nuclear Engineering and Design 186 (1998) 379–394
- 10 – Alan Cottrell - **An introduction to metallurgy.** 1975 Segunda edição. Ed Crane Russak. Pg.6 - 18
- 11 - L.A. Simpson and C.D. Cann. **Fracture Toughness Of Zirconium Hydride And Its Influence On The Crack Resistance Of Zirconium Alloys** Journal Of Nuclear Materials 87 (1979) pg. 303-316

- 12** - G. G. Libowitz. **The Nature and Properties Of Transition Metal Hydrides.** Journal Of Nuclear Materials 2, So. L (1960) 1-22
- 13** - B. Cox. **Environmentally-induced cracking of zirconium alloys - A review.** J. Nuclear Materials. 170 (1) 1-23. 1990.
- 14** - J.B. Bai, C. Prioul, S. Lansiart And D. François. **Brittle Fracture Induced By Hydrides In Zircaloy-4.** Scripta Metallurgica Et Materialia Vol. 25, Pp. 2559-2563, 1991
- 15** - J.B. Bai, D. François. **Some evidence of a brittle-ductile transition of Zr hydride between 20 and 350°C.** Journal of Nuclear Materials. 187 (2) 186-89. 1992
- 16** - J. J. Kearns And C. R. Woods. **Effect Of Texture, Grain Size, And Cold Work On The Precipitation Of Oriented Hydrides In Zircaloy Tubing And Plate.** Journal Of Nuclear Materials 20 (1966) 241-261.
- 17** - *Final report of a coordinated research project 1998–2002 Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors. IAEA International Atomic Energy Agency.* October 2004
- 18** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. www.ipen.br. Acessado em Setembro de 2009.
- 19** - Comissão Nacional de Energia Nuclear. www.cnen.gov.br. Acessado em Setembro de 2009.
- 20** - U.S. Geological Survey, USGS. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zirconium/>. Acessado em Outubro de 2009
- 21** - Sumário Mineral 2008 <http://www.dnpm.gov.br>. Acessado em outubro de 2009
- 22** - K. Ue, S. Ishimoto, Y. Etoh, K. Ito, K. Ogata, T. Baba, K. Kamimura and Y. Kobayashi. **The terminal solid solubility of hydrogen in irradiated Zircaloy-2 and microscopic modeling of hydride behavior.** Journal of Nuclear Materials. 389 (1) 127-136. 2009.
- 23** - M.R. Warren, O.J. Beevers. **The interrelationship between deformation and crack nucleation and propagation in zirconium containing hydride precipitates.** Journal of Nuclear Materials. 26 (3) 273-84. 1968.
- 24** - K.G. Barraclough, C.J. Beevers. **Some observations on the phase transformations in zirconium hydrides.** Journal of Nuclear Materials. 34 (2) 125-34. 1970
- 25** - J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, N. Ridley. **The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2.** Journal of Nuclear Materials. 42 (2) 142-60. 1972

- 26** - G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, R.W. Gilbert. **Dislocations generated by zirconium hydride precipitates in zirconium and some of its alloys.** Journal of Nuclear Materials. 48 (3) 267-76. 1973.
- 27** - J. S. Bradbrook, G. W. Lorimer And N. Ridley. **The Precipitation Of Zirconium Hydride In Zirconium And Zircaloy-2.** Journal Of Nuclear Materials 42 (1972) 142-160.
- 28** - A.F. Shalabi, D.A. Meneley. **Initiation of delayed hydride cracking in Zr-2.5 Nb.** Journal of Nuclear Materials. 1990. 173 (3)
- 29** - D. Wäppeling, A. R. Massih, P. Stähle. **A model for hydride-induced embrittlement in Zr-based alloys.** Journal of Nuclear Materials. 249 (2-3) 231-38. 1997.
- 30** - R. N. Singh, R. Kishore, S. S. Singh, T. K. Sinha, B. P. Kashyap. **Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube alloy.** Journal of Nuclear Materials. 325 (1) 26-33. 2004.
- 31** - K. G. Barralough, C.J. Beevers, **On the preparation os Bulk Homogeneous specimens of Zirconium Hidrides.** Journal of Nuclear Materials 33, 296 – 301. 1969
- 32** - K. Vaibhaw, S.V.R. Rao, S.K. Jha, N. Saibaba, R.N. Jayaraj. **Texture and hydride orientation relationship of Zircaloy-4 fuel clad tube during its fabrication for pressurized heavy water reactors.** Journal of Nuclear Materials. 383 (1-2) 71-77. 2008.
- 33** - R. Tewari, D. Srivastava, G.K. Dey, J.K. Chakravarty, S. Banerjee. **Microstructural evolution in Zr based alloys.** Journal of Nuclear Materials. 383 (1-2) 153-171. 2008.
- 34** - K. Une, S. Ishimoto. **EBSP measurements of hydrogenated Zircaloy-2 claddings with stress-relieved and recrystallized annealing conditions.** Journal of Nuclear Materials. 357 (1-3) 147-155. 2006.
- 35** - K. Une, S. Ishimoto, Y. Etoh, K. Ito, K. Ogata, T. Baba, K. Kamimura and Y. Kobayashi. **The terminal solid solubility of hydrogen in irradiated Zircaloy-2 and microscopic modeling of hydride behavior.** J. Nuclear Materials. 389 (1) 127-136. 2009.
- 36** - C.K. Chao, K.C. Yang, C.C. Tseng. **Rupture of spent fuel Zircaloy cladding in dry storage due to delayed hydride cracking.** Nuclear Engineering and Design. 238 (1) 124–129. 2008.
- 37** - S. Arsene, J.B. Vai, P. Bompard. **Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor and boiling-water reactor ZIRCALOY cladding tubes: Part III. Hydride**

embrittlement in stress-relieved, annealed, and recrystallized Zircaloys at 20°C and 300°C. Metallurgical and materials transactions. 34A (3) 579-588. 2003.

38 - H. Okamoto. H-Zr (Hydrogen - Zirconium). J. Phase Equilibria and Diffusion. 27 (5). 2006.

39 - Y. S. Kim. Delayed hydride cracking of spent fuel rods in dry storage. J. Nuclear Materials. 378 (1) 30-34. 2008.

40 - M.P. Puls, L.A. Simpson and R. Dutton. in: **Fracture Problems and Solutions in the Energy Industry.**

41 - L.A. Simpson and K. Nuttall. Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 633 (1977) p. 608.

42 - R.N. Singh, Niraj Kumar, R. Kishore, S. Roychaudhury, T.K. Sinha, B.P. Kashyap. **Delayed hydride cracking in Zr-2.5Nb pressure tube material.** Journal of Nuclear Materials 304 (2002), 189–203

43 - R.N. Singh, R. Kishore, T.K. Sinha, B.P. Kashyap, **Hydride blister formation in Zr-2.5wt%Nb pressure tube alloy.** Journal of Nuclear Materials 301 (2002), 153–164

44 - OOF: Finite Element Analysis of Microstructures. www.nist.gov. Acessado em Novembro de 2009

45 - M. Kiran Kumar, I. Samajdar, N. Venkatramani, G.K. Dey, R. Tewari, D. Srivastava, S. Banerjee. **Explaining absence of texture development in cold rolled two-phase Zr-2.5 wt% Nb alloy.** Acta Materialia 51 (2003) 625–640