



Universidade Federal do ABC



Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

TESE DE DOUTORADO

IVALDETE DA SILVA DUPIM

**PROCESSAMENTO DE PÓS DE ZIRCALOY POR HIDRETAÇÃO E DESIDRETAÇÃO E
MICROESTRUTURAS DE LIGAS DE URÂNIO-MOLIBDÊNIO**

SANTO ANDRÉ

2015



Universidade Federal do ABC



Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

TESE DE DOUTORADO

IVALDETE DA SILVA DUPIM

**PROCESSAMENTO DE PÓS DE ZIRCALOY POR HIDRETAÇÃO E DESIDRETAÇÃO E
MICROESTRUTURAS DE LIGAS DE URÂNIO-MOLIBDÊNIO**

**TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE DOUTOR EM NANOCIÊNCIAS E
MATERIAIS AVANÇADOS.**

ORIENTADOR:

SYDNEY FERREIRA SANTOS

SANTO ANDRÉ

2015

Dedico este trabalho a

*Aos meus pais Verônica e Afonso
Aos meus irmãos Regiane, Evandro
e com muito carinho, ao Rafael*

Agradecimentos

A minha mãe, Veronica da Silva Dupim, pelo apoio, confiança, paciência e incentivo que sempre demonstrou desde a graduação até hoje. Uma mulher forte, que tem poucos medos, e graças a ela, um desses medos está sendo sanado através desta tese.

Aos meus irmãos, Regiane e Evandro, pelo apoio que sempre deram quando era necessário, cada um do seu modo, mas é sempre bom saber que temos alguém para nos ajudar. Agradeço ao Gabriel pela alegria que proporciona a todos nós pelo simples fato de existir.

Agradeço ao CTMSP por disponibilizar as instalações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial a algumas pessoas das quais a ajuda foi essencial, a Selma, Alex Sandro e Edson.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Sydney Ferreira Santos agradeço pela paciência, pelas orientações, por acreditar em mim e pelas correções. Ao prof. Dr. Jacques Huot e ao Institut de Recherche sur l'hydrogène pela oportunidade de um estágio no exterior.

Um agradecimento especial e com muito carinho ao Rafael Grande, pelo carinho, apoio, pelas palavras de incentivo, paciência, pelo bom humor e pelo companheirismo, uma pessoa essencial em minha vida e que desejo estar sempre ao seu lado.

Agradeço a todas as pessoas, que de uma forma ou de outra, contribuíram com o meu trabalho, pois foram de vital importância para que fosse possível concluí-lo.

Agradeço a CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

PROCESSAMENTO DE PÓS DE ZIRCALOY POR HIDRETAÇÃO E DESIDRETAÇÃO E MICROESTRUTURAS DE LIGAS DE URÂNIO-MOLIBDÊNIO

IVALDETE DA SILVA DUPIM

RESUMO

Combustíveis nucleares baseados em materiais compósitos obtidos pela dispersão de ligas de urânio em matrizes metálicas são alternativas interessantes para o avanço da tecnologia de geração nucleoeletrônica. Ligas de U-Mo têm grande potencial para serem utilizadas como elemento combustível nos combustíveis tipo placa e as ligas de zircônio, como o zircaloy-4, como material de matriz e revestimento. A fase γ do urânio é isotrópica e garante estabilidade mecânica e térmica ao urânio em diferentes condições de operação, mas essa fase apenas é estável em altas temperaturas. A adição de molibdênio tem se mostrado eficiente na estabilização dessa fase em baixa temperatura e o zircaloy-4 possui características interessantes para a indústria nuclear, tais como alto ponto de fusão, alta condutividade térmica e baixa seção de choque de absorção de nêutrons. No presente trabalho, foram estudadas rotas para a obtenção de pós de Zircaloy-4, sendo esta uma etapa muito importante para a fabricação de compósitos de combustível nuclear tipo placa. Estudou-se também síntese de ligas de U-Mo, com estruturas γ por rotas de fusão, sendo investigadas as composições U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo. Essas ligas foram fundidas em um forno a arco e de indução e tratadas termicamente para a estabilização da fase γ . Os resultados obtidos mostraram que independente do processo de fusão e da composição das ligas, é necessário um tratamento térmico para a dissolução das dendritas e homogeneização das ligas. O tratamento térmico seguido de têmpera se mostrou eficiente para a estabilização completa da fase γ para as ligas com adição de apenas 7% em peso de molibdênio. Por outro lado, o tratamento térmico seguido de resfriamento lento conseguiu estabilizar a fase γ apenas nas ligas com 10% em peso de molibdênio. As ligas com 7% e 8,5% de Mo que sofreram um resfriamento lento apresentavam uma fração de fase α . Quanto à obtenção de pós de zircaloy, esta pode ser realizada através da técnica de hidretação, cominuição e desidretação. A cinética de absorção e desorção de hidrogênio apresentou melhores resultados nas amostras laminadas a frio antes do processo de hidretação. O tempo de absorção de hidrogênio das amostras como recebida (770

segundos) e após (18 segundos) diminuiu 96,75% quando hidretadas a 450 °C e 1000kP de H₂. A temperatura de desorção do hidrogênio das amostras hidretadas passou de 1000 °C para as amostras como recebida para 850 °C para as amostras após 25 passes. Além disso, o processo de moagem de alta energia também se mostrou eficaz para a produção de pós de hidreto. Os resultados e discussões contidos nesta tese são importantes para demonstrar a viabilidade de diversas rotas de obtenção de materiais metálicos utilizados na produção de combustíveis nucleares tipo placa.

Palavras-chave: zircaloy, hidretação-desidretação, U-Mo

**PROCESSING OF ZIRCALOY POWDER BY HYDRATION AND
DEHYDRATION AND MICROSTRUCTURES OF URANIUM-MOLYBDENUM
ALLOYS**

IVALDETE DA SILVA DUPIM

ABSTRACT

Nuclear fuels based on composite materials obtained by dispersion of uranium alloys in metal matrices are interesting alternatives to the improvement of the nuclear energy generation technology. U-Mo alloys have great potential to be used as fuel element in dispersion fuels and zirconium alloys, such as zircaloy-4, as coating and matrix material. The γ -U phase is isotropic and provides mechanical and thermal stability to the uranium in different operating conditions, but it is only stable at high temperatures. The addition of molybdenum has been considered effective for the stabilization of this phase at low temperatures while the zircaloy-4 has interesting features for the nuclear industry, such as high melting point, high thermal conductivity and low neutron absorption cross section. In this present work several routes for obtaining zircaloy-4 powder were investigated, which is a very important step for the production of plate type nuclear fuels. It was also studied the synthesis of U-Mo alloys by melting techniques. The investigated alloys have the following compositions: U-7% Mo, U-8,5% Mo and U-10% Mo. These alloys were prepared by arc and induction melting followed by heat treatments aiming to stabilize the γ phase. The results showed that regardless the melting process and alloy composition, annealing at high temperature is required for the dissolution of dendrites and homogenization of the alloy. The complete stabilization of the γ phase was achieved to the alloy with 7% Mo heat treated by annealing and quenching. The alloys with 7% and 8,5% Mo subject to slow cooling after the annealing showed of the presence of α phase into their microstructures. On the obtaining of zircaloy powder, it could be accomplished by hydriding, comminution and dehydriding techniques. Hydriding kinetics of zircaloy was faster for cold rolled samples. Cold rolling was also effective for reducing the temperature of hydride decomposition. Moreover, the high-energy ball milling process also proved effectiveness for the production of powder hydride. The results and discussions of this thesis are important to shed some light on the feasibility of the investigated processing

routes for producing the metallic materials necessary to the fabrication of plate type nuclear fuels.

Keywords: zircaloy, hydration-dehydration, U-Mo

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS	25
3.1 REATORES NUCLEARES.....	25
3.2 COMBUSTÍVEIS NUCLEARES.....	27
3.2.1 COMBUSTÍVEL TIPO VARETA CILÍNDRICA	28
3.2.2 COMBUSTÍVEL MONOLÍTICO	30
3.2.3 COMBUSTÍVEL DISPERSIVO	31
3.3 URÂNIO	35
3.4 LIGAS DE U-MO.....	38
3.5 ZIRCALOY.....	40
3.6 FUNDAMENTOS DA REAÇÃO METAL-HIDROGÊNIO	41
3.6.1 HIDRETO METÁLICO	41
3.6.2 FORMAÇÃO DO HIDRETO METÁLICO	42
3.6.3 HIDRETAÇÃO DA LIGA DE U-MO.....	53
3.6.4 HIDRETAÇÃO DO ZIRCALOY-4.....	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1 MATERIAIS	58
4.2 MÉTODOS	60
4.2.1 SÍNTESE E PROCESSAMENTO DAS LIGAS DE U-MO.....	60
4.2.1.1 Fusão das ligas de U-Mo.....	60
4.2.1.2 Tratamento térmico.....	62
4.2.1.3 Metalografia e ataque eletrolítico	63
4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.2.1.5 Difração de raios X (DRX)	64
4.2.2 PROCESSAMENTO DO ZIRCALOY.....	64

4.2.2.1	Hidretação no aparato Sievert	65
4.2.2.2	Moagem do pó hidretado	66
4.2.2.3	Moagem reativa	66
4.2.2.4	Desidretação dos pós hidretados no aparato Sievert	66
4.2.2.5	Hidretação/desidretação no forno resistivo	67
4.2.2.6	Difratograma de Raios X (DRX).....	68
4.2.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	LIGAS DE UMO FUNDIDAS NO FORNO A ARCO.....	69
5.1.1	ESTADO BRUTO DE FUSÃO	69
5.1.2	APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	72
5.2	LIGAS DE UMO FUNDIDAS NO FORNO DE INDUÇÃO	75
5.2.1	ESTADO BRUTO DE FUSÃO	76
5.2.2	APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	78
5.3	ZIRCALOY	82
5.3.1	ABSORÇÃO DO HIDROGÊNIO NO APARATO SIEVERT	82
5.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	87
5.3.3	COMINUIÇÃO DO ZIRCALOY-4 HIDRETADO NO APARATO SIEVERT	88
5.3.4	MOAGEM REATIVA	90
5.3.5	DESIDRETAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZIRCALOY HIDRETADAS	92
5.3.5.1	Desidretação do ZrH_x no aparato Sievert.....	93
5.3.5.2	Desidretação realizado no forno resistivo EDG	98
6.	CONCLUSÕES	100
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados referentes a utilização da energia nuclear de alguns países	20
Tabela 2 – Principais formas de utilização dos compostos de urânio em combustíveis nucleares	28
Tabela 3 – Parâmetros das estruturas cristalinas do urânio metálico	36
Tabela 4 – Especificação química (% m) para a liga Zircaloy-4	40
Tabela 5 - Composição química (ppm) do urânio utilizado na preparação das ligas de UMo.	58
Tabela 6 - Composição química (% em massa) do molibdênio utilizado como elemento de liga na preparação das ligas de U - Mo.	59
Tabela 7 - Composição química (% em massa) dos elementos de liga do Zircaloy-4	59
Tabela 8 - Composição química (ppm) das impurezas da liga do Zircaloy-4	59
Tabela 9 – Nomenclatura utilizada nas amostras laminadas de Zry-4.	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático de funcionamento de uma usina nuclear com reator tipo PWR [17].....	25
Figura 2 - Reação em cadeia gerada a partir de um átomo fissionado.....	26
Figura 3 - Ilustração dos detalhes da vareta combustível e seus respectivos componentes.	29
Figura 4- Ilustração do cerne e do revestimento do combustível tipo monolítico (seção transversal do combustível).....	30
Figura 5- Ilustração do cerne e do revestimento do combustível tipo dispersão.....	32
Figura 6 - Ilustração da disposição das partículas de elemento combustível na matriz metálica [Adaptado de [20]].	32
Figura 7- Diagrama esquemático da montagem de um combustível nuclear tipo placa [Adaptado de [25]].....	34
Figura 8 - Parâmetros de rede da fase α -U em função da temperatura [28].....	37
Figura 9 - Diagrama de fase do UMo [31]	39
Figura 10 - Modelo esquemático da estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos seus interstícios [adaptado de [43]].....	43
Figura 11 - Ilustração da transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e desorção do hidrogênio no metal [adaptado de [44]].....	45
Figura 12 - Sítios intersticiais octaedrais (O) e tetraedrais (T) nas estruturas CFC, HC e CCC [46]	46
Figura 13 - Isotermas pressão-composição para um sistema metal hidrogênio [Adaptado de [47]].....	47
Figura 14 - Isotermas de pressão – composição e gráfico de Van ’t Hoff [48].....	49
Figura 15 - Curva representativa da cinética de reação envolvendo nucleação e crescimento do núcleo [41].....	50
Figura 16 - Curva representativa da reação que cresce uniforme sobre toda a superfície [41]	51
Figura 17 - Figura esquemática do crescimento da fase de acordo com o modelo JMA	52
Figura 18 - Figura esquemática do crescimento da fase de acordo com o modelo CV	52
Figura 19 - Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-H [56].....	56
Figura 20 - Forno de fusão a arco elétrico utilizado para síntese das ligas de UMo.	60

Figura 21 - Forno de indução e detalhes da câmara de fusão, arranjo do cadinho (grafite) sobre a coquilha de cobre e lança para sistema de fundição.	61
Figura 22 - Descrição esquemática do forno resistivo.	62
Figura 23 - Fluxograma do processo de hidretação/desidretação das amostras de zircaloy-4.	65
Figura 24- Forno tubular adaptado para o processo de hidretação-desidretação de ligas metálicas.	67
Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundidas no forno a arco em estado bruto de fusão.....	70
Figura 26- Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno a arco em estado bruto de fusão: a) U7%Mo, b) U8,5%Mo e c) U10%Mo.	71
Figura 27 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-8,5%Mo fundida no forno a arco em estado bruto de fusão.....	71
Figura 28 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-10%Mo fundida no forno a arco em estado bruto de fusão	72
Figura 29 - Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.	73
Figura 30 - Difratoograma de raios X das ligas de U-8,5%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.	73
Figura 31 – Difratoograma de raios X das ligas de U-10%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.	74
Figura 32 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-7%Mo fundida no forno a arco após recozimento.....	75
Figura 33 - Micrografias eletrônica de varredura das ligas a) U-8,5%Mo e b) U-10%Mo fundida no forno a arco após recozimento	75
Figura 34 - Difratoograma de raios X da liga de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução em estado bruto de fusão.	76
Figura 35 - Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno de indução em estado bruto de fusão: a) U-7Mo, b) U-8,5Mo e c) U-10Mo	77
Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da liga U-7Mo fundidas no forno de indução em estado bruto de fusão	78

Figura 37 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução após recozimento com resfriamento no forno. ...	79
Figura 38 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução após recozimento.	79
Figura 39 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundidas no forno de indução após recozimento seguido de têmpera.	80
Figura 40- Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno de indução após recozimento: a) U7%Mo, b) U8,5%Mo e c) U10%Mo	81
Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura das ligas de UMo fundidas no forno de indução após recozimento e têmpera: a) U-8,5Mo e b) U-10Mo	81
Figura 42 - Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de Zry como recebidas realizadas a temperatura de 350 °C e pressões de 500, 1000 e 1500 kPa.....	83
Figura 43 – Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de Zry como recebida realizada a temperatura de 400 °C e pressão de 500, 1000 e 1500 kPa.....	83
Figura 44 – Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de Zry como recebida realizada a temperatura de 450 °C e pressão de 500, 1000 e 1500 kPa.....	84
Figura 45 – Cinética de absorção de hidrogênio a 450 °C e 1000 kPa do cavaco de Zyr-4 e das placas de Zyr-4 após 5, 25 e 50 passes de laminação.	86
Figura 46 - Cinética de absorção de hidrogênio a 450 °C e 1000 kPa do cavaco de Zyr-4 antes da laminação e após 5, 25 e 50 passes.....	86
Figura 47 – Difratoograma da amostra de zircaloy como recebida após a hidretação a 400°C e 1000 kPa de hidrogênio.	87
Figura 48 - Imagem de MEV da amostra processada por a) 1 min, b) 2 min e c) 5 min sob atmosfera de argônio.	89
Figura 49 - Imagem de MEV da amostra processada por a) 1 min, b) 2 min e c) 5 min sob atmosfera de argônio.	89
Figura 50 – Difratoogramas de raios X das amostras de zircaloy moídas por 6 e 10 horas em um moinho planetário com razão 25:1.....	90
Figura 51 - Difratoogramas de raios X das amostras de zircaloy moídas no moinho planetário por 20 e 40 horas com razão 25:1	91
Figura 52 – Difratoogramas de raios X das amostras de zircaloy moídas no moinho planetário por 2 e 5 horas com razão 40:1.....	92
Figura 53 – Difratoograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de dessorção a 800 °C no aparato Sievert.	93

Figura 54 – Difratoograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de dessorção a 900 °C no aparato Sievert.	94
Figura 55 – Difratoograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de dessorção a 1000 °C no aparato Sievert.	94
Figura 56 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy hidretada no moinho após o teste de desorção a 900 °C no aparato Sievert.	95
Figura 57 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy hidretada no moinho após o teste de desorção a 1000 °C no aparato Sievert.	96
Figura 58 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após os testes de desorção a 700 °C no aparato Sievert.....	96
Figura 59 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 725 °C no aparato Sievert.	97
Figura 60 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 750 °C no aparato Sievert.	97
Figura 61 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 800 °C no aparato Sievert.	98
Figura 62 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy após os testes de dessorção realizado no forno resistivo a 850 °C e 10^{-5} bar de pressão.....	99

ABREVIACÕES

BWR	Boiling Water Reactor
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CTMSP	Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo
DRX	Difraco de raios X
GWe	Gigawatt electric
HWR	Heavy Water Reactor
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IRH	Instituto de Pesquisas sobre o Hidrogênio
LABGENE	Laboratório de Gerao Núcleo-Elétrica
LEU	Low Enriched Uranium
LF	Laminao a frio
LWR	Light Water Reactor
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MW	Megawatt
PPM	Parte por milhão
PWE	Pressurized Water Reactor” ou Reator a Base de gua Pressurizada
TIG	Tungsten Inert Gas
UQTR	Universidade de Quebec de Trois-Rivires
Zry	Zircaloy

SÍMBOLOS

°C	Graus Célsius
G	Energia livre de Gibbs
H	Entalpia
K	Graus Kelvin
S	Entropia
T	Temperatura absoluta (K)
V	Volts

1. INTRODUÇÃO

O conceito de desenvolvimento sustentável e a necessidade de fontes energéticas livres das emissões de gases causadores do efeito estufa fez com que ocorresse uma reformulação na matriz energética de praticamente todos os países, substituindo fontes emissoras dos gases causadores do efeito estufa por fontes mais limpas, tais como, energia solar, energia eólica, biomassa e energia nuclear. Diversos países como China, França, Estados Unidos e Rússia possuem em sua matriz energética uma quantidade significativa de energia elétrica proveniente da energia nuclear. Os Estados Unidos é o país que mais gera energia elétrica a partir da energia nuclear (cerca de 30% de toda a energia nucleoeleétrica mundial) proveniente de 100 reatores nucleares suprindo o país em cerca de 19% de toda a energia elétrica [1].

A China possui 22 reatores nucleares em operação 27 reatores em construção. Apesar da quantidade relativamente alta de reatores em operação na China, a geração nucleoeleétrica corresponde a apenas 2,1% do total de energia elétrica gerada no país. A maior parte da energia gerada provém dos combustíveis fósseis (79% do carvão e 2% de gás em 2011). Devido a grande quantidade de gases emitidos por esses combustíveis fósseis, a China possui planos de aumentar significativamente a quantidade de reatores nucleares para a geração de energia elétrica, chegando a 150 GWe em 2030 [1].

A França obtém cerca de 73% de sua eletricidade a partir de energia nuclear, devido a uma política de longa data com base na segurança energética. Esta percentagem deve ser reduzida para 50% até 2025, mas ainda será considerada alta. A França tem sido um país bastante ativo no desenvolvimento de tecnologia nuclear, exportando reatores, materiais nucleares e mão de obra especializada. Como reflexo desse desenvolvimento tecnológico está a reutilização do combustível nuclear utilizado em outros reatores, gerando cerca de 17% da eletricidade da França [1].

Na Tabela 1 são apresentados alguns dados em relação à utilização da energia nuclear de alguns países.

Tabela 1 – Dados referentes a utilização da energia nuclear de alguns países

País	% na matriz energética	Reatores em operação	Reatores em construção	Reatores planejados	Reatores propostos
Brasil	2,8	2	1	0	4
Canadá	16	19	0	2	3
China	2,1	21	27	60	120
EUA	19,4	100	5	5	17
França	73	58	1	1	1
Japão	84	48	3	9	3
Rússia	17	33	10	31	18
Mundial	11	436	71	174	301

Fonte - World Nuclear Association [1]

Apesar do nosso país não ser um dos maiores geradores de gases do efeito estufa devido à geração de energia elétrica provinda de combustíveis fósseis, a grande dependência energética em relação às usinas hidroelétricas o torna vulnerável em razão das mudanças climáticas, principalmente a grandes estiagens, e a limitações geográficas. Daí a importância da implantação de novas fontes de geração de energia elétrica na nossa matriz energética. Apesar do Brasil não se destacar no cenário de geração nucleo-elétrica, a energia nuclear faz parte do cenário energético brasileiro desde 1985 quando o primeiro gerador nuclear, Angra 1, entrou em operação comercial. Em 2000 a usina de Angra 2 entrou em operação e atualmente uma terceira usina (Angra 3) está sendo construída e mais 4 usinas estão em planejamento. As usinas Angra 1, 2, e futuramente Angra 3, operam com reatores do tipo PWR (“Pressurized Water Reactor” ou Reator a Base de Água Pressurizada). Os reatores de Angra 1 e 2 foram responsáveis por cerca de 3% da eletricidade gerada no país em 2011.

Visando a expansão da utilização da energia nuclear e domínio da tecnologia de reatores de potência de até 300 MW, está sendo construído no Brasil um Laboratório de Geração Núcleo-Elétrica (LABGENE) no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) para abrigar um reator nuclear de pequeno porte do tipo PWR. As possíveis aplicações da tecnologia desenvolvida no LABGENE são a propulsão naval-nuclear, a geração de energia elétrica e radioisótopos e a produção de água via dessalinização. Além do reator instalado no LABGENE, o CTMSP também visa o domínio do ciclo do combustível nuclear nas fases necessárias para atender o abastecimento desse reator.

Reatores de pequeno porte têm sido objetivo de estudos no Brasil sob vários aspectos, abrindo assim, uma janela para o estudo de novas alternativas de combustíveis utilizados nesses reatores, principalmente os que poderiam ser utilizados para propulsão naval [2]. Esses reatores têm características de reatores de potência da linha PWR utilizados para a geração de grandes quantidades de energia e de reatores de pesquisa. Os combustíveis utilizados são também semelhantes aos dos reatores de pesquisa, ou seja, os combustíveis na forma de placas [2].

Os combustíveis nucleares mais utilizados atualmente para a geração de energia elétrica são aqueles dos reatores de potência do tipo PWR e se apresentam como uma coluna de pastilhas de dióxido de urânio (UO_2) dentro de tubos de zircaloy (Zry), denominados de vareta combustível [3]. Entretanto, há uma grande variedade de combustíveis na forma de óxidos, ligas metálicas, nitretos, carbetos e materiais compósitos que visam atender condições específicas de cada aplicação [4,5]. No entanto, no Brasil, as alternativas foram reduzidas a combustíveis que utilizam composto de UO_2 , já que o país possui uma vasta experiência e infraestrutura para a sua fabricação devido as usinas de Angra 1 e 2.

O combustível tipo placa tem sido utilizado amplamente em reatores de pesquisa, mas devido as suas características e por permitir a construção de núcleos mais compactos de reatores, eles são também apropriados para a propulsão naval [4] e para reatores de potência [5,6]. A geometria tipo placa favorece a transferência de calor, reduz drasticamente os níveis de temperatura do combustível no reator e oferece melhor resistência mecânica que a geometria de varetas [5,7]. Estas características não só atendem a necessidade naval, como promovem maior segurança na operação do reator. De forma semelhante, o elemento combustível disperso em uma matriz metálica que apresente boa resistência mecânica, boa resistência à corrosão e boa integridade estrutural, atende aos requisitos de segurança, de minimização e controle dos rejeitos e de limitação à proliferação.

O CTMSP e os centros de pesquisa da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pesquisaram combustíveis do tipo placa tendo como revestimento o aço inoxidável e como cerne uma dispersão de dióxido de urânio em aço inoxidável [6,8]. Contudo, estes combustíveis apresentam duas grandes limitações: a

absorção de nêutrons pelo revestimento e pela matriz de aço inoxidável e a densidade de urânio no cerne [5,6,9].

Uma opção mais interessante seria substituir a dispersão de UO_2 por uma liga metálica de urânio, melhorando assim as propriedades mecânicas, térmicas e aumentando a densidade de material físsil no combustível. Também é desejável substituir o aço inoxidável por uma liga com menor absorção de nêutrons, já que a utilização de um material com alta absorção de nêutrons capturaria uma parte grande dos neutros térmicos responsáveis pela fissão dos núcleos dos átomos do elemento combustível.

Totemeier e McDeavitt [10] demonstraram rotas metalúrgicas de obtenção de combustível tipo placa onde partículas de $(\text{Th,U})\text{O}_2$ foram dispersas em uma matriz de zircaloy - 4. Quanto aos materiais nucleares utilizados neste tipo de combustível, tanto óxidos (UO_3 , $(\text{Th,U})\text{O}_3$) quanto ligas de urânio (U-Mo e U-Nb-Zr) tem sido investigados [10-12]. A utilização de óxidos como elemento combustível apresenta a desvantagem dessas partículas causarem um endurecimento muito elevado da matriz metálica devido ao mecanismo de endurecimento por dispersão de óxidos e por possuírem uma densidade de urânio relativamente baixa. Com isso, a quantidade de partículas que pode ser adicionada à matriz metálica é limitada para que se possa conformar o compósito. As ligas de U-Mo e U-Nb-Zr são ótimas alternativas para serem utilizadas como elemento combustível do cerne por serem mais dúcteis que os óxidos, possuírem maior densidade de U e desempenho mais estável sob irradiação quando comparadas a outros compostos e ligas de urânio de alta densidade, tais como U_3Si , U_6Fe e o U_6Mn [13-15]. Quanto ao material da matriz, tem sido investigado: alumínio, os aços inoxidáveis e ligas de zircônio. Uma alternativa para diminuir a absorção de nêutrons pelo revestimento e pela matriz metálica é a utilização de ligas de zircônio nessas estruturas, como o zircaloy-4. Esta liga apresenta baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, boa resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elevado ponto de fusão (1839 °C) [5,6,8,16] Como as rotas para fabricação dos combustíveis tipo placa são usualmente de metalurgia do pó, a obtenção dos pós do matéria da matriz e do elemento físsil.

Considerado o acima mencionado, nesta tese foram investigadas diversas etapas inerentes ao processamento dos componentes utilizados em combustíveis nucleares do tipo dispersão em placas e sua caracterização.

A presente tese é dividida em 7 capítulos. No Capítulo 1 é apresentado a importância e motivação do estudo da produção das ligas de UMo e dos pós de zircaloy-4. No capítulo 2 são expostos os objetivos deste trabalho. No capítulo 3 são descritos os tipos de combustíveis nucleares utilizados atualmente e as características e aplicações dos materiais utilizados nestes combustíveis, além da descrição dos aspectos principais sobre a interação hidrogênio - metal. O capítulo 4 é destinado aos materiais métodos. Os resultados e discussão encontram-se no capítulo 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e considerações finais deste trabalho. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi a investigação de rotas de processamento para obtenção de materiais metálicos de interesse para a fabricação de combustíveis nucleares do tipo placa dispersivo. Foram estudadas, especificamente, as rotas de processamento de ligas de urânio – molibdênio (U-Mo) e da liga de zircônio Zircaloy – 4. No que se refere ao zircaloy – 4 foi investigada a obtenção de pós desta liga, pois esta é uma etapa fundamental para a fabricação de combustíveis tipo placa por metalurgia do pó. Investigou-se também o processamento de ligas do sistema U-Mo por técnicas de fusão. As composições investigadas foram: U-7Mo, U-8,5Mo e U-10Mo. Para pulverização do zircaloy, foram investigadas rotas de processamento convencionais e não-convencionais, através dos processos de hidratação-desidratação e moagem reativa. Principalmente, foi objetivo desta tese investigar a cinética de reação do Zircaloy – 4 com o hidrogênio, bem como estudar o efeito da deformação plástica severa desta liga, promovida pela técnica de laminação a frio acumulativa, na cinética de reação. Estes materiais (ligas de urânio e liga de zircônio) foram caracterizados quanto às fases presentes, microestruturas e morfologias apresentadas. No caso das ligas do sistema U-Mo, investigou-se a microestrutura e fases formadas quando diferentes técnicas de fusão foram empregadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICAS

3.1 Reatores nucleares

Em linhas gerais, as usinas nucleares são semelhantes às usinas térmicas convencionais em ciclo simples, onde o aquecimento de vapor a alta pressão, ao expandir-se, aciona uma turbina térmica, movimentando um gerador de elétrico acoplado ao seu eixo. O vapor que sai da turbina, em baixa pressão é resfriado, condensado e novamente aquecido, reiniciando o ciclo térmico. A principal diferença entre a usina térmica convencional e a usina termonuclear está no combustível utilizado e na forma de aquecimento e vaporização da água. As usinas nucleares do Brasil, Angra I, Angra II e Angra III são do tipo PWR. Um diagrama esquemático de funcionamento de uma usina nuclear com reator tipo PWR está representado na Figura 1.

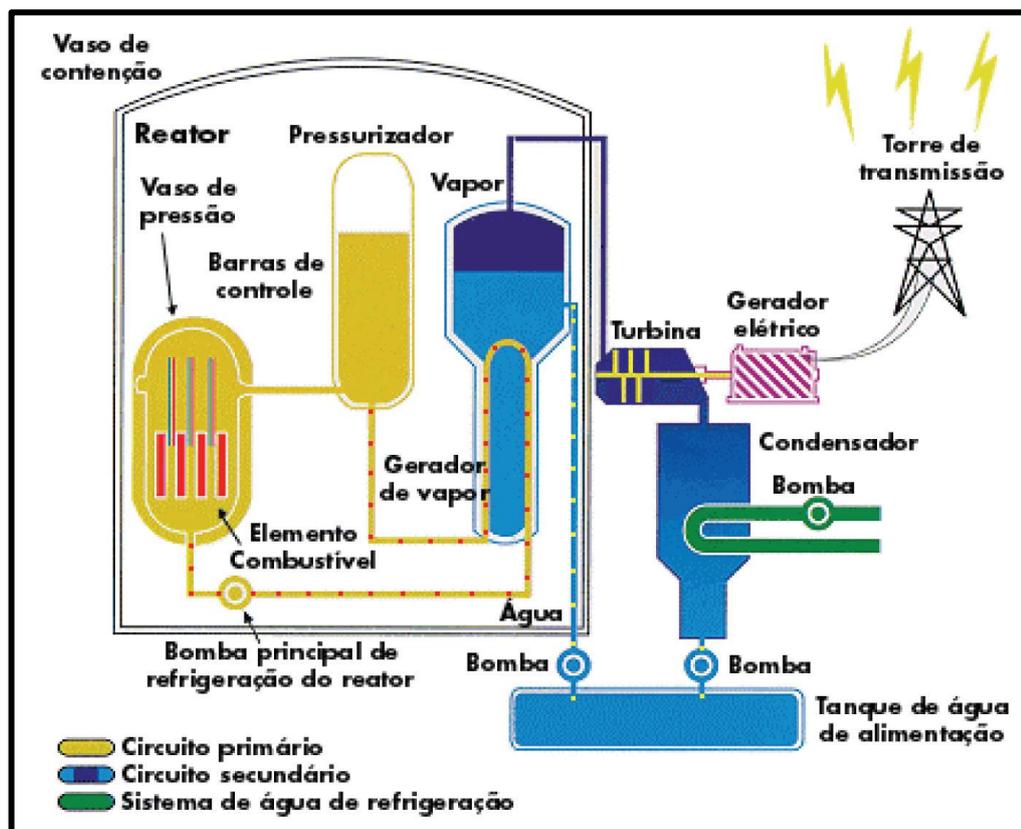


Figura 1 - Diagrama esquemático de funcionamento de uma usina nuclear com reator tipo PWR [17]

No interior do reator se dá a reação de fissão dos átomos do ^{235}U , iniciada com o bombardeio de nêutrons, como mostra a Figura 2.

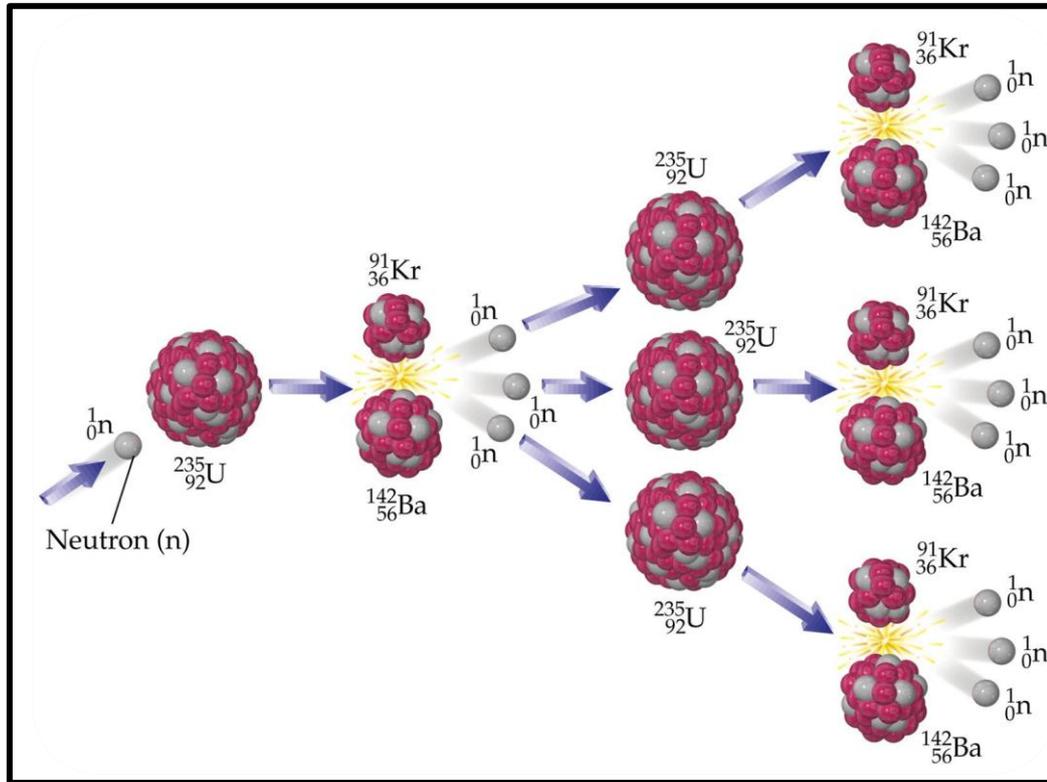


Figura 2 - Reação em cadeia gerada a partir de um átomo fissionado.

O nêutron ao atingir um núcleo de urânio, provoca sua quebra em dois núcleos menores. Em cada reação de fissão nuclear resultam, além dos núcleos menores, dois a três nêutrons. Cada nêutron liberado é capaz de fissionar outros núcleos fazendo com que esses novos núcleos fissionados liberem mais dois ou três nêutrons provocando assim uma reação em cadeia. Em um reator nuclear, o número de nêutrons disponíveis para novas fissões é controlado de modo que, em média, apenas um nêutron por fissão consiga originar uma nova fissão.

Uma parte da energia gerada a partir da fissão desses átomos se transforma em calor de acordo com a equação

$$\Delta E = \Delta M \cdot c^2 \quad (1)$$

onde ΔM é a diferença entre a massa do átomo fissionado e a soma das massas dos elementos gerados após a fissão e c é a velocidade da luz. O calor gerado por essa reação é responsável pela geração de vapor no reator de potência através do aquecimento da água do reator de potência.

Os reatores de potência podem ser classificados de acordo com o mecanismo utilizado para a geração do vapor. Podem-se destacar duas principais categorias de reatores de potência: a primeira que utiliza água comum como moderador e refrigerante (LWR – “Light Water Reactor”), e a segunda que utiliza água pesada (HWR – “Heavy Water Reactor”) também como moderador e refrigerante. Reatores que utilizam água comum em seu circuito primário são a maioria e utilizam urânio enriquecido como combustível, e os reatores à água pesada utilizam urânio natural. O objetivo principal das usinas nucleares é gerar vapor para movimentar uma turbina e produzir eletricidade num gerador elétrico. Para operarem com uma eficiência térmica adequada devem ter temperaturas altas na água de resfriamento do combustível. Para tal, precisam ter sistemas pressurizados e combustíveis nucleares estruturalmente estáveis a altas temperaturas. Os sistemas tipo PWR (“Pressurized Water Reactor”) e BWR (“Boiling Water Reactor”) são os utilizados nas usinas tipo LWR. No sistema PWR a água (moderador, refrigerante e refletor) deve permanecer líquida até em torno de 330 °C, necessitando de alta pressão no sistema primário (150 bar). O vapor para movimentar a turbina é obtido num sistema secundário com menor pressão que o sistema primário. No sistema BWR há a ebulição da água ao longo da sua passagem no reator, o que permite menor pressão no sistema de água do reator comparado ao PWR, e o vapor produzido, em alguns projetos, é utilizado diretamente para movimentar a turbina.

3.2 Combustíveis nucleares

O combustível nuclear mais utilizado é o composto por pastilhas de UO_2 encapsuladas em varetas de zircaloy, que são largamente utilizadas em reatores de potência da linha LWR para a produção de energia elétrica [2]. Outro tipo de combustível nuclear é aquele utilizado em reatores de pesquisa na forma de placas de combustível, onde normalmente existe um composto de rico em urânio disperso em uma matriz metálica,

conjunto este denominado cerne, que é revestido por uma camada protetora, tipicamente uma liga metálica. Este combustível é conhecido como combustível tipo placa dispersivo [2]. Num segundo modelo de combustível tipo placa, é utilizado apenas o composto a base de urânio como cerne, sendo este cerne também revestido por um liga metálica. Este tipo de combustível é conhecido como combustível tipo placa monolítico. Cada um apresenta suas vantagens e desvantagens que serão descritas em breve.

Tabela 2 apresenta as principais formas de utilização dos compostos de urânio em combustíveis nucleares. Esses combustíveis podem ser classificados em ligas metálicas de alto e baixo teor de urânio, materiais cerâmicos em forma de óxidos, carbetos e nitretos, e dispersões na forma de óxidos em matriz metálica e na forma de urânio metálico disperso em matriz metálica.

Tabela 2 – Principais formas de utilização dos compostos de urânio em combustíveis nucleares

Combustíveis metálicos	Ligas com alto teor de Urânio	U, U-Mo, U-Ni, U-Zr
	Ligas de baixo teor de Urânio	UZr, U-Zr-H _x , U-Al
Combustíveis cerâmicos		UO ₂ , UC, UN
Combustíveis dispersos	Dispersões de combustíveis cerâmicos	UO ₂ -Aço Inox, UO ₂ -Zry, U ₃ O ₈ -Al, U ₃ Si ₂ -Al
	Dispersões de combustíveis metálicos	UAl _x -Al, UZr-Zry-4

3.2.1 Combustível tipo vareta cilíndrica

Esse combustível é muito utilizado em reatores nucleares geradores de energia do tipo PWR. É constituído por pastilhas cilíndricas de UO₂ com espessura e diâmetro por volta de 10 mm, que são carregadas umas sobre as outras dentro de um tubo de zircaloy e seladas sob uma atmosfera de hélio, compondo o que é chamado de vareta combustível. Estas varetas combustíveis são montadas em feixes de 264 varetas em uma estrutura de seção quadrada de 17X17 posições (num total de 289 posições) sendo as posições excedentes destinadas a instrumentação e tubos guias para as barras de controle do reator.

Esta estrutura é sustentada por grades espaçadoras e dois bocais (inferior e superior) de inconel (família de ligas de níquel), e é chamada de elemento [18]. Os elementos combustíveis são montados de acordo com uma geometria adequada, determinada pelos cálculos de criticalidade, dentro de uma contenção de aço (vaso de pressão do reator), formando assim o núcleo do reator. A Figura 3 ilustra os detalhes da vareta combustível e seus respectivos componentes.

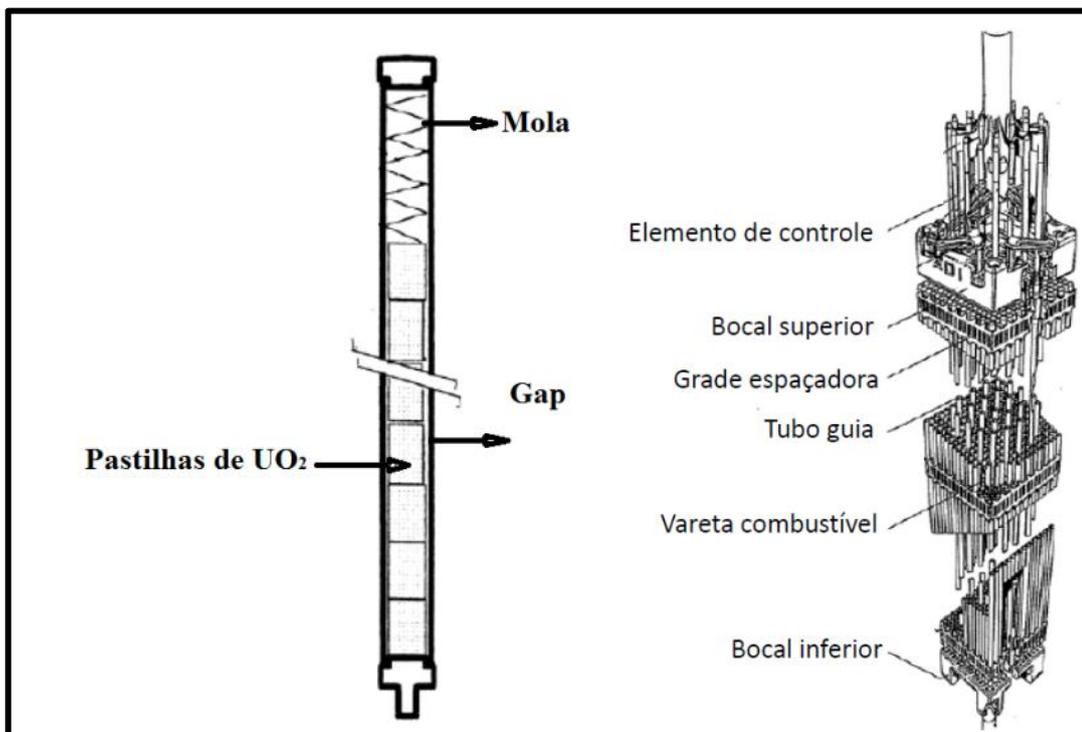


Figura 3 - Ilustração dos detalhes da vareta combustível e seus respectivos componentes.

As principais vantagens da utilização dos combustíveis cerâmicos são:

- i. Tecnologia e infraestrutura da produção do UO_2 já consagrados no país;
- ii. Como um combustível cerâmico, apresenta a característica típica das cerâmicas de alto ponto de fusão, fazendo com que o reator possa trabalhar com temperaturas de operação mais elevadas aumentando a sua eficiência global;
- iii. Baixa seção de choque do elemento não físsil do composto combustível cerâmico.

Apesar dessas vantagens, os combustíveis nucleares cerâmicos apresentam problemas relacionados às baixas condutividades térmicas destes materiais, e que variam sob irradiação. Além disso, fraturas ocorrem nos compostos devido às tensões térmicas associadas ao gradiente de temperatura formado no combustível.

3.2.2 Combustível monolítico

No combustível monolítico, o cerne é formado apenas pelo material físsil, resultando numa alta densidade de urânio. Esse cerne é revestido por placas metálicas de espessuras suficientes para conter o escape de produtos de fissão. O material do cerne deve ser compatível quimicamente com o material utilizado para o revestimento, evitando assim a interação entre eles e a formação de novas fases. Essas novas fases podem causar o inchamento e fragilização desses combustíveis, além de formar fases absorvedoras de nêutrons. A Figura 4 ilustra a estrutura do cerne e do revestimento do combustível tipo monolítico.

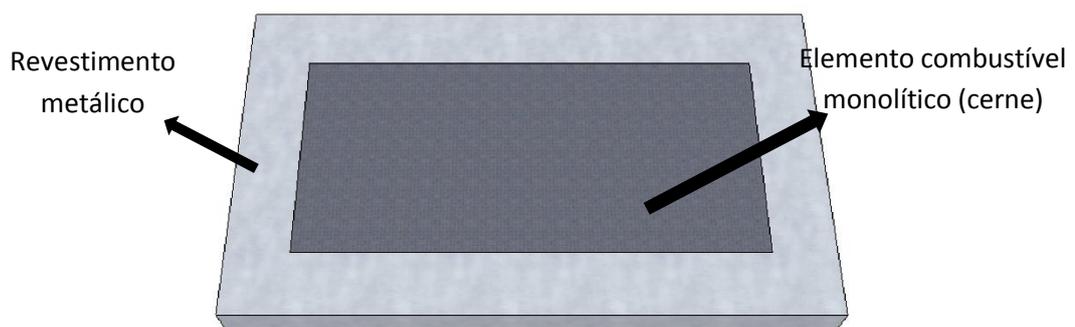


Figura 4- Ilustração do cerne e do revestimento do combustível tipo monolítico (seção transversal do combustível).

As principais vantagens da utilização dos combustíveis monolíticos são:

- i. Alta densidade de urânio no núcleo do combustível (cerne), chegando a densidades de até $14,5 \text{ g/cm}^3$, viabilizando a utilização de combustíveis com teores reduzidos de enriquecimento isotópico (^{235}U);

- ii. Por possuir um núcleo sólido, a única região de contato entre o elemento combustível e qualquer outro material ocorre na interface entre o cerne e o revestimento, minimizando assim possíveis interações entre os materiais utilizados no conjunto do combustível.
- iii. Possui uma melhor condutividade térmica quando comparado aos combustíveis do tipo vareta cilíndrica.

A principal desvantagem do combustível monolítico está relacionada com a retenção dos produtos de fissão no próprio cerne. Como o cerne é composto apenas pelo elemento combustível, os produtos de fissão produzidos durante a irradiação ficarão retidos no cerne causando danos a sua integridade física.

3.2.3 Combustível dispersivo

Os combustíveis do tipo dispersão consistem de partículas de elemento combustível dispersas principalmente em um meio metálico. Esse conjunto é denominado cerne e é revestido por placas metálicas de espessuras suficientes para conter o escape de produtos de fissão. As partículas de elemento combustível devem ser compatíveis com o meio onde ocorre a dispersão, denominado de matriz. A Figura 5 ilustra a estrutura do cerne do combustível tipo dispersão.

Nestes combustíveis, busca-se isolar as partículas de elemento combustível de tal forma que o volume da matriz danificado seja pequeno em relação ao volume total, fazendo com que um volume substancial de material da matriz não sofra danos causados pelos produtos de fissão e mantenha as suas propriedades físicas e mecânicas inalteradas quando irradiados.

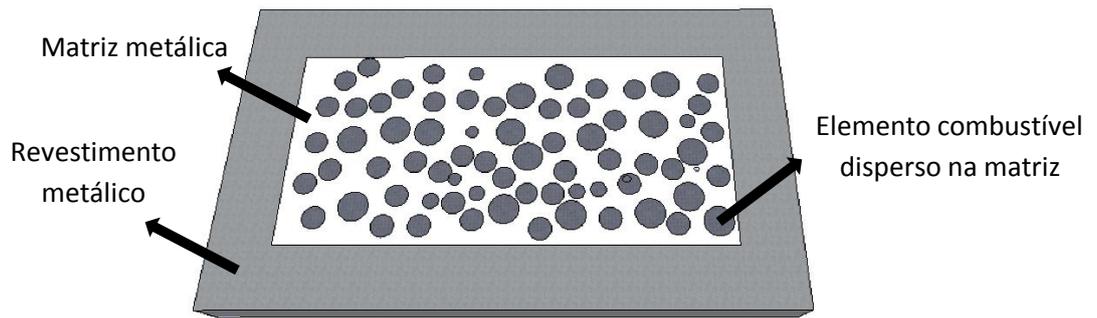


Figura 5- Ilustração do cerne e do revestimento do combustível tipo dispersão.

O diâmetro médio das partículas do elemento combustível deve ter cerca de $100\ \mu\text{m}$ e possuir uma quantidade inferior a 30% de finos ($45\ \mu\text{m}$) [19]. O tamanho médio dessas partículas deve ser elevado para conter em seu interior os danos de irradiação. Por outro lado, o tamanho médio das partículas da matriz deve ser menor do que o tamanho médio das partículas do elemento combustível para que possa envolver completamente as partículas do elemento combustível. Um aspecto que deve ser levado em consideração é a homogeneidade da dispersão dessas partículas de elemento combustível na matriz, para se evitar excesso de danos em algumas regiões da matriz e no próprio elemento combustível. Desta forma, os danos causados pelos produtos de fissão ficam localizados em uma zona imediatamente adjacente à fase dispersa, minimizando os danos na matriz metálica e permitindo taxas de irradiação (também denominada “*burnup*”) elevadas. Maiores taxas de irradiação do combustível nuclear permitem uma produção maior de energia com a mesma quantidade de combustível ou permitem a diminuição da quantidade de material físsil. A disposição das partículas do elemento combustível é ilustrada na Figura 6.

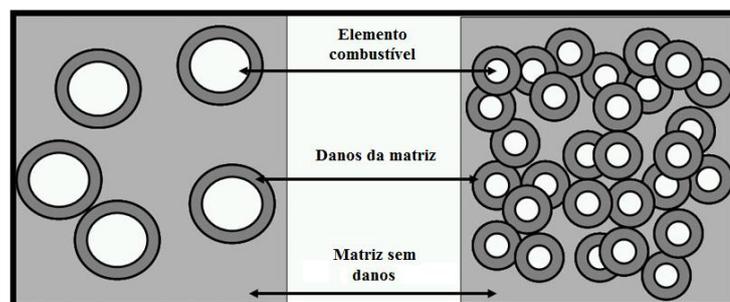


Figura 6 - Ilustração da disposição das partículas de elemento combustível na matriz metálica [Adaptado de [20]].

Elementos combustíveis em dispersão oferecem algumas vantagens em relação a elementos contendo um núcleo monolítico, tais como [21]:

- i. Aumento da vida operacional por localizar os danos devido aos produtos de fissão nas regiões adjacentes a fase dispersa, já nos combustíveis monolíticos os danos se estendem por toda a extensão do elemento combustível;
- ii. Os danos gerados pelos produtos de fissão podem ser minimizados pela seleção e uso da fase físsil mais resistente aos danos e compatível com o material utilizado na matriz;
- iii. Utilizando uma matriz com uma alta condutividade térmica, essa matriz irá dissipar o calor gerado pela fase combustível devido as fissões rapidamente, extraindo calor do elemento combustível com uma grande eficiência.
- iv. Devido a pressão interna causada pelos produtos de fissão na matriz metálica, ocorre uma leve deformação da matriz, fechando poros existentes devido ao processo de fabricação resultando, inicialmente, em um ligeiro aumento na condutividade térmica do combustível [22].

Combustíveis baseados em dispersões exigem que o material do cerne apresente elevada densidade de urânio e que a matriz metálica e o revestimento apresentem baixa seção de choque para absorção de nêutrons.

Para que um combustível possa ter uma boa resistência a altas temperaturas em elevadas taxas de queima deve-se utilizar uma matriz com alto ponto de fusão, pequena seção de choque para nêutrons térmicos e boa resistência a corrosão em relação ao material de revestimento e as partículas combustíveis. Ela deve incorporar o material físsil sem nenhuma reação metalúrgica e manter as propriedades desejáveis do material da matriz, que é responsável pela resistência estrutural do elemento combustível [21,23].

O processo de fabricação destes elementos normalmente utiliza a técnica de moldura, que consiste na laminação de um conjunto briquete (cerne) emoldurado por metal e revestido por duas placas também metálicas ("Picture frame techniques") como pode ser visto na Figura 7 [24]. A primeira etapa desse processo é a obtenção das pastilhas do combustível em dispersão. Alguns exemplos das técnicas de produção de pós do elemento combustível e da matriz são o processo de moagem, atomização ou

hidratação/desidratação. Após a obtenção dos pós, as partículas do elemento combustível são dispersas na matriz metálica, seguida de prensagem a alta pressão e sinterização. A partir da pastilha sinterizada, monta-se um conjunto constituído de uma moldura para alojar a pastilha que irá formar o núcleo da placa. Esse conjunto é então revestido por duas chapas metálicas e será selada por meio de soldagem TIG (“Tungsten Inert Gas”). As dimensões variam com as características do elemento combustível [21,23]. Após a soldagem, o conjunto é pré-aquecido e laminado até uma espessura de interesse. A temperatura de laminação irá depender das características dos componentes utilizados para a fabricação da placa. Por fim a chapa é laminada a frio até a espessura final com o objetivo de se alcançar o acabamento final da rugosidade específica para o combustível.

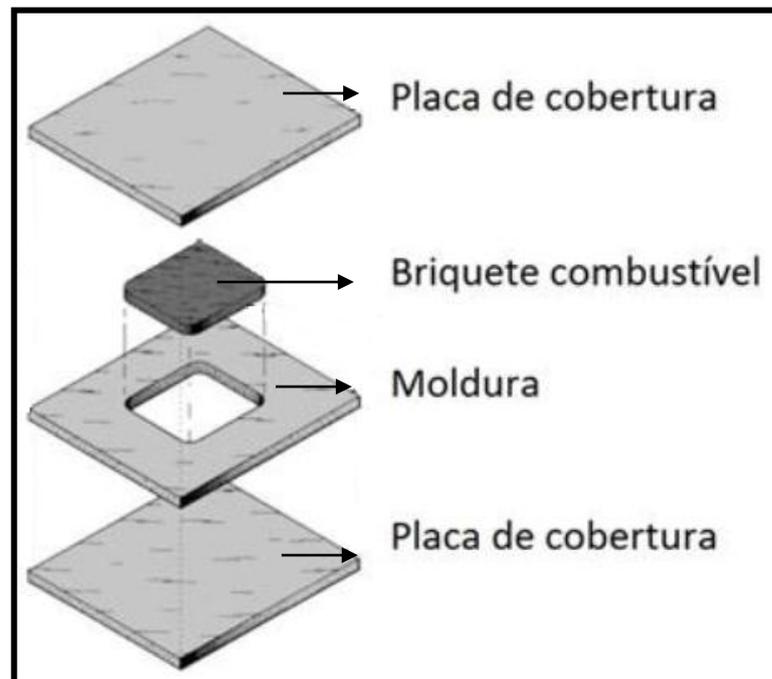


Figura 7- Diagrama esquemático da montagem de um combustível nuclear tipo placa
[Adaptado de [25]]

3.3 Urânio

O urânio natural é um elemento encontrado na crosta terrestre na forma de minerais e seu principal uso é como elemento combustível de reatores nucleares. O urânio natural consiste em três isótopos encontrados nas seguintes proporções: aproximadamente 99,3% de U^{238} , 0,7% de U^{235} e vestígios de U^{234} . O U^{235} é o isótopo físsil do urânio, ou seja, que possui uma alta probabilidade (seção de choque) de sofrer fissão após a captura de um nêutron térmico e pode ser utilizado como combustível em reatores nucleares. O combustível nuclear deve ser enriquecido com o U^{235} e esse enriquecimento deve estar em torno de 2 a 5% em massa do combustível total [26].

O urânio puro (não ligado) pode ser encontrado sob três formas alotrópicas distintas de acordo com a temperatura. Abaixo de 668°C o urânio se apresenta na fase α com estrutura cristalina ortorrômbica. Entre as temperaturas de 668°C e 775 °C, na fase β , que possui estrutura tetragonal complexa, e acima de 775°C na fase γ com estrutura cúbica de corpo centrado [27].

A fase α do urânio é altamente susceptível à corrosão e é anisotrópica. Essa anisotropia gera instabilidade dimensional durante a ciclagem térmica e a irradiação. A fase β possui uma menor anisotropia que a fase α -U, mas mesmo assim ainda é instável termicamente. A fase γ é isotrópica, sendo mais estável dimensionalmente durante a ciclagem térmica e irradiação. A densidade do urânio calculada a partir dos parâmetros de rede da fase α é 19,2 g/cm³. A determinação experimental da densidade do urânio resulta em valores usualmente um pouco inferiores ao calculado, devido à porosidade e à presença de impurezas, sendo o carbono e o oxigênio as mais comuns. Na Tabela 3 são sumarizadas algumas informações de interesse do urânio metálico nas suas três formas alotrópicas [25].

As estruturas tetragonal e ortorrômbica apresentam mais baixas simetrias que a estrutura cúbica de corpo centrado, resultando em anisotropia de suas propriedades. Deste modo, os valores destas propriedades irão depender da direção cristalográfica nas quais são medidas, nas fases α e β . Na fase α , essa assimetria é mais evidente no eixo b o valor do coeficiente de expansão térmica é negativo, já nas direções a e c os valores são positivos, mas diferentes entre si. A Figura 8 mostra a variação dos parâmetros de rede em função da variação da temperatura na fase α do U. Como consequência dessas expansões lineares

diferentes em cada direção, ocorrerá uma instabilidade dimensional pronunciada durante a ciclagem térmica. Por outro lado, a isotropia da fase γ -U lhe garante um coeficiente de expansão térmica igual em todas as direções cristalográficas.

Tabela 3 – Parâmetros das estruturas cristalinas do urânio metálico

Fase	Estrutura cristalina	Grupo espacial	Parâmetros de rede (Å)	Nº de átomos por célula unitária	Densidade teórica (g/cm ³)
α	Ortorrômbica	Cmcm	a=2,852 b=5,865 c=4,915	4	19,12
β	Tetragonal	P4/mnm	a=10,759 c=5,656	30	18,11
γ	Cúbica de corpo centrado	Im $\bar{3}$ m	a=3,525	2	18,06

O urânio também possui a característica de ser altamente reativo e pode reagir com diversos elementos. Estudos experimentais mostraram que o urânio em temperatura ambiente pode reagir com o ar, oxigênio, hidrogênio, vapor d'água e outros materiais mais ativos [26]. Uma amostra de urânio recém-polida possui um brilho prateado, mas após poucos dias exposta ao ar já é possível observar uma camada extremamente escura devido a oxidação dessa superfície exposta. Uma característica dessa camada de óxido formada na superfície do urânio é que ela não é uma camada protetora e, após atingir certa espessura, o filme de óxido se quebra e expõe novamente a superfície do metal, reiniciando o processo de oxidação [26].

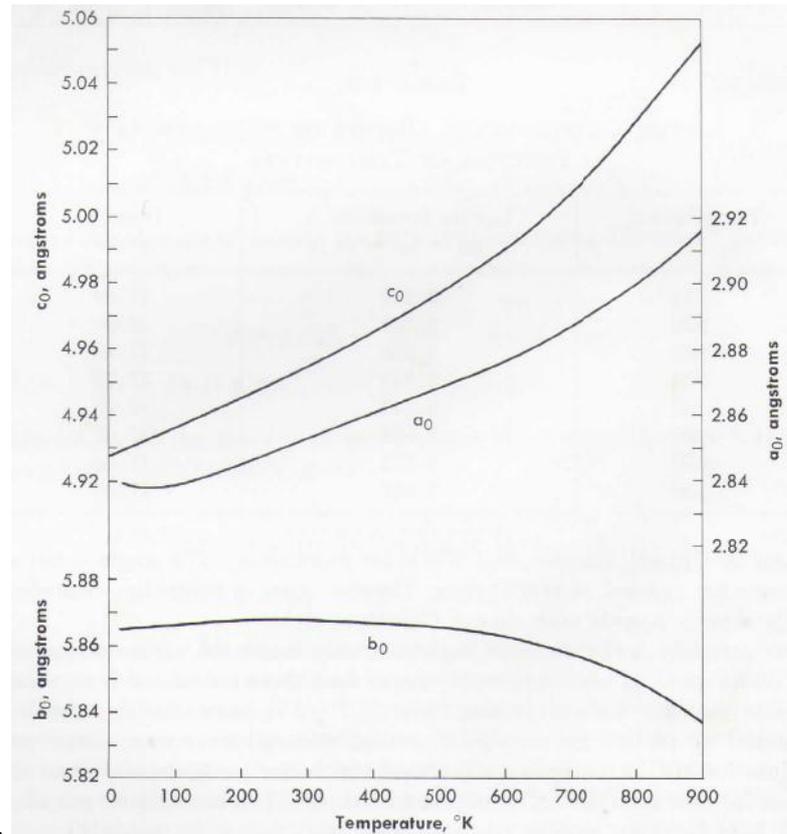


Figura 8 - Parâmetros de rede da fase α -U em função da temperatura [28].

A condutividade térmica é uma propriedade física importante do urânio, já que a transferência de uma grande quantidade de calor do combustível para o meio refrigerante é um fator que melhora a eficiência global do sistema, aumentando a produção de energia elétrica do reator. Com uma maior transferência de calor entre o núcleo do combustível e o refrigerante, a temperatura combustível diminui, tendo como resultado uma menor tensão interna no combustível.

Desta maneira, como a fase γ do urânio puro só ocorre em temperaturas elevadas, e as fases α e β do urânio são anisotrópicas, é necessário a adição de elementos de liga para a estabilização da fase γ a temperatura ambiente e de operação do reator. A questão da reatividade do urânio também pode ser aprimorada com a adição de elementos de liga, proporcionando desta maneira a estabilidade da fase γ e maior resistência à corrosão nas condições de interesse. Estas propriedades são fundamentais para o emprego do material como combustível em reatores nucleares [27].

Elementos incluindo molibdênio (Mo), nióbio (Nb), titânio (Ti), e zircônio (Zr) apresentam um elevado grau de solubilidade na fase γ do urânio e são, assim, frequentemente selecionados como elementos de liga.

3.4 Ligas de U-Mo

Vários estudos [11-12,14,29] têm sido realizados em diversas ligas de urânio com a finalidade de desenvolver combustíveis com baixo enriquecimento que possuam cerca de 20% em massa de ^{235}U , para serem utilizados em reatores de pesquisa conhecidos como “Low Enriched Uranium” (LEU). Esses novos combustíveis requerem um grande aumento da densidade de urânio (urânio físsil por unidade de volume) para compensar a redução do enriquecimento. Esses estudos estão relacionados com a estabilização da fase γ do urânio e com o aumento da densidade de urânio por unidade de volume. As ligas de interesse apresentam altas densidades de urânio, com valores em torno de 15 g de U/cm³ [15]. Dentre estas, o sistema que possui maior faixa composicional da fase γ é o U-Mo. A Figura 9 apresenta o diagrama de equilíbrio binário U-Mo, no qual é possível observar a ampla faixa de estabilidade da solução sólida γ , que chega a cerca de 22,5 % em massa de Mo em 1284 °C. Uma adição maior que 7% em massa de Mo já apresenta bons resultados sobre a estabilização dessa fase a temperatura ambiente. Se a fase γ desta liga puder ser mantida durante o processo de fabricação e irradiação do elemento combustível, e tiver boa compatibilidade com a matriz, a liga U-Mo torna-se um material com grande potencial de uso como combustíveis de dispersão em reatores de pesquisa devido a sua boa resistência à oxidação e à corrosão em água a altas temperaturas [10,14,27,29]. Estudos indicam que com um rápido resfriamento a partir da fase γ a liga de U-Mo pode reter essa fase em estado metaestável [14].

Para que essa liga possa ser utilizada, também é necessário um controle sobre os níveis de impurezas e a concentração de molibdênio não deve ultrapassar 20% em massa, caso contrário ocorrerá uma grande absorção de nêutrons pelo próprio molibdênio devido a sua seção de choque térmica. Como consequência da elevada absorção de nêutrons, seria necessário um aumento no enriquecimento do urânio para compensar essa perda.

Ensaio de irradiação de combustíveis do tipo placa utilizando essa liga foram realizados com sucesso nos EUA [32,33]. Visando a utilização dessa liga nos combustíveis tipo dispersão, vários obstáculos ainda devem ser superados antes que esse material possa ser produzido em larga escala. Um grande desafio é o desenvolvimento de métodos para cominuição das ligas de U-Mo visando obter grânulos de combustível no tamanho ideal e na fase cristalina desejada.

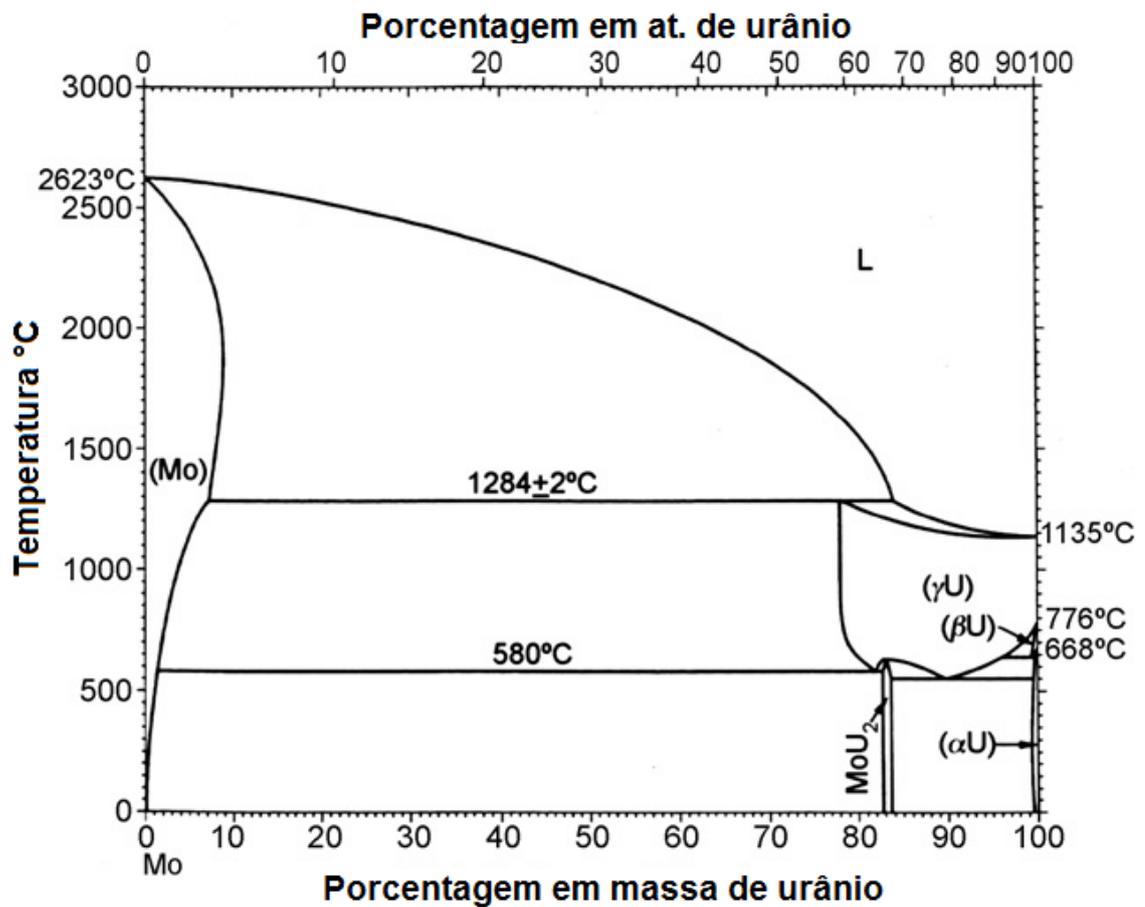


Figura 9 - Diagrama de fase do UMo [31]

3.5 Zircaloy

O zircônio ocupa a nona posição em abundância na crosta terrestre e é encontrado em maior quantidade que o cobre, o chumbo e o zinco. Normalmente apresenta-se na natureza em mistura contendo entre 1% e 5% de háfnio (Hf). O zircônio é importante para a área nuclear devido a sua baixíssima seção de choque de absorção de nêutrons, 0,185 barn, que o torna praticamente transparente a esses nêutrons. Entretanto, o Hf é um elemento altamente absorvedor de nêutrons com uma seção de choque de absorção de nêutrons de 105 barn [34]. Para uso do zircônio em reatores nucleares é necessária a remoção do Hf através de processos de refino complexos e que tornam as ligas de zircônio para uso em reatores nucleares cerca de 10 vezes mais caras que as ligas comerciais que apresentam Hf. Algumas das ligas de zircônio, livres de Hf, utilizadas na indústria nuclear são: o zircaloy-4, E110 da Rússia, o Zirlo da Westinghouse e o M5 da Areva. As três últimas possuem cerca de 1% de nióbio em sua composição visando aumentar a resistência à corrosão [35].

A liga de zircônio denominada zircaloy-4 possui excelente transparência a nêutrons térmicos, alta resistência a corrosão por vapor a alta temperatura, por ácidos, alcalinos, compostos orgânicos e soluções salinas, além de boas propriedades mecânicas [36]. Esta liga também possui uma boa resistência à irradiação, ou seja, boa resistência mecânica a altas pressões mesmo após ter sido submetida a um prolongado e elevado fluxo de nêutrons durante a operação dos reatores [34]. Essas características são essenciais para a fabricação de combustíveis nucleares. Os elementos de liga utilizados no zircaloy-4 são:

Tabela 4 – Especificação química (% m) para a liga Zircaloy-4

Sn	Fe	Cr
1,280-1,7	0,18-0,24	0,07-0,13

3.6 Fundamentos da reação metal-hidrogênio

Como dito anteriormente, a utilização de combustíveis tipo placa dispersivo vem se tornando uma ótima alternativa como combustível de reatores de pequeno porte. Este tipo de combustível é formado por um núcleo denominado cerne onde o elemento combustível (liga de urânio) se encontra disperso em uma matriz metálica (alumínio, ligas de zircônio, aço inoxidável). A fabricação desses núcleos envolve a rota de processamento de metalurgia do pó [30,37]. Por isso, os pós do elemento combustível e da matriz metálica são matérias-primas necessárias. Metais de transição refratários como zircônio, titânio, nióbio e as suas ligas podem ser convertidos em pó pelo método de hidretação - desidretação, que consiste em expor a amostra metálica a uma atmosfera de hidrogênio sob certas condições de pressão e temperatura [10,30,37,38]. Essa exposição nas condições corretas faz com que o metal absorva o hidrogênio, acomodando-o em sua estrutura cristalina. Inicialmente o hidrogênio é acomodado de forma aleatória na estrutura cristalina do metal, formando uma solução sólida. Quando é atingido o limite de solubilidade do hidrogênio do metal, ocorre a formação de uma nova fase cristalina denominada hidreto metálico.

3.6.1 Hidreto metálico

Muitas ligas metálicas reagem reversivelmente com o hidrogênio para formar hidretos metálicos de acordo com a reação [39,40]:



onde M é um metal, solução sólida, ou um composto intermetálico, MH_x é o respectivo hidreto e o x é a razão do hidrogênio no metal, $x = C_H[H/M]$ e Q é o calor da reação. Nos hidretos metálicos para armazenagem de hidrogênio e nos metais onde a hidretação é utilizada para fragilização dos mesmos (processo de hidretação-cominuição-desidretação),

a reação de hidretação é tipicamente exotérmica e conseqüentemente a reação reversa, ou seja, a liberação do hidrogênio, é endotérmica [40]. Essa reação entre o hidrogênio e o metal pode ocorrer em meio gasoso ou líquido (hidrogenação eletroquímica). Usualmente a capacidade de armazenamento de hidrogênio é reportada em termos de massa de hidrogênio no interior do hidreto metálico e expressa em porcentagem de massa (%m de H₂). Mas a unidade mais fundamental é a relação entre o número de átomos de hidrogênio e o número de átomos da liga (H/M). A grande vantagem a visualização da unidade H/M é a fácil visualização da estequiometria do hidreto [41].

Estes hidretos podem ser classificados como iônicos, covalentes e metálicos, dependendo da ligação química entre os elementos e o hidrogênio. Nos compostos covalentes o hidrogênio se liga com elementos dos grupos III A a VII A, tais como B, C, O e F, e Be. Esses elementos possuem elevada eletronegatividade, o que favorece o pareamento dos elétrons e a formação das ligações covalentes. Possuem baixos valores de dureza e de ponto de fusão e não conduzem corrente elétrica. Nos hidretos iônicos, o hidrogênio se liga com elementos dos grupos I A e II A (Ca, Sr e Ba) formando, por exemplo, NaH e CaH₂. Esse tipo de hidreto apenas é formado com elementos que possuam uma eletronegatividade significativamente menor do que a eletronegatividade do hidrogênio, de modo que ocorra uma transição de um elétron do metal para o hidrogênio, formando assim um composto M⁺ e H⁻. Já o hidreto metálico surge da reação entre o hidrogênio e os elementos do bloco d, da série dos lantanídeos e dos actinídeos. Esses hidretos geralmente apresentam propriedades semelhantes aquelas apresentadas pelos metais puros. São hidretos duros, apresentam brilho metálico e apresentam propriedades magnéticas. Esses hidretos são menos densos que seus metais puros porque ocorre a expansão do seu reticulado cristalino devido a inclusão do hidrogênio na rede cristalina [42].

3.6.2 Formação do hidreto metálico

A formação dos hidretos metálicos pode ocorrer tanto em meio gasoso ou líquido (hidrogenação eletroquímica). A interação entre o hidrogênio e o metal pode ser inicialmente classificada em: adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na

fisissorção as moléculas de hidrogênio são fracamente atraídas pela superfície do material pelas forças de Van der Waals. A energia liberada nessa interação (calor de adsorção) está entre -5 a -40 kJmol^{-1} . Devido ao baixo calor de adsorção, a fisissorção se apresenta a baixas temperaturas, e dependendo do material esse fenômeno pode ser observado a temperaturas próximas a 77 K . No caso da quimissorção, o hidrogênio é incorporado ao metal através de uma forte ligação química. O calor da quimissorção está entre -20 a -100 kJmol^{-1} e a temperatura de operação normalmente varia entre 250 a 650 K . Esses valores podem variar um pouco dependendo do material.

A Figura 10 apresenta um modelo esquemático que exemplifica as principais etapas da formação de um hidreto metálico quando interage com um gás.

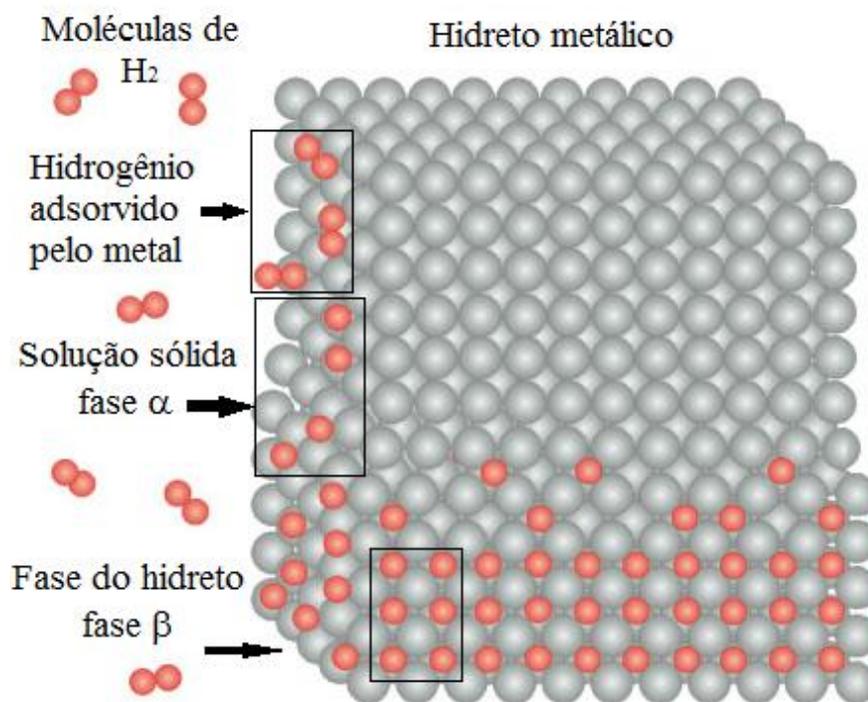


Figura 10 - Modelo esquemático da estrutura de um metal com átomos de hidrogênio nos seus interstícios [adaptado de [43]].

A reação entre as moléculas de hidrogênio e o metal ocorre em cinco etapas, as quais são descritas abaixo:

- I. As moléculas de hidrogênio (H_2) aderem à superfície do metal (adsorção física);

- II. Dissociação das moléculas de hidrogênio, originando átomos de hidrogênio (adsorção química);
- III. Absorção dos átomos através da superfície;
- IV. Difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina do metal formando uma solução sólida de hidrogênio no metal;
- V. Formação do hidreto.

Para que os átomos de hidrogênio sejam efetivamente absorvidos para o interior do metal, formando uma solução sólida de hidrogênio no metal (fase α), é necessário ultrapassar uma camada de passivação já existente na superfície do metal. Esta camada passiva é formada principalmente por óxidos, hidróxido, etc. O tempo necessário para esta camada de óxido e impurezas ser superada é conhecido por tempo de incubação. Nesta etapa inicial a absorção de H é relativamente baixa e depende da pureza do H, da temperatura, da pressão de hidrogênio e das propriedades da camada passiva da amostra. A formação da camada passiva inibe a difusão do hidrogênio para o interior do metal. Tratamentos térmicos feitos na amostra sob vácuo podem induzir uma dissolução desta camada, intensificando os estágios iniciais da absorção do hidrogênio.

Com a contínua difusão dos átomos de hidrogênio para o interior do metal, ocorre uma saturação da solução sólida, ou seja, se atinge o limite de solubilidade de H no metal, começando assim a ser formada uma fase ordenada hidrogênio-metal, denominada hidreto metálico (fase β). O H se acumula logo abaixo da superfície e conduz a nucleação e ao crescimento da fase hidreto. A seguir, ocorre o surgimento de trincas na região hidretada, facilitando a difusão do H para o interior do metal. Além dessas trincas, certas condições favorecem a nucleação do hidreto, tais como, contorno de grão, defeitos pontuais e inclusões, que servem de sítios para a nucleação heterogênea desta fase. Após o início da formação de uma camada contínua de hidreto, a interface entre o hidreto-metal se move no volume da amostra com velocidade constante (determinada pela temperatura e pela pressão de hidrogênio). Este estágio é denominado como “estágio massivo da reação”, ou “estágio linear”. A cinética da reação de hidretação total é determinada pela forma geométrica da amostra, de modo que uma dependência linear com o tempo é observada somente para geometria planas ou tubulares (onde a área da interface hidreto-metal não muda com o avanço da reação). Desta maneira os átomos de hidrogênio penetram no interior da matriz metálica, formando uma nova fase denominada hidreto metálico. Contudo, os hidretos metálicos estequiométricos possuem uma estrutura cristalina própria

que em muitos casos não é a mesma do elemento metálico puro. Uma alteração no parâmetro de rede é observada mesmo quando a sub-rede cristalina do metal original permanece a mesma, essa alteração ocorre devido a necessidade de acomodar os átomos de hidrogênio, expandindo a célula unitária [42].

Aquecendo-se o hidreto sob vácuo ocorre a desgaseificação ou dessorção do hidrogênio (desidretação) dando origem ao pó metálico. No processo de dessorção, os átomos de hidrogênio migram do interior da amostra para a sua superfície, onde se associam e formam novamente moléculas de H_2 . Durante esse processo, há a contração da estrutura metálica cristalina que retorna a dimensão original [44]. Uma ilustração da transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e dessorção de hidrogênio no metal pode ser visto na Figura 11.

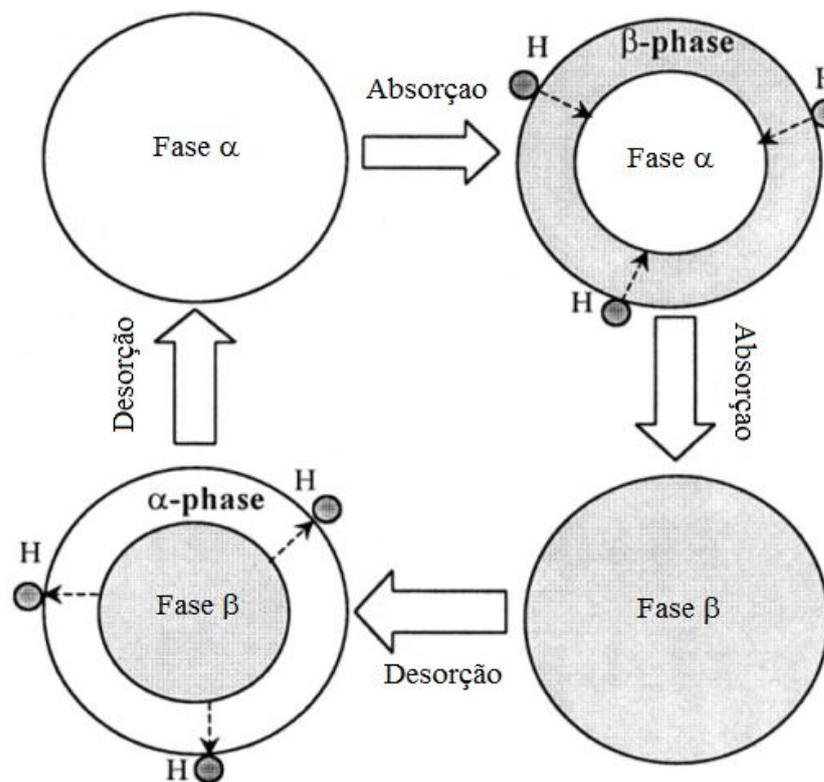


Figura 11 - Ilustração da transição entre as fases α e β durante o processo de absorção e dessorção do hidrogênio no metal [adaptado de [44]].

Após a absorção do hidrogênio, o volume da estrutura cristalina do metal aumenta consideravelmente, enquanto a liberação do hidrogênio faz com que os

parâmetros da rede voltem ao tamanho original. Essa expansão e contração quebra as partículas do metal, expondo uma superficial limpa e reduzindo o tamanho das partículas [45].

Durante o processo de absorção do hidrogênio, os átomos de hidrogênio irão ocupar os interstícios tetraédricos ou octaédricos da célula unitária. Na difusão, estes átomos deslocam-se através de saltos aleatórios entre os interstícios da rede do metal. Apesar da aleatoriedade dos saltos, existe uma alta probabilidade de que o salto seja bem sucedido na direção o qual elimina o gradiente de potencial químico estabelecido (de alta para baixa concentração química) [39]. Além desses sítios, o hidrogênio também pode migrar através de lacunas, discordâncias, contornos de grão, vazios e precipitados. Esses sítios também são aprisionadores de hidrogênio, ou seja, são locais da rede cristalina de alta energia e que atraem o hidrogênio. Quando ligado a eles, o hidrogênio diminui a energia total do sistema.

Na Figura 12 podem ser vistos os sítios octaédricos e tetraédricos das estruturas cristalinas: cúbica de face centrada, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado.

A formação do hidreto, do ponto de vista da termodinâmica, é geralmente descrita pelas isotermas de pressão-composição (curvas P-C-T). Uma representação esquemática das curvas P-C-T é vista na Figura 13.

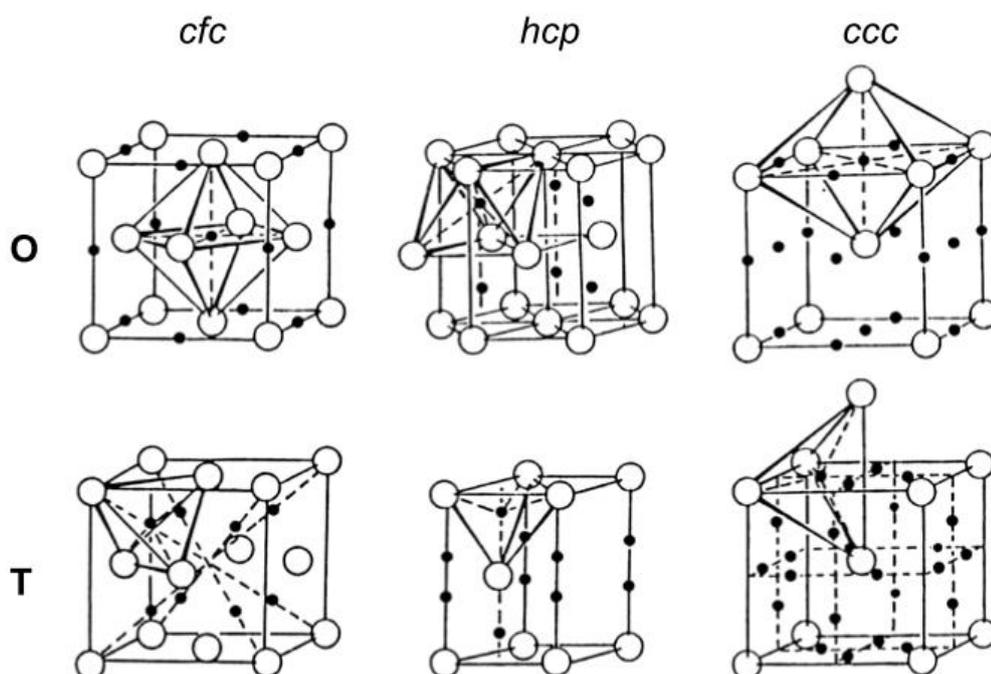


Figura 12 - Sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) nas estruturas CFC, HC e CCC [46]

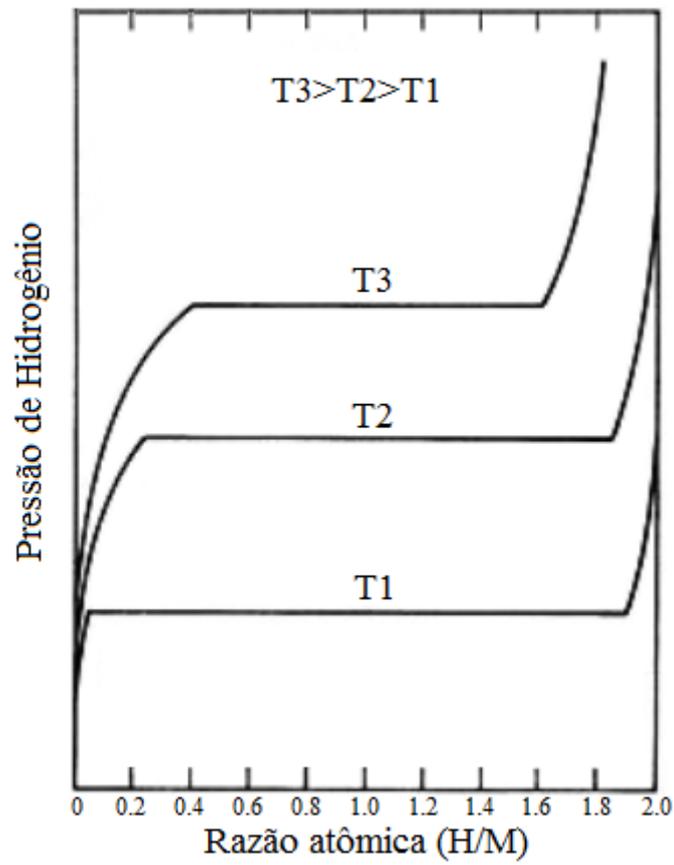


Figura 13 - Isothermas pressão-composição para um sistema metal hidrogênio [Adaptado de [47]].

As curvas P-C-T podem ser divididas em três regiões distintas: a região inicial da isoterma possui uma baixa concentração de hidrogênio, o qual está dissolvido na rede cristalina do metal. Essa região representa a formação de uma solução sólida metal – hidrogênio conhecida como fase α , onde a concentração de hidrogênio na solução $(H/M)_\alpha$, ou apenas C, depende da pressão de equilíbrio P. A relação entre a pressão de equilíbrio e a concentração de hidrogênio pode ser descrita pela lei de Sievert [47]:

$$C = k[P]^{1/2} \quad (3)$$

onde C é a concentração, P é a pressão e k uma constante. Esta fase possui a mesma estrutura cristalina do metal puro. Com o aumento da quantidade de hidrogênio, inicia-se o

patamar da isoterma, onde os átomos de hidrogênio começam a ocupar sítios geometricamente e energeticamente equivalentes, formando a fase do hidreto β . A transformação de $\alpha \rightarrow \beta$ ocorre a pressão constante e provoca uma distorção na rede cristalina. Geralmente, os hidretos binários possuem estruturas cristalinas diferentes das estruturas dos metais precursores, devido a essas distorções. Um exemplo é o zircônio que possui estrutura hexagonal compacta e o seu hidreto possui estrutura (ZrH_2) cúbica de faces centradas. Após a formação total da fase β , a pressão de hidrogênio precisa ser aumentada para que mais hidrogênio seja alocado na nova estrutura. Em alguns metais, um novo patamar é observado, indicando a formação de duas ou mais fases de hidretos.

Experimentalmente, o patamar de pressão de hidrogênio pode ser inclinado, além de apresentar o fenômeno de histerese. Essa inclinação do patamar de pressão pode estar relacionada com a distribuição de tamanhos e a energia dos sítios intersticiais ocupados pelo hidrogênio. Ligas bem ordenadas e livres de tensões residuais (recozidas) tendem a apresentar pequenas inclinações dos seus patamares de pressão. Já as ligas que apresentam tensões residuais ou deformações apresentam maiores inclinações nos patamares de pressão [43].

O gráfico de Van't Hoff ($\ln P_{eq}$ versus $1/T$) é uma reta cuja inclinação é utilizada para determinar algumas propriedades termodinâmicas de formação/dissociação dos hidretos metálicos, tais como entropia e entalpia de formação [43]. O coeficiente angular da reta está relacionado com a entalpia da reação e o coeficiente linear com a entropia da reação. A partir da equação da variação da energia livre de Gibbs podemos chegar a equação de Van't Hoff como é mostrado a seguir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs, ΔH é a entalpia de formação, T é a temperatura absoluta (K) e ΔS é a variação da entropia (J/mol-K). A energia livre de Gibbs também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G = RT \ln p \quad (5)$$

Igualando as duas equações, chegamos à equação de Van't Hoff:

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (6)$$

Para a obtenção do gráfico de van't Hoff é necessário um conjunto de isotermas de pressão-composição para que sejam fornecidas as medidas da estabilidade do hidreto. Um gráfico Van't Hoff ($\ln p$ versus $1/T$) é uma reta cuja inclinação pode ser utilizada para determinar as propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia) de formação/dissociação dos hidretos. A Figura 14 mostra um gráfico obtido a partir de isotermas de pressão-composição.

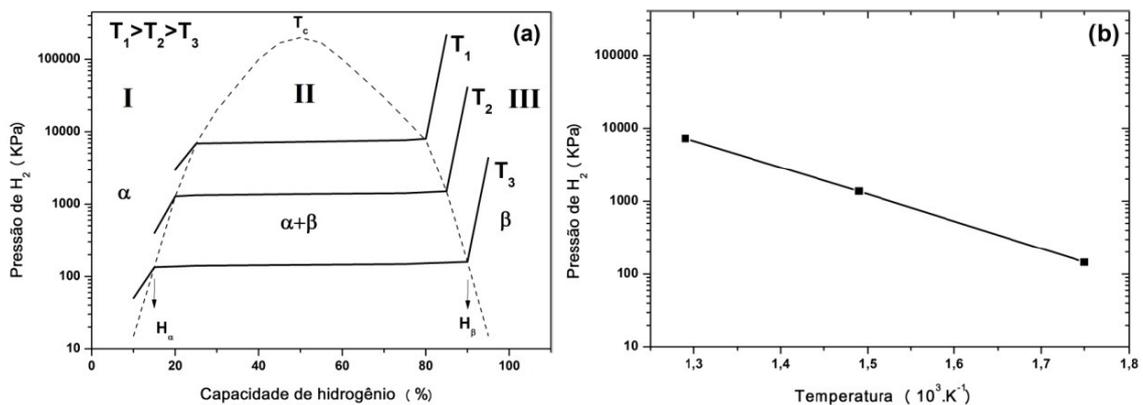


Figura 14 - Isotermas de pressão – composição e gráfico de Van't Hoff [48]

Em relação a cinética de formação dos hidretos metálicos, a hidretação é um processo complexo onde uma molécula de gás é dividida e átomos individuais se ligam às estruturas cristalina do metal. Experimentalmente, a curva da cinética de uma reação é a fração transformada *versus* tempo. A dependência dessa curva em relação a pressão e a temperatura deve ser investigada para dedução da etapa limitante da reação. A etapa limitante é a etapa mais lenta da cinética global da reação. No caso da reação metal/hidrogênio, a simulação dessa etapa é particularmente complexa devido a vários fatores, tais como, calor da reação, taxas de reação relativamente rápidas, baixa condutividade térmica da fase do hidreto e fragilização dos produtos que podem interferir

na etapa limitante [49]. Além disso, o tamanho das amostras, tamanho das partículas, propriedades de superfície, pureza do sólido e dos gases são alguns fatores que influenciam na cinética de absorção de hidrogênio pela amostra.

Uma curva da cinética da fração transformada em função do tempo pode fornecer basicamente dois tipos de informação: qualitativa a partir da forma da curva e quantitativa a partir da inclinação. A forma senoidal da Figura 15 indica que o processo de nucleação é um processo lento. A taxa máxima de transformação é a inclinação no ponto de inflexão da curva, e a intersecção da tangente neste ponto e a abcissa fornece o tempo de incubação (t_i) [50].

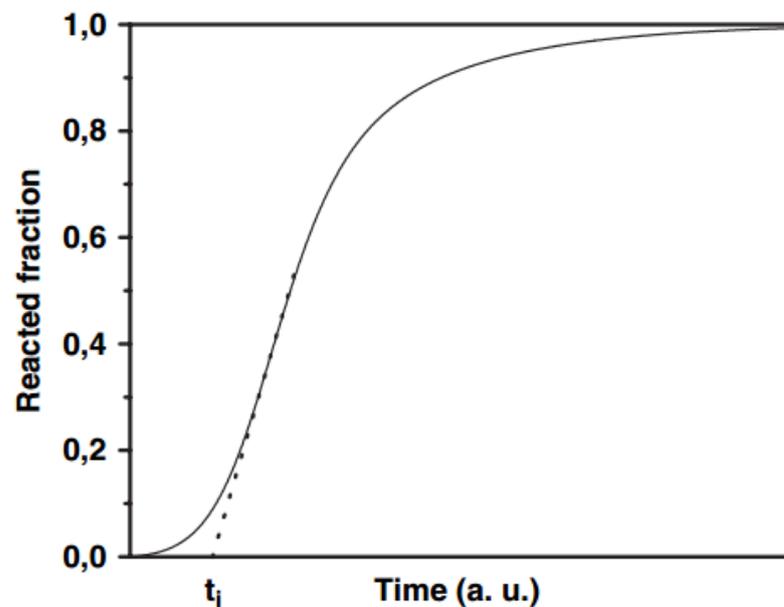


Figura 15 - Curva representativa da cinética de reação envolvendo nucleação e crescimento do núcleo [41]

A Figura 16 mostra um segundo tipo de curva onde a inclinação diminui com o tempo. Nesse caso a reação prossegue uniformemente na superfície inteira e a inclinação inicial é o produto da taxa de reação constante na interface com a área da superfície inicial.

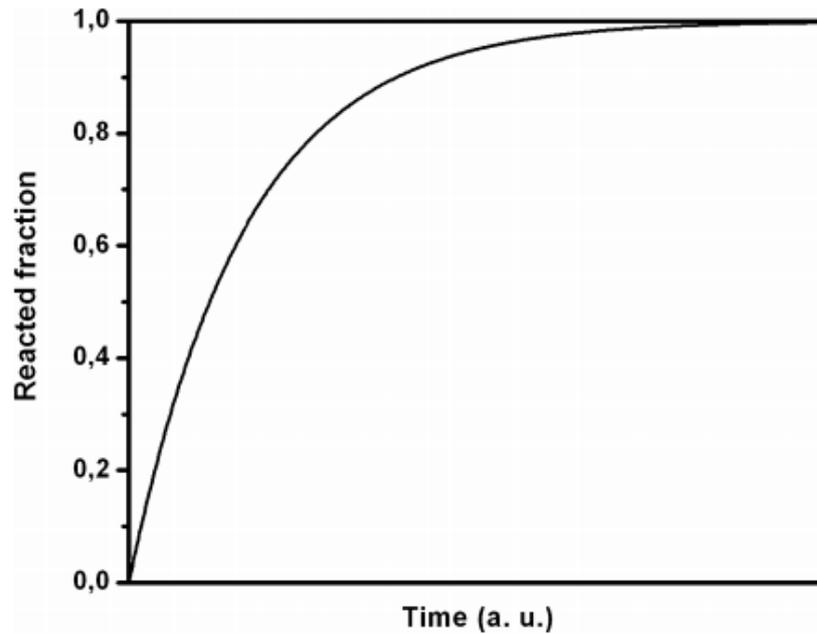


Figura 16 - Curva representativa da reação que cresce uniforme sobre toda a superfície [41]

As diferentes etapas da cinética da reação de absorção podem ser descritas por três modelos [51]: reação de superfície, Johnson-Mehl-Avrami (JMA) e contração de volume (CV). Os modelos JMA e CV descrevem a mesma etapa da cinética, denominados nucleação e crescimento. Cada uma dessas reações tem uma relação entre a fração transformada e tempo. No modelo da reação de superfície, a etapa mais lenta é a quimissorção, ou seja, dissociação ou recombinação das moléculas de hidrogênio na superfície do metal. Nesse caso a fração transformada (α) é linearmente dependente do tempo (t) de acordo com a equação abaixo:

$$\alpha = kt \quad (7)$$

No modelo Johnson-Mehl Avrami, a nucleação e o crescimento começam aleatório no volume e na superfície, como pode ser visto na Figura 17. A região escura representa a fase transformada. A dependência da fração reagida com o tempo é dada por:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (8)$$

onde n é um parâmetro que depende da dimensionalidade do crescimento, por exemplo, no caso de núcleos existentes, os valores podem ser $n=2$ para o crescimento em duas

dimensões e $n=3$ para o crescimento em três dimensões. Em ambos os casos a etapa limitante é a velocidade da interface metal/hidreto, assumindo que a difusão do hidrogênio é comparavelmente rápida.

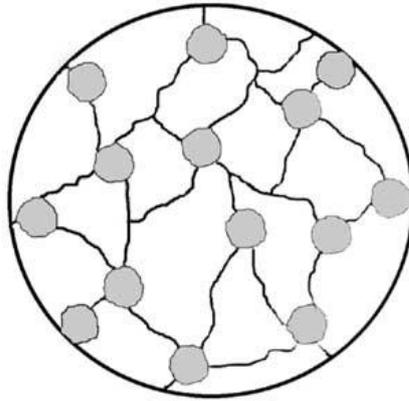


Figura 17 - Figura esquemática do crescimento da fase de acordo com o modelo JMA

No caso do modelo de contração de volume, a nucleação começa na superfície do metal o crescimento continua a partir da superfície para o interior do bulk.

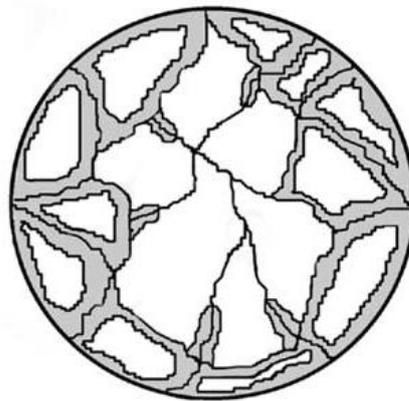


Figura 18 - Figura esquemática do crescimento da fase de acordo com o modelo CV

A construção desse modelo geralmente assume que uma fina camada da fase transformada nas partículas já existe. A principal suposição desse modelo é que a nucleação inicial na superfície é rápida quando comparado a cinética global do crescimento e a zona de nucleação é fina comparada ao diâmetro da partícula. No caso em que a difusão do hidrogênio não é a etapa limitante, o crescimento de uma nova fase ocorre com uma velocidade constante na interface. A cinética deste modelo é descrita pela equação abaixo.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (9)$$

onde $n=3$ quando o crescimento de grão ocorrer nas três dimensões e $n=2$ quando o crescimento ocorrer em duas dimensões. Este último caso aplica-se a uma transformação de um volume na forma de cilindro ou para situações em que uma das dimensões é cineticamente restrita.

No caso onde a difusão através da fase transformada é a etapa limitante, a velocidade da interface diminui com o tempo. Nesse caso de contração de volume e três dimensões de crescimento, a equação será:

$$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (10)$$

Para que os diferentes modelos possam ser utilizados é necessário ter bastante cuidado nos processos de medidas.

3.6.3 Hidretação da liga de U-Mo

Clarck [13] analisou 4 processos para a obtenção dos pós das ligas utilizados no projeto americano Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (US-RERTR). Os processos analisados por Clarck foram: moagem mecânica, moagem criogênica, hidretação-desidretação e atomização a gás. O processo de moagem mecânica é largamente utilizado para a produção dos pós utilizados pelo US-RERTR. Este é um método de baixo custo e simples operação. A distribuição do tamanho do pó obtido por esta técnica é larga, contudo, pode ser reduzido através de uma adequada seleção dos parâmetros de moagem. A moagem criogênica não é tão explorada por esse grupo, contudo, a técnica apresenta as mesmas características que a moagem mecânica. Cuidados devem ser tomados para minimizar a contaminação das amostras durante esse processo. O processo de atomização pode produzir pós de diversos tamanhos de acordo com condições facilmente controladas por essa técnica. O pó obtido por esse processo tem a vantagem de solidificar rapidamente

mantendo a estrutura gama do urânio e produzir pós com tamanhos mais homogêneos [14,29]. A principal desvantagem do processo de atomização é o alto custo inicial para se adquirir um atomizador adequado para a produção das partículas de urânio.

Ainda de acordo com Clark [13], o processo de hidretação-desidretação é também bastante utilizado para a produção de pós das ligas de U-Mo e tem sido usado desde 1950 para a produção de pó de urânio. Geralmente, o processo de hidretação é iniciado pelo aquecimento de um lingote de liga de urânio em atmosfera de hidrogênio e temperatura controlada, inferior a 300 °C [11,13,52,53]. O hidreto de urânio tem uma densidade muito menor do que urânio metálico (10,9 vs. 19 g/cm³) fazendo com que o lingote sofra decriptação (devido ao aumento do volume específico e fragmentação do sólido), formando o pó de hidreto. Após a hidretação, é necessária a desidretação do lingote para a retirada do hidrogênio do metal. A retirada do hidrogênio pode ser realizada através do aquecimento do pó de hidreto, mantendo a amostra abaixo da pressão de equilíbrio entre o gás hidrogênio e o urânio. O hidreto de urânio lentamente se dissocia, restando apenas o urânio metálico em forma de pó. O processo reversível é expresso pela seguinte equação:



A distribuição do tamanho das partículas pode estar relacionada à quantidade de hidrogênio absorvido, processo de moagem, fases presentes na liga e presença de elementos de liga (no caso das ligas de urânio). Vários estudos têm sido realizados visando relacionar essas variáveis à distribuição obtida [52-55]. Para realizar o processo de hidretação, as ligas precisam passar por um tratamento térmico para se obter a fase α , acelerando desta forma o processo de hidretação. Depois de moído e desidretado, o pó deve ser submetido a um segundo tratamento térmico visando obter a fase γ novamente e estabilizá-la. Em trabalho realizado por Pasqualini *et al.* [54], a amostra permaneceu sob a atmosfera de hidrogênio durante 1 hora, a 325 °C em 1 atm e 120 °C por mais 36 horas. A hidretação massiva só começou a ocorrer na segunda etapa desse processo. Ainda de acordo com estes autores, a desidretação é possível sob vácuo a uma temperatura de 375 °C

durando cerca de 15 minutos. As amostras hidretadas podem ser moídas em um moinho sob atmosfera empobrecida de oxigênio para que também ocorra a passivação do urânio.

Stetskiy *et al.* [55] estudaram a redução de tamanho dos pós em ligas de U-Mo na fase γ com teores de Mo na faixa de 1,9-9,2% em massa. As ligas foram hidretadas sob pressão de 2 atm a uma temperatura de 250 °C. O controle do processo de hidretação foi realizado através do controle de pressão e o fim da hidretação foi definido quando a pressão de hidrogênio ficou constante. Foi observado que a composição química (teor de Mo) e as fases presentes afetaram significativamente o tamanho dos pós obtidos após a hidretação. Foram encontradas duas composições diferentes das fases γ , as fases γ_1 e γ_2 , com teores de Mo de 6,5 e 9,2, respectivamente. Foi constatado que os grãos que possuem a fase α e a fase γ_1 são menores. Xiong [53] e Chen [52] realizaram estudos sobre a liga de U-10%Mo com o objetivo de hidretá-la e manter a fase γ do urânio estável durante todo o processo. De acordo com esses trabalhos, o processo de hidretação-desidretação ocorreu sem a necessidade dos tratamentos térmicos uma vez que a liga já se encontrava inicialmente na fase γ e se manteve até o final do processo.

3.6.4 Hidretação do Zircaloy-4

O zircônio puro é encontrado na fase α , que possui estrutura hexagonal compacta (HC), mantendo-se nesta fase até temperaturas em torno de 850 °C. Acima desta temperatura muda para a fase β e a sua estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado (CCC). Com a absorção de H, a estrutura do Zr vai sendo modificada. O zircônio se mantém na fase α até uma concentração máxima de 6% at. de H a temperatura de 646 °C. Abaixo de 566 °C, surge a fase hidreto δ , cúbica de face centrada (CFC), e acima desta temperatura, a solução sólida β . Os hidretos ϵ e γ não encontrados neste diagrama de fases, mas os campos de estabilidade destas fases não são conhecidos com detalhes [36].

A capacidade máxima teórica de absorção de hidrogênio pelo zircônio é de 66% at. de H. Convertendo esse valor para razão atômica, o valor máximo de H/Zr é de aproximadamente 2,0. A capacidade absorção máxima de hidrogênio para o zircaloy é muito próximo ao do zircônio, mas por possuir elementos de liga na sua composição, esse valor pode variar um pouco. O hidreto de zircônio δ é estável em todas as temperaturas

para uma razão atômica de H/Zr entre 1,5 e 2,0. A Figura 19 ilustra o diagrama de equilíbrio do sistema Zr-H.

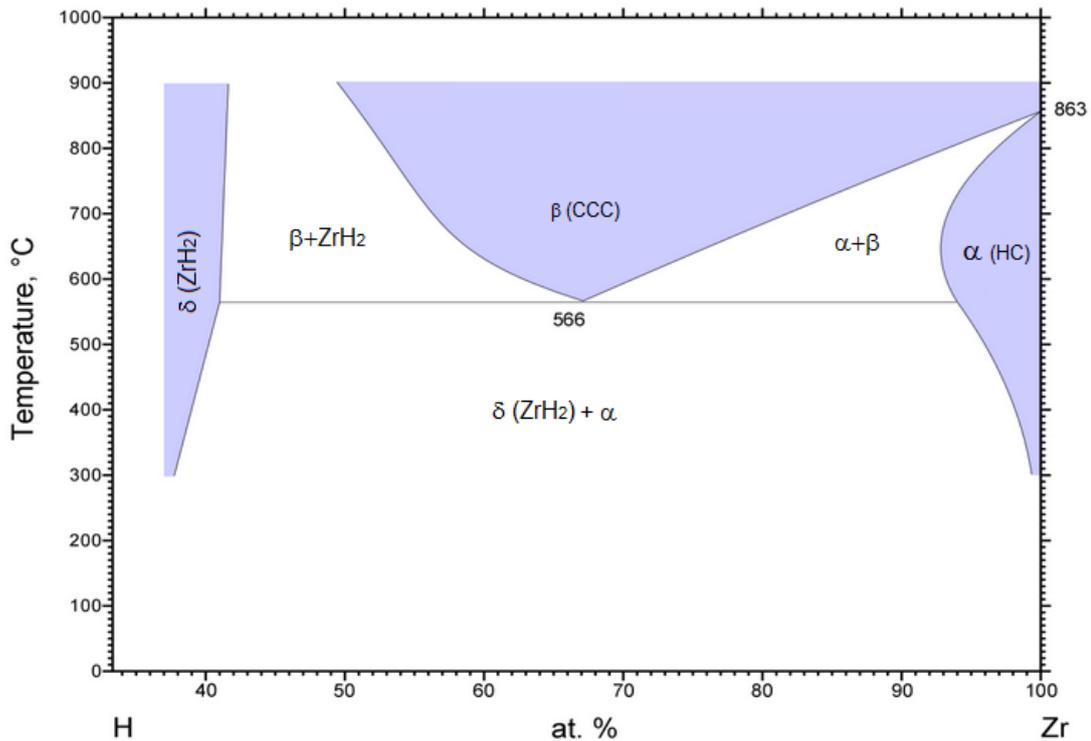


Figura 19 - Diagrama de equilíbrio do sistema Zr-H [56].

A grande maioria dos trabalhos existentes na literatura sobre hidretação de zircaloy está relacionada com danos ao revestimento do combustível durante a operação de um reator nuclear ou em caso de acidentes severos [57,58]. No primeiro caso, os estudos ocorrem em temperaturas em torno de 400° C e, no segundo, acima de 1000° C. O mecanismo de dano ao revestimento se inicia, basicamente, com a fragilização da parte externa da vareta, fazendo com que apareçam pequenas falhas no revestimento e ocorra o ingresso de água na vareta de combustível [59]. A água reage com a superfície externa do revestimento produzindo óxido de zircônio e liberando hidrogênio. Este hidrogênio penetra no revestimento promovendo a sua hidretação. A hidretação fragiliza o revestimento fazendo com que tenha uma tensão de ruptura mais baixa. Assim, a vareta pode romper nas áreas hidretadas devido à diferença de pressão entre a parte interior da vareta e o circuito primário do reator ou devido a variações bruscas de temperatura. Estas pesquisas são feitas

para revestimentos de zircaloy-2 para reatores BWR (“boiling water reactor”) e revestimentos de zircaloy-4 para reatores PWR.

Estudos mais recentes utilizam a técnica de hidretação/desidretação para a produção de pó de zircaloy-4 para posterior utilização como matriz e revestimento em combustíveis nucleares tipo placa. A princípio, o processo de produção do pó pode ser realizado por hidretação em temperaturas baixas, a partir de 100 °C. Contudo, para iniciar o processo é necessário romper a camada de óxido que normalmente protege o material e isto deve ser facilitado com temperaturas mais altas. Temperaturas entre 350 e 400 °C podem romper a camada de óxido superficial [57,60,61]. De acordo com Kraemer [62], o zircônio pode ser desidretado a uma temperatura de aproximadamente 800 °C sob vácuo, resultando em um pó de zircaloy. O processo de hidretação/desidretação é capaz de produzir um pó de zircônio de alta pureza. O tempo total de hidretação varia de acordo com o tamanho e forma da peça.

Durante o processo de hidretação, o hidrogênio ocupa os interstícios tetraedrais da estrutura hexagonal compacta (fase α) e cúbica de corpo centrado (fase β). Em reações com oxigênio e o nitrogênio, esses átomos ocuparam os interstícios octaedrais das fases α e β , causando distorções na rede e dificultando assim a ocupação do hidrogênio [63]. Parkison [30] expôs o Zircaloy a atmosfera de hidrogênio e a elevada temperatura para o estudo da formação do hidreto de Zr (δ -ZrH_{2-x}). Foram utilizados vários tempos e a temperatura variou entre 440 °C e 640 °C. O aumento da massa foi medido para estimar a fração de zircônio hidretado formado durante o experimento. Em algumas amostras, o zircaloy fragilizou-se ao ponto de ocorrer a sua quebra sem a necessidade de moagem. Após a moagem foi possível adquirir um pó fino com facilidade. Na ausência da contaminação com gases como o nitrogênio, foi possível observar uma rápida hidretação do Zry. Entre 480°C e 640°C, a hidretação ocorreu em menos de 4 horas. A hidretação pode ser a etapa precursora para a moagem com uma posterior desidretação para a produção do zircaloy em pó. Nesse trabalho também foi realizado um estudo para relacionar o tempo e a temperatura de hidretação. Foi observado que as temperaturas mais efetivas para a formação do hidreto foram as temperaturas abaixo da temperatura eutetóide, ou seja, 545 °C. As amostras tratadas abaixo desta temperatura fragilizaram durante o processo de hidretação e foram facilmente moídas. A hidretação ocorreu mais rapidamente a 545°C.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e as técnicas utilizadas para a fabricação e caracterização das ligas de U-Mo, e cominuição e caracterização das ligas de zircaloy-4.

Para as ligas de U-Mo, serão descritos os procedimentos de fusão via forno a arco e indução, tratamento térmico e técnicas de caracterização microestrutural.

Para as ligas de zircaloy serão descritas as técnicas de hidretação e desidretação utilizando o apparatus Sievert, moagem de alta energia e o forno resistivo, além das técnicas de caracterização.

4.1 Materiais

Para a fusão das ligas de U-Mo foi utilizado urânio metálico natural produzido e fornecido pelo IPEN com uma pureza de 99,7%. Sua composição química é apresentada na Tabela 5. A peça de urânio foi cortada em pequenos pedaços de aproximadamente 30 gramas para a fusão de amostras da liga em um forno a arco e em um forno indutivo. O urânio foi decaçado com uma solução de ácido nítrico para a retirada da camada de óxido na superfície do metal.

Tabela 5 - Composição química (ppm) do urânio utilizado na preparação das ligas de UMo.

B	Mg	Al	Cr	Mn
< 0,01	25,70 ± 0,2	< 0,03	< 0,02	146,79 ± 0,23
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
19,05 ± 0,45	< 0,03	95,01 ± 1,05	47,57 ± 0,44	7,31 ± 0,53
Ag	Si	Ti	V	Mo
< 0,01	< 0,03	1,32 ± 0,10	< 0,01	< 0,06
W	H	O	C	N
< 0,33	1,42 ± 0,18	15 ± 1	260 ± 10	< 0,0001

Como elemento de liga foi utilizado molibdênio proveniente da ACL Metais, lote 10166. O Mo foi cortado em pequenos discos para serem fundidos junto as peças de urânio no forno a arco e no forno indutivo. A composição química do Mo pode ser vista na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química (% em massa) do molibdênio utilizado como elemento de liga na preparação das ligas de U - Mo.

C	S	Al	P	Sn
0,012 ± 0,001	<0,001	<0,001	0,004 ± 0,001	0,002 ± 0,001
Si	Cu	Ni		
0,005 ± 0,001	<0,001	0,008 ± 0,001		

O zircaloy-4 utilizado neste trabalho estava sob a forma de cavaco e de pequenas placas com dimensão de 2x1x0,3cm. Esse material foi fornecido pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil). Nas Tabela 7 e Tabela 8 são apresentados os elementos de liga e as impurezas encontradas nas amostras de zircaloy-4. Todos os valores encontrados estão de acordo com a ASTM B350 [64]. Os cavacos fornecidos pela INB fazem parte de um material de descarte, portanto o material já está sob essa forma quando foi adquirido para este trabalho.

Tabela 7 - Composição química (% em massa) dos elementos de liga do Zircaloy-4

Sn	Fe	Cr
1,280 ± 0,030	0,233 ± 0,001	0,124 ± 0,002

Tabela 8 - Composição química (ppm) das impurezas da liga do Zircaloy-4

Al	Cu	Hf	Mg	Mn
26,239 ± 0,331	14,707 ± 0,103	19,583 ± 0,331	0,604 ± 0,011	9,780 ± 0,105
Si	Ti	B	Cd	Co
60,085 ± 1,109	25,764 ± 0,386	< 0,148	<0,004	<0,022
Mo	Ni	U	W	Nb
<0,047	<0,022	<0,027	<0,164	<0,005
Pb	Ta	V		
< 0,494	<0,727	1,716 ± 0,165		

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese e processamento das ligas de U-Mo

4.2.1.1 Fusão das ligas de U-Mo

As ligas de U-Mo foram inicialmente fundidas em um forno a arco, modelo Discovery, fabricado pela empresa EDG Equipamentos e Controles LTDA nas composições U7%Mo, U8,5%Mo e U10%Mo. O forno pode ser visto na Figura 20.

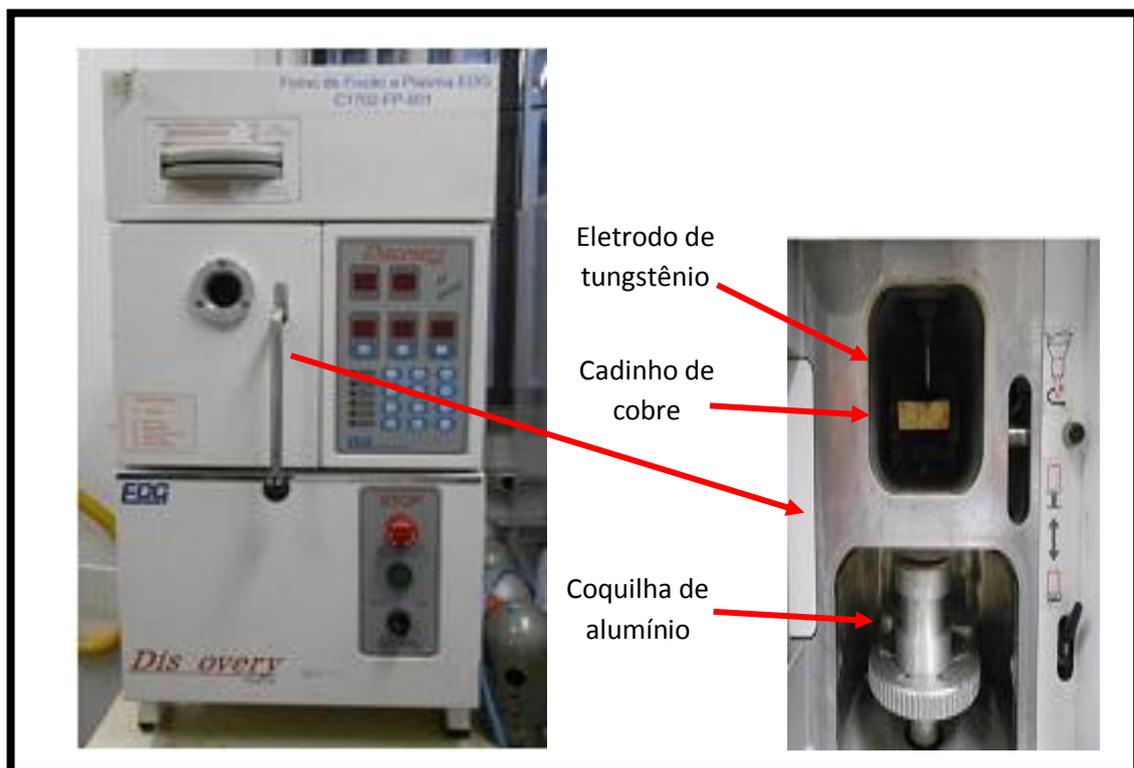


Figura 20 - Forno de fusão a arco elétrico utilizado para síntese das ligas de U-Mo.

Foram fundidas diversas amostras de U-Mo com aproximadamente 30 gramas cada. Cada amostra foi fundida cerca de 4 vezes para homogeneização da liga. Cada ciclo completo de fusão durou cerca de 30 minutos, entre evacuação da câmara do forno, fusão da liga e resfriamento. Dos 30 minutos de cada ciclo, a fusão em si demorava cerca de 20

segundos. Foi necessária a interrupção da fusão após este intervalo de tempo para que não ocorresse contaminação com o cobre nas ligas ou mesmo que a base de cobre da câmara não fundisse.

Uma parte dos botões fundidos no forno a arco foi caracterizada quanto às fases presentes e às microestruturas no estado bruto de fusão e após o tratamento térmico. Uma segunda parte dessas ligas foi utilizada como pré-ligas para as fusões no forno de indução, onde foi possível obter uma massa fundida maior do que no forno a arco. A fusão no forno de indução foi realizada em um cadinho de grafite sob vácuo de 4×10^{-4} bar e uma temperatura de aproximadamente $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ que foi medida com o auxílio de um pirômetro óptico. O tempo de fusão foi controlado para minimizar a contaminação com o carbono do cadinho utilizado, mas foi suficiente para que fossem obtidas ligas homogêneas. Após a fusão em período de tempo adequado, a carga foi vazada em coquilha de cobre de perfil retangular, através da utilização de um sistema de lança e resfriada até temperatura ambiente sob vácuo como pode ser visto na Figura 21.

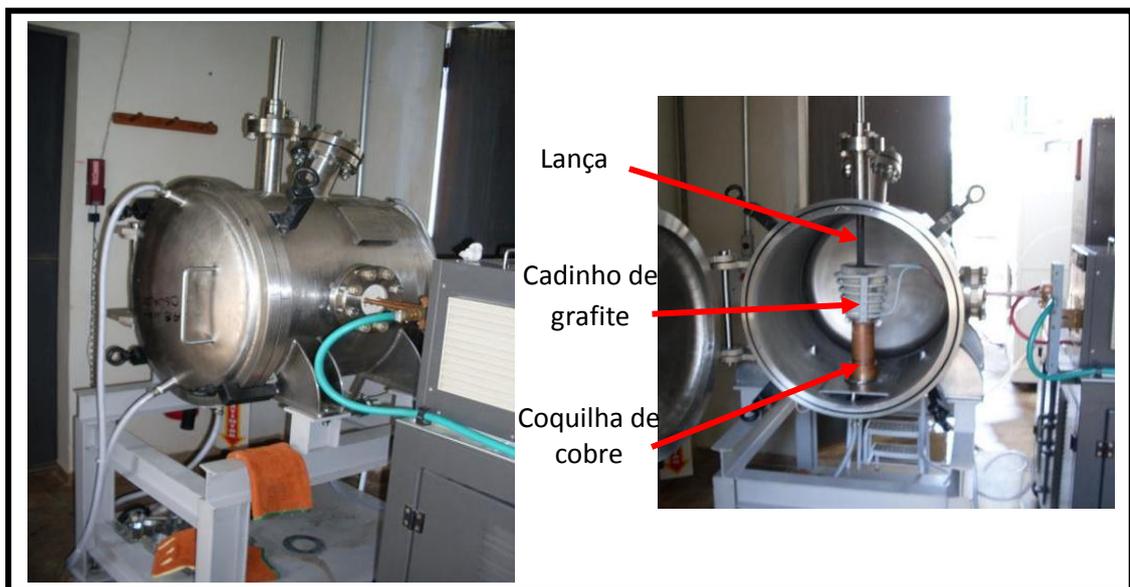


Figura 21 - Forno de indução e detalhes da câmara de fusão, arranjo do cadinho (grafite) sobre a coquilha de cobre e lança para sistema de fundição.

Após a fusão no forno a arco e no forno de indução, foram separadas amostras de cada composição para análise de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tratamento térmico.

4.2.1.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico das ligas foi realizado em um forno resistivo da marca EDG composto por um reator de alumina que pode ser visto na Figura 22. Em uma de suas extremidades existem 3 orifícios, um para a entrada do gás, outro para a fixação do termopar e um terceiro para a entrada da haste utilizada para empurrar a amostra para a realização da têmpera. Na outra extremidade encontra-se um orifício que dá acesso a um suporte com água.

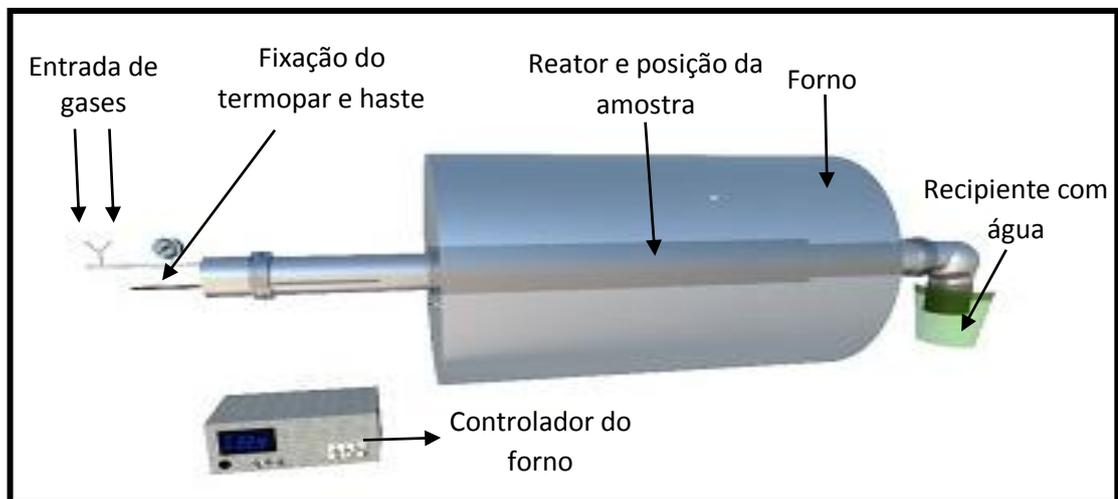


Figura 22 - Descrição esquemática do forno resistivo.

Após a fusão das ligas, elas foram cortadas em tamanhos adequados e tratadas termicamente a temperatura de 1030 °C por 5h30min seguido de têmpera em água para a tentativa da obtenção de uma microestrutura homogênea da fase γ -U a temperatura ambiente.

4.2.1.3 Metalografia e ataque eletrolítico

Metalografia

As ligas de U-Mo no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram preparadas metalograficamente para serem caracterizadas. As etapas da preparação metalográfica foram as seguintes:

- i. Embutimento e corte: As amostras foram cortadas em uma cortadeira da Marca Struers, modelo Accuton-50 em vários tamanhos e separadas para as análises de difração de raios X, microscopia óptica, análise química e tratamento térmico. Após os cortes, as amostras foram embutidas a frio em resina acrílica para serem lixadas e polidas.
- ii. Lixamento e polimento: O lixamento e polimento foram realizados nas amostras destinadas à difração de raios X e microscopia óptica. Foram utilizadas lixas com granulometrias de #320, #600, #1200 e #2400. O polimento final foi realizado com pastas de diamante policristalino com granulometrias de 6, 3 e 1 μm .

Ataque eletrolítico

Para análise da microestrutura das ligas de U-Mo foram desenvolvidos os seguintes ataques eletrolíticos:

Amostra no estado bruto de fusão:

- 1 parte de ácido nítrico
- 1 parte de ácido fosfórico
- 1 parte de água desmineralizada

Amostra tratada termicamente

- 7% de ácido sulfúrico
- 93% de água desmineralizada

Foram utilizados cátodo de aço inoxidável, uma diferença de potencial aplicada entre 0,5 a 4 V e tempos que variaram entre 10 segundos a 2 minutos, dependendo da composição da liga e do tratamento térmico.

4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da microestrutura das ligas de U-Mo em seu estado bruto de fusão e tratada termicamente foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Philips, modelo PEE1418 com EDS acoplado.

4.2.1.5 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras fundidas e tratadas termicamente para se determinar as fases formadas. O equipamento utilizado para esses ensaios foi um difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean, com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 V e corrente de 40 mA.

4.2.2 Processamento do zircaloy

Um fluxograma do processo de hidretação/desidretação das amostras de zircaloy-4 é mostrado na Figura 23 e uma breve descrição das principais etapas será feita

nos tópicos seguintes. Todas as amostras foram caracterizadas quanto às fases presentes em todas as etapas.



Figura 23 - Fluxograma do processo de hidretação/desidretação das amostras de zircaloy-4.

4.2.2.1 Hidretação no aparato Sievert

A cinética de hidretação e desidretação do zircaloy foi estudada em um aparato tipo Sievert, do Instituto de Pesquisas sobre o Hidrogênio (IRH) da Universidade de Quebec de Trois-Rivières (UQTR). Com este equipamento, foi possível medir a variação de pressão no reator, com precisão, durante a exposição da amostra ao hidrogênio em temperatura constante. A variação de pressão num volume conhecido possibilita a determinação da quantidade de hidrogênio absorvida/liberada pela amostra. As medidas de cinética de hidretação e de desidretação foram realizadas nas amostras “como recebidas”.

Foram também analisadas amostras processadas por laminação a frio acumulativa (analisando-se o efeito do número de passes de laminação na cinética de reação) e por moagem de alta energia. Essas amostras foram submetidas a 5, 25 e 50 passes

de laminação, sendo colocadas entre duas placas de aço inoxidável 316 para evitar a contaminação pelo contato direto com os rolos do laminador.

4.2.2.2 Moagem do pó hidretado

As amostras foram primeiro hidretadas no aparato Sievert e depois moídas em um moinho tipo Planetário Pulverisette 7 (P7) por diferentes tempos para verificar o tamanho das partículas após a moagem. A razão entre massas de bolas/amostra utilizada foi de 20:1. Os tempos utilizados para a moagem foram 1, 2 e 5 minutos e 3 horas.

4.2.2.3 Moagem reativa

Foi realizada a investigação sobre a viabilidade de aplicação do processo de moagem reativa em atmosfera de hidrogênio ao zircaloy, comparando com os resultados obtidos na hidrogenação gasosa.

As amostras foram moídas em um moinho planetário com uma razão massa das bolas/amostra de 25:1 e 40:1 e sob pressão de hidrogênio de 2000 kPa. As amostras com a razão 25:1 foram moídas por 5, 10, 20 e 40 horas. As amostras com a razão 40:1 foram moídas por 1, 2 e 5 horas.

4.2.2.4 Desidretação dos pós hidretados no aparato Sievert

Após os vários processos de hidretação, os pós de zircaloy passaram pelo processo de desidretação para a obtenção de um pó puro de zircaloy.

Para os testes de desidretação realizados no aparato Sievert utilizou-se as amostras hidretadas anteriormente no aparato Sievert como recebida, após laminação a frio, e também as amostras hidretadas pelo processo de moagem reativa.

4.2.2.5 Hideretação/desidretação no forno resistivo

A hidretação/desidretação do Zircaloy foi também realizada no Centro Tecnológico da Marinha (CTMSP) utilizando-se um forno resistivo, da marca EDG, para a produção de um volume maior dos pós e avaliar-se a reprodutibilidade em escala maior dos estudos realizados na Universidade de Quebec de Trois-Rivières.

Para isso, um tubo de inonel foi utilizado como reator. Conexões KF foram soldadas na extremidade do tubo para acoplar um controlador de pressão, válvulas agulha para controle da atmosfera e isolamento do reator, e uma bomba difusora para que fosse possível alcançar alto vácuo durante o processo de desidretação. Na Figura 24 é possível ver o sistema pronto e dentro do forno tubular.

Diversas adaptações foram feitas principalmente para resolver problemas de vazamento em soldas e conexões. O principal problema causado por esses vazamentos foi a oxidação das amostras de zircaloy durante o processo de desidretação, acarretando um longo período para a solução na qual fosse satisfatória.

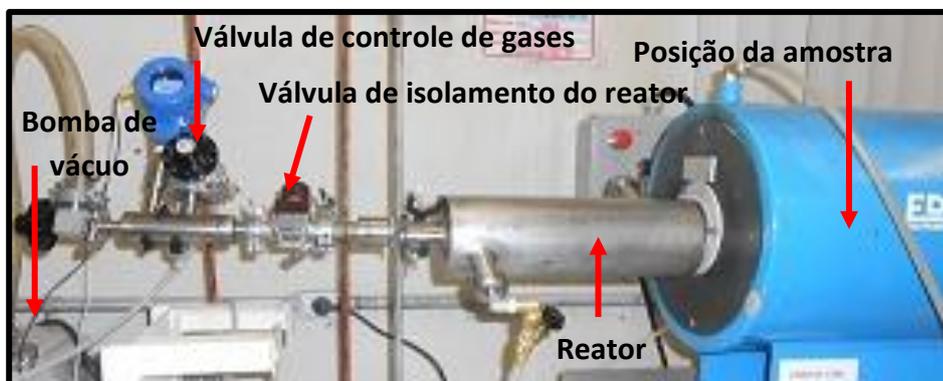


Figura 24– Forno tubular adaptado para o processo de hidretação-desidretação de ligas metálicas.

4.2.2.6 Difratoograma de Raios X (DRX)

Um difratômetro D8 Focus produzido pela empresa Bruker (IRH - UQTR) foi empregado para obter os padrões de difração de raios X utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre das amostras de zircaloy sob a forma de cavaco, placa, laminado, após os ensaios de hidratação e desidratação.

4.2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia das amostras. Um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM- 5500 (UQTR - IRH) foi utilizado nas análises.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ligas de UMo fundidas no forno a arco

Os resultados obtidos a partir das análises de difração de raios X e MEV das ligas em estado bruto de fusão e após tratamento térmico são descritos a seguir.

5.1.1 Estado bruto de fusão

As análises de difração de raios X foram realizadas nas ligas em estado bruto de fusão e nas ligas tratadas termicamente a fim de determinar as fases retidas no processo de solidificação.

De acordo com o diagrama de fases do U-Mo, a temperatura ambiente as ligas U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo poderiam apresentar três fases distintas, ou seja, as fases α , γ e γ' . A Figura 25 apresenta os padrões de difração de raios X das ligas citadas acima fundidas no forno a arco. Observa-se que com apenas 7% de molibdênio foi possível estabilizar a fase γ do urânio a temperatura ambiente (ficha JCPDS n° 54-0497). A adição do molibdênio como estabilizador da fase γ e o resfriamento rápido que ocorre após o término da fusão das ligas foram determinantes para a retenção da fase γ de todas as ligas fundidas no forno a arco. A contaminação de oxigênio durante a fusão no forno a arco e a oxidação da superfície devido a exposição da liga ao ar pode ser confirmada em todos os difratogramas através dos picos relativos à fase UO_2 (ficha Pearson's Cristal Data n° 457231). Um excesso de oxigênio nas ligas também foi observado através das análises de MEV/EDS.

Amostras atacadas quimicamente podem ser vistas na Figura 26. O ataque metalográfico produz um contraste em amostras com migrosssegregação, pois diferentes concentrações de elementos de liga levam a uma cinética de oxidação diferente. Observa-se na Figura 26 que apesar dos difratogramas de raios X indicarem a estabilização da fase γ , as imagens de microscopia óptica indicam a necessidade da homogeneização das

amostras no estado bruto de fusão. Todas as amostras apresentam microestrutura dendrítica. No resultado obtido, é bastante visível a diferença de tonalidade nas regiões dendríticas e interdendríticas, ressaltando a ocorrência de microsegregação dos elementos.

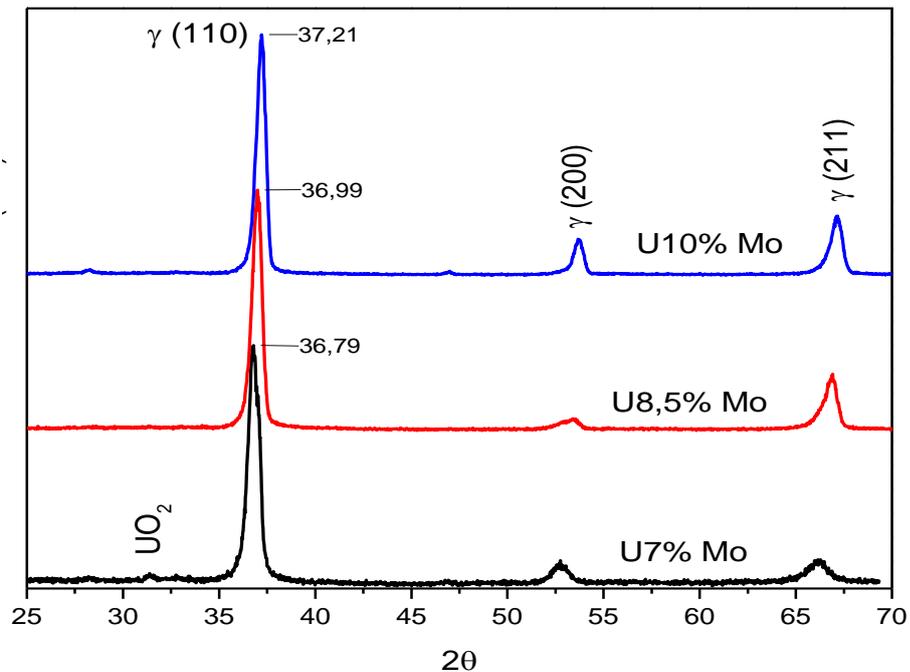


Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundidas no forno a arco em estado bruto de fusão.

Uma análise quantitativa das microestruturas dendríticas foi realizada utilizando MEV com EDS acoplado. Nas Figura 27 e Figura 28, é possível observar as dendritas nas ligas U-8,5%Mo e U-10%Mo. As regiões dendríticas apresentam uma quantidade maior de elemento de liga (Mo) nas duas composições e uma quantidade menor de elemento de liga (UMo) nas regiões interdendríticas.

A partir do diagrama de fases do sistema U-Mo (Figura 9), um ponto em equilíbrio térmico localizado em uma região onde ocorra uma mistura de sólido e líquido, apresentará composições diferentes para cada uma dessas fases, sendo isso uma consequência das taxas de difusão relativamente baixas do elemento de liga dentro do sólido. Sendo assim, pode-se afirmar que a que a região central das dendritas é a primeira a se solidificar, contendo portanto, maior teor de elemento de liga. Esse comportamento

pode ser observado experimentalmente em todas as ligas fundidas no forno a arco e no indutivo. Assim, as ligas formadas no processo de solidificação estão supersaturadas.

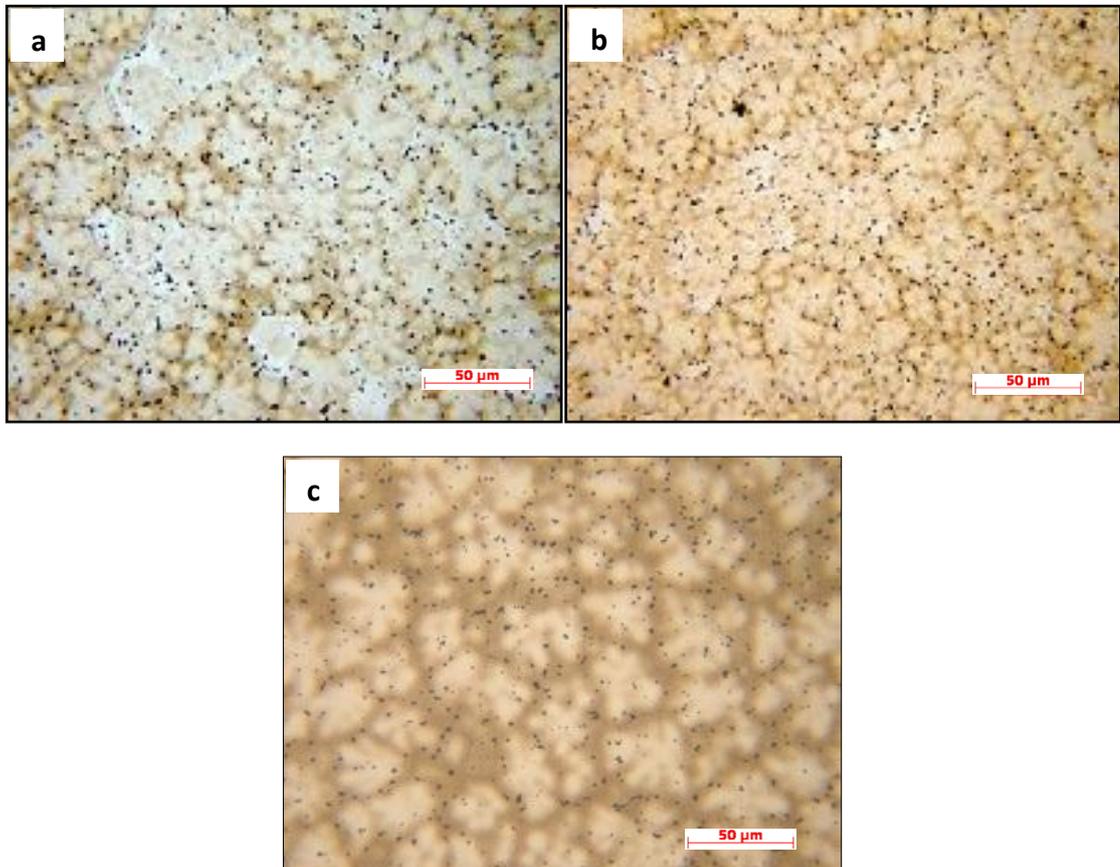
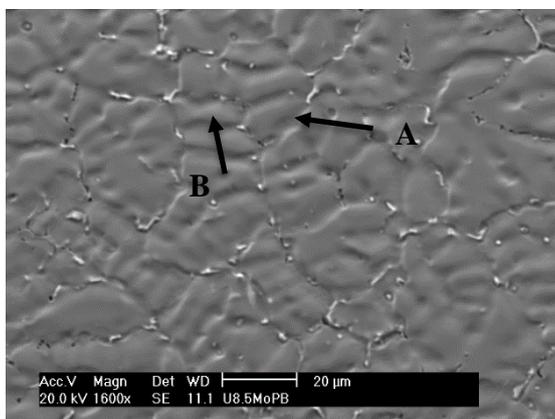


Figura 26- Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno a arco em estado bruto de fusão: a) U7%Mo, b) U8,5%Mo e c) U10%Mo.



A = 11,37% em massa Mo

B = 7,11% em massa Mo

Figura 27 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-8,5%Mo fundida no forno a arco em estado bruto de fusão

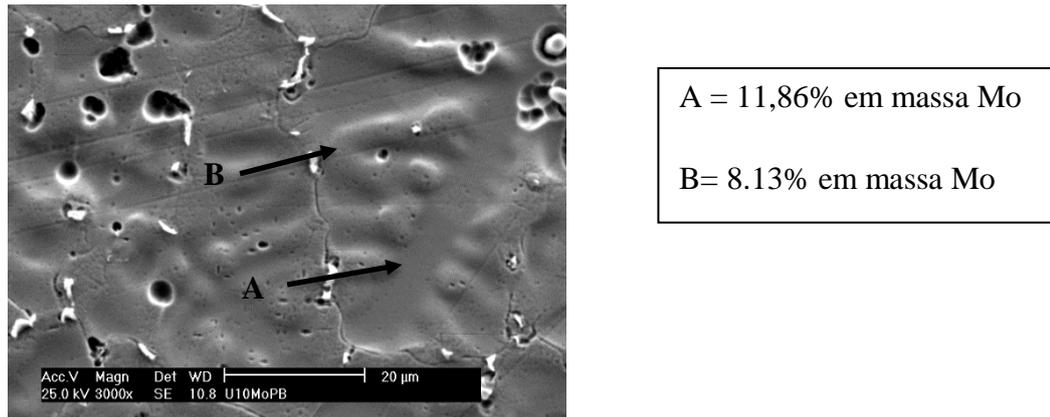


Figura 28 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-10%Mo fundida no forno a arco em estado bruto de fusão

5.1.2 Após tratamento térmico

Tratamento térmico pode ser definido como o aquecimento e o resfriamento controlado dos metais com a finalidade de alterar suas propriedades físicas e químicas sem alterar a forma final do produto. O tempo de patamar utilizado no tratamento térmico deve ser suficiente para que ocorra completa dissolução das fases e microestruturas presentes na liga. O tempo de resfriamento também é importante, pois com um resfriamento rápido (têmpera) da liga, poderão eventualmente ser retidas as fases e microestruturas existentes no final do patamar (recozimento).

As ligas no estado bruto de fusão foram tratadas termicamente a resfriadas rapidamente em água para homogeneização e dissolução da microestrutura dendrítica. Após o tratamento térmico das ligas fundidas no forno a arco não houve mudança nos picos relacionados a fase γ das ligas bruto de fusão, indicando que não houve transformação de fase. Os difratogramas das ligas tratadas termicamente podem ser vistos nas Figura 29 a Figura 31. A variação da intensidade dos picos de óxido observada nos difratogramas se dá devido a diferença da posição no lingote em cada análise e ao processo de fusão de cada uma, já que uma amostra pode ter sido um pouco mais contaminada com oxigênio do que a outra.

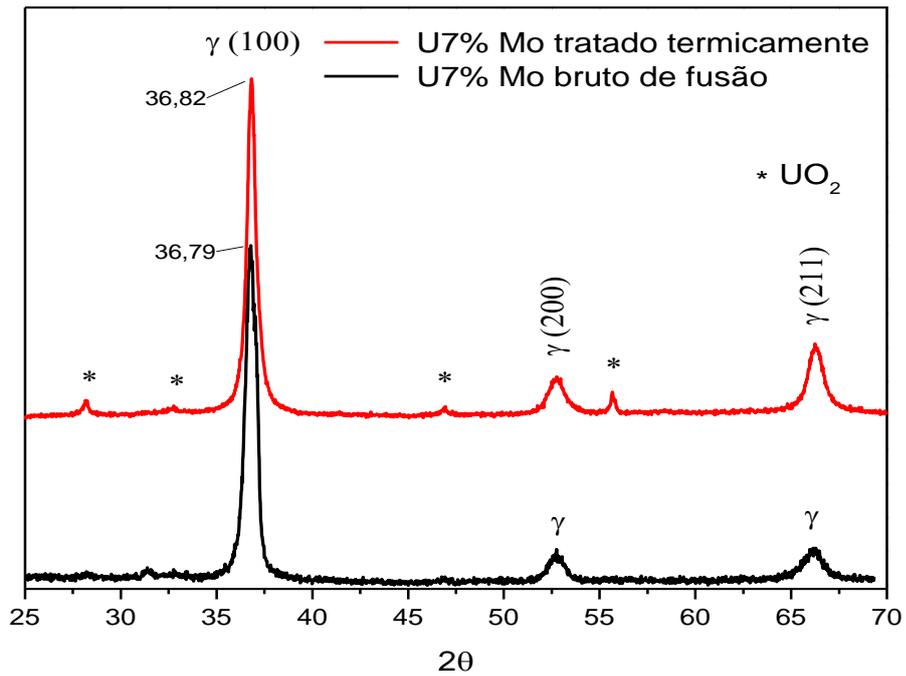


Figura 29 - Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.

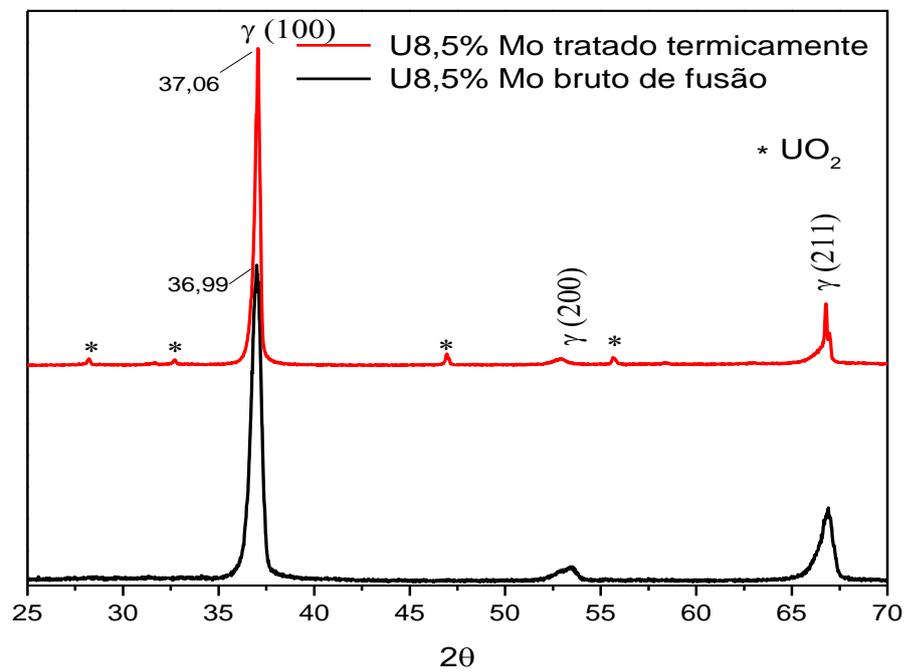


Figura 30 - Difratoograma de raios X das ligas de U-8,5%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.

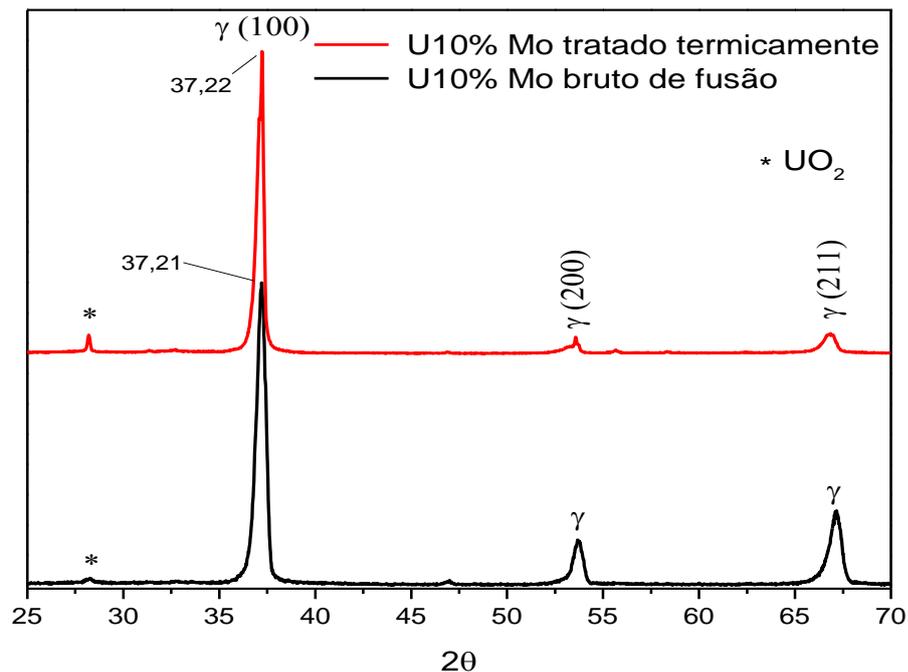
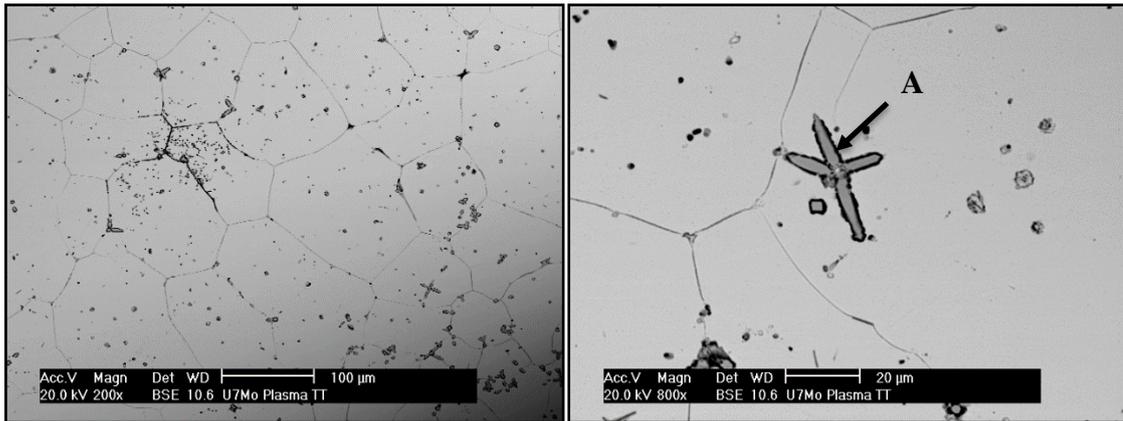


Figura 31 – Difratoograma de raios X das ligas de U-10%Mo fundida no forno a arco no estado bruto de fusão e após recozimento a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera.

Amostras atacadas quimicamente após o tratamento térmico podem ser vistas na Figura 32 e Figura 33. Observa-se que ocorreu a dissolução da estrutura dendrítica e foi obtida uma única fase γ homogênea. Essa homogeneização também é confirmada com análise EDS em diversos pontos da amostra e todos eles indicaram a composição nominal de cada liga. Observou-se variações significativas de composição apenas em pontos que apresentavam precipitados, ricos em oxigênio e pobres em molibdênio. Sendo assim, o tratamento térmico realizado nas amostras se mostrou eficiente, dissolvendo toda a segregação dendrítica, sendo possível ver claramente os contornos de grãos em todas as ligas.

Em geral, quanto mais grosseira a estrutura dendrítica, maior é a segregação e mais difícil a homogeneização, uma vez que as distâncias, que devem ser vencidas pela difusão dos átomos, tornam-se mais longas. A temperaturas elevadas, a difusão é intensificada e os gradientes de concentração dentro da liga diminuem, até a formação de uma liga homogênea.



Região	Urânio (%w)	Molibdênio (%w)	Oxigênio (%w)	Alumínio (%W)
A)	86,73	0,00	12,87	0,39

Figura 32 - Micrografias eletrônica de varredura da liga U-7%Mo fundida no forno a arco após recozimento

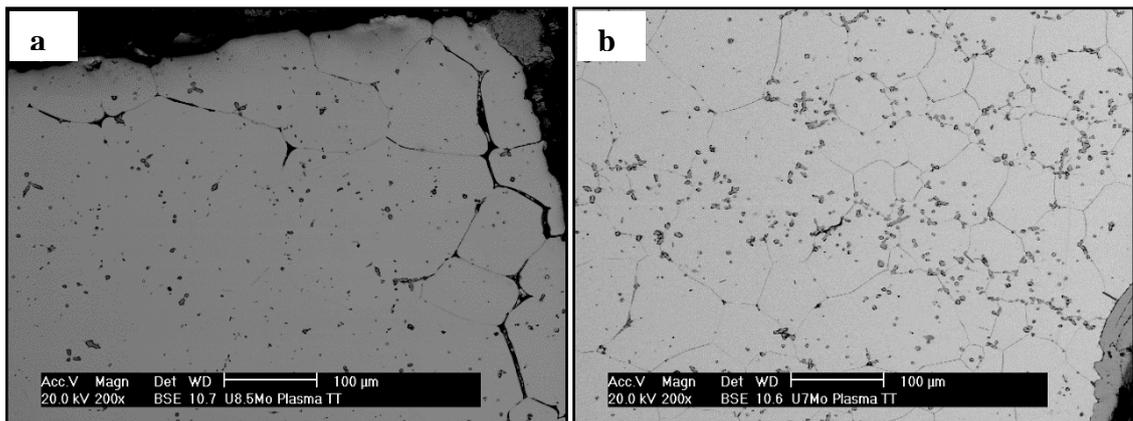


Figura 33 - Micrografias eletrônica de varredura das ligas a) U-8,5% Mo e b) U-10% Mo fundida no forno a arco após recozimento

5.2 Ligas de UMo fundidas no forno de indução

Os resultados obtidos a partir das análises de difração de raios X e MEV das ligas em estado bruto de fusão e após tratamento térmico são descritos a seguir.

5.2.1 Estado bruto de fusão

Os difratogramas da Figura 34 mostram as fases presentes nas amostras brutas de fusão fundidas no forno de indução. É possível verificar a presença de duas fases nas ligas U-7%Mo e U-8,5%Mo, fases α e γ , sendo a fase γ predominante. A região dessas duas fases pode ser vista no diagrama de fases do U-Mo (Figura 9). O surgimento dessa fase se dá devido ao resfriamento lento após a fusão no forno de indução. Não é possível a retirada da amostra imediatamente após o término da fusão e nem realizar o resfriamento através da purga com argônio como é feito após a fusão no forno a arco, desta maneira a liga resfria lentamente sob vácuo dentro do forno de indução até que seja possível sua retirada. Esse resfriamento lento permite a decomposição parcial da fase γ em fase α . Esses resultados indicam, portanto, a necessidade de um tratamento térmico para a obtenção de uma liga monofásica γ .

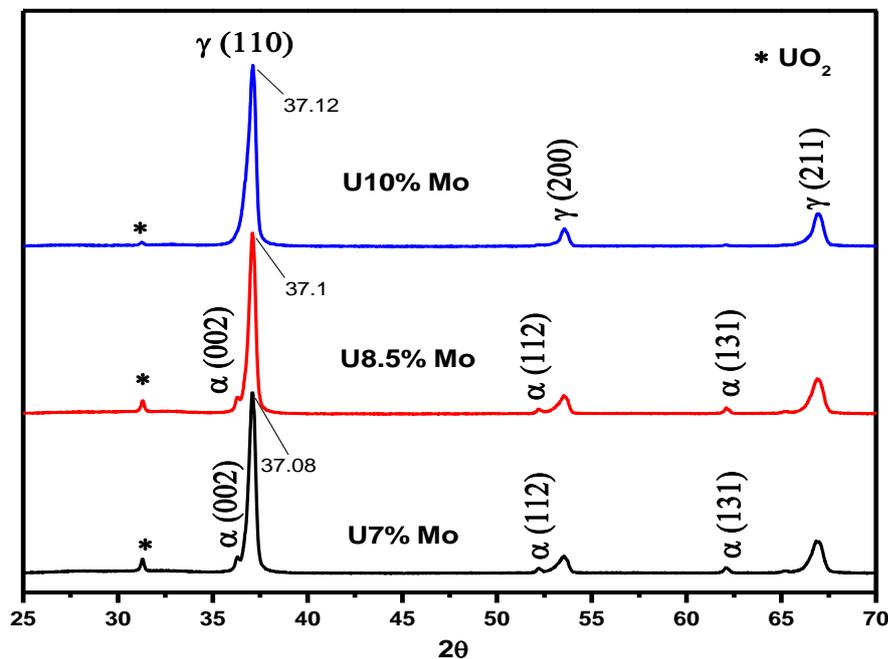


Figura 34 - Difratograma de raios X da liga de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução em estado bruto de fusão.

Além disso, as ligas fundidas no forno de indução apresentaram uma quantidade maior de óxidos quando comparadas as ligas fundidas no forno a arco. O processo de fusão no forno a arco permite vários ciclos de purga na câmara de fusão, tornando a atmosfera do forno mais limpa e livre de oxigênio, já a fusão no forno de indução é realizada apenas uma purga devido ao volume da câmara de fusão, que é muito maior do que a do forno a arco. A aplicação de várias purgas na câmara do forno de indução demandaria tempo e uma quantidade muito grande de argônio ultra puro.

Imagens obtidas das ligas no estado bruto de fusão por microscopia óptica (Figura 35) e MEV (Figura 36) mostram uma estrutura dendrítica semelhante as amostras fundidas no forno a arco sendo necessário o tratamento térmico para a dissolução dessas dendritas. Uma grande quantidade de precipitados também foi observada nas amostras fundidas no forno de indução.

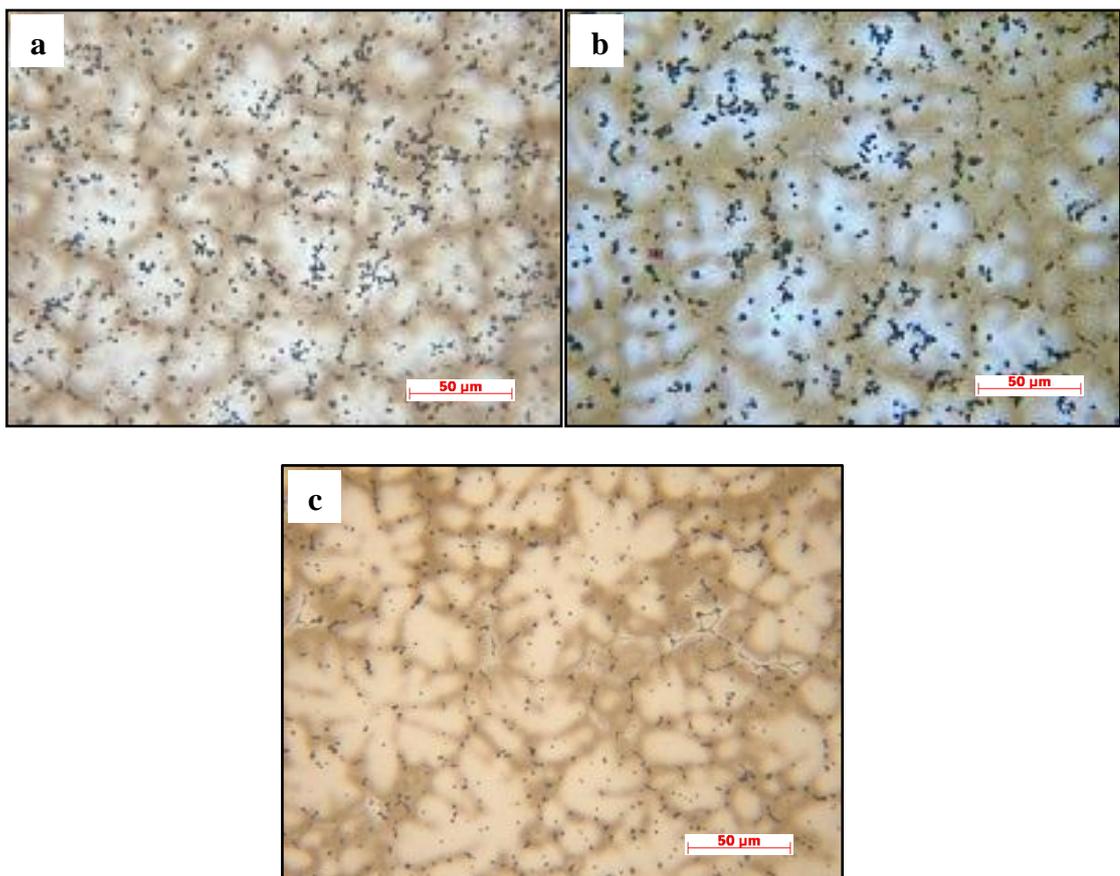


Figura 35 - Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno de indução em estado bruto de fusão: a) U-7Mo, b) U-8,5Mo e c) U-10Mo

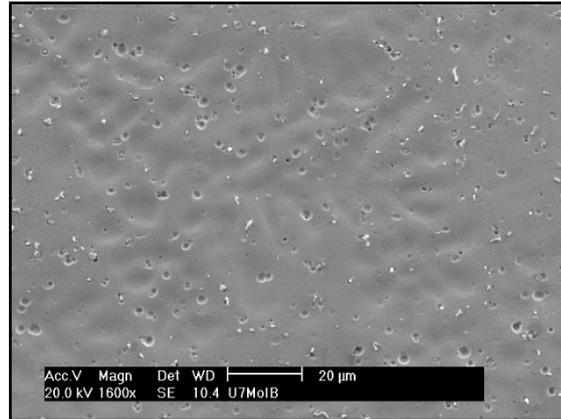


Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura da liga U-7Mo fundidas no forno de indução em estado bruto de fusão

5.2.2 Após tratamento térmico

Foram realizados dois tipos de tratamentos térmicos nas ligas fundidas no forno de indução. O primeiro tratamento foi realizado a 1030 °C por 5h30 min seguido de resfriamento lento e o segundo tratamento foi realizado a 1030 °C por 5h30 min seguido de têmpera. Esses tratamentos foram realizados para verificar a estabilidade da fase γ , observando uma possível decomposição $\gamma \rightarrow \alpha$.

Após o tratamento térmico com resfriamento lento, ou seja, sem a realização da têmpera, das ligas fundidas no forno de indução, foi possível observar através do difratogramas das ligas (Figura 37e Figura 38) que mesmo nas ligas contendo como fase majoritária a fase γ , ocorreu a decomposição da fase γ em α , principalmente na liga U-7Mo. Essa decomposição foi menos intensa na liga U-8,5Mo devido ao aumento do elemento de liga, mas mesmo assim a quantidade ainda não foi suficiente para a estabilização completa da fase de interesse. Já na liga U-10Mo observa-se apenas a fase γ , indicando que essa fase se manteve estável durante todo o processo de resfriamento.

Após o tratamento térmico seguido de têmpera o resultado encontrado foi a estabilização completa da fase gama com apenas 7% de molibdênio na composição da liga U-Mo.

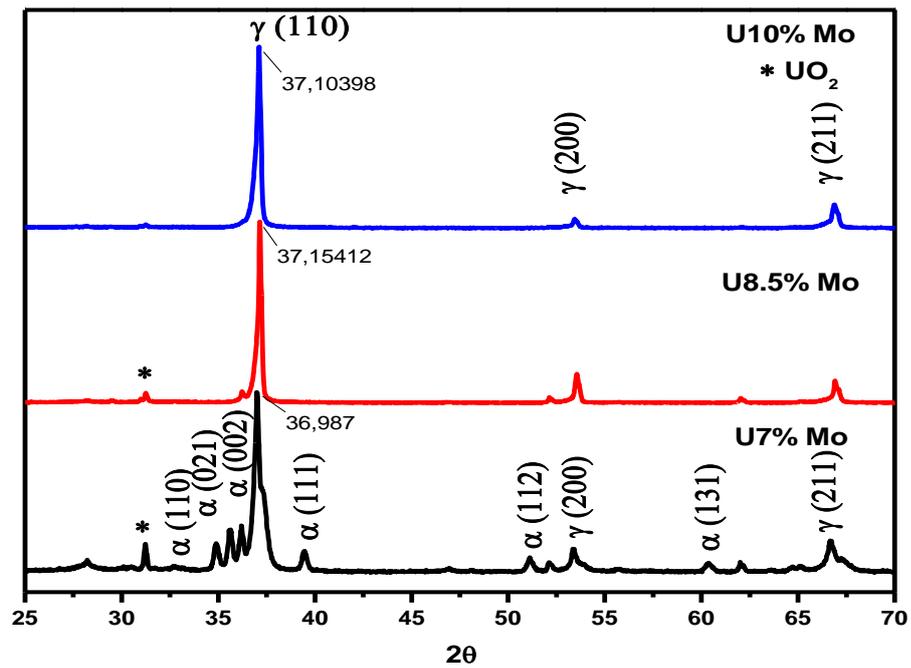


Figura 37 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução após recozimento com resfriamento no forno.

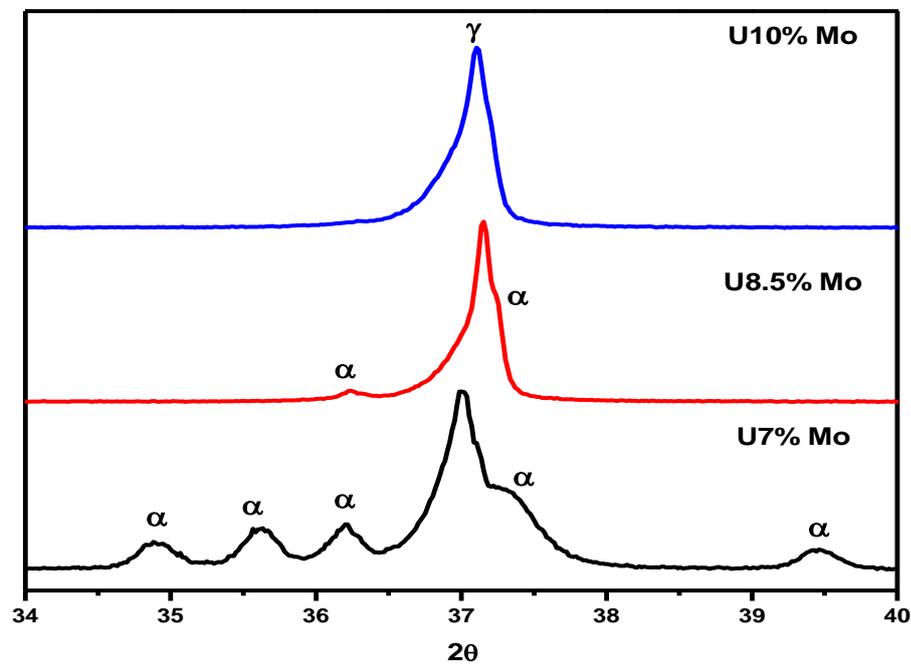


Figura 38 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundida no forno de indução após recozimento.

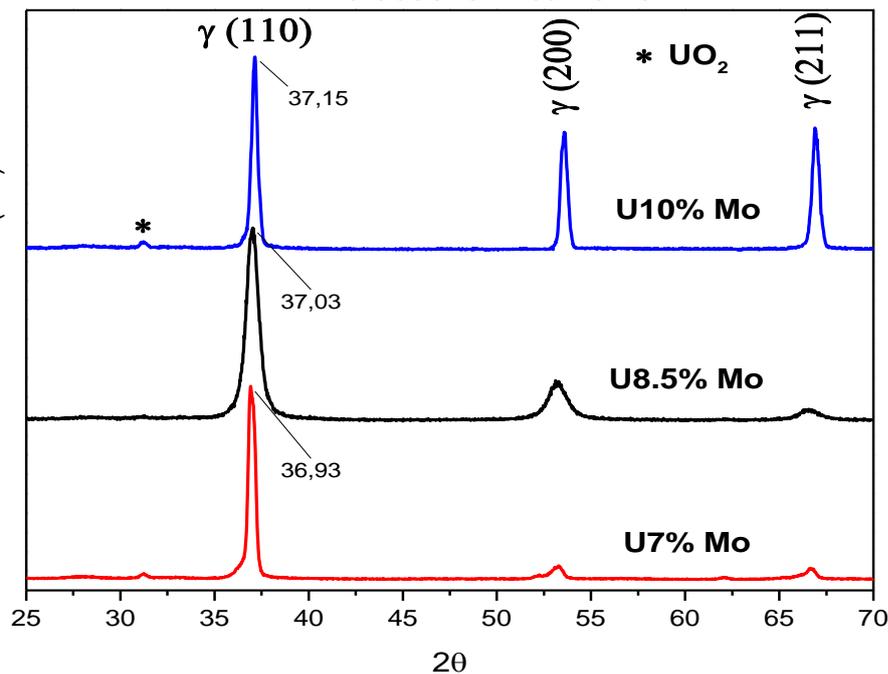


Figura 39 – Difratoograma de raios X das ligas de U-7%Mo, U-8,5%Mo e U-10%Mo fundidas no forno de indução após recozimento seguido de têmpera.

Como pode ser visto nas imagens de microscopia óptica (Figura 40) e confirmado pelos difratogramas de raios X (Figura 37), as ligas U-7Mo e U-8,5Mo recozidas e resfriadas lentamente apresentaram as fases α e γ na sua microestrutura. Não foi possível realizar análise de EDS nessas amostras devido a problemas técnicos apresentado pelo equipamento, mas sabe-se que a existência de duas fases indica uma composição química diferente para cada uma.

A liga U-7Mo foi a que menos reteve essa fase, tendo como produto final uma liga bastante heterogênea composta pelas fases α e γ . É possível observar pequenas regiões ao redor do contorno de grão da liga U - 8,5%Mo, indicando a presença da fase α nessa liga. Já a liga U - 10% Mo reteve a fase γ durante o processo de resfriamento, podendo também ser verificado pelo ensaio de difração de raios X. A fase α se encontra no contorno de grãos da fase γ . Apesar da existência de duas fases, não foi observada estrutura dendrítica em nenhuma liga, indicando a sua dissolução total.

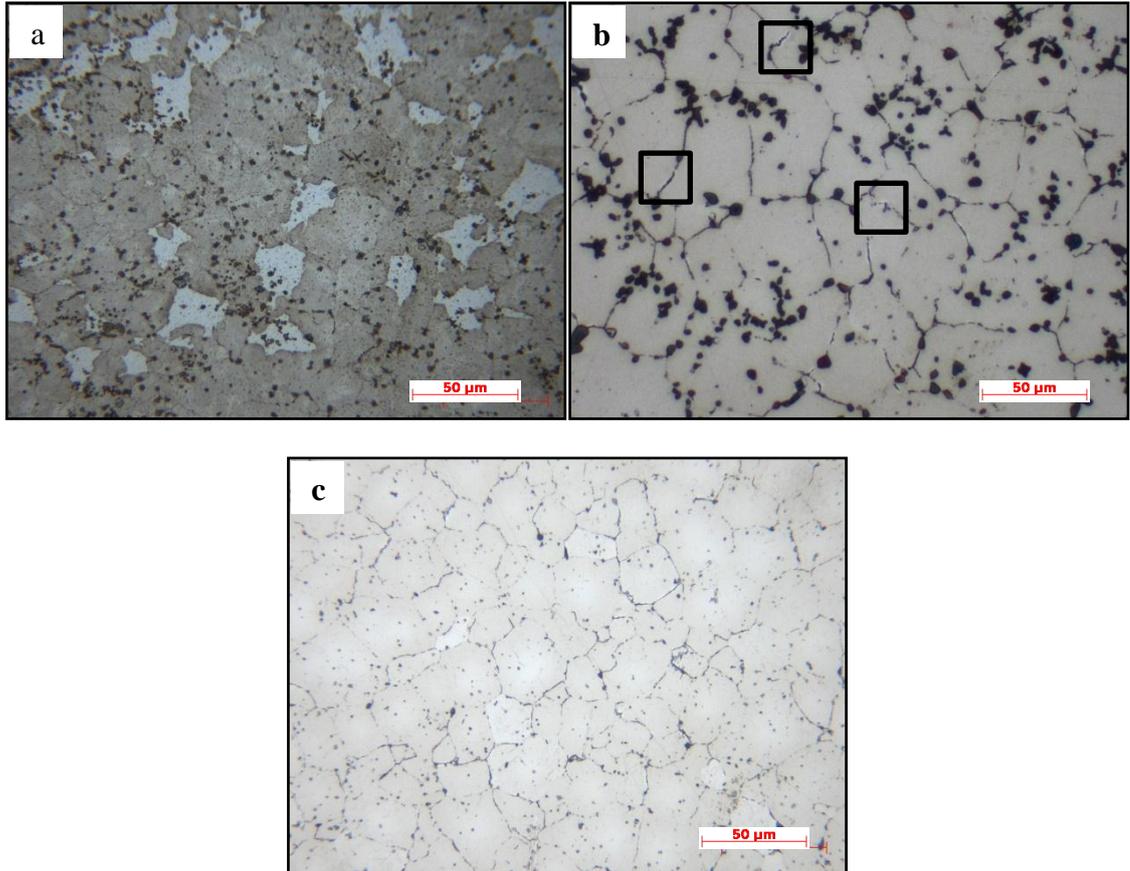


Figura 40- Microscopia óptica das ligas de UMo fundidas no forno de indução após recozimento: a) U7%Mo, b) U8,5%Mo e c) U10%Mo

As ligas recozidas e temperadas apresentaram apenas a fase γ em sua microestrutura, como pode ser visto nas imagens de MEV (Figura 41) e confirmado pelo difratogramas de raios X (Figura 39). Uma quantidade expressiva de precipitados (óxidos) foi observada em todas as amostras.

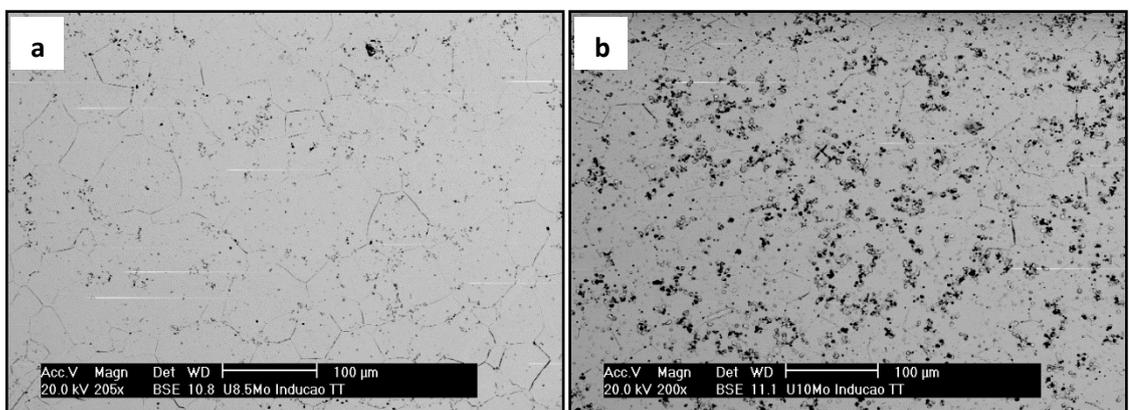


Figura 41- Microscopia eletrônica de varredura das ligas de UMo fundidas no forno de indução após recozimento e têmpera: a) U-8,5Mo e b) U-10Mo

5.3 Zircaloy

5.3.1 Absorção do hidrogênio no aparato Sievert

Com o objetivo de estudar os efeitos da temperatura e da pressão de hidrogênio, foram realizados testes de hidretação utilizando três temperaturas (350, 400 e 450 °C) e três pressões (500, 1000 e 1500 kPa) diferentes.

As Figura 42 e Figura 44 mostram as curvas da cinética de absorção de hidrogênio para as temperaturas de 350, 400 e 450 °C, respectivamente, do zircaloy-4 na condição como recebido. Em cada temperatura foram utilizadas pressões de hidrogênio de 500, 1000 e 1500 kPa. As amostras estavam sob a forma de cavacos e foram completamente hidretadas, atingindo sua capacidade máxima de absorção (H/Zr) de aproximadamente 2,12 [56] e moídas manualmente com facilidade. A massa utilizada foi de cerca de 350 mg de Zry em cada teste.

Em 350 °C (Figura 42) todas as curvas apresentaram um tempo de incubação [37] que variou de acordo com a pressão de hidrogênio utilizada. Essa diferença no tempo de incubação para cada pressão não pode ser explicada pela mudança da força motriz, ou seja, a diferença entre a pressão aplicada e a pressão de equilíbrio, porque a 350 °C a pressão de equilíbrio do hidreto de zircônio é extremamente baixa, $4,2 \times 10^{-7}$ kPa. A taxa de reação intrínseca (inclinação da curva) aumenta com a pressão, mas enquanto as curvas de absorção para 500 kPa e 1000 kPa se comportam como uma única reação, a curva a 1500 kPa apresentou uma drástica mudança na inclinação por volta de 1,25. Essa variação na inclinação da curva pode significar a mudança do mecanismo de reação.

Em 400 °C (Figura 42) o tempo de incubação só foi observado no teste realizado a 1500 kPa. Esse resultado é consistente com os resultados encontrados em 350 °C, onde a pressão com maior tempo de incubação foi a de 1500 kPa. A curva de absorção a 1500 kPa também apresentou uma mudança na sua inclinação após a absorção de aproximadamente 1,6.

Em 450 °C (Figura 44) a pressão de equilíbrio ainda é baixa ($1,4 \times 10^{-4}$), entretanto pode-se assumir que a força motriz é essencialmente a mesma para as três

pressões analisadas. Como visto para as temperaturas de 350 e 400 °C, a curva de hidretação a 1500 kPa apresenta duas taxas de reação, onde a mudança ocorre por volta de 1,25.

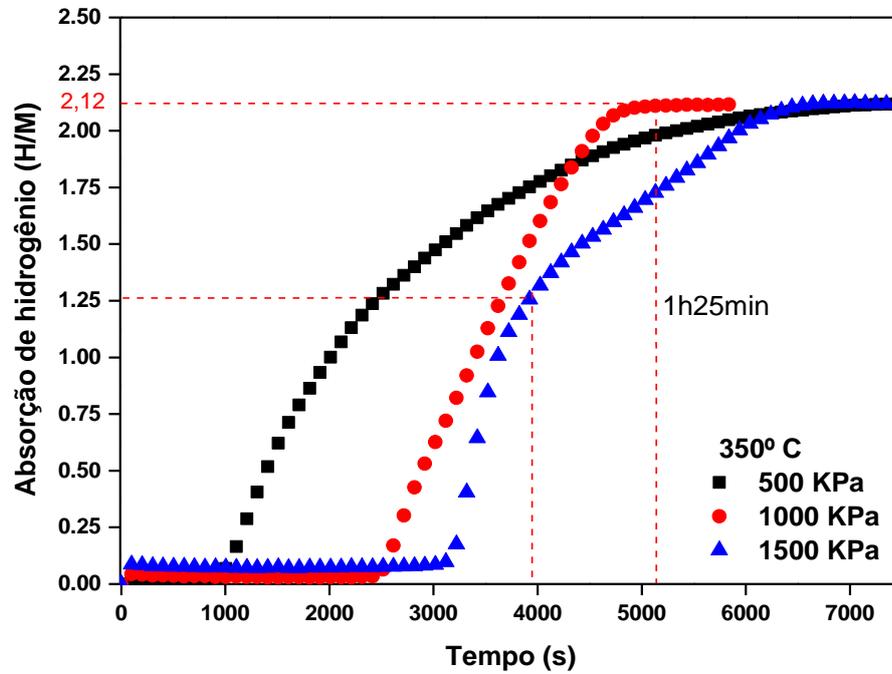


Figura 42 - Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de Zry como recebidas realizadas a temperatura de 350 °C e pressões de 500, 1000 e 1500 kPa.

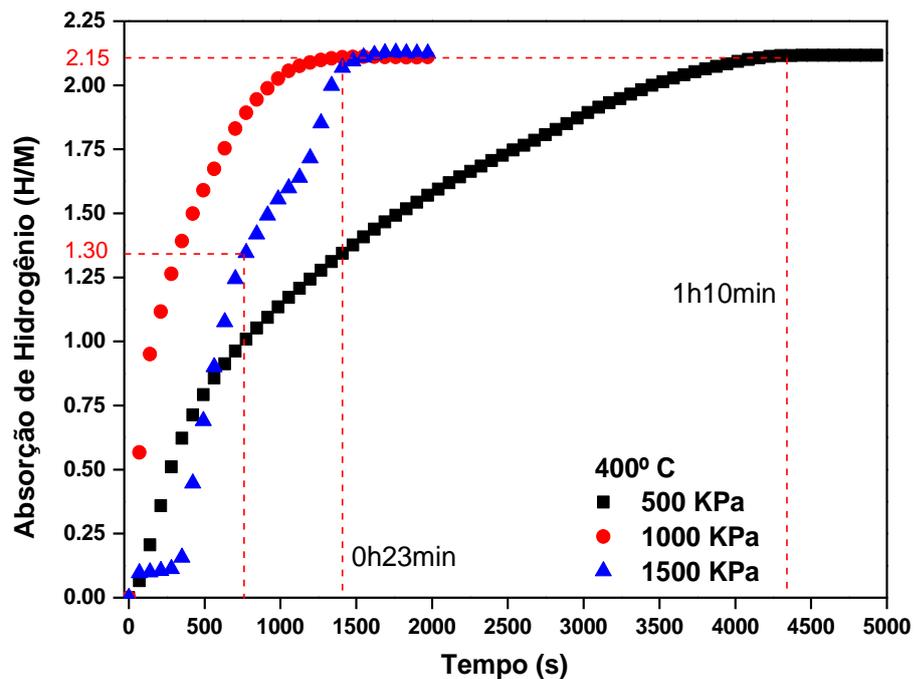


Figura 43 – Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de Zry como recebida realizada a temperatura de 400 °C e pressão de 500, 1000 e 1500 kPa.

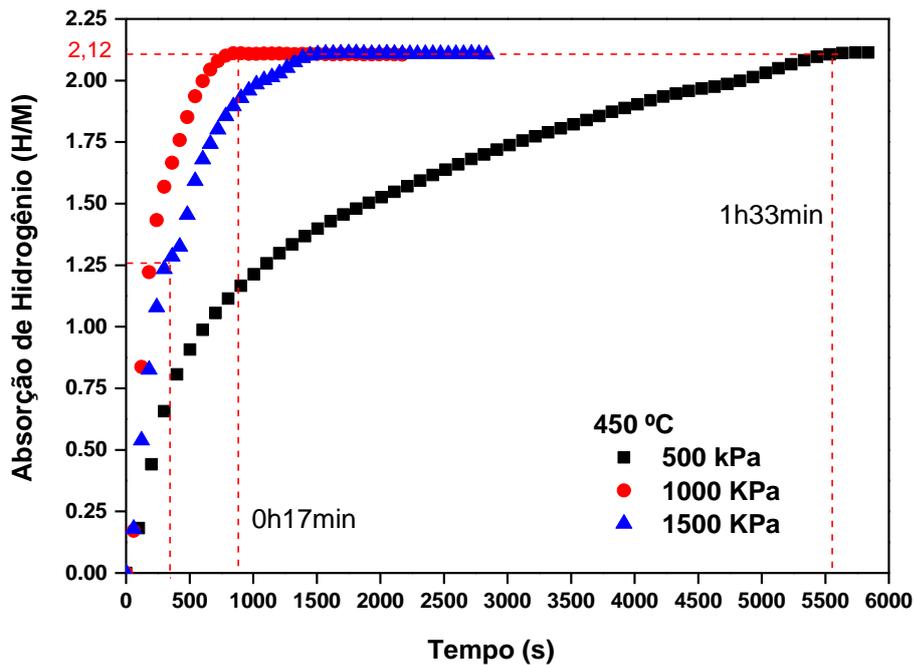


Figura 44 – Cinética de absorção de hidrogênio das amostras de ZrY como recebida realizada a temperatura de 450 °C e pressão de 500, 1000 e 1500 kPa.

A diminuição tempo de incubação está de acordo com a equação de Avrami-Erofeev, mas a explicação do aumento desse tempo com o aumento da pressão não é completamente entendida. Esse fenômeno pode estar associado com a mudança do mecanismo de nucleação e crescimento da fase hidreto ou a formação de um hidreto de menor estequiometria em altas pressões de hidrogenação.

Todas as curvas de absorção a 1500 kPa mostraram uma mudança na cinética de absorção de hidrogênio em torno de 1,25 de H. Esse comportamento pode estar relacionado a mudança da estrutura da fase δ -ZrH_x para a fase ϵ -ZrH_x [63].

Como esperado os testes realizados a temperatura de 450 °C apresentaram melhores resultados na cinética de absorção. O tempo necessário para a absorção completa a temperatura de 350 °C foi de 1 hora e 25 minutos. Já a temperatura de 450 °C, esse tempo diminuiu para cerca de 15 minutos.

Outros testes de absorção foram realizados em amostras processadas por laminação a frio (LF) acumulativa, para verificar a influência deste processo na cinética de absorção e dessorção do hidrogênio. Foram utilizadas amostras na forma de pequenas placas e de cavacos. As amostras foram submetidas a 5, 25 e 50 passes de laminação,

sendo colocadas entre duas placas de aço inoxidável 316 para evitar a contaminação pelo contato direto com os rolos do laminador. Após a laminação as amostras foram hidretadas a temperatura de 400 °C e pressão de hidrogênio de 1000 kPa. Foi utilizada como referência uma amostra que estava sob a forma de cavaco não laminada. A nomenclatura das amostras pode ser vista na Tabela 9.

Tabela 9 – Nomenclatura utilizada nas amostras laminadas de Zry-4.

	0 passe	5 passes	25 passes	50 passes
Placa (P)		LF5P	LF25P	LF50P
Cavaco (C)	LF0C	LF5C	LF25C	LF50C

Todas as amostras absorveram a capacidade máxima de hidrogênio em diferentes tempos e não houve tempo de incubação em nenhuma amostra, conforme mostrado na Figura 45. Para o teste de absorção de H, as placas laminadas apresentaram uma melhora na absorção de hidrogênio em relação à amostra não laminada (LF0C). A amostra que obteve melhor resultado foi a LF25P como pode ser visto na Figura 45. Analisando o tempo necessário para a amostra absorver 80% da capacidade máxima de H, a amostra LF0C necessitou de 770 segundos a LF25P necessitou de 410 segundos, ou seja, um tempo 47% menor.

As amostras de cavacos laminados também apresentaram um aumento na cinética de absorção de hidrogênio. Novamente, a amostra com 25 passes apresentou uma cinética mais rápida como mostra a Figura 46. A amostra utilizada como referência (LF0C) foi a mesma utilizada para as amostras sob a forma de placas. A amostra LF25C absorveu 80% da sua capacidade máxima de absorção de H em 18 segundos, um tempo 96,75% inferior a amostra LF0C.

A amostra LF50C apresentou o mesmo comportamento da amostra LF25C até a absorção de 74% de H, após isso, a taxa de absorção cai drasticamente até a absorção máxima. Era esperado que a amostra com 50 passes apresentasse uma cinética de absorção melhor do que a com 25 passes, o que não ocorreu. Esse comportamento provavelmente se deve a uma oxidação excessiva da amostra após 50 passes de laminação.

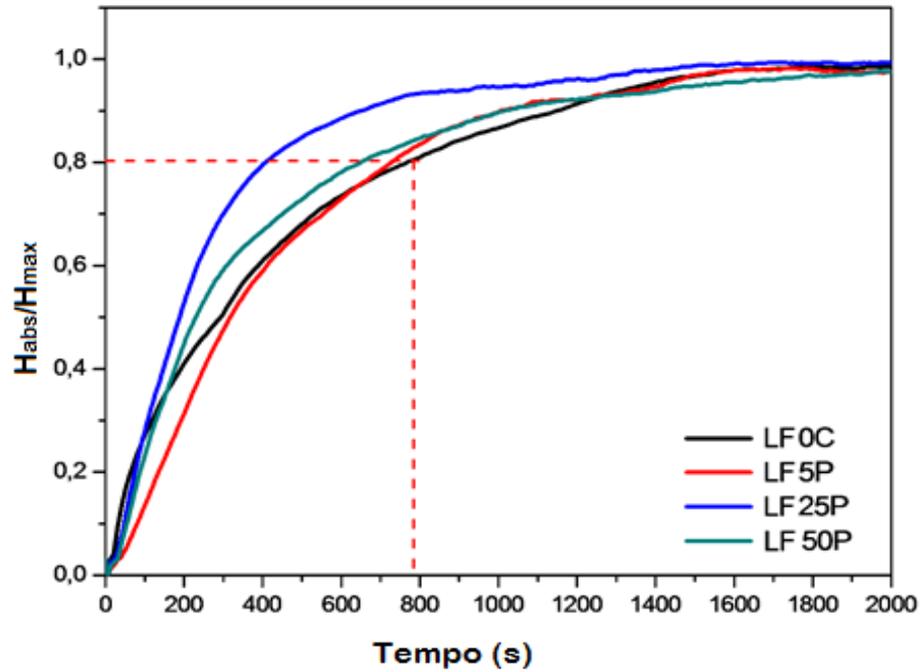


Figura 45 – Cinética de absorção de hidrogênio a 450 °C e 1000 kPa do cavaco de Zyr-4 e das placas de Zyr-4 após 5, 25 e 50 passes de laminação.

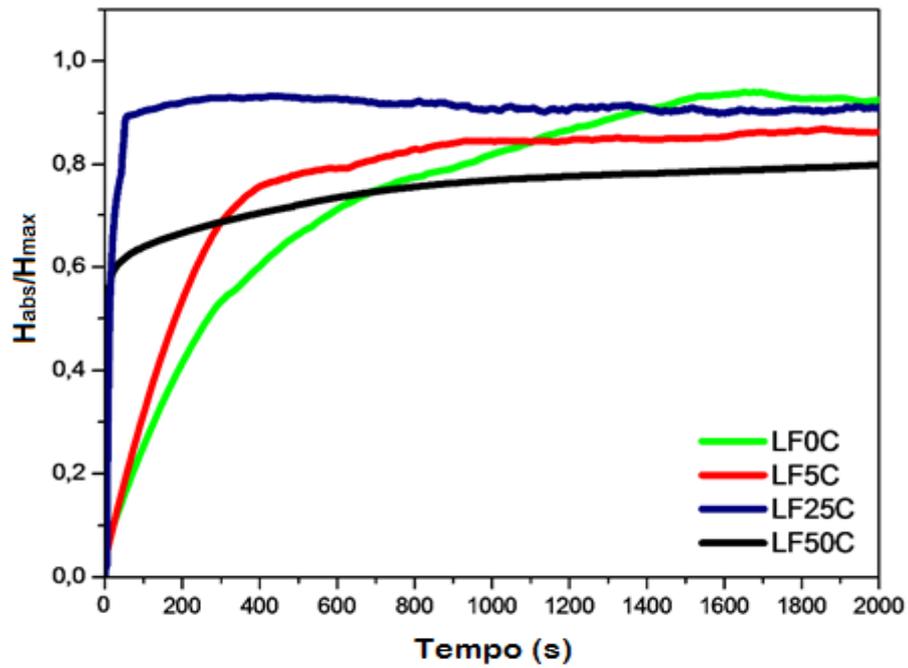


Figura 46 - Cinética de absorção de hidrogênio a 450 °C e 1000 kPa do cavaco de Zyr-4 antes da laminação e após 5, 25 e 50 passes.

Comparando a cinética de absorção dos cavacos e das placas laminadas, as amostras que estavam sob a forma de cavaco apresentaram resultados melhores do que as placas, o que se deve a maior área superficial e menor espessura destes cavacos, além da possível introdução de defeitos na microestrutura dos cavacos durante o processo de usinagem.

5.3.2 Difração de Raios X

A Figura 47 mostra o difratograma de difração de raios X das amostras de cavacos de zircaloy como recebida antes e após a hidretação. É observado alguma textura principalmente ao longo do plano (0 0 2) da amostra como recebida, provavelmente decorrente do processo de usinagem que originou os cavacos. O difratograma do zircaloy após a hidretação apresentou apenas picos da fase $ZrH_{1,8}$ (ficha ICDD nº 00-036-1340). Todas as amostras hidretaram completamente após os testes realizados no aparato de Sievert. A hidretação foi realizada a 400 °C e 1000 kPa de hidrogênio.

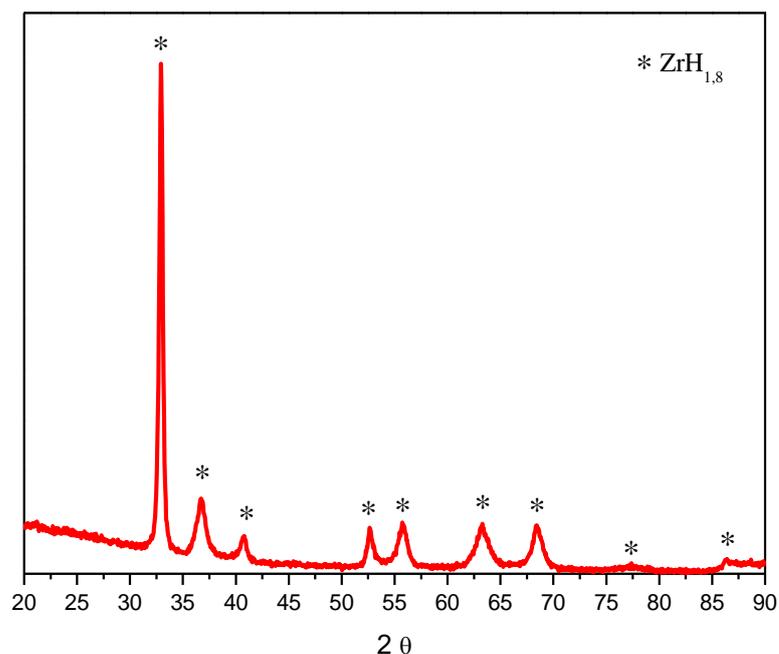


Figura 47 – Difratograma da amostra de zircaloy como recebida após a hidretação a 400°C e 1000 kPa de hidrogênio.

5.3.3 Cominuição do zircaloy-4 hidretado no aparato Sievert

Uma característica do zircaloy hidretado é a sua fragilização provocada pela absorção de hidrogênio. Todas as amostras apresentaram essa característica. As amostras moídas durante 1 e 2 minutos não foram cominuídas completamente como pode ser visto na Figura 48. Com um aumento maior (Figura 49) foi possível observar que ainda houve pedaços relativamente grandes dos cavacos do $ZrH_{1,8}$ nessas amostras. A amostra moída por 5 minutos já apresenta tamanho médio de partículas bem menor. Como dito anteriormente, as partículas de zircaloy-4 devem envolver o elemento combustível para que desta forma os danos causados pelos produtos de fissão fiquem localizados em uma zona imediatamente adjacente à fase dispersa, minimizando os danos na matriz metálica e permitindo níveis de “burnup” elevados. O tamanho das partículas do combustível deve ter cerca de 100 μm e possuir uma quantidade inferior a 30% de finos (45 μm). As partículas moídas por 1 e 2 minutos apresentaram tamanhos relativamente grandes, maiores do que o tamanho que as partículas combustíveis deve ter (Figura 48 a e b). Já as partículas moídas por 5 minutos apresentaram um tamanho adequado para envolver as partículas do elemento combustível. Algumas partículas maiores podem ser separadas facilmente através do peneiramento e moídas novamente para que haja um aproveitamento completo do pó. Esse tempo de moagem será um parâmetro inicial para as etapas de mistura e sinterização do compósito do elemento combustível e da matriz metálica [19].

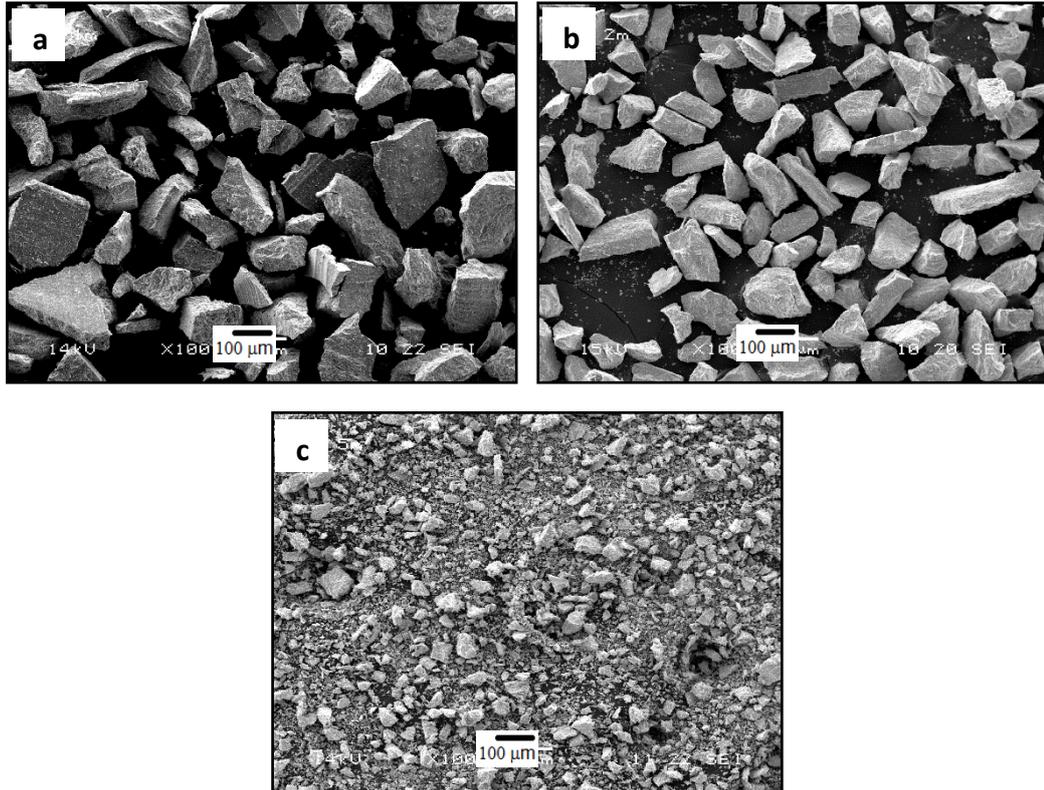


Figura 48 - Imagem de MEV da amostra processada por a) 1 min, b) 2 min e c) 5 min sob atmosfera de argônio.

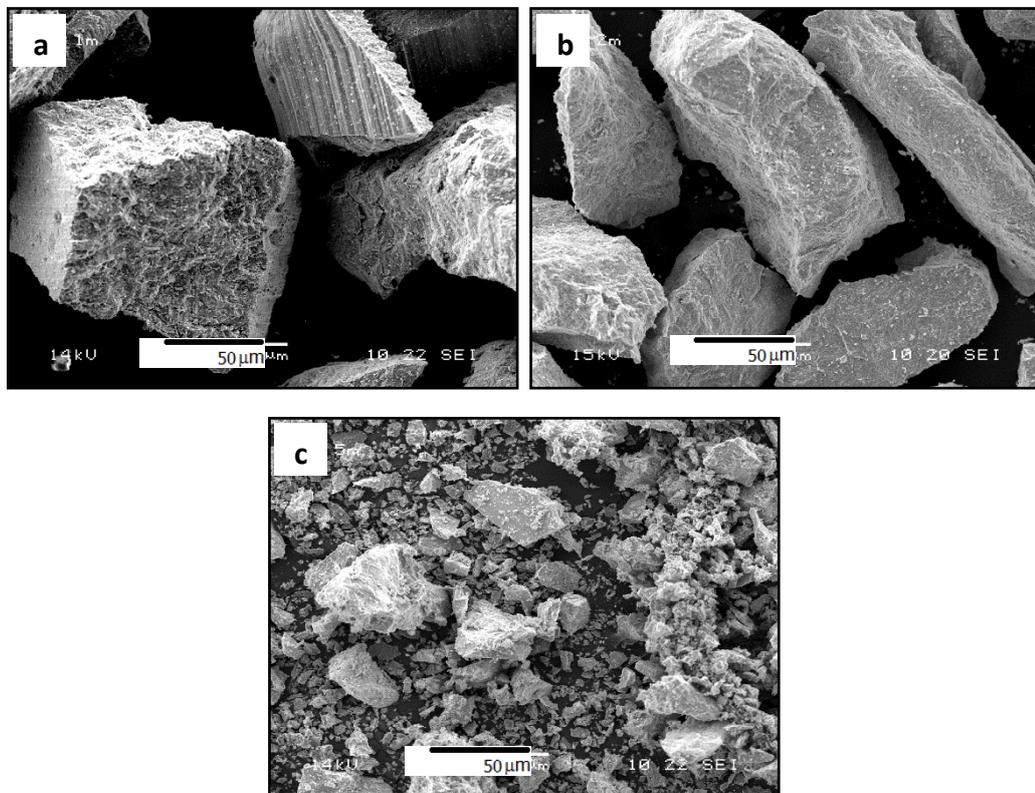


Figura 49 - Imagem de MEV da amostra processada por a) 1 min, b) 2 min e c) 5 min sob atmosfera de argônio.

5.3.4 Moagem reativa

As amostras com a razão de massa bola/amostra de 25:1 foram moídas por 6, 10, 20 e 40 horas. As amostras moídas durante 6 e 10 horas apresentaram uma cominuição parcial onde foi possível ver grande parte dos cavacos ainda inteiros, principalmente na amostra moída por 6 h. Os difratogramas de raios X da Figura 50 confirmam a hidratação parcial da amostra moída 10 horas e a presença apenas do zircônio na amostra moída por 6 horas. A moagem realizada por 10 horas se mostrou melhor do que a moagem por 6 horas, mas essa condição ainda não foi suficiente para fragilização total das amostras, produzindo assim pó de zircônio.

As amostras moídas por 20 e 40 horas foram fragilizadas totalmente produzindo um pó extremamente fino. Os difratogramas das amostras moídas por 20 e 40 horas indicaram a hidratação completa e é possível ver apenas picos relacionados ao hidreto (Figura 52).

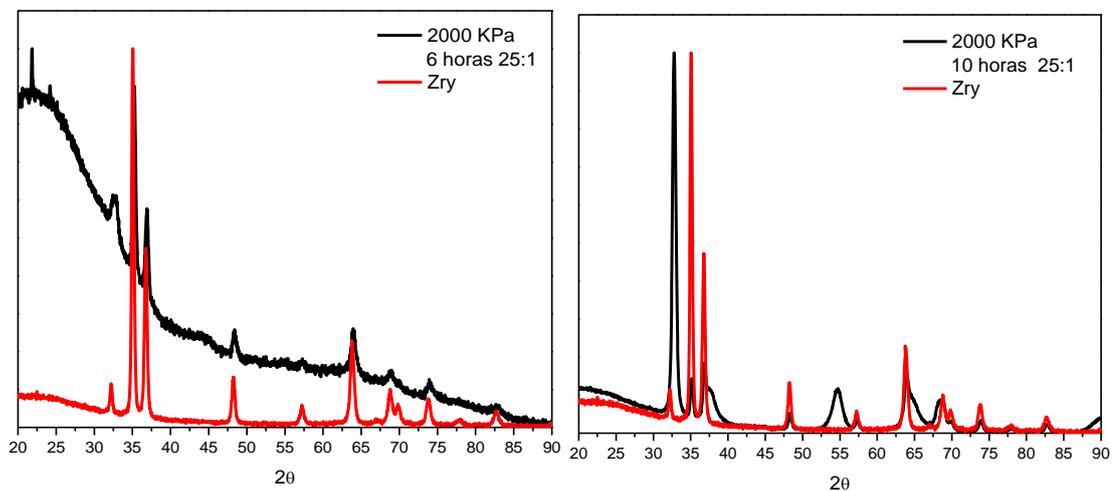


Figura 50 – Difratogramas de raios X das amostras de zircaloy moídas por 6 e 10 horas em um moinho planetário com razão 25:1.

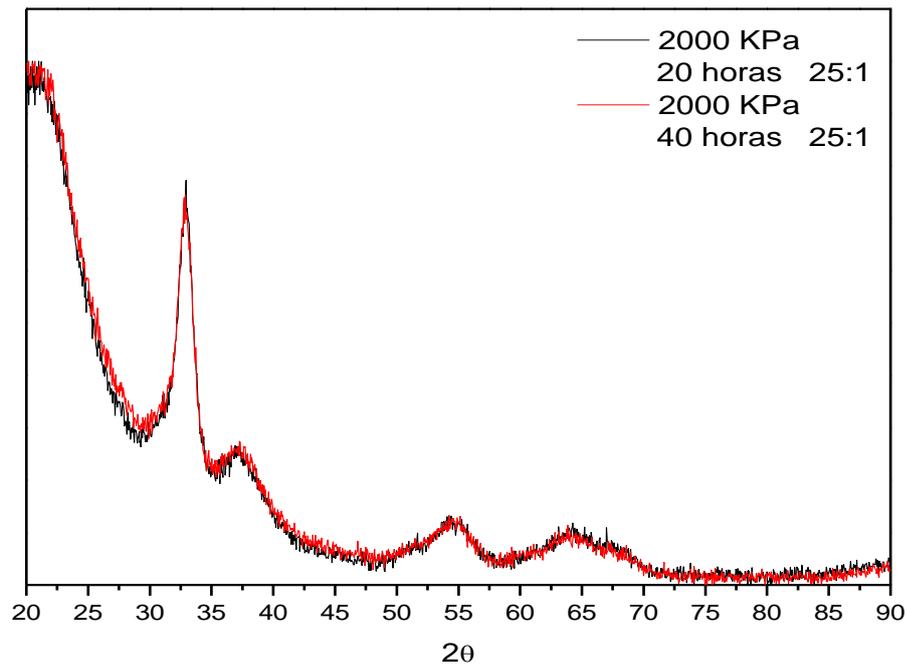


Figura 51 - Difratoigramas de raios X das amostras de zircaloy moídas no moinho planetário por 20 e 40 horas com razão 25:1

Apesar da moagem utilizando a razão 25:1 e tempo de 20 horas ter hidretado completamente a amostra e a transformado em pó, o tempo de moagem necessário foi muito longo. Portanto optou-se em aumentar a razão entre as massas bola/amostra para 40:1 para verificar se o tempo de moagem diminuía.

As amostras com a razão 40:1 foram moídas por 1, 2 e 5 horas. A amostra moída por 1 hora não fragilizou e os cavacos estavam inteiros ao final do processo. Na moagem realizada por 2 horas a maior parte dos cavacos foi transformada em pó, mas ainda foi possível ver pequenos pedaços de cavacos principalmente na amostra moída por 2 horas, sendo possível separar esses cavacos através de uma peneira. A amostra moída por 5 horas foi completamente transformada em pó. Os difratogramas de raios X do pó das amostras moídas por 2 e 5 horas indicaram a presença de apenas $ZrH_{1.6}$ (ficha ICDD nº 03-065-6972) nas duas amostras (Figura 52). A energia utilizada nessa moagem foi bem maior do que a energia utilizada na moagem onde a razão das massas foi de 25:1. Com uma quantidade maior de bolas dentro da cuba a frequência de choques entre as bolas e a amostra foi maior, deformando mais o material e o tempo de moagem foi reduzido drasticamente. Utilizando uma razão de massas de 25:1 foram necessárias 20 horas para a

moagem completa do zircaloy. O mesmo resultado foi obtido em apenas 5 horas quando a razão entre as massas foi de 40:1.

O tempo de moagem também está relacionado ao tamanho dos cavacos utilizados, portanto quanto mais finos esses cavacos, mais fácil será a sua fragilização.

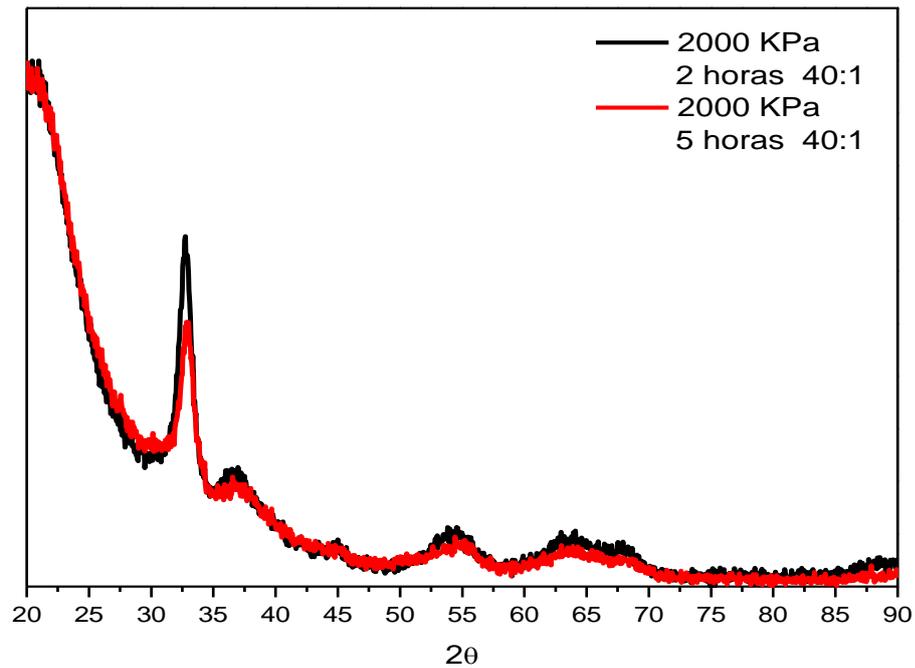


Figura 52 – Difratogramas de raios X das amostras de zircaloy moídas no moinho planetário por 2 e 5 horas com razão 40:1.

5.3.5 Desidreção das amostras de Zircaloy hidretadas

Diversos testes foram realizados na etapa de desidreção do ZrH_x utilizando o aparato Sievert.

5.3.5.1 Desidretação do ZrH_x no aparato Sievert

A desidretação foi realizada nas amostras hidretadas no aparato Sievert, nas amostras laminadas com 25 passes antes da hidretação (25x) e hidretadas no moinho de bolas. A amostra hidretada no moinho de bolas foi processada por 5 horas. De acordo com a literatura, a adsorção completa do ZrH_2 só ocorre sob vácuo e a temperaturas próximas a 1000 °C [62]. Os primeiros testes foram realizados utilizando as amostras que foram apenas hidretadas no aparato Sievert a temperaturas de 800, 900 e 1000 °C. Os difratogramas das amostras após a dessorção podem ser vistos nas Figura 53 a Figura 55. Em 800 °C a amostra ainda está parcialmente hidretada, e é possível ver o surgimento dos picos de Zr. A 900 °C e 1000 °C, os picos relativos ao hidreto possuem uma intensidade extremamente baixa e é possível ver a predominância dos picos de Zr, mas o hidrogênio ainda não foi completamente dessorvido. Devido às limitações do forno, não foi possível realizar testes com temperaturas acima de 1000 °C.

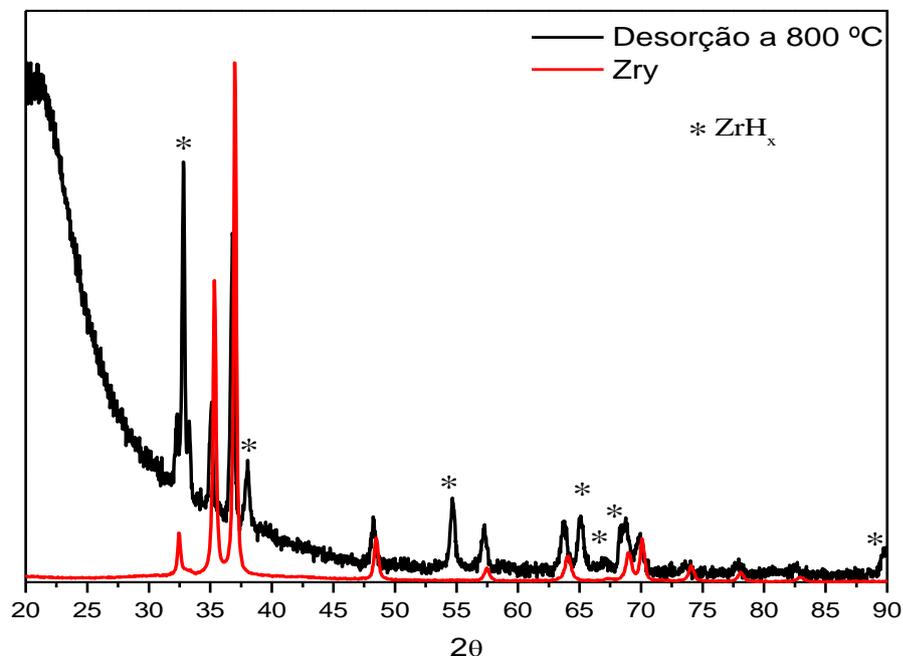


Figura 53 – Difratograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de dessorção a 800 °C no aparato Sievert.

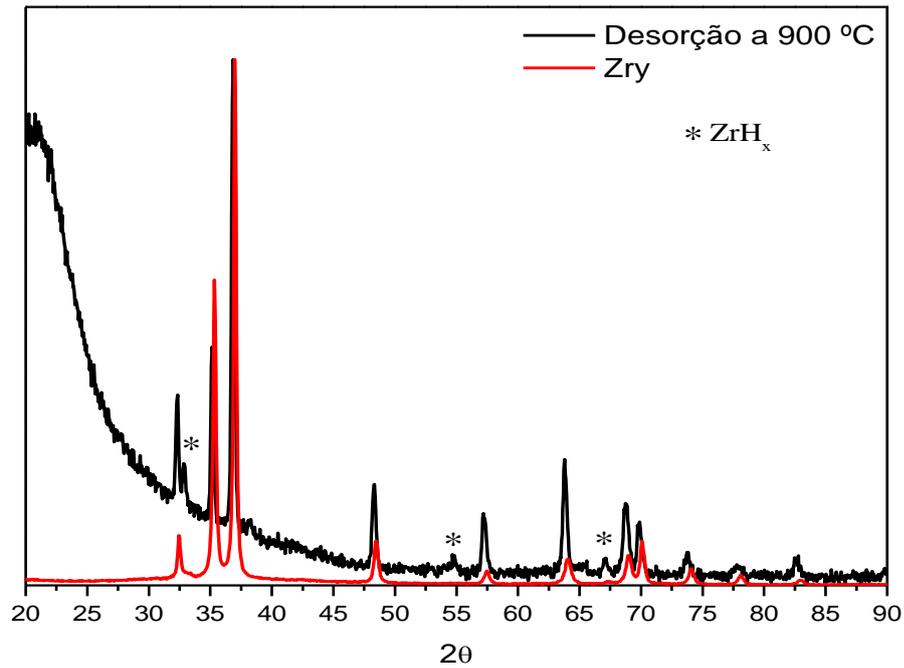


Figura 54 – Difratoograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de desorção a 900 °C no aparato Sievert.

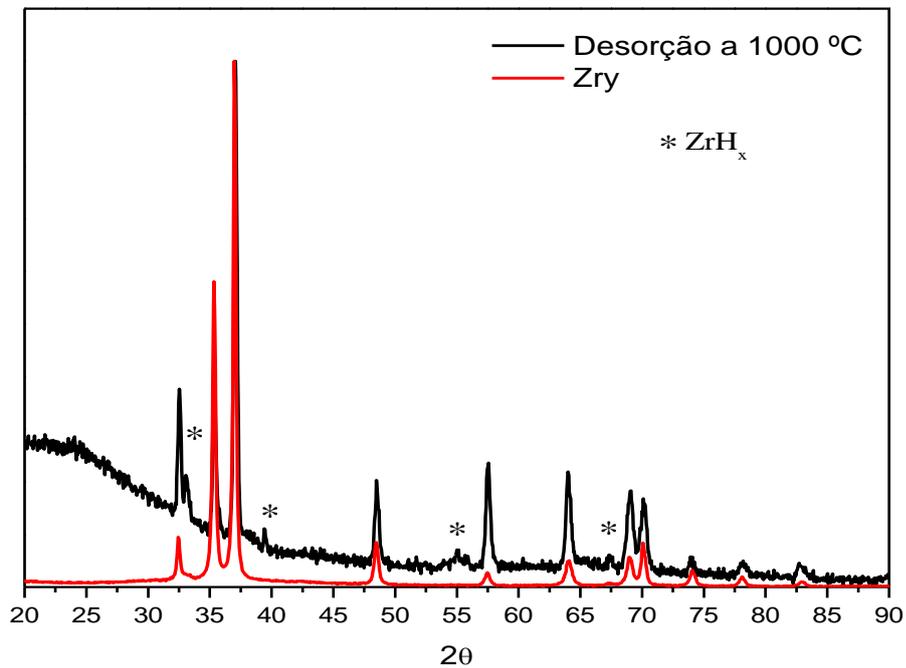


Figura 55 – Difratoograma de raios X da amostra de zircaloy após o teste de desorção a 1000 °C no aparato Sievert.

Os testes de desorção realizados nas amostras hidretadas no moinho de bolas também não se mostraram completamente eficientes. Utilizando como parâmetro as

medidas de dessorção realizadas nas amostras hidretadas e desidretadas no aparato Sievert, as amostras moídas foram desidretadas a temperaturas de 900 °C e 1000 °C. Através dos difratogramas de raios X das Figura 56 e Figura 57 é possível observar uma alta intensidade dos picos relacionados ao hidreto de zircônio mesmo a temperatura de 1000 °C.

Foram realizados testes de dessorção nos cavacos laminada que apresentou melhor resultado nos testes de absorção. Foi estudada a amostra laminada 25 vezes. Os testes de dessorção nessa amostra foram os que apresentaram melhores resultados. A temperatura mínima encontrada para a dessorção foi de 750 °C. Além da temperatura de dessorção diminuir, a eficiência da dessorção aumentou. Nos testes anteriores, as dessorções realizadas a 1000 °C não foram completas, sendo possível observar picos do hidreto após a análise de DRX. Já nos testes realizados com as amostras laminadas, além da temperatura de dessorção diminuir, as amostras foram completamente desidretadas como mostram os difratogramas das Figura 58 a Figura 61.

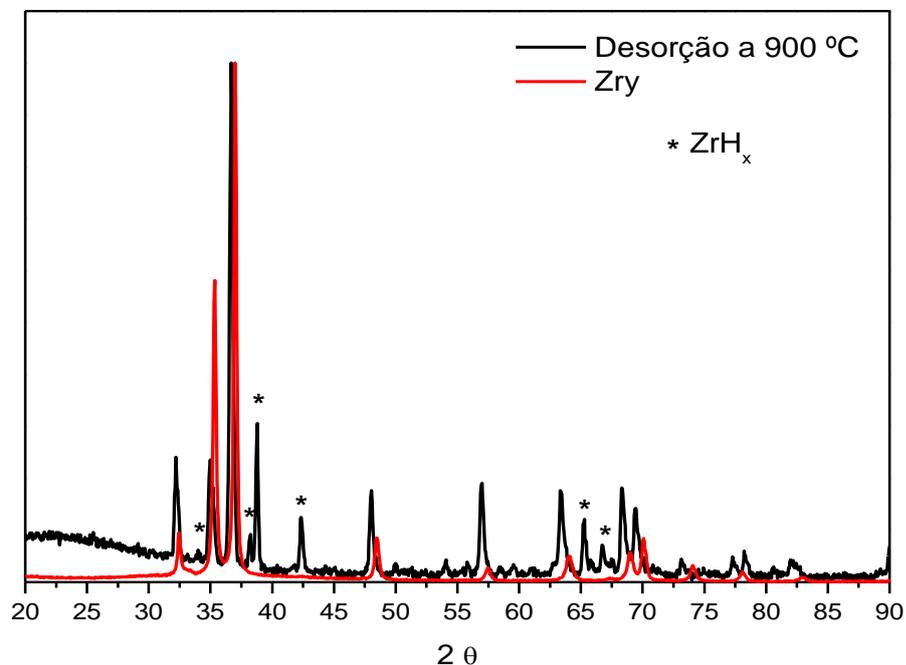


Figura 56 – Difratogramas de raios X da amostra de zircaloy hidretada no moinho após o teste de dessorção a 900 °C no aparato Sievert.

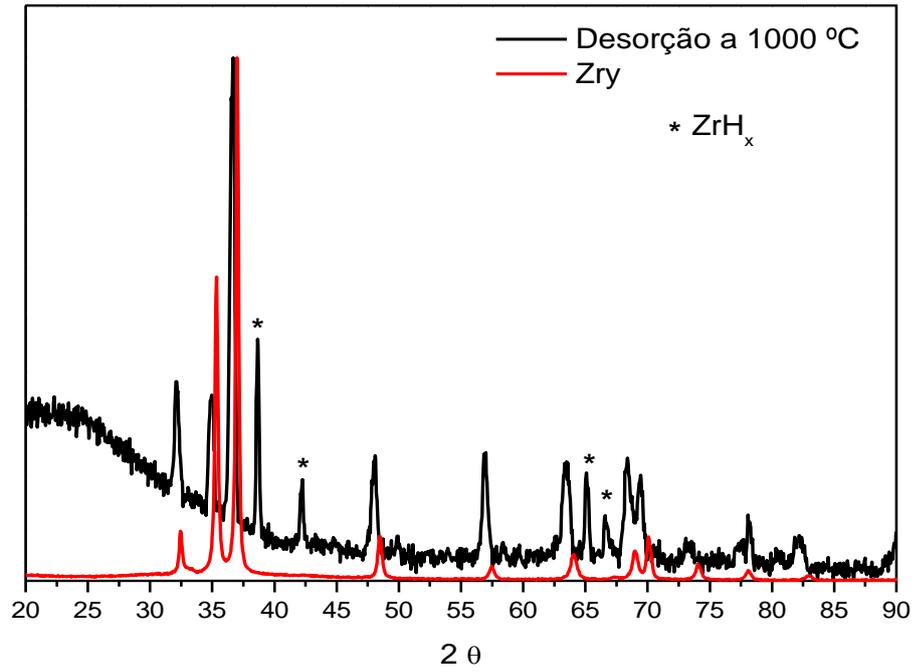


Figura 57 – Difratoformas de raios X da amostra de zircaloy hidretada no moinho após o teste de desorção a 1000 °C no aparato Sievert.

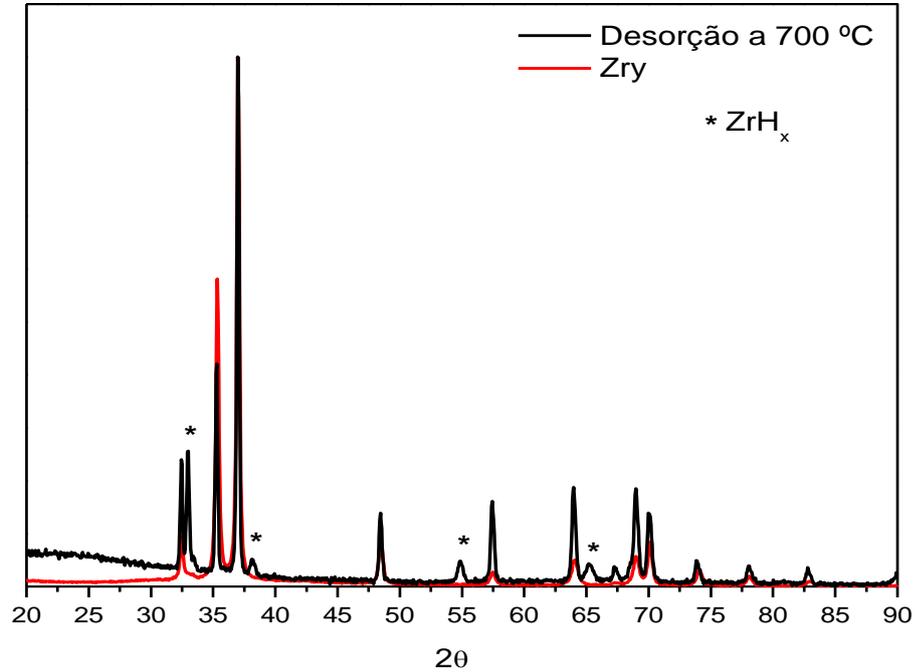


Figura 58 – Difratoformas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após os testes de desorção a 700 °C no aparato Sievert.

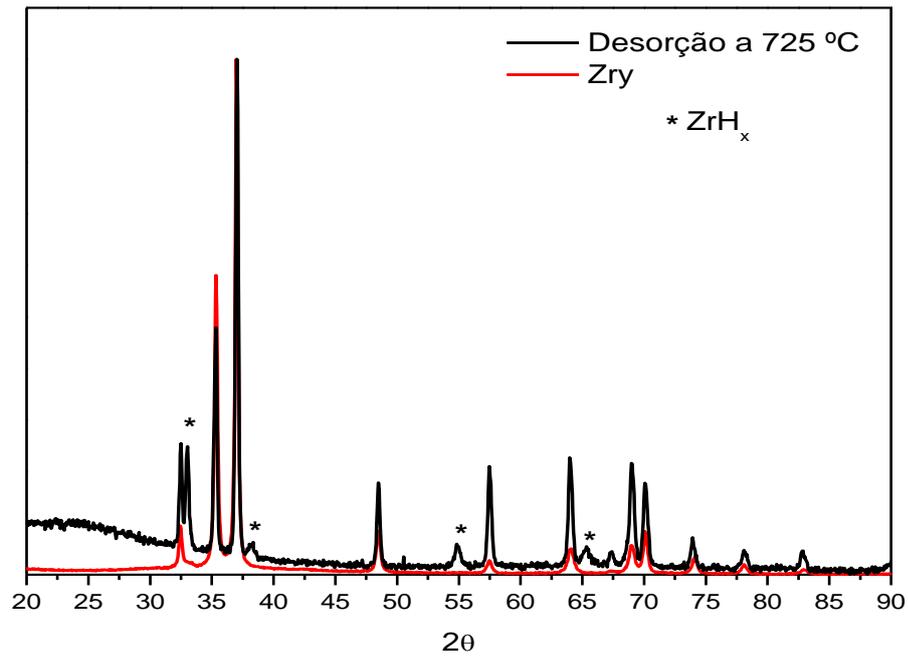


Figura 59 – Difratomogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 725 °C no aparato Sievert.

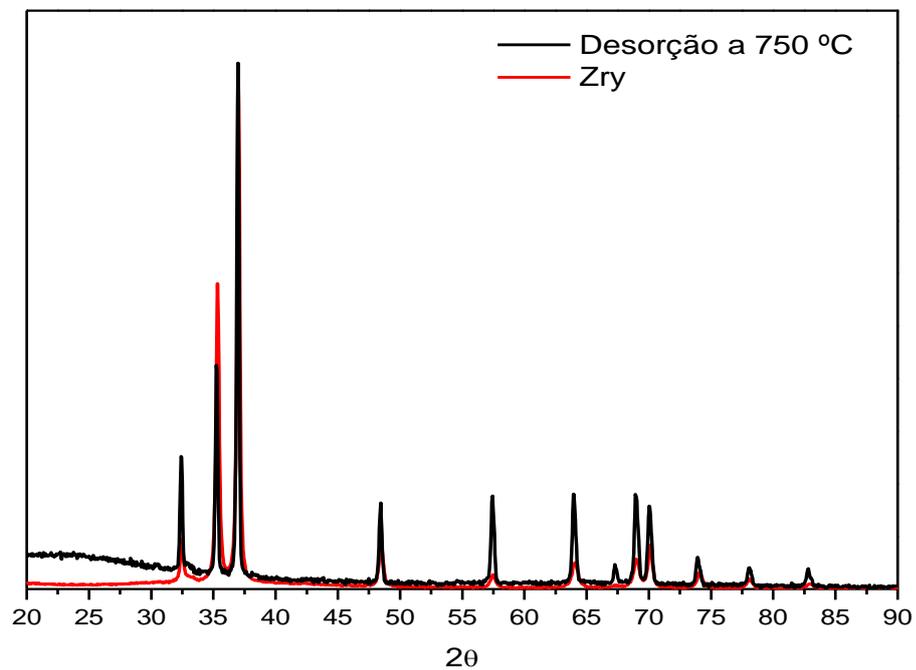


Figura 60 – Difratomogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 750 °C no aparato Sievert.

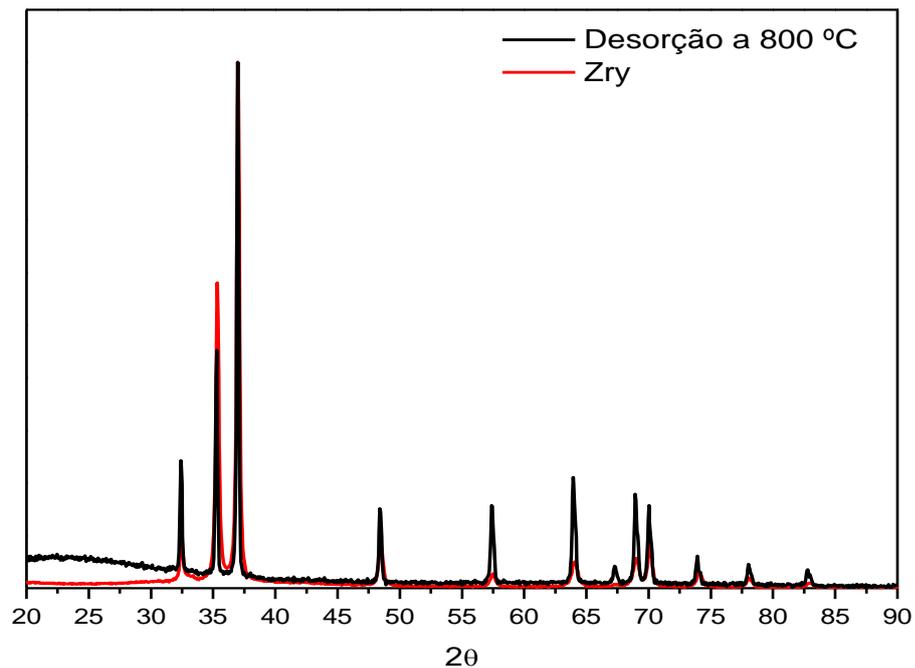


Figura 61 – Difratoogramas de raios X da amostra de zircaloy laminada 25 vezes após o teste de desorção a 800 °C no aparato Sievert.

5.3.5.2 Desidretação realizado no forno resistivo EDG

Como a desidretação do zircaloy ocorre em temperaturas altas, em torno de 750°C, e acima de 600 °C o zircaloy é extremamente reativo, a amostra poderia reagir com o oxigênio na atmosfera do reator. Depois de diversas tentativas devido a oxidação das amostras foi possível desidretar o ZrH_2 a uma temperatura de 850 °C sob um vácuo de 10^{-5} bar. Já que não foi possível colocar um sensor de pressão no qual indicaria o final do processo de desorção de hidrogênio da amostra, o Zry hidretado permaneceu nas condições citadas acima por aproximadamente 3 horas para garantir a completa liberação do hidrogênio da amostra.

No difratograma da Figura 62 é possível observar que a amostra foi completamente desidretada após esse processo.

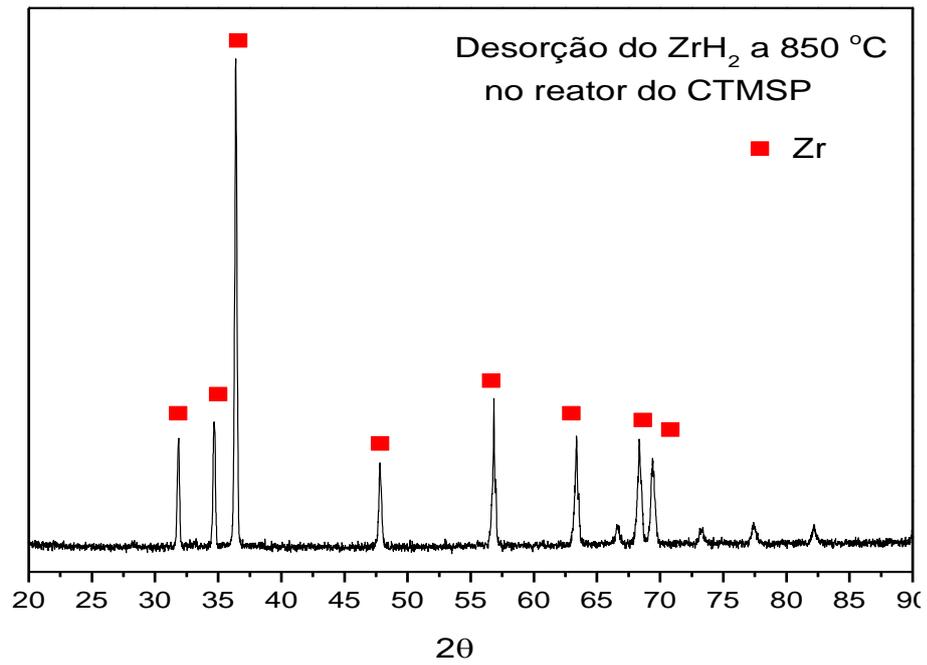


Figura 62 – Difratoformas de raios X da amostra de zircaloy após os testes de desorção realizado no forno resistivo a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e 10^{-5} bar de pressão.

6. CONCLUSÕES

As experiências e discussões realizadas no presente trabalho permitem as seguintes conclusões apresentadas em seguida:

a) As microestruturas das ligas U-Mo no estado bruto fusão obtidas pelos métodos de fusão a arco e indução apresentaram dendritas e microsegregação. Assim, independentemente do método de fusão utilizado, é necessária a aplicação de tratamento térmico de homogeneização apesar da retenção da fase γ -U no estado bruto de fusão.

b) Tratamento térmico a 1030 °C por 5,5 horas seguido de têmpera em água mostrou-se efetivo para homogeneização da liga e retenção da fase γ a temperatura ambiente. Já o tratamento realizado nesta mesma condição mas sem a realização da têmpera não se mostrou eficiente para a retenção da fase γ nas ligas U-7%Mo e U-8,5%Mo, apenas para a liga U10%Mo.

c) Quanto à obtenção de pós de zircaloy, esta pode ser realizada através da técnica de hidretação, cominuição e desidretação. A cinética de absorção e desorção de hidrogênio apresentou melhores resultados nas amostras laminadas a frio antes do processo de hidretação. O tempo de absorção de hidrogênio das amostras como recebida e após 25 passes diminuiu 96,75% (770 segundos e 18 segundos, respectivamente) quando hidretadas a 450 °C e 1000 KP de H₂. A temperatura de desorção do hidrogênio das amostras hidretadas passou de 1000 °C para as amostras como recebida para 850 °C para as amostras após 25 passes. A deformação por laminação introduziu defeitos e o aumentou a densidade de discordâncias existentes no zircaloy-4, facilitando o processo de difusão do hidrogênio na matriz metálica.

g) O processo de moagem reativa com razão massa bola/amostra 40:1 e pressão de hidrogênio de 2000 kPa também se mostrou eficaz para a produção de pó hidretado, sendo necessário a desorção do hidrogênio através de um forno e temperaturas acima de 1000°C e alto vácuo

f) Com a construção de um reator capaz de trabalhar com alto vácuo e pressões de hidrogênio foi possível determinar as condições de desidretação do zircaloy para que essa etapa também possa ser realizada nas dependências do CTMSP.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Construção de um reator tipo Sievert nas dependências do CTMSP para o estudo da cinética de hidratação e desidratação das ligas de U-Mo e produção do pó e estudos mais avançados para as ligas de Zircaloy;
- Estudo da estabilização da fase γ da liga U-Mo durante o processo de hidratação e desidratação;
- Estudo da influência do elemento de liga na cinética de hidratação das ligas de U-Mo;
- Processamento por moagem reativa das ligas de U-Mo e estudo das variáveis de processo;
- Estudo da interação entre os pós das ligas de U-Mo e Zircaloy-4

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “World Nuclear Association” [Online]. Available: <http://www.world-nuclear.org/info/Facts-and-Figures/World-Nuclear-Power-Reactors-and-Uranium-Requirements/>. [Acesso em 10 12 2014].
- [2] SILVA, W. C. **Combustível tipo placa de dispersão de UO₂-aço inoxidável para queimas elevadas**. 1990. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo..
- [3] gen-4. **A technology roadmap for Generation IV nuclear energy systems**. US Department of Energy, 2002.
- [4] NEA-OECD. **Nuclear fuel safety criteria – Technical Review**. Nuclear Energy Agency, Organization for Economic Cooperation and Development, 2001.
- [5] PERROTTA, J. A.. **Proposta de um núcleo de reator PWR avançado com características adequadas para o conceito de segurança passiva**. 1999. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.
- [6] ANDRZEJEWSKI, C. S. e MOREIRA, J. L. **Critérios de segurança para combustíveis tipo placa em reatores de pequeno porte**. International Nuclear Atlantic Conference, Associação Brasileira de Energia Nuclear, 2005.
- [7] SILVA, J. E. **Comparação do desempenho do dióxido de urânio sinterizado sob forma plana e cilíndrica para reatores a água pressurizada**. 1989. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.
- [8] MOREIRA, J. L e SILVA, C. G.. **Combustíveis nucleares de matriz inerte para redução da toxicidade radioativa dos rejeitos**. IV Workshop sobre combustíveis avançados tipo placa, Belo Horizonte, MG, 2005.
- [9] IPOLLITO JR, T. D.. **Effects of variation of uranium enrichment on nuclear submarine reactor design**. 1990. Tese (Doutorado) - Massachusetts Institute of Technology, Boston,
- [10] TOTEMEIER, A. R. E MCDEAVITT, S. M. **Powder metallurgy fabrication of zirconium matrix cermet nuclear fuels**. Journal of Materials Science, p. 5494 – 5500, 2009.
- [11] OLIVEIRA, F. B. **Desenvolvimento de um combustível de alta densidade à base da liga Urânio-Molibdênio com alta compatibilidade a altas temperaturas**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.
- [12] RYU, H. J. et al. **Diffusion reaction behavior of U-Mo/Al dispersion fuel**. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, pp. 651-658, 2006.
- [13] CLARK, C. R. e MEYER, M. K. **Fuel powder production from ductile uranium alloys**. International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test

- Reactors, 1998.
- [14] PARK, J. M. et al. **Neutron diffraction analyses of U-(6–10 wt%)Mo alloy powders fabricated by centrifugal atomization.** Journal of Nuclear Materials, pp. 27-30, 2010.
- [15] PARK, J. M. et al. **Characterization of UNbZr dispersion fuel prepared by centrifugal atomization process.** Journal of Nuclear Materials, pp. 38-43, 1999.
- [16] KAUFMAN, A. R. **Nuclear Reactor Fuel Elements.** Metallurgy and Fabrication, p. 604, 1962.
- [17] “CNEN” [Online]. Available: <http://www.cnen.gov.br/acnen>. [Acesso em 01 01 2015].
- [18] ASSIS, G. **Crescimento de grãos em pastilhas de UO₂ para uso como combustível nuclear de elevado desempenho.** 2007. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
- [19] PASQUALIN, E. E. et al. **Scaling up the production capacity of U-Mo powder by HMD process.** Proceedings of the International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Bariloche, 2002.
- [20] GEERT-JAN, L. M. et al. **Disposal of Nuclear Waste.** Geochemical News, vol. 132, 2007.
- [21] WEBER, C. E. **Progress on dispersion elements.** Progress in nuclear energy metallurgy and fuel, vol. 2, 1959.
- [22] BURKES, D. E. **Development and Validation of Capabilities to Measure Thermal Properties of Layered Monolithic U–Mo Alloy Plate-Type Fuel.** International Journal Thermophysics, vol. 35, p. 1476–1500, 2014.
- [23] KOPELMAN, B. **Materials for Nuclear Reactors.** London: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1959.
- [24] GHOLFMAN, L. et al. **Dispersion Fuels.** In. Materials science and technology - a comprehensive treatment. Nuclear Materials, Part I. 1997, vol. V.10A.
- [25] AGUIAR, B. **Desenvolvimento dos Processos de Cominuição, Passivação e Investigação da Cinética de Hidretação Massiva da Liga U-4Zr-2Nb Pelo Processo de Hidretação-Desidretação.** 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Minas Gerais.
- [26] SMITH, C. O. **Nuclear Reactor Materials.** London: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [27] DOTAN, A. L. e NETO, C. M. **Estudo de transformação de fases em ligas de Urânio-Molibdênio submetidas a tratamentos térmicos.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo., vol. 11, n. 2, 1992.

- [28] HOLDEN, A. N. **Physical metallurgy of uranium**. Addison-Wesley Publishing Co, 1958.
- [29] KIM, K. H. et al. **Characterization of U-2 wt% Mo and U-10 wt% Mo alloy powder prepared by centrifugal atomization**. Journal of Nuclear Material, pp. 179-184, 1997.
- [30] PARKINSON, A. M. S. **Hydride Formation Process for the Powder Metallurgical Recycle of Zircaloy from Used Nuclear Fuel**. Metallurgical and Materials Transactions A, pp. 1992-2001, 2011.
- [31] SINHA, V. P. et al. **Development, preparation and characterization of uranium molybdenum alloys for dispersion fuel application**. Journal of Alloys and Compounds, 473, p. 238–244, 2009.
- [32] VAN DEN BERGHE, S. et al. **Transmission electron microscopy investigation of irradiated U-7 wt% Mo dispersion fuel**. International meeting enrichment for research and test reactors - RERTR, Czerch Republic, 2007.
- [33] PALANCHER, H. et al. **Uranium–molybdenum nuclear fuel plates behavior under heavy ion irradiation: An X-ray diffraction analysis**. Journal of Nuclear Materials, pp. 449-455, 2009.
- [34] DUDERSTADT, J. J. e HAMILTON, L. J. **Nuclear Reactor Analysis**, Appendix A. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1976.
- [35] PEREIRA, P. **Estudo preliminar da aplicação da técnica de correntes parasitas visando a inspeção submersa de elementos combustíveis**. 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro.
- [36] WEBSTER, R. T. **Zirconium and Hafnium** in Metals Handbook. Ohio, ASM International Handbook Committee, Metals Park, 1990.
- [37] DUPIM, I. S. et al. **Study on the hydrogenation of zircaloy-4**. Journal of Nuclear Materials, vol. 427, p. 121–125, 2012.
- [38] GAMBA, N. S. et al. **Zirconium alloys produced by recycling zircaloy tunings**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 578, pp. 553-558, 2013.
- [39] CASTRO, J. F. R. **Desenvolvimento de nanocompósitos a base de Mg armazenadores de hidrogênio processados por moagem de alta energia**. 2003. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Calos.
- [40] DOMHEIM, M. **Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials**. Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases. InTech, 2011.
- [41] HOUT, J. **Measurement of H₂ Sorption Properties** in Kinetics and Thermodynamics. Aline Léon, Karlsruhe: Springer, 2008.

- [42] MOURA, J. I. **A dinâmica dos átomos de hidrogênio dissilvidos na liga ZrCr₂**. 1992. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de São Paulo (USP), São Paulo.
- [43] SANTOS, S. F. **Processamento e transformação de fase em ligas para armazenagem de hidrogênio processadas por moagem reativa**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). São Carlos.
- [44] SOBRINHO, C. **Caracterização Dinâmica dos Processos de Adsorção e Desorção de Hidrogênio em Hidretos Metálico**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.
- [45] YAMAGUCHI, M. e AKIBA, E. **Ternary hydrides** in *Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics Part II*, Weinheim: K.H.J. Buschow, 1994.
- [46] FUKAI, Y. **The metal-hydrogen system**. Springer Series in Materials Science, 21, 1993.
- [47] ZUTTEL, A. **Hydrogen storage methods**. *Nature*, n. 91, pp. 157-172, 2004.
- [48] ASSELLI, A. A. C. **Propriedades de armazenagem de hidrogênio de materiais a base de magnésio e ferro preparados por moagem de alta energia e deformação plástica severa**. 2013. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos.
- [49] GERARD, N. e ONO, S. **Hydride formation and decomposition kinetics** in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [50] DELMON, B. **Introduction à la cinétique hétérogène**. Paris: Technip, 1969.
- [51] BARKHORDARIAN, G. et al. **Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents**. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 407, pp. 249-255, 2006.
- [52] CHEN, M. et al. **Characterization of U-10 wt.%Mo alloy powders obtained by hydride-milling-dehydride process**. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 400, p. 69-72, 2010.
- [53] XIONG, Y. F. **Manufacturing of U-10 wt% Mo powder by hydride-dehydride processing**. *Fusion Engineering and Design*, vol. 85, p. 1492-1495, 2010.
- [54] PASQUALINE, E. E. et al. **Set up of U-Mo powder production by HMD process**. International RERTR Meeting. Vienna, Austria, November 7-12, 2004.
- [55] STETSKIY, Y. A. et al. **Manufacturing and investigation of U-Mo LEU FUEL granules by hydride-dehydride processing**. International RERTR Meeting, 2002.
- [56] “www.astminternational.org,” [Online].
- [57] MACMINN, A. et al. **The terminal solid solubility of hydrogen in Zr alloys**.

- Zirconium in the nuclear industry: 12th International Symposium, 2000.**
- [58] NAGASE, F. **Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients.** Journal of Nuclear Materials, vol. 415, p. 117–122, 2011.
- [59] KIM, Y. S. et al. **High pressure hydriding of Zircaloy.** Journal of Nuclear Materials, vol. 240, n. 1, pp. 27-31, 1996.
- [60] KIM, Y. S. et al. **High pressure hydriding of sponge-Zr in steam-hydrogen mixtures.** Journal Nuclear Materials, vol. 246, pp. 43-52, 1997.
- [61] UNE, K. e ISHIMOTO, S. **Terminal solid solubility of hydrogen in unalloyed zirconium by differential scanning calorimetry.** Journal of Nuclear Science. and Technology, vol. 41, p. 949–952, 2004.
- [62] KRAEMER, D. T. **Establishing methods for recycling spent zircaloy cladding using a hydride-dehydride processing rout.** 2005. Dissertação (Mestrado) Purdue University, West Lafayette, IN.
- [63] PARKISON, A. **Hydride production in Zircaloy-4 as a function of time and temperature.** 2008. Dissertação (Mestrado) - Texas A&M University, Texas.
- [64] ASTM B350 / B350M. **Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Ingots for Nuclear Application**
- [65] WETCH, J. R. et al. **Fuel elemnt for a compact power reactor.** U S Patente 3822185, 2 July 1974.
- [66] OKAMOTO, H. **Mo-U (Molybdenum-Uranium).** Journal of Phase Equilibria and Diffusion, p. 497, 2012.