



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTUDO DA ADIÇÃO DE  
MANGANÊS EM LIGAS DE Zr-Nb

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer

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

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro  
Bernardo Pompermayer Eduardo

Rio de Janeiro  
Março de 2022

SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTUDO DA ADIÇÃO DE  
MANGANÊS EM LIGAS DE Zr-Nb

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer

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

Examinado por:

---

Prof. Rafaella Martins Ribeiro, D.Sc.

---

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

---

Bernardo Pompermayer Eduardo, M.Sc.

---

Renata Oliveira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
MARÇO DE 2022

de Abreu Silva Araújo Fleischhauer, Yuri

Simulação termodinâmica para estudo da adição de manganês em ligas de Zr-Nb/Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2022.

XIV, 125 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro

Bernardo Pompermayer Eduardo

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 87 – 98.

1. Ligas a base de Zr-Nb. 2. Termodinâmica computacional. 3. Reatores nucleares. I. Martins Ribeiro, Rafaella *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Título.

*Dedico este trabalho à minha  
mãe, por sempre ser uma fonte  
inesgotável de apoio e incentivo*

# Agradecimentos

Primeiramente à minha família, meus avós Catharina e Antônio, minha madrinha Márcia, meu primo Marco Antônio e minha mãe Katia por sempre estarem presentes e por todo o apoio que me deram ao longo de toda a minha vida.

Aos meus amigos, em especial à Larissa Chiesa e ao Hendrick Villela pela parceria e amizade desde o primeiro dia de aula.

Ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica PIBIC-UFRJ e à Escola Politécnica pela bolsa de monitoria.

A todo o corpo docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial aos professores Achilles Junqueira Bourdot Dutra, Marcelo Borges Mansur e Paulo Emílio Valadão de Miranda pelo apoio e incentivo nas minhas primeiras atividades de pesquisa; aos professores Gabriela Ribeiro Pereira e Cesar Giron Camerini, com os quais tive muito prazer de trabalhar quando fui monitor de Ensaaios não Destrutivos; e ao professor Leonardo Sales Araújo pelo apoio e incentivo durante o meu estágio, pela oportunidade de auxiliar na disciplina Análise de Imagens e por ter aceitado fazer parte da banca.

À Dra. Renata Oliveira da Silva por ter aceitado fazer parte da banca.

Às equipes: do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA), do Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem (LNTSold) e do Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PROPMEC).

Aos técnicos e funcionários administrativos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação profissional.

Ao Bernardo Pompermayer Eduardo pelos ensinamentos e pela imensa ajuda.

E por último, mas com certeza não menos importante, à professora Rafaella Martins Ribeiro, pelos inúmeros conselhos, lições e ensinamentos ao longo destes últimos anos.

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

## SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTUDO DA ADIÇÃO DE MANGANÊS EM LIGAS DE Zr-Nb

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer

Março/2022

Orientadores: Rafaella Martins Ribeiro  
Bernardo Pompermayer Eduardo

Curso: Engenharia Metalúrgica

As ligas de zircônio são amplamente utilizadas na indústria nuclear em função das suas boas propriedades mecânicas, baixa absorção de nêutrons e resistência à corrosão. No entanto, durante a operação em reatores PWR ocorre a formação de hidretos frágeis devido à absorção de hidrogênio pela liga. Para aumentar o tempo de operação dos componentes de reatores nucleares é necessário o desenvolvimento de novas ligas que retardem ou diminuam esse fenômeno de fragilização.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de Mn em ligas a base de Zr-Nb através de simulação computacional e da metodologia CALPHAD, com auxílio do *software* Thermo-Calc.

A análise de isotermas ternárias, isopletras e curvas de resfriamento permitiu identificar as fases presentes em diferentes composições químicas e temperaturas além de constatar a presença de uma fase de Laves. Os diagramas de Scheil permitiram identificar que irá ocorrer microsegregação e formação de uma fase de Laves durante a solidificação em todas as ligas analisadas. A análise das fases presentes em diferentes temperaturas de interesse permitiu identificar que a adição de Mn está diretamente associada ao aparecimento da fase de Laves e que a adição de Nb não altera a quantidade dessa fase.

O conjunto de resultados permitiu indicar as ligas Zr-1Nb-0,1Mn, Zr-1Nb-0,2Mn, Zr-1Nb-0,4Mn e Zr-2,5Nb-0,4Mn são as mais indicadas para posterior análise experimental.

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

## THERMODYNAMIC SIMULATION FOR STUDY THE ADDITION OF MANGANESE IN Zr-Nb ALLOYS

Yuri de Abreu Silva Araújo Fleischhauer

March/2022

Advisors: Rafaella Martins Ribeiro  
Bernardo Pompermayer Eduardo

Course: Metallurgical Engineering

Zirconium alloys are widely used in the nuclear industry due to their good mechanical properties, low neutron absorption cross section and good corrosion resistance. However, during operation in PWR reactors, the formation of brittle hydrides occurs due to the absorption of hydrogen by the alloy. To increase the operating time of nuclear reactor components, it is necessary to develop new alloys that delay or reduce this embrittlement phenomenon.

This work aims to evaluate the effect of the addition of Mn in Zr-Nb based alloys through computer simulation and the CALPHAD approach, with the aid of Thermo-Calc software.

The analysis of ternary isotherms, isopleths and cooling curves allowed us to identify the phases present in different chemical compositions and temperatures, in addition to verifying the presence of a Laves phase. Scheil's diagrams allowed identifying that microsegregation and formation of a Laves phase will occur during solidification in all analyzed alloys. The analysis of the phases present at different temperatures of interest allowed us to identify that the addition of Mn is directly associated with the appearance of the Laves phase and that the addition of Nb does not change the amount of said phase.

The set of results showed that the alloys Zr-1Nb-0.1Mn, Zr-1Nb-0.2Mn, Zr-1Nb-0.4Mn and Zr-2.5Nb-0.4Mn are the most suitable for further experimental analysis.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1 Energia Nuclear . . . . .	3
2.1.1 Energia Nuclear e Desenvolvimento Sustentável . . . . .	3
2.1.2 Panorama da Energia Nuclear no Mundo . . . . .	8
2.1.3 Panorama da Energia Nuclear no Brasil . . . . .	10
2.2 Reatores Nucleares . . . . .	12
2.2.1 Reatores PWR . . . . .	13
2.2.1.1 Componentes de um Reator PWR . . . . .	14
2.2.2 Elemento Combustível . . . . .	15
2.2.2.1 Componentes de um Elemento Combustível . . . . .	16
2.3 Zircônio . . . . .	18
2.3.1 Adição de Elementos de Liga . . . . .	19
2.3.1.1 Adição de Oxigênio . . . . .	19
2.3.1.2 Adição de Estanho . . . . .	19
2.3.1.3 Adição de Ferro, Cromo e Níquel . . . . .	20
2.3.1.4 Adição de Nióbio . . . . .	20
2.3.1.5 Adição de Manganês . . . . .	23
2.3.2 Ligas de Zircônio para Aplicação Nuclear . . . . .	24
2.3.2.1 Zircalloys . . . . .	24
2.3.2.2 Ligas E110, E125 e E635 . . . . .	26
2.3.2.3 Ligas Zr-Sn-Nb-Fe . . . . .	28
2.3.2.4 Ligas Zr-Fe-Cr-Nb-O e Zr-Fe-Cr-Nb-Sn . . . . .	29
2.3.2.5 Ligas Brasileiras . . . . .	31
2.4 Processamento das Ligas de Zircônio . . . . .	32
2.4.1 Fusão e Fabricação para Varetas Combustíveis . . . . .	32

2.4.1.1	Produção do Zircônio Esponja . . . . .	32
2.4.1.2	Fusão do Zircônio Esponja . . . . .	33
2.4.1.3	Processamento Termomecânico . . . . .	33
2.5	Fragilização pelo Hidrogênio . . . . .	36
2.6	Termodinâmica . . . . .	37
2.6.1	Regras de Hume-Rothery . . . . .	37
2.6.2	Termodinâmica Computacional . . . . .	37
2.6.3	Metodologia CALPHAD e Thermo-Calc . . . . .	40
2.6.3.1	Obtenção de Dados Experimentais . . . . .	41
2.6.3.2	Avaliação Crítica e Seleção do Modelo . . . . .	41
2.6.3.3	Otimização . . . . .	42
2.6.3.4	Armazenamento . . . . .	42
2.6.3.5	Validação . . . . .	42
2.6.4	Diagramas de Scheil . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Método Proposto</b>	<b>45</b>
3.1	Simulação Utilizando o Software Thermo-Calc . . . . .	46
3.1.1	Diagramas Binários . . . . .	46
3.1.2	Isotermas . . . . .	47
3.1.3	Isopletas . . . . .	48
3.1.4	Diagramas de Scheil . . . . .	49
3.1.5	Curvas de Resfriamento . . . . .	50
3.1.6	Tabelas . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>52</b>
4.1	Escolha do Banco de Dados . . . . .	52
4.2	Sistema Zr-Nb-Mn . . . . .	55
4.2.1	Regras de Hume-Rothery . . . . .	55
4.2.2	Isotermas . . . . .	57
4.2.3	Isopletas . . . . .	59
4.3	Ligas Analisadas . . . . .	61
4.3.1	Diagramas de Scheil . . . . .	61
4.3.1.1	Ligas Zr-1Nb-xMn . . . . .	61
4.3.1.2	Ligas Zr-2,5Nb-xMn . . . . .	67
4.3.2	Curvas de Resfriamento . . . . .	72
4.3.2.1	Ligas Zr-1Nb-xMn . . . . .	72
4.3.2.2	Ligas Zr-2,5Nb-xMn . . . . .	75
4.3.3	Análise das Fases . . . . .	78
4.3.3.1	Distribuição dos Elementos . . . . .	78
4.3.3.2	Percentual de Fases nas Ligas Zr-1Nb-xMn . . . . .	79

4.3.3.3	Percentual de Fases nas Ligas Zr-2,5Nb-xMn . . . . .	81
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>86</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Dados do Thermo-Calc</b>	<b>99</b>
<b>B</b>	<b>Telas do Thermo-Calc</b>	<b>105</b>

# Lista de Figuras

2.1	Relação entre Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) e consumo anual de energia per capita. . . . .	4
2.2	Média de emissão de CO <sub>2</sub> equivalente por fonte energética. . . . .	5
2.3	Espaço relativo ocupado por unidade de eletricidade produzida por cada fonte de energia. . . . .	6
2.4	Consumo de água por unidade de energia produzida por cada fonte de energia. . . . .	6
2.5	Materiais consumidos na estrutura de cada tecnologia de geração por unidade de energia. . . . .	8
2.6	Geração mundial de energia elétrica por cada fonte energética. . . . .	9
2.7	Produção de energia elétrica por fonte energética no Brasil. . . . .	10
2.8	Esquema de funcionamento de um reator PWR. . . . .	14
2.9	Componentes de um elemento combustível. . . . .	17
2.10	Diagrama Zr-Nb. . . . .	21
2.11	Efeito dos diferentes mecanismos de endurecimento e dureza medida experimentalmente para o zircônio puro e as ligas Zr-0,2Nb, Zr-0,5Nb, Zr-1Nb e Zr-2Nb. . . . .	22
2.12	Diagrama Zr-Mn. . . . .	23
2.13	MET da liga Zircaloy-2. . . . .	25
2.14	MET da liga Zircaloy-4. . . . .	26
2.15	MET da liga Zr-Sn-Nb-Fe. . . . .	29
2.16	MET da liga Zr-Fe-Cr-Nb-O. . . . .	30
2.17	Microestrutura da liga Zr-1Nb (a) recozida por 1 hora a 580°C, (b) recozida por 4 horas a 580°C, (c) recozida por 1 hora a 630°C e (d) recozida por 4 horas a 630°C. . . . .	35
2.18	Etapas da metodologia CALPHAD para desenvolver bancos de dados. . . . .	41
4.1	Diagrama Zr-Nb. . . . .	53
4.2	Diagrama Zr-Mn. . . . .	54
4.3	Diagrama Mn-Nb. . . . .	54
4.4	Isotermas no diagrama ternário Zr-Nb-Mn. . . . .	58

4.5	Isopleta Zr-1Nb-Mn. . . . .	59
4.6	Isopleta Zr-2,5Nb-Mn. . . . .	60
4.7	Diagramas de Scheil das ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	63
4.8	Diagramas de Scheil das ligas Zr-1Nb-xMn. Zoom na região de formação da fase de Laves. . . . .	64
4.9	Percentual de fase de Laves ao final da solidificação nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	64
4.10	Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn (x = 0,1 e 0,2). . . . .	65
4.11	Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn (x = 0,3 e 0,4). . . . .	66
4.12	Diagramas de Scheil das ligas Zr-2,5Nb-Mn. . . . .	68
4.13	Diagramas de Scheil das ligas Zr-2,5Nb-xMn. Zoom na região de formação da fase de Laves. . . . .	69
4.14	Percentual de fase de Laves ao final da solidificação nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	69
4.15	Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-2,5Nb-xMn (x = 0,1 e 0,2). . . . .	70
4.16	Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-2,5Nb-xMn (x = 0,3 e 0,4). . . . .	71
4.17	Curvas de resfriamento das ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	73
4.18	Curvas de resfriamento das ligas Zr-1Nb-xMn sobrepostas. . . . .	74
4.19	Curvas de resfriamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	76
4.20	Curvas de resfriamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn sobrepostas. . . . .	77
4.21	Distribuição dos elementos nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	78
4.22	Distribuição dos elementos nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	78
4.23	Percentual da fase $\alpha$ nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	80
4.24	Percentual das fases de Laves e $\beta$ nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	80
4.25	Percentual da fase $\alpha$ nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	82
4.26	Percentual das fases de Laves e $\beta$ nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	82
B.1	<i>System definer</i> para os diagramas binários. . . . .	105
B.2	<i>Equilibrium calculator</i> para os diagramas binários. . . . .	106
B.3	<i>Plot renderer</i> para os diagramas binários. . . . .	107
B.4	Detalhe da guia <i>phases and phase constitution</i> em <i>system definer</i> . . . . .	108
B.5	<i>System definer</i> para as isotermas ternárias. . . . .	109
B.6	<i>Equilibrium calculator</i> para as isotermas ternárias. . . . .	110
B.7	<i>Plot renderer</i> para as isotermas ternárias. . . . .	111
B.8	<i>System definer</i> para as isopletras. . . . .	112

B.9	<i>Equilibrium calculator</i> para as isopletas. . . . .	113
B.10	<i>Plot renderer</i> para as isopletas. . . . .	114
B.11	<i>System definer</i> para os Diagramas de Scheil. . . . .	115
B.12	<i>Scheil calculator</i> para os Diagramas de Scheil. . . . .	116
B.13	<i>Plot renderer</i> para os Diagramas de Scheil. . . . .	117
B.14	<i>Table renderer</i> para os Diagramas de Scheil. . . . .	118
B.15	<i>System definer</i> para as curvas de resfriamento. . . . .	119
B.16	<i>Equilibrium calculator</i> para as curvas de resfriamento. . . . .	120
B.17	<i>Plot renderer</i> para as curvas de resfriamento. . . . .	121
B.18	<i>System definer</i> para as tabelas com os dados das fases. . . . .	122
B.19	<i>Equilibrium calculator</i> para as tabelas com os dados das fases. . . . .	123
B.20	<i>Table renderer</i> para as tabelas com os dados das fases. . . . .	124
B.21	Rotina do Thermo-Calc. . . . .	125

# Lista de Tabelas

2.1	Composição química das ligas Zircaloy. . . . .	26
2.2	Composição química das ligas da série E110, E125, E635. . . . .	27
2.3	Composição química das ligas Zr-Sn-Nb-Fe. . . . .	28
2.4	Composição química das ligas Zr-Fe-Cr-Nb-O e Zr-Fe-Cr-Nb-Sn. . . .	31
4.1	Raios atômicos, valências e eletronegatividades. . . . .	55
A.1	Dados da fase de Laves. . . . .	100
A.2	Dados da distribuição dos elementos nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	101
A.3	Dados da distribuição dos elementos nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	102
A.4	Dados do percentual de fases nas ligas Zr-1Nb-xMn. . . . .	103
A.5	Dados do percentual de fases nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. . . . .	104

# Capítulo 1

## Introdução

A questão energética e as mudanças climáticas são tópicos de extrema relevância para o futuro e desenvolvimento da humanidade. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), o acesso à energia de baixo custo, confiável e limpa é crucial para erradicar a pobreza e permitir melhorias na qualidade de vida da população mundial. No entanto, atualmente o setor de energia é responsável por cerca de 75% das emissões de gases de efeito estufa e, portanto, está diretamente associado às mudanças climáticas. Assim, este assunto é considerado como o principal desafio ligado ao desenvolvimento sustentável e a transformação desse setor em um setor sustentável traria grandes benefícios para a humanidade.[1]

Nesse contexto, a energia nuclear, associada a outras tecnologias, pode fornecer energia para a humanidade finalmente alcançar altos padrões de vida e de saúde, um ambiente limpo e uma economia sustentável. Como única fonte de energia de baixo carbono comprovada, sem intermitências e que pode ser utilizada em larga escala, a energia nuclear deverá desempenhar um papel central se o mundo quiser reduzir sua dependência em relação aos combustíveis fósseis para enfrentar as mudanças climáticas e a poluição do ar.[2]

No âmbito nacional, a Política Nuclear Brasileira (PNB) estabelecida pelo Decreto nº 9.600, de 5 de dezembro 2018, consolida um conjunto de diretrizes norteadoras, dentre elas a busca da autonomia tecnológica nacional, a cooperação internacional para o uso pacífico da tecnologia nuclear e o estímulo à sustentabilidade econômica dos projetos no setor nuclear. Atualmente, o Brasil possui duas usinas nucleares em funcionamento, Angra 1 e Angra 2, e uma em construção, Angra 3, todas localizadas no complexo da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAEA), no estado do Rio de Janeiro, município de Angra dos Reis. Prevista para entrar em operação comercial em janeiro de 2026, Angra 3 será capaz de gerar mais de 12 milhões de MWh por ano. Com Angra 3, a energia nuclear passará a gerar o

equivalente a 50% da energia elétrica consumida no estado do Rio de Janeiro.[6–8]

As ligas de zircônio são amplamente utilizadas na indústria nuclear em função das suas boas propriedades mecânicas, baixa absorção de nêutrons e resistência à corrosão. No entanto, o principal fator limitante da vida útil dessas ligas se deve à precipitação de hidretos, fenômeno causado pela absorção de hidrogênio durante a operação. Assim, para aumentar a vida útil dos componentes de reatores nucleares é necessário o desenvolvimento de novas ligas que retardem ou diminuam esse fenômeno de fragilização.

Em 2010 a COPPE iniciou o processo de produção em escala de protótipo da primeira liga experimental de zircônio do Brasil para uso na área nuclear. O desenvolvimento deste projeto permitirá ao país deter tecnologia para o desenvolvimento de ligas metálicas especiais, entre elas a de zircônio. A previsão é de que, com a detenção dessa tecnologia, o Brasil passe a economizar mais de 15% do preço do elemento combustível importado, que é utilizado nas usinas nucleares Angra 1 e 2.[10]

A metodologia CALPHAD, em conjunto com a termodinâmica computacional, vem sendo utilizada para identificar ligas promissoras para se realizar uma posterior análise experimental, com a vantagem de necessitar de menos experimentos que na abordagem tradicional por tentativa e erro.

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de Mn em ligas a base de Zr-Nb através de simulação computacional e da metodologia CALPHAD, com auxílio do *software* comercial Thermo-Calc, com a finalidade de analisar o comportamento de diferentes ligas inéditas e identificar as mais promissoras para posterior análise experimental.

A análise de isothermas ternárias, isopletras e curvas de resfriamento permitiu identificar as fases presentes em diferentes composições químicas e temperaturas, além de constatar a presença de uma fase de Laves. Os diagramas de Scheil permitiram identificar que ocorrerá microsegregação e formação de uma fase de Laves durante a solidificação em todas as ligas analisadas. A análise das fases presentes em diferentes temperaturas de interesse permitiu identificar que o aparecimento da fase de Laves está diretamente associada à adição de Mn e que a adição de Nb não altera a quantidade dessa fase nas temperaturas analisadas.

O conjunto de resultados permitiu indicar as ligas Zr-1Nb-0,1Mn, Zr-1Nb-0,2Mn, Zr-1Nb-0,4Mn e Zr-2,5Nb-0,4Mn são as mais indicadas para posterior análise experimental.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Energia Nuclear

#### 2.1.1 Energia Nuclear e Desenvolvimento Sustentável

Em 2015 a Organização das Nações Unidas (ONU) adotou um conjunto de 17 metas para alcançar o desenvolvimento sustentável, dentre elas uma dedicada à energia: "*O acesso à energia de baixo custo, confiável e limpa é crucial para atingir essas metas, desde a erradicação da pobreza até o avanço da saúde e da educação, facilitando o desenvolvimento industrial e reduzindo as emissões de gases de efeito estufa*". Nesse contexto, a energia nuclear, associada a outras tecnologias, pode fornecer energia para a humanidade finalmente alcançar altos padrões de vida e de saúde, um ambiente limpo e uma economia sustentável.[1]

O desenvolvimento sustentável pode ser definido como o desenvolvimento que supre as necessidades atuais sem comprometer as necessidades das gerações futuras. A cerca de 30 anos atrás o termo sustentabilidade, do ponto de vista do fornecimento de energia, referia-se simplesmente à disponibilidade do combustível em relação à sua taxa de consumo. Atualmente, no contexto do desenvolvimento sustentável, do aquecimento global e da degradação do meio ambiente, a situação é bem mais complexa.[2]

Como pode ser visto na Figura 2.1, a relação entre o consumo de energia e o desenvolvimento de uma população é clara. Até cerca de 100 GJ de consumo anual de energia per capita, um nível ainda a ser alcançado por 80% da população mundial, um país pode melhorar consideravelmente a saúde, os padrões educacionais e o bem-estar geral de sua população consumindo mais energia. Atualmente já existe a necessidade de um aumento significativo na geração de energia para que mais países atinjam um Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) maior. Se for considerado

que a população mundial deve continuar crescendo, o aumento na geração deverá ser ainda maior para que seja possível atingir um desenvolvimento sustentável a nível global.[2]

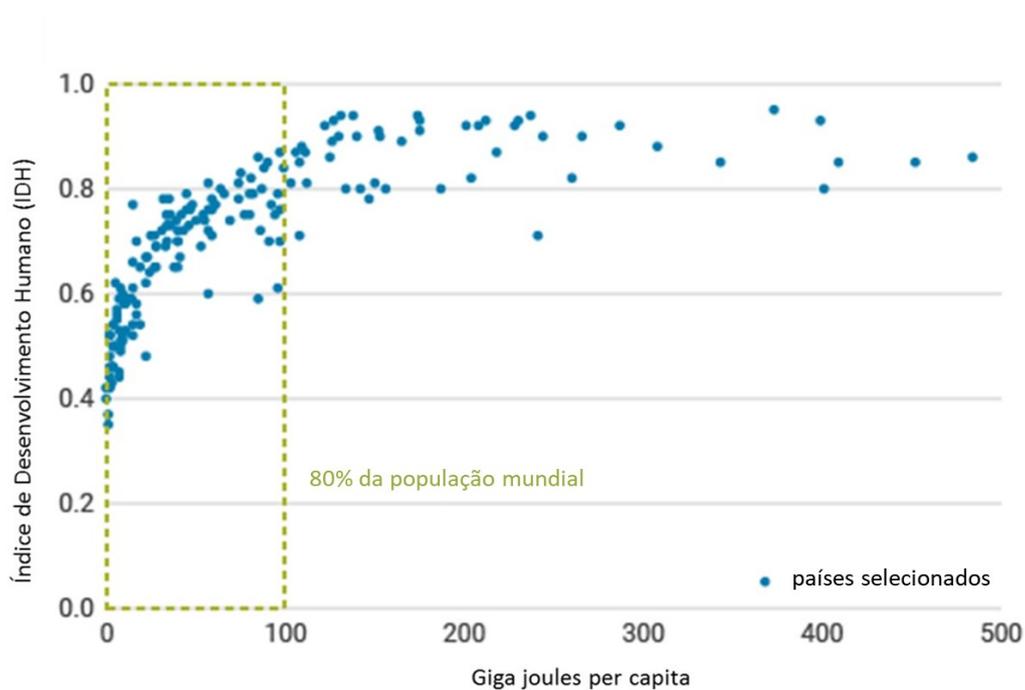


Figura 2.1: Relação entre Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) e consumo anual de energia per capita. Adaptado de [2].

Qualquer transição para um futuro mais justo e sustentável deve, portanto, ser baseada na disponibilidade de uma energia financeiramente acessível e confiável para todos mas, fazer isso aumentará a demanda geral de energia. A questão chave, portanto, é: como essa energia deverá ser fornecida? Atualmente, mais de 80% do consumo de energia primária provém da queima de petróleo, gás e carvão, fato este que segue praticamente inalterado desde 1990. No entanto, as emissões não regulamentadas da queima de combustíveis fósseis estão causando mudanças climáticas, danos ambientais e a morte prematura de milhões de pessoas a cada ano. Portanto, o uso continuado desses combustíveis tem sido responsável por profundas implicações socioeconômicas e ambientais.[2]

Tal fato leva a um duplo desafio: reduzir as emissões prejudiciais e oferecer mais energia para a população. Além disso, atualmente o setor de energia é responsável por cerca de 75% das emissões de gases de efeito estufa e, portanto, a transformação desse setor em um setor sustentável traria grandes benefícios para a humanidade. Assim, o setor de energia possui um papel central para que o desenvolvimento sustentável seja alcançado.[2]

Como única fonte de energia de baixo carbono comprovada, sem intermitências

e que pode ser utilizada em larga escala, a energia nuclear deverá desempenhar um papel central se o mundo quiser reduzir sua dependência em relação aos combustíveis fósseis para enfrentar as mudanças climáticas e a poluição do ar. Ao expandir seu uso, energia moderna e acessível pode ser fornecida a todos que atualmente não têm acesso, ao mesmo tempo que o impacto humano ao meio ambiente seria reduzido.[2]

A ONU reconhece as mudanças climáticas como uma das maiores ameaças à humanidade e, portanto, este assunto é considerado como o principal desafio ligado ao desenvolvimento sustentável. As mudanças climáticas são resultado do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera terrestre e, dado que 75% das emissões desse gás resultam da queima de combustíveis fósseis para gerar energia, o foco principal deve ser em tecnologias que emitem pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> por unidade de energia gerada.[2]

Quando se considera todo o ciclo de vida, a energia nuclear emite apenas alguns gramas de CO<sub>2</sub> equivalente por kWh de eletricidade produzida. É possível observar na Figura 2.2 que esse valor é próximo ao da energia eólica e inferior a todas as outras fontes de energia. Cabe ressaltar que a maioria das emissões de CO<sub>2</sub> no ciclo de vida da energia nuclear provém da produção de cimento e aço que formam a estrutura da usina.[2]

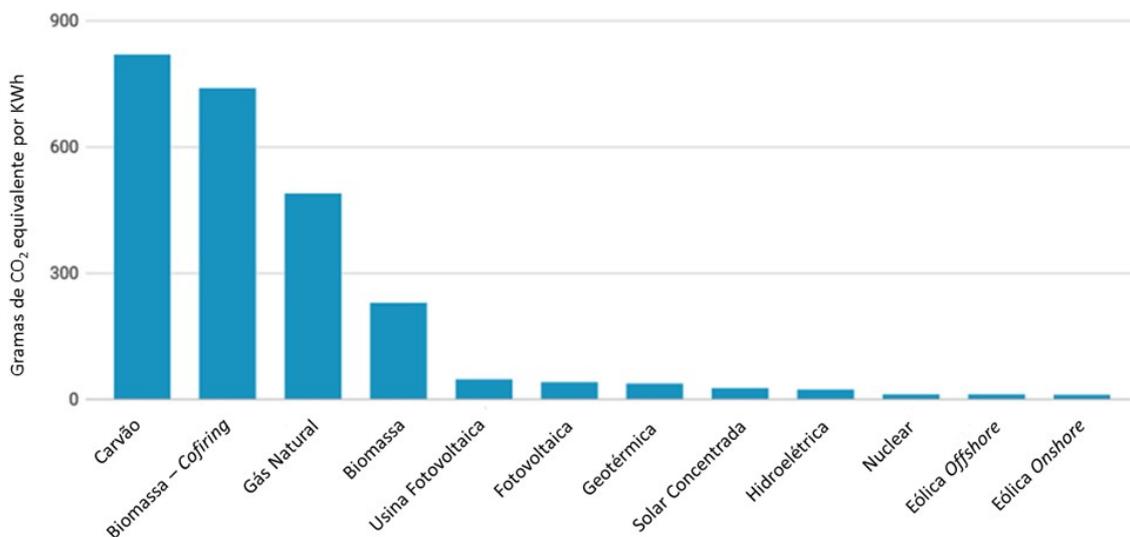


Figura 2.2: Média de emissão de CO<sub>2</sub> equivalente por fonte energética. Adaptado de [2].

Espaço ocupado e utilização de água são dois dos mais importantes critérios quando o assunto é sustentabilidade e produção de energia. Nesse aspecto, a energia nuclear tem a vantagem de ocupar a menor área por kW produzido dentre todas as outras fontes de energia, como pode ser observado na Figura 2.3. Assim, é esperado que, conforme a população mundial cresce, haverá escassez de terras livres que,

associada a uma maior demanda por eletricidade, colocará a energia nuclear como um item chave na matriz energética global.[2]

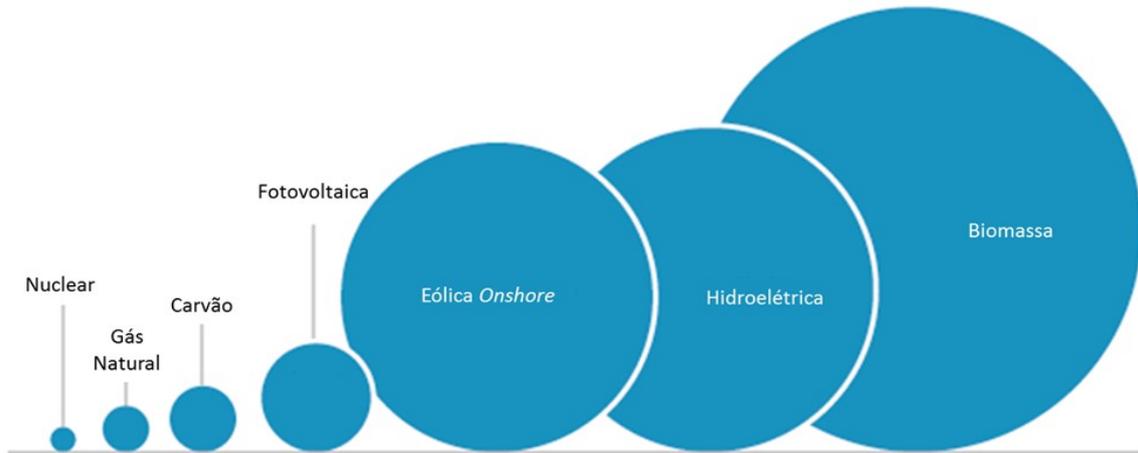


Figura 2.3: Espaço relativo ocupado por unidade de eletricidade produzida por cada fonte de energia. Adaptado de [2].

Por outro lado, a maior parte das usinas nucleares utilizam água para refrigerar o reator e, portanto, seu consumo de água é relativamente elevado quando comparado com outras fontes de energia. No entanto uma distinção deve ser feita entre uso com retorno à sua fonte, como é o caso das usinas nucleares, e consumo de água propriamente dita, sem retorno à fonte. A Figura 2.4 apresenta o consumo de água por unidade de energia produzida por cada fonte de energia.[1, 2]

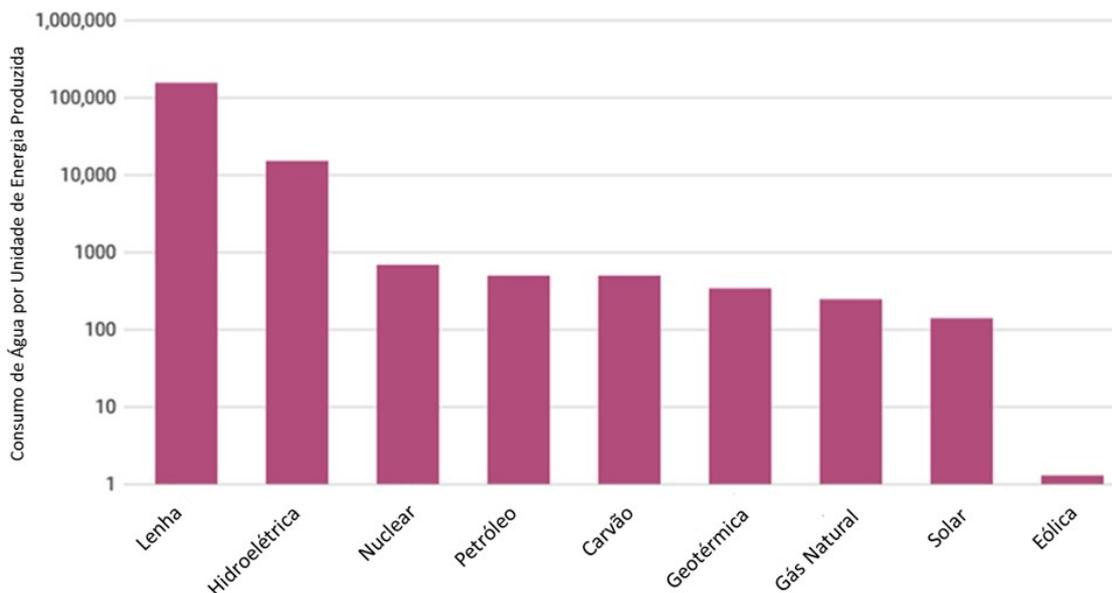


Figura 2.4: Consumo de água por unidade de energia produzida por cada fonte de energia. Adaptado de [2].

A gestão cuidadosa dos efluentes industriais é outro ponto chave para a sus-

tentabilidade e a densidade de energia do combustível utilizado para geração de eletricidade é um fator determinante da magnitude e capacidade de administração dos resíduos gerados. No caso do urânio, sua densidade energética excepcionalmente alta implica em uma quantidade relativamente pequena de combustível necessária por unidade de energia produzida. Além disso, utilizar menos combustível reduz a escala das atividades de extração e os requisitos de transporte, por sua vez reduzindo a chance de liberações de materiais indesejados no meio ambiente, e resulta na produção de menos resíduos. Assim, ao contrário da crença popular, um dos benefícios da geração de eletricidade a partir da energia nuclear é que a quantidade de resíduos por kW produzido é pequena e, portanto, mais fácil de gerenciar. No entanto, como grande parte desses resíduos é radioativa, estes devem ser tratados como material de risco. Sendo assim, o custo de gerenciamento e descarte desses resíduos impacta o custo da eletricidade produzida nas usinas nucleares.[2, 13]

O urânio não tem outro uso significativo além da produção de energia nuclear. Portanto, a produção de eletricidade através desse elemento aumenta os recursos disponíveis para uso humano, oferece maior diversidade de escolha e permite o uso de outros recursos, como por exemplo os combustíveis fósseis, onde estes são mais eficientes. Além disso, o urânio é abundante e está distribuído entre uma ampla gama de países geopoliticamente diversos, o que reduz o risco de controle da oferta como acontece com o petróleo.[2] Ainda, segundo dados de 2017 da *International Atomic Energy Agency* (IAEA)[1], as reservas de urânio com custo de extração abaixo de US\$ 130 seriam suficientes para suprir a demanda de energia mundial por 100 anos. Esse valor se torna muito mais expressivo se considerarmos o uso de reatores rápidos (*Fast Breeder Reactors*), atingindo 6.000 anos.[1]

O foco dado às energias renováveis nas últimas décadas reflete a importância atribuída à preservação de recursos finitos. Fontes renováveis de energia são aquelas que geram energia a partir de processos naturais que são continuamente reabastecidos (ou seja, aqueles que não são alimentados por um recurso finito). No entanto, apesar de serem geradas a partir de recursos renováveis, todos os meios de geração de eletricidade requerem uma infraestrutura que consome recursos finitos, como por exemplo o concreto e o aço, bem como outros materiais mais específicos, como por exemplo terras raras, utilizadas em algumas turbinas eólicas. Assim, uma análise do Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) concluiu que, dentre as tecnologias com baixa emissão de carbono, a nuclear é a que possui os menores requisitos estruturais, quando considerado todo o ciclo de vida. A Figura 2.5 mostra o resultado da análise realizada pelo DOE.[2]

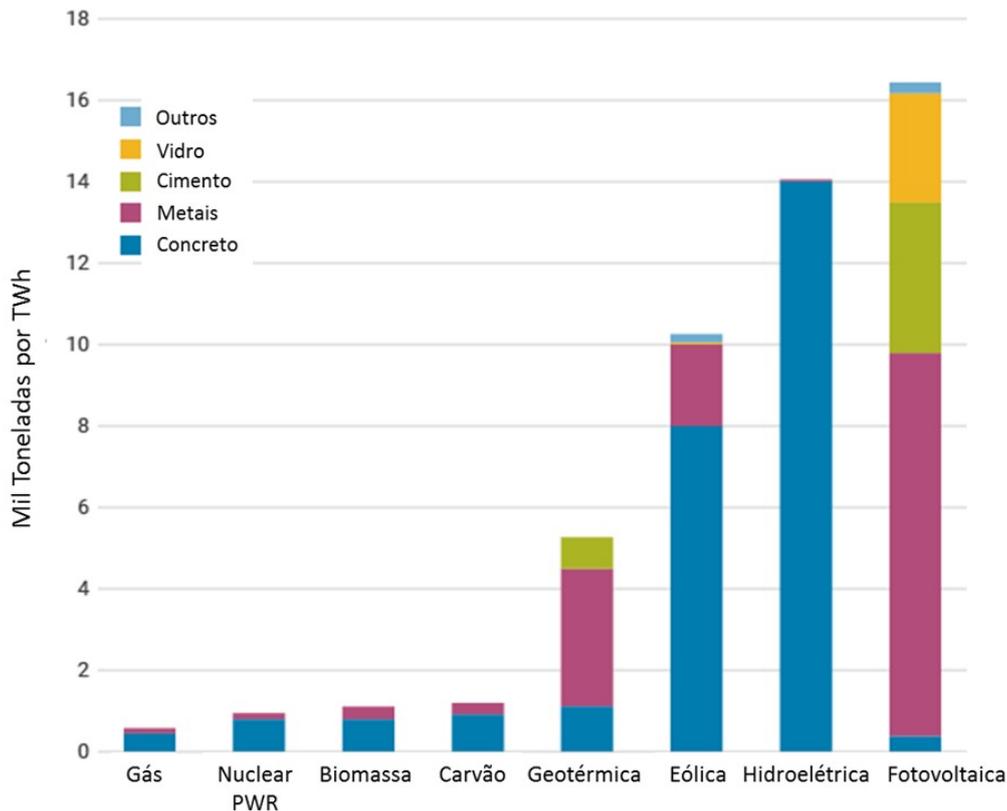


Figura 2.5: Materiais consumidos na estrutura de cada tecnologia de geração por unidade de energia. Adaptado de [2].

## 2.1.2 Panorama da Energia Nuclear no Mundo

A energia nuclear possui atualmente mais de 18.000 anos de experiência acumulada em reatores, com usinas nucleares operando em 32 países ao redor do mundo. No entanto, por meio de redes de transmissão, muitos outros países dependem em parte da energia nuclear: por exemplo, Itália e Dinamarca, países que não possuem usinas nucleares, obtêm quase 10% de sua eletricidade a partir de energia nuclear importada.[3, 4]

Cerca de 10% de toda a eletricidade gerada no mundo vem de 443 reatores nucleares. Além disso, outros 51 reatores estão em construção e representam um aumento de aproximadamente 15% da capacidade existente. A Figura 2.6 apresenta a representatividade das diferentes fontes energéticas na geração mundial de eletricidade, com destaque para os combustíveis fósseis, que em 2020 foram responsáveis por 61% do produção mundial de eletricidade.[3, 5, 15]

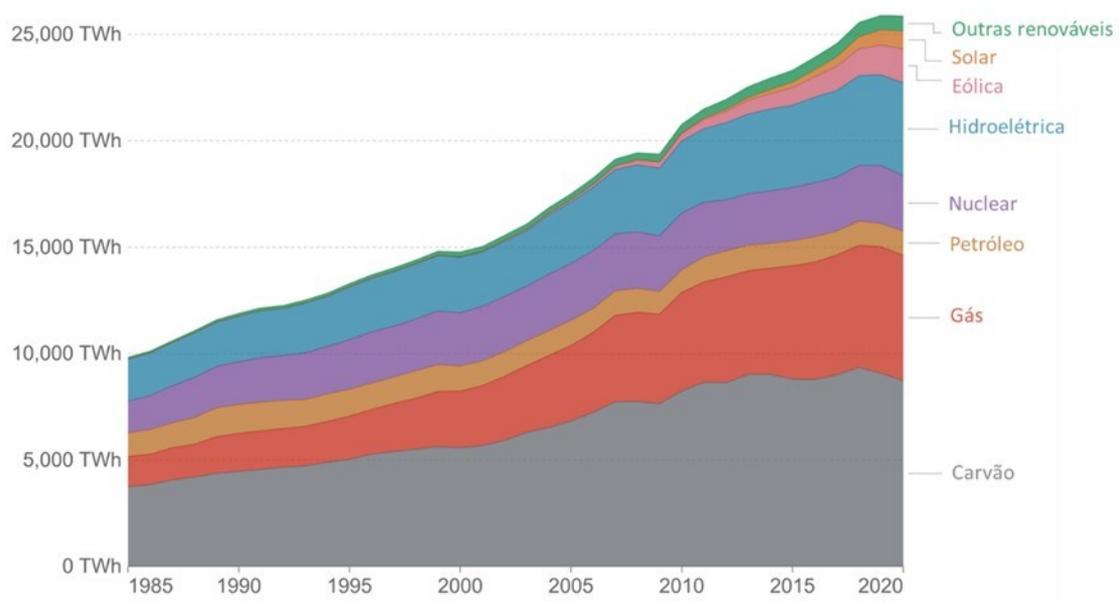


Figura 2.6: Geração mundial de energia elétrica por cada fonte energética. Adaptado de [15].

A Agência Internacional de Energia da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) publica anualmente cenários relacionados à energia. Em seu *World Energy Outlook 2020* há um ambicioso “Cenário de Desenvolvimento Sustentável” que possui como objetivo o fornecimento de energia limpa e confiável e uma redução da poluição do ar, entre outros. Neste cenário de descarbonização, a geração de eletricidade a partir da energia nuclear deverá ter um aumento de quase 55% até 2040, elevando a capacidade a 599 GW (atualmente em 393 GW). Assim, para que isso seja possível, seria necessário um aumento substancial no número de reatores em operação, principalmente se levarmos em conta que grande parte das usinas nucleares em operação atualmente serão descomissionadas nas próximas décadas.[1, 3, 4]

Já a Associação Nuclear Mundial apresentou um cenário ainda mais ambicioso ao propor o programa *Harmony*, o qual tem como objetivo a adição de 1.000 a 1.250 GW de nova capacidade nuclear até 2050 e fornecer 25% da eletricidade mundial (cerca de 10.000 TWh). Fornecer um quarto da eletricidade mundial por meio da energia nuclear reduziria substancialmente as emissões de dióxido de carbono, melhoraria a qualidade do ar e, conseqüentemente, a saúde da população.[3]

### 2.1.3 Panorama da Energia Nuclear no Brasil

O Brasil é um país que se destaca pela sua elevada geração de eletricidade a partir de fontes renováveis. No entanto, há uma grande concentração dessa geração em hidroelétricas, a qual expõe o país a intermitências relacionadas ao clima. Assim, a expansão da capacidade nuclear deixaria o país menos vulnerável. A Figura 2.7 apresenta o histórico de produção de eletricidade por fonte geradora no Brasil desde 1985. É possível observar a grande relevância da energia hidroelétrica e que o país vem aumentando sua diversificação nos últimos anos. Ainda, segundo dados do *Our World in Data*, a energia nuclear representa atualmente cerca de 2% da energia elétrica produzida no país, enquanto as hidroelétricas representam 65%. [17–19]

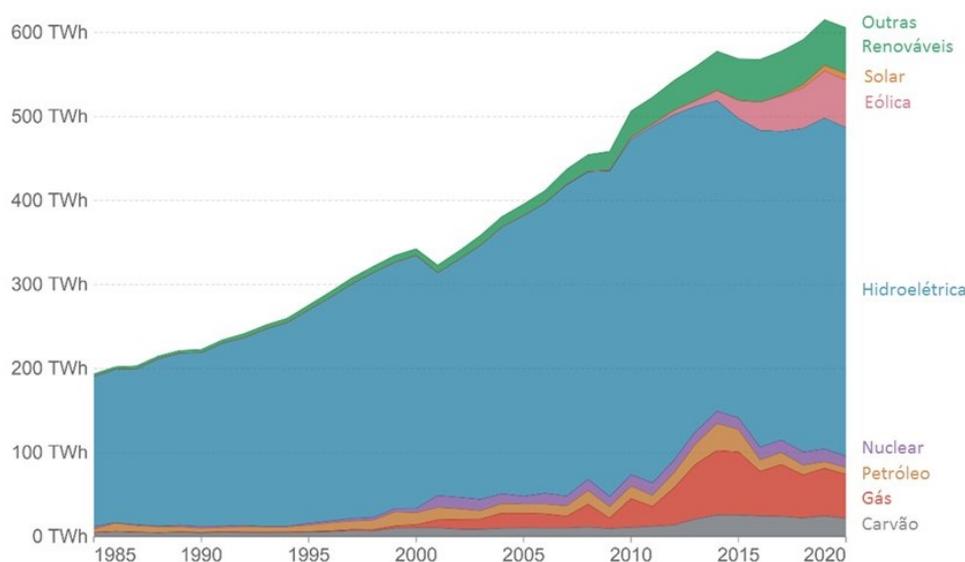


Figura 2.7: Produção de energia elétrica por fonte energética no Brasil. Adaptado de [18].

O Brasil possui duas usinas nucleares em funcionamento, Angra 1 e Angra 2, e uma em construção, Angra 3, todas localizadas no complexo da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAB), no estado do Rio de Janeiro, município de Angra dos Reis, a 130 km da cidade do Rio de Janeiro. [17]

A primeira usina nuclear brasileira entrou em operação comercial em 1985 e opera com um reator de água pressurizada (PWR). Com 640 MW de potência, Angra 1 gera energia suficiente para suprir uma cidade de 1 milhão de habitantes, como Porto Alegre ou São Luís. Esta primeira usina nuclear foi adquirida da empresa americana Westinghouse sob a forma de “turn key”, como um pacote fechado, que não previa transferência de tecnologia por parte dos fornecedores. No entanto, a experiência

acumulada pela Eletronuclear (subsidiária da Eletrobrás responsável pelas usinas nucleares brasileiras) durante anos de operação comercial, com indicadores de eficiência que superam o de muitas usinas similares, permite que a empresa tenha, hoje, a capacidade de realizar um programa contínuo de melhoria tecnológica e incorporar os mais recentes avanços da indústria nuclear.[17, 20]

A segunda usina nuclear brasileira, Angra 2, começou a operar comercialmente em 2001. Com potência de 1.350 MW, é capaz de atender ao consumo de uma cidade de 2 milhões de habitantes, como Belo Horizonte. A usina conta com um reator de água pressurizada (PWR) de tecnologia alemã da Siemens/Kraftwerk Union (hoje Orano), fruto do acordo nuclear entre Brasil e Alemanha, assinado em 1975. A performance da usina tem sido exemplar desde o início, sendo que no final de 2000 e no início de 2001, sua entrada em operação permitiu economizar água dos reservatórios das hidrelétricas brasileiras, amenizando as consequências do racionamento de energia, em vigor na época devido à estiagem.[21]

A construção de Angra 2 propiciou transferência de tecnologia para o Brasil, o que levou o país a um desenvolvimento tecnológico próprio, do qual resultou o domínio sobre praticamente todas as etapas de fabricação do combustível nuclear. Desse modo, a Eletronuclear e a indústria nuclear nacional reúnem, hoje, profissionais qualificados e sintonizados com o estado da arte do setor.[21]

A terceira usina brasileira, Angra 3, foi projetada para ser uma cópia da usina de Angra 2. Quando entrar em operação comercial, a nova unidade com potência de 1.405 megawatts, será capaz de gerar mais de 12 milhões de MWh por ano, energia suficiente para abastecer as cidades de Brasília e Belo Horizonte. Com Angra 3, a energia nuclear passará a gerar o equivalente a 50% da energia elétrica consumida no estado do Rio de Janeiro.[8]

A importância das usinas nucleares na confiabilidade e no custo de geração de energia no Brasil é reafirmada pelo Operador Nacional do Sistema (ONS), destacando que as operações de Angra 1 e Angra 2 permitem aumentar o nível dos reservatórios das fontes hidráulicas em cerca de 12%, minimizando a necessidade de operar termelétricas que possuem custos mais elevados. Simulações do ONS indicam que, caso essas usinas nucleares deixassem de operar em 2019, as tarifas brasileiras sofreriam um acréscimo geral de 5,1%. [9]

## 2.2 Reatores Nucleares

Em linhas gerais, as usinas nucleares são semelhantes às usinas termelétricas convencionais, sendo a principal diferença entre elas o combustível utilizado. Basicamente, o processo envolve o aquecimento de vapor, o qual será responsável por acionar as turbinas que movimentam um gerador elétrico acoplado a seu eixo. Em seguida, o vapor que sai da turbina, é resfriado, condensado e novamente aquecido, reiniciando o ciclo térmico de Rankine. No entanto, no caso das usinas nucleares, a produção de energia se dá pela reação de fissão nuclear que ocorre dentro do reator.[22]

De uma forma simplificada, um reator nuclear é um equipamento onde se produz e controla a reação de liberação de energia promovida pela fissão nuclear de átomos do combustível. A fissão nuclear ocorre quando o núcleo pesado dos átomos do combustível absorve nêutrons e se divide em dois núcleos leves, liberando grandes quantidades de energia na forma de calor e mais nêutrons, os quais são responsáveis por dar continuidade à reação em cadeia. O calor gerado é removido do reator através de um fluido refrigerante (geralmente água), gerando o vapor que movimentará a turbina acoplada ao gerador elétrico.[23–25]

De acordo com os dados do *Power Reactor Information System* (PRIS)[23], existem hoje 443 reatores nucleares em operação e 51 em construção. Estes variam entre si dependendo da maneira como operam e dos fluidos refrigerantes e agentes moderadores utilizados.[25] Atualmente existem sete tipos de reatores em operação ou em construção. No entanto, os modelos mais utilizados no mundo são:[23]

- PWR (*Pressurised Light-Water Moderated and Cooled Reactor*) - Reator Refrigerado e Moderado a Água Pressurizada;
- BWR (*Boiling Light-Water Moderated and Cooled Reactor*) - Reator Refrigerado e Moderado a Água Fervente.

O modelo PWR representa atualmente cerca de 68% dos reatores em operação e 84% dos que estão em construção. Assim, devido à maior relevância dos reatores PWR e, principalmente, por ser o modelo utilizado nas usinas brasileiras, o presente trabalho irá se aprofundar apenas neste tipo de reator.

## 2.2.1 Reatores PWR

O reator PWR foi criado inicialmente para utilização em submarinos nucleares e atualmente é responsável por 73% da capacidade instalada, com projeção de atingir 75% quando os reatores em construção entrarem em operação.[23, 24] Conforme ilustra a Figura 2.8, o funcionamento de um reator do tipo PWR pode ser dividido em 3 circuitos:

O **circuito primário**, formado pelo vaso de reação, o reator nuclear e o pressurizador, é um circuito fechado composto por água pressurizada, com temperaturas próximas a 325°C e pressão de cerca de 150 atmosferas, garantindo assim a manutenção do estado líquido da água. A fissão nuclear dos átomos de urânio presentes no núcleo do reator gera o calor que será transferido pelo fluido refrigerante, nesse caso a água, para o circuito secundário.[24]

O **circuito secundário**, formado pelo gerador de vapor, pela turbina acoplada ao gerador e pelo condensador, também é um circuito fechado composto por água que se transforma em vapor ao receber calor do circuito primário. Assim, o vapor a alta pressão (cerca de 60 atmosferas) passa pela turbina acoplada ao eixo do gerador, gerando a energia elétrica que abastece a rede de transmissão. Por fim o vapor é condensado e retorna ao trocador de calor mas, para que essa condensação ocorra, é necessário utilizar o circuito terciário.[24, 26]

O **circuito terciário**, também chamado de circuito de água de circulação, costuma ser um circuito aberto composto de água do mar, de rios ou de lagos. É onde ocorre a troca de calor com o circuito secundário, possibilitando a condensação do vapor. Pelo fato de estar longe do vaso de pressão, essa água não tem contato com a radioatividade e, portanto, não oferece risco à natureza.[24]

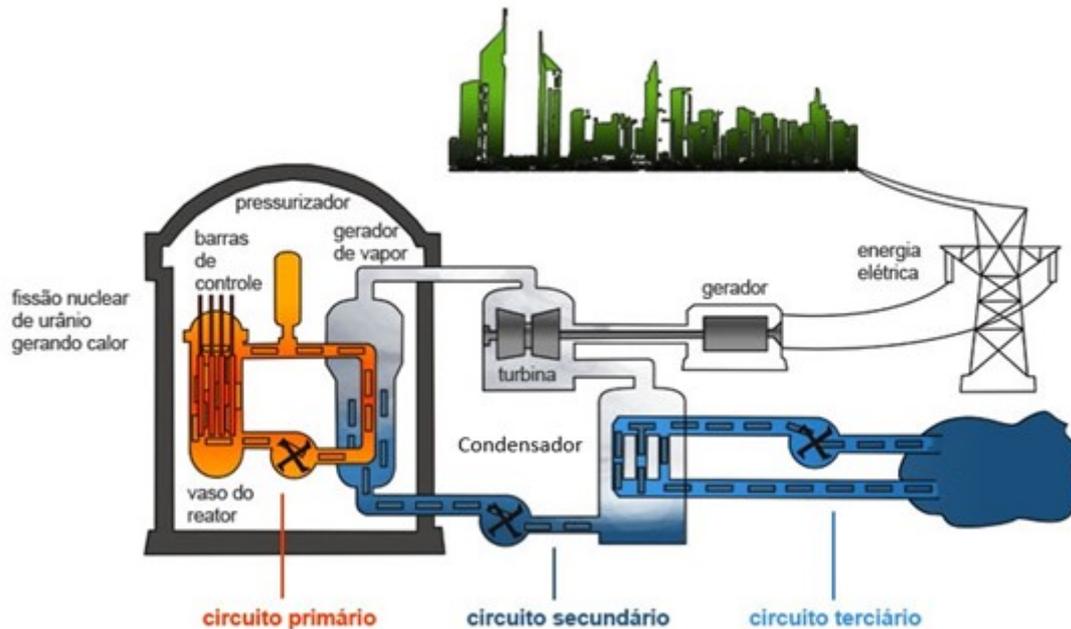


Figura 2.8: Esquema de funcionamento de um reator PWR. Adaptado de [27].

Os reatores PWR têm como vantagens: a atuação do fluido refrigerante como moderador, gerando um coeficiente negativo de temperatura; circuitos primário e secundário são fechados para eliminar qualquer possibilidade de contato com o meio externo, a fim de evitar contaminação radioativa; maior facilidade de manutenção, pois os equipamentos do circuito secundário não têm contato com o material radioativo; elevada experiência acumulada, devido aos anos de reatores em operação, responsável pela otimização de projetos e procedimentos, aumentando assim a segurança desse tipo de reator.[25]

### 2.2.1.1 Componentes de um Reator PWR

Os principais componentes presentes em reatores PWR são descritos a seguir:

**Elemento combustível:** O elemento combustível é o principal componente do reator. É formado pelo conjunto de varetas combustíveis, contém todo o combustível nuclear e é onde todo o calor do processo é gerado. Ele contém urânio de baixo enriquecimento (<5% U-235), sistemas de controle e materiais estruturais.[24, 25]

**Fluido refrigerante:** O fluido refrigerante é um fluido que circula através do elemento combustível e é responsável por transferir o calor gerado pela fissão nuclear de um circuito para outro e refrigerar os componentes do sistema. Em um reator PWR o fluido refrigerante é formado por água desmineralizada.[24, 25]

**Moderador:** O moderador é um material presente no elemento combustível e no circuito primário que possui o objetivo de frear os nêutrons emitidos pela fissão nuclear. Nos reatores PWR, além de atuar como fluido refrigerante, a água também é utilizada como moderador, o que possibilita o reator a trabalhar com um coeficiente negativo de temperatura pois, caso se transforme em vapor, seja por aumento da temperatura ou por perda de pressurização, a cinética de reação da fissão nuclear será diminuída, sendo este efeito uma das medidas de segurança do modelo PWR.[24, 26]

**Barras de Controle:** As barras de controle são barras contendo materiais com alta absorção de nêutrons, como o boro (B) e o cádmio (Cd), e que são utilizadas para controlar a reação de fissão nuclear do reator, pois os nêutrons absorvidos não são capazes de continuar a reação em cadeia. São indispensáveis para a segurança do reator e uma peça-chave quando há a necessidade de realizar um desligamento de emergência.[28]

**Vaso de reação:** O vaso de reação trata-se de uma estrutura metálica contendo o núcleo do reator, o pressurizador e o sistema de arrefecimento.

**Vaso de contenção:** O vaso de contenção é a estrutura que envolve e protege todo o sistema do reator e geradores de vapor associados. É projetada para protegê-los tanto de perturbações externas quanto para evitar que ocorra liberação de material radioativo na atmosfera, em caso de algum mau funcionamento interno. Geralmente é composto por uma estrutura de concreto e aço com um metro de espessura.[24]

## 2.2.2 Elemento Combustível

Nos diferentes tipos de reatores nucleares, existe uma variação considerável no *design* do elemento combustível, tanto com relação à sua geometria quanto com relação aos materiais selecionados. Os materiais presentes na estrutura do elemento combustível devem possuir resistência à corrosão, à altas temperaturas, à elevados carregamentos estáticos, à vibrações constantes e à impactos mecânicos. Além disso, esses materiais devem possuir a menor absorção de nêutrons possível.[29, 30]

Um reator nuclear do tipo PWR contém em torno de 157 elementos combustíveis, podendo variar conforme o modelo. Cada elemento combustível possui geometria quadrada, com posições bem determinadas em forma de rede, as quais são ocupadas por varetas combustíveis ou por tubos guia.[30, 31]

Geralmente um elemento combustível possui, em média, entre 4 e 5 metros de comprimento, 20 centímetros de largura e meia tonelada, contendo energia sufici-

ente para aproximadamente quatro anos de operação. Uma vez colocado no elemento combustível, o combustível poderá ficar no reator por vários anos, a depender do ciclo de operação. No entanto, durante esse período o reator precisará ser reabastecido. O ciclo de reabastecimento costuma ocorrer a cada 12 ou 18 meses e consiste na remoção de cerca de um terço ou um quarto do combustível do reator, sendo este substituído por novas pastilhas de combustível, enquanto a parte remanescente deverá ser rearranjada dentro do reator para uma localização mais adequada conforme seu nível de enriquecimento e idade. O combustível removido do reator deverá ser estocado na piscina de rejeitos, onde será resfriado.[25, 31]

### 2.2.2.1 Componentes de um Elemento Combustível

**Bocal superior e inferior:** Os bocais superiores e inferiores fornecem o suporte mecânico para a estrutura do elemento combustível, permitindo a fixação das varetas à estrutura do reator. Além disso, servem como orientação para os canais de refrigeração entre as varetas combustível.[31] Um dos materiais mais utilizados em sua fabricação é o aço inoxidável duplex.

**Grade espaçadora:** A grade espaçadora desempenha um papel estrutural e é responsável pelo posicionamento exato das varetas combustíveis, garantindo assim a boa e correta circulação do fluido refrigerador entre as varetas. Além disso, é projetada para minimizar o risco de abrasão induzida por vibração das varetas combustíveis. Os materiais utilizados em sua fabricação são as ligas de níquel (Inconel) e as ligas de zircônio. [30, 31, 33]

**Vareta combustível:** A vareta combustível consiste em um tubo no qual são empilhadas as pastilhas de combustível. É preenchida com gás hélio e hermeticamente vedada por tampões soldados em suas extremidades, deixando um espaço livre entre o topo da coluna de pastilhas e os tampões soldados. Esse espaço é chamado de espaço “plenum” e é responsável por acomodar a expansão térmica das pastilhas aquecidas e possíveis gases produzidos pela fissão nuclear do combustível. Geralmente, uma mola é colocada no *plenum* para aplicar uma força compressiva na coluna de pastilhas e evitar seu movimento. Ainda, as varetas combustíveis possuem a função de conter o material radioativo e proteger o ambiente externo. As ligas metálicas utilizadas para a fabricação desse componente são, normalmente, as ligas de zircônio.[30, 31]

**Tubos guias:** Os tubos guia são tubos feitos do mesmo material que a varetas combustíveis e é através deles que as barras de controle são inseridas no reator.[30, 31]

**Pastilhas de Combustível:** As pastilhas de combustível, presentes no interior das varetas combustível, constituem o material físsil responsável pela geração de

calor que alimenta todo o processo da usina nuclear. No caso dos reatores PWR o combustível mais utilizado é o urânio de baixo enriquecimento (<5% U-235), na forma de dióxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ).[31]

A Figura 2.9 ilustra os componentes de um elemento combustível.

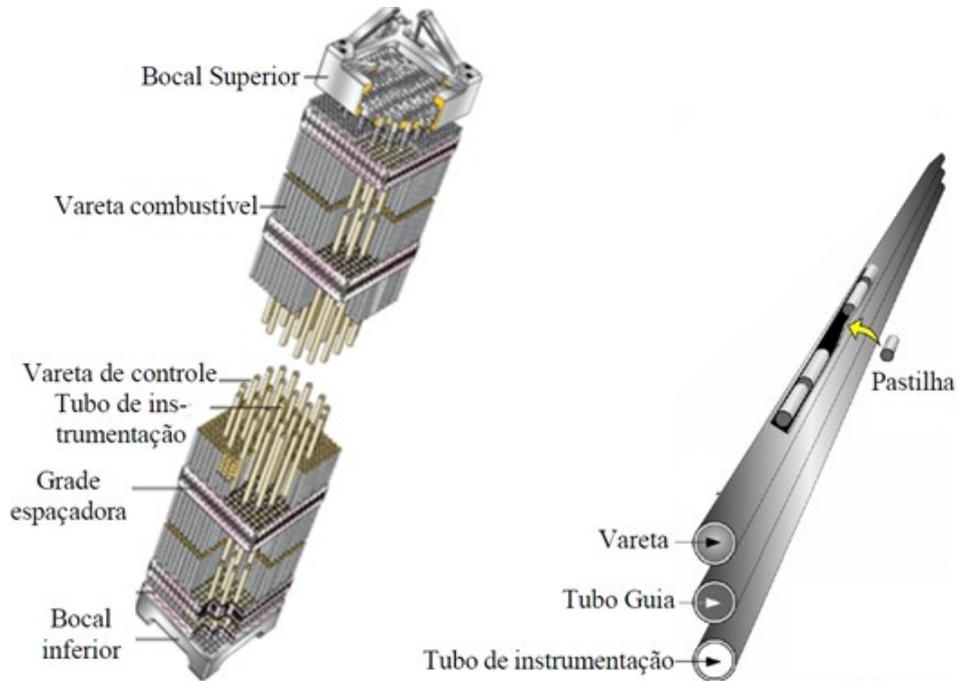


Figura 2.9: Componentes de um elemento combustível. Adaptado de [31].

Assim, visto que as ligas de zircônio são muito utilizadas nos componentes do elemento combustível, com destaque para as varetas combustíveis, e são essenciais para o funcionamento de uma usina nuclear, o próximo capítulo abordará o histórico e desenvolvimento dessas ligas.

## 2.3 Zircônio

O zircônio (Zr) é um metal cinza prateado, refratário, com elevada resistência à tração e alta dureza. Foi descoberto em 1789, isolado em sua forma metálica em 1824, altamente purificado em 1925, selecionado como material estrutural de reatores nucleares em submarinos em 1949 e, desde então, se tornou o principal material utilizado em varetas combustíveis em reatores nucleares resfriados à água. Na tabela periódica está situado no grupo IV e possui as seguintes características: número atômico ( $Z$ ) 40, ponto de fusão  $1.850^{\circ}\text{C}$  e  $0,185$  Barns de absorção de nêutrons.[34, 36, 37]

Na crosta terrestre, o zircônio ocorre normalmente associado ao háfnio (Hf), na proporção de 50 para 1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, também conhecida como zircão, um silicato de zircônio de fórmula  $\text{ZrSiO}_4$ . Em 2016, as reservas globais somaram 75 milhões de toneladas de  $\text{ZrO}_2$  contido, sendo distribuídas principalmente entre Austrália (66%), África do Sul (18%), Índia (4%) e Brasil (3%).[36, 38]

A combinação de diversas propriedades como baixa absorção de nêutrons, excelente resistência à corrosão em ambiente aquoso e boas propriedades mecânicas nas temperaturas de operação dos reatores proporcionou destaque ao zircônio como material estrutural para aplicações nucleares. Além da baixa absorção de nêutrons, outras características importantes deste metal são as propriedades anisotrópicas, térmicas e mecânicas, que levam a expansões térmicas desiguais ao longo das diferentes direções cristalográficas; e a formação de forte textura cristalográfica durante o trabalho mecânico. Tais propriedades desempenham papéis cruciais no comportamento do material em serviço, bem como no processamento termomecânico das ligas de zircônio. [39, 40]

O zircônio elementar existe como uma fase  $\alpha$ , hexagonal compacta (hc), à temperatura ambiente e pressão atmosférica, porém quando esta temperatura é mantida e a pressão elevada a 2 GPa, a fase  $\alpha$  se transforma em uma fase hexagonal (hex),  $\omega$ . Em pressão atmosférica (0 GPa), o Zr- $\alpha$  se transforma em uma fase Zr- $\beta$  com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) a  $866^{\circ}\text{C}$ . Ainda, em  $702^{\circ}\text{C}$  e 5,7 GPa há ocorrência de um ponto tríplice  $\alpha - \beta - \omega$ . [41]

A fim de se obter um material com propriedades superiores, o zircônio deve ser combinado com outros elementos como estanho (Sn), oxigênio (O) e nióbio (Nb). Metais de transição, como ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni), entre outros, também podem ser utilizados desde que o teor total de cada elemento não atinja 0,5%p.[34, 42]

### 2.3.1 Adição de Elementos de Liga

O zircônio puro (contendo até 100 ppm de oxigênio) em sua condição recozida possui limite de escoamento muito baixo (cerca de 150 MPa). Portanto, é necessário aumentar a resistência mecânica do zircônio metálico, principalmente para tornar possível a redução do volume de material estrutural dentro do reator nuclear, a fim de minimizar a absorção de nêutrons. Para melhorar tais propriedades deve-se buscar elementos de liga que promovam o endurecimento por solução sólida ou o aparecimento de novas fases; ou tratamentos térmicos que alterem a microestrutura do material. Assim, a solubilidade relativa dos diversos elementos de liga no Zr- $\alpha$  e no Zr- $\beta$  é a base para escolha dos elementos a serem adicionados, assim como para determinar os tratamentos térmicos, a fim de controlar a microestrutura do material.[40, 43]

Os elementos de liga podem ser divididos entre  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores. Elementos estabilizadores da fase  $\alpha$  aumentam a temperatura da transformação alotrópica  $\alpha$ - $\beta$ . No grupo desses elementos encontram-se, entre outros, estanho (Sn) e oxigênio (O). Elementos  $\beta$  estabilizadores incluem, entre outros, ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni), nióbio (Nb) e manganês (Mn).[34, 39, 40]

#### 2.3.1.1 Adição de Oxigênio

O teor de oxigênio recomendado para a maioria das ligas de zircônio utilizadas na indústria nuclear é entre 0,11 e 0,16%p, sendo inversamente proporcional à ductilidade da liga. O endurecimento por solução sólida intersticial causado pelos átomos de oxigênio diminui conforme a temperatura aumenta, tornando-se praticamente desprezível em temperaturas próximas a 300°C (temperatura de operação dos reatores PWR). Tal dependência sugere que a movimentação das discordâncias é facilitada por mecanismos termicamente ativados. Por outro lado, elementos que causam o endurecimento por solução sólida substitucional não apresentam tal dependência e, portanto, continuam sendo eficientes à temperatura de operação.[40]

#### 2.3.1.2 Adição de Estanho

O estanho (Sn) é um elemento  $\alpha$  estabilizador, responsável por aumentar o campo Zr- $\alpha$ , no qual possui solubilidade máxima de 9%p a 940°C. Originalmente foi utilizado com adições de 1,2 a 1,7%p para aumentar a resistência à corrosão das ligas, especialmente por mitigar o efeito deletério da presença de nitrogênio. Nesse caso a quantidade de estanho necessária para compensar o efeito de 300 ppm de nitrogênio

é de cerca de 1%p. No entanto, nas ligas de zircônio sem nitrogênio, o estanho é responsável por deteriorar a resistência à corrosão. Além disso, o estanho promove melhorias nas propriedades mecânicas da liga, aumentando o limite de escoamento, através de solução sólida substitucional, e a resistência à fluência. Portanto, a tendência recente é de diminuir a quantidade deste elemento sem, no entanto, removê-lo completamente a fim de manter boas propriedades de fluência.[34, 39, 40, 43]

### 2.3.1.3 Adição de Ferro, Cromo e Níquel

Ferro, cromo e níquel são elementos  $\beta$  estabilizadores e, nas composições utilizadas usualmente, são completamente solúveis no Zr- $\beta$ . Elementos substitucionais como ferro e cromo, os quais possuem raios atômicos consideravelmente diferentes do zircônio, possuem baixíssima solubilidade no Zr- $\alpha$  (sendo 120ppm para o ferro e 200 ppm para o cromo, nas respectivas temperaturas de solubilidade máxima) e, devido ao menor tamanho desses átomos, quando comparados ao zircônio, provocam maior endurecimento que o estanho pois distorcem mais a rede cristalina. No entanto, o endurecimento por solução sólida nas ligas recozidas não pode ser utilizado pois, devido à baixa solubilidade, esses elementos são expulsos da matriz de Zr- $\alpha$  e formam precipitados. Os três elementos promovem aumento da resistência à corrosão das ligas de zircônio. Porém a adição de cromo também possui efeito de aumentar a resistência à fadiga. O total de adição dos elementos ferro, cromo e níquel deve estar entre 0,18 e 0,38%p.[34, 40, 43]

### 2.3.1.4 Adição de Nióbio

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Nb, apresentadas na Figura 2.10, são: o líquido (L) e as soluções sólidas (Zr- $\beta$ , Nb- $\beta$ ) ccc e (Zr- $\alpha$ ) hc. A solução sólida (Zr- $\beta$ , Nb- $\beta$ ) apresenta um gap de miscibilidade e uma reação monoeutetóide a 19%p: (Zr- $\beta$ )  $\rightarrow$  (Zr- $\alpha$ ) + (Nb- $\beta$ ). Também é possível formar fases metaestáveis como a martensita ( $\alpha'$ ) e a fase  $\omega$  neste sistema.[41, 44]

O nióbio é um elemento  $\beta$ -estabilizador que expande o campo do Zr- $\beta$  para uma solução sólida completa entre zircônio e nióbio à altas temperaturas. Apesar de possuir baixa solubilidade no Zr- $\alpha$ , o nióbio possui sua máxima solubilidade à temperatura eutetóide, atingindo 1,1%p. Assim, há a possibilidade de realizar diferentes tratamentos termomecânicos e gerar uma grande variedade de ligas. Adicionalmente, o nióbio possui efeito similar ao do estanho, contrapondo os efeitos deletérios do nitrogênio e de outras impurezas como carbono, alumínio e titânio. Além disso, o nióbio é um endurecedor bem mais eficiente que o estanho, sendo apenas menos

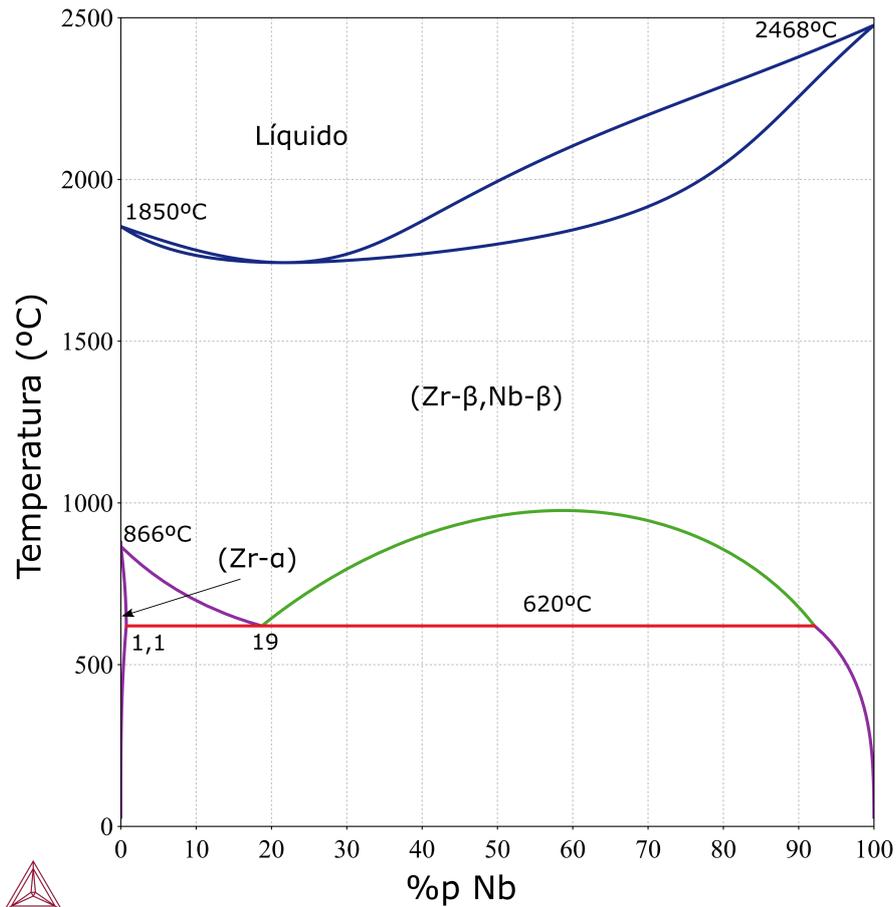


Figura 2.10: Diagrama Zr-Nb obtido através do *software* Thermo-Calc v. 2017b. Base utilizada TCBIN v. 1.1.

eficiente que o alumínio e o molibdênio. Outra propriedade associada à adição de nióbio é a redução da absorção de hidrogênio. Ainda, a adição de nióbio às ligas de zircônio melhora as propriedades mecânicas e mantém a absorção de nêutrons da liga baixa.[34, 43]

Yang *et al.*[59] investigaram as mudanças microestruturais e os mecanismos de endurecimento de uma liga Zr-Nb conforme o teor de nióbio é aumentado. Os autores concluíram que a adição de nióbio às ligas de zircônio provoca refino de grão da matriz de Zr- $\alpha$  e o aumento da fração volumétrica de precipitados de Nb- $\beta$ . Três fatores foram responsáveis pela redução significativa do tamanho de grão nas ligas Zr-Nb conforme o aumento de nióbio: o efeito estabilizador da fase  $\beta$ , que leva a uma redução da temperatura de transformação  $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ , e dá origem a uma microestrutura mais refinada; a presença de nióbio em solução sólida, que reduz a mobilidade dos contornos de grãos durante a recristalização; e, quando o teor de nióbio excede o limite de solubilidade, o efeito de fixação dos contornos de grão causado pelos precipitados, os quais dificultam a movimentação das discordâncias durante a recristalização.

Além disso, Yang *et al.*[59] apontaram que a adição de nióbio resultou em aumento da dureza da liga. Três fatores foram responsáveis para esse aumento: o endurecimento por solução sólida; o endurecimento pelo refino de grão e o endurecimento por precipitação de partículas de segunda fase. O endurecimento por solução sólida resulta em maior endurecimento até que se atinja a solubilidade máxima do nióbio na matriz. A partir deste momento, o excesso de nióbio forma os precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$ , os quais começam a atuar como endurecedores. O efeito dos diferentes mecanismos de endurecimentos para ligas com diferentes teores de nióbio, assim como as respectivas durezas medidas experimentalmente, podem ser vistos na Figura 2.11.

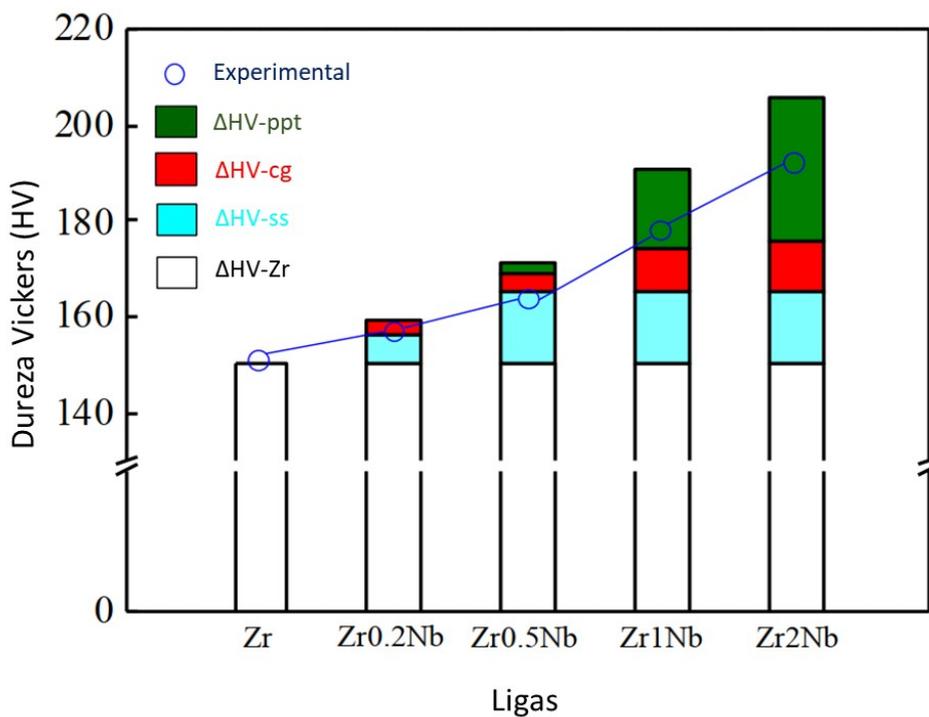


Figura 2.11: Efeito dos diferentes mecanismos de endurecimento e dureza medida experimentalmente para o zircônio puro e as ligas Zr-0,2Nb, Zr-0,5Nb, Zr-1Nb e Zr-2Nb. Adaptado de [59]

Ito *et al.*[60] estudaram o efeito da adição de nióbio na solubilidade máxima de hidrogênio nas ligas de zircônio. Os autores concluíram que a solubilidade máxima do hidrogênio na fase Zr- $\alpha$  não é alterada pela presença de nióbio em solução sólida e que, por outro lado, os precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  geram um aumento dessa solubilidade. As ligas Zr-1Nb e Zr-2,5Nb apresentaram solubilidade máxima de hidrogênio superior à do zircônio puro, sendo que a última apresentou solubilidade maior que a primeira. No caso da Zircaloy-4, a adição de nióbio foi responsável pelo aparecimento de precipitados de Nb- $\beta$ , responsáveis pelo aumento da solubilidade máxima de hidrogênio nesta liga modificada.

### 2.3.1.5 Adição de Manganês

As fases em equilíbrio encontradas no diagrama de fases do sistema Zr-Mn, apresentadas na Figura 2.12, são: o líquido (L), as soluções sólidas (Zr- $\beta$ ) ccc, (Zr- $\alpha$ ) hc, (Mn- $\delta$ ) ccc, (Mn- $\gamma$ ) cfc, (Mn- $\beta$ ) cs e (Mn- $\alpha$ ) ccc e o intermetálico  $ZrMn_2$ . A adição de manganês estabiliza a fase Zr- $\beta$ . [44]

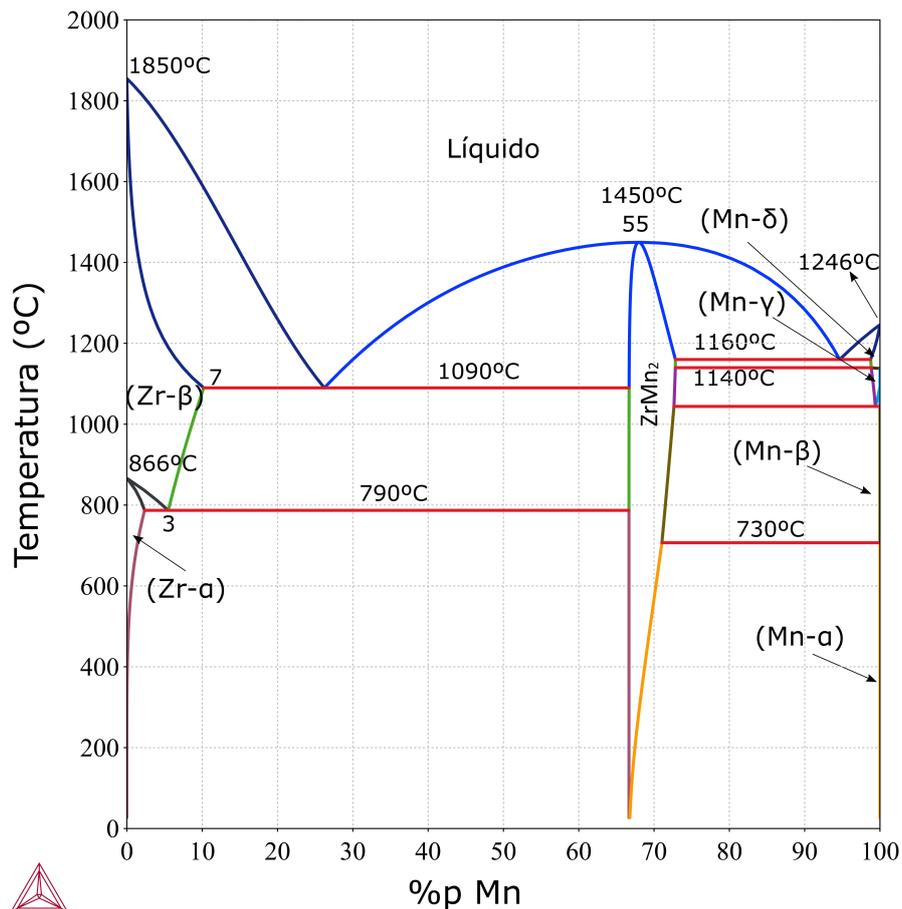


Figura 2.12: Diagrama Zr-Mn obtido através do *software* Thermo-Calc v. 2017b. Base utilizada TCBIN v. 1.1.

Ribeiro *et al.*[55] investigaram o efeito da adição de manganês na liga Zr-1Nb e concluíram que a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn, nas condições laminada a frio e tratada termicamente, alcançou resultados semelhantes aos apresentados pela liga Zr-1Nb, em relação à corrosão e à hidrogenação gasosa.

O estudo desenvolvido por Pintor[61] avaliou o efeito da adição de manganês nas ligas Zr-1Nb, indicando-o como elemento de liga promissor devido ao aumento da conformabilidade e potencial aumento da fração volumétrica de precipitados, fato esse que influencia positivamente no aumento da resistência à corrosão e no aumento da solubilidade do hidrogênio, reduzindo assim a quantidade de hidretos. Assim, a

autora concluiu que, dentre as ligas Zr-(1-x)Nb-xMn (onde  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,4$ ), a mais promissora para aumentar a vida útil das varetas combustíveis era aquela com maior teor de manganês (Zr-0,6Nb-0,4Mn).

Eduardo[62] avaliou o efeito da adição de manganês na textura cristalográfica das ligas Zr-1Nb, indicando que, dentre as ligas Zr-(1-x)Nb-xMn (onde  $x = 0,1; 0,2$  e  $0,4$ ), a textura cristalográfica possuía relação inversamente proporcional ao teor de manganês, com a liga com menor teor deste elemento (Zr-0,9Nb-0,1Mn) apresentando textura com maior quantidade de planos basais orientados paralelamente à superfície da chapa e a liga Zr-0,6Nb-0,4Mn apresentando a menor textura dentre as três ligas estudadas. O autor concluiu que, para se obter uma textura semelhante à encontrada em ligas comerciais nas ligas com maior teor de manganês, a rota de processamento deveria ser otimizada.

### 2.3.2 Ligas de Zircônio para Aplicação Nuclear

O início do desenvolvimento das ligas de zircônio se deu nos Estado Unidos. Os primeiros elementos de liga a serem utilizados foram estanho, ferro, cromo e níquel a fim de melhorar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas dessas ligas, dando origem às Zircalloys. Em seguida, na União Soviética, a liga E110 foi criada com adição de nióbio. Com a tendência de desenvolvimento de reatores nucleares mais modernos, melhorias contínuas nas ligas de zircônio são necessárias para atender aos requisitos impostos por reatores com maior taxa de queima de combustível (*burnup*). Essa necessidade tem conduzido a otimização das ligas existentes e ao desenvolvimento de novas ligas, através da modificação ou otimização de elementos de liga e de diferentes tratamentos termomecânicos.[34]

#### 2.3.2.1 Zircalloys

A fim de garantir um bom compromisso entre resistência mecânica, resistência à corrosão e trabalhabilidade, a primeira adição de elemento de liga ao zircônio foi de 2,5%p de Sn. Esta liga foi a primeira Zircaloy desenvolvida e ficou conhecida como Zircaloy-1. No entanto, quando submetida a testes longos em ambientes aquosos em alta temperatura, a resistência à corrosão não se mostrou satisfatória. Assim, foram adicionados à liga os elementos Fe, Cr e Ni, enquanto o teor de estanho foi diminuído para 1,5%p, valor considerado suficiente para balancear os efeitos deletérios do nitrogênio. A essa liga foi dado o nome de Zircaloy-2, possuindo propriedades mecânicas similares e maior resistência à corrosão em altas temperaturas que a Zircaloy-1.[34, 42]

No entanto, apesar dos bons resultados apresentados pela Zircaloy-2, foi observado que a presença de níquel gerava uma alta absorção de hidrogênio, tornando a Zircaloy-2 altamente suscetível à fragilização por hidretos. Além disso, foi determinado que o teor de estanho deveria ser limitado a valores mínimos, necessário apenas para balancear os efeitos deletérios do nitrogênio presente no zircônio esponja. Assim, com a finalidade de melhorar ainda mais a resistência à corrosão e a trabalhabilidade da Zircaloy-2, as ligas Zircaloy-3 foram criadas possuindo apenas ferro e estanho como elementos de liga. No entanto essas ligas possuíam apenas 75% da resistência mecânica da Zircaloy-2 e seu desenvolvimento foi interrompido.[34, 42] A Figura 2.13 apresenta micrografias da Zircaloy-2 obtidas por MET onde é possível observar a presença de partículas de segunda fase do tipo  $Zr_2(Ni,Fe)$  e  $Zr(Cr,Fe)_2$ .

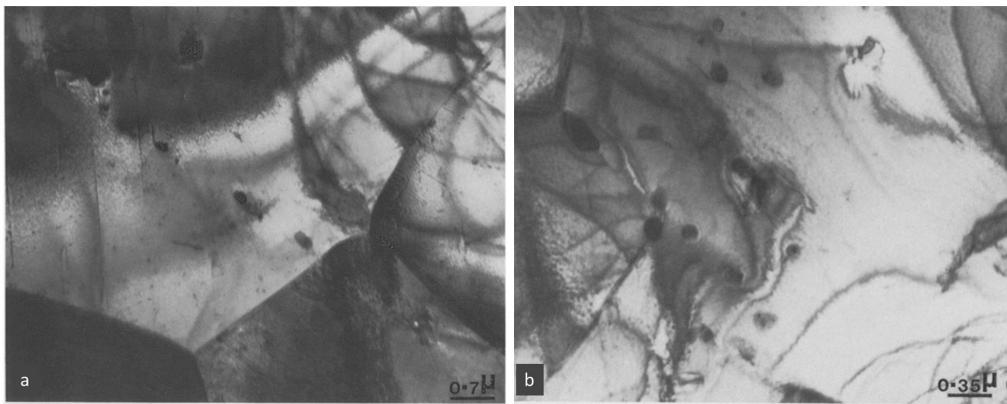


Figura 2.13: MET da liga Zircaloy-2 apresentando partículas de segunda fase. Adaptado de [64].

No contexto da remoção do níquel para reduzir a fragilização por hidretos e manter as propriedades mecânicas, a Zircaloy-4 foi criada, compensando a remoção desse elemento, presente na Zircaloy-2, com o aumento do teor de ferro. Constatou-se então que a mais nova liga da série Zircaloy possuía boa resistência à corrosão e metade da absorção de hidrogênio da Zircaloy-2.[42] A Figura 2.14 apresenta micrografias da Zircaloy-4 obtidas por MET onde é possível observar a presença de partículas de segunda fase do tipo  $Zr(Cr,Fe)_2$ .

A Tabela 2.1 mostra a composição química das Zircalloys. Vale ressaltar que a Zircaloy-2 apresenta resistência à corrosão superior em temperaturas elevadas em presença de vapor d'água pois os elementos Fe, Cr e Ni, utilizados isoladamente ou em conjunto, aumentam a resistência à corrosão nesse meio, sendo, portanto, utilizadas em reatores BWR. Por outro lado, a liga Zircaloy-4 é mais utilizada em reatores PWR pois, apesar de possuir propriedades mecânicas similares à Zircaloy-2, apresenta menor absorção de hidrogênio. Consequentemente, a partir da década de 1970 essas duas ligas se tornaram os principais materiais encontrados nas varetas combustíveis dos reatores PWR e BWR. Ainda, com o objetivo de melhorar a utili-

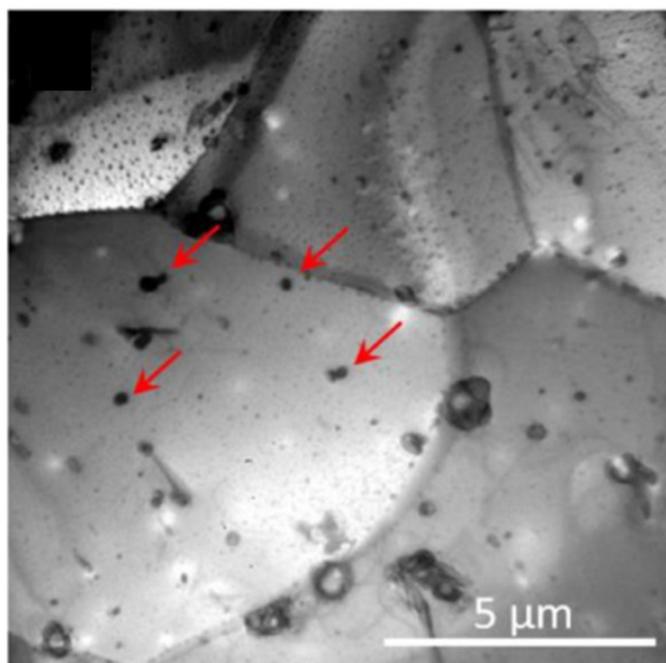


Figura 2.14: MET da liga Zircaloy-4 apresentando partículas de segunda fase. Adaptado de [65].

zação do urânio e reduzir os custos do ciclo do combustível nuclear, a liga Zircaloy-4 com baixo teor de estanho (1,32 a 1,44%p) foi criada e possui resistência à corrosão superior e mesma absorção de hidrogênio que a Zircaloy-4. Assim, as ligas Zircaloy-4 e Zircaloy-4 de baixo teor de estanho se tornaram a base para o desenvolvimento de outras ligas de zircônio para aplicação nuclear.[34]

A usina de Angra 2 utiliza a Zircaloy-4 em suas varetas combustíveis.[21]

Tabela 2.1: Composição química das ligas Zircaloy. Adaptado de [42].

Ligas	Elementos (%p)			
	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-1	2,5	-	-	-
Zircaloy-2	1,5	0,12	0,10	0,05
Zircaloy-3	0,25	0,25	-	-
Zircaloy-4	1,5	0,22	0,10	-

### 2.3.2.2 Ligas E110, E125 e E635

Em vez da adição de estanho ao zircônio, pesquisadores russos avaliaram os efeitos da adição de nióbio, elemento que possui benefícios similares aos da adição de

estanho. As ligas E110, E125 e E635, foram projetadas para os reatores WWER (*Water-Water Energetic Reactor*), versão russa dos reatores PWR, e LWGR (*Light-Water Cooled, Graphite Moderated Reactor*) em 1958, 1958 e 1971, respectivamente. Foi observado que tanto a liga E110 quanto a E635 possuíam elevada resistência mecânica e à fluência, com a ressalva de que a liga E110 apresentava alta resistência à corrosão em água pressurizada a altas temperaturas (situação encontrada em reatores PWR), mas era suscetível à corrosão intensa em meios com água fervente e presença de lítio (situação encontrada em reatores BWR). Já a liga E635 apresentou boas propriedades mecânicas e resistência a corrosão em reatores BWR e menor resistência à corrosão em reatores PWR.[34]

Em comparação com a Zircaloy-4, a liga E110 é mais suscetível à fragilização por hidrogênio e sua resistência à fluência pode ser reduzida à medida que taxa de queima do reator aumenta. Portanto, essa liga não deverá ser utilizada em reatores WWER de nova geração que possuem taxa de queima mais elevada que a dos reatores atuais.[34]

Com o avanço dessas ligas e por meio do aperfeiçoamento das composições químicas, originaram-se as ligas E110 opt., E110M, E125 opt., e E635M. Quando comparadas com a E110, a adição de ferro resultou na composição da E110 opt., a qual foi atualizada para E110M através da otimização dos teores de ferro e oxigênio. O mesmo princípio foi utilizado para o desenvolvimento da E125 opt.. Por fim, com base na liga E635, a E635M foi projetada com menores teores de estanho e nióbio, possuindo uma relação Fe/Nb otimizada para melhorar a resistência à corrosão, ainda mantendo as propriedades mecânicas. A Tabela 2.2 apresenta as composições químicas dessas ligas.[34]

Tabela 2.2: Composição química das ligas da série E110, E125, E635. Adaptado de [34].

Ligas	Elementos (%p)			
	Nb	Sn	Fe	O
E110	0,95-1,05	-	-	≤ 0,10
E110 opt.	0,90-1,10	-	0,025-0,07	0,06-0,099
E110M	0,90-1,10	-	0,07-0,15	0,10-0,15
E125	2,20-2,60	-	-	2,20-2,60
E125 opt.	2,40-2,70	-	0,025-0,05	0,06-0,099
E635	0,95-1,05	1,10-1,30	0,30-0,40	0,05-0,12
E635M	0,70-0,90	0,70-0,90	0,30-0,40	0,04-0,10

### 2.3.2.3 Ligas Zr-Sn-Nb-Fe

Baseada na liga E635, a liga Zr-Sn-Nb-Fe com tratamento de recozimento a 600°C por 8 horas foi desenvolvida para reatores PWR e tem como principal característica os baixos níveis de adição de oxigênio. Essa liga apresenta menor taxa de corrosão em alta temperatura e maior resistência à fluência quando comparada à Zircaloy-4 e vem sendo utilizada em praticamente todas as usinas da Westinghouse, nos Estados Unidos e em vários países europeus, desde o final da década de 1990. Com a continuidade dos estudos foi descoberto que a redução de estanho resultava numa maior resistência à corrosão e que uma etapa de trabalho a frio em conjunto com o envelhecimento térmico da liga aumentava a precipitação de partículas de segunda fase. Assim, a liga Zr-Sn-Nb-Fe otimizada foi criada com teores de estanho variando entre 0,60 e 0,8%p e com uma microestrutura parcialmente recristalizada, possuindo melhor resistência à corrosão e à fluência que a Zr-Sn-Nb-Fe original.[34] A Figura 2.15 apresenta micrografias da liga Zr-Sn-Nb-Fe obtidas por MET em diferentes estados de processamento. É possível perceber a presença da matriz de Zr- $\alpha$  e de finos precipitados no interior e nos contornos de grão.

Seguindo a linha das usinas internacionais, a usina de Angra 1 (modelo Westinghouse) utiliza a liga Zr-Sn-Nb-Fe em suas varetas combustíveis.[20] A tabela 2.3 apresenta a composição química das duas ligas.

Tabela 2.3: Composição química das ligas Zr-Sn-Nb-Fe. Adaptado de [34].

Ligas	Elementos (%p)			
	Nb	Sn	Fe	O
Zr-Sn-Nb-Fe	1,01	1,02	0,10	0,09-0,15
Zr-Sn-Nb-Fe otimizada	1,02	0,60-0,80	0,11	1,04

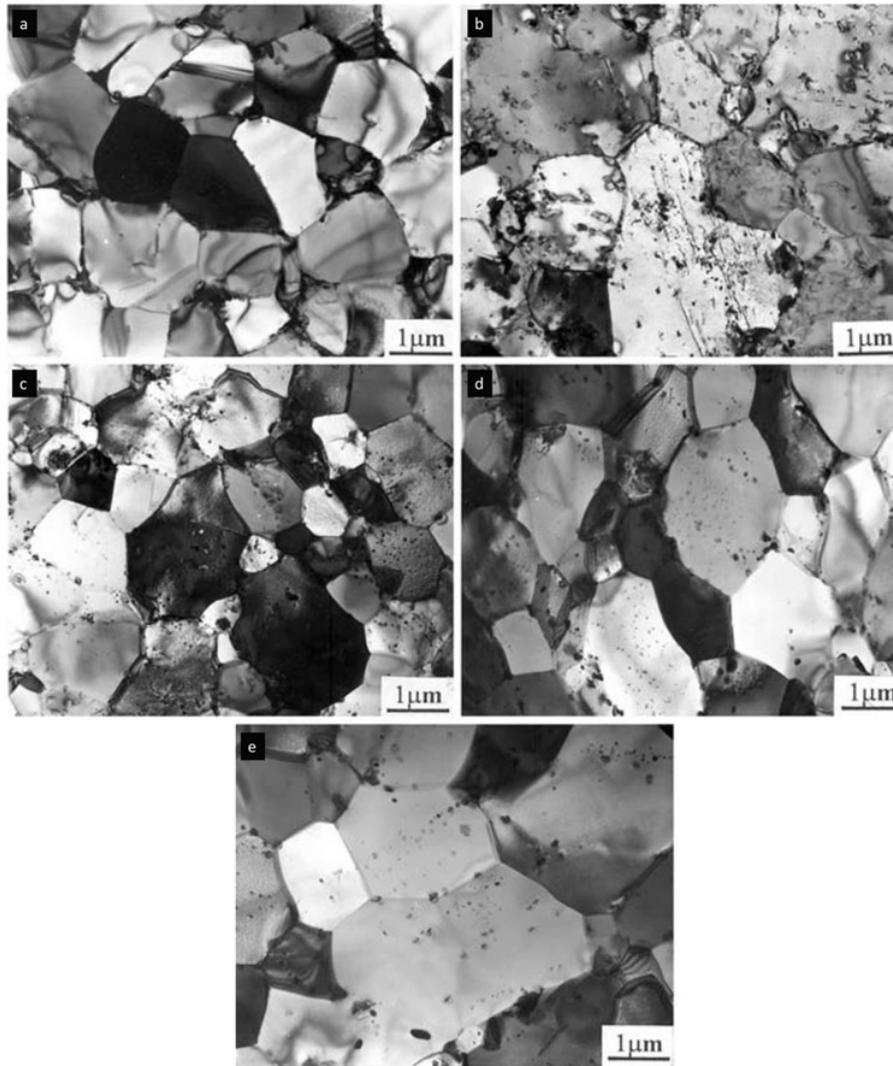


Figura 2.15: MET da liga Zr-Sn-Nb-Fe (a) extrudada a quente, (b) recozida a 580°C/1h, (c) recozida a 580°C/4h, (d) recozida a 630°C/1h e (e) recozida a 630°C/4h. Adaptado de [66]

#### 2.3.2.4 Ligas Zr-Fe-Cr-Nb-O e Zr-Fe-Cr-Nb-Sn

Seguindo a linha de redução do teor de estanho ( $\leq 1,3\%p$ ), novas ligas à base de zircônio foram produzidas pela AREVA. A liga Zr-Fe-Cr-Nb-O (também chamada de Zr-1Nb), desenvolvida com base na composição da liga russa E110, é uma liga Zr-Nb sem adição de estanho e com teores de oxigênio, ferro e enxofre controlados. Possui elevada dispersão de finos precipitados Nb- $\beta$  em sua microestrutura totalmente recristalizada, característica responsável pela vantajosa resistência à fluência.[34]

A ausência de estanho, a composição química controlada da liga e o tratamento térmico utilizado resultam em uma resistência à corrosão elevada e propriedades

mecânicas superiores, mesmo em condições de alta temperatura e alta dose de irradiação, se comparada a todas as demais ligas Zr-Nb desenvolvidas até hoje. A adição de oxigênio, na faixa de 900 a 1800 ppm, aumenta a resistência à fluência enquanto a adição de enxofre, mantida abaixo de 10 ppm, melhora as propriedades mecânicas em alta temperatura, sem comprometer a resistência à corrosão da liga Zr-Fe-Cr-Nb-O.[34]

A literatura aponta a liga Zr-Fe-Cr-Nb-O como uma escolha melhor que a Zircaloy-4, graças às suas consideráveis melhorias na resistência à corrosão, resistência à fluência e baixa captação de hidrogênio. Além disso, a menor absorção de hidrogênio, quando comparada às outras ligas de zircônio, aumenta o nível de segurança em caso de acidentes no reator.[34] A Figura 2.16 apresenta micrografias da liga Zr-Fe-Cr-Nb-O obtidas por MET onde é possível observar grãos da matriz de Zr- $\alpha$  e pequenos precipitados esféricos de Nb- $\beta$  no interior e nos contornos de grão.

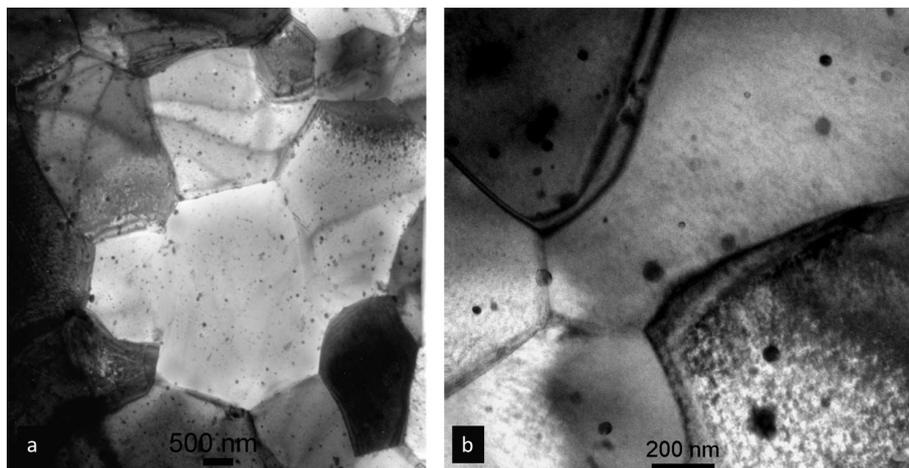


Figura 2.16: MET da liga Zr-Fe-Cr-Nb-O (a) aumento de 10.000x e (b) aumento de 29.000x. Adaptado de [67]

Ainda com base na redução de estanho, estudos com a Zircaloy-4 mostraram que a redução desse elemento à 0,5%p resultava em excelente resistência à corrosão, visto que esta redução foi compensada pela adição de elementos como Fe, Cr, Nb e O. Desta forma, a liga Zr-Fe-Cr-Nb-Sn foi projetada pela empresa Westinghouse para aplicações em reatores modernos.[34] A composição química das ligas Zr-Fe-Cr-Nb-O e Zr-Fe-Cr-Nb-Sn é mostrada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Composição química das ligas Zr-Fe-Cr-Nb-O e Zr-Fe-Cr-Nb-Sn. Adaptado de [34].

Ligas	Elementos (%p)				
	Nb	Sn	Fe	Cr	O
Zr-Fe-Cr-Nb-O	1,0	-	0,05	0,015	0,09-0,13
Zr-Fe-Cr-Nb-Sn	0,30	0,5	0,35	0,25	-

### 2.3.2.5 Ligas Brasileiras

O Brasil ainda importa as varetas combustíveis utilizadas em Angra 1 e Angra 2. Apesar das ligas ainda serem importadas, já existem desenvolvimentos de ligas nacionais, chamadas pelos pesquisadores de Zir-Brasil-1[69] e Zir-Brasil-2[70]. No ano de 2018 a primeira patente proveniente dos estudos realizados na COPPE foi concedida para uma liga a base de Zr-Nb que se mostrou promissora quando comparada com as ligas comerciais supracitas.

## 2.4 Processamento das Ligas de Zircônio

As ligas de zircônio são fabricadas por diferentes rotas de processamento, envolvendo uma etapa de fusão, duas etapas de trabalho a quente e finalmente por uma etapa de trabalho a frio e recozimento final. Além disso, velocidade e temperatura de extrusão são parâmetros importantes que possuem efeito significativo no desenvolvimento da textura cristalográfica, microestrutura e propriedades mecânicas.[71]

O desenvolvimento de uma textura cristalográfica durante o processamento termomecânico pode ser dividido em duas partes: a primeira ocorrendo durante as etapas de trabalho a quente e a segunda resultando das etapas de trabalho a frio com recozimento intermediário. A presença desta textura cristalográfica é importante por dois motivos: primeiro, a textura formada em uma das etapas de processamento irá influenciar a deformação a ser dada na etapa seguinte; segundo, a textura é responsável por controlar propriedades como limite de escoamento, resistência à fluência, distribuição de hidretos precipitados e crescimento induzido por radiação. É possível não apenas prever a vida útil dos componentes feitos desses materiais texturizados, mas também projetar a textura dos componentes, selecionando a rota de fabricação e os parâmetros de processamento, a fim de atender aos requisitos de projeto. Assim, é essencial otimizar o processamento termomecânico destas ligas, a fim de se obter as propriedades desejadas.[40, 71]

### 2.4.1 Fusão e Fabricação para Varetas Combustíveis

O processamento das ligas de zircônio pode ser dividido em três etapas:

1. Produção do zircônio esponja livre de háfnio;
2. Fusão do zircônio esponja para formar a liga de zircônio;
3. Processamento termomecânico.

#### 2.4.1.1 Produção do Zircônio Esponja

O processamento do zircônio esponja a partir de seus minérios ( $ZrSiO_4$  e  $ZrO_2$ ) envolve uma série de etapas. A mais importante delas é o processo *Kroll*, o qual envolve a redução do cloreto de zircônio pelo magnésio. Outra etapa importante é a que realiza a separação do háfnio, tornando o zircônio esponja próprio para aplicações nucleares.[72]

### 2.4.1.2 Fusão do Zircônio Esponja

As ligas de zircônio são produzidas a partir do zircônio esponja, junto dos elementos de liga, através de fusão induzida por arco elétrico e um eletrodo consumível. O processo envolve a compactação do zircônio esponja e dos elementos de liga na forma de briquetes, os quais são soldados para formar o eletrodo consumível. A fusão do eletrodo consumível se dá em um forno à vácuo, pois a atmosfera deste é de extrema importância, visto que seu controle diminui o risco de contaminação e oxidação da liga. Além disso, campos magnéticos são utilizados para agitar o metal líquido e evitar segregações. O processo de fusão é repetido cerca de quatro vezes a fim de reduzir os níveis de hidrogênio a cerca de 5 ppm, de se obter uma composição química homogênea e de reduzir impurezas.[40, 43]

### 2.4.1.3 Processamento Termomecânico

Os componentes feitos de ligas de zircônio presentes em reatores nucleares são usualmente feitos a partir de tubos ou chapas. A primeira etapa do processamento se dá a quente e pode consistir em forjamento, laminação ou extrusão. Esta primeira etapa é responsável pela quebra da estrutura bruta de fusão e costuma ser feita em temperaturas elevadas no campo  $\alpha$  ou no campo  $\alpha + \beta$ . [40]

A etapa seguinte costuma ser um encharque no campo  $\beta$ , à cerca de 1.000°C, seguido de têmpera. Esse tratamento é responsável pela total solubilização dos elementos de liga na fase  $\beta$ , homogeneizando a composição química, e por tornar a textura cristalográfica aleatória. A próxima etapa a quente pode ser uma extrusão, no caso de produtos tubulares, ou laminação, no caso de produtos planos, e é responsável por reduzir a maior parte da seção transversal. Os parâmetros dessa etapa, como temperatura e taxa de deformação, possuem um efeito importante não só na microestrutura da liga, mas também na capacidade desta sofrer etapas subsequentes de trabalho a frio.[40, 43]

Vários fenômenos, como recuperação, recristalização e precipitação, ocorrem dinamicamente durante a etapa de trabalho a quente, a qual costuma ocorrer no campo  $\alpha$  ou no campo  $\alpha + \beta$ , pois, para evitar que ocorra crescimento de grão, não é recomendado realizar esta etapa no campo  $\beta$ . [40]

A próxima etapa de processamento consiste em séries de trabalho a frio e recozimento intermediário. A principal função desta etapa é formar uma textura cristalográfica favorável, a qual costuma ser representada pela frequência de distribuição de planos cristalográficos importantes, nesse caso os planos basais e prismáticos, com referência às direções axial, radial e circunferencial (no caso de produtos tubulares) e

às direções de laminação, normal e transversal (no caso de produtos planos).[40, 71]

No caso das ligas Zr-1Nb, a concentração de nióbio na matriz de Zr- $\alpha$  após o processamento corresponde à solubilidade máxima, encontrada próxima à temperatura eutetóide, ou seja, cerca de 1,0%p. Tal concentração é maior que a solubilidade do nióbio à temperatura de serviço. Devido à difusão lenta do nióbio, a microestrutura de equilíbrio não pode ser obtida termicamente. No entanto, a difusão incentivada pela radiação causa a fina precipitação de Nb- $\beta$  na forma de agulhas após alguns anos de operação nos reatores. Ainda sobre as ligas Zr-1Nb, a fase  $\beta$  normalmente se apresenta na forma de finos precipitados esféricos, mas a morfologia destes depende das condições de processamento.[43, 67]

Neogy *et al.*[66] analisaram o efeito do recozimento da liga Zr-1Nb após a etapa de trabalho a frio em diferentes temperaturas e tempos. Quando recozida a 580°C (abaixo da temperatura monoeutetóide) por 1 hora, a microestrutura resultante é totalmente recristalizada, com finos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  distribuídos de maneira não uniforme no interior dos grãos de Zr- $\alpha$ , formando bandas (Figura 2.17 (a)). Ao realizar o recozimento na mesma temperatura, porém mais longo, por 4 horas, uma microestrutura semelhante foi obtida. No entanto, foi observado o crescimento dos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  (Figura 2.17 (b)). O resultado da análise por EDS mostrou que a composição química dos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  era próxima de Zr-69Nb. Já ao realizar o recozimento a 630°C (acima da temperatura monoeutetóide), por 1 hora, foi observado o crescimento de grão em algumas regiões (Figura 2.17 (c)). A fração volumétrica de precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  aumentou consideravelmente quando comparada com o tratamento realizado em temperatura mais baixa e mesma duração. Ao realizar um recozimento nesta mesma temperatura, porém mais longo, por 4 horas, foi observado o crescimento dos grãos de Zr- $\alpha$  assim como dos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  (Figura 2.17 (d)). O crescimento dos precipitados se deu por crescimento competitivo, no qual os precipitados crescem às custas do desaparecimento de precipitados menores. Nesse caso, o resultado da análise por EDS mostrou que a composição química dos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  era próxima de Zr-45Nb. Os autores concluíram que ao realizar o recozimento da liga Zr-1Nb acima ou abaixo da temperatura monoeutetóide (620°C, como pode ser visto na Figura 2.10), as microestruturas resultantes se diferenciam no que diz respeito à composição química dos precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$ .

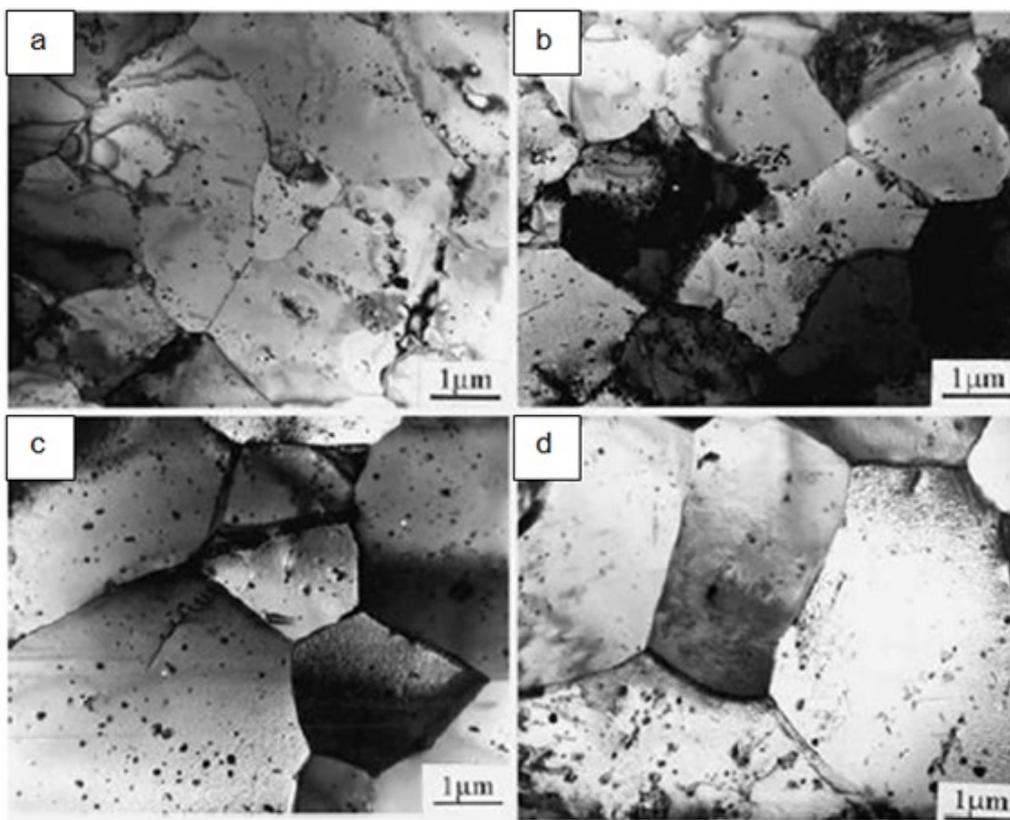


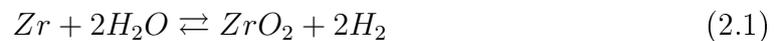
Figura 2.17: Microestrutura da liga Zr-1Nb (a) recozida por 1 hora a 580°C, (b) recozida por 4 horas a 580°C, (c) recozida por 1 hora a 630°C e (d) recozida por 4 horas a 630°C. Adaptado de [66]

## 2.5 Fragilização pelo Hidrogênio

Como abordado anteriormente, o principal objetivo do desenvolvimento da textura nas ligas de zircônio é baseado no controle de um dos fenômenos de degradação que mais afeta o desempenho das varetas combustíveis, a fragilização por hidretos. A indução de uma textura cristalográfica permite orientar os planos basais dos grãos de Zr- $\alpha$  influenciando nas propriedades físicas e mecânicas, na corrosão e, principalmente, na formação de hidretos.

A absorção de hidrogênio é um dos principais fatores que levam à degradação das ligas de zircônio em aplicações nucleares. Tal degradação está diretamente associada à formação de hidretos responsáveis pela fragilização e diminuição da tenacidade à fratura destas ligas.[76] A severidade dos processos de degradação relacionados ao hidrogênio é evidenciada pelo fato de estes serem os principais responsáveis por limitar a vida em serviço de diversos componentes feitos de ligas de zircônio em reatores nucleares.[77]

O hidrogênio pode ser proveniente de diversas fontes. A principal delas é devido aos produtos de corrosão das ligas de zircônio. A reação do zircônio com a água para formar o óxido de zircônio é responsável por produzir o hidrogênio atômico (próton):[40, 76]



O próton formado durante a oxidação do zircônio pode se recombinar com outro próton, formando gás hidrogênio (Equação 2.1) ou se difundir para o metal (Equação 2.2), onde poderá formar hidretos de zircônio. A maioria dos prótons formados durante a oxidação se combina para formar hidrogênio gasoso, mas uma pequena fração entra no metal.[40, 76]

A difusão do hidrogênio nas temperaturas de operação dos reatores nucleares é responsável pela reestruturação dos hidretos precipitados. Fenômenos como a reorientação de hidretos, a formação de *blisters* e o trincamento retardado por hidretos, são responsáveis pela degradação do material e todos são causados pela difusão do hidrogênio. Estudos revelam que, nas ligas de zircônio, o hidrogênio se difunde para locais com temperatura mais baixa e para locais com concentradores de tensão.[77]

## 2.6 Termodinâmica

### 2.6.1 Regras de Hume-Rothery

As regras de Hume-Rothery podem ser utilizadas para prever a interação entre os átomos de diferentes elementos e estimar o comportamento de seus respectivos diagramas binários. As quatro regras de Hume-Rothery são baseadas nas relações entre o tamanho dos átomos, estruturas cristalinas, eletronegatividade e valência dos átomos de soluto e de solvente. São elas:[88]

1. Tamanho dos átomos: grandes quantidades de soluto podem ser acomodadas em solução sólida somente quando a diferença entre os raios atômicos entre os dois átomos envolvidos for menor que, aproximadamente, 15%. Do contrário os átomos de soluto geram grandes distorções na rede cristalina e acabam formando uma nova fase. O cálculo deve ser feito utilizando a Equação 2.3:

$$\left( \frac{r_{\text{soluto}} - r_{\text{solvente}}}{r_{\text{solvente}}} \right) 100\% \leq 15\% \quad (2.3)$$

2. Estrutura cristalina: para uma boa solução sólida se formar, as estruturas cristalinas dos átomos devem ser as mesmas;
3. Eletronegatividade: quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletro-negativo for o outro, maior a probabilidade de os dois formarem um interme-tálico em vez de uma solução sólida substitucional;
4. Valência: tudo o mais constante, um metal tem maior tendência a dissolver outro de valência maior do que a dissolver outro de valência menor.

Se uma ou mais regras de Hume-Rothery forem violadas, somente uma solubilidade parcial será possível.[89]

### 2.6.2 Termodinâmica Computacional

Os diagramas de fases podem ser considerados o “mapa” para o desenvolvimento e processamento de materiais. Porém, até a última década do século XX, esses diagramas eram determinados, principalmente, a partir de experimentações, as quais são meticulosas e demandam tempo e dinheiro. Embora esta abordagem tenha sido viável e necessária para determinar os diagramas de sistemas binários e ternários, é quase impossível obter diagramas de fases de sistemas multicomponentes através dessa abordagem. No entanto, a maioria das ligas reais são formadas por sistemas

multicomponentes. Assim, um dos desafios nesse campo de estudo tem sido utilizar uma abordagem alternativa para obter os diagramas de fases desses sistemas. O recente avanço feito no cálculo de diagramas de fases com o auxílio da termodinâmica computacional e da metodologia CALPHAD (*CALculation of PHase Diagrams*) possibilitou a obtenção de diagramas de fases de sistemas multicomponentes com, relativamente, pouco esforço experimental e tem sido cada vez mais utilizada no desenvolvimento de novos materiais. Assim, essa abordagem permite a identificação de ligas promissoras para se realizar uma posterior análise experimental, com a vantagem de necessitar de menos experimentos que na abordagem tradicional.[79–81]

Fu *et al.*[83] utilizaram a metodologia CALPHAD e o Thermo-Calc para desenvolver novas ligas de Inconel 718 capazes de operar acima de 650°C. Na liga Inconel 718, a principal fase endurecedora é a  $\gamma''$ , a qual se torna instável acima de 650°C. Uma abordagem para controlar a precipitação das fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$  é ajustar o teor dos elementos Al, Ti e Nb. Uma outra abordagem é endurecer a matriz  $\gamma$  através de solução sólida, realizando o ajuste no teor dos elementos Co e W. Assim, os autores analisaram, via simulação termodinâmica, o efeito da adição de Al, Ti, Nb, W e Co no comportamento de precipitação das fases para determinar as composições ótimas. A análise se deu através de diagramas relacionando a temperatura solvus e a fração em massa das fases  $\gamma'$  e  $\delta$ , e de isopletras que possibilitaram prever as fases estáveis em diferentes composições químicas e temperaturas. Assim foi possível correlacionar a intensidade e o efeito de cada elemento em diferentes fases, como  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ,  $\delta$ , Laves,  $\alpha$ -Cr,  $\eta$  e  $\sigma$ . Baseado nessas considerações, foram determinadas três composições experimentais, as quais diferiam da liga comercial principalmente no que diz respeito aos teores de Al e W, e, após seu processamento, tiveram suas propriedades mecânicas a 680°C analisadas. Por fim, os autores concluíram que a liga sem adição de tungstênio e com 1% de alumínio obteve estabilidade estrutural, em alta temperatura, superior à da liga comercial, podendo ser utilizada a 680°C ou até em temperaturas superiores.

Bodunrin *et al.*[84] utilizaram o Thermo-Calc para analisar os efeitos da adição do ferro, elemento de liga com menor custo, em detrimento do vanádio, nas temperaturas de transformação e no percentual de fases na liga Ti-6Al-4V, com a finalidade de se obter uma nova liga mais economicamente viável. A simulação computacional indicou que a adição de ferro não provoca o aparecimento de fases deletérias, como os intermetálicos TiFe e Ti<sub>2</sub>Fe, e que a microestrutura de todas as ligas experimentais, sejam elas Ti-6Al-3V-1Fe, Ti-6Al-2V-2Fe, Ti-6Al-1V-3Fe e Ti-6Al-4Fe, seria formada por apenas Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$ . Além disso, os resultados da simulação computacional indicaram que a adição de ferro aumenta o percentual da

fase  $\beta$  e diminui a temperatura de transformação dessa fase. Após fundir as ligas propostas, os autores realizaram análises no MEV, EDS e DRX e confirmaram os resultados previstos pela simulação computacional para as ligas com substituição parcial de vanádio, não sendo encontrada nenhuma fase deletéria. Já para a liga com substituição total de vanádio pelo ferro, a análise por DRX indicou a presença da fase  $\text{FeTiO}_3$ , o que sugere que o intermetálico  $\text{TiFe}$  foi formado e oxidado. Todas as ligas apresentaram fração da fase  $\beta$  maior conforme a adição de ferro era realizada. Os autores concluíram então que, dentre as ligas testadas, a  $\text{Ti-6Al-1V-3Fe}$  era a mais promissora para estudos subsequentes, visto que continha o maior teor de ferro e que não ocorreu o aparecimento de fases deletérias.

Schmid-Fetzer *et al.*[85] utilizaram a termodinâmica computacional para projetar novas ligas de magnésio com adição de escândio com a finalidade de se obter maior resistência à fluência que a das ligas comerciais. A escolha do escândio se deu graças à sua elevada solubilidade no magnésio e à brusca queda dessa com a temperatura, o que possibilita o endurecimento por precipitação com precipitados do tipo  $\text{MgSc}$ . No entanto, visto que esse precipitado forma uma interface incoerente com a matriz, sua presença resulta apenas em leve aumento da resistência mecânica. Assim, o manganês foi adicionado como segundo elemento de liga para que a formação de precipitados  $\text{Mn}_2\text{Sc}$ , os quais formam uma interface coerente com a matriz, fosse possível. A presença dos precipitados de  $\text{Mn}_2\text{Sc}$  se mostrou muito eficiente para aumentar a resistência à fluência, sendo que as ligas  $\text{Mg-15Sc-1Mn}$  e  $\text{Mg-6Sc-1Mn}$  apresentaram resistência à fluência cerca de 100 vezes maior que a liga comercial WE43 à  $350^\circ\text{C}$  e 30 MPa. No entanto, o alto custo associado à adição de escândio levou ao estudo de novos elementos de liga como cério (Ce), gadolínio (Gd), ítrio (Y) e zircônio (Zr). A adição desses elementos foi feita com o objetivo de manter a quantidade de precipitados e melhorar a resistência mecânica, porém utilizando uma quantidade mínima de escândio.

Schmid-Fetzer *et al.*[85] então analisaram os sistemas quaternários  $\text{Mg-Mn-Ce-Sc}$ ,  $\text{Mg-Mn-Sc-Gd}$ ,  $\text{Mg-Mn-Sc-Y}$  e  $\text{Mg-Mn-Y-Zr}$  através de isoplefas e curvas de resfriamento que, em conjunto com algumas premissas relacionadas ao processamento, puderam determinar as ligas mais promissoras para posterior análise experimental. No sistema com adição de cério, foi concluído que a precipitação da fase  $\text{Mn}_2\text{Sc}$  é controlada, principalmente, pela adição de manganês. Assim, seria possível diminuir a quantidade de escândio e manter a quantidade de precipitados, diminuindo o custo da liga. No sistema com adição de gadolínio, ligas com baixo teor de escândio atenderam às premissas de processamento e, após análise experimental, apresentaram resistência à fluência similar às ligas ternárias  $\text{Mg-Mn-Sc}$  com alto teor de escândio, sendo 100 vezes mais resistentes que a liga comercial WE43 a  $350^\circ\text{C}$  e 30 MPa.

No sistema com adição de ítrio, a liga Mg-1Mn-5Y-0,8Sc se mostrou promissora para estudos subsequentes. Assim, a adição de zircônio em detrimento do escândio foi testada no sistema Mg-Mn-Y-Zr. No entanto, as ligas analisadas nesse último sistema não obedeceram às premissas de processamento e, portanto, esse sistema foi desqualificado para análises experimentais subsequentes. Finalmente, os autores concluíram que, dentre todas as ligas com baixo teor de escândio testadas experimentalmente, a liga Mg-5Gd-1Mn-0,3Sc apresentou a maior resistência à fluência, confirmando o que foi previsto através da termodinâmica computacional. O fato de essa liga conter apenas 0,3%p de escândio, em vez de 15 ou 6%p nas ligas ternárias, representa um grande avanço, visto que a performance da liga foi mantida e o custo diminuído de maneira relevante.

Vários softwares comerciais como o Thermo-Calc, o Pandat e o FactSage têm sido desenvolvidos para projetar novos materiais e produtos.[79] O presente trabalho irá utilizar o Thermo-Calc para realizar as análises. Assim, o próximo capítulo irá abordar a metodologia CALPHAD e sua aplicação nesse software.

### 2.6.3 Metodologia CALPHAD e Thermo-Calc

A metodologia CALPHAD é uma abordagem fenomenológica para calcular e prever propriedades termodinâmicas e cinéticas, entre outras, de materiais formados por sistemas multicomponentes. Ela é baseada na descrição das propriedades dos “blocos fundamentais” dos materiais, isto é, as fases, partindo de dados de elementos puros e de sistemas binários e ternários. Com a extrapolação a partir dos sistemas binários e ternários, a metodologia CALPHAD pode prever as propriedades de ligas de ordem superior (multicomponentes). Finalmente, o trabalho experimental é necessário apenas para fins de confirmação e não para a determinação de todos os diagramas.[80–82]

É importante entender que a metodologia CALPHAD é baseada em fases, ou seja, as propriedades de cada fase são modeladas como uma função da composição, temperatura e as vezes pressão. Assim, em conjunto com vários modelos termodinâmicos, a metodologia CALPHAD permite realizar a extrapolação a partir dos dados disponíveis em sistemas binários e ternários para sistemas de ordem superior.[82]

Como dito anteriormente, a metodologia CALPHAD pode ser utilizada para prever a termodinâmica, cinética e outras propriedades de sistemas multicomponentes. No caso do *software* Thermo-Calc, essa metodologia é utilizada para desenvolver bancos de dados, os quais em conjunto com o *software*, podem prever as propriedades de sistemas multicomponentes correspondentes a materiais reais.[82]

As funções e parâmetros determinados utilizando a metodologia CALPHAD ficam arquivadas em bancos de dados. No Thermo-Calc a metodologia CALPHAD é utilizada para criar dois tipos de bancos de dados: os bancos de dados termodinâmicos e os de mobilidade. Os bancos de dados termodinâmicos são responsáveis pela geração de dados termodinâmicos assim como de propriedades como volume molar, condutividade térmica e outras. Já os bancos de dados de mobilidade são responsáveis pela geração de dados de cinética.[82]

A base da metodologia CALPHAD é transformar uma variedade de dados experimentais de sistemas em modelos matemáticos baseados na física. A metodologia consiste em 4 etapas principais, as quais podem ser visualizadas na Figura 2.18.[82]



Figura 2.18: Etapas da metodologia CALPHAD para desenvolver bancos de dados. O Thermo-Calc segue rigorosamente essas etapas ao desenvolver seus bancos de dados para termodinâmica e cinética. Adaptado de [82]

### 2.6.3.1 Obtenção de Dados Experimentais

A primeira etapa da metodologia CALPHAD consiste em coletar dados experimentais do sistema de interesse. Para o caso específico de prospecção termodinâmica, são necessários dados de alta qualidade relativos ao equilíbrio de fases, propriedades termoquímicas, (como por exemplo entalpia de formação) e estruturas cristalinas.[82]

Nos casos em que há deficiência de dados experimentais, o Thermo-Calc utiliza cálculos “ab-initio”, aprendizado de máquina (*Machine Learning*) e relações empíricas para estimar os parâmetros do modelo.[82]

### 2.6.3.2 Avaliação Crítica e Seleção do Modelo

O próximo passo consiste na avaliação crítica e pré-processamento dos dados coletados. Essa etapa pode ser chamada também de seleção de modelo. Por exemplo, no caso da avaliação de um sistema binário com elementos A e B, existem regiões termodinamicamente distintas, ou seja, as fases. Para cada fase, um modelo para

a energia de *Gibbs* é atribuído, dependendo da estrutura cristalina. A energia de *Gibbs* é uma função da composição química e temperatura (e pressão, caso esta não seja fixada) de um material, e a base da termodinâmica computacional visto que ela é responsável por descrever todas as propriedades termodinâmicas do material.[82]

Esse processo é similar para todos os tipos de propriedades incluídas nos bancos de dados do Thermo-Calc, mas os modelos utilizados podem variar. Por exemplo, o modelo para a energia de *Gibbs* é utilizado para descrever a termodinâmica de um sistema, enquanto outros modelos são utilizados para descrever as propriedades termofísicas.[82]

### 2.6.3.3 Otimização

Após atribuir os modelos das fases, os parâmetros livres do modelo são ajustados aos dados coletados na primeira etapa. Essa etapa é chamada de otimização e necessita de interferência de um ser humano com expertise no assunto, principalmente devido ao fato de que os parâmetros livres de todas as fases devem ser consistentes entre si. Em outras palavras, a modelagem consiste em uma otimização multi-objetiva com restrições. Isso é análogo ao treinamento de diversos modelos no contexto de aprendizado de máquina.[82]

### 2.6.3.4 Armazenamento

Uma vez que os parâmetros de todas as fases sejam ajustados aos dados experimentais, as funções de energia de *Gibbs* com seus parâmetros livres otimizados são armazenados em um arquivo de texto, ou o chamado banco de dados, com formato legível pelo Thermo-Calc.[82]

### 2.6.3.5 Validação

A etapa final no processo de desenvolvimento de um banco de dados CALPHAD é validar as previsões em relação aos resultados experimentais. Ao desenvolver um banco de dados multicomponente para um sistema específico, a validação em relação a dados (não utilizados durante a otimização dos subsistemas individuais) de ligas comerciais e outras ligas multicomponentes é fundamental. Se a modelagem feita não for compatível com os dados das ligas comerciais multicomponentes, será necessário realizar uma re-otimização de um ou mais sistemas de ordem inferior a fim de corrigir tal inconsistência.[82]

Quando todas as etapas são concluídas e as previsões são validadas, os modelos, com seus parâmetros ajustados, conhecidos como bancos de dados, são carregados no Thermo-Calc para calcular propriedades termodinâmicas, cinéticas, entre outras, dos sistemas de interesse. Normalmente, o Thermo-Calc otimiza apenas sistemas binários e ternários, não realizando a otimização de sistemas de ordem superior. Este é, de fato, o poder da metodologia CALPHAD e a razão é que os modelos possuem uma base física e todos os parâmetros do modelo são intrinsecamente consistentes entre si. Portanto, a extrapolação de sistemas binários e ternários para sistemas de ordem superior funciona muito bem. Isso é garantido pela validação crítica dos parâmetros do modelo otimizado em relação aos dados experimentais para sistemas de ordem superior.[82]

## 2.6.4 Diagramas de Scheil

O diagrama de Scheil permite realizar simulações de solidificação, sendo esta uma transformação fora do equilíbrio, ou em equilíbrio parcial, que possibilita estimar a solidificação real de uma liga.[87]

O Thermo-Calc costuma ser utilizado para realizar cálculos no equilíbrio, assumindo difusão completa no líquido e no estado sólido. Esses tipos de cálculos são bons para uma grande parte das aplicações. No entanto, durante o processo de solidificação a difusão no estado sólido é restrita. Para isso, a simulação de solidificação de Scheil oferece uma alternativa melhor, assumindo difusão extremamente rápida no líquido e zero (ou limitada) no estado sólido.[87]

Para taxas de resfriamento usualmente encontradas em fundições, as premissas utilizadas na simulação de solidificação de Scheil têm se mostrado adequadas e muitas vezes é possível obter um melhor acordo entre experimento e cálculo com uma simulação de solidificação de Scheil-Gulliver, em comparação com um cálculo de solidificação de equilíbrio.[87]

Na realidade a solidificação ocorre em condições fora do equilíbrio, em outras palavras a taxa de resfriamento é muito alta para permitir que os elementos tenham tempo de se difundir e se redistribuir de acordo com o previsto em equilíbrio. Isso significa que os cálculos feitos considerando o equilíbrio nem sempre geram uma boa representação do estado do material solidificado real. A equação de Scheil-Gulliver, e suas derivações que são utilizadas no cálculo do diagrama de Scheil levam em consideração a difusão reduzida ou limitada na fase sólida, de maneira simples, mas eficiente. Isso, portanto, possibilita uma estimativa melhor do estado real do material após a solidificação. Utilizando o diagrama de Scheil é possível obter uma estimativa mais acurada, por exemplo, de quais fases estão presentes na microestrut-

tura, o intervalo de solidificação, a extensão da segregação, entre outras, para um material que se solidificou e antes que esse sofra qualquer tratamento térmico.[87]

No Thermo-Calc existem quatro modelos do diagrama de Scheil: clássico, com *fast diffusers*, com *back diffusion* e com aprisionamento de solutos. Dado que os elementos de liga abordados neste trabalho formam solução sólida substitucional no zircônio, o modelo escolhido foi o clássico, o qual assume difusão nula nas fases sólidas e infinita no líquido.

Nesse contexto, o presente trabalho abordará o desenvolvimento de ligas utilizando a termodinâmica computacional, através da metodologia CALPHAD e do *software* comercial Thermo-Calc. Dessa forma, será possível analisar o comportamento de diferentes ligas e identificar quais são as promissoras para posterior análise experimental.

# Capítulo 3

## Método Proposto

Neste trabalho foram estudadas novas composições para futuro desenvolvimento experimental de ligas Zr-Nb com adição de manganês, com o objetivo de se obter ligas que possam estender a vida útil de varetas combustíveis em operação.

Os efeitos da adição de manganês como elemento de liga em ligas a base de Zr-Nb foram explorados em trabalhos anteriores do grupo [10, 61, 62, 78]. Os autores concluíram que o manganês é um elemento promissor para a produção de varetas combustíveis pois sua adição aumenta a conformabilidade da liga e diminui a quantidade de hidretos, possibilitando assim a extensão da vida útil das varetas em ambiente com presença de hidrogênio. A diferença entre tais trabalhos e o presente estudo é que aqueles realizaram a adição de manganês em detrimento do nióbio, mantendo o percentual de zircônio fixo em 99%p.

Assim, o presente estudo visa analisar, através de dados termodinâmicos, o efeito da adição de manganês nas ligas Zr-1Nb e Zr-2,5Nb, realizando a adição desse elemento em detrimento do zircônio, mantendo o percentual de nióbio fixo em ambos os casos. As composições foram determinadas baseadas no histórico de desenvolvimento das ligas Zr-Nb, nas quais a adição de metais de transição como o manganês é limitada a valores abaixo de 0,5%p [34]. As ligas propostas para análise possuem composição Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn, onde  $x = 0,1; 0,2; 0,3$  e  $0,4$ .

Os requisitos para as ligas são: manganês em solução sólida, presença de precipitados de Nb- $\beta$  e matriz de Zr- $\alpha$ . Assim, é necessário que a adição de manganês não provoque a precipitação de fases deletérias.

Cabe ressaltar que a adição de manganês em detrimento do zircônio irá gerar um pequeno aumento na absorção de nêutrons da liga, visto que a absorção de nêutrons do manganês é de 13,3 Barns[86] enquanto a do zircônio é de apenas 0,185[34]. No entanto, apesar de ser mais elevado que os valores de absorção de nêutrons de outros elementos de liga comumente utilizados, esse valor ainda está muito abaixo do

de elementos absorvedores de nêutrons, como o háfnio (104,1 Barns[86]), o cádmio (2.520 Barns[86]) e o isótopo 10 do boro,  $^{10}\text{B}$ , (3.835 Barns[86]).

## 3.1 Simulação Utilizando o Software Thermo-Calc

Neste trabalho, a ferramenta adotada para realizar a análise das ligas propostas foi, exclusivamente, simulação computacional para obtenção de diagramas binários, isotermas ternárias, isopletas, diagramas de Scheil, curvas de resfriamento e tabelas com dados sobre a distribuição de elementos e de fases em temperaturas de interesse, todos obtidos através da metodologia CALPHAD. A identificação das fases se deu através da análise da estrutura cristalina, composição química e da distribuição dos elementos em cada sub-local de rede.

O software utilizado para simulação foi o Thermo-Calc, versão 2018b, com auxílio do banco de dados TCNI8 (versão 8.1). O software Thermo-Calc está disponível no Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PROPMEC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

O Thermo-Calc funciona através de uma rotina de cálculo a qual se dá em forma de blocos interdependentes. A partir de uma tela inicial o usuário pode escolher entre as opções *single point equilibrium*, *property diagram*, *phase diagram* e *Scheil solidification simulation*. Feita a escolha, outras guias serão apresentadas. Dentre elas pode-se citar: *system definer*, *equilibrium calculator*, *plot renderer*, *table renderer* e o *Scheil calculator*. Uma vez estruturado o algoritmo para uma determinada liga, este pode ser clonado para agilizar a análise de outra liga semelhante. Ademais, é possível plotar curvas sobrepostas em um mesmo gráfico utilizando o esquema de subordinação do próprio software. Por exemplo, pode-se indicar múltiplos *equilibrium calculators* à um único *plot renderer*. Maiores detalhes podem ser obtidos na Figura B.21 em anexo.

### 3.1.1 Diagramas Binários

Para gerar os diagramas binários Zr-Nb, Zr-Mn e Mn-Nb foi utilizada a opção *phase diagram*. Em seguida, em *system definer*, o banco de dados TCNI8 foi selecionado, assim como os elementos químicos Zr, Nb e Mn, dois a dois. Em *equilibrium calculator*, em *condition definitions*, o usuário tem a opção de selecionar temperatura, pressão, tamanho do sistema e composição química, junto com suas respectivas unidades. Como o objetivo era analisar um intervalo de temperatura e todas as composições químicas (entre 0 e 100%p) os valores determinados nessa

etapa não influenciam na análise. Já a pressão utilizada foi determinada em 1 atm e o tamanho do sistema foi determinado como 1 mol. A unidade de composição utilizada foi percentual de massa. Em *calculation type* a opção *phase diagram* foi selecionada e em *axis definitions* as definições dos eixos, suas unidades e intervalo de exibição foram determinados. Nesse caso, foi determinado o eixo das abcissas variando de 0 a 100, em etapas de 20, mostrando o percentual em peso do Mn, no caso do diagrama binário Zr-Mn, e do Nb, no caso dos diagramas Zr-Nb e Mn-Nb. Já o eixo das ordenadas exibe a temperatura, em Celsius, variando de 0 a 3.000 em etapas de 10. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.1 e B.2.

Em *plot renderer* é possível determinar as legendas de cada eixo, assim como suas unidades e limites. Nesse caso foi determinado em *x-axis* a composição em peso do elemento de liga, a depender do diagrama binário em questão, e os limites do eixo foram estabelecidos entre 0 e 100, sendo exibidos em divisões de 10 unidades. Em *y-axis* foi determinada a exibição da temperatura, em Celsius, variando de 0 a 2.800, no caso dos diagramas Zr-Nb e Mn-Nb, e de 0 a 2.000, no caso do diagrama Zr-Mn, com divisões de 200 unidades. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.3.

A única fase suprimida durante a análise foi a fase gasosa no diagrama Mn-Nb. A Figura B.4 apresenta a tela onde a fase “GAS” foi desselecionada.

A análise dos diagramas binários permitiu identificar se o banco de dados escolhido poderia descrever com assertividade o sistema Zr-Nb-Mn.

### 3.1.2 Isotermas

Para gerar as isotermas ternárias foi utilizada a opção *phase diagram*. Em seguida em *system definer* foram utilizadas as mesmas definições utilizadas para os diagramas binários supracitados, porém, nesse caso, foram selecionados os três elementos, Zr, Nb e Mn, ao mesmo tempo. Em *equilibrium calculator*, em *condition definitions*, foram utilizadas as mesmas definições utilizadas para os diagramas binários, porém nesse caso a temperatura foi especificada de acordo com a isoterma de interesse. As temperaturas analisadas foram 23°C, 320°C, 650°C, 820°C, 1.000°C e 1.860°C. As temperaturas foram determinadas por serem temperaturas de interesse, no caso de 23°C (temperatura ambiente), 320°C (temperatura de operação do reator) e 1.000°C (temperatura do tratamento térmico de solubilização); ou por serem temperaturas de transformação de fases, no caso de 650°C, 820°C e 1.860°C. Em *calculation type*, a opção *phase diagram* foi selecionada e em *axis definitions* foram determinados eixos mostrando o percentual em peso do Mn e do Nb, ambos

variando de 0 a 100, em etapas de 10 unidades. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.5 e B.6.

Em *plot renderer*, foi determinado em *x-axis* a composição em peso de Nb e os limites do eixo foram estabelecidos entre 0 e 5%, sendo exibidos em divisões de 0,5 unidades. Em *y-axis* foi determinada a exibição da composição em peso de Mn, variando de 0 a 1%, sendo exibidos em divisões de 0,1 unidades. A opção “*show triangular*” foi utilizada. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.7.

Nenhuma fase foi suprimida durante a análise das isotermas.

As isotermas geradas permitiram realizar a análise das fases em equilíbrio presentes em diferentes temperaturas de interesse e variadas composições químicas no sistema estudado.

### 3.1.3 Isopletas

No caso das isopletas, foi utilizado o mesmo *system definer* e *equilibrium calculator* das isotermas, porém em *equilibrium calculator*, em *condition definitions*, a composição química do Nb foi determinada em 1%p, para a isopleta Zr-1Nb-Mn, e em 2,5%p, para a isopleta Zr-2,5Nb-Mn. Além disso, como se deseja analisar um intervalo de temperatura, a especificação dessa não interfere na análise. Em *calculation type*, a opção *phase diagram* foi selecionada e, em *axis definitions*, foi determinado o eixo das abcissas variando de 0 a 100, em etapas de 1, mostrando o percentual em peso do Mn. Já o eixo das ordenadas exibe a temperatura, em Celsius, variando de 0 a 2.000 em etapas de 10. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.8 e B.9.

Em *plot renderer* foi determinado em *x-axis* a composição em peso de Mn e os limites do eixo foram estabelecidos entre 0 e 0,5%, sendo exibidos em divisões de 0,1 unidades. Em *y-axis* foi determinada a exibição da temperatura em Celsius, variando de 0 a 2.000°C, com divisões de 200 unidades. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.10.

Nenhuma fase foi suprimida durante a análise das isopletas.

As isopletas permitiram realizar a análise das fases em equilíbrio em diferentes temperaturas, conforme a adição do Mn era feita em detrimento do Zr, enquanto o teor de Nb era mantido constante. Além disso, foi possível determinar a influência da adição de manganês em temperaturas de transformação.

### 3.1.4 Diagramas de Scheil

No caso dos Diagramas de Scheil, foi utilizada a opção *Scheil solidification simulation*. Em *system definer* foi escolhido o banco de dados e os elementos, com as mesmas definições utilizadas nas etapas supracitadas. Em *Scheil Calculator* a temperatura de início foi determinada como 2.000°C, além da divisão de análise da temperatura de 1 unidade. A unidade de temperatura selecionada foi Celsius e a unidade de composição utilizada foi percentual de massa. Além disso, a composição química foi determinada para cada uma das oito ligas analisadas. Nenhum elemento foi classificado como *fast diffuser*. Em *advanced options* a opção *global minimization* não foi utilizada. Em *liquid phase* foi selecionada a fase líquida. Em *terminate on* foi utilizada a opção *fraction of liquid at* 0,001. O número máximo de iterações utilizado foi 500, com precisão de  $10^{-6}$  e menor fração de  $10^{-12}$ . A opção *approximate driving force for metastable phases* foi selecionada. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.11 e B.12.

Em *plot renderer* foi determinado em *x-axis* a fração molar de sólido, assim como os limites do eixo, os quais foram determinados automaticamente através da opção *automatic scale*. Em *y-axis* foi determinada a exibição da temperatura em Celsius, variando de 1.100 a 1.900 com divisões de 100 unidades. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.13.

Em *table renderer* foi utilizada a opção *composition of a phase* para analisar a distribuição dos elementos na fase líquida e da fase de Laves. Nesse caso foram utilizadas as opções “all”, “liquid” e percentual de massa para a fase líquida; e “all”, “C14\_LAVES” e percentual de massa para a fase de Laves. Além disso foram marcadas as opções *mass fraction of solid* para a fase de Laves (C14\_LAVES) e *temperature*, em Celsius. Assim, foi possível determinar a extensão da microsegregação na fase líquida conforme a temperatura varia e o percentual de fase de Laves formada ao final da solidificação de cada liga. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.14.

Nenhuma fase foi suprimida durante a análise dos diagramas de Scheil.

Os diagramas de Scheil gerados permitiram realizar a análise do comportamento do resfriamento fora do equilíbrio, simulando um resfriamento mais próximo ao que ocorre em condições reais, permitindo simular o comportamento das ligas após a etapa de fusão e solidificação. Além disso foi possível identificar se ocorreu microsegregação de elementos de liga durante o resfriamento, analisar a composição química do líquido em função da temperatura, quais fases foram formadas ao final da solidificação e em que quantidade.

### 3.1.5 Curvas de Resfriamento

No caso das curvas de resfriamento, foram utilizados os mesmos *system definer* e *equilibrium calculator* das isotermas, porém em *equilibrium calculator*, em *condition definitions*, a composição química foi determinada para cada uma das oito ligas analisadas. Em *calculation type*, a opção *property diagram* foi selecionada e, em *axis definitions*, foi determinado o eixo das abcissas, variando de 0 a 2.500 em etapas de 10, mostrando a temperatura em Celsius. A opção *normal* foi utilizada em *step method*. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.15 e B.16.

Em *plot renderer* foi determinado em *x-axis* a temperatura em graus Celsius e os limites do eixo foram estabelecidos entre 0 e 1.750, sendo exibidos em divisões de 250 unidades. Em *y-axis* foi determinada a exibição da fração molar de fases, com as opções *no normalization*, *all phases* e *mole*. Em *axis type* foi utilizada a opção “logarithmic 10”. O eixo em escala logarítmica permitiu a melhor visualização da quantidade de todas as fases presentes. Os limites do eixo foram estabelecidos variando de 0,001 a 1 em intervalos de 0,1. Maiores detalhes acerca da interface do *software* na Figura B.17.

Nenhuma fase foi suprimida durante a análise das curvas de resfriamento.

Foi possível plotar diferentes curvas de resfriamento em um mesmo gráfico subordinando um único *plot renderer* a múltiplos *equilibrium calculators*.

As curvas de resfriamento geradas permitiram realizar a análise do comportamento do resfriamento em equilíbrio de cada liga estudada após a solidificação, ou seja, já no estado sólido. Assim foi possível obter as temperaturas de transformações de fase, informações acerca das quantidades de fases em cada liga em diferentes temperaturas e realizar uma análise preliminar sobre a conformidade com requerimentos de processamento termomecânico das ligas.

### 3.1.6 Tabelas

No caso das tabelas, foram utilizados os mesmos *system definer* e *equilibrium calculator* das curvas de resfriamento, para cada uma das oito ligas analisadas, sendo as únicas diferenças as temperaturas determinadas e a opção *single equilibrium* em *calculation type*. As temperaturas analisadas nas ligas Zr-1Nb-xMn foram 23°C, 320°C e 650°C, enquanto nas ligas Zr-2,5Nb-xMn foram 23°C, 320°C e 400°C. As temperaturas foram determinadas por serem temperaturas de interesse, no caso de 23°C (temperatura ambiente) e 320°C (temperatura de operação do reator); ou temperaturas de tratamento térmico final, no caso de 650°C (ligas Zr-1Nb-Mn) e

400°C (ligas Zr-2,5Nb-Mn). Em todas as tabelas foi utilizada a opção *composition and constitution* das fases em equilíbrio para uma determinada temperatura. Foi utilizada a precisão de quatro dígitos decimais em *table renderer*. Maiores detalhes acerca da interface do *software* nas Figuras B.18, B.19 e B.20.

Nenhuma fase foi suprimida durante a análise das tabelas.

As tabelas geradas permitiram realizar a análise da distribuição dos elementos em cada fase e o percentual de cada fase nas temperaturas de interesse, a composição química das fases e os sub-locais de rede ocupados pelos elementos em cada fase.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Os resultados da simulação termodinâmica utilizando o *software* Thermo-Calc permitem caracterizar as fases formadas durante a solidificação das ligas propostas. Os diagramas ternários simulados e as curvas de resfriamento foram construídos para condições de resfriamento lento e pressões próximas da pressão atmosférica. Portanto, eles são válidos nas condições de equilíbrio termodinâmico e podem existir diferenças entre o previsto no diagrama e o observado em ligas processadas. Já os diagramas de Scheil consideram o resfriamento em condições fora do equilíbrio, o que possibilita estimar a solidificação real de uma liga [87].

### 4.1 Escolha do Banco de Dados

Visto que a metodologia CALPHAD utiliza dados de sistemas binários para extrapolar os dados de um sistema ternário, antes de realizar as análises no Thermo-Calc foi necessário determinar o banco de dados mais adequado para que os resultados obtidos fossem os mais fiéis possíveis à realidade. Assim, após a análise dos diagramas binários Zr-Nb, Zr-Mn e Mn-Nb nos bancos de dados PURE5 v5.1, TTZR1 v1.1, TCFE8 v8.1, TCBIN v1.1, TTTI3 e TCNI8 v8.1, foi identificado que o banco de dados das ligas de níquel (TCNI8) era o mais adequado para estudar o sistema Zr-Nb-Mn e, portanto, todos os dados gerados no presente trabalho foram obtidos utilizando esse banco de dados. No entanto, cabe ressaltar que podem ocorrer inconsistências na simulação visto que os dados presentes nesse banco não são baseados em dados experimentais de ligas de zircônio. Os bancos de dados analisados e descartados, o foram por diferentes motivos: inexistência do manganês no banco de dados (TTZR1), diagrama Mn-Nb diferente do que é apresentado na literatura[91] (TCFE8 e TCBIN) ou diagrama Zr-Mn diferente do que é apresentado na literatura[44] (TCTI4 e PURE5). A opção de combinar o banco de dados das

ligas de zircônio (TTZR1) com o banco de dados das ligas de níquel (TCNI8) para ter acesso ao elemento manganês também não resultou em diagramas binários bem definidos.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os diagramas binários Zr-Nb, Zr-Mn e Mn-Nb, respectivamente.

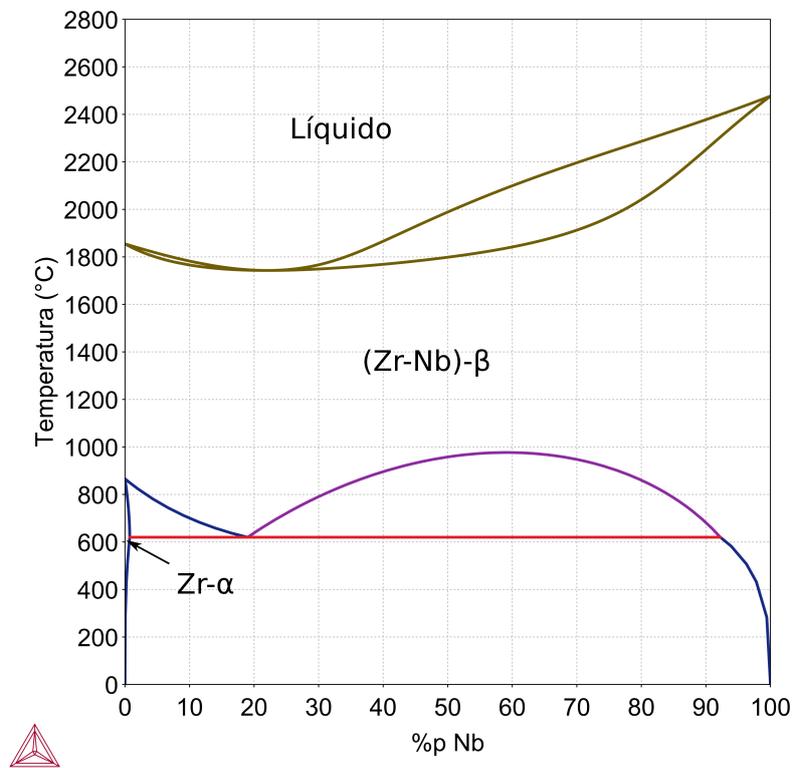


Figura 4.1: Diagrama Zr-Nb.

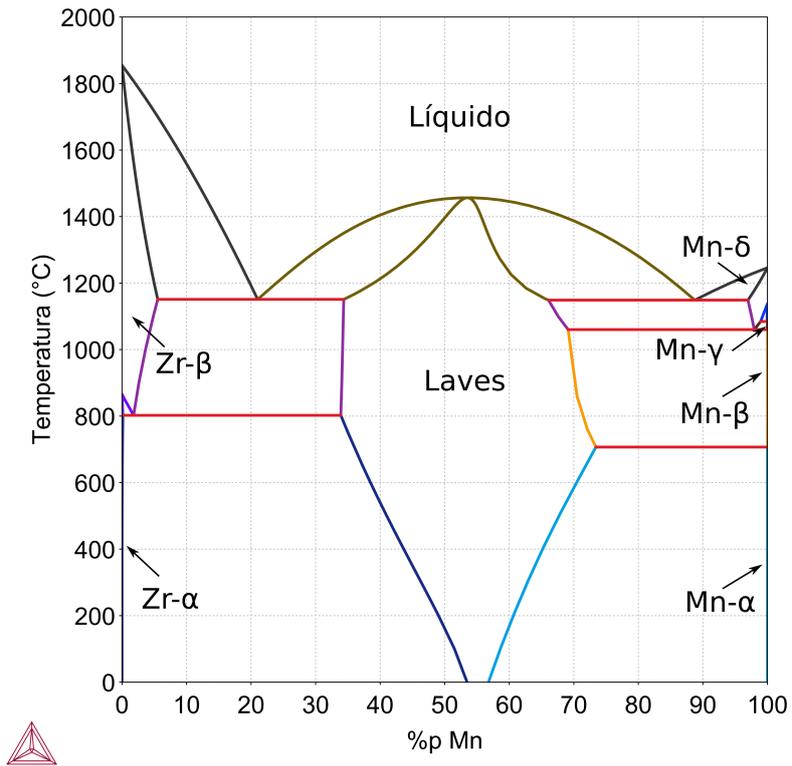


Figura 4.2: Diagrama Zr-Mn.

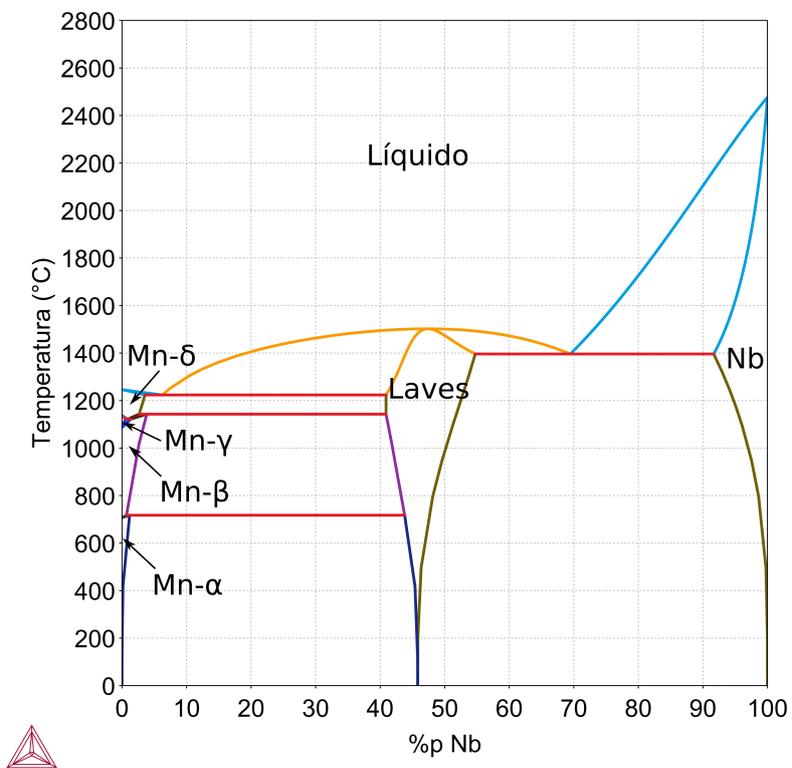


Figura 4.3: Diagrama Mn-Nb.

## 4.2 Sistema Zr-Nb-Mn

### 4.2.1 Regras de Hume-Rothery

A interação entre os elementos de liga propostos neste trabalho, Nb e Mn, com o zircônio pode ser prevista pelas regras Hume-Rothery.

A Tabela 4.1 apresenta os raios atômicos, valências e eletronegatividades dos três elementos.

Tabela 4.1: Raios atômicos, valências e eletronegatividades.[88]

Elemento químico	Raio atômico (nm)	Valência	Eletronegatividade
Mn	0,112	2+	1,6
Nb	0,143	5+	1,3
Zr	0,159	4+	1,2

**Regra 1:** Em relação ao tamanho dos átomos, a diferença entre os raios atômicos do zircônio e do manganês é de cerca de 30%, enquanto a diferença entre os raios atômicos do zircônio e nióbio é de cerca de 10%, considerando o zircônio como solvente e o nióbio e o manganês como solutos. Já a diferença entre os raios atômicos do manganês e do nióbio é de cerca de 22%, considerando o nióbio como átomo solvente e o manganês como átomo soluto. Se essa consideração for invertida a diferença aumenta para cerca de 28%.

**Regra 2:** Com relação à estrutura cristalina, os elementos envolvidos, com exceção do nióbio, sofrem transformação alotrópica então esta análise precisa ser feita levando-se em consideração a temperatura. O manganês sofre transformação alotrópica durante o resfriamento, passando de (Mn- $\delta$ ) ccc para (Mn- $\gamma$ ) cfc, seguido de (Mn- $\beta$ ) cs e finalmente (Mn- $\alpha$ ) ccc. Todos possuem estrutura cúbica porém com diferentes arranjos. Já o nióbio sempre possui estrutura ccc. Finalmente, o zircônio possui transformação alotrópica à temperatura de 866°C, possuindo estrutura ccc (Zr- $\beta$ ) acima dessa temperatura e estrutura hc (Zr- $\alpha$ ) abaixo da mesma. Assim, no que diz respeito às estruturas cristalinas, é esperado que em temperaturas acima de 866°C as três fases possam formar uma solução sólida pois os três elementos terão estrutura cúbica. Por outro lado, em temperaturas abaixo de 866°C o zircônio possuirá estrutura hc enquanto os outros dois elementos possuirão estrutura cúbica; nesse caso é esperado que não ocorra solução sólida com o zircônio mas o manganês e o nióbio poderão formar solução sólida entre si.

**Regra 3:** Com relação à eletronegatividade, zircônio e nióbio possuem eletronegatividades muito próximas e não devem formar intermetálicos. Uma observação

do diagrama Zr-Nb (Figura 2.10) ratifica tal conclusão. Por outro lado, apesar de a diferença de eletronegatividade entre o manganês e os outros dois elementos não ser muito grande, é esperado que esses elementos formem intermetálicos. Uma observação dos diagramas Zr-Mn (Figura 2.12) e Mn-Nb (Figura 4.3) ratifica a presença dos intermetálicos  $Mn_2Zr$  e  $Mn_2Nb$ .

**Regra 4:** Com relação às valências, o zircônio tem maior tendência em dissolver o nióbio que o manganês. O nióbio não tem tendência em dissolver os outros dois metais e o manganês tem tendência em dissolver tanto o nióbio quanto o zircônio. No entanto, como pode ser visto no diagrama Mn-Nb (Figura 4.3), a solubilidade do manganês no nióbio é maior que a do nióbio no manganês, principalmente em temperaturas elevadas.

Feitas essas considerações pode-se concluir que:

1. A regra 1 só é satisfeita pelo par Zr-Nb;
2. A regra 2 só é satisfeita em temperaturas altas (acima de  $866^\circ\text{C}$ );
3. A regra 3 implica que o zircônio e o nióbio não formarão intermetálicos entre si e que o manganês formará intermetálicos com o zircônio e o nióbio. No entanto é mais provável que ocorra a formação de um intermetálico com o zircônio pois a diferença entre os raios atômicos é maior, as estruturas cristalinas são diferentes abaixo de  $866^\circ\text{C}$  e o zircônio tem maior tendência a dissolver o nióbio;
4. A regra 4 indica que o zircônio irá solubilizar o nióbio mais facilmente que o manganês enquanto o nióbio não dissolverá nenhum elemento e o manganês poderá dissolver os dois. Porém, pelo que indica o diagrama Mn-Nb, haverá uma grande solubilidade do manganês no nióbio, sobretudo em altas temperaturas. Nesse caso, se houver um resfriamento rápido, o manganês poderá ficar solubilizado no nióbio, porém em estado metaestável.

Sendo assim, é esperado que o zircônio e nióbio formem uma solução sólida em altas temperaturas enquanto o manganês poderá favorecer o aparecimento de intermetálicos, principalmente pela grande diferença entre os raios atômicos. Além disso, em temperaturas acima de  $866^\circ\text{C}$  a regra 2 seria satisfeita para os três elementos, mas ainda seria uma violação da regra 1 para o caso do manganês. No entanto, para baixos teores de manganês, é esperado que ocorra uma solubilização na fase (Zr-Nb)- $\beta$  baseado nas solubilidades apresentadas nos diagramas binários Zr-Nb, Zr-Mn e Mn-Nb. Assim, para garantir que seja possível realizar um tratamento térmico de solubilização e que não ocorra a formação de fases intermetálicas deletérias, a adição de manganês deve ser feita em baixos teores. Tal fato corrobora o limite abaixo de

0,5%p para metais de transição em geral, caso do manganês, apontado na literatura [34].

## 4.2.2 Isotermas

A Figura 4.4 apresenta cortes isotérmicos dos diagramas ternários Zr-Nb-Mn. A 1.860°C é possível identificar a presença da fase líquida. Com o decréscimo da temperatura até 1.000°C há o aparecimento da fase  $\beta$  e, a 820°C, há o aparecimento da fase  $\alpha$  formando o campo bifásico  $\alpha + \beta$ . A 650°C é possível identificar o aparecimento de um campo trifásico  $\alpha + \beta + \text{Laves}$ , de um campo monofásico  $\alpha$  para ligas com baixos teores de elementos de liga e de um campo bifásico  $\alpha + \text{Laves}$ . A 320°C o campo trifásico  $\alpha + \beta + \text{Laves}$  se expande para quase todas as composições do diagrama, com exceção das ligas pobres em Nb, para as quais há um campo bifásico  $\alpha + \text{Laves}$ . A 23°C o campo trifásico  $\alpha + \beta + \text{Laves}$  se expande para todas as composições químicas abordadas no diagrama ternário.

Apesar de a termodinâmica apontar o aparecimento da fase de Laves, no trabalho de Ribeiro [10] a liga Zr-0,8Nb-0,2Mn foi caracterizada por DRX, MET e EDS e não foi identificada a presença dessa fase após o processamento termomecânico. Visto que o processamento se dá fora da condição de equilíbrio, é necessário entender a cinética de formação dessa fase já que as ligas processadas podem estar em um estado metaestável.

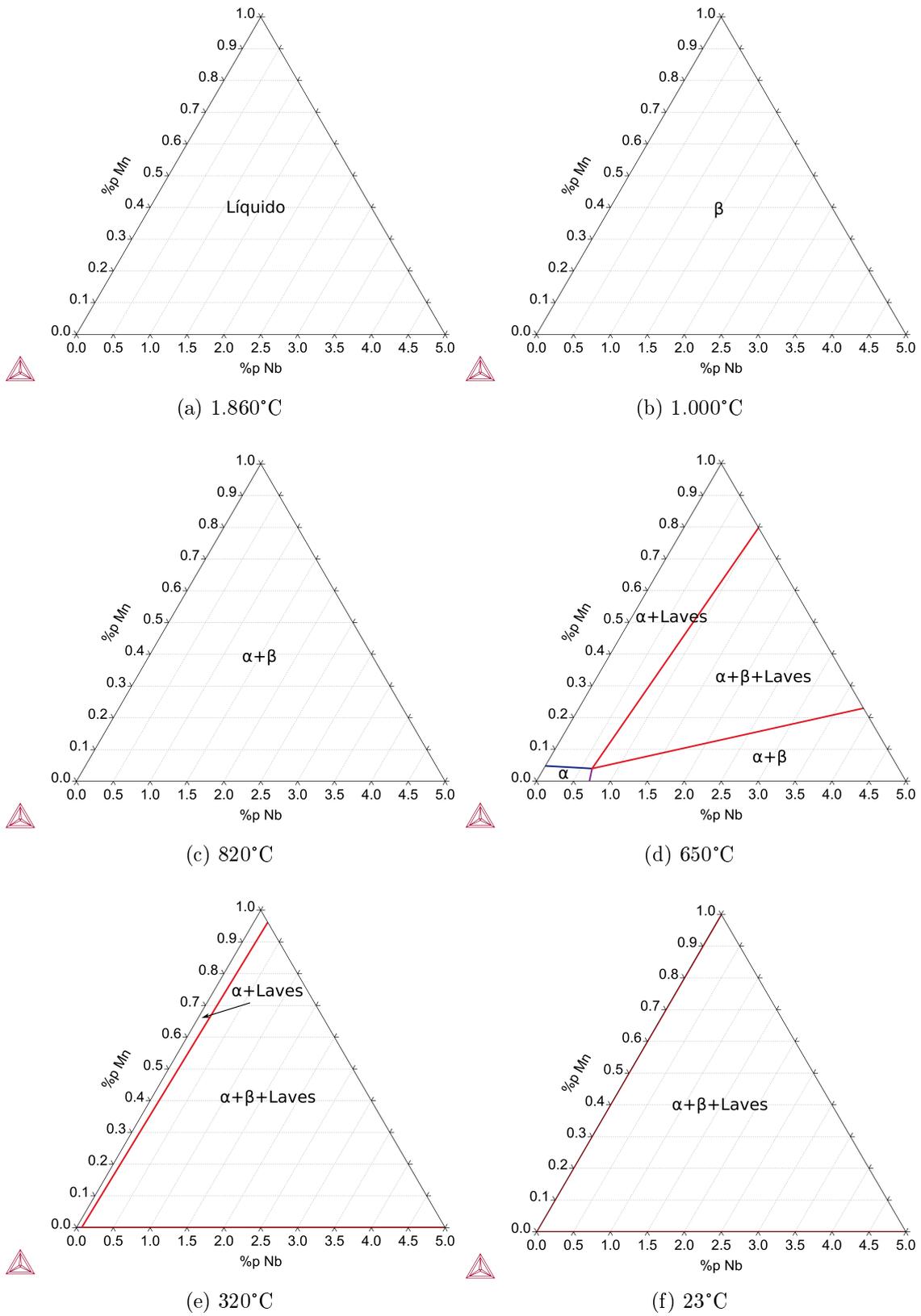


Figura 4.4: Isotermas no diagrama ternário Zr-Nb-Mn.

### 4.2.3 Isopletas

A fim de entender melhor o efeito da adição de manganês nas ligas base (Zr-1Nb e Zr-2,5Nb), foram geradas isopletas de Zr-1Nb-Mn (Figura 4.5) e Zr-2,5Nb-Mn (Figura 4.6). As isopletas possuem a aparência de um diagrama binário mas, nesse caso, o terceiro elemento em análise está fixado. Por esse motivo tais gráficos podem ser chamados de pseudo-binários. Assim, é possível analisar o efeito da adição de manganês em detrimento do zircônio, mantendo o teor de nióbio fixo.

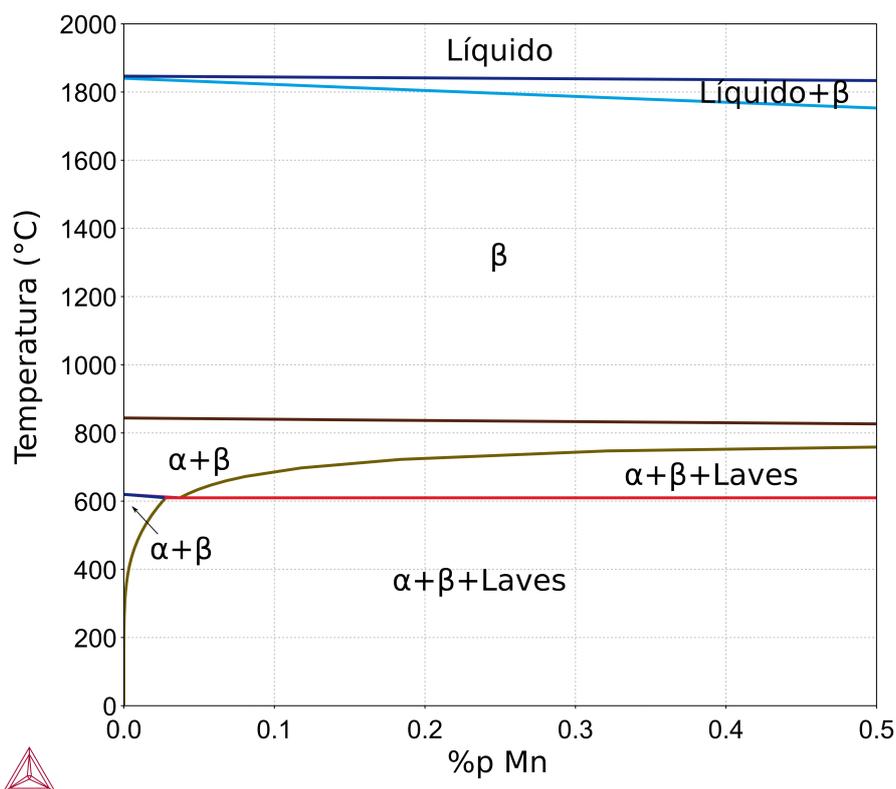


Figura 4.5: Isopleta Zr-1Nb-Mn.

A análise das isopletas geradas permite concluir que para qualquer uma das composições químicas propostas neste trabalho haverá o aparecimento da fase de Laves em temperaturas abaixo dos 600°C. Além disso, é possível observar uma relação direta entre a fase de Laves e a adição de manganês, visto que a adição deste elemento aumenta a temperatura de transformação dessa fase. Assim, durante o resfriamento lento essa fase será nucleada em temperaturas mais elevadas conforme o teor de manganês aumenta. Tal fato pode ser explicado pois o manganês tem baixíssima solubilidade no zircônio e baixa solubilidade no nióbio e, portanto, o aumento desse elemento irá gerar uma nova fase capaz de solubilizá-lo. Ainda, comparando as duas isopletas, é possível observar o deslocamento da curva da fase de Laves para a direita em temperaturas acima de 600°C na isopleta Zr-2,5Nb-Mn. Isso significa

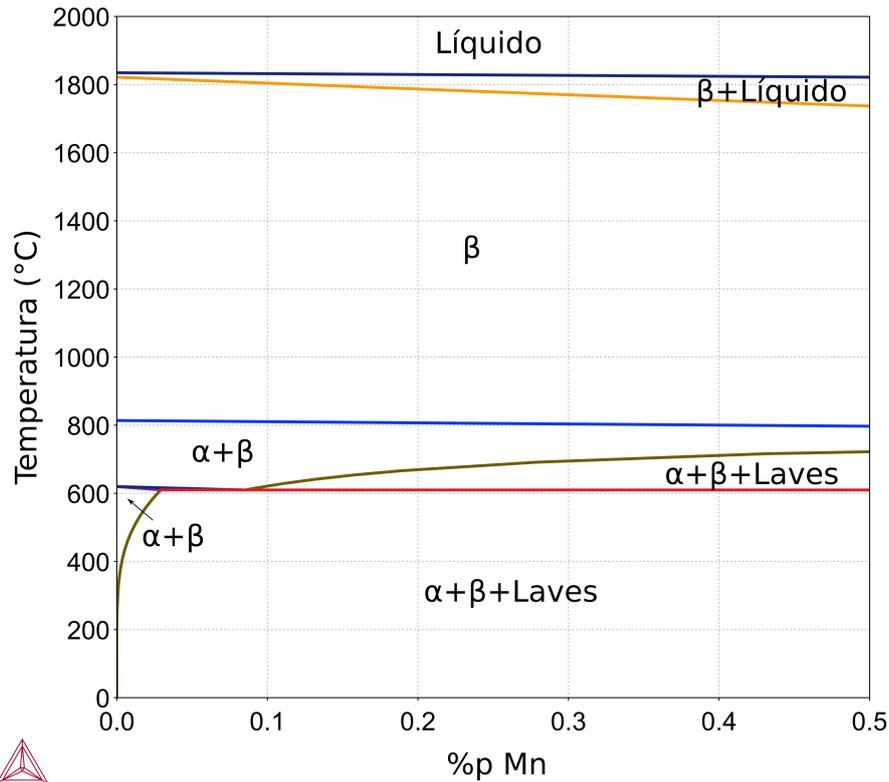


Figura 4.6: Isopleta Zr-2,5Nb-Mn.

que o aumento do teor de nióbio provocou aumento da solubilidade do manganês, o que corrobora com o que foi dito anteriormente sobre o nióbio ser capaz de solubilizar o manganês, sobretudo em altas temperaturas. Para ratificar tal conclusão, ao analisar os diagramas binários Zr-Mn (Figura 2.12) e Mn-Nb (Figura 4.3) é possível perceber que em torno de 600°C o manganês tem solubilidade praticamente nula no zircônio, porém consegue ser dissolvido no nióbio. Cabe ressaltar que a isoterma em vermelho, presente nas duas isopletas, está associada à uma transformação de fase envolvendo uma fase  $\beta$  ordenada. Essa diferenciação de estruturas não está prevista nos diagramas binários presentes na literatura[44, 91] e se deve, provavelmente, a especificidades do banco de dados utilizados. No entanto, a faixa em que ocorre o aparecimento dessa fase é muito estreita e não deve interferir na análise deste trabalho.

Com relação às temperaturas de transformação é possível observar que a adição de Mn diminui a temperatura de transformação do líquido para  $\beta$ . Também ocorre uma diminuição na temperatura de transformação  $\beta$  para  $\alpha + \beta$ , tanto com a adição de Mn tanto com a adição de Nb, tal fato é esperado visto que ambos são elementos  $\beta$  estabilizadores. Além disso, o líquido se transforma em 100% fase  $\beta$  em todas as composições analisadas.

Assim, é esperado que a microestrutura final das ligas propostas seja formada

por matriz de Zr- $\alpha$  e precipitados de Nb- $\beta$  ricos em nióbio os quais serão capazes de solubilizar o manganês, pelo menos em um estado metaestável. No entanto, ao voltar para o equilíbrio, na temperatura de operação do reator (320°C) é esperado que ocorra a formação da fase de Laves. Assim, seria necessário estudar a cinética de precipitação dessa fase nas condições de operação. Tal estudo também poderia ser realizado, de maneira preliminar, através de simulação computacional.

Ao analisar os dados obtidos para as oito ligas propostas, em diferentes temperaturas, foi constatado que a fase de Laves era do tipo  $(\text{Mn,Nb,Zr})_2$   $(\text{Mn,Nb,Zr})_1$ , pobre em nióbio e com frações molares que indicam que esta fase corresponde ao intermetálico  $\text{Mn}_2\text{Zr}$  presente no diagrama Zr-Mn, o qual não possui estequiometria definida e se comporta como uma solução sólida[92]. Maiores detalhes sobre os dados obtidos acerca dessa fase podem ser encontrados na Tabela A.1. Essa fase possui elevada absorção de hidrogênio[93–95] e, portanto, teria efeito deletério associado à fragilização por hidretos nas ligas de zircônio.

## 4.3 Ligas Analisadas

A fim de facilitar a identificação das diferentes ligas analisadas, foi utilizado um esquema de cores para cada valor de x em Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn. Assim, as ligas onde x = 0,1 aparecem nos gráficos em cores no espectro do azul; as ligas onde x = 0,2 com cores no espectro do vermelho; as ligas onde x = 0,3 com cores no espectro do verde e as ligas onde x = 0,4 com cores no espectro do roxo.

### 4.3.1 Diagramas de Scheil

#### 4.3.1.1 Ligas Zr-1Nb-xMn

Os diagramas de Scheil das ligas Zr-1Nb-xMn podem ser vistos na Figura 4.7. É possível constatar que:

- A simulação indica a ocorrência de microsegregação dos elementos de liga durante o resfriamento nas quatro ligas analisadas. Tal fato é evidenciado pelo desvio da linha de equilíbrio (linha tracejada nos gráficos);
- Quanto maior o teor de Mn menor é a temperatura solidus, como pode ser visto na Figura 4.8. Tal fato corrobora o que é apresentado nos diagramas binários Zr-Mn e Zr-Nb, nos quais a solidificação na parte rica em zircônio

gera enriquecimento da fase líquida e conseqüente diminuição da temperatura de transformação, sendo mais acentuada no diagrama Zr-Mn;

- As quatro ligas apresentaram formação da fase de Laves ao final da solidificação, porém em diferentes quantidades, como pode ser visto na Figura 4.9. Tal fato diverge do diagrama de resfriamento em equilíbrio e pode ser explicado pelo enriquecimento do líquido em manganês, favorecendo a formação desta fase que, como explicado anteriormente, é rica em manganês.

As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam a composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn. É possível observar a microsegregação dos elementos, principalmente a do manganês.

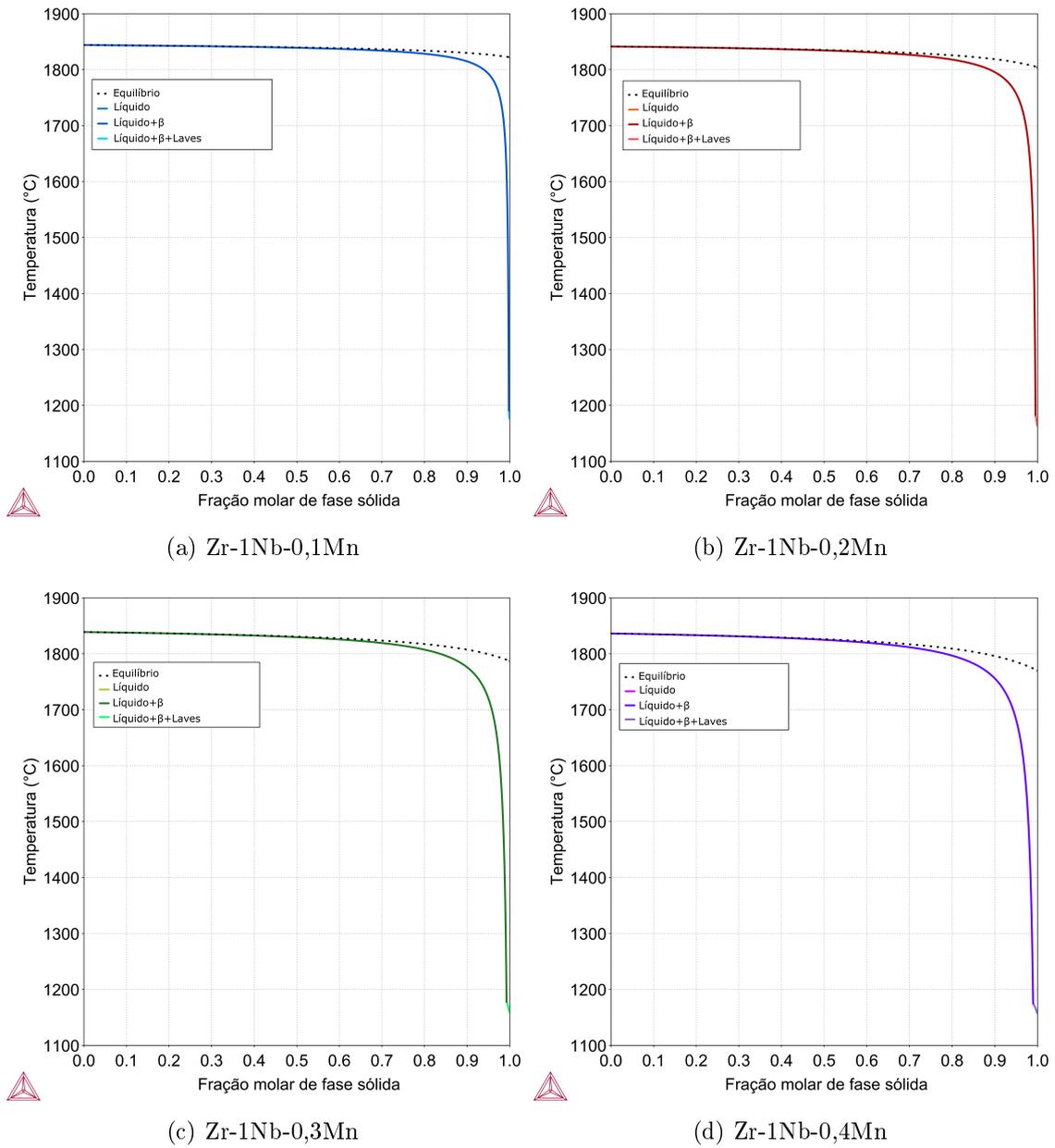


Figura 4.7: Diagramas de Scheil das ligas Zr-1Nb-xMn.

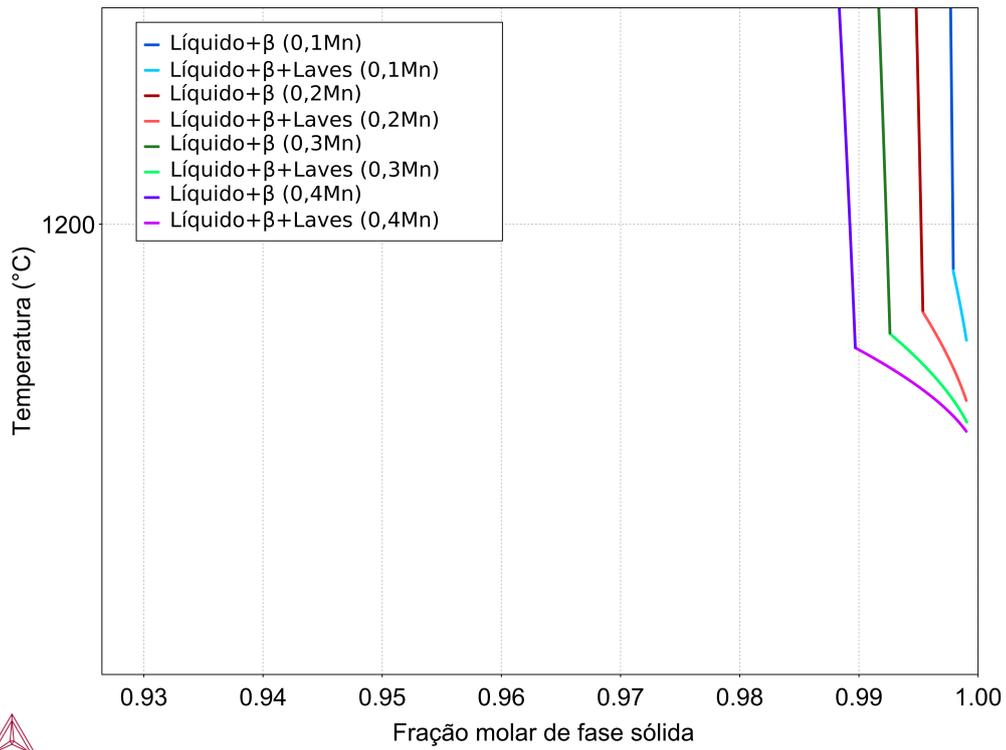


Figura 4.8: Diagramas de Scheil das ligas Zr-1Nb-xMn. Zoom na região de formação da fase de Laves.

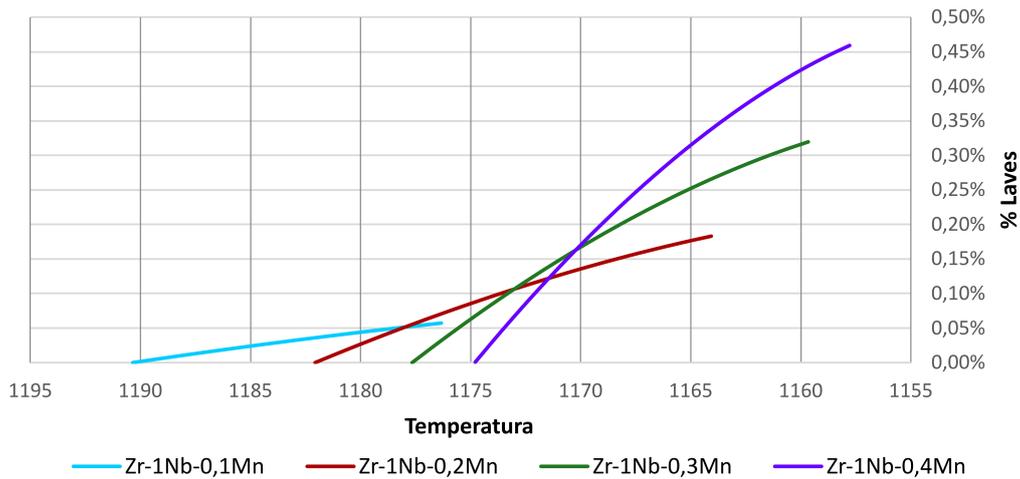
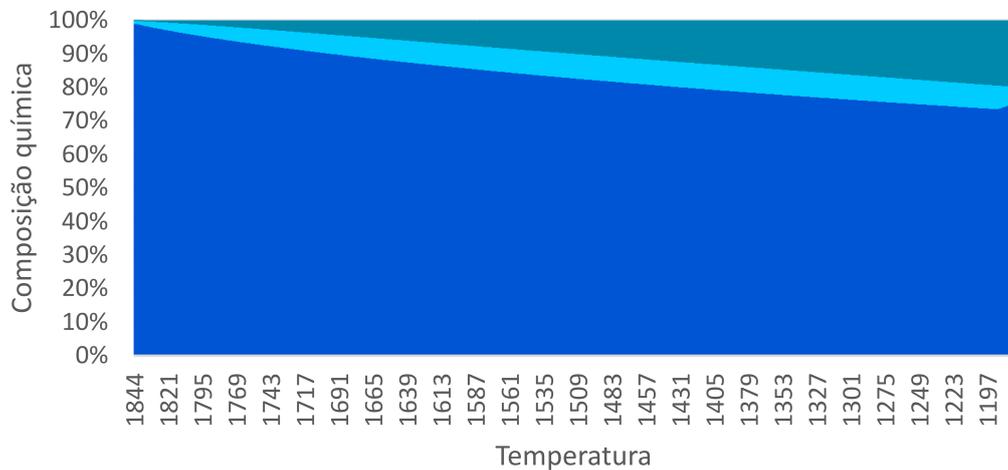
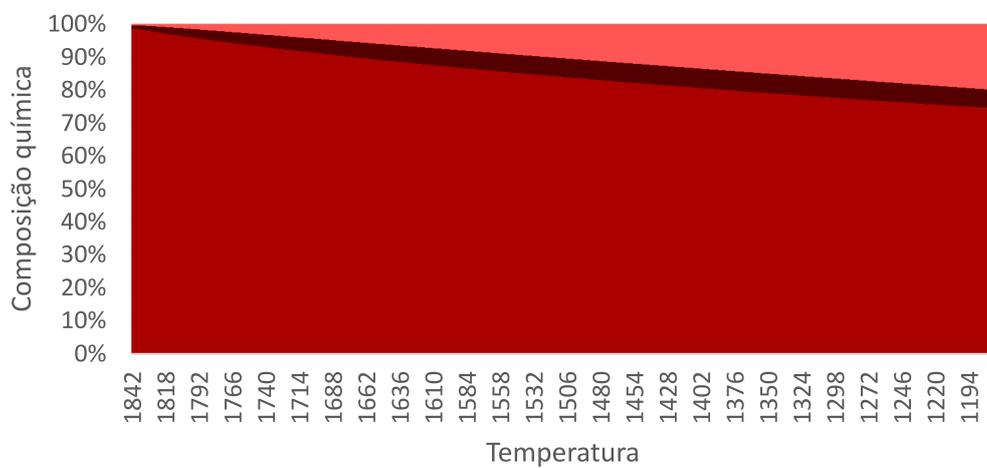


Figura 4.9: Percentual de fase de Laves ao final da solidificação nas ligas Zr-1Nb-xMn. O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.

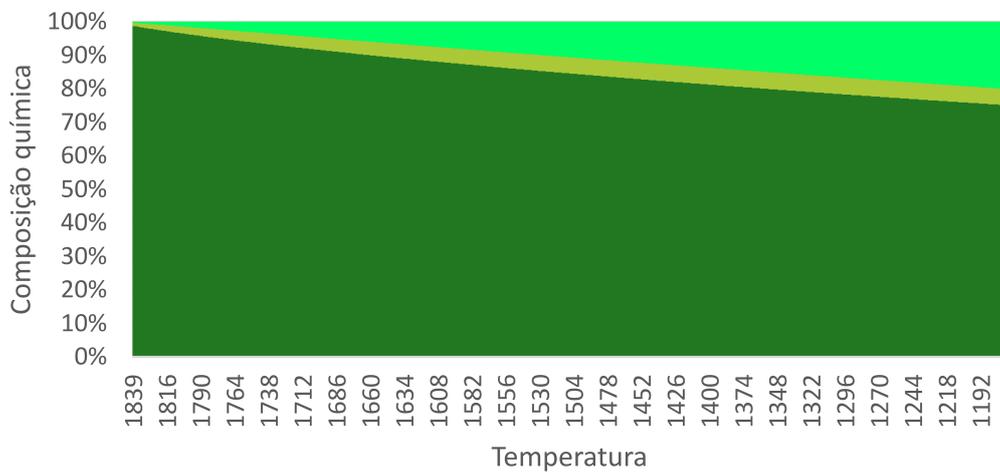


(a) Zr-1Nb-0,1Mn

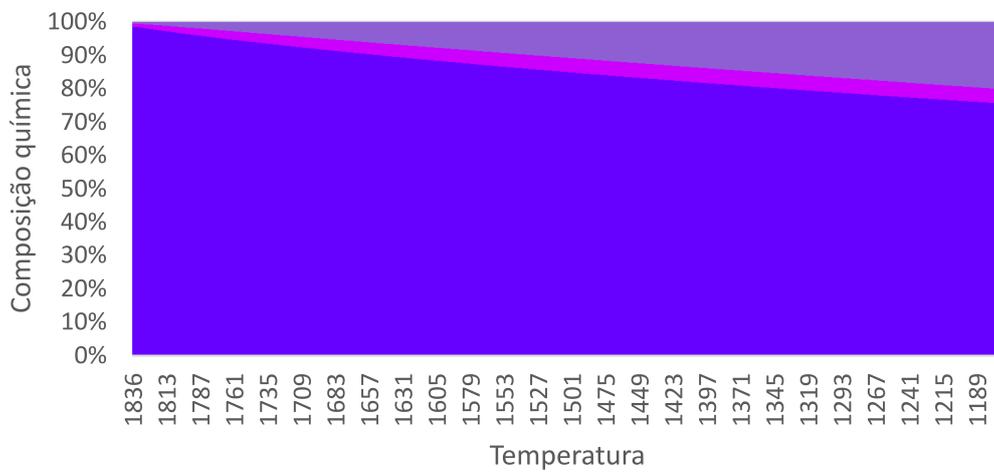


(b) Zr-1Nb-0,2Mn

Figura 4.10: Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn (x = 0,1 e 0,2). O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.



■ Zr ■ Nb ■ Mn  
(a) Zr-1Nb-0,3Mn



■ Zr ■ Nb ■ Mn  
(b) Zr-1Nb-0,4Mn

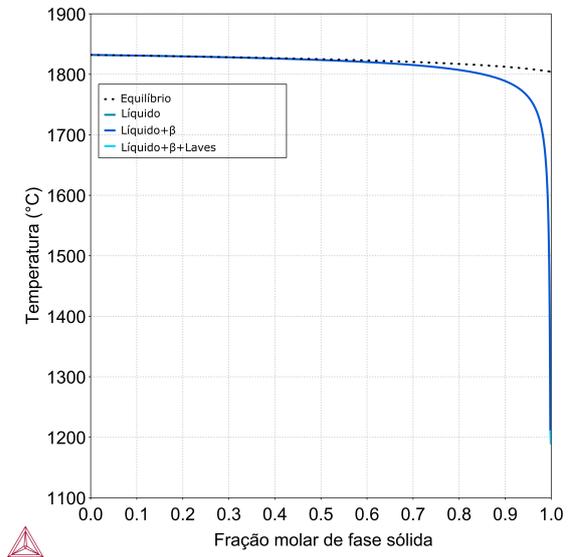
Figura 4.11: Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn (x = 0,3 e 0,4). O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.

#### 4.3.1.2 Ligas Zr-2,5Nb-xMn

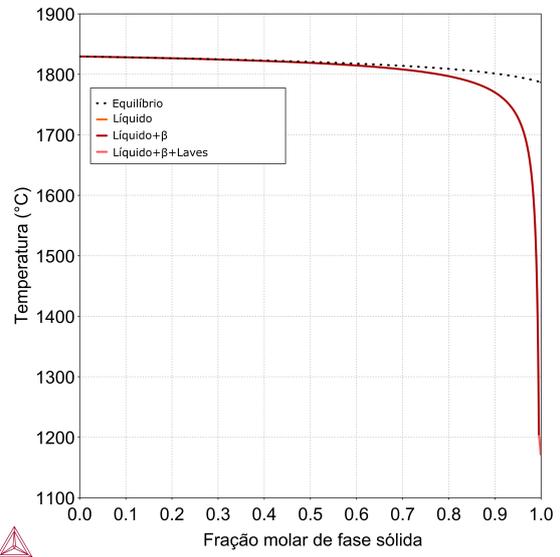
Os diagramas de Scheil das ligas Zr-2,5Nb-xMn podem ser vistos na Figura 4.12. As considerações acerca das ligas com 2,5%p Nb são as mesmas que as das ligas com apenas 1%p Nb. Sejam elas:

- A simulação indica a ocorrência de microsegregação dos elementos de liga durante o resfriamento nas quatro ligas analisadas. Tal fato é evidenciado pelo desvio da linha de equilíbrio (linha tracejada nos gráficos);
- Quanto maior o teor de Mn menor é a temperatura solidus, como pode ser visto na Figura 4.13. Tal fato corrobora o que é apresentado nos diagramas binários Zr-Mn e Zr-Nb, nos quais a solidificação na parte rica em zircônio gera enriquecimento da fase líquida e conseqüente diminuição da temperatura de transformação, sendo mais acentuada no diagrama Zr-Mn;
- As quatro ligas apresentaram formação da fase de Laves ao final da solidificação, porém em diferentes quantidades, como pode ser visto na Figura 4.14. Tal fato diverge do diagrama de resfriamento em equilíbrio e pode ser explicado pelo enriquecimento do líquido em manganês, favorecendo a formação desta fase.

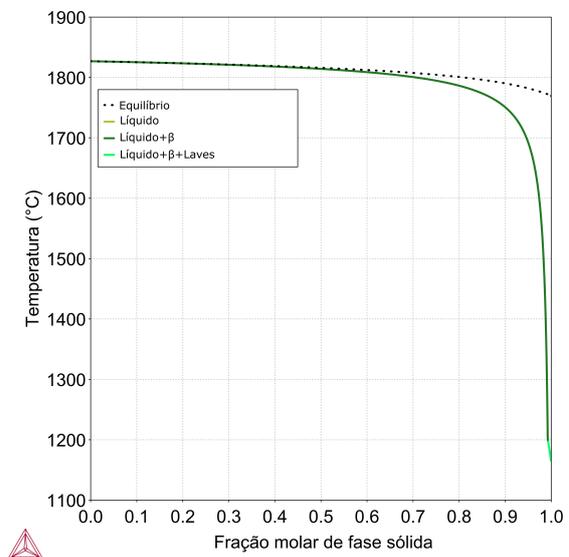
As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam a composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-1Nb-xMn. É possível observar a microsegregação dos elementos, principalmente a do manganês.



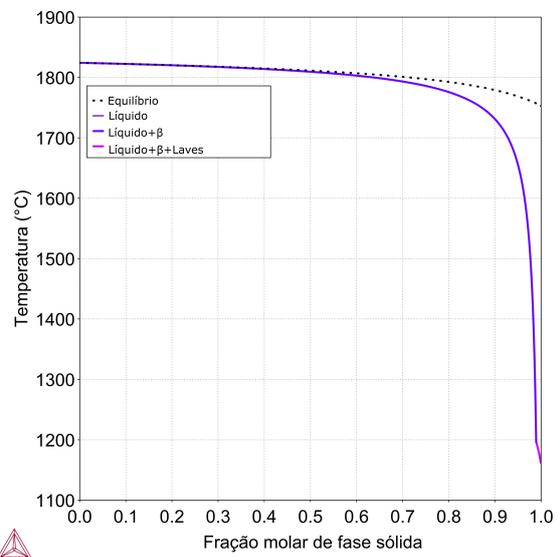
(a) Zr-2,5Nb-0,1Mn



(b) Zr-2,5Nb-0,2Mn



(c) Zr-2,5Nb-0,3Mn



(d) Zr-2,5Nb-0,4Mn

Figura 4.12: Diagramas de Scheil das ligas Zr-2,5Nb-Mn.

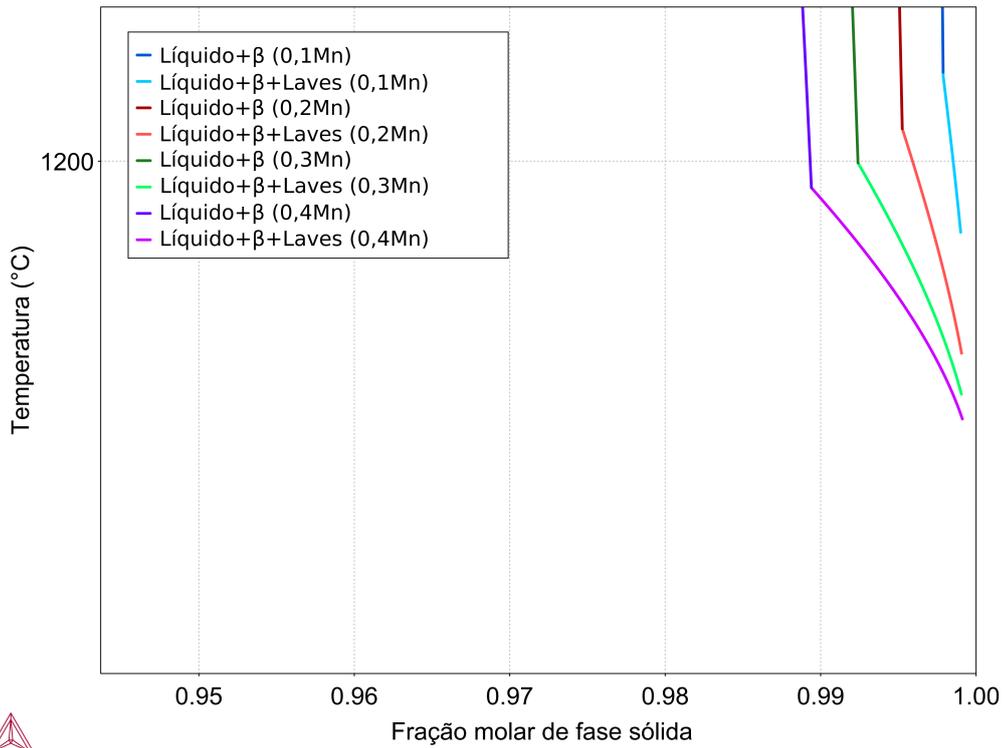


Figura 4.13: Diagramas de Scheil das ligas Zr-2,5Nb-xMn. Zoom na região de formação da fase de Laves.

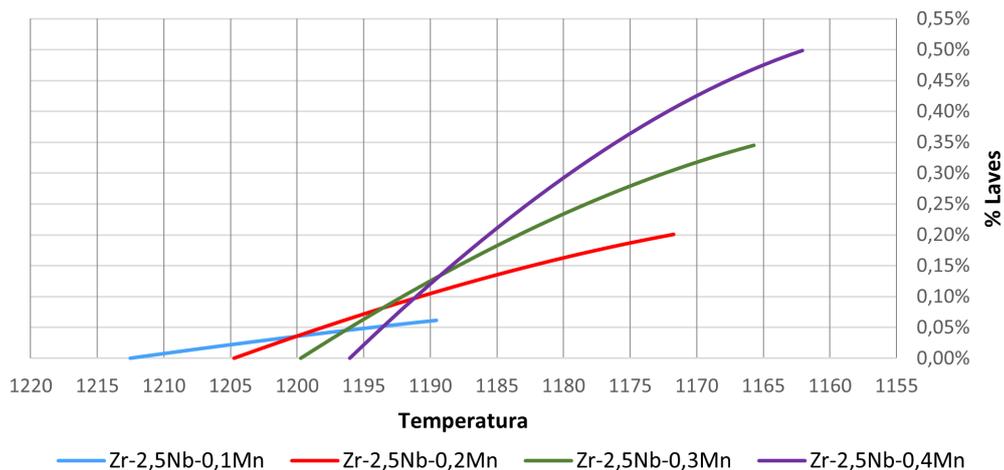
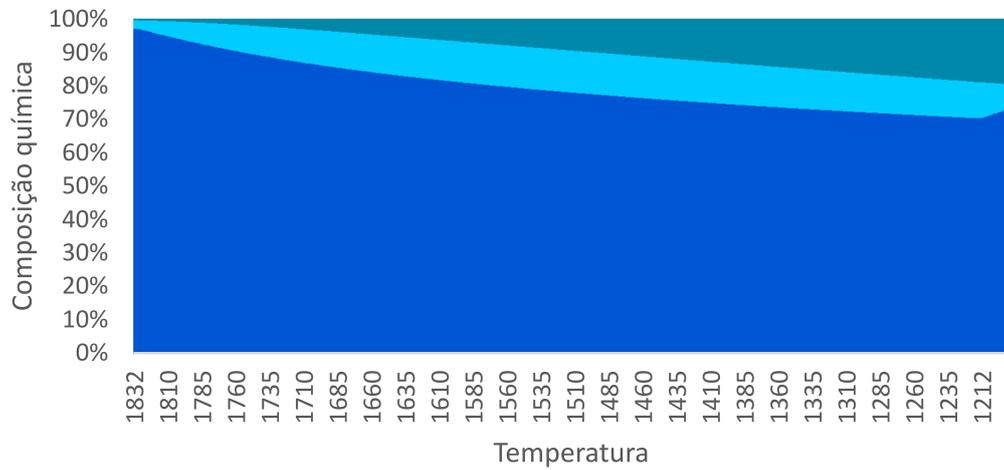
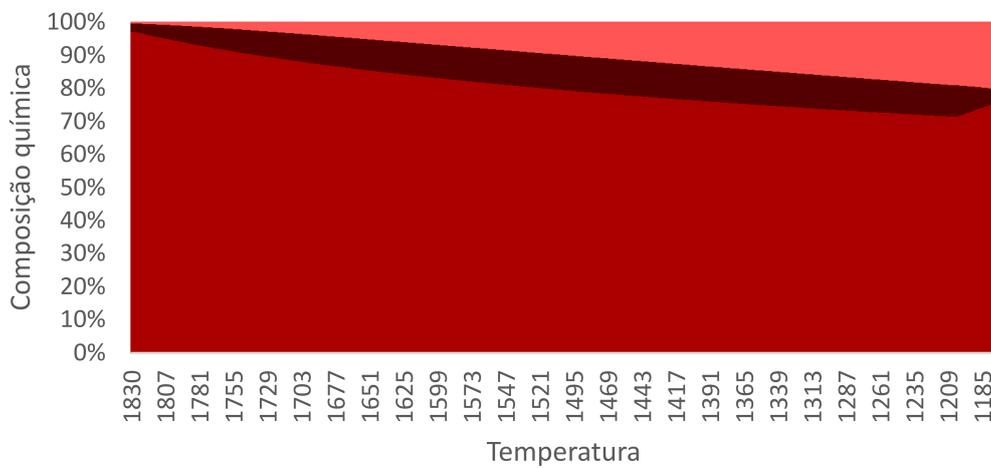


Figura 4.14: Percentual de fase de Laves ao final da solidificação nas ligas Zr-2,5Nb-xMn. O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.

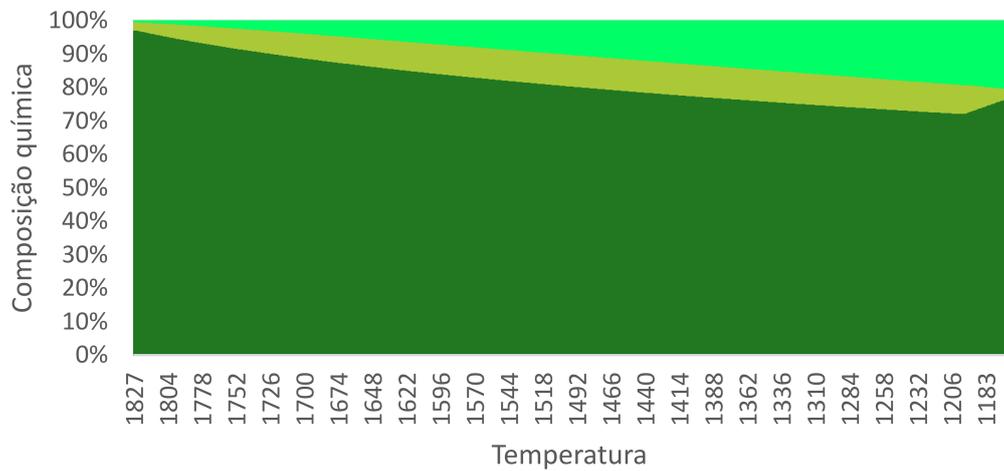


(a) Zr-2,5Nb-0,1Mn

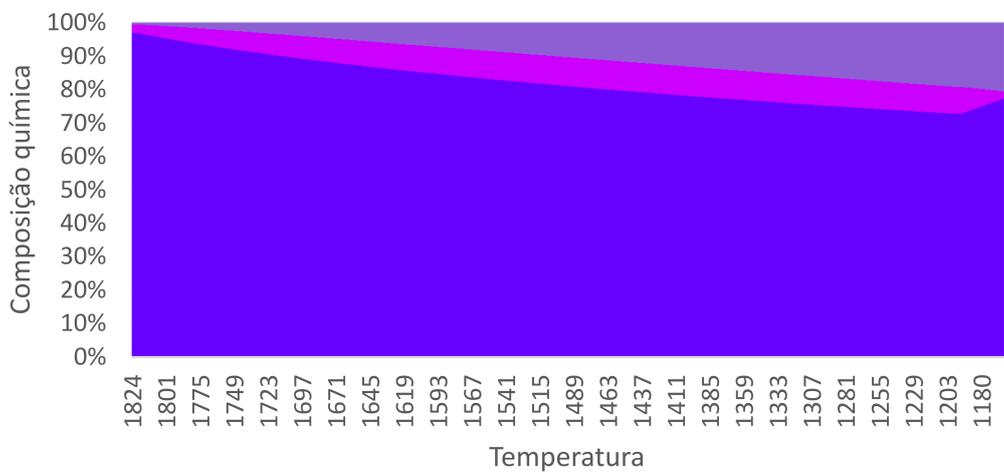


(b) Zr-2,5Nb-0,2Mn

Figura 4.15: Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-2,5Nb-xMn ( $x = 0,1$  e  $0,2$ ). O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.



(a) Zr-2,5Nb-0,3Mn



(b) Zr-2,5Nb-0,4Mn

Figura 4.16: Composição química do líquido durante a solidificação das ligas Zr-2,5Nb-xMn ( $x = 0,3$  e  $0,4$ ). O eixo da temperatura está invertido para melhor visualização do comportamento em solidificação.

## 4.3.2 Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento geradas para todas as ligas testadas são baseadas no resfriamento lento em uma situação de equilíbrio.

### 4.3.2.1 Ligas Zr-1Nb-xMn

As curvas de resfriamento das ligas Zr-1Nb-xMn podem ser vistas na Figura 4.17. É possível constatar que as curvas das quatro ligas analisadas têm comportamento semelhante porém com pequenas modificações:

- O aumento no teor de Mn provoca o aumento no % da fase de Laves;
- O aumento no teor de Mn provoca a diminuição no % da fase  $\alpha$ ;
- A adição de Mn provoca pequenas variações nas temperaturas de transformação líquido para  $\beta$  e  $\beta$  para  $\alpha + \beta$ . Tal fato é evidenciado quando se analisa a Figura 4.18 que exhibe as quatro curvas de resfriamento sobrepostas.

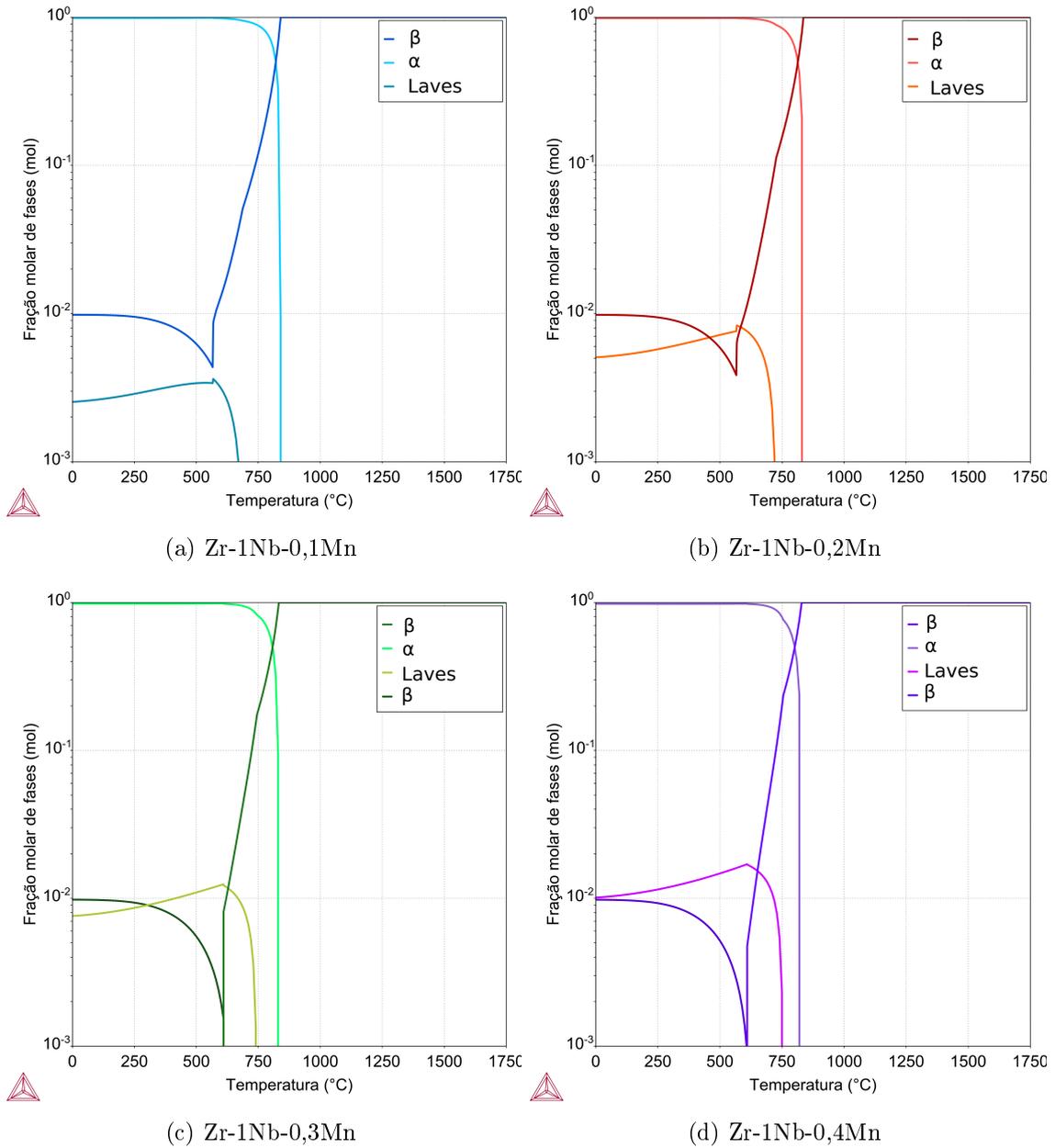


Figura 4.17: Curvas de resfriamento das ligas Zr-1Nb-xMn.

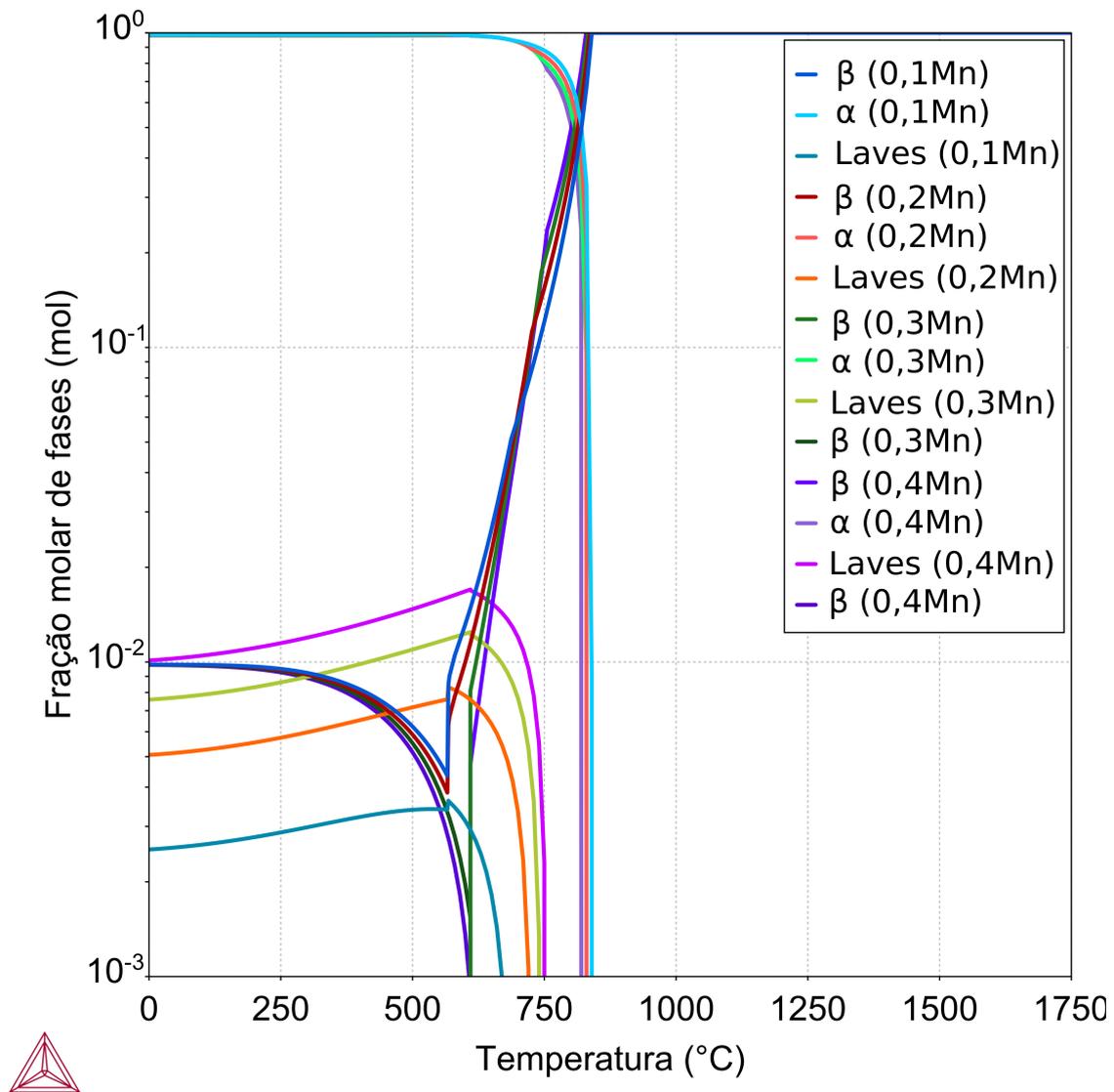


Figura 4.18: Curvas de resfriamento das ligas Zr-1Nb-xMn sobrepostas.

Com relação ao processamento das ligas Zr-1Nb-xMn as seguintes observações podem ser feitas:

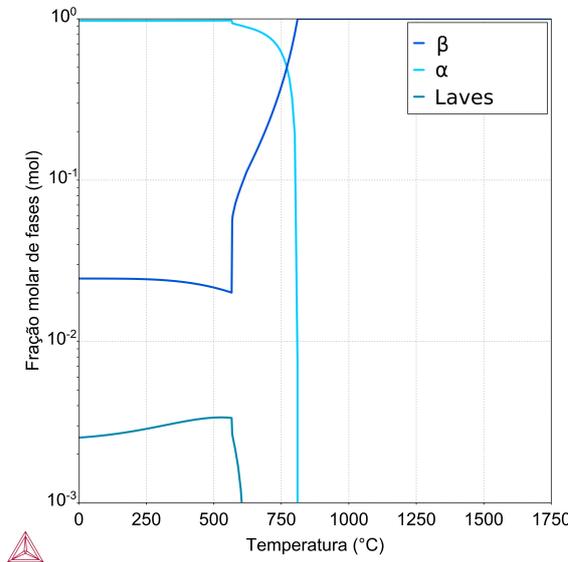
- É possível realizar as etapas de trabalho a quente no campo  $\beta$  ou  $\alpha + \beta$ ;
- É possível solubilizar todo material no campo  $\beta$  para realizar a têmpera;
- O tratamento térmico final, o qual foi feito em 650°C em trabalhos anteriores da equipe [61, 62], se daria no campo  $\alpha + \beta + \text{Laves}$ , o que é indesejado.

Portanto, a termodinâmica indica que a fase de Laves poderá ser nucleada durante o tratamento termomecânico e durante a operação no reator.

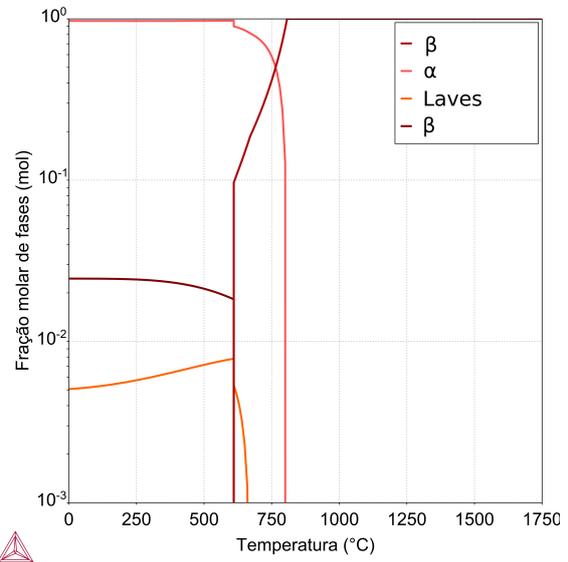
#### 4.3.2.2 Ligas Zr-2,5Nb-xMn

As curvas de resfriamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn podem ser vistas na Figura 4.19. É possível constatar que as curvas das quatro ligas analisadas têm comportamento semelhante porém com pequenas modificações:

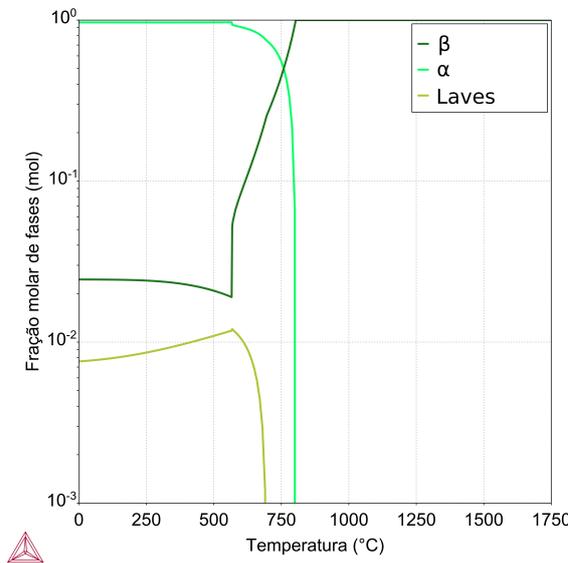
- O aumento no teor de Mn provoca o aumento no % da fase de Laves;
- O aumento no teor de Mn provoca a diminuição no % da fase  $\alpha$ ;
- A adição de Mn provoca pequenas variações nas temperaturas de transformação líquido para  $\beta$  e  $\beta$  para  $\alpha + \beta$ . Tal fato é evidenciado quando se analisa a Figura 4.20 que exhibe as quatro curvas de resfriamento sobrepostas;
- O % da fase  $\beta$  nas ligas com 2,5%p Nb é maior que o das ligas com 1%p Nb.



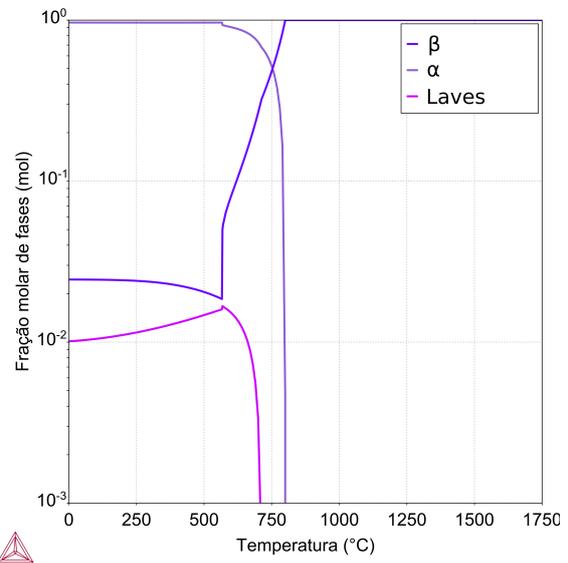
(a) Zr-2,5Nb-0,1Mn



(b) Zr-2,5Nb-0,2Mn



(c) Zr-2,5Nb-0,3Mn



(d) Zr-2,5Nb-0,4Mn

Figura 4.19: Curvas de resfriamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn.

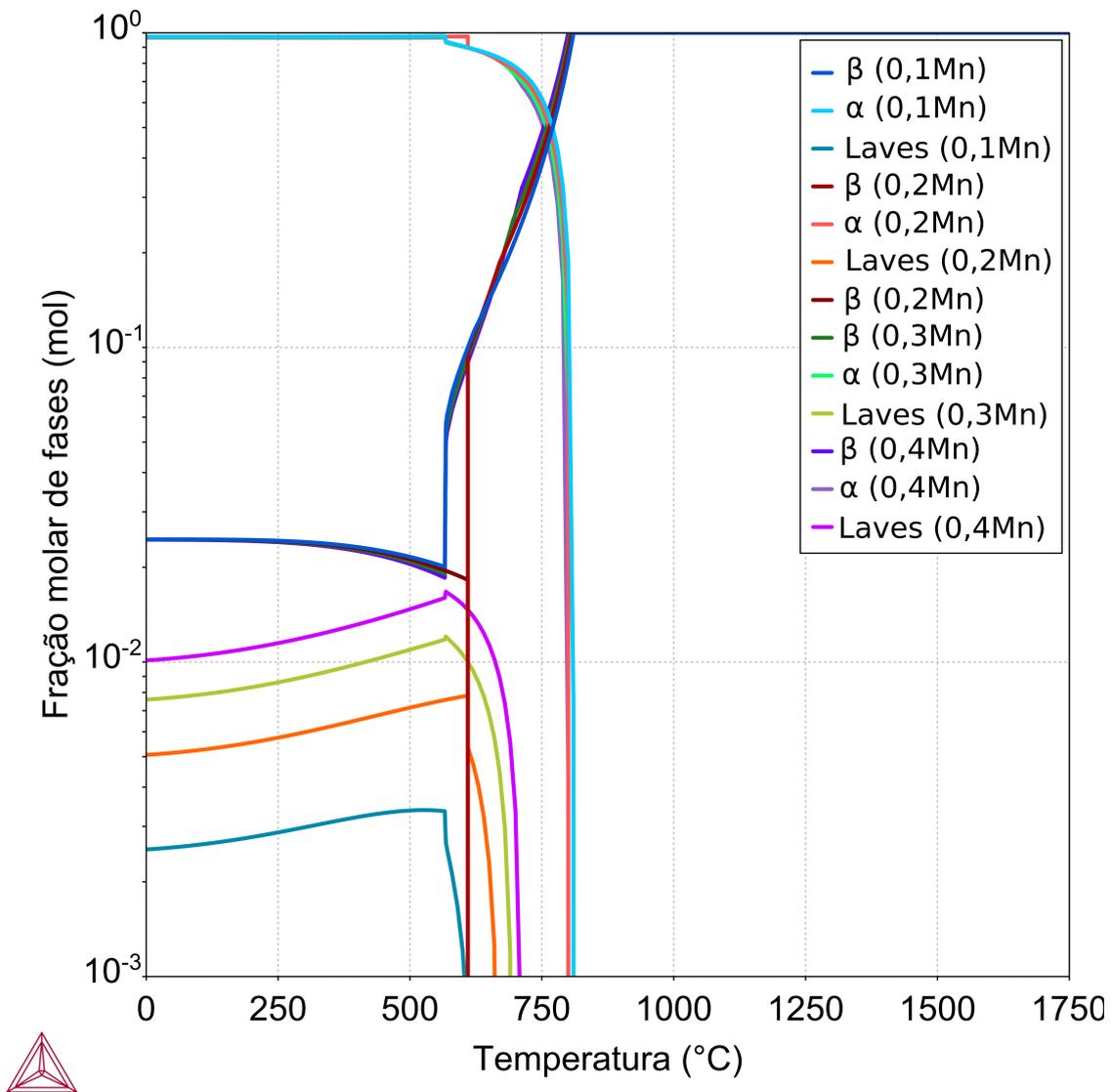


Figura 4.20: Curvas de resfriamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn sobrepostas.

Com relação ao processamento das ligas Zr-2,5Nb-xMn as seguintes observações podem ser feitas:

- É possível realizar as etapas de trabalho a quente no campo  $\beta$  ou  $\alpha + \beta$ ;
- É possível solubilizar todo material no campo  $\beta$  para realizar a têmpera;
- O tratamento térmico final, o qual é realizado em 400°C na rota de processamento tradicional das ligas Zr-2,5Nb[71], se daria no campo  $\alpha + \beta + \text{Laves}$ , o que é indesejado.

### 4.3.3 Análise das Fases

#### 4.3.3.1 Distribuição dos Elementos

Os dados acerca do percentual de cada elemento em cada uma das fases nas diferentes temperaturas podem ser visualizados nos diagramas das Figuras 4.21 e 4.22.

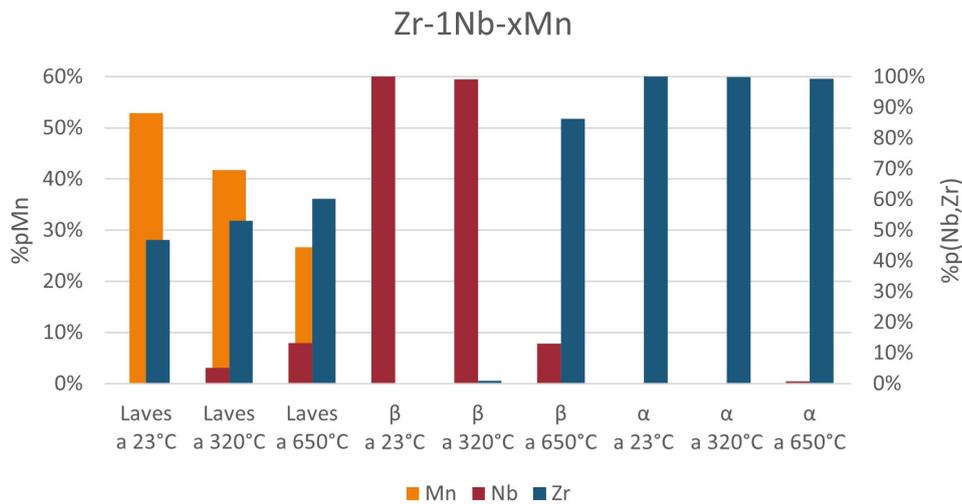


Figura 4.21: Distribuição dos elementos nas ligas Zr-1Nb-xMn.

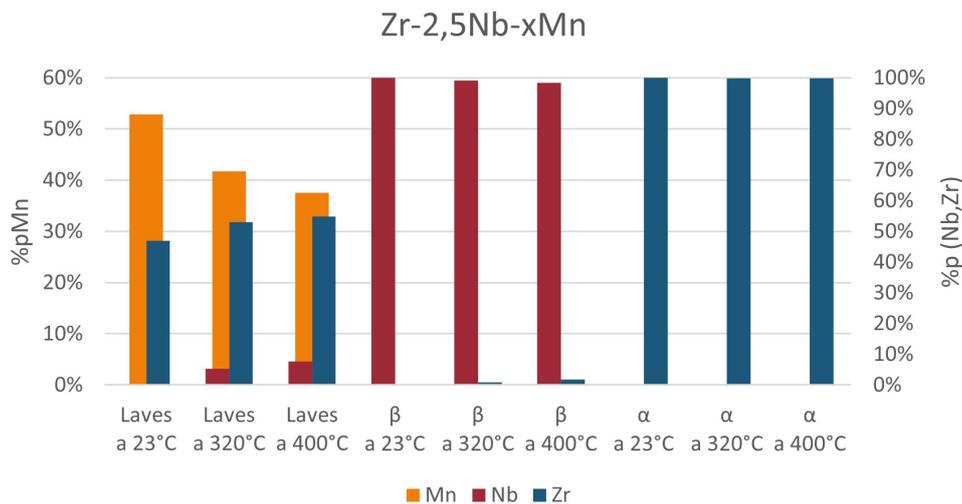


Figura 4.22: Distribuição dos elementos nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

Ao analisar as Figuras 4.21 e 4.22 é possível perceber que a diferença na composição química, seja pela adição de Nb ou de Mn, não provocou diferenças nas frações de massa de uma mesma fase a uma mesma temperatura. Maiores detalhes podem ser encontrados nas Tabelas A.2 e A.3.

Com relação ao percentual de cada elemento em cada fase nas diferentes temperaturas analisadas, pode-se dizer que:

- O Mn se concentra na fase de Laves, porém com o aumento da temperatura essa fase fica mais rica em Zr e Nb;
- O Nb se concentra na fase  $\beta$ , porém a 650°C essa fase fica rica em Zr. Na fase de Laves o aumento da temperatura aumenta o teor de Nb;
- O Zr se concentra na fase  $\alpha$ . O aumento da temperatura aumenta o teor de Zr na fase de Laves. Na fase  $\beta$ , a 23°C, 320°C e 400°C basicamente não há Zr mas a 650°C essa fase se torna muito rica em Zr;
- A fase  $\alpha$  é composta basicamente por Zr em todas as temperaturas;
- Com relação à fase  $\beta$ , há pouco manganês dissolvido em todas as temperaturas analisadas.

Apesar de os dados apontarem que a solubilidade do Mn no Zr- $\alpha$  é praticamente nula (Tabelas A.2 e A.3) tal fato já foi posto em dúvida por mais de um estudo [92, 95]. O estudo de Si *et al.*[94] apontou uma solubilidade de aproximadamente 1%p do Mn no Zr- $\alpha$  a 650°C, enquanto o obtido via simulação no presente estudo foi de apenas 0,04%p.

Como a solubilidade do Mn no Zr- $\alpha$  é um parâmetro importante que influencia na formação da fase de Laves, a majoração do seu valor possivelmente deslocaria a curva de formação dessa fase para teores maiores de Mn adicionado.

#### 4.3.3.2 Percentual de Fases nas Ligas Zr-1Nb-xMn

Os dados em relação ao percentual de fases nas ligas Zr-1Nb-xMn nas diferentes temperaturas podem ser visualizados nos diagramas das Figuras 4.23 e 4.24. Maiores detalhes podem ser encontrados na Tabela A.4. A título de referência foram adicionados dados referentes à liga Zr-1Nb. Tais dados foram obtidos através do Thermo-Calc utilizando o banco de dados das ligas de zircônio TTZR1 v.1.1.

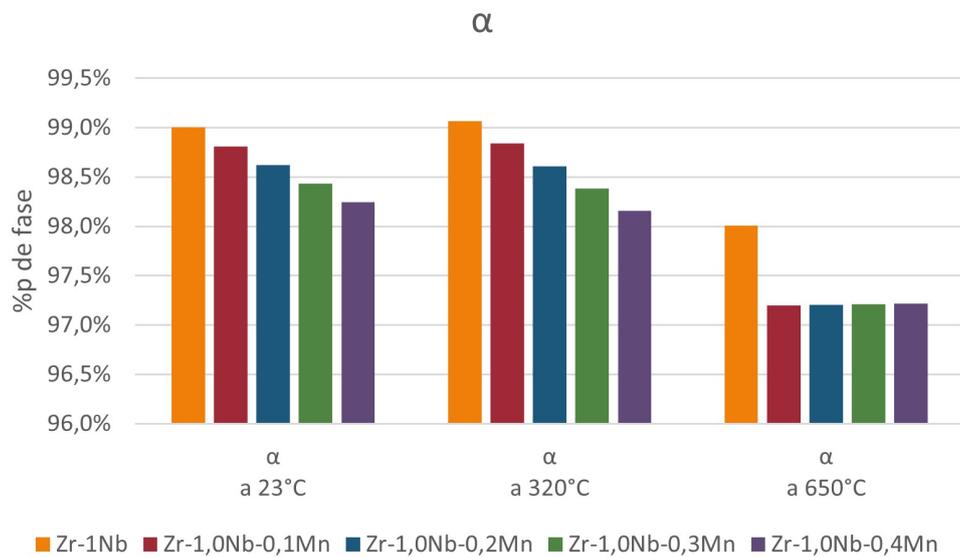


Figura 4.23: Percentual da fase  $\alpha$  nas ligas Zr-1Nb-xMn.

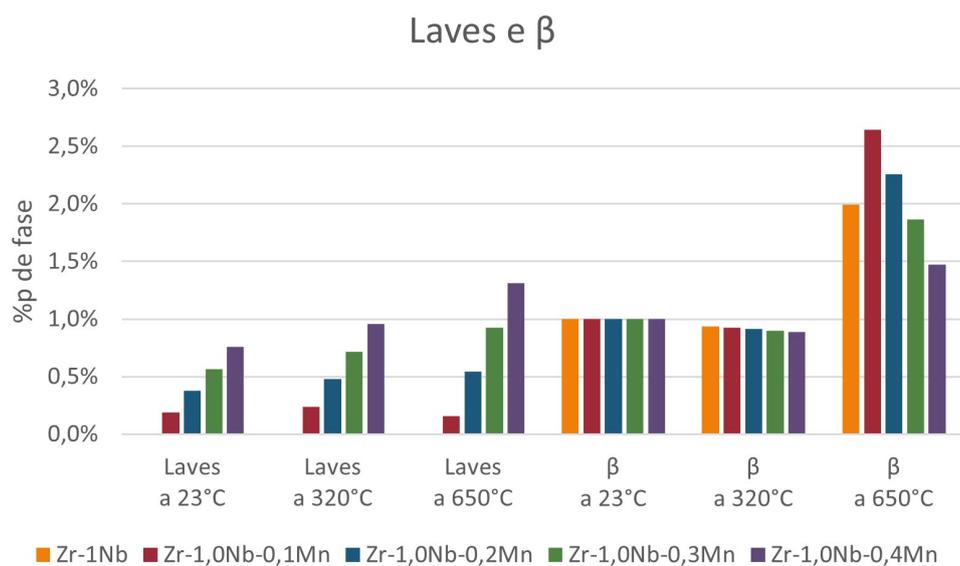


Figura 4.24: Percentual das fases de Laves e  $\beta$  nas ligas Zr-1Nb-xMn.

Com relação ao percentual de cada fase nas diferentes temperaturas analisadas, pode-se dizer que:

- Com relação à fase de Laves: o aumento do teor de Mn, assim como o aumento da temperatura, provoca o aumento da quantidade da fase de Laves;
- Com relação à fase  $\beta$ : o aumento do teor de Mn provoca a diminuição da quantidade da fase  $\beta$ . Esse fato se torna mais proeminente conforme a temperatura é aumentada. Tal diminuição pode ser explicada pelo grande aumento da solubilidade do Nb na fase de laves, chegando a 13,17%p a 650°C, acompanhado pelo aumento do percentual da fase de Laves devido ao aumento do teor de Mn da liga. Assim, pode-se concluir que a fase de Laves consome a fase  $\beta$ , principalmente a 650°C;
- Com relação à fase  $\alpha$ : o aumento do teor de Mn provoca a diminuição na quantidade da fase  $\alpha$ . Porém, a 650°C é possível observar uma estabilidade, em menor quantidade, no percentual da fase  $\alpha$  e um aumento no percentual da fase  $\beta$ .

Assim, a adição de Mn causa a diminuição das fases  $\beta$  e  $\alpha$  e o aumento da fase de Laves. A 650°C a diminuição da fase  $\beta$  é compensada pelo aumento da fase de Laves enquanto a fase  $\alpha$  se mantém estável.

No entanto, quando se leva em consideração a liga Zr-1Nb, na qual não há a presença da fase de Laves, as observações feitas acima se mantêm válidas para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  somente a 23°C e 320°C. A 650°C (temperatura do tratamento térmico final) é possível perceber que a adição de Mn causa a diminuição do percentual da fase  $\alpha$  enquanto a adição de 0,1 e 0,2%p de Mn causa o aumento na quantidade de fase  $\beta$  e que essa quantidade diminui conforme mais Mn é adicionado. Visto que a presença dos precipitados da fase  $\beta$  aumenta a resistência à corrosão das ligas de Zr-Nb[60], uma maior quantidade dessa fase é benéfica para a performance do material em operação. Além disso, a maior quantidade desses precipitados poderá aumentar a resistência mecânica das ligas através do endurecimento por precipitação [59].

#### 4.3.3.3 Percentual de Fases nas Ligas Zr-2,5Nb-xMn

Os dados acerca do percentual de fases nas ligas Zr-2,5Nb-xMn nas diferentes temperaturas podem ser visualizados nos diagramas das Figuras 4.25 e 4.26. Maiores detalhes podem ser encontrados na Tabela A.5. A título de referência foram adicionados dados referentes à liga Zr-2,5Nb. Tais dados foram obtidos através do Thermo-Calc utilizando o banco de dados das ligas de zircônio TTZR1 v.1.1.

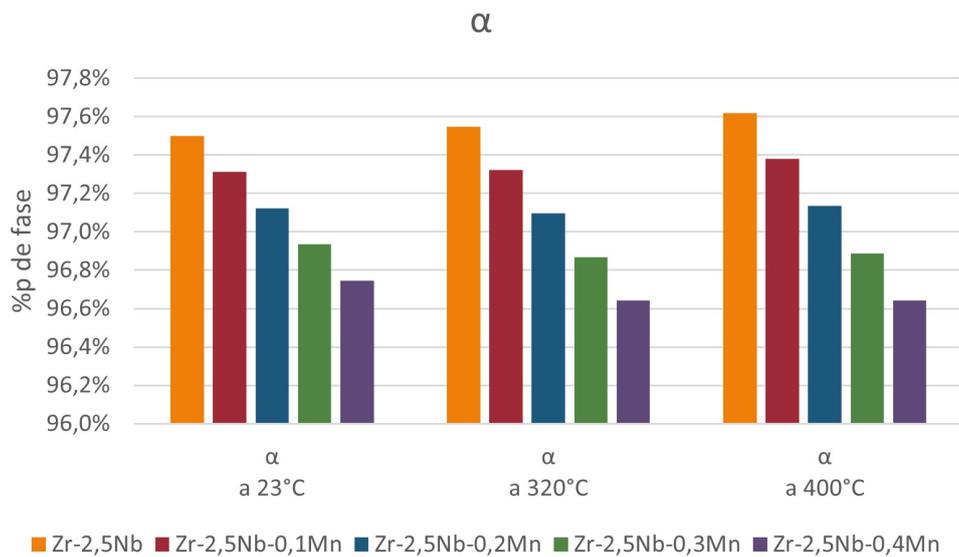


Figura 4.25: Percentual da fase  $\alpha$  nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

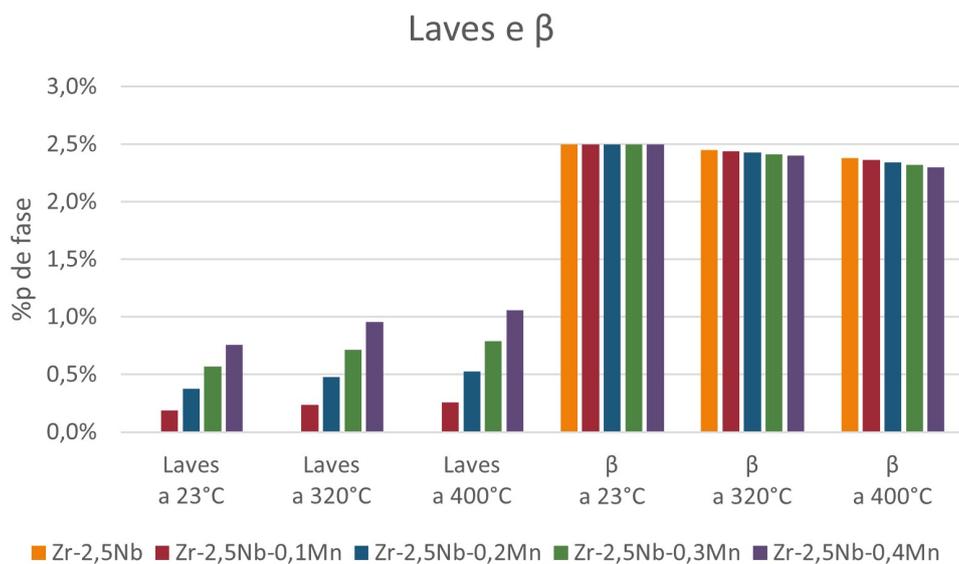


Figura 4.26: Percentual das fases de Laves e  $\beta$  nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

Com relação ao percentual de cada fase nas diferentes temperaturas analisadas, pode-se dizer que:

- Com relação à fase de Laves: o aumento do teor de Mn, assim como o aumento da temperatura, provoca o aumento da quantidade da fase de Laves;
- Com relação à fase  $\beta$ : o aumento do teor de Mn provoca a diminuição da quantidade da fase  $\beta$ . Esse fato se torna mais proeminente conforme a temperatura é aumentada;
- Com relação à fase  $\alpha$ : o aumento do teor de Mn provoca a diminuição na quantidade da fase  $\alpha$ .

Assim, a adição de Mn causa uma pequena diminuição das fases  $\beta$  e  $\alpha$  e o aumento da fase de Laves.

Diferentemente do que foi constatado para as ligas Zr-1Nb-xMn, nas ligas Zr-2,5Nb-xMn as considerações feitas acima se mantêm válidas quando se leva em conta a liga de referência Zr-2,5Nb. Além disso, quando comparados os gráficos das ligas Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn, para um mesmo teor de Mn e mesma temperatura, a adição de Nb não modificou o percentual da fase de Laves. Assim, a adição de Nb não provoca alteração no percentual de fase de Laves nas temperaturas analisadas (23 e 320°C).

# Capítulo 5

## Conclusão

1. A simulação termodinâmica indica a presença da fase de Laves  $Mn_2Zr$  para todas as ligas analisadas. Essa fase é indesejada pois tem elevada interação com o hidrogênio o que poderia aumentar a presença de hidretos e diminuir a vida útil das varetas;
2. Os diagramas de Scheil indicam que ocorrerá microsegregação dos elementos de liga durante a solidificação em todas as ligas analisadas. Também indicam que ocorrerá formação da fase de Laves ao final da solidificação em todas as ligas analisadas, em diferentes temperaturas e quantidades. Se de fato isso ocorrer, deve-se realizar um tratamento térmico de solubilização antes de iniciar o processamento termomecânico dessas ligas;
3. A fase de Laves está diretamente associada à adição de Mn;
4. A adição de Nb não alterou a quantidade da fase de Laves nas temperaturas analisadas (23 e 320°C);
5. As ligas Zr-1Nb-0,1Mn e Zr-1Nb-0,2Mn possuem maior quantidade de precipitados de (Zr-Nb)- $\beta$  a 650°C (temperatura do tratamento térmico final) que a liga de referência Zr-1Nb. Visto que esses precipitados aumentam a resistência à corrosão das ligas de Zr-Nb [60], uma maior quantidade dessa fase é benéfica para a performance do material em operação;
6. Visto que o estudo de Pintor[61] indicou que a adição de Mn nas ligas Zr-(1-x)Nb-xMn ( $x = 0,1; 0,2$  e  $0,4$ ) diminui a absorção de hidrogênio, pode-se inferir que, após o processamento, não houve a formação da fase de Laves. Como a adição de Nb não altera o comportamento da fase de Laves, a adição de Nb nas ligas testadas por Pintor[61] resultaria nas composições analisadas nesse trabalho (ligas Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn). Portanto, é esperado

que, após o processamento, não ocorra a precipitação da fase de Laves nas ligas analisadas no presente trabalho;

7. Assim, como o manganês diminui a absorção de hidrogênio nas ligas Zr-Nb-Mn, as ligas mais promissoras para posterior análise experimental são as Zr-1Nb-0,4Mn e Zr-2,5Nb-0,4Mn. Além disso, as ligas Zr-1Nb-0,1Mn e Zr-1Nb-0,2Mn também devem ser analisadas experimentalmente devido ao potencial aumento da quantidade de precipitados de Nb- $\beta$ .

# Capítulo 6

## Sugestões para Trabalhos Futuros

- Fundir e processar as ligas propostas, a fim de validar ou não a simulação feita nesse trabalho, realizando a caracterização das microestruturas em cada etapa do processo;
- Utilizar o *Console Mode* do Thermo-Calc para adicionar dados do sistema binário Zr-Mn[94], o que possibilitaria uma análise termodinâmica mais precisa do sistema Zr-Nb-Mn;
- Estudar a cinética de precipitação da fase de Laves no sistema Zr-Nb-Mn;

# Referências Bibliográficas

- [1] IAEA, I. A. E. A. “Nuclear Power for Sustainable Development”. Disponível em: <<https://www.iaea.org/sites/default/files/np-sustainable-development.pdf>>. (Acesso em: 14/09/2021).
- [2] ASSOCIATION, W. N. “Nuclear Energy and Sustainable Development”. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/nuclear-energy-and-sustainable-development.aspx>>. (Acesso em: 31/08/2021).
- [3] ASSOCIATION, W. N. “Nuclear Power in the World Today”. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>>. (Acesso em: 27/08/2021).
- [4] IAEA, I. A. E. A. “Operational and Long-Term Shutdown Reactors”. Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/OperationalReactorsByCountry.aspx>>. (Acesso em: 01/09/2021).
- [5] IAEA, I. A. E. A. “Under Construction Reactors”. Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/UnderConstructionReactorsByCountry.aspx>>. (Acesso em: 27/08/2021).
- [6] DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL, M. “Plano Nacional de Energia 2050”. Empresa de Pesquisa Energética, pp. 1–243, 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-563/Relatorio%20Final%20do%20PNE%202050.pdf>>.
- [7] TEMER, M., ETCHEGOYEN, S. W. “DECRETO Nº 9.600, DE 5 DE DEZEMBRO DE 2018”. Disponível em: <[https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/53757734/](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/53757734/)>.

do1-2018-12-06-decreto-n-9-600-de-5-de-dezembro-de-2018-53757633>.  
(Acesso em: 03/03/2022).

[8] ELETRONUCLEAR. “Angra 3”. . Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Angra-3.aspx>>. (Acesso em: 03/09/2021).

[9] HOJE, E. “O panorama da energia nuclear em 2018”. Disponível em: <<https://energiahoje.editorabrasilenergia.com.br/olga-simbalista-da-aben-o-panorama-da-energia-nuclear-em-2018/>>. (Acesso em: 03/09/2021).

[10] RIBEIRO, R. M. *Interação hidrogênio-microestrutura em ligas a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares*. Tese de D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/teses/2014/492--465/file>>.

[11] WHATISNUCLEAR.COM. “History of Nuclear Energy”. . Disponível em: <<https://whatisnuclear.com/history.html>>. (Acesso em: 27/08/2021).

[12] WIKIPEDIA. “Fukushima Daiichi Nuclear Disaster”. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima\\_Daiichi\\_nuclear\\_disaster](https://en.wikipedia.org/wiki/Fukushima_Daiichi_nuclear_disaster)>. (Acesso em: 27/08/2021).

[13] ASSOCIATION, W. N. “Treatment and Conditioning of Nuclear Waste”. . Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-wastes/treatment-and-conditioning-of-nuclear-wastes.aspx>>. (Acesso em: 11/09/2021).

[14] ASSOCIATION, W. N. “World Uranium Mining Production”. . Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>>. (Acesso em: 31/08/2021).

[15] OURWORLDINDATA.ORG. “Electricity Mix”. . Disponível em: <<https://ourworldindata.org/electricity-mix>>. (Acesso em: 11/09/2021).

[16] IAEA, I. A. E. A. “Nuclear Share of Electricity Generation in 2020”. . Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/WorldStatistics/NuclearShareofElectricityGeneration.aspx>>. (Acesso em: 01/09/2021).

- [17] ASSOCIATION, W. N. “Nuclear Power in Brazil”. . Disponível em: <<https://world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-a-f/brazil.aspx>>. (Acesso em: 03/09/2021).
- [18] OURWORLDINDATA.ORG. “Brazil: Energy Country Profile”. . Disponível em: <<https://ourworldindata.org/energy/country/brazil?country=~BRA>>. (Acesso em: 03/09/2021).
- [19] OURWORLDINDATA.ORG. “Renewable Energy”. . Disponível em: <<https://ourworldindata.org/renewable-energy>>. (Acesso em: 03/09/2021).
- [20] ELETRONUCLEAR. “Angra 1”. . Disponível em: <<https://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Angra-1.aspx>>. (Acesso em: 03/09/2021).
- [21] ELETRONUCLEAR. “Angra 2”. . Disponível em: <<https://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Angra-2.aspx>>. (Acesso em: 03/09/2021).
- [22] DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL, M. “Geração Termonuclear - Plano Nacional de Energia 2030”. Eletrobrás, pp. 1–144, 2007. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-165/topico-173/PNE%202030%20-%20Geraç~ao%20Termonuclear.pdf>>.
- [23] IAEA, I. A. E. A. “PRIS - Power Reactor Information System”. . Disponível em: <<https://pris.iaea.org/PRIS/home.aspx>>. (Acesso em: 25/08/2021).
- [24] ASSOCIATION, W. N. “Nuclear Power Reactors”. . Disponível em: <<https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [25] WHATISNUCLEAR.COM. “What is a Nuclear Reactor”. . Disponível em: <<https://whatisnuclear.com/reactors.html>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [26] SZKLO, A. “Energia Nuclear - Conceitos Básicos”. 2019. Material Suplementar da Disciplina Fontes Alternativas de Energia - Programa de Planejamento Energético - PPE/COPPE.

- [27] INTELIGENTE, E. “Como Funciona: Usina Nuclear”. Disponível em: <<https://energiainteligenteufjf.com.br/como-funciona/como-funciona-usina-nuclear/>>. (Acesso em: 25/08/2021).
- [28] NUCLEARPOWER.COM. “Control Rods”. . Disponível em: <<https://www.nuclear-power.com/nuclear-power-plant/control-rods/>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [29] ELETRONUCLEAR. “Informações de Angra 1”. . Disponível em: <<https://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Informacoes-de-Angra-1.aspx>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [30] ASSOCIATION, W. N. “Nuclear Fuel and its Fabrication”. . Disponível em: <<https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/conversion-enrichment-and-fabrication/fuel-fabrication.aspx>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [31] NUCLEARPOWER.COM. “Nuclear Fuel”. . Disponível em: <<https://www.nuclear-power.com/nuclear-power-plant/nuclear-fuel/>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [32] ELETRONUCLEAR. “Informações de Angra 2”. . Disponível em: <<http://www.eletronuclear.gov.br/Nossas-Atividades/Paginas/Informacoes-de-Angra-2.aspx>>. (Acesso em: 26/08/2021).
- [33] WIESENACK, W. “Nuclear fuel assembly design and fabrication”. In: *Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering*, Elsevier, pp. 203–233, 2012. doi: 10.1533/9780857096388.2.203. Disponível em: <<https://doi.org/10.1533/9780857096388.2.203>>.
- [34] DUAN, Z., YANG, H., SATOH, Y., et al. “Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors”, *Nuclear Engineering and Design*, v. 316, pp. 131–150, maio 2017. doi: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.031. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2017.02.031>>.
- [35] “Chapter 16 Thermo-mechanical processing of hexagonal alloys”. In: *Pergamon Materials Series*, Elsevier, pp. 449–473, 2007. doi: 10.1016/S1470-1804(07)80020-4. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80020-4](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80020-4)>.
- [36] DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL, M. “Balanço Mineral Brasileiro - 2001 (Zircônio)”. pp. 1–19, 2001. Disponível em: <<https://www.gov.br/>>

anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio/view>.

- [37] SAGIROUN, M. I., CAO, X. R., HELAL, W. M., et al. “A Review of Development of Zirconium Alloys as a Fuel Cladding Material and its Oxidation Behavior at High-Temperature Steam”, *International Journal of Engineering Research in Africa*, v. 46, pp. 7–14, jan. 2020. doi: 10.4028/www.scientific.net/jera.46.7. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jera.46.7>>.
- [38] DE MINAS E ENERGIA DO BRASIL, M. “Sumário Mineral Brasileiro 2017”. pp. 1–211, 2017. Disponível em: <[https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral\\_2017](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017)>.
- [39] INTERNATIONAL, A. “ASM Metals HandBook Volume 02 - Properties and Selection - Nonferrous Alloys and Special-Purpose”. . Disponível em: <[https://www.asminternational.org/materials-resources/results/-/journal\\_content/56/10192/06951G/PUBLICATION](https://www.asminternational.org/materials-resources/results/-/journal_content/56/10192/06951G/PUBLICATION)>.
- [40] BANERJEE, S. “Nuclear Applications: Zirconium Alloys”. Elsevier, pp. 6287–6299, 2001. doi: 10.1016/b0-08-043152-6/01117-7. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01117-7>>.
- [41] “Phases and Crystal Structures”. In: *Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Elsevier, pp. 1–86, 2007. doi: 10.1016/s1470-1804(07)80054-x. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S147018040780054X>>.
- [42] KRISHNAN, R., ASUNDI, M. K. “Zirconium alloys in nuclear technology”, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, v. 4, pp. 41–56, 1981. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02843474>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF02843474#citeas>>.
- [43] LEMAIGNAN, C. “Zirconium Alloys: Properties and Characteristics”. In: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, pp. 217–232, 2012. doi: 10.1016/b978-0-08-056033-5.00015-x. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00015-x>>.
- [44] INTERNATIONAL, A. “ASM Metals HandBook Volume 03 - Alloy Phase Diagrams”. . Disponível em: <[https://www.asminternational.org/materials-resources/results/-/journal\\_content/56/10192/06951G/PUBLICATION](https://www.asminternational.org/materials-resources/results/-/journal_content/56/10192/06951G/PUBLICATION)>.

org/materials-resources/results/-/journal\_content/56/10192/06951G/PUBLICATION>.

- [45] PAHUTOVÁ, M., KUCHAROVÁ, K., CADEK, J. “Martensitic zirconium alloys: Influence of chemical composition on creep characteristics”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 131, n. 1, pp. 20–31, mar. 1985. doi: 10.1016/0022-3115(85)90420-9. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90420-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90420-9)>.
- [46] CHEOL, N., KIM, K.-H., LEE, M.-H., et al. “Effect of Alloying Elements on the Thermal Creep of Zirconium Alloys”, *Journal of the Korean Nuclear Society*, v. 32, n. 4, pp. 372–378, 2000. Disponível em: <<https://www.koreascience.or.kr/article/JAK0200011921633622.pdf>>.
- [47] CHUN, Y., HWANG, S., KIM, M., et al. “Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr–Nb–(Sn)–Mo experimental alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 265, n. 1-2, pp. 28–37, fev. 1999. doi: 10.1016/s0022-3115(98)00651-5. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(98\)00651-5](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(98)00651-5)>.
- [48] YANG, H., SHEN, J., MATSUKAWA, Y., et al. “Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys”, *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 52, n. 9, pp. 1162–1173, jan. 2015. doi: 10.1080/00223131.2014.996622. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00223131.2014.996622>>.
- [49] ISOBE, T., MATSUO, Y. “Development of Highly Corrosion Resistant Zirconium-Base Alloys”. In: *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*, ASTM International, pp. 346–346–22. doi: 10.1520/stp25517s. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/stp25517s>>.
- [50] LEE, J., HWANG, S. “Effect of Mo addition on the corrosion resistance of Zr-based alloy in water containing LiOH”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 321, n. 2-3, pp. 238–248, set. 2003. doi: 10.1016/s0022-3115(03)00275-7. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(03\)00275-7](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(03)00275-7)>.
- [51] HONG, H. S., KIM, S. J., LEE, K. S. “Influence of dilute silicon addition on the oxidation resistance and tensile properties of modified Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 304, n. 1, pp. 8–14, jul. 2002. doi: 10.1016/s0022-3115(02)00875-9. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(02\)00875-9](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(02)00875-9)>.

- [52] SELL, H.-J., TRAPP-PRITSCHING, S., GARZAROLLI, F., et al. “Effect of Alloying Elements and Impurities on in-BWR Corrosion of Zirconium Alloys”, *Journal of ASTM International*, v. 3, n. 1, pp. 12372, 2006. doi: 10.1520/jai12372. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/jai12372>>.
- [53] MATSUNAGA, T., ABE, T., ITOH, S., et al. “Suppression of ambient temperature creep by eutectic phase for hexagonal close-packed metal”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 446, n. 1-3, pp. 113–116, mar. 2014. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.11.046. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.046>>.
- [54] ALATALO, M., WEINERT, M., WATSON, R. E. “Stability of Zr-Al alloys”, *Physical Review B*, v. 57, n. 4, pp. R2009–R2012, jan. 1998. doi: 10.1103/physrevb.57.r2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.57.r2009>>.
- [55] RIBEIRO, R. M., WOYAMES, C. B., DE ALMEIDA, L. H., et al. “Effect of microstructure and addition of alloying elements on hydriding kinetics of Zr–Nb-based alloys”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 47, pp. 17118–17127, dez. 2015. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.043. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.043>>.
- [56] CHEN, L., WANG, X., GONG, W., et al. “Effect of yttrium addition on microstructure and orientation of hydride precipitation in Zr-1Nb alloy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 36, pp. 21116–21126, dez. 2014. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.098. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.098>>.
- [57] HONG, H. S., MOON, J. S., KIM, S. J., et al. “Investigation on the oxidation characteristics of copper-added modified Zircaloy-4 alloys in pressurized water at 360°C”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 297, n. 2, pp. 113–119, ago. 2001. doi: 10.1016/s0022-3115(01)00601-8. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(01\)00601-8](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(01)00601-8)>.
- [58] HONG, H. S., KIM, H. S., KIM, S. J., et al. “Effects of copper addition on the tensile properties and microstructures of modified Zircaloy-4”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 280, n. 2, pp. 230–234, jul. 2000. doi: 10.1016/s0022-3115(00)00014-3. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(00\)00014-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(00)00014-3)>.

- [59] YANG, H., MATSUKAWA, Y., KANO, S., et al. “Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr–Nb binary alloys”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 481, pp. 117–124, dez. 2016. doi: 10.1016/j.jnucmat.2016.09.016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.09.016>>.
- [60] ITO, M., KO, K., MUTA, H., et al. “Effect of Nb addition on the terminal solid solubility of hydrogen for Zr and Zircaloy-4”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 446-447, pp. 451–454, out. 2007. doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.084. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.084>>.
- [61] DE BRITO PINTOR, T. *Interação do hidrogênio com a microestrutura da liga Zr-Nb-Mn para aplicação em reatores nucleares*. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2018. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2018-1/874--796/file>>.
- [62] EDUARDO, B. P. *Influência do processamento na textura cristalográfica de ligas Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear*. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2020. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2020-2/741--671/file>>.
- [63] XIE, X., ZHANG, J., YAO, M., et al. “Oxide microstructural evolution of Zr–0.7Sn–0.35Nb–0.3Fe alloys containing Ge corroded in lithiated water”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 451, n. 1-3, pp. 255–263, ago. 2014. doi: 10.1016/j.jnucmat.2014.03.051. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.051>>.
- [64] MENG, X., NORTHWOOD, D. O. “Second phase particles in Zircaloy-2”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 168, n. 1-2, pp. 125–136, out. 1989. doi: 10.1016/0022-3115(89)90573-4. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(89\)90573-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(89)90573-4)>.
- [65] LIU, J., LI, K., SAYERS, J., et al. “Characterisation of deuterium distributions in corroded zirconium alloys using high-resolution SIMS imaging”, *Acta Materialia*, v. 200, pp. 581–596, nov. 2020. doi: 10.1016/j.actamat.2020.09.040. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.040>>.
- [66] NEOGY, S., SRIVASTAVA, D., CHAKRAVARTTY, J., et al. “Microstructural Evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe Alloys”, *Metallurgical*

*and Materials Transactions A*, v. 38, n. 3, pp. 485–498, mar. 2007. doi: 10.1007/s11661-006-9026-0. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11661-006-9026-0>>.

- [67] GABRIEL, C. W. *Estudo da precipitação de hidretos em ligas de zircônio para aplicações nucleares*. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2011/338--316/file>>.
- [68] NORTHWOOD, D. O. “The development and applications of zirconium alloys”, v. 6, n. 2, pp. 58–70, abr. 1985. doi: 10.1016/0261-3069(85)90165-7. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(85\)90165-7](https://doi.org/10.1016/0261-3069(85)90165-7)>.
- [69] BERTOLO, V. M. B. *Influência do processamento termomecânico na formação de hidretos em liga de zircônio para aplicação nuclear*. Projeto de graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10015887.pdf>>.
- [70] DE OLIVEIRA, L. M. *Síntese e caracterização de liga experimental a base de Zr-Nb para aplicação em reatores nucleares*. Dissertação de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016. Disponível em: <<https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2016-2/244--224/file>>.
- [71] “Diffusional Transformations”. In: *Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Elsevier, pp. 555–716, 2007. doi: 10.1016/s1470-1804(07)80060-5. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(07\)80060-5](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(07)80060-5)>.
- [72] “Chapter 16 Thermo-mechanical processing of hexagonal alloys”. In: *Pergamon Materials Series*, Elsevier, pp. 449–473, 2007. doi: 10.1016/s1470-1804(07)80020-4. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(07\)80020-4](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(07)80020-4)>.
- [73] SAIBABA, N. “Fabrication of seamless calandria tubes by cold pilgering route using 3-pass and 2-pass schedules”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 383, n. 1-2, pp. 63–70, dez. 2008. doi: 10.1016/j.jnucmat.2008.08.045. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.045>>.
- [74] ABE, H., IWAMOTO, T., YAMAMOTO, Y., et al. “Dimensional accuracy of tubes in cold pilgering”, *Journal of Materials Processing Technology*,

v. 231, pp. 277–287, maio 2016. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.01.001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.001>>.

- [75] SINGH, J., MAHESH, S., ROY, S., et al. “A miniature physical simulator for pilgering”, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 237, pp. 126–138, nov. 2016. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.06.009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.06.009>>.
- [76] ALLEN, T., KONINGS, R., MOTTA, A. “Corrosion of Zirconium Alloys”. In: *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, pp. 49–68, 2012. doi: 10.1016/b978-0-08-056033-5.00063-x. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00063-x>>.
- [77] “Interstitial Ordering”. In: *Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Elsevier, pp. 717–781, 2007. doi: 10.1016/s1470-1804(07)80061-7. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1470-1804\(07\)80061-7](https://doi.org/10.1016/s1470-1804(07)80061-7)>.
- [78] GABRIEL, F. S. *Efeitos do hidrogênio e da formação de hidretos nas propriedades mecânicas de ligas de Zr-Nb-Mn para aplicação nuclear*. Projeto de graduação, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10023398.pdf>>.
- [79] SHI, R., LUO, A. A. “Applications of CALPHAD modeling and databases in advanced lightweight metallic materials”, *Calphad*, v. 62, pp. 1–17, set. 2018. doi: 10.1016/j.calphad.2018.04.009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.04.009>>.
- [80] CHANG, Y., CHEN, S., ZHANG, F., et al. “Phase diagram calculation: past, present and future”, *Progress in Materials Science*, v. 49, n. 3-4, pp. 313–345, jan. 2004. doi: 10.1016/s0079-6425(03)00025-2. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(03)00025-2)>.
- [81] CHANG, Y. A., YANG, Y. “APPLICATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS TO RAPIDLY DETERMINE MULTI-COMPONENT PHASE DIAGRAMS”. In: *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier, pp. 273–291, 2007. doi: 10.1016/b978-008044629-5/50008-2. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/b978-008044629-5/50008-2>>.

- [82] SOFTWARE, T.-C. “CALPHAD Methodology”. Disponível em: <<https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/>>. (Acesso em: 20/01/2022).
- [83] FU, S., DONG, J., ZHANG, M., et al. “Alloy design and development of INCONEL718 type alloy”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 499, n. 1-2, pp. 215–220, jan. 2009. doi: 10.1016/j.msea.2007.11.115. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.115>>.
- [84] BODUNRIN, M. O., CHOWN, L. H., VAN DER MERWE, J. W., et al. “On the substitution of vanadium with iron in Ti-6Al-4V: ThermoCalc simulation and processing map considerations for design of low-cost alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 791, pp. 139622, jul. 2020. doi: 10.1016/j.msea.2020.139622. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139622>>.
- [85] SCHMID-FETZER, R., GRÖBNER, J. “Focused Development of Magnesium Alloys Using the Calphad Approach”, *Advanced Engineering Materials*, v. 3, n. 12, pp. 947, dez. 2001. doi: 10.1002/1527-2648(200112)3:12<947::aid-adem947>3.0.co;2-p. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1527-2648\(200112\)3:12<947::aid-adem947>3.0.co;2-p](https://doi.org/10.1002/1527-2648(200112)3:12<947::aid-adem947>3.0.co;2-p)>.
- [86] OF STANDARDS, N. I., TECHNOLOGY. “NIST Center for Neutron Research”. Disponível em: <<https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>>. (Acesso em: 02/02/2022).
- [87] SOFTWARE, T.-C. “Scheil Solidification Simulations”. Disponível em: <<https://thermocalc.com/products/thermo-calc/scheil-solidification-simulations/>>. (Acesso em: 20/01/2022).
- [88] CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering*. Nashville, TN, John Wiley & Sons, nov. 2013.
- [89] SHACKELFORD, J. *Introduction to materials science for engineers*. Philadelphia, PA, Pearson Education, 2005.
- [90] SOFTWARE, T.-C. “TCS Ni-based Superalloys Database”. Disponível em: <<https://thermocalc.com/products/thermo-calc/scheil-solidification-simulations/>>. (Acesso em: 02/02/2022).
- [91] OKAMOTO, H. “Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Sn, Al-Pd, Ba-Gd, Ba-Pr, Cu-P, Dy-Ni, Ga-Mn, Gd-Sb, Gd-Zr, Ho-Te, Lu-Sb, and Mn-Nb”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, v. 35,

n. 1, pp. 105–116, set. 2013. doi: 10.1007/s11669-013-0262-x. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11669-013-0262-x>>.

[92] SCHLESINGER, M. E. “The Mn-Zr (Manganese-Zirconium) System”, *Journal of Phase Equilibria*, v. 20, n. 1, pp. 79–83, jan. 1999. doi: 10.1361/105497199770335983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1361/105497199770335983>>.

[93] KODAMA, T., ANADA, H., KAMINAKA, H. “The site occupancies for the excess manganese atoms and the third element niobium in the intermetallic compound ZrMn<sub>2</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 224, n. 1, pp. 70–75, jun. 1995. doi: 10.1016/0925-8388(94)01473-6. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01473-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01473-6)>.

[94] SI, X., LIU, S., LI, X., et al. “Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Mn–Zr system”, *Calphad*, v. 72, pp. 102243, mar. 2021. doi: 10.1016/j.calphad.2020.102243. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102243>>.

[95] FLANAGAN, T. B., NOH, H., LUO, W., et al. “Thermodynamic characterization of the Zr-Mn-H system Part 2. Reaction of H<sub>2</sub> with two-phase alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 185, n. 2, pp. 339–351, jul. 1992. doi: 10.1016/0925-8388(92)90481-n. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90481-n](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90481-n)>.

# Apêndice A

## Dados do Thermo-Calc

Tabela A.1: Dados da fase de Laves.

Ligas	Fase de Laves					
	Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn a 23°C	Zr-1Nb-xMn e Zr-2,5Nb-xMn a 320°C	Zr-2,5Nb-xMn a 400°C	Zr-1Nb-xMn a 650°C	Fração Molar	Fração Molar
Elemento	Fração Molar	Fração Molar	Fração Molar	Fração Molar	Fração Molar	Fração Molar
Mn	65,1%	54,3%	50,0%	37,7%		
Zr	34,7%	44,6%	48,8%	51,2%		
Nb	0,2%	4,0%	6,1%	11,0%		
Composição (Mn,Nb,Zr) <sub>2</sub> (Mn,Nb,Zr) <sub>1</sub>						
Elemento	Fração local	Fração local	Fração local	Fração local	Fração local	Fração local
Sub-local de rede 1:						
Mn	97,7%	81,5%	75,0%	56,6%		
Zr	2,1%	13,4%	17,5%	31,0%		
Nb	0,2%	5,1%	7,5%	12,4%		
Sub-local de rede 2:						
Zr	100,0%	98,2%	96,8%	91,8%		
Nb	0,0%	1,8%	3,2%	8,2%		
Mn	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%		

Tabela A.2: Dados da distribuição dos elementos nas ligas Zr-1Nb-xMn.

Ligas Zr-1Nb-xMn			
<b>fração de massa na fase ccc</b>			
Elemento	23°C	320°C	650°C
Mn	0,00%	0,00%	0,77%
Nb	100,00%	99,16%	13,01%
Zr	0,00%	0,84%	86,22%
<b>fração de massa na fase Laves</b>			
Elemento	23°C	320°C	650°C
Mn	52,91%	41,71%	26,68%
Nb	0,22%	5,22%	13,17%
Zr	46,88%	53,07%	60,16%
<b>fração de massa na fase hc</b>			
Elemento	23°C	320°C	650°C
Mn	0,00%	0,00%	0,04%
Nb	0,00%	0,07%	0,65%
Zr	100,00%	99,93%	99,31%

Tabela A.3: Dados da distribuição dos elementos nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

Ligas Zr-2,5Nb-xMn			
<b>fração de massa na fase ccc</b>			
Elemento	23°C	320°C	400°C
Mn	0,00%	0,00%	0,01%
Nb	100,00%	99,16%	98,28%
Zr	0,00%	0,84%	1,70%
<b>fração de massa na fase Laves</b>			
Elemento	23°C	320°C	400°C
Mn	52,91%	41,71%	37,51%
Nb	0,22%	5,22%	7,72%
Zr	46,88%	53,07%	54,77%
<b>fração de massa na fase hc</b>			
Elemento	23°C	320°C	400°C
Mn	0,00%	0,00%	0,00%
Nb	0,00%	0,07%	0,16%
Zr	100,00%	99,93%	99,83%

Tabela A.4: Dados do percentual de fases nas ligas Zr-1Nb-xMn.

	% Laves a 23°C	% Laves a 320°C	% Laves a 650°C	%ccc a 23°C	%ccc a 320°C	%ccc a 650°C	%hc a 23°C	%hc a 320°C	%hc a 650°C
Zr-1Nb	0,00%	0,00%	0,00%	1,00%	0,94%	1,99%	99,00%	99,06%	98,01%
Zr-1,0Nb-0,1Mn	0,19%	0,24%	0,15%	1,00%	0,93%	2,65%	98,81%	98,84%	97,20%
Zr-1,0Nb-0,2Mn	0,38%	0,48%	0,54%	1,00%	0,91%	2,26%	98,62%	98,61%	97,20%
Zr-1,0Nb-0,3Mn	0,57%	0,72%	0,93%	1,00%	0,90%	1,86%	98,43%	98,38%	97,21%
Zr-1,0Nb-0,4Mn	0,76%	0,96%	1,31%	1,00%	0,89%	1,47%	98,25%	98,16%	97,21%

Tabela A.5: Dados do percentual de fases nas ligas Zr-2,5Nb-xMn.

	% Laves a 23°C	% Laves a 320°C	% Laves a 400°C	%ccc a 23°C	%ccc a 320°C	%ccc a 400°C	%hc a 23°C	%hc a 320°C	%hc a 400°C
Zr-2,5Nb	0,00%	0,00%	0,00%	2,50%	2,45%	2,38%	97,50%	97,55%	97,62%
Zr-2,5Nb-0,1Mn	0,19%	0,24%	0,26%	2,50%	2,44%	2,36%	97,31%	97,32%	97,38%
Zr-2,5Nb-0,2Mn	0,38%	0,48%	0,52%	2,50%	2,43%	2,34%	97,12%	97,10%	97,13%
Zr-2,5Nb-0,3Mn	0,57%	0,72%	0,79%	2,50%	2,41%	2,32%	96,93%	96,87%	96,89%
Zr-2,5Nb-0,4Mn	0,76%	0,96%	1,06%	2,50%	2,40%	2,30%	96,75%	96,64%	96,64%

# Apêndice B

## Telas do Thermo-Calc

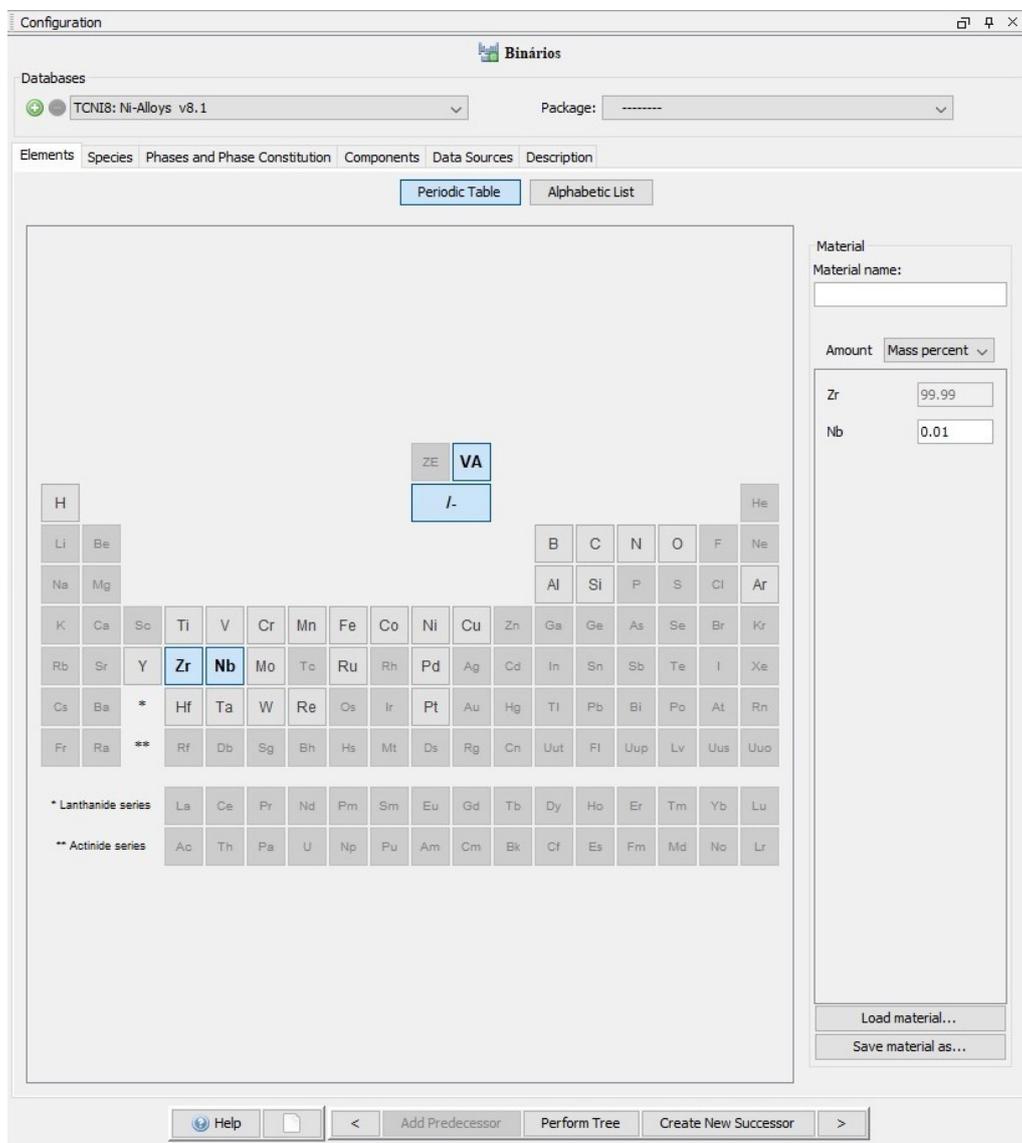


Figura B.1: *System definer* para os diagramas binários.

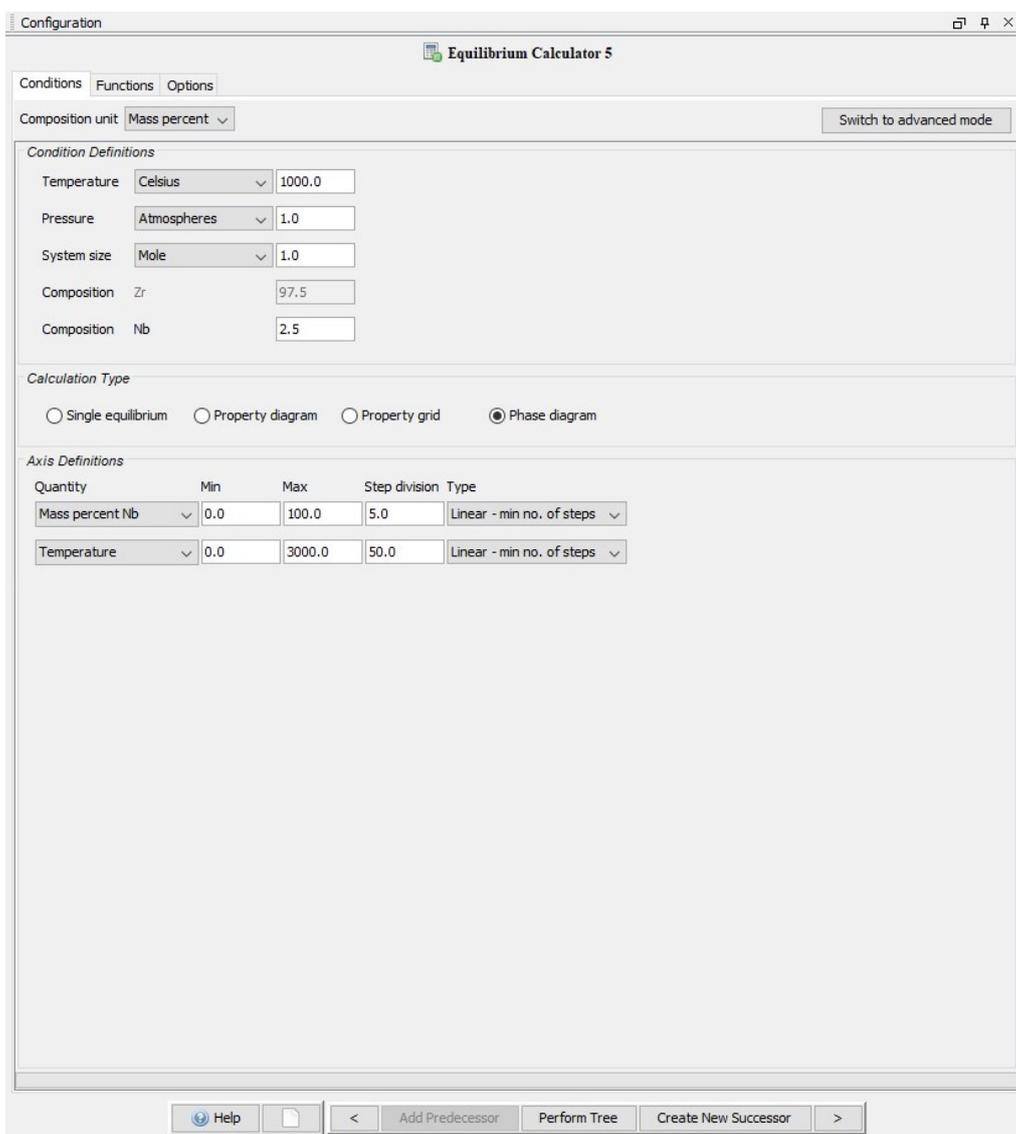


Figura B.2: *Equilibrium calculator* para os diagramas binários.

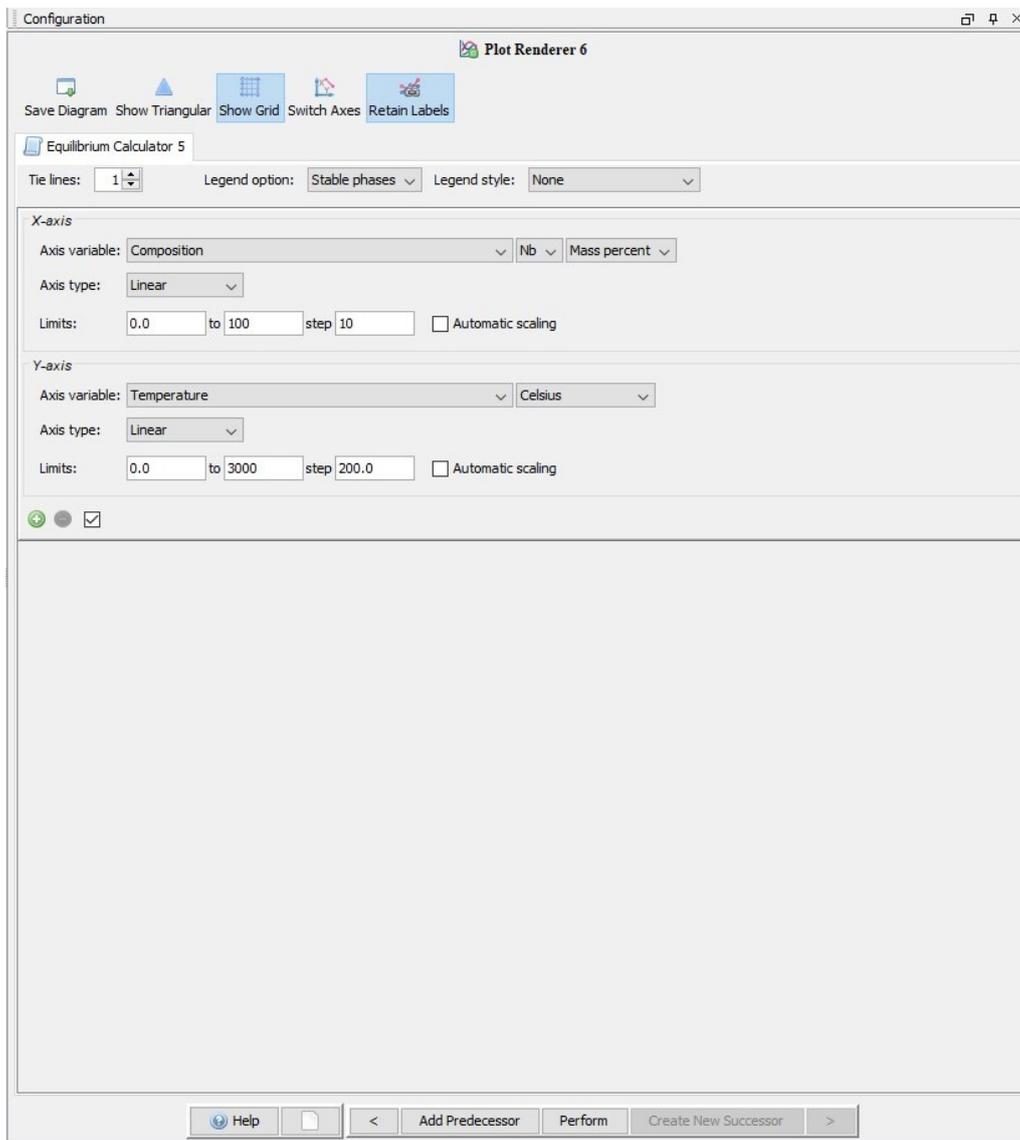


Figura B.3: *Plot renderer* para os diagramas binários.

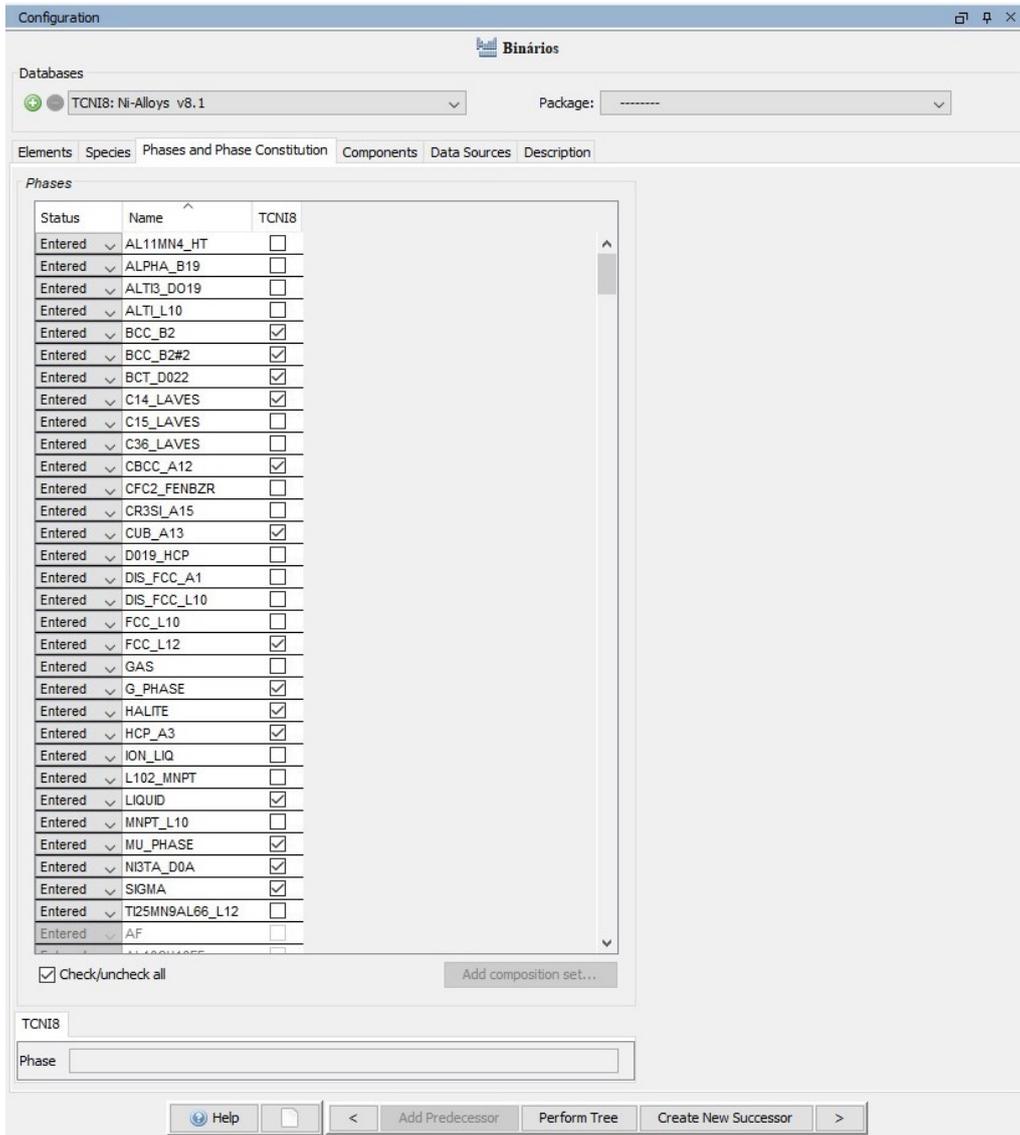


Figura B.4: Detalhe da guia *phases and phase constitution* em *system definer* mostrando a remoção da fase gasosa do diagrama Mn-Nb.

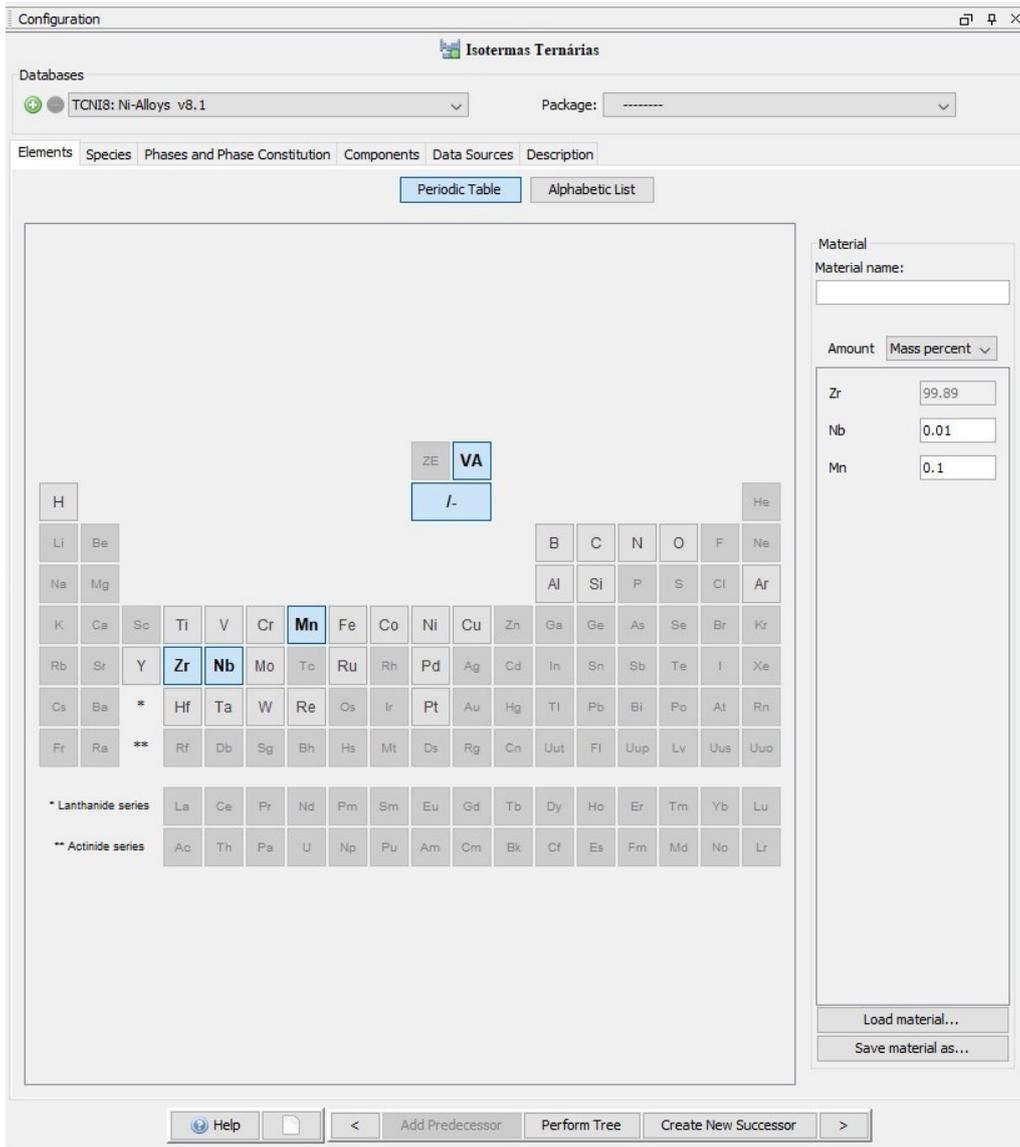


Figura B.5: *System definer* para as isotermas ternárias.

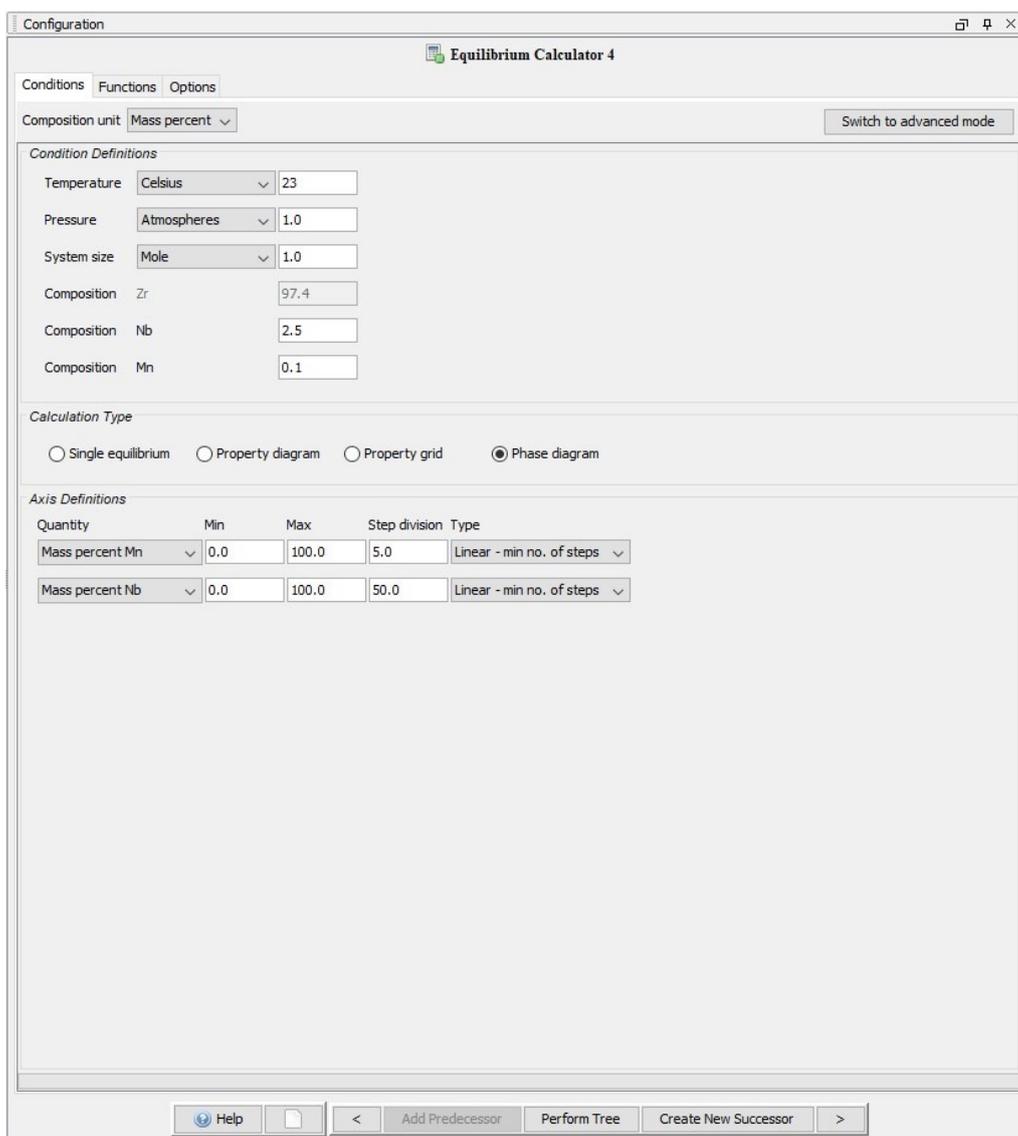


Figura B.6: *Equilibrium calculator* para as isotermas ternárias.

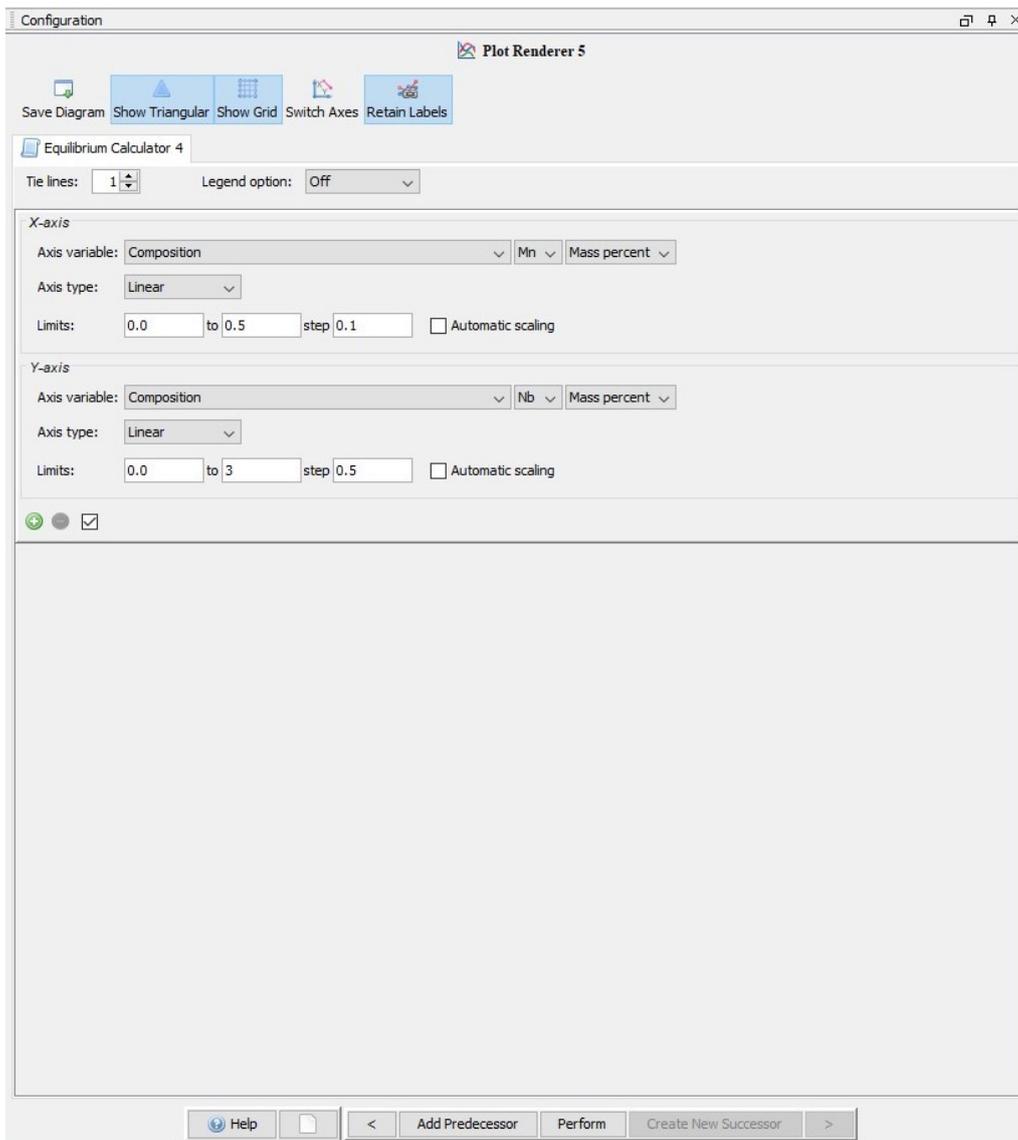


Figura B.7: *Plot renderer* para as isotermas ternárias.

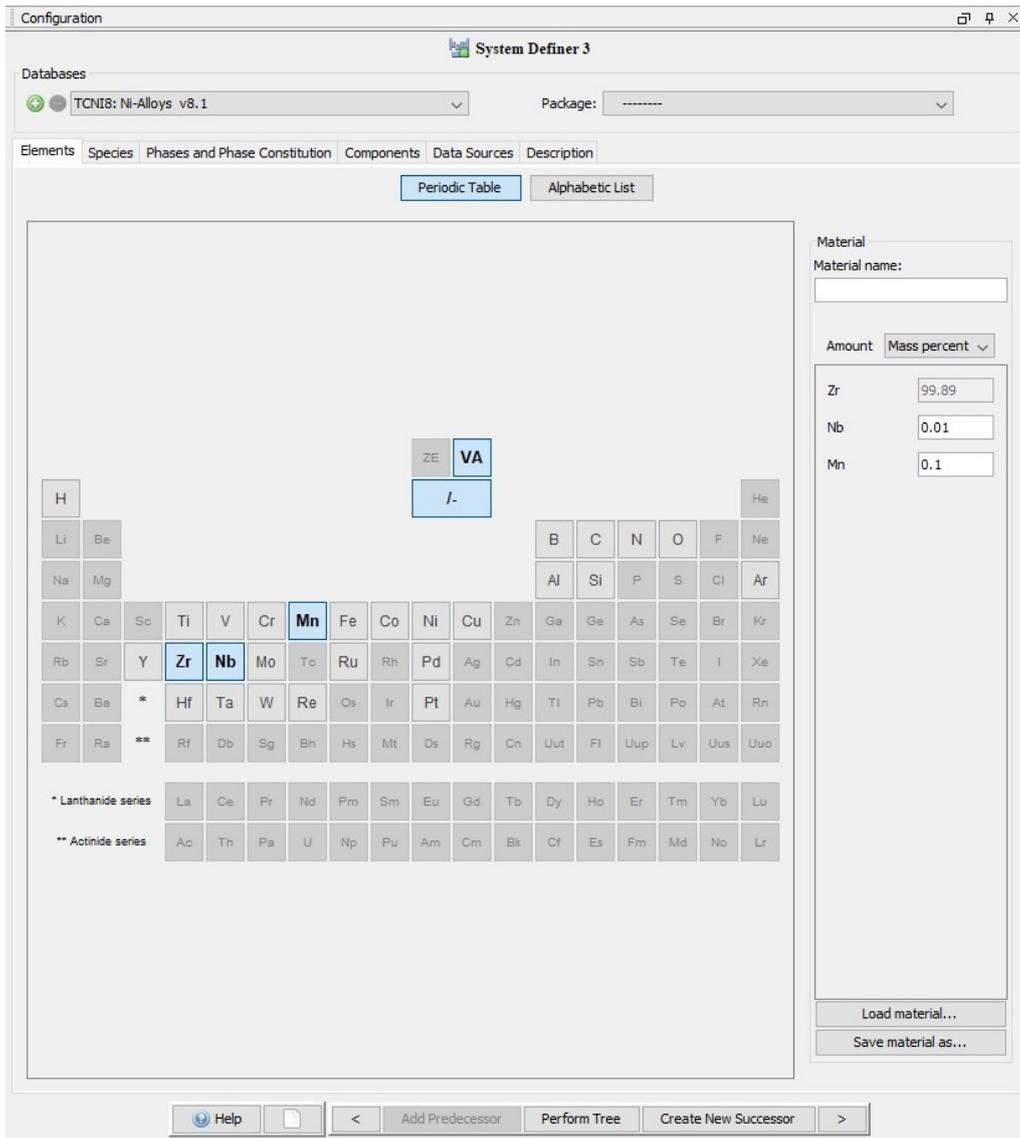


Figura B.8: *System definer* para as isopletas.

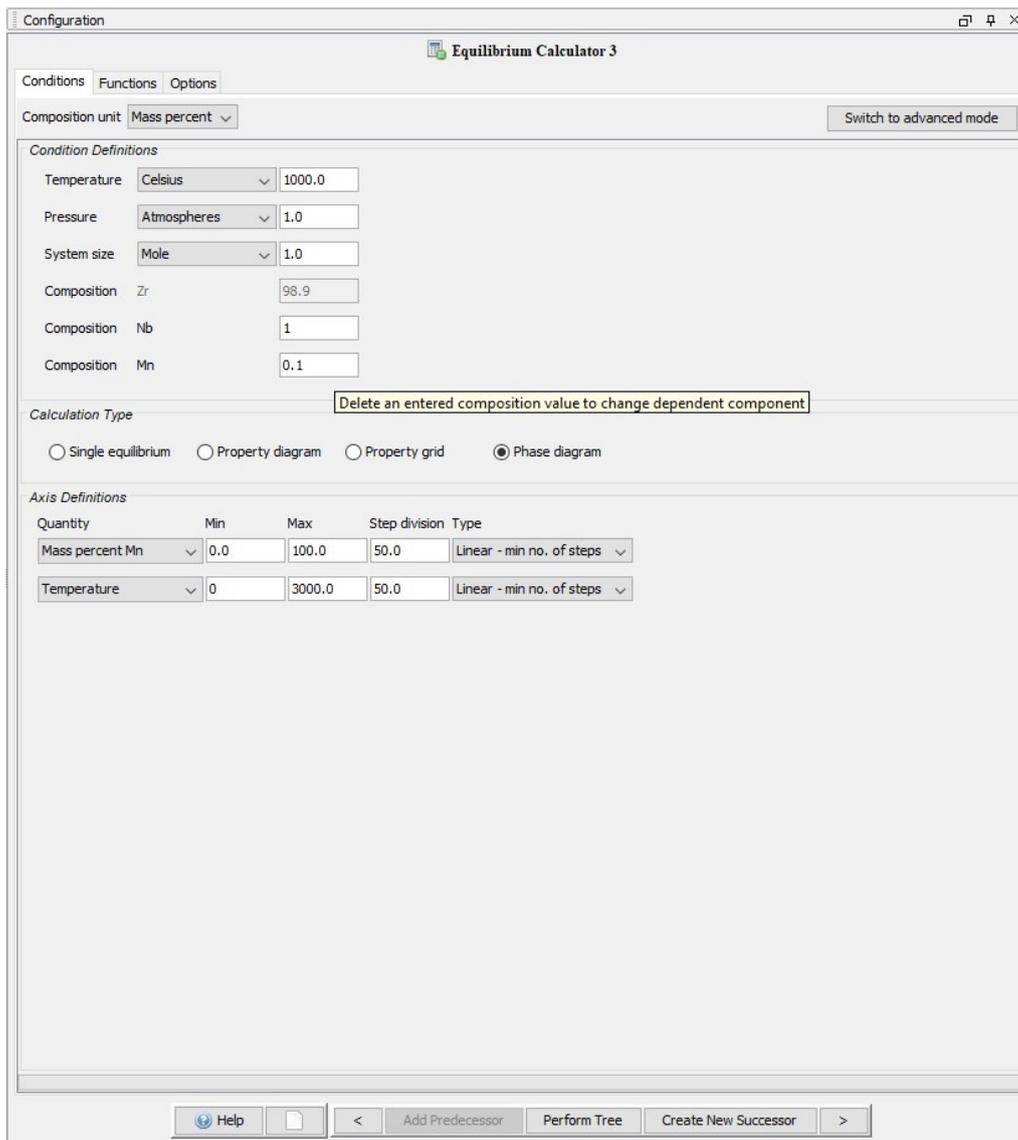


Figura B.9: *Equilibrium calculator* para as isopletras.

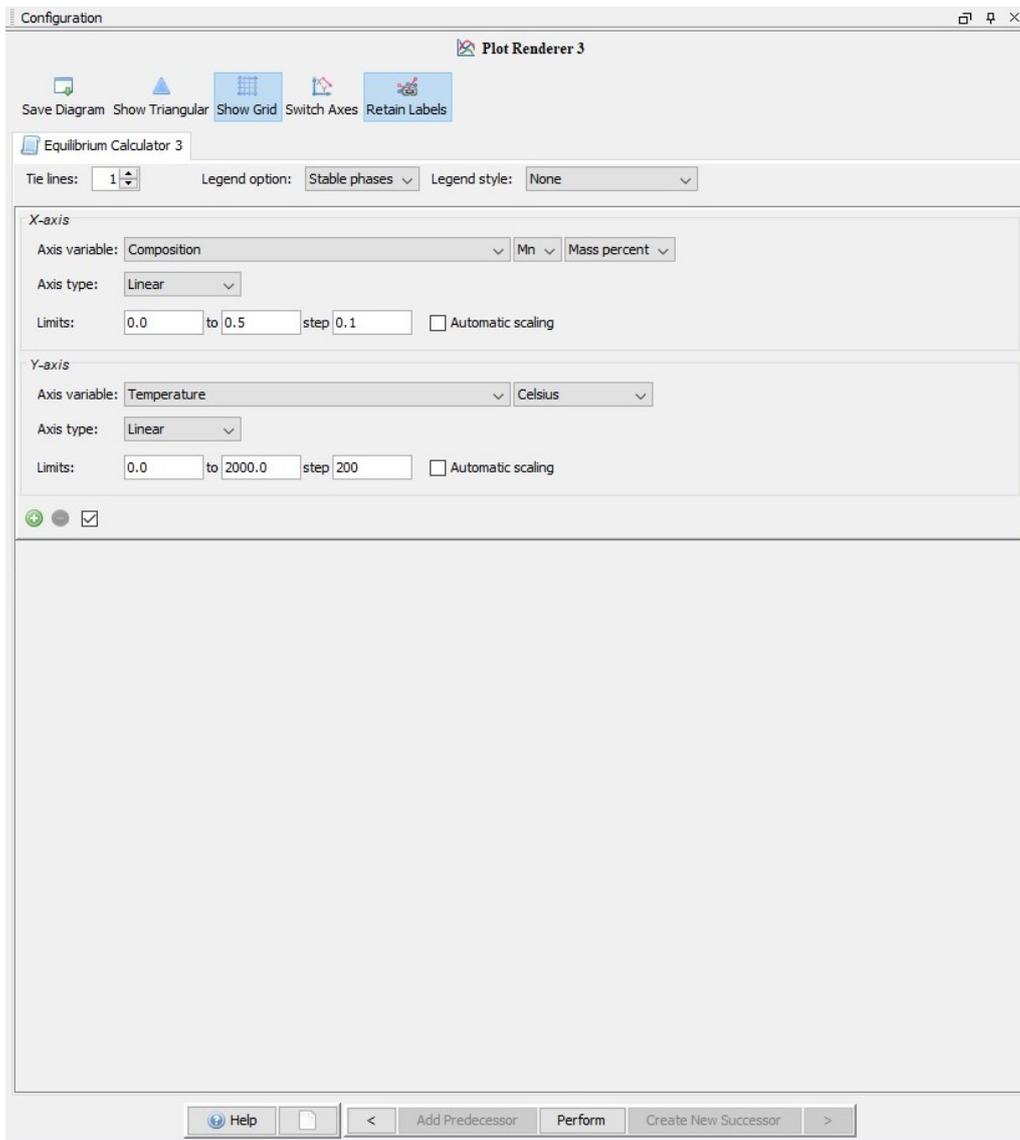


Figura B.10: *Plot renderer* para as isopletras.

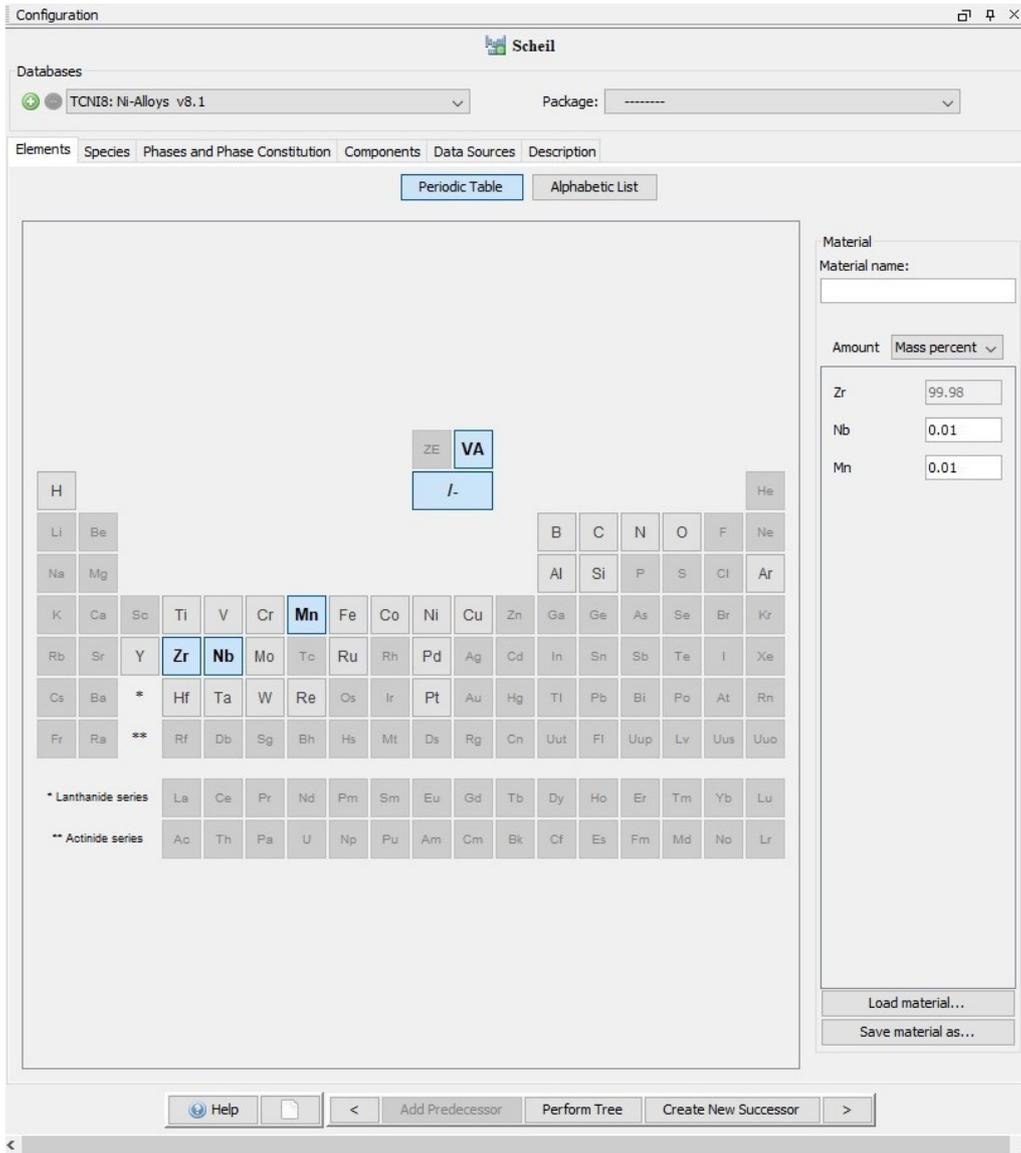


Figura B.11: *System definer* para os Diagramas de Scheil.

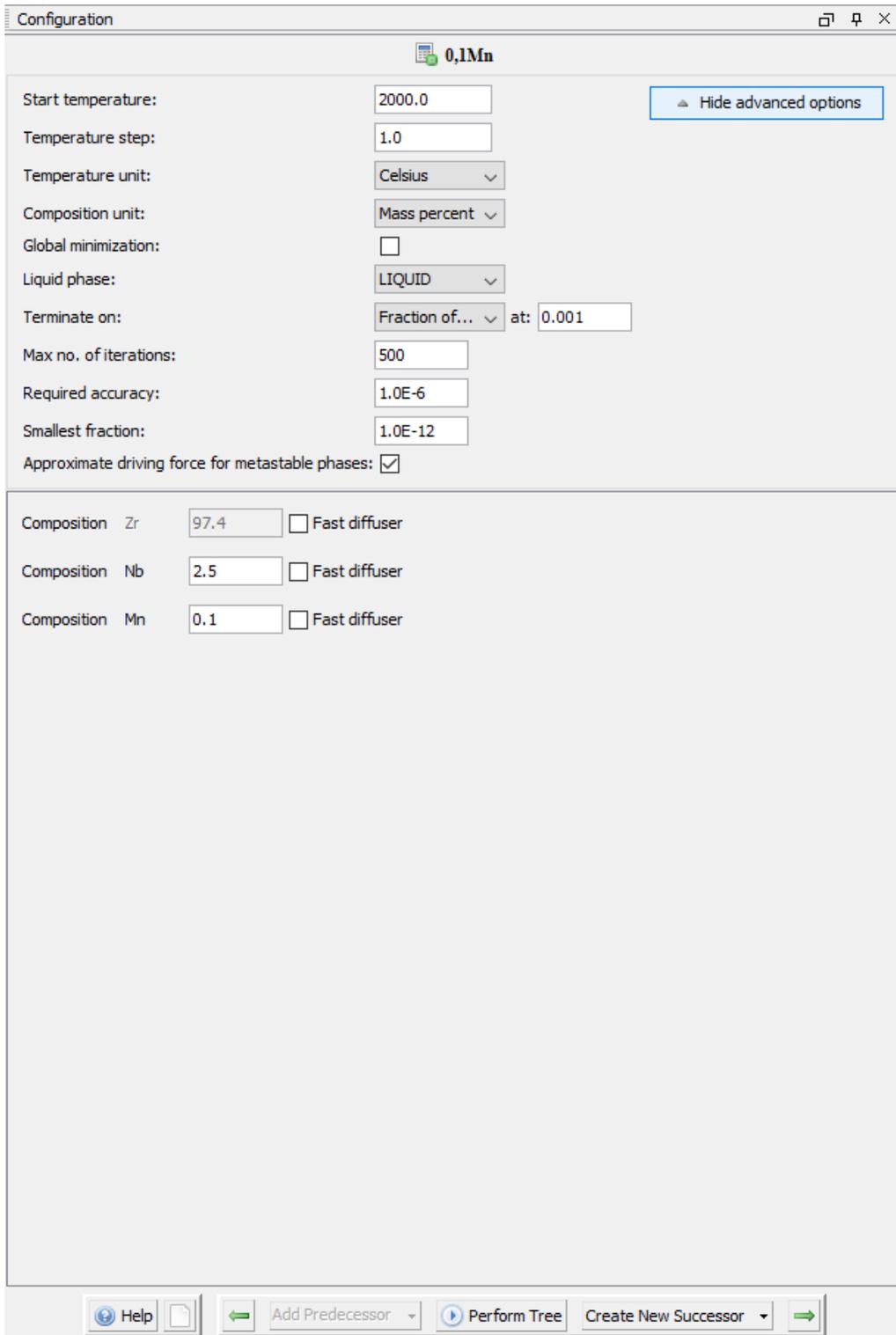


Figura B.12: Scheil *calculator* para os Diagramas de Scheil.

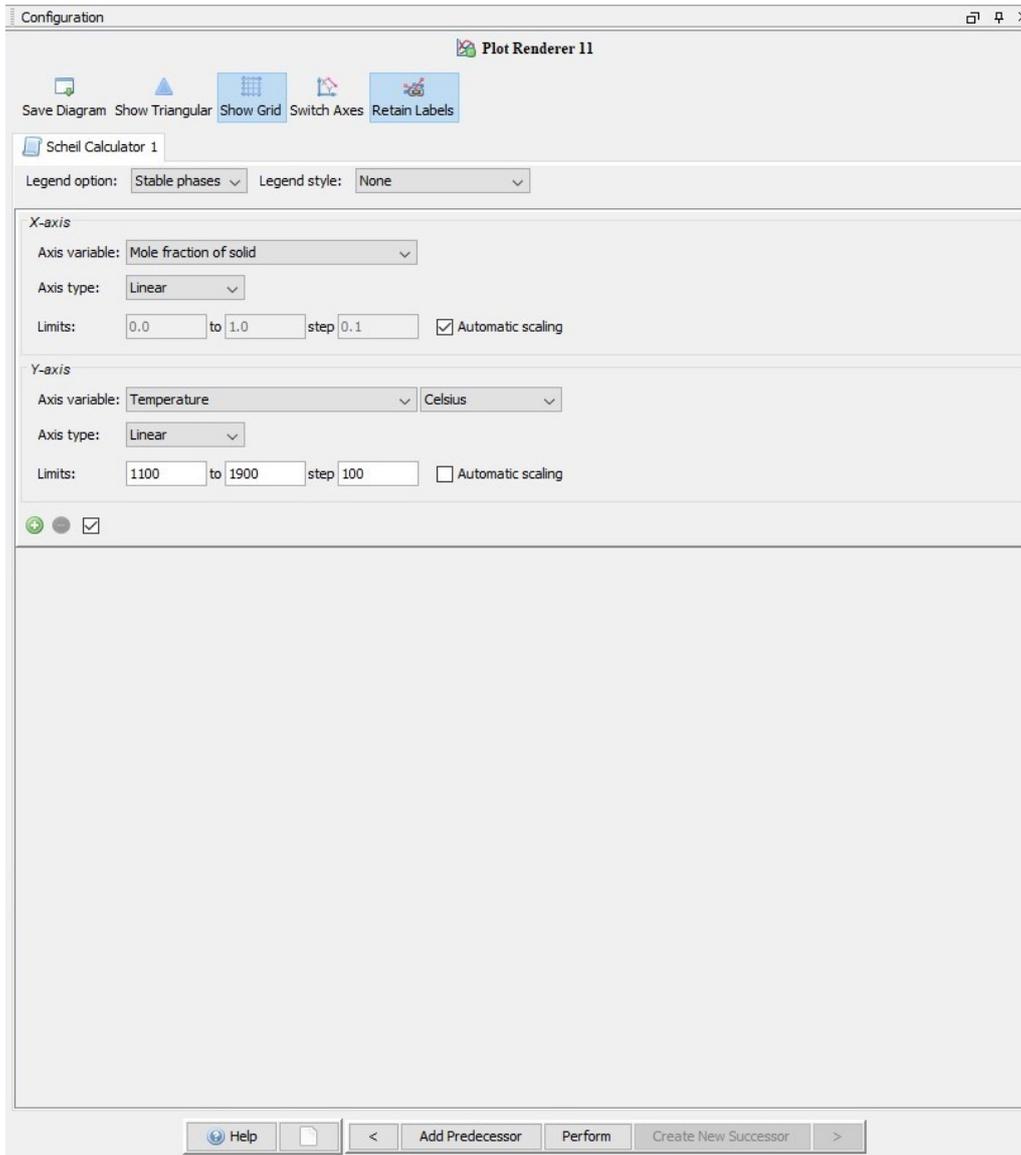


Figura B.13: *Plot renderer* para os Diagramas de Scheil.

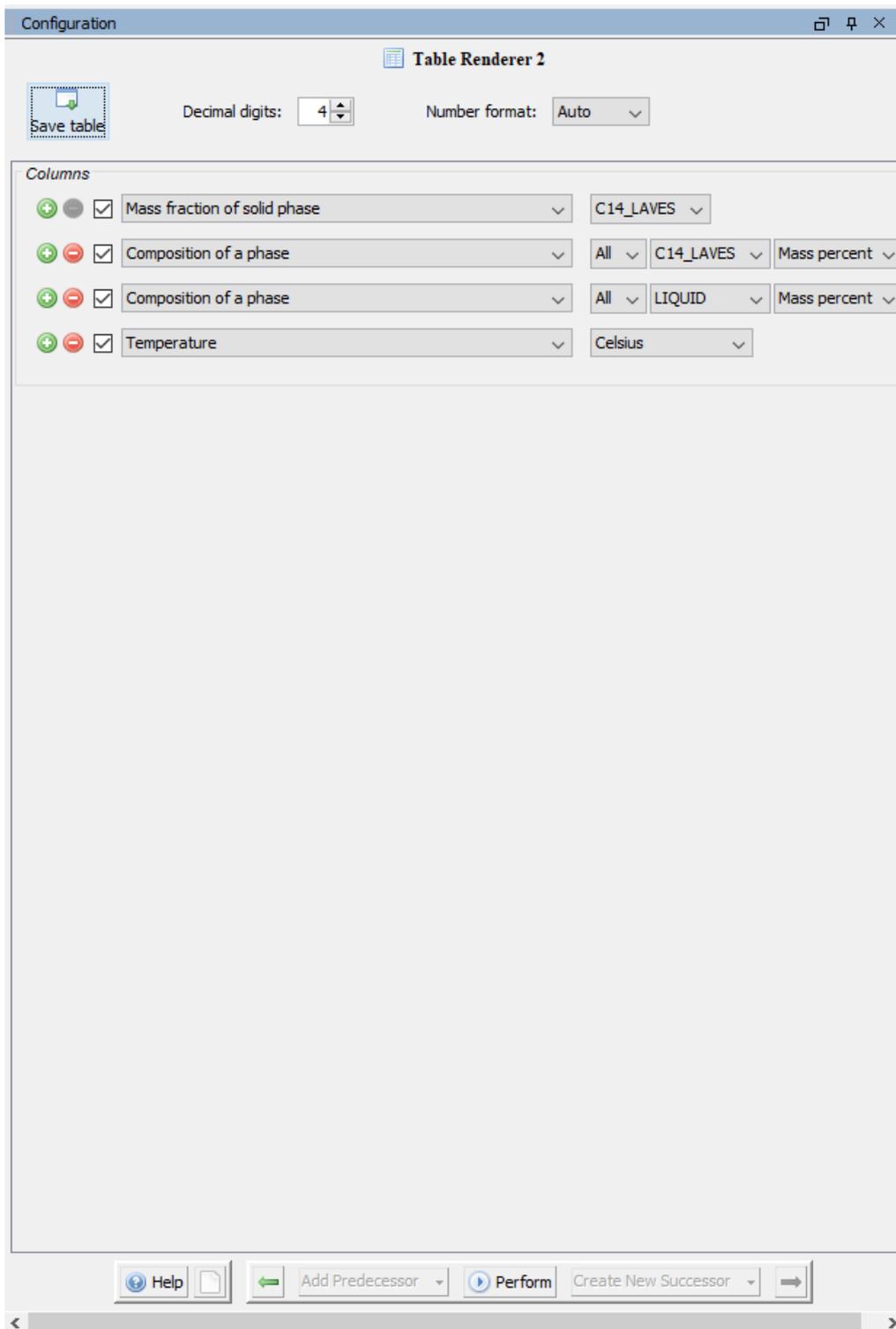


Figura B.14: *Table renderer* para os Diagramas de Scheil.

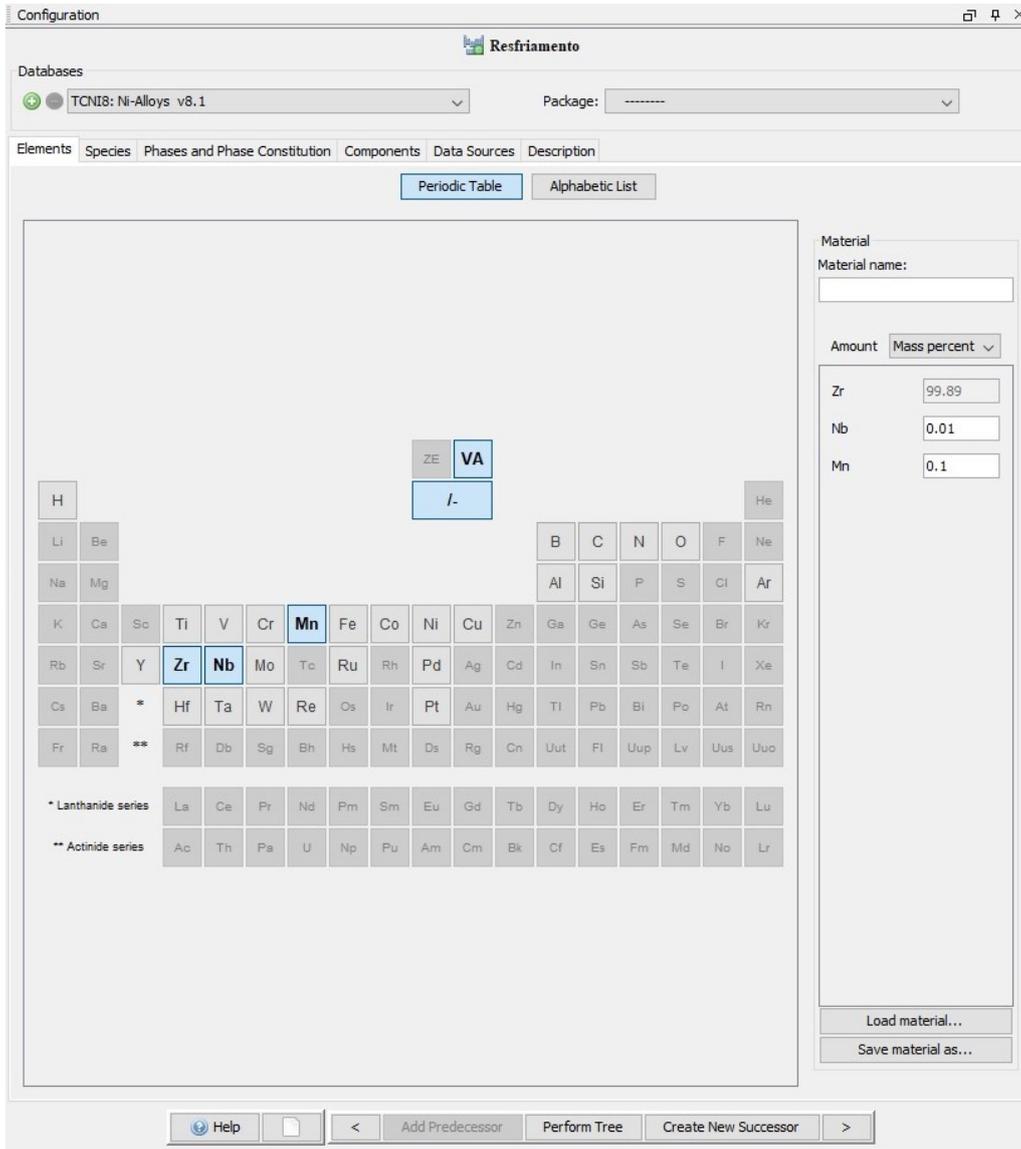


Figura B.15: *System definer* para as curvas de resfriamento.

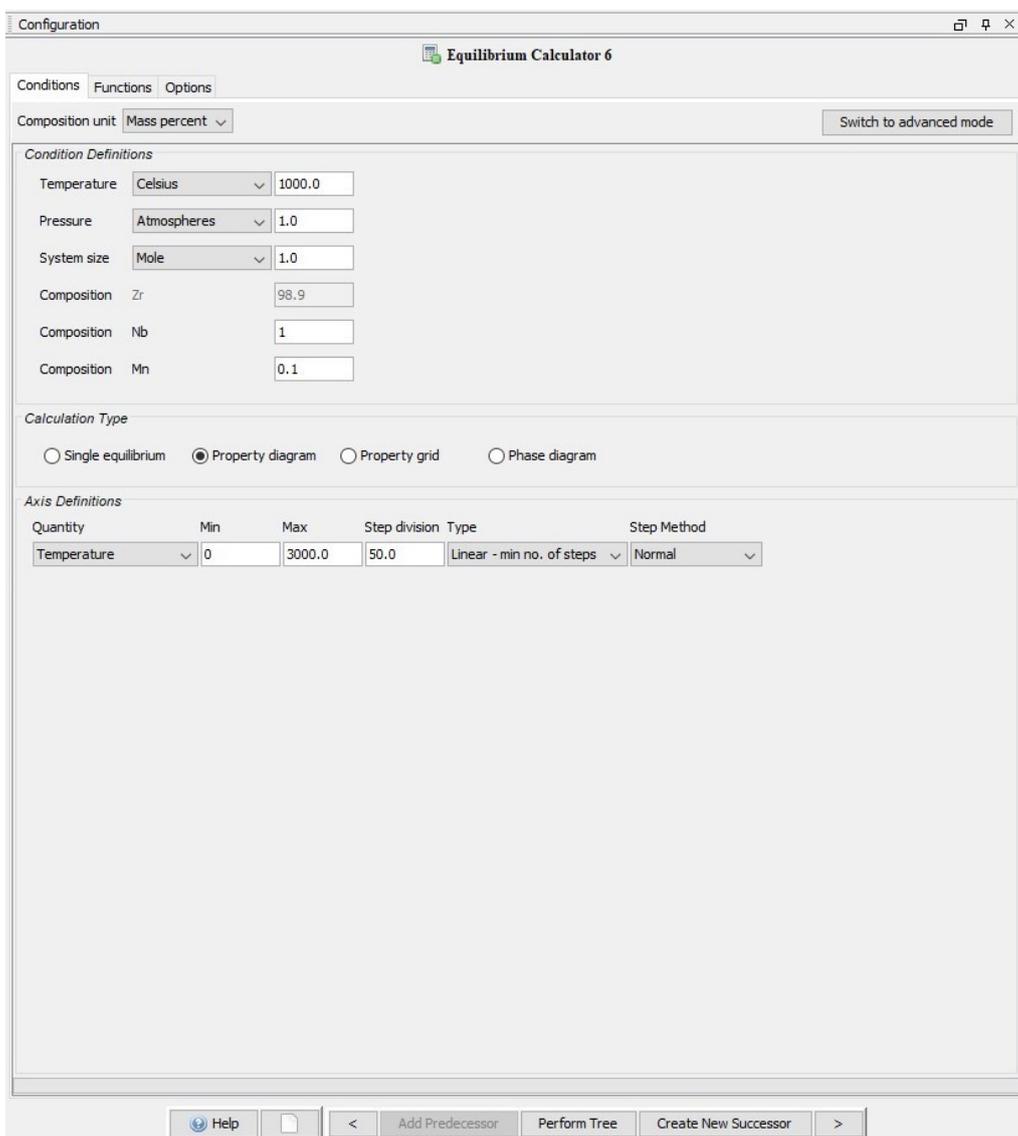


Figura B.16: *Equilibrium calculator* para as curvas de resfriamento.

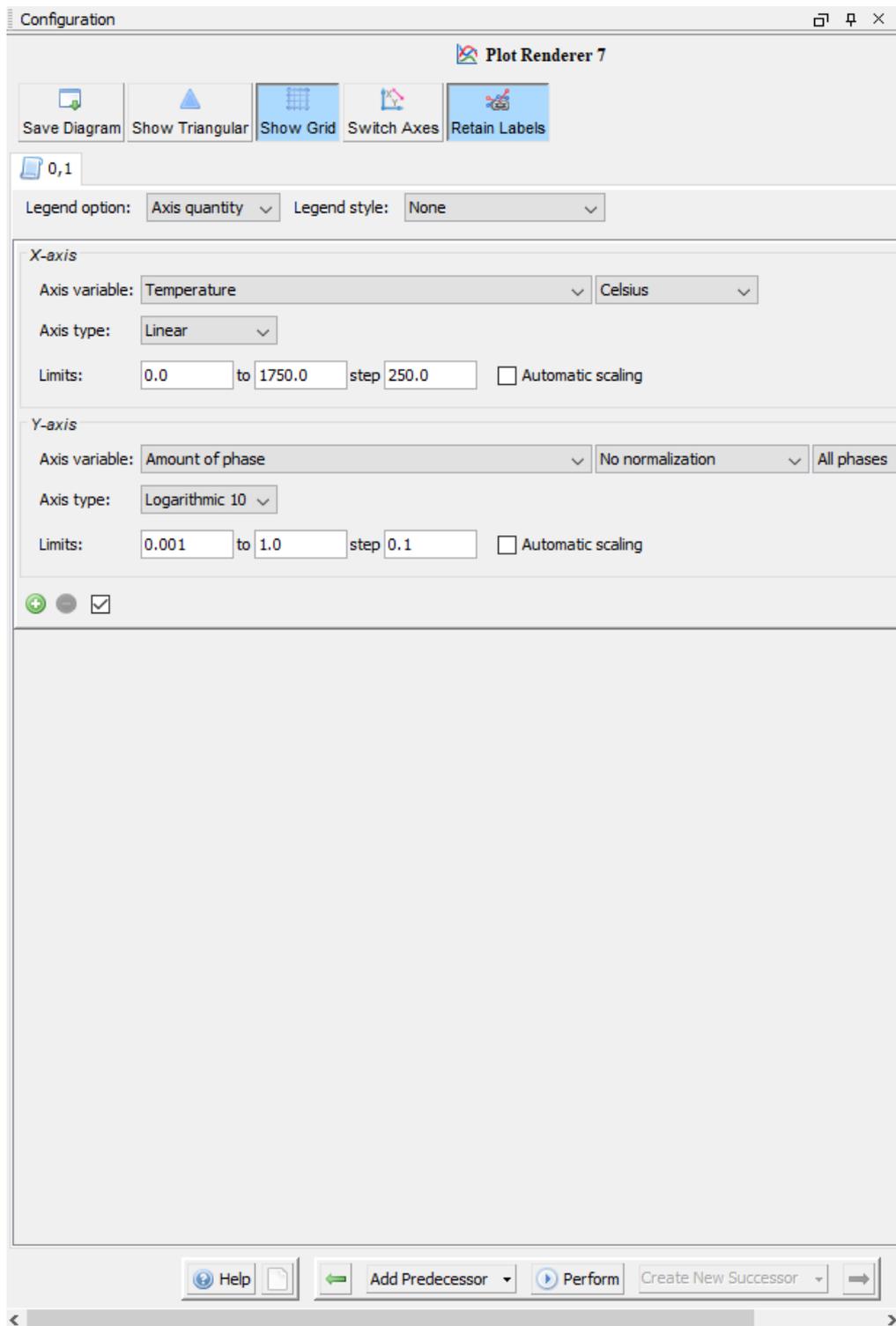


Figura B.17: *Plot renderer* para as curvas de resfriamento.

Configuration

Databases: TCNi8: Ni-Alloys v8.1

Package: .....

Elements: Species Phases and Phase Constitution Components Data Sources Description

Periodic Table Alphabetic List

Material name: Material

Amount: Zr Nb Mn

Material name: Material

Amount: Zr Nb Mn

System

Moles: 1.0000 [g]

Mass: 91.1803 [K]

Temperature: 296.1500 [J]

Total Gibbs Energy: -11637.3329 [m3]

Enthalpy: -97.3419

Volume: 0.0000

Component Mole Fraction Potential

Mn 0.0017 2.9341E-7 -37037.8405

Nb 0.0098 0.0127 -10741.5893

Zr 0.9885 0.0090 -11603.5796

Stable Phases

BCC\_B2#1

Mass 0.9114

Volume Fraction 0.0076

Composition and constitution

Composition

Component Mole Fraction

Nb 1.0000

Zr 0.0000

Mn 3.1970E-9

Mn 1.8905E-9

Constitution

(Mn,Nb,VA,Zr)<sub>0.2</sub>(Mn,Nb,VA,Zr)<sub>0.2</sub>(VA)<sub>3</sub>

Sublattice 1:

Nb 1.0000

Zr 0.0000

Mn 3.1970E-9

VA 1.0000E-12

Sublattice 2:

Nb 1.0000

Zr 0.0000

Mn 3.1970E-9

VA 1.0000E-12

Sublattice 3:

VA 1.0000

C14\_LAVES#1

Mass 0.1723

Volume Fraction 0.0017

Composition and constitution

Composition

Component Mole Fraction

Mn 0.6510

Zr 0.3474

Nb 0.0016

Constitution

(Mn,Nb,Zr)<sub>1</sub>(Mn,Nb,Zr)<sub>1</sub>

Load material Save material

Help Add Predecessor Perform Tree Create New Successor

Figura B.18: *System definer* para as tabelas com os dados das fases.

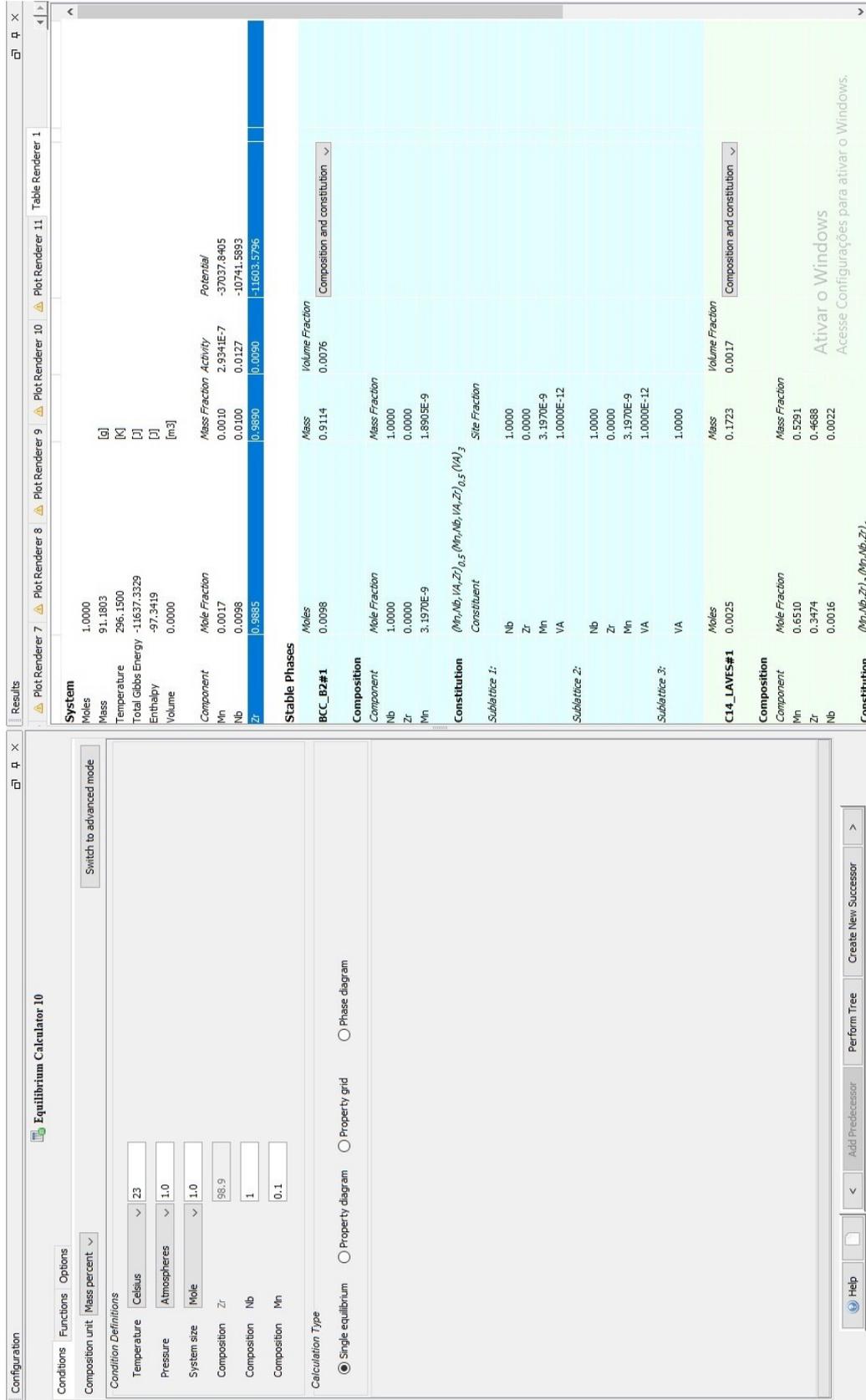


Figura B.19: *Equilibrium calculator* para as tabelas com os dados das fases.

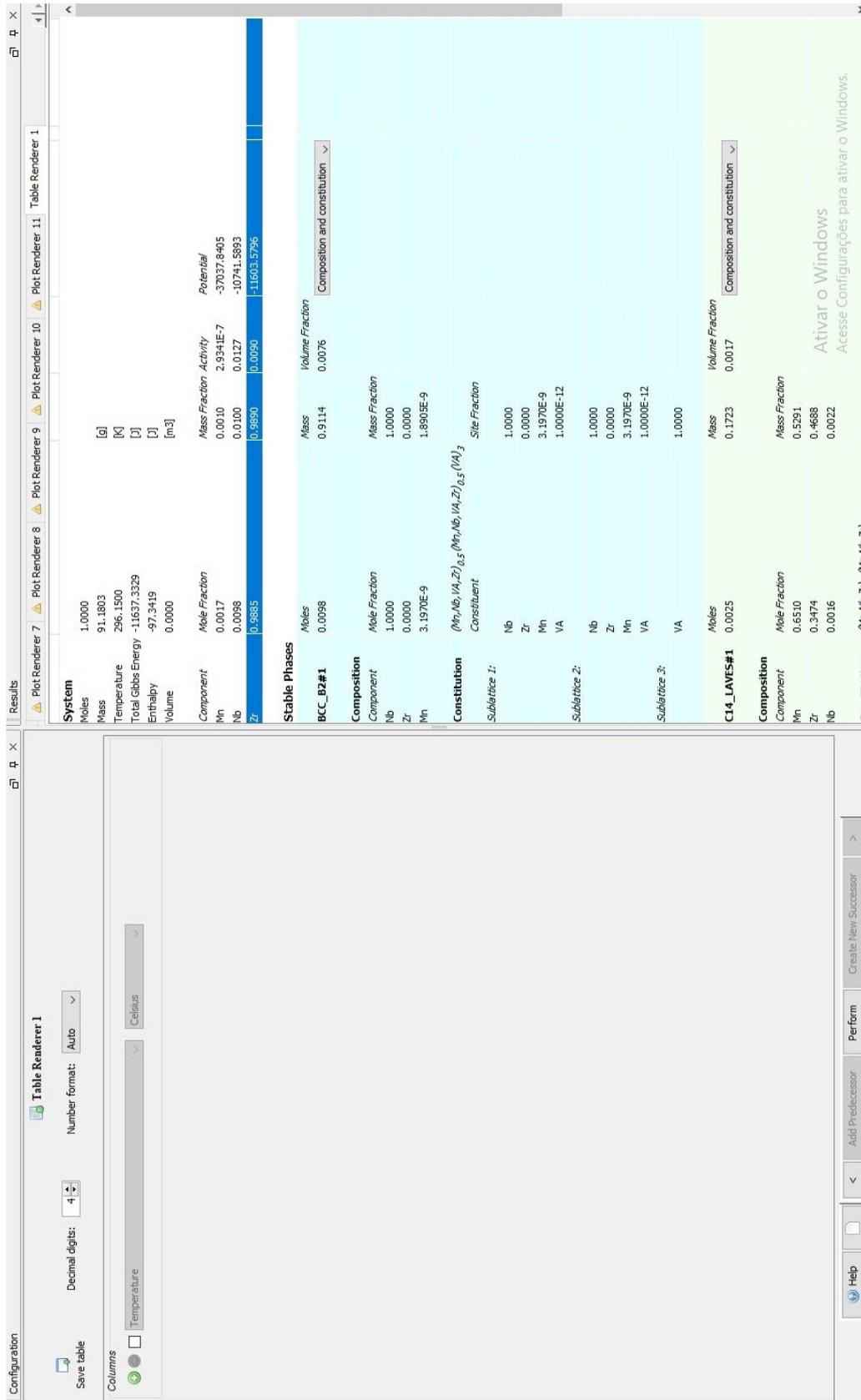


Figura B.20: Table renderer para as tabelas com os dados das fases.

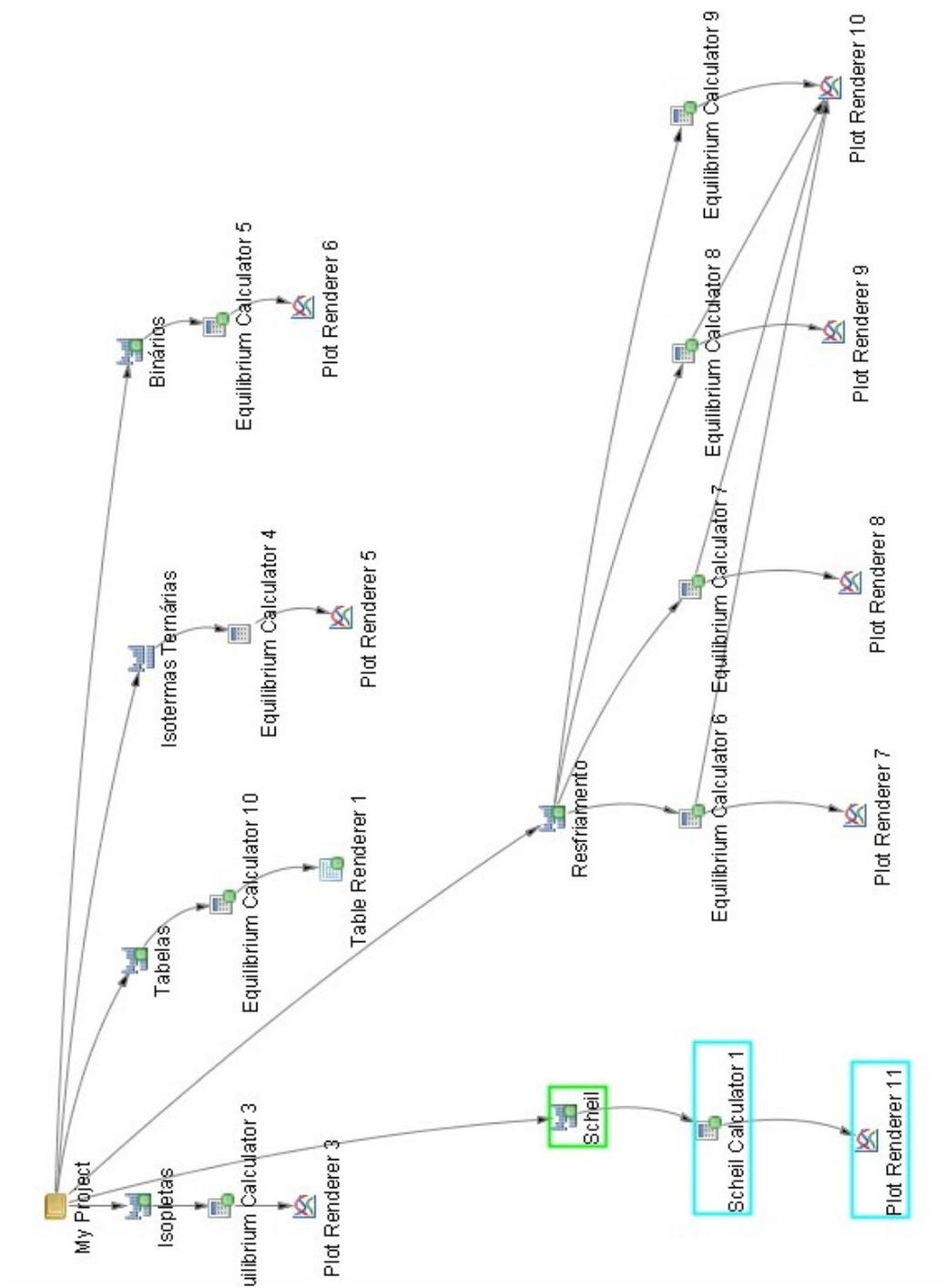


Figura B-21: Rotina do Thermo-Calc mostrando a estrutura em arvores com interdependência. Detalhe para os quatro *equilibrium calculators* apontando para um único *plot renderer* para gerar um gráfico com quatro curvas sobrepostas.