

ALAN MATIAS AVELAR

Estudo da cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares

São Paulo

2023

ALAN MATIAS AVELAR

Estudo da cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares

Versão Corrigida

Tese de doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação

Avelar, Alan Matias

Estudo da cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares / A. M. Avelar -- São Paulo, 2023.

170 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço inoxidável 2. Oxidação 3. Hidrogênio 4. Revestimento 5. Reator nuclear I.
Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. Título.

AVELAR, A. M. Estudo da cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares. 2023.
Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Aprovado em: 17/04/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão
Instituição: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo
Instituição: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Claudia Giovedi
Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Antonio Teixeira e Silva
Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Jian Su
Instituição: Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Breda Mourão pela orientação deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelos ensinamentos.

À Marinha do Brasil pela oportunidade de realização do curso.

Ao Almirante André Luis Ferreira Marques pelo desafio proposto.

Ao Comandante André Ricardo Mendonça Pinheiro por acreditar nesse estudo.

À química Claudia Giovedi pelo apoio na revisão deste estudo.

Ao engenheiro César Yuji Narita pelo treinamento dos ensaios termogravimétricos.

À física Lea Sarita Montagna pelas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.

À professora Izabel Fernanda Machado pelo treinamento em Espectroscopia Raman.

À aluna Camila Diniz pela parceria na realização dos ensaios termogravimétricos.

Ao físico Fábio de Camargo pelas discussões em análise de incertezas.

À física Vanessa Sanches Pereira da Silva pelas análises por Difração de Raios-X.

À engenheira Natalia de Oliveira Souza pela análise metalográfica.

Ao Comandante Gil Teixeira Sobrinho pelas discussões sobre a simulação numérica.

Aos meus pais: Alexandre Matias Avelar e Sheila Hamilton Avelar.

À minha família: Aline Yae Kina, João Masaaki Kina Avelar e Elisa Mayumi Kina Avelar.

RESUMO

AVELAR, A. M. **Estudo da cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares**. 2023. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Após o acidente de Fukushima em 2011, ligas à base de ferro e outros materiais estão sendo avaliados para substituir as ligas à base de zircônio em usinas nucleares, como parte da pesquisa com foco em combustíveis tolerantes a acidentes, do inglês *Accident Tolerant Fuel* (ATF). Este trabalho investigou, por meio de experimentos isotérmicos, a cinética de oxidação em altas temperaturas por água de diferentes ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares, incluindo: ligas à base de ferro, como aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304L e AISI 348) e uma liga à base de zircônio (Zircaloy-4). Além disso, uma liga à base de níquel foi testada, como referência de desempenho em termos de resistência à oxidação. Posteriormente, um modelo de oxidação transiente do aço AISI 348 foi validado com base na análise de incertezas de experimentos não isotérmicos. Por último, a partir dos resultados experimentais, modelos cinéticos empíricos foram aplicados em um código numérico de transporte de calor com condições de contorno adiabáticas, desenvolvido para estimar a evolução da geração de hidrogênio em cenário de acidente de perda de refrigerante, agravado pela falha completa do sistema de resfriamento de emergência, até o início da fusão do núcleo. Os resultados indicam que as ligas à base de ferro e de níquel apresentam menores taxas de oxidação por água no curto prazo do acidente em comparação com as ligas à base de zircônio, proporcionando uma produção mais lenta de hidrogênio e, portanto, maior tempo de resposta para mitigação das consequências do acidente e restabelecimento do resfriamento do núcleo.

Palavras-chave: Aço Inoxidável. Oxidação. Hidrogênio. Revestimento. Reator Nuclear.

ABSTRACT

AVELAR, A. M. **Study of hydrogen generation kinetics by metal-water reaction of fuel cladding alloys applied in nuclear reactors.** 2023. Thesis (Doctorate) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

After the Fukushima accident in 2011, iron-based alloys and other materials have been assessed to replace zirconium-based alloys in nuclear power plants, as part of the research focusing on Accident Tolerant Fuel (ATF). This work investigated, by means of isothermal experiments, the high temperature oxidation kinetics by water of different fuel cladding alloys applied in nuclear reactors, including: iron-based alloys, such as austenitic stainless steels (AISI 304L and AISI 348) and a zirconium-based alloy (Zircaloy-4). In addition, a nickel-based alloy was tested, as a benchmark in terms of oxidation resistance. Posteriorly, a transient oxidation model of AISI 348 steel was validated based on the uncertainty analysis of non-isothermal experiments. Finally, based on the experimental results, empirical kinetic models were applied into a heat transport numerical code with adiabatic boundary conditions, developed to estimate the evolution of hydrogen generation in a loss of coolant accident scenario, aggravated by the complete failure of the emergency core cooling system, up to the start of core melting. The results indicate that iron-based and nickel-based alloys present lower oxidation rates by water in the short term of the accident compared to zirconium-based alloys, providing slower hydrogen production and, therefore, additional coping time to mitigate the consequences of the accident and the re-establishment of core cooling.

Keywords: Stainless Steel. Oxidation. Hydrogen. Cladding. Nuclear Reactor.

Lista de figuras

<i>Figura 1. Efeito de atraso decorrente da aplicação de revestimentos tolerantes a acidentes. Adaptado de Zinkle et al. (2014).</i>	4
<i>Figura 2. Estrutura analítica da tese.</i>	7
<i>Figura 3. Vista em corte longitudinal de segmento do revestimento, mostrando os principais componentes de uma vareta combustível. Adaptado de Cattaneo (2020).</i>	10
<i>Figura 4. Vista em corte transversal dos fenômenos envolvidos na oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas. Adaptado de Young (2008).</i>	12
<i>Figura 5. Modelos cinéticos típicos de oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas. Adaptado de Callister (1994).</i>	15
<i>Figura 6. Curva hipotética da evolução do ganho de massa por área apresentando aspectos que podem ser observados com monitoramento contínuo e que são perdidos por técnicas descontínuas. Adaptado de Birks, Meier e Pettit (2009).</i>	16
<i>Figura 7. Principais fontes de calor no núcleo em cenários de acidente: (1) calor de decaimento dos produtos de fissão no combustível e (2) reação metal-água no revestimento e a liberação de hidrogênio para a contenção. Adaptado de Avelar et al. (2020).</i>	18
<i>Figura 8. Gráfico de Arrhenius das correlações de constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio e do aço inoxidável 304 com água.</i>	23
<i>Figura 9. Gráfico de Arrhenius das correlações de constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio e de ligas à base de ferro com água.</i>	28
<i>Figura 10. Vista em corte transversal sem escala de uma vareta combustível em cenário de acidente, mostrando: consumo de água, produção de hidrogênio, crescimento da camada de óxido de zircônio e transformação de fase.</i>	34
<i>Figura 11. Mecanismo de oxidação de aços com 9-12%Cr em atmosferas de Ar/H₂O entre 550 e 650 °C. Adaptado de Saunders, Monteiro e Rizzo (2008).</i>	36
<i>Figura 12. Pontes de H₂-H₂O no mecanismo de oxidação de aços em atmosferas de Ar/H₂O. Adaptado de Saunders, Monteiro e Rizzo (2008).</i>	37

<i>Figura 13. Pressões parciais de oxigênio no equilíbrio calculadas para água pura comparadas com as pressões parciais requeridas para a formação de hematita a partir de magnetita.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 14. Diagrama de Ellingham/Richardson da variação da energia livre padrão de Gibbs de reações de oxidação, para determinação da pressão parcial de O₂ no equilíbrio. Adaptado de Young (2008).</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15. Arranjo esquemático da bancada de ensaios termogravimétricos com forno elétrico e sistema de geração de vapor d'água.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 16. (a) Distribuição axial de potência devido ao decaimento e (b) perfil radial de temperatura de uma vareta combustível não arrebetada (integridade mantida).</i>	<i>66</i>
<i>Figura 17. Grupos de elementos combustível cujas varetas combustível são consideradas com a mesma distribuição axial de potência devido ao decaimento.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 18. Discretização espacial da vareta combustível e principais pontos nodais. ...</i>	<i>70</i>
<i>Figura 19. Evolução do ganho de massa para as amostras de AISI 304L em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 20. Evolução do ganho de massa para as amostras de AISI 348 em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 21. Evolução do ganho de massa para as amostras de Zr-4 em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 22. Evolução do ganho de massa para as amostras de Ni-20Cr-1,2Si em água a 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C, pelo método descontínuo. As linhas contínuas apresentadas ilustram a união dos pontos experimentais.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 23. Gráfico de Arrhenius com os resultados obtidos em comparação aos modelos da literatura.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 24. Curvas de geração de hidrogênio (a) para o AISI 348 e (b) para o Zircaloy a 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 25. Resultados experimentais (RE) e predição do modelo (MD) linear-parabólico da reação metal-água do AISI 348 a 1100 °C, 1200 °C, e 1300 °C.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 26. Intervalos de confiança com 95% de probabilidade (linhas tracejadas) para o modelo cinético da reação metal-água do AISI 348 e comparação com os resultados experimentais.</i>	<i>84</i>

<i>Figura 27. Intervalos de confiança com 90% de probabilidade (linhas tracejadas) para o modelo cinético da reação metal-água do AISI 348 e comparação com os resultados experimentais.</i>	85
<i>Figura 28. Pontos experimentais das duplicatas com o AISI 348 (EXP) e as previsões inferiores (INF) e superiores (SUP) dadas pelos intervalos de confiança com 90% de probabilidade do modelo cinético a (a) 1200 °C, (b) 1300 °C e (c) 1350 °C.</i>	87
<i>Figura 29. Séries experimentais de temperatura obtidas nos experimentos transientes de oxidação do AISI 348.</i>	90
<i>Figura 30. Regra trapezoidal para integração numérica da análise transiente de reação metal-água.</i>	91
<i>Figura 31. Evolução do ganho de massa do AISI 348 durante o transiente de temperatura da Figura 29 comparando resultados experimentais e simulações, considerando (a) as incertezas de temperatura e energia de ativação acopladas e (b) somente a incerteza referente à energia de ativação.</i>	92
<i>Figura 32. Evolução do ganho de massa do AISI 348 durante o transiente de temperatura da Figura 29 comparando o box plot com a dispersão dos resultados experimentais e as previsões obtidas por simulação.</i>	94
<i>Figura 33. Fotografias das amostras de AISI 304L oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).</i>	95
<i>Figura 34. Fotografias das amostras de AISI 348 oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).</i>	95
<i>Figura 35. Fotografias das amostras de Zircaloy-4 oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).</i>	96
<i>Figura 36. Fotografias das amostras de Ni-20Cr-1,2Si (a) antes do teste e oxidadas por água a 1200 °C durante (b) 1 h e (c) 3 h.</i>	96
<i>Figura 37. Fotografias das amostras de AISI 348(a) e de Zircaloy-4(b) oxidadas por água a 1000 °C.</i>	98
<i>Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de AISI 304L(a) e Zircaloy-4(b) após o ensaio a 1300 °C e 1350 °C com detector de elétrons retro-espalhados (BSED) mostrando uma maior quantidade de trincas no óxido de zircônio.</i>	98

<i>Figura 39. Espectros de EDS das amostras de AISI 304L após o ensaio a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 40. Espectros de EDS das amostras de AISI 348 antes do ensaio (a) e após o ensaio a 1100 °C(b), 1200 °C(c), 1300 °C(d) e 1350 °C(e).....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 41. Espectro de EDS da amostra de Zircaloy-4 antes do ensaio.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 42. Regiões de análise por EDS da amostra de Zircaloy-4 após o ensaio a 1350 °C.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 43. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1200 °C mostrando a espessura do núcleo não reagido.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 44. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1200 °C mostrando a espessura da camada de óxido.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 45. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1300 °C mostrando as regiões analisadas por EDS.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 46. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1300 °C mostrando as regiões analisadas por EDS.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 47. Mapas EDS da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1100 °C mostrando os perfis das concentrações de Fe(a), Cr(b) e Ni(c) (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 48. Imagens de MO da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando as regiões externa(a), interna(b) e foco na camada intermediária(c).....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 49. ER da camada externa da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando a identificação da magnetita por meio da comparação com seu espectro padrão (característico).....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 50. ER da camada externa da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando a identificação dos 3 picos da magnetita por meio da comparação com seu espectro padrão (característico).....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 51. Imagem de MEV do AISI 304L oxidado a 1300 °C destacando a camada externa de magnetita identificada por ER.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 52. Imagem de MEV do AISI 348 oxidado a 1100 °C destacando a camada externa de magnetita identificada por ER.....</i>	<i>112</i>

<i>Figura 53. Imagem de MEV (a) e mapas EDS mostrando os perfis das concentrações de (b) Ni, (c) Cr, (d) Si, (e) O, na seção transversal da liga Ni-20Cr-1,2Si oxidada a 1200 °C destacando a ausência de Ni na camada externa de óxido.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 54. Imagem MEV (BSED) da seção transversal da amostra de Ni-20Cr-1,2Si após 180 min de oxidação a 1350 °C, (b) varreduras de composição de pontos, espectros de EDS e resultados normalizados em % de peso de (c) ponto 1, (d) ponto 3, e (e) ponto 7.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 55. Imagem MEV (BSED) da seção transversal da amostra de Ni-20Cr-1,2Si após 60 min de oxidação a 1350 °C e (b) varreduras de linha por EDS dos principais elementos de liga mostrando os perfis separados de (c) Ni, (d) Cr, e (e) Si.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 56. Reflexões obtidas por DRX para a liga Ni-20Cr-1,2Si (a) como recebido e após 3 h de oxidação a (b) 1200 °C, (c) 1300 °C e (d) 1350 °C.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 57. Mecanismo de reação proposto para a oxidação por água da liga Ni-20Cr-1,2Si entre 1200 °C e 1350 °C, apresentando três fases: (a) tempo <20 min: controle por difusão, (b) tempo <60 min: volatilização das espécies de Cr e Si e (c) tempo >60 min: lascamento e volatilização.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 58. Evolução da taxa de geração de hidrogênio (a) em maior escala os revestimentos Zr-4 e AISI 348 e (b) em menor escala os revestimentos tolerantes a acidentes FeCrAl e NiCr.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 59. Evolução da temperatura máxima do revestimento (nó axial mais quente da vareta mais quente).....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 60. Evolução da geração de hidrogênio para os revestimentos de Zr-4, AISI 348, FeCrAl e NiCr.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 61. Linha do tempo (em escala logarítmica) para a evolução dos fenômenos nas diferentes ligas de revestimento à base de Zr e ligas tolerantes a acidentes (ATF). ..</i>	<i>126</i>

Lista de tabelas

<i>Tabela 1. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio com água.</i>	21
<i>Tabela 2. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reação do aço inoxidável 304 com água.</i>	21
<i>Tabela 3. Propriedades das reações metal-água (KNIEF, 1992).</i>	23
<i>Tabela 4. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reação de ligas de FeCrAl com água.</i>	28
<i>Tabela 5. Entalpias e entropias padrão para o cálculo das energia livre padrão de Gibbs de formação de espécies voláteis (OPILA et al., 2007; SVOBODA et al., 2007; YOUNG, 2008).</i>	32
<i>Tabela 6. Entalpias de reação metal-água a 298 K (KUBASCHEWSKI et al., 1967).</i>	42
<i>Tabela 7. Composições químicas das ligas (% massa).</i>	47
<i>Tabela 8. Matriz de experimentos de oxidação isotérmica contendo a quantidade de amostras de cada material a serem testadas por temperatura.</i>	52
<i>Tabela 9. Quantidade de testes e medições realizadas nos experimentos de oxidação não-isotérmica com o aço inoxidável AISI 348.</i>	54
<i>Tabela 10. Grupos de elementos combustível (EC) e seus respectivos fatores de potência.</i>	67
<i>Tabela 11. Comparação dos resultados de constante de velocidade parabólica para o AISI 304L.</i>	77
<i>Tabela 12. Comparação dos resultados de constante de velocidade parabólica para o Zircaloy-4.</i>	77
<i>Tabela 13. Comparação entre os modelos de reação metal-água para ligas à base de zircônio.</i>	78
<i>Tabela 14. Ganho de massa por área calculado para ligas à base de zircônio, à base de ferro em comparação com os resultados observados para ligas à base de níquel após 20 min. e 1 h de oxidação a 1200 °C.</i>	82

<i>Tabela 15. Intervalos de confiança com 95% de probabilidade obtidos para o modelo cinético de oxidação do AISI 348.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 16. Intervalos de confiança com 90% de probabilidade obtidos para o modelo cinético de oxidação do AISI 348.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 17. Comparação interlaboratorial da geração de hidrogênio a partir da reação AISI 348 com vapor em altas temperaturas (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 18. Parâmetros medidos e ganhos de massa por área calculados e parâmetros de dispersão.</i>	<i>90</i>
<i>Tabela 19. Elementos químicos identificados na superfície externa das amostras. ...</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 20. Concentração dos elementos de liga identificados por EDS na amostra de Zircaloy-4 antes do ensaio.</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 21. Concentração dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da amostra de Zircaloy-4 após o ensaio a 1350 °C.</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 22. Concentração (% em massa) dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1300 °C.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 23. Concentração (% em massa) dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1300 °C.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 24. Comparação do desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível até o início da sua fusão (KUBASCHEWSKI et al., 1967; KNIEF, 1992; GURGEN e SHIRVAN, 2018; KULAKOV et al., 2021a; KULAKOV et al., 2021b).</i>	<i>122</i>

Lista de Símbolos

γ	Austenita
α	Ferrita alfa
δ	Ferrita delta
A	Área [m ²]
C_p	Calor específico [J kg ⁻¹ K ⁻¹]
R^2	Coefficiente de determinação
L	Comprimento ativo da vareta combustível [m]
h_g	Coefficiente de transferência de calor do <i>gap</i> [W m ⁻² K ⁻¹]
k_g	Condutividade térmica do <i>gap</i> [W m ⁻¹ K ⁻¹]
K	Constante de equilíbrio de reação química
σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann [5,6704.10 ⁻⁸ W m ⁻² K ⁻⁴]
k_l	Constante de velocidade linear [kg m ⁻² s ⁻¹]
k_p	Constante de velocidade parabólica [kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹]
R	Constante universal dos gases [8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹]
z	Coordenada axial [m]
ε_i	Deformação circunferencial % no i-ésimo instante de tempo
D	Diâmetro externo [m]
d	Diâmetro [cm]
E_A	Energia de ativação aparente [J mol ⁻¹]
E	Emissividade
S_{yx}	Erro padrão da regressão linear

ξ	Espessura [cm]
A_0	Fator pré-exponencial [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
f_p^i	Fator de potência gerada no combustível da i-ésima vareta por decaimento radioativo
Gap	Folga combustível-revestimento
$\frac{\Delta w}{A}$	Ganho de massa por área [kg m^{-2}]
$\frac{w_{H_2}}{A}$	Geração de hidrogênio por área [kg m^{-2}]
u	Incerteza combinada
U	Incerteza expandida
t_α	Inverso bicaudal da distribuição t de <i>Student</i>
w	Massa [mg]
H_2	Geração de hidrogênio [kg]
M_{H_2}	Massa molar do hidrogênio H_2 [2,016 g mol ⁻¹]
M_{O_2}	Massa molar do oxigênio O_2 [31,998 g mol ⁻¹]
N_R	Número de varetas combustível
A_0	Parâmetro pré-exponencial [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$] ou [$\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$]
q_f^i	Potência gerada no combustível da i-ésima vareta por decaimento radioativo [W m^{-3}]
q_c^i	Potência gerada no revestimento da i-ésima vareta por reação metal-água [W m^{-3}]
Q	Potência total gerada no combustível do reator por decaimento radioativo [MWth]
P	Pressão [Pa]
r	Raio/coordenada radial [m]
R_{fo}	Raio externo do combustível [m]

R_{co} Raio externo do revestimento [m]

R_{ci} Raio interno do revestimento [m]

$\frac{dw_{H_2}}{dt}$ Taxa de geração de hidrogênio [kg s⁻¹]

T Temperatura [K]

t Tempo [s]

σ Tensão circunferencial [Pa]

ΔG^o Variação da energia livre padrão de Gibbs da reação química [J mol⁻¹]

ΔH_r^0 Variação de entalpia padrão da reação metal-água [kJ/kg liga]

V_f^i Volume de combustível da i-ésima vareta [m³]

th Térmico (calor)

Abreviaturas

ACTOF	<i>Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water-Cooled Reactors with Increased Accident Tolerance</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
APMT	<i>Advanced Powder Metallurgical Tube</i>
ATF	<i>Accident Tolerant Fuel</i>
BEPU	<i>Best Estimate Plus Uncertainty</i>
BIPM	<i>Bureau International des Poids et Mesures</i>
BSED	<i>Backscattered electrons</i>
CFC	Cúbica de Face Centrada
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CTU	<i>Czech Technical University</i>
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia
ER	Espectroscopia Raman
H2SMR	<i>Hydrogen source term for Small Modular Reactors</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
KIT	<i>Karlsruhe Institute of Technology</i>
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
LOCA	<i>Loss of Coolant Accident</i>
LWR	<i>Light Water Reactor</i>
MS	<i>Microsoft®</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica

PWR	<i>Pressurized Water Reactor</i>
PCT	<i>Peak Cladding Temperature</i>
SCRAM	Desligamento em emergência do reator
SMR	<i>Small Modular Reactor</i>
SRE	Sistema de Resfriamento de Emergência
SRR	Sistema de Resfriamento do Reator
USNRC	<i>United States Nuclear Regulatory Commission</i>
USP	Universidade de São Paulo
VBA	<i>Visual Basic for Applications</i>
VTT	<i>Technical Research Centre of Finland Ltd</i>
Zr-4	Zircaloy-4

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1. Ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares	10
3.2. Oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas	12
3.3. Cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em condições de acidentes severos de usinas nucleares	17
3.4. Efeito da concentração dos elementos de liga e da microestrutura na taxa de oxidação.....	25
3.5. Efeito da concentração de água na formação de espécies voláteis.....	31
3.6. Mecanismo e termoquímica das reações metal-água.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais	43
4.1.1. AISI 348.....	44
4.1.2. AISI 304L.....	44
4.1.3. Zircaloy-4	45
4.1.4. Ni-20Cr-1,2Si.....	46
4.2. Métodos	48
4.2.1. Preparação das amostras.....	48
4.2.2. Análise termogravimétrica	48
4.2.3. Caracterização das camadas de óxido.....	54
4.2.4. Tratamento estatístico dos resultados experimentais.....	56
4.2.5. Modelagem numérica da geração de hidrogênio em um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada durante cenário de acidente severo	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. Determinação das constantes de velocidade de reação metal-água	73
5.2. Determinação dos intervalos de confiança do modelo cinético de oxidação do AISI 348	83

5.3. Melhor estimativa e análise de incerteza de experimentos não-isotérmicos do AISI 348	89
5.4. Caracterização das camadas de óxidos formadas.....	95
5.5. Eficácia de revestimentos tolerantes a acidentes no atraso da geração de hidrogênio por reação metal-água	119
6. CONCLUSÕES	128
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
8. GLOSSÁRIO	144
9. APÊNDICE - Biblioteca do código H2SMR	145
9.1. Módulo de propriedades térmicas	145
9.2. Módulo de calor de decaimento	149
9.3. Módulo de reação metal-água.....	150
9.4. Módulo de arrebentamento	155
9.5. Módulo solucionador	160

1. INTRODUÇÃO

A energia nuclear é uma fonte confiável e econômica de produção de eletricidade em grande escala. O aumento da parcela de geração de energia por novas usinas nucleares pode contribuir na diversificação de matrizes energéticas e na redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, mitigando o aquecimento global (MUELLNER *et al.*, 2021).

Contudo, diversas barreiras existem no desenvolvimento de novas tecnologias de reatores e o licenciamento dessas usinas ocorre em etapas, sendo que esse processo pode durar vários anos (SANTIAGO *et al.*, 2022; RIBEIRO *et al.*, 2022).

Um aspecto importante no processo de licenciamento nuclear diz respeito ao controle da concentração de hidrogênio na contenção (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021). Esse controle é imprescindível pois, a combustão de hidrogênio em acidentes severos de usinas nucleares pode ocasionar detonações e a liberação de material radioativo para o meio ambiente, devido à perda da integridade estrutural da contenção, como no acidente de Fukushima Daiichi em março de 2011 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2014).

A geração de hidrogênio em reatores refrigerados a água pode ocorrer por diferentes processos, por exemplo, pela radiólise da água e oxidação da liga de revestimento do combustível por água (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021; CAMP *et al.*, 1983). A velocidade do processo de oxidação depende da temperatura em que ocorre (CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; CAMP *et al.*, 1983; TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014). Logo, em caso de superaquecimento do revestimento, a taxa de reação pode ser elevada e a produção de hidrogênio significativa (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018).

O superaquecimento do revestimento da vareta combustível em reatores nucleares refrigerados a água pressurizada (PWR) pode ocorrer, por exemplo, devido à perda do líquido refrigerante, após um acidente com ruptura na tubulação do Sistema de Resfriamento do Reator (SRR) e falha do Sistema de Resfriamento de Emergência (SRE) (KNIEF, 1992; ZINKLE *et al.*, 2014). Nesse cenário, a perda da capacidade de

resfriar o núcleo permite que a energia resultante do decaimento radioativo dos produtos de fissão e dos actínídeos aqueça o combustível e o seu revestimento (TERRANI, 2018).

À medida que o nível da água diminui no vaso do reator e o núcleo fica descoberto, os processos de transferência de calor tornam-se menos eficientes e as ligas de revestimento de combustível começam a sofrer processos de degradação física e química, podendo até chegar a sua fusão. A degradação física ocorre primeiro, entre 700 e 1000 °C, e envolve o inchamento e o arrebentamento da vareta combustível. A degradação química ocorre em temperaturas mais elevadas, principalmente, acima de 1000 °C, dependendo do material de revestimento, e é dominada pela reação de oxidação por água, denominada de reação metal-água, exotérmica e que tem como produto o gás hidrogênio (CATHCART, PAWEL, et al., 1977; CAMP *et al.*, 1983; KNIEF, 1992; TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018).

O calor liberado por essa reação faz com que o revestimento se aqueça ainda mais, aumentando a velocidade do processo de oxidação (TERRANI, 2018). A partir desse momento, a entalpia da reação acelera a degradação do núcleo (KNIEF, 1992; TERRANI, 2018). Nesse cenário, as condições que limitam o processo são: a disponibilidade de água e de material não oxidado (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, 2012).

Em virtude da economia de nêutrons proporcionada por sua utilização, as ligas à base de zircônio são amplamente aplicadas como revestimento de combustível em reatores refrigerados a água (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018). Todavia, para proporcionar maiores margens de segurança e reduzir a taxa de geração de hidrogênio em condições de acidente, torna-se necessário substituir tais ligas por materiais tolerantes a acidentes (PINT *et al.*, 2015; TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Nesse contexto, a indústria nuclear, as universidades e os institutos de pesquisa estão direcionando esforços para o desenvolvimento dos denominados combustíveis tolerantes a acidentes, do inglês *Accident Tolerant Fuel* (ATF) (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; ZINKLE *et al.*, 2014; PINT *et al.*, 2015; TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020). Parte importante dessa pesquisa

possui foco na aplicação de materiais de revestimento com maior tolerância a acidentes (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Os materiais candidatos a revestimentos tolerantes a acidentes devem ser testados em condições além da base de projeto, ou seja, em temperaturas superiores a 1204 °C, temperatura máxima permitida em acidentes da base de projeto para ligas de revestimento à base de zircônio (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2007). Em tais condições, eles devem ser capazes de reduzir a taxa de geração de hidrogênio (PINT *et al.*, 2015).

Dentre os candidatos a materiais com menor taxa de geração de hidrogênio estão as ligas de FeCrAl e materiais cerâmicos como o SiC (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; PINT *et al.*, 2015; TERRANI, 2018). Os aços inoxidáveis austeníticos, como o AISI 304, não possuem concentração de cromo e níquel suficientes para serem resistentes à oxidação em temperaturas superiores a 1200 °C (PINT *et al.*, 2013). Entretanto, apresentam uma margem de segurança em relação aos revestimentos à base de zircônio, principalmente, em virtude da menor entalpia de reação metal-água (STRASSER *et al.*, 1982; KNIEF, 1992; AVELAR *et al.*, 2020a; AVELAR *et al.*, 2023).

A Figura 1 ilustra o efeito desejado da aplicação de revestimentos tolerantes a acidentes (ZINKLE *et al.*, 2014). Os revestimentos à base de zircônio são rapidamente degradados em virtude do calor significativo liberado pela reação metal-água. Com maior resistência à oxidação e menor entalpia de reação metal-água, os revestimentos tolerantes proporcionam maior tempo de resposta para mitigação das consequências do acidente e restabelecimento do resfriamento do núcleo, haja vista que, a sua degradação não é acelerada pela reação metal-água.

Este trabalho estuda a cinética de geração de hidrogênio em altas temperaturas por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares. O objetivo geral é avaliar a efetividade no atraso na geração de hidrogênio decorrente da aplicação de ligas de revestimento à base de ferro e de níquel, em comparação com as ligas à base de zircônio, em reatores de pequeno porte refrigerados a água pressurizada. Para isso, está dividido da seguinte forma:

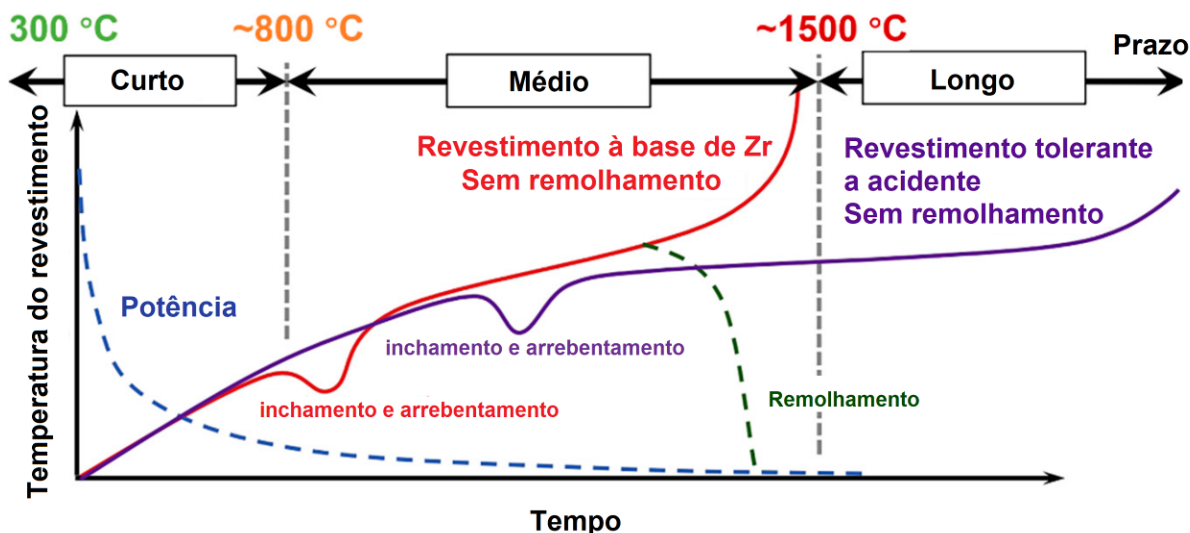


Figura 1. Efeito de atraso decorrente da aplicação de revestimentos tolerantes a acidentes. Adaptado de Zinkle et al. (2014).

O Capítulo 2 apresenta os objetivos desta tese, separando-os em 4 tópicos principais. Sendo: realização de experimentos isotérmicos, tratamento estatístico dos dados experimentais, realização de experimentos não-isotérmicos e formulação de um código para estimar a geração de hidrogênio no núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada até o início de sua fusão. Tópicos que não compõem o escopo deste trabalho são mencionados. Por fim, uma estrutura analítica da tese é apresentada.

O Capítulo 3 apresenta uma revisão da literatura. Os principais modelos cinéticos de reação metal-água utilizados em análise de segurança para as ligas à base de zircônio e à base de ferro são elencados. Aspectos da termodinâmica do processo de reação metal-água são apresentados. Em seguida, são abordados os efeitos de variáveis importantes como a concentração dos elementos de liga e de vapor d'água.

O Capítulo 4 apresenta os materiais e métodos aplicados na investigação do processo de oxidação e na caracterização das amostras. Os materiais testados são descritos e caracterizados. Quatro diferentes ligas são propostas para teste, sendo: dois aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304L e AISI 348), uma liga à base de zircônio (Zircaloy-4) e uma liga à base de níquel (Ni-20Cr-1,2Si, % em massa). O aparato

experimental utilizado e os procedimentos dos testes isotérmicos e não-isotérmicos são descritos. As técnicas aplicadas para a caracterização dos óxidos formados são apresentadas. Em seguida, o método estatístico aplicado para o tratamento dos dados experimentais é abordado. Por último, a modelagem numérica desenvolvida para simular o núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada em condição de acidente até o início de sua fusão é formulada. Suas premissas e condições de contorno são elencadas.

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e as discussões pertinentes. Modelos cinéticos de reação metal-água são formulados com base nos experimentos de oxidação isotérmica para o aço inoxidável AISI 348 e para a liga à base de níquel testada. Os resultados obtidos para o Zircaloy-4 e para o AISI 304L são comparados com modelos disponíveis na literatura. A caracterização das camadas de óxido formadas durante os ensaios é discutida. Um mecanismo é proposto para a oxidação da liga à base de níquel. A validação do modelo transiente é realizada por meio da comparação com os resultados experimentais de oxidação não-isotérmica do aço AISI 348 e pela propagação de incertezas. O código numérico desenvolvido é aplicado para estimar a evolução da geração de hidrogênio no núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada em um cenário de acidente. Com base nos resultados obtidos, o desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível é comparado.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho. O efeito decorrente da aplicação de ligas de revestimento de combustível com maior tolerância a acidentes no atraso da degradação do núcleo é abordado. As limitações do aparato experimental e do modelo numérico são discutidas. Por fim, as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a cinética de geração de hidrogênio em altas temperaturas por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares, bem como analisar o efeito decorrente da aplicação de ligas com maior tolerância a acidentes no atraso da degradação do núcleo de reatores de pequeno porte refrigerados a água pressurizada.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Determinar a taxa de geração de hidrogênio por reação metal-água dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e AISI 348, do Zircaloy-4 (Zr-4) e de uma liga à base de níquel (Ni-20Cr-1,2Si, % em massa) em condições de acidentes severos por meio de experimentos isotérmicos de oxidação em altas temperaturas;
- b) Realizar o tratamento estatístico dos resultados experimentais para estabelecer os intervalos de confiança do modelo cinético para o aço AISI 348;
- c) Validar um código de análise transiente com base na análise das incertezas de experimentos não-isotérmicos de oxidação do aço AISI 348; e
- d) Formular um código numérico de transferência de calor capaz de estimar a geração de hidrogênio no núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada até o início de sua fusão e com base nos resultados obtidos, comparar o desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível em um cenário de acidente.

Este trabalho não tem como escopo a investigação de outros parâmetros importantes para a seleção de ligas para revestimento de combustível, como por exemplo, seções de choque e absorção de nêutrons. Também não faz parte deste trabalho o estudo das propriedades dos materiais após danos causados pela radiação. A comparação com outras possibilidades de revestimentos tolerantes a acidentes, como: *coatings* de ligas à base de zircônio e materiais cerâmicos, também não é abordada.

A Figura 2 apresenta a estrutura analítica desta tese, com os pacotes de trabalho elencados por objetivo. Os objetivos específicos estão concatenados por meio de setas vermelhas que indicam o fluxo de informações.

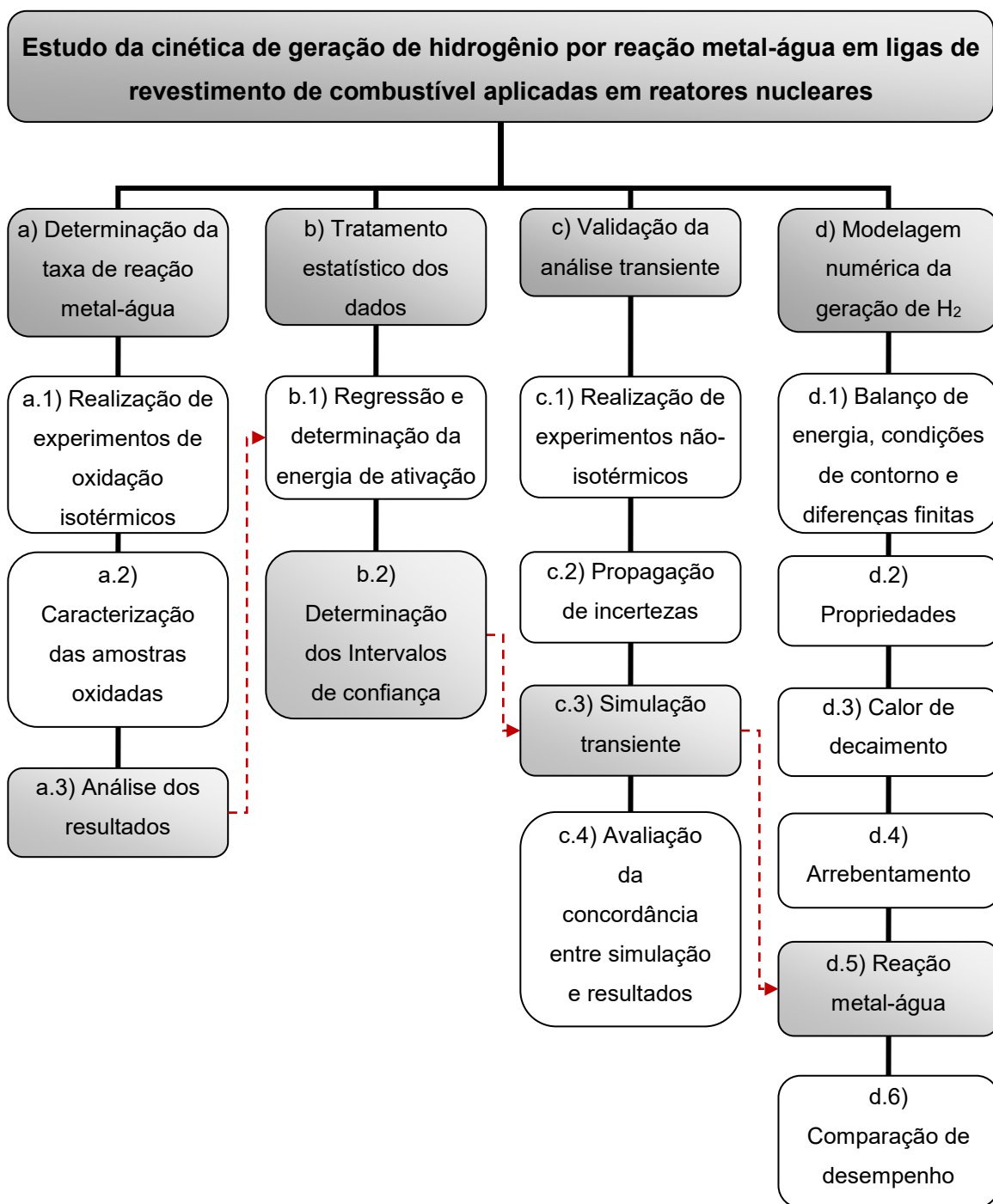


Figura 2. Estrutura analítica da tese.

No decorrer do texto, os objetivos específicos que estão concatenados são alcançados da seguinte forma:

Primeiro, os resultados experimentais de oxidação isotérmica das ligas testadas são analisados para a determinação das constantes de velocidade de oxidação em pelo menos três temperaturas distintas.

Segundo, o gráfico de Arrhenius é construído com base nas regressões das constantes de velocidade de reação. As energias de ativação aparentes são determinadas. Os intervalos de confiança do modelo cinético de oxidação do aço inoxidável AISI 348 são calculados.

Terceiro, os intervalos de confiança do modelo cinético de oxidação do aço inoxidável AISI 348 são aplicados para avaliar a incerteza na predição da oxidação não isotérmica. Resultados experimentais de oxidação não-isotérmica são comparados com as predições, visando à validação da análise transiente.

Por último, o código transiente de reação metal-água validado é aplicado para comparar o desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível em um cenário de acidente de um reator de pequeno porte hipotético refrigerado a água pressurizada até o início de sua fusão. É válido mencionar que o foco deste trabalho concerne na cinética de reação metal-água. A simulação do modelo cinético empírico na análise de segurança de um reator hipotético visa ilustrar o efeito da reação na progressão de um acidente de perda de refrigerante por grande ruptura. As observações qualitativas podem ser aplicadas para outros reatores refrigerados a água pressurizada.

Outros objetivos fazem parte do escopo deste trabalho e visam complementar o estudo. As camadas de óxido das ligas à base de ferro e à base de níquel são analisadas por diferentes técnicas, incluindo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (Espectroscopia Raman (ER) e Difração de Raios-X (DRX), com foco na identificação das espécies químicas formadas.

Portanto, a motivação deste trabalho consiste determinar a cinética de reação metal-água de diferentes ligas de revestimento de combustível e avaliar o efeito de parâmetros cinéticos e termodinâmicos dessas reações na progressão de acidentes de perda de refrigerante por grande ruptura de reatores refrigerados a água pressurizada, por meio da modelagem de um reator hipotético de pequeno porte.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este Capítulo está dividido da seguinte forma:

A Seção 3.1 apresenta um breve histórico sobre o desenvolvimento das ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares. A motivação que conduziu à seleção de ligas à base de zircônio e o seu processo de oxidação em condições de acidente são mencionados.

A Seção 3.2 apresenta os fundamentos de processos de oxidação por água em altas temperaturas. Ela aborda a termodinâmica de dissociação da molécula de água, menciona os modelos cinéticos típicos de processos de oxidação e aspectos sobre a técnica experimental de análise termogravimétrica.

A Seção 3.3 contextualiza o trabalho e discorre sobre a geração de hidrogênio por reação metal-água em acidentes severos de usinas nucleares. As principais reações químicas e modelos cinéticos da literatura utilizados em análise de segurança para as ligas à base de zircônio e à base de ferro são elencados.

As Seções 3.4 e 3.5 abordam os efeitos da concentração dos elementos de liga na geração de hidrogênio e da concentração de água na formação de espécies voláteis, respectivamente.

Por último, a Seção 3.6 apresenta uma revisão sobre os principais mecanismos das reações das ligas à base de zircônio e à base de ferro com água, com foco na termodinâmica dos processos de oxidação em altas temperaturas de ligas à base de ferro.

3.1. Ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares

Em uma vareta combustível, o revestimento é o tubo metálico que envolve as pastilhas de combustível nuclear, evitando a corrosão pelo fluido refrigerante e a liberação de produtos de fissão (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021b). A Figura 3 apresenta os principais componentes de uma vareta combustível.

Em 1946, o almirante Rickover da Marinha dos Estados Unidos tomou a decisão de aplicar o zircônio como revestimento de combustível. Essa decisão decorreu, principalmente, pela descoberta de sua baixa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos. Anos depois, a contaminação não intencional de um lote de liga à base de zircônio com aço inoxidável, deu origem ao denominado Zircaloy-2, liga que mitigava o problema da corrosão por água (TERRANI, 2018).

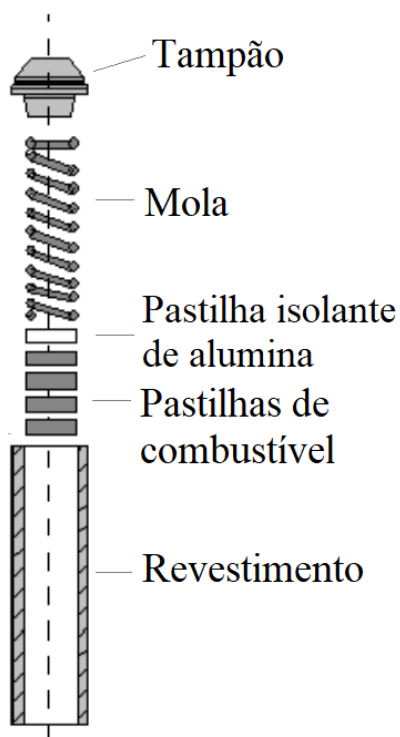


Figura 3. Vista em corte longitudinal de segmento do revestimento, mostrando os principais componentes de uma vareta combustível. Adaptado de Cattaneo (2020).

Embora revestimentos de aço inoxidável austeníticos tenham operado de forma confiável nos primeiros em reatores refrigerados a água pressurizada (PWR), sua seção transversal de absorção de nêutrons térmicos é 12 a 16 vezes maior que a do Zircaloy (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018). Portanto, a penalidade de enriquecimento de combustível incorrida pelo uso de aços inoxidáveis tornou-se o principal fator para a sua substituição pelo revestimento de Zircaloy em reatores comerciais. Atualmente, as ligas à base de zircônio desfrutam do monopólio como material de revestimento de combustíveis nucleares de pastilhas de dióxido de urânio em reatores refrigerados a água leve (LWR) (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014).

A busca por reatores mais econômicos, com queima de combustível, bem como a mitigação do problema da corrosão conduziram o desenvolvimento de novas ligas à base de zircônio, como o Zircaloy-4, Zirlo e M5 (AZEVEDO, 2011).

Apesar de proporcionarem uma economia de nêutrons durante a operação dos reatores, em condições de acidente, as ligas à base de zircônio apresentam um processo de oxidação por água que se torna significativo em altas temperaturas (BAKER e JUST, 1962; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; URBANIC e HEIDRICK, 1978; LEISTIKOW e SCHANZ, 1987; MOALEM e OLANDER, 1991; BILLONE, CHUNG e YAN, 2002).

A Seção 3.2 apresenta os fundamentos de processos de oxidação por água em altas temperaturas e introduz conceitos importantes para este trabalho como o de constante de velocidade parabólica. A Seção 3.3 revisa a oxidação de ligas de revestimento de combustível em cenários de acidente e apresenta as principais correlações da literatura para constante de velocidade parabólica para reações de ligas à base de zircônio e de ligas à base de ferro com água.

3.2. Oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas

O processo de oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas pode ser dividido em algumas etapas (YOUNG, 2008), conforme ilustra a Figura 4:

- (1) Transferência de massa da espécie química oxidante (O) na fase gasosa até a superfície sólida (S).
- (2) Incorporação de elemento de liga (M) e de oxigênio na camada de óxido (MO).
- (3) Transferência de massa de elemento de liga (M) até a interface liga-óxido (I).
- (4) Adsorção, dissociação e transferência de massa da espécie oxidante e elementos de liga ao longo da camada de óxido (MO).
- (5) Transferência de massa do gás hidrogênio ao longo da camada de óxido (MO).

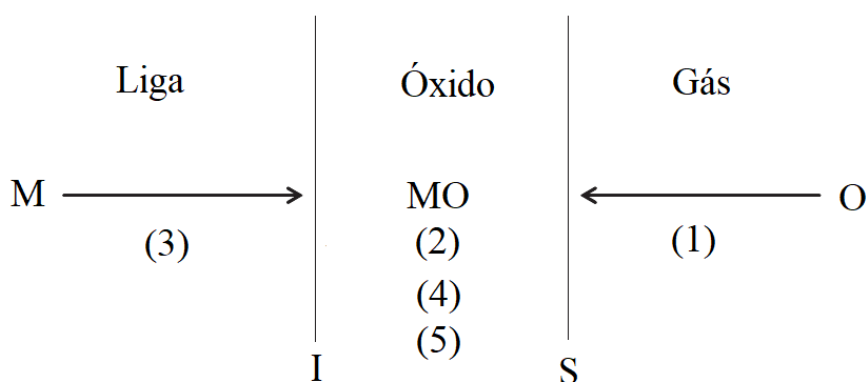
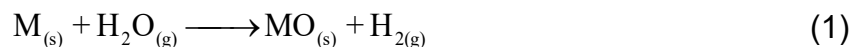


Figura 4. Vista em corte transversal dos fenômenos envolvidos na oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas. Adaptado de Young (2008).

Para os casos em que a composição da fase gasosa é água pura, a molécula de água é a espécie química oxidante e o processo pode ser escrito pela Equação 1.



Entretanto, mesmo nesses casos, é possível haver $O_{2(g)}$ produzido pela reação de dissociação da água, descrita pela Equação 2.



Sendo a variação da energia livre padrão de Gibbs dessa reação dada pela Equação 3 (YOUNG, 2008), é possível determinar sua constante de equilíbrio pela Equação 4.

$$\Delta G_2^0 [\text{J mol}^{-1}] = 246.440 - 54,8 \cdot T[\text{K}] \quad (3)$$

$$\ln(K_2) = \frac{-\Delta G_2^0}{RT} \quad (4)$$

Sendo: K_2 a constante de equilíbrio de dissociação da água, ΔG^0 variação da energia livre padrão de Gibbs, R a constante universal dos gases e T temperatura em escala absoluta [K].

Como a molécula de água é estável em relação à sua dissociação e $K_2 \ll 1$, a pressão parcial de $\text{O}_{2(g)}$ como impureza (oxigênio dissolvido ou falha na vedação do sistema) tende a ser mais significativa que o efeito da dissociação da água (YOUNG, 2008).

A água é reconhecida por aumentar as taxas de oxidação de aços em aproximadamente uma ordem de grandeza em relação às aquelas observadas em ar (YOUNG, 2008).

A taxa de reação de oxidação pode ser determinada pela medição do ganho de massa por área como uma função do tempo (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009). De posse dos dados experimentais, diferentes modelos empíricos podem ser usados para descrever o processo (YOUNG, 2008; BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009).

Supondo que o transporte de massa da água até a superfície não seja a etapa lenta do processo, duas situações podem ocorrer. Na primeira, a camada de óxido é muito fina, pouco protetiva, porosa ou pouco aderente ao metal. Nesse caso, a taxa de

reação é constante ao longo do tempo e a evolução do ganho de massa por área é linear, conforme modelo representado pela Equação 5 (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009).

$$\frac{\Delta w}{A} = k_l \cdot t \quad (5)$$

Sendo: $\Delta w/A$ ganho de massa por unidade área, k_l constante de velocidade linear e t tempo.

Por outro lado, quando a camada de óxido é aderente a superfície do metal, o processo é controlado por difusão das espécies químicas ao longo da mesma e a evolução do ganho de massa por área se ajusta ao modelo parabólico, representado pela Equação 6 (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009).

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (6)$$

Sendo, k_p constante de velocidade parabólica.

A Figura 5 apresenta um gráfico comparativo desses modelos, onde se observa que diferenças significativas são esperadas, em virtude das características das camadas de óxido formadas.

A constante de velocidade de reação varia exponencialmente com o inverso da temperatura segundo a Equação de Arrhenius, representada pela Equação 7, utilizada para determinação da energia de ativação aparente e do fator pré-exponencial do modelo cinético (YOUNG, 2008).

$$k = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

Sendo: A_0 fator pré-exponencial, E_A energia de ativação aparente, R a constante universal dos gases e T temperatura em escala absoluta.

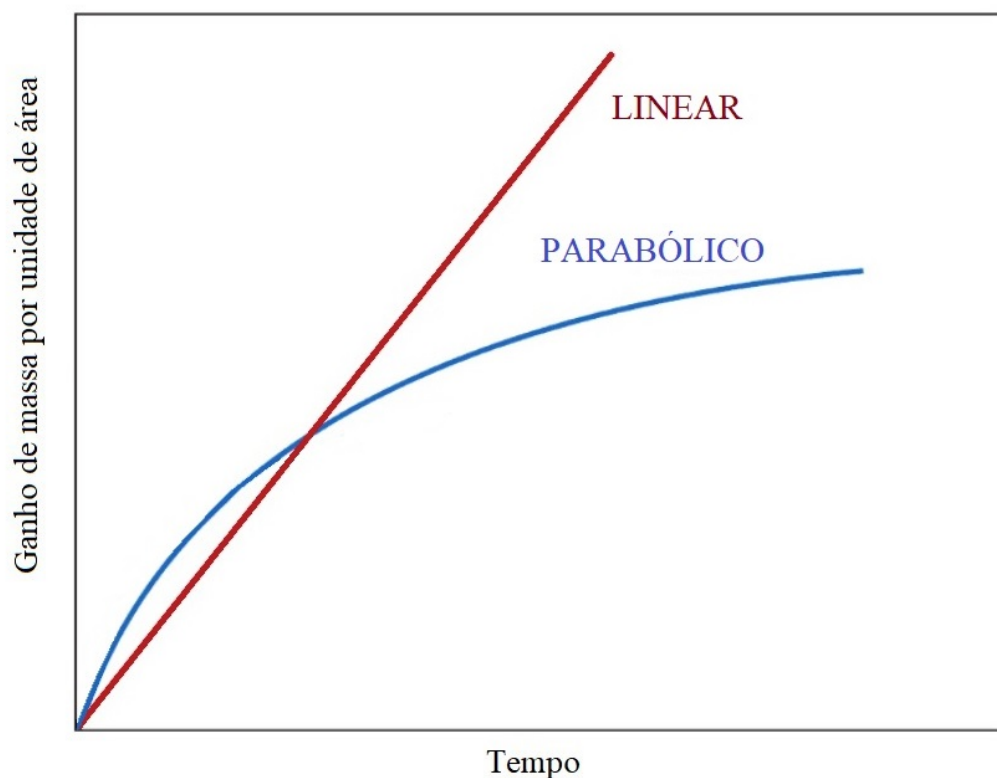


Figura 5. Modelos cinéticos típicos de oxidação de ligas metálicas por água em altas temperaturas. Adaptado de Callister (1994).

Modelos combinados decorrem de processos que possuem os dois regimes característicos em períodos distintos. Em um primeiro momento, a espessura da camada de óxido é muito fina e o perfil de concentração da espécie química oxidante é uniforme ao longo dela. Nesse período, a taxa de oxidação é controlada pela taxa de reação na interface e a cinética obedece ao modelo linear. Após o crescimento de uma camada de óxido significativa, a difusão ao longo dela passa a controlar a taxa de oxidação e a cinética obedece ao modelo parabólico (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

Os parâmetros de ambos modelos cinéticos podem ser determinados experimentalmente por meio de análise termogravimétrica. O monitoramento contínuo desse tipo de técnica permite identificar alguns aspectos importantes, como por exemplo, a aderência ou descamação da camada de óxido, além da possibilidade de identificar alterações (rupturas) em comportamentos estabelecidos (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009). Por esta razão, é profícuo realizar o acompanhamento contínuo do experimento

e a prolongação dos testes para além do tempo de investigação previsto, com intuito de avaliar o comportamento real da camada de óxido, conforme mostra a Figura 6.

O uso da técnica com monitoramento contínuo torna-se fundamental nos casos de oxidação por água, pois em geral, a água promove a formação de uma camada de óxido mais porosa e com vazios, podendo piorar a adesão da mesma na liga (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008; YOUNG, 2008).

Na Seção 3.3, a oxidação de ligas aplicadas como revestimento de combustível em reatores nucleares é descrita por modelos cinéticos formulados para estimar as taxas de geração de hidrogênio em cenários de acidente.

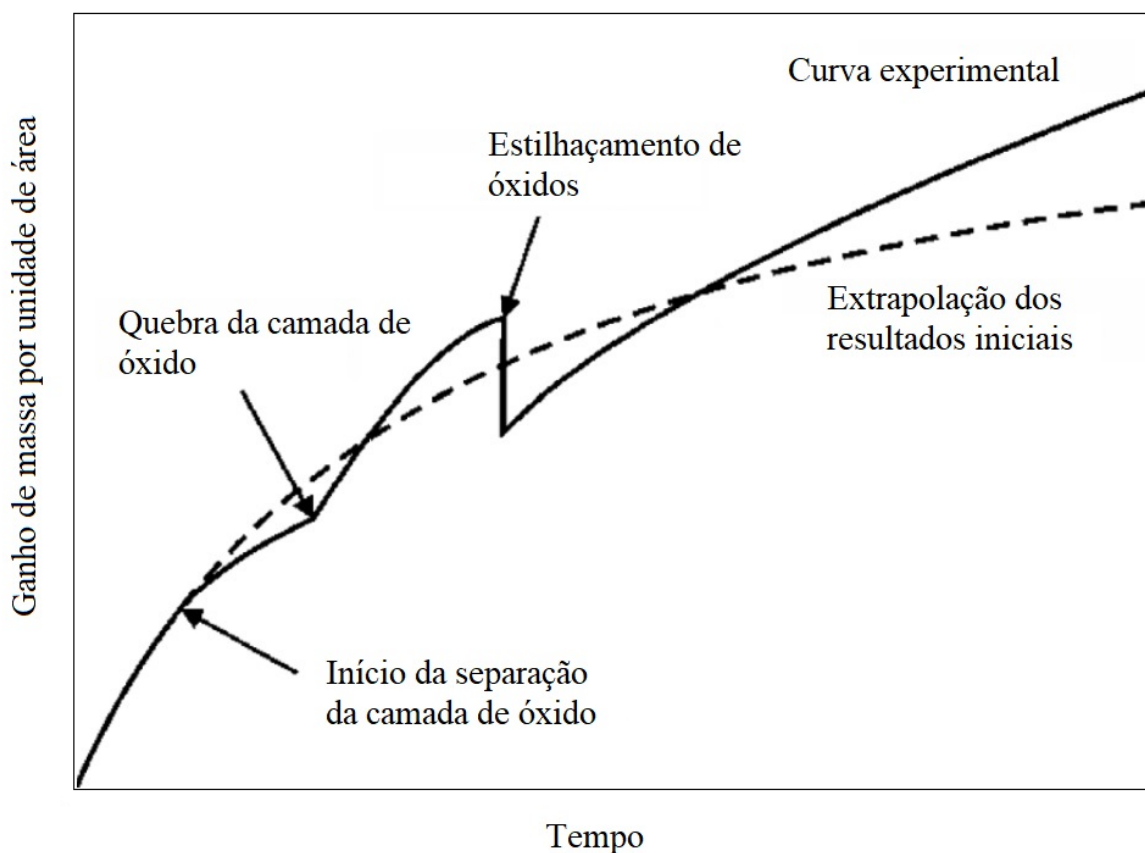


Figura 6. Curva hipotética da evolução do ganho de massa por área apresentando aspectos que podem ser observados com monitoramento contínuo e que são perdidos por técnicas descontínuas. Adaptado de Birks, Meier e Pettit (2009).

3.3. Cinética de geração de hidrogênio por reação metal-água em condições de acidentes severos de usinas nucleares

O contínuo interesse na melhoria em segurança de usinas nucleares tornou prudente a avaliação das consequências de eventos de baixa probabilidade, além da base de projeto, denominados de acidentes severos, como Three Mile Island em 1979 e Fukushima Daiichi em 2011 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2007; id., 2008; id., 2014).

Em cenários de acidentes severos, o resfriamento do núcleo pode ser interrompido (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2014). Nesses casos, o calor liberado devido ao decaimento radioativo dos produtos de fissão e dos actinídeos eleva a temperatura do núcleo (KNIEF, 1992). À medida que o nível da água diminui e o núcleo é descoberto, os processos de transferência de calor se tornam menos eficientes e os elementos combustíveis começam a sofrer um processo de degradação. A degradação física ocorre entre 700 e 1000 °C, e envolve o inchamento e a ruptura dos tubos de revestimento das varetas combustíveis. A degradação química ocorre em temperaturas mais altas (principalmente acima de 1000 °C, dependendo do material de revestimento) e é dominada pela reação metal-água (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018).

Reação metal-água é um processo de oxidação em altas temperaturas que pode ocorrer com os materiais de revestimento de combustíveis e com outros internos do reator, por exemplo, após um acidente com ruptura na tubulação do SRR e perda da capacidade de injeção de refrigerante pelo SRE. Tais reações são exotérmicas e geram como produto o gás hidrogênio, cuja concentração deve ser controlada, de modo a manter a integridade estrutural da contenção (KNIEF, 1992; U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2017). A Figura 7 apresenta uma ilustração das principais fontes de calor no núcleo e da liberação de hidrogênio para a contenção em cenários de acidente.

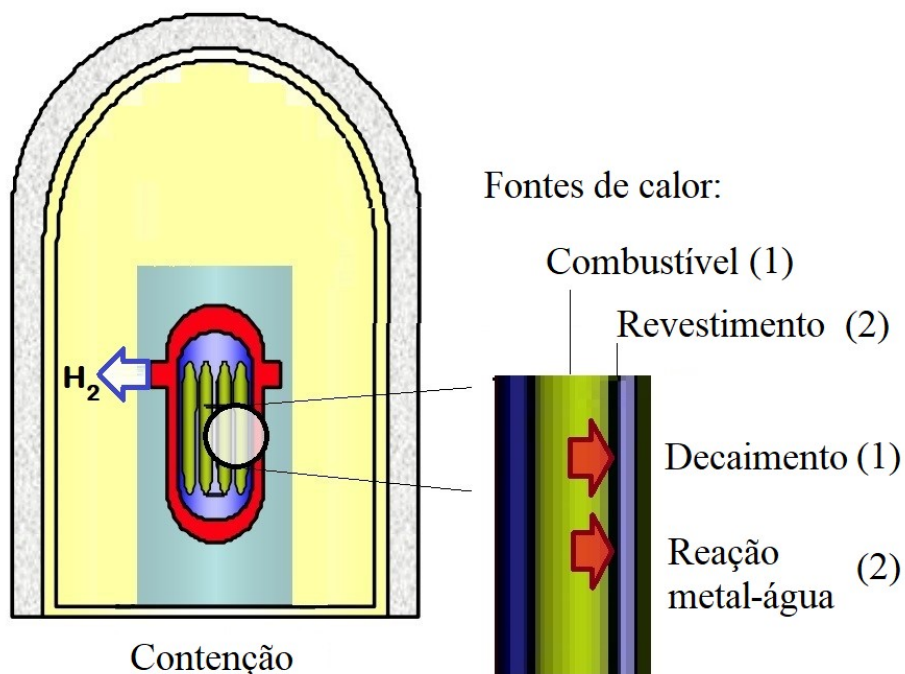


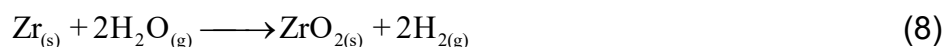
Figura 7. Principais fontes de calor no núcleo em cenários de acidente: (1) calor de decaimento dos produtos de fissão no combustível e (2) reação metal-água no revestimento e a liberação de hidrogênio para a contenção. Adaptado de Avelar et al. (2020).

Por esses motivos, a indústria nuclear em colaboração com universidades e institutos de pesquisa está envidando esforços para aumentar as margens de segurança dos reatores por meio do desenvolvimento de combustíveis tolerantes a acidentes (do inglês *Accident Tolerant Fuel*, ATF) (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018). Parte dessa pesquisa está focada em desenvolver novos materiais de revestimento de combustível, capazes de reduzir em, no mínimo, 100x a taxa de oxidação por água observada para as ligas à base de zircônio em altas temperaturas (PINT *et al.*, 2015; TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Embora usinas com o combustível revestido em aços inoxidáveis austeníticos tenham operado de maneira confiável nos primeiros reatores refrigerados a água pressurizada (PWR), a seção transversal de choque de nêutrons térmicos dos aços inoxidáveis é cerca de 12-16 vezes maior que a do Zircaloy e outras ligas à base de

zircônio (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; TERRANI, 2018). A penalidade de enriquecimento decorrida do seu uso tornou-se o principal fator para a sua substituição pelos revestimentos de Zircaloy em reatores comerciais após 1970. Desde então, as ligas à base de zircônio desfrutam do monopólio no revestimento de combustível de óxido de urânio em reatores refrigerados a água leve (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014).

O processo de oxidação de ligas à base de zircônio foi amplamente estudado por diversos autores (BAKER e JUST, 1962; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; URBANIC e HEIDRICK, 1978; LEISTIKOW e SCHANZ, 1987; MOALEM e OLANDER, 1991; BILLONE, CHUNG e YAN, 2002) e pode ser simplificado pela Equação 8.

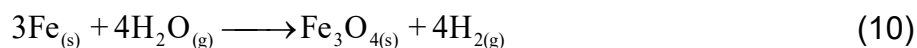
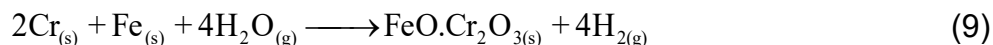


Dentre as correlações mais comumente citadas na literatura estão as de Baker-Just e Cathcart-Pawel (BAKER e JUST, 1962; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977). O Relatório de Gerenciamento de Acidentes Severos do EPRI indica a primeira correlação apenas para temperaturas superiores a 1580 °C. Por outro lado, para temperaturas inferiores a esse valor, é recomendada a equação de Cathcart-Pawel (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, 2012).

Algumas equações, como as de Baker-Just e Urbanic-Heidrick, foram desenvolvidas em termos da taxa de consumo de zircônio. Já outras, como as de Cathcart-Pawel e Leistikow e Schanz, em termos de captura de oxigênio.

A Tabela 1 apresenta um resumo das correlações publicadas de ganho de massa para ligas à base de zircônio, com as respectivas expressões em termos de captura de oxigênio e faixa de temperatura.

No caso dos aços inoxidáveis, além do gás hidrogênio, diversas formas de óxido são formadas, sendo o óxido de ferro (II,III) o principal produto de reação. As reações representadas pelas Equações 9 e 10 resumem o processo (CAMP *et al.*, 1983; ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, 2012).



A oxidação de aços inoxidáveis não é significativa em temperaturas inferiores a 1000 °C. Contudo, ao se aproximar da temperatura *liquidus* Fe-FeO (1370 °C), sua taxa de oxidação torna-se muito elevada, podendo superar as das ligas à base de zircônio (CAMP *et al.*, 1983).

Brassfield *et al.* (1968) e Bittel *et al.* (1969) estudaram a cinética de oxidação do aço 304L no vapor d'água e no ar entre 1000 e 1375 °C. Com relação aos experimentos realizados com vapor d'água, os resultados demonstraram que há dois estágios de oxidação. Nos primeiros 6 a 28 minutos, observou-se um modelo linear. Em seguida, observou-se um modelo parabólico (BITTEL, SJODAHL e WHITE, 1969). Segundo Brassfield *et al.* (1968), apenas o modelo parabólico pode ser utilizado sem incorrer em erros significativos (BRASSFIELD *et al.*, 1968).

O estudo realizado por Ishida *et al.* (1986) teve como foco avaliar os instantes iniciais da oxidação do aço 304 com vapor d'água entre 900 e 1350 °C. Os autores observaram uma redução na taxa de reação após os 8 minutos iniciais e propuseram dois modelos parabólicos para diferentes faixas de temperatura, de 900 a 1200 °C e de 1200 a 1350 °C (ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986).

A Tabela 2 apresenta um resumo das correlações publicadas de ganho de massa para aços inoxidáveis, com as respectivas expressões em termos de ganho de oxigênio e faixa de temperatura. As correlações citadas possuem incertezas associadas em seus parâmetros em virtude das restrições experimentais. Tais incertezas serão abordadas e comparadas às deste estudo na Seção 5.1 do Capítulo 5.

Tabela 1. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio com água.

Referência	Constante parabólica $k_p(T)$ [kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹]	Faixa de temperatura [K]
Baker e Just (1962)	$409,97 \cdot \exp\left(\frac{-22912}{T}\right)$	$1373 \leq T \leq 4273$
Cathcart, Pawel, <i>et al.</i> (1977)	$36,22 \cdot \exp\left(\frac{-20112}{T}\right)$	$1173 \leq T \leq 1773$
Urbanic e Heidrick (1978)	$3,64 \cdot \exp\left(\frac{-16820}{T}\right)$	$1323 \leq T \leq 1853$
	$10,82 \cdot \exp\left(\frac{-16610}{T}\right)$	$1853 < T \leq 2123$
Leistikow e Schanz (1987)	$52,42 \cdot \exp\left(\frac{-20962}{T}\right)$	$1273 \leq T \leq 1773$
Moalem e Olander (1991)	$361 \cdot \exp\left(\frac{-22612}{T}\right)$	$1373 \leq T \leq 1873$

Tabela 2. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reação do aço inoxidável 304 com água.

Referência	Constante parabólica $k_p(T)$ [kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹]	Faixa de temperatura [K]
Brassfield <i>et al.</i> (1968)	$2,4 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-42450}{T}\right)$	$1273 \leq T \leq 1648$
Ishida <i>et al.</i> (1986)	$7,34 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-31095}{T}\right)$	$1173 \leq T \leq 1473$
	$1,85 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-56499}{T}\right)$	$1473 < T \leq 1623$

Supondo que todo o ganho de massa é representado por oxigênio oriundo da água, a massa máxima de hidrogênio gerada a partir das reações pode ser determinada por meio da Equação 11 (CAMP *et al.*, 1983).

$$\left(\frac{w_{H_2}}{A}\right) = 2 \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot \left(\frac{\Delta w}{A}\right) \quad (11)$$

Sendo: w_{H_2} / A massa de hidrogênio por área, M_{H_2} a massa molar do hidrogênio e M_{O_2} a massa molar do oxigênio.

A Figura 8 apresenta um comparativo das correlações de ganho de massa de ligas à base de zircônio e do aço inoxidável 304. Nela é possível observar que o aço inoxidável 304 pode superar as ligas à base de zircônio em termos de taxa de geração de hidrogênio em cenários de acidentes severos.

Por outro lado, apesar das ligas à base de zircônio possuírem um desempenho superior ao dos aços inoxidáveis sob o ponto de vista da economia de nêutrons, a sua reação de metal-água gera substancialmente mais energia que a dos aços inoxidáveis, conforme mostra a Tabela 3. Tal fato, somado à maior resistência à oxidação dos aços inoxidáveis na faixa de temperatura de acidentes da base de projeto, faz com que os revestimentos de aços inoxidáveis apresentem uma maior margem de segurança para essa categoria de acidentes (STRASSER *et al.*, 1982).

Desse modo, a Equação 12 (derivada da Equação 11 em relação ao tempo) pode ser utilizada para o cálculo das taxas de geração de hidrogênio por área para cinéticas parabólicas de reação metal-água em ligas de revestimento de combustível em cenários de acidente (GAUNTT; BIXLER; WAGNER, 2003).

$$\frac{d\left(\frac{w_{H_2}}{A}\right)}{dt} = \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot \sqrt{A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (12)$$

Tabela 3. Propriedades das reações metal-água (KNIEF, 1992).

Liga metálica	Temperatura <i>liquidus</i> [°C]	Calor de reação ΔH_r [kJ/kg liga]
Zircaloy	1855 ¹	6531 a 6840 ³
Aço inoxidável	1370 ²	602 a 1059 ³

¹ Para ligas à base de Zr, é assumido que as temperaturas *solidus* e *liquidus* são as mesmas e iguais à temperatura de fusão da fase β -Zr (OKAMOTO, 2007).

² Para aços inoxidáveis, considerou-se a temperatura *liquidus* do FeO (HIDAYAT *et al.*, 2015). De fato, tais ligas de FeCrNi apresentam temperatura *liquidus* superiores a 1400 °C (VICENTE, 2017).

³ Dependendo da composição química da liga.

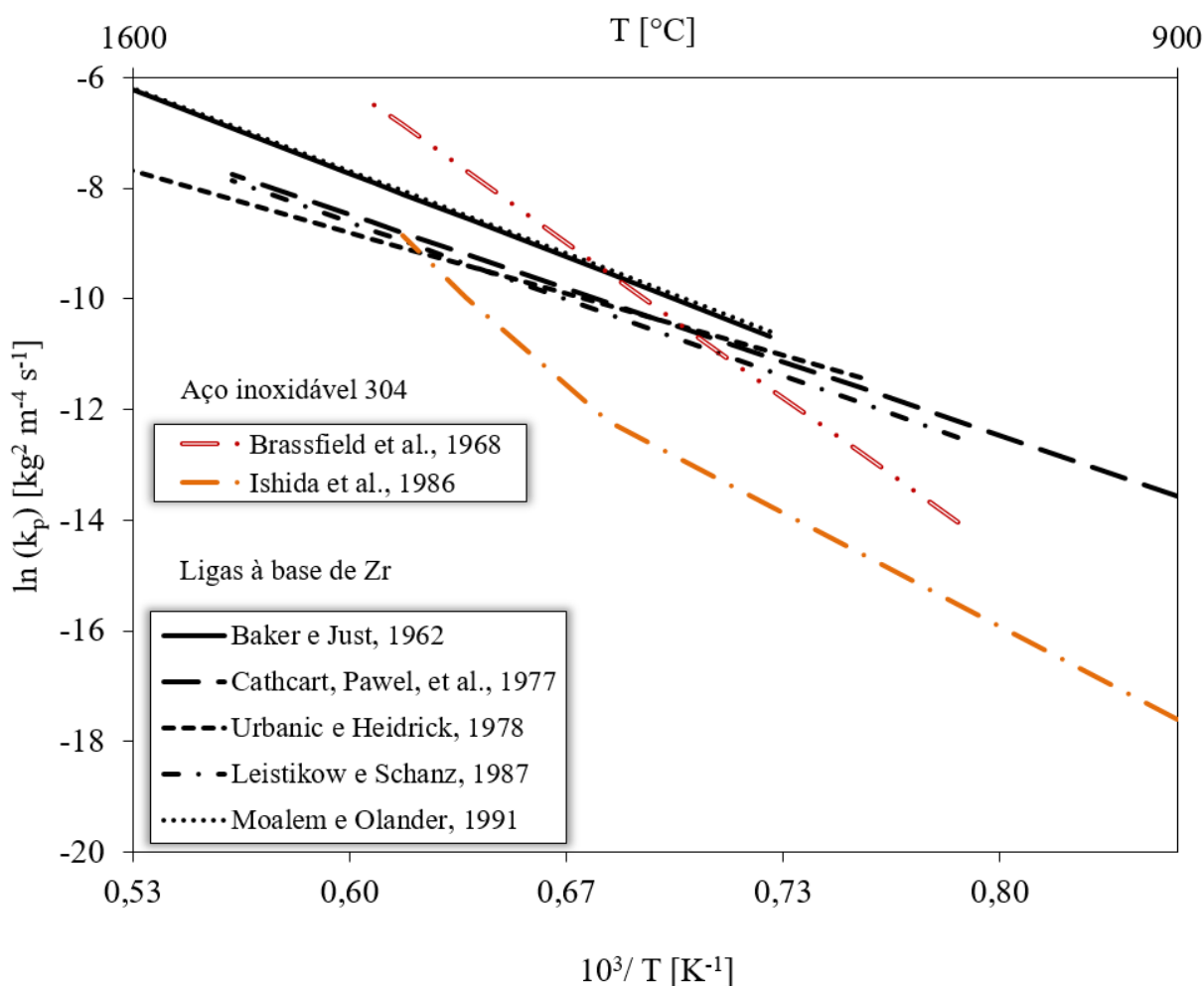


Figura 8. Gráfico de Arrhenius das correlações de constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio e do aço inoxidável 304 com água.

A partir da taxa de geração de hidrogênio, a taxa de geração de calor dq/dt pela reação metal-água pode ser calculada pela Equação 13 (CAMP *et al.*, 1983).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{d\left(\frac{w_{H_2}}{A}\right)}{dt} \cdot \frac{\Delta H_r}{\left(\frac{w_{H_2}}{w_l}\right)} \cdot A \quad (13)$$

É possível correlacionar o termo fonte de hidrogênio com a massa de revestimento reagida, de acordo com a estequiometria da reação química predominante correspondente à liga. Por exemplo, segundo a reação 8, para cada 100 kg de Zr reagido, aproximadamente 4,42 kg de hidrogênio são produzidos.

Por outro lado, pela estequiometria das reações 9 e 10, o termo fonte de hidrogênio é entre 4,81% e 5,05% da massa de aço inoxidável reagida. Assim, o fator de conversão do termo fonte máximo de hidrogênio por massa de liga reagida é dado pela Equação 14 (CAMP *et al.*, 1983; LEYSE, 2014).

$$\frac{w_{H_2}}{w_l} = \begin{cases} 4,42\% \Leftrightarrow \text{ligas à base de Zr} \\ 5,05\% \Leftrightarrow \text{ligas à base de Fe} \end{cases} \quad (14)$$

Portanto, é possível observar que para uma mesma unidade de massa e supondo oxidação completa, as ligas à base de zircônio possuem menor potencial de geração de hidrogênio em comparação às ligas à base de Fe (CAMP *et al.*, 1983).

As Equações 12, 13 e 14 podem ser aplicadas para estimar a geração de hidrogênio e calor por reação metal-água no núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada em cenário de acidente (CAMP *et al.*, 1983; GAUNTT; BIXLER; WAGNER, 2003).

Na próxima Seção, o efeito da concentração dos elementos de liga como o alumínio, bem como de outros aspectos relacionados à microestrutura na resistência à oxidação de ligas à base de ferro são analisados.

3.4. Efeito da concentração dos elementos de liga e da microestrutura na taxa de oxidação

A resistência à oxidação de ligas à base de ferro depende da concentração dos elementos de liga como cromo, níquel e alumínio, além do tamanho médio dos grãos (WRIGHT e DOOLEY, 2013). O aumento da resistência à oxidação está vinculado à formação de uma camada de óxido protetiva capaz de reduzir as taxas de oxidação, sendo que parte significativa do transporte das espécies capazes de formar tais óxidos ocorre nos contornos de grão (LIANG e ZHAO, 2019).

Croll e Wallwork (1972) estudaram a influência da concentração de cromo na oxidação de ligas de FeCrNi a 1000 °C em atmosferas de oxigênio puro. A máxima resistência à oxidação foi associada à formação de óxido de cromo (III) em ligas contendo mais de 20% de cromo em massa. Além disso, os autores concluíram que as perdas por volatilização podem limitar a utilidade das ligas que são protegidas por óxido de cromo (III) em temperaturas inferiores a 1000 °C (CROLL e WALLWORK, 1972).

Além de demonstrar a forte dependência da concentração de cromo na resistência à oxidação, os autores estudaram também o efeito de diferentes concentrações de níquel. Da mesma forma, observou-se que um aumento na concentração de Ni também confere maior resistência à oxidação (CROLL e WALLWORK, 1972).

Pint *et al.* (2013) apresentaram conclusões semelhantes para oxidação em atmosferas contendo vapor d'água puro a 1200 °C. Segundo os autores, apenas ligas contendo mais de 25% de Cr em massa foram capazes de formar uma camada protetiva de óxido de cromo (III) (PINT *et al.*, 2013).

Segundo Gulbransen *et al.* (1962), o efeito da adição de Al e Ni nas ligas de FeCr pode ser analisado por meio de suas configurações eletrônicas. O Al ($[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$) pode contribuir com um elétron do subnível 3p para a banda não preenchida 3d do Fe ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$) e do Cr ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$), o que resulta em uma ligação forte. Como o Ni ($[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$) também possui o subnível 3d não preenchido, sua ligação com Fe e Cr não é tão forte como a do Al. Desse modo, o Ni não reduz a atividade química do Fe e do Cr na mesma extensão que o Al (GULBRANSEN e ANDREW, 1962).

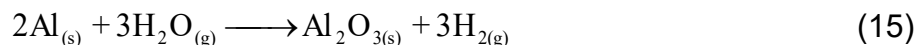
Gulbransen *et al.* (1962) concluem que Ni e Al são bons elementos de liga para serem adicionados às ligas de FeCr para proteção contra corrosão e que o óxido de alumínio forma um filme protetivo de baixa permeabilidade que confere elevada resistência à oxidação em altas temperaturas. Por outro lado, o Ni confere alta resistência mecânica com moderada resistência à oxidação (GULBRANSEN e ANDREW, 1962).

A adição de Al nas ligas à base de Fe proporciona a formação de óxido de alumínio em acidentes além da base de projeto (COPELAND-JOHNSON *et al.*, 2020). Isto ocorre pois o óxido de alumínio possui prioridade na ordem de formação, em virtude da menor energia livre de Gibbs da reação de oxidação do Al em relação aos demais elementos de liga (QIAO *et al.*, 2020).

Quando a concentração de Al na liga é entre 4 e 6% em massa, as ligas de FeCrAl são capazes de formar uma camada contínua de óxido de alumínio (QIAO, WANG, *et al.*, 2020). A baixa difusividade das espécies nesse óxido oferece proteção à liga e reduz de forma significativa as taxas de geração de hidrogênio observadas nas ligas à base de Zr e nos aços inoxidáveis austeníticos utilizados como revestimento de combustível em reatores nucleares (TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Por outro lado, quando em concentrações entre 2 e 3% em massa, ocorre predominantemente a formação do espinélio FeCr_2O_4 (QIAO, WANG, *et al.*, 2020). A busca por ligas de FeCrAl com maiores concentrações de Al está relacionada à manutenção da resistência à oxidação, mesmo com a redução da concentração de Cr, que se faz necessária para mitigar a fragilização devido à precipitação da fase α' (GUSSEV, FIELD e YAMAMOTO, 2017).

Devido à versatilidade de formar diferentes camadas de óxido protetoras, as ligas de FeCrAl apresentam significativa resistência à oxidação nas condições de acidentes fora da base de projeto de usinas nucleares (REBAK, 2018). Nessas condições, a reação metal-água predominante forma o óxido de alumínio como produto, que confere excelente proteção à liga. Nesse cenários, o processo pode ser resumido pela Equação 15 (UNOCIC, YAMAMOTO e PINT, 2017; COPELAND-JOHNSON, NYAMEKYE, *et al.*, 2020).



Recentemente, ligas de FeCrAl estão sendo amplamente estudadas como candidatas a revestimentos tolerantes a acidentes (PINT *et al.*, 2015; UNOCIC, YAMAMOTO e PINT, 2017; TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020; COPELAND-JOHNSON *et al.*, 2020).

A Tabela 4 apresenta as correlações publicadas de ganho de massa para ligas de FeCrAl, com as respectivas expressões em termos de ganho de oxigênio e faixa de temperatura (PINT *et al.*, 2015; FIELD *et al.*, 2018).

A Figura 9 apresenta um comparativo das correlações de ganho de massa de ligas à base de zircônio e de ligas à base de Fe, incluindo ligas candidatas a revestimentos tolerantes a acidentes. Nela é possível observar, por meio das correlações para a liga Fe-21Cr-5Al, que ligas de FeCrAl reduzem de forma significativa a taxa de geração de hidrogênio em altas temperaturas.

Tabela 4. Correlações da literatura para constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reação de ligas de FeCrAl com água.

Referência	Constante parabólica $k_p(T)$ [$\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{s}^{-1}$]	Faixa de temperatura [K]
Pint et al. (2015)	$7,84 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-41374}{T}\right)$	$1323 \leq T \leq 1748$
Unocic, Yamamoto e Pint (2017)	$2,83 \cdot \exp\left(\frac{-32834}{T}\right)$	$1473 \leq T \leq 1748$

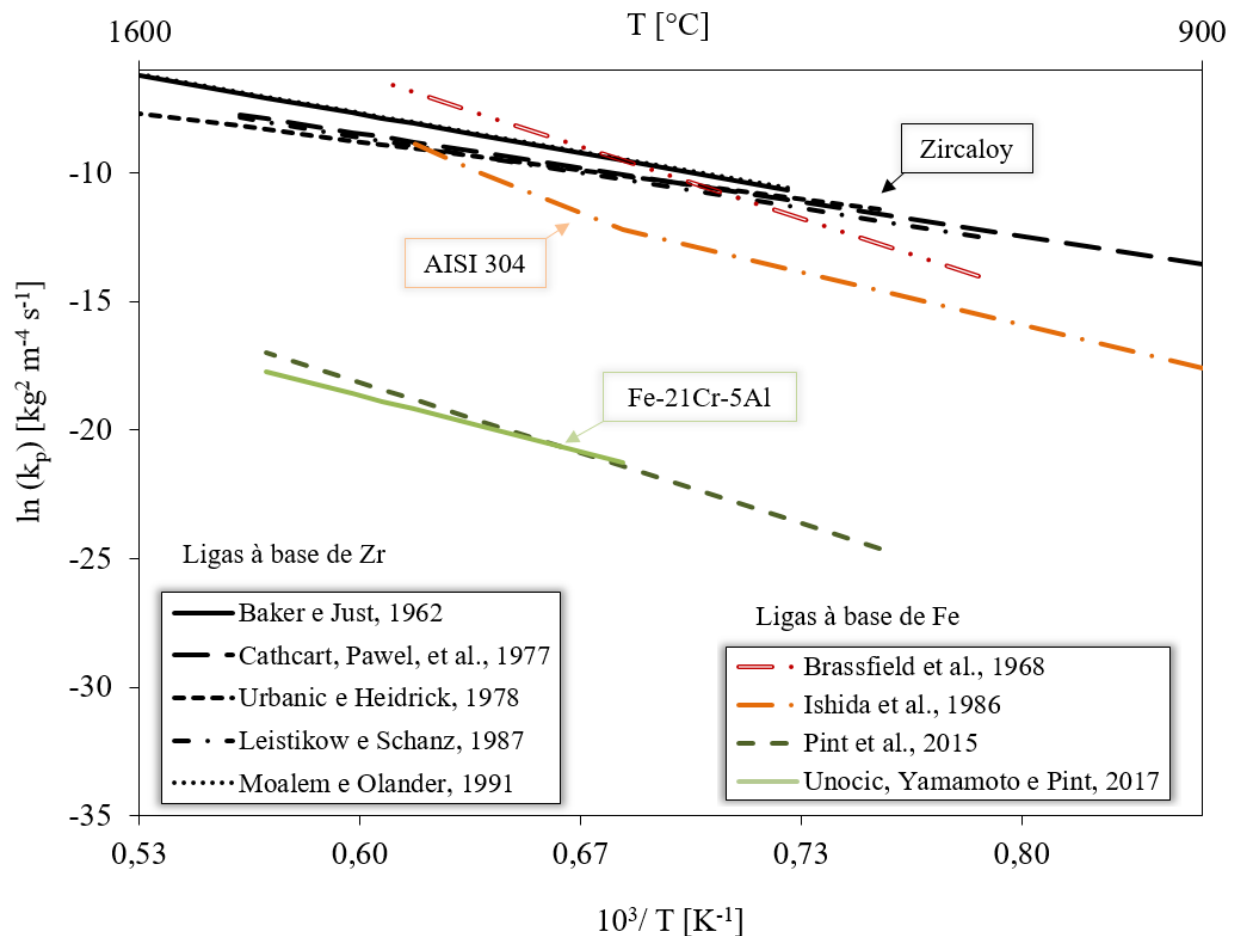


Figura 9. Gráfico de Arrhenius das correlações de constante de velocidade parabólica de ganho de massa em termos de captura de oxigênio para reações de ligas à base de zircônio e de ligas à base de ferro com água.

Apesar da melhor resistência à oxidação em altas temperaturas, aços ferríticos e martensíticos a 475 °C proporcionam a formação da fase α' na fase ferrita (α) por precipitação ou decomposição espinoidal, cujo efeito é a fragilização da liga (TERADA *et al.*, 2008). A irradiação por nêutrons pode produzir precipitação significativa de α' entre 300 e 400 °C, fragilizando o revestimento nas condições de operação. A adição de Al não altera a força motriz (condição termodinâmica) dessa decomposição (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014).

Como as ligas comerciais de FeCrAl, como o APMT, possuem concentrações superiores a 20% de Cr em massa, o efeito da fragilização devido à formação da fase α' se torna significativo (UNOCIC, YAMAMOTO e PINT, 2017).

Para minimizar esse problema, ligas de FeCrAl com menores concentrações de Cr e maiores concentrações de Al que as comerciais foram estudadas. Os resultados indicam que o aumento nas concentrações de Al produz efeito pouco significativo na constante de velocidade parabólica. Por outro lado, a redução da concentração de Cr prejudica a resistência à oxidação, pois o Cr auxilia no mecanismo de formação da camada protetiva de óxido de alumínio (UNOCIC, YAMAMOTO e PINT, 2017; FIELD *et al.*, 2018).

Como possuem excelente resistência à oxidação, o fator limitante para a integridade dos revestimentos de combustível em ligas de FeCrAl é a sua temperatura *liquidus*, de aproximadamente 1500 °C (HAN *et al.*, 2015; (MERRILL; BRAGG-SITTON; HUMRICKHOUSE, 2017).

Outro aspecto importante no que diz respeito à resistência à oxidação, é o tamanho médio de grãos do material. Ling e Zhao (2019) estudaram a oxidação por água de amostras de aço inoxidável 347 de diferentes tamanhos de grãos entre 650 e 800 °C. Amostras com grãos menores promoveram a formação mais rápida de camadas compactas, ricas em óxido de cromo (III), aumentando a resistência à oxidação da liga. Desse modo, quanto menor o tamanho médio dos grãos da liga, mais rápidas são as taxas de difusão de íons de Cr em direção à superfície (LIANG e ZHAO, 2019).

Stanley e Perrota (1969) realizaram experimentos de crescimento de grão em diversos aços inoxidáveis austeníticos. Taxas significativas de crescimento foram observadas para o AISI 347 em temperaturas a partir de 1000 °C (STANLEY e

PERROTA, 1969). Logo, em temperaturas típicas de condições de acidentes, há possibilidade de crescimento de grãos em aços inoxidáveis austeníticos.

Por último, outro fator importante com relação à microestrutura são as transformações de fases da liga, que podem ocorrer em função da temperatura. Os diagramas ternários de ligas metálicas podem ser consultados no ASM Handbook Vol.3 *Alloy Phase Diagrams* (ASM INTERNATIONAL, 2016). Para ligas de FeCrNi em altas temperaturas, o campo ferrítico está localizado na região próxima às composições ricas em Cr e o campo austenítico próximo às composições ricas em Ni. Entre eles, há um envelope no qual coexistem ambas as fases em diferentes composições.

Para ligas com 70% Fe e 20% Cr em massa, eles prevêem a formação de ferrita (δ/α) acima de 1000 °C. Sendo que, a 1300 °C, ambas as fases, $\alpha = (\alpha\text{-Fe,Cr})$ e $\gamma = (\gamma\text{-Fe,Ni})$, coexistem para essa composição (ASM INTERNATIONAL, 2016).

Da mesma forma, as ligas à base de Zr possuem mudança de fase em altas temperaturas. Além da camada externa de óxido de zircônio, internamente, há difusão do oxigênio na camada da fase $\alpha\text{-Zr}$ e de incursões dessa camada na fase β , formada na camada mais interna a partir de 820 °C (LEISTIKOW e SCHANZ, 1987; MOALEM e OLANDER, 1991).

Portanto, além do processo de oxidação, que ocorre ao longo da camada de óxido e nas interfaces óxido-gás e liga-óxido, há também a possibilidade de crescimento de grãos e de transformação de fase na microestrutura das ligas à base de Fe e de Zr, quando em altas temperaturas.

Na próxima Seção, outro efeito importante é analisado, com base nos estudos da literatura: como a concentração de água da mistura gasosa pode alterar na formação de espécies voláteis.

3.5. Efeito da concentração de água na formação de espécies voláteis

O vapor d'água geralmente promove o desenvolvimento de poros e vazios em camadas de óxido. Esses defeitos afetam a integridade dessa camada, tornando a esfoliação ou escamação de óxido mais provável (YOUNG, 2008). Tal efeito permanece quando a oxidação ocorre em temperaturas superiores à temperatura crítica da água (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

O aumento da concentração de vapor d'água pode acelerar o processo de oxidação. Estudos de oxidação do aço P91 a 650 °C em diferentes atmosferas mostraram que o aumento nas concentrações de oxigênio e de água são capazes de acelerar o processo. Contudo, esse aumento na rapidez do processo apresenta um ponto de máximo em concentrações próximas a 60%, caso o processo envolva a perda de espécies voláteis (YOUNG, 2008).

A formação de espécies voláteis pode alterar de forma significativa a resistência à oxidação de ligas com Cr. Em determinadas condições, alguns óxidos formados reagem com a água formando tais espécies. A volatilização da camada protetiva implica no consumo de elementos de liga e conseqüentemente na redução da proteção. A Tabela 5 apresenta a variação da energia livre padrão de Gibbs das principais reações cujos produtos são espécies voláteis, em função da temperatura em escala absoluta. Valores negativos de energia significam que determinada reação é espontânea naquela temperatura.

O desempenho da proteção realizada pelas camadas de óxido de cromo (III) é relevante para os materiais utilizados em aplicações com água em condições de temperatura superiores à sua temperatura crítica (374,15 °C). O valor da pressão parcial de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ no equilíbrio é calculado a partir da constante de equilíbrio da reação de formação de dihidroxi(dioxi)cromo, conforme a Equação 16.

$$P_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = K_5 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (16)$$

Tabela 5. Entalpias e entropias padrão para o cálculo das energia livre padrão de Gibbs de formação de espécies voláteis (OPILA et al., 2007; SVOBODA et al., 2007; YOUNG, 2008).

Reação	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T$ [J mol ⁻¹]	
	ΔH^0	ΔS^0
$\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(g)}$	175.700	-31,4
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow 3\text{Fe}(\text{OH})_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	818.400	-193
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$	663.300	-200
$\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(g)}$	219.000	-50,7
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \frac{3}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$	53.500	45,6

Os cálculos de espontaneidade demonstram que é possível a perda de Cr por volatilização. O aumento da pressão de vapor d'água pode influenciar na sua volatilização. No caso de misturas dos gases O₂ e H₂O em pressão atmosférica tem-se:

$$1 = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (17)$$

A partir da Equação 17, a Equação 16 pode ser reescrita, conforme a Equação 18.

$$P_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = K_5 \cdot (1 - P_{\text{H}_2\text{O}})^{3/4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (18)$$

A Equação 18 possui um ponto de máximo para a pressão parcial de água em 0,57 atm. Desse modo, a pressão parcial de CrO₂(OH)_{2(g)} no equilíbrio aumenta com o aumento da pressão parcial de água até atingir um valor máximo quando a concentração de água é de 57% (YOUNG, 2008).

O tempo necessário para atingir um nível crítico de depleção de Cr depende também da quantidade de Cr disponível na liga. Existem situações em que a taxa de volatilização do Cr é insignificante do ponto de vista da durabilidade do material (YOUNG, 2008). O cálculo das taxas de volatilização do Cr, baseado na equação de Chapman–Enskog e supondo comportamento de gás ideal, mostra que elas são muito baixas, exceto em pressões muito altas (YOUNG, 2008).

Apesar da condição termodinâmica para a formação de espécies voláteis existir, a velocidade do processo depende da vazão do gás e da temperatura. Asteman *et al.* (2002) estudaram a oxidação do 304L em misturas de oxigênio e água entre 500 e 800 °C. Os autores concluíram que durante longos períodos de oxidação (168 h), a taxa de vaporização de Cr no 304L é o principal fator com influência na resistência à oxidação da liga (ASTEMAN, SVENSSON e JOHANSSON, 2002).

No caso de vapor d'água puro (atmosfera 100% $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$), como resultado da baixa pressão parcial de $\text{O}_{2(g)}$, a pressão parcial de $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(g)}$ no equilíbrio é muito baixa (YOUNG, 2008).

3.6. Mecanismo e termoquímica das reações metal-água

O mecanismo das reações metal-água em altas temperaturas envolve fenômenos de transporte de massa, de interface e químicos, além das transformações na microestrutura das ligas abordadas nas seções anteriores. Por exemplo, a Figura 10 apresenta as alterações do revestimento de Zircaloy na seção transversal de uma vareta combustível em cenário de acidente.

Além disso, o arrebentamento do revestimento pode ocorrer. Nesses casos, a oxidação ocorre em ambas as superfícies, interna e externa do revestimento (SUMAN, 2021; MASSEY et al., 2016). Supondo que há disponibilidade de água para reagir e que o transporte de massa na camada de óxido é a etapa lenta do processo, o foco do mecanismo das reações metal-água está na etapa de difusão das espécies químicas na camada de óxido.

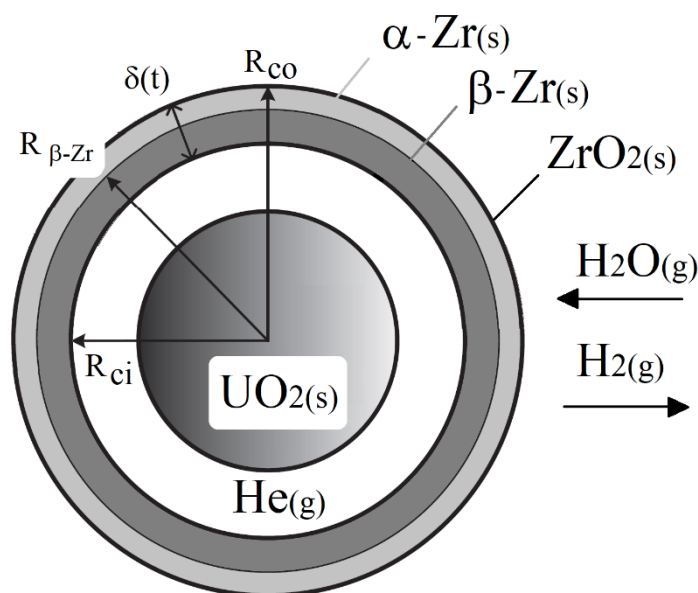


Figura 10. Vista em corte transversal sem escala de uma vareta combustível em cenário de acidente, mostrando: consumo de água, produção de hidrogênio, crescimento da camada de óxido de zircônio e transformação de fase.

A teoria de Wagner descreve o mecanismo dos processos de oxidação. Ela é baseada na existência de um potencial eletroquímico causado pela diferença da pressão parcial de oxigênio entre as interfaces metal-óxido e óxido-gás e pela variação da energia livre de Gibbs da reação do metal com o oxigênio (afinidade química) (MORIN, BERANGER e LACOMBE, 1972).

De maneira que a taxa de oxidação depende das difusões iônicas e eletrônica. A difusão eletrônica depende da condutividade elétrica do óxido. A difusão de cátions depende da concentração de vacâncias (lacunas) (MORIN, BERANGER e LACOMBE, 1972).

Porém, a teoria de Wagner necessita de uma série de condições para poder ser aplicada. Para alguns metais ela apresenta uma boa capacidade de predição. Para os casos de oxidação de ligas por misturas de gases, onde ocorre a produção de diferentes camadas e geração de hidrogênio, a aplicação da teoria de Wagner pode causar desvios significativos (MORIN, BERANGER e LACOMBE, 1972).

Nesses casos, não há uma teoria abrangente e três técnicas são normalmente usadas para investigar o problema. Primeiro, a termodinâmica é empregada para prever o resultado das transformações de fases e reações químicas. Segundo, a análise dos processos de transferência de massa é aplicada para fornecer uma avaliação da taxa de reação. Por último, características da morfologia da reação são reveladas por meio de metalografia e técnicas analíticas, por exemplo, a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (YOUNG, 2008).

Saunders, Monteiro e Rizzo (2008) revisaram os estudos de oxidação de ligas em altas temperaturas em atmosferas contendo vapor d'água. Basicamente, o mecanismo depende da composição química da liga e da sua microestrutura (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

Para aços com concentrações de Cr entre 9 e 12% (% em massa) em atmosferas com Ar e H₂O, a quebra da camada protetora de espinélio é acompanhada pela formação de uma camada de magnetita (Fe₃O₄) que cresce rapidamente e de uma camada interna que consiste em óxido de cromo (III) (Cr₂O₃) precipitado em uma matriz de wustita (FeO). As camadas interna e externa são separadas por um vazio resultante da rápida taxa de

crescimento da camada externa de magnetita, onde ocorrem as chamadas “pontes de H_2-H_2O ” (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

Como descrito na teoria de Wagner, o transporte de cátions Fe ocorre ao longo da camada de óxido. Porém, à medida que a camada de óxido se torna mais espessa, o transporte de cátions Fe para a superfície é dificultado pela presença de vazios (*gap*). A redução na atividade do Fe na camada mais externa pode proporcionar a formação de hematita, caso haja concentração de oxigênio suficiente para tal (YOUNG, 2008; SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

A Figura 11 apresenta a evolução do mecanismo de oxidação de aços por água. Os mecanismos exatos e os intervalos de tempo dependem da composição do aço e da temperatura (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008).

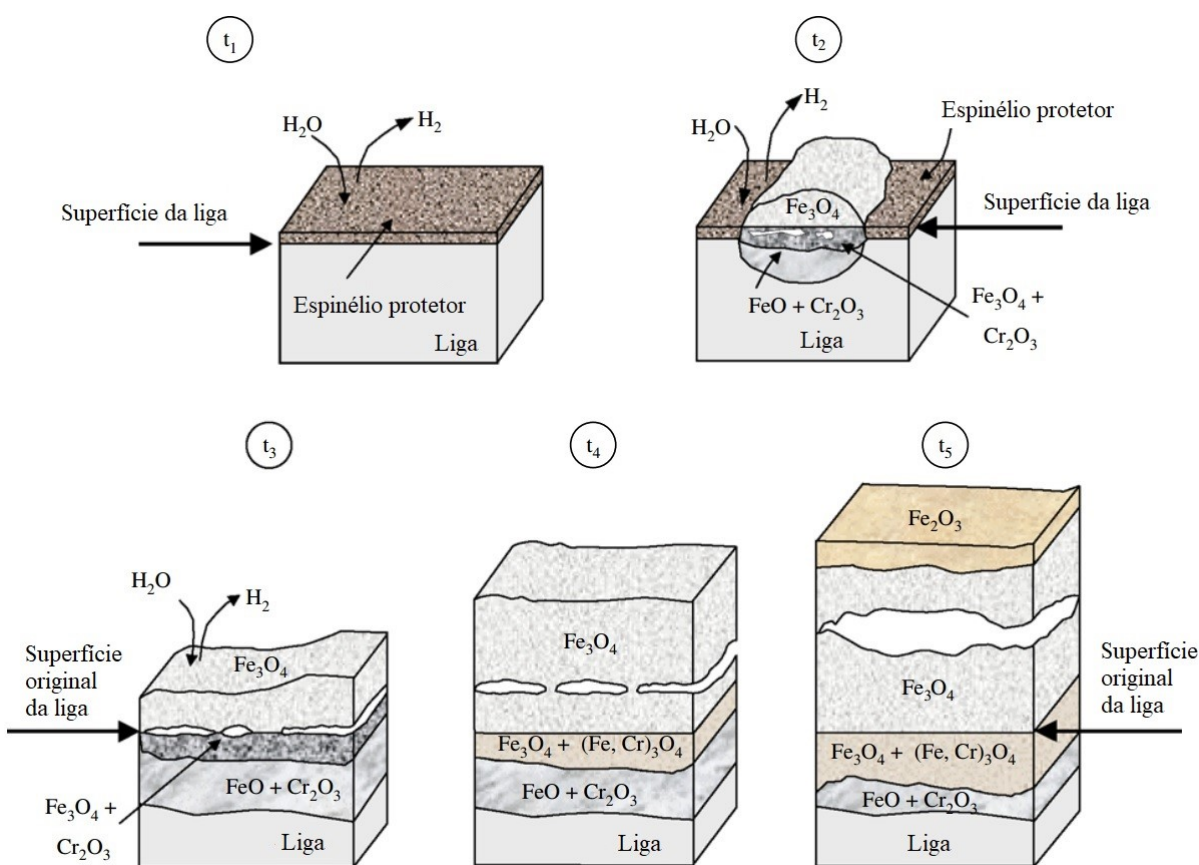


Figura 11. Mecanismo de oxidação de aços com 9-12%Cr em atmosferas de Ar/H_2O entre 550 e 650 °C. Adaptado de Saunders, Monteiro e Rizzo (2008).

Parte importante desse mecanismo é a difusão das moléculas de água e hidrogênio na camada de óxido, inclusive nos vazios criados dentro dela (SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008). A Figura 12 apresenta os detalhes desse mecanismo.

Para verificar as possibilidades de óxidos de Fe que podem ser formados é necessário recorrer à termodinâmica. Em baixas temperaturas, a pressão parcial de oxigênio oriundo da dissociação da molécula de água pode ser suficiente para proporcionar a formação de hematita (Fe_2O_3). Contudo, em altas temperaturas, a formação de hematita a partir de magnetita por meio da oxidação por água somente é possível em altas pressões (YOUNG, 2008). Nesse contexto, para determinar até qual temperatura (em pressão atmosférica) a formação desse óxido é possível, é necessário quantificar a energia livre padrão de Gibbs da reação de formação (YOUNG, 2008).

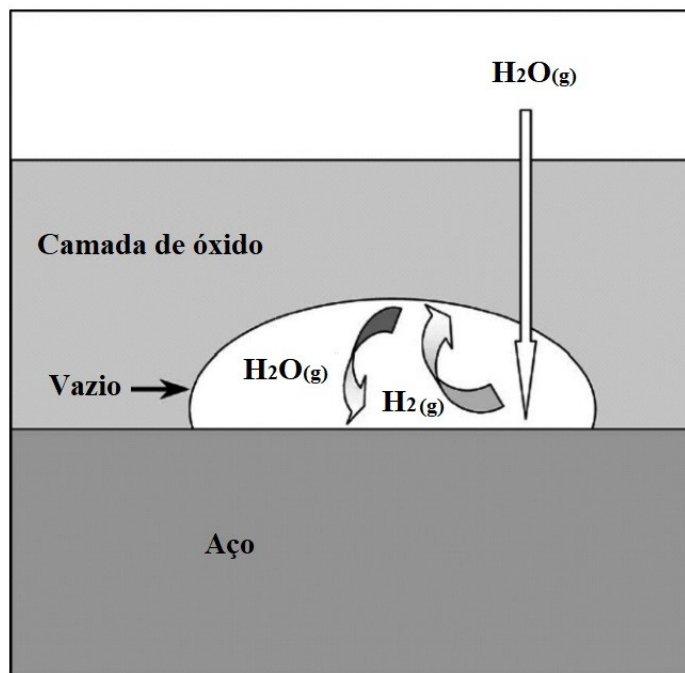
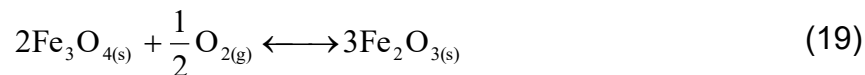


Figura 12. Pontes de H_2 - H_2O no mecanismo de oxidação de aços em atmosferas de $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$. Adaptado de Saunders, Monteiro e Rizzo (2008).

A reação de formação de hematita a partir de magnetita é apresentada na Equação 19. Sendo a constante de equilíbrio dessa reação calculada a partir da variação da energia livre padrão de Gibbs por meio da Equação 20 (YOUNG, 2008).



$$\Delta G_{19}^0 = -249450 + 140,7 \cdot T \quad (20)$$

Logo, a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio é dada pela Equação 21.

$$\ln(P_{O_2}) = \frac{2 \cdot \Delta G_{19}^0}{RT} \quad (21)$$

De maneira semelhante, a pressão parcial de oxigênio no equilíbrio disponibilizada pela reação de dissociação da molécula de água pode ser calculada a partir da sua constante de equilíbrio por meio da Equação 22.

$$P_{O_2} = \left(K_2 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 \quad (22)$$

A Figura 13 apresenta as pressões parciais de oxigênio no equilíbrio calculadas para água pura comparadas com as pressões parciais requeridas para a formação de hematita a partir de magnetita. Nesse gráfico se observa que a pressão parcial de oxigênio oriundo da água, obtida a partir da constante de equilíbrio da sua reação de dissociação, é inferior ao valor mínimo necessário para a formação de hematita a partir de magnetita em temperaturas superiores a 1072°C.

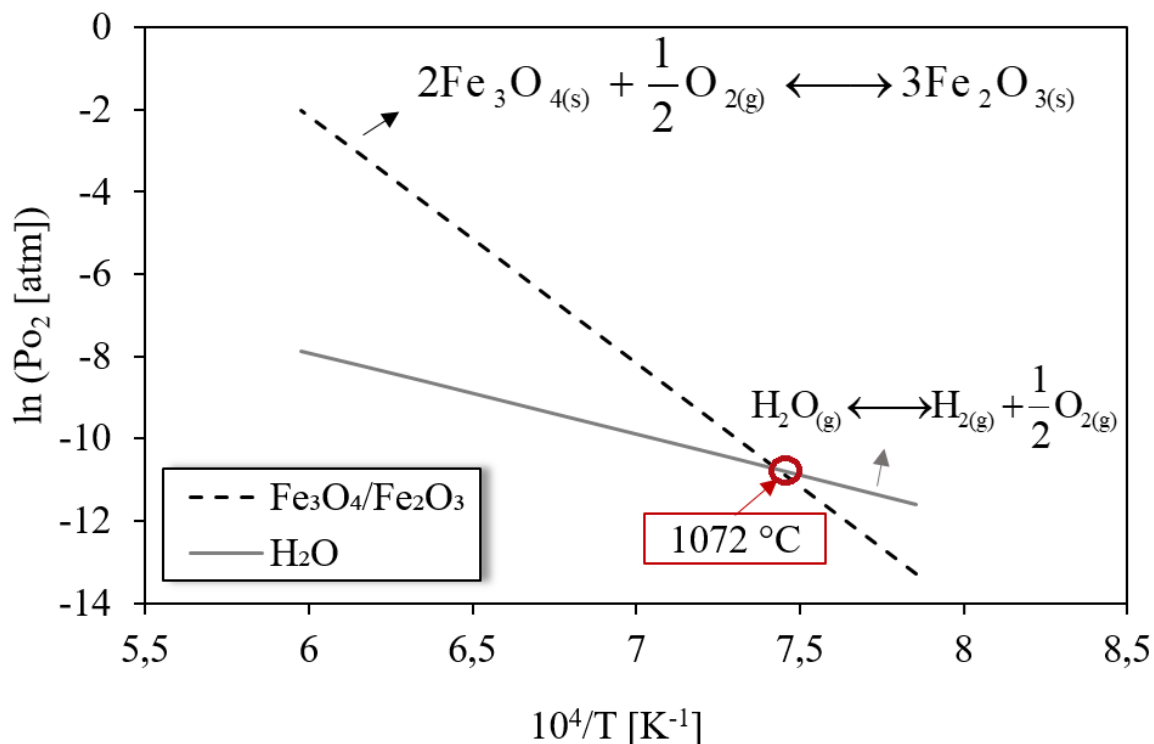


Figura 13. Pressões parciais de oxigênio no equilíbrio calculadas para água pura comparadas com as pressões parciais requeridas para a formação de hematita a partir de magnetita.

A Figura 14 mostra o diagrama de Ellingham/*Richardson*, por meio do qual também se verifica que a reação de formação de hematita a partir de magnetita em altas temperaturas depende de significativas pressões parciais de oxigênio (ELLINGHAM, 1944). As pressões parciais de oxigênio necessárias à formação de hematita calculadas a partir da Equação 21 são $1,7 \times 10^{-6}$, $1,02 \times 10^{-3}$ e $1,33 \times 10^{-1}$ atm para as temperaturas de 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente.

Da mesma forma, é possível observar pela escala nomográfica da razão entre as pressões parciais de hidrogênio e água necessárias à formação de hematita, que os valores estão entre 10^{-5} e 10^{-4} (ELLINGHAM, 1944). Sendo que os valores calculados a partir da constante de equilíbrio da água (Equação 22) são $1,9 \times 10^{-5}$, $1,5 \times 10^{-4}$ e $7,6 \times 10^{-4}$ para as temperaturas de 1000, 1200 e 1400 °C, respectivamente.

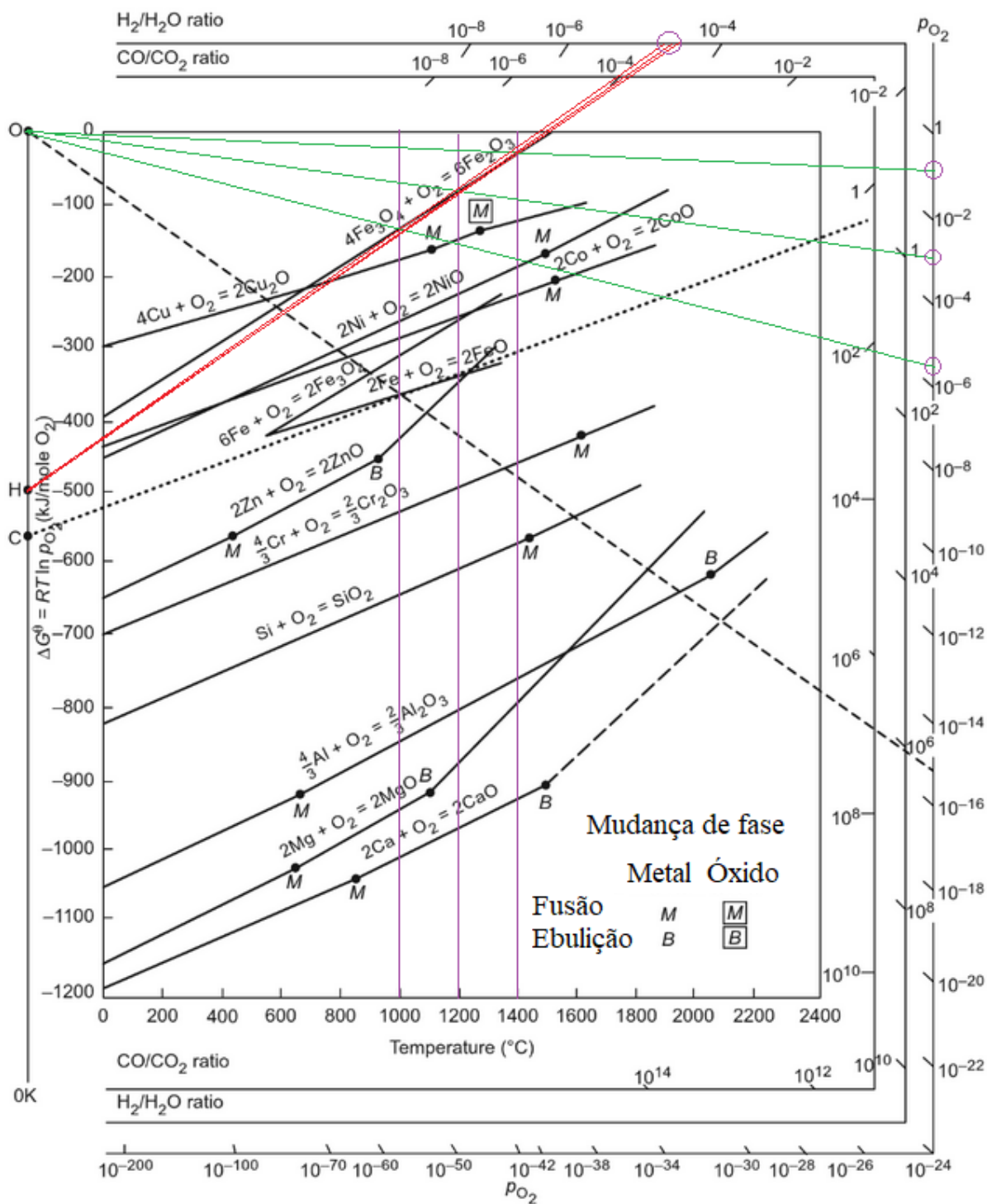
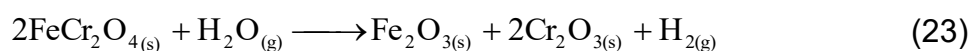


Figura 14. Diagrama de Ellingham/Richardson da variação da energia livre padrão de Gibbs de reações de oxidação, para determinação da pressão parcial de O_2 no equilíbrio. Adaptado de Young (2008).

Desse modo, é possível ratificar que as pressões parciais de oxigênio calculadas pela Equação 21 e apresentadas na Figura 13 estão verificadas na Figura 14; e que de fato, a dissociação da molécula de água não fornece pressão parcial de oxigênio suficiente para a formação de hematita a partir de magnetita em altas temperaturas (>1072 °C).

Esse fato também pode ser verificado no diagrama de fases dos sistemas Fe-O e Fe-H₂O na literatura (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009; YOUNG, 2008; SVOBODA *et al.*, 2007; ASM INTERNATIONAL, 2016). Em todos os casos, a formação de hematita a partir de magnetita somente é possível em concentrações significativas de oxigênio.

Entretanto, apesar da oxidação da magnetita não ser espontânea em altas temperaturas, outros mecanismos em ligas à base de Fe podem proporcionar a formação de hematita (QIAO *et al.*, 2020). Em ligas contendo Cr, o espinélio FeCr₂O₄ formado na superfície óxido-gás pode reagir com água formando óxido de cromo (III) e hematita, conforme mostra a Equação 23.



A difusão e a solubilidade das espécies oxidantes e do hidrogênio formado são fenômenos importantes responsáveis pela fragilização das ligas metálicas usadas como revestimento de combustível (MASSEY *et al.*, 2016; TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; ISHIDA, 1984).

A fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos não é considerada uma questão importante, como é nas ligas à base de zircônio. A solubilidade do hidrogênio no aço inoxidável 304L é pouco alterada com o aumento da temperatura. Por outro lado, a difusividade do hidrogênio aumenta de forma significativa com o aumento da temperatura. Desse modo, a fragilização de aços inoxidáveis pela formação de hidretos não é significativa (ISHIDA, 1984).

Outro aspecto termodinâmico importante é a entalpia de reação, haja vista que a energia liberada pela reação do Zr com água é uma importante fonte de calor e pode superar o calor devido ao decaimento dos produtos de fissão e acelerar a degradação do núcleo (TERRANI, 2018).

O uso de ligas à base de ferro proporciona menor entalpia de reação metal-água em cenários de acidentes, reduzindo as fontes de calor no núcleo (KNIEF, 1992). Além disso, também proporcionam maior integridade e um atraso na geração de hidrogênio em cenários de acidentes (STRASSER *et al.*, 1982; MASSEY *et al.*, 2016; AVELAR *et al.*, 2020a; AVELAR *et al.*, 2020b).

A Tabela 6 apresenta uma comparação das entalpias padrão de reação calculadas a partir das entalpias padrão de formação dos óxidos a 298 K (KUBASCHEWSKI *et al.*, 1967). É possível observar que a energia liberada pela reação metal-água do ferro é cerca de 7 vezes inferior à do zircônio. Outro ponto interessante é que a oxidação do níquel é endotérmica. Portanto, tais fenômenos químicos, ou seja, a reação de outros elementos químicos, abrem possibilidades para reduzir as fontes de calor no núcleo e, conseqüentemente, a energia que deve ser removida pelo SRE em cenário de acidente.

Tabela 6. Entalpias de reação metal-água a 298 K (KUBASCHEWSKI et al., 1967).

Reação metal-água	ΔH_r^0 [kJ kg ⁻¹]
$Zr_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow ZrO_{2(s)} + 2H_{2(g)}$	-6527
$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$	-890
$2Cr_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow Cr_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)}$	-3883
$2Al_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)}$	-17552
$Ni_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow NiO_{(s)} + H_{2(g)}$	21

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados nesta tese. Primeiro, na Seção 4.1, os materiais estudados são descritos e suas principais características são citadas. Um breve histórico sobre o desenvolvimento das ligas testadas é apresentado para fundamentar a seleção das mesmas para este estudo.

Segundo, a Seção 4.2 apresenta os métodos utilizados nesta tese. Ela está dividida em 5 Subseções, a saber: preparação das amostras, análise termogravimétrica (TGA) isotérmica e não-isotérmica, caracterização dos óxidos formados, tratamento estatístico dos dados experimentais e modelagem numérica.

4.1. Materiais

Os aços inoxidáveis austeníticos foram aplicados como revestimento nos primeiros projetos de LWR, principalmente em instalações experimentais (TERRANI, 2018; ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986). Apesar da operação confiável nos PWR, os revestimentos à base de ferro foram substituídos pelas ligas à base de zircônio na busca por maior economia de nêutrons (TERRANI, 2018).

De fato, o primeiro LWR comercial em Shippingport, na Pensilvânia já fora comissionado com combustível revestido por ligas à base de zircônio (TERRANI, 2018). Atualmente, as ligas de revestimento à base de zircônio desfrutam de monopólio nesse tipo de aplicação (TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014).

Contudo, após o acidente de Fukushima em 2011, a pesquisa por ligas de revestimento com maior tolerância a acidentes revisitou a aplicação de ligas à base de ferro, incluído aços austeníticos (PINT *et al.*, 2013; TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014; PINT *et al.*, 2015; TERRANI, 2018; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020). Outras possibilidades de revestimentos tolerantes a acidente também foram investigadas (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Ligas à base de níquel foram desenvolvidas para aplicação em LWR (KARPYUK *et al.*, 2020). Contudo, há pouca informação disponível na literatura acerca da oxidação por água dessa categoria de ligas metálicas em condições de acidentes severos de usinas nucleares (KARPYUK *et al.*, 2020; KULAKOV *et al.*, 2021a). Além disso, há

interesse nas ligas de NiCr para aplicações em novas tecnologias de reatores (KULAKOV *et al.*, 2021b; AVELAR *et al.*, 2023).

Neste estudo, quatro diferentes ligas foram selecionadas, sendo: duas ligas à base de ferro (aços inoxidáveis austeníticos AISI 304L e AISI 348), uma liga à base de zircônio (Zircaloy-4) e uma liga à base de níquel (Ni-20Cr-1,2Si, % em massa). A seguir, cada liga é descrita individualmente.

4.1.1. AISI 348

O AISI 348 é um tipo de aço inoxidável austenítico estabilizado com Nb para prevenir a precipitação de $Cr_{23}C_6$ nos contornos de grão e com concentrações restritas de Ta e Co específico para aplicações nucleares (MCGUIRE, 2008).

Recentemente, essa liga foi investigada no projeto intitulado *Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water-Cooled Reactors with Increased Accident Tolerance (ACTOF)* coordenado pela *International Atomic Energy Agency (IAEA)* (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

A liga utilizada foi fabricada pela empresa Sandvik®, com tratamento térmico de recozimento a 1080 °C, diâmetro médio de grão de 11,2 µm, limite de escoamento de 330 MPa e limite de ruptura de 640 MPa a 20 °C.

Essa liga foi selecionada em virtude da sua promissora aplicação em reatores modulares de pequeno porte com maior tolerância a acidentes (AVELAR *et al.*, 2020a).

4.1.2. AISI 304L

Assim como o AISI 348, o AISI 304L também é um tipo de aço inoxidável austenítico. Os aços austeníticos são amplamente conhecidos como a série 300 e geralmente formulados em torno da composição química de 18% Cr e 8% Ni em massa (ROBERGE, 1999).

A letra “L” é utilizada para indicar que o aço possui concentração reduzida de C, mantida em 0,03% ou menos, para minimizar a precipitação de $Cr_{23}C_6$ nos contornos de grão. A presença de C é indesejável sob o aspecto da corrosão intergranular, devido à

sua tendência de formar carbeto de cromo. O tempo para a sensitização depende da concentração de carbono na liga e da temperatura. Sendo a faixa de temperatura entre 430 e 900 °C considerada como crítica para esse fenômeno. Ao controlar a concentração de carbono, esse efeito é minimizado (ROBERGE, 1999; MCGUIRE, 2008).

A liga utilizada foi fabricada pela empresa Villares Metais®, com concentração de carbono inferior a 0,008% em massa, diâmetro médio de grão de 53,4 µm, limite de escoamento de 269 MPa e limite de ruptura de 558 MPa a 20 °C.

Essa liga foi selecionada para validação da metodologia experimental de análise termogravimétrica, haja vista que há dados experimentais dessa liga na literatura (BRASSFIELD *et al.*, 1968; BITTEL, SJODAHL e WHITE, 1969; ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986).

4.1.3. Zircaloy-4

O Zircaloy-4 (Zr-4) é uma liga à base de zircônio amplamente utilizada em reatores nucleares (TERRANI, 2018), desenvolvida a partir do Zircaloy-2, com o objetivo de reduzir a tendência de captura de hidrogênio. Possui a mesma composição química que o seu antecessor, exceto pela concentração de níquel, que é limitada ao valor máximo de 0,007% em massa (WHITMARSH, 1962).

Essa liga foi cedida pela INB® e possui características específicas para aplicações nucleares. Seus principais componentes, além do Zr, são Sn, Fe e Cr. Como o Zr corresponde por cerca de 98% em massa, a baixa seção transversal de absorção de nêutrons não é aumentada significativamente pelos demais elementos de liga (WHITMARSH, 1962).

Da mesma forma que o AISI 304L, essa liga também foi selecionada para validação da metodologia experimental de análise termogravimétrica, haja vista que há diversos experimentos da mesma reportados na literatura (BAKER e JUST, 1962; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; URBANIC e HEIDRICK, 1978; LEISTIKOW e SCHANZ, 1987; MOALEM e OLANDER, 1991; BILLONE, CHUNG e YAN, 2002). Além disso, seus resultados serão utilizados como referência para avaliação da tolerância a

acidente das demais ligas, assim como o projeto ACTOF utilizou os resultados do Zircaloy-2 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

4.1.4. Ni-20Cr-1,2Si

As ligas à base de níquel possuem alguns fatores contrários à sua aplicação em LWR, por exemplo, a formação de Co radioativo (AVELAR *et al.*, 2023). Todavia, tanto a pesquisa com foco em revestimentos tolerantes a acidentes, como em reatores de altas temperaturas trazem interesse nessa categoria de liga (KARPYUK *et al.*, 2020; KULAKOV *et al.*, 2021a; KULAKOV *et al.*, 2021b; AVELAR *et al.*, 2023).

A liga utilizada foi fabricada pela empresa Kanthal®, com diâmetro médio de grão de 26,7 µm. Tal liga foi selecionada como referência de desempenho (*benchmark*) em termos de resistência à oxidação, capaz de atender ao critério de revestimento tolerante a acidente, reduzindo em 100 vezes a taxa de geração de hidrogênio por reação metal-água observada para as ligas à base de zircônio (PINT *et al.*, 2015).

A composição química foi determinada por diferentes técnicas, sendo: Dispersão de Energia de Raios X (EDX – Shimadzu® modelo 800HS) e Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES – PerkinElmer® modelo AVIOS 500) para componentes com concentração superiores e inferiores a 0,1% em massa, respectivamente. O método de combustão direta foi aplicado para determinação da concentração de carbono e enxofre (C/S Analyzer Eltra® modelo CS-2000).

A Tabela 7 apresenta as composições químicas das ligas testadas.

Tabela 7. Composições químicas das ligas (% massa).

Elemento químico	AISI 348	AISI 304L	Ni-20Cr-1,2Si	Zr-4 ¹
Fe	Balanço	Balanço	0,15	0,20
Cr	17,45	18,50	19,30	0,10
Ni	10,94	8,30	Balanço	<0,007
Al	-	-	0,16	<0,0075
B	0,0007	0,0008	0,069	<0,00005
C	0,052	0,008	0,083	0,01
Ca	-	-	0,036	-
Cd	-	-	-	<0,00005
Co	0,023	0,05	0,016	<0,002
Cu	-	0,36	0,003	<0,005
Hf	-	-	-	<0,02
Mg	-	-	-	<0,002
Mn	1,61	0,90	0,027	<0,005
Mo	-	-	-	-
N	0,018	0,0055	-	<0,008
Nb	0,83	<0,01	-	-
O	-	-	-	0,13
P	0,017	0,008	0,032	-
Pb	-	-	-	<0,013
S	0,003	0,0025	0,003	-
Si	0,42	0,13	1,18	<0,012
Sn	-	-	-	1,36
Ta	<0,005	<0,05	-	-
Ti	-	-	0,058	<0,05
V	-	0,02	-	-
Y	-	-	-	-
Zr	-	-	-	Balanço

¹ Valores indicados com o símbolo < representam o nível máximo de impureza permitido para ligas destinadas a aplicações nucleares (WHITMARSH, 1962; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das amostras

As amostras foram usinadas a partir das ligas como recebidas em discos de 20 mm de diâmetro por 2 mm de espessura com o intuito de uniformizar os testes. Os aços inoxidáveis foram recebidos em forma de tarugos fornecidos pelos fabricantes ora mencionados. Já o Zircaloy-4 e a liga Ni-20Cr-1,2Si foram recebidas em formato de placas. Para conhecer e verificar as suas características geométricas, microestruturais e a composição química, foram realizadas medições com paquímetro com escala móvel vernier, ensaios metalográficos e análise química semi-quantitativa pela técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

As amostras foram limpas com água destilada e previamente secas em estufa para remoção de resíduos do fluido de corte utilizado na usinagem e lixadas manualmente, com lixas sucessivas de SiC com granulação de 220, 320, 400 e 600. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 6 μm e 3 μm , respectivamente, para um melhor acabamento de superfície.

4.2.2. Análise termogravimétrica

Para determinação da cinética de oxidação em altas temperaturas utilizou-se a técnica de análise TGA método contínuo. O resultado obtido nessa análise é a curva de ganho de massa por área ao longo do tempo para uma dada temperatura. A partir desse resultado é possível efetuar o ajuste dos dados e estabelecer um modelo cinético empírico para a constante de velocidade de reação.

Os ensaios termogravimétricos de oxidação isotérmica por água foram realizados em altas temperaturas, entre 1000 a 1350 °C no Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

Essa faixa de temperatura foi selecionada em virtude de representar condições de acidente de reatores PWR, incluindo condições além da base de projeto para revestimentos à base de zircônio (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2007). Faixas semelhantes de temperatura foram investigadas por outros estudos (BAKER e

JUST, 1962; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; URBANIC e HEIDRICK, 1978; LEISTIKOW e SCHANZ, 1987; MOALEM e OLANDER, 1991; BILLONE, CHUNG e YAN, 2002; PINT *et al.*, 2013; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020), pois nessas condições a geração de hidrogênio se torna significativa para ligas à base de zircônio e aços inoxidáveis austeníticos (CAMP *et al.*, 1983; TERRANI, ZINKLE e SNEAD, 2014).

Os ensaios com as ligas AISI 304L e Zircaloy-4 foram conduzidos com intuito de comparação com a literatura para validação do método. Os ensaios com a liga à base de níquel foram realizados para obter uma referência de desempenho (*benchmark*) em termos de resistência à oxidação. Foco relevante foi dado ao aço AISI 348, em virtude da sua promissora aplicação em reatores modulares de pequeno porte com maior tolerância a acidentes (AVELAR *et al.*, 2020a). Para essa liga, além dos experimentos isotérmicos para determinação do modelo cinético, foram realizados experimentos não isotérmicos, visando a validação cinética de reação metal-água dessa liga para posterior análise de transferência de calor em regime em transiente.

A bancada experimental é composta por um forno vertical elétrico da fabricante Lindberg/Blue M®, com resistências de carbetto de silício, capaz de atingir temperaturas de até 1500 °C. Na parte interna do forno há um tubo de alumina, dentro do qual são inseridas as amostras. Estas por sua vez, são fixadas com fio de Pt a um cadinho de alumina. Esse conjunto (fio, cadinho e amostra) é pendurado em uma balança analítica da fabricante Shimadzu®, para obtenção dos valores de ganho de massa no decorrer do ensaio. A leitura da balança é realizada por meio de uma câmera conectada a um computador que grava todo período do experimento.

A geração de vapor d'água é realizada por meio de um reservatório abastecido com água destilada conectado a uma bomba peristáltica da fabricante Ismatec® e a uma manta aquecedora da fabricante Quimmis®, cuja temperatura foi ajustada em 300 °C. A injeção de vapor d'água no forno se dá pela parte inferior da bancada, a uma vazão aproximadamente constante e igual a 1,3 mL/min. Enquanto que, na parte superior, os gases são coletados e encaminhados à exaustão na capela. A Figura 15 apresenta um desenho esquemático do arranjo da bancada de testes.

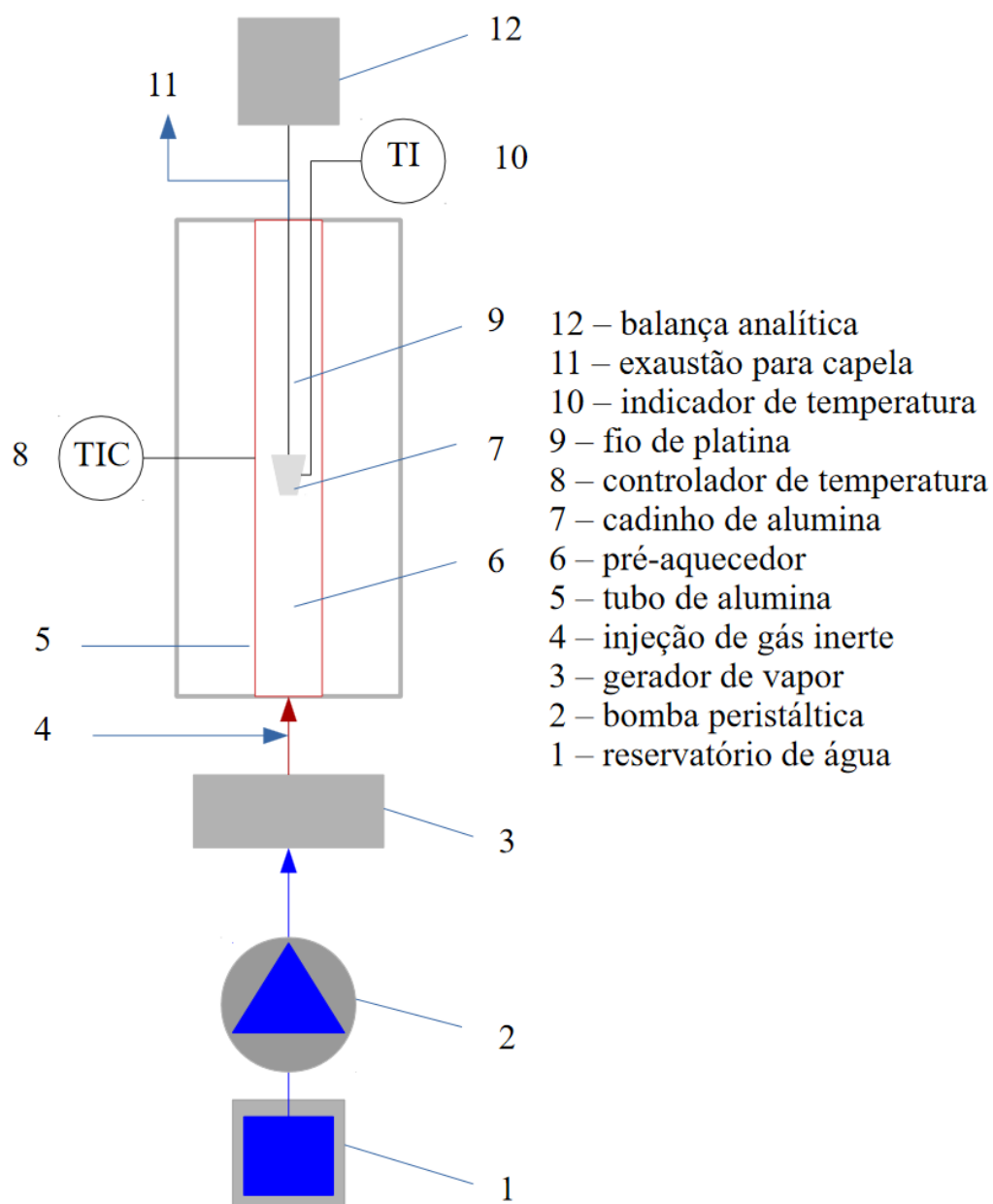


Figura 15. Arranjo esquemático da bancada de ensaios termogravimétricos com forno elétrico e sistema de geração de vapor d'água.

Ao entrar no forno, o vapor d'água é aquecido acima de sua temperatura crítica. Logo, o fluido oxidante será denominado de água ($H_2O_{(g)}$) neste texto (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2001). Apesar de alguns autores utilizarem o termo em inglês *steam* (BITTEL, SJODAHL e WHITE, 1969), o próprio USNRC denomina o processo como *metal-water reaction*, e não *metal-steam reaction* (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2017). A nomenclatura reação metal-água é amplamente utilizada para esse fenômeno (CAMP *et al.*, 1983; CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977) e é não considerada como equivocada, pois trata-se do fluido água no estado gasoso, acima da temperatura crítica, condição na qual a água não se condensa por compressão isotérmica.

Para determinação das cinéticas de reação metal-água foram realizados os experimentos previstos na matriz de experimentos contida na Tabela 8. Como os ensaios com o AISI 304L e com Zr-4 têm o objetivo de validação, apenas uma verificação da sua constante de velocidade em determinada temperatura foi considerada como suficiente. Para o AISI 348, duplicatas foram efetuadas em cada temperatura para avaliação dos intervalos de confiança. Para a liga Ni-20Cr-1,2Si, o fluxo de vapor afetou acentuadamente as medições na balança analítica, especialmente a 1200 °C. Assim, em virtude de sua elevada resistência à oxidação, não foram realizados testes a 1000 e 1100 °C com essa liga. Além disso, foi necessário realizar medidas cinéticas pelo método descontínuo, pois foi observado um ruído significativo na curva de ganho de massa pelo método contínuo. Para aumentar o número de pontos experimentais no método descontínuo, o fluxo de vapor foi desligado por alguns segundos para permitir medições de ganho de massa em 20 e 60 min, durante os testes de 180 min.

Tabela 8. Matriz de experimentos de oxidação isotérmica contendo a quantidade de amostras de cada material a serem testadas por temperatura.

Temperatura (°C)	AISI 348	AISI 304L	Ni-20Cr-1,2Si ¹	Zr-4
1000	2	1	-	1
1100	2	1	-	1
1200	2	1	3	1
1300	2	1	3	1
1350	2	1	3	1

¹ Os experimentos com a liga Ni-20Cr-1,2Si foram realizados pelo método descontínuo, sendo as amostras retiradas do forno após os tempos de 20, 60 e 180 min. Cada teste foi repetido 3 vezes.

O tempo de oxidação para determinação do comportamento de cada liga foi definido com base em sua resistência à oxidação. As ligas à base de ferro e à base de zircônio foram oxidadas por 1,5 h. Entende-se que esse tempo é suficientemente prolongado para uma avaliação do comportamento da camada de óxido dessas ligas (BIRKS, MEIER e PETTIT, 2009). Por outro lado, para a liga à base de níquel, esse período foi estendido para 3 h, em virtude de sua elevada resistência à oxidação.

Para a realização dos ensaios de oxidação isotérmicos, o seguinte procedimento foi adotado:

1. Preparação da amostra e medições dimensionais e de massa;
2. Ajuste da temperatura do forno e espera de 5 h para estabilização da temperatura;
3. Pesagem da amostra em balança analítica;
4. Verificação da geração de vapor;
5. Tara da balança com o cadinho de alumina;
6. Inertização do reator do forno com nitrogênio;
7. Inserção da amostra no forno;
8. Verificação da estabilidade da balança;
9. Verificação do nível de água desmineralizada;
10. Verificação da temperatura;

11. Interrupção da injeção de nitrogênio, abertura da válvula de injeção de vapor d'água e início do ensaio;
12. Registro da massa a cada minuto;
13. Após 1,5 h (ou 3 h para a liga Ni-20Cr-1,2Si) do processo de oxidação, interrupção do fornecimento de vapor d'água e abertura da injeção de nitrogênio;
14. Retirada da amostra do forno e resfriamento ao ar ambiente;
15. Pesagem da amostra oxidada; e
16. Comparação com o ganho de massa obtido ao final do monitoramento contínuo.

Ao final dos ensaios, é realizada a caracterização das amostras e a análise estatística para determinação do modelo cinético empírico de geração de hidrogênio para cada liga.

O ensaios não-isotérmicos de oxidação conduzidos com o aço AISI 348 foram realizados com duas configurações diferentes de instrumentação, pois o ganho de massa e o monitoramento de temperatura da amostra contínuos não podem ser realizados simultaneamente. Ao todo foram realizados 7 experimentos não-isotérmicos, sendo a maioria com foco na medição contínua de temperatura, conforme Tabela 9. O experimento que mediu a evolução da temperatura interna, não mediu continuamente o ganho de massa da amostra. As dimensões da amostra foram medidas três vezes antes da exposição à oxidação por um paquímetro métrico Mitutoyo®, lido em milímetros e escala vernier de 0,05 mm. A massa foi medida três vezes antes e três vezes após o experimento por uma balança analítica Shimadzu® AUY220 com resolução de 0,1 mg. Todos os testes realizados tiveram a mesma temperatura inicial de 400 °C e o mesmo ajuste de temperatura para o controlador do forno.

Tabela 9. Quantidade de testes e medições realizadas nos experimentos de oxidação não-isotérmica com o aço inoxidável AISI 348.

Medição	Quantidade de testes	Tipo
Temperatura do forno	7	Contínuo
Temperatura interna	6	Contínuo
Ganho de massa	7	Descontínuo
Ganho de massa	1	Contínuo

O mesmo aparato experimental da Figura 15 foi utilizado. Os dados de temperatura foram lidos e registrados a cada 30 s a partir de um termômetro conectado a um termopar tipo K colocado no interior do forno, cuja junção de medição era tangente ao cadinho de alumina, que sustentava a amostra e era pendurado por um fio de platina conectado à balança analítica. Após os testes, um ajuste polinomial de dados experimentais de temperatura foi aplicado para fornecer uma curva contínua.

4.2.3. Caracterização das camadas de óxido

A caracterização das amostras oxidadas foi realizada por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Raman (ER) e Difração de Raios-X (DRX) nos laboratórios da Escola Politécnica e do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo.

Foi utilizado um MEV com detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com espectrômetro EDS de Raios-X acoplado. O MEV permite a observação e caracterização de materiais sólidos na escala do micrômetro (μm) até o nanômetro (nm). A principal diferença entre um MEV e um MO é a utilização de um feixe de elétrons no lugar de fótons, aumentando a resolução da imagem produzida. A área da amostra, ao ser bombardeada pelo feixe de elétrons, gera sinais produzidos pela interação dos elétrons com os átomos da amostra, gerando: elétrons secundários, elétrons retroespalhados ou Raios-X característicos (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Tanto os elétrons secundários quanto os retroespalhados são utilizados para obtenção de imagens. Os elétrons secundários pertencem à amostra e, ao serem detectados, geram uma imagem de alta resolução (3-5 nm) e o contraste da imagem é gerado, principalmente, pelo relevo da amostra. Os elétrons retroespalhados geram imagens composicionais, ou seja, o contraste dos tons de cinza são proporcionais ao número atômico dos elementos químicos que compõem a amostra. Quanto maior o número atômico, mais claro é seu tom de cinza (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A EDS é uma técnica que determina os elementos presentes pelo espectro produzido a partir dos Raios-X gerados após o feixe de elétrons incidir nos átomos da amostra. A energia do feixe incidente pode excitar suficientemente os elétrons da camada K desses átomos, fazendo com que saltem para a camada L. Ao retornar para a camada K, emitem fótons característicos, particulares de cada elemento. Contudo, essa técnica não detecta o hidrogênio e é pouco precisa para os elementos químicos de menor número atômico (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007). Amostras de Cu, que têm um pico de baixa energia foram usadas na sua calibração para corrigir a posição zero do espectro. Outros materiais de referência, incluindo aços inoxidáveis foram empregados para ajuste de resolução do detector.

A ER foi utilizada para distinguir a composição das camadas de óxido formadas. Esta técnica complementa a análise dos elementos por EDS ao revelar a estequiometria dos componentes presentes em cada camada. Os produtos de oxidação foram identificados com base na comparação de seus *Raman shifts* coletados nas diferentes camadas de óxido com os espectros publicados de óxidos inorgânicos compilados no banco de dados internacional de caracterização por Raman (LAFUENTE *et al.*, 2015). O perfil da distribuição dos diferentes compostos químicos identificados pode ser estabelecido com base nos espectros coletados nas diferentes camadas de óxido (COPELAND-JOHNSON *et al.*, 2020).

A DRX foi aplicada na análise das amostras de Ni-20Cr-1,2Si, tanto na região metálica, como na camada de óxido. O objetivo foi realizar uma caracterização mais detalhada para ratificar as espécies químicas formadas ao longo dos três tempos de ensaio (20, 60 e 180 min.) para propor um mecanismo de oxidação dessa liga. Essa técnica complementa as demais, pois permite identificar qualitativamente as fases

presentes nos materiais, identificar o tipo de estrutura cristalina e determinar o seu parâmetro de rede (WASEDA, MATSUBARA e SHINODA, 2011).

4.2.4. Tratamento estatístico dos resultados experimentais

Os valores de ganho de massa ao longo do período de ensaio [mg] são divididos pela área [cm²] para obtenção do ganho de massa por área [mg cm⁻²], conforme a Equação 24.

$$\frac{\Delta w}{A} = \frac{(w(t) - w(0))}{A} \quad (24)$$

Sendo, $w(t)$ a massa da amostra medida no instante de tempo t .

Calculados os valores de ganho de massa por área ao longo do tempo, verifica-se o modelo cinético (linear ou parabólico) da reação, por meio do gráfico da evolução temporal do ganho de massa por área.

Uma vez confirmado o modelo parabólico, para a obtenção da constante de velocidade de reação, efetua-se uma regressão linear pelo método dos mínimos quadrados (TAYLOR, 2012) do quadrado do ganho de massa por área pelo tempo. O coeficiente angular dessa regressão linear é a constante parabólica da reação do material em questão naquela temperatura.

Para determinar a melhor reta $y = A + Bx$ a partir de um conjunto de pontos experimentais $(x_1, y_1), \dots, (x_N, y_N)$ pelo método dos mínimos quadrados, calcula-se o coeficiente linear pela Equação 25, e o coeficiente angular pela Equação 26 (TAYLOR, 2012).

$$A = \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i y_i \right)}{\left(N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right)} \quad (25)$$

$$B = \frac{\left(N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i \right)}{\left(N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right)} \quad (26)$$

Após o cálculo das constantes parabólicas em diferentes temperaturas, é possível construir o gráfico de Arrhenius, onde o eixo das abcissas é inverso da temperatura em escala absoluta e o das ordenadas o logaritmo natural das constantes parabólicas, normalmente em unidade de $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$. Alternativamente, na literatura o gráfico de Arrhenius é construído com a raiz das constantes parabólicas, reportadas na unidade de $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$.

Nesse gráfico, novamente pelo método de ajuste por mínimos quadrados, é possível efetuar um ajuste por mínimos quadrados da equação linearizada de Arrhenius, conforme Equação 27. Dessa regressão linear, são determinados a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial do modelo cinético a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

$$\ln k_p = \ln A_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (27)$$

Os resultados cinéticos de geração de hidrogênio por área são normalmente reportados em unidades do SI [kg m^{-2}], pois a área exposta à oxidação é da ordem m^2 (ao contrário dos experimentos, onde utiliza-se cm^2), sendo necessário, portanto, converter a unidade do fator pré-exponencial, haja vista que, termo exponencial é adimensional, conforme a Equação 28.

$$A_0 \left[\frac{\text{kg}^2}{\text{m}^4 \text{s}} \right] = A_0 \left[\frac{\text{g}^2}{\text{cm}^4 \text{s}} \right] \cdot \frac{1 \text{ kg}^2}{10^6 \text{ g}^2} \cdot \frac{10^8 \text{ cm}^4}{1 \text{ m}^4} \quad (28)$$

Por meio do modelo cinético de constante de velocidade parabólica, é possível correlacionar o ganho de massa por área em função da temperatura e do tempo da reação.

Supondo que todo óxido é formado a partir de oxigênio oriundo de moléculas de água, é possível relacionar a geração de hidrogênio por área com o ganho de massa por área da amostra (CAMP *et al.*, 1983).

Por fim, determinada a equação cinética, é possível obter as curvas de geração de hidrogênio do material a diferentes temperaturas.

Os modelos cinéticos são normalmente apresentados com seus respectivos intervalos de confiança, de modo a abranger incertezas relacionadas aos erros experimentais (SEWARD e DOANE, 2014; TAYLOR, 2012).

Se duas variáveis y e x estão relacionadas linearmente, todos os pontos cairão sobre a reta. Entretanto, na prática, sempre há incertezas que podem ser mostradas por barras de erros (TAYLOR, 2012).

Contudo, como a obtenção preliminar de uma estimativa confiável de incertezas pode ser difícil, é possível usar os próprios dados para decidir se as duas variáveis são, de fato, relacionadas linearmente, por meio do coeficiente de determinação da regressão linear. Quanto mais próximo da unidade, melhor o ajuste e melhor o grau de explicação da variável y em termos da variável x (SEWARD e DOANE, 2014; TAYLOR, 2012). O coeficiente de determinação é calculado pela Equação 29.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (29)$$

Sendo, R^2 o coeficiente de determinação da regressão linear, \hat{y}_i o valor estimado pelo modelo, \bar{y} a média das observações e y_i o valor observado.

Já o intervalo de confiança de uma regressão linear é calculado de acordo com a Equação 30, para uma regressão onde y é uma função de x (SEWARD e DOANE, 2014; TAYLOR, 2012).

$$y_i \pm t_\alpha \cdot S_{yx} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad (30)$$

Sendo: S_{yx} o erro padrão da regressão, calculado pela Equação 31 e t_α o inverso bicaudal da distribuição t de *Student* para um determinado nível de confiança e n° de graus de liberdade (N-2).

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{1}{(N-2)} \cdot \left(\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 + \frac{\left(\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right)^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right)} \quad (31)$$

Portanto, após efetuar a regressão linear da equação de Arrhenius, os respectivos intervalos de confiança foram calculados, com o intuito de estabelecer os limites onde há probabilidade de 90% e 95% de se encontrar a regressão linear onde a amostragem está contida. Os resultados foram comparados com a propagação de incertezas, que por sua vez decorre das incertezas das medições físicas.

A propagação da incerteza foi aplicada para avaliar as incertezas e apresentá-las juntamente com os dados experimentais (GONÇALVES, 2020; TAYLOR, 2012; BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

As incertezas de massa combinadas das medições de massa inicial e final consideraram o erro sistemático de massa da balança analítica Shimadzu® como sendo de 1 mg. Tal premissa foi adotada em virtude da turbulência causada pelo fluxo de água. O erro aleatório de massa foi calculado como um desvio padrão dividido pela raiz quadrada de três, pois houve três medições de massa (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

Da mesma forma, as incertezas combinadas de diâmetro e espessura da amostra foram calculadas considerando as contribuições sistemáticas e aleatórias. O erro sistemático do paquímetro Mitutoyo® foi considerado como 0,05 mm. O erro aleatório também contabiliza um desvio padrão dividido pela raiz quadrada de três, pois houve três medições de diâmetro ou espessura (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

A equação genérica de propagação da incerteza de uma função $f = f(A,B,C,D)$, dada pela Equação 32 (GONÇALVES, 2020), foi aplicada para somar em quadratura cada uma das quatro incertezas combinadas acima mencionadas (espessura, diâmetro, massa inicial e final).

$$u_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)^2 \cdot u_A^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)^2 \cdot u_B^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)^2 \cdot u_C^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial D}\right)^2 \cdot u_D^2} \quad (32)$$

Logo, para $f = \Delta w/A$, a Equação 33 propaga as incertezas das quatro medições realizadas, sendo: ξ espessura, d diâmetro, w_i massa inicial e w_f massa final.

$$u_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)^2 \cdot u_\xi^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial d}\right)^2 \cdot u_d^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial w_i}\right)^2 \cdot u_{w_i}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial w_f}\right)^2 \cdot u_{w_f}^2} \quad (33)$$

Por fim, a incerteza expandida foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada do ganho de massa por área por um fator de abrangência (k_{95}) para expandir a incerteza para um intervalo de confiança de 95%, considerando a tabela t de *Student* (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

Cálculo semelhante foi realizado considerando as medições de temperatura. Os termopares do tipo K fornecem um erro sistemático de $\pm 2,2$ °C ou 0,75% da temperatura medida (o que for maior). Já o termopar do tipo S (usado na medição de temperatura do controlador do forno), fornece um erro de $\pm 1,5$ °C ou 0,25% da temperatura medida (o que for maior). A precisão do termômetro foi considerada para adicionar um erro

sistemático de 0,1% da temperatura medida acrescido de 1 °C (ANDERSON, 1979) . O desvio padrão da temperatura foi calculado a cada intervalo de tempo considerando a série temporal de temperatura. O erro aleatório de temperatura considerou o desvio padrão médio dividido pela raiz quadrada do número de séries de temperatura consideradas. A incerteza de temperatura expandida foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada de temperatura por um fator de abrangência (k_{95}) para expandir a incerteza para um intervalo de confiança de 95%, considerando a tabela t de *Student* (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

Crítérios típicos de repetibilidade foram considerados atendidos nos testes, pois foram verificados os seguintes pontos: calibração dos instrumentos; mesmo procedimento de medição; mesmo observador; mesmo instrumento de medição, usado nas mesmas condições; mesmo local e repetição em um curto período de tempo (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008).

4.2.5. Modelagem numérica da geração de hidrogênio em um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada durante cenário de acidente severo

Considere o núcleo de um reator refrigerado a água pressurizada composto de N_{EC} elementos combustível, sendo N_R o número total de varetas combustível deste reator. Cada vareta combustível é subdividida em uma série de componentes, sendo L o seu comprimento ativo, ou seja, a altura onde internamente há pastilhas de combustível e, portanto, geração de calor.

A distribuição de temperatura no combustível e no revestimento das varetas combustível do núcleo do reator é determinada pela solução das equações de condução de calor transiente de cada vareta individualmente, conforme as Equações 34 e 35, respectivamente.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_f(T) \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_f(T) \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial z} \right) + q_f^i(z, t) = \rho_f C p_f \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial t} \quad (34)$$

$$0 < r < R_{fo}, \quad -L/2 < z < L/2 \quad \text{e} \quad i = 1, \dots, N_R.$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_c(T) \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_c(T) \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial z} \right) + q_c^i(z, t) = \rho_c C p_c \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial t} \quad (35)$$

$$R_{ci} < r < R_{co}, \quad -L/2 < z < L/2 \quad \text{e} \quad i = 1, \dots, N_R.$$

Onde: T_f^i e T_c^i são as temperaturas do combustível e do revestimento da i -ésima vareta combustível. Da mesma forma, ρ_f^i e ρ_c^i são as densidades, Cp_f^i e Cp_c^i são os calores específicos, k_f^i e k_c^i são as condutividades térmicas, q_f^i e q_c^i são as gerações volumétricas de energia térmica do combustível e do revestimento da i -ésima vareta combustível. Além disso, h_g é o coeficiente de transferência de calor do *gap* entre o combustível e o revestimento e h_w é o coeficiente de transferência de calor do fluido refrigerante do circuito primário.

Para cilindros longos é razoável supor que a condução de calor na coordenada axial não é significativa (EL-WAKIL, 1971). Porém, em virtude da distribuição axial de potência, essa componente não pode ser desconsiderada, e o balanço de energia pode ser resolvido com as seguintes condições de contorno, elencadas pelas Equações 36 a 39.

$$\left. \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \text{ em } r = 0 \quad (36a)$$

$$-R_{fo}k_f \left. \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R_{fo}} = R_g h_g (T_f^i(R_{fo}, z, t) - T_c^i(R_{ci}, z, t)), \text{ em } r = R_{fo} \quad (36b)$$

$$-R_{ci}k_c \left. \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R_{ci}} = R_g h_g (T_f^i(R_{fo}, z, t) - T_c^i(R_{ci}, z, t)), \text{ em } r = R_{ci} \quad (37a)$$

$$-k_c \left. \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R_{co}} = h_w (T_c^i(R_{co}, z, t) - T_m^i(z, t)), \text{ em } r = R_{co} \quad (37b)$$

$$-k_f \left. \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \text{ em } z = 0 \quad (38a)$$

$$-k_f \left. \frac{\partial T_f^i(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=L/2} = 0, \text{ em } z = L/2 \quad (38b)$$

$$-k_c \left. \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=L/2} = 0, \text{ em } z = L/2 \quad (39a)$$

$$-k_c \left. \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \text{ em } z = 0 \quad (39b)$$

Na análise de acidentes severos são realizadas simulações capazes de abranger os fenômenos importantes para prover uma estimativa conservadora dos riscos dos cenários avaliados (NUCLEAR ENERGY AGENCY, 2018).

Notadamente, considerar como adiabático o contorno externo do revestimento, conforme a Equação 40, proporcionará um aquecimento mais rápido do mesmo e, conseqüentemente, maior geração de hidrogênio e menor tempo para o início de sua fusão (AN, MOREIRA e SU, 2014).

$$-k_c \left. \frac{\partial T_c^i(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R_{co}} = 0, \text{ em } r = R_{co} \quad (40)$$

Supondo que as varetas de controle e segurança, do mecanismo de controle de reatividade e segurança do reator, estão inseridas no núcleo, a geração de energia térmica no combustível ocorre devido ao decaimento radioativo dos produtos de fissão e dos actínídeos. Como o calor é oriundo do processo de decaimento radioativo, a taxa de geração volumétrica de calor é dada por um perfil axial e seu decaimento ao longo do tempo é calculado segundo a ANSI/ANS 5.1-2014 (AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, 2014). Conforme o apêndice K do 10 CFR Parte 50 (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2017), as taxas de geração de calor por decaimento radioativo de produtos de fissão são assumidas como iguais a 1,2 vezes os valores calculados com base naquela norma.

Para simplificar a modelagem, uma estimativa da evolução da potência total no reator devido ao decaimento $Q(t)$ em MWth é pela fórmula de Wigner-Way, conforme a Equação 41 (LEWIS, 2008).

$$Q(t)[MWth] = 6,48 \cdot 10^{-3} \cdot Q(0) \cdot (t^{-0,2} - (t + t_0)^{-0,2}) \quad (41)$$

Sendo: t o tempo após o desligamento, t_0 o tempo de operação do reator, ambos em dias e $Q(0)$ 1,2 vezes a potência nominal do reator hipotético de 50 MWth.

Supondo que todas as varetas geram a mesma potência devido ao decaimento, a geração de calor de cada vareta é dada pela Equação 42.

$$q_f^i(t) = \frac{Q(t)}{N_R \cdot V_f^i} \quad (42)$$

Onde V_f^i é o volume de combustível em uma vareta e $q_f^i(t)$ a potência volumétrica da i-ésima vareta combustível em MW/m³.

O perfil da potência volumétrica devido ao decaimento radioativo na coordenada axial de cada vareta combustível $q_f^i(z,t)$ em MW/m³ é dado pela Equação 43.

$$q_f^i(z,t) = q_f^i(t) \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot z}{L}\right) \quad (43)$$

Onde $-L/2 < z < L/2$ e $L = 1$ m.

Agrupando os termos, é possível descrever a função de geração de energia térmica (calor) conforme a Equação 44.

$$q_f^i(z,t) = \frac{(6,48 \cdot 10^{-3} \cdot Q(0) \cdot (t^{-0,2} - (t+t_0)^{-0,2}))}{N_R \cdot V_f^i} \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot z}{L}\right) \quad (44)$$

A Figura 16 apresenta os domínios do modelo numérico usados para o cálculo da evolução do perfil radial de temperatura em cada cota (ou nó) axial do comprimento ativo da vareta combustível, a partir da distribuição axial de potência devido ao decaimento do combustível.

Todavia, considerar a mesma distribuição de potência em todas as varetas não é uma aproximação razoável, haja vista que há conjuntos de elementos combustível localizados ao centro do reator cuja distribuição de potência é superior àqueles localizados nas extremidades. Logo, as varetas desses elementos apresentam uma evolução de temperatura mais rápida.

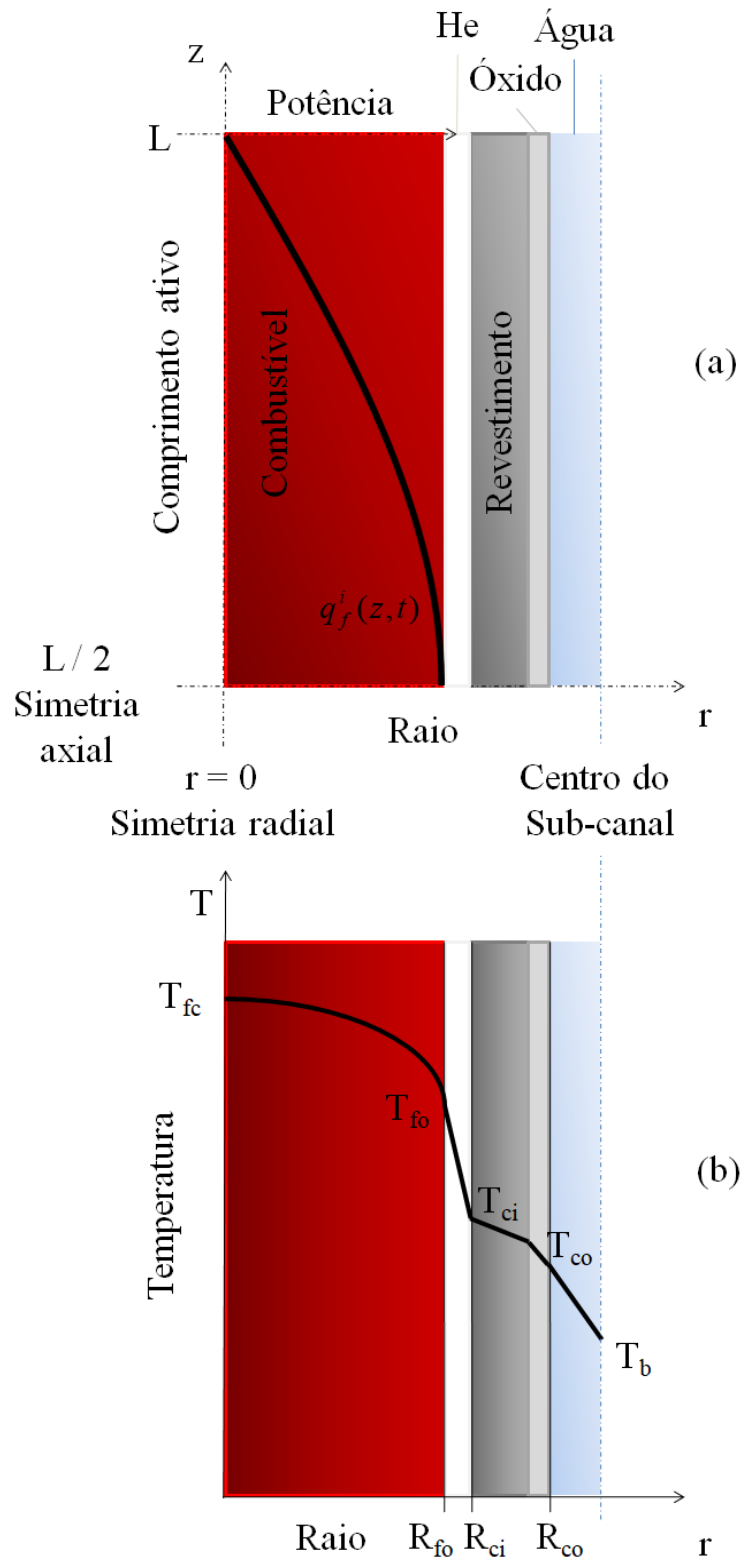


Figura 16. (a) Distribuição axial de potência devido ao decaimento e (b) perfil radial de temperatura de uma vareta combustível não arrebitada (integridade mantida).

Desse modo, a Tabela 10 e a Figura 17 apresentam a distinção de grupos de elementos combustível do reator cujas varetas combustíveis são consideradas com a mesma distribuição de potência.

Assim, as varetas combustíveis são analisadas de acordo com o grupo de elementos combustíveis ao qual elas pertencem. Logo, a distribuição axial da potência térmica devido ao decaimento radioativo da i -ésima vareta é calculada por meio da Equação 45.

Tabela 10. Grupos de elementos combustíveis (EC) e seus respectivos fatores de potência.

Grupo	Nº EC	Nº varetas combustíveis / EC	Fator de potência f_p^i
A	4	260	0,89
B	8	260	0,70
C	4	260	1,21
D	4	260	1,37
E	1	240	1,56

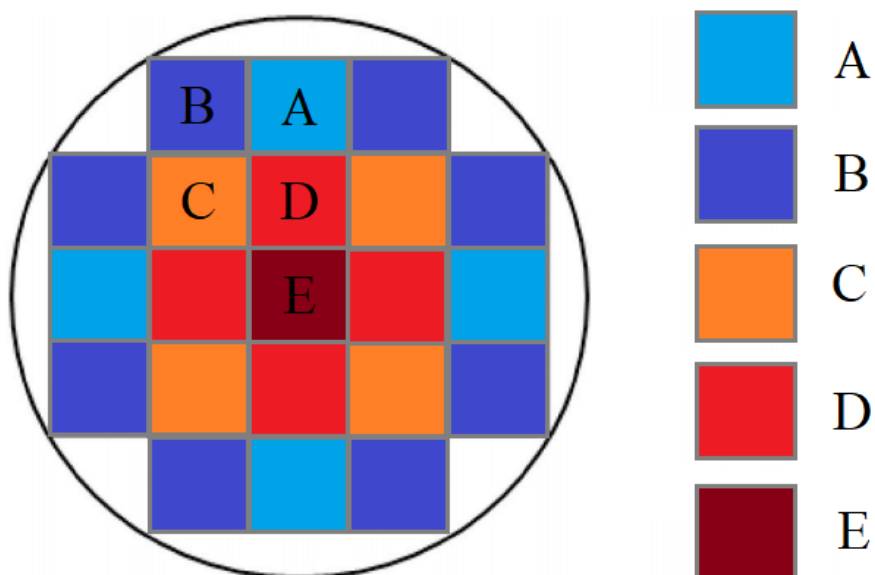


Figura 17. Grupos de elementos combustíveis cujas varetas combustíveis são consideradas com a mesma distribuição axial de potência devido ao decaimento.

$$q_f^i(z,t) = f_p^i \cdot \frac{(6,48 \cdot 10^{-3} \cdot Q(0) \cdot (t^{-0,2} - (t+t_0)^{-0,2}))}{N_R \cdot V_f^i} \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot z}{L}\right) \quad (45)$$

Durante a progressão do acidente é possível ocorrer o fenômeno do arrebentamento de algumas varetas do reator. Nesses casos, ocorre o vazamento do material radioativo que compõe as pastilhas de combustível (produtos de fissão), além do aumento na área de oxidação e, conseqüentemente, da taxa de geração de hidrogênio, uma vez que a água passa a oxidar a superfície interna do revestimento.

Desse modo, para uma predição conservadora da evolução da geração de hidrogênio por reação metal-água, a possibilidade de arrebentamento do revestimento foi levada em consideração.

O cálculo das taxas de geração de hidrogênio por reação metal-água em ligas de revestimento de combustível em cenários de acidente é efetuado a partir da Equação 46, onde n é igual a 1 para cinética linear e 2 para cinética parabólica, por exemplo.

$$\frac{dw_{H_2}}{dt}(A,T,t) = 2 \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt[n]{A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \cdot t^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \cdot A \quad (46)$$

Quando o modelo cinético não é linear, o tempo aplicado na Equação 46 deve ser corrigido para o tempo equivalente de oxidação isotérmica, para o cálculo da taxa equivalente à camada de óxido correspondente à temperatura em determinado instante.

O tempo equivalente de oxidação isotérmica (variável auxiliar para acúmulo de ganho de massa transiente) pode ser determinado a partir do ganho de massa acumulado até o passo de tempo anterior àquele que está sendo calculado, conforme a Equação 47.

$$t' = \frac{\left(\frac{\Delta w}{A}\bigg|_{t=t-dt}\right)^n}{\left(A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)\right)} \quad (47)$$

Além do calor gerado no combustível, a reação metal-água é exotérmica e promove a geração de calor no domínio do revestimento. A geração de energia térmica no revestimento por reação metal-água depende do material do revestimento e de sua temperatura, ou seja, da taxa de reação.

A partir da taxa de geração de hidrogênio, a taxa de geração de calor pela reação pode ser calculada pela Equação 48.

$$\frac{dq_c}{dt} = \frac{dw_{H_2}}{dt} \cdot \frac{\Delta H_r}{\left(\frac{w_{H_2}}{w_l} \right)} \quad (48)$$

A Equação 49 calcula a geração volumétrica de energia térmica por reação metal-água no revestimento com a taxa de geração de hidrogênio.

$$q_c^i = \frac{\frac{dq_c}{dt}}{\pi(R_{co}^2 - R_{ci}^2)} \cdot L \quad (49)$$

Como o domínio do revestimento de cada vareta combustível será discretizado para a solução numérica por diferenças finitas, as equações são resolvidas em cada nó. Para realizar tal simulação, um código computacional denominado H2SMR (*Hydrogen source term for Small Modular Reactors*) foi desenvolvido pelo autor em MS Excel-VBA®. A Figura 18 apresenta os pontos nodais no esquema de diferenças finitas adotado.

As correlações utilizadas para as propriedades físicas do combustível e dos revestimentos em função da temperatura estão disponíveis na literatura (FIELD *et al.*, 2018; LUSCHER; GEELHOOD, 2014; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1997; HAGRMAN; ALLISON; BERNA, 1995).

A solução do balanço de energia (condução transiente) foi obtida utilizando esquema explícito do método progressivo de Euler (YADAV *et al.*, 2018) para uma discretização com 5 nós axiais e 10 nós radiais.

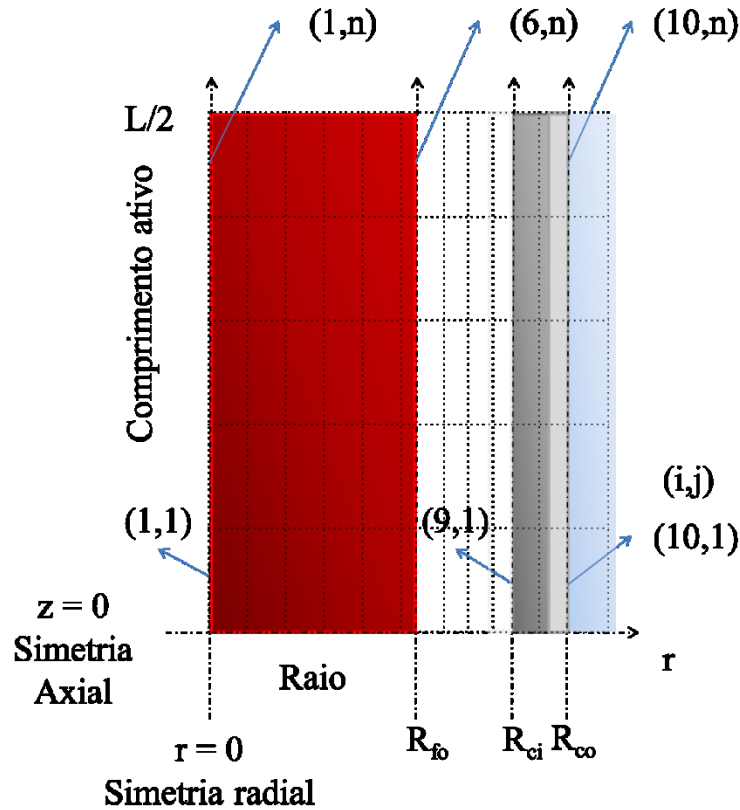


Figura 18. Discretização espacial da vareta combustível e principais pontos nodais.

Portanto, são resolvidos 5 transientes distintos, caracterizados pelo tipo de banco de elemento combustível, sendo que para cada vareta é adotada simetria axial (metade do comprimento ativo), de modo a reduzir o número de nós axiais do problema. Ao final de cada passo de tempo, a geração total de hidrogênio no reator será dada pelo somatório da massa de hidrogênio gerada em cada vareta, conforme a Equação 50.

$$w_{H_2}(t) = \sum_{g=1}^5 \left(2 \cdot \left(\sum_{j=1}^5 m_{H_2}^j + \sum_{i=9}^5 m_{H_2}^j \right) \right)_g \cdot N_{R,g} \quad (50)$$

Sendo $N_{R,g}$ o número de varetas combustível de cada grupo de elemento combustível, dado pela multiplicação do nº de varetas por elemento pelo nº de elementos combustível do mesmo grupo. Sendo que a geração de hidrogênio pelo nós radiais internos do revestimento ($i=9$) somente ocorre após o arrebetamento da vareta.

O Apêndice deste trabalho apresenta a biblioteca do código H2SMR com as equações e modelos, separados por módulos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, os resultados obtidos são apresentados em 5 seções: determinação das constantes de velocidade de reação metal-água; determinação dos intervalos de confiança para o modelo cinético de oxidação do AISI 348; melhor estimativa e análise de incerteza de experimentos não-isotérmicos de oxidação do AISI 348; caracterização das camadas de óxido formadas; e comparação do desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível em um cenário de acidente por meio de simulação numérica.

Primeiro, são apresentados os resultados das análises termogravimétricas dos experimentos isotérmicos de oxidação por água em altas temperaturas para determinação das constantes de velocidade de reação metal-água das 4 ligas: AISI 304L, AISI 348, Zircaloy-4 e Ni-20Cr-1,2Si em condições de acidentes severos.

Segundo, de posse dos dados experimentais, o tratamento estatístico é aplicado para determinar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial dos modelos cinéticos empíricos. Os intervalos de confiança para o modelo cinético do AISI 348 são calculados para 90% e 95% de probabilidade.

Terceiro, os resultados dos experimentos não-isotérmicos de oxidação do AISI 348 são apresentados e comparados com as predições dadas pelo modelo cinético transiente. A validação do modelo transiente é realizada por meio da análise de incertezas dos resultados experimentais e do modelo cinético.

Quarto, são apresentados os resultados das análises qualitativas e semi-quantitativas para caracterização das camadas de óxido das amostras ensaiadas. A identificação das espécies químicas formadas é correlacionada com os resultados das análises termogravimétricas.

Por último, os resultados da simulação numérica são apresentados para avaliação da geração de hidrogênio em um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada em cenário de acidente. O desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível é comparado até o início de sua fusão. As discussões são desenvolvidas em torno das simplificações adotadas no modelo e sobre o seu grau de conservadorismo, com base nas condições de contorno aplicadas.

5.1. Determinação das constantes de velocidade de reação metal-água

Os ensaios de oxidação foram conduzidos no Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução do Programa de Engenharia Metalúrgica da POLI/USP com o princípio da análise termogravimétrica. Para a validação da metodologia experimental, amostras de AISI 304L e de Zircaloy-4 foram ensaiadas e os resultados foram comparados com os da literatura.

As amostras foram oxidadas em pressão atmosférica, com fluxo contínuo de água, durante 90 minutos (exceto para as amostras de Ni-20Cr-1,2Si cuja duração do ensaio foi estendida a 180 minutos) em diferentes condições de temperatura, conforme a matriz de experimentos.

As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam as curvas de ganho de massa para as ligas AISI 304L, AISI 348, Zr-4 e Ni-20Cr-1,2Si, respectivamente. A Figura 19 mostra que o AISI 304L apresentou ganho de massa pouco significativo até 1200 °C (< 20 mg/cm²). Por outro lado, a Figura 20 apresenta a curva a 1200 °C para o AISI 348, cujos valores de ganho de massa obtidos são significativos. De uma maneira geral, observa-se que o AISI 304L apresentou maior resistência à oxidação em comparação ao AISI 348. A Figura 21 mostra que o Zircaloy-4 apresentou ganhos de massa significativos a 1100 °C.

Para a liga Ni-20Cr-1,2Si, o fluxo de vapor afetou acentuadamente as medições na balança analítica. De maneira que foi observado um ruído significativo nas medições de ganho de massa pelo método contínuo. Sendo necessário realizar as medidas pelo método descontínuo. A Figura 22 apresenta os resultados pelo método descontínuo para essa liga. Em virtude de sua significativa resistência à oxidação, a escala de ganho de massa é apresentada em mg/dm².

De uma forma geral, os resultados evidenciaram que o ganho de massa aumenta com o aumento da temperatura e com o tempo de exposição. Porém observa-se uma redução nesse aumento ao longo do tempo. A hipótese é que o crescimento da camada de óxido é governado por um mecanismo limitado por difusão. Assim, a primeira tentativa foi avaliar se os valores de ganho de massa obedeceriam à cinética parabólica.

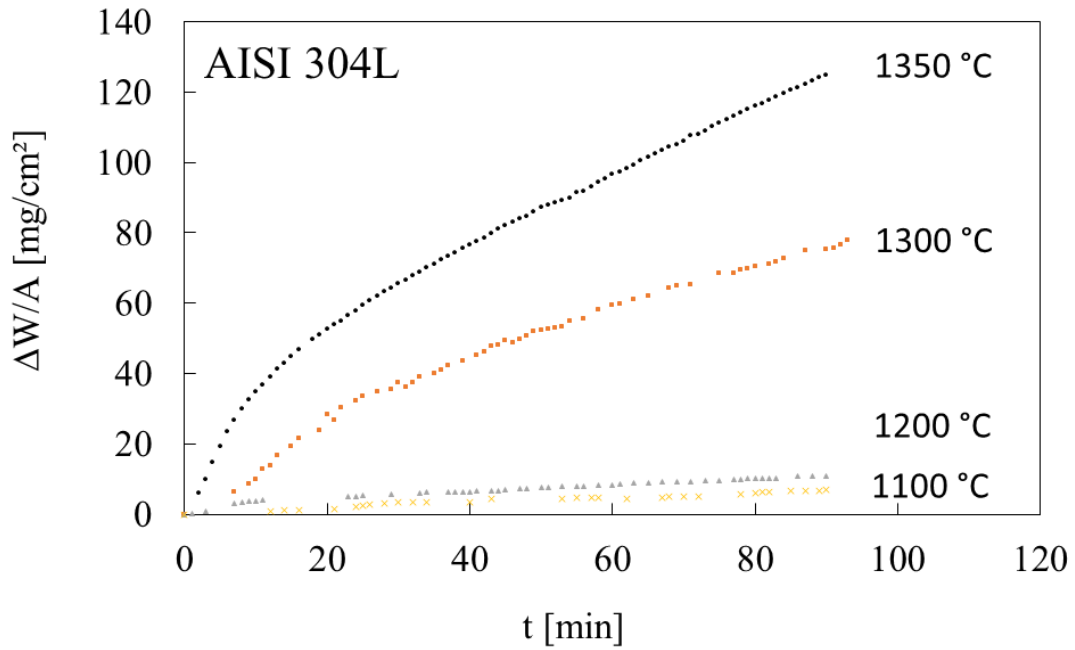


Figura 19. Evolução do ganho de massa para as amostras de AISI 304L em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.

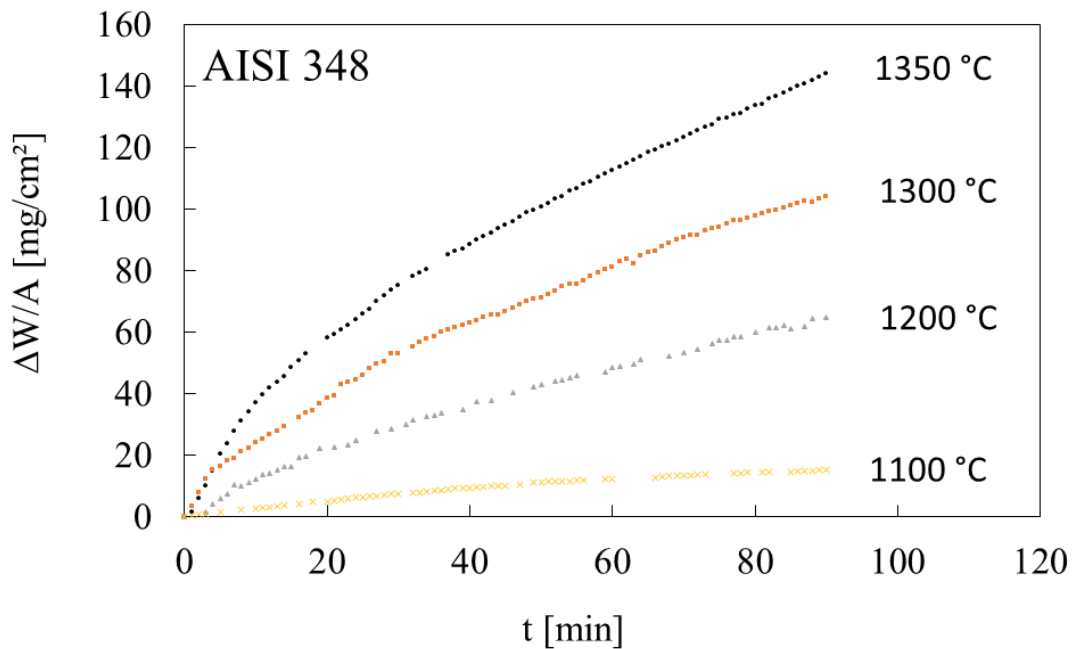


Figura 20. Evolução do ganho de massa para as amostras de AISI 348 em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.

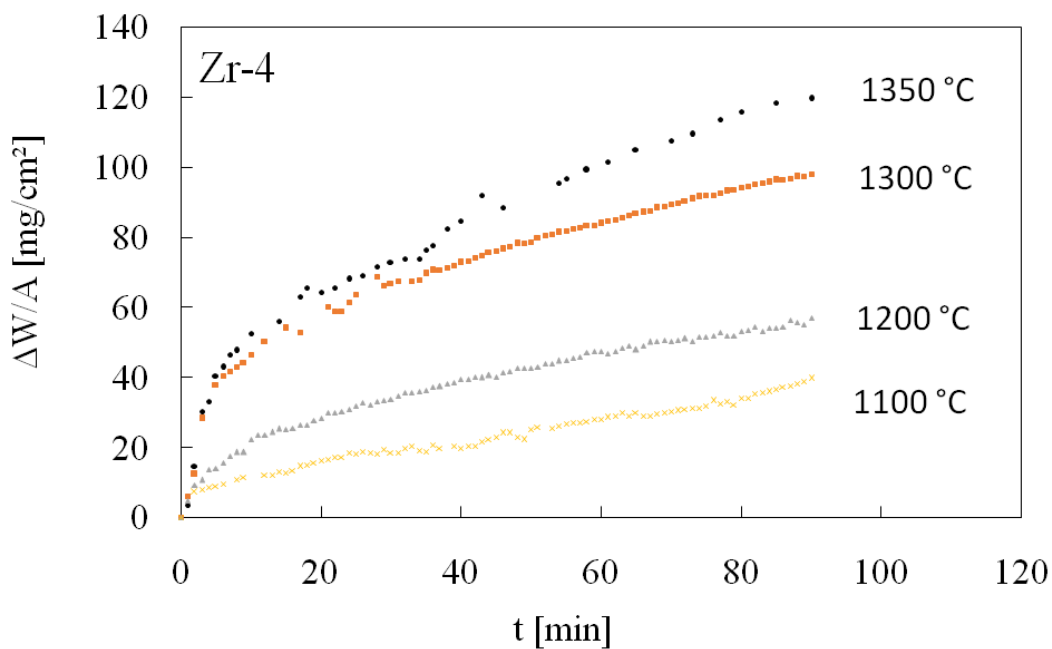


Figura 21. Evolução do ganho de massa para as amostras de Zr-4 em água a 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C pelo método contínuo.

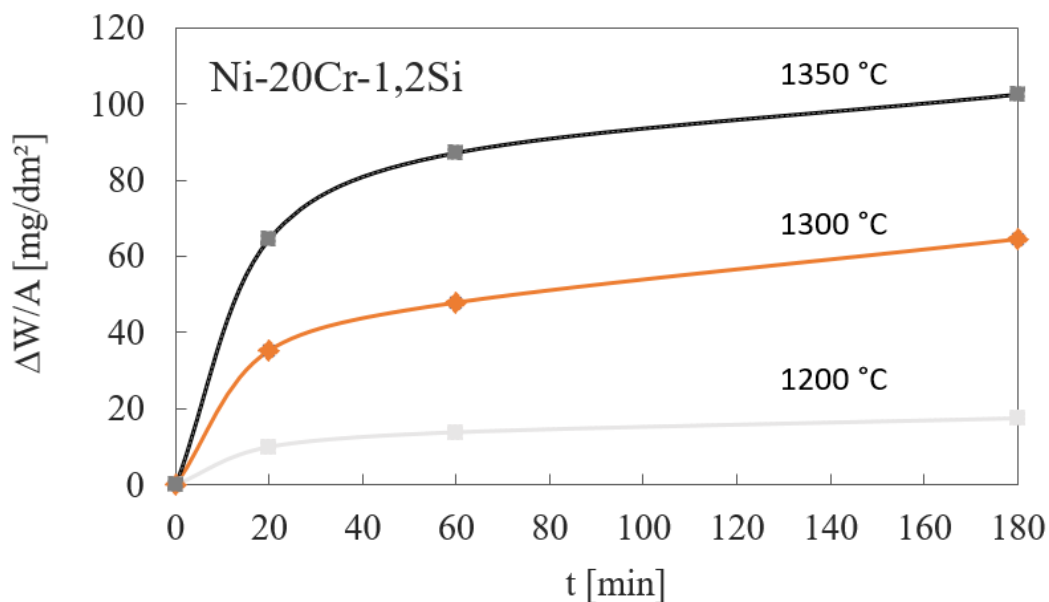


Figura 22. Evolução do ganho de massa para as amostras de Ni-20Cr-1,2Si em água a 1200 °C, 1300 °C e 1350 °C, pelo método descontínuo. As linhas contínuas apresentadas ilustram a união dos pontos experimentais.

Tal hipótese demonstrou-se apropriada para as ligas AISI 304L, AISI 348 e Zr-4. Para cada temperatura e liga, a constante de velocidade parabólica foi determinada pelo coeficiente angular obtido por meio da regressão linear do ganho de massa por área elevado ao quadrado com o tempo.

Para a liga Ni-20Cr-1,2Si no entanto, os dados experimentais mostraram um desvio significativo desse ajuste. Sendo a cinética de oxidação melhor ajustada com uma lei de potência de ordem quatro (quártica). Tais ajustes foram verificados plotando os resultados de ganho de massa e tempo em escala logarítmica. Logo, para cada temperatura, a constante de velocidade quártica é determinada pelo coeficiente angular obtido por meio da regressão linear do ganho de massa por área elevado a quarta com o tempo.

Ao efetuar a regressão linear do logaritmo natural das constantes de velocidade parabólicas com o inverso da temperatura em escala absoluta, conforme a Equação 27, foi possível construir o gráfico de Arrhenius apresentado na Figura 23, onde os resultados obtidos são comparados com os principais modelos cinéticos da literatura. Nela, observa-se que a energia de ativação aparente de reação metal-água dos aços inoxidáveis é superior à das ligas à base de zircônio.

Os resultados obtidos para o AISI 304L estão de acordo com os reportados por Ishida *et al.* (1986) e os resultados obtidos para o Zircaloy-4 estão de acordo com as correlações de Baker-Just e Moalem-Olander (MOALEM E OLANDER, 1991; BAKER e JUST, 1962). As Tabelas 11 e 12 apresentam comparações dos resultados de constante de velocidade parabólica obtida para tais ligas e os valores calculados a partir dos modelos disponíveis na literatura. Os parâmetros cinéticos publicados por Ishida *et al.* (1986) foram convertidos assumindo a densidade de oxigênio de $1,6 \text{ g/cm}^3$ (MASSEY *et al.*, 2016).

Logo, o método experimental foi validado e os resultados obtidos com as amostras de AISI 348 foram tratados, com intuito de determinar um modelo cinético apropriado para estimar a oxidação dessa liga e a sua geração de hidrogênio em um cenário de acidente severo, onde a temperatura do revestimento do combustível pode ultrapassar $1204 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura máxima permitida para revestimentos à base de zircônio (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2007).

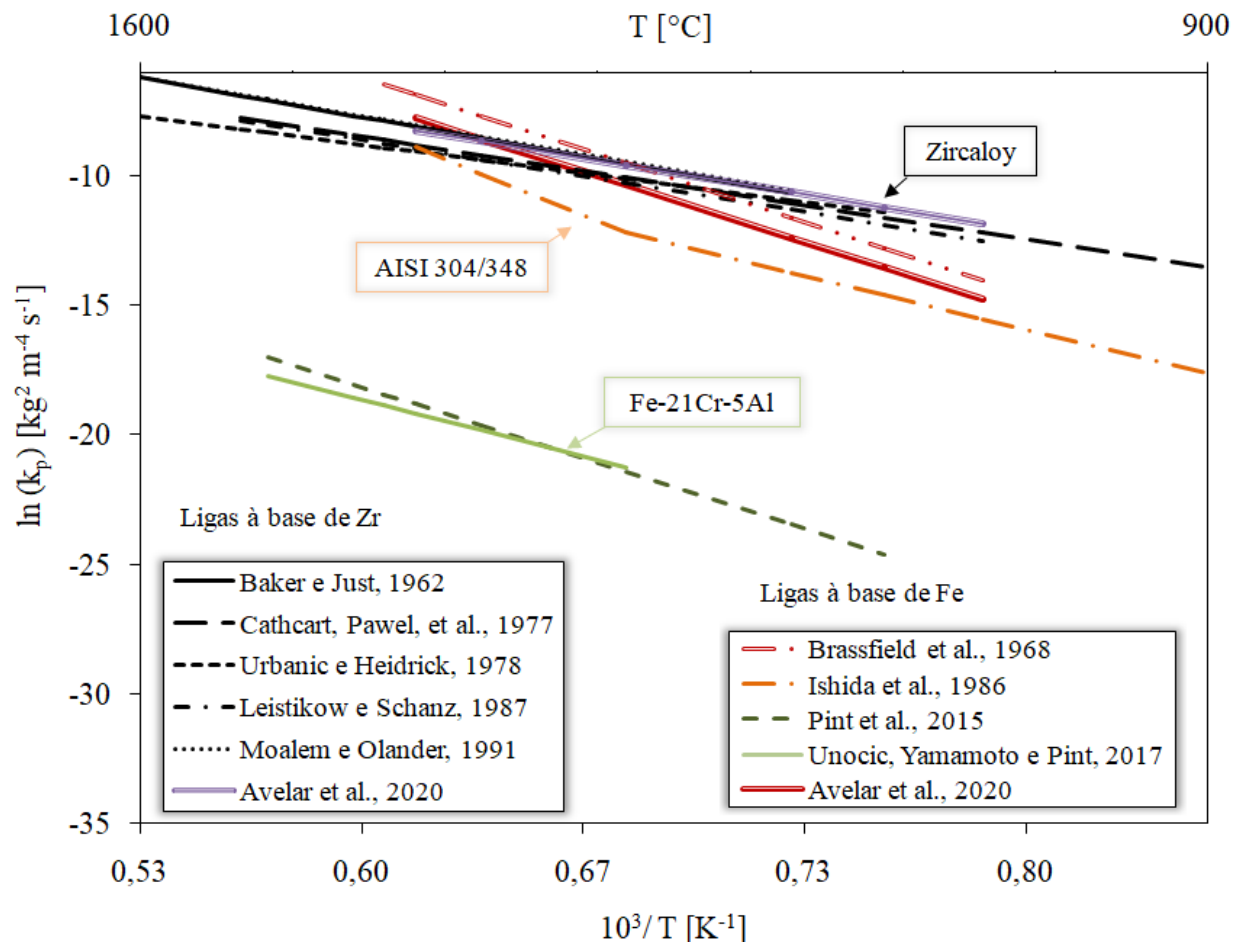


Figura 23. Gráfico de Arrhenius com os resultados obtidos em comparação aos modelos da literatura.

Tabela 11. Comparação dos resultados de constante de velocidade parabólica para o AISI 304L.

AISI 304 $\ln k_p$ [(kg/m ²) ² /s]	Temperatura [°C]				
	1000	1100	1200	1300	1350
Este estudo	-15.7486	-13.9403	-12.4503	-8.8486	-8.1446
Ishida <i>et al.</i> (1986)	-15.5226	-13.7439	-12.4089	-9.9709	-8.8646

Tabela 12. Comparação dos resultados de constante de velocidade parabólica para o Zircaloy-4.

Zr-4 $\ln k_p$ [(kg/m ²) ² /s]	Temperatura [°C]			
	1100	1200	1300	1350
Este estudo	-10.5815	-9.7673	-8.7145	-8.2122
Baker e Just (1962)	-10.6701	-9.5374	-8.5487	-8.1001
Moalem e Olander (1991)	-10.5784	-9.4605	-8.4848	-8.0420

A Tabela 13 apresenta uma comparação dos parâmetros do modelo parabólico obtido para o Zircaloy-4 e duas principais correlações da literatura para ligas à base de zircônio. É possível observar que o valor obtido para energia de ativação aparente se encontra entre os valores dos dois modelos.

Tabela 13. Comparação entre os modelos de reação metal-água para ligas à base de zircônio.

Parâmetro	Zr-4 (Este estudo) $1000 \leq T \leq 1350 \text{ }^\circ\text{C}$	Cathcart, Pawel, et al., (1977) $900 \leq T \leq 1300 \text{ }^\circ\text{C}$	Baker e Just (1962) $1100 \leq T \leq 4000 \text{ }^\circ\text{C}$
A_0 ($\text{kg}^2/\text{m}^4/\text{s}$)	119	36.33	409.97
E_A (kJ/mol)	176	167	190

Por meio das correlações de ganho de massa oriundas dos ajustes dos resultados experimentais foi possível obter as curvas de geração de hidrogênio. A Figura 24 (a) apresenta as curvas para o AISI 348 nas temperaturas de 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C. Já a Figura 24 (b) apresenta os mesmos resultados para o Zircaloy-4, com base na correlação de Carthcart-Pawel (CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977). Ao comparar os gráficos, é possível notar que o AISI 348 apresenta maior geração de hidrogênio que o Zircaloy em temperaturas superiores a 1200 °C. Tal fato está de acordo com os resultados experimentais e com os resultados disponíveis na literatura (STRASSER *et al.*, 1982; CAMP *et al.*, 1983).

Comparando os resultados para o AISI 304L e AISI 348 (Figuras 19 e 20 respectivamente), observa-se que o primeiro apresentou maior resistência à oxidação que o segundo. Tal fato pode ser atribuído à maior concentração de Cr do AISI 304L (CROLL e WALLWORK, 1972). Todavia, ambas as ligas não possuem concentração de Cr suficiente para formar uma camada protetora a 1200 °C, e oferecer um desempenho superior ao Zircaloy. De fato, uma concentração mínima 25% de Cr em massa é necessária para proporcionar uma camada protetora de óxido de cromo (III) a 1200 °C (PINT *et al.*, 2013). Além da concentração de Cr, outros dois fatores principais influenciam na oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos: o tamanho médio de grãos e

o tratamento superficial (ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986; WRIGHT e DOOLEY, 2013).

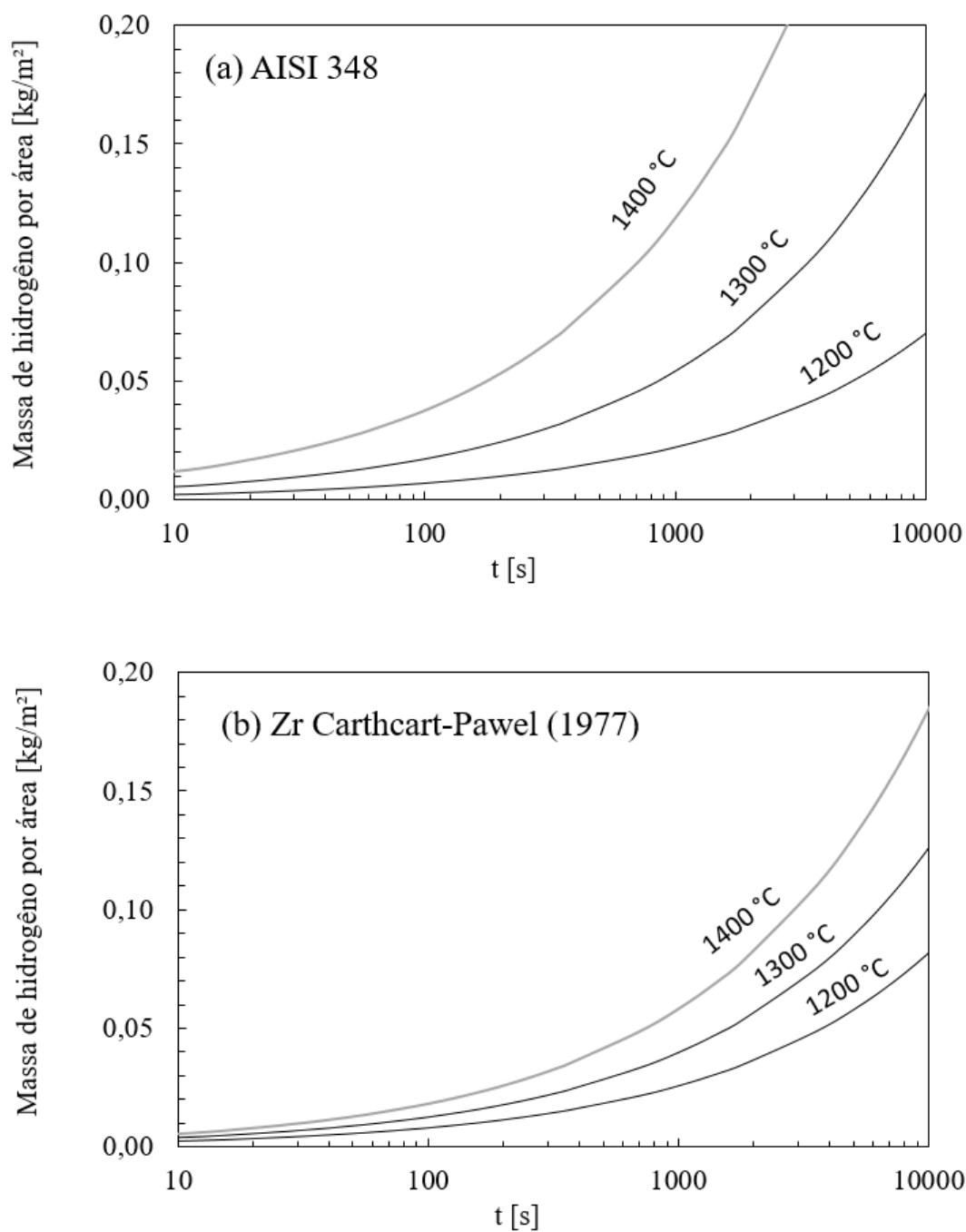


Figura 24. Curvas de geração de hidrogênio (a) para o AISI 348 e (b) para o Zircaloy a 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C.

Os tratamentos térmicos proporcionam alterações microestruturais que, por sua vez, conferem mudanças não somente nas propriedades mecânicas do material, mas também na sua resistência à oxidação. Tal fato pode ser explicado dado que parte significativa do transporte de Cr (espécie capaz de formar óxido protetor) ocorre nos contornos de grão (LIANG e ZHAO, 2019).

As técnicas de tratamento de superfície também são capazes de alterar a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis austeníticos (ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986; SIMMS, 2011; BASS, 2017). O tratamento superficial é capaz de influenciar de forma significativa a oxidação, principalmente, no curto prazo. No contexto do desempenho de ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores nucleares, o aumento dessa resistência à oxidação no curto prazo é fundamental para mitigar a geração de hidrogênio em cenários de LOCA (ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986).

Ao avaliar os instantes iniciais de oxidação do AISI 348, é possível propor um modelo linear capaz de prover uma correlação entre os resultados experimentais de ganho de massa e o tempo. Apesar da aplicabilidade do modelo parabólico, a possibilidade de modelo linear-parabólico também é prevista na literatura (BRASSFIELD *et al.*, 1968; CAMP *et al.*, 1983).

Analisando as regressões lineares dos resultados experimentais obtidos nos 10 minutos iniciais do ensaio de oxidação, é possível verificar a aplicabilidade do modelo linear com base na proximidade da unidade dos valores dos coeficientes de determinação das retas obtidas. A partir desses resultados é possível propor o modelo linear para os instantes iniciais da oxidação, conforme a Equação 51.

$$(\Delta w/A) = 1.13 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-23247}{T}\right) \cdot t \quad (51)$$

Sendo: $\Delta w/A$ em kg/m^2 , T em K e t em s.

O modelo linear pode ser estendido para até 30 minutos, mantendo boa aderência aos resultados experimentais. A Figura 25 apresenta as previsões do modelo linear-

parabólico a 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C, considerando o modelo linear nos primeiros 30 minutos.

Na próxima Seção, o tratamento estatístico dos dados é aplicado para fornecer os intervalos de confiança para o modelo parabólico do AISI 348. Posteriormente, os intervalos de confiança são comparados com as incertezas experimentais.

Para a liga Ni-20Cr-1,2Si a cinética de oxidação quártica foi descrita pela Equação 52. Resultado semelhante foi observado para revestimentos de Cr (YEOM *et al.*, 2019).

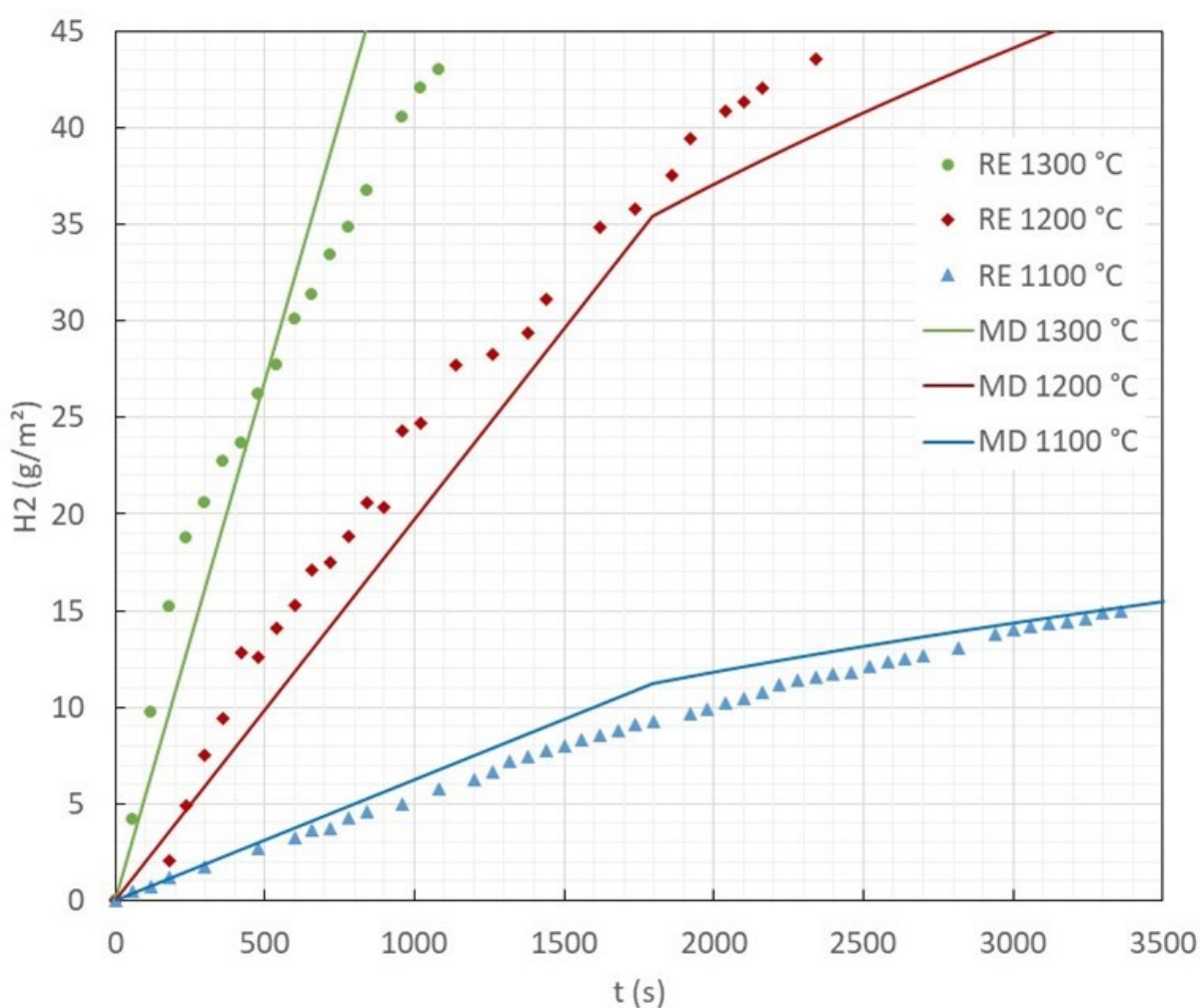


Figura 25. Resultados experimentais (RE) e previsão do modelo (MD) linear-parabólico da reação metal-água do AISI 348 a 1100 °C, 1200 °C, e 1300 °C.

$$(\Delta w/A)^4 = 1.97 \cdot 10^{35} \cdot \exp\left(\frac{-110000}{T}\right) \cdot t \quad (52)$$

Sendo: $\Delta w/A$ em mg/dm², T em K e t em min.

Em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos como AISI 304L e 348, as ligas à base de níquel apresentam melhor resistência à oxidação em altas temperaturas. De fato, a liga Ni-20Cr-1,2Si atendeu ao critério de revestimento tolerante a acidente ao reduzir em 100 vezes a taxa de oxidação a 1200 °C em comparação com as ligas à base de zircônio (PINT *et al.*, 2015). A Tabela 14 apresenta os ganhos de massa de ligas à base de zircônio, à base de ferro e à base de níquel a 1200 °C após 20 e 60 minutos de exposição.

Tabela 14. Ganho de massa por área calculado para ligas à base de zircônio, à base de ferro em comparação com os resultados observados para ligas à base de níquel após 20 min. e 1 h de oxidação a 1200 °C.

Tempo [min.]	Liga à base de	Ganho de massa [mg/cm ²]	Referência
20	Zr	28,65	Avelar et al. (2020)
		30,03	Baker and Just (1962)
		22,82	Cathcart et al. (1977)
	Fe	19,01	Avelar et al. (2020)
		29,62	Bittel et al. (1969)
		0,099 ± 0,012	Avelar et al. (2023)
60	Zr	49,63	Avelar et al. (2020)
		52,01	Baker and Just (1962)
		39,53	Cathcart et al. (1977)
	Fe	52,17	Avelar et al. (2020)
		51,30	Bittel et al. (1969)
		0,139 ± 0,026	Avelar et al. (2023)

5.2. Determinação dos intervalos de confiança do modelo cinético de oxidação do AISI 348

Supondo que o modelo parabólico seja correto para representar os dados experimentais de oxidação de uma determinada liga, os parâmetros da equação de Arrhenius (fator pré-exponencial e energia de ativação aparente) são calculados pelo método dos mínimos quadrados, conforme as Equações 25, 26 e 27. O coeficiente de determinação da regressão linear é calculado pela Equação 29.

Para o AISI 348, o resultado dessa regressão linear apresentou um coeficiente de determinação de 0,977. Logo, entende-se que o modelo parabólico é apropriado para representar a oxidação dessa liga na faixa de temperatura entre 1000 e 1350 °C.

Porém, analisando a dispersão dos pontos, observou-se que o ajuste tende a fornecer valores inferiores aos resultados experimentais, por exemplo a 1200 °C. Por outro lado, valores superiores são preditos a 1300 °C. Além disso, os resultados das duplicatas tornaram prudente o cálculo dos intervalos de confiança do modelo cinético para o AISI 348.

Os intervalos de confiança com 90 e 95% de probabilidade para os valores previstos de logaritmo natural das constantes de velocidade parabólicas são calculados de forma semelhante a outros estudos (CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977; ISHIDA, HARAYAMA e YAGUCHI, 1986; BRASSFIELD *et al.*, 1968). Conforme a tabela do inverso bicaudal da distribuição t de *Student*, o coeficiente para um nível de confiança de 95% com 3 graus de liberdade é igual a 3,1824. Aplicando as Equações 30 e 31 para a regressão linear dos resultados experimentais de constante de velocidade parabólica do AISI 348, obtêm-se os resultados contidos na Tabela 15 e na Figura 26.

Realizando o mesmo procedimento, para um nível de confiança de 90%, cujo coeficiente de confiança é igual a 2,3534, têm-se os resultados contidos na Tabela 16 e na Figura 27.

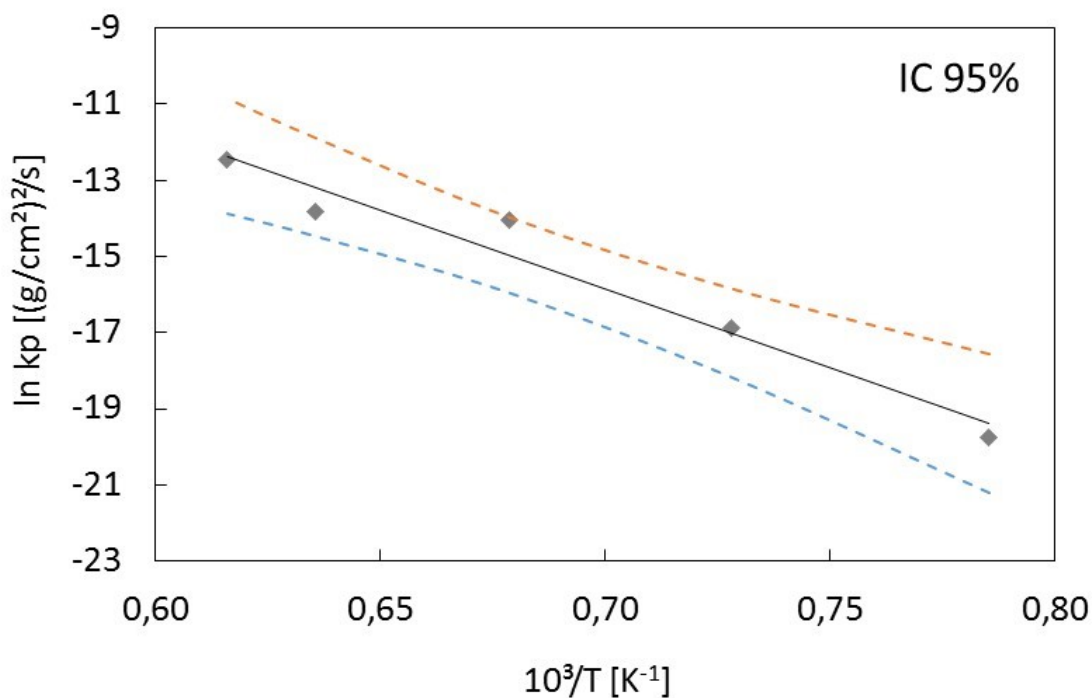


Figura 26. Intervalos de confiança com 95% de probabilidade (linhas tracejadas) para o modelo cinético da reação metal-água do AISI 348 e comparação com os resultados experimentais.

Tabela 15. Intervalos de confiança com 95% de probabilidade obtidos para o modelo cinético de oxidação do AISI 348.

Temperatura		ln kp ((g/cm ²) ² /s)		Intervalos de Confiança	
T (°C)	10 ³ /T (K ⁻¹)	Experimental	Predição	Inferior	Superior
1000	0,785453	-19,7391	-19,3775	-21,1928	-17,5621
1100	0,728253	-16,8770	-17,0129	-18,1733	-15,8525
1200	0,678817	-14,0391	-14,9694	-15,9608	-13,978
1300	0,635667	-13,8167	-13,1857	-14,4765	-11,8948
1350	0,616086	-12,4498	-12,3762	-13,8876	-10,8648

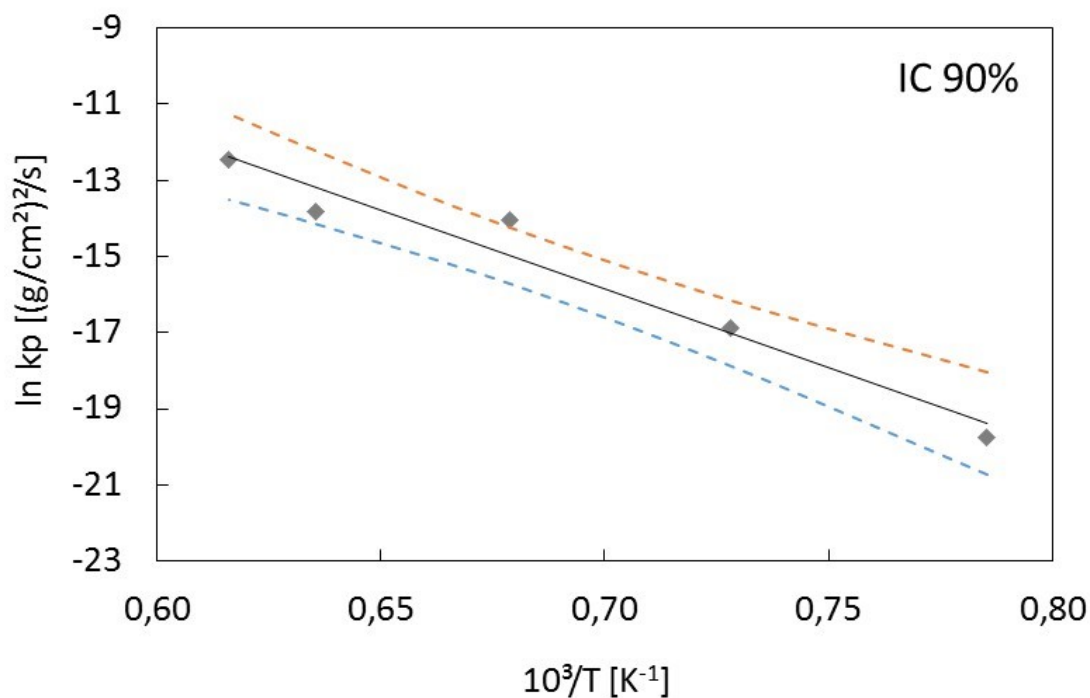


Figura 27. Intervalos de confiança com 90% de probabilidade (linhas tracejadas) para o modelo cinético da reação metal-água do AISI 348 e comparação com os resultados experimentais.

Tabela 16. Intervalos de confiança com 90% de probabilidade obtidos para o modelo cinético de oxidação do AISI 348.

Temperatura		ln kp ((g/cm ²) ² /s)		Intervalos de Confiança	
T (°C)	10 ³ /T (K ⁻¹)	Experimental	Predição	Inferior	Superior
1000	0,785453	-19,7391	-19,3775	-20,7199	-18,0350
1100	0,728253	-16,8770	-17,0129	-17,8710	-16,1548
1200	0,678817	-14,0391	-14,9694	-15,7025	-14,2363
1300	0,635667	-13,8167	-13,1857	-14,1402	-12,2311
1350	0,616086	-12,4498	-12,3762	-13,4939	-11,2585

Desse modo, para aplicação do modelo cinético da reação metal-água do AISI 348, recomenda-se usar de seus limiares de energia de ativação, calculados a partir dos intervalos de confiança com 95 e 90% de probabilidade, dados pelas Equações 53 e 54, respectivamente.

$$(\Delta w/A)^2 = 4.85 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-41338 \pm 1700}{T}\right) \cdot t \quad (53)$$

$$(\Delta w/A)^2 = 4.85 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-41338 \pm 1257}{T}\right) \cdot t \quad (54)$$

Sendo: $\Delta w/A$ em kg/m^2 , T em K e t em s.

Os intervalos de confiança são importantes para prever a variação das duplicatas dos experimentos isotérmicos e outras incertezas experimentais. A Figura 28 apresenta as duplicatas dos ensaios com o AISI 348 a (a) 1200 °C, (b) 1300 °C e (c) 1350 °C e as previsões dadas pelos intervalos de confiança com 90% de probabilidade, conforme a Equação 54.

Além disso, eles também são importantes para permitir comparações interlaboratoriais. Recentemente, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) publicou um relatório com resultados experimentais de oxidação em altas temperaturas de diferentes candidatos a revestimentos tolerantes a acidentes. Pelo menos 3 laboratórios diferentes realizaram experimentos de oxidação com o AISI 348, semelhantes aos desenvolvidos neste trabalho (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

A reprodutibilidade geralmente se refere ao grau de concordância entre os resultados de experimentos conduzidos por diferentes indivíduos, em diferentes locais, com diferentes instrumentos (BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES, 2008). Nesse contexto, os resultados do ACTOF (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020) fornecem uma comparação interlaboratorial da oxidação por água em altas temperaturas do AISI 348.

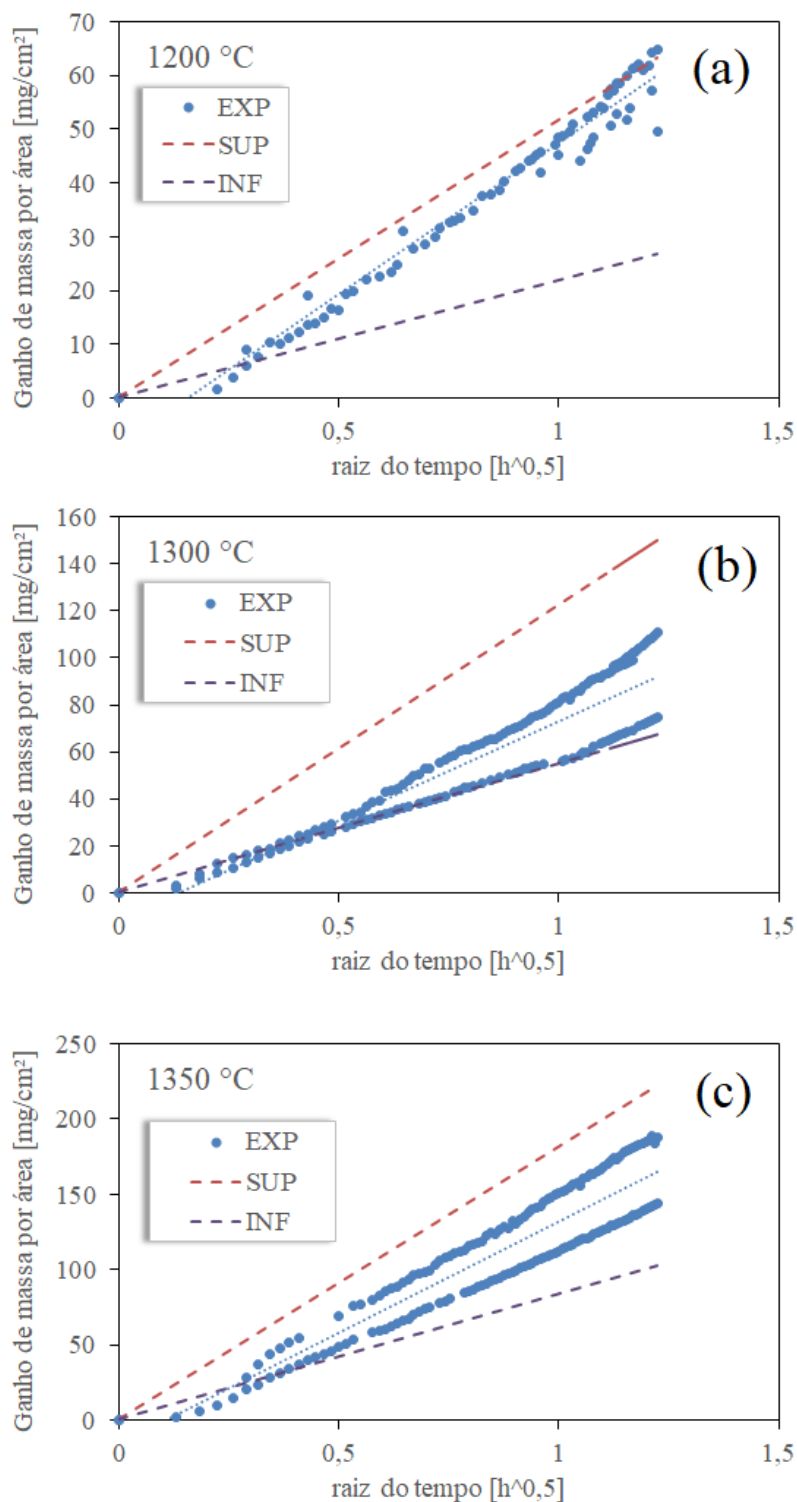


Figura 28. Pontos experimentais das duplicatas com o AISI 348 (EXP) e as previsões inferiores (INF) e superiores (SUP) dadas pelos intervalos de confiança com 90% de probabilidade do modelo cinético a (a) 1200 °C, (b) 1300 °C e (c) 1350 °C.

Alguns parâmetros de teste variam entre os laboratórios, como taxas de aquecimento, fluxo de vapor, taxa de resfriamento, medições de temperatura, por exemplo. Além disso, diferentes laboratórios puderam medir diretamente a produção de hidrogênio ou ganho de massa em tempo real.

A Tabela 17 apresenta os resultados da geração de hidrogênio da reação do AISI 348 em testes isotérmicos, seja calculados a partir de dados experimentais de ganho de massa ou medição direta de hidrogênio e as predições dadas pelos intervalos de confiança com 90% de probabilidade do modelo cinético.

É possível observar que os intervalos de confiança ora calculados são suficientes para prever não somente as duplicatas realizadas, mas também para abranger os resultados da comparação interlaboratorial.

Na próxima Seção, os intervalos de confiança serão utilizados na análise de incerteza do modelo cinético não-isotérmico de oxidação do AISI 348. Essa validação será parte fundamental para aplicação do modelo cinético no código de análise de acidente, haja vista que, a oxidação durante o cenário de acidente não é isotérmica.

Tabela 17. Comparação interlaboratorial da geração de hidrogênio a partir da reação AISI 348 com vapor em altas temperaturas (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

t [s]	T [°C]	H ₂ gerado [g/m ²]						
		IAEA (2020)					Avelar et al (2020b) ²	
		KIT ¹	KIT ¹	KIT ²	CTU ²	VTT ²	Inferior	Superior
3600	1100	21,1	20	17,6	14,1	9,2	9,7	24,2
1800	1200	44,3	42	40,3	11,8	26,8	19,6	46,0
300	1300	30,2	27	28,1	21,3	33	20,1	44,6

¹ medido diretamente.

² calculado a partir do ganho de massa.

5.3. Melhor estimativa e análise de incerteza de experimentos não-isotérmicos do AISI 348

Na maioria dos ensaios não-isotérmicos optou-se por medir a temperatura das amostras de forma contínua e o ganho de massa por área de forma descontínua. Em apenas um ensaio foi medido o ganho de massa por área de forma contínua. Os resultados dos experimentos não-isotérmicos de oxidação do AISI 348 estão apresentados na Tabela 18 e na Figura 29.

A Tabela 18 apresenta os resultados médios (de 3 medições) de diâmetro, espessura e massa final de cada teste. A propagação das incertezas para o ganho de massa por área foi realizada levando em consideração os quatro parâmetros medidos (massa inicial, massa final, diâmetro e espessura) para determinar a banda de incerteza dos dados experimentais.

A Figura 29 apresenta os resultados das medições de temperatura nos quatro testes utilizados para o ajuste polinomial. Duas séries de temperatura não foram consideradas. A posição do termopar nos dois primeiros testes não foi considerada adequada, pois a medição não foi tangente ao cadinho de alumina. É importante que a medição possa expressar a evolução da temperatura da amostra da forma mais precisa possível, pois as reações que ocorrem são exotérmicas (AVELAR *et al.*, 2020b) e há uma camada limite de temperatura entre a superfície da amostra e o fluxo de vapor. Uma discussão sobre o *overshoot* de temperatura considerando a reação metal-água do Zircaloy-4 foi avaliada por Carthcart-Pawel (CARTHCART *et al.*, 1977). Desse modo, quatro séries temporais de temperatura foram consideradas para fornecer pontos experimentais para a função polinomial de grau 4. A incerteza de temperatura é significativa e importante. Apesar de apresentar um erro aleatório, em média, de aproximadamente 4 °C (desvio padrão), significativa incerteza decorre da medição da temperatura devido aos erros sistemáticos dos termopares tipo K. A Equação 55 apresenta o ajuste polinomial de quarta ordem obtido. Por meio desse ajuste polinomial foi possível obter uma função contínua de temperatura, necessária à integração numérica em passos de tempo de 0,1 s.

Tabela 18. Parâmetros medidos e ganhos de massa por área calculados e parâmetros de dispersão.

Teste	Massa final [g]	Diâmetro [mm]	Espessura [mm]	Ganho de massa por área [g/m ²]
1	4,7275	22,3667	1,5000	210
2	5,9930	22,2333	1,8167	229
3	4,7771	22,4333	1,5167	227
4	5,9871	22,3500	1,8833	171
5	6,1320	22,3167	1,9000	231
6	5,9845	22,3333	1,8000	241
7	5,9393	22,3500	1,8667	169
Média	5,6487	22,3405	1,7548	211
Desvio padrão	0,6154	0,0600	0,1721	30

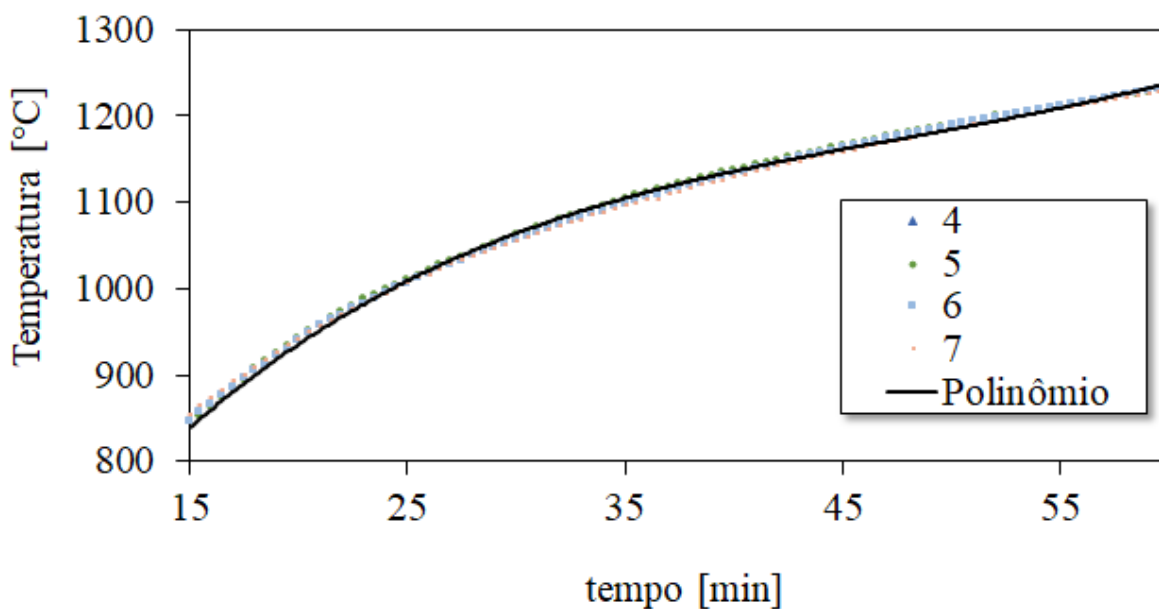


Figura 29. Séries experimentais de temperatura obtidas nos experimentos transientes de oxidação do AISI 348.

$$T = 1,840192 \cdot 10^{-5} \cdot t^4 + 8,101347 \cdot 10^{-3} \cdot t^3 - 9,100661 \cdot 10^{-1} \cdot t^2 + 4,414997 \cdot 10^1 \cdot t + 3,545733 \cdot 10^2 \quad (55)$$

Sendo: T em °C, t em min.

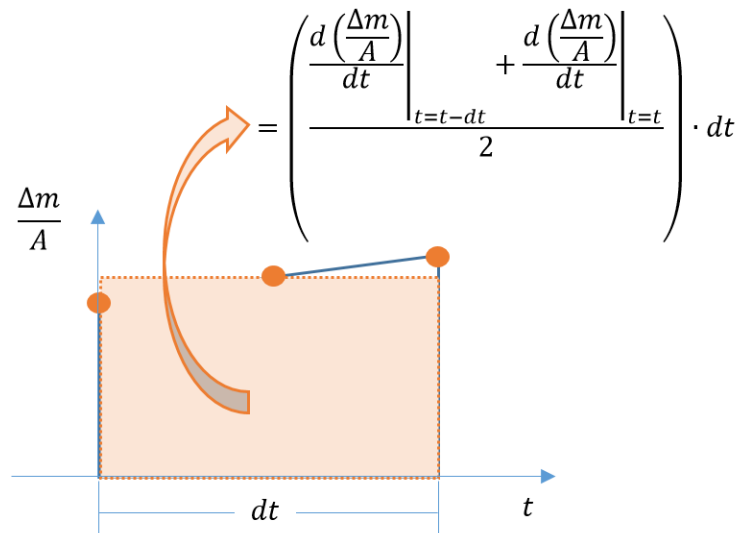


Figura 30. Regra trapezoidal para integração numérica da análise transiente de reação metal-água.

Em paralelo, o modelo de oxidação transiente foi aplicado para fornecer uma estimativa do ganho de massa por área ao longo da evolução do tempo de exposição. A integração numérica foi aplicada para acumular ganho de massa ao longo do tempo de simulação. A cada intervalo de tempo, o ganho de massa foi acumulado considerando a regra trapezoidal mostrada na Figura 30.

A Figura 31 mostra a concordância entre o cálculo do modelo, os dados experimentais e sua banda de incerteza. Nela, os cálculos do modelo numérico consideram a evolução da temperatura dada pelo polinômio obtido na Equação 55. A melhor estimativa da cinética de oxidação (linha laranja), a medição contínua experimental do ganho de massa (Cont. EXP linha preta), a média do ganho de massa final experimental (Média EXP. ponto azul), a banda de incerteza calculada (barra preta), o intervalo de confiança superior com 95% de probabilidade da cinética de oxidação do AISI 348 (IC 95% SUP. linha tracejada vermelha) e o intervalo de confiança inferior com 95% de probabilidade da cinética de oxidação do AISI 348 (IC 95% INF. linha tracejada de ponto amarelo) são apresentados.

O valor calculado pelo modelo é considerado como excelente quando está dentro da banda de incerteza experimental e é considerado razoável quando, mesmo fora da banda de incerteza experimental, apresenta valores que se comportam fundamentalmente da mesma maneira aos dados usados para comparação (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2008). Considerando os resultados observados, conclui-se que há uma excelente concordância entre o modelo cinético de oxidação para o AISI 348 e os dados experimentais obtidos.

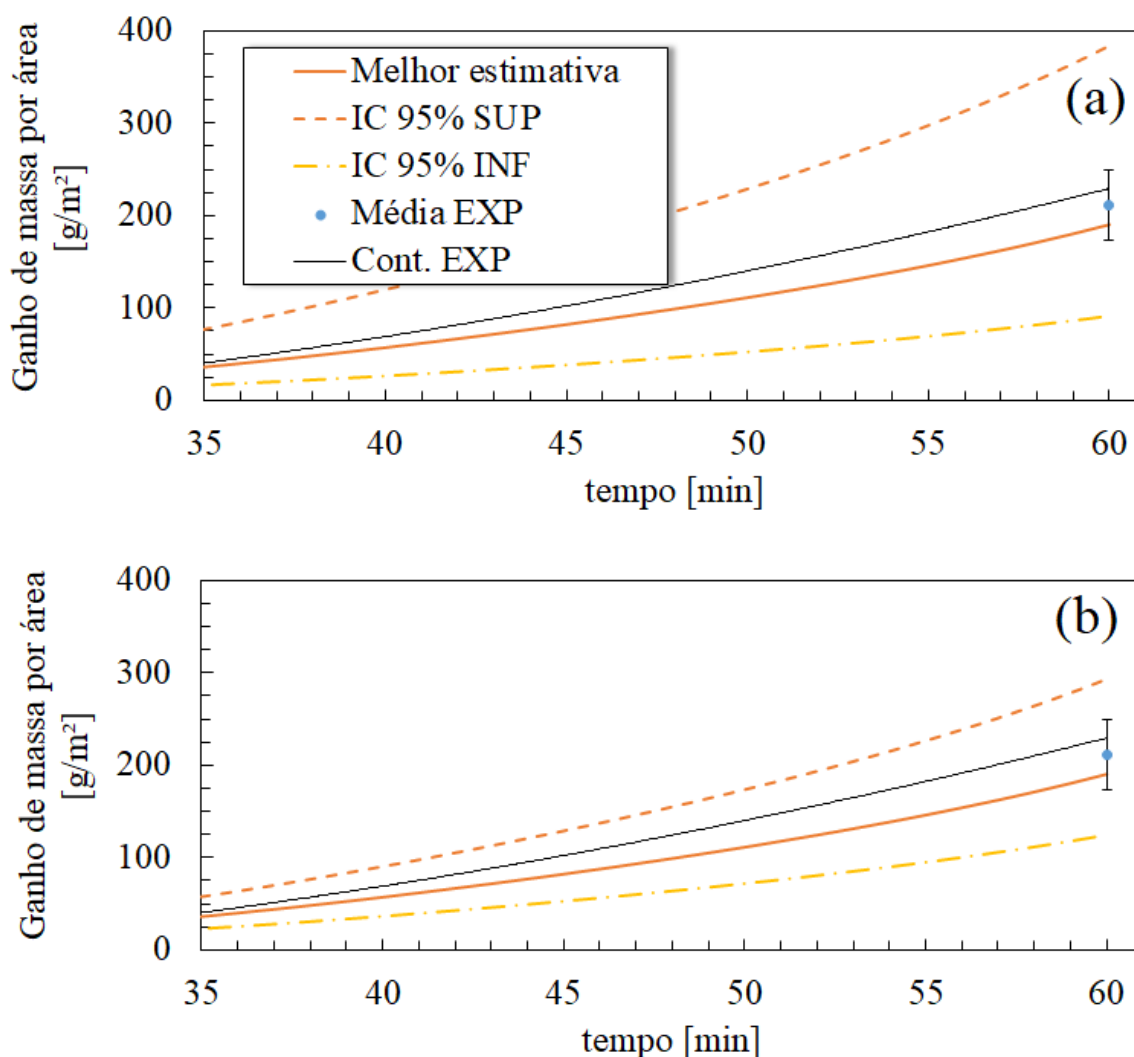


Figura 31. Evolução do ganho de massa do AISI 348 durante o transiente de temperatura da Figura 29 comparando resultados experimentais e simulações, considerando (a) as incertezas de temperatura e energia de ativação acopladas e (b) somente a incerteza referente à energia de ativação.

A Figura 31 (a) e (b) mostra que a combinação das incertezas da energia de ativação e de temperatura, que já são significativas individualmente, produzem um efeito sinérgico, aumentando a incerteza final de predição do modelo. A incerteza da temperatura torna-se mais importante quanto maior for a energia de ativação aparente do processo. Assim, embora o experimento tenha tentado replicar a mesma evolução de temperatura, um pequeno erro na temperatura proporciona uma reação mais rápida, o que por sua vez gera mais calor (pelas reações exotérmicas) e cria um efeito em cadeia. O acoplamento dessas incertezas resulta em uma dispersão do modelo mais ampla que a banda de incerteza experimental. Outros tipos de distribuições de probabilidade, por exemplo, normal, triangular, quadrática, teriam melhorado as predições do modelo, haja vista que a maioria das simulações estaria na região central, próximo da banda de incerteza experimental.

A Figura 31 (b) mostra que a incerteza da energia de ativação da cinética de oxidação do AISI 348 (AVELAR *et al.*, 2020b) é suficiente para superar a incerteza experimental dos experimentos não-isotérmicos. Em geral, o modelo subestima o ganho de massa, mas os valores calculados estão dentro da faixa de incerteza dos dados. Um resultado mais preciso, ou seja, com menor erro aleatório, teria sido obtido se mais testes fossem realizados. No entanto, apesar da significativa incerteza do ganho de massa por área, a incerteza do modelo supera a incerteza experimental. Assim, a incerteza experimental com o aparato montado foi considerada dentro do limite de erro desejado.

A Figura 32 apresenta o *box plot* dos resultados experimentais. Ela mostra que a previsão do modelo se enquadra dentro da faixa interquartil dos resultados experimentais. De acordo com os resultados experimentais não-isotérmicos, a razão energia de ativação (E)/constante universal do gases (R) está distribuída entre 41338 ± 1257 , o que valida os resultados obtidos por Avelar *et al.* (2020b) nos ensaios de oxidação isotérmicos. Para uma análise *Best Estimate Plus Uncertainty* (BEPU), tal incerteza deve ser aplicada. Todavia, a Figura 32 apresenta uma validação do modelo transiente de reação metal-água do AISI 348. Ressalta-se novamente a importância dos intervalos de confiança, pois foram capazes de prever a variação das duplicatas dos experimentos isotérmicos, a comparação interlaboratorial e agora as incertezas dos experimentos não-isotérmicos.

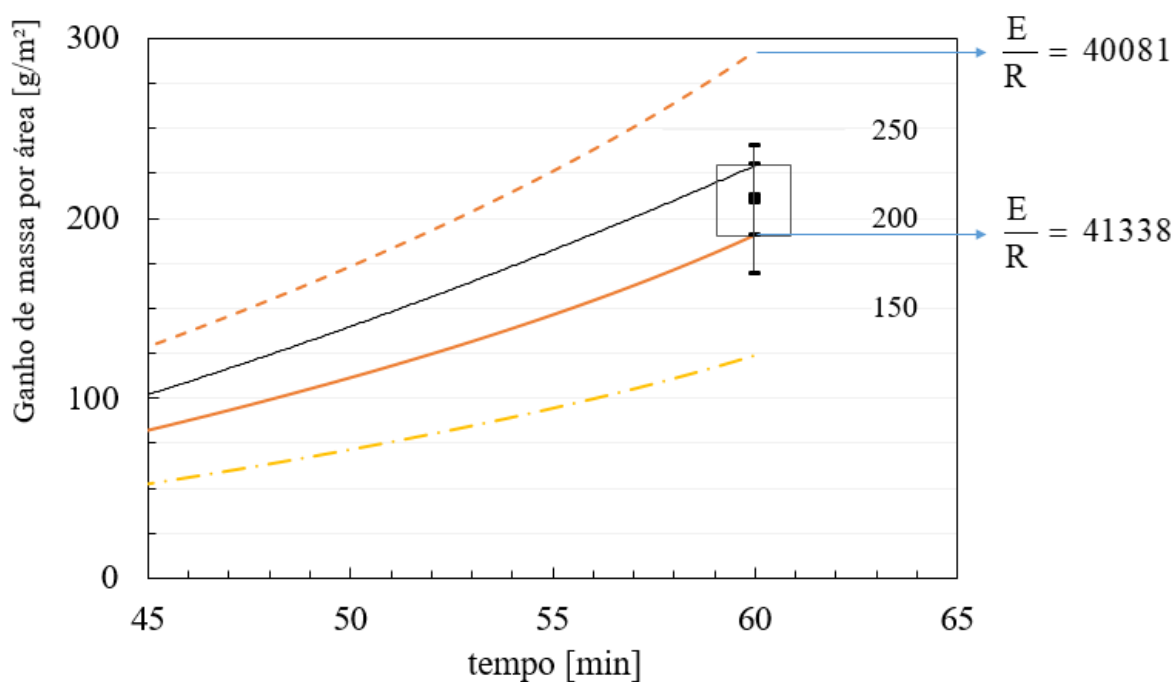


Figura 32. Evolução do ganho de massa do AISI 348 durante o transiente de temperatura da Figura 29 comparando o box plot com a dispersão dos resultados experimentais e as previsões obtidas por simulação.

Na próxima Seção, os resultados obtidos nas técnicas de caracterização das camadas de óxido serão analisados e discutidos. Suas contribuições serão aplicadas no entendimento dos fenômenos envolvidos. Tal compreensão permitirá estabelecer etapas e mecanismos importantes para descrever o processo de oxidação das diversas ligas e temperaturas estudadas.

5.4. Caracterização das camadas de óxidos formadas

A caracterização das amostras foi realizada por diversas técnicas: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS), espectroscopia Raman (ER) e difração de raios-X (DRX).

Imediatamente após os testes, as amostras oxidadas foram resfriadas em temperatura ambiente e fotografadas para avaliação visual da degradação superficial. As Figuras 33, 34, 35 e 36 apresentam as fotografias das amostras de AISI 304L, AISI 348, Zircaloy-4 e Ni-20Cr-1,2Si, respectivamente.

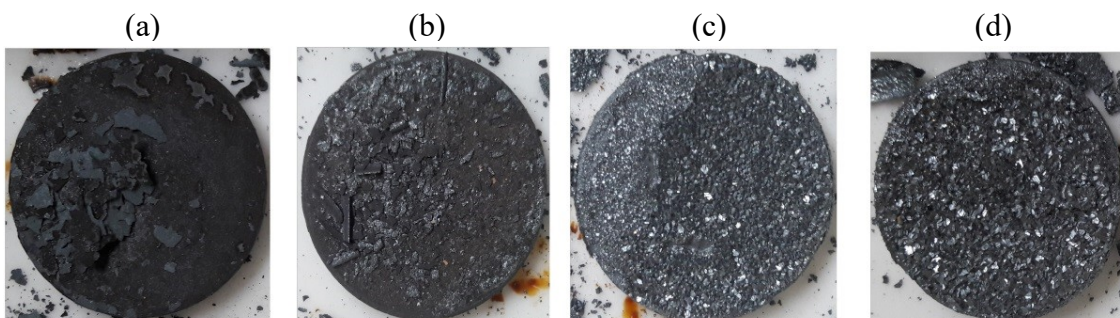


Figura 33. Fotografias das amostras de AISI 304L oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).

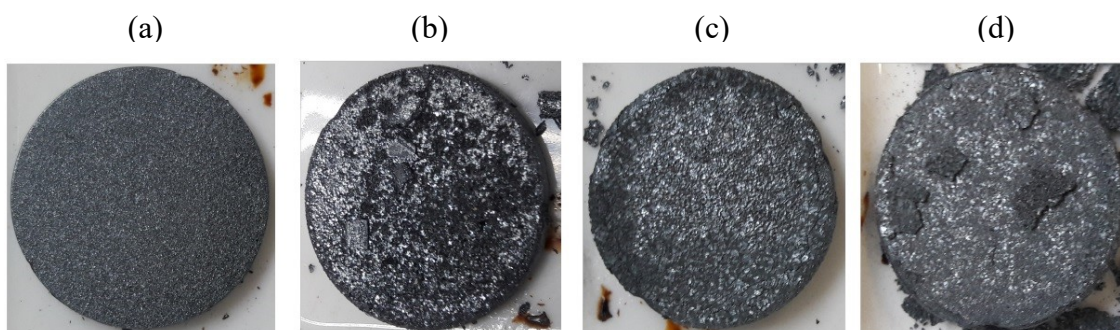


Figura 34. Fotografias das amostras de AISI 348 oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).

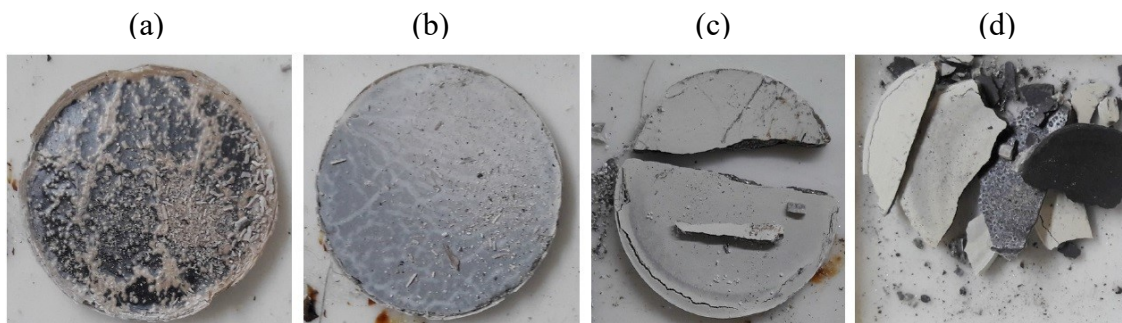


Figura 35. Fotografias das amostras de Zircaloy-4 oxidadas por água a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).

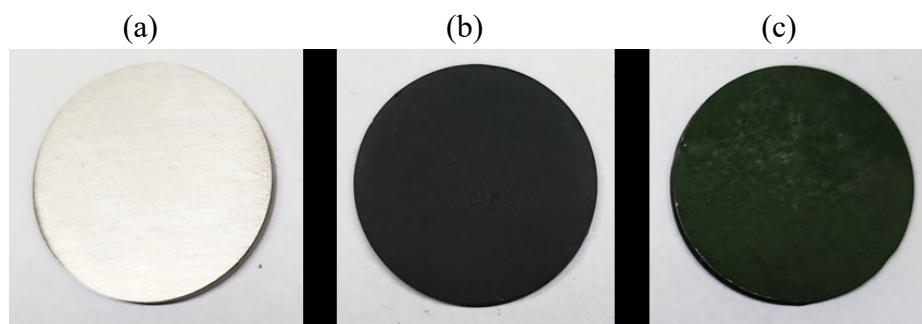


Figura 36. Fotografias das amostras de Ni-20Cr-1,2Si (a) antes do teste e oxidadas por água a 1200 °C durante (b) 1 h e (c) 3 h.

Apesar de ter apresentado a maior resistência à oxidação a 1100 °C, a amostra de AISI 304L apresentou descamações da camada de óxido. A formação de *debris* (detritos de corrosão ou oxidação) é indesejável, pois, eles podem acumular no reator e prejudicar o escoamento de água nos sub-canais hidráulicos durante a fase de remolhamento do núcleo.

Por outro lado, a 1300 °C, a amostra de Zircaloy-4 fragmentou-se durante a remoção do cadinho, indicando uma fragilização significativa. Logo, na faixa de temperatura onde ocorre a fusão do aço inoxidável (aproximadamente 1400 °C), o Zircaloy-4 apresenta perda de ductilidade.

Portanto, tais ligas não apresentam tolerância aos acidentes fora da base de projeto, onde a temperatura do revestimento do combustível pode ultrapassar 1204 °C,

temperatura máxima permitida para revestimentos à base de Zr em acidentes da base de projeto (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2007).

De uma forma geral, a inspeção visual evidenciou a maior resistência da liga à base de níquel, mesmo após um período de exposição prolongado de 3 h. A aparência metálica das amostras antes do ensaio mudou para um aspecto cinza escuro ou verde escuro, típico da formação de óxidos de cromo e de níquel. Notadamente, todas amostras oxidadas apresentam perda do aspecto metálico na suas superfícies, em virtude da formação de camadas de compostos iônicos. Porém, em virtude da oxidação pouco significativa, a única alteração observada para a liga Ni-20Cr-1,2Si foi a oxidação superficial. Detritos de oxidação e fragilização do corpo de prova, identificados nas ligas à base de ferro e à base de zircônio, não foram observados.

Em temperaturas mais baixas, é visível a maior resistência à oxidação dos aços inoxidáveis. A Figura 37 apresenta as amostras de AISI 348 e de Zircaloy-4 após os ensaios a 1000 °C. Logo, para acidentes da base de projeto, é possível afirmar, com base nos resultados de ganho de massa e na inspeção visual das amostras, que os revestimentos de aços inoxidáveis apresentam uma maior resistência à oxidação por água.

Posteriormente, as superfícies das amostras e suas seções transversais foram analisadas por MEV/EDS. A técnica de EDS foi utilizada tanto para análise qualitativa como semi-quantitativa. A análise das superfícies buscou avaliar a morfologia da camada de óxido externa e sua composição. A Figura 38 mostra que as camadas de óxido externas do AISI 304L após o ensaio a 1300 °C e do Zircaloy-4 a 1350 °C, assim como em outras temperaturas, ambos apresentaram trincas, formadas principalmente, durante o resfriamento.

A análise qualitativa por EDS das superfícies externas ratificou que a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis é dependente da difusão de Cr (CROLL e WALLWORK, 1972; SAUNDERS, MONTEIRO e RIZZO, 2008). Na faixa de temperatura onde o AISI 304L foi mais resistente que o AISI 348 ($T \leq 1200$ °C) observou-se a presença de Cr e Ni nas superfícies externas apenas no AISI 304. Já no AISI 348 o balanço entre a formação de espécies voláteis e a difusividade de Cr não foi suficiente para fornecer Cr na camada externa para proteção da liga e a cinética refletiu a rápida formação dos

óxidos de Fe. A Figura 39 mostra os espectros de EDS das superfícies externas do AISI 304L e a Figura 40 do AISI 348. A Tabela 19 apresenta um resumo dos elementos químicos identificados nas superfícies externas.

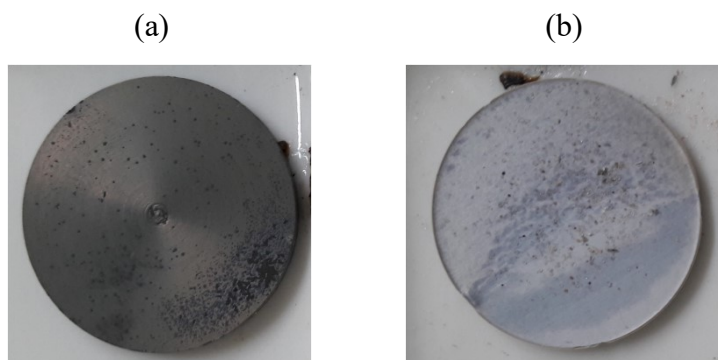


Figura 37. Fotografias das amostras de AISI 348(a) e de Zircaloy-4(b) oxidadas por água a 1000 °C.

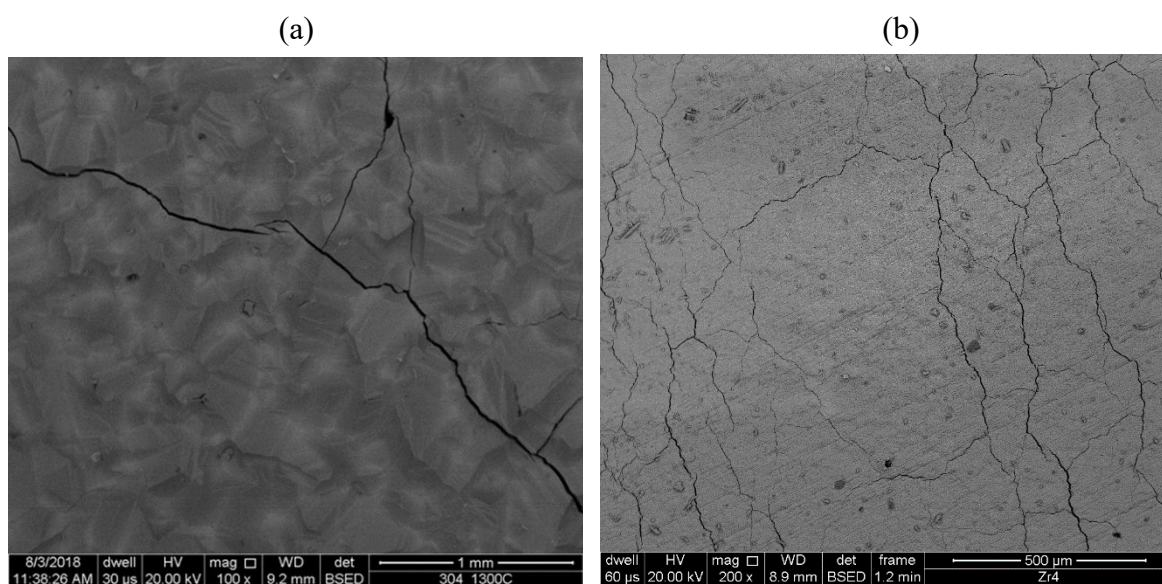
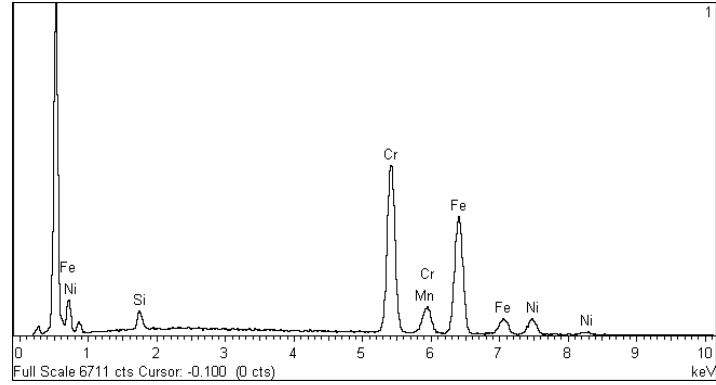
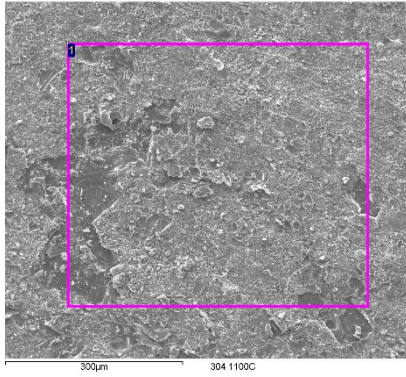
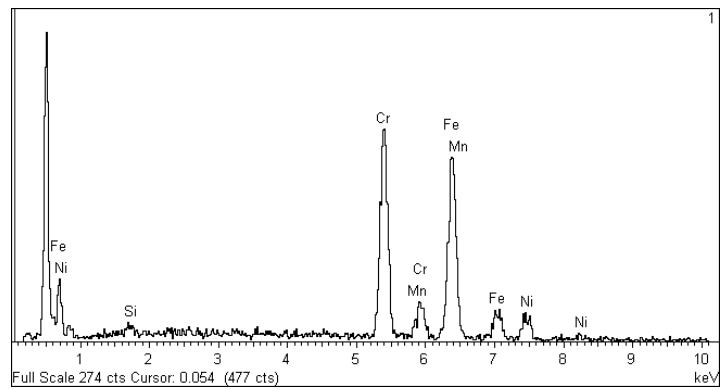
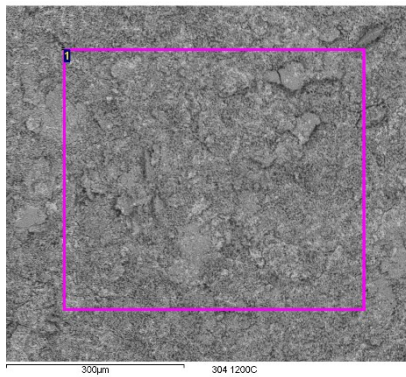


Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de AISI 304L(a) e Zircaloy-4(b) após o ensaio a 1300 °C e 1350 °C com detector de elétrons retro-espalhados (BSED) mostrando uma maior quantidade de trincas no óxido de zircônio.

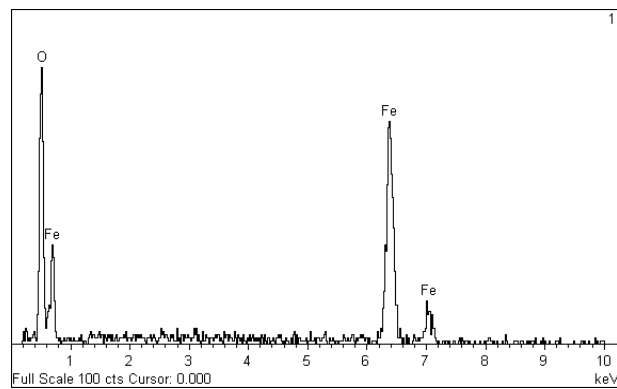
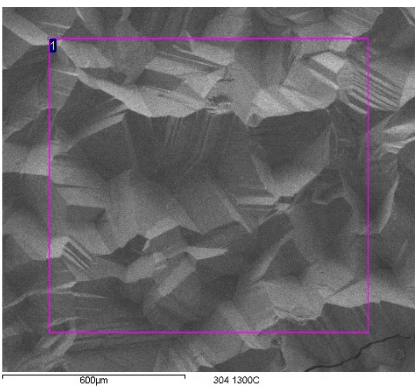
(a) 1100 °C



(b) 1200 °C



(c) 1300 °C



(d) 1350 °C

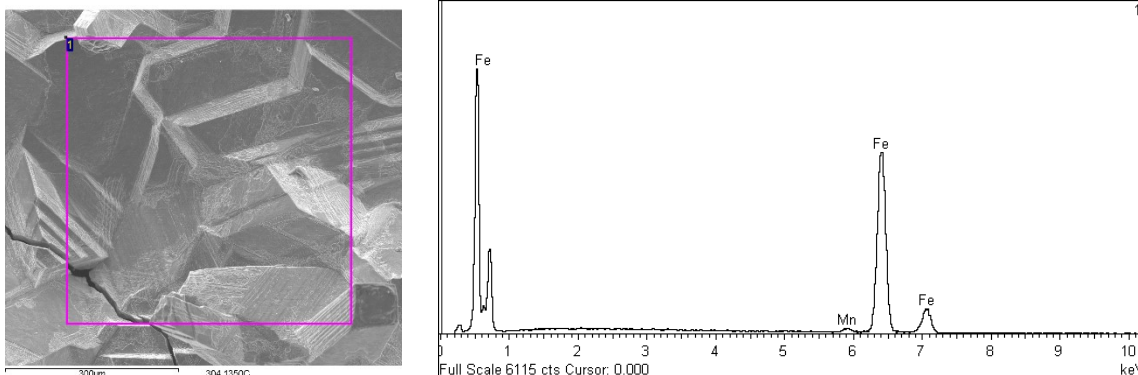
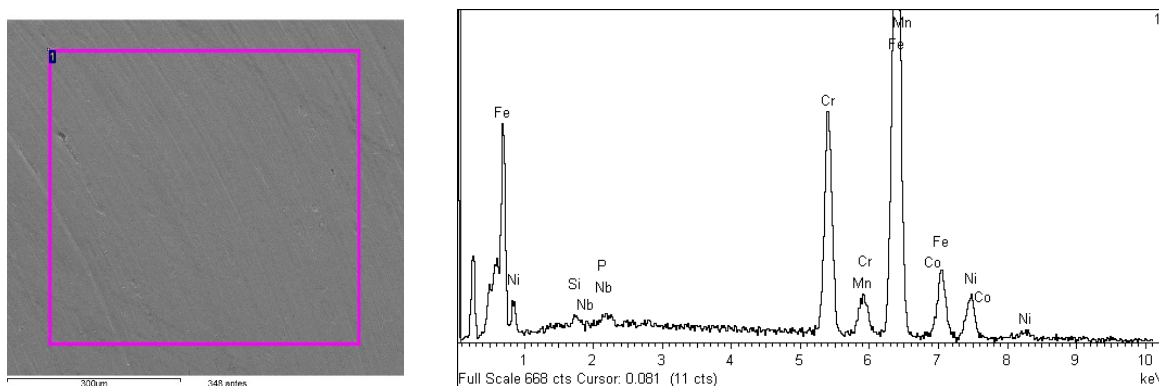


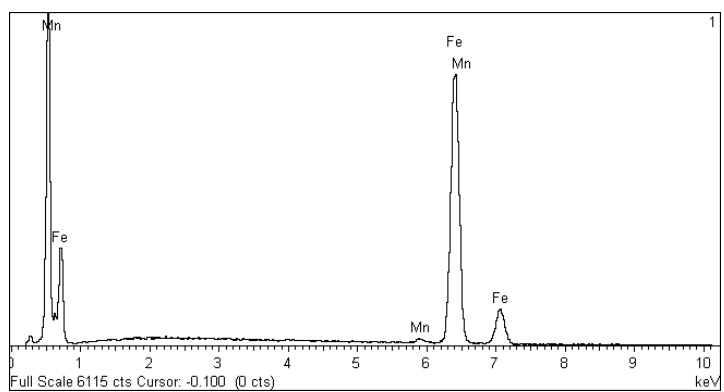
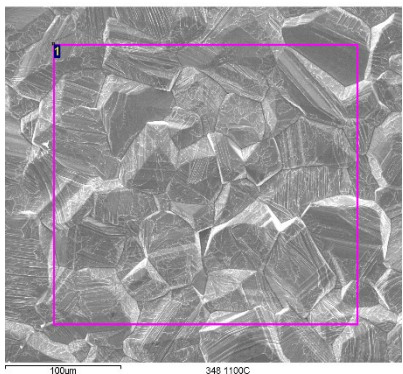
Figura 39. Espectros de EDS das amostras de AISI 304L após o ensaio a 1100 °C(a), 1200 °C(b), 1300 °C(c) e 1350 °C(d).

Diferentemente das amostras de AISI 304L, as amostras de AISI 348 não apresentaram Cr na superfície externa, o que significa que a espessura da camada de óxido de Fe, nas amostras oxidadas a 1100 °C e 1200 °C, é significativa. Tal observação corrobora os resultados cinéticos obtidos para o AISI 304L, que foi mais resistente à oxidação nessas temperaturas.

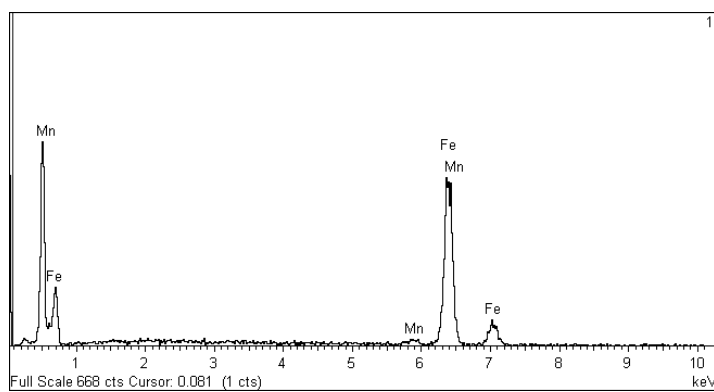
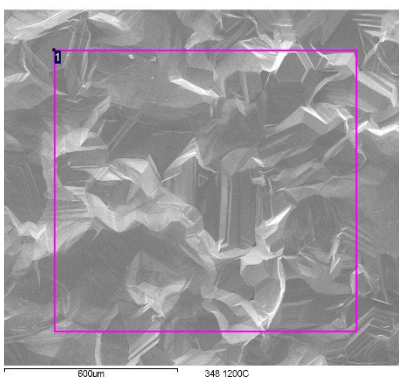
(a) Branco



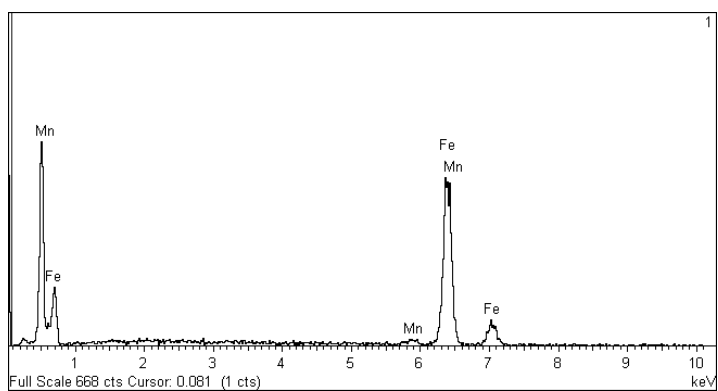
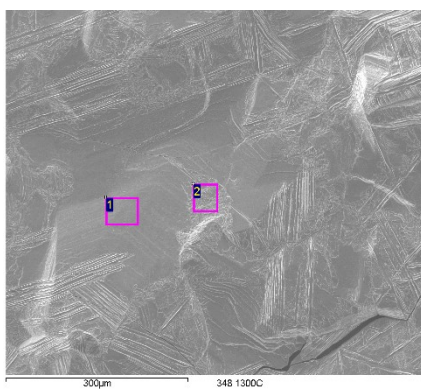
(b) 1100 °C



(c) 1200 °C



(d) 1300 °C



(e) 1350 °C

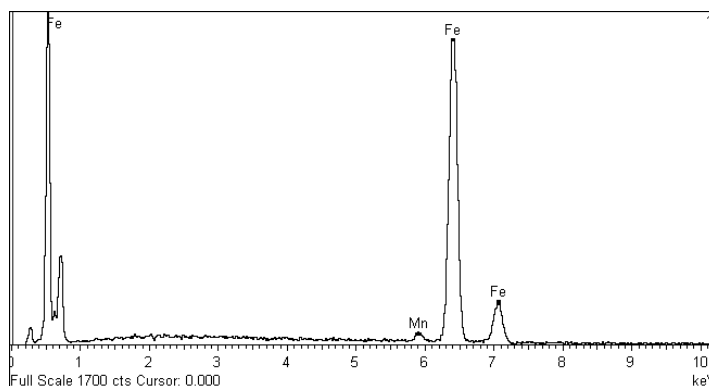
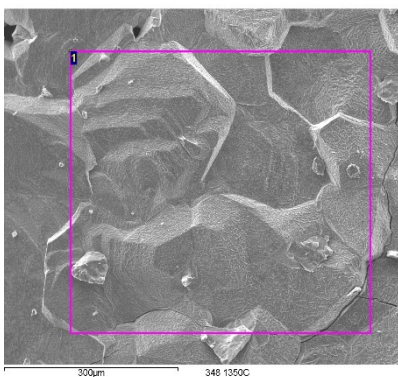


Figura 40. Espectros de EDS das amostras de AISI 348 antes do ensaio (a) e após o ensaio a 1100 °C(b), 1200 °C(c), 1300 °C(d) e 1350 °C(e).

Tabela 19. Elementos químicos identificados na superfície externa das amostras.

Liga	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1350 °C
AISI 304L	Fe / Cr / Ni / Mn	Fe / Cr / Ni / Mn	Fe	Fe / Mn
AISI 348	Fe / Mn	Fe / Mn	Fe / Mn	Fe / Mn

As análises semi-quantitativas por EDS das amostras de Zircaloy-4 ratificaram a elevada pureza da liga (aproximadamente 98% de Zr em massa), conforme mostra o espectro da Figura 41 e a composição química da Tabela 20.

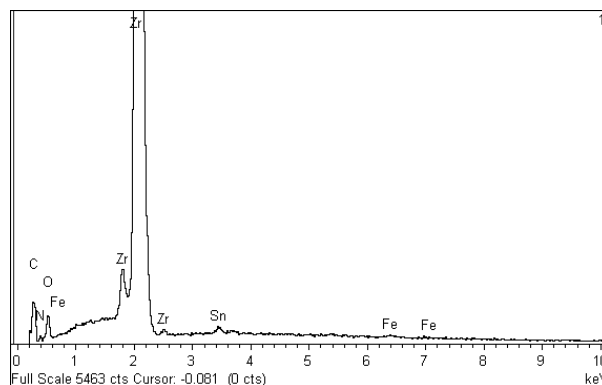
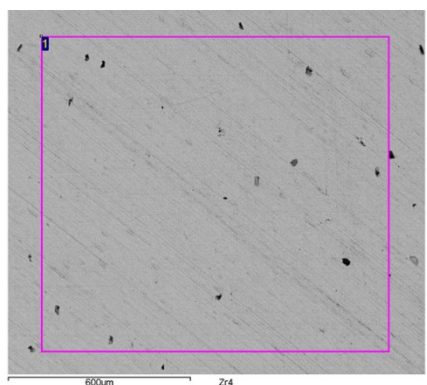


Figura 41. Espectro de EDS da amostra de Zircaloy-4 antes do ensaio.

Tabela 20. Concentração dos elementos de liga identificados por EDS na amostra de Zircaloy-4 antes do ensaio.

% em massa	Fe	Zr	Sn
Zircaloy-4	0,3	98,5	1,2

A amostra de Zircaloy-4 após a oxidação a 1350 °C apresentou “ilhas” com significativa concentração de Sn, conforme mostra a Tabela 21, cujas regiões de análise são apresentadas na Figura 42.

Tabela 21. Concentração dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da amostra de Zircaloy-4 após o ensaio a 1350 °C.

% em massa na região	Fe	Zr	Sn
1	0,06	99,5	0,45
2	-	71,54	28,45
3	0,45	65,43	34,12

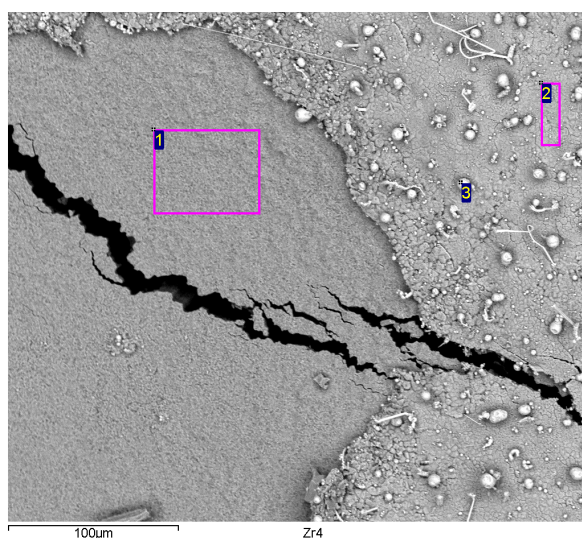


Figura 42. Regiões de análise por EDS da amostra de Zircaloy-4 após o ensaio a 1350 °C.

As imagens das seções transversais também ratificaram os resultados obtidos nas análises de ganho de massa e de composição superficial. A Figura 43 mostra a pequena camada de óxido formada na amostra de AISI 304L após o teste a 1200 °C, onde a espessura do núcleo não reagido é de aproximadamente 1,9 mm (cuja espessura inicial era de aproximadamente 2,0 mm).

Por outro lado, a Figura 44 apresenta o mesmo resultado para o AISI 348, onde a espessura do núcleo não reagido é de 1,7 mm. Ao analisar as espessuras de óxido da Figura 44, é possível concluir que, a 1200 °C, os revestimentos de AISI 348 (com espessura de 0,5 mm) podem ser completamente oxidados em pouco mais de 1 h.

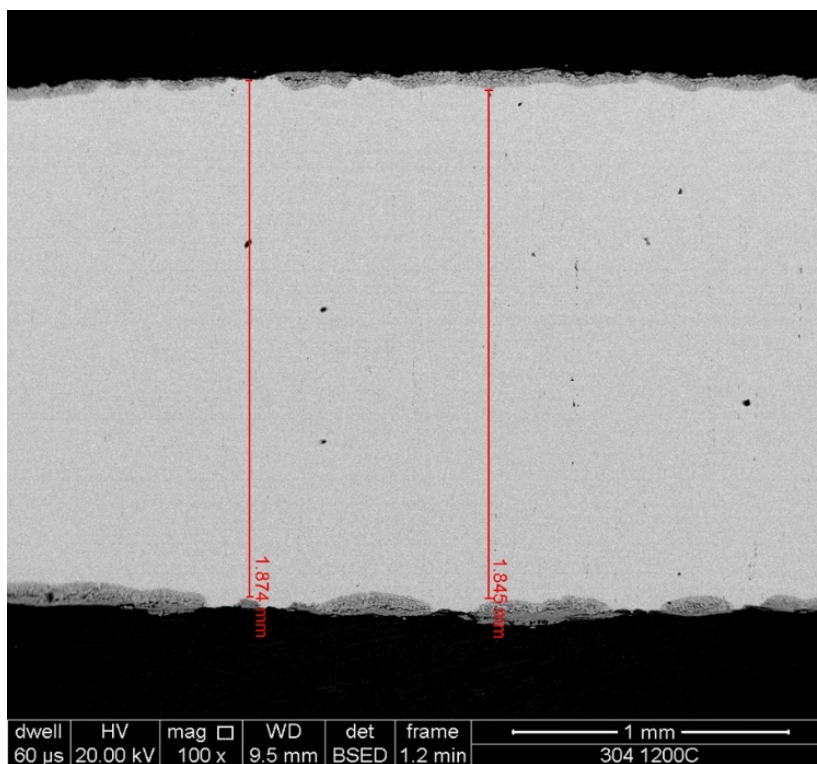


Figura 43. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1200 °C mostrando a espessura do núcleo não reagido.

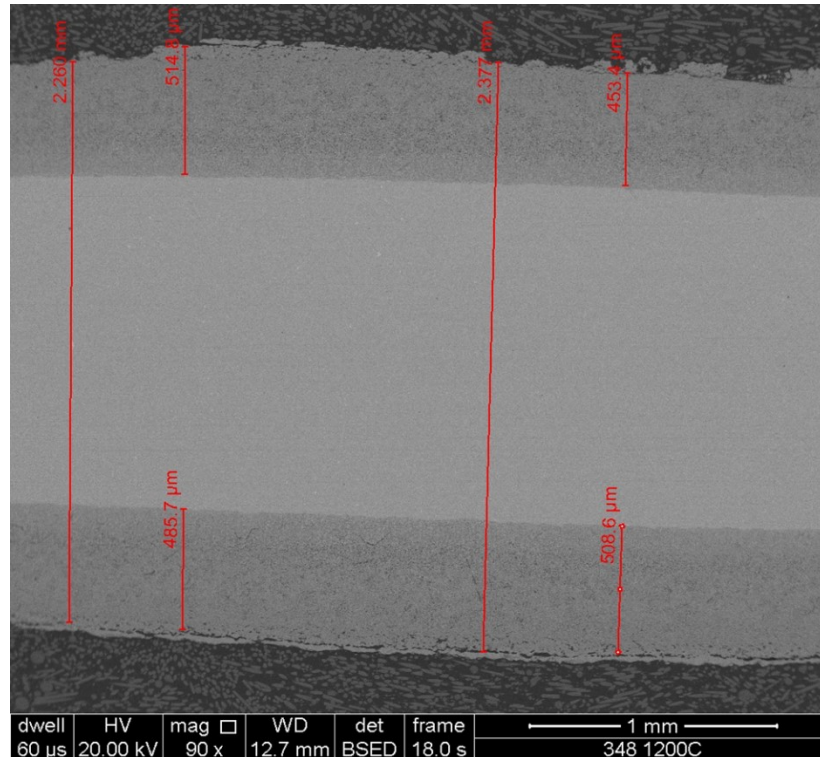


Figura 44. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1200 °C mostrando a espessura da camada de óxido.

A 1300 °C e 1350 °C os aços inoxidáveis apresentaram comportamento semelhante. A espessa camada de óxido de ferro (II,III) não permitiu a identificação de Cr e Ni na superfície externa. Além disso, um perfil semelhante das concentrações de Fe, Cr, e Ni foi observado nas camadas de óxido de ambas as ligas. A Figura 45 apresenta as regiões analisadas para a amostra de AISI 304L após o ensaio a 1300 °C e a Tabela 22 as concentrações dos elementos identificados de acordo com as respectivas regiões. A Figura 46 e a Tabela 23 apresentam os mesmos resultados para a amostra de AISI 348.

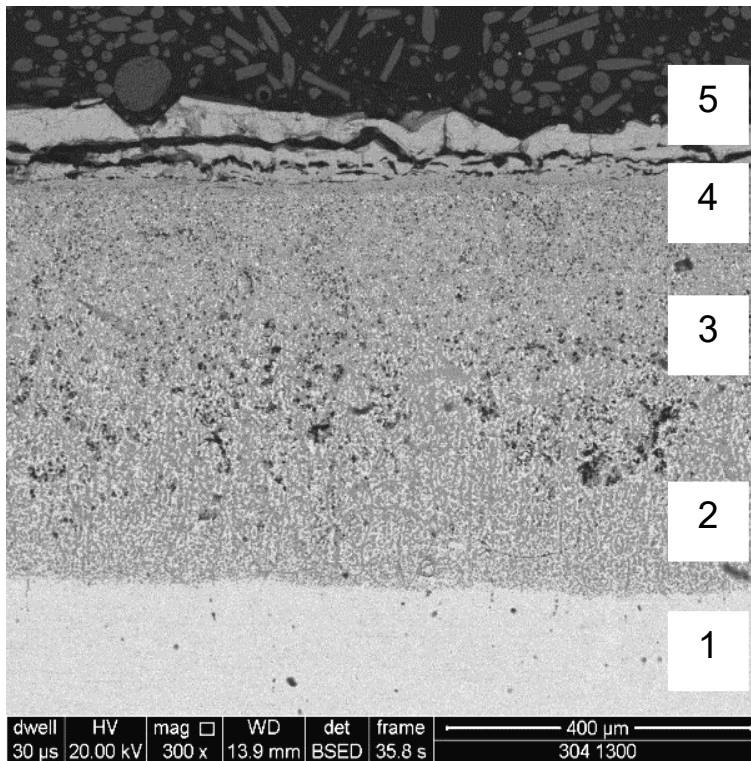


Figura 45. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1300 °C mostrando as regiões analisadas por EDS.

Tabela 22. Concentração (% em massa) dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da seção transversal da amostra de AISI 304L após o ensaio a 1300 °C.

Região	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	1,08	19,06	1,50	69,65	8,72
2	1,96	25,09	0,69	62,36	9,91
3	0,45	30,57	1,41	56,94	10,64
4	-	42,20	-	57,80	-
5	-	1,18	2,18	96,65	-

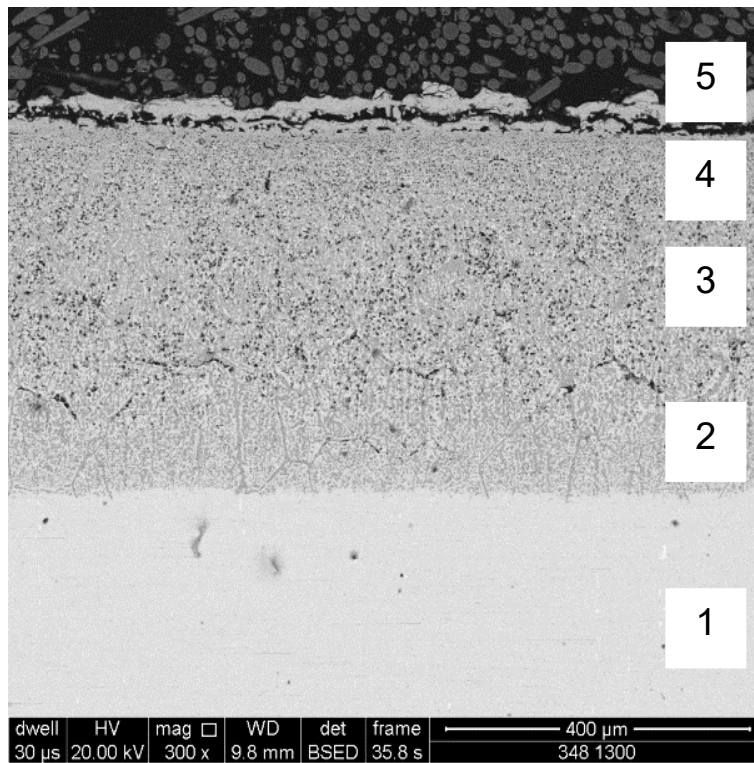


Figura 46. Imagem de MEV (BSED) da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1300 °C mostrando as regiões analisadas por EDS.

Tabela 23. Concentração (% em massa) dos elementos de liga identificados por EDS nas regiões da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1300 °C.

Região	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	0,62	18,20	2,10	69,40	8,33	1,35
2	2,10	20,92	-	64,92	12,07	-
3	1,56	29,66	-	57,51	11,26	-
4	-	35,50	3,33	61,17	-	-
5	-	1,04	4,49	91,62	2,85	-

Ao analisar as Tabelas 22 e 23, é possível observar que a concentração de Cr aumenta em direção à camada externa, onde tal elemento não é encontrado. Como ambas as ligas não foram capazes de fornecer Cr para a superfície externa com velocidade suficiente, a oxidação (evolução do ganho de massa) de ambas ocorreu de forma similar e o perfil de concentração de Cr também apresentou resultado semelhante. Conclusão semelhante foi observada no projeto ACTOF da Agência Internacional de Energia Atômica (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020), conforme mostram os mapas de EDS para Fe, Cr e Ni contidos na Figura 47 de amostra de AISI 348 após 1 h de oxidação a 1100 °C, onde não é possível observar Cr e Ni na camada externa.

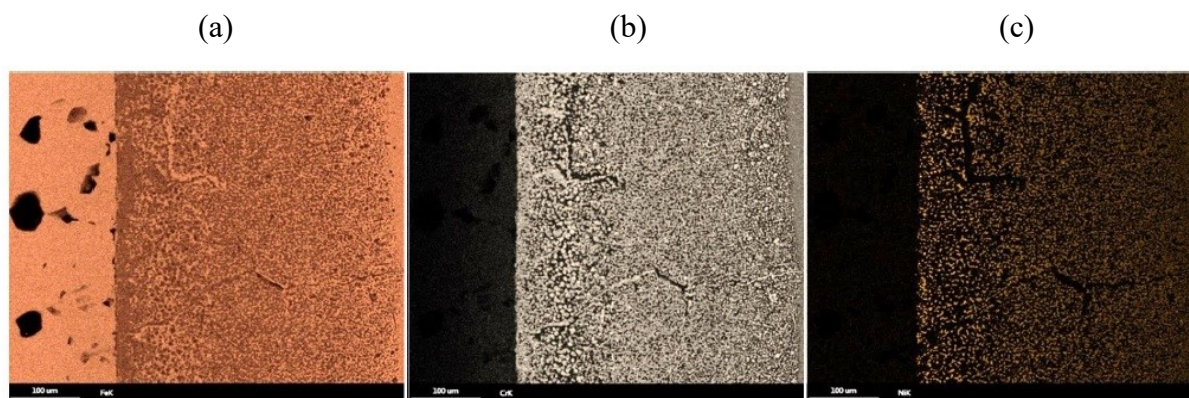


Figura 47. Mapas EDS da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1100 °C mostrando os perfis das concentrações de Fe(a), Cr(b) e Ni(c) (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2020).

Por último, após as análises qualitativas e semi-quantitativas por EDS, foram realizadas análises qualitativas das amostras de AISI 348 por espectroscopia Raman (ER) para identificar os óxidos formados.

O equipamento de ER foi calibrado anteriormente às análises com padrões disponíveis no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da USP. A análise por ER se iniciou com uma análise por microscopia ótica (MO). Uma série de espectros foi extraída de diversas imagens (com diferentes níveis de aproximação e

de diferentes regiões da camada de óxido). A Figura 48 apresenta imagens de MO de uma amostra de AISI 348 após a oxidação a 1350 °C.

Após a obtenção dos espectros, os gráficos foram comparados com os espectros publicados de óxidos inorgânicos compilados no banco de dados do projeto RRUFF (LAFUENTE *et al.*, 2015) e com outras referências (HAZAN, SADIA e GELBSTEIN, 2013; de FARIA, SILVA e de OLIVEIRA, 1997).

A análise da camada mais externa apresentou os picos característicos de magnetita a 533 cm^{-1} e 662 cm^{-1} . A comparação com o espectro padrão para óxido de ferro (II,III) é apresentado na Figura 49.

O primeiro pico característico de magnetita em 298 cm^{-1} não foi identificado em todos os espectros extraídos da camada mais externa. Porém, em algumas análises como mostra a Figura 50, ele foi identificado.

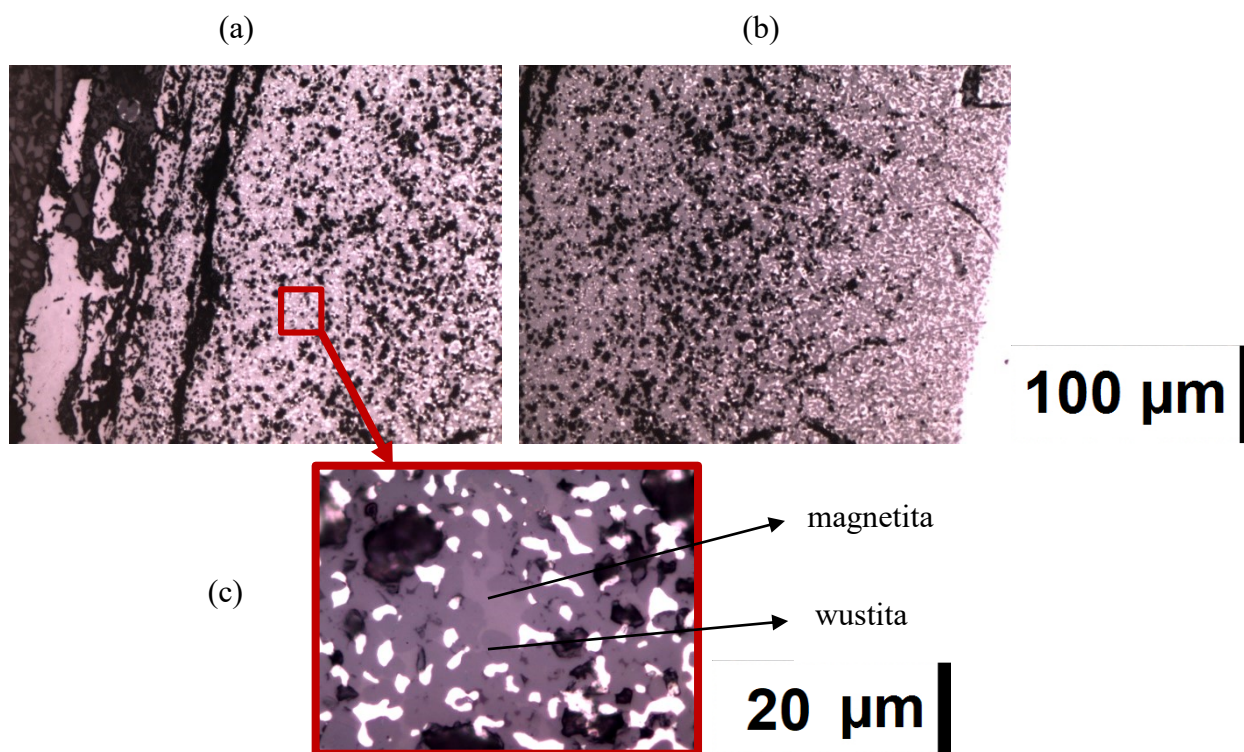


Figura 48. Imagens de MO da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando as regiões externa(a), interna(b) e foco na camada intermediária(c).

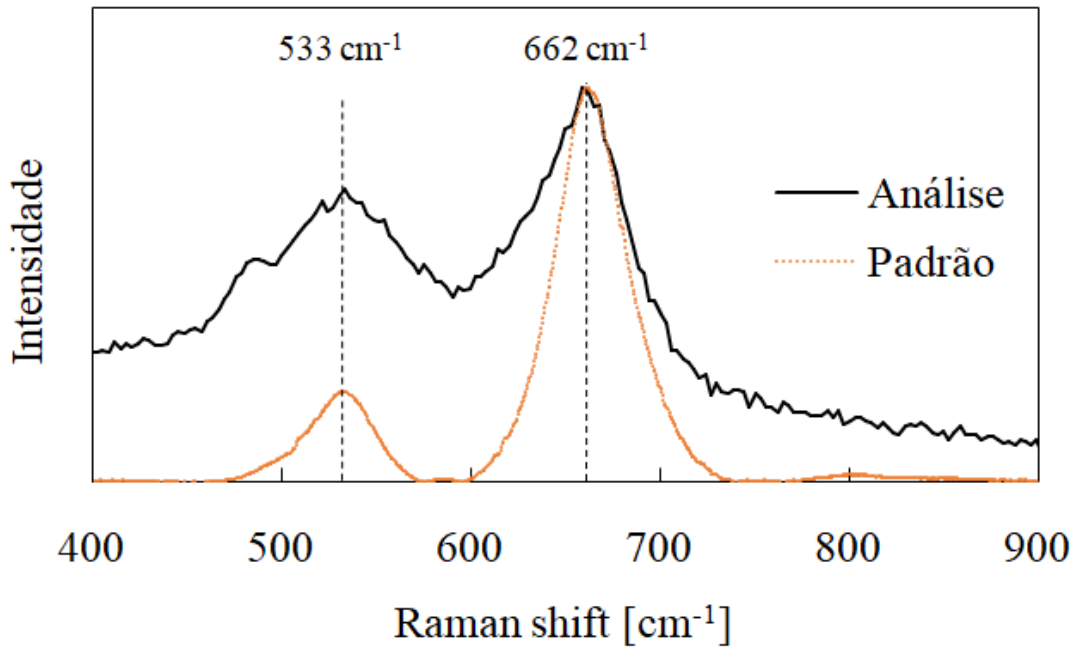


Figura 49. ER da camada externa da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando a identificação da magnetita por meio da comparação com seu espectro padrão (característico).

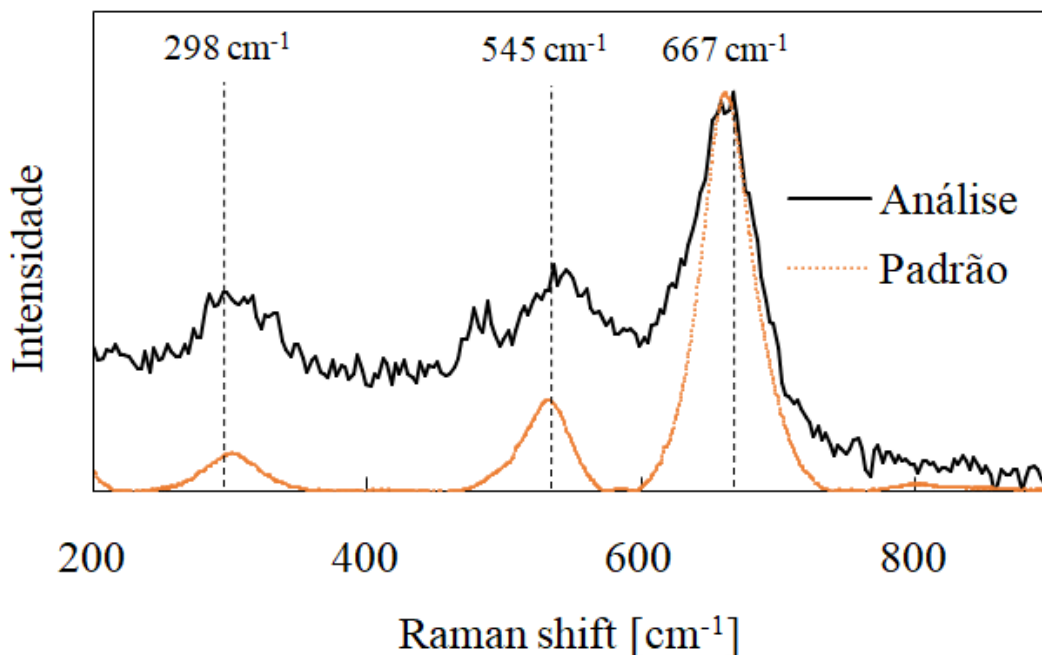


Figura 50. ER da camada externa da seção transversal da amostra de AISI 348 após o ensaio a 1350 °C, mostrando a identificação dos 3 picos da magnetita por meio da comparação com seu espectro padrão (característico).

Hazan, Sadia e Gelbstein (2013) fizeram uma observação referente à identificação do espectro da wustita que também se aplica a este trabalho, pois resultados semelhantes foram encontrados. Em determinadas análises, o espectro apresentava uma tendência de alta para números de onda inferiores a 600 cm^{-1} (HAZAN, SADIA e GELBSTEIN, 2013). Sabe-se que wustita e magnetita apresentam os mesmos picos característicos na ER. Porém, no caso da wustita se observa essa tendência do aumento da linha de centro do espectro abaixo de 600 cm^{-1} (FARIA, SILVA e de OLIVEIRA, 1997).

Uma discussão sobre as variações dos espectros Raman para óxidos de Fe foi apresentada por de Faria, Silva e de Oliveira (1997). Segundo os autores, tal efeito pode ser atribuído à decomposição da wustita sob a luz, pois wustita é instável sob o ponto de vista termodinâmico em temperaturas inferiores a 570 °C , quando apenas magnetita e hematita existem em equilíbrio. É possível haver um gradiente de oxigênio nas zonas de wustita em direção a magnetita, e com o resfriamento, se inicia a precipitação de magnetita (HAZAN, SADIA e GELBSTEIN, 2013). A Figura 48 (c) apresenta um exemplo onde foi identificada a matriz de FeO com precipitação de “ilha” de Fe_3O_4 . Nas análises realizadas por ER não foi identificado o espectro característico da hematita. Tal fato, corrobora a literatura, onde também se encontra a afirmação de que a magnetita é o principal produto da oxidação dos aços inoxidáveis por água em altas temperaturas (BITTEL, SJODAHL e WHITE, 1969; BRASSFIELD et al., 1968; CAMP *et al.*, 1983).

Todavia, para os aços inoxidáveis, foi possível distinguir as camadas interna e externa a partir da identificação de Cr. Na sua ausência, o Fe foi predominantemente oxidado até magnetita na camada externa. Por outro lado, na camada interna, uma série de óxidos coexistem, principalmente espínélios de Fe e Cr. A Figura 51 ressalta a camada externa de magnetita identificada por ER na amostra de AISI 304L oxidada a 1300 °C . Por outro lado, tal camada externa pode ser identificada nas amostras de AISI 348 oxidadas a 1100 °C .

Com relação à liga à base de níquel, as camadas de óxido apresentaram espessuras pouco significativas ($< 20\text{ }\mu\text{m}$), corroborando a elevada resistência à oxidação observada nas análises termogravimétricas. A Figura 53 mostra a morfologia da seção transversal e os mapas de EDS para a amostra de Ni-20Cr-1,2Si após 20 min de oxidação a 1200 °C .

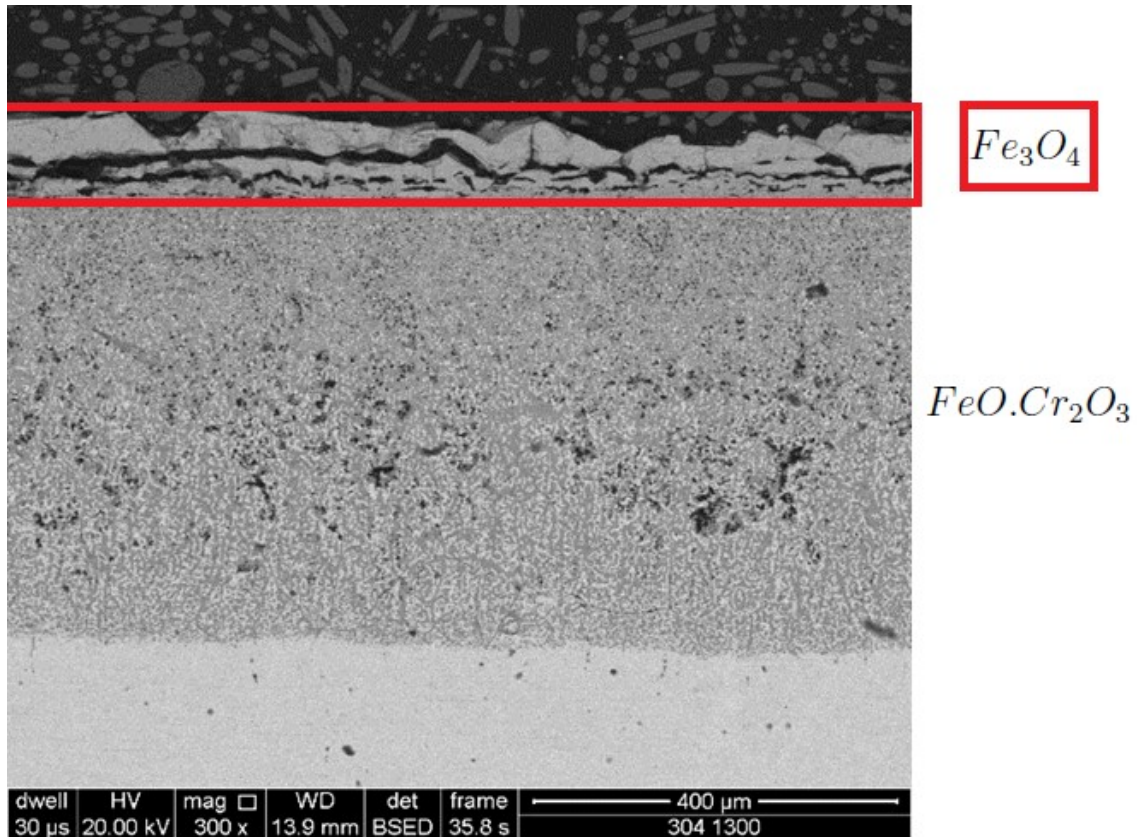


Figura 51. Imagem de MEV do AISI 304L oxidado a 1300 °C destacando a camada externa de magnetita identificada por ER.

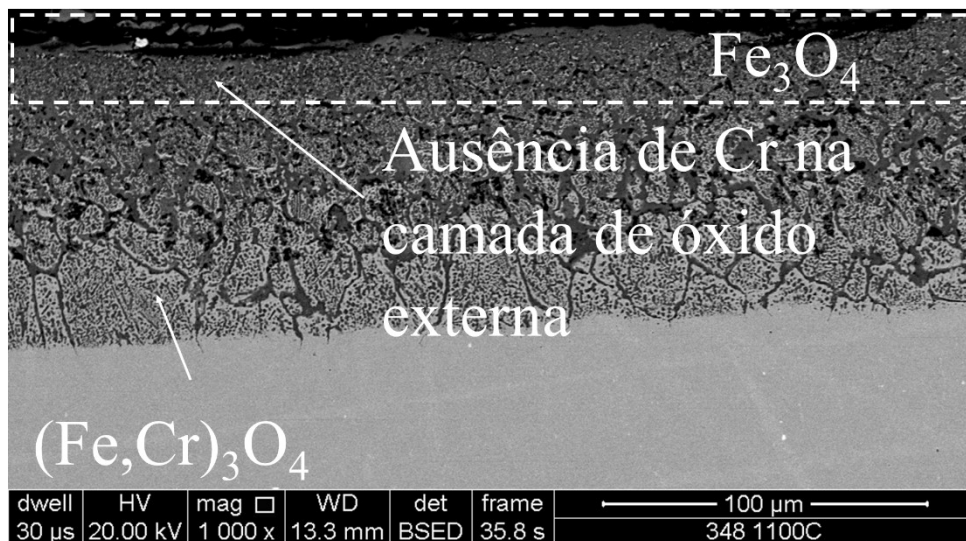


Figura 52. Imagem de MEV do AISI 348 oxidado a 1100 °C destacando a camada externa de magnetita identificada por ER.

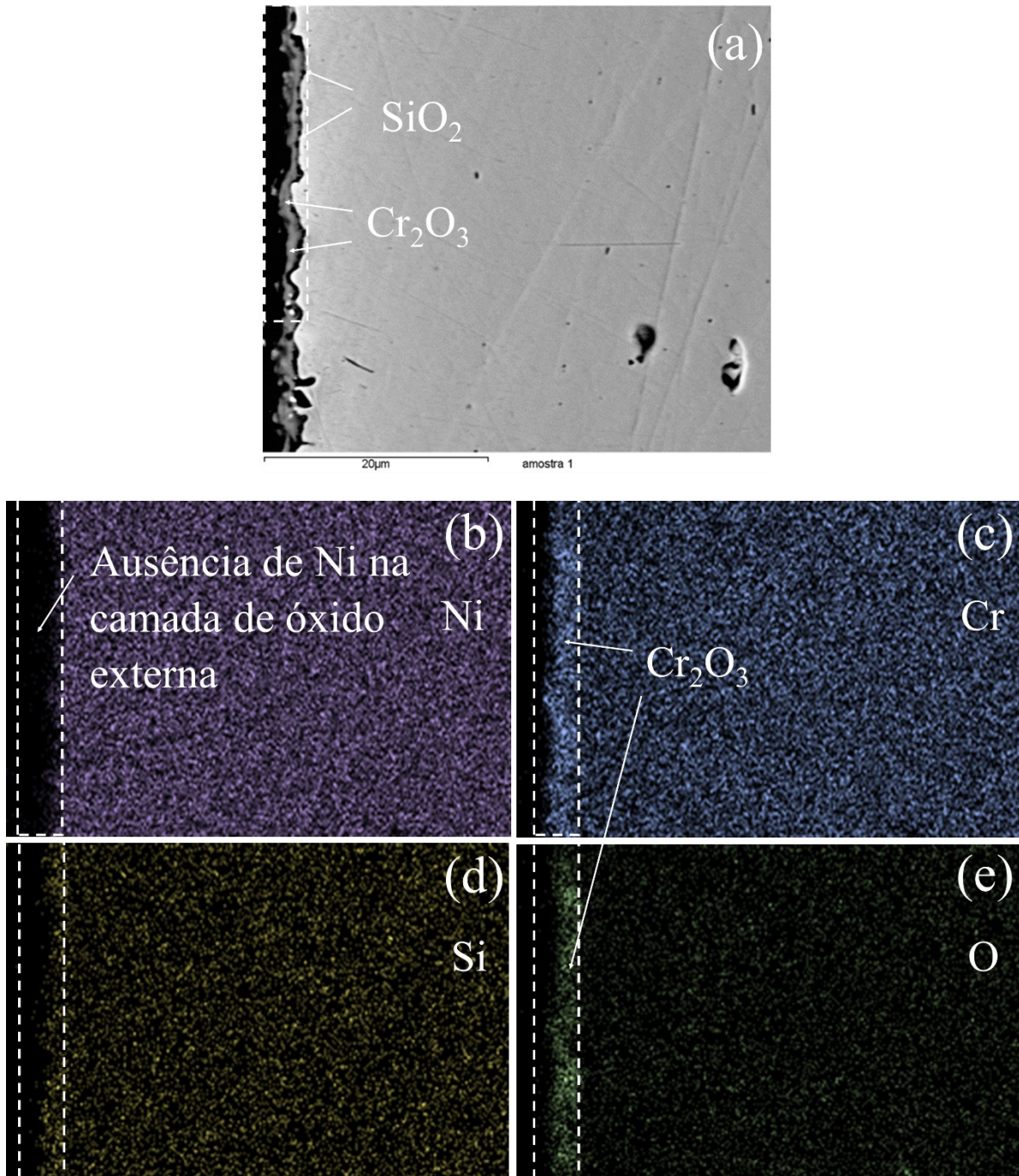


Figura 53. Imagem de MEV (a) e mapas EDS mostrando os perfis das concentrações de (b) Ni, (c) Cr, (d) Si, (e) O, na seção transversal da liga Ni-20Cr-1,2Si oxidada a 1200 °C destacando a ausência de Ni na camada externa de óxido.

A oxidação da liga Ni-20Cr-1,2Si foi caracterizada pela formação de óxido de silício (II) na camada interna, situada entre a liga e a camada de óxido de cromo (III), conforme mostrado na Figura 53. Tal resultado observado nos mapas de EDS foi verificado por investigações em linha e em pontos por MEV/EDS (AVELAR *et al.*, 2023). A Figura 54 apresenta a verificação realizada por composição pontuais ao longo da seção transversal da amostra oxidada a 1350 °C e a Figura 55 a investigação em linha contínua.

Segundo Douglass e Armijo (1970), a adição de Si à liga Ni-20Cr reduz a taxa de oxidação das ligas de NiCr em altas temperaturas. De acordo com os autores, tal fato está relacionado à redução da difusividade do Cr ao longo da camada interna de óxido de silício (II).

As reflexões por DRX das amostras de Ni-20Cr-1,2Si antes dos testes e oxidadas são mostrados na Figura 56. As reflexões dos planos (111), (200) e (220) apresentados na Figura 56 (a) caracterizam a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) da liga metálica à base de níquel. Para a amostra oxidada a 1200 °C, os óxidos formados são compostos basicamente por Cr₂O₃ e SiO₂, conforme mostra a Figura 56 (b). A estrutura do espinélio NiCr₂O₄ dificilmente é detectada após a oxidação nessa temperatura. No entanto, após a oxidação a 1300 °C e a 1350 °C, a presença do espinélio é mais acentuada, como pode ser visto nas Figuras 56 (c) e (d), respectivamente.

De acordo com Douglass e Armijo (1970), embora o Cr tenha sido preferencialmente oxidado para formar uma camada de Cr₂O₃, inicialmente, a disponibilidade de Ni na superfície do metal pode levar à formação de NiO. Em seguida, a oxidação do Cr forma uma camada protetora de óxido de cromo (III).

Como a solubilidade do Ni em Cr₂O₃ é pequena, pouca difusão de Ni ocorre através da camada de Cr₂O₃. Portanto, o crescimento de NiO é rapidamente mitigado, o que pode ser o motivo da ausência de Ni na camada de óxido externa. Além disso, NiO pode reagir com Cr₂O₃ formando NiCr₂O₄ (DOUGLASS e ARMIJO, 1970). Tal espinélio foi identificado por DRX nas amostras oxidadas em temperaturas mais severas, como pode ser visto nas Figuras 56 (c) e (d).

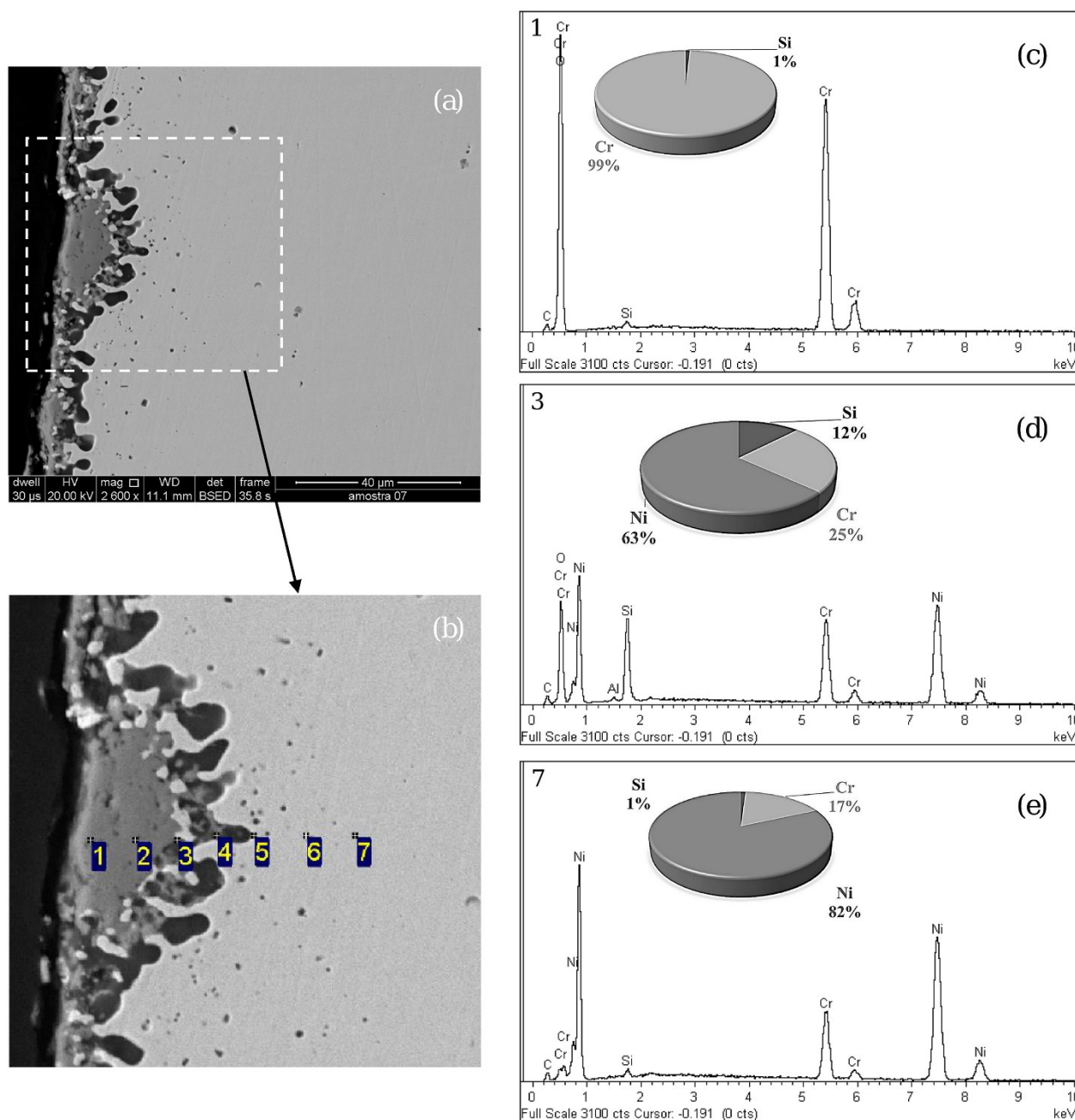


Figura 54. Imagem MEV (BSED) da seção transversal da amostra de Ni-20Cr-1,2Si após 180 min de oxidação a 1350 °C, (b) varreduras de composição de pontos, espectros de EDS e resultados normalizados em % de peso de (c) ponto 1, (d) ponto 3, e (e) ponto 7.

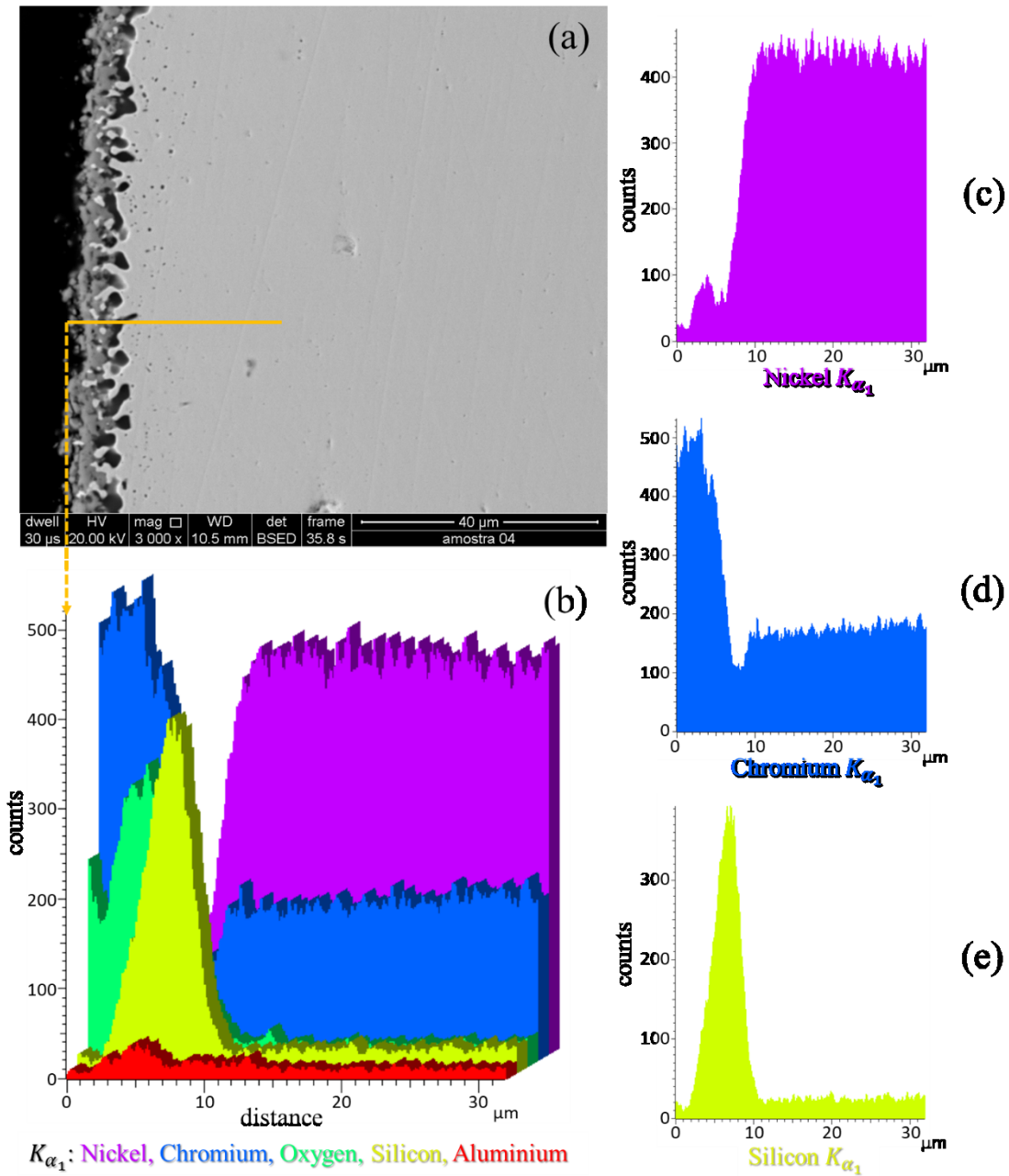


Figura 55. Imagem MEV (BSED) da seção transversal da amostra de Ni-20Cr-1,2Si após 60 min de oxidação a 1350 °C e (b) varreduras de linha por EDS dos principais elementos de liga mostrando os perfis separados de (c) Ni, (d) Cr, e (e) Si.

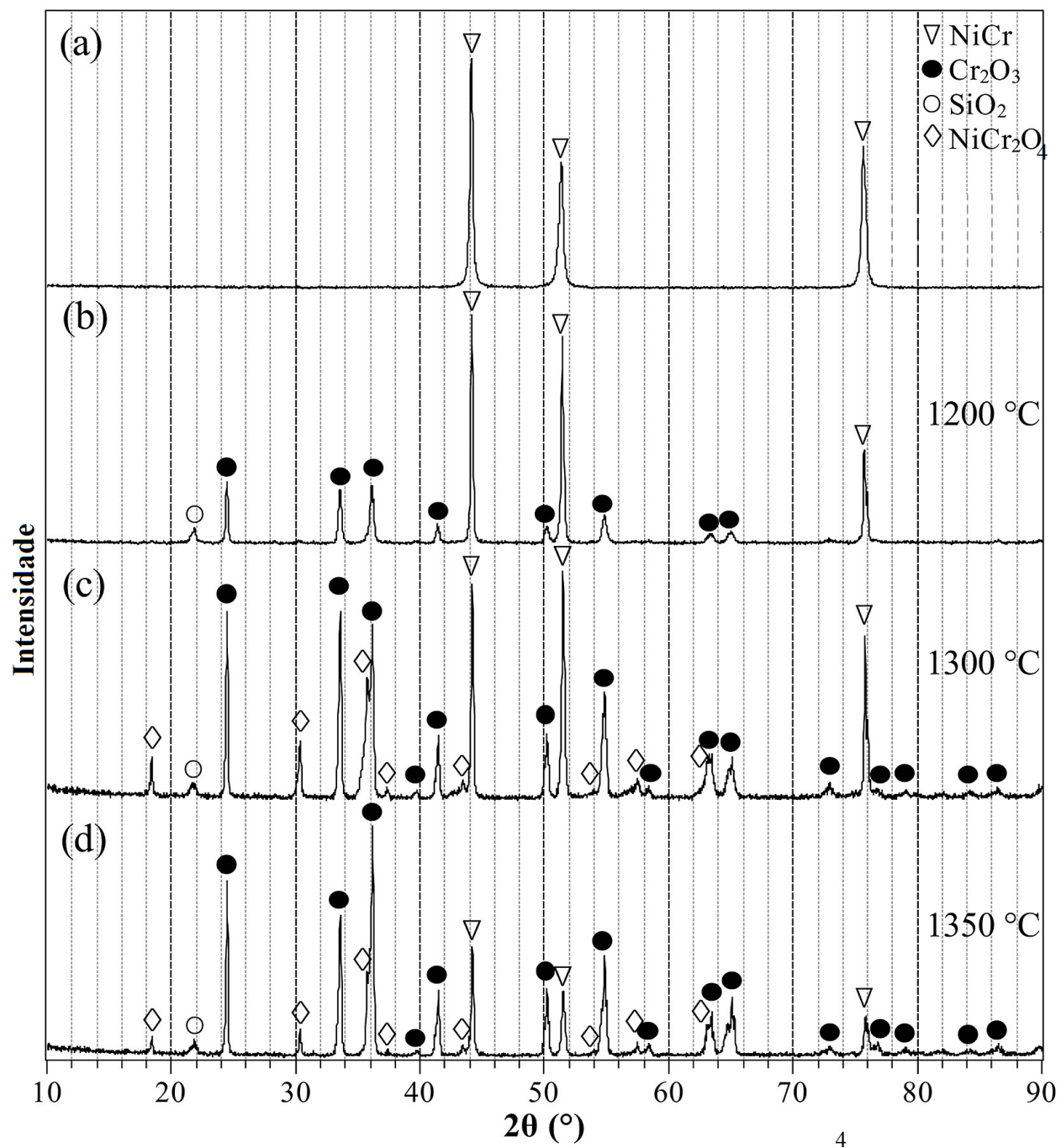


Figura 56. Reflexões obtidas por DRX para a liga Ni-20Cr-1,2Si (a) como recebido e após 3 h de oxidação a (b) 1200 °C, (c) 1300 °C e (d) 1350 °C.

Após este estado, a camada de Cr_2O_3 continua crescendo, tornando-se o produto majoritário. Uma possível camada externa de espinelho formada ofereceu pouca

aderência e se desprende facilmente durante a preparação metalográfica. Testes conduzidos em temperaturas mais altas, como 1350 °C, forneceram condições para uma formação mais rápida da camada de Cr_2O_3 , com formação de uma camada mais significativa de SiO_2 na interface óxido-liga.

Com base nos resultados experimentais, a Figura 57 apresenta o mecanismo de oxidação no curto prazo por água para liga Ni–20Cr–1,2Si em altas temperaturas. Uma dupla camada de óxido composta por Cr_2O_3 e SiO_2 também foi observada na oxidação de ligas FeCrSi com alta concentração de Cr ($\geq 16\%$) e baixa concentração de Si (2%) (LEONG *et al.*, 2021).

Na próxima seção o desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível será comparado em termos da sua eficácia no atraso da geração de hidrogênio por reação metal-água por meio de simulação. As análises experimentais apresentadas até aqui serão utilizadas para embasar os resultados da simulação.

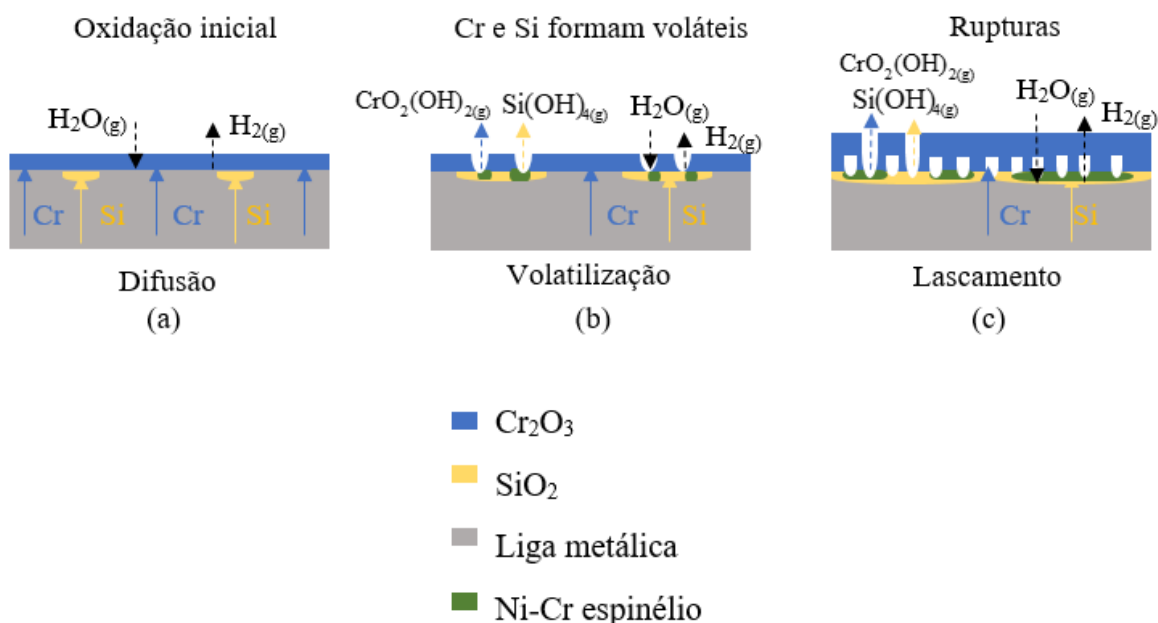


Figura 57. Mecanismo de reação proposto para a oxidação por água da liga Ni–20Cr–1,2Si entre 1200 °C e 1350 °C, apresentando três fases: (a) tempo <20 min: controle por difusão, (b) tempo <60 min: volatilização das espécies de Cr e Si e (c) tempo >60 min: lascamento e volatilização.

5.5. Eficácia de revestimentos tolerantes a acidentes no atraso da geração de hidrogênio por reação metal-água

A fim de avaliar o desempenho de diferentes ligas de revestimento, o modelo numérico simplificado do núcleo do reator foi aplicado para prever a geração de hidrogênio por reação metal-água até o início da fusão do núcleo de um reator de pequeno porte refrigerado a água pressurizada em um cenário de LOCA não mitigado pela falha completa do SRE.

Como nesse cenário não houve remolhamento, condições de contorno adiabáticas foram aplicadas para prever o aquecimento do combustível de forma conservadora (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1985). Os resultados da simulação foram computados até o instante em que a temperatura máxima do revestimento atingiu a temperatura *solidus* da liga.

O modelo numérico foi capaz de prever, com razoável grau de conservadorismo, a degradação do revestimento e a geração de hidrogênio. O inchamento e a ruptura do revestimento foram considerados para o cálculo da oxidação da superfície interna do revestimento, aumentando a taxa de geração de hidrogênio.

O cálculo das propriedades térmicas do combustível e do revestimento em cada passo de tempo utilizou funções dependentes da temperatura, conforme o Apêndice deste trabalho. Apesar de ser possível nos cenários com arrebetamento do revestimento, a oxidação do UO₂ não foi considerada, pois o propósito deste trabalho é comparar o desempenho de materiais de revestimento no que tange à geração de hidrogênio. Além disso, para efeito de simplificação a deformação das pastilhas de UO₂ também não foi considerada.

A escolha da nodalização foi baseada em análises de sensibilidade e de estabilidade numérica. Porém, ressalta-se que o código formulado se destina apenas ao cálculo estimado e não possui o objetivo de substituir análises em códigos sofisticados, qualificados e validados, como o MELCOR™, TRACE™ e MAAP™ (HUMPHRIES *et al.* 2017; GURGEN e SHIRVAN, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2020; AVELAR *et al.*, 2020a).

As simulações utilizaram o modelo cinético de Cathcart-Pawel para oxidação do Zircaloy-4 (CATHCART, PAWEL, *et al.*, 1977); o modelo cinético para o AISI 348

desenvolvido neste trabalho; o modelo de Pint *et al.* (2015) para a liga APMT (como representativa do desempenho de ligas de FeCrAl); e o modelo cinético para a liga Ni-20Cr-1,2Si também desenvolvido nesta tese (como representativo para ligas de NiCr).

Para ligas à base de zircônio, as temperaturas *solidus* e *liquidus* foram consideradas as mesmas (OKAMOTO, 2007). A temperatura da reação eutética do sistema L2-Fe-FeO foi considerada para o caso de aço inoxidável (HIDAYAT *et al.*, 2015). A temperatura limite para uso da cinética de oxidação do APMT de 1475 °C foi aplicada para o caso FeCrAl. Acima dessa temperatura, a cinética de oxidação de aços inoxidáveis foi aplicada (PINT *et al.*, 2015; GURGEN e SHIRVAN, 2018). As propriedades da liga de níquel-cromo 42KhNM foram aplicadas ao caso de NiCr (KULAKOV *et al.*, 2021a; KULAKOV *et al.*, 2021b). A geração de calor das reações metal-água foi calculada considerando a entalpia de formação das substâncias a 298 K.

A seguir, os resultados são apresentados na seguinte ordem:

Primeiro, as curvas de geração de hidrogênio obtidas para os diferentes modelos cinéticos são apresentadas e discutidas, com o objetivo de comparar o desempenho das ligas quanto à resistência à oxidação. Nesse momento, é realizada a análise da evolução da temperatura máxima do revestimento (nó axial mais quente do grupo de varetas mais quentes), com o intuito de apresentar o efeito da entalpia da reação metal-água na taxa de aquecimento do revestimento.

Posteriormente, os resultados obtidos são comparados qualitativamente com simulações realizadas com os códigos MELCOR™, MAAP™ e TRACE™ (JOHNSON, HENRY e PAIK, 2012; GURGEN e SHIRVAN, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2020) e avaliados sob a ótica da segurança nuclear, principalmente, no que tange aos aspectos de integridade do revestimento, progressão do acidente e risco de combustão de hidrogênio.

A Figura 58 apresenta os resultados da evolução da taxa de geração de hidrogênio, sendo que a perda completa do inventário de refrigerante e o desligamento do reator (SCRAM) ocorreram ambos no instante $t = 0$ s. A Figura 59 apresenta a evolução da temperatura máxima do revestimento, obtida no nó axial mais quente (nó 10,0) da vareta mais quente (grupo E). A Tabela 24 apresenta uma comparação dos resultados obtidos nas simulações.

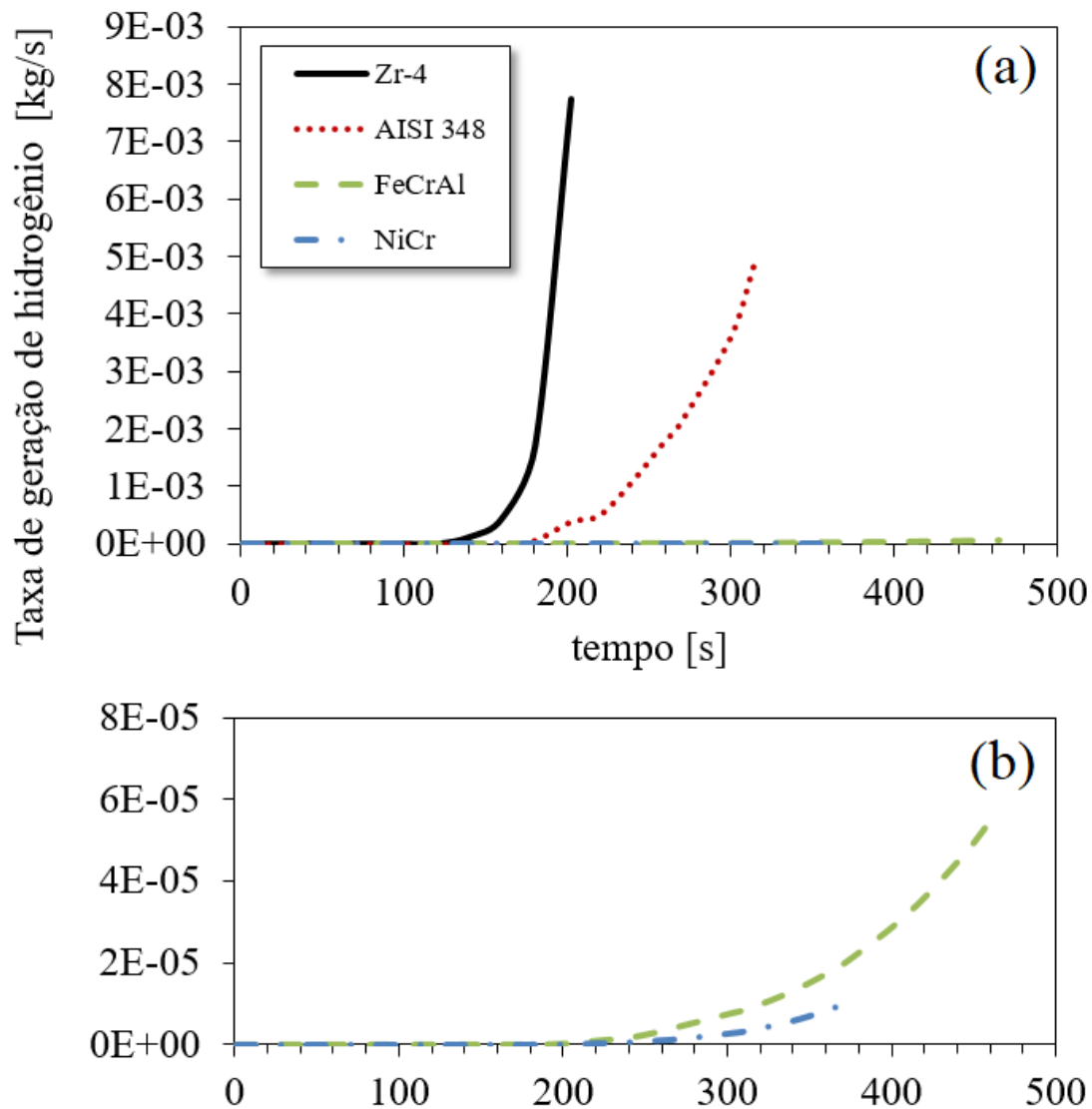


Figura 58. Evolução da taxa de geração de hidrogênio (a) em maior escala os revestimentos Zr-4 e AISI 348 e (b) em menor escala os revestimentos tolerantes a acidentes FeCrAl e NiCr.

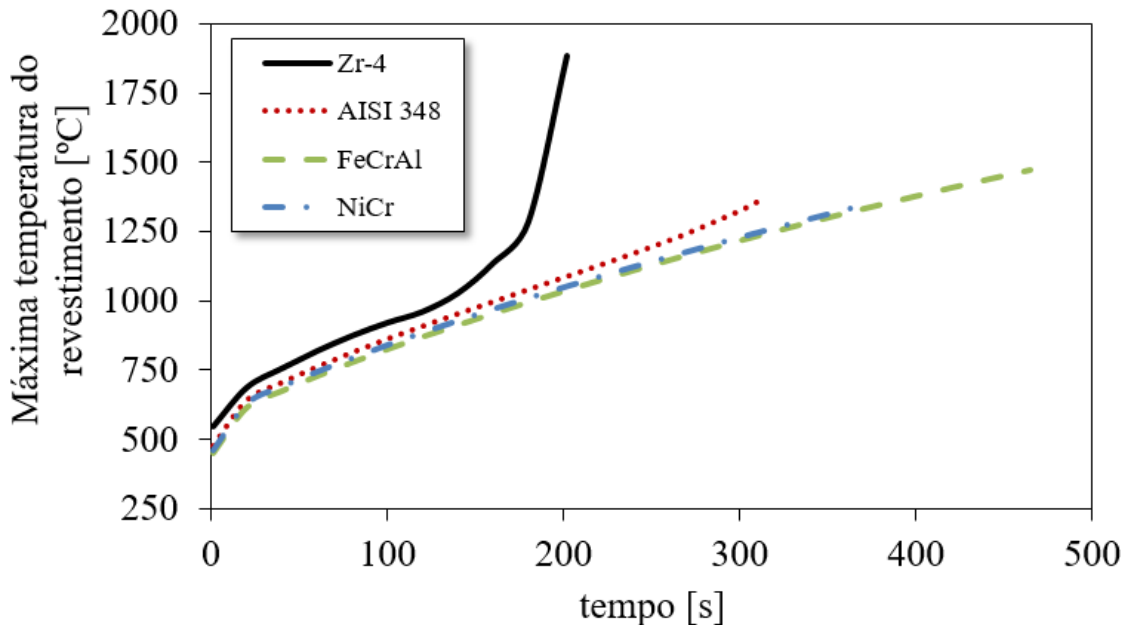


Figura 59. Evolução da temperatura máxima do revestimento (nó axial mais quente da vareta mais quente).

Tabela 24. Comparação do desempenho de diferentes ligas de revestimento de combustível até o início da sua fusão (KUBASCHEWSKI et al., 1967; KNIEF, 1992; GURGEN e SHIRVAN, 2018; KULAKOV et al., 2021a; KULAKOV et al., 2021b).

Liga de revestimento	Temperatura de início da fusão [°C]	Entalpia de reação metal-água [kJ/kg liga]	Tempo para o início da fusão [s]	Máxima taxa de geração de hidrogênio [g/s]
Zr-4	1855 °C	-6527	202	7,73
AISI 348	1370 °C	-1059	314	4,82
FeCrAl (APMT)	1475 °C	-2322	465	$5,72 \times 10^{-2}$
NiCr (Ni-20Cr-1Si)	1345 °C	-757	369	$9,71 \times 10^{-3}$

Embora a liga de FeCrAl não tenha a maior temperatura *solidus*, de acordo com os resultados das simulações, essa é a última liga de revestimento a começar a fundir. A sua significativa resistência à oxidação explica o seu melhor desempenho. Por outro lado, em virtude de sua significativa resistência à oxidação, o revestimento de NiCr apresentou a menor taxa de produção de hidrogênio até o início da fusão do núcleo.

A Figura 58 (a) mostra que o revestimento de AISI 348, (assim como as demais ligas consideradas como candidatas a ATF) apresentou menores taxas de geração de hidrogênio em relação à liga à base de zircônio.

A Figura 58 (b) mostra que os revestimentos tolerantes a acidentes (ATF) atrasam a geração de hidrogênio em comparação com o revestimento à base de zircônio. Notadamente, as maiores taxas de produção de hidrogênio pelas ligas à base de zircônio ocasionam maior risco de combustão de hidrogênio, com consequente perda de integridade da contenção e vazamento de produtos de fissão para o meio ambiente.

A Figura 59 mostra o efeito da reação altamente exotérmica entre zircônio e água na aceleração do aquecimento e consequente degradação do núcleo. O calor liberado por essa reação promoveu uma taxa de aquecimento do revestimento cada vez mais rápida (chegando a 27 °C/s), o que por sua vez, acelerou ainda mais o processo de oxidação. Assim, apesar de apresentarem a maior temperatura *solidus*, as ligas à base de zircônio tendem a fundir antes das outras ligas de revestimentos. As demais reações metal-água não aceleraram o aquecimento do revestimento de forma significativa, sendo a taxa de 3 °C/s observada para o AISI 348 e taxas inferiores a 2 °C/s para FeCrAl e NiCr.

A faixa de temperatura em que as ligas tolerantes a acidente enfrentam oxidação significativa é próxima à sua fusão (AVELAR *et al.*, 2023). Assim, elas tendem a se realocarem no núcleo ao fundirem, em vez de sofrerem um processo excessivo de oxidação.

Nesse contexto, os candidatos a ATF aumentam as margens de segurança em cenários de acidente, proporcionando maior tempo para o restabelecimento do resfriamento do núcleo pelo sistema de resfriamento de emergência. Além disso, eles criam um cenário menos desafiador para os sistemas de controle de gases combustíveis na contenção, que visam evitar possibilidade de combustão com perda de integridade da contenção (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021).

Resultados semelhantes decorrentes da aplicação de revestimentos tolerantes a acidentes são encontrados na literatura. A aceleração da degradação dos revestimentos à base de zircônio foi observada por diversos autores, com códigos diferentes (JOHNSON, HENRY e PAIK, 2012; GURGEN e SHIRVAN, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2020).

Tais resultados ratificam o comportamento esperado dos revestimentos tolerantes a acidentes, ilustrado na Figura 1. Os revestimentos à base de zircônio são rapidamente degradados em virtude da aceleração da oxidação causada pelo calor significativo liberado pela reação metal-água. Com maior resistência à oxidação e menor entalpia de reação metal-água, os revestimentos tolerantes a acidentes proporcionam maior tempo de resposta para mitigação das consequências do acidente e restabelecimento do resfriamento do núcleo.

Com intuito de avaliar a progressão da geração de hidrogênio, as simulações foram prolongadas até a fusão completa do núcleo. A Figura 60 apresenta os resultados da produção de hidrogênio até 2000 s, sendo que a perda completa do inventário de refrigerante e o desligamento do reator (SCRAM) ocorreram ambos no instante $t = 0$ s.

Notadamente, fenômenos de realocação de massas fundidas e da liberação de produtos de fissão não foram considerados e as incertezas aumentam à medida em que o tempo de simulação evolui. Contudo, os resultados indicam que os aços inoxidáveis atrasam a geração de hidrogênio em relação às ligas à base de zircônio.

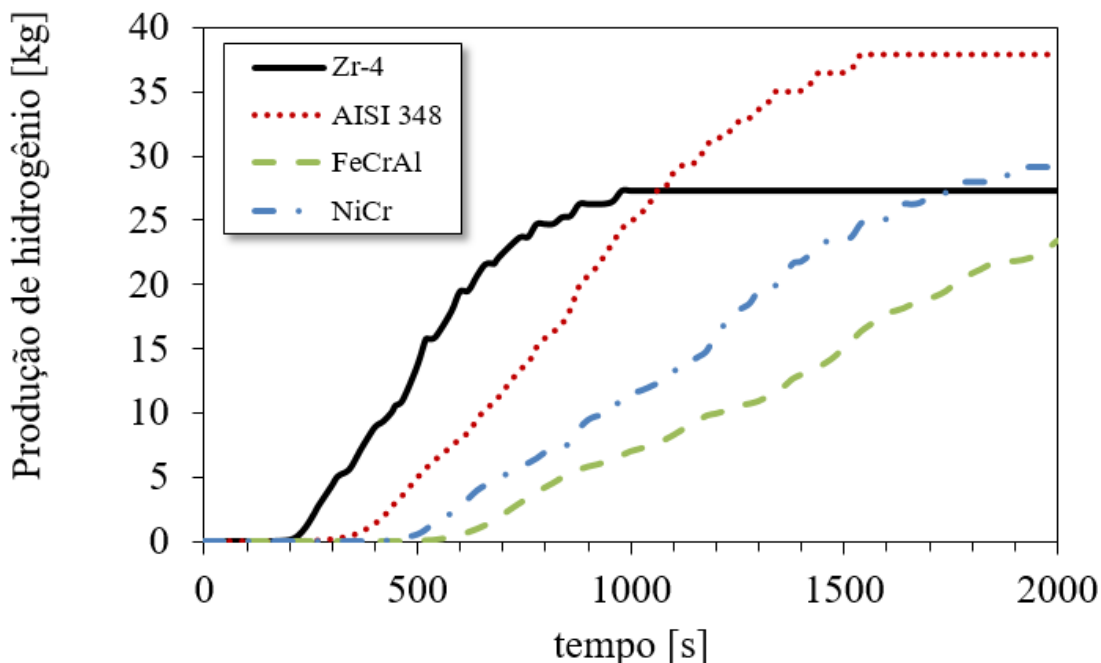


Figura 60. Evolução da geração de hidrogênio para os revestimentos de Zr-4, AISI 348, FeCrAl e NiCr.

Porém, no longo prazo, a quantidade de hidrogênio produzida por revestimentos à base de ferro pode superar o termo fonte de hidrogênio oriundo da oxidação do zircônio, para uma mesma espessura de revestimento. Resultados semelhantes foram obtidos com os códigos MELCOR™ e MAAP™. Tais códigos são aplicados na indústria nuclear para avaliação de acidentes severos. (JOHNSON, HENRY e PAIK, 2012; AVELAR *et al.*, 2020a).

Dois fatores principais aceleram a degradação dos revestimentos à base de zircônio: o arrebetamento precoce e a elevada entalpia de reação metal-água.

O primeiro fator importante que prejudica o desempenho das ligas à base de zircônio é o seu arrebetamento precoce. O arrebetamento acelera a oxidação, pois aumenta a área a ser oxidada, ou seja, parte da área interna do revestimento, que anteriormente era protegida devido à presença de gás nobre, se torna passível de oxidação pela água que adentra o *gap* pela ruptura do revestimento. Segundo a literatura, revestimentos de aços inoxidáveis apresentam maior resistência ao arrebetamento quando comparado às ligas à base de zircônio e às ligas de FeCrAl candidatas a ATF (ROSINGER, 1984; MASSEY *et al.*, 2016; YADAV *et al.*, 2018).

Segundo, a reação metal-água do zircônio é cerca de 7 vezes mais exotérmica que as reações metal-água das ligas à base de ferro. Tal fato proporciona um significativo aumento na taxa de aquecimento do revestimento. O efeito da elevada entalpia da reação do Zr faz com que o revestimento se aqueça rapidamente, superando a potência devido ao decaimento radioativo e fazendo com que mais calor deva ser removido pelo SRE.

Além disso, como as ligas à base de zircônio são menos resistentes à oxidação na faixa de 1000-1100 °C, seu processo de degradação química se inicia anteriormente ao das ligas à base de ferro. Logo, as ligas à base de ferro e à base de níquel são mais resistentes à oxidação no curto prazo do acidente e proporcionam um atraso na geração de hidrogênio, conforme mostra a Figura 60.

Essa vantagem fica mais evidente com a comparação entre os resultados da liga de FeCrAl com o Zircaloy-4. Em virtude de sua alta resistência à oxidação, a liga de FeCrAl somente inicia a geração significativa de hidrogênio em temperaturas próximas ou superiores à sua fusão (AVELAR *et al.*, 2023). No instante de tempo quando se inicia

sua geração significativa de hidrogênio, o revestimento à base de zircônio já fora quase totalmente oxidado.

Portanto, a degradação física (deformação e arrebentamento) ocorre anteriormente à degradação química (reação metal-água), e a primeira tem impacto direto na segunda. Em ambos fenômenos os revestimentos em aço inoxidável apresentam vantagens em termos de integridade e atraso da degradação do núcleo em cenários de acidentes (STRASSER *et al.*, 1982; KNIEF, 1992; AVELAR *et al.*, 2020a; AVELAR *et al.*, 2023). A Figura 61 apresenta uma linha do tempo com o resumo da evolução dos principais fenômenos para as diferentes ligas de revestimento de combustível à base de zircônio e o efeito da aplicação de ligas de revestimento tolerantes a acidentes (ATF).

À vista dos resultados obtidos, é possível afirmar que o modelo numérico com condições de contorno adiabáticas apresenta razoável grau de conservantismo para a predição da progressão do acidente. As taxas de geração de hidrogênio estão baseadas em resultados experimentais que não consideram alterações na microestrutura por radiação devido ao tempo de operação no reator. Nesse contexto, correlações mais conservadoras podem ser aplicadas.

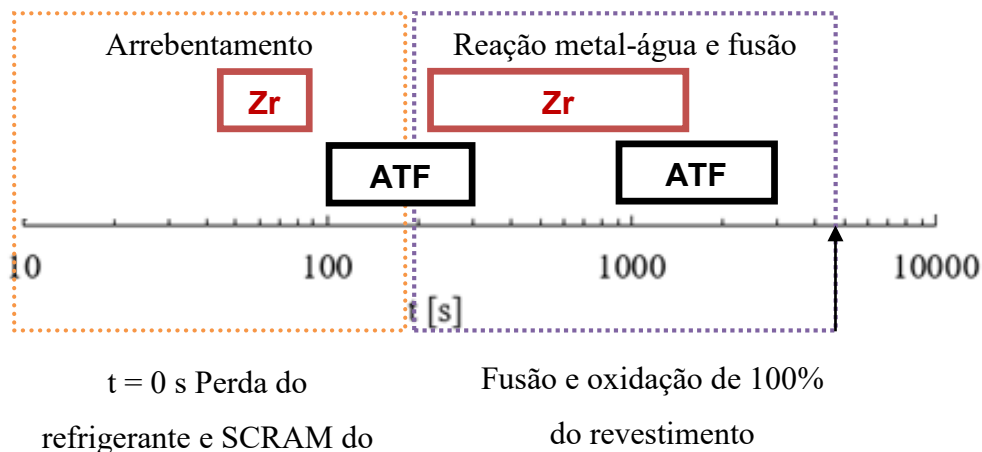


Figura 61. Linha do tempo (em escala logarítmica) para a evolução dos fenômenos nas diferentes ligas de revestimento à base de Zr e ligas tolerantes a acidentes (ATF).

É importante ressaltar também que outros fatores (além da resistência à oxidação) também são importantes na seleção de ligas de revestimentos de combustíveis, como por exemplo, a absorção de nêutrons (AZEVEDO, 2011; AVELAR *et al.*, 2023). Contudo, este estudo ratifica o comportamento observado em outros trabalhos de ligas de revestimento à base de zircônio e de ligas com maior tolerância a acidentes (JOHNSON, HENRY e PAIK, 2012; GURGEN e SHIRVAN, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2020).

6. CONCLUSÕES

Após o acidente de Fukushima Daiichi, a substituição das ligas de revestimento de combustível aplicadas em reatores refrigerados a água leve (LWR) por revestimentos tolerantes a acidentes tornou-se um dos principais desafios da indústria nuclear, em virtude da significativa geração de hidrogênio por reação metal-água observada nas ligas à base de zircônio.

Neste estudo, a cinética de oxidação de diferentes ligas, incluindo: ligas à base de ferro, como aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304L e AISI 348), uma liga à base de zircônio (Zircaloy-4) e uma liga à base de níquel (Ni-20Cr-1,2Si), foi investigada por meio de experimentos isotérmicos em altas temperaturas. A caracterização das camadas de óxido formadas foi realizada com foco na avaliação de suas composições.

Um modelo cinético foi proposto para a oxidação do AISI 348 entre 1000 e 1350 °C. Tal aço apresentou menor energia de ativação aparente (344 kJ/mol) e menor resistência à oxidação em relação ao AISI 304L (384 kJ/mol). A oxidação do AISI 348 seguiu uma cinética linear-parabólica. As camadas de óxido continham vazios e consistiram principalmente de óxido de ferro (II,III) e outros espinélios de ferro e cromo. A concentração de cromo, o tamanho médio de grãos e o tratamento superficial podem influenciar nas taxas iniciais de oxidação dessas ligas. Contudo, há uma tendência parabólica alcançada no regime permanente dos testes isotérmicos quando o processo é controlado por difusão na camada de óxido. Por esse motivo, a cinética de reação metal-água depende fundamentalmente das espécies de óxido que são formadas.

Os revestimentos de aço austenítico apresentam vantagens em termos de segurança em relação às ligas à base de zircônio, principalmente em acidentes da base de projeto, onde a temperatura máxima do revestimento é inferior a 1204 °C, pois nessa região os aços inoxidáveis apresentam fragilização por hidrogênio pouco significativa, maior resistência à oxidação e suas reações de oxidação liberam menos calor em comparação à reação de oxidação do zircônio. Novos critérios de temperatura máxima devem ser desenvolvidos para diferentes tipos de revestimentos tolerantes a acidentes.

Uma cinética de oxidação quártica foi proposta para a liga Ni-20Cr-1,2Si entre 1200 °C a 1350 °C. Uma fina camada de óxido foi observada (com espessuras inferiores

a 20 μm), consistindo principalmente de óxido de cromo (III), com uma camada interna de óxido de silício (II). Tal liga apresentou uma resistência à oxidação 100 vezes superior às ligas à base de zircônio a 1200 °C. Segundo a literatura, essa camada de óxido de silício contribui no aumento da resistência à oxidação, reduzindo a difusividade de cromo.

As amostras de aço inoxidáveis apresentaram dois comportamentos característicos. Nas amostras menos oxidadas, cujas análises termogravimétricas indicaram ganhos de massa inferiores a 20 mg/cm^2 , foi possível identificar cromo na superfície externa. Por outro lado, acima de 1200 °C, uma espessa camada externa de magnetita foi formada, não permitindo a identificação de cromo na superfície externa e a cinética refletiu a velocidade de oxidação do ferro.

A perda de detritos não aderentes à camada de óxido e a formação de espécies voláteis durante as análises termogravimétricas podem responder pelas diferenças existentes entre as medições de hidrogênio e o cálculo estequiométrico a partir do ganho de massa. No entanto, os intervalos de confiança calculados para cinética de oxidação do AISI 348 entre 1000 °C e 1350 °C demonstraram ser capazes de abranger as duplicatas dos experimentos isotérmicos, a banda de incerteza dos experimentos não isotérmicos e as comparações interlaboratoriais, inclusive em termos de geração de hidrogênio.

Os resultados das simulações mostram que tanto as ligas à base de ferro, assim como as ligas à base de níquel, podem aumentar a capacidade de sobrevivência do revestimento, retardando sua fusão, bem como reduzindo a geração de hidrogênio em condições acidentais em comparação às ligas à base de zircônio.

As taxas de aquecimento do revestimento foram significativamente menores para as simulações com ligas à base de ferro e à base de níquel (inferiores a 3 °C/s) em comparação às observadas na liga à base de zircônio (superiores a 20 °C/s). Tal efeito é decorrente da redução da entalpia de reação metal-água em relação ao calor liberado pela reação do zircônio. Logo, a entalpia da reação metal-água é um parâmetro importante para a evolução da temperatura do revestimento em acidentes. Portanto, a progressão do acidente depende não só do modelo cinético da reação metal-água, mas também da termodinâmica da reação.

As ligas à base de ferro e à base de níquel com tolerância a acidentes além da base do projeto tendem a se realocarem ao invés de sofrerem oxidação excessiva. Ambas geram quantidades inferiores de hidrogênio em relação às ligas à base de zircônio (aproximadamente 5%) até o início da fusão do núcleo.

Portanto, a resistência à oxidação das ligas de revestimento de combustível desempenha um papel importante na segurança nuclear em cenários de acidentes além da base de projeto. Nessas condições, as ligas à base de ferro e à base de níquel proporcionam maior tempo de resposta (cerca de 100 s adicionais) para mitigação das consequências do acidente e restabelecimento do resfriamento do núcleo em comparação às ligas à base de zircônio. Quantidades pouco significativas de hidrogênio (inferiores a 1 kg) são geradas a partir de revestimento tolerantes a acidentes até o início da fusão do núcleo.

Trabalhos futuros poderão investigar os fenômenos de degradação mecânica das ligas à base de ferro e à base de níquel para fornecer dados experimentais para modelos de inchamento e arrebentamento das varetas combustível. Outras opções de revestimentos tolerantes a acidentes como *coatings* também poderão ser investigadas, bem como outras ligas metálicas e materiais cerâmicos, a exemplo do SiC. Além disso, códigos de acidentes severos como MELCOR™ necessitarão de modificações e validações para simular acidentes em reatores com revestimentos tolerantes a acidentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN NUCLEAR SOCIETY. **Decay heat power in light water reactors**. ANS. Grange Park. 2014. (ANSI/ANS-5.1-2014).

AN, C.; MOREIRA, F. C.; SU, J. Thermal analysis of the melting process in a nuclear fuel rod. **Applied Thermal Engineering**, v. 68, n. 2, p. 133-143, 2014. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.04.005.

ANDERSON, R. L. Thermocouple error analysis in the design of large engineering experiments. Oak Ridge National Lab. Oak Ridge, p. 50. 1979. (Report n° CONF-790635—2)

ARAÚJO, N. N. et al. Unmitigated severe accident analysis for a PWR using MELCOR. **Progress in Nuclear Energy**, 128, 103461, 2020. DOI: 10.1016/j.pnucene.2020.103461

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook**. 1^a. ed. Russell Township: ASM International, v. 3, 2016. ISBN ISBN: 978-1-62708-070-5.

ASTEMAN, H.; SVENSSON, J. -E.; JOHANSSON, L. -G. Evidence for Chromium Evaporation Influencing the Oxidation of 304L: The Effect of Temperature and Flow Rate. **Oxidation of Metals**, 57, n. 3, 193-216, 2002.. DOI: 10.1023/A:1014877600235

AVELAR, A. M. et al. Effectiveness of Ni-based and Fe-based cladding alloys in delaying hydrogen generation for small modular reactors with increased accident tolerance. **Nuclear Engineering and Technology**, 55, n.1, 156-168, 2023. DOI: 10.1016/j.net.2022.09.002

AVELAR, A. M. et al. On the nuclear safety improvement by post-inerting small modular reactor with stainless steel cladding. **Annals of Nuclear Energy**, 149, 107775, 2020. DOI: 10.1016/j.anucene.2020.107775

AVELAR, A. M. et al. Oxidation of AISI 304L and 348 stainless steels in water at high temperatures. **Materials Research**, 23, n.6, e20200373, 2020. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2020-0373

AZEVEDO, C. R. F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors. **Engineering Failure Analysis**, 18, n.8, 1943-1962, 2011. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2011.06.010

BAKER, L. J.; JUST, L. C. **Studies of metal-water reactions at high temperatures experimental-and theoretical studies of the zirconium-water reaction**. Argonne National Laboratory. Argonne, p. 86. 1962. (ANL-6548). DOI: 10.2172/4781681

BAKER, L, Jr. **Hydrogen-generating reactions in LWR severe accidents**. Argonne National Laboratory. Argonne, p.8. 1983. (CONF-830816-35).

BASS, M. I. **Steam Oxidation of Shot Peened Austenitic Stainless Steel**. Tese (Doutorado em Engenharia), University of Birmingham, Birmingham, 2017.

BILLONE, M. C.; CHUNG, H. M.; YAN, Y. **Steam oxidation kinetics of zirconium**. Argonne National Laboratory. Argonne, p. 15. 2002.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to high temperature oxidation of metals**. 2^a. ed. London: Cambridge University Press, 2009.

BITTEL, J. T.; SJODAHL, L. H.; WHITE, J. F. Oxidation of 304L Stainless Steel by Steam and by Air. **Corrosion-NACE**, 25, n. 1, 7-14, 1969. DOI: 10.5006/0010-9312-25.1.7

BRASSFIELD, H. C. et al. **Recommended Property and Reaction Kinetics Data for Use in Evaluating a Light-water-cooled Reactor Loss of Coolant Incident Involving Zircaloy-4 or 304SS Clad UO₂, GEMP-482**. General Electric Co. Cincinnati. 1968. (GEMP-482). DOI: 10.2172/4521035

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES. **Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement**. 2008.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 3^a. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1994.

CAMP, A. L. et al. **Light Water Reactor Hydrogen Manual**. Sandia National Laboratories. Albuquerque, p. 344. 1983. (NUREG/CR-2726).

CATTANEO, P. **Development of a Methodology for the Multiphysic Best-Estimate Modelling of PWR Core along Irradiation**. Tese. Universite Grenoble Alpes, 2020.

CATHCART, J. V. et al. **Zirconium metal-water oxidation kinetics, IV: Reaction rate studies**. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, p. 199. 1977. (ORNL/NUREG-17). DOI: 10.2172/7317596

CHAPMAN, R. H. et al. Zirconium cladding deformation in a steam environment with transient heating. In: **Zirconium in the Nuclear Industry: Fourth Conference**, volume ASTM STP 681. [S.I.]: American Society for Testing and Materials, 1979. p. 393-408.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Qualificação de programas de cálculo para análise de perda de refrigerante em reatores a água pressurizada**. 1985. (CNEN NE 1.19).

COPELAND-JOHNSON, T. M. et al. Characterization of Kanthal APMT and T91 oxidation at beyond design-basis accident temperatures. **Corrosion Science**, 171, 108598, 2020. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108598

CROLL, J. E.; WALLWORK, G. R. The High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium-Nickel Alloys Containing 0-30 % Chromium. **Oxidation of Metals**, 4, n. 3, 121-140, 1972. DOI: 10.1007/BF00613088

de FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; de OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, 28, n. 11, 873-878, 1997. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1^a. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOUGLASS, D. L.; ARMIJO, J. S. The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr. **Oxidation of Metals**, 2, 207–231, 1970. DOI: 10.1007/BF00603657.

ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE. **Severe Accident Management Guidance Technical Basis Report - Volume 2: The Physics of Accident Progression**. EPRI. Palo Alto, p. 858. 2012. (1025295).

ELLINGHAM, H. J. T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. **Journal of the Society of Chemical Industry**, 63, n. 5, 125-160, 1944. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501>

EL-WAKIL, M. M. **Nuclear Heat Transport**. 1^a. ed. La Grange Park: ANS, 1971.

ERBACHER, F. et al. Burst Criterion of Zircaloy Fuel Claddings in a Loss-of-Coolant Accident. In: FRANKLIN, D. **Zirconium in the Nuclear Industry**. West Conshohocken: ASTM International, 1982. p. 271-283.

FIELD, K. G. et al. **Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications (FY18Version: Revision 1.1)**. Oak Ridge National Lab. Oak Ridge, p. 52. 2018. (ORNL/SPR-2018/905). DOI: 10.2172/1474581

FORGERON, T. et al. Experiment and modeling of advanced fuel rod cladding behavior under LOCA conditions: alpha-beta phase transformation kinetics and EDGAR methodology. In: SABOL, G. P.; MOAN, G. D. **Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium**, volume ASTM STP 1354. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2000. p. 256–278.

GAUNTT, R. O.; BIXLER, N. E.; WAGNER, K. C. **An Uncertainty Analysis of the Hydrogen Source Term for a Station Blackout Accident in Sequoyah Using**

MELCOR 1.8.5. Sandia National Laboratories. Albuquerque, p. 113. 2003. (SAND2014-2210). DOI: 10.2172/1200657

GONÇALVES, L. M. Only those who experiment make errors, and who experiments, errs! a manifesto for the calculation of the propagation of uncertainties. **Química Nova**, 43, n.2, 249-252, 2020. DOI: 10.21577/0100-4042.20170460

GULBRANSEN, E. A.; ANDREW, K. F. Oxidation Studies on 304 Stainless Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, 109, n. 7, 1962. 560. DOI: 10.1149/1.2425497

GURGEN, A.; SHIRVAN, K. Estimation of coping time in pressurized water reactors for near term accident tolerant fuel claddings. **Nuclear Engineering and Design**, 337, 38-50, 2018. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.06.020

GUSSEV, M. N.; FIELD, K. G.; YAMAMOTO, Y. Design, properties, and weldability of advanced oxidation-resistant FeCrAl alloys. **Materials & Design**, 129, 227-238, 2017. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.05.009

HAGRMAN, D. T.; ALLISON, C. M.; BERNA, G. A. **CDAP/RELAP5/MOD 3.1 code manual: MATPRO, A library of materials properties for Light-Water-Reactor accident analysis. Volume 4.** Idaho National Engineering and Environmental Laboratory. Idaho Falls. 1995. (NUREG/CR-6150-Vol.4). DOI: 10.2172/100327

HAN, Z. et al. Determination of the liquidus and solidus temperatures of FeCrAl stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, 22, n. 11, 1141, 2015. DOI: 10.1007/s12613-015-1178-8.

HAZAN, E.; SADIA, Y.; GELBSTEIN, Y. Characterization of AISI 4340 corrosion products using Raman spectroscopy. **Corrosion Science**, 74, 414-418, 2013. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.05.002

HIDAYAT, T. et al. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system. **Calphad**, 48, p. 131-144, 2015. DOI: 10.1016/j.calphad.2014.12.005.

HUMPHRIES et al.. **MELCOR computer code manuals, vol. 2: Reference manual**, version 2.2.9541. Sandia National Laboratories. 2017. (SAND 2017-0876 O)

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Thermophysical properties of materials for water cooled reactors**. IAEA. Viena. 1997. (IAEA-TECDOC-949).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors - Final report of a coordinated research project**. IAEA. Viena. 2006. (IAEA-TECDOC-1496).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Terminology used in nuclear safety**. IAEA. Viena, p. 227. 2007.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Best Estimate Safety Analysis for Nuclear Power Plants: Uncertainty Evaluation**. IAEA. Viena, p. 199. 2008. (Safety reports series no. 52).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Approaches and tools for severe accident analysis for Nuclear Power Plants**. IAEA. Viena, p. 205. 2008. (Safety reports series no. 56).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **The Fukushima Daiichi accident report by the director general**. IAEA. Viena, p. 208. 2014. (GC(59)/14).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Analysis of options and experimental examination of fuels for water cooled reactors with increased accident tolerance (ACTOF): final report of a coordinated research project**. IAEA. Viena, p. 165. 2020. (IAEA-TECDOC-1921).

ISHIDA, T. Ring test of 304 stainless steel tube oxidized in high temperature steam. **Journal of Nuclear Materials**, 125, n. 1, 33-51, 1984. DOI: 10.1016/0022-3115(84)90513-0

ISHIDA, T.; HARAYAMA, Y.; YAGUCHI, S. Oxidation of 304 stainless steel in high temperature. **Journal of Nuclear Materials**, 140, 74-84, 1986. DOI: 10.1016/0022-3115(86)90198-4

JOHNSON, S. C.; HENRY, R. E.; PAIK, C. Y. **Severe accident modeling of a PWR core with different cladding materials**. Em: ICAPP '12: 2012 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, Chicago, IL (United States), 24-28 jun. 2012. Disponível em:

<<https://www.westinghousenuclear.com/Portals/0/about/reports/Additional%20December%202015/Severe%20Accident%20Modeling%20of%20a%20PWR%20Core%20with%20Different%20Cladding%20Materials.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2021.

KARPYUK, L. A. et al. Steel Cladding for VVER Fuel Pins in the Context of Accident-Tolerant Fuel: Prospects. **Atomic Energy**, 128, 218-222, 2020. DOI: 10.1007/s10512-020-00679-3

KNIEF, R. A. **Nuclear Engineering. Theory and Technology of Commercial Nuclear Power**. 2. ed. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1992.

KUBASCHEWSKI et al. **Metallurgical Thermochemistry**. 1a ed. London: Pergamon Press, 1967.

KULAKOV, G. V. et al. Prospects for using Chromium-Nickel Alloy 42KhNM in Different Types of Reactors. **Atomic Energy**, 130, 25-28, 2021. DOI: 10.1007/s10512-021-00768-x

KULAKOV, G. V. et al. High-Temperature Behavior of Irradiated Dispersion Fuel Rods with 42KhNM-Alloy Cladding. **Atomic Energy** 130, 220–223, 2021. DOI: 10.1007/s10512-021-00798-5

LAFUENTE , B. et al. The power of databases: the RRUFF project. In: LAFUENTE, B., et al. **Highlights in Mineralogical Crystallography**. 1^a. ed. Berlin: De Gruyter, 2015. Cap. 1, p. 1-30.

LEISTIKOW, S.; SCHANZ, G. Oxidation kinetics and related phenomena of zircaloy-4 fuel cladding exposed to high temperature steam and hydrogen-steam mixtures under PWR accident conditions. **Nuclear Engineering and Design**, 103, 65-84, 1987. DOI: 10.1016/0029-5493(87)90286-X

LEONG, A. et al. Oxidation behavior of Fe-Cr-2Si alloys in high temperature steam. **Corrosion Science**, 179, 109114, 2021. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109114.

LEWIS, E. L. **Fundamentals of Nuclear Reactor Physics**. Burlington: Academic Press, 2008.

LEYSE, M. **Preventing Hydrogen Explosions In Severe Nuclear Accidents: Unresolved Safety Issues Involving Hydrogen Generation And Mitigation**. Natural Resources Defense Council (NRDC). Nova Iorque, p. 48. 2014. (R:14-02-B).

LIANG, Z.; ZHAO, Q. Steam Oxidation of Austenitic Heat-Resistant Steels TP347H and TP347HFG at 650–800 °C. **Materials**, 12, n. 4, 577, 2019. DOI: 10.3390/ma12040577

LUSCHER, W. G.; GEELHOOD, K. J. **Material Property Correlations: Comparisons between FRAPCON-3.5, FRAPTRAN-1.5, and MATPRO**. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. 2014. (NUREG/CR-7024, Rev. 1). DOI: 10.2172/1030897

MASSEY, C. P. et al. Cladding burst behavior of Fe-based alloys under LOCA. **Journal of Nuclear Materials**, 470, 128-138, 2016. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.12.018

MASSIH, A. R.; JERNKVIST, L. O. **Assessment of data and criteria for cladding burst in loss-of-coolant accidents**. Swedish Radiation Safety Authority. Uppsala, p. 74. 2015.

MCGUIRE, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. 1^a. ed. Russell Township: ASM International, 2008.

MERRILL, B. J.; BRAGG-SITTON, S. M.; HUMRICKHOUSE, P. W. **Modification of MELCOR for Severe Accident Analysis of Candidate Accident Tolerant Cladding Materials**. Idaho National Laboratory. Idaho Falls. 2017. (INL/JOU-16-40583). DOI: 10.1016/j.nucengdes.2017.02.021

MOALEM, M.; OLANDER, D. R. Oxidation of Zircaloy by steam. **Journal of Nuclear Materials**, 182, 170-194, 1991. DOI: 10.1016/0022-3115(91)90428-A

MORIN, F.; BERANGER, G.; LACOMBE, P. Limits of application for Wagner's oxidation theory. **Oxidation of Metals**, 4, 51-62, 1972. DOI: 10.1007/BF00612507

MUELLNER, N. et al. Nuclear energy - The solution to climate change? **Energy Policy**, 155. 2021. 112363. DOI: 10.1016/j.enpol.2021.112363

NUCLEAR ENERGY AGENCY. **Informing severe accident management guidance and actions for nuclear power plants through analytical simulation**. OECD. Paris, p. 211. 2018. (Report NEA/CSNI/R(2017)16).

OKAMOTO, H. O-Zr (Oxygen-Zirconium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 28, p. 498, 2007. DOI: 10.1007/s11669-007-9154-2.

OPILA, E. J. et al. Theoretical and Experimental Investigation of the Thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$. **The Journal of Physical Chemistry A**, 111, n. 10, 1971-1980, 2007. DOI: 10.1021/jp0647380

PINT, B. A. et al. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments. **Journal of Nuclear Materials**, 440, 420-427, 2013. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.047

PINT, B. A. et al. Material selection for accident tolerant fuel cladding. **Metallurgical and Materials Transactions E**, 2, 190-196, 2015. DOI: 10.1007/s40553-015-0056-7

POWERS, D. A.; MEYER, R. O. **Cladding Swelling and Rupture Models for LOCA Analysis**. USNRC. Washington, p. 114. 1980. (NUREG-0630).

QIAO, Y. et al. Mechanism of Al on FeCrAl steam oxidation behavior and molecular dynamics simulations. **Journal of Alloys and Compounds**, 828, 154310, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154310

REBAK, R. B. Versatile Oxide Films Protect FeCrAl Alloys Under Normal Operation and Accident Conditions in Light Water Power Reactors. **JOM**, 70, 176-185, 2018. DOI: 10.1007/s11837-017-2705-z

RIBEIRO, L. B. D. R. et al. **Metodologia de planejamento em ondas sucessivas aplicada ao licenciamento de instalações nucleares**. Anais do Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Em: ENEGEP 2022 - Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 10 out. 2022. DOI: 10.14488/ENEGEP2022_TN_WPG_387_1916_43933

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1ª ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

ROSINGER, H. E. A model to predict the failure of zircaloy-4 fuel sheathing during postulated loca conditions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 120, n. 1, 41-54, 1984. DOI: 10.1016/0022-3115(84)90169-7

SANTIAGO, M. S. et al. **Barreiras para a implantação de reatores modulares de pequeno porte no Brasil**. Anais do Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Em: ENEGEP 2022 - Encontro Nacional de Engenharia de Produção, 10 out. 2022. DOI: 10.14488/ENEGEP2022_TN_WPG_387_1916_45040

SAUNDERS, S. R. J.; MONTEIRO, M.; RIZZO, F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. **Progress in Materials Science**, 53, n. 5, 775-837, 2008. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2007.11.001

SEWARD, L. E.; DOANE, D. P. **Estatística Aplicada à Administração e Economia**. 4ª. ed. São Paulo: McGraw Hill, 2014.

SILVA, I. L. **Efeito da temperatura na microestrutura e oxidação de um aço inoxidável superduplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. 2010.

SIMMS, H. G. **Oxidation behaviour of austenitic stainless steels at high temperature in supercritical plant**. Dissertação (Mestrado), University of Birmingham. Birmingham. 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 6^a. ed. Boston: McGraw-Hill, 2001.

STANLEY, J. K.; PERROTA, A. J. Grain Growth in Austenitic Stainless Steels. **Metallography**, 2, n. 4, 349-362, 1969. DOI: 10.1016/0026-0800(69)90065-2

STRASSER, A. et al. **An evaluation of stainless steel cladding for use in current design LWRs**. EPRI. Palo Alto, p. 251. 1982. (EPRI-NP-2642).

SUMAN, S. Impact of hydrogen on rupture behaviour of Zircaloy-4 nuclear fuel cladding during loss-of-coolant accident: a novel observation of failure at multiple locations. **Nuclear Engineering and Technology**, 53, n. 2, 474-483, 2021. DOI: 10.1016/j.net.2020.07.017

SVOBODA, K. et al. Thermodynamic possibilities and constraints for pure hydrogen production by iron based chemical looping process at lower temperatures. **Energy Conversion and Management**, n. 48, 3063-3073, 2007. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.05.019

TAYLOR, J. R. **Introdução à Análise de Erros**. 2^a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

TERADA, M. et al. Effect of alpha prime due to 475 °C aging on fracture behavior and corrosion resistance of DIN 1.4575 and MA 956 high performance ferritic stainless steels. **Journal of Materials Science**, 43, 425-433, 2008. DOI: 10.1007/s10853-007-1929-7

TERRANI, K. A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. **Journal of Nuclear Materials**, 501, 13-30, 2018. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.12.043

TERRANI, K. A.; ZINKLE, S. J.; SNEAD, L. L. Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding. **Journal of Nuclear Materials**, 448, 2014. 420–435. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.041

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Standard Review Plan for the Review of Safety Analysis Reports for Nuclear Power Plants: LWR Edition (NUREG-0800)**

Section 4.2 Rev.3, 2007. NUREG-0800. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/staff/sr0800/>>. Acesso em: 13 jan. 2021.

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **10CFR Part 50.44 Combustible gas control for nuclear power reactors**, 2021. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part050/part050-0044.html>>. Acesso em: 03 jan. 2023.

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Glossary – Cladding**, 2021. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/basic-ref/glossary/cladding.html>>. Acesso em: 03 jan. 2023.

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Appendix K to Part 50—ECCS Evaluation Models**. 2017. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part050/part050-appk.html>>. Acesso em: 12 fev. 2021.

UNOCIC, K. A.; YAMAMOTO, Y.; PINT, B. A. Effect of Al and Cr Content on Air and Steam Oxidation of FeCrAl Alloys and Commercial APMT Alloy. **Oxidation of Metals**, 87, 431-441, 2017. DOI: 10.1007/s11085-017-9745-1

URBANIC, V. F.; HEIDRICK, T. R. High-temperature oxidation of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 in steam. **Journal of Nuclear Materials**, 75, 251-261, 1978. DOI: 10.1016/0022-3115(78)90006-5

VICENTE, A. A. **Estudo da resistência à oxidação ao ar a altas temperaturas de um aço inoxidável austenítico microligado ao cério soldado pelo processo mig/mag com diferentes gases de proteção**. Tese (Doutorado em ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. DOI: 10.11606/T.3.2017.tde-05092017-103140.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. Berlin: Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8

WHITMARSH, C. L. **Review of zircaloy-2 and zircaloy-4 properties relevant to N.S. Savannah.** Oak Ridge National Lab. Oak Ridge, p. 62. 1962. (ORNL-3281). DOI: 10.2172/4827123

WRIGHT, I. G.; DOOLEY, R. B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam. **International Materials Reviews**, 55, n. 3, 129-167, 2013. DOI: 10.1179/095066010X12646898728165

YADAV, A. K. et al. Experimental and numerical investigation on thermo-mechanical behavior of fuel rod under simulated LOCA conditions. **Nuclear Engineering and Design**, v. 337, 51-65, 2018. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.06.023

YEOM, H. et al. High temperature oxidation and microstructural evolution of cold spray chromium coatings on Zircaloy-4 in steam environments. **Journal of Nuclear Materials**, v. 526, 151737, 2019. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.151737

YOUNG, D. J. **High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals.** 1^a ed. Oxford: Elsevier, 2008. DOI: 10.1016/S1875-9491(08)00023-9

ZINKLE, S. J. et al. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective. **Journal of Nuclear Materials**, 448, 374-379, 2014. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.005

8. GLOSSÁRIO

As definições contidas neste glossário foram traduzidas pelo autor do glossário do USNRC (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021b):

Acidente severo: tipo de acidente que pode desafiar os sistemas de segurança em um nível muito superior ao esperado.

Acidente além da base de projeto: termo usado para discutir sequências de acidentes que são possíveis, mas que não foram totalmente consideradas no projeto porque foram consideradas muito improváveis. Como o processo de licenciamento se esforça para ser o mais completo possível, as sequências de acidentes "além da base de projeto" são analisadas para entender o comportamento do projeto e sistemas de segurança adotados nessas condições.

Base de projeto: conjunto de acidentes postulados que uma instalação nuclear deve ser projetada e construída para suportar sem perda de sistemas, estruturas e componentes necessários para garantir a saúde e a segurança pública.

Contenção: estrutura estanque em torno de um reator nuclear para confinar produtos de fissão que, de outra forma, poderiam ser liberados para a atmosfera em caso de acidente.

Elemento combustível: feixe de varetas combustível carregados individualmente no núcleo do reator.

Vareta combustível: tubo longo e fino contendo pastilhas de material físsil, que fornecem energia para reatores nucleares.

Reator de pequeno porte: reator com potência térmica inferior a 300 MWe por unidade, com características modulares para aplicação em terra ou em propulsão naval.

Revestimento: tubo metálico que envolve as pastilhas de combustível nuclear, evitando a corrosão pelo fluido refrigerante e a liberação de produtos de fissão.

9. APÊNDICE - Biblioteca do código H2SMR

H2SMR é um código simplificado de transferência de calor por diferenças finitas, desenvolvido em MS® Excel e Visual Basic for Applications (VBA) para fornecer uma estimativa conservadora do termo fonte de hidrogênio gerado pela reação metal-água no núcleo de reatores de pequeno porte refrigerados a água pressurizada em condições de acidentes severos. É composto pelos seguintes módulos:

- Propriedades térmicas – funções das propriedades físicas dos materiais;
- Calor de decaimento – cálculo da potência devido ao decaimento radioativo dos produtos de fissão no combustível;
- Reação metal-água – cálculo das taxas de geração de hidrogênio e de calor por reação metal-água;
- Arrebatamento – cálculo da deformação por fluência das ligas à base de zircônio e das tensões de arrebatamento dos materiais; e
- Solucionador – resolve o conjunto de equações de transferência de calor por diferenças finitas ao longo do transiente do cenário acidental.

9.1. Módulo de propriedades térmicas

Este módulo permite o cálculo das propriedades térmicas do combustível, do revestimento e de fluidos. Ele usa o seguinte índice para materiais e fluidos:

1. Combustível de dióxido de urânio (UO_2);
2. Liga à base de Zr;
3. Aço inoxidável 304;
4. Liga de FeCrAl (APMT);
5. Liga de NiCr;
6. He; e
7. Vapor d'água.

Este módulo calcula as seguintes propriedades: condutividade térmica e calor específico.

Os modelos de condutividade térmica estão disponíveis para todos os materiais e fluidos (do índice 1 a 7), enquanto os modelos de calor específico estão disponíveis apenas para materiais (índice 1 a 5). Correlações do aço 304 foram aplicadas nos casos em que não havia correlação para o aço 348 disponível na literatura.

Condutividade térmica:

1. UO₂ combustível (TODREAS e KAZIMI, 2011)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = \left(\frac{1}{(11,8 + 0,0238 \cdot (T[K] - 273,15))} + 8,775 \cdot 10^{-13} \cdot (T[K] - 273,15)^3 \right) \cdot 100 \quad (1)$$

2. Liga à base de zircônio (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 7,51 + 2,09 \cdot 10^{-2} \cdot T[K] - 1,45 \cdot 10^{-5} \cdot T[K]^2 + 7,67 \cdot 10^{-9} \cdot T[K]^3 \quad (2)$$

3. Aço inoxidável 304 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1997)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 7,58 + 0,0189 \cdot T[K] \quad (3)$$

4. Liga de FeCrAl - *Advanced Powder Metallurgical* (APMT) (FIELD *et al.*, 2018)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = -7,223 \cdot 10^{-7} \cdot T[K]^2 + 1,563 \cdot 10^{-2} \cdot T[K] + 6,569 \quad (4)$$

5. Liga de NiCr (KANTHAL, 2021)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 0,0183 \cdot T[K] + 4,6034 \quad (5)$$

6. He (LUSCHER e GEELHOOD, 2010)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 2,639 \cdot 10^{-3} \cdot T[K]^{0,7085} \quad (6)$$

7. H₂O (LUSCHER e GEELHOOD, 2010)

$$k \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] = 4,44 \cdot 10^{-6} \cdot T[K]^{1,45} + 9,45 \cdot 10^{-5} \cdot \left(2,1668 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{10^5}{T[K]} \right)^{1,3} \quad (7)$$

Calor específico:

1. UO₂ combustível (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006)

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = \left(52,1743 + 87,951 \cdot \left(\frac{T[K]}{1000} \right) - 84,2411 \cdot \left(\frac{T[K]}{1000} \right)^2 + 31,542 \cdot \left(\frac{T[K]}{1000} \right)^3 - 2,6334 \cdot \left(\frac{T[K]}{1000} \right)^4 - 0,71391 \cdot \left(\frac{T[K]}{1000} \right)^{-2} \right) \cdot 1000/270,03 \quad (8)$$

2. Liga à base de zircônio (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2006)

T < 1100 K

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 255,66 + 0,1024 \cdot T[K] \quad (9)$$

1100 K ≤ T < 1214 K

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 255,66 + 0,1024 \cdot T[K] + 1058,4 \cdot e^{\left(\frac{(T[K]-1213,8)}{719,61} \right)^{20}} \quad (10)$$

1214 K ≤ T < 1320 K

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 597,1 - 0,4088 \cdot T[K] + 1,565 \cdot 10^{-4} \cdot T[K]^2 + 255,66 + 0,1024 \cdot T[K] + 1058,4 \cdot e^{\left(\frac{(T[K]-1213,8)}{719,61} \right)^{-20}} \quad (11)$$

T ≥ 1320 K

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 597,1 - 0,4088 \cdot T[K] + 1,565 \cdot 10^{-4} \cdot T[K]^2 \quad (12)$$

3. Aço inoxidável 304 (INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1997)

$T < 1558 \text{ K}$

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 326 + 0,298 \cdot T[K] + 9,56 \cdot 10^{-5} \cdot T[K]^2 \quad (13)$$

$T \geq 1558 \text{ K}$

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 558,228 \quad (14)$$

4. Liga de FeCrAl - *Advanced Powder Metallurgical* (APMT) (FIELD *et al.*, 2018)

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 1,84 \cdot T[K] - 1,843 \cdot 10^{-3} \cdot T[K]^2 + 0,643 \cdot 10^{-6} \cdot T[K]^3 - \frac{5,712 \cdot 10^3}{T[K]} - 50,38 \cdot \ln \left(\frac{\text{abs}(T[K] - 852)}{852} \right) \quad (15)$$

5. NiCr (KANTHAL, 2021)

$$C_p \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] = 0,2445 \cdot T[K] + 360,11 \quad (16)$$

Referências:

FIELD, K. G. et al. **Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications** (FY18Version: Revision 1.1). Oak Ridge National Lab. Oak Ridge. 2018. (ORNL/SPR-2018/905). DOI: 10.2172/1474581

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Thermophysical properties of materials for water cooled reactors**. IAEA. Viena. 1997. (IAEA-TECDOC-949).

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors - Final report of a coordinated research project**. IAEA. Viena. 2006. (IAEA-TECDOC-1496).

KANTHAL. **Nikrothal® 80**. 2021. Disponível em: <<https://www.kanthal.com/pt-br/produtos-e-servi%C3%A7os/folhas-de-dados-do-material/fita/nikrothal-80/>>. Acesso em: 12 fev. 2021.

LUSCHER, W. G. e GEELHOOD, K. J.. **Material Property Correlations: Comparisons between FRAPCON-3.5, FRAPTRAN-1.5, and MATPRO**. Pacific Northwest National Laboratory. Richland. 2010. (NUREG/CR-7024, Rev. 1). DOI: 10.2172/1030897

TODREAS, N. E. e KAZIMI, M. S. **Nuclear systems: Volume 1 Thermal Hydraulic Fundamentals**. London: Taylor & Francis, 2011.

9.2. Módulo de calor de decaimento

Este módulo calcula o perfil axial cossenoidal da geração de calor volumétrico. O calor de decaimento do reator é estimado pela fórmula de Wigner-Way mostrada na Equação 17 (LEWIS, 2008).

$$Q(t)[MWth] = 6.4 \cdot 10^{-3} \cdot Q_0[MWth] \cdot (t[dias]^{-0.2} - (t[dias] + t_0[dias])^{-0.2}) \quad (17)$$

Q é a potência instantânea, Q₀ é a potência do reator antes do desligamento, t é o tempo após o desligamento e t+t₀ é o tempo de desligamento do reator acrescido do tempo de operação (a partir do momento da partida do mesmo).

Para uma estimativa conservadora, as taxas de geração de calor do decaimento radioativo de produtos de fissão são multiplicadas por um fator de 1,2 (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2021).

A distribuição do perfil axial é calculada multiplicando o fator de pico pelo calor de decaimento igualmente dividido pelo número de varetas combustível, de acordo com a Equação 18.

$$q^i(z, t) \left[\frac{MWth}{m^3} \right] = f_p^i \cdot \frac{P(t) [MWth]}{N \cdot V_f^i [m^3]} \cdot \left(\frac{\pi}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{\pi \cdot z}{L} \right) \quad (18)$$

Onde q^i é a geração de calor de decaimento volumétrico, f_p^i é o fator de pico e V_f^i é o volume de combustível para a i -ésima vareta combustível. N é o número total de varetas combustível no núcleo do reator, L é o comprimento da região ativa de combustível.

Referências:

LEWIS, E. L. **Fundamentals of Nuclear Reactor Physics**. Burlington: Academic Press, 2008.

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. Appendix K to Part 50—ECCS Evaluation Models. **NRC Library**, 2017. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part050/part050-appk.html>>. Acesso em: 12 fev. 2021.

9.3. Módulo de reação metal-água

O módulo de oxidação por reação metal-água realiza o cálculo das taxas de oxidação e da taxa de liberação de calor, considerando a entalpia da reação metal-água. A taxa de oxidação transiente é calculada pela Equação 19, onde n é igual a 1 para cinética linear e 2 para cinética parabólica, por exemplo.

$$\frac{d \left(\frac{\Delta w}{A} \right)}{dt} = \frac{1}{n} \cdot \left(A_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot t'^{\left(\frac{1}{n} - 1 \right)} \quad (19)$$

Onde $\Delta w/A$ é ganho de massa por unidade de área, t' é o tempo equivalente de oxidação isotérmica, A_0 é fator pré-exponencial, E_A é energia de ativação da reação de oxidação, R é a constante universal dos gases e T é temperatura em escala absoluta.

Para modelos cinéticos não lineares, o crescimento da camada de óxido pode ser controlado pelo transporte de massa de espécies químicas ao longo da mesma, por exemplo, por difusão iônica, e o tempo na Equação 19 deve ser corrigido para o tempo equivalente (variável auxiliar) de oxidação isotérmica (t') de acordo com a Equação 20 para permitir avaliar a taxa de reação correspondente à espessura de óxido acumulada até o passo de tempo anterior.

$$t' = \frac{\left(\frac{\Delta w}{A}\right)_{t=t-dt}^n}{\left(A_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}\right)} \quad (20)$$

A integração numérica é aplicada no módulo solucionador para acumular ganho de massa ao longo do tempo de simulação. A cada intervalo de tempo, o ganho de massa é calculado considerando a regra trapezoidal mostrada na Equação 21.

$$\frac{\Delta w}{A}\Big|_{t=t} = \frac{\Delta w}{A}\Big|_{t=t-dt} + \frac{\left(\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt}\Big|_{t=t} + \frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt}\Big|_{t=t-dt}\right)}{2} \cdot dt \quad (21)$$

Vários modelos cinéticos de reação metal-água estão disponíveis no H2SMR. Considerando o aço AISI 348, a taxa de ganho de massa é calculada pela Equação 22 (AVELAR *et al.*, 2020).

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{2} \cdot \left(4,85 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{-41338}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} \quad (22)$$

Para revestimentos à base de zircônio, dois modelos estão disponíveis. (CATHCART *et al.*, 1977)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{2} \cdot \left(3,622 \cdot 10^1 \cdot e^{\left(\frac{-20112}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} \quad (23)$$

(BAKER e JUST, 1962)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{2} \cdot \left(4,0997 \cdot 10^2 \cdot e^{\left(\frac{-22912}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} \quad (24)$$

Para outros materiais de revestimento, os seguintes modelos são aplicados:

Aço inoxidável 304 (BRASSFIELD *et al.*, 1968)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{2} \cdot \left(2,4 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-42450}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} \quad (25)$$

FeCrAl (PINT *et al.*, 2015)*

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{2} \cdot \left(7,84 \cdot 10^2 \cdot e^{\left(\frac{-41373}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{2}-1\right)} \quad (26)$$

*Se o *liquidus* Fe-FeO é considerado a partir de 1375 °C, a cinética de oxidação de aço inoxidável 304 é considerada após o início da degradação severa do vapor.

NiCr (AVELAR *et al.*, 2023)

$$\frac{d\left(\frac{\Delta w}{A}\right)}{dt} [kg\ m^{-2}\ s^{-1}] = \frac{1}{4} \cdot \left(3,28 \cdot 10^{17} \cdot e^{\left(\frac{-110000}{T[K]}\right)}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot t'[s]^{\left(\frac{1}{4}-1\right)} \quad (27)$$

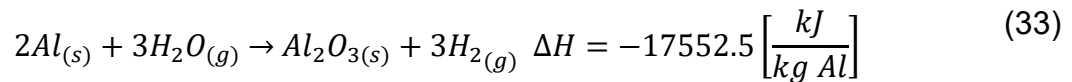
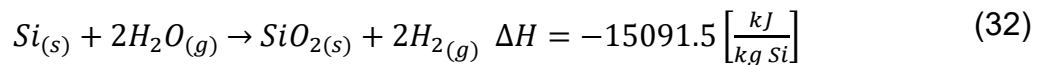
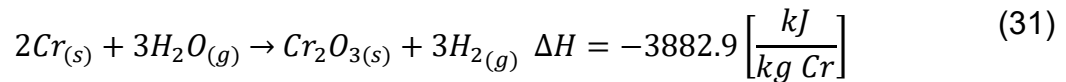
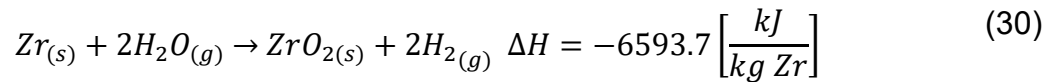
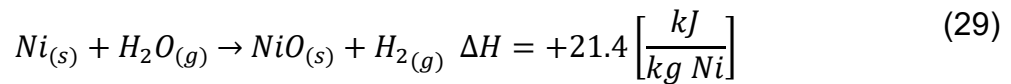
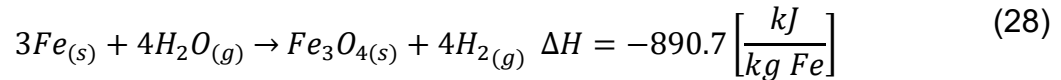
As entalpias das reações metal-água são calculadas com base nos elementos de liga que reagem e suas entalpias de formação a 25 °C (KUBASCHEWSKI *et al.*, 1979). A Tabela 1 apresenta a entalpia de formação a 25 °C de óxidos típicos.

Tabela 1 – Entalpia de formação a 25 °C.

Óxido	ΔH° 25 °C [kJ/mol]
Fe ₃ O _{4(s)}	-1116
NiO _(s)	-240
ZrO _{2(s)}	-1085
H ₂ O _(g)	-242

SiO _{2(s)}	-907
Cr ₂ O _{3(s)}	-1129
Al ₂ O _{3(s)}	-1672

As seguintes reações químicas podem ser consideradas.



A taxa de geração de hidrogênio é calculada a partir da taxa de ganho de massa, segundo a Equação 34 (CAMP *et al.*, 1983).

$$\frac{d\left(\frac{W_{H_2}}{A}\right)}{dt} [kg m^{-2} s^{-1}] = 2 \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot \frac{d\left(\frac{\Delta W}{A}\right)}{dt} [kg m^{-2} s^{-1}] \quad (34)$$

Onde $d w_{H_2}/A /dt$ é a taxa de geração de hidrogênio por área, M_{H_2} e M_{O_2} são as massas molares de hidrogênio e oxigênio, respectivamente; e 2 é o número de mols de hidrogênio produzidos para cada mol de oxigênio reagido.

A taxa volumétrica de geração de calor por reação metal-água (q) é calculada pela Equação 35.

$$q[W m^{-3}] = \frac{d \left(\frac{W_{H_2}}{A} \right)}{dt} [kg H_2 m^{-2} s^{-1}] \cdot \Delta H \left[\frac{J}{kg \text{ liga}} \right] \cdot \frac{1}{f \left[\frac{kg H_2}{kg \text{ liga}} \right]} \cdot \frac{A[m^2]}{V[m^3]} \quad (35)$$

Onde A é a área, V é o volume do nó e f é um fator que expressa a relação entre a geração de hidrogênio e a massa de liga reagida, conforme os valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Máxima geração de hidrogênio por massa de liga reagida.

Liga	$f_{w_{H_2}} / \text{liga}$ (% massa)
À base de Zr	4.42
À base de Fe	5.05
À base de Ni	3.91

Referências:

AVELAR, A. M. et al. Effectiveness of Ni-based and Fe-based cladding alloys in delaying hydrogen generation for small modular reactors with increased accident tolerance. **Nuclear Engineering and Technology**, 55, n.1, 156-168, 2023. DOI: 10.1016/j.net.2022.09.002

AVELAR, A. M. et al. Oxidation of AISI 304L and 348 stainless steels in water at high temperatures. **Materials Research**, 23, n.6, e20200373, 2020. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2020-0373

BAKER, L. J.; JUST, L. C. **Studies of metal-water reactions at high temperatures experimental-and theoretical studies of the zirconium-water reaction**. Argonne National Laboratory. Argonne, p. 86. 1962. (ANL-6548). DOI: 10.2172/4781681

BRASSFIELD, H. C. et al. **Recommended Property and Reaction Kinetics Data for Use in Evaluating a Light-water-cooled Reactor Loss of Coolant Incident Involving Zircaloy-4 or 304SS Clad UO₂, GEMP-482**. General Electric Co. Cincinnati. 1968. (GEMP-482). DOI: 10.2172/4521035

CAMP, A. L. et al. **Light Water Reactor Hydrogen Manual**. Sandia National Laboratories. Albuquerque, p. 344. 1983. (NUREG/CR-2726).

CATHCART, J. V. et al. **Zirconium metal-water oxidation kinetics, IV: Reaction rate studies**. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, p. 199. 1977. (ORNL/NUREG-17). DOI: 10.2172/7317596

KNIEF, R. A. **Nuclear Engineering. Theory and Technology of Commercial Nuclear Power**. 2. ed. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1992.

KUBASCHEWSKI et al. **Metallurgical Thermochemistry**. 1a ed. London: Pergamon Press, 1967.

PINT, B. A. et al. Material selection for accident tolerant fuel cladding. **Metallurgical and Materials Transactions E**, 2, 190-196, 2015. DOI: 10.1007/s40553-015-0056-7

9.4. Módulo de arrebentamento

Este módulo fornece uma estimativa do inchamento do revestimento e tensão de ruptura para ligas à base de zircônio, tensão de ruptura para aço inoxidável 304 e tensão de escoamento para ligas à base de níquel. É aplicado para determinar o arrebentamento do revestimento e a partir desse instante permitir ao código considerar a oxidação da área interna do revestimento durante a progressão do acidente. A lei de Gay-Lussac é aplicada para estimar a pressão do *gap*, de acordo com a Equação 36.

$$P = P_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad (36)$$

Onde P_0 e T_0 são a pressão e a temperatura iniciais do *gap*, respectivamente. Para ligas à base de zircônio, a deformação circunferencial em cada intervalo de tempo é calculada pela Equação 37 e aplicada para calcular a tensão instantânea (YADAV *et al.*, 2018).

$$\epsilon(t + dt) = \left(\frac{1}{\frac{1}{(1 + \epsilon(t))^{(2n_1-1)}} - (2n_1 - 1) \cdot A_\theta \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n_1} \cdot \sigma_0^{n_1} \cdot e^{\left(\frac{-C_1}{T[K]}\right)} \cdot dt[s]} \right)^{\left(\frac{1}{(2n_1-1)}\right)} - 1 \quad (37)$$

Onde:

$$A_\theta = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{(n_1-1)}{2}} \cdot \left(\frac{3}{4}\right) \cdot 1^{\frac{-1 \cdot (n_1+1)}{2}} \cdot A_z \quad (38)$$

A_z , n_1 e C_1 são parâmetros que dependem da temperatura:

$$T \leq 1085 \text{ K}$$

$$A_z = 19400 \quad (39)$$

$$n_1 = 5,89 \quad (40)$$

$$C_1 = 38487 \quad (41)$$

$$1085 \text{ K} < T \leq 1250 \text{ K}$$

$$A_z = 0,24 \quad (42)$$

$$n_1 = 2,33 \quad (43)$$

$$C_1 = 12316 \quad (44)$$

$$T > 1250 \text{ K}$$

$$A_z = 7,9 \quad (45)$$

$$n_1 = 3,78 \quad (45)$$

$$C_1 = 17079 \quad (46)$$

Para ligas à base de zircônio, a tensão de arrebentamento é calculada pelo modelo de Rosinger (1984):

$$873 \text{ K} < T \leq 1104 \text{ K}$$

$$\sigma_b [MPa] = 1,00 \cdot 10^4 \cdot e^{\left(\frac{-4,1 \cdot 10^{-3}}{T[K]}\right)} \quad (47)$$

$$1104 \text{ K} < T \leq 1260 \text{ K}$$

$$\sigma_b [MPa] = 3,59 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(\frac{-9,43 \cdot 10^{-3}}{T[K]}\right)} \quad (48)$$

$$T > 1260 \text{ K}$$

$$\sigma_b [MPa] = 2,09 \cdot 10^2 \cdot e^{\left(\frac{-1,69 \cdot 10^{-3}}{T[K]}\right)} \quad (49)$$

Onde T é a temperatura do fluido dentro do *gap*.

Os modelos de deformação por fluência apresentam resultados satisfatórios para ligas à base de zircônio em altas temperaturas e níveis de tensões elevados, pois, o

mecanismo predominante de deformação na fase β é a escalada de discordâncias, que por sua vez, é um processo termicamente ativado (YADAV *et al.*, 2018).

A pressão de ruptura é estimada em cada passo de tempo pela Equação 50 (YADAV *et al.*, 2018).

$$P_b = P_0 \cdot \frac{\sigma_b(T)}{\sigma_0} \cdot \frac{1}{(1 - \epsilon)^2} \quad (50)$$

Onde σ_b é a tensão de arrebentamento.

A tensão circunferencial inicial (σ_0) depende da pressão inicial de acordo com a Equação 51 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017).

$$\sigma_0 = P_0 \cdot \frac{D}{2 \cdot (R_{co} - R_{ci})} \quad (51)$$

Sendo, $R_{co} - R_{ci}$ a espessura da parede do tubo de revestimento e D o diâmetro externo médio subtraído da espessura média da parede. Se a pressão máxima do fluido dentro do *gap* for maior que a pressão de ruptura calculada, considera-se que ocorreu o arrebentamento.

Para ligas à base de Fe, o efeito de *balloning* devido à fluência pode ser considerado como desprezível (MASSEY *et al.*, 2016). O critério de ruptura de Coffman é aplicado para prever a ruptura do aço inoxidável 304. A tensão de arrebentamento do modelo de Coffman foi ajustada pela forma polinomial apresentada na Equação 52.

$$\sigma_b [MPa] = (2.8689544 \cdot 10^{-10} \cdot (T[K] - 273.15)^4 - 1.32791477 \cdot 10^{-6} \cdot (T[K] - 273.15)^3 + 2.3032216 \cdot 10^{-3} \cdot (T[K] - 273.15)^2 - 1.79151728 \cdot (T[K] - 273.15) + 5.35318169 \cdot 10^2) \cdot \frac{9,53}{2 \cdot (0,381)} \quad (52)$$

Dados de arrebentamento não estão disponíveis na literatura para revestimentos de combustível à base de níquel. Assim, um ajuste de tensão de escoamento foi aplicado para prever o comportamento de ruptura de forma conservadora (KULAKOV *et al.*, 2021). No entanto, as ligas à base de níquel apresentam alta resistência à oxidação, e a disponibilidade de área interna adicional para reagir não altera significativamente os resultados de geração de hidrogênio.

Referências:

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Wrought Zirconium Alloy Seamless Tubes for Nuclear Reactor Fuel Cladding**. B811 – 13 (Reapproved 2017). 2017.

KULAKOV, G. V. et al. Prospects for using Chromium-Nickel Alloy 42KhNM in Different Types of Reactors. **Atomic Energy**, 130, 25-28, 2021. DOI: 10.1007/s10512-021-00768-x

MASSEY, C. P. et al. Cladding burst behavior of Fe-based alloys under LOCA. **Journal of Nuclear Materials**, 470, 128-138, 2016. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.12.018

ROSINGER, H. E. A model to predict the failure of zircaloy-4 fuel sheathing during postulated loca conditions. **Journal of Nuclear Materials**, v. 120, n. 1, 41-54, 1984. DOI: 10.1016/0022-3115(84)90169-7

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Appendix K to Part 50—ECCS Evaluation Models**. 2017. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part050/part050-appk.html>>. Acesso em: 12 fev. 2021.

YADAV, A. K. et al. Experimental and numerical investigation on thermo-mechanical behavior of fuel rod under simulated LOCA conditions. **Nuclear Engineering and Design**, v. 337, 51-65, 2018. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.06.023

9.5. Módulo solucionador

O módulo solucionador integra todo o código para calcular a transferência de calor do núcleo usando um esquema explícito de diferenças finitas. Aplica condições de contorno adiabáticas para simplificar os cálculos e fornecer um resultado conservador. O número de pontos nodais radiais é fixado em 10, onde 1 é a linha central do combustível e 10 é a superfície externa do revestimento. O número de pontos nodais axiais e o intervalo de tempo são definidos pelo usuário.

A equação do calor é solucionada usando o método de Euler progressivo explícito. O código não executa análise de estabilidade numérica. No entanto, o usuário deve ter em mente que maior a quantidade de pontos nodais axiais, menor é o intervalo de tempo necessário a ser aplicado para manter a estabilidade numérica (INCROPERA e DEWITT, 2012).

O solucionador aplica simetria axial e radial. Assim, ao final do algoritmo, a produção de hidrogênio é multiplicada por 2, para contabilizar a outra metade das varetas combustível.

O solucionador é formulado para lidar com um número definido de varetas combustível com o mesmo fator de pico. O usuário deve executar um solucionador para cada grupo de elementos combustível no núcleo para contabilizar todo o termo da fonte de hidrogênio.

Esse módulo inicialmente constrói o *grid* com a geometria da vareta, calcula a distribuição de energia e estima os valores iniciais de temperatura. Em seguida, inicia-se o cálculo transiente de transferência de calor do núcleo segue o fluxograma do código apresentado na Figura 1.

O algoritmo do módulo solver continua realizando cálculos de transferência de calor enquanto o tempo de simulação for menor que o tempo máximo e maior que o tempo de descobrimento do núcleo, ambos especificados pelo usuário.

As rotinas referentes ao arrebetamento (indicadas com *) somente são executadas até o momento em que o critério de arrebetamento é violado. Os próximos passos de tempo consideram a presença de água no *gap* e pressão manométrica nula.

Em caso de fusão completa (temperatura *liquidus*) da liga de revestimento, todo termo fonte de hidrogênio restante referente à vareta é considerado como gerado instantaneamente.

Enquanto a vareta não é arrebetada o cálculo da convecção na região entre o combustível e o revestimento (*gap*) preenchido por He é realizado por meio da Equação 53 (YADAV *et al.*, 2018).

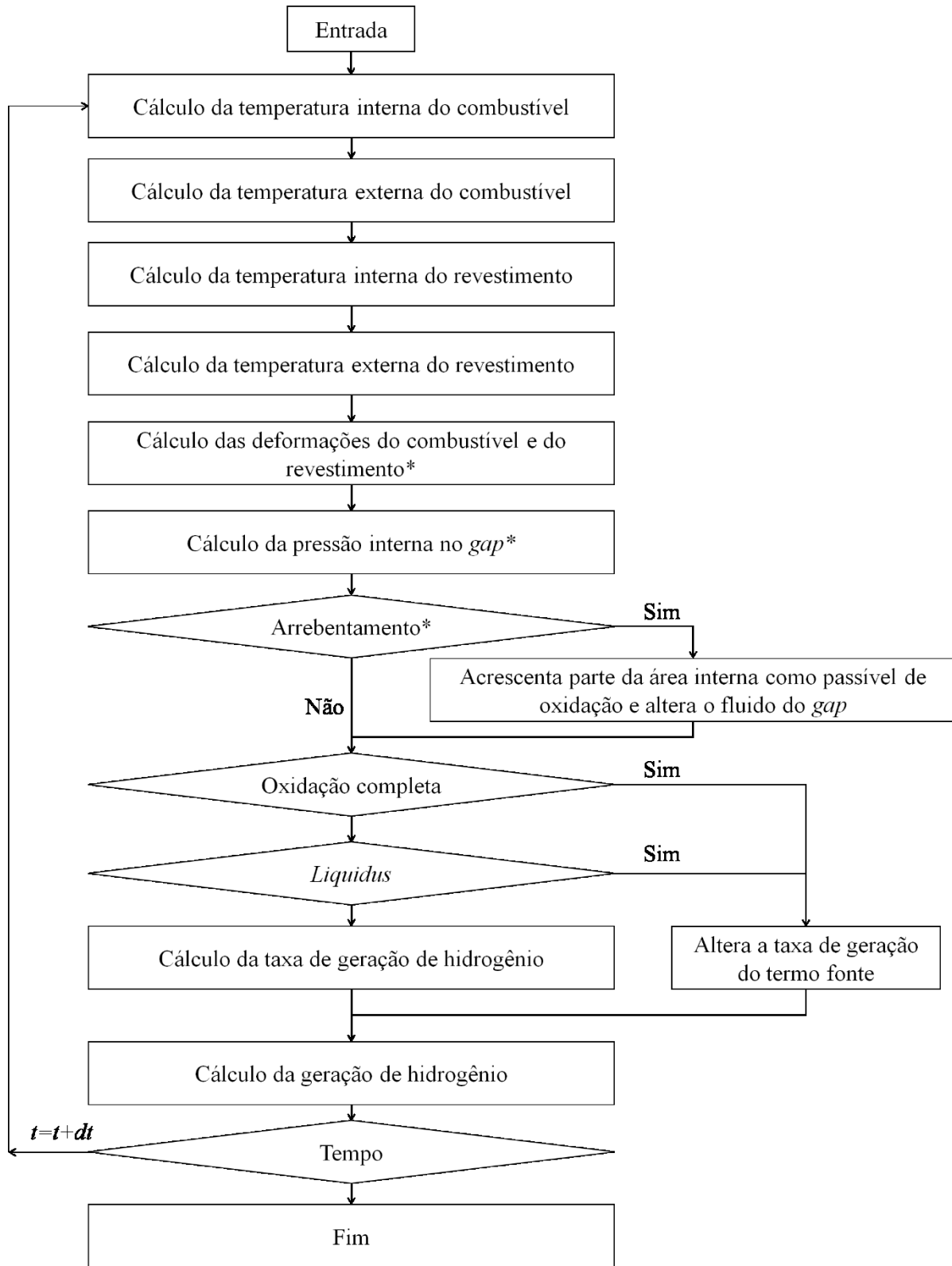


Figura 1. Fluxograma da estratégia de solução.

$$h_g = \frac{k_g}{(R_{ci} - R_{fo})} + \frac{\sigma_{SB} \cdot (T_{fo}^2 + T_{ci}^2) \cdot (T_{fo} + T_{ci})}{\left(\frac{1}{E_f} + \frac{R_{fo}}{R_{ci}} \cdot \left(\frac{1}{E_c} - 1 \right) \right)} \quad (53)$$

Onde σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann e E_f emissividade do UO_2 e E_c emissividade do revestimento. Sendo a condutividade térmica do He calculada de acordo com a Equação 54 (LUSCHER; GEELHOOD, 2014).

$$k_g = 2,639 \cdot 10^{-3} \cdot T^{0,7085} \quad (54)$$

Onde: k_g é condutividade térmica e T temperatura em escala absoluta.

Por outro lado, após o arrebentamento a água passa a ocupar a região entre o combustível e o revestimento (*gap*), anteriormente pressurizada com He, e a área interna do revestimento também passa a ser considerada como passível de oxidação (U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION, 2017). Nesses casos, a transferência de calor é calculada por meio da condutividade da água no estado gasoso, conforme a Equação 55 (LUSCHER; GEELHOOD, 2014).

$$k_g = 4,44 \cdot 10^{-6} \cdot T^{1,45} + 9,45 \cdot 10^{-5} \cdot (2,1668 \cdot 10^{-9} \cdot P/T)^{1,3} \quad (55)$$

Sendo $T < 973,15$ K. Para temperaturas superiores, a Equação 56 foi aplicada considerando $T = 973,15$ K.

$$k_g = 4,44 \cdot 10^{-6} \cdot 973,15^{1,45} + 9,45 \cdot 10^{-5} \cdot (2,1668 \cdot 10^{-9} \cdot P/973,15)^{1,3} \quad (56)$$

A geração máxima de hidrogênio interrompe os cálculos de reação metal-água em cada ponto nodal.

O cálculo da temperatura da linha central do combustível se inicia pelos contornos axiais adiabáticos, conforme Equações 57 e 58.

$$T_{1,jt+1}[K] = T_{1,jt}[K] \quad (57)$$

$$T_{1,0}[K] = T_{1,1}[K] \quad (58)$$

Para $j=1$ até j_t , a Equação 59 é aplicada para calcula a distribuição axial de temperatura na linha de centro do combustível.

$$\begin{aligned}
 T_{1,j}^{t+dt}[K] = & T_{1,j}^t[K] + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(1,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(4 \cdot k_f(T(1,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{(T(2,j) - T(1,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(1,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(k_f(T(1,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}] \right. \\
 & \left. \cdot \frac{\left(\frac{(T(1,j+1) - T(1,j))[K]}{dz[m]} - \frac{(T(1,j) - T(1,j-1))[K]}{dz[m]} \right)}{dz[m]} \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(1,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \cdot (q(j))[W\ m^{-3}]
 \end{aligned} \quad (59)$$

Contornos axiais adiabáticos também são definidos para o restante do domínio do combustível pelas Equações 60 e 61.

$$T_{i,jt+1}[K] = T_{i,jt}[K] \quad (60)$$

$$T_{i,0}[K] = T_{i,1}[K] \quad (61)$$

Para $i = 2$ até 5, a Equação 62 é aplicada para calcula a distribuição de temperatura no combustível.

$$\begin{aligned}
 T_{i,j}^{t+dt}[K] = & T_{i,j}^t[K] + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(6,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_f(T(i-1,j)) - k_f(T(i,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_i - \frac{dr}{2}}{r_i} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(i-1,j) - T(i,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(i,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_f(T(i+1,j)) - k_f(T(i,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_i + \frac{dr}{2}}{r_i} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(i+1,j) - T(i,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(i,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\frac{k_f(T(i,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}]}{\left(\frac{(T(i,j+1) - T(i,j))[K]}{dz[m]} - \frac{(T(i,j) - T(i,j-1))[K]}{dz[m]} \right)} \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(i,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \cdot (q(j))[W\ m^{-3}]
 \end{aligned} \quad (62)$$

O cálculo da temperatura da superfície do combustível se inicia pelos contornos axiais adiabáticos, conforme Equações 63 e 64.

$$T_{6,jt+1}[K] = T_{6,jt}[K] \quad (63)$$

$$T_{6,0}[K] = T_{6,1}[K] \quad (64)$$

Para $j = 1$ até jt , a Equação 65 é aplicada para o cálculo da distribuição axial da temperatura na superfície do combustível.

$$\begin{aligned}
 T_{6,j}^{t+dt}[K] = & T_{6,j}^t[K] + \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(6,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_f(T(6-1,j)) - k_f(T(6,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_6 - \frac{dr}{2}}{r_6} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(6-1,j) - T(6,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(6,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_f(T(6+1,j)) - k_f(T(6,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_6 + \frac{dr}{2}}{r_6} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(6+1,j) - T(6,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(6,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\frac{k_f(T(6,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}]}{\left(\frac{(T(6,j+1) - T(6,j))[K]}{dz[m]} - \frac{(T(6,j) - T(6,j-1))[K]}{dz[m]} \right)} \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_f[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_f(T(6,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \cdot (q(j))[W\ m^{-3}]
 \end{aligned} \quad (65)$$

O cálculo da temperatura da superfície interna do revestimento se inicia pelos contornos axiais adiabáticos, conforme Equações 66 e 67.

$$T_{9,jt+1}[K] = T_{9,jt}[K] \quad (66)$$

$$T_{9,0}[K] = T_{9,1}[K] \quad (67)$$

Para $j = 1$ até jt , a Equação 68 é aplicada para o cálculo da distribuição axial da temperatura na superfície interna do revestimento.

$$\begin{aligned}
 T_{9,j}^{t+dt}[K] = & T_{9,j}^t[K] + \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(9,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_c(T(9-1,j)) - k_c(T(9,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_9 - \frac{dr}{2}}{r_9} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(9-1,j) - T(9,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(9,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(\frac{k_c(T(9+1,j)) - k_c(T(9,j))}{2} \right) [W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{r_9 + \frac{dr}{2}}{r_9} \right) \right. \\
 & \left. \cdot \left(\frac{(T(9+1,j) - T(9,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(9,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(\left(k_c(T(9,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}] \right. \right. \\
 & \left. \left. \cdot \frac{\left(\frac{(T(9,j+1) - T(9,j))[K]}{dz[m]} - \frac{(T(9,j) - T(9,j-1))[K]}{dz[m]} \right)}{dz[m]} \right) \right) \\
 & + \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(9,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \cdot (q(j))[W\ m^{-3}]
 \end{aligned} \quad (68)$$

Se o critério de ruptura não for alcançado, o domínio do *gap* considera a condutividade térmica do gás nobre He. Por outro lado, em caso de arrebetamento, a condutividade térmica do vapor d'água é aplicada e parte da área interna do revestimento é considerada como disponível para reagir. O coeficiente de transferência de calor no *gap* é calculado pela Equação 69 (TODREAS e KAZIMI, 2011; YADAV *et al.*, 2018).

$$\begin{aligned}
 & h_{gap} [W m^{-2} K^{-1}] \\
 &= \frac{k_{gap} [W m^{-1} K^{-1}]}{(R_{ci} - R_{fo}) [m]} \\
 &+ \frac{\sigma_{SB} [5.6697 \cdot 10^{-8} [W m^{-2} K^{-4}] \cdot (T_{fo}^2 + T_{ci}^2) [K^2] \cdot (T_{fo} + T_{ci}) [K]}{\left(\frac{1}{\varepsilon_f} + \frac{R_{fo}}{R_{ci}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - 1 \right) \right)}
 \end{aligned} \tag{69}$$

Onde k_{gap} é a condutividade térmica do *gap*, $R_{ci} - R_{fo}$ é a espessura do *gap*, σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzmann, ε_f e ε_c são a emissividade do combustível e do revestimento, respectivamente.

$$T_{7,j}^{t+dt} [K] = T_{5,j}^t [K] - 2 \cdot \frac{h_{gap} [W m^{-2} K^{-1}]}{k_f(T(6,j)) [W m^{-1} K^{-1}]} \cdot dr [m] \cdot (T(6,j) - T(9,j)) [K] \tag{70}$$

$$T_{8,j}^{t+dt} [K] = T_{9,j}^t [K] + 2 \cdot \frac{h_{gap} [W m^{-2} K^{-1}]}{k_c(T(9,j)) [W m^{-1} K^{-1}]} \cdot dr [m] \cdot (T(6,j) - T(9,j)) [K] \tag{71}$$

O cálculo da temperatura da superfície externa do revestimento se inicia pelos contornos axiais adiabáticos, conforme Equações 72 e 73.

$$T_{10,jt+1}[K] = T_{10,jt}[K] \quad (72)$$

$$T_{10,0}[K] = T_{10,1}[K] \quad (73)$$

Para $j = 1$ até jt , a Equação 74 é aplicada para o cálculo da distribuição axial da temperatura na superfície externa do revestimento.

$$\begin{aligned}
 T_{10,j}^{t+dt}[K] = & T_{10,j}^t[K] + \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(10,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \\
 & \cdot \left(4 \cdot k_c(T(10,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}] \cdot \left(\frac{(T(9,j) - T(10,j))[K]}{dr^2[m^2]} \right) \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_c \cdot Cp_c(T(10,j))} \\
 & \cdot \left(\frac{k_c(T(10,j))[W\ m^{-1}\ K^{-1}]}{\left(\frac{(T(10,j+1) - T(10,j))[K]}{dz[m]} - \frac{(T(10,j) - T(10,j-1))[K]}{dz[m]} \right)} \right) \\
 + & \frac{dt[s]}{\rho_c[kg\ m^{-3}] \cdot Cp_c(T(10,j))[J\ kg^{-1}K^{-1}]} \cdot (q(j)[W\ m^{-3}])
 \end{aligned} \quad (74)$$

Referências:

AVELAR, A. M. et al. On the nuclear safety improvement by post-inerting small modular reactor with stainless steel cladding. **Annals of Nuclear Energy**, 149, 107775, 2020. DOI: 10.1016/j.anucene.2020.107775

INCROPERA, F. P., e DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. New York, J.: Wiley, 2012.

TODREAS, N. E. e KAZIMI, M. S. **Nuclear systems: Volume 1 Thermal Hydraulic Fundamentals**. London: Taylor & Francis, 2011.

U.S. NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Appendix K to Part 50—ECCS Evaluation Models**. 2017. Disponível em: <<https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/cfr/part050/part050-appk.html>>. Acesso em: 12 fev. 2021.

YADAV, A. K. et al. Experimental and numerical investigation on thermo-mechanical behavior of fuel rod under simulated LOCA conditions. **Nuclear Engineering and Design**, v. 337, 51-65, 2018. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.06.023